

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СТОПКАХ МОЛЕКУЛ ТИПА D- π -A- π -D

В.А. Савченко^{1,2}, О.А. Гуськова^{1,2}

¹Институт полимерных исследований ассоциации Лейбница,
Институт теории полимеров, Дрезден, Германия

²Дрезденский технический университет,
Дрезденский центр вычислительного материаловедения, Дрезден, Германия

В статье описываются результаты расчетов методом функционала плотности параметров, определяющих скорость переноса заряда в стопках, состоящих из молекул «донор (D)- π -мостик-акцептор (A)- π -мостик-донор (D)». Параметрами расчета по теории Маркуса выступают энергия реорганизации, которая является свойством индивидуальных молекул, а также интеграл переноса заряда, рассчитываемый для молекулярных димеров. Еще одним важным структурным свойством молекул выступает боковой заместитель акцепторного блока – короткие алкильные цепочки линейного или разветвленного типа. Они могут влиять и на значения энергии реорганизации, и на морфологию пленки, то есть, на то, как организованы стопки молекул, от которого, в свою очередь, зависит и интеграл переноса заряда. Наконец, по формуле Эйнштейна-Смолуховского рассчитывается подвижность электронов и дырок для транспорта вдоль направления стэкинга. Эти значения сравниваются с экспериментальными данными, найденными в литературе, для полимеров с аналогичным мономерным звеном и отличающихся от рассчитанных молекул только длиной заместителя акцепторного блока.

Ключевые слова: сопряженные молекулы типа донор (D)- π -мостик-акцептор (A)- π -мостик-донор (D), теория Маркуса, скорость переноса заряда, метод функционала плотности, алкильные заместители, прыжковая проводимость, органическая электроника

Полимеры, состоящие из донорных и акцепторных звеньев, соединенных арильными или гетероарильными мостиками, широко представлены в современной науке о материалах для органической электроники. В настоящее время не столько синтезируются новые блоки для будущих полимерных цепочек, сколько создаются молекулярные библиотеки, построенные на принципах комбинаторной химии, цель которых заключается в комбинации блоков для получения макромолекул с заданным свойством. Например, чтобы у материала была более упорядоченная, кристаллическая структура, подбирают такие блоки, которые дают большую планарность за счет сопряжения вдоль по цепи

[1]. Другой пример связан с подбором звеньев с такими боковыми заместителями, которые дают наибольшую возможность равномерного внедрения акцепторных молекул (например, различных фуллеренов) в морфологию сопряженного полимера [2]. Среди других свойств, следует отметить более узкую ширину запрещенной зоны ($E_g < 2$ эВ) органического полупроводника, которое достигается комбинацией донорных и акцепторных повторяющихся звеньев [3-5]. Новым и перспективным направлением является разработка материалов для растяжимых электронных систем для внедряемой в одежду или на кожу биоинтегрированной электроники [6,7]. В таких диблоксополимерах [8], помимо сопряженного, второй блок привносит в систему растяжимость и гибкость (например, полидиметилсилоксановый блок [9]).

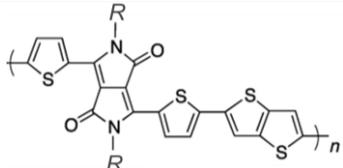
В последнем примере полученный материал содержал донорно-акцепторное звено в своей сопряженной части, состоящее из дикетопирролопиррола (DPP, акцептор) и тиенотиофена (ТТ, донор), соединенных тиофеновым (Т) мостиком: —Т—DPP—Т—ТТ— (Таблица 1). Такой структурный элемент довольно часто исследовался не только для разработки материалов с особыми механическими свойствами [9,10], но и для полевых транзисторов [11-14] или элементов солнечных батарей [14,15]. Одной из ключевых характеристик любого полупроводникового материала выступает подвижность носителей заряда μ : для полимеров с сопряженным остовом (—Т—DPP—Т—ТТ—)_n и довольно длинными алкильными разветвленными заместителями у дикетопирролопиррола значения μ приведены в Таблице 1.

Из литературных данных, приведенных в Таблице 1, следует, что подвижность дырок и электронов варьируется довольно сильно и зависит (1) от молекулярной массы полимера (поскольку в разной степени можно контролировать морфологию для олигомеров и длинноцепочечных молекул), (2) от того, как готовили пленку - с отжигом или без (наличие дополнительных шагов также влияет на морфологию пленки, например, на средний размер зерна, большую степень кристалличности и т.д.), а также от (3) длины бокового заместителя. С одной стороны, чем длиннее заместитель, тем легче полимер растворим, и, следовательно, проще его синтезировать и получать более структурированные пленки. С другой стороны, есть некоторое предельное значение длины, после которого наблюдается уменьшение значений μ .

Таблица 1.

Значения подвижности электронов μ^- и дырок μ^+ на основе литературных экспериментальных данных. Мономерным звеном всех указанных полимеров является —Т—DPP—Т—ТТ— (структурная формула звена показана на последней строке таблицы), однако боковые заместители DPP блока – это длинные разветвленные алкильные цепочки.

