

[文章编号] 1000-9035(2008)02-0133-06

# 第一性原理研究有机分子晶体中电声子耦合的压强效应

王林军, 李启楷, 帅志刚\*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**[摘要]** 电声子耦合系数是决定有机分子体系电荷传导过程的最重要因素之一; 研究电声子耦合对理解有机分子晶体中的本征电荷传输机制有重要的意义. 从实验得到的晶体结构出发, 使用密度泛函理论计算出电子结构和声子模式, 再投影到紧束缚模型, 通过数值拟合和有限差分, 计算出各个声子模的电声子耦合系数, 进一步还可以研究随压强变化的关系. 以蒽晶体为例, 计算表明, 声子频率随压强增加, 但电声耦合强度随压强增大而减小, 对迁移率起到促进作用.

**[关键词]** 分子晶体; 电子结构; Holstein 模型; 电声子耦合系数; 压强

**[中图分类号]** O 641 **[学科代码]** 150°30 **[文献标识码]** A

有机半导体材料已被用于制作发光二极管<sup>[1]</sup>、场效应晶体管<sup>[2]</sup>和太阳能电池<sup>[3]</sup>等, 这些器件的性能都与载流子迁移率密切相关<sup>[4]</sup>. 实验上, 并五苯(Pentacene)和红荧烯(Rubrene)的室温迁移率已经超越了无定形硅<sup>[5]</sup>. 理论上, 研究有机半导体主要基于能带模型和跳跃模型<sup>[4]</sup>, 但无论哪种模型载流子传输与原子运动之间的耦合(电声耦合)都很重要. 由于有机分子体系中的电声耦合比在无机材料中大得多, 电声耦合强度成为决定有机半导体导电强弱的关键因素之一<sup>[4]</sup>. 另外, 由于有机材料由范德华弱相互作用聚集而成, 其导电性质与体系结构有着很大的关系. 研究不同压强下, 分子晶体中的电声耦合系数, 有助于理解有机半导体中的本征电荷传输机制<sup>[4]</sup>.

## 1 理论模型与计算方法

### 1.1 Holstein-Peierls 模型

研究有机晶体时, 常采用 Holstein-Peierls 模型哈密顿量<sup>[6,7]</sup>, 其形式为

$$H = \sum_{mn} \epsilon_{mn} a_m^\dagger a_n + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (b_{\lambda}^\dagger b_{\lambda} + \frac{1}{2}) + \sum_{m\lambda} \hbar \omega_{\lambda} g_{\lambda mn} (b_{\lambda}^\dagger + b_{-\lambda}) a_m^\dagger a_n.$$

其中, 算符  $a_m^{(\dagger)}$  表示在格点  $m$  上湮灭或产生一个电子,  $b_{\lambda}^{(\dagger)}$  表示湮灭或产生一个属于模式  $\lambda$  的频率为  $\omega_{\lambda}$  的声子,  $\epsilon_{mn}$  是分子对  $mn$  之间的转移积分,  $g_{\lambda mn}$  是无量纲的电声耦合常数.

由 Holstein-Peierls 哈密顿量出发, 可以推导出迁移率的公式<sup>[8]</sup>为

$$\mu_{\alpha} = \frac{e_0}{2k_B T \hbar^2} \sum_{n \neq m} R_{\alpha mn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-|t|^2} [\epsilon_{mn}^2 + (\epsilon_{mn} - \Delta_{mn})^2] + \frac{1}{2} \sum_q (\hbar \omega_q g_{qmn})^2 \Phi_q(t) e^{-2 \sum_{\lambda} G_{\lambda} |1 + 2N_{\lambda} - \Phi_{\lambda}(t)|}.$$

收稿日期: 2007-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10425420 20433070).

联系人简介: 帅志刚(1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事有机功能材料理论计算研究.

