

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

**Коскин Игорь Павлович**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ КАК  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Казанцев Максим Сергеевич

Новосибирск, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Тioфен- и фуран-содержащие олигомеры как перспективные полупроводниковые материалы для органической электроники.....	12
1.1.1. $\alpha,\alpha'$ -олиготioфены.....	12
1.1.2. $\alpha,\alpha'$ -олигофураны.....	19
1.1.3. Тioфен-фениленовые со-олигомеры.....	25
1.2. Квантово-химические методы изучения нековалентных взаимодействий .....	30
1.2.1. Теория атомов в молекулах Бейдера .....	31
1.2.2. Усеченный градиент плотности.....	37
1.2.3 Поверхности Хиршфельда .....	42
1.3. Изучение подвижности зарядов в монокристаллах органических соединений.....	48
1.3.1. Прыжковый механизм и теория Маркуса-Хаша .....	48
1.3.2. Движущая сила ( $\Delta G$ ).....	49
1.3.3. Энергия реорганизации ( $\lambda$ ).....	50
2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ.....	52
2.1. Детали расчетов в главе 3.....	52
2.2. Детали расчетов в главе 4.....	55
2.3. Детали расчетов в главе 5.....	57
3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВ .....	59
3.1. Основные состояния .....	59
3.2. Возбужденные состояния .....	69
3.3. Энергия реорганизации для транспорта зарядов и электронов .....	76
4. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ .....	77
4.1. Расчеты для изолированных молекул .....	77
4.2. Расчеты для кластеров молекул.....	82

5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИНДЕКС ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТЕПЕНИ АННЕЛИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ.....	87
5.1. Влияние аннелирования на свойства фуран- и тиафен-фениленовых со-олигомеров.....	88
5.2. Определение F-индекса .....	94
5.3. Вычисление F-индекса.....	96
5.4. Корреляции свойств с F-индексом .....	98
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105
БЛАГОДАРНОСТИ .....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	122

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- OLED – органический светоизлучающий диод (Organic Light-Emitting Diode)
- OFET – органический полевой транзистор (Organic Field-Effect Transistor)
- OLET – органический светоизлучающий транзистор (Organic Light-Emitting Transistor)
- КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции (PhotoLuminescence Quantum Yield)
- DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory)
- FP5 – 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол
- BPTB – 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол
- CASPT2 – многоуровневая теория возмущений второго порядка.
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь.
- 4T – 2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 5T – 2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''-пентатиофен
- 6T – 2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен
- 8T – 2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен
- DH-4T – 5,5'''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- DH-5T – 5,5''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''-пентатиофен
- DH-6T – 5,5'''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен
- DH-8T – 5,5''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен
- DD-nT – дидецилзамещенные олиготиофены
- TMS-4T – 5-триметилсилил-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 2TMS-4T – 5,5'''-бис(триметилсилил)-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- DDQT – 5,5'''-дидецид-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 2T – 2,2'-битиофен

3T – 2,2':5',2''-тритиофен

6F – 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''''-сексифуран

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

BLA – величина альтернирования связей (Bond Length Alternation)

3F – 2,2':5',2''-трифуран

9F – 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''''-нонафуран

4F – 2,2':5',2'':5'',2'''-тетрафуран

5F – 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентитиофен

8F – 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''''-октафуран

$\lambda_h$  – энергия реорганизации для транспорта дырок

T1P – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензол

T2P – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензол

P2T – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофен

P3T – 5,5''-дифенил-2,2':5',2''-тритиофен

P4T – 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен

BP3T – 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2''-тритиофен

BP1T – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен

BP2T – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиофен

P5T – 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентатиофен

ВДВ – ван-дер Ваальсов(ы) радиус/взаимодействия

QTAIM – квантовая теория атомов в молекулах Бейдера (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – первое, второе и третье собственные значения гессиана электронной плотности

RDG – усеченный градиент плотности (Reduced Density Gradient)

GGA – обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation)

$\mu$  – подвижность зарядов

$\lambda_e$  – энергия реорганизации для транспорта электронов

TD-DFT – динамическая теория функционала плотности (Time-Dependent Density Functional Theory)

TDA – приближение Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff approximation)

CHELPG – заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method)

WBO – порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order)

РСА – рентгеноструктурный анализ

$E_{SPE}(0)$  – электронная энергия нейтральной формы

$E_{SPE}(+)$  – электронная энергия однозарядной катионной формы

$E_{SPE}(-)$  – электронная энергия однозарядной катионной формы

$\lambda_{exc}$  – энергия реорганизации для транспорта экситонов

IP – потенциал ионизации

EA – сродство к электрону

$E_{HOMO}$  – энергия ВЗМО

$E_{LUMO}$  – энергия НСМО

$E_g$  – энергетический зазор между граничными орбиталями

$E_{Abs}$  – энергия поглощения

$E_{Em}$  – ‘энергия излучения

$\alpha(0;0)$  – первая статическая поляризуемость

$V_{exc}$  – энергия экситонного взаимодействия

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность

Электронные устройства на основе органических материалов привлекают все больший интерес в рамках как фундаментальных, так и прикладных научных исследований благодаря целому ряду преимуществ: низкой себестоимости производства, легкости и гибкости используемых материалов, возможности использования печатных технологий нанесения. Линейные, сопряженные малые молекулы занимают обширную нишу в органической электронике и применяются в органических светоизлучающих диодах[1, 2] (OLED), органических полевых (OFET)[3] и светоизлучающих транзисторах (OLET),[4] а также в органических лазерах.[5] Столь большое разнообразие потенциальных применений достигается благодаря удачному сочетанию двух зачастую трудносовместимых свойств: высокой эффективности люминесценции и полупроводникового транспорта зарядов. К примерам подобных линейных, сопряженных малых молекул можно отнести:  $\alpha, \alpha'$ -олиготиофены,[6, 7]  $\alpha, \alpha'$ -олигофураны,[8] дистирилбензолы,[9] тιοфен-[4] и фуран-фениленовые[10] со-олигомеры.

Разнообразие линейных, сопряженных малых молекул представляет широкое пространство для различных физико-химических и структурных модификаций, таких как: вариация длины цепи сопряжения, взаимного расположения и вида гетероциклов, введение заместителей, использование полиморфных модификаций, применение различных методов кристаллизации и молекулярного допирования (получение кристаллов типа «гость-хозяин»). Все это позволяет тонко настраивать свойства и получать материалы с наиболее оптимальными параметрами для применения в органической электронике.

Однако, поиск новых материалов для органической электроники методом «проб и ошибок» является неэффективным подходом ввиду сопутствующих синтетических сложностей. По причине этого, исследование взаимосвязи между структурой и свойствами сопряженных малых молекул является актуальной задачей. Полученные в рамках таких исследований данные позволяют выработать новые принципы молекулярного дизайна – набор принципов и правил, на основе которых возможно выделять наиболее перспективные пути получения новых материалов. Предпочтительным способом исследования взаимосвязи между структурой и свойствами являются квантово-химические вычисления при помощи теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Такой подход особенно привлекателен благодаря меньшей трудоемкости по сравнению с экспериментальным изучением материалов, а использование DFT позволяет добиться оптимального соотношения между качеством и «стоимостью» расчетов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют рассчитать и визуализировать

микроскопические свойства исследуемых соединений, исследование которых недоступно при помощи иных методов.

В 2016 году сотрудниками НИОХ СО РАН был впервые получен фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**).[10] В отличие от его непосредственных аналогов – подробно исследованных ранее тиюфен-фениленов (в частности 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола – **BPTB**), **FP5** обладает значительно большей растворимостью и квантовым выходом фотолюминесценции в твердой фазе, сохраняя при этом хорошие полупроводниковые свойства. Кроме того, **FP5** обладает широким спектром возможностей для структурных модификаций, направленных как на изменение длины цепи сопряжения, конденсацию сопряженных циклов, так и на введение новых функциональных заместителей. Однако, в силу новизны данного класса соединений, квантово-химическое исследование свойств фуран-фениленовых со-олигомеров ранее не проводилось. Таким образом, настоящая диссертация направлена на теоретическое моделирование структурных, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиюфен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и различными функциональными заместителями, а также последующее сравнение их свойств с тиюфен-фениленовыми со-олигомерами.

### Степень разработки темы исследования

Полевые транзисторы на основе линейных, сопряженных малых молекул были впервые предложены в 1986 году с использованием политиофеновых пленок в качестве активного материала.[11] С тех пор подобные соединения широко исследовались в качестве полупроводников. Одним из наиболее перспективных новых классов органических соединений являются тиюфен-фениленовые со-олигомеры.[12] Их ключевой особенностью является сочетание полупроводниковых и люминесцентных свойств. Однако, низкая растворимость тиюфен-фениленов ограничивает их возможные применения и удобство работы с ними. В НИОХ СО РАН было показано,[10] что замена тиюфена на фуран в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола приводит к увеличению растворимости, квантового выхода фотолюминесценции и не приводит к заметному снижению химической стабильности, свойственной для фуран-содержащих соединений. Ввиду отсутствия исследовательских работ по вычислительному анализу физико-химических свойств фуран-фениленов, а также благодаря их и уникальным характеристикам и, как следствие, высокой перспективности, они были выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе, а тиюфен-фенилены – в качестве объектов сравнения.

**Цель работы** – исследование структурных, оптических и полупроводниковых характеристик фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров для разработки новых принципов молекулярного



дизайна перспективных материалов для органической оптоэлектроники. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Изучить молекулярную геометрию и торсионные барьеры исследуемых соединений. Установить факторы, влияющие на торсионную жесткость.
- Провести моделирование структурных, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров.
- Установить влияние аннелирования на физико-химические свойства фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров.
- Выявить корреляции структурных, оптических и полупроводниковых свойств исследуемых соединений со структурой.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые проведено детальное квантово-химическое исследование свойств 23-х фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и заместителями.
2. Впервые проведено моделирование нековалентных взаимодействий при помощи усеченного градиента плотности в возбужденном  $S_{1r}$  состоянии.
3. Установлено, что бóльшая торсионная жесткость фуран-фениленовых со-олигомеров связана с большей степенью сопряжения через фурановый фрагмент за счет его меньшей ароматичности.
4. Впервые предложен количественный, топологический индекс, описывающий степень аннелирования линейных, сопряженных, малых молекул на примере фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров. Показаны корреляции «индекс аннелирования – свойства».
5. Показано, что при избирательном введении атомов фтора в фуран-фениленовые со-олигомеры возможно оптимизировать оптоэлектронные и структурные характеристики.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Проведенное теоретическое исследование фуран-фениленовых со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Показанные зависимости между структурой и свойствами исследованных линейных, сопряженных малых молекул могут быть использованы в дальнейшем для выработки новых принципов направленного,

молекулярного дизайна перспективных полупроводниковых материалов для органической электроники. Предложенный количественный, топологический индекс аннелирования может существенно помочь в детальном исследовании данного направления химической модификации гетероарил-содержащих малых молекул.

### **Методология и методы исследования**

В настоящей диссертации в качестве основного метода исследований применялись вычислительные, квантово-химические подходы, а именно теория функционала плотности с применением различных функционалов и базисных наборов. Для анализа возбужденных состояний применялась динамическая теория функционала плотности, в некоторых случаях с использованием приближения Тамма-Данкова. Последующий анализ нековалентных взаимодействий проводился при помощи теории атомов в молекулах Бейдера, усеченного градиента плотности и поверхностей Хиршфельда. Степень сопряжения анализировалась при помощи индексов порядка связи по Вибергу.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты по сравнительному исследованию геометрии и торсионной жесткости 4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, а так же факторов, влияющих на них.
2. Результаты сравнительного исследования оптических свойств растворов 4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола.
3. Результаты по разработке количественного, топологического индекса для описания степени аннелирования фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.
4. Результаты исследования влияния фторных заместителей в 4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензоле на структурные, оптические и полупроводниковые свойства.

### **Личный вклад автора**

Автор настоящей диссертации принимал непосредственное участие в постановке целей и задач научной работы, в подборе теоретических методов исследования, в обсуждении результатов и в подготовке научных публикаций по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы Мостовичем Е.А., Францевой Е.С. (глава 3), Киселевой Ю.О. (глава 5). Оптические и полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С. (глава 3), Куимовым А.Д. (глава 4). Данные рентгеноструктурного анализа были получены Сониной А.А. Все

представленные данные квантово-химического моделирования получены автором настоящей диссертации.

### **Апробация результатов**

Результаты настоящей диссертации представлялись на следующих международных конференциях: ICOE-2017 (International Conference on Organic Electronics, Санкт-Петербург), IFSOE-2018 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва), IFSOE-2019 (Москва), Tools for Chemical Bonding 2019 (Бремен, Германия), ORGEL-2019 (International Workshop on Organic Electronics, Новосибирск), IFSOE-21 (Москва, онлайн-конференция).

### **Публикации**

Результаты, представленные в настоящей диссертации, были опубликованы в 3-х статьях[13-15] в рецензируемых престижных международных изданиях первого квартиля, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность результатов исследований, представленных в настоящей диссертации, обусловлена тщательным подходом к исследованиям с использованием современных вычислительных моделей и методов и согласованностью с экспериментальными данными; новизна, значимость и признание научным сообществом результатов подтверждается наличием публикаций в престижных международных, рецензируемых журналах и докладов на международных конференциях.

### **Объем и структура работы**

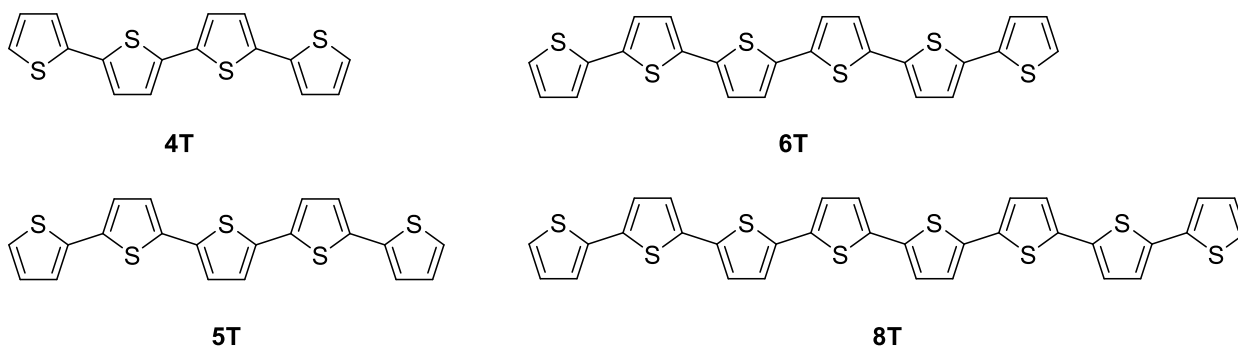
Диссертация состоит из введения, литературного обзора (3 главы), вычислительных деталей, обсуждения результатов (3 главы), выводов, списка цитируемой литературы (159 наименований) и приложения. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста и содержит 59 рисунков, 17 таблиц и 2 приложения.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Тиофен- и фуран-содержащие олигомеры как перспективные полупроводниковые материалы для органической электроники

#### 1.1.1. $\alpha,\alpha'$ -олиготииофены

Полимерные пленки на основе производных тиофена были одними из первых соединений, что нашли применение в OFET в качестве проводящих материалов.[16] Однако политиофены сложны в работе по причине их крайне низкой растворимости в органических растворителях, а их свойства зачастую сильно варьируются в зависимости от метода получения ввиду супрамолекулярных эффектов. Альтернативой политиофенам являются  $\alpha,\alpha'$ -олиготииофены (здесь и далее – олиготииофены). Их ключевыми преимуществами являются низкая себестоимость производства, гибкость и хорошие полупроводниковые свойства, а также более простая функционализация по сравнению с олигофениленами.[17-19] Помимо этого, олиготииофены, в отличие от своих полимерных аналогов, могут быть получены с высокой степенью чистоты и с однозначно определенными структурой и свойствами, что также облегчает их дальнейшую модификацию различными функциональными заместителями. Таким образом, олиготииофены представляют собой широкую платформу с возможностью варьирования морфологии и электронных свойств.

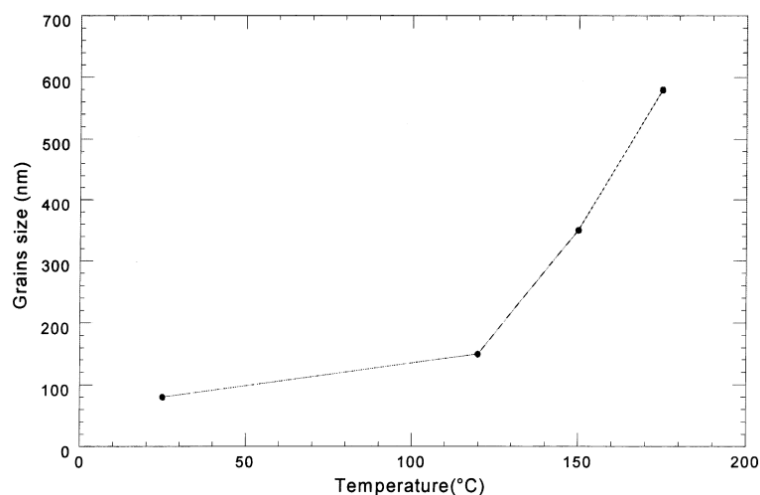


**Рис. 1.** Строение и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олиготииофенов.

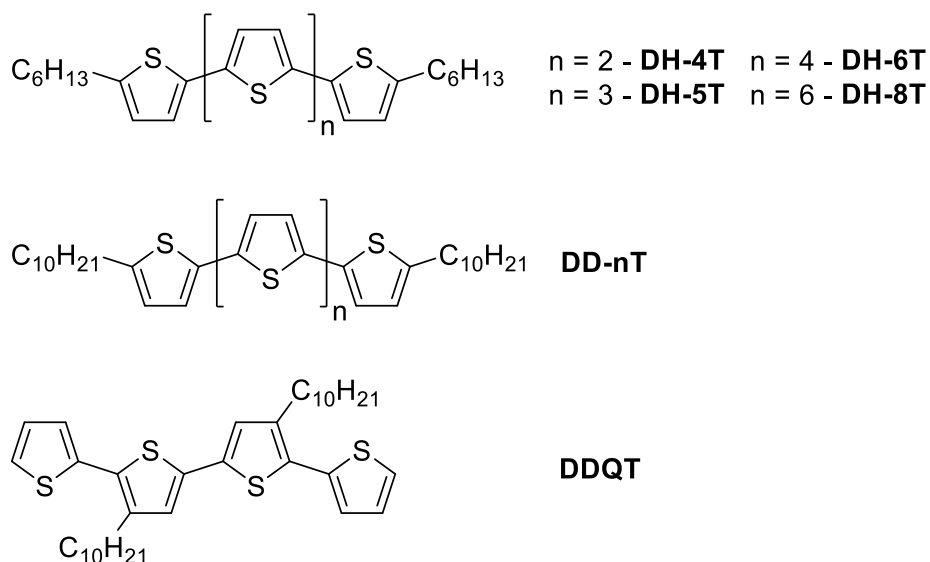
Поликристаллические пленки линейных, незамещенных олиготииофенов (Рис. 1) были среди первых органических материалов, что нашли применение в тонкопленочных полевых транзисторах.[7] В частности, проводились исследования олигомеров с четырьмя (2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен, **4T**[20] – здесь и далее впереди стоящая цифра обозначает количество сопряженных тиофеновых гетероциклов), пятью (2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентатиофен, **5T**),[20] шестью (2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-секситиофен, **6T**)[21] и восемью

Figure 1 consists of two parts, (a) and (b). Part (a) shows two schematic representations of the molecular structure of the photoconductive polymer. The left structure is labeled 'dark' and the right structure is labeled 'light'. Both structures are shown within a rectangular box with axes labeled 'a', 'b', and 'c'. The 'dark' structure shows a polymer chain with a central benzene ring and two side chains, one of which is a long alkyl chain. The 'light' structure shows a similar polymer chain, but with a different conformation. Part (b) shows two molecular structures of the photoconductive polymer. The left structure is labeled 'dark' and the right structure is labeled 'light'. Both structures are shown within a rectangular box with axes labeled 'a', 'b', and 'c'. The 'dark' structure shows a polymer chain with a central benzene ring and two side chains, one of which is a long alkyl chain. The 'light' structure shows a similar polymer chain, but with a different conformation. The 'dark' structure is shown with a height of 2.0 nm and the 'light' structure is shown with a height of 1.6 nm.

Подвижность зарядов в монокристаллах и поликристаллических пленках олиготиофенов растет по мере увеличения количества тиофеновых гетероциклов и длины цепи сопряжения соответственно. Так, для олиготиофенов **4T**[27] и **5T**[28] были показаны подвижности в 0.006 и 0.08 см<sup>2</sup>/Вс. Низкая подвижность в случае **4T** преимущественно связана с затрудненной инжекцией зарядов: этот факт подтверждается тем, что добавление прослойки электрон-проводящего материала в архитектуру транзистора удваивает измеряемую подвижность за счет более легкой инжекции.[20] Олигомер с шестью тиофеновыми гетероциклами **6T** обладает подвижностью зарядов в 0.03 см<sup>2</sup>/Вс[21] и 0.075 см<sup>2</sup>/Вс[6] для поликристаллических и монокристаллических пленок соответственно. Наивысшая подвижность в 0.33 см<sup>2</sup>/Вс для **8T**[22] была измерена для пленки, которую разогревали вплоть до 120° при осаждении, что связано с образованием удлиненных кристаллических доменов большего размера (Рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость размера кристаллических доменов в поликристаллической пленке **8T** от температуры прогрева при осаждении.[22]

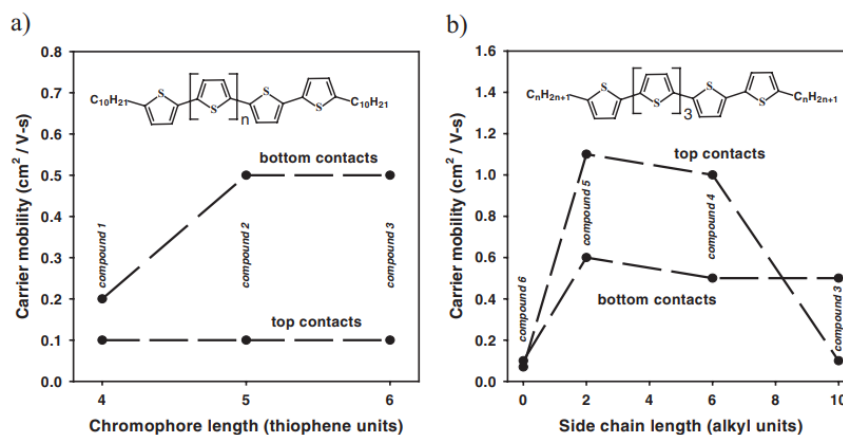


**Рис. 4.** Структура и обозначения некоторых алкил-замещенных, линейных производных олиготиофенов.

Введение заместителей в концевые  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения олиготиофенов является одним из возможных путей для их химической модификации с целью увеличить растворимость и упорядоченность структуры монокристаллов и пленок.[29] Введение заместителей в концевые  $\alpha$ -положения обычно не приводит к изменению планарности и не вызывает значительного увеличения растворимости за исключением производных с разветвленными алкильными заместителями. Введение алкильных заместителей придает материалам свойства схожие с жидкими кристаллами, что значительно увеличивает упорядоченность и улучшает проводимость зарядов в полученных впоследствии тонких пленках.[29, 30] Введение заместителей в  $\beta$ -

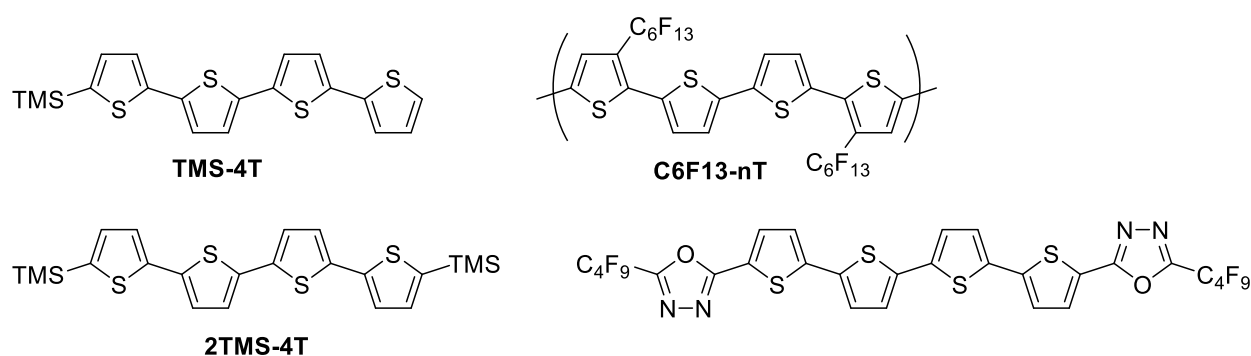
положение может серьезно увеличить растворимость, однако это так же приводит к потере планарности молекулярной конформации и в большинстве случаев значительно снижает подвижность зарядов.

Диметил-[31, 32] и дигексилзамещенные олиготиофены (Рис. 4), содержащие четыре (5,5'''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен, **DH-4T**),[33] пять (5,5''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентатиофен, **DH-5T**),[34] шесть (5,5'''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен, **DH-6T**)[35] и восемь (5,5''''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен, **DH-8T**)[23] тиофеновых фрагментов были синтезированы и охарактеризованы. Введение алкильных заместителей привело к увеличению подвижности зарядов по сравнению с незамещенными аналогами как в случае поликристаллических, так и монокристаллических пленок (вплоть до  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Данный эффект достигается за счет того, что дополнительные нековалентные взаимодействия между алкильными фрагментами приводят к упорядочиванию кристаллической структуры олигомеров. Согласно данным рентгеновской дифракции, алкил-замещенные олиготиофены обладают регулярной слоистой структурой, где  $\pi$ -системы молекул параллельны друг относительно друга и перпендикулярны по отношению к грани кристалла или пленки. Особенно ярко выражен данный эффект для производных с протяженными алкильными заместителями. Так, в случае дидецилзамещенных олиготиофенов (**DD-nT**) величина подвижности зарядов может достигать  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . [36]



**Рис. 5.** (а) Зависимость подвижности зарядов в полевых транзисторах дидецилзамещенного олиготиофенов от длины цепи сопряжения и конфигурации контактов; (б) зависимость подвижности зарядов в полевых транзисторах алкилзамещенных олиготиофенов от длины заместителя и конфигурации контактов.[37]

Впрочем, подвижность зарядов в пленках и монокристаллах олиготиофенов зависит не только от их химических свойств и структуры. Так, проф. Халик и соавторы[37] показали чувствительность алкил-замещенных олиготиофенов к конфигурации используемого в измерениях транзистора (Рис. 5). Было продемонстрировано, что подвижность зарядов в случае полевого транзистора с нижними электродами не зависит ни от длины цепи сопряжения различных олиготиофенов (от четырех до шести тиофеновых гетероциклов), ни от длины алкильных заместителей (от двух до десяти атомов углерода). Однако, в случае полевых транзисторов с верхними электродами, было продемонстрировано, что олиготиофены с короткими алкильными заместителями (меньше шести атомов углерода) обладают на порядок большими подвижностями зарядов. Авторы исследования связали данный эффект с естественным энергетическим барьером для инжекции заряда, возникающего в случае транзисторов с верхним контактом, когда в структуре олигомера присутствуют длинные, изолирующие алкильные цепочки.

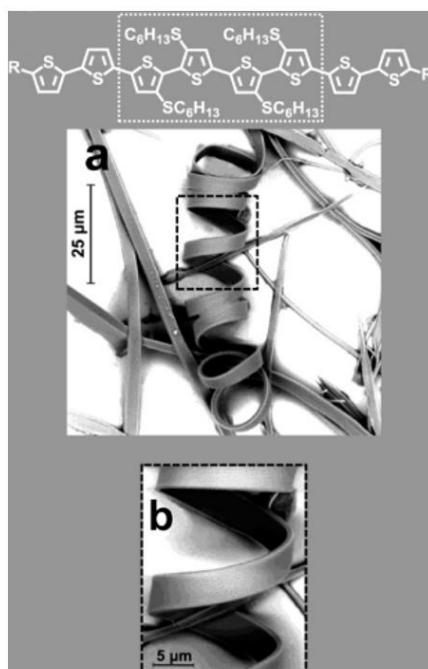


**Рис. 6.** Структура некоторых перфторированных олиготиофенов и олиготиофенов с триметилсилильными заместителями.

Помимо полевых транзисторов на основе тонких поликристаллических пленок, за последние годы олиготиофены также активно исследовались в качестве активных материалов для полевых транзисторов на основе монокристаллов. Так, проф. Бао и соавторы[38] изучили монокристаллы двух производных **4T** с триметилсилильными группами (5-триметилсилил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен **TMS-4T** и 5,5'''-бис(триметилсилил)-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен **2TMS-4T**, Рис. 6) и показали, что концевые заместители приводят к уменьшению межмолекулярного перекрытия электронных орбиталей, что в свою очередь приводит к снижению подвижности зарядов. Проф. Бризено и соавторы[39] изучили влияние длины цепи сопряжения на кристаллическую структуру и полупроводниковые свойства олиготиофенов на примере олигомеров 5,5'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена **DDQT**. Было показано, что степень упорядоченности монокристаллов, равно как и подвижность зарядов, серьезно



снижаются по мере увеличения длины цепи сопряжения. Это позволяет сделать вывод о том, что длина цепи сопряжения и молекулярная масса не являются решающим фактором в дизайне материалов с улучшенными полупроводниковыми свойствами.