Заместитель (R)	μ^- [см ² В ⁻¹ с ⁻¹]	μ^+ [см ² В ⁻¹ с ⁻¹]	Ссылка
2-октил-додецил	0.1 – 3.5×10 ^{-3*}		[11]
2-октил-додецил	0.66*		[9]
2-октил-додецил	0.81±0.11*		[10]
2-октил-додецил	-	0.94	[13]
2-октил-додецил	0.063±0.008	1.42±0.46**	[14]
2-гексил-децил	0.009	0.03	[15]
4-гексил-пентадецил	-	2.10±0.13	[12]
4-октил-пентадецил	-	2.50±0.12	[12]
4-децил-пентадецил	-	2.45±0.11	[12]
4-ундецил-гексадецил	-	3.69±0.42	[12]
4-ундецил-октадецил	-	1.38±0.21	[12]
2-децил-нондецил	-	>0.02	[16]



(—Т—DPP—Т—ТТ—)_n

*Значения насыщенной средней подвижности носителей заряда.

**Структура мономерного звена в статье [14] (—ТТ—DPP—ТТ—Т—)_n

Наиболее наглядно это описано в систематическом исследовании Бао и др. для полимера с довольно длинными разветвленными алкилами [12], демонстрирующие рекордные значения дырочной проводимости 3.69±0.42 см² В⁻¹ с⁻¹ для 4-ундецилгексадецил-замещенного дикетопирролопиррольного звена. В других работах было показано [17], что и для морфологии слоев и пленок есть некая предельная длина заместителя, при которой упорядочение максимально.

В этой связи интересно рассмотреть другой крайний случай, а именно молекулы, замещенные короткими линейными и разветвленными алкильными цепочками. В литературе обсуждались несколько примеров сопряженных макромолекул с пропиловыми заместителями у тиенотиофенового и бензодитиофенового блока [18]. Было показано, что замещение более длинных на пропиловые цепочки способствуют π - π взаимодействию и, тем самым, сужают ширину запрещенной зоны, а также ведут к увеличению дырочной проводимости смесей с фуллереновым акцептором. Однако, вольтамперные характеристики таких смесей (например, напряжение холостого хода) нелинейно зависят от процентного содержания пропиловых алкилов, и

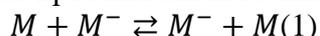
наилучшие показатели соответствуют соотношению 50%-50%. В другом примере для донорно-акцепторного дитиенопиррола-бензотиадиазольного сополимера был обнаружен максимальный КПД преобразования мощности солнечной батареи (2.8%) для полимера с самым коротким из исследованных – пентильным заместителем [19].

В данной статье рассчитывается скорость переноса заряда и подвижность электронов и дырок в π -стопках симметричных малых молекул с общей формулой T—TT—T—DPP—T—TT—T, отличающихся алкильным заместителем у DPP блока. Моделируются этил-, пропил- и изопропил-замещенные молекулы, а также их димеры. Цель исследования заключается в том, чтобы а priori оценить влияние заместителя на электронные и транспортные свойства молекул и, возможно, тонких пленок, построенных из стопок таких олигомеров. Значения μ сравниваются с опубликованными данными для полимеров.

Методика расчетов

Расчеты геометрии молекул с этильным, пропильным и изопропильным заместителями в дикетопирролопиррольном ядре, их радикал-катионов или радикал-анионов и стопок молекул в вакууме методом теории функционала плотности выполнялись в программе Biovia Materials Studio 9.0 (2014) при использовании функционала BLYP и базисного набора 6-31G (d,p) без каких-либо геометрических ограничений, следуя ранее опубликованным исследованиям меньших молекул, также состоящих из дикетопирролопиррола и тиенотиофенового звеньев с тиофеновым мостиком между ними [20]. Для того, чтобы удостовериться, что результирующие структуры находятся в минимумах на поверхности потенциальной энергии, рассчитывались колебательные частоты. Было установлено, что спектры для полученных структур не содержат мнимых (отрицательных) частот колебаний, что указывает, что их геометрии принадлежат локальным минимумам.

Наиболее общепринятой моделью, описывающей перенос заряда в органических полупроводниках, является теория Маркуса. В этой теории носители заряда (электроны или дырки) локализуются на одной молекуле за счет электрон-фононного взаимодействия, а затем передвигаются прыжками на соседнюю молекулу. Перенос электронов, к примеру, описывается простым химическим уравнением (1):



Здесь рассматривается так называемая реакция самообмена (self-exchange reaction), то есть, перенос электрона происходит между одинаковым «набором» атомов в молекуле и в радикал-анионе. В этом случае классическая формула Маркуса (2) упрощается до уравнения (3):

$$k_{\text{СТ}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2)$$

$$k_{\text{СТ}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right), \quad (3)$$

поскольку для реакций самообмена полное изменение свободной энергии Гиббса, то есть, разность энергий начального и конечного состояний $\Delta G^0 = 0$. Одними из первых такую методику расчета предложили Малаголи и Бреда в классической работе [21]. В уравнении (3) для скорости переноса заряда (charge transfer) $k_{\text{СТ}}$ при заданной температуре T (298 К) остаются только два параметра, которые необходимо рассчитать для конкретных молекул – V интеграл переноса заряда (эВ) и λ энергия реорганизации (эВ).

