

## 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, допирование.

- 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

Ковалентная  
(гомеополярная)

Полярная

Неполярная

Донорно-  
акцепторная

**Свойства связи:**  
направленная, насыщенная,  
прочная

**Свойства кристаллов:**  
нерастворимые, твёрдые,  
высокие температуры  
плавления, полупроводники

Ионная  
(гетерополярная)

**Свойства связи:**  
ненаправленная,  
ненасыщенная, прочность  
зависит от разницы ЭО  
**Свойства кристаллов:**  
Растворимы в полярных  
растворителях, низкая тепло-  
электропроводность (ионная),  
хрупкость, высокие  
температуры плавления,  
диэлектрики

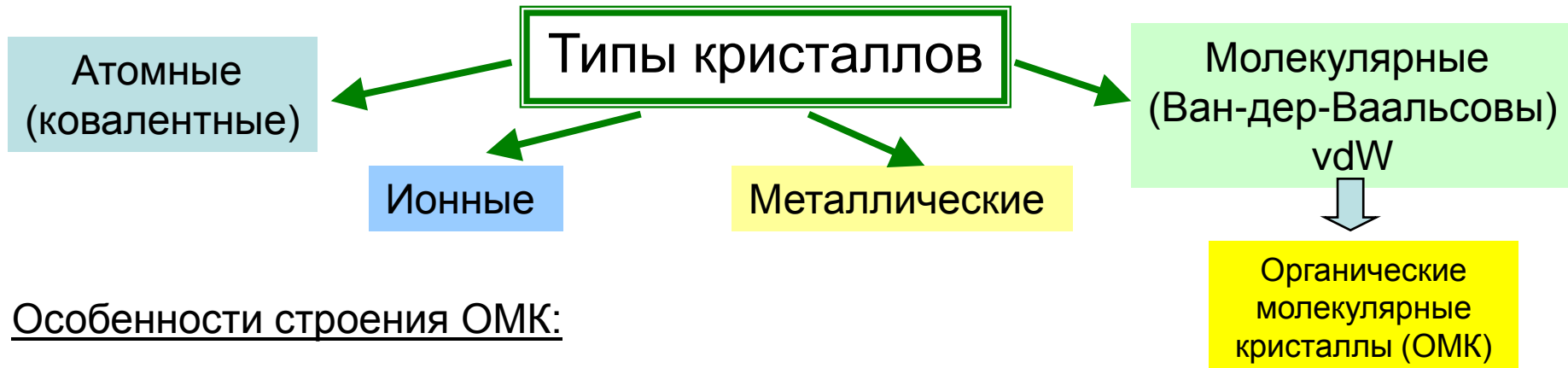
Металлическая

**Свойства связи:**  
ненаправленная,  
ненасыщенная  
**Свойства кристаллов:**  
Высокая тепло-  
электропроводность,  
ковкость, низкие  
температуры плавления

Ван-дер-Ваальсова  
(остаточная)

**Свойства связи:**  
Направление и  
насыщение зависит от  
комплементарности  
**Свойства кристаллов:**  
Рыхлые, низкая  
симметрия эл.ячейки,  
анизотропны, диэлектрики

**Возможны при образовании 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

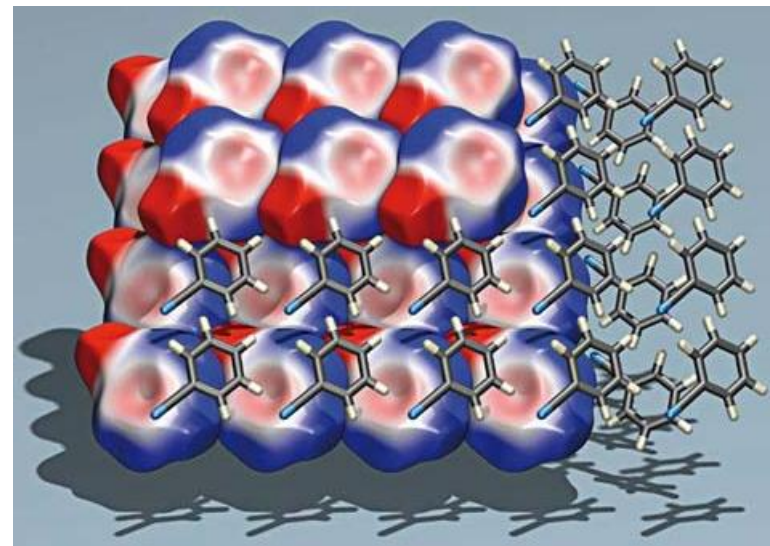
- Анизотропия свойств  
(оптических, электрических)

