

配合物型分子导体 (PyH] Ni(dmit)₂]₂) 的能带结构及其导电性*

雷 虹^{a**}, 许 文^b, 方 奇^b

(山东大学 a. 信息科学与工程学院, b. 化学与化工学院, 济南 250100)

摘 要: 采用 EHMO 紧束缚方法计算了配合物型分子导体 (PyH] Ni(dmit)₂]₂ 二维阴离子导电层中相邻两 [Ni(dmit)₂]^{-0.5} 的 HOMO 轨道的重叠积分, 并进行了二维能带计算. 计算结果与其单晶变温电导率测试结果一致, 表明该配合物型分子导体为窄能隙半导体. 在能带计算基础上讨论了该类分子导体导电性与结构的关系. 分子导体的晶体结构对其能带结构和导电性能影响极大, 分子柱的均匀化(包括沿分子轴方向的错动尽可能小和面间距均一) 以及小的导电组元分子面间距是有利于增加分子导体的导电性的结构因素.

关键词: 分子导体; 能带结构; 导电性

中图分类号: O471.5, TN304.5, O641.121 文献标识码: A

Energy Band and Conductivity of (PyH] Ni(dmit)₂]₂ *

Lei Hong^{a**}, Xu Wen^b, Fang Qi^b

(a. School of Information Science and Engineering, b. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100)

Abstract As theoretical approach for synthesized molecular conductor (PyH] Ni(dmit)₂]₂, two-dimensional energy bands have been calculated by using EHMO tight binding method. Intermolecular HOMO-HOMO overlap integrals of various [Ni(dmit)₂]^{-0.5} ... [Ni(dmit)₂]^{-0.5} pairs in the two-dimensional conductive network have also been calculated. The calculated energy gap 0.17 eV is in accord with the measured conducting activation energy 0.15 eV, indicating that (PyH] Ni(dmit)₂]₂ is a semiconductor with the narrow energy gap. Based on energy band calculation, the structure-properties correlations have been discussed. Among various structural factors, the uniformity and the compactibility of the array of the [Ni(dmit)₂]^{-0.5} play a crucial part in influencing the conductivity of the (PyH] Ni(dmit)₂]₂ crystal.

Keywords Molecular conductor, Energy band, Conductivity

1 引 言

导电分子晶体(简称分子导体) 指具有导电性能而其导电组元为分子的晶态物质, 它包括半导体、导体和超导体. 有机电子受体 TCNQ^[1] 和电子给体

TTF^[2] 的合成, 以及它们形成的高电导电荷转移复合物 TTF-TCNQ^[3] 的问世, 标志着这一研究领域的创立, 之后得到迅速发展. 分子导体是一种不同于离子晶体、共价晶体、金属晶体以及分子晶体的新的晶态物质结构形式, 它的结构特点是导电组元(以自

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20172034).

** Corresponding author, E-mail: leihong99@sdu.edu.cn Received 26 March 2003.

由基形式存在的平面共轭分子)在晶体中紧密有序堆砌,分子间 π 电子云交叠形成能带.

配合物型分子导体 $[M(dmit)_2]_2$ (Z 为闭壳层阳离子或阳离子自由基, M 为 Ni、Pd 等过渡金属离子, $dmit = (C_3S_5)^{2-}$), 由于其丰富的氧化态和高电导率, 在分子导体领域中倍受关注. 迄今为止, 已合成 8 个此类超导体^[4]. 在此类分子导体中, 导电组元为分数价氧化态的平面型配位阴离子 $[M(dmit)_2]^{0.5-}$, 阳离子 Z 对晶体结构及其导电性起调控作用. 本工作采用 EHMO 紧束缚方法计算了配合物型分子导体 $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ ^[5] 的能带结构, 在此基础上讨论了该类分子导体的导电性与结构的关系.

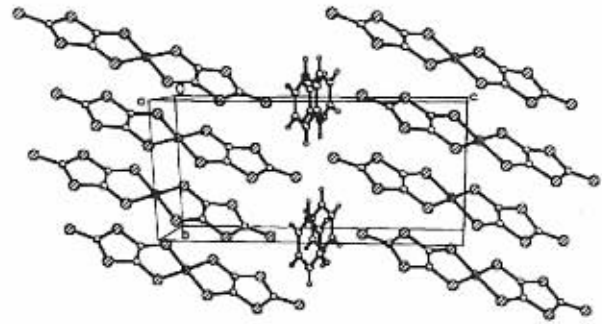
2 $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ 的晶体结构以及分子间相互作用

$(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ 的晶体结构见图 1. 三斜晶系 $P-1$ 空间群; $a = 0.59227(4) \text{ nm}$, $b = 0.82279(6) \text{ nm}$, $c = 1.67535(9) \text{ nm}$, $\alpha = 90.233(5)^\circ$, $\beta = 92.107(5)^\circ$, $\gamma = 104.654(6)^\circ$; $V = 0.78925(9) \text{ nm}^3$, $Z = 1$.