Полная энергия реорганизации λ определяется как энергия локального электрон-колебательного взаимодействия. Она включает в себя два вклада (4):

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o, \lambda_i \gg \lambda_o, \quad (4)$$

где λ_i связана с перестройкой геометрии нейтральной молекулы при ее переходе в состояние анион-радикала или катион-радикала (индекс i относится к термину *internal*), а λ_o относится к перестройке среды вокруг пары молекул из уравнения (1) (индекс o относится к термину *outer*). В одной из прошлых публикаций были оценены оба вклада [22] и были подтверждены результаты других исследований, что, как правило, $\lambda_i \gg \lambda_o$, хотя точно рассчитать или измерить ее значение довольно сложно [23-25]. В данной статье мы принимаем, что

$$\lambda \approx \lambda_i = (E_{\#}^{\pm} + E_{\#}^0) - (E^{\pm} + E^0), \quad (5)$$

и, соответственно, рассчитываем энергию реорганизации по так называемому четырехточечному формализму, предложенному Нельсеном, Блэкстеком и Кимом [26]. В этом методе рассчитываются энергии четырех состояний. $E_{\#}^{\pm}$ и $E_{\#}^0$ – это энергии анион/катион-радикала и основного состояния (нейтральной молекулы), чьи геометрии соответствуют нейтральному и заряженному состоянию. В свою очередь, значения E^{\pm} и E^0 – это энергии анион/катион-радикала и основного состояния для их оптимизированных геометрий. Таким образом, необходимо оптимизировать геометрии нейтрального и заряженного состояний, а потом изменить их заряд и рассчитать энергии без изменения геометрий. Используя метод Нельсена, Блэкстека и Кима, нами были проанализированы разные сопряженные олиго- и полимеры дикетопирролопиррола с тиофеновыми π -мостиками, и полученные значения были сопоставимы с результатами альтернативных расчетов и эксперимента [27-29].

Интеграл переноса заряда V , в отличие от энергии реорганизации, является свойством не одиночной молекулы, а димера. Для расчета

значений V для молекул, упорядоченных в стопку по типу π -стэкинга, используется приближение ESID (energy splitting in dimer [30-35]), то есть метод расщепления энергии в димере, который основан на значениях орбитальных энергий Кона-Шэма (KS) и теореме Купманса:

$$V^- \approx |E_{\text{LUMO}}^{\text{KS}} - E_{\text{LUMO}+1}^{\text{KS}}|/2 \quad (6)$$

$$V^+ \approx |E_{\text{HOMO}}^{\text{KS}} - E_{\text{HOMO}-1}^{\text{KS}}|/2 \quad (7)$$

где V^- и V^+ - интегралы переноса заряда для электронной или дырочной проводимости соответственно. В этом подходе они приблизительно равны половине расщепления уровней НВМО (LUMO) для электронов и ВЗМО (HOMO) для дырок, и $E_{\text{LUMO}}^{\text{KS}}$, $E_{\text{LUMO}+1}^{\text{KS}}$, $E_{\text{HOMO}}^{\text{KS}}$, $E_{\text{HOMO}-1}^{\text{KS}}$ – соответствующие орбитальные энергии. Димеры строились таким образом, что стопка изначально была без какого-либо сдвига вдоль или поперек молекул, то есть, структура была сегрегирована [27] так, что донорные и акцепторные группы располагались строго друг напротив друга, а расстояние между плоскостями молекул принималось равным 6 Å, что больше предполагаемого расстояния π -стэкинга. Геометрия стопок оптимизировалась методом, указанным выше. Необходимо отметить, что метод ESID является приближенным и перестает работать для протяженных молекул, а также молекул, расположенных не по принципу стэкинга, как часто наблюдается в кристаллах сопряженных малых молекул [36].

Подвижность зарядов рассчитывалась по уравнению Эйнштейна-Смолуховского при $T=298$ К:

$$\mu^\pm = \frac{eD}{k_B T} = \frac{1}{2} \frac{e d_{\text{stacking}}^2 k_{CT}^\pm}{k_B T}, \quad (8)$$

где d_{stacking}^2 – квадрат расстояния между плоскостями сопряженных молекул в стопке, а e – элементарный заряд.

Результаты расчетов и их обсуждение

Прежде всего необходимо отметить, что были смоделированы наиболее стабильные конформеры Т—DPP—Т фрагмента, а именно транс-транс состояния, при которых атомы кислорода центрального блока и атомы серы тиофеновых колец находятся по разные стороны от связи, соединяющей DPP и Т, как показано в предыдущих публикациях [27-29,37,38], а менее стабильные не рассматривались. Кроме того, алкильные заместители также могут давать разные конформационные состояния, но наиболее выгодно такое, при котором алкильные цепи расположены сверху и снизу плоскости сопряжения [29]. Оптимизированные конформации, принадлежащие локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, а также разница в энергиях для конформеров с разным расположением алкильных цепей относительно плоскости сопряжения показаны на Рис. 1. Видно, что этильные, пропильные и изопропильные заместители располагаются так,

что соответствуют выгодным конформациям, хотя разница значений энергий конформеров пренебрежимо мала. Молекулы планарны, и выход из планарности (то есть, торсионные углы между ароматическими кольцами) не превышает $1-2^\circ$, что согласуется с литературными данными и результатами предыдущих расчетов [27-29,37-40].