E-mail: zgsuai@iccas.ac.cn

其中,  $R_{\alpha mn}$  是分子对  $mn$  在  $\alpha$  方向的距离,  $G_\lambda = g_{\lambda mn}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} g_{\lambda mk}^2$  是单个模式  $\lambda$  的有效电声子耦合强度,  $N_\lambda = 1/(e^{\hbar \omega_\lambda / k_B T} - 1)$  是模式  $\lambda$  的声子占据数,  $\Delta_{mn} = \frac{1}{2} \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda [g_{\lambda mn} (g_{\lambda mm} + g_{\lambda mn}) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} g_{\lambda mk} g_{\lambda kn}]$ ,  $\Phi_q(t) = (1 + N_q) e^{-i \omega_q t} + N_q e^{i \omega_q t}$ ,  $\Gamma$  是线性展宽因子. 可以看到迁移率主要由转移积分和电声耦合系数决定, 但由于有效电声耦合强度在指数项上, 它对导电性质有着更重要的意义. 为了计算电声耦合系数, 首先要计算分子对的转移积分和晶格的声子模式.

### 1.2 转移积分和声子模式

通常情况下, 计算转移积分采用分子对方法, 最简单的是能级劈裂方法<sup>[9]</sup>, 更准确的有考虑格点能修正的能级劈裂方法<sup>[10]</sup> 和直接耦合方法<sup>[11]</sup>. 考虑到晶体内分子对之间的转移积分会受到周围环境分子的影响, 我们采用了一种更合理的能带拟合方法<sup>[12]</sup> 来计算分子间的转移积分. 能带拟合方法基于能带的紧束缚模型. 在这一模型下, 能带能量与倒空间矢量  $\vec{k}$  之间的关系可以由公式  $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + \sum_{\vec{ij}} \epsilon_{ij} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij})$  来描述, 其中  $\epsilon_0$  是位点能,  $\epsilon_{ij}$  是分子  $i$  到分子  $j$  之间的转移积分,  $\vec{R}_{ij}$  是分子对  $ij$  之间的相对位置矢量. 从第一性密度泛函理论出发, 计算出最高占据晶体轨道 (highest occupied crystal orbital, HOCO) 和最低非占据晶体轨道 (lowest unoccupied crystal orbital, LUCO) 的能带, 使用紧束缚能带公式进行拟合, 就可以分别得到所需分子对的空穴和电子转移积分. 而声子模式可以通过对角化体系的海森矩阵得到. 不同频率的声子对应着不同种类的原子振动, 它们对载流子传输起着不同程度的作用<sup>[7]</sup>.

### 1.3 电声子耦合系数

分子对  $mn$  与声子  $\lambda$  之间的电声耦合由转移积分  $\epsilon_{mn}$  与正则坐标  $Q_\lambda$  之间的偏导数得到:  $g_{\lambda mn} = (\hbar \omega_\lambda^3)^{-1/2} \partial \epsilon_{mn} / \partial Q_\lambda$ <sup>[12]</sup>. 也就是说, 先对平衡位置晶体的能带进行拟合得到平衡位置的转移积分, 然后将晶体按照各个声子模式的运动方式改变晶体中原子的位置, 对变更后晶体的能带进行拟合, 从而求导数得到体系的各个电声耦合系数  $g_{\lambda mn}$ . 我们可以用  $G_{\text{tot}} = \sum_\lambda G_\lambda = \sum_\lambda g_{\lambda mn}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} g_{\lambda mk}^2$  来描述所有声子模与全部近邻电荷传输之间耦合的综合效果<sup>[7]</sup>.

## 2 结果和讨论

### 2.1 计算细节

VASP<sup>[13]</sup> (Vienna Ab-Initio Simulation Package), 使用平面波基组, 是理论研究分子晶体等周期性体系比较好的工具. 虽然密度泛函理论在处理弱相互作用体系时存在着一些问题, 但是研究表明采用实验的晶体结构<sup>[4]</sup> 和 PBE<sup>[14]</sup> 交换关联泛函可以得到较好的结果<sup>[13]</sup>. 因而, 我们采用实验的晶格参数, 在固定晶格矢量的情况下, 采用 VASP/PBE 来优化晶体中的原子位置, 从而计算正则振动模式. 自洽场 (SCF) 中总能量的最大误差为  $10^{-5}$  eV, 优化完成的条件是原子的最大受力小于 0.1 eV/nm, 平面波基组截断能是 600 eV, 声子频率计算时只考虑  $\Gamma$  点<sup>[7]</sup>. 转移积分通过对布里渊区内  $4 \times 4 \times 4$  的网点进行最小二乘法拟合得到. 研究压强关系时, 采用表 1 所列的晶格参数.

