

Молекулярная электроника ч. 2:

Тип связи. Виды межмолекулярного взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы.

Оптические свойства молекул, кристаллов.

Электрические свойства, проводимость.

Экспериментальные подвижности и концентрации носителей заряда.

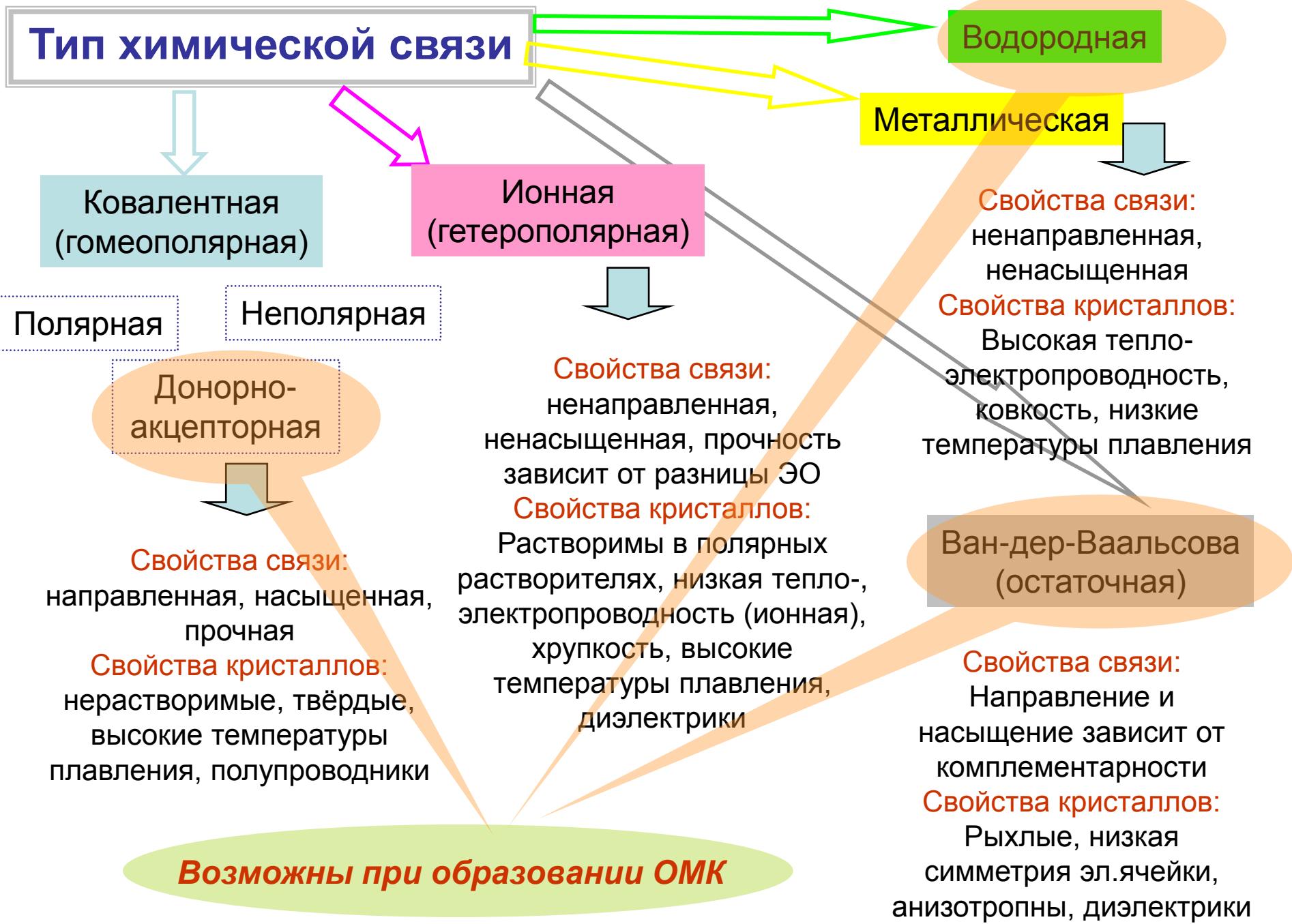
Используемые упрощённые модели.