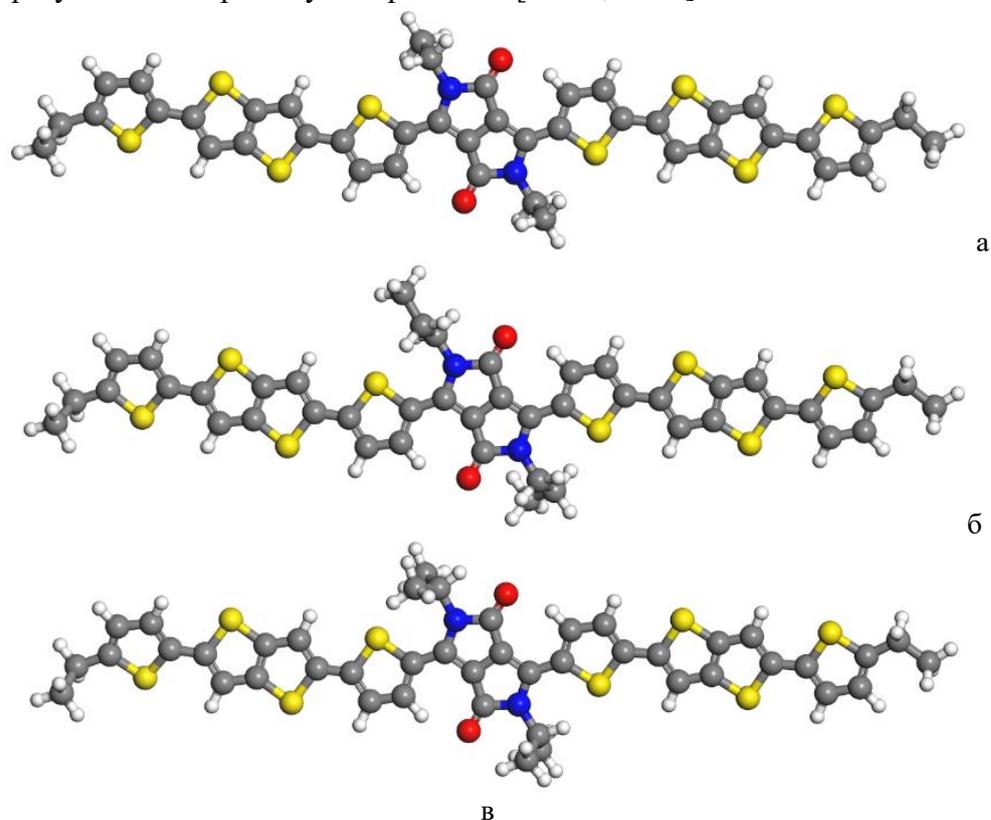


Рис. 1. Геометрии молекул в основном состоянии с этильным (а), пропильным (б) и изопропильным (в) заместителями DPP звена. Необходимо так же отметить, что концевые тиофеновые звенья декорированы этильными заместителями для всех рассматриваемых молекул. Разница в энергии между конформерами, для которых алкильные заместители дикетопирролопиррола расположены по разные стороны от плоскости сопряжения (более стабильные) и по одну сторону (менее стабильные, не показаны на рисунке) составляет 0.0007 эВ, 0.0288 эВ и 0.0044 эВ для (а), (б) и (в), соответственно

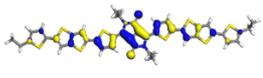
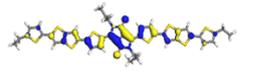
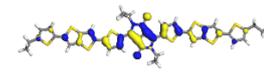
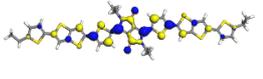
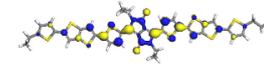
Как уже отмечалось ранее, комбинация донорных и акцепторных звеньев в одной молекуле – это способ снизить ширину запрещенной зоны. Для рассматриваемых молекул значения $E_g < 1$ эВ (Табл. 2), что является хорошим показателем для органических полупроводников. Кроме того, полученные значения для именно такой комбинации блоков и большей протяженности сопряжения оказались ниже, чем для коротких молекул, состоящих из тех же самых блоков (2.86 эВ и 2.62 эВ для

T—DPP—T и TT—DPP—TT, соответственно) [39]. Однако следует также отметить, что BLYP-функционал может незначительно завышать сопряжение вдоль цепи и занижать значения ширины запрещенной зоны. Делокализация, проиллюстрированная НОМО и LUMO орбиталями, показана в таблице для всех смоделированных молекул.