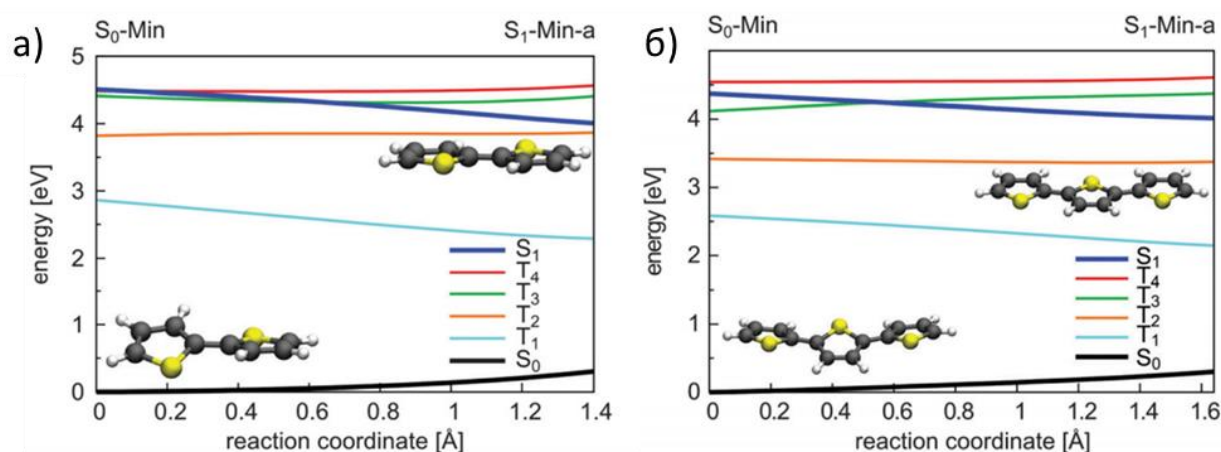


**Рис. 7.** Микрофотографии волокон олиготиофенов с тиоэфирными группами, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии.[40]

Введение тиоэфирных боковых групп в структуру олиготиофенов позволило достичь эффекта контролируемой самосборки (controlled self-assembly, Рис. 7).[40] Подобный подход позволяет выращивать упорядоченные волокна полупроводящего материала непосредственно на электродах полевого транзистора. Одни из наиболее высоких подвижностей зарядов среди олиготиофенов удалось получить для ассиметрично замещенного **5T** с длинными алкоксиалкильными боковыми заместителями.[41] Такие заместители не только увеличивают растворимость соединения, но и приводят к более упорядоченной кристаллической структуре со слоистой упаковкой, где преобладают наиболее оптимальные для транспорта зарядов  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. В результате подвижность, измеренная для монокристаллов такого производного, достигает  $6.2 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

Ввиду своей высокой электроотрицательности, атомы фтора часто вводятся в структуру органических, сопряженных молекул с целью получения полупроводников n-типа.[42] Различные олиготиофены с перфторированными гексильными заместителями в  $\beta$ -положении обладают амбиполярной (как дырочной, так и электронной), хотя и низкой подвижностью зарядов ( $\sim 0.5 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ ).[43] Впрочем, введение электрон-акцепторных заместителей далеко

не всегда приводит к преобладанию подвижности n-типа. Так, введение концевых тетраперфторбутан оксадиазольных групп в структуру **4T** позволяет получить материал с преимущественной дырочной подвижностью ( $\sim 0.18 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ).[44] Вероятнее всего, данное явление связано с тем, что положение граничных орбиталей (высшая занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО: -5.99 эВ; низшая свободная молекулярная орбиталь, НСМО: -3.56 эВ) и материал электродов в большей мере способствует инжекции и транспорту дырок нежели чем электронов.



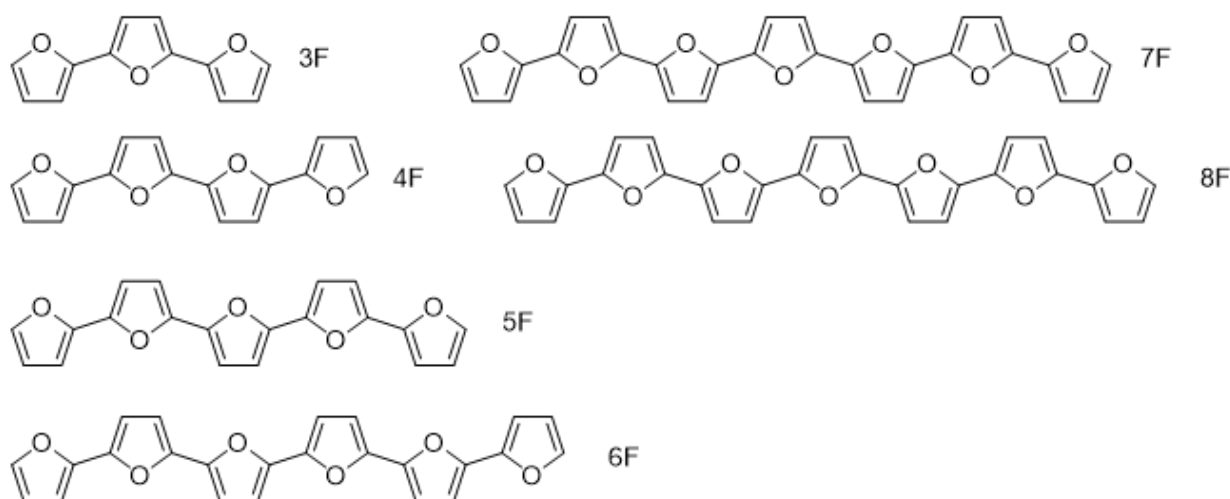
**Рис. 8.** Положения возбужденных состояний при переходе от искаженной геометрии к планарной для (а) 2,2'-битиюфена, (б) 2,2':5',2''-тритиюфена.[45]

Подавляющее большинство замещенных и незамещенных олиготиофенов обладают низкими квантовыми выходами фотолюминесценции (КВ ФЛ). Согласно данным квантово-химических расчетов,[45] одним из источников (помимо спин-орбитального взаимодействия) безызлучательного тушения фотолюминесценции в олиготиофенах является коническое пересечение синглетных и триплетных состояний. Подобное вырождение происходит при вращении вокруг С-С связей между гетероароматическими циклами. Изучение механизмов тушения люминесценции олиготиофенов на примере 2,2'-битиюфена и 2,2':5',2''-тритиюфена (Рис. 8) методом многоуровневой теории возмущений второго порядка (CASPT2) показало, что в результате перехода от геометрии с искаженной конформацией к геометрии с планарной конформацией происходит коническое пересечение  $S_1$  возбужденного состояния с триплетными возбужденными состояниями  $T_2$ ,  $T_3$  и  $T_4$  в случае 2,2'-битиюфена **2T** и 2,2':5',2''-тритиюфена **3T**. Данное коническое пересечение приводит к заселению триплетных возбужденных состояний олиготиофенов в обход запрета по симметрии из-за спин-орбитального взаимодействия, что снижает КВ ФЛ как в растворе, так и в газовой фазе.

### 1.1.2. $\alpha,\alpha'$ -олигофураны

Несмотря на свою распространенность в органической электронике, олиготиофены не лишены недостатков. К таковым в первую очередь стоит отнести их низкую растворимость в органических растворителях,[46] что затрудняет их синтез, очистку и обработку. Кроме того, для олиготиофенов характерна низкая торсионная жесткость или, иными словами, низкий энергетический барьер вращения одного сопряженного цикла относительно другого. В пользу этого говорит тот факт, что несмотря на планарную геометрию в кристалле, **6T** обладает искаженной конформацией в газовой фазе с двухгранными углами в  $25^\circ$ - $30^\circ$ . [47] Низкая торсионная жесткость олиготиофенов уменьшает степень сопряжения между последовательными гетероциклами, а также затрудняет введение увеличивающих растворимость заместителей (в особенности в  $\beta$ -положение) ввиду потери планарности.

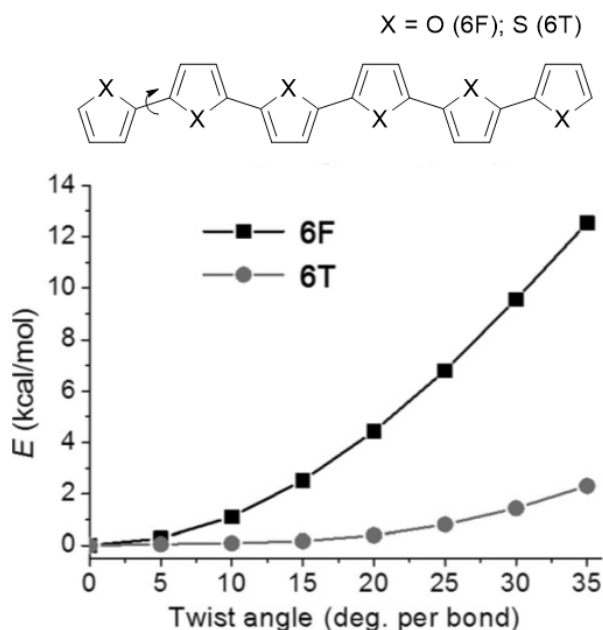
Ближайшим аналогом тиофена является фуран: он является менее ароматичным гетероциклом, что обуславливает его большую реакционную способность и лучшую степень сопряжения в фуран-содержащих олигомерах. Кроме того, сам фуран может быть получен из возобновляемых источников,[48, 49] а некоторые его производные, в том числе и те, что применяются в органической электронике, являются биоразлагаемыми.[50]



**Рис. 9.** Строение и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олигофуранов.

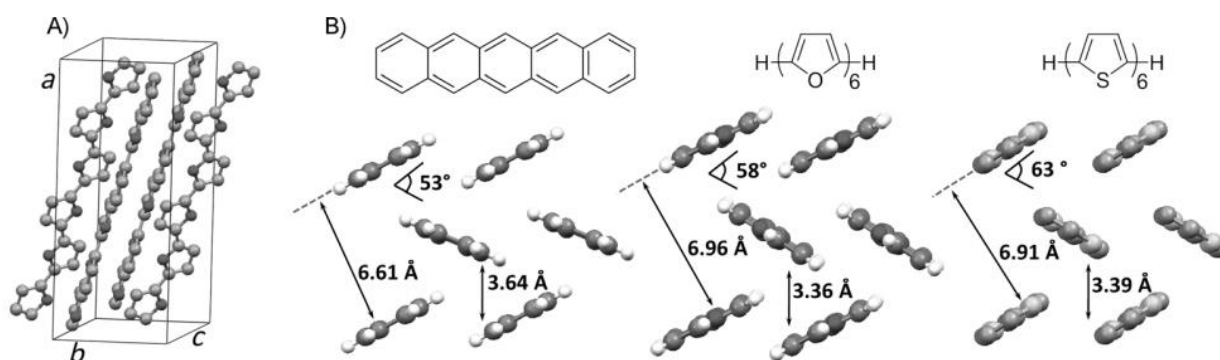
Ключевым отличием и преимуществом  $\alpha,\alpha'$ -олигофуранов (здесь и далее – олигофураны, Рис. 9) по сравнению с их тиофен-содержащими аналогами является их большая торсионная жесткость. Так, согласно данным квантово-химических расчетов, 2,2':5,2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':-сексифуран **6F** (здесь и далее незамещенные олигофураны именуются аналогично, как и

олиготиофены) обладает значительно более крутым сечением поверхности потенциальной энергии (ППЭ, Рис. 10)[8] в области поблизости локального минимума по сравнению с **6T** при вращении сопряженных циклов относительно друг друга: для двухгранного угла в  $35^\circ$  разница составляет  $\sim 10$  кДж/моль (12.5 кДж/моль для **6F**, 2.3 кДж/моль для **6T**). Поскольку фуран является менее ароматичным гетероциклом чем тиофен, наблюдаемая разница в торсионной жесткости может быть объяснена более выраженным хиноидным характером олигофуранов. Данное предположение также подтверждается меньшими длинами связей между сопряженными гетероциклами и меньшей величиной альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA – средняя разница длин близлежащих связей в сопряженной цепи).[51]



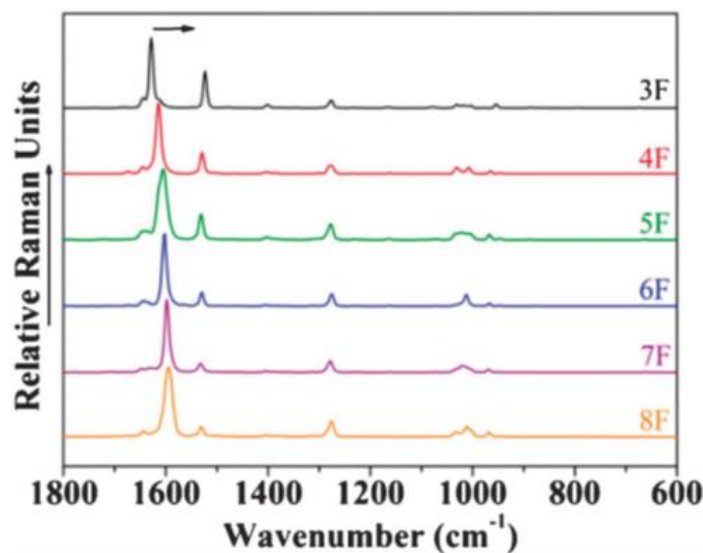
**Рис. 10.** Сечение поверхности потенциальной энергии **6F** и **6T** при вращении вокруг связи между соседними сопряженными ароматическими циклами.[8]

Олигофураны являются стабильными как в растворе так и в твердой фазе на протяжении длительного времени в отсутствии света.[8] Однако при условии одновременного облучения и присутствия кислорода они быстро разлагаются. Растворимость олигофуранов на порядок превосходит их тиофен-содержащие аналоги (0.7 мг/мл для **6F** против  $\sim 0.05$  мг/мл для **6T**), что является серьезным преимуществом в дальнейшей обработке материалов (например, при очистке, кристаллизации или осаждении).



**Рис. 11.** (А) Примитивная ячейка **6F**; (В) Кристаллические упаковки для (слева-направо) пентацена; **6F**; **6T**.

Одиночные молекулы в монокристаллах олигофуранов обладают планарной конформацией, а их кристаллическая структура представляет из себя упаковку «паркетного» типа, характерную для подобных классов соединений (схожая упаковка наблюдается для олигоаценов[52] и олиготиофенов; см. Рисунок 11).[46] Плотность ячейки при этом выше на 17% в случае олигофуранового производного **6F** по сравнению с олиготиофеновым **6T**. [8] Подобная разница вероятнее всего связана с более сильными межмолекулярными взаимодействиями в случае фуран-содержащего олигомера.

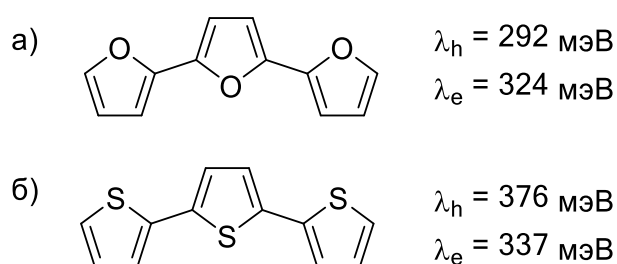


**Рис. 12.** Рамановские спектры олигофуранов **nF** демонстрирующие сдвиг полосы рассеивания, соответствующей симметричным колебаниям  $\pi$ -сопряженных атомов углерода и кислорода.[53]

Низкая ароматичность и высокая торсионная жесткость оказывают положительное влияние на степень сопряжения и делокализации зарядов в олигофуранах, несмотря на большую величину энергетического зазора ( $E_g$ ) между ВЗМО и НСМО по сравнению с олиготиофенами.

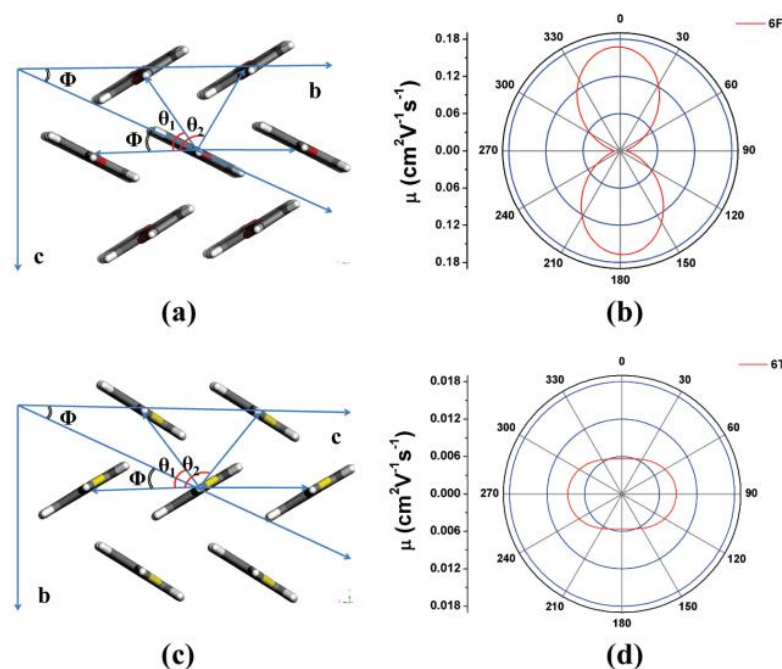


большого, хорошо поляризуемого атома (такого как сера) является необходимостью для наличия высокой подвижности зарядов в случае материалов на основе ароматических гетероциклов. Полевые транзисторы на основе дигексил- замещенных олигофуранов демонстрируют появление желто-зеленой электролюминесценции при подаче напряжения на устройство.[57, 58] Этот феномен, вкупе с высоким соотношением токов включения и выключения, а также низкое пороговое напряжение для полевых транзисторов на основе олигофуранов является важной отправной точкой для их дальнейшего применения в OLET – устройствах, которые сочетают в себе как полупроводниковые, так и светоизлучающие функции.



**Рис. 14.** Энергии реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h$ ) и электронов ( $\lambda_e$ ), рассчитанные для:  
(a) **3F**; (б) **3T**.

Согласно данным квантово-химических исследований,[60] олигофураны обладают меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h$ , величина энергетического барьера при транспорте зарядов) по сравнению с олиготиофенами (Рис. 14). Кроме того, энергия реорганизации незначительно снижается по мере удлинения цепи сопряжения. Благодаря меньшему барьеру для транспорта зарядов и большей величине транспортных интегралов (по причине более плотной кристаллической упаковки), расчетные подвижности зарядов для олигофуранов превышают таковые для соответствующих олиготиофенов с одинаковым количеством сопряженных циклов. Последующее квантово-химическое изучение транспорта зарядов в монокристаллах олигофуранов и олиготиофенов[61] позволило показать, что производное **6F** обладает почти на порядок большей подвижностью дырок по сравнению с олиготиофеновым **6T**, но его анизотропия также ощутимо выше (Рис. 15).

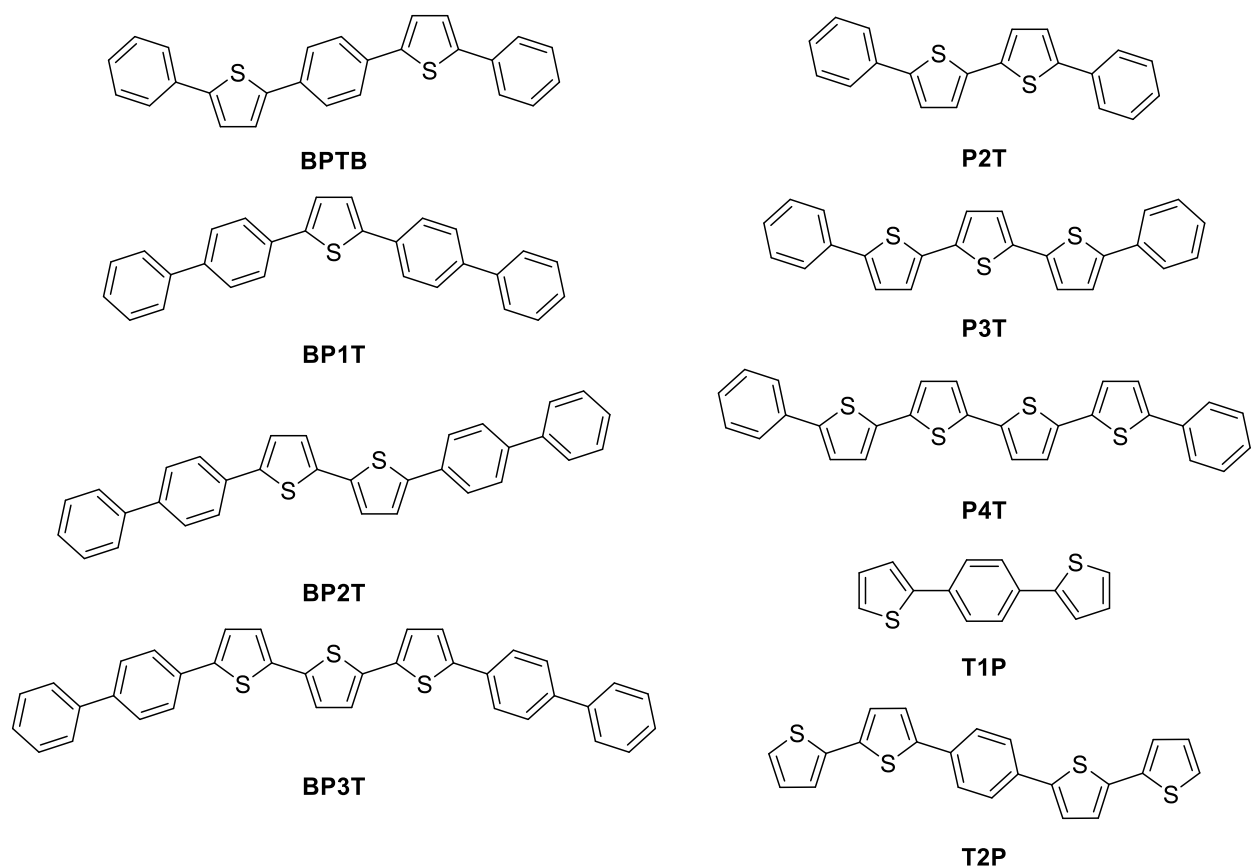


**Рис. 15.** (a), (c) – различные пути прыжков зарядов в канале транзистора в плоскости a-b кристаллов 6F и 6T соответственно. (b) и (d) – расчетная анизотропия подвижности в плоскости a-b в зависимости от угла пути переноса заряда в кристаллах 6F и 6T соответственно.[61]

Многочисленные исследования олигофуранов позволяют сделать однозначный вывод, что замена тиюфенового цикла на фурановый приводит улучшению целого ряда важных свойств для органической электроники: растворимости, эффективности фотолюминесценции, торсионной жесткости. Часть свойств при этом остается на прежнем, высоком уровне: например, транспорт зарядов и стабильность к воздействию окружающей среды. Однако ключевым недостатком как олиготиюфенов, так и олигофуранов является их низкое структурное разнообразие. По причине того, что в структуру их цепи сопряжения входят исключительно одинаковые гетероциклы, единственными параметрами доступными к варьированию в рамках молекулярного дизайна являются длина цепи сопряжения и наличие тех или иных заместителей. Зачастую этого оказывается недостаточно для тонкой настройки свойств материалов на основе олигофуранов и олиготиюфенов. Именно поэтому в последнее время все большее внимание привлекают соединения, состоящие из различных, чередующихся ароматических циклов: тиюфен- и фуран-фениленовые со-олигомеры.



### 1.1.3. Тиофен-фениленовые со-олигомеры

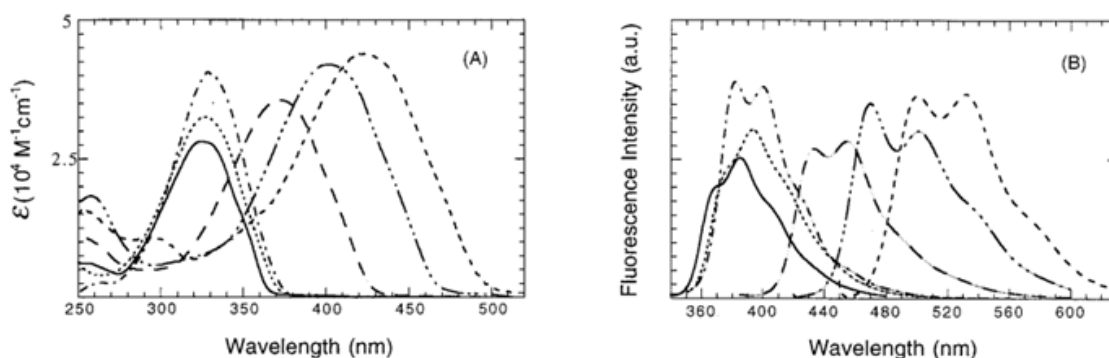


**Рис. 16.** Структуры и условные обозначения некоторых незамещенных тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Тиофен-фениленовые со-олигомеры (Рис. 16) представляют собой класс сопряженных соединений, которые сочетают тиофеновые гетероциклы и фенильные фрагменты в различном порядке и соотношении. Впервые они были предложены и синтезированы посредством реакции Гриньяра и кросс-сочетания Сузуки в 1999 году проф. Ш. Хоттой и С. А. Ли[62] как материалы, являющиеся комбинацией и развитием олиготиофенов и олигофениленов – доминирующих классов сопряженных органических соединений для OFET и OLED на тот момент времени. В цикле последующих работ Ш. Хотта и коллеги[63-66] описали синтез широкого спектра тиофен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения и взаимной ориентацией сопряженных циклов. Впоследствии это послужило основой для дальнейшего становления тиофен-фениленов как одного из ключевых классов сопряженных линейных малых молекул для органической оптоэлектроники.

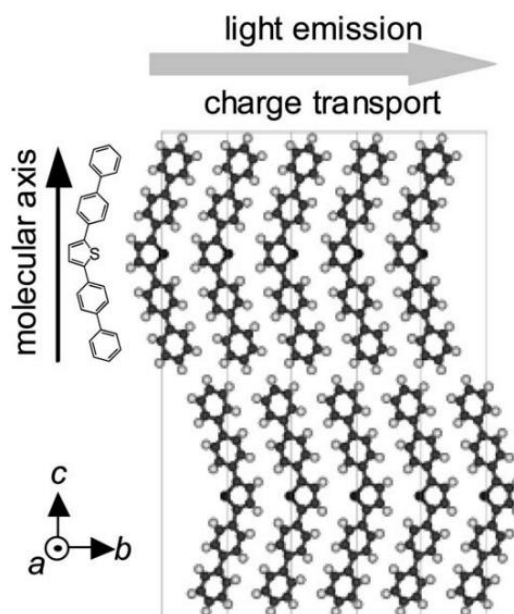
Было показано, что одним из ключевых преимуществ тиофен-фениленов является их широкая вариативность: благодаря большому количеству как возможных взаимных комбинаций

тиофенового и фениленового фрагмента относительно друг друга, так и различных длин цепи сопряжения, тиофен-фенилены покрывают значительно более широкий спектр возможных длин волн поглощения и излучения по сравнению с олиготиофенами и олигофениленами. Что немаловажно, влияние на спектр поглощения перестановки тиофеновых и фениленовых фрагментов при сохранении количества сопряженных циклов сопоставимо с влиянием удлинения цепи сопряжения. Таким образом, возможна тонкая настройка оптических свойств тиофен-фениленов за счет удлинения цепи сопряжения и взаимной перестановки циклов.[67] На рисунке 17 показано влияние структуры тиофен-фениленов на их оптические свойства на примере: **T1P** – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензола, **T2P** – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола, **P2T** – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофена, **P3T** – 5,5''-дифенил-2,2':5',2''-тритиофена и **P4T** – 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена.



**Рис. 17.** Зависимость спектров поглощения (А) и флуоресценции (В) от длины цепи сопряжения, измеренные в  $10^{-5}$ М растворе в хлороформе. Значения линий: **T1P** (—), **T2P** (---), **P2T** (---), **P3T** (- · -), **P4T** (- - -).[67]

Помимо этого, тиофен-фениленовые со-олигомеры обладают исключительно высокими КВ ФЛ как в растворе, так и в твердой фазе. Так, например, было показано, что кристаллы 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2''-тритиофена **BP3T** обладают внутренним КВ ФЛ ~80% [68] при 300К, что значительно превышает характерные квантовые выходы (порядка 1-2%) для близких материалов, например, рубрена и тетрацена.[69] К примечательным тиофен-фениленовым со-олигомерам так же следует отнести **BPТВ**, для которого также характерны высокие КВ ФЛ как в растворе, так и твердой фазе.[44, 70] Высокий КВ ФЛ в сочетании с полупроводниковыми свойствами позволяет применять тиофен-фениленовые со-олигомеры в устройствах, которые сочетают в себе как светоизлучающие, так и полупроводниковые свойства.