Примесные эффекты, доноры и акцепторы, додирование.

- Поскольку для органических молекулярных кристаллов характерны слабые силы межмолекулярного взаимодействия, в них доминируют явления локализации как экситонов так и носителей заряда, что приводит к образованию тяжёлых поляронных квазичастиц. Данный процесс локализации обуславливает переход экситонов и носителей заряда от когерентной (волновой) к некогерентной (диффузной) форме движения в кристалле.

«Электронные процессы в ОМК» Э.Силиньш, 1988

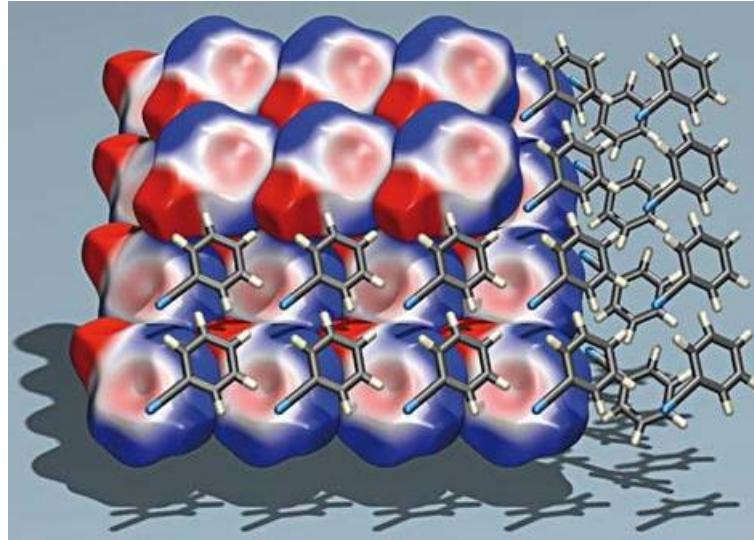
Тип химической связи





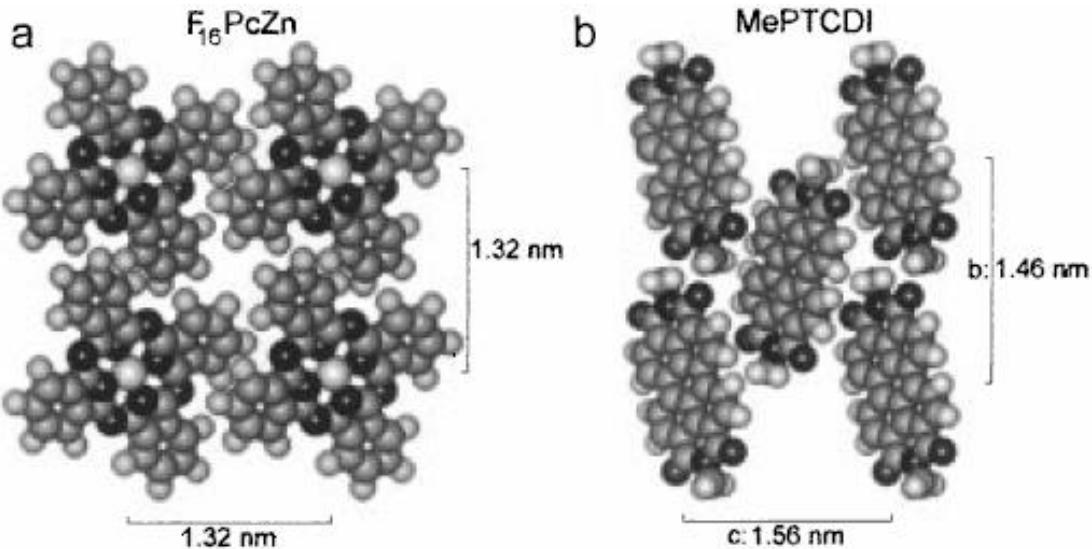
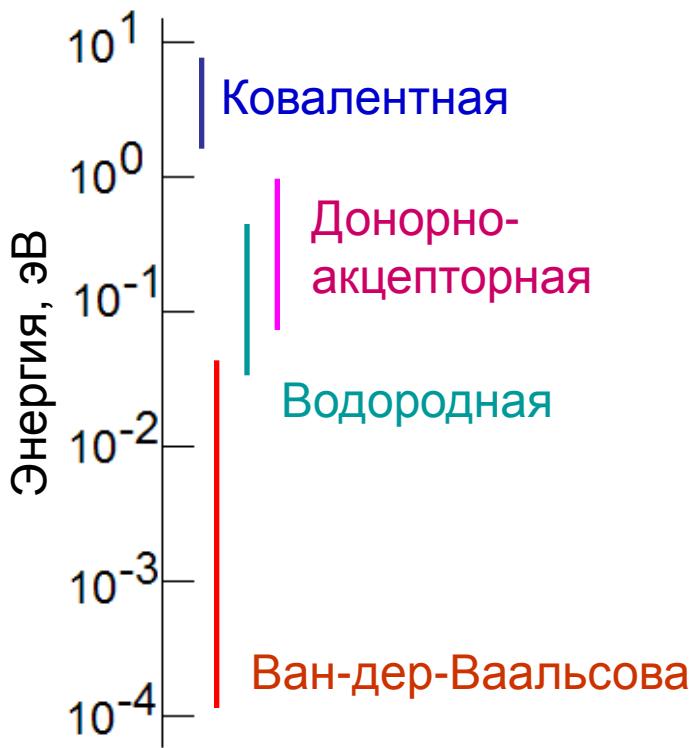
Особенности строения ОМК:

- Могут (со-)существовать разные типы межмолекулярных взаимодействий
- Реализуется принцип плотнейшей упаковки (минимум потенциальной энергии взаимодействующих молекул в решётке)
- Ограничение условием комплементарности (рельеф vdW поверхности одной молекулы должен быть комплементарен (следовать) рельефу соседней)