表 1 不同压强下的晶格参数 ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ )

压强/GPa	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\beta/(\text{^\circ})$
1. 013 25E-4 <sup>[16]</sup>	0. 823 5	0. 600 3	0. 865 8	122. 92
0. 4 <sup>[17]</sup>	0. 803 48	0. 588 99	0. 856 5	123. 59
0. 6 <sup>[17]</sup>	0. 799 48	0. 587 26	0. 854 2	123. 677
1. 0 <sup>[17]</sup>	0. 785 23	0. 581 06	0. 847 4	124. 027
2. 1 <sup>[17]</sup>	0. 767 78	0. 572 1	0. 839 5	124. 55

## 2.2 转移积分的计算

对转移积分进行能带拟合, 依赖于近邻的选择. 萘单晶具有  $P2_1/\alpha$  对称性, 单胞中的  $\alpha$  分子和  $\beta$  分子位点能相同, 可以任意地以其中一种分子作为中心来选取近邻<sup>[7]</sup>. 我们选择如图 1 所示的最近邻分子, 分别记为  $\{mn\} = \{0, a, b, c, ac, ab, abc\}$ , 它们对应于  $R_{mn} = 0, \pm a, \pm b, \pm c, \pm(a+c), \pm(a/2 \pm b/2), \pm(a/2 \pm b/2 + c)$ . 能带的紧束缚公式<sup>[12]</sup> 为

$$E(k) = \epsilon_0 + 2\epsilon_a \cos k \cdot a + 2\epsilon_b \cos k \cdot b + 2\epsilon_c \cos k \cdot c + 2\epsilon_{ac} \cos k \cdot (a+c) \pm 2 \left[ \epsilon_{ab} \left[ \cos k \frac{a+b}{2} + \cos k \frac{a-b}{2} \right] + \epsilon_{abc} \left[ \cos k \frac{a+b+2c}{2} + \cos k \frac{a-b+2c}{2} \right] \right].$$

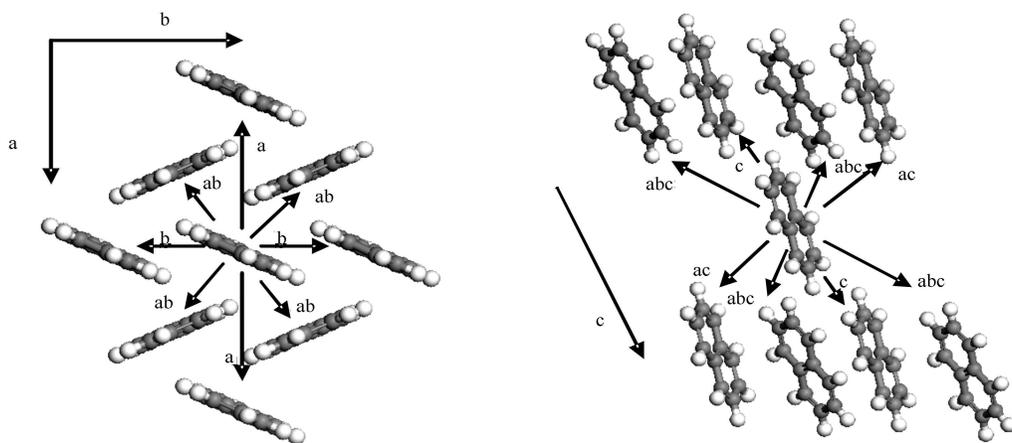


图1 萘单晶中层内和层间最近邻选择

密度泛函计算出在常压下萘晶体能带结构如图 2 所示<sup>[7]</sup>. 其中: 高对称点  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $Y = (0.5, 0, 0)$ ,  $B = (0, 0.5, 0)$  和  $Z = (0, 0, 0.5)$ , 单位为  $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$ . 对 HOCO 和 LUCO 用紧束缚能带公式进行拟合, 得到的转移积分如表 2 所示.