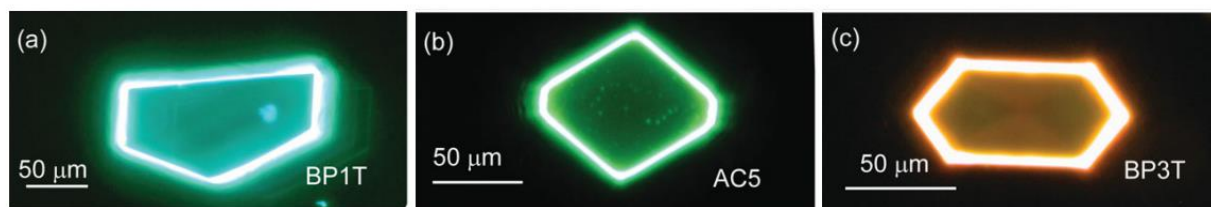


**Рис. 18.** Взаимная ориентация молекул в структуре монокристалла тиофен-фениленового со-олигомера 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофена **BP1T** (плоскость *c-b*). Серая стрелка в верхней части рисунка указывает на направление транспорта заряда и фотолюминесценции.[71]

Для тиофен-фениленовых со-олигомеров, как и для упомянутых ранее олиготиофенов и олигофуранов, характерна упаковка «паркетного» типа (Рис. 18), однако углы наклона длинной оси молекул относительно грани кристалла ближе к  $90^\circ$  в случае тиофен-фениленов.[71-73] Ввиду низкой растворимости в большинстве органических растворителей, для роста монокристаллов тиофен-фениленовых со-олигомеров приходится применять различные трудозатратные, а зачастую нестандартные методы. В качестве одного из таких подходов, проф. Ямао и соавторами[74, 75] был предложен метод физического парового транспорта. Установка, использованная для роста монокристаллов тиофен-фениленов может быть (упрощенно) описана следующим образом. Порошкообразный образец располагается в начале стеклянной трубы, помещенной в два последовательных нагревательных элемента. Температура первого нагревательного элемента при этом соответствует температуре сублимации (зона сублимации), а температура второго на несколько градусов ниже (зона роста). Наконец, через стеклянную трубку с постоянной скоростью продувается инертный газ (азот или гелий), что позволяет переносить сублимированные молекулы от зоны сублимации к зоне роста, где происходит постепенное формирование очищенных монокристаллов.

Все кристаллы тиофен-фениленов обладают волноводным эффектом излучения (Рис. 19) ввиду перпендикулярного расположения дипольных моментов перехода по отношению к кристаллической плоскости *a-b* (параллельной главной грани кристалла), благодаря чему свет

преимущественно излучается в стороны ребер кристалла. Это является важной предпосылкой для эффекта усиленной спонтанной эмиссии или суперлюминесценции (amplified spontaneous emission, superluminescence) – сужения ширины пиков в оптическом спектре излучения при лазерной накачке за счет спонтанного излучения. Так, в 2002 году[76] данный эффект был впервые показан для монокристаллов **BP1T** при облучении лазером с  $\lambda = 337.1$  нм. При увеличении интенсивности лазерного излучения, интенсивность пиков ответного излучения нелинейно увеличивается, а ширина их уменьшается. Впоследствии, эффект суперлюминесценции был обнаружен и для других представителей тиюфен-фениленов:[77, 78] 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиюфена **BP2T** и **BPТВ**. Кроме того исследования группы Хотта показали и другие, не менее важные оптические свойства монокристаллов тиюфен-фениленов:[79] высокую прозрачность, низкое рассеивание света, эффективное удержание волноводного излучения.



**Рис. 19.** Микрофотографии монокристаллов некоторых тиюфен-фениленовых со-олигомеров, демонстрирующих волноводный эффект фотолюминесценции (а – **BP1T**, b -**BPТВ**, с – **BP3T**).[80]

Одним из рекорсменов по подвижности зарядов в полевых транзисторах среди тиюфен-фениленов является ранее упомянутый со-олигомер **BP3T**. Для монокристаллов этого соединения характерны величины подвижности дырок порядка  $1.6 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [68] Кроме того, полевые транзисторы на основе **BP3T** демонстрируют явления амбиполярности: способность проводить как дырки, так и электроны с подвижностью  $0.2 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . Большой интерес привлекают производные другого пятичленного со-олигомера с чередующимися тиюфеновыми и фенильными циклами – **BPТВ**. Незамещенный **BPТВ** обладает сравнительно небольшой подвижностью зарядов (порядка  $0.02 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ), однако введение концевых алкильных заместителей улучшает полупроводниковые свойства за счет дополнительного упорядочивания (вплоть до  $0.4 \text{ см}^2/\text{Вс}$  в случае децильных концевых заместителей).

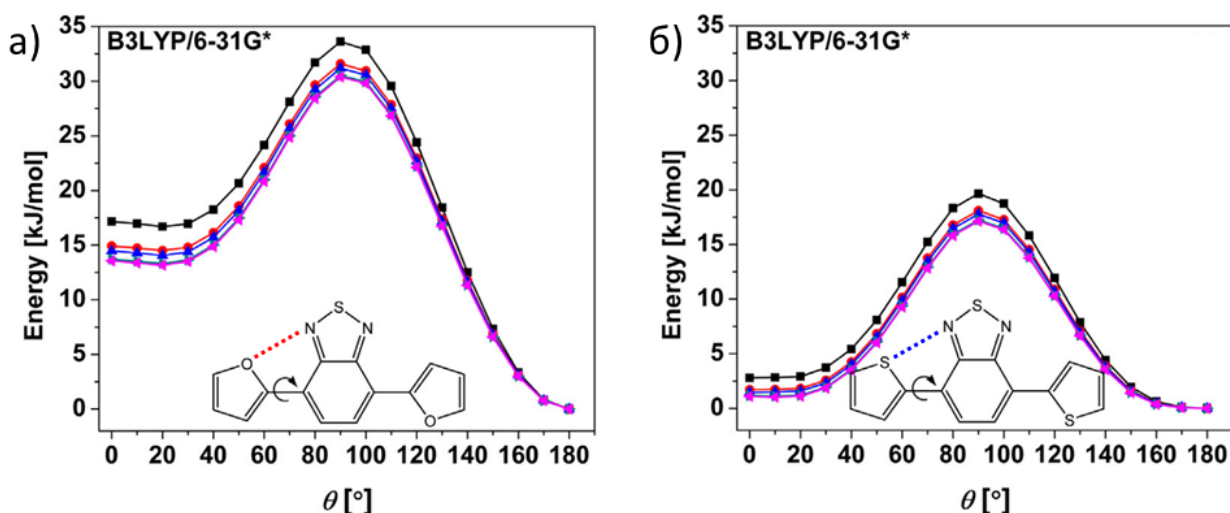
Полупроводниковые свойства прочих тиюфен-фениленовых со-олигомеров также широко изучались. Так, монокристаллы 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиюфена **P4T**[81] и 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-пентатиюфена **P5T**[74] обладают дырочной подвижностью 0.09 и

0.13  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  соответственно. Некоторые со-олигомеры, например с концевыми бифенильными группами (**BP2T**), [82] обладают необычно высокой подвижностью зарядов для поликристаллических пленок вплоть до 0.66  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Особый интерес исследователей так же привлекли фтор-содержащие тιοфен-фениленовые со-олигомеры благодаря их проводимости n-типа. Так, со-олигомеры на основе **2T** [83] и **4T** [84] с трифторметильными концевыми заместителями продемонстрировали электронные подвижности 0.025 и 0.18  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  соответственно: хорошо видно, что удлинение цепи сопряжения в данном случае приводит к значительному улучшению полупроводниковых свойств.

Активное изучение тιοфен-фениленовых со-олигомеров за последние два десятилетия показало их бóльшую перспективность в органической электронике. Эффективные полупроводниковые свойства и высокие КВ ФЛ позволяют им находить применение в устройствах, совмещающих транзисторные и диодные свойства – OLET. Однако, их низкая растворимость усложняет обработку и очистку тιοфен-фениленовых со-олигомеров, потенциально увеличивая их себестоимость. Как упоминалось ранее, замена тιοфенового фрагмента в олиготиофенах на фурановый позволила увеличить растворимость и эффективность люминесценции, в особенности в твердой фазе. Логично предположить, что замена тιοфенового фрагмента на фурановый в случае тιοфен-фениленов также приведет к улучшению их физико-химических свойств. Именно это и послужило основной мотивацией в изучении фуран-фениленовых со-олигомеров.

## 1.2. Квантово-химические методы изучения нековалентных взаимодействий

Нековалентные взаимодействия, в отличие от ковалентных, не предполагают обобществления электрона или электронной пары между взаимодействующими атомами. По этой причине они на несколько порядков слабее и, зачастую, не обладают ярко выраженной направленностью. К нековалентным взаимодействиям относят[85] электростатические силы, водородные и галогеновые связи, а так же ван-дер-Ваальсовы (ВДВ) взаимодействия: диполь-диполь, диполь-наведенный диполь и Лондоновские дисперсные взаимодействия.



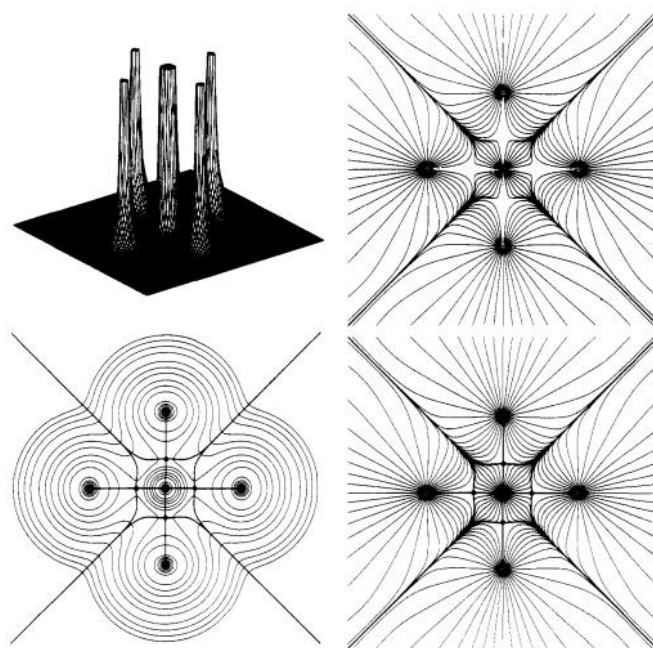
**Рис. 20.** Поверхности потенциальной энергии для 4,7-ди(фуран-2-ил)бензотиадиазола (а) и 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотиадиазола (б). Красная и синяя пунктирные линии обозначают отталкивающее и связывающее нековалентные взаимодействия соответственно.[86]

Дисперсные силы являются слабейшими среди нековалентных взаимодействий, однако их важность в контексте органических соединений не стоит недооценивать. Индивидуальная слабость таких сил компенсируется их большим количеством. В особенности это проявляется в случае твердой фазы, где нековалентные взаимодействия зачастую оказывают решающее влияние на взаимное расположение молекул друг относительно друга. Важны так же и внутримолекулярные дисперсные взаимодействия. Так, например, наличие внутримолекулярных контактов определяет значение двугранных углов между соседними ароматическими циклами линейных сопряженных молекул, и как следствие, изменяет степень сопряжения. Так, на рисунке 20 видно, что отталкивающее  $O \dots N$  взаимодействие дестабилизирует транс-конформацию фурановых циклов 4,7-ди(фуран-2-ил)бензотиадиазола, что приводит к его депланаризации. С другой стороны, притягивающее  $S \dots N$  взаимодействие в 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотиадиазоле напротив стабилизирует транс-конформацию тиафеновых

циклов, благодаря чему наблюдается практически симметричная поверхность потенциальной энергии, а сама молекула является планарной.[86]

Таким образом, исследование и моделирование межмолекулярных и внутримолекулярных дисперсных взаимодействий является актуальной задачей для развития направленного, молекулярного дизайна новых материалов для органической электроники. Настоящая глава литературного обзора посвящена наиболее распространенным и современным методам изучения подобных взаимодействий.

### 1.2.1. Теория атомов в молекулах Бейдера



**Рис. 21.** Рельефная (верхний левый угол) и контурная (нижний левый угол) карты электронной плотности, векторное поле градиента электронной плотности (верхний и нижний правые углы) для молекулы гексафторида серы  $\text{SF}_6$ , вычисленные в зеркальной плоскости, содержащей в себе атом серы и четыре атома фтора. Линии, соединяющие атомы на контурной диаграмме электронной плотности обозначают пути химических связей, линии между атомами – поверхности нулевого потока градиента электронной плотности.[87]

Исторически, принцип атомизма лежит в основе многих химических и квантово-химических феноменов и явлений. Так, атомные орбитали являются удобным и интуитивно понятным базисным набором для конструирования молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), атомные заряды обуславливают направление некоторых химических реакций, вызывают появление межмолекулярных электростатических взаимодействий. Квантовая теория атомов в молекулах (quantum theory of atoms in molecules – QTAIM), предложенная и разработанная

Бейдером в цикле работ в 1980–1990х годах,[87, 88] в первую очередь стремится дать строгое теоретическое обоснование атомизму. С этой целью QTAИМ в первую очередь ставит перед собой вопрос: «Что из себя представляет атом в молекуле?».

Топология (или, иными словами, особенности распределения функции в пространстве) электронной плотности молекулы преимущественно предопределяется силами притяжения между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром (Рис. 21). За счет него для электронной плотности характерен значительный локальный максимум, позиция которого соответствует местоположению ядра в молекуле. Как следствие, области, соответствующие определенным атомам в молекулах в первую очередь, задаются равновесием между «зонами влияния» притяжения различных ядер.[87]

Критическая точка (critical point, CP) электронной плотности – это точка пространства, в которой первая производная плотности обращается в ноль:

$$\nabla\rho = i\frac{d\rho}{dx} + j\frac{d\rho}{dy} + k\frac{d\rho}{dz} = \vec{0} \quad (1)$$

где  $\vec{0}$  обозначает нулевой вектор в контексте того, что в ноль обращаются все первые производные, а не только их сумма;  $i, j$  и  $k$  обозначают единичные векторы вдоль осей  $x, y$  и  $z$  соответственно.

В зависимости от кривизны функции в локальной окрестности, критические точки могут соответствовать локальным максимумам и минимумам, а также седловым точкам. Как известно, кривизна любой функции (в нашем случае – электронной плотности) задается тензором  $\nabla\nabla\rho$ , известным как матрица Гессе или гессиан. Матричными элементами гессиана являются все возможные вторые производные функции в определенной точке. Таким образом, гессиан электронной плотности в критической точке с координатами  $r = r_c$  можно записать как:

$$\nabla^2\rho(r_c) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{r=r_c} \quad (2)$$

Ввиду того, что все значения вторых производных электронной плотности являются вещественными, а сам гессиан – симметричный, его можно диагонализировать. Процесс



диагонализации гессиана эквивалентен вращению осей координат  $(x, y, z)$  к новой системе координат  $(x', y', z')$  где оси являются главными направлениями кривизны в критической точке:

$$diag(\nabla^2 \rho(r_c)) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{bmatrix}_{r'=r_c} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

где  $\lambda_1, \lambda_2$  и  $\lambda_3$  являются собственными числами гессиана и кривизной электронной плотности в главных осях  $(x', y', z')$ .

Важным свойством гессиана является инвариантность его следа (суммы диагональных элементов) по отношению к вращению осей координат. След гессиана так же известен как оператор Лапласа (или лапласиан), который, в случае  $x = x', y = y', z = z'$  задается как:

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (4)$$

Критические точки классифицируются согласно их рангу  $\omega$  и сигнатуре  $\sigma$  и обозначаются как  $(\omega, \sigma)$ . Ранг представляет собой количество ненулевых вторых производных функции в координатах критической точки. Критические точки с рангом  $< 3$  являются математически нестабильными (любое, даже незначительное изменение молекулярной геометрии приведет к их исчезновению или бифуркации) и их появление характерно исключительно для нестационарных конформаций молекулы, далеких от точки равновесия. Таким образом, существует четыре вида критических точек для ненулевых собственных значений гессиана:

- $(3, -3)$  – три отрицательных кривизны, критическая точка  $\rho$  является локальным максимумом.
- $(3, -1)$  – два отрицательных значения кривизны и одно положительное, критическая точка  $\rho$  является седловой точкой.
- $(3, +1)$  – одно отрицательное значение кривизны и два положительных, критическая точка  $\rho$  является седловой точкой.
- $(3, +3)$  – три положительных значения кривизны, критическая точка  $\rho$  является локальным минимумом.

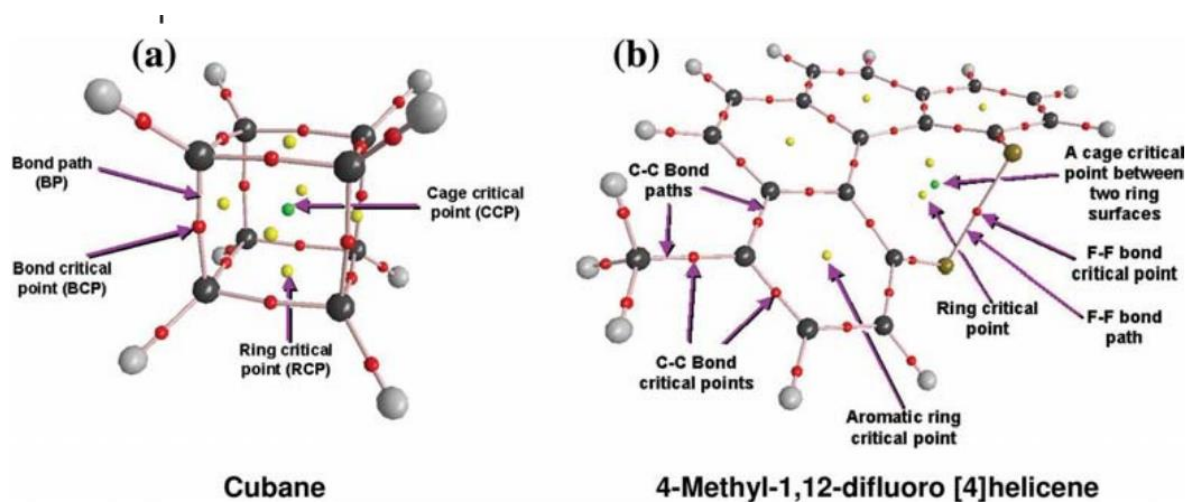
Согласно QТАИМ, каждому виду критических точек электронной плотности сопоставляется определенная характерная черта химической структуры:

- (3, -3) – критическая точка ядра (nuclear critical point, NCP)
- (3, -1) – критическая точка связи (bond critical point, BCP)
- (3, +1) – критическая точка цикла (ring critical point, RCP)
- (3, +3) – критическая точка клетки (cage critical point, CCP)

Критические точки ядер вида (3, -3) всегда располагаются в локальном максимуме, который соответствует центру ядра. Критические точки связи и цикла соответствуют седловым точкам, которые образуются между двумя, химически связанными атомами и посередине замкнутого цикла атомов, например, ароматического, соответственно. Критические точки клетки являются наиболее редкими и появляются в областях, обрамленными со всех сторон химическими циклами (например, в центре кубана). При анализе электронной плотности на предмет критических точек важно помнить, что количество и вид критических точек должны соответствовать соотношению Пуанкаре-Хопфа:[88]

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (5)$$

Критическая точка кольца всегда возникает внутри замкнутого кольца между химически связанными атомами. Когда несколько колец соединены таким образом, что они обрамляют собой промежуточное пространство, внутри этого пространства образуется критическая точка клетки. Вплоть до 2005-го года[89] считалось, что необходимо как минимум три кольца чтобы ограничить внутреннее пространство вплоть до образования критической точки клетки. Тем не менее, в 2005-м году[90] впервые был обнаружен пример молекулы (Рис. 22b), опровергающей это предположение – 1,4-дифтор-[4]хелицен. В случае данной молекулы, кольцо, которое замыкается за счет нековалентного взаимодействия F...F, настолько искажено и изогнуто, что в результате образуются две критические точки кольца и одна критическая точка клетки посередине между ними.



**Рис. 22.** Молекулярный граф (в данном контексте – совокупность всех критических точек электронной плотности и путей химических связей) для (a) кубана и (b) 4-метил-1,12-дифтор[4]хелицена. Черные шары обозначают критические точки атомов, линии между ними – пути химических связей. Маленькие красные шары обозначают критические точки связей, желтые – критические точки колец, зеленые – критические точки клеток.[91]

Применение топологического анализа позволяет однозначно разделить исследуемую молекулу на области отдельных атомов, а также показать химические связи между ними. Так, согласно теории атомов в молекулах Бейдера, плоскости нулевого потока векторного поля градиента электронной плотности (иными словами, плоскости, которые не пересекаются векторами градиента) разделяют собой области, относящиеся к различным атомам. Подобное разделение позволяет предсказать значение различных параметров, соответствующих отдельным атомам посредством непосредственного интегрирования электронной плотности или других характеристичных функций в замкнутом объеме. К таковым параметрам, например, относятся: атомные заряды и населенность, кинетическая энергия, полная атомная энергия и поляризуемость.

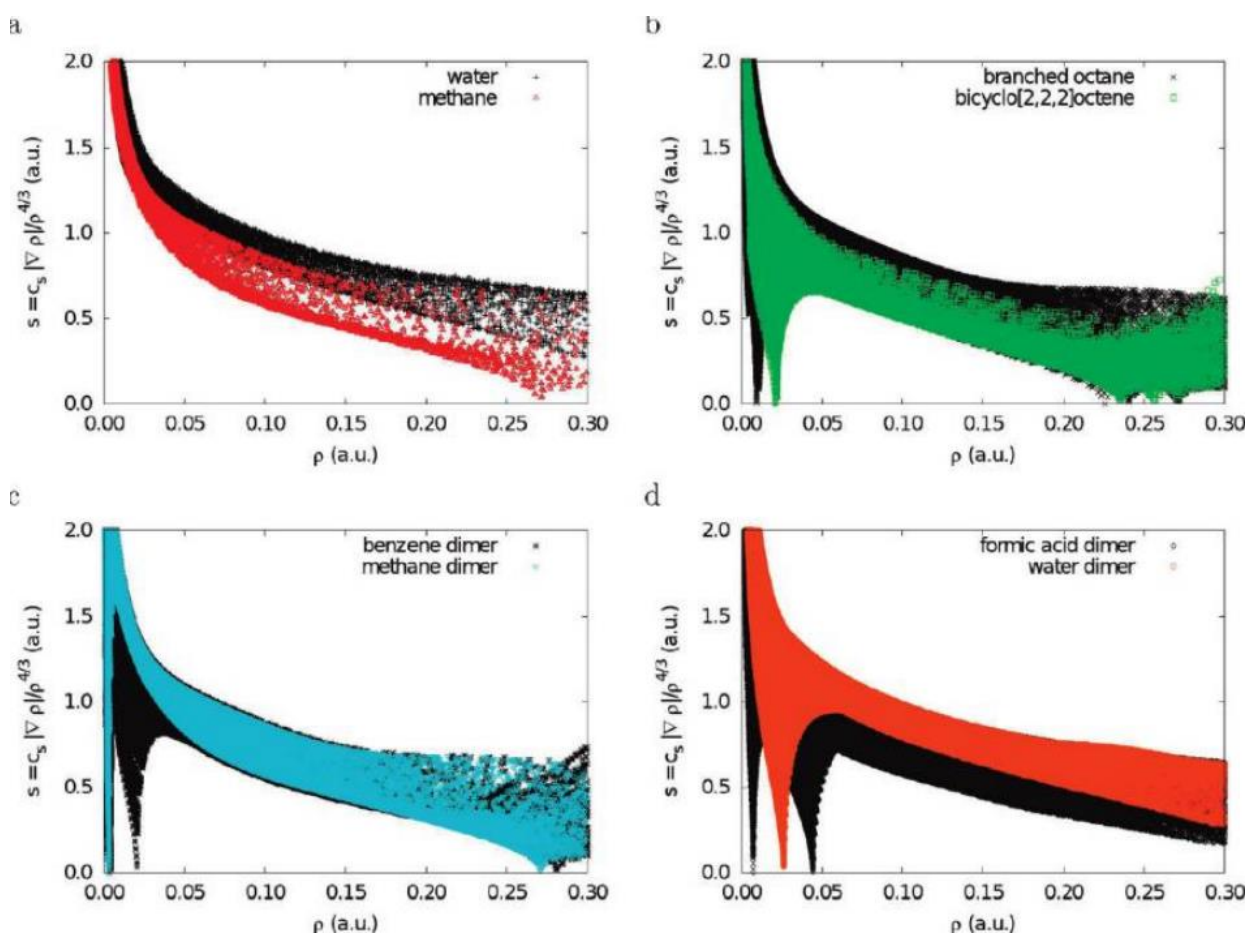
Присутствие межатомной поверхности с нулевым потоком градиента электронной плотности между химически взаимодействующими атомами, всегда также сопровождается и другим важным топологическим свойством – наличием единственной линии, что проходит через локальные максимумы электронной плотности между двумя этими атомами. Такая линия именуется «путем связи» (bond path, BP) и является универсальным индикатором любых видов химических взаимодействий. Точка с минимальным значением электронной плотности на пути связи является критической точкой связи – эта точка так же является местом, где пересекается путь связи и межатомная плоскость с нулевым потоком градиента. Тем не менее, вопрос о тождественности между наличием критической точки связи, а также пути связи и химической

связи между атомами является предметом ожесточенных споров между сторонниками и критиками теории атомов в молекулах Бейдера.[92]

### 1.2.2. Усеченный градиент плотности

Усеченный градиент плотности (reduced density gradient, RDG) представляет собой фундаментальную и безразмерную величину, которая (в рамках теории функционала плотности) описывает отклонение от гомогенного распределения электронной плотности.[93] и определяется из электронной плотности  $\rho$  и ее первой производной  $\nabla\rho$  согласно формуле 6:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (6)$$



**Рис. 23.** Точечные графики в координатах электронной плотности и усеченного градиента электронной плотности для: воды и метана (a); изооктана и бицикло[2,2,2]октана (b); димеров бензола и метана (c); димеров муравьиной кислоты и воды (d).[94]

Впервые величина RDG была введена в качестве компонента обменного взаимодействия в рамках обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation – GGA):[95]

$$E_x^{GGA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_x^{unif}(\rho(r)) F_x(s(r)) dr \quad (7)$$

где  $\rho \uparrow(r)$  и  $\rho \downarrow(r)$  обозначают электронные функции для электронов со спином  $+1/2$  и  $-1/2$  соответственно,  $\rho(r) = \rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r)$  – полная электронная плотность,  $\epsilon_x^{unif}(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}$  – энергия обмена на один электрон для равномерного распределения электронов,  $F_x(s(r))$  – параметр, вид которого определяет вклад обменного взаимодействия в функционал в рамках приближения GGA.

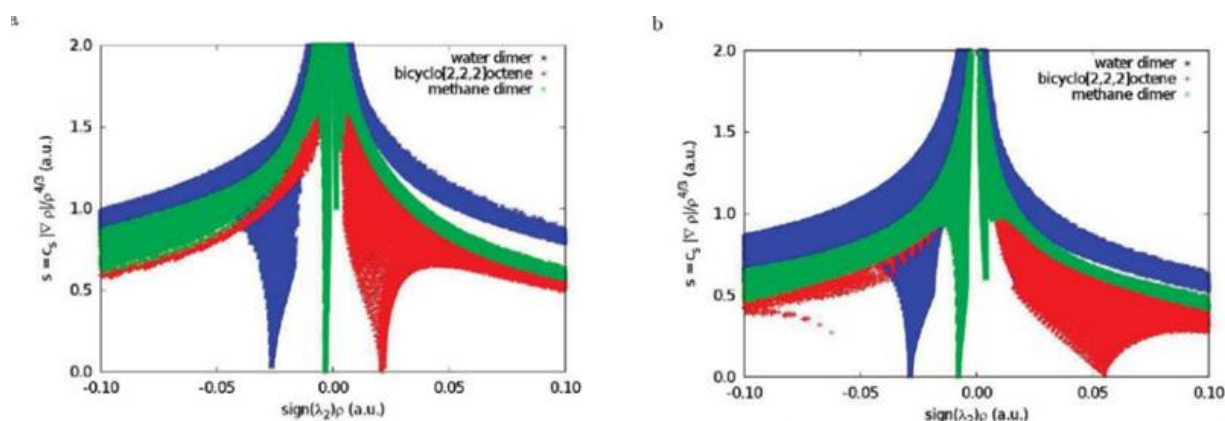
Свойства RDG подробно изучались в процессе разработки новых, высокоточных функционалов для теории функционала плотности.[96] Так, в областях пространства, находящихся на большом удалении от атомов и молекулы (где электронная плотность устремляется к нулю экспоненциально), RDG стремится к бесконечности. Кроме того, RDG стремится к нулю в областях нековалентных взаимодействий и обращается в ноль в критической точке связи электронной плотности.

Первичным инструментом анализа нековалентных взаимодействий при помощи усеченного градиента плотности являются графики в координатах RDG /  $\rho$  (Рис. 23). В качестве примера типичной системы с ковалентными связями можно рассмотреть метан: точки в верхнем левом углу графика RDG /  $\rho$  для метана соответствуют областям, находящимся на большом удалении от молекулы и от атомов, где электронная плотность экспоненциально спадает. Область в нижнем правом углу (электронная плотность порядка 0.26 а.е., низкий усеченный градиент плотности) соответствует ковалентной связи между C...H. Точка на графике, где усеченный градиент плотности обращается в ноль является критической точкой связи. Общая форма графика пропорциональна  $a\rho^{-1/3}$  по причине того, что электронная плотность является кусочно-экспоненциальной. На графике для молекулы воды наблюдается схожая картина за исключением того, что пик, соответствующий ковалентной связи, располагается в области больших электронных плотностей (за границами графика).

На остальных графиках RDG /  $\rho$  на рисунке 23 рассматриваются системы с ярко выраженными нековалентными взаимодействиями. Для этих графиков характерна одна новая и общая черта: узкие пики в областях низкой электронной плотности и низкого усеченного градиента плотности, что является отличительной чертой нековалентных взаимодействий. Плотность точек внутри пика при этом пропорциональна силе взаимодействий: поскольку сам график строится путем случайной выборки – чем больше электронная плотность в той или иной области, тем больше вероятность, что случайная точка окажется в этой окрестности. Однако, несмотря на возможность однозначно указывать наличие нековалентных взаимодействий,

ключевым недостатком данного анализа является то, что с его помощью невозможно отличить притягивающие взаимодействия от отталкивающих: все они выглядят одинаково на графике  $RDG / \rho$ .