В этой же таблице приведены и значения энергий реорганизации для рассматриваемых молекул. Первое, что необходимо отметить, – это то, что перенос дырки – более энергозатратный процесс для таких молекул, чем перенос электрона. Кроме того, сами значения λ^- и λ^+ указывают лишь на незначительную перестройку самих молекул при принятии заряда. Отчасти это может быть связано с тем, что молекула в основном состоянии близка к планарной геометрии. Как было показано нами ранее для различных малых сопряженных молекул, радикал-анионы и радикал-катионы, как правило, более планарны, чем геометрия основного состояния. И если изначально молекула уже была плоской, то затраты на перестройку геометрии при изменении заряда будут незначительны.

Таблица 2.

Свойства изолированных молекул. Обозначения величин приведены в тексте статьи. Делокализация показана одноэлектронными волновыми функциями для орбиталей НОМО и LUMO

	этил	пропил	изопропил
$E_{\text{НОМО}}^{\text{KS}}$, эВ	-4.092 	-4.081 	-4.075 
$E_{\text{LUMO}}^{\text{KS}}$, эВ	-3.151 	-3.140 	-3.137 
E_g , эВ	0.941	0.941	0.938
λ^- , эВ	0.086	0.084	0.102
λ^+ , эВ	0.147	0.142	0.151

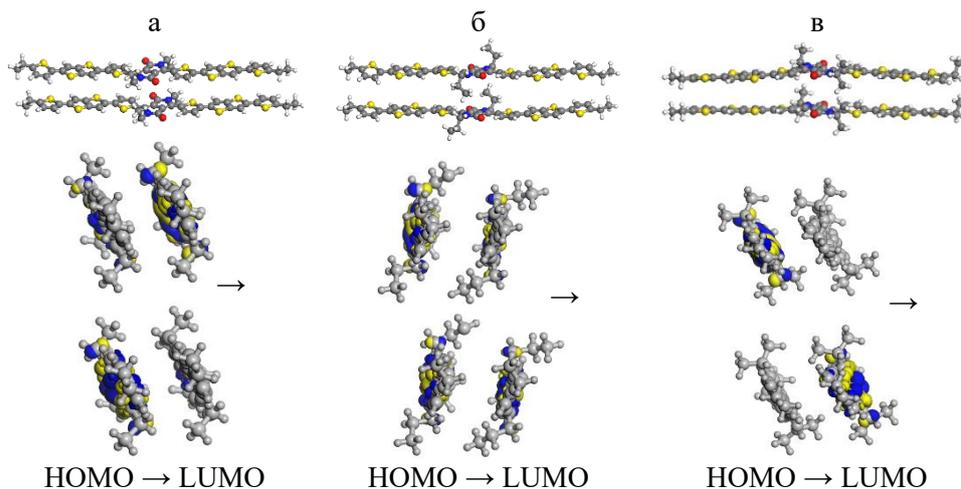


Рис. 2. Визуализация молекулярных димеров, чья геометрия была оптимизирована в стопке этил- (а), пропил- (б) и изопропил-замещенных (в) молекул. Показаны одноэлектронные НОМО- и LUMO-орбитали для π -димеров

Значения энергий реорганизации для рассмотренных молекул попадают в интервал опубликованных ранее данных для различных органических полупроводников p -типа, которые ранжируются от 0.076 до 0.480 эВ [41], по другим исследованиям – для разного типа молекул от 0.084 до 0.380 эВ [42], и могут, таким образом, классифицироваться как молекулы с низкими значениями энергии реорганизации. Необходимо подчеркнуть, что для DPP-содержащих молекул с общей формулой донор (D)- π -мостик-акцептор (A)- π -мостик-донор (D) также прослеживается закономерность, что реорганизация при переносе электрона требует меньшей молекулярной перестройки, а значит, и меньшей энергии [43].

Таблица 3 суммирует результаты по межмолекулярному взаимодействию в π -стопках. Из этих данных следует, что для всех трех молекул построение стопок энергетически выгодно и стабилизируется энергиями E_{π} от 6.67 до 7.10 эВ. Наиболее стабилизированы пары с изопропильными заместителями, наименее – с этильными. Вместе с тем, для пропил-замещенных молекул наблюдается наибольшая толщина стопки ($d_{stacking}$) и поперечное смещение k . При этом, смещения вдоль длинной оси молекулы нет. Наибольшему смещению по k и l осям

подвержены молекулы с коротким этильным заместителем, а наименьшему – с пропильным алкилом. Отметим, что наблюдаемое смещение связано с длиной и строением боковых алкильных цепей: короткие и линейные не препятствуют сдвигу молекул в стопках, в то время, как для изопротильного заместителя, из-за его разветвленного строения, молекулы вынужденно смещены (в данном случае – вдоль короткой оси молекулы в изолированных стопках) вдоль одной или двух осей из-за невыгодных стерических контактов. При моделировании конденсированных фаз, а не изолированных стопок, это отчетливо проявляется как функция длины и строения боковых алкилов [27].

Таблица 3.