- Полиморфизм

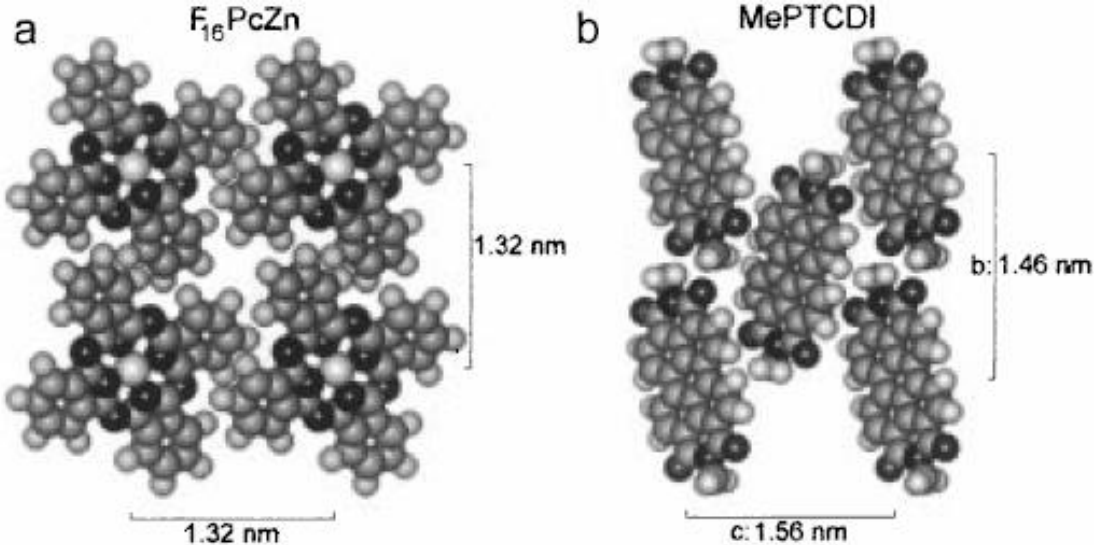
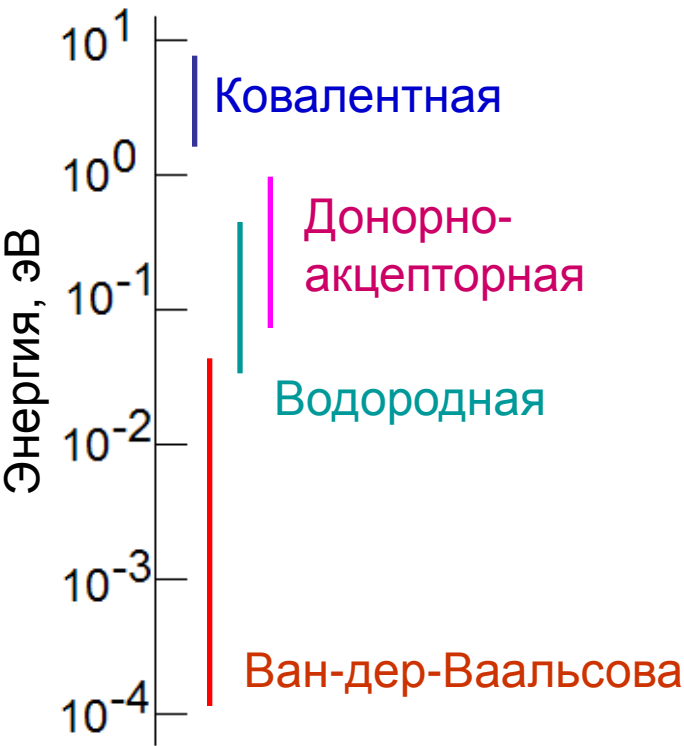
Неоднозначность определения максимума энергии суммарного  
взаимодействия атомов соседних молекул,