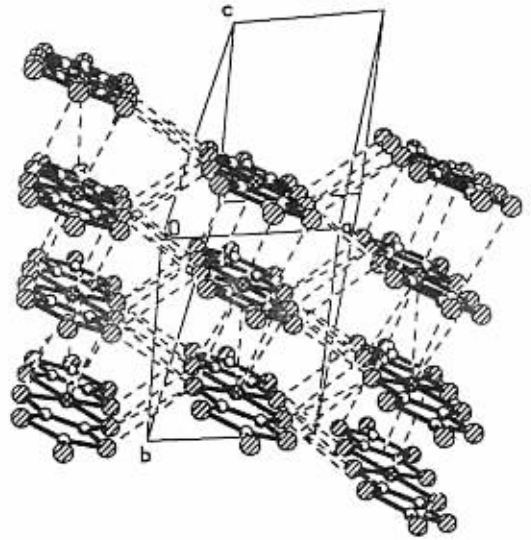
$[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ 阴离子呈现很好的平面结构, NiS_4 配位构型为平面正方形. 图 1(b) 表明, $[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ 沿 b 轴方向面对面堆砌形成一维柱状结构. 由于阴离子的平面法线方向与分子柱的方向有一定夹角, 分子柱呈梯队状. 在分子柱内阴离子以中心对称的二聚体形式基本上等距堆砌, 二聚体内和二聚体之间的分子面间距分别为 0.35734 和 0.36045 nm . 图 1(b) 还显示出阴离子导电组元的肩并肩排列方式, 每一个 $[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ 有四个肩并肩方式的近邻. 这些肩并肩阴离子之间存在 $4 \sim 5$ 对 $S \dots S$ 相互作用, 平均 $S \dots S$ 距离为 $0.3602 \sim 0.3561 \text{ nm}$. 导电组元的面对面堆砌和肩并肩排列形成平行于 (001) 面的二维层状结构.

在图 1(a) 中, 相邻二维阴离子导电组元层之间穿插着阳离子 PyH^+ , 沿 c 轴方向形成夹心结构. PyH^+ 呈平面构型, 其平面与 $[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ 平面几乎垂直. 由于夹心结构, 相邻两层之间导电组元的相互作用远小于层内导电组元之间的相互作用, 可以认为 $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ 是二维分子导体.

从几何直观上, 分子之间的距离可以表示分子间相互作用的程度. 分子轨道理论用分子轨道重叠积分定量描写分子间相互作用. 我们采用 EHMO 紧



(a) View along the a -axis



(b) the arrangement of $[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ on (001) plane

图 1 $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ 的晶体结构

Fig. 1 Structure of $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$

束缚方法计算了二维阴离子导电组元层内相邻两 $[Ni(dmit)_2]^{0.5-}$ 的 HOMO 轨道的重叠积分. EHMO 计算所用原子轨道参数列于表 1^[6,7]. 计算结果示于图 2.

表 1 $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$ 的 EHMO 计算所用原子轨道参数

Table 1 EHMO parameters for $(PyH)[Ni(dmit)_2]_2$

| Atom | Orbital | H_{ii}/eV | $\xi_i(c_i)$ | $\xi_i'(c_i')$ |
|------|---------|--------------------|--------------|----------------|
| S | 3s | -20.00 | 1.817 | |
| | 3p | -13.30 | 1.817 | |
| Ni | 4s | -10.95 | 2.10 | |
| | 4p | -6.27 | 2.10 | |
| | 3d | -14.20 | 5.75(0.5798) | 2.30(0.5782) |

