

# 二邻苯二胺合镍(II)载流子传输性能的理论研究

汤肖丹<sup>1</sup>, 高洪泽<sup>2</sup>, 耿允<sup>1</sup>, 廖奕<sup>1,3</sup>, 苏忠民<sup>1</sup>

(1. 东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024;

2. 中国人民武装警察部队学院基础部, 廊坊 065000;

3. 首都师范大学化学系, 北京 100048)

**摘要** 利用密度泛函理论 UB3LYP 方法, 对二邻苯二胺合镍(II) (PHDANI) 的基态和离子态几何结构进行全优化, 模拟其双自由基特性. 运用势能面曲线法计算了 PHDANI 的空穴和电子重组能. 从晶体结构中选出所有可能最近的载流子传输路径, 计算相应的传输积分, 结合 Marcus 电荷转移理论探讨 PHDANI 的载流子传输性质. 计算结果表明, 在单重态双自由基特性下, 空穴和电子的迁移率分别达到  $0.253$  和  $0.135 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 空穴和电子传输迁移率都很高且能达到平衡, 从理论层面上阐明了 PHDANI 可以作为很好的双极性传输材料.

**关键词** 二邻苯二胺合镍(II); 双自由基; 载流子传输; 密度泛函理论

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2010)04-0766-06

载流子传输是指在外电场的作用下, 注入的空穴和电子分别向阴极和阳极移动的动态过程. 有机发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池等一系列光电器件的性能都与材料中载流子(空穴、电子)的传输速率密不可分. 近年来, 双极性载流子传输材料在有机半导体基础学科及器件应用领域引起了人们的极大兴趣<sup>[1-5]</sup>. 传统的双极性材料通常作为发光材料, 它们的传输性能可使器件的制作简易化, 成本降低. 因此, 对于双极性材料的研究具有深远的理论和现实意义.

二邻苯二胺合镍(II) (PHDANI) 自发现后其电子结构备受关注与争议<sup>[6,7]</sup>, 长期以来人们对其双自由基特性、磁性及二阶超极化性进行了广泛研究<sup>[8,9]</sup>. 近年来实验上报了它可作为典型的双极性传输材料<sup>[10]</sup>. 本文以 PHDANI 为模型(图 1), 从理论上探讨了影响其载流子传输的因素.

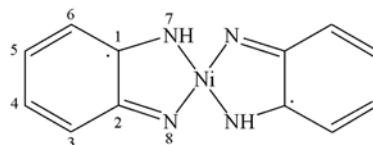
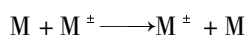


Fig. 1 Calculation model of PHDANI

## 1 基本原理和计算方法

目前研究载流子传输的理论可以分为两种, 即能带模型<sup>[11-14]</sup>和跳跃模型<sup>[15-18]</sup>. 无机半导体中载流子的传输多遵循能带模型; 而有机材料中载流子传输的机理不同于无机半导体材料, 有机材料大多是非晶态, 没有确定的晶格结构和能带结构, 且有机材料中只存在如范德华力等弱的分子间相互作用. 一般认为有机无序体系中载流子的传输主要遵循跳跃模型. 在跳跃模型中, 载流子传输过程可以表述成邻近分子间的电子交换反应, 对于自交换反应可表示为



收稿日期: 2009-07-26.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2009CB623605)、“长江学者和创新团队发展计划”项目(批准号: IRT0714)、国家自然科学基金(批准号: 20703008)和吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放课题基金资助.

联系人简介: 廖奕, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: liaoy271@nenu.edu.cn

苏忠民, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: zmsu@nenu.edu.cn

假定该过程为一个 Brown 粒子随机运动过程, 以一个分子为初始点, 电荷自该分子向所有最邻近的分子发生跳跃. 每一步跳跃都假定分子有足够的时间从中性构象弛豫到带电构象, 同时电荷所离开的分子从带电结构弛豫到中性分子结构<sup>[19]</sup>. 根据 Marcus 理论<sup>[20,21]</sup>, 此过程中的电子迁移速率常数可表示为

$$k = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} V^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

式中,  $T$  表示绝热温度,  $V$  表示传输积分,  $\lambda$  是重组能,  $h$  表示普朗克常数,  $k_B$  表示玻尔兹曼常数. 由此可知, 一定温度下控制迁移率的关键物理量为传输积分和重组能<sup>[22]</sup>.