где  $\varphi_{ij}$  – индексы всех типов невалентного  
парного взаимодействия атомов соседних  
молекул, например C...C, C...H, H...H

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



# Виды связей реализующихся в молекулярных материалах:



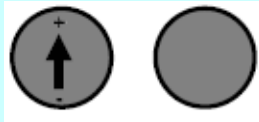
Атом	Ван-дер-Ваальсов радиус, А	Ковалентный Радиус (Бокий), А
Н	1.17	0.28
С	1.80	0.77/0.69 (-/=)
Н	1.58	0.70/0.63 (-/=)
О	1.52	0.66/0.59 (-/=)

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
С...С	3.60	4.1 мэВ	С-С	1.536	3.6 эВ
С...Н	2.97	2.1 мэВ	С-Н	1.092	4.4 эВ
Н...Н	2.34	0.4 мэВ	Н-Н	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

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

$\alpha$  - изотропная поляризуемость молекулы  $b$

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

## Ориентационное взаимодействие

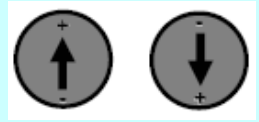
(эффект Кеезома): Возникает между

полярными молекулами  $a, b$  обладающими

дипольным  $d_{a,b}$  (или

квадрупольным) моментом

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



## Дисперсионное взаимодействие

(эффект Лондона): динамически

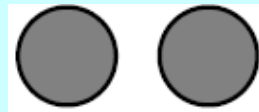
флуктуирующие мультипольные

моменты, зависящие от мгновенных

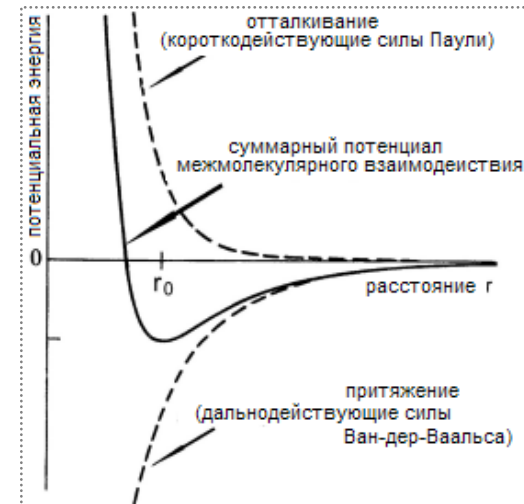
положений движущихся электронов

(внешних орбиталей) приводят к

появлению индуцированных дипольных моментов в соседних атомах и молекулах.



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



# Атомная структура ОМК

Внутримолекулярная структура ковалентно связанных атомов в молекуле:

практически не меняется при образовании кристалла

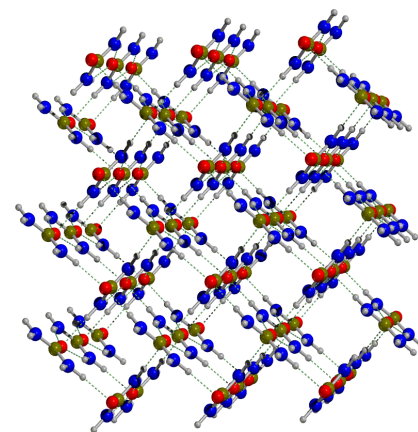
Инфраструктура межмолекулярной конфигурации атомов в решётке: ядерный скелет – единое целое, положение ядер определяется расстоянием между центрами тяжести молекул и их ориентацией по отношению к кристаллографическим осям

## Электронная структура

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

Валентные молекулярные  $\sigma$ -электроны попарно локализованные на межатомных ковалентных связях

