

УДК 544.2

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

О.А. Гуськова,^{1,2} D.V. Raychev,^{1,2} М.В. Макарова¹

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, *Institute Theory of Polymers*,
Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

²Technische Universität Dresden, *Dresden Center for Computational Materials Science (DCMS)*, 01062 Dresden, Germany

Описываются современные направления в области компьютерного моделирования материалов, применяемых в органической электронике. Сначала рассматриваются теоретические подходы квантово-химического описания свойств молекул, правила молекулярного дизайна, а также внутри- и межмолекулярные невалентные взаимодействия. Конформационные свойства цепей, их самосборка в растворе, свойства аморфных и кристаллических образцов анализируются с помощью подходов атомистического и огрубленного моделирования. Сделаны предсказания кристаллических упаковок сопряженных малых молекул и их ориентация на межфазных границах, а также описание процессов переноса заряда.

Ключевые слова: органическая электроника, олигомер, полимер, морфология, фуллерены, компьютерное моделирование.

Электроника, основанная на органических молекулах, называется органической или пластиковой. Органические материалы предоставляют широкие возможности для синтеза и химической модификации компонентов. Для их производства не требуются высокие температуры, т.е. производство не является энергозатратным. Кроме того, эти материалы легче неорганических аналогов и из них можно получить тонкие полупрозрачные пленки, «напечатать» или «напылить» на поверхность гибкого носителя.

В современной науке о материалах органическая электроника является одним из самых приоритетных направлений, спектр задач которой чрезвычайно широк: от создания экологичных материалов и солнечных элементов до миниатюрных медицинских сенсоров и мономолекулярных актуаторов. Из всего многообразия органических π -сопряженных молекул для каждой конкретной задачи необходимо выбрать те, которые в наибольшей степени будут отвечать заданному набору физико-химических и электронных свойств. С целью детального описания свойств вещества современная лаборатория материаловедения сочетает экспериментальные методики с теоретическими. Последние в свою очередь помогают *a priori* подобрать нужные строительные блоки

материала, предсказать и объяснить конечную морфологию активного слоя и его характеристики.

В настоящей статье кратко изложены современные направления исследований в области компьютерного моделирования материалов, применяемых в органической электронике.

Какие бы из устройств органической электроники мы не рассматривали – солнечные батареи, светоизлучающие устройства или полевые транзисторы – все они содержат тонкие пленки, образуемые слоями органических сопряженных материалов или смесей органических или неорганических соединений. Начиная с середины восьмидесятых годов прошлого века внимание ученых было приковано к формулировке требований к таким сопряженным молекулам [1–6]. Было установлено, что, например, сопряженные молекулы для солнечных элементов должны обладать узкой шириной запрещенной зоны (порядка 1.2–1.9 эВ), быть полярными, то есть обладать собственным дипольным моментом, характеризоваться определенными значениями потенциала ионизации и сродства к электрону, а также иметь планарную геометрию для более эффективной упаковки и межмолекулярного π - π -взаимодействия. Сначала молекулярный дизайн был чисто эмпирическим, но с развитием методов вычислительной химии, а также с увеличением производительности современных компьютеров стал популярен молекулярный дизайн посредством молекулярного моделирования [7].

Так, например, молекулярный дизайн строительных блоков, который начинался с квантово-химических расчетов структурных (длины связей, валентные и торсионные углы) и электронных (ширина запрещенной зоны, энергия и вид граничных орбиталей, потенциалы ионизации и сродство к электрону) свойств мономерных звеньев сопряженных полимеров [8], в настоящее время включает новые направления, такие, как учет влияния промежуточных фрагментов [9; 10], включенных в основную цепь сопряжения, боковых заместителей звеньев [11] и комбинации блоков разной геометрии и природы (донорно-акцепторные сополимеры [12]) на свойства полимеров.

Молекулярный дизайн, который долгое время рассматривался исключительно с точки зрения химической модификации самой молекулы, включает в себя «настройку» слабых взаимодействий. В этом направлении рассматривают как внутри-, так и межмолекулярные силы, например водородное связывание, Ван-дер-Ваальсовы силы, электростатические взаимодействия и др. Некоторые из таких взаимодействий способны стабилизировать определенную конформацию [13–15]. Эти взаимодействия были охарактеризованы количественно [13], и было показано, что большинство невалентных взаимодействий, таких, как нестандартные водородные связи, взаимодействия между $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$

[13] и $S \cdots N$ атомами, способны контролировать конформационные свойства олигомеров и усиливать планарность сопряженных цепей.