表 2 对 HOCO 和 LUCO 能带拟合得到的位点能和转移积分

	0	a	b	c	ac	ab	abc
$t_{mn}^{\text{HOCO}}/\text{meV}$	-835	-23	-42	-3	-1	22	-5
$t_{mn}^{\text{LUCO}}/\text{meV}$	2510	7	24	-3	-1	-51	-2

我们将拟合出的 64 个  $k$  点能量与 VASP 计算出来的能带能量作比较 (见图 3). 可以看到两者之间的误差很小, 紧束缚模型下的能带拟合方法是一个较好的计算转移积分的方法.

## 2.3 声子模

图 4 给出了计算出来的一个大气压时所有声子的  $\Gamma$  点频率与声子序号的关系. 可以发现, 声子频率明显分布在 3 个区域. 认真分析各个模式的具体振动情况可以发现, 区域 A 对应分子几乎为刚性的分子间相对运动, 区域 B 对应分子内原子间主要是碳-碳间的相对运动, 而区域 C 对应分子内原子间主要是碳-氢间的相对运动. 比较典型的振动模式如图 5 所示. 形象的理解是声子振动频率与体系质量相关, 质量越小频率越大. 区域 A 运动的是刚性分子, 质量最大; 其次是区域 B 主要运动的 C 原子, 质量最小的是区域 C 主要运动的 H 原子.