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

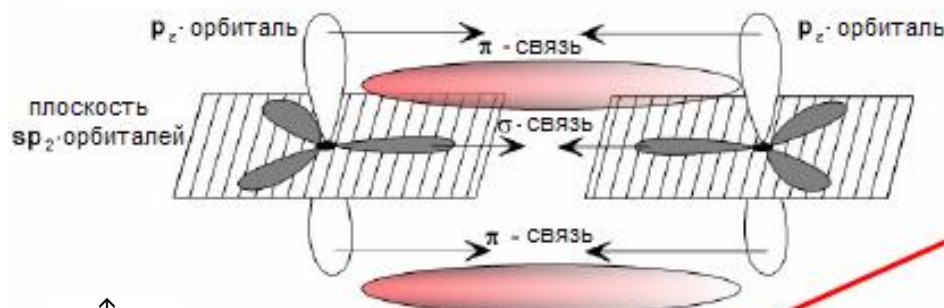




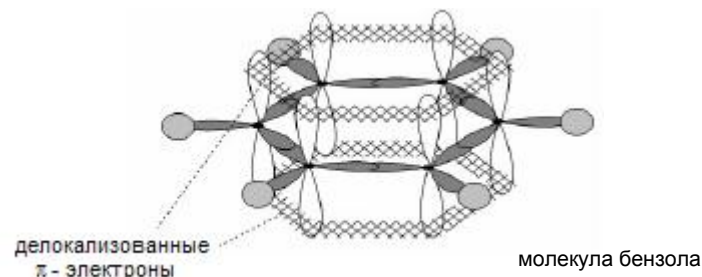
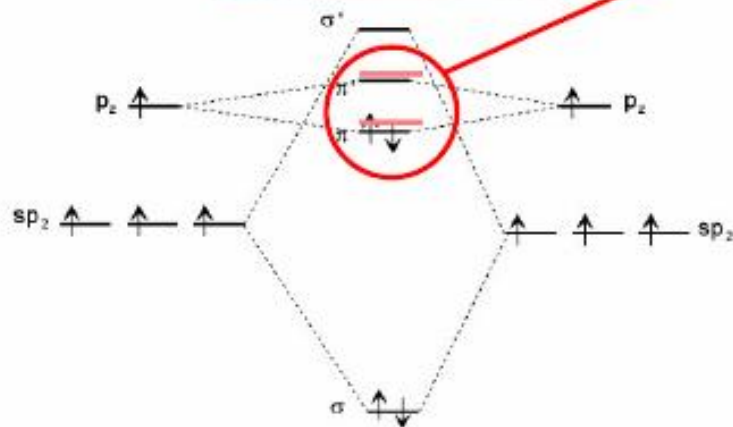
## Основные модельные элементы ОМК:

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

связь C-C (этилен) →  $sp_2$ -гибридизованный углерод



Энергия (удаление от ядер) ↑

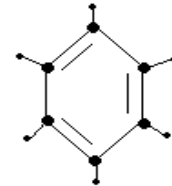


- Пространственно расширенная  $\pi$ -электронная система
- Низкие энергии связи электронов
- Высокая поляризуемость
- Лучшее связывание между нейтральными (неполярными) молекулами в твёрдой фазе
- Повышенная реактивность