- Низкая сингония в кристаллах образованных даже высокосимметричными молекулами
- Анизотропия свойств (оптических, электрических)
- Полиморфизм
Неоднозначность определения максимума энергии суммарного взаимодействия атомов соседних молекул, где φ_{ij} – индексы всех типов невалентного парного взаимодействия атомов соседних молекул, например С...С, С...Н, Н...Н



$$U = \sum_{ij} \varphi_{ij}$$

Виды связей реализующихся в молекулярных материалах:



Атом	Ван-дер-Ваальсов радиус, А	Ковалентный Радиус (Бокий), А
H	1.17	0.28
C	1.80	0.77/0.69 (-/=)
N	1.58	0.70/0.63 (-/=)
O	1.52	0.66/0.59 (-/=)

Межмолекулярное взаимодействие (дисперсионное)			Внутримолекулярное взаимодействие (ковалентное)		
Тип атомов во взаимодействующих молекулах	Межмолекулярное расстояние атомов, А	Средняя энергия взаимодействия	Тип атомов в молекуле	Средняя длина связи между атомами, А	Средняя энергия связи
C...C	3.60	4.1 мэВ	C-C	1.536	3.6 эВ
C...H	2.97	2.1 мэВ	C-H	1.092	4.4 эВ
H...H	2.34	0.4 мэВ	H-H	0.75	4.5 эВ