По очевидным причинам для слабых нековалентных взаимодействий (таких, как ВДВ взаимодействия) характерны области с низкой электронной плотностью, в то время как для сильных взаимодействий характерны области с высокой электронной плотностью.[97] Для того, чтобы различить их, могут быть использованы производные электронной плотности. Оператор Лапласа (сумма производных второго порядка) электронной плотности часто применяется в квантовой химии как инструмент для разграничения между различными видами взаимодействий. Как было показано в литературном обзоре ранее, оператор Лапласа электронной плотности может быть разложен на сумму трех величин – собственных значений гессиана в главных осях ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ). Анализ компонент лапласиана часто применяется как инструмент для описания химического связывания.[98]



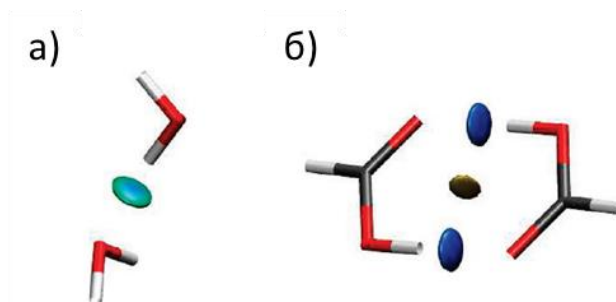
**Рис. 24.** Точечный график в координатах электронной плотности и усечённого градиента плотности, умноженного на второе собственное значение гессиана электронной плотности.

Результаты вычислены для димера воды, бицикло[2,2,2]октана, димера метана с использованием (а) электронной плотности, вычисленной при помощи DFT; (б) промолекулярной электронной плотности.[94]

Возле ядер электронная плотность приближается к локальному максимуму, а потому все три значения собственных чисел гессиана являются отрицательными. Области электронной плотности, относящиеся к межатомным связывающим взаимодействиям, характеризуются одним положительным и двумя отрицательными собственными числами гессиана. Таким образом, в случае ковалентных взаимодействий, отрицательный вклад в гессиан является преобладающим. В тоже самое время, для слабых и нековалентных взаимодействий характерно положительное значение лапласиана, вне зависимости от того являются ли они притягивающими

или отталкивающими. Связывающие значения можно отличить по отрицательному значению второго собственного значения гессиана электронной плотности  $\lambda_2$ . Для отталкивающих взаимодействий значение  $\lambda_2$  положительное.

Таким образом, знак второго собственного значения гессиана электронной плотности может быть использован для того, чтобы отличать притягивающие нековалентные взаимодействия от отталкивающих, в то время как электронная плотность предоставляет информацию о силе данных взаимодействий. Графики на рисунке 24 наглядно демонстрируют наличие как притягивающих (пики в левой половине графика), так и отталкивающих (пики в правой половине графика) взаимодействий для воды и метана, в то время как для бицикло[2,2,2]октана наблюдаются только отталкивающие взаимодействия, связанные со стерической затрудненностью структуры. Другим, не менее важным свойством усеченного градиента плотности является то, что он, хотя и зависит от использованного в вычислениях электронной плотности уровня теории, но все же сохраняет свои ключевые особенности. Это хорошо видно на примере рисунка 24, где общая форма графиков, вычисленных с использованием промолекулярной электронной плотности, остается неизменной по сравнению с графиками, построенных с использованием электронной плотности, вычисленной при помощи DFT. Применение промолекулярной электронной плотности (вычисляемой как сумма электронных плотностей в приближении невзаимодействующих между собой атомов в структуре молекулы) позволяет качественно визуализировать нековалентные взаимодействия для крупных молекул и макромолекулярных систем.



**Рис. 25.** Примеры визуализации притягивающих нековалентных взаимодействий (синие изоповерхности) методом усеченного градиента плотности для (а) димера воды, (б) димера муравьиной кислоты.

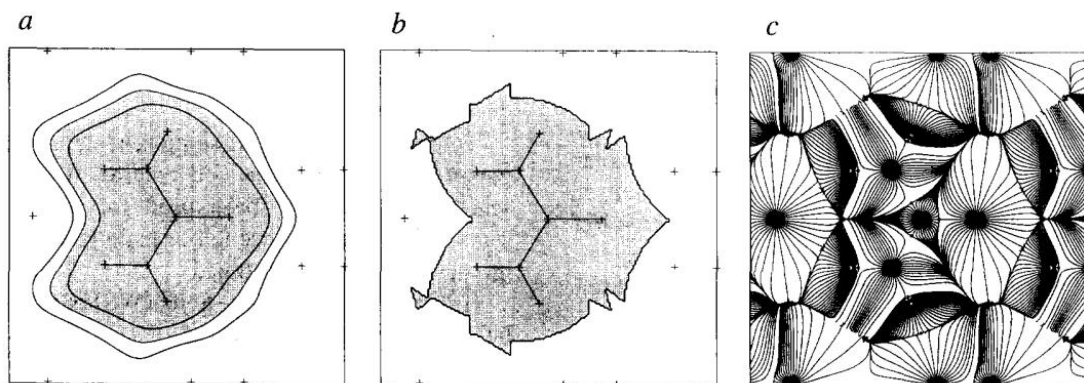
Последним обобщением усеченного градиента плотности, как инструмента для анализа нековалентных взаимодействий, является применение его изоповерхности с малым изозначением (обычно 0.5 а.е.). В качестве меры силы и вида взаимодействия поверх изоповерхности наносится величина  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ . Как было сказано ранее:  $\text{sign}(\lambda_2)$  – знак второго



собственного значения гессиана отвечает за вид взаимодействия,  $\rho$  – электронная плотность отвечает за его силу. Как можно видеть из рисунка 25, изоповерхность усеченного градиента плотности позволяет наглядно визуализировать нековалентные взаимодействия в различных системах: в данном случае водородные связи O...H.

### 1.2.3 Поверхности Хиршфельда

Вопрос о предпочтительном методе разбиения пространства в молекулярном кристалле на участки, соответствующие различным молекулам, является первоочередным для определения таких важных свойств как, например, дипольный момент молекулы в твердой фазе, а также вклад и энергетика тех или иных нековалентных взаимодействий. Среди множества используемых подходов в первую очередь следует выделить три.



**Рис. 26.** Сечение в плоскости молекулы для трех различных молекулярных плоскостей мочевины: (а) поверхность Хиршфельда; (b) поверхность Вигнера-Зейтца; (с) разделение на основе теории атомов в молекулах Бейдера.[99]

Первым способом разделения молекулярного кристалла является обобщенная схема Вигнера-Зейтца (Рис. 26b).[100] Согласно данному методу, поверхность, разделяющая молекулы определяется по уравнению:

$$\left| \frac{r_A}{R_A} \right| = \left| \frac{r_B}{R_B} \right| \quad (8)$$

где  $r_A$  – расстояние от точки в пространстве до ближайшего атома в молекуле А;  $r_B$  – расстояние от точки в пространстве до ближайшего атома в молекуле В;  $R_A$  – ван-дер-Ваальсов радиус атома А;  $R_B$  – ВДВ радиус атома В.

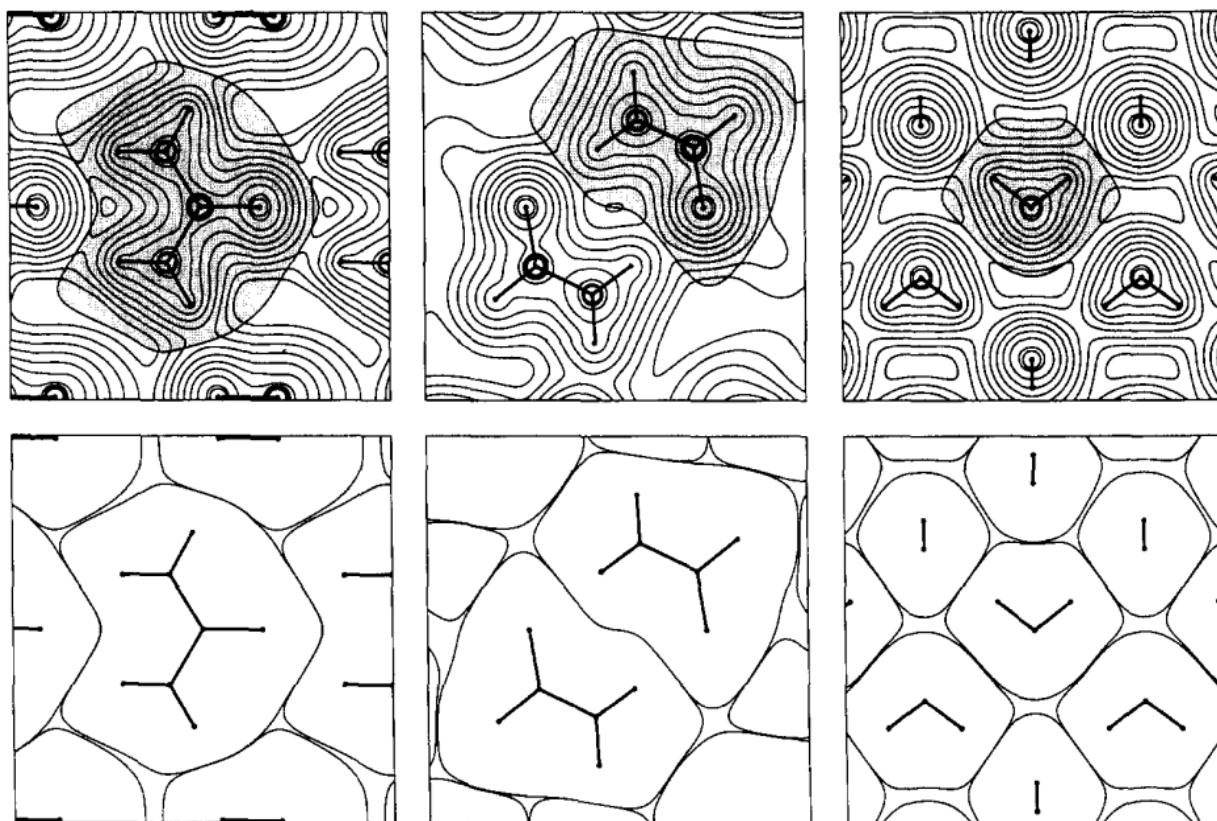
Таким образом, можно достаточно легко и точно определить область пространства, которую «занимает» та или иная молекула, однако у данного подхода есть три ключевых недостатка. Во-первых, форма разделяющей поверхности по Вигнеру-Зейтцу сильно зависит от выбранного ВДВ радиуса, оценка которого не всегда очевидна и однозначна. Во-вторых, данный метод принимает в расчет исключительно геометрические параметры молекул и кристаллической упаковки, полностью игнорируя при этом различные электронные эффекты,

которые могут возникать при сближении молекул в кристалле. Наконец, разделяющие поверхности, полученные по такому методу, являются кусочно-гладкими гиперболическими функциями, трудными для численного интегрирования по объему.

Вторым методом разделения пространства внутри молекулярных кристаллов является упомянутая ранее теория атомов в молекулах Бейдера (Рис. 26с). Как и в случае атомов, поверхность, разделяющую различные молекулы, можно определить как поверхность нулевого потока градиента электронной плотности. Преимуществом такого подхода является точность поскольку его основы однозначно основаны на постулатах квантовой механики. С другой стороны, полученная поверхность, как и в случае с разделением по Вигнеру-Зейтцу, является кусочно-гладкой, что серьезно затрудняет численное интегрирование. Таким образом, разделение по методу атомов в молекулах, хотя и является однозначным и точным, но требует больших временных и вычислительных затрат.[101]

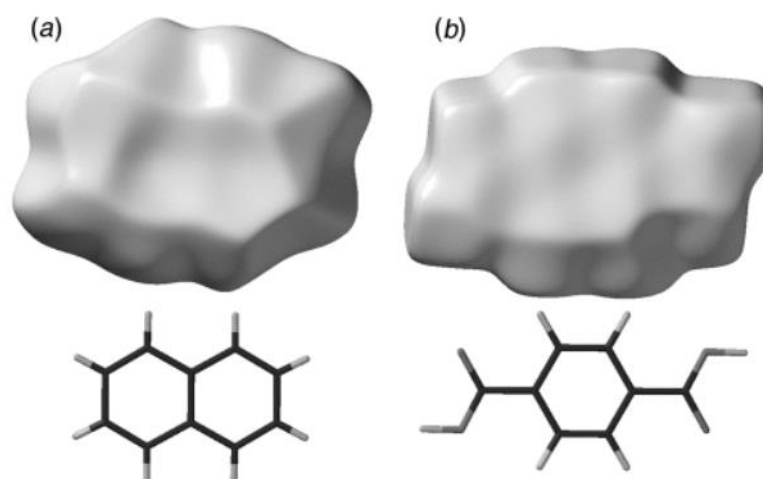
Наконец, третьим способом разделения пространства внутри молекулярных кристаллов являются так называемые поверхности Хиршфельда (Рис. 26а). Определение данного подхода основано на понятии промолекулярной электронной плотности: суммы электронных плотностей невзаимодействующих между собой атомов. В контексте данного упрощения, прокристаллическая электронная плотность представляет собой сумму отдельных промолекулярных электронных плотностей. При этом соотношение между промолекулярной электронной плотностью молекулы **A** и общей прокристаллической электронной плотностью в точке  $r$  именуется вкладом молекулы **A** –  $w_A(r)$ . Область пространства, где  $w_A(r) \geq 0.5$  соответственно относится к молекуле **A**. Поверхность, где  $w_A(r) = 0.5$  именуется поверхностью Хиршфельда.[99]

Разделение пространства в молекулярных кристаллах на основе поверхностей Хиршфельда является разумным компромиссом между качественной оценкой по методу Вигнера-Зейтца и количественной точностью метода атомов в молекулах Бейдера. Поверхности Хиршфельда являются гладкими во всех точках, благодаря чему их численное интегрирование является значительно более простой задачей. Прокристаллическая электронная плотность хотя и является грубым приближением, однако ее зачастую оказывается достаточно, чтобы вычислять некоторые параметры (например, дипольный момент отдельных молекул) с приемлемой точностью по отношению к экспериментальным данным. Интересной особенностью поверхностей Хиршфельда (Рис. 27) по сравнению с поверхностями по методу Вигнера-Зейтца и по теории атомов в молекулах является то, что они допускают наличие в разделении «пустот» т.е. областей, где ни для одной молекулы не выполняется условие  $w_X(r) \geq 0.5$ . Визуализация подобных пустот особенно полезна при изучении кристаллов типа «гость-хозяин».



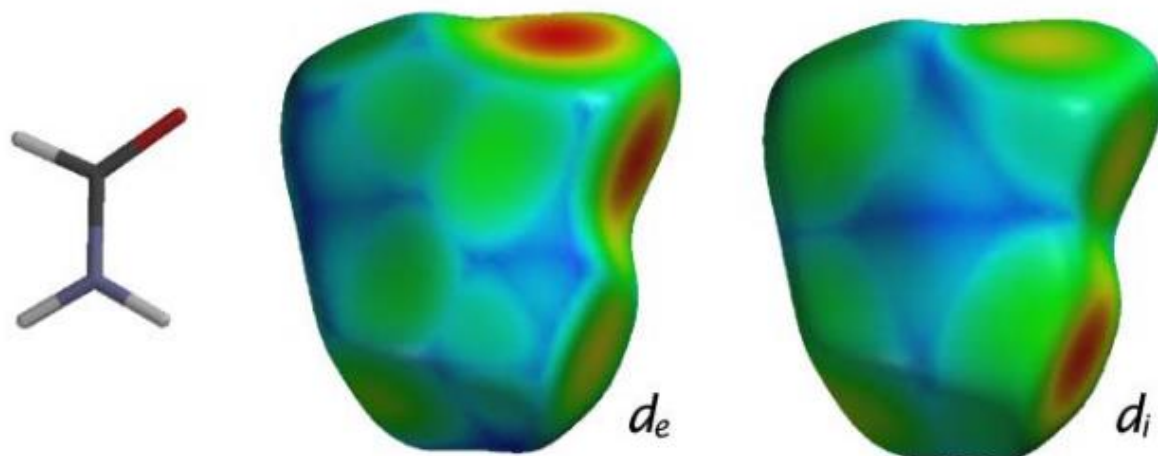
**Рис. 27.** Примеры разделения пространства кристалла на основе поверхностей Хиршфельда (внизу) для мочевины (слева), формальдегида (в центре) и льда VIII (справа). Сверху изображены диаграммы электронной плотности для кристаллов этих соединений. [99]

Поверхности Хиршфельда находят применение в анализе нековалентных взаимодействий в кристаллах органических соединений. Так, в случае систем, где характерны ненаправленные, слабые  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, кривизна поверхности Хиршфельда изменяется плавно, без явно заметных перегибов, что хорошо видно на примере молекулы нафталина (Рис. 28а). Противоположная картина наблюдается для терефталевой кислоты (Рис. 28b), для кристаллов которой характерны направленные, сильные взаимодействия  $O\cdots H-O$ . В этом случае кривизна поверхности Хиршфельда заметно меняется и перегибы на ней гораздо более различимы визуально.[102]



**Рис. 28.** Трехмерные поверхности Хиршфельда для молекул (a) нафталина и (b) терефталевой кислоты. [102]

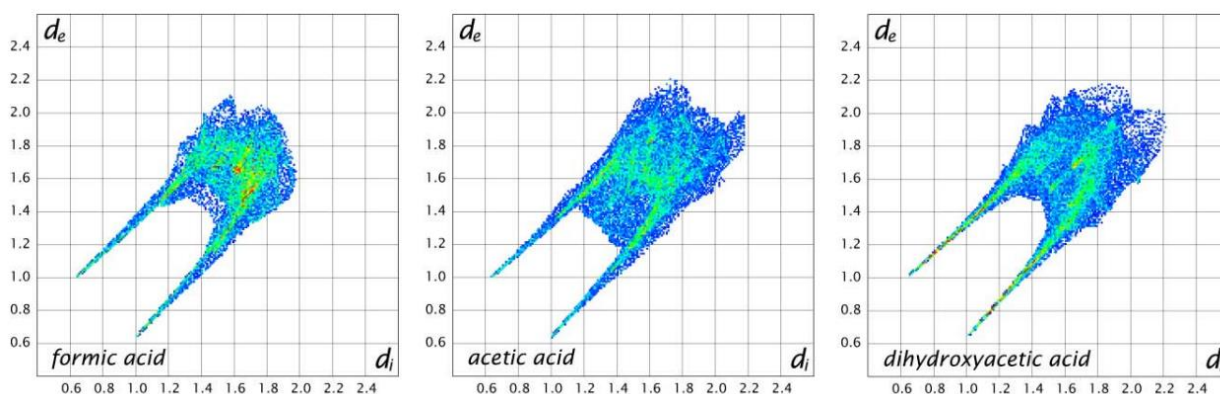
Полезным инструментом для визуализации нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах является нанесение поверх поверхностей Хиршфельда величин  $d_i$  и  $d_e$ : расстояния от точки на поверхности до ближайшего внутреннего и внешнего атома соответственно (Рис. 29).[103] Малые значения этих расстояний позволяют наглядно показать участки поверхности Хиршфельда, которые соответствуют коротким контактам между атомами и, скорее всего, направленным нековалентным взаимодействиям.



**Рис. 29.** Поверхность Хиршфельда для молекулы формальдегида с нанесенными поверх значениями  $d_e$  и  $d_i$ . [103]

Однако еще большую ценность для анализа нековалентных взаимодействий представляют точечные графики в координатах  $d_i / d_e$  где каждой точке на поверхности Хиршфельда соответствует своя точка на двухмерном графике (Рис. 30).[103] Очевидно, что для схожих по

характеру взаимодействий будут характерны близкие значения ( $d_i$ ;  $d_e$ ). Как следствие, цветом на подобных графиках обозначается интенсивность появления тех или иных значений. Ключевой особенностью же подобных графиков является их уникальность для всех молекул и их полиморфов: именно поэтому их так же называют «отпечатками пальцев» (fingerprint plot). Кроме того, при помощи визуального анализа можно обнаружить некоторые черты, которые характерны для определенных видов нековалентных взаимодействий. Так например, для сильных и направленных взаимодействий, например, водородных связей, характерны ярко выраженные, симметричные и узкие полосы, что хорошо видно на примере графиков для ряда карбоксильных кислот.

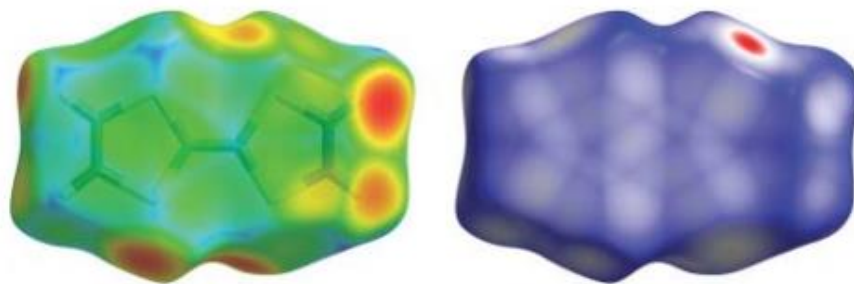


**Рис. 30.** Графики «отпечатков пальцев» для межмолекулярных взаимодействий муравьиной, уксусной и дегидроацетовой кислот.[103]

При всей своей пользе, нанесение поверх поверхности Хиршфельда величин  $d_i$  и  $d_e$  обладает ключевым недостатком: данные параметры не учитывают относительный размер атомов, а потому большие или меньшие их значения лишены необходимого контекста, а близкие контакты между крупными атомами и вовсе могут быть упущены. Для того, чтобы преодолеть это ограничение был предложен параметр  $d_{norm}$ , в котором применяются ВДВ радиусы согласно следующей формуле:[104]

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (9)$$

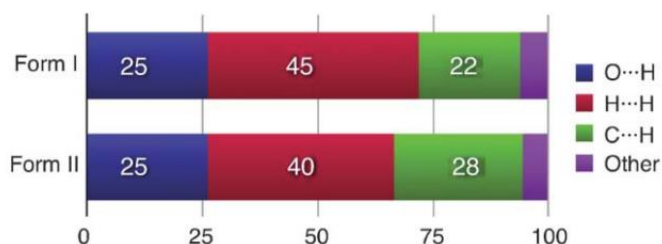
где  $d_i$  – расстояние между точкой на поверхности Хиршфельда и ближайшим внутренним атомом;  $d_e$  – расстояние между точкой на поверхности Хиршфельда и ближайшим внешним атомом;  $r_i^{vdW}$  – ВДВ радиус ближайшего внутреннего атома;  $r_e^{vdW}$  – ВДВ радиус ближайшего внешнего атома.



**Рис. 31.** Поверхности Хиршфельда для тетратиафульвалена с нанесенными поверх значениями  $d_e$  (слева) и  $d_{\text{norm}}$  (справа).[104]

Величина нормированного расстояния  $d_{\text{norm}}$  сконструирована таким образом, что она меньше нуля для близких контактов с расстоянием меньше суммы ВДВ радиусов и больше нуля для дальних контактов с расстоянием больше суммы ВДВ радиусов. Таким образом, нанесение данной величины поверх поверхности Хиршфельда позволяет с большей точностью визуализировать возможные области нековалентных взаимодействий (Рис. 31).

Площадь различных участков поверхности Хиршфельда, относящихся к тем или иным межмолекулярным контактам пропорциональна статистическому вкладу этих контактов в общую картину межмолекулярных взаимодействий.[104] Гистограммы статистических вкладов межмолекулярных контактов (Рис. 32) являются важным инструментом для анализа различных полиморфных форм тех или иных соединений. Так, на примере парацетамола хорошо видно, что при переходе от формы I к форме II вклад C...H контактов возрастает за счет уменьшения вклада контактов H...H.



**Рис. 32.** Относительные статистические вклады различных межмолекулярных взаимодействий в площадь поверхности Хиршфельда в случае форм I и II парацетамола.[104]

### ***1.3. Изучение подвижности зарядов в монокристаллах органических соединений***

Органические полупроводники и полевые транзисторы являются сложными системами, свойства которых зависят от большого множества разнообразных параметров. Среди таковых – величина подвижности зарядов ( $\mu$ ), обозначающая дрейфовую скорость зарядов в полупроводнике при силе электрического поля в 1 В. При прочих равных, чем больше величина подвижности зарядов в монокристаллах или поликристаллических пленках полупроводника, тем лучше будут свойства полевого транзистора на его основе. В особенности это касается быстродействия и времени отклика на управляющие сигналы устройства, что крайне важно для дальнейшей коммерциализации органической электроники.[105-107]

При создании новых и перспективных материалов для органической электроники крайне важно точное квантово-химическое моделирование полупроводниковых свойств и вычисление подвижности зарядов. Для подавляющего большинства органических полупроводников при комнатной температуре характерен прыжковый механизм, при котором перенос заряда осуществляется посредством квантовых туннельных переходов («прыжков»). Настоящая глава литературного обзора посвящена основам квантово-химического моделирования подвижности зарядов по прыжковому механизму в органических полупроводниках.

#### ***1.3.1. Прыжковый механизм и теория Маркуса-Хашиа***

Прыжковый механизм предполагает, что носители заряда в полупроводнике локализованы в той или иной области пространства (сайт – от англ. site) и перенос происходит между сайтами скачкообразно. В зависимости от степени локализации, заряд может быть сосредоточен на молекуле или же отдельной ее части, а порой и на ограниченном кластере молекул. Локализация носителей зарядов может быть вызвана двумя основными механизмами. Первый – термическая флуктуация взаимодействия между сайтами по причине нелокального электрон-фононного взаимодействия.[108-111] Второй – статистическая разупорядоченность локальной среды вокруг сайта с носителем заряда.[112]

Вне зависимости от причин локализации зарядов, вероятность «прыжка» носителя заряда от сайта **a** к сайту **b** выражается через константы переноса (charge transfer rate)  $k_{ab}$ . Их величина сильно зависит от молекулярной геометрии сайтов, их взаимного расположения, а потому – чаще всего – величина  $k_{ab}$  сильно варьируется в зависимости от пары сайтов, между которыми происходит перенос заряда. Величина подвижности зарядов выражается через константы переноса при условии наличия внешнего электрического поля следующим образом:[113]



$$\mu = \sum_{ab} d_{ab} \frac{k_{ab}}{E} \quad (10)$$

где  $d_{ab}$  – расстояние между сайтами **a** и **b**;  $k_{ab}$  – константа переноса между сайтами **a** и **b**;  $E$  – напряженность внешнего электрического поля.

При этом следует понимать, что данное, упрощенное выражение справедливо лишь для идеального случая, в котором все сайты для зарядов эквивалентны, а разупорядоченность отсутствует. Неэквивалентность сайтов по любой причине, в том числе и из-за самого строения кристаллической решетки, приводит к тому, что выражение для подвижности зарядов уже не может быть выписано в аналитической форме. В этом случае задача о симуляции полупроводниковых свойств должна решаться исключительно численно, например, посредством кинетического метода Монте-Карло.[114]

Основополагающим результатом в задаче симуляции полупроводниковых свойств органических материалов явилось первое применение теории Маркуса-Хаша (ранее использовавшейся исключительно для моделирования переноса зарядов в полярных растворителях) в качестве модели для расчета констант переноса по формуле.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} e^{-\frac{(\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_b T}} \quad (11)$$

где  $\Delta G$  – термодинамическая движущая сила данной реакции, равна нулю в том случае,  $\lambda$  – энергия реорганизации данного процесса за счет геометрических и электронных перестроек при переносе заряда;  $V$  – электронное взаимодействие между сайтами переноса.

С тех пор теория Маркуса является де-факто стандартным и наиболее распространенным методом для теоретического описания переноса заряда в органических соединениях.[115] Далее разберем подробнее значение параметров, входящих в выражение для константы переноса.

### 1.3.2. Движущая сила ( $\Delta G$ )

Движущей силой процесса прыжкового переноса зарядов именуется разница энергий Гиббса между полностью релаксированными (находящимися в глобальных минимумах на потенциальной поверхности энергии Гиббса) состояниями в начале и в конце акта прыжка. Для заряда  $q$ , движущегося в гомогенном поле  $E$  между сайтами **a** и **b** движущую силу можно записать следующим образом:[116]

$$\Delta G = G_a(R_a) - G_b(R_b) + qEd_{ab} \quad (12)$$

где  $G_a$  и  $G_b$  – энергии Гиббса сайтов **a** и **b**,  $R_a$  и  $R_b$  – соответствующий набор равновесных ядерных координат.