传输积分  $V$  表示两个邻近分子间的电子耦合强度. 计算传输积分的方法很多, 主要有应用 Koopmans 定理的间接法<sup>[23~25]</sup>、直接耦合法<sup>[26~30]</sup>、两态模型下的变分方法<sup>[31~33]</sup>、分割技术方法<sup>[34~36]</sup> 以及应用在光诱导电子转移体系的广义 Mulliken-Hush 方法<sup>[37~41]</sup> 等. 本文采用直接法求传输积分, 具体公式为

$$V = \langle \phi_i^{0,site1} | F | \phi_j^{0,site2} \rangle \quad (2)$$

式中,  $\phi_i^{0,site1}$ ,  $\phi_j^{0,site2}$  分别为两个邻近分子的前线分子轨道, 上角标 0 表示没有微扰混合前的轨道;  $F$  为二聚体的单电子 Fock 算符, 可通过  $F = SC\epsilon C^{-1}$  计算得到, 其中,  $S$  表示邻近两个分子形成的二聚体的重叠矩阵,  $C$  和  $\epsilon$  分别为轨道系数矩阵和能量矩阵. 传输空穴(电子)时,  $i$  和  $j$  表示邻近分子的 HOMO(LUMO)轨道.

重组能  $\lambda$  主要包括内重组能( $\lambda_{in}$ )和外重组能( $\lambda_{out}$ )两部分<sup>[42~45]</sup>. 载流子传输的实验和理论研究表明<sup>[46,47]</sup>, 在晶体状态或无定形薄膜下, 外重组能的贡献很小, 可以忽略不计.

如图 2 所示, 自交换反应中重组能  $\lambda$  是从中性态到离子态的几何弛豫能  $\lambda_{rel}^{(1)}$  和与之相反过程的弛豫能  $\lambda_{rel}^{(2)}$  两部分之和, 即

$$\lambda = \lambda_{rel}^{(1)} + \lambda_{rel}^{(2)} = [E^0(g^c) - E^0(g^0)] + [E^c(g^0) - E^c(g^c)] \quad (3)$$

式中,  $E^0(g^0)$  为优化所得中性分子的能量值;  $E^c(g^c)$  为优化所得阳离子或阴离子的能量值;  $E^c(g^0)$  分别为中性分子几何构型下阳离子或阴离子的能量值;  $E^0(g^c)$  分别为阳离子或阴离子几何构型下中性分子的能量值.

载流子迁移率  $\mu$  可由 Einstein 关系式得到:

$$\mu = eD/k_B T \quad (4)$$

式中,  $e$  为电子所带电荷,  $D$  为扩散系数, 可由公式  $D = 1/2n \sum_i d_i^2 k_i P_i$  近似计算, 其中  $n$  为空间的维度,  $n=3$ ;  $k_i$  是特定路径  $i$  的载流子迁移速率常数,  $d_i$  是初始分子到相邻分子  $i$  的质心距离;  $P_i$  为电荷沿某个特定路径  $i$  跳跃的相对概率, 通过  $P_i = k_i / \sum_i k_i$  得到, 对  $i$  求和表示将所有最邻近路径求和.

运用 Gaussian 03 程序包<sup>[48]</sup>, 采用密度泛函理论(DFT)的 UB3LYP 方法对 PHDANI 的基态几何结构和离子几何结构进行全优化. 在优化得到的基态几何结构基础上, 将 PHDANI 破缺对称性, 并进行稳定性分析, 得到其分子轨道组成, 并进一步计算得到其重组能. 仍采用 UB3LYP 方法计算 PHDANI 的传输积分和迁移率, 在自编程序中完成运算. 计算中 Ni 原子采用 LANL2DZ 有效核势(ECP)基组; 其它原子使用 6-31G( $d$ )基组.

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡几何构型

文献[6~9]报道 PHDANI 具有双自由基特性, 对其进行闭壳层描述不是量子化学计算的合理起点, 故采用 UB3LYP 方法对它的基态几何结构和离子几何结构进行全优化. 同时, 为了模拟其双自由

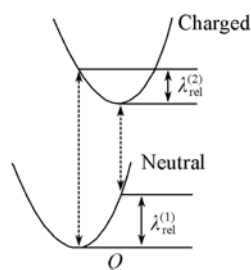


Fig. 2 Adiabatic energy surfaces corresponding to the ionization process

$Q$  is a single effective reaction coordinate.