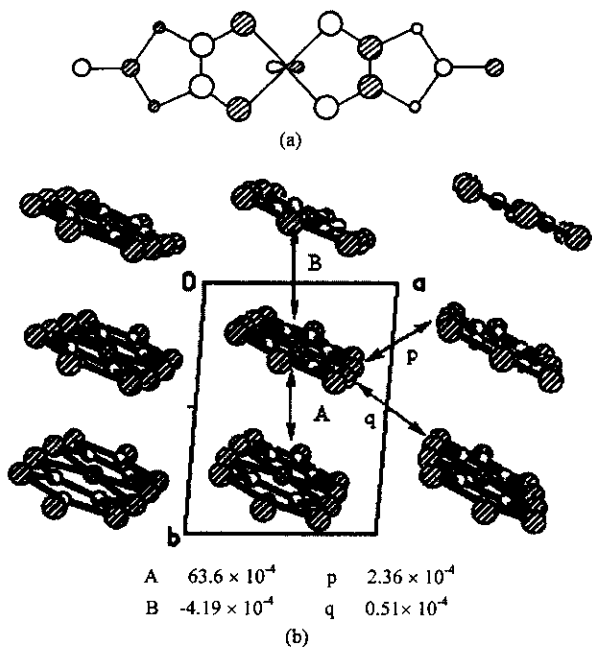


图 2 (a) 导电单元 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 的 HOMO 轨道；

(b) 相邻导电单元间 HOMO 轨道的交叠积分

Fig. 2 (a) HOMO of [Ni(dmit)₂]^{0.5-}；

(b) Intermolecular overlap integral of

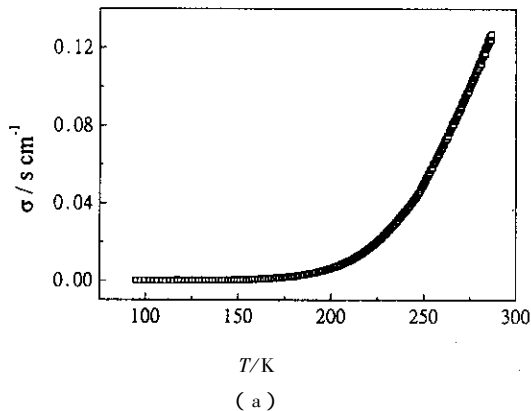
HOMO of [Ni(dmit)₂]^{0.5-}

计算结果表明 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 的 HOMO 轨道是配体特性为主的离域 π 轨道. 导电单元的面对面相互作用大于肩并肩相互作用. 在分子柱内, 二聚体内的相互作用大于二聚体之间相互作用.

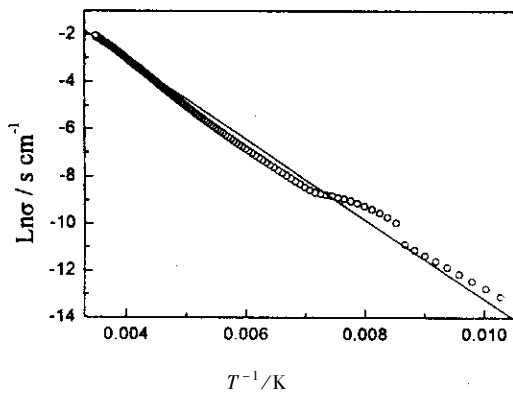
3 (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 单晶的变温电导率

采用四电极方法, 在室温 (298 K) 至 90 K 测定了 (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的 $1.5 \times 0.5 \times 0.015 \text{ mm}^3$ 晶样在 (001) 晶面某方向的电阻. 测试过程中, 制冷方式采用 DRC-91CA 型控温仪调节的以 He 为介质的压缩-膨胀循环系统, 样品温度先降至 90 K, 然后再自然升至室温; $0.010 \mu\text{A}$ 恒电流由 KEITHLEY-200 型恒流源提供, 电压值由 KEITHLEY-201 型数字毫伏计测得.

实验测得晶样的室温电导率 $\sigma_0 = 0.128 \text{ S/cm}$. 电导率 ~ 温度曲线见图 3(a). 曲线的实验数据取自升温过程. 由图 3(a) 可见 (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的电导率随温度的降低而减小. (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的 $\ln\sigma \sim T^{-1}$ 曲线示于图 3(b). $\ln\sigma$ 与 T^{-1} 有很好的线性关系, 表明该配合物型分子导体具有半导体导电性. 由 $\ln\sigma \sim T^{-1}$ 直线的斜率得到 (PyH) [Ni



(a)



(b)

图 3 (a) (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 单晶在 (001)

晶面某方向的电导率 ~ 温度曲线；

(b) (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的 $\ln\sigma \sim T^{-1}$ 关系

圆点为实验值, 实线为最小二乘拟合直线.