Чаще всего справедливо приближение, что внешнее электрическое поле  $E$  является достаточно слабым и неспособно изменить равновесные геометрии сайтов. Таким образом, последним членом суммы чаще пренебрегают, а энергии Гиббса при этом вычисляют без учета влияния электрического поля. Стоит отметить, что для идеальных и гомогенных кристаллов, сайты **a** и **b** являются одинаковыми молекулами, как с точки зрения окружения, так и с точки зрения их ядерных координат. Таким образом, выражения для их свободных энергий Гиббса идентичны, а величина движущей силы обнуляется. При вычислении энергий Гиббса сайтов в разупорядоченной, негомогенной системе, следует помнить, что они являются как локальным свойством,[117] так и зависят от поляризации окружающей среды.[116] Ввиду трудности моделирования локализованных состояний зарядов, особенно в протяженных и крупных системах, при помощи теории функционала плотности, расчет свободной энергии Гиббса для сайтов требует применения специально модифицированных, гибридных функционалов плотности.[118, 119] В некоторых случаях так же применяется метод ONIOM, который позволяет вычислить влияние поляризации окружающей среды посредством ее моделирования менее затратными вычислительными методами.[120]

### 1.3.3. Энергия реорганизации ( $\lambda$ )

Энергией реорганизации в транспорте зарядов по прыжковому механизму обозначают электростатический ответ (или, иными словами, энергетический барьер) среды на изменения распределения заряда после акта прыжка между двумя соседними сайтами. Строгий и точный учет отклика среды зачастую является вычислительно трудозатратной задачей ввиду того, что для этого требуется симуляция крупных (вплоть до нескольких сотен) кластеров молекул. Чтобы упростить задачу, энергию реорганизации  $\lambda$  чаще всего делят на внутреннюю энергию реорганизации ( $\lambda_{in}$ ) и внешнюю энергию реорганизации ( $\lambda_{out}$ ):

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (13)$$

В случае транспорта зарядов в органических полупроводниках, чтобы обозначить внутреннюю и внешние сферы (в контексте энергии реорганизации) необходимо выбрать молекулу донора – ту, на которой носитель заряда находится в начале прыжка. В таком случае, сама молекула донора обуславливает внутреннюю энергию реорганизации, а окружающая среда

– внешнюю. В таком случае, величину внешней энергии реорганизации можно вывести через формулу континуума Маркуса:[121]

$$\lambda = (\Delta q)^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{d_{ab}} \right) \quad (14)$$

где  $\Delta q$  – количество переносимого заряда,  $r_a$  и  $r_b$  – эффективные радиусы молекул донора и акцептора носителя заряда соответственно,  $\varepsilon_{op}$  и  $\varepsilon_s$  – оптическая (высокочастотная) и статическая диэлектрические проницаемости,  $d_{ab}$  – расстояние между сайтами прыжка.

Понятие эффективных радиусов в формуле для вычисления внешней энергии реорганизации основано на модели раствора с поляризуемым континуумом,[122] а изначально радиусы  $r_a$  и  $r_b$  вводились Маркусом как простые ионные радиусы в растворе. При этом, в случае близко расположенных сайтов можно приблизительно оценить, что  $d_{ab} = r_a + r_b$  или, в случае, когда сайты идентичны:  $d_{ab} = 2r_a$ . Таким образом, в случае гомогенного кристалла, величину эффективного радиуса можно оценить напрямую из параметров этого кристалла. Величины оптической и статической диэлектрических проницаемостей кристалла измеряются экспериментально. В случае гомогенных и симметричных кристаллов, вклад внешней энергии реорганизации обычно незначителен, а потому его оценкой чаще всего пренебрегают.[123]

Внутреннюю энергию реорганизации можно рассчитать из поверхностей энергии Гиббса по следующей формуле:[124]

$$\lambda_h = (E_{0,eq}^+ - E_{0,eq}^0) + (E_{+,eq}^+ - E_{+,eq}^0) \quad (15)$$

$$\lambda_e = (E_{0,eq}^- - E_{0,eq}^0) + (E_{-,eq}^- - E_{-,eq}^0) \quad (16)$$

где  $E_{0,eq}^+$  – электронная энергия однозарядного катиона в (оптимизированной) геометрии основного состояния,  $E_{0,eq}^0$  – электронная энергия основного состояния,  $E_{+,eq}^+$  – электронная энергия однозарядного катиона,  $E_{+,eq}^0$  – электронная энергия незаряженной молекулы в оптимизированной геометрии однозарядного катиона,  $E_{0,eq}^-$  – электронная энергия однозарядного аниона в (оптимизированной) геометрии основного состояния,  $E_{-,eq}^-$  – электронная энергия однозарядного аниона.

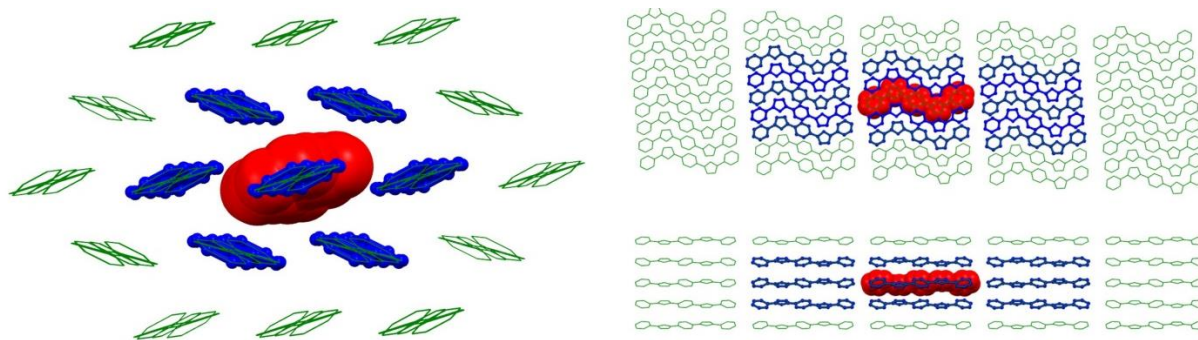
## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

### 2.1. Детали расчетов в главе 3

Геометрии основных состояний исследованных незамещенных фуран- и тиюфен-фениленов в газовой фазе были полностью оптимизированы при помощи теории функционала плотности (DFT) с использованием функционалов B3LYP,[125] M06-2X,[126]  $\omega$ -B97-X[D][127, 128] в сочетании с базисными наборами 6-31+G\*,[129, 130] 6-311++G\*\*, [131] Def2-TZVP[132, 133] (итого девять возможных комбинаций функционалов и базисных наборов). В случае расчетов с использованием функционала B3LYP был добавлен дополнительный полуэмпирический терм дисперсных взаимодействий Гримме с затуханием по Бекке-Джонсону (GD3BJ)[134] для того, чтобы частично компенсировать свойственную данному функционалу недооценку дисперсных взаимодействий. Молекулярные структуры для однозарядных катионов и анионов были полностью оптимизированы с использованием функционала UB3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G\*\*.

Сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) были исследованы при помощи оптимизированного сканирования вокруг двухгранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . Начиная со стационарной геометрии, двухгранные углы  $\phi_1$  и  $\phi_2$  пошагово увеличивались с инкрементом в  $10^\circ$  вплоть до достижения угла в  $180^\circ$ ; на каждом шаге проводилась оптимизация молекулярной геометрии с зафиксированными значениями двухгранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . В ходе сканирования ППЭ были использованы функционалы B3LYP[GD3BJ], M06-2X,  $\omega$ -B97-X[D] в сочетании с базисными наборами 6-311++G\*\* и Def2-TZVP. Сканирование ППЭ для заряженных структур проводилось аналогично: вокруг двухгранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  с инкрементом в  $10^\circ$  вплоть до достижения угла в  $180^\circ$  с применением функционала UB3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G\*.

Исследование кристаллической структуры фуран- и тиюфен-фениленов проводилось при помощи метода ONIOM:[135] сложный кластер с множеством молекул разделяется на несколько «слоев» (Рис. 33), каждый из которых описывается при помощи различных уровней теории. Внутренний слой, состоящий из одной, центральной молекулы, был описан при помощи DFT M06-2X/6-31+G\*; средний слой, представляющий собой первую координационную сферу центральной молекулы, был описан полуэмпирическим методом PM6;[136] внешний слой – вторая координационная сфера был статично зафиксирован и описан при помощи метода молекулярной механики (потенциал UFF),[137] моделируя электростатические и ВДВ взаимодействия со средой.



**Рис. 33.** Схематическая структура слоев, описываемых различными теоретическими методами при помощи ONIOM. Красный, синий и зеленые цвета обозначают молекулы, описываемые при помощи DFT, полуэмпирического метода PM6 и молекулярной механики UFF соответственно.

Энергии межмолекулярных взаимодействий между парами молекул в кристаллических структурах исследуемых соединений были рассчитаны при помощи схемы, описанной М. Спакманом[138] и коллегами с применением функционала B3LYP и базисного набора Aug-cc-PVTZ.[139, 140] Порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order, WBO)[141] был рассчитан с использованием электронных плотностей стационарных, оптимизированных и незаряженных геометрий (в газовой фазе) исследуемых соединений.

Для изучения областей внутримолекулярных дисперсных взаимодействий для основного ( $S_0$ ) и первого синглетного возбуждённого ( $S_{1r}$ ) состояний применялись два метода: топологический анализ электронной плотности при помощи квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) и усеченного градиента плотности (RDG), рассчитанного по формуле 6.

Для изучения оптических свойств фуран- и тиофен-фениленов были рассчитаны энергии и электронное строение первых десяти вертикально возбужденных синглетных ( $S_0 \rightarrow S_{nv}$ ,  $n = 1..10$ ) и триплетных ( $T_0 \rightarrow T_{nv}$ ,  $n = 1..10$ ) оптических состояний при помощи TD-DFT (динамическая теория функционала плотности, Time-Dependent Density Functional Theory). В расчетах применялись два гибридных функционала (B3LYP, PBE0),[142] показывающих хорошее соответствие с экспериментальными данными в случае возбужденных состояний без переноса заряда, а так же два функционала с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP,[143] LC- $\omega$ PBE)[144] показывающих хорошее соответствие с экспериментальными данными в случае возбужденных состояний с переносом заряда. Функционалы сочетались с тремя базисными наборами (6-31+G\*, 6-311++G\*\*, Def2-TZVP) – итого двенадцать возможных комбинаций функционалов и базисных наборов. Кроме того, расчеты энергии и структуры вертикально возбужденных оптических состояний проводились при помощи приближения Тамма-Данкова

(TDA)[145] для TD-DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE0 в комбинации с базисным набором 6-311++G\*\*.

Молекулярная геометрия  $S_{1g}$  возбужденного состояния была полностью оптимизирована при помощи TD-DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE0 в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\*. Энергии поглощения, силы осцилляторов для первых пяти синглетных возбужденных состояний были рассчитаны при помощи уровней теории B3LYP/6-311++G\*\* и PBE0/6-311++G\*\* с применением приближения Тамма-Данкова. Вибронное разложение  $S_0 \rightarrow S_1$  перехода было симулировано при помощи метода B3LYP/6-311++G\*\* с учетом эффектов Дюшинского и Херцберга-Теллера[146] в газовой фазе. Кроме того, энергии первых пяти синглетных и триплетных состояний были рассчитаны вдоль ППЭ вокруг двугранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  с применением функционалов B3LYP и PBE0 в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\*.

Энергия реорганизации для переноса зарядов (дырок –  $\lambda_h$  и электронов –  $\lambda_e$ ) была рассчитана с применением поверхностей потенциальных энергий (см. формулы 15 и 16). Необходимые электронные энергии были рассчитаны с применением DFT (функционал (U)B3LYP, базисный набор – 6-311++G\*\*).

Энергия реорганизации для транспорта экситонов ( $\lambda_{exc}$ ) была рассчитана из смещения вдоль нормальных колебаний по формулам 17 и 18. Требуемые нормальные координаты и смещения для  $S_0$  и  $S_{1g}$  состояний были рассчитаны при помощи DFT (функционал – B3LYP[GD3BJJ], базисный набор – 6-311++G\*\*).

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \nu_i \Delta_i^2 \quad (17)$$

$$\lambda_{exc} = \sum_i \lambda_i \quad (18)$$

где  $\lambda_i$  – вклад  $i$ -го нормального колебания в общую энергию реорганизации,  $\nu_i$  –  $i$ -я нормальная колебательная мода,  $\Delta_i$  – безразмерное смещение для  $i$ -й нормального колебания.

Все квантово-химические вычисления в главе 3.1 проводились при помощи вычислительного пакета Gaussian 09.[147] Последующая обработка электронной плотности (топологический анализ, вычисление RDG и WBO) проводилась при помощи вычислительного пакета MultiWFN.[148] Вычисление энергий взаимодействия между молекулами в кристаллах проводилось при помощи вычислительного пакета CrystalExplorer.[149]

## 2.2. Детали расчетов в главе 4

Оптимизация геометрии, сканирование ППЭ, вычисление порядков связи по Вибергу, расчет энергии реорганизации для транспорта зарядов проводились согласно схемам, описанным в главе 2.1 ранее. Повсеместно применяемый уровень теории: функционал B3LYP в сочетании с эмпирической дисперсией GD3BJ и базисным набором 6-311++G\*\*. Величины атомных зарядов были рассчитаны при помощи схемы CHELPG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method).[150]

Межмолекулярная энергия электронного взаимодействия (electron coupling) рассчитывалась согласно следующим формулам:

$$V = \frac{J_{ij} - S_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2}{1 - S_{ij}^2} \quad (19)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | h_{ks} | \varphi_j \rangle \quad (20)$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (21)$$

$$H_{ii} = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \quad (22)$$

$$H_{jj} = \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle \quad (23)$$

где  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  – ВЗМО-1 и ВЗМО орбитали (в случае транспорта дырок), или НСМО и НСМО-1 орбитали (в случае транспорта электронов) пары молекул, между которыми происходит прыжковый перенос зарядов;  $h_{ks}$  – гамильтониан Кона-Шэма;  $J_{ij}$  – интеграл переноса;  $S_{ij}$  – интеграл перекрывания;  $H_{ii}$  и  $H_{jj}$  – энергии соответствующих состояний.

Требуемые электронные интегралы были рассчитаны при помощи DFT: (функционал – B3LYP, базисный набор – 6-31+G\*) для всех уникальных пар молекул внутри молекулярного кластера в 3.8 Å (построены по данным рентгеновской дифракции) вокруг центральной молекулы.

Межмолекулярные константы переноса по прыжковому механизму были оценены согласно теории Маркуса с предположением, что движущая сила (разница в общей энергии между состояниями системы до и после акта переноса заряда)  $\Delta G = 0$ .

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{\frac{-\lambda}{4k_B T}} \quad (24)$$

где  $\hbar$  – константа Планка;  $k_B$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Угловая зависимость подвижности зарядов исследуемых соединений вдоль поверхностей кристалла была рассчитана по следующим формулам:

$$\mu(\theta_0) = \frac{e}{2k_B T} \sum_i W_i P_i R_i^2 \cos^2(\theta_i - \theta_0) \quad (25)$$

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (26)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $W_i$  – константа переноса вдоль  $i$ -го межмолекулярного прыжкового пути;  $P_i$  – статистический вес  $i$ -го прыжкового пути;  $R_i$  – дистанция между центрами масс двух молекул на  $i$ -м прыжковом пути;  $\theta_0$  – угол между направлением транспорта заряда и кристаллической осью;  $\theta_i$  – угол между  $i$ -м прыжковым путем и кристаллической осью.

По причине того, что исследуемые соединения обладают слоистой кристаллической структурой, все угловые зависимости подвижностей зарядов были рассчитаны как проекция на плоскость  $a$ - $b$  кристалла, за исключением  $\text{GPrF5}$ , где проекция была на плоскость  $a$ - $c$  кристалла.

Средняя подвижность зарядов была рассчитана по следующей формуле:

$$\mu_a = \frac{\sum_{\theta=0}^{2\pi} \mu(\theta)}{N} \quad (27)$$

где  $\theta$  – угол между направлением транспорта зарядов и кристаллической осью;  $N$  – количество точек в выборке (обычно,  $N = 1000$ ).

Все квантово-химические вычисления в главе 3.3 проводились при помощи вычислительного пакета ORCA 4.2.0.[151] Анализ электронной плотности и поверхностей Хиршфельда проводился при помощи ранее упомянутых MultiWFN и CrystalExplorer.



### 2.3. Детали расчетов в главе 5

Геометрии основных состояний, однозарядных катионов и анионов были полностью оптимизированы при помощи DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\* и эмпирической дисперсии GD3BJ. Для всех стационарных, оптимизированных состояний были вычислены колебательные частоты в гармоническом приближении с использованием ранее упомянутого уровня теории. Энтальпии и энергии Гиббса образования были вычислены для всех исследованных соединений совместно с вычислением колебательных частот. Потенциал ионизации (IP) был вычислен в адиабатическом приближении: как разница между полными электронными энергиями оптимизированных однозарядного катионного и основного состояний. Сродство к электрону (EA) было также вычислено в адиабатическом приближении: как разница между полными электронными энергиями оптимизированных однозарядного аниона и основного состояния.

Для изучения вертикально возбужденных состояний, структура и энергия первых десяти синглетных ( $S_0 \rightarrow S_{nv}$ ,  $n = 1..10$ ) и триплетных ( $T_0 \rightarrow T_{nv}$ ,  $n = 1..10$ ) состояний были вычислены при помощи TD-DFT с TDA: функционал – PBE0, базисный набор – 6-311++G\*\*. Геометрия первого возбужденного синглетного состояния  $S_{1r}$  была оптимизирована при помощи TD-DFT с TDA: функционал – PBE0, базисный набор – 6-311++G\*\*.

Энергия реорганизации для транспорта дырок и электронов была вычислена с использованием формул (15) и (16) соответственно. Необходимые электронные энергии были вычислены при помощи DFT, с применением функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\*.

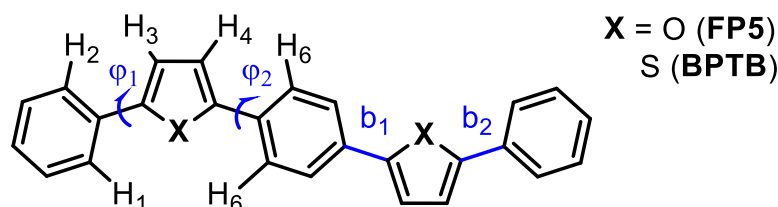
Энергия экситонного взаимодействия были вычислены для модельных «сэндвичевых»  $\pi$ -димеров как половина энергии первого вертикально возбужденного триплетного состояния  $T_{1v}$  при помощи TD-DFT с применением приближения TDA: функционал – PBE0, базисный набор – 6-311++G\*\*. Расстояние между центрами масс молекул в димере варьировалось от 3.5 Å и до 4.5 Å включительно, с шагом в 0.5 Å.

Первая поляризуемость (как статическая, так и частотная) были вычислены для всех исследуемых соединений при помощи DFT с использованием функционала с поправкой на дальное действие CAM-B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31+G\*. Динамические свойства поляризуемости были вычислены на типовых рабочих частотах для источников лазерного возбуждения:  $\omega = 0.6502$  эВ (1907 нм), 0.6561 эВ (1890 нм), 0.9051 эВ (1370 нм), 1.1698 эВ (1064 нм), 1.3626 эВ (910 нм) и 1.4940 эВ (830 нм).

Все квантово-химические вычисления в главе 3.3 проводились при помощи вычислительного пакета Gaussian 09.

### 3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВ

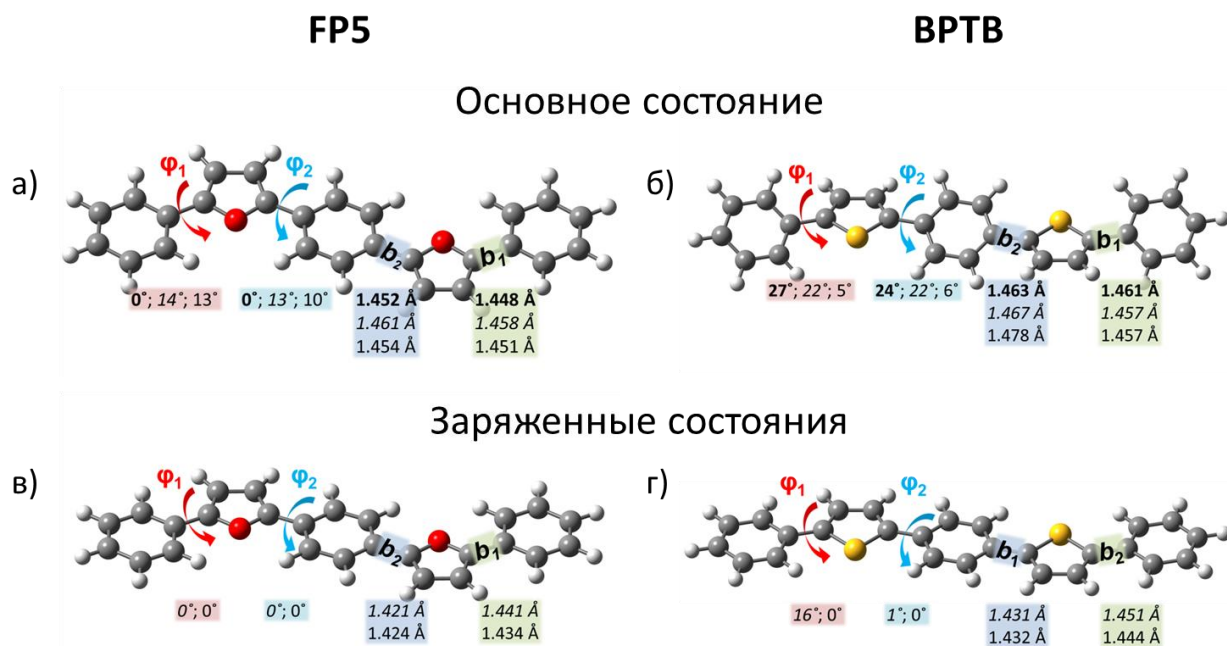
Объектами исследования (Рис. 34) в настоящей главе являются незамещенные фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**) и его тиофеновый аналог 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол (**BPTB**). Как было показано ранее, **FP5** обладает бóльшим квантовым выходом фотолюминесценции (КВ ФЛ) по сравнению с **BPTB** как в растворах, так и в кристаллической фазе.[10] Тем не менее, истинные причины, обуславливающие наблюдаемую разницу в оптоэлектронных свойствах между двумя системами (например, разница в степени сопряжения, торсионной жесткости и так далее), все еще остаются малоизученными. Таким образом, в настоящей главе было проведено сравнительное квантово-химическое исследование **FP5** и **BPTB** с целью выяснить, какие внутримолекулярные эффекты обуславливают изменение оптоэлектронных свойств при замещении тиофенового фрагмента на фурановый.



**Рис. 34.** Химическая структура 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (**FP5**) и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (**BPTB**). Представляющие особый интерес атомы водорода ( $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ), двухгранные углы ( $\phi_1$  и  $\phi_2$ ) и связи ( $b_1$  и  $b_2$ ) так же отмечены на рисунке.

#### 3.1. Основные состояния

Молекулярные геометрии **FP5** и **BPTB** были оптимизированы (Рис. 35а, б) в газовой фазе при помощи DFT: показано, что найденная стационарная геометрия является планарной для **FP5** и искаженной для **BPTB** ( $\phi_1 = 27^\circ$ ,  $\phi_2 = 24^\circ$ , см. Рис. 34 за обозначениями двухгранных углов). Последующий расчет ИК спектра в газовой фазе (с использованием прежнего уровня теории и гармонического приближения) показал отсутствие мнимых колебательных частот: это доказывает, что найденные стационарные геометрии в действительности являются локальными минимумами. Теоретически рассчитанные значения для двухгранных углов расходятся с экспериментальными, полученными из данных рентгеноструктурного анализа (РСА).[10] В структуре молекул по данным РСА зависимость величин двухгранных углов от структуры прямо противоположная: **BPTB** обладает планарной геометрией ( $\phi_1 = 5^\circ$ ,  $\phi_2 = 6^\circ$ ), а **FP5** искаженной ( $\phi_1 = 13^\circ$ ,  $\phi_2 = 10^\circ$ ).

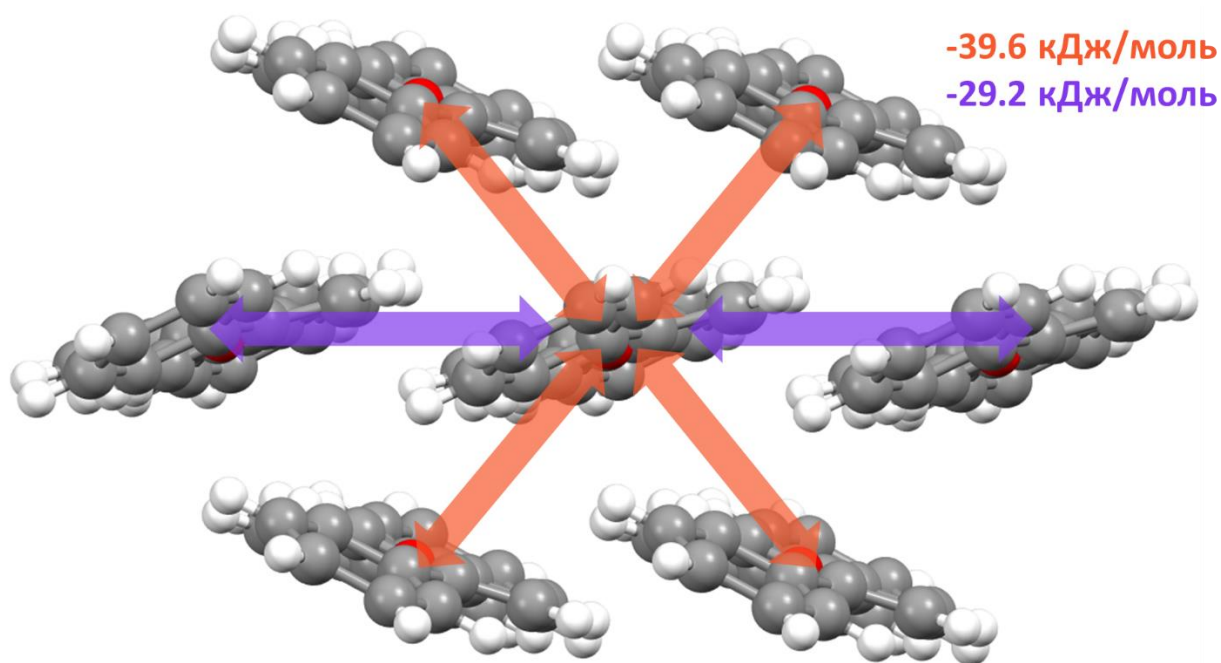


**Рис. 35.** Молекулярные геометрии нейтральных и однозарядных катионных и анионных форм **FP5** (а, в) и **BPTB** (б, г). Значения двугранных углов ( $\phi_1$  и  $\phi_2$ ) и связей ( $b_1$  и  $b_2$ ), показанные для нейтральных состояний (а, б): оптимизированная геометрия в газовой фазе (**жирный шрифт**), геометрия центральной молекулы, оптимизированной по методу ONIOM (*курсив*), данные PCA (обычный шрифт); для заряженных состояний: геометрия однозарядного катиона (*курсив*), однозарядного аниона (обычный шрифт). Уровни теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\* (оптимизация в газовой фазе), M06-2X/6-31+G\* (ONIOM).

Логично предположить, что наблюдаемое расхождение между расчетными и экспериментальными данными возникает по причине эффекта кристаллического окружения. Для его изучения была проведена оптимизация кристаллической структуры **FP5** и **BPTB** при помощи метода ONIOM, предполагающего описание сложной системы с большим количеством атомов и молекул (и, как следствие, большим количеством необходимых базисных функций) при помощи различных квантово-химических методов, применяемых одновременно к различным частям системы (см. Главу 2.1 за подробным описанием использованного вычислительного подхода). Такой подход позволяет повысить стабильность самосогласованного поля (снизить количество итераций, необходимых для достижения стационарного состояния), понизить длительность каждого шага оптимизации, что, в свою очередь, снижает трудозатратность теоретического расчета в целом.

Применительно к исследуемым системам – первым двум координационным сферам, полученным из данных PCA монокристаллов **FP5** и **BPTB** – было использовано следующее

разделение на теоретические уровни в рамках метода ONIOM: центральная молекула – DFT (M06-2X/6-31+G\*), первая сфера – полуэмпирический метод (PM7), вторая сфера – молекулярная механика (UFF). Было показано, что центральная молекула **FP5** в оптимизированной кристаллической ячейке теряет свою планарность, а стационарные двухгранные углы практически совпадают с экспериментальными ( $\varphi_1 = 14^\circ$ ,  $\varphi_2 = 13^\circ$ ). В это же самое время, центральная молекула **BPTB** в оптимизированной кристаллической ячейке ( $\varphi_1 = 22^\circ$ ,  $\varphi_2 = 22^\circ$ ) показывает тенденцию к «уплощению» молекулярной геометрии по сравнению с газовой фазой (при оптимизации методом, использованным для центральной молекулы в газовой фазе ( $\varphi_1 = 30^\circ$ ,  $\varphi_2 = 28^\circ$ )). Также можно показать, что межмолекулярные взаимодействия, рассчитанные для кристаллической структуры **FP5** (Рис. 36), являются достаточно сильными, чтобы преодолеть торсионный барьер фуран-фениленового со-олигомера (рассчитан ниже). Таким образом можно сделать вывод, что наблюдавшееся расхождение между расчетными и экспериментальными двухгранными углами в действительности происходит по причине эффекта кристаллического окружения, а не из-за выбранного уровня теории.



**Рис. 36.** Рассчитанные величины межмолекулярных взаимодействий в кристалле **FP5** (кДж/моль). Ввиду слоистой структуры кристалла рассматривались исключительно те пары молекул, что находятся в одном слое. Прочие пары молекул не рассматривались из-за слабости межмолекулярных взаимодействий. Уровень теории: B3LYP/aug-cc-pVTZ.