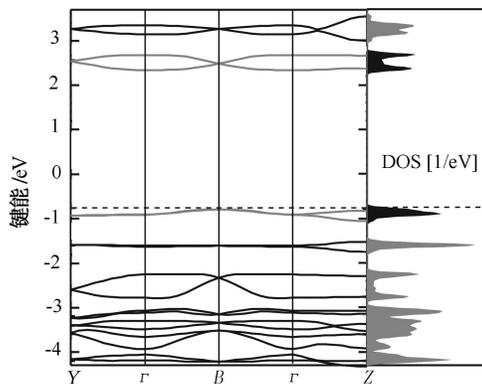


图2 常压下萘晶体能带和态密度

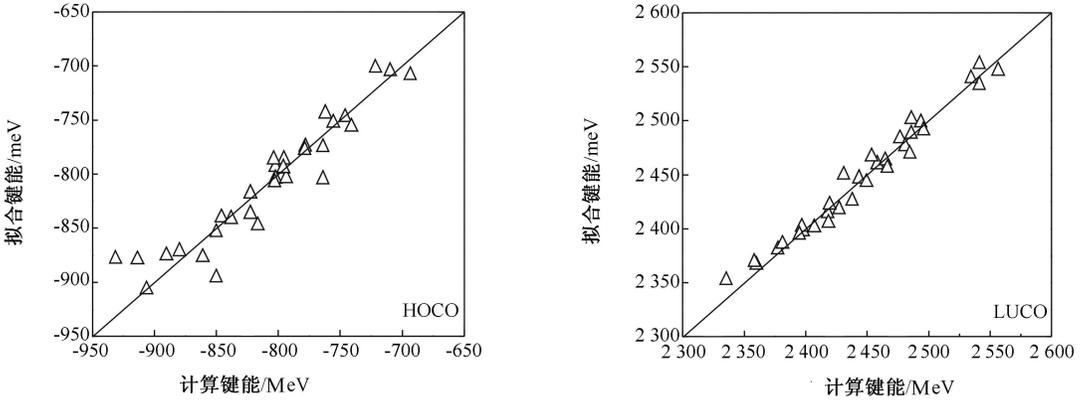


图 3 拟合  $k$  点能量与 VASP 计算出的能带能量比较

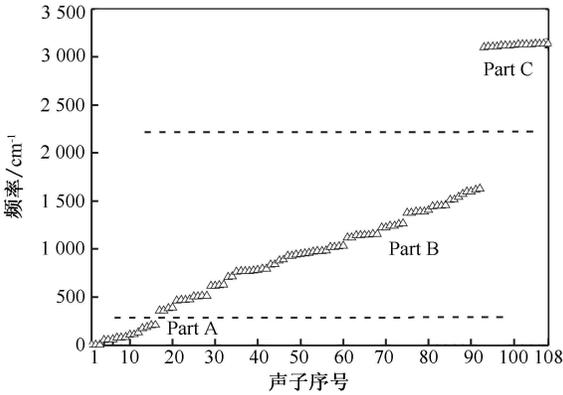


图 4 1 大气压时计算出的声子频率与声子序号之间的关系

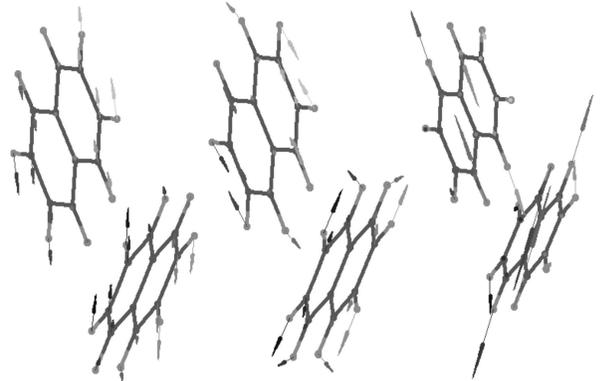
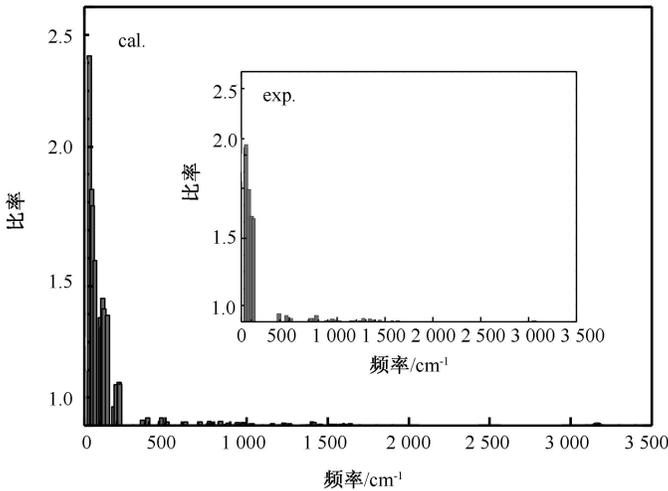


图 5 频率为  $58.8$   $1031.1$  和  $3130.9$   $\text{cm}^{-1}$  的声子对应的单胞内双分子振动情况( $\Gamma$ 点)

图 6 给出了理论计算出的 2.1 GP 时的声子频率和一个大气压时的频率的比率与一个大气压时频率的关系. 理论计算的关系与实验<sup>[18]</sup> 给出的关系非常接近, 这证实了我们理论计算的可靠性. 可以发现区域 A 内的低频声子对压强的响应比区域 B 和 C 中高频声子要强烈的多.