Силы Ван-дер-Ваальса

Индукционные силы

(поляризационный эффект

Дебая): Обладающая

мультипольным моментом
молекула индуцирует диполь в
другой (нейтральной, неполярной)
молекуле

$$U_{ind}(r) = -\frac{2d_a^2\alpha_b}{r^6}$$

α - изотропная
поляризуемость
молекулы **b**



Ориентационное взаимодействие

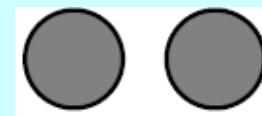
(эффект Кеезома): Возникает между
полярными молекулами *a, b* обладающими
дипольным $\mathbf{d}_{a,b}$ (или
квадрупольным) моментом



$$U_{d-d}(r) = -\frac{2}{3kT} \frac{d_a^2 d_b^2}{r^6}$$

Дисперсионное взаимодействие

(эффект Лондона): динамически
флуктуирующие мультипольные
моменты, зависящие от мгновенных
положений движущихся электронов
(внешних орбиталей) приводят к
появлению индуцированных дипольных моментов в
соседних атомах и молекулах.



$$U_{dis}(r) = -\frac{A}{r^6}$$

В ОМК состоящих из полярных
гетероциклических молекул:

$$U_{vdW} = U_{dis} + U_{d-d} + U_{ind}$$

Обменное взаимодействие (силы Паули):
отталкивание при сближении молекул

$$U_{rep}(r) = B \times e^{[-Cr]}$$

Полная потенциальная кривая
взаимодействия неполярных
сферических молекул

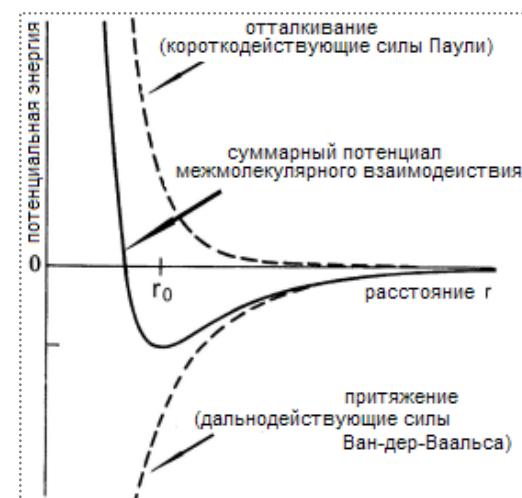
$$\varphi_{mol}(r) = -\frac{A}{r^6} + B \times e^{(-Cr)}$$

потенциал Бакингема

Эмпирическая формула,
потенциал Леннарда-Джонса

$$\varphi_{mol}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{D}{r^{12}}$$

! Для более сложных ОМК
– метод атом-атомных потенциалов А.И. Китайгородского



Атомная структура ОМК

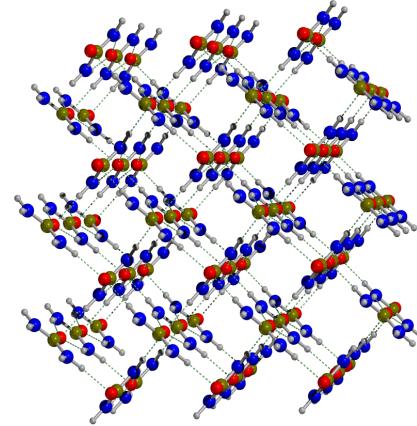
Внутримолекулярная структура ковалентно связанных атомов в молекуле:
практически не меняется при образовании кристалла

Инфраструктура межмолекулярной конфигурации атомов в решётке:
ядерный скелет – единое целое, положение ядер определяется расстоянием между центрами тяжести молекул и их ориентацией по отношению к кристаллографическим осям

Электронная структура

Атомарные (невалентные) электроны непосредственно связанные с атомными оставами и электронные пары гетероатомов

Валентные молекулярные σ -электроны попарно локализованные на межатомных ковалентных связях