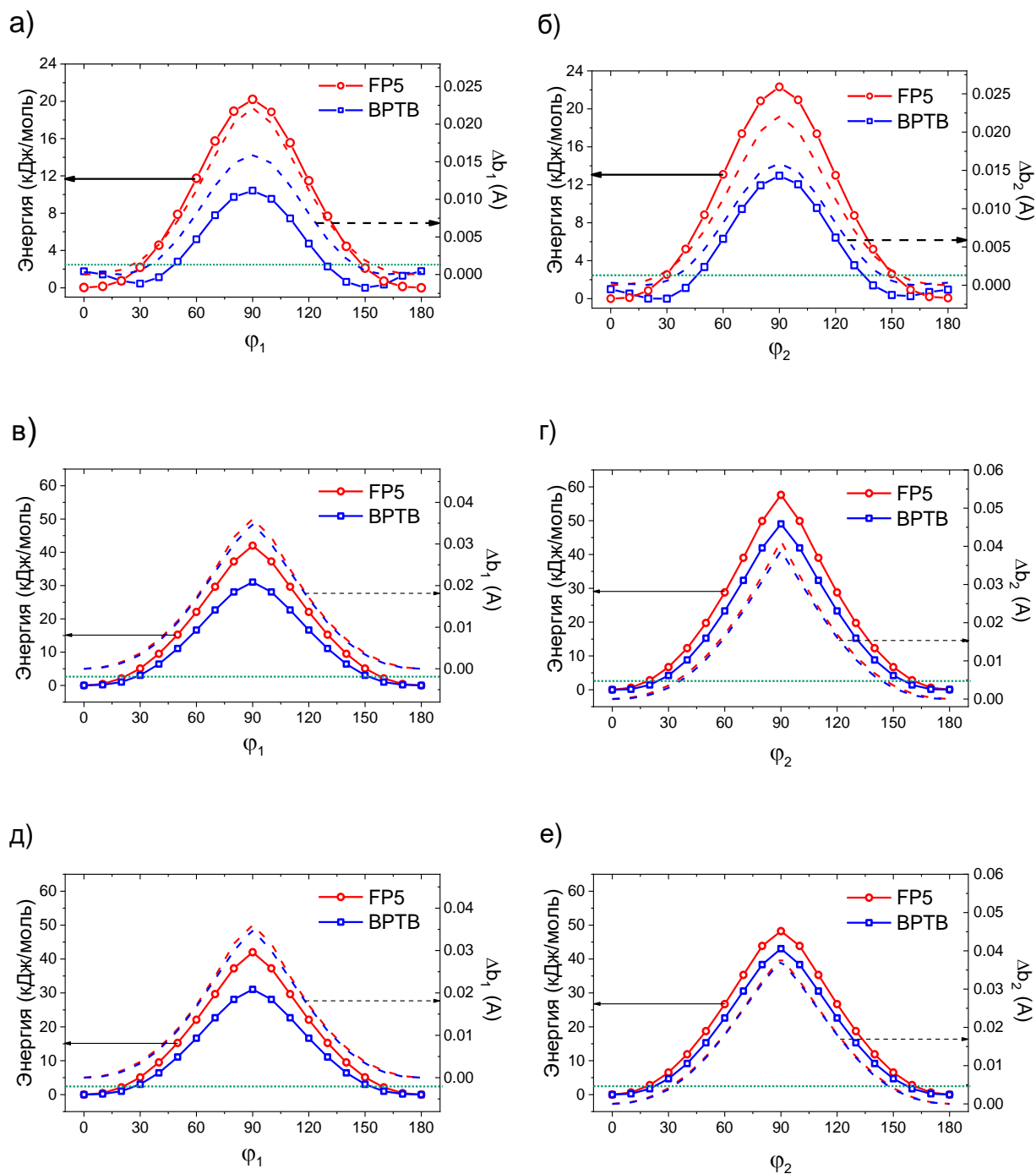
Геометрии однозарядных катионов и анионов **FP5** и **BPTB** были оптимизированы при помощи DFT (Рис 2в, г). Отсутствие мнимых колебательных частот проверено в гармоническом приближении с использованием аналогичного уровня теории. Согласно расчетным данным, **FP5**

сохраняет планарную геометрию как в однозарядном катионном, так и в однозарядном анионном состояниях. **ВРТВ** же обладает планарной геометрией только в анионном состоянии, в то время как в катионном состоянии она все еще остается искаженной с двугранными углами  $\varphi_1 = 16^\circ$ ,  $\varphi_2 = 1^\circ$ .

Зачастую деформационные колебания сопряженных со-олигомеров оказывают серьезное влияние на процессы тушения фотолюминесценции, так как они приводят к частичной потере сопряжения между близлежащими ароматическими циклами. Основным фактором, обуславливающим частоту и интенсивность таких деформационных колебаний, является торсионная жесткость или энергия, необходимая для поворота одного из сопряженных циклов относительно близлежащего к нему, вокруг соединяющей их связи на  $90^\circ$  градусов – вплоть до полной потери сопряжения. Для того, чтобы сравнить вращательную жесткость **FP5** и **ВРТВ**, был проведен анализ сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) вдоль двугранных углов между сопряженными циклами ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ).

Сечение ППЭ вдоль двугранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (Рис. 37а, Таблица 1) основной, незаряженной формы **FP5** обладают схожей формой с одним локальным максимумом ( $90^\circ$ ) и двумя локальными минимумами ( $0^\circ$ ,  $180^\circ$ ). В тоже самое время сечение ППЭ вдоль двугранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для основной, незаряженной формы **ВРТВ** (Рис. 37а, Таблица 1) обладает формой с двумя локальными минимумами ( $30^\circ$ ,  $150^\circ$ ) и тремя локальными максимумами ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ). Следует обратить внимание, что в случае тиюфен-содержащего со-олигомера, планарная конформация более не является локальным минимумом на ППЭ, что является свидетельством дестабилизации этой конформации.

Согласно анализу сечений ППЭ вдоль двугранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , **FP5** обладает вращательными барьерами приблизительно в два раза большими по сравнению с **ВРТВ**. Кроме того, вращательная степень свободы (величина отклонения двугранного угла от локального минимума в пределах энергии  $kT$ ) **FP5** сравнима с величинами, ранее показанными для  $\alpha, \alpha'$ -олигофуранов,[58] и в два раза меньше по сравнению с **ВРТВ**. Это позволяет сделать вывод о том, что тиюфен-фениленовые производные в действительности являются более вращательно подвижными в основном состоянии, что, в свою очередь, может быть одним из факторов, обуславливающих их более низкий КВ ФЛ.



**Рис. 37.** График сечения ППЭ для **FP5** (красная сплошная кривая) и **BPTB** (синяя сплошная кривая) вокруг двухгранного угла  $\phi_1$  в нейтральном (а), однозарядном катионном (в) и однозарядном анионном состояниях (д); вокруг двухгранного угла  $\phi_2$  в нейтральном (б), однозарядном катионном (г) и однозарядном анионном состояниях (е). Красной и синей пунктирными линиями обозначены изменение величины длины связей  $b_1$  и  $b_2$  по мере вращения вокруг двухгранного угла для **FP5** и **BPTB** соответственно. Горизонтальная пунктирная зеленая линия отображает величину энергии  $kT$  при комнатной температуре. Уровень теории:

B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*.

**Положения стационарных точек, величины торсионных барьеров и вращательная степень свободы для сечений ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  **FP5** и **BPTB**. Уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*.**

		<b>FP5</b>		<b>BPTB</b>	
		$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
<b>нейтрал.</b>	Стационарные точки (макс.)	90	90	0; 90; 180	0; 90; 180
	Стационарные точки (мин.)	0; 180	0; 180	30; 150	30; 150
	Энергия барьера / кДж/моль	20	23	2; 10	1; 12
	Вращательная степень свободы / (°)	25	25	50	50
<b>катион</b>	Стационарные точки (макс.)	90	90	0; 90; 180	90
	Стационарные точки (мин.)	0; 180	0; 180	20; 160	0; 180
	Энергия барьера / кДж/моль	30	60	0.5; 22	50
	Вращательная степень свободы / (°)	20	10	35	15
<b>анион</b>	Стационарные точки (макс.)	90	90	90	90
	Стационарные точки (мин.)	0; 180	0; 180	0; 180	0; 180
	Энергия барьера / кДж/моль	42	50	31	42
	Вращательная степень свободы / (°)	25	20	25	25

Вращение вокруг двухгранных углов ожидаемо приводит к потере сопряжения между сопряженными циклами, эффектом чего является увеличение длины связей  $b_1$  и  $b_2$  между близлежащими ароматическими циклами (см. Рис. 34 за обозначениями связей). Их большее изменение в случае **FP5** является признаком более эффективного сопряжения и большего вклада потери сопряжения в величину вращательного барьера по сравнению с тиюфен-содержащим со-олигомером. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение торсионной жесткости при замещении тиюфена на фуран характерно не только для олигомеров ( $\alpha, \alpha'$ -олиготиюфены vs  $\alpha, \alpha'$ -олигофураны), [58] но и для со-олигомеров (тиофен-фенилены vs фуран-фенилены).

Для того чтобы определить влияние торсионной жесткости на транспорт зарядов в кристаллах исследуемых соединений, были рассчитаны сечения ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для однозарядных катионов и анионов состояний **FP5** и **BPTB** (Рис. 37б, Таблица 1). Из полученных данных следует что **FP5** обладает большей торсионной жесткостью для всех однозарядных состояний по сравнению с **BPTB**. В свою очередь, это должно уменьшить энергию реорганизации необходимую для переноса заряда в кристаллах фуран-фениленового со-олигомера: из-за большей жесткости его геометрия, а в особенности двухгранные углы между



ароматическими циклами – главные источники конформационной лабильности, должны быть менее восприимчивы к изменениям при переходе из основного состояния в заряженное и наоборот.

Впрочем, изучение сечений ППЭ вдоль двухгранных углов между близлежащими ароматическими циклами не позволяет сделать выводов о природе их формы или же о факторах, обуславливающих положения локальных минимумов и максимумов, влияющих на величину вращательных барьеров. Логично предположить, что на торсионную жесткость исследуемых со-олигомеров влияют два основных параметра: степень сопряжения между ароматическими циклами и внутримолекулярные нековалентные взаимодействия. Понимание того, какой из двух упомянутых факторов является преобладающим важно для последующего направленного, молекулярного дизайна перспективных материалов для органической электроники. По этой причине необходимо дальнейшее изучение степени сопряжения и нековалентных взаимодействий в структуре фуран- и тиюфен-фениленового со-олигомера.

Для того, чтобы оценить относительную эффективность сопряжения в исследуемых со-олигомерах, мы сравнили величины альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA), длины связей между сопряженными циклами ( $b_1$  и  $b_2$ ), а также порядок связи по Вибергу (Таблица 2). BLA определяется как среднее значения разницы между длинами соседних двойной и одинарной связи: чем меньше это значение, тем ближе порядок сопряженных связей в молекуле к полуторному и, как следствие, тем больше степень сопряжения. В свою очередь, порядок связи по Вибергу рассчитывается исходя из электронных плотностей на атомных орбиталях, участвующих в связывании.

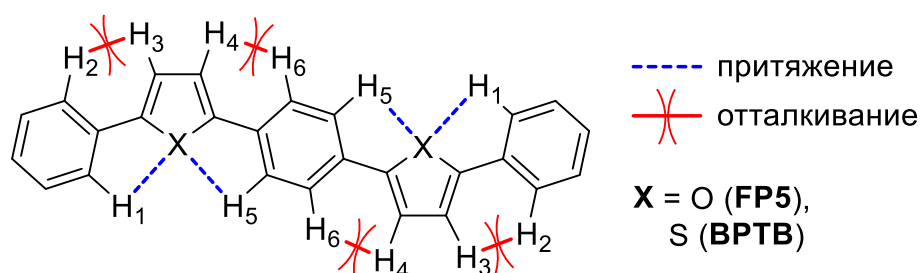
Меньшая BLA и более короткие длины связей  $b_1$  и  $b_2$  у **FP5** по сравнению с **BPTB** позволяют сделать вывод, что фуран-фениленовый со-олигомер обладает более эффективным сопряжением в незаряженной форме. Аналогичное также можно показать и для однозарядных катионов и анионов **FP5** по сравнению с **BPTB**. Таким образом, расчетные данные однозначно показывают, что замена тиюфенового фрагмента на фурановый в действительности приводит к увеличению степени сопряжения в исследуемых со-олигомерах.

Величины BLA, длины связей между близлежащими ароматическими циклами  $b_1$  и  $b_2$ , порядок связей  $b_1$  и  $b_2$  по Вибергу (WBO). Уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*.

FP5							
		BLA / Å		Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	$b_1$	$b_2$	$b_1$	$b_2$
Нейтрал.	0,064	0,092	0,088	1,455	1,452	1,0975	1,1071
Катион	0,038	0,077	0,080	1,441	1,421	1,2107	1,1472
Анион	0,041	0,078	0,082	1,434	1,424	1,1642	1,2019

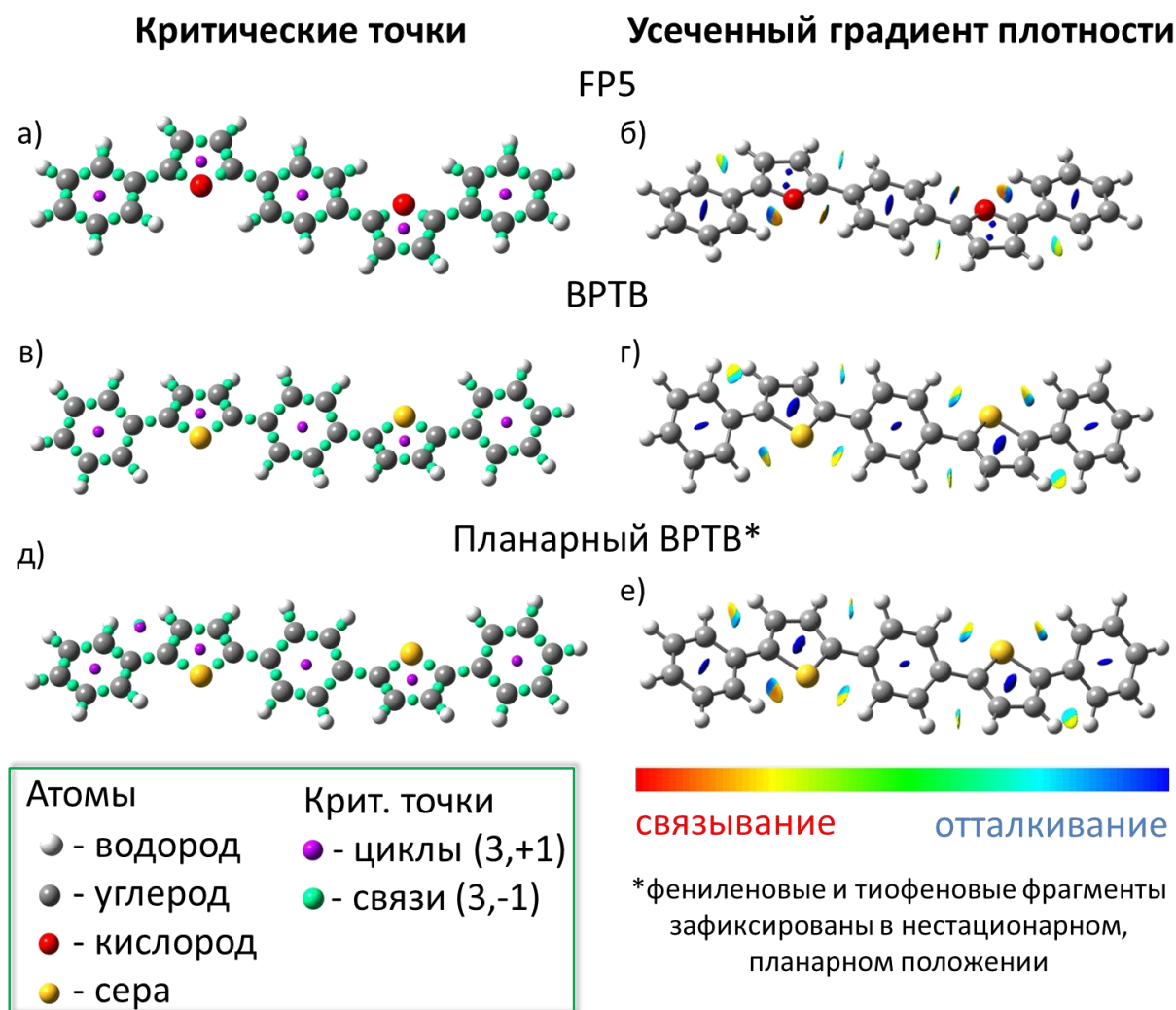
  

BPTB							
		BLA / Å		Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	$b_1$	$b_2$	$b_1$	$b_2$
Нейтрал.	0,076	0,095	0,093	1,461	1,463	1,0872	1,0959
Катион	0,042	0,074	0,076	1,451	1,431	1,2183	1,1467
Анион	0,041	0,075	0,078	1,444	1,432	1,1640	1,2085



**Рис. 38.** Возможные дисперсные взаимодействия в исследуемых молекулах.

Двумя наиболее вероятными видами внутримолекулярных нековалентных взаимодействий, которые потенциально присутствуют в структуре исследуемых фуран- и тиофен-фениленового со-олигомера и могут оказать влияние на торсионную жесткость, являются (Рис. 38): притяжение между противоположно лежащими атомами водорода и гетероатомами ( $H_1 \dots X$ ,  $H_5 \dots X$ ,  $X = O$ ,  $S$ ); отталкивание между противоположно лежащими атомами водорода ( $H_2 \dots H_3$ ,  $H_4 \dots H_6$ ). Для того чтобы выяснить наличие или отсутствие таких взаимодействий, мы в первую очередь применили теорию атомов в молекулах Бейдера (QTAIM).



**Рис. 39.** Анализ нековалентных взаимодействий при помощи QTAИМ (а, в, д) и усеченного градиента плотности (б, г, е) для **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г); **BPTB** с фениленовым и тиюфеновым фрагментом зафиксированными в нестационарном, планарном положении (д, е).

Изоповерхности RDG соответствуют изозначению 0.5 а.у., и окрашены по шкале от красного до синего:  $-0.015 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.015 \text{ а.у.}$ ; красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

QTAИМ, примененная к основным незаряженным состояниям **FP5** и **BPTB** демонстрирует отсутствие критических точек связей в ранее обозначенных возможных областях внутримолекулярных нековалентных взаимодействий (см. Рис. 39а, в): таких, как противоположно лежащие атомы водорода или противоположно лежащие атомы водорода и гетероатом соседних ароматических циклов. Подобное можно счесть свидетельством отсутствия связывающих нековалентных взаимодействий в исследуемых со-олигомерах. Тем не менее, анализ электронной плотности нестационарного, планарного состояния **BPTB** ( $\varphi_1 = 0^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0^\circ$ ; в стационарном состоянии:  $\varphi_1 = 27^\circ$ ,  $\varphi_2 = 24^\circ$ .) при помощи QTAИМ позволяет обнаружить

образование дополнительных критических точек связей между атомами  $H_2...H_3$  и  $H_4...H_6$  соседних ароматических циклов (Рис. 39д).

Трактовка такого результата может быть неоднозначной. С одной стороны, наличие критических точек связи между атомами водорода  $H_2...H_3$  и  $H_4...H_6$  может являться признаком притягивающего нековалентного взаимодействия между атомами. С другой стороны, для QTAIM характерно появление критических точек, которые не связаны с наличием нековалентных взаимодействий, в особенности для близлежащих атомов водорода соседствующих ароматических циклов (что ранее было показано на примере бифенила).[152] Таким образом, чтобы дать однозначный ответ о наличии или отсутствии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в исследуемых соединениях, необходимо провести анализ их электронной плотности при помощи гораздо более совершенного теоретического инструмента – усеченного градиента плотности (reduced density gradient, RDG).

Анализ усеченного градиента плотности (Рис. 39б, г) для оптимизированных геометрий основных состояний **FP5** и **BPTB** позволяет обнаружить области дисперсных взаимодействий между атомами  $H...X$  ( $X = O, S$ ) и  $H...H$  близлежащих ароматических циклов. Для этих областей характерна комбинация отталкивающего взаимодействия (из-за стерического затруднения, связанного с замыканием пятичленного цикла) и притяжения на линии, соединяющей атомы. Прямое интегрирование электронной плотности (интеграл пропорционален силе взаимодействия) показывает, что области отталкивания и притяжения приблизительно равны по силе для каждого отдельного взаимодействия. Таким образом, можно сделать вывод, что нековалентное взаимодействие между атомами  $H_1...X$ ,  $H_5...X$  ( $X = O, S$ ) и  $H_2...H_3$ ,  $H_4...H_6$  внутри молекул **FP5** и **BPTB** либо равно нулю, либо пренебрежимо мало.

Наконец, величины электростатического отталкивания между противоположно лежащими атомами водорода и кислорода (**FP5**) и серы (**BPTB**) составляют 11.7 и 8.3 кДж/моль соответственно, что не превышает значения торсионных барьеров вращения и, как следствие, такие взаимодействия не оказывают заметного влияния на конформацию молекулы. Таким образом, можно сделать окончательный вывод, что основное влияние на величину вращательного барьера и форму сечений ППЭ оказывает именно степень сопряжения: более эффективное сопряжение через фурановый фрагмент является основной причиной большей торсионной жесткости **FP5** по сравнению с **BPTB**.

### 3.2. Возбужденные состояния

Следующим шагом в рамках сравнительного исследования фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров стало изучение их оптических свойств: поглощение энергии в видимом и ультрафиолетовом диапазоне, а также дальнейшая излучательная и безызлучательная релаксация возбуждения.

Т а б л и ц а 3

**Отклонения теоретически рассчитанных энергий абсорбции от экспериментальных данных для FP5[10]и BPTB[67]. В скобках указаны значения, рассчитанные в приближении TDA.**

<b>FP5</b>				
	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE0	LC- $\omega$ PBE
6-31+G*	0.20	-0.26	0.13	-0.58
6-311++G**	0.17	-0.23	0.12	-0.55
	(0.07)		(0.04)	
Def2-TZVP	0.16	-0.23	0.11	-0.54
<b>BPTB</b>				
	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE0	LC- $\omega$ PBE
6-31+G*	0.21	-0.25	0.12	-0.58
6-311++G**	0.18	-0.25	0.11	-0.55
	(0.12)		(0.04)	
Def2-TZVP	0.18	-0.24	0.11	-0.55

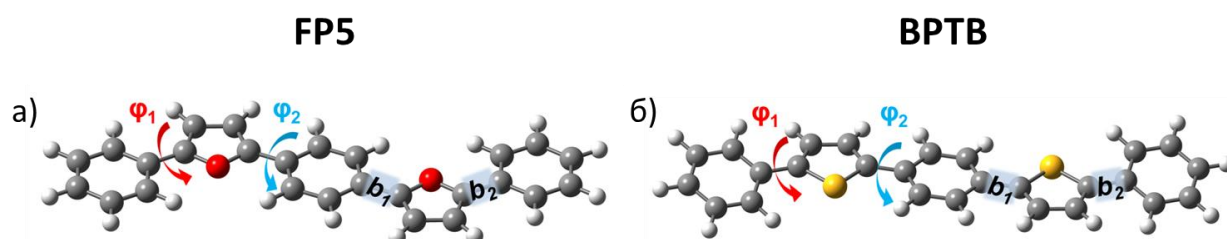
Как известно, типичное время возбуждения электрона значительно меньше, чем время необходимое для релаксации возбужденной молекулярной геометрии в новое состояние. Таким образом, при поглощении фотона, молекула в первую очередь переходит в т.н. вертикально-возбужденное состояние, в котором молекулярная геометрия остается неизменной, а электронное состояние изменяется (возбуждается). Для анализа вертикально-возбужденных состояний **FP5** и **BPTB** мы применили динамическую теорию функционала плотности (time-dependent DFT, TD-DFT) в сочетании с приближением Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff Approximation, TDA). В рамках первоначального бенчмарка относительно ранее измеренных длин волн поглощения и излучения **FP5** и **BPTB**, мы использовали четыре функционала: два гибридных (B3LYP, PBE0) и два с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP, LC- $\omega$ PBE) в сочетании тремя базисными наборами: одним двухэкспоненциальным (6-31+G\*) и двумя трехэкспоненциальными (6-

311++G\*\*, Def2-TZVP). Среди различных исследованных комбинаций функционалов плотности и базисных наборов, сочетание PBE0 и 6-311++G\*\* показало наилучшую сходимость с измеренными ранее экспериментальными данными (Таблица 3).

Анализ вертикально-возбужденных состояний **FP5** и **BPTB** показывает, что для обоих соединений переход  $S_0 \rightarrow S_{1v}$  обладает наивысшей силой осциллятора, и, следовательно, наивысшей интенсивностью и заселенностью возбужденного состояния. Данная полоса поглощения преимущественно является переходом ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО. Прочие оптические переходы исследуемых со-олигомеров обладают смешанным характером и значительно меньшей интенсивностью – значительного влияния на процессы возбуждения и релаксации они не оказывают.

В рамках изучения фотолюминесценции мы сосредоточили внимание на первом оптимизированном синглетном возбужденном состоянии –  $S_{1r}$ . Согласно правилу Каша (для органических соединений в конденсированной среде излучение фотона всегда происходит из низшего синглетного возбужденного состояния) именно это состояние является основным излучающим. Таким образом, деформационные колебания  $S_{1r}$  состояния, и, как следствие, его торсионная жесткость, оказывают непосредственное влияние на процессы термического тушения люминесценции.

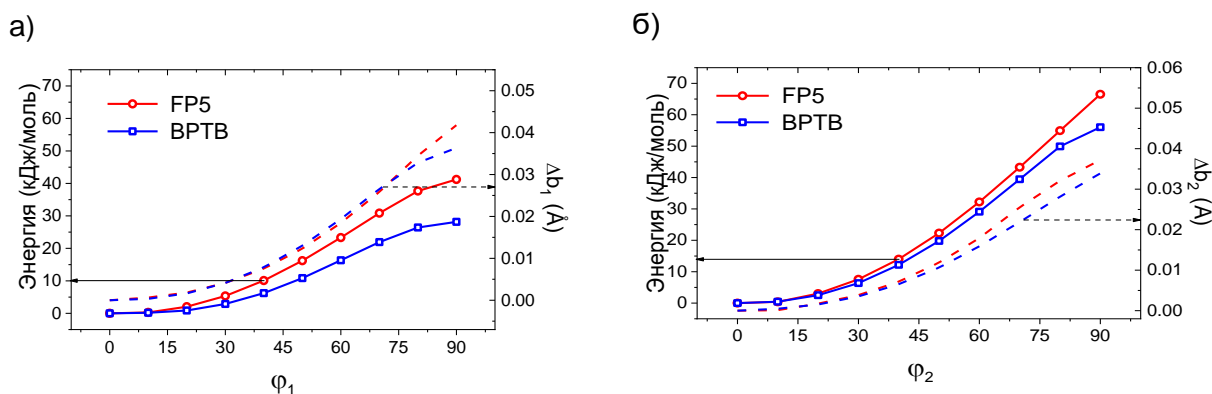
Оптимизация  $S_{1r}$  в газовой фазе показала (Рис. 40), что оба исследуемых со-олигомера обладают планарной геометрией в этом состоянии. Согласно величинам длин связей,  $\pi$ -система цепи сопряжения в  $S_{1r}$  состоянии со-олигомеров принимает преимущественно хиноидный характер.



**Рис. 40.** Молекулярные геометрии  $S_{1r}$  состояния для **FP5** (а) и **BPTB** (б). Уровень теории: TD-DFT/B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*.

Как упоминалось ранее, торсионная жесткость оказывает непосредственное влияние на деформационные колебания, и, как следствие, на процессы безызлучательной релаксации возбужденных состояний исследуемых со-олигомеров. Таким образом, на следующем этапе нами были вычислены сечения ППЭ (Рис. 41) состояния  $S_{1r}$  **FP5** и **BPTB** вдоль углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . Из

расчетных данных можно убедиться, что оба исследуемых соединения обладают стандартной формой ППЭ в  $S_{1g}$  состоянии с тремя стационарными точками ( $0^\circ$ ,  $180^\circ$  – минимумы,  $90^\circ$  – максимум). Как и в случае с невозбужденными состояниями (нейтральным, однозарядными катионами и анионами) **FP5** обладает большим торсионным барьером ( $\sim 10$  кДж/моль) и меньшей степенью вращательной свободы по сравнению с **BPTB** для двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

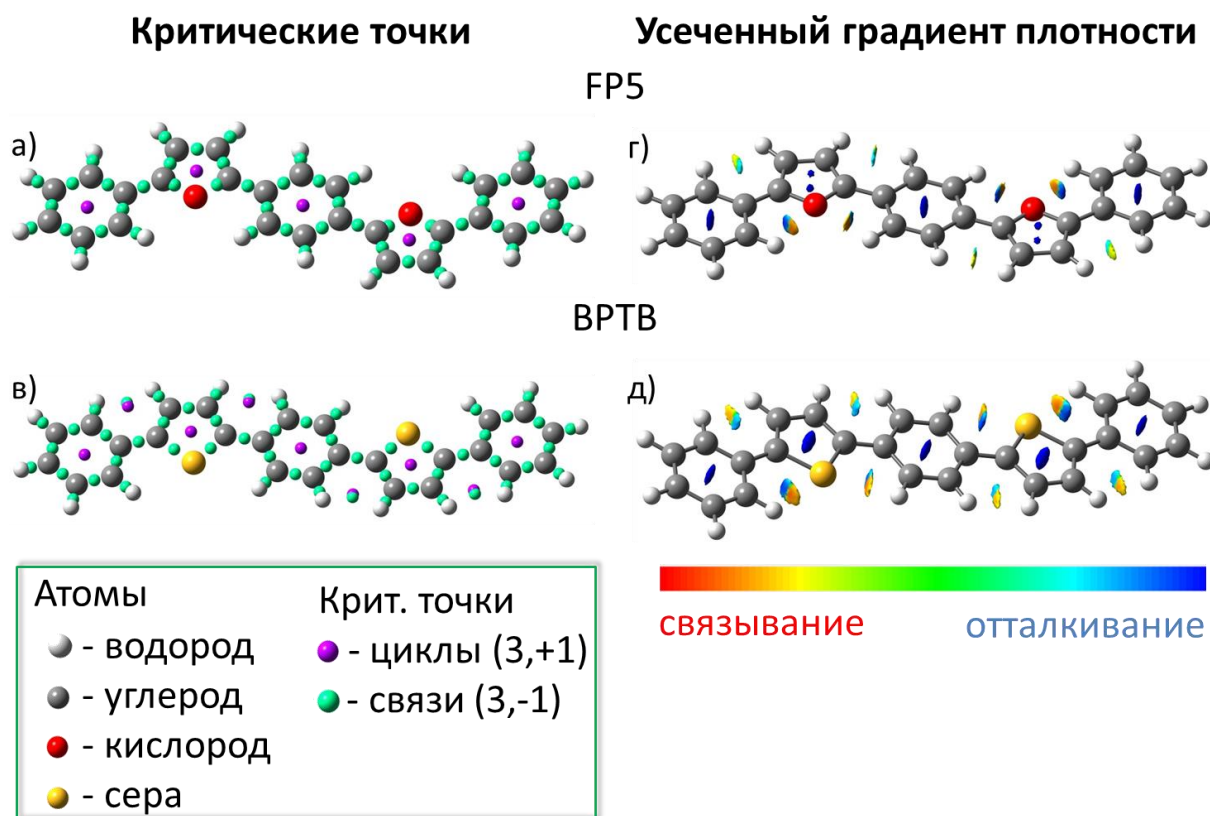


**Рис. 41.** График сечения ППЭ для  $S_{1g}$  состояния **FP5** (красная сплошная кривая) и **BPTB** (синяя сплошная кривая) вокруг двухгранного угла  $\varphi_1$  (а) и  $\varphi_2$  (б). Красной и синей пунктирными линиями обозначены изменение величины длины связей  $b_1$  и  $b_2$  по мере вращения вокруг двухгранного угла для **FP5** и **BPTB** соответственно. Уровень теории: TD-DFT/B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*.