Свойства молекулярных стопок, показанных на Рис. 2.

Свойство/Заместитель	этил-	пропил-	изопротил-
E_b , эВ	-6.675	-7.104	-7.107
V , эВ	0.013	0.009	0.025
V^+ , эВ	0.013	0.009	0.008
$d_{stacking}$, Å	4.51	5.58	5.63
k , Å	1.41	0.30	2.25
l , Å	1.43	0	0
$k_{CT}^- \cdot 10^{12}$, с ⁻¹	4.19	2.07	12.1
$k_{CT}^+ \cdot 10^{12}$, с ⁻¹	1.77	0.91	0.64

Здесь E_b – энергия связывания, рассчитанная как разница энергии димера и энергий слагающих его молекул в тех геометриях, в которых они в него входят. V – интеграл переноса заряда, полученный по уравнению (6) и (7) для электронов и дырок соответственно. Приведены геометрические свойства димеров ($d_{stacking}$ расстояние между сопряженными плоскостями, преодолевая которое переносится заряд, а также смещения молекул относительно их исходного сегрегированного состояния вдоль короткой (k) и длинной (l) осей молекулы). Константы скорости переноса заряда даются для транспорта электронов и дырок, рассчитанных по теории Маркуса (уравнение 3).

Интегралы переноса заряда для электронов и дырок одинаковы для этил- и пропил-замещенных молекул, и связано это с тем, что молекулы практически одинаково сдвинуты в стопках по осям k и l . Для изопротил-производного перенос заряда для электронов выше соответствующей величины для дырок, что, в конечном итоге, отражается в максимальной скорости переноса заряда в таких стопках.

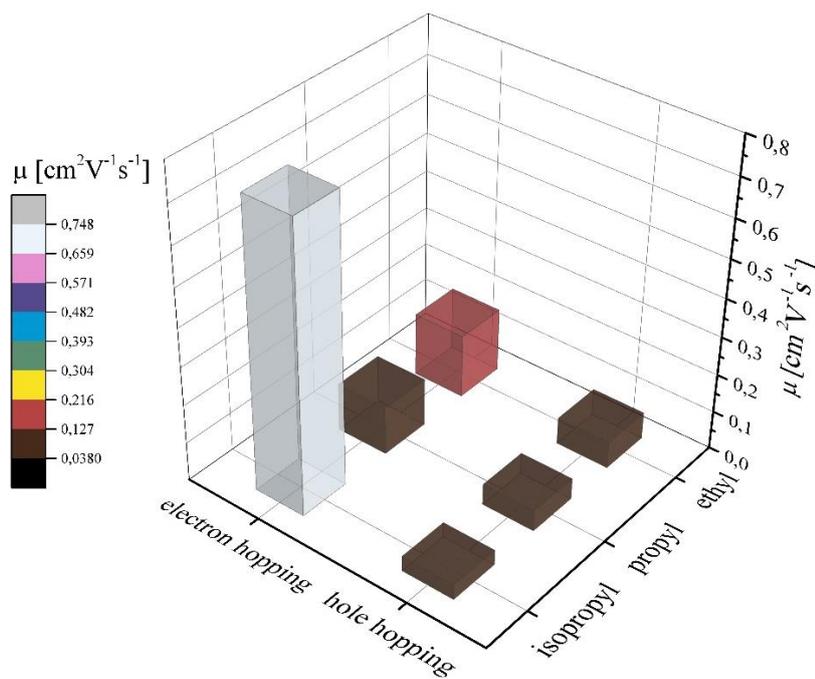


Рис. 3. Подвижность зарядов μ при их перемещении внутри π -димеров для трех рассматриваемых молекул. Минимальные значения ранжируются от 0.038 до 0.127 (для дырочной проводимости для всех молекул и для электронной проводимости пропилазамещенного DPP), средние – от 0.127 до 0.216 (электронная проводимость для этилазамещенного DPP) и, наконец, максимальные – не превышающие значения $0.748 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (для электронной проводимости изопротилазамещенного DPP).

Рисунок 3 сравнивает рассчитанные значения подвижности зарядов μ (уравнение 8) при их перемещении внутри π -димеров. С одной стороны, для всех молекул полученные μ не превышают $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, с другой – совпадают или предсказывают большие значения подвижности зарядов, чем было получено для ряда экспериментальных систем [9-11,13,16]. Особенно следует отметить электронную прыжковую проводимость изопротила-замещенной молекулы ($0.747 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). По всей видимости, разветвленные боковые заместители, вызывающие смещения молекул в стопке, а также, наклоняющие молекулы в стопках (Рис. 2в), способствуют лучшему взаимодействию между DPP и ТТ или Т блоками. Интересно, что именно для такой комбинации блоков, а именно, DPP и ТТ, была найдена более высокая степень короткодействующего стабилизирующего стэкинга, а также более высокий параметр порядка в конденсированных фазах полимеров [44]. Таким образом, мы не исключаем того, что более короткие, чем исследованные в экспериментах [9-11,13,16], и разветвленные алкильные заместители у DPP звена могут дать материалы с приемлемыми полупроводниковыми свойствами.