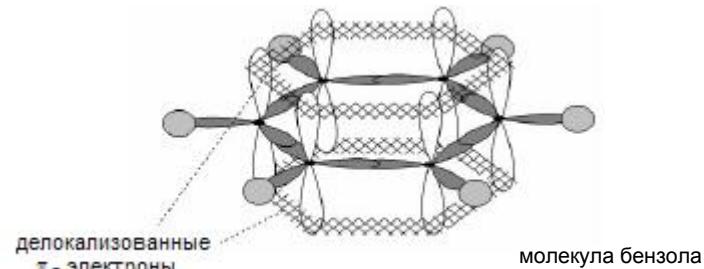
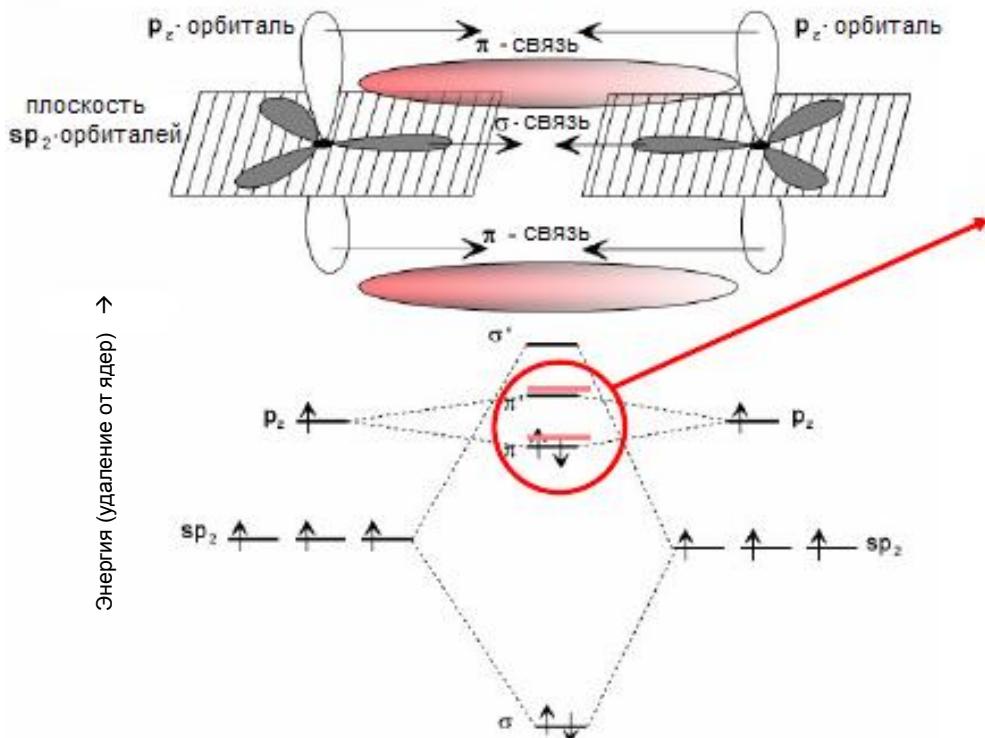


Валентные молекулярные π -электроны, в случае конъюгированных связей делокализованы в пределах всей молекулы или части её

Основные модельные элементы ОМК:

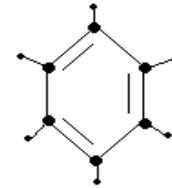
атом углерода → гибридизация → связь углерод-углерод → кратные связи → молекула бензола → молекулы полиаренов →
межмолекулярное взаимодействие → кристалл