Дополнительно к большим вращательным барьерам **FP5** также обладает меньшей BLA в состоянии  $S_{1g}$  по сравнению с **BPTB**. Помимо этого, величина BLA сильнее изменяется при вращении вокруг двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для фуранового со-олигомера по сравнению с его тиюфен-содержащим аналогом (Таблица 4). Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что **FP5** обладает большей эффективностью сопряжения по сравнению с **BPTB** в  $S_{1g}$  состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что большая вращательная жесткость и эффективность сопряжения фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиюфен-содержащим аналогом в первом синглетном возбужденном состоянии является одним из факторов, что обуславливает его большой квантовый выход фотолюминесценции.

Величины BLA, длины и порядок связей  $b_1$  и  $b_2$  для  $S_{1g}$  состояния исследованных соединений.

		FP5		BPTB	
		$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
$S_{1g}$ состояние	Стационарные точки (макс.)	90	90	90	90
	Стационарные точки (мин.)	0	0	0	0
	Энергия барьера / кДж/моль	41	66	28	56
	Вращательная степень свободы / (°)	20	10	30	25
	BLA / Å	0.044		0.054	



**Рис. 42.** Анализ дисперсных взаимодействий при помощи QTAIM (а, в) и анализ RDG (б, г) для  $S_{1g}$ : **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г). Изоповерхности RDG соответствуют изозначению 0,5 а.е., и окрашены по шкале от красного до синего:  $-0.015 \text{ а.е.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.015 \text{ а.е.}$ ; красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

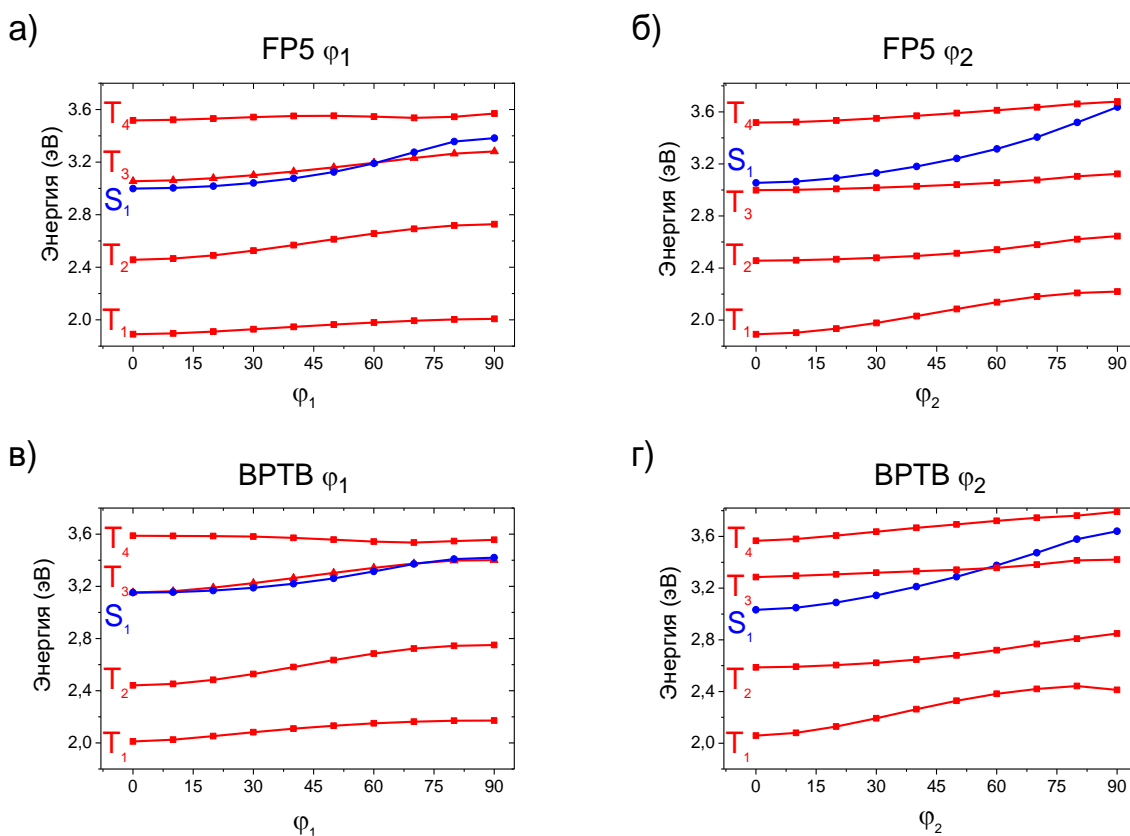
Анализ  $S_{1g}$  состояний **FP5** и **BPTB** при помощи QTAIM (Рис. 42а, в) показывает, что, в отличие от основного состояния, между противоположно лежащими атомами Н...Н



фениленового и тиофенового фрагментов **ВРТВ** образуются дополнительные критические точки связи. В случае фуран-фениленового со-олигомера образования дополнительных критических точек не наблюдается. Однако, как и прежде, анализ RDG (Рис. 42б, д) и последующее интегрирование электронной плотности внутри его изоповерхности, позволяет сделать вывод, что данные, противоположные по знаку, но близкие по силе взаимодействия частично или полностью сводятся к нулю. Таким образом можно сделать вывод, что – как и в случае  $S_0$  состояния – более высокая жесткость **FP5** по сравнению с **ВРТВ** в  $S_{1g}$  состоянии преимущественно обусловлена большей эффективностью сопряжения, а образование критических точек электронной плотности не является свидетельством связывающих взаимодействий. Следует также отметить, что анализ RDG по отношению к электронной плотности возбужденного состояния  $S_{1g}$  был применен впервые в рамках настоящей работы.

Поскольку интеркомбинационная конверсия (или же переход между возбужденными состояниями с различной мультиплетностью, обычно запрещенный правилами отбора) является возможным путем безызлучательного тушения фотолюминесценции, нами был изучен один способ реализации данного процесса, связанного с торсионной жесткостью и деформационными колебаниями. Таковым является потенциальное вырождение возбужденных состояний при вращении вдоль двухгранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . В случае, если предполагаемое вырождение или же частичное сближение вертикально-возбужденных уровней в действительности наблюдается, то становится возможным частичное заселение триплетных вертикально-возбужденных состояний в обход запрета по симметрии через спин-орбитальное взаимодействие.

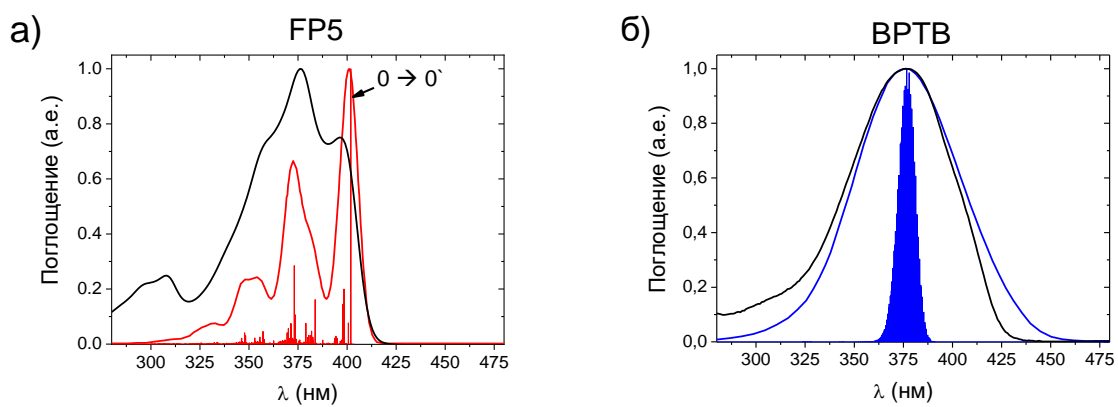
При вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_1$  состояния  $S_{1v}$  и  $T_{3v}$  являются практически вырожденными как для **FP5** (Рис. 43а), так и для **ВРТВ** (Рис. 43в). При вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_2$  состояния  $S_{1v}$  и  $T_{3v}$  пересекаются при двухгранном угле равном  $60^\circ$ , но только для тиофен-фениленового со-олигомера (Рис. 43в, г). Как упоминалось ранее, подобные вырожденности и конические пересечения синглетных и триплетных состояний являются потенциальными источниками тушения люминесценции. Канал тушения через вращение  $\phi_1$  является общим как для **FP5**, так и для **ВРТВ**, однако канал тушения через вращение  $\phi_2$  наблюдается только для **ВРТВ**, что может являться одним из факторов больших КВ ФЛ для фуран-фениленового со-олигомера. Кроме того, большая величина спин-орбитального взаимодействия, характерная для серосодержащих сопряженных молекул (ранее показано на примере олиготиофенов)[45] является фактором, облегчающим тушение люминесценции посредством конических пересечений и, соответственно, приводящим к меньшим КВ ФЛ для тиофен-содержащего со-олигомера.



**Рис. 43.** Энергия  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  (красные кривые) и  $S_1$  (синяя кривая) при: (а) вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_1$  **FP5**; (б) вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_2$  **FP5**; (в) вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_1$  **BPTB**; (а) вращении вокруг двухгранного угла  $\phi_2$  **BPTB**. Уровень теории: TDA-DFT/PBE0/6-311++G\*\*.

Согласно экспериментальным данным,[10] **FP5** обладает тонкой структурой спектра поглощения, в то время как **BPTB** не обладает таковой.[68] Логично предположить, что данное различие связано с большей вращательной жесткостью фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиафен-фениленовым как в  $S_0$ , так и в  $S_{1v}$  состоянии. Чтобы подтвердить данное предположение, нами была проведена вычислительная симуляция вибронной структуры (Рис. 44) наиболее яркой полосы поглощения ( $S_0 \rightarrow S_{1v}$ ) для **FP5** и **BPTB**. Данная симуляция берет в расчет не только переходы между основными колебательными уровнями ( $0 \rightarrow 0'$ ), но также и иные переходы, между возбужденными колебательными уровнями, благодаря чему становится возможным предсказание тонкой структуры спектра поглощения.

Данные теоретического расчета отлично согласуются с экспериментом для обоих исследованных со-олигомеров: единственное различие наблюдается в интенсивностях полос поглощения и вызвано оно тем, что симуляция проводилась при абсолютном нуле ( $T = 0K$ ) из-за чего заселенность более высоких энергетических уровней оказывается ниже.



**Рис. 44.** Вибронная структура  $S_0 \rightarrow S_1$  перехода спектров поглощения FP5 (а) и BPTB (б).

Черными кривыми показаны экспериментальные спектры поглощения.

### 3.3. Энергия реорганизации для транспорта зарядов и электронов

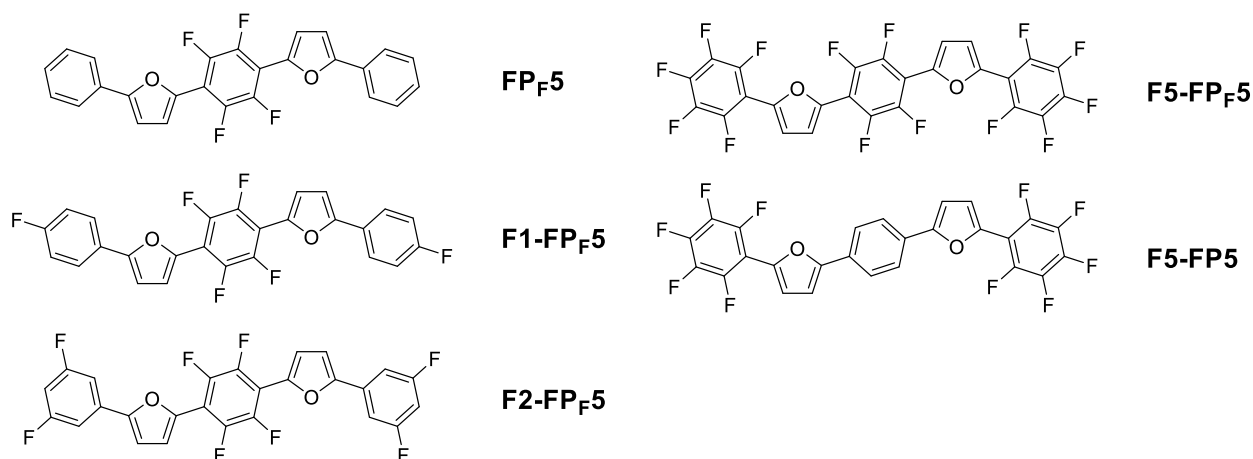
Согласно данным расчетов, **FP5** обладает  $\sim 1.5$  раза меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h^{FP5} = 217$  мэВ,  $\lambda_h^{BPTB} = 347$  мэВ) и  $\sim 2$  раза меньшей для транспорта электронов ( $\lambda_e^{FP5} = 226$  мэВ,  $\lambda_e^{BPTB} = 416$  мэВ) в сравнении с **BPTB**. Величина энергии реорганизации для транспорта экситонов так же меньше в случае **BPFV** приблизительно в 20 раз ( $\lambda_{exc}^{FP5} = 38$  мэВ,  $\lambda_{exc}^{BPTB} = 775$  мэВ). По причине большей торсионной жесткости **FP5** по сравнению с **BPTB**, он сохраняет планарную конформацию во всех исследованных формах, что существенно снижает электронные и геометрические перестройки при транспорте зарядов и энергии. С другой стороны, **BPTB** обладает жесткой и планарной геометрией только в заряженных и возбужденных состояниях, что увеличивает вклад геометрических перестроек в энергию реорганизации. Таким образом, высокая торсионная жесткость **FP5** является фактором, обуславливающим существенно более низкую энергию реорганизации для транспорта зарядов и энергии.

#### 4. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ

Отсутствие транспорта электронов у фуран-фениленовых со-олигомеров (даже в случае использования электродов с низкой работой выхода, например, кальциевых) является серьезным ограничением для их применения в органической электронике.[153] Аналогичная проблема так же присутствует и для других фуран-содержащих малых молекул.[154]

Введение электрон-акцепторных групп, в особенности атомов фтора, является одной из наиболее эффективных стратегий для увеличения подвижности электронов в сопряженных органических соединениях.[155, 156] Будучи самым электроотрицательным элементом, фтор может вызывать появление различных нековалентных взаимодействий (например, F...F и F...H), часто приводя к более плотной кристаллической упаковке с преобладанием  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий,[155] что является благоприятным для транспорта зарядов. Кроме того, введение атомов фтора в структуру линейных, сопряженных со-олигомеров одновременно снижает энергии ВЗМО и НСМО, сохраняя при этом энергетический зазор между ними, что приводит к увеличению электрохимической стабильности, лучшей инжекции электронов и транспорту зарядов.

Таким образом, настоящая глава посвящена вычислительному исследованию структурных, оптических и полупроводниковых свойств фторзамещенных производных **FP5** (Рис. 45) как перспективных материалов для органической электроники.

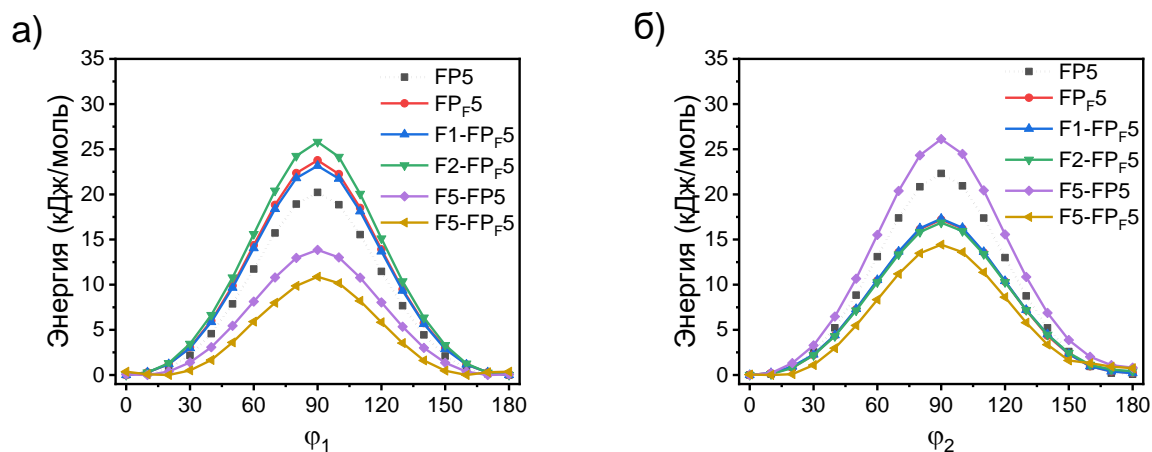


**Рис. 45.** Строение исследованных в данной главе фторзамещенных производных фуран-фениленового со-олигомера **FP5** и их условные обозначения.

##### 4.1. Расчеты для изолированных молекул

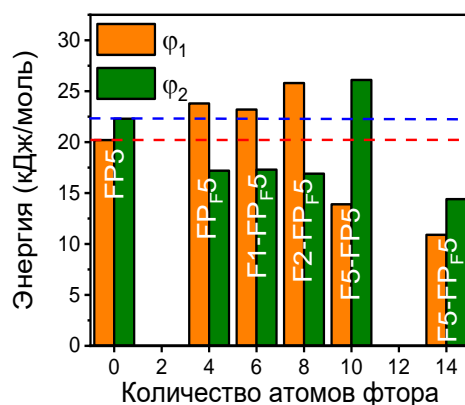
После оптимизации при помощи DFT, все фторсодержащие фуран-фенилены сохраняют планарную основную конформацию за исключением **F5-FP5**, обладающего искаженной

конформацией основного состояния с двухгранными углами  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  равными  $\sim 20^\circ$  и  $\sim 10^\circ$  соответственно. Сканирование сечений ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (с оптимизацией молекулярной геометрии на каждом шаге) показало (Рис. 46), что все фторсодержащие соединения сохраняют характерную форму сечения ППЭ для фуран-фениленов: локальный минимум на  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , локальный максимум на  $90^\circ$ . Единственным исключением, ожидаемо, является **F5-FP<sub>F</sub>5**, для которого положения локальных минимумов смещаются к  $\sim 20^\circ$ , а угол в  $0^\circ$  является локальным максимумом. Стоит заметить, что подобная форма сечения ППЭ характерна для тиюфен-фениленов, которые, как было продемонстрировано ранее, теряют торсионную жесткость за счет менее эффективного сопряжения через тиюфеновый фрагмент. Это позволяет предположить, что избыточное введение атомов фтора в соединение **F5-FP<sub>F</sub>5** так же приводит к снижению степени сопряжения.



**Рис. 46.** Сечение ППЭ для основного состояния **FP5** (черная, пунктирная линия), **FP<sub>F</sub>5** (красная линия), **F1-FP<sub>F</sub>5** (синяя линия), **F2-FP<sub>F</sub>5** (зеленая линия), **F5-FP5** (фиолетовая линия) и **F5-FP<sub>F</sub>5** (желтая линия) вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  (а) и  $\varphi_2$ . (б).

Впрочем, как можно видеть из Рисунка 46, величины торсионных барьеров для двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  уменьшаются только в тех случаях, когда атомы фтора находятся в позициях близких к атому кислорода фуранового фрагмента ( $\varphi_1$  для **F5-FP5**;  $\varphi_2$  для **FP<sub>F</sub>5**, **F1-FP<sub>F</sub>5**, **F2-FP<sub>F</sub>5**;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для **F5-FP<sub>F</sub>5**). Во всех прочих случаях наблюдается обратная зависимость: торсионные барьеры для фторсодержащих производных увеличиваются. Таким образом мы можем сделать вывод, что избирательное введение атомов фтора в структуру фуран-фениленового со-олигомера **FP5** приводит к увеличению его торсионной жесткости.



**Рис. 47.** Величины торсионных барьеров фуран-фениленов для сечений ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  (оранжевые столбцы) и  $\varphi_2$  (зеленые столбцы). Красная и синяя пунктирные линии отображают величины торсионных барьеров ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно) для **FP5**.

Т а б л и ц а 5

**Значения порядков связей  $b_1$  (между концевым фенильным и фурановым фрагментом) и  $b_2$  (между центральным фенильным и фурановым фрагментом) для фторсодержащих фуран-фениленов, рассчитанные по методу Виберга.**

Соединение	$b_1$	$b_2$
FP <sub>F</sub> 5	1.0855	1.0901
F1-FP <sub>F</sub> 5	1.0859	1.0902
F2-FP <sub>F</sub> 5	1.0840	1.0876
F5-FP5	1.0807	1.0947
F5-FP <sub>F</sub> 5	1.0640	1.0795

Анализ степени сопряжения при помощи расчета порядка связи между ароматическими циклами по Вибергу (Таблица 5) показывает, что степень сопряжения остается практически неизменной по мере введения фторных заместителей. Таким образом, единственным возможным фактором, что приводит к снижению величины торсионной жесткости при введении фторных заместителей являются возникающие нековалентные взаимодействия между атомами фтора и атомом кислорода фуранового фрагмента. К таковым взаимодействиям можно отнести дисперсные и ВДВ силы, а также электростатическое притяжение/отталкивание.

Согласно распределению атомных зарядов, вычисленному при помощи метода CHELPG (Заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода, CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method), кислород и фтор обладают близкими по величине отрицательными зарядами, приблизительно равными 0.2 а.е. Соответствующие энергии кулоновского отталкивания (Таблица 6) между двумя этими атомами варьируются между 14 и 20 кДж/моль, что приблизительно сравнимо с величиной типичного торсионного барьера для взаимного вращения фуран-фениленового фрагмента. Таким образом, когда два атома фтора находятся в близости к кислороду фурана (как в случае **F5-FP<sub>F</sub>5**), эти взаимодействия складываются, давая суммарную силу, достаточную для дестабилизации типичной планарной геометрии фуран-фениленового со-олигомера.

Т а б л и ц а 6

**Энергии электростатических кулоновских взаимодействий (кДж/моль) между атомами фтора и кислорода фуранового фрагмента. F<sub>г</sub> обозначает атом фтора в терминальном фенильном фрагменте, F<sub>с</sub> – в центральном фениленовом фрагменте.**

Соединение	F <sub>г</sub>	F <sub>с</sub>
FP <sub>F</sub> 5	-	17.39
F1-FP <sub>F</sub> 5	-	18.00
F2-FP <sub>F</sub> 5	-	21.17
F5-FP5	16.56	-
F5-FP <sub>F</sub> 5	14.93	16.47

Последующий анализ нековалентных дисперсных взаимодействий при помощи RDG показал (Рис. 48 для FP<sub>F</sub>5, прочие соединения: см. Приложение 1, Рис. П1-П4), что для фтор-содержащих производных **FP5** характерна картина внутримолекулярных взаимодействий, аналогичная ранее наблюдавшейся для незамещенного фуран-фениленового со-олигомера. Для того, чтобы определить преимущественный характер (притягивающее или отталкивающее) показанных взаимодействий, нами был проведен анализ индекса  $q_{\text{bind}}$ , который представляет из себя проинтегрированную электронную плотность (умноженной на знак второго собственного значения Гессiana) внутри ограниченного участка изоповерхности RDG, соответствующей тому иному взаимодействию. Анализ показал, что хотя и О...F взаимодействия являются слабо-притягивающими, они недостаточно сильны (Таблица 7), чтобы обладать каким-либо серьезным влиянием на молекулярную конформацию. Поскольку, как нековалентные дисперсные

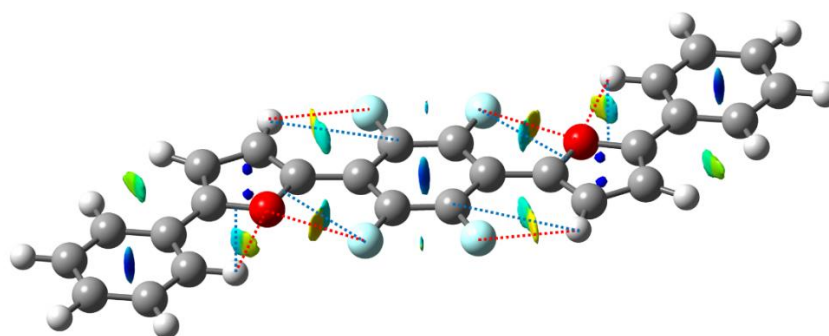


взаимодействия, так и потеря сопряжения за счет введения фторных заместителей обладают либо несуществующим, либо крайне малым влиянием на молекулярную конформацию, мы можем сделать вывод, что электростатические взаимодействия являются основной силой, ответственной за депланаризацию **F5-FP<sub>F</sub>5**. Данный эффект так же хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемой потерей тонкой вибронной структуры в спектрах поглощения для фенил-перфторированных фуран-фениленов. Таким образом, избирательное введение фторных заместителей в фуран-фенилены является более перспективным благодаря тому, что данные соединения сохраняют свою высокую торсионную жесткость и планарность.