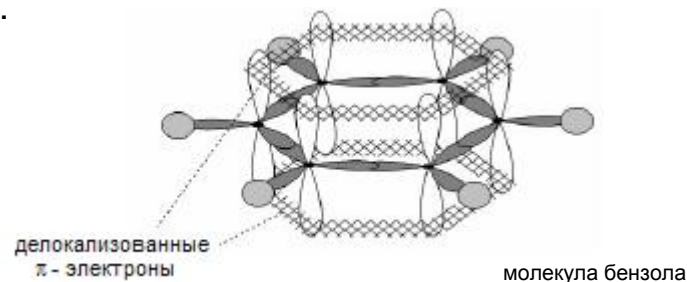
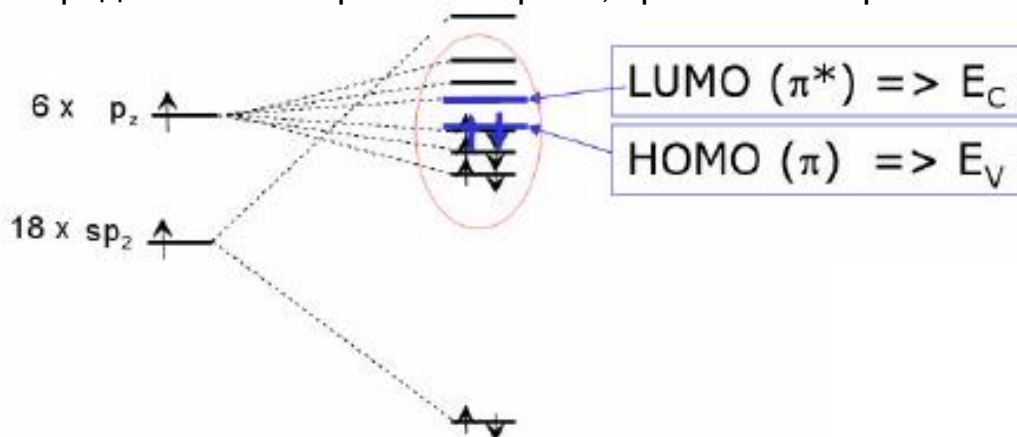


# Принципы построения молекулы:

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.



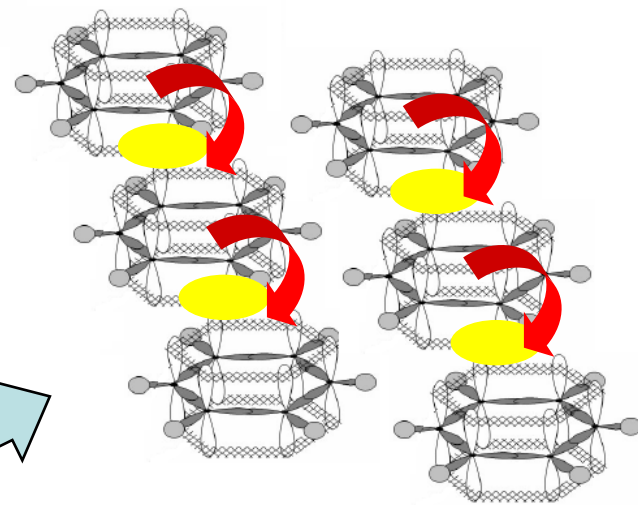
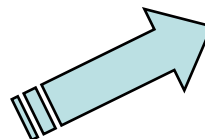
2. **Метод молекулярных орбиталей (МО – Хюккель)** — молекула рассматривается как целое: каждый электрон движется в поле всех ядер и электронов; состояние электрона описывается волновой функцией его координат  $\Psi_i$ , характеризующейся набором квантовых чисел – МО; каждой МО соответствует определённая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