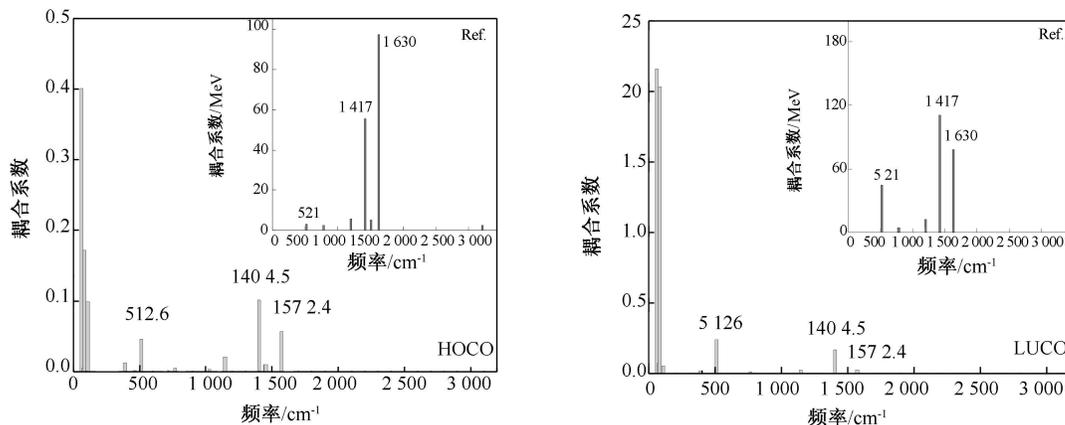


小图中是实验<sup>[18]</sup>测得的 2.0 GP 与一个大气压下的比率

图 6 理论计算的 2.1 GP 与一个大气压下声子频率的比率与一个大气压下对应声子频率的关系

## 2.4 电声耦合系数

图7是计算出的各声子模式的有效电声耦合系数与声子频率的关系<sup>[7]</sup>. 可以看到, 有3个低频声子的电声耦合系数很大. 经研究发现, 它们对应着分子是刚体时绕着各自中心作转动的模式. 同时, 可以看到有3个高频模的电声耦合系数也比较大, 它们的频率分别为: 512.6, 1404.5和1572.4  $\text{cm}^{-1}$ , 这与单分子计算<sup>[19]</sup>出电声耦合的3个峰值521, 1417和1630  $\text{cm}^{-1}$ 相对应. 这表明由于分子间的范德瓦尔斯相互作用远小于分子内的共价键相互作用, 分子间的振动模式与分子内的模式可以近似分开研究, 这对以后研究复杂分子体系提供了一个比较好的减少计算量的途径.



图中图是通过单分子计算得到的分子内声子的电声耦合系数与声子频率之间的关系

图7 有效电声子耦合能量与声子频率的关系

## 2.5 有效电声子耦合系数与压强的关系

从实验给出的不同压强下的晶体结构出发, 分别计算所有的声子模式, 求出各个声子的有效电声耦合系数, 从而可以得到总有效电声耦合系数与压强的关系(见图8). 一般认为, 加压后, 晶体中分子间距降低, 从而电子耦合增强, 而对电声耦合的理解不够. 而从 Holstein-Peierls 模型得到的迁移率公式可以看出, 电子耦合的贡献是二次方的效果, 而电声耦合系数的贡献是指数效果, 电声耦合对导电性质的影响应当更为重要. 图8给出的电声耦合系数随压强的变化关系对更合理地理解压强对导电性质的影响有着重要的意义.

从我们的研究可以看到, 萘晶体中电声耦合随压强增大而减小, 对迁移率起促进作用. 同时, 加上被广泛接受的压强会增强格点之间的电荷转移积分, 可以确定有机分子晶体的迁移率会随着压强增大而增加. 对萘晶体, 由于 LUCO 的电声耦合随压强而下降得比 HOCO 要快得多, 这可能导致电子的迁移率随压强增大的比率大于空穴迁移率. 目前, 电子迁移有机分子材料的发展远慢于空穴导电材料<sup>[20-21]</sup>. 我们的研究表明, 加压情况下, 电子的迁移率会得到较大的提升.