связь C-C (этилен) → sp_2 гибридизированный углерод



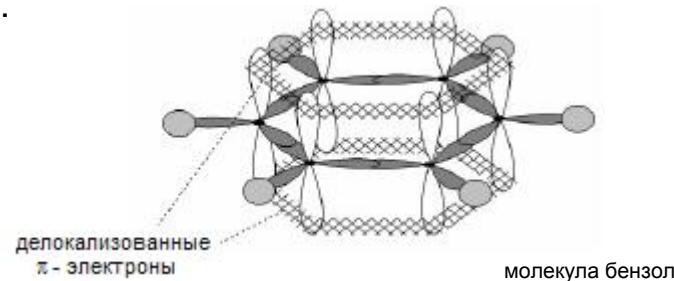
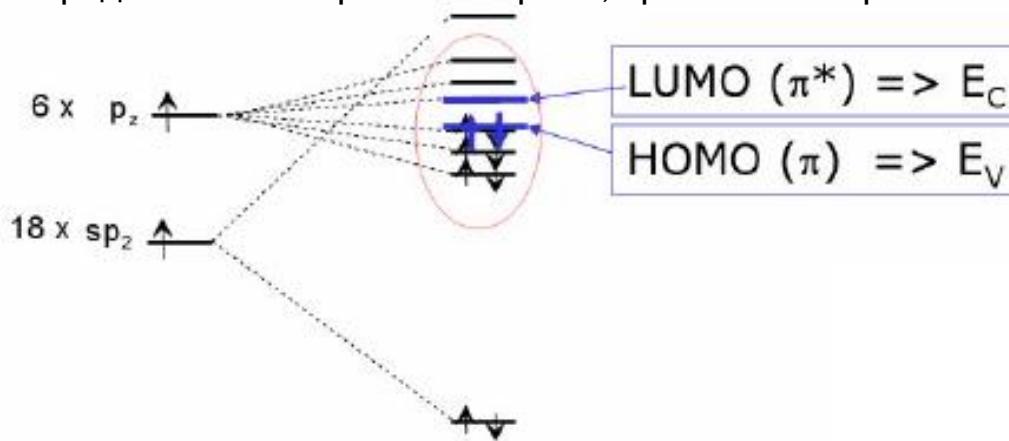
- Пространственно расширенная π-электронная система
- Низкие энергии связи электронов
- Высокая поляризуемость
- Лучшее связывание между нейтральными (неполярными) молекулами в твёрдой фазе
- Повышенная реактивность

Принципы построения молекулы:



1. **Метод валентных связей (ВС - Полинг)** – каждая связь в молекуле осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами локализованной между двумя определёнными атомами, при этом атомные орбитали электронов перекрываются.

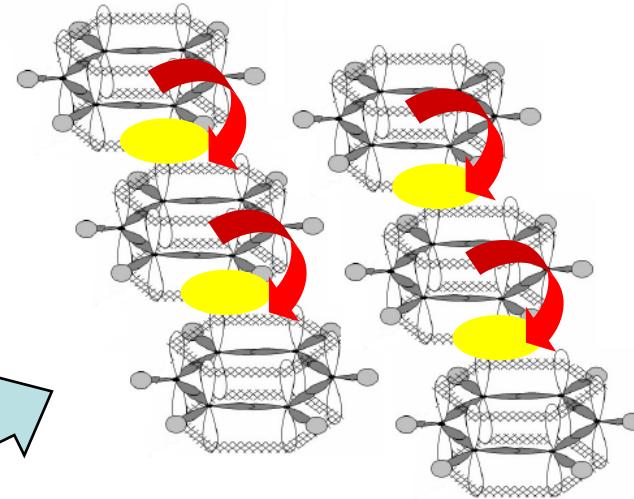
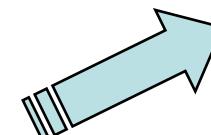
2. **Метод молекулярных орбиталей (МО – Хюккель)** – молекула рассматривается как целое: каждый электрон движется в поле всех ядер и электронов; состояние электрона описывается волновой функцией его координат Ψ_i , характеризуемой набором квантовых чисел – МО; каждой МО соответствует определённая энергия электрона, приближённо равная ПИ.