基特性, 在优化得到的基态几何结构基础上, 将 PHDANI 破缺对称性进行稳定性分析. 计算得到的稳定几何结构的主要键长和键角参数列于表 1.

**Table 1 Selected bond distances (nm) and bond angles ( $^{\circ}$ ) at optimized ground and ionic states**

Species	Expt. <sup>a</sup>	Neutral		Cation	(Cation-Neutral)/ Neutral (%)	Anion	(Anion-Neutral)/ Neutral (%)
		(U)BH and HLYP <sup>b</sup>	UB3LYP				
Ni—N	0.1832	0.1856	0.1854	0.1877	1.241	0.1871	0.917
C1—N	0.1377	0.1342	0.1342	0.1321	-1.565	0.1355	0.969
C1—C2	0.1412	0.1449	0.1448	0.1471	1.588	0.1446	-0.138
C2—C3	0.1414	0.1418	0.1419	0.1430	0.775	0.1409	-0.705
C3—C4	0.1365	0.1380	0.1381	0.1367	-1.014	0.1398	1.231
C4—C5	0.1427	0.1421	0.1421	0.1443	1.548	0.1403	-1.267
N7—Ni—N8	85.9	—	83.7	83.1	-0.717	83.1	-0.717
Ni—N7—C1	113.9	—	115.7	115.7	0.000	116.0	0.259
N7—C1—C2	113.1	—	112.5	112.7	0.178	112.5	0.000
C1—C2—C3	119.9	—	119.5	119.5	0.000	119.1	-0.335
C2—C3—C4	119.3	—	119.5	118.7	-0.669	120.4	0.753
C3—C4—C5	120.8	—	121.0	121.7	0.579	120.4	-0.496

*a.* Experimental values for PHDANI, from Ref. [49]; *b.* the values are calculated by the (U)BH and HLYP method using the SDD basis set for Ni and the 6-31G\* basis set for other atoms<sup>[9]</sup>.

从表 1 可以看出, 计算所得的数值与已有文献报道的数值吻合得很好: 键长值与实验值相差在 0.0035 nm 内, 键角值与实验值相差在 2.2 $^{\circ}$  内, 键长值与用 (U)BH 和 HLYP 方法得到的数值相差都在 0.0002 nm 内, 可见所采用的计算方法是合理的.

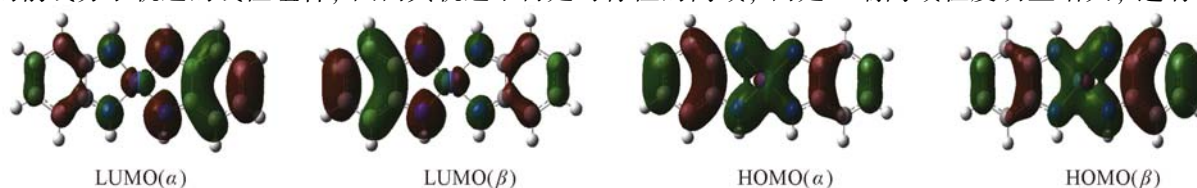
PHDANI 离子态与基态稳定结构的键参数很接近: 优化所得的阳离子/阴离子键长值与基态键长值相差在 (0.0002 ~ 0.0018) nm / (0.0013 ~ 0.0023) nm 的范围之内; 优化所得的离子态键角值与基态键角值相差都在 0.9 $^{\circ}$  内. 可见, 从基态到离子态 (或相反的过程) PHDANI 的结构变化不大, 预计转换过程中弛豫能较小, 即自交换过程中的重组能较小, 有利于载流子传输.

另外, 从表 1 还可以看出, 得失电子时发生变化的主要是键长, 而键角的变化不大. 其中, 失去电子时, 键长变化最大的是 C1—C2 和 C1—N; 得到电子时, 键长变化最大的是 C1—C2 和 C4—C5. 除 C3—C4 外, 其它主要键长的变化均是失去电子时要比得到电子时稍大. 因此, 预期空穴重组能将比电子重组能稍大.