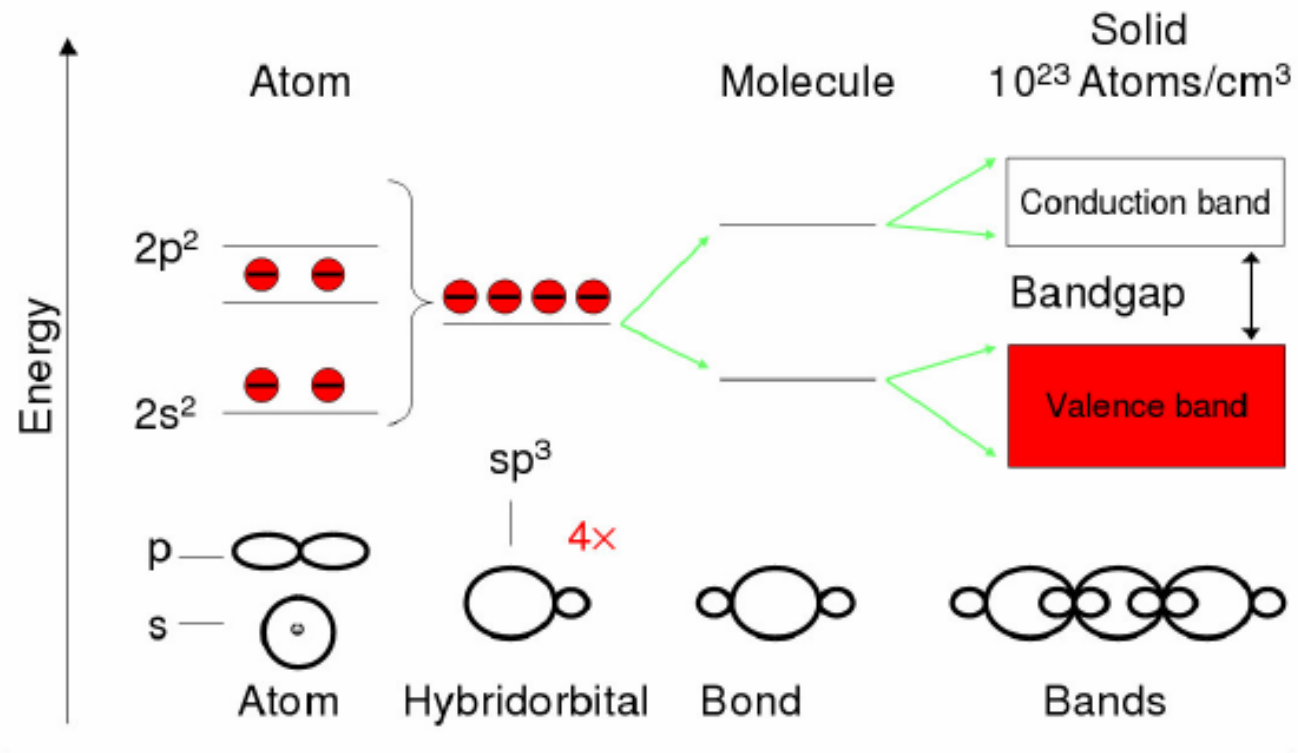
- Насыщенные связи –  $Sp^3$  гибридизация – большие энергетические щели между заполненными и вакантными МО ( $\rightarrow$  уровни  $\rightarrow$  состояния)

- Ненасыщенные связи –  $Sp^2$ ,  $Sp$  гибридизация – граничные  $\pi$ -орбитали ближе по энергии, протяжённые в пространстве

- Слабое  $\pi$ - $\pi$ -перекрывание между молекулами определяет подвижность электронов в кристалле

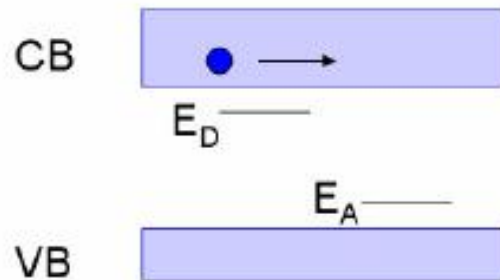


From atomic bonds to solid bands through intermolecular connectivity

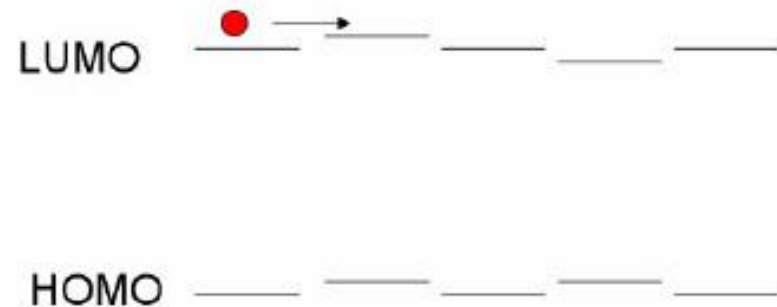


## Inorganic vs. Organic semiconductors

- 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		Organic Semiconductor
Band	Transport Mechanism	Hopping
$10^2\text{-}10^3$	RT mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$10^{-6}\text{-}1$ (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. ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\approx 10^{17}$