Заключение

В данной статье показано, что изученные методом функционала плотности молекулы, комбинирующие в своей структуре донорные тиенотиофеновые и акцепторные дикетопирролопиррольные звенья, соединенные арилами, по своим свойствам являются органическими полупроводниками с узкой шириной запрещенной зоны и демонстрируют приемлемые значения подвижности зарядов. Структурной переменной в расчетах выступали разные боковые алкильные заместители у дикетопирролопиррольного звена. В отличие от множества экспериментальных работ, в данной статье рассмотрены самые короткие линейные и разветвленные алкилы – этил, пропил и изопропил. Именно системы с короткими заместителями являются довольно редким объектом исследования, и в литературе удалось найти только несколько упоминаний о свойствах материалов на их основе [18,19]. Поэтому изучение и предсказание свойств донорно-акцепторных молекул с короткими заместителями является актуальной задачей. Следующие шаги в исследовании подобных систем будут связаны с моделированием конденсированных фаз, содержащих длинные полимерные цепи $(-T-DPP-T-TT-)_n$, упакованные в ячейки моделирования по типу полимерных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), проект GU1510/5-1. Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере HPC/ZIH, Технический университет Дрездена, и Material Studio Machine Института полимерных исследований научной ассоциации Лейбница (Дрезден).

Список литературы

1. Kim M., Un Ryu S., Ah Park S., Choi K., Kim T., Chung D., Park T. // Adv. Func. Mater. 2020. V. 30(20). P. 1904545.
2. Cates N., Cho E., Gysel R., Risko C., Coropceanu V., Miller C. E., Sweetnam S., Sellinger A., Heeney M., McCulloch R., Brédas J.-L., Toney M.F., McGehee M. D. // Adv. Energy Mat. 2012. V. 2(10). P. 1208-1217.
3. Colladet K., Fourier S., Cleij T., Lutsen L., Gelan J., Vanderzande D., Huong Nguyen L., Neugebauer H., Sariciftci S., Aguirre A., Janssen G., Goovaerts E. // Macromolecules. 2007. V. 40(1). P. 65-72.
4. Kim J.-H., Song C.E., Kang I.-N., Shin W.S., Hwang D.-H. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 3248-3250.
5. Zhu H., Huang W., Huang Y., Yang J., Wang W. // Dyes and Pigments 2016. V. 127. P. 37-44.
6. Sekitani T., Someya T. // Adv. Mater. 2010. V. 22(20). P. 2228-2246.
7. Wang M., Baek P., Akbarinejad A., Barker D., Travas-Sejdic J. // J. Mater. Chem. C 2019. V. 7. P. 5534-5552.
8. Guskova O., Seidel C. // Soft Matter. 2012. V. 8(10). P. 2833-2843.

9. Ditte K., Perez J., Chae S., Hamsch M., Al-Hussein M., Komber H., Formanek P., Mannsfeld S.C.B., Fery A., Kiriy A., Lissel F. // *Adv. Mater.* 2020. V. 33(4). P. 2005416.
10. Zhang G., McBride M., Persson N., Lee S., Dunn T.J., Toney M.F., Yuan Z., Kwon Y.-H., Chu P.-H., Risteen B., Reichmanis E. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 7645-7652.
11. Afzal T., Javaid Iqbal M., Zahir Iqbal M., Sajjad A., Al000000i Raza M., Riaz S., Arshad Kamran M., Numan A., Naseem S. // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 750. P. 137507.
12. Schroeder B.C., Kurosawa T., Fu T., Chiu Y.-C., Mun J., Wang G.-J. N., Gu X., Shaw L., Kneller J.W.E., Kreouzis T., Toney M.F., Bao Z. // *Adv. Func. Mater.* 2017. V. 27. P. 1701973.
13. Li Y., Singh S.P., Sonar P. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22(43). P. 4862-4866.
14. Bronstein H., Chem Z., Ashraf R.S., Zhan W., Du J., Durrant J.R., Tuladhar P.S., Song K., Watkins S.W., Geerts Y., Wienk M.M., Janssen R.A.J., Anthopoulos T., Sirringhaus H., Heeney M., McCulloch I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133(10). P. 3272-3275.
15. Bijleveld J.C., Verstrijden R.A.M., Wienk M.M., Janssen R.A.J. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 9224-9231.
16. Armin A., Wolfer P., Shaw P.E., Hamsch M., Maasoumi F., Ullah M., Gann E., McNeil C.R., Li J., Shi Z., Burn P.L., Meredith P. // *J. Mater. Chem. C* 2015. V. 3. P. 10799-10812.
17. Guskova O.A., Mena-Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem C.* 2007. V. 111(19). P. 7165-7174.
18. Wang X., Deng W., Chen Y., Wang X., Ye P., Wu X., Yan C., Zhan X., Liu F., Huang H. // *J. Mater. Chem. A* 2017. V. 5. P. 5585-5593.
19. Yue W., Zhao Y., Shao S., Tian H., Xie Z., Geng Y., Wang F. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 2199-2206.
20. Förster A., Günter F., Gemming S., Seifert G. // *J. Phys. Chem. C* 2017. V. 121(7) P. 3714-3723.
21. Malagoli M., Brédas J. L. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 327. P. 13-17.
22. Raychev, D., Guskova, O. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 8330-8339.
23. Kera S., Hosoumi S., Sato K., Fukagawa H., Nagamatsu S.-i., Sakamoto Y., Suzuki T., Huang H., Chen W., Wee A.T.S., Coropceanu V., Ueno N. // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. P. 22428-22437.
24. McMahon D.P., Troisi A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 941-946.
25. Norton J.E., Brédas J. L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 12377-12384.
26. Nelsen S.F., Blackstock S.C., Kim Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 677-682.
27. Raychev D., Méndez Lopéz R.D., Kiriy A., Seifert G., Sommer J.-U., Guskova O. // *Macromolecules.* 2019. V. 52(3). P. 904-914.