## 2.2 前线分子轨道

载流子传输与前线分子轨道分布密切相关<sup>[50]</sup>, 电子传输是指电子通过 LUMO 轨道连续地从阴离子基传递到中性分子, 而空穴传输是指空穴通过 HOMO 轨道连续地从阳离子基传递到中性分子的过程. LUMO 轨道的离域程度越大, 越有利于电子传输, 这主要是由于大的离域分布可使相邻分子间的轨道重叠程度增大, 同理, HOMO 轨道的离域程度越大, 越有利于空穴传输. 相反, HOMO (LUMO) 的定域程度越大, 越不利于空穴 (电子) 传输.

在对称性破缺状态下, 对稳定性分析得到 PHDANI 的前线分子轨道如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在对称性破缺状态下, PHDANI 的前线分子轨道为典型的 Kohn-Sham 自旋磁性轨道<sup>[51,52]</sup>, 这与文献 [6] 报道的结果一致, HOMO( $\alpha$ ) 与 LUMO( $\beta$ ) 及 HOMO( $\beta$ ) 与 LUMO( $\alpha$ ) 的轨道形状是对称性变化的, 也说明了 PHDANI 具有双自由基特性, 即该状态下得到的前线分子轨道相当于 B3LYP 方法计算得到的前线分子轨道的线性组合, 因而其轨道不再是对称性的离域, 而是一端离域程度明显增大, 这有利



**Fig. 3 Frontier molecular orbitals of PHDANI**

于相邻分子之间的耦合, 从而增大 PHDANI 的传输积分值, 也有助于其双极性传输. Ni 原子对 HOMO 轨道的贡献明显大于对 LUMO 轨道的贡献, 表明 HOMO 轨道的离域程度优于 LUMO, 因此, 空穴传输优于电子传输.

### 2.3 载流子传输

在已得到的基态和离子态结构基础上, 采用 UB3LYP 方法计算得到中性分子几何构型下阳(阴)离子的能量值以及阳(阴)离子几何构型下中性分子的能量值, 结合图 2 和式(3) 计算得到空穴和电子的重组能分别为 0.292 和 0.208 eV, 这与在分析主要几何结构变化时的预期一致. 另外, 空穴和电子重组能相差不大也暗示着 PHDANI 适合作为双极性载流子传输材料, 当然最终结果取决于传输积分的大小. 在早期的分子器件中, 有机材料主要以无定形态存在, 随着实验手段的进步, 薄膜的有序性增加, 在几十到几百纳米尺度下都可以看成是以有序的晶体形式进行堆积<sup>[19]</sup>. 不同的晶体结构近似代表了薄膜的不同存在形态. 可以分子的晶体结构<sup>[49]</sup> 确定分子在空间的相对位置.

分子在空间的相对位置确定后, 选择晶体中的一个分子作为载流子的给体, 挑选出该分子附近各个方向上所有的邻近分子, 所挑选的分子与中心分子组成一个分子对, 每一个分子对为一条传输路径. 然后, 根据确定的传输路径计算相应的传输积分. 传输路径如图 4 所示.

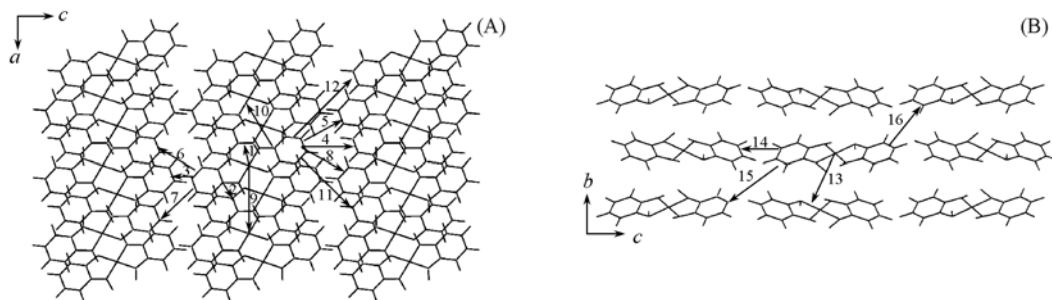


Fig. 4 Carrier transport pathways of PHDANI

(A) In *ac* plane, (B) in *bc* plane.