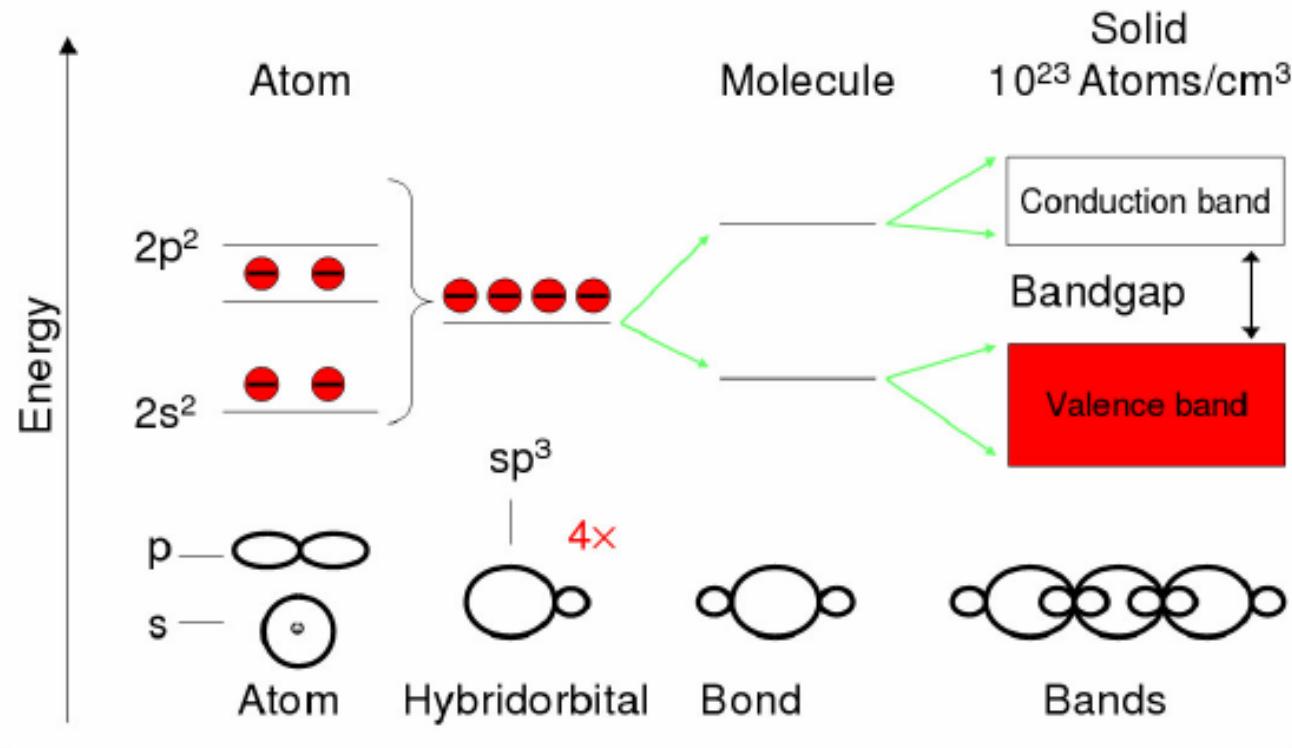
- Насыщенные связи – Sp³ гибридизация – большие энергетические щели между заполненными и вакантными МО (→ уровни → состояния)

- Ненасыщенные связи – Sp², Sp гибридизация – граничные π-орбитали ближе по энергии, протяжённее в пространстве

- Слабое π-π-перекрывание между молекулами определяет подвижность электронов в кристалле



From atomic bonds to solid bands through intermolecular connectivity



Inorganic vs. Organic semiconductors

- broad bands
 - small correlation energies ($e-h \approx 4\text{meV}$)
 - hydrogen model works
- hopping transport
 - large correlation ($e-h \approx 1\text{ eV}$)
 - polaron effects important



Inorganic Semiconductor	Transport Mechanism	Organic Semiconductor
Band $10^2\text{-}10^3$	RT mobility (cm^2/Vs)	Hopping $10^{-6}\text{-}1$ (typ. 10^{-3})
$10^{15}\text{-}10^{18}$ (doping controlled)	Charge carrier concentration	$10^{10}\text{-}10^{16}$ (injection controlled)
$\ll 10^{15}$	Electr. Active impurit. (cm^{-3})	$\approx 10^{17}$