Fig. 3 Conductivity-temperature curve (a) and

$\ln\sigma \sim T^{-1}$ of (PyH) [Ni(dmit)₂]₂

(dmit)₂]₂ 的导电激活能 $E_a = 0.15 \text{ eV}$, 该半导体的能隙很窄.

4 (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的能带结构

由上面的分析, 我们取图 1(b) 所示的二维导电层, 采用 EHMO 紧束缚方法, 对 (PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 进行二维能带计算. 将二聚体作为整体, 二维导电层的每一个二维晶胞 (即三维晶胞在 ab 面上的投影) 中有一个这样的整体. 能带计算结果示于图 4. 由图 4 可得, HOMO 带宽 $E_h = 0.11 \text{ eV}$, LUMO 带宽 $E_l = 0.10 \text{ eV}$, 带隙 $E_g = 0.17 \text{ eV}$. 计算结果也表明该晶体为窄能隙半导体, 且计算的带隙 E_g 与实测的导电激活能 E_a 符合很好.

(PyH) [Ni(dmit)₂]₂ 的结构特点是: ① 三斜晶系, 但 α, β 非常接近 90° , 可近似看作为单斜晶

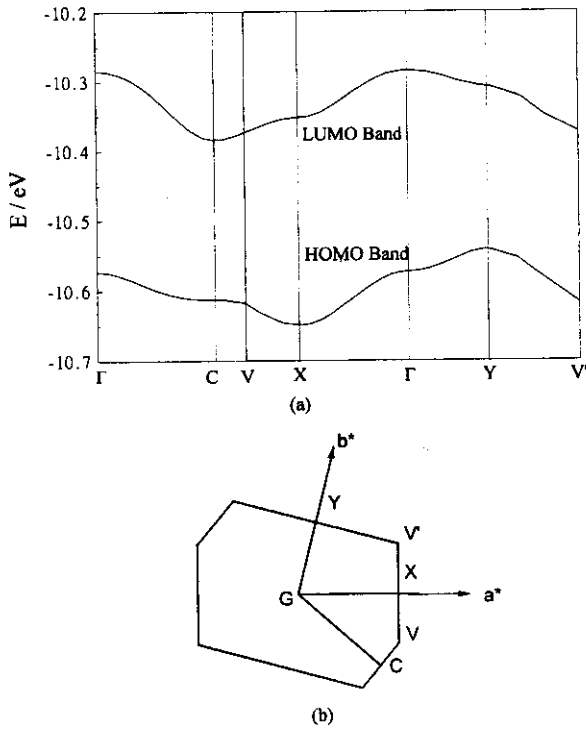


图 4 $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 二维导电层的 EHMO 紧束缚能带结构 (a) 和布里渊区 (b)

Fig. 4 Tight-binding band structure (a) and the BZ (b) of $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

系; ② $[110]$ 方向分子柱内的配位阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0.5-}$ 二聚化. 由于结构上的非正交和配位阴离子的二聚化, 梯队状分子柱内阴离子导电组元沿分子长轴方向错动较大, 且上下邻导电组元的面间距不均匀, 导致分子柱内阴离子导电组元之间的交叠积分相差甚大 (见图 2(a)).

为考察 $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 结构对导电性的影响, 我们在对其晶体结构的实测结果基础上建造两个虚拟结构: ① 正交化处理, 令 $\gamma = 90^\circ$, 而保持配位阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0.5-}$ 的其它实测晶体参数不变. 计算结果表明, 此情形下, 分子柱内阴离子导电组元上下邻之间 HOMO 轨道重叠积分的大小相近, 能带结构如图 5 所示. 导带和价带明显增宽, 带隙减小:

$$E_h = 0.322 \text{ eV}, E_l = 0.336 \text{ eV}, E_g = 0.115 \text{ eV}$$

② 去二聚处理, 即在上述正交化结构模型基础上令分子柱内分子的面间距相等, 使分子柱均匀化. 能带计算结果表明, 去二聚后, 导带和价带进一步增宽, 带隙显著减小:

$$E_h = 0.412 \text{ eV}, E_l = 0.572 \text{ eV}, E_g = 0.014 \text{ eV}.$$

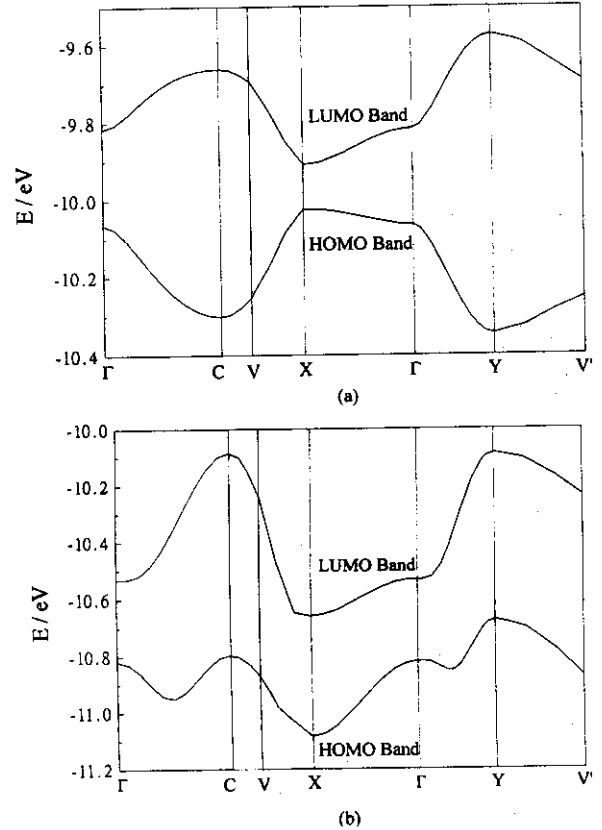


图 5 $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 的正交化结构模型 (a) 和去二聚结构模型 (b) 的能带结构

Fig. 5 Tight-binding band structure of $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ based on an orthorhombic structure and on a de-dimer model

比较 $(\text{PyH})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 和上述两个结构模型下的能带计算结果可见, 分子导体的晶体结构的变化导致能带结构发生显著变化. 正交化, 使分子柱内阴离子导电组元沿分子长轴方向错动减小, HOMO 轨道重叠积分增大, 去二聚, 进一步使分子柱内阴离子导电组元排列均匀化, HOMO 轨道重叠积分进一步增大, 且导电组元之间的相互作用均一. HOMO 轨道重叠积分增大导致导带和价带增宽、带隙减小, 从而使导电性能大幅度提高. 超导体 $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 和 $\beta\text{-}(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 非常接近正交系, 导电组元沿 a 轴或 b 轴方向面对面堆砌, 分子长轴方向的错动很小^[8].

分子柱内配位阴离子导电组元之间的面间距的改变也将影响分子柱内配位阴离子 π 电子的相互作用, 导致能带结构发生变化. 在上述去二聚结构模型基础上, 令均匀分子柱内配位阴离子导电组元的面间距缩短 2%, 计算得到:

$$E_h = 0.428 \text{ eV}, E_l = 0.606 \text{ eV}, E_g = -0.027 \text{ eV}$$

此情形下,带隙消失, HOMO 带与 LUMO 带出现 0.027 eV 的重叠, 半导体结构转化为导体结构. 分子面间距的缩短发生于晶体的降温或加压过程.

由上述结果和讨论可见, 分子导体的晶体结构对其能带结构和导电性能影响极大, 分子柱的均匀化(包括沿分子轴方向的错动尽可能小和面间距均一)以及小的导电组元分子面间距是有利于增加分子导体的导电性的结构因素.

参 考 文 献

[1] Melby L R , Harder H J , Hertler W R , Mahler W , Benson R E , Mochel W E. *J. Amer. Chem. Soc.* , 1962 , **84** : 3374
 [2] Wudl F , Smith G M , Hufnagel E J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1970 , 1453

[3] Coleman L B , Cohen M J , Sandam D J , Yamsgishi F G , Garito A F , Heeger A J. *Solid State Commun.* , 1973 , **12** : 1125
 [4] Cassoux P. *Coord. Chem. Rev.* , 1999 , **185 - 186** : 213
 [5] Xu Wen (许文) , Fang Qi (方奇) , Xue Gang (薛刚) , Yu Wentao (于文涛) , Liu Guoqun (刘国群) , Zhang Deqing (张德清) , Xu Wei (徐伟) , Xu Cuiying (徐翠英) , Zhang Jinbiao (张金彪). *Acta Chimica Sinica* (化学学报) , 2002 , **12** : 2153
 [6] Richard H , Summerville and Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.* , 1976 , **98** : 7240
 [7] Alvarez S , Vicente R , Hoffmann R. *J. Amer. Chem. Soc.* , 1985 , **107** : 6253
 [8] The Cambridge Structural Database , Cambridge Crystallographic Data Centre , April 2002.