利用直接法计算得到不同传输路径下空穴和电子的传输积分列于表 2. 从表 2 可以看出, PHDANI 空穴和电子传输积分的最大值(绝对值)分别是 0.100 eV(路径 1)和  $4.00 \times 10^{-2}$  eV(路径 9); 最小值(绝对值)分别是  $2.30 \times 10^{-5}$  eV(路径 16)和  $6.29 \times 10^{-6}$  eV(路径 16). 传输积分的大小与质心(CM)距离存在一定的联系, 质心距离过远时, 传输积分趋近于零; 但并不是质心距离越短, 传输积分越大. 为了进一步分析影响传输积分的因素, 图 5 列出了具有代表性的 3 个路径的轨道相互作用, 其中, 空穴传输时, 相互作用的两个轨道为二聚体的 HOMO 和 HOMO - 1; 电子传输时, 为二聚体的 LUMO 和 LUMO + 1.

Table 2 Calculated hole and electron transfer integrals of PHDANI

Path	Dimer CM distance/nm	$V_{\text{Hole}}/\text{eV}$	$V_{\text{Electron}}/\text{eV}$	Path	Dimer CM distance/nm	$V_{\text{Hole}}/\text{eV}$	$V_{\text{Electron}}/\text{eV}$
1	0.4644	0.100	$1.67 \times 10^{-2}$	9	0.5845	$-6.95 \times 10^{-3}$	$-4.00 \times 10^{-2}$
2	0.5208	$-6.06 \times 10^{-3}$	$-2.28 \times 10^{-2}$	10	0.5845	$-6.95 \times 10^{-3}$	$-4.00 \times 10^{-2}$
3	1.4836	$7.57 \times 10^{-5}$	$-7.56 \times 10^{-5}$	11	1.2500	$-3.70 \times 10^{-5}$	$-2.92 \times 10^{-5}$
4	1.2294	$9.26 \times 10^{-3}$	$-4.54 \times 10^{-3}$	12	1.4641	$3.95 \times 10^{-5}$	$-1.68 \times 10^{-5}$
5	1.3938	$2.21 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-3}$	13	0.4644	0.100	$1.67 \times 10^{-2}$
6	1.2636	$-6.39 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^{-3}$	14	1.2181	$1.08 \times 10^{-2}$	$-6.90 \times 10^{-3}$
7	1.3938	$2.21 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-3}$	15	1.4538	$-3.57 \times 10^{-5}$	$-9.86 \times 10^{-6}$
8	1.2636	$-6.39 \times 10^{-3}$	$2.73 \times 10^{-3}$	16	1.4633	$-2.30 \times 10^{-5}$	$-6.29 \times 10^{-6}$

结合表 2 和图 5 可知, 传输积分的大小主要与分子对中两个分子 HOMO(LUMO) 轨道堆叠的方式和位相紧密相关. 轨道接近的部分位相相同(颜色相同), 类似于成键作用, 这将使耦合强度增大; 而当轨道靠近的部分位相相反(颜色相反), 类似于反键相互作用时, 则耦合强度较小. 以路径 9 为例, 其中的 2 个分子近似于面对面的平行, 二者的质心距离较短, 并且轨道靠近的部分相位相同, 耦合强度较大, 因而电子传输积分较大.

利用式(1)和(4)计算得到 PHDANI 空穴和电子的迁移率分别为  $0.253$  和  $0.135 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 这与在分析前线分子轨道时预期的结果相一致. 二者处于同一数量级, 大于实验报道值<sup>[3]</sup>. 这是由于计算过程中未考虑任何缺陷和其它因素的影响, 同时也说明通过调整器件制作过程中的薄膜沉积形式, 可进一步提高器件的效率.

综上所述, 本文采用 UB3LYP 方法优化了 PHDANI 的基态和离子态几何构型. 在优化所得的基态构型基础上, 将 PHDANI 破缺对称性, 进行了稳定性分析, 从前线分子轨道图中可以看出其具有很好的双自由基特性和双极传输性质. 运用势能曲线法计算了它的空穴和电子重组能, 结果表明二者相差不大. 运用直接耦合法计算得到了传输积分, 结果表明传输积分的大小取决于前线分子间轨道耦合的大小. 最后结合 Marcus 电子转移理论和 Einstein 关系式定量得到了 PHDANI 的电子和空穴迁移率, 二者处于同一数量级且数值接近, 这表明其具有很好的双极传输特性.