28. Raychev D., Seifert G., Sommer J.-U., Guskova O. // *J. Comput. Chem.* 2018. V. 39(30). P. 2526-2538.
29. Makarova M.V., Semenov S.G., Guskova O.A. // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116(20). P. 1459-1466.
30. Hutchison G.R., Ratner M. A., Marks T. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 16866-16881.
31. Karl N. // *Synth. Met.* 2003. V.133–134. P. 649-657.
32. Wang L.J., Peng Q., Li Q. K., Shuai Z. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. P. 044506.
33. Hannewald K., Bobbert P. A. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85(9). P. 1535-1537.
34. Podzorov V., Menard E., Rogers J. A., Gershenson M. E. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 226601.
35. Cornil J., Beljonne D., Calbert J. P., Brédas J.-L. // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 1053-1067.
36. Valeev E.F., Coropceanu V., da Silva Filho D.A., Salman S., Brédas J.-L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128(30). P. 9882-9886.
37. Karpov Y., Erdmann T., Stamm M., Lappan U., Guskova O. Malanin M., Raguzin I., Beryozkina T., Bakulev V., Günther F., Gemming S., Seifert G., Hamsch M., Mannsfeld S., Voit B., Kiriya A. // *Macromolecules.* 2017. V. 50(3). P. 914-926.
38. Hadjab M., Guskova O. // *Herald of Tver State University. Series: Chemistry.* 2021. V. 4(46). P. 118-130.
39. Liu H., Kantchev E.A.B., Tan H.S., Norsten T.B. // *Journal of Molecular and Engineering Materials.* 2013. V. 1(1). P. 1250003.
40. Luňák S. Jr., Weiter M., Vala M. // *ChemPhysChem.* 2022. V. 23(21). P. e202200252.
41. Atahan-Evrenk S. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 40330-40337.
42. Atahan-Evrenk S., Betul Atalay F. // *J. Phys. Chem. A* 2019. V. 123(36). P. 7855-7863.
43. Jin R., Zhang X., Xiao W. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 667.
44. Reisjalali M., Burgos-Mármol J.J., Manurung R., Troisi A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 19693-19707.

Об авторах:

САВЧЕНКО Владислав Анатольевич – аспирант третьего года обучения инженерного факультета Технического университета Дрездена (Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität Dresden, Deutschland), научный сотрудник Института полимерных исследований ассоциации Лейбница; e-mail: savchenko@ipfdd.de

ГУСЬКОВА Ольга Александровна – к.х.н., научный сотрудник Института полимерных исследований ассоциации Лейбница, член Центра вычислительного материаловедения Технического университета Дрездена; e-mail: guskova@ipfdd.de

AN IMPACT OF THE ALKYL SIDE CHAINS ON CHARGE TRANSFER PROPERTIES WITHIN THE STACKS OF D- π -A- π -D MOLECULES

V. A. Savchenko,¹ O. A. Guskova^{1,2}

¹*Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden, Institute Theory of Polymers, Dresden, Germany*

²*Technische Universität Dresden, Dresden Center for Computational Materials Science, Dresden, Germany*

In this paper, we describe the results of DFT calculations of some parameters defining charge transfer rate in the molecular stacks consisting of the donor (D)- π -bridge-acceptor (A)- π -bridge-donor (D) entities. Within Marcus' theory for electron transfer, the following parameters need to be calculated: the reorganization energy, being the property of the individual, isolated molecules, and the charge transfer integral for the molecular stacked dimers. Another important structural property is the side substituent of the acceptor block – short alkyl linear or branched chains. They may affect both the reorganization energy and the thin film morphology, i.e. the molecular organization, which influences the value of the transfer integrals. Finally, using the Einstein-Smoluchowski equation for the diffusion of charged particles we define the mobility of electrons and holes for hopping through the molecular stack. The obtained values are compared with the published ones for polymers with analogous repeating units differing however in the length of the acceptor block's side chains.

Keywords: *conjugated molecules donor (D)- π -bridge-acceptor (A)- π -bridge-donor (D), Marcus theory, charge transfer rate, density functional theory, alkyl side chains, hopping, organic electronics*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 03.02.2023.