Еще одним интересным аспектом является контроль кривизны основной цепи полимера, которая остается при этом планарной (рис. 1)

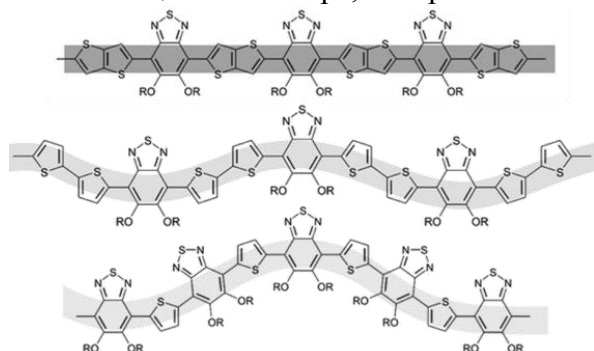


Рис. 1. Донорно-акцепторные блоксополимеры на основе бензотриазола (акцептор) и донорных тиофеновых звеньев [16]

Для подобных структур изменение числа тиофеновых звеньев и их характера ведет к изменению кривизны основной цепи полимера. Например, в работе [16] было показано, что сохранение планарности сопряженного остова (рис. 1) связано со стабилизирующим $S \cdots O$ кулоновским взаимодействием между атомом серы тиофенового кольца и атомом кислорода алкокси-группы. Экспериментально и теоретически было показано, что кривизна основной цепи полимера определяет свойства материала, поэтому геометрию цепи также можно отнести к аспектам молекулярного дизайна [17–20].

Пленки, состоящие из малых сопряженных молекул и олигомеров, можно получить методом вакуумного напыления. Полимерные же пленки наносят, как правило, из растворов методом центрифугирования (“spin coating” – метод). В связи с этим молекулярно-динамическое моделирование растворов сопряженных полимеров является значимой областью исследований [21]. Главной особенностью сопряженных полимеров является жесткость их цепей. Поэтому при моделировании структурообразования в растворе основное внимание уделяется конформационному или агрегационному [22; 23] поведению. Последний аспект важен также и для неполимерных компонентов, используемых в органической электронике, таких, как производные фуллеренов.

Например, метиловый эфир 6,6-фенил- C_{61} -бутановой кислоты (PCBM) является одним из наиболее изученных неполимерных акцепторов, используемых для производства солнечных элементов. Его чаще всего рассматривают в паре с олигомером-донором, например олиго-тиофеном (рис. 2), моделируя таким образом состояние с разделением зарядов на «нанометровой межфазной границе донор-акцептор» [24; 25], или как более реалистичную систему [26; 27], состоящую из двух фаз (рис. 3).

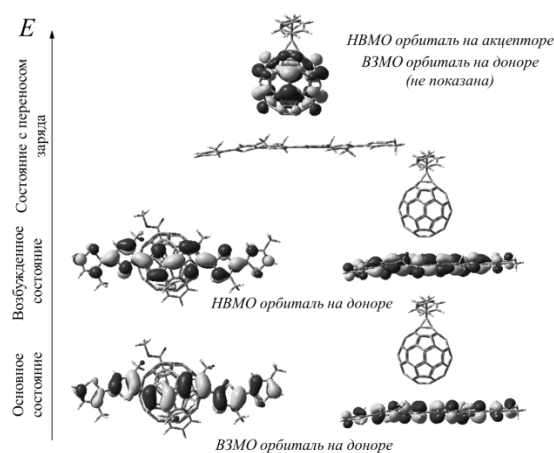


Рис. 2. Состояние с разделением зарядов на «нанометровой межфазной границе донор-акцептор» по результатам расчета нестационарной теории функционала плотности. Молекулярный комплекс моделируется цепочкой олиготиофена (донор) и РСВМ производным фуллерена (акцептор)

В компьютерных экспериментах рассматривались различные кристаллы и сокристаллы РСВМ с молекулами растворителя [28–31]. В недавних исследованиях было найдено [32], что не только наличие заместителей фуллеренового остова, но и их положение и, как следствие, упаковка молекул бисаддукта фуллерена в конечном счете определяют производительность солнечных элементов.