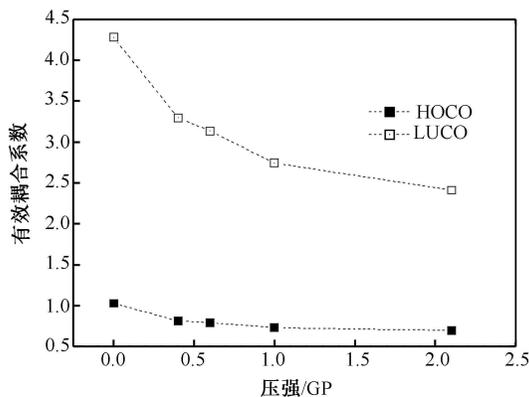


图8 萘晶体的有效电声耦合系数与压强的变化关系

## [参 考 文 献]

- [1] ADAMOVICH V I, CORDERO S R, DJUROVICH P I, et al. [J]. *Organic Electronics*, 2003, 4: 77-87.
- [2] DIMITRAKOPOULOS C D, MALENFANT P R L. [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 99-117.
- [3] MA W L, YANG C Y, GONG X, et al. [J]. *Adv Fun Mater*, 2005, 15: 1617-1622.

- [ 4 ] COROPCEANU V, CORNIL J, DA SILVA FILHO D A, et al. [ J ] . Chem Rev 2007, 107: 926-952.
- [ 5 ] GERSHENSON M E, PODZOROV V, MORPURGO A F. [ J ] . Rev Mod Phys 2006, 78: 973-989.
- [ 6 ] HANNEWALD K, BOBBERT P A. [ J ] . Appl Phys Lett, 2004, 85: 1535-1537.
- [ 7 ] WANG L J, LI Q K, SHUAI Z et al. [ J ] . J Chem Phys 2007, 127: 044506.
- [ 8 ] HANNEWALD K, BOBBERT P A. [ J ] . Phys Rev B, 2004 075212.
- [ 9 ] DENG W Q, GODDARD III W A. [ J ] . J Phys Chem B, 2004, 108: 8614-8621.
- [ 10 ] VALEEV E F, COROPCEANU V, DA SILVA FILHO D A, et al. [ J ] . J Am Chem Soc, 2006, 128: 9882-9886.
- [ 11 ] TROISI A, ORLANDI G. [ J ] . Chem Phys Lett, 2001, 344: 509-518.
- [ 12 ] HANNEWALD K, STOJANOVIĆ M, BOBBERT P A, et al. [ J ] . Phys Rev B 2004, 69: 075211.
- [ 13 ] KRESSE G, HAFNER [ J ] . Phys Rev B 1993, 47: 558-561; KRESSE G, HAFNER. [ J ] . Phys Rev B, 1994, 49: 14251-14269; KRESSE G, FURTHMÜLLER J. [ J ] . Phys Rev B, 1996 54: 11169-11186.
- [ 14 ] BYRD E F C, SCUSERIA G E, CHABALOWSKI C F. [ J ] . J Phys Chem, 2004, 108: 13100-13106.
- [ 15 ] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. [ J ] . Phys Rev Lett, 1996 77: 3865-3868.
- [ 16 ] AHMED F R, CRUICKSHANK D W J. [ J ] . Acta Crystallographica, 1952, 5: 852.
- [ 17 ] FABBIANI F P A, ALLAN D R, PARSONS S et al. [ J ] . Acta Crystallographica Section B 2006, 62: 826-842.
- [ 18 ] NICOL M, VERNON M, WOO J T. [ J ] . J Chem Phys, 1975, 63: 1992-1999.
- [ 19 ] KATO T, YAMABE T. [ J ] . J Chem Phys, 2001, 115: 8592-8602.
- [ 20 ] NEWMAN C R, FRISBIE C D, DA SILVA FILHO D A, et al. [ J ] . Chem Mat, 2004, 16: 4436-4451.
- [ 21 ] ZAUMSEIL J, SIRRINGHAUS H. [ J ] . Chem Rev, 2007, 107: 1296-1323.

## First-principles study of the electron-phonon couplings in organic molecular crystals

WANG Lin-jun, LI Qi-kai, SHUAI Zhi-gang<sup>\*</sup>

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The electron-phonon couplings are important factors to determine the charge transport properties in organic molecular systems. Therefore, it can help us to understand the intrinsic charge transport mechanism in organic molecular crystals. Starting from the experimental lattice parameters, we calculate the electronic structures and the phonon modes with density functional theory, then we evaluate the electron-phonon coupling constants by projecting the first-principles to tight binding model and by finite derivatives. The relationship between electron-phonon couplings and pressure have been analyzed. While the phonon frequency is found to increase with pressure, the electron-phonon coupling strength is found to decrease with pressure.