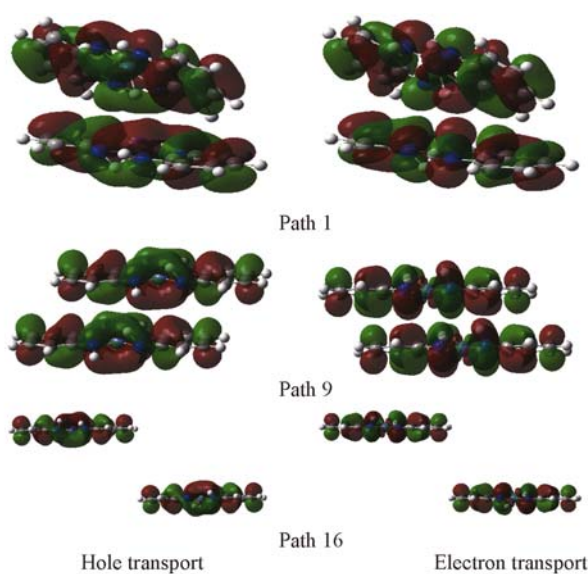


Fig. 5 Orbital interaction of part transport paths

最后结合 Marcus 电子转移理论和 Einstein 关系式定量得到了 PHDANI 的电子和空穴迁移率, 二者处于同一数量级且数值接近, 这表明其具有很好的双极传输特性.

### 参 考 文 献

- [1] Feng X. L., Marcon V., Pisula W., *et al.*. Nat. Mater. [J], 2009, **8**: 421—426
- [2] Fraboni B., Femoni C., Mencarelli I., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2009, **21**: 1835—1839
- [3] Gao H. Z., Zhang H. Y., Su Z. M., *et al.*. Synthetic Met. [J], 2009, **159**: 1767—1771
- [5] Zaumseil J., Sirringhaus H. Chem. Rev. [J], 2007, **107**: 1296—1323
- [5] Shirota Y., Kageyama H. Chem. Rev. [J], 2007, **107**: 953—1010
- [6] Bachler V., Olbrich G., Neese F., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2002, **41**: 4179—4193
- [7] Herebian D., Bothe E., Neese F., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 9116—9128
- [8] Herebian D., Wieghardt K. E., Nees F. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 10997—11005
- [9] Hitoshi Fukui, Ryohei Kishi, Takuya Minami, *et al.*. J. Phys. Chem. A [J], 2008, **112**: 8423—8429
- [10] Noro S., Takenobu T., Iwasa Y., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2008, **20**: 3399—3403
- [11] Holstein T. Ann. Phys. [J], 1959, **8**: 343—389
- [12] Munn R. W., Silbey R. J. Chem. Phys. [J], 1985, **83**: 1854—1864
- [13] Hannewald K., Bobbert P. A. Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **85**: 1535—1537
- [14] Parris P. E., Kenkre V. M., Dunlap D. H. Phys. Rev. Lett. [J], 2001, **87**: 126601-1—126601-4
- [15] Marcus R. A. J. Chem. Phys. [J], 1956, **24**: 966—978
- [16] Troisi A., Orlandi G. J. Phys. Chem. A [J], 2006, **110**: 4065—4070
- [17] Hush N. S. Tran. Faraday Soc. [J], 1961, **57**: 557—580
- [18] Jortner J. J. Chem. Phys. [J], 1976, **64**: 4860—4867
- [19] SHUAI Zhi-Gang(帅志刚), SHAO Jiu-Shu(邵久书). Theoretical Chemistry: Principles and Applications(理论化学原理与应用) [M], Beijing: Science Press, 2008: 651—708
- [20] Marcus R. A. Rev. Mod. Phys. [J], 1993, **65**: 599—610
- [21] Balzani V., Juris A., Venturi M., *et al.*. Chem. Rev. [J], 1996, **96**: 759—833
- [22] CHANG Qing(常青), WU Shui-Xing(吴水星), KAN Yu-He(阚玉和), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(5): 1011—1015
- [23] Lin B. C., Cheng C. P., You Z. Q., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 66—67
- [24] Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 16866—16881
- [25] Cornil J., Beljonne D., Calbert J. P., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1053—1067
- [26] Yang X. D., Li Q., Shuai Z. Nanotechnology [J], 2007, **18**: 424029-1—424029-6
- [27] Yang X. D., Wang L. J., Shuai Z., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2008, **20**: 3205—3211
- [28] Troisi A., Orlandi G. Chem. Phys. Lett. [J], 2001, **344**: 509—518