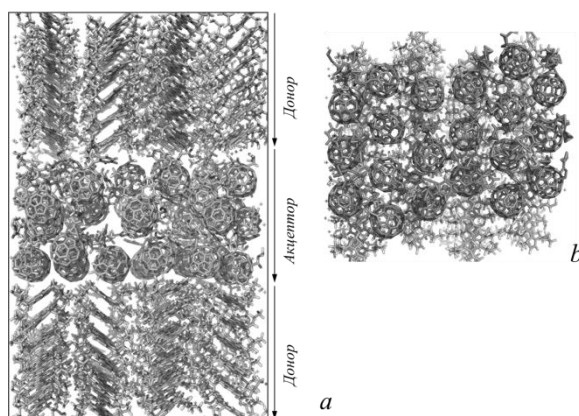
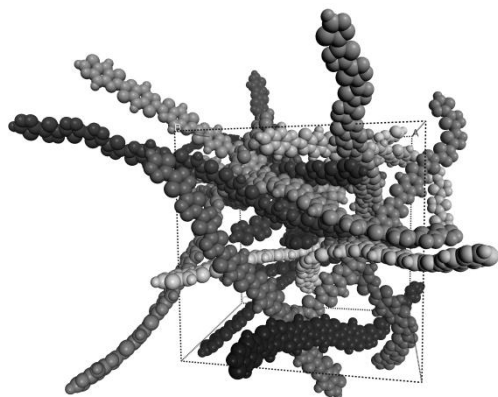


Рис. 3. Двухкомпонентная система и межфазная граница (a) «донор – акцептор», смоделированная в рамках атомистической молекулярной динамики. Донорная фаза представлена полимерными цепочками поли(3-гексил-тиофена), акцепторная фаза – производными фуллерена C_{60} ; (b) – акцепторная фаза вблизи донорной

Структурообразование, смешение фаз, учет влияния взаимной ориентации донора и акцептора, расчет транспортных свойств – это лишь небольшой перечень объектов моделирования, где компьютерный эксперимент способствует обнаружению и описанию процессов, происходящих на молекулярном уровне [33; 34].



Р и с . 4 . Пример аморфного полимера

Моделирование аморфных (рис. 4) и кристаллических образцов сопряженных полимеров представляет большой интерес, поскольку такие модельные системы, хотя и содержат несоизмеримо малое количество атомов по сравнению с экспериментом, все-таки более достоверно описывают реальные системы, чем рассмотрение пар взаимодействующих молекул (рис. 2). В разупорядоченных системах исследуют, например, влияние энергетического и структурного беспорядков на подвижность заряда [35, 36]. Моделированию кристаллических образцов адресуются вопросы, связанные с положением боковых алкильных заместителей [11], сдвигом сопряженных цепей относительно друг друга в кристаллите и их поведением при плавлении [37], формированием смешанного или сегрегированного стекинга для блок-сополимеров [38] и многие другие.

Самоорганизация сопряженных молекул вблизи неорганических поверхностей – также одно из важнейших направлений исследований в органической электронике [39; 40]. Здесь задача может быть гораздо сложнее, чем описание упаковки или изучение межмолекулярных взаимодействий. Обычно для таких систем требуется установить влияние поверхности на процессы адсорбции или проверить применимость моделей, заложенных в экспериментальные методы, например в эллипсометрии [41].

Относительно недавно возникло и в настоящее время активно развивается направление, связанное с предсказанием кристаллических упаковок сопряженных малых молекул [42–44]. С одной стороны, такое моделирование является важным дополнением экспериментальных исследований (например, рентгеноструктурного анализа [45]), а с другой стороны, имеет ценность само по себе как альтернатива эксперименту (например, для определения наиболее эффективного пути транспорта зарядов V_n) (рис. 5, [46]), поскольку транспорт в органических упорядоченных средах является анизотропным. Эта информация может помочь при получении тонких пленок, в которых бы молекулы были упорядочены таким образом, чтобы была реализована упаковка/мода стекинга,

характеризующаяся максимальным транспортом заряда. Примером такой техники является «two-dimensional organic ribbon mask» – метод [47].