**Keywords:** organic crystal; electronic structure; Holstein model; electron-phonon coupling constants; pressure



房喻,男,1956年9月生,教授,博士生导师,现任陕西师范大学校长.长期从事高分子胶体与界面化学和传感薄膜材料研究工作,目前的研究工作主要集中在:(1)传感薄膜材料的制备、性能和应用,先后成功制备了对水综合品质、水体中亚硝酸盐、水体或甲醇、乙醇中硝基甲烷等敏感的传感薄膜材料;(2)表面图案化有机-无机杂化微球材料的模板合成与应用;(3)新概念凝胶类软物质的制备与应用.曾任陕西师范大学化学与材料科学学院院长,2002年12月任陕西师范大学副校长,2004年6月任校长.同时兼任陕西省化学会理事长,中国化学会应用化学专业委员会委员,胶体与界面学科组成员,国际“Carbohydrate Polymer”、中国化学会《物理化学学报》、《应用化学》和《分子科学学报》杂志编委.1993年获得中华人民共和国政府特殊津贴,2001年被评为全国优秀教师,2002年被评为陕西省劳动模范和教育部骨干教师资助计划优秀完成人员,2003年被评为陕西省教学名师,2004年荣获全国“五一”劳动奖章.



帅志刚,1962年8月出生于江西.1983年中山大学物理系获学士学位,1989年在复旦大学物理系获理论物理专业博士学位.1990年赴比利时蒙斯-艾诺大学新材料化学实验室做博士后研究、项目负责人和永久研究员.2002年1月起,任中国科学院化学研究所有机固体实验室研究员、博士生导师,科学院百人计划(2004年解题评估获“优秀”成绩).科技部973项目“有机/高分子发光材料”第二首席科学家.国家基金委“杰出青年科学基金”获得者.主要从事有机光电器件材料与器件的理论物理与理论化学,包括有机与高分子的发光材料、有机分子器件、有机光子材料、有机磁性材料以及有机纳米具集体等方面的理论与计算,用物理模型分析结合数值计算,以自主开发计算程序为主,商业化软件为辅.1987年获国家自然科学基金四等奖,1991年获国家自然科学基金三等奖.



李前树,男,山东蓬莱人.1968年吉林大学化学系研究生毕业,1987年在吉林大学获得博士学位,1985和1988年在该所分别晋升为副教授、教授.1992年调入北京理工大学后,曾任校学术学位委员会委员,化工与材料学院院长,院学术学位分委员会主任,国家重点学科“应用化学”博士点首席教授;中国阻燃学会主任,阻燃材料研究国家专业实验室主任;中国化学会理论化学专业委员会副主任;教育部高校工科本科化学课程教学领导小组委员.现任校学术委员会委员,物理化学博士点首席教授.专业方向理论化学及应用,主讲过6门研究生课程和2门本科生课程.培养毕业博士生30余名,硕士生10余名.负责过国家自然科学基金重大项目子课题,重点项目和面上项目;教育部博士点专项基金项目,国防科工委基础研究和基金项目等研究工作.在科学出版社等处出版专著6本,其中3本获部级奖励.《原子簇结构规则和化学键》的工作,使唐敬庆和他合获1999年教育部科技进步奖一等奖和2000年国家自然科学基金二等奖.



李泽生教授,男,1954年9月出生.1990年12月任教授,1993年被国务院学位委员会评为博士生导师,1999年被教育部聘为“长江学者奖励计划”特聘教授.从事主要从事量子化学基础理论及应用、化学微观过程及反应控制理论、高分子统计理论及其应用、功能高分子材料的理论设计、酶的三维结构与催化反应机理等领域研究工作.在国内外著名学术刊物发表学术论文270余篇.1998年和2003年两次获吉林省科技进步一等奖.