- [29] Yin S. W., Yi Y. P., Li Q. X., *et al.* J. Phys. Chem. A[J], 2006, **110**: 7138—7143
- [30] Gao H. Z., Qin C. S., Su Z. M., *et al.* J. Phys. Chem. A[J], 2008, **112**: 9097—9103
- [31] Liang C., Newton M. D. J. Phys. Chem. [J], 1992, **97**: 3199—3211
- [32] Dogonzde R. R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M. A. Physica Status Solidi(b)[J], 1972, **54**: 425—433
- [33] Newton M. D. Chem. Rev. [J], 1991, **91**: 767—792
- [34] Larsson S. J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**: 4034—4040
- [35] Löwdin P. O. J. Mol. Spectrosc. [J], 1963, **10**: 12—33
- [36] Siddarth P., Marcus R. A. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 2985—2989
- [37] Hush N. S. Electrochim. Acta[J], 1968, **13**: 1005—1023
- [38] Creutz C., Newton M. D. J. Photoch. Photobio. A[J], 1994, **82**: 47—59
- [39] Cave R. J., Newton M. D. J. Chem. Phys. [J], 1997, **106**: 9213—9226
- [40] Cave R. J., Newton M. D. Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **249**: 15—19
- [41] Kryachko E. S. J. Phys. Chem. A[J], 1999, **103**: 4368—4370
- [42] Marcus R. A. J. Chem. Phys. [J], 1965, **43**: 679—701
- [43] Newton M. D., Sutin N. Annu. Rev. Phys. Chem. [J], 1984, **35**: 437—480
- [44] Siders P., Marcus R. A. J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**: 748—752
- [45] Brunshwig B. S., Logan J., Newton M. D., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1980, **102**: 5798—5809
- [46] Vilfan I. Physica Status Solidi(b)[J], 1973, **59**: 351—360
- [47] Norton J. E., Bredas J. L. J. Am. Chem. Soc. [J], 2008, **130**: 12377—12384
- [48] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision C.02[P], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [49] Hall G. S., Soderberg R. H. Inorg. Chem. [J], 1968, **7**: 2300—2303
- [50] LIAO Yi(廖奕), SU Zhong-Min(苏忠民), CHEN Ya-Guang(陈亚光), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(3): 477—480
- [51] Kahn O. Molecular Magnetism[M], Weinheim: Verlag Chemie, 1993
- [52] Bachler V., Chaudhuri P., Wieghardt K. Chem. Eur. J. [J], 2001, **7**: 404—415

## Theory Study on Ambipolar Carrier Transport Properties of Bis(*o*-diiminobenzosemiquinonate) Nickel(II) Complex

TANG Xiao-Dan<sup>1</sup>, GAO Hong-Ze<sup>2</sup>, Geng Yun<sup>1</sup>, LIAO Yi<sup>1,3\*</sup>, SU Zhong-Min<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Functional Material Chemistry, College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. Fundamental Department, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

3. College of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

**Abstract** By means of the density functional theory level with UB3LYP function, the ground state and ionic structures of the complex bis(*o*-diiminobenzosemiquinonate) nickel(II) (PHDANI) were optimized and the diradical character of PHDANI was successfully simulated. The hole and the electron reorganization energies were evaluated directly from the adiabatic potential-energy surface and the transfer integrals were calculated using direct method. Then, the charge carrier transport properties of PHDANI were investigated based on Marcus electron transfer theory. The results indicate that the hole and the electron mobilities of PHDANI, which are in the same order of magnitude, are  $0.253$  and  $0.135 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. In theory, the transport properties of PHDANI are quite well as an ambipolar carrier transport material.

**Keywords** Bis(*o*-diiminobenzosemiquinonate) nickel(II); Diradical; Charge carrier transport; Density functional theory

(Ed.: Y, I)