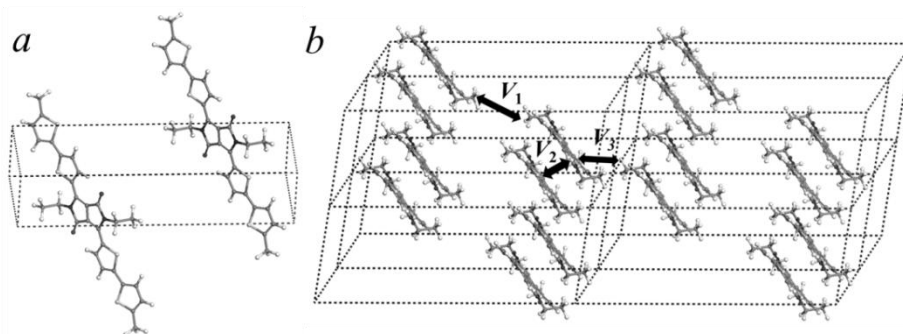


Рис. 5. Элементарная ячейка (a) и кристаллическая структура производного 1,4-дикето-пирроло-(3,4-с)-пиррола, полученная трансляцией элементарной ячейки (a) по трем координатным осям [46]. V_1 , V_2 и V_3 – возможные пути транспорта заряда

Компьютерные модели, рассматриваемые в статье до сих пор, можно охарактеризовать как модели с атомарным разрешением, поскольку в них выполнен явный учет химического строения вещества. Однако необходимо отметить, что в этом случае осуществляется моделирование лишь нанометрового масштаба. Исследование морфологии смесей сопряженных полимеров и фуллеренов, объемных гетеропереходов с доменами, соответствующими длине диффузии экситонов (~5-10 нм), межфазных границ при медленном испарении растворителя и т.д. проводится с помощью огрубленных моделей [48–54], в которых атомы молекул группируются и описываются меньшим числом «суператомов». Это позволяет моделировать системы на длинах шкал, сопоставимых с экспериментальными [55].

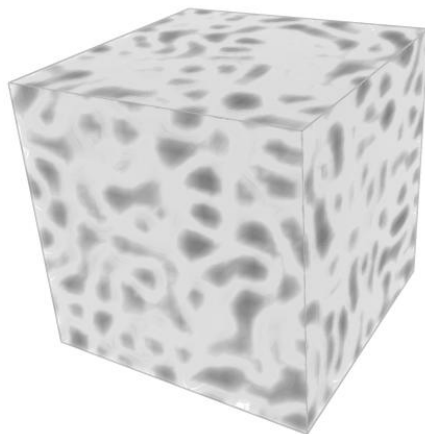


Рис. 6. Морфология смеси полимерных цепей в фиксированный момент времени (полимерная фаза показана светло-серым цветом) и фуллерено-подобных частиц (темно-серый цвет), полученных методом моделирования диссипативной динамикой частиц; соотношение компонентов смеси 2:1 по массе

Например, морфология, изображенная на рис. 6, напоминает обнаруженную в эксперименте [55], которую авторы назвали «rivers and streams»: система в этом случае состоит из агрегированных полимерных

остовов ("rivers"), которую пронизывают фуллереновые "цепи" ("streams").

В статье были рассмотрены некоторые направления современных исследований в области компьютерного моделирования материалов для органической электроники, начиная от дизайна химической природы изолированных молекул, варьирующего их внутри- и межмолекулярные взаимодействия, заканчивая более сложными вопросами, такими как моделирование аморфных и кристаллических образцов, предсказание кристаллических упаковок сопряженных малых молекул и их поведение на межфазных границах.

Работа выполнена при поддержке Европейского Социального Фонда (ESF) в рамках проекта *CoSiMa – Computer Simulations for Materials Design* Дрезденского центра вычислительного материаловедения (Технический университет Дрездена).

Список литературы

1. Friend R.H., Bott D.C., Bradley D.D.C., Chai C.K., Feast W.J., Foot P.J.S., Giles J.R.M., Horton M.E., Pereira C.M., Townsend P.D. // *Phil. Trans. Royal Soc. London A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1985. V. 314(1528). P. 37–49.
2. Brédas J.L., Heeger A.J., Wudl F. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85(8). P. 4673–4678.
3. Friend R.H., Bradley D.D.C., Townsend P.D. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987. V. 20(11). P. 1367–1384.
4. Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Horowitz G., Deloffre F., Servet B., Ries S., Alnot P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115(19). P. 8716–8721.
5. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18(6). P. 789–794.
6. Anthony J.E., Facchetti A., Heeney M., Marder S.R., Zhan X. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22(34). P. 3876–3892.
7. Khalatur P. // *Polym. Sci.: A Comprehensive Reference* 2012. V. 1. P. 417–460.
8. Brédas J.L., Silbey R., Boudreaux D.S., Chance, R.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 105(22). P. 6555–6559.
9. Kayi H. // *J. Mol. Model.* 2014. V. 20(6). P. 1–7.
10. Nielsen C.B., White A.J., McCulloch I. // *J. Org. Chem.* 2015. V. 80(10). P. 5045–5048.
11. Olivier Y., Niedzialek D., Lemaur V., Pisula W., Müllen K., Koldemir U., Reynolds J.R., Lazzaroni R., Cornil J., Beljonne D. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26(14). P. 2119–2136.
12. Pandey L., Risko C., Norton J.E., Brédas, J.L. // *Macromolecules* 2012. V. 45(16). P. 6405–6414.
13. Jackson N.E., Savoie B.M., Kohlstedt K.L., Olvera de la Cruz M., Schatz G.C., Chen L.X., Ratner M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135(28). P. 10475–10483.

14. Huang H., Chen Z., Ortiz R.P., Newman C., Usta H., Lou S., Youn J., Noh Y.Y., Baeg K.J., Chen L.X., Facchetti A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134(26). P. 10966–10973.
15. Xia B., Lu K., Yuan L., Zhang J., Zhu L., Zhu X., Deng D., Li H., Wei Z. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7(6). P. 1323–1329.
16. Gallaher J.K., Prasad S.K., Uddin M.A., Kim T., Kim J.Y., Woo H.Y., Hodgkiss J.M. // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8(9). P.2713–2724.
17. Rieger R., Beckmann D., Mavrinskiy A., Kastler M., Müllen K. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22(18). P. 5314–5318.
18. Deng Y., Chen Y., Zhang X., Tian H., Bao C., Yan D., Geng Y., Wang F. // *Macromolecules.* 2012. V. 45(21). P. 8621–8627.
19. Lei T., Cao Y. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24(10). P. 1762–1770.
20. Lee W., Kim G.H., Ko S.J., Yum S., Hwang S., Cho S., Shin Y.H., Kim J.Y., Woo H.Y. // *Macromolecules.* 2014. V. 47(5). P. 1604–1612.
21. Jackson N.E., Kohlstedt K.L., Savoie B.M., Olvera de la Cruz M., Schatz G.C., Chen L.X., Ratner M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137(19). P. 6254–6262.
22. Varanasi S.R., Guskova O.A., John A., Sommer J.-U. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142(22). P. 224308(1–15).
23. Guskova O.A., Varanasi S.R., Sommer J.-U. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141(14). P. 144303(1–11).
24. Liu T., Troisi A. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115(5). P. 2406–2415.
25. Grancini G., Polli D., Fazzi D., Cabanillas-Gonzalez J., Cerullo G., Lanzani G. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2(9). P. 1099–1105.
26. Liu T., Cheung D.L., Troisi A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13(48). P. 21461-21470.
27. D'Avino G., Mothy S., Muccioli L., Zannoni C., Wang L., Cornil J., Beljonne D., Castet F. // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117(25). P. 12981–12990.
28. Nápoles-Duarte J.M., Reyes-Reyes M., Ricardo-Chavez J.L., Garibay-Alonso R., López-Sandoval R. // *Phys. Rev. B* 2008. V. 78(3). P. 035425(1–7).
29. Cheung D.L., Troisi A. // *J. Phys. Chem. C* 2010. V. 114(48). P. 20479–20488.
30. Frigerio F., Casalegno M., Carbonera C., Nicolini T., Valdo Meile S., Raos G. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22(12). P. 5434-5443.
31. Романова Ю.Р., Гуськова О.А. // *Вестник ТвГУ Сер. Химия* 2012. Вып.14. С. 106–119.
32. Wu W.-P., Deng L.-L., Li X., Zhao Y. // *Science Bulletin* 2016. V. 61(2). P. 139–147.
33. Rand B.P., Cheyens D., Vasseur K., Giebink N.C., Mothy S., Yi Y., Coropceanu V., Beljonne D., Cornil J., Brédas J.-L., Genoe J. // *Adv. Func. Mater.* 2012. V. 22(14). P. 2987–2995.
34. Fu Y.-T., Risko C., Brédas J.-L. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25(6). P. 878–882.
35. Friederich P., Symalla F., Meded V., Neumann T., Wenzel W. // *J. Chem. Theory Comput.* 2014. V. 10(9). P. 3720–3725.
36. Evans D.R., Kwak H.S., Giesen D.J., Goldberg A., Halls M.D., Oh-e M. // *Organic Electronics* 2016. V. 29. P. 50–56.
37. Alexiadis O., Mavrantzas V.G. // *Macromolecules* 2013. V. 46(6). P. 2450–2467.

38. Brinkmann M., Gonthier E., Bogen S., Tremel K., Ludwigs S., Hufnagel M., Sommer M. // *ACS Nano* 2012. V. 6(11). P. 10319–10326.
39. Guskova O.A., Schünemann C., Eichhorn K.-J., Walzer K., Levichkova M., Grundmann S., Sommer J.-U. // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117(33). P. 17285–17293.
40. 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.
41. Hinrichs K., Eichhorn K.-J. *Ellipsometry of functional organic surfaces and films*. Springer. Heidelberg, 2014. 363 p.
42. Atahan-Evrenk S., Aspuru-Guzik A. // *Topics in Current Chemistry* 2014. V. 345. P. 95–138.
43. Jin R., Wang K. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16(9). P. 20326–20343.
44. Zhang S.F., Chen X.K., Fan J.X., Ren A.M. // *Organic Electronics* 2015. V. 24. P. 12–25.
45. Dhar J., Venkatramaiah N., Anitha A., Patil S. // *J. Mater. Chem. C* 2014. V. 2(17). P. 3457–3466.
46. Makarova M.V., Guskova O.A., Semenov S.G. Transport properties of diketopyrrolopyrrole-thiophene polymer: A computational study [abstract]. In: *Book of Abstracts of the 20th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology; 2015 September 14-20; Varna, Bulgaria; 2015*. P. 88.
47. Jiang L., Gao J., Wang E., Li H., Wang Z., Hu W., Jiang L. // *Adv. Mater.* 2008. V. 20(14). P. 2735–2740.
48. Huang D.M., Moulé A.J., Faller R. // *Fluid Phase Equilibria* 2011. V. 302(1–2). P. 21–25.
49. Schwartz K.N., Kee T.W., Huang D.M. // *Nanoscale* 2013. V. 5(5). P. 2017–2027.
50. Gemünden P., Poelking C., Kremer K., Andrienko D., Daoulas K.C. // *Macromolecules* 2013. V. 46(14). P. 5762–5774.
51. Lee C.-K., Pao C.-W. // *J. Phys. Chem. C* 2012. V. 116(23). P. 12455–12461.
52. Lee C.-K., Pao C.-W. // *J. Phys. Chem. C* 2014. V. 118(21). P. 11224–11233.
53. Huang D.M., Faller R., Do K., Moulé A.J. // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. V. 6(2). P. 526–537.
54. Winands T., Böckmann M., Schemme T., Ly P.-M.T., de Jong D.H., Wang Z., Denz C., Heuer A., Doltsinis N.L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. doi: 10.1039/C5CP06704A
55. Yin W., Dadmun M. // *ACS Nano* 2011. V. 5(6). P. 4756–4768.

MODERN TRENDS IN COMPUTER SIMULATIONS OF MATERIALS FOR ORGANIC ELECTRONICS

O.A. Guskova,^{1,2} D.V. Raychev,^{1,2} M.V. Makarova¹

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, *Institute Theory of Polymers*,
Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

²Technische Universität Dresden, *Dresden Center for Computational Materials
Science (DCMS)*, 01062 Dresden, Germany

In this paper, the modern trends and developments in computer modelling of materials for organic electronics are described. At first, the theoretical models of quantum chemistry, molecular design rules, and intra- and intermolecular through-space interactions are considered. Conformational properties of the chains, their self-assembly in diluted solution, and the properties of amorphous and crystalline samples are analyzed using both full-atomistic and coarse-grained methods. Finally, the crystal packing prediction of the conjugated small molecules, their mutual orientation at the interfaces, as well as the charge transfer processes are described.

Keywords: *organic electronics, oligomer, polymer, morphology, fullerenes, computer simulation.*

Об авторах:

ГУСЬКОВА Ольга Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института полимерных исследований общества Лейбница, ассоциированный член Дрезденского центра вычислительного материаловедения Технического университета Дрездена, e-mail: guskova@ipfdd.de

RAYCHEV Deyan Valentinov – магистр химии (Софийский университет, Болгария, 2014), аспирант 1-го года обучения Института полимерных исследований общества Лейбница и Дрезденского центра вычислительного материаловедения Технического университета Дрездена, e-mail: raychev@ipfdd.de

МАКАРОВА Мария Валентиновна – кандидат химических наук, научный стипендиат Института полимерных исследований общества Лейбница, e-mail: mcmury@yandex.ru