Т а б л и ц а 7

**Значения индекса  $q_{\text{bind}}$  рассчитанного для преобладающих нековалентных взаимодействий в исследуемых фторсодержащих фуран-фениленах.**

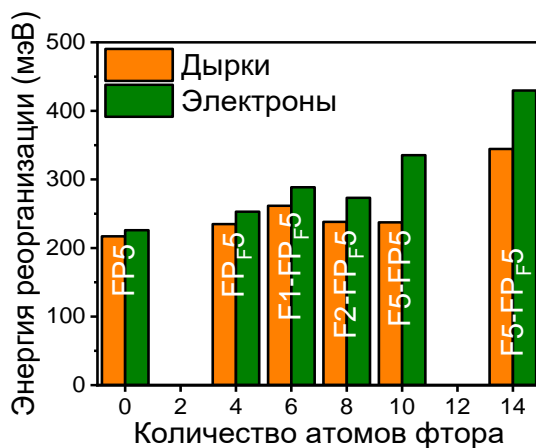
Соединение	O...H	O...F	F...H
FP <sub>F</sub> 5	0.00018	-0.00038	-0.00017
F1-FP <sub>F</sub> 5	0.00020	-0.00038	-0.00017
F2-FP <sub>F</sub> 5	0.00021	-0.00040	-0.00016
F5-FP5	0.00014	-0.00040	-0.00018
F5-FP <sub>F</sub> 5	0.00017	-0.00016	-0.00029



**Рис. 48.** Анализ изоповерхности RDG (0.5 а.е.) для основного состояния **FP<sub>F</sub>5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие — отталкивающие ( $-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$ )

#### 4.2. Расчеты для кластеров молекул

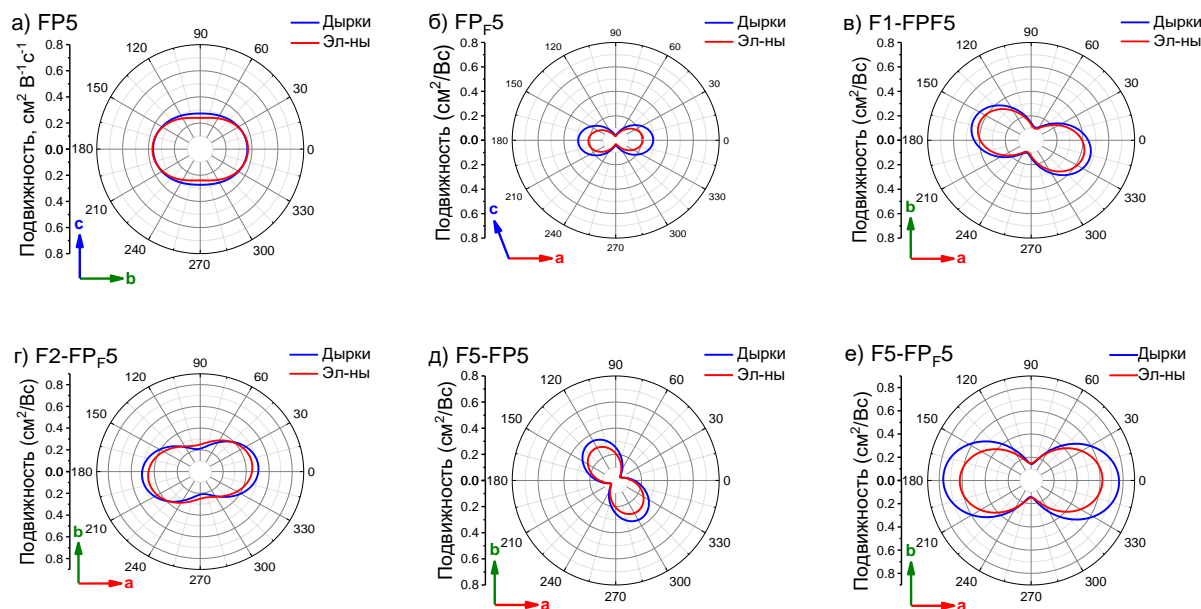
В данном разделе мы сфокусировали свое внимание на симуляции подвижности носителей зарядов в кристаллах **FP5** и фтор-содержащих фуран-фениленов с использованием доступных данных РСА. В качестве первого шага нами были вычислены энергии реорганизации (Рис. 49) для дырочного и электронного транспорта ( $\lambda_h$  и  $\lambda_e$ , соответственно). Для того, чтобы получить необходимые значения электронных энергий, были оптимизированы геометрии всех однозарядных катионных и анионных состояний фтор-содержащих фуран-фениленов в газовой фазе; необходимые молекулярные геометрии для нейтральных, основных состояний были взяты из предыдущей оптимизации в разделе 5.3. Поскольку геометрии однозарядных катионов и анионов всех фтор-содержащих фуран-фениленов являются планарными, соединения с планарной конформацией основного нейтрального состояния (**F5-FP5**, **FP<sub>F5</sub>**, **F1-FP<sub>F5</sub>**, **F2-FP<sub>F5</sub>**) обладают относительно малыми энергиями реорганизации как для дырочного, так и для электронного транспорта ( $\lambda_h$ ,  $\lambda_e \sim 250$  мэВ – характерные величины для фуран-фениленов). С другой стороны, **F5-FP<sub>F5</sub>** обладает более высокой энергией реорганизации по причине непланарного основного, незаряженного состояния. В общем, энергии реорганизации для электронного транспорта  $\lambda_e$  приблизительно на 50-80 мэВ больше по сравнению с  $\lambda_h$ , в то время как  $\lambda_h$  и  $\lambda_e$  увеличиваются по мере последовательного введения фторных заместителей в фуран-фенилены.



**Рис. 49.** Энергии реорганизации для транспорта дырок (оранжевые столбцы) и электронов (зеленые столбцы) для фтор-замещенных фуран-фениленов.

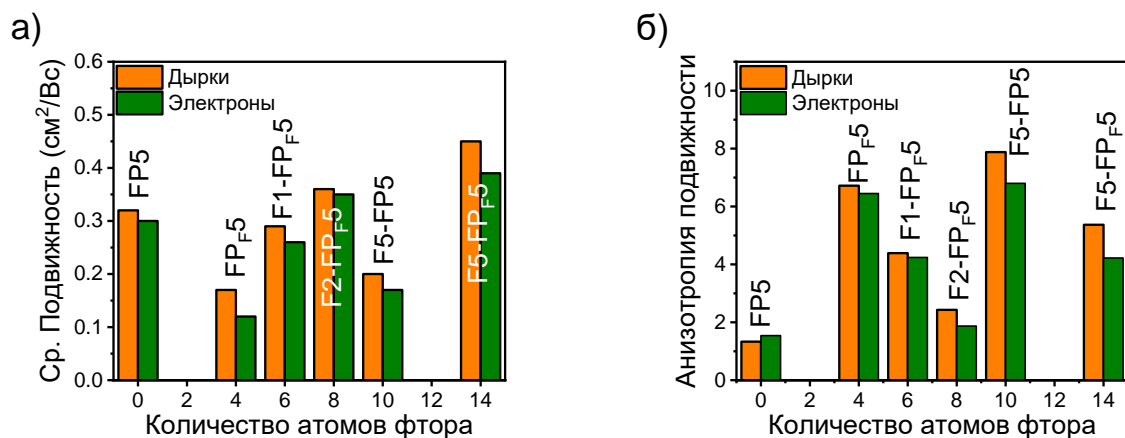
По причине слоистой структуры кристаллов фуран-фениленов, подвижности носителей зарядов были вычислены вдоль главных плоскостей кристалла. Как можно видеть из Рисунков 49 и 50 для всех фторированных производных величины подвижностей электронов

незначительно ниже подвижностей дырок (как наивысшие, так и средние значения), что происходит по причине большей энергии реорганизации для транспорта электронов. Направление для наивысшей подвижности совпадает с направлением  $\pi$ - $\pi$  стэкинга в кристаллических структурах: вдоль оси  $a$  для всех фторсодержащих производных, кроме **F5-FP5** (вдоль оси  $b$ ).

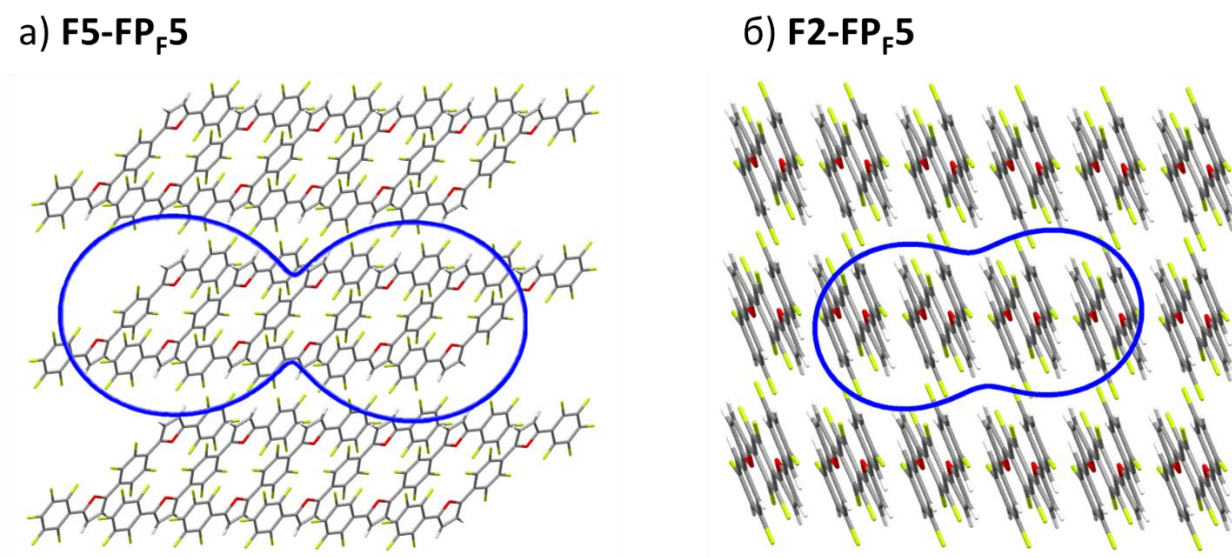


**Рис. 50.** Рассчитанные угловые зависимости величины подвижностей зарядов в плоскости  $a$ - $b$  для: (в) **F1-FP<sub>F</sub>5**, (г) **F2-FP<sub>F</sub>5**, (д) **F5-FP5**, (е) **F5-FP<sub>F</sub>5**, плоскости  $a$ - $c$  для (б) **FP<sub>F</sub>5**, плоскости  $c$ - $b$  для (а) **FP5**; за направление 0° радиального угла взято направление оси  $a$  (за исключением **FP5** – ось  $b$ ).

Самые большие величины подвижностей были показаны для **F5-FP<sub>F</sub>5** по причине того, что присутствующая ориентация  $\pi$ - $\pi$  стэкинга способствует наивысшим величинам интегралов переноса (Рис. 52б). В отличие от прочих фтор-содержащих производных, **F2-FP<sub>F</sub>5** (Рис. 52а) обладает  $\pi$ - $\pi$  стэкингом не только в направлении оси  $a$ , но и так же в направлении оси  $b$ , что приводит к наименьшей анизотропии подвижности (соотношение между наибольшей и наименьшей величиной подвижности). В это же самое время максимальные величины подвижностей для **F2-FP<sub>F</sub>5** лишь незначительно ниже, чем у **F5-FP<sub>F</sub>5**. Таким образом, можно сделать вывод, что **F2-FP<sub>F</sub>5** с избирательным введением атомов фтора в *мета*-положения концевых фенилов и **F5-FP<sub>F</sub>5** с перфторированными фенильными фрагментами являются наиболее перспективными представителями исследованного ряда фтор-содержащих производных фуран-фениленов.



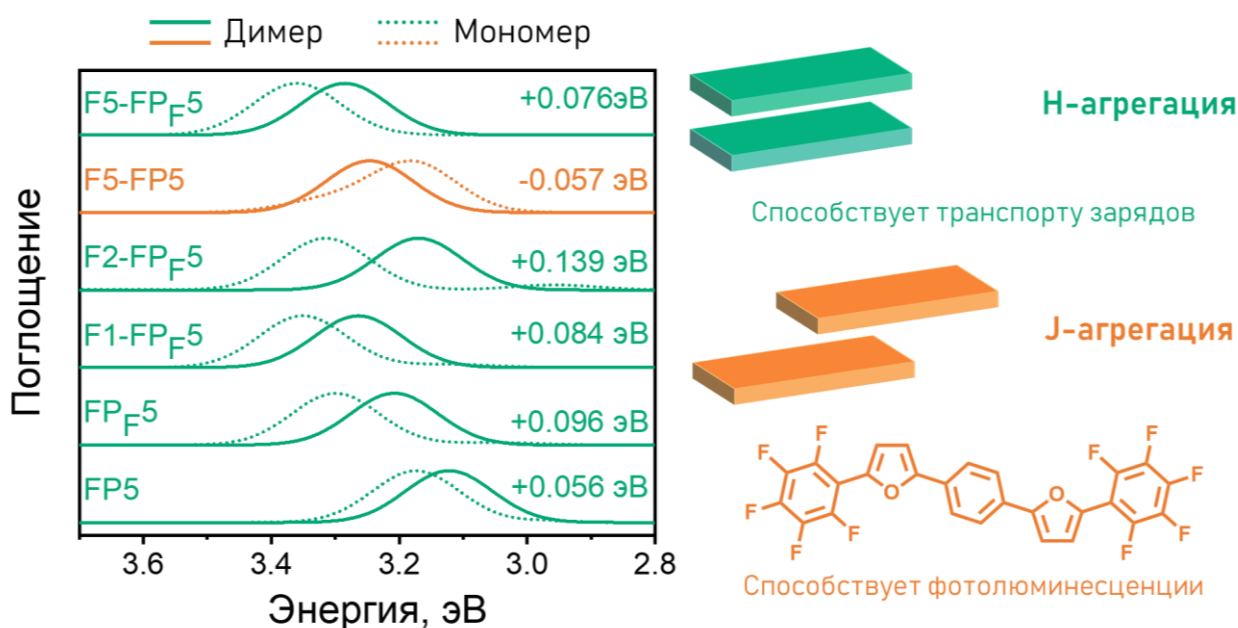
**Рис. 51.** Усредненные подвижности дырок и электронов (а) и анизотропия подвижности, определенная как соотношение между максимальной и минимальной величиной подвижности зарядов (б).



**Рис. 52.** Схематическое изображения графиков угловой зависимости подвижностей, наложенные поверх проекции кристаллической структуры в плоскости  $b$ - $a$  для (а) **F5-FP<sub>F</sub>5** и (б) **F2-FP<sub>F</sub>5**.

Для того, чтобы изучить оптические и агрегационные свойства фторзамещенных производных **FP5**, были рассчитаны спектры поглощения для молекул в газовой фазе и для их  $\pi$ - $\pi$  димеров. Под  $\pi$ - $\pi$  димерами мы понимаем пары молекул из кристаллической структуры исследованных соединений, которые располагаются друг над другом и образуют «стопки» за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкинга. Именно такие димеры обычно обладают наивысшим перекрытием электронной плотности (что подтверждается предыдущим расчетом интегралов перекрытия), благодаря чему именно они вносят большой вклад в агрегационный эффект конденсированной среды. Как

можно видеть по данным, представленным на рисунке 53, практически все фторзамещенные производные **FP5** обладают гипсохромным сдвигом спектра поглощения при переходе от газовой фазы к твердой. Такая картина характера для Н-агрегации, которая наиболее оптимальна для транспорта зарядов за счет большего перекрыwania электронной плотности. Единственным исключением является **F5-FP5**, для которого характерен bathochромный сдвиг и J-агрегация за счет менее плотной кристаллической упаковки, что в большей мере способствует светоизлучающим свойствам.



**Рис. 53.** Рассчитанные спектры поглощения в газовой фазе (пунктирная линия) и для  $\pi$ - $\pi$  димера в кристаллической фазе (сплошная линия) для всех исследованных фторированных производных **FP5**. Бирюзовым цветом обозначены системы для которых характерен гипсохромный сдвиг спектра поглощения (Н-агрегация), оранжевым цветом – системы с bathochромным сдвигом (J-агрегация). В правой части рисунка находится схематичное изображение характерных пространственных конформаций для димеров с Н- и J-агрегацией.

В рамках исследования свойств фторсодержащих фуран-фениленов в твердой фазе также был проведен анализ межмолекулярных нековалентных взаимодействий при помощи поверхностей Хиршфельда. Было показано, что статистический вклад взаимодействий C...F увеличивается, по мере роста количества атомов фтора (Таблица 8). Согласно данным о близких контактах из рентгеноструктурного анализа, именно такие взаимодействия стабилизируют  $\pi$ - $\pi$  димеры и тем самым обуславливают склонность исследованных соединений к образованию Н-агрегатов. Кроме того, стоит отметить, что по сравнению с незамещенным **FP5**, фторсодержащие фуран-фенилены обладают значительно большим вкладом C...C взаимодействий – это является

признаком перехода от наблюдавшейся ранее упаковки паркетного типа к упаковке с преобладанием  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Помимо статистического анализа также были рассчитаны и энергии взаимодействий между молекулами внутри кристаллической структуры (см. приложение, Таблица П1).

Т а б л и ц а 8

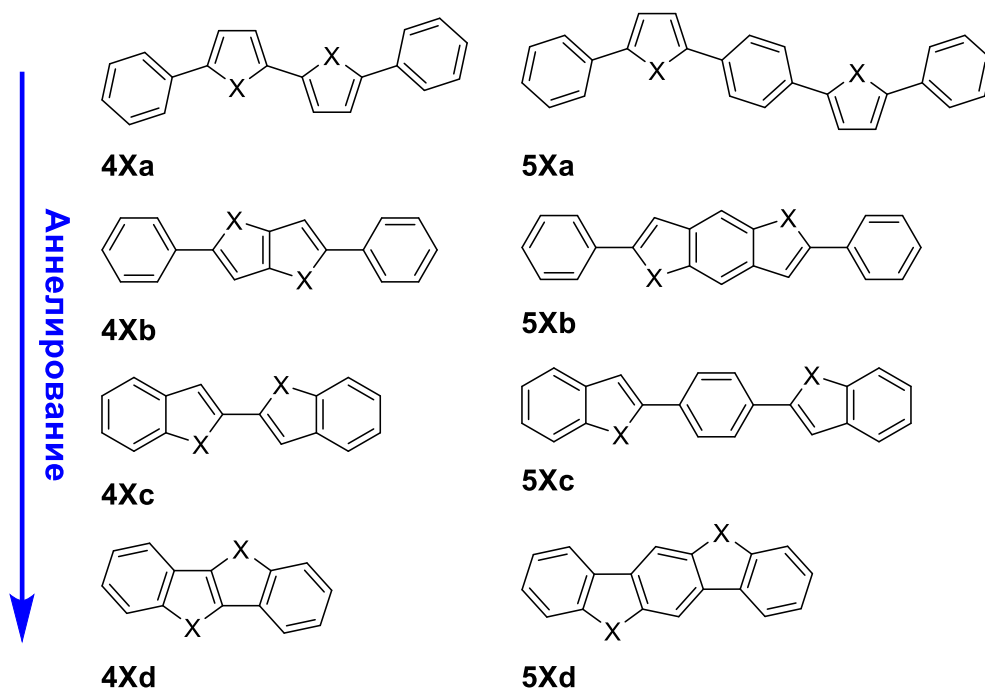
**Относительные вклады различных межмолекулярных нековалентных взаимодействий в площадь поверхности Хиршфельда для фторсодержащих фуран-фениленов.**

	C...C	C...H	H...H	O...H	O...O	O...C	O...F	F...H	F...F	F...C
<b>FP5</b>	0.0%	51.7%	41.4%	4.8%	0.0%	2.1%	-	-	-	-
<b>FP<sub>F5</sub></b>	10.6%	19.3%	34.2%	0.0%	0.0%	6.7%	0.0%	21.1%	1.2%	6.9%
<b>F1-FP<sub>F5</sub></b>	10.1%	16.3%	19.1%	0.2%	0.0%	6.2%	0.0%	37.6%	0.9%	9.6%
<b>F2-FP<sub>F5</sub></b>	14.3%	12.4%	11.0%	0.8%	0.6%	2.6%	1.7%	39.5%	8.6%	8.7%
<b>F5-FP5</b>	13.8%	5.8%	9.2%	0.1%	0.0%	4.8%	0.7%	30.6%	19.7%	14.6%
<b>F5-FP<sub>F5</sub></b>	10.4%	0.4%	3.7%	0.0%	0.0%	6.1%	0.0%	19.6%	34.1%	25.5%

## 5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИНДЕКС ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТЕПЕНИ АННЕЛИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ

Аннелирование – или, иными словами, конденсация близлежащих ароматических циклов – является одним из наиболее часто используемых способов модификации материалов для органической электроники. Аннелированные (содержащие конденсированные циклы) органические молекулы обладают более жесткой и устойчивой молекулярной геометрией, что способствует меньшему изменению структуры при переносе заряда и, как следствие, меньшей энергии реорганизации. Помимо этого, жесткая планарная конформация таких соединений является благоприятной для образования более плотной кристаллической упаковки с преобладанием  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, что способствует лучшему транспорту зарядов. Но, с другой стороны, кристаллическая упаковка высокой плотности также является одним из факторов, что вызывает эффективное тушение фотолюминесценции в конденсированной среде за счет агрегационных эффектов. Поскольку особый интерес для органической электроники представляют соединения, совмещающие в себе как эффективный транспорт зарядов, так и эффективную люминесценцию, крайне важно найти оптимальный баланс между аннелированными и неаннелированными фрагментами в молекуле, поскольку именно частично аннелированные системы [157, 158] обладают наилучшими оптоэлектронными характеристиками.

Ввиду синтетических сложностей, связанных с получением частично или полностью аннелированных материалов, поиск – в том числе и теоретический – соединений с наиболее оптимальным типом аннелирования, обладающих, как следствие, сбалансированными оптическими и полупроводниковыми свойствами, является важной задачей. Настоящая глава в первую очередь посвящена изучению различных оптоэлектронных свойств двух групп фуран- и тιοфен-фениленовых со-олигомеров (Рис. 54) с различной степенью аннелирования, содержащие четыре (4O и 4S) и пять (5O и 5S) сопряженных ароматических фрагментов. Однако, для количественного описания и построения зависимостей влияния аннелирования на физико-химические свойства одного лишь качественного аннелирования определения недостаточно. Таким образом, вторая часть настоящей главы посвящена разработке и апробации одного из возможных количественных определений аннелирования на основе молекулярной топологии – F-индекса и его взаимосвязи с оптоэлектронными характеристиками, важными для органической оптоэлектроники.



**Рис. 54.** Исследуемые в настоящей глава фуран- (X = O) и тиюфен-содержащие (X = S) сопряженные неаннелированные (4Xa и 5Xa), частично аннелированные (4Xb, 4Xc и 5Xb, 5Xc) и полностью аннелированные (4Xd и 5Xd) соединения.

### 5.1. Влияние аннелирования на свойства фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров

В настоящем разделе были теоретически изучены оптоэлектронные характеристики исследуемых групп фуран- и тиюфен-фениленов с различной степенью аннелирования и показано влияние аннелирования на их свойства. Геометрии исследуемых соединений были оптимизированы при помощи DFT (уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*, Таблица 9). Из расчётных данных следует, что фуран-содержащие системы обладают планарной конформацией для всех производных, в то время как тиюфен-содержащие – искаженной (с ненулевыми двухгранными углами между сопряженными циклами) для неаннелированных и частично аннелированных производных. Как было показано ранее в главе 3.1, подобная разница возникает по причине большей эффективности сопряжения через фурановый фрагмент по сравнению с тиюфеновым и, следовательно, большей торсионной жесткости фуран-содержащих соединений. В подтверждение этому, величина BLA, вычисленная для стационарной геометрии в газовой фазе, меньше для фуран-содержащих соединений, что также является признаком более эффективного сопряжения. Геометрии однозарядных катионов и анионов также были оптимизированы с использованием DFT (уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\*): они сохраняют планарную конформацию для всех соединений, кроме тиюфен-содержащих,



геометрия последних всё еще остается незначительно искаженной в некоторых случаях (4Sa, 5Sb для катионов, 5Sa для анионов).

Т а б л и ц а 9

**Значения двухгранных углов и величина BLA для оптимизированных в газовой фазе нейтральных и заряженных состояний.**

$\varphi_1/\varphi_2$ (°)				BLA (Å)		
	нтрл.	катион	анион	нтрл.	катион	анион
4Oa	0/0	0/0	0/0	0.060	0.038	0.023
4Ob	0	0	0	0.054	0.027	0.020
4Oc	0	0	0	0.047	0.02	0.015
4Sa	27/18	11/2	0/0	0.072	0.058	0.049
4Sb	28	0	0	0.069	0.040	0.025
4Sc	13	0	0	0.050	0.038	0.018
5Oa	0/0	0/0	0/0	0.064	0.038	0.041
5Ob	0	0	0	0.063	0.038	0.038
5Oc	0	0	0	0.046	0.026	0.028
5Sa	27/24	0/0	16/1	0.076	0.043	0.043
5Sb	27	14	0	0.074	0.042	0.040
5Sc	26	0	0	0.057	0.044	0.038

Т а б л и ц а 10

**Энергия ВЗМО и НСМО (эВ) и величина энергетического зазора  $E_g$  (эВ) исследованных соединений.**

	X = O			X = S		
	ВЗМО	НСМО	$E_g$	ВЗМО	НСМО	$E_g$
4Xa	-5.241	-1.816	3.425	-5.436	-2.028	3.408
4Xb	-5.323	-1.826	3.497	-5.594	-1.832	3.761
4Xc	-5.774	-1.847	3.927	-5.848	-1.984	3.864
4Xd	-5.872	-1.542	4.331	-5.863	-1.634	4.229
5Xa	-5.224	-1.986	3.238	-5.466	-2.057	3.409
5Xb	-5.460	-1.931	3.529	-5.552	-1.940	3.612
5Xc	-5.632	-2.097	3.535	-5.776	-2.043	3.733
5Xd	-6.058	-1.842	4.216	-5.835	-1.828	4.006

Из данных, полученных в ходе оптимизации молекулярных геометрий, следует, что величина электронного зазора  $E_g$  (Таблица 10) увеличивается, что является следствием меньшего количества  $\pi$ -электронов у аннелированных соединений. Энергии ВЗМО исследованных

соединений снижаются по мере увеличения степени аннелирования. Для НСМО подобных зависимостей обнаружено не было.

Т а б л и ц а 11

**Величина потенциала ионизации IP (эВ) и сродства к электрону EA (эВ) исследованных соединений.**

X = O			X = S	
	IP	EA	IP	EA
4Xa	6.448	-0.703	6.538	1.051
4Xb	6.605	-0.679	6.759	0.836
4Xc	7.090	-0.604	7.694	0.802
4Xd	7.305	-0.193	7.266	0.348
5Xa	6.280	-0.972	6.407	1.196
5Xb	6.630	-0.846	6.698	0.979
5Xc	6.760	-0.997	6.808	1.082
5Xd	7.360	-0.586	7.185	0.624

Т а б л и ц а 12

**Энтальпия и энергия Гиббса образования (кДж/моль) исследованных соединений.**

X = O			X = S	
	$\Delta H_f$	$\Delta G_f$	$\Delta H_f$	$\Delta G_f$
4Xa	-13912	-12866	-14399	-13329
4Xb	-12474	-11540	-13023	-12064
4Xc	-11182	-10357	-11684	-10839
4Xd	-9754	-9041	-10314	-9580
5Xa	-18031	-16675	-18508	-17125
5Xb	-15295	-14158	-15788	-14629
5Xc	-15300	-14164	-15793	-14634
5Xd	-12575	-11660	-13082	-12148

Потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA) были вычислены (Таблица 11) для исследуемых соединений в адиабатическом приближении. Из расчетных данных можно сделать вывод, что IP соединений 4O, 5O, 4S и EA соединений 4O и 4S увеличивается по мере роста степени аннелирования, однако для прочих соединений подобных зависимостей обнаружено не было. Изменение стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_f$ ) и изменение стандартной энергии образования Гиббса ( $\Delta G_f$ ), рассчитанные (Таблица 12) для всех исследуемых соединений при  $T = 298.15$  К и  $p = 1.00$  атм, уменьшаются по мере увеличения степени аннелирования.

Изучение оптических свойств фуран- и тиофен-содержащих соединений при помощи TD-DFT (TDA/PBE0/6-311++G\*\*) показало, что характерный  $S_0 \rightarrow S_{1v}$  переход по-прежнему остается наиболее интенсивным в спектре поглощения как для неаннелированных, так и для частично аннелированных производных. Основной вклад в данный переход вносит ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО, признаков внутримолекулярного переноса заряда при возбуждении обнаружено не было. В тоже самое время, переход  $S_0 \rightarrow S_{1v}$  обладает практически нулевой интенсивностью для полностью аннелированных производных, переход  $S_0 \rightarrow S_{2v}$  является наиболее интенсивным. Энергии поглощения и излучения для наиболее яркого оптического перехода монотонно возрастают при приросте степени аннелирования, для величины Стоксовского сдвига (разница длин волн между максимумами в спектрах поглощения и излучения) никаких зависимостей не наблюдается.

Первая статическая и динамическая молекулярные, электрические поляризуемости, вычисленные на рабочих частотах наиболее распространенных лазеров, увеличиваются (Таблица 13) по мере роста степени аннелирования и частоты возбуждения. Энергии экситонного взаимодействия (Таблица 14) для всех исследуемых соединений, рассчитанные для модельных «сэндвичевых»  $\pi$ -димеров, уменьшаются при увеличении расстояния между центрами масс молекул.

Энергия реорганизации была рассчитана как для транспорта дырок ( $\lambda_h$ ), так и для электронов ( $\lambda_e$ ) для всех исследованных соединений (Таблица 15). В случае фуран-содержащих групп 4O и 5O, энергия реорганизации незначительно увеличивается по мере аннелирования, однако в целом четкой взаимосвязи двух параметров не наблюдается. Причина данному эффекту состоит в том, что вне зависимости от степени аннелирования, фуран-содержащие соединения сохраняют планарную конформацию как в основном, так и в заряженном состоянии. Благодаря этому, увеличение жесткости молекулярной геометрии не оказывает значительного влияния на энергию реорганизации. По аналогичным причинам, для тиофен-содержащих соединений наблюдается противоположная картина (их геометрия «уплощается» по мере увеличения степени аннелирования): неаннелированные производные 4Sa и 4Sb обладают меньшей энергией реорганизации по сравнению с полностью аннелированными производными 4Sd и 5Sd в 1.5 и 3 раза соответственно.

Первая статическая и динамические (определенные для  $\lambda = 1907$  нм, 1370 нм, 1064 нм, 910 нм и 830 нм) электронные поляризуемости исследованных соединений ( $10^{-24}$  см<sup>3</sup>).

4X							5X					
X = O				X = S			X = O			X = S		
	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм
Xa	41.2	41.7	42.3	46.0	46.5	47.1	55.7	56.4	57.3	59.7	60.3	61.2
Xb	37.4	37.9	38.4	40.5	40.9	41.3	45.9	46.4	47.0	50.2	50.7	51.2
Xc	31.6	31.9	31.9	36.2	36.5	36.9	46.0	46.6	47.2	49.7	50.2	50.7
Xd	25.7	25.9	26.1	30.0	30.2	30.4	33.8	34.1	34.3	38.5	38.8	39.1
	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм
Xa	42.9	43.6	44.2	47.7	48.5	49.0	58.3	59.5	60.4	62.1	63.1	63.9
Xb	39.0	39.6	40.1	41.8	42.3	42.7	47.7	48.4	49.0	51.8	52.6	53.1
Xc	32.6	33.0	33.3	37.3	37.7	38.1	47.9	48.6	49.2	51.3	52.0	52.5
Xd	26.3	26.5	26.7	30.7	30.9	31.1	34.7	35.0	35.3	39.5	39.8	40.0

Т а б л и ц а 14

Энергия связи экситона, определенная для модельных  $\pi$ -димеров (дистанция между центрами масс – 3,5 Å; 4,0 Å; 4,5 Å) исследованных соединений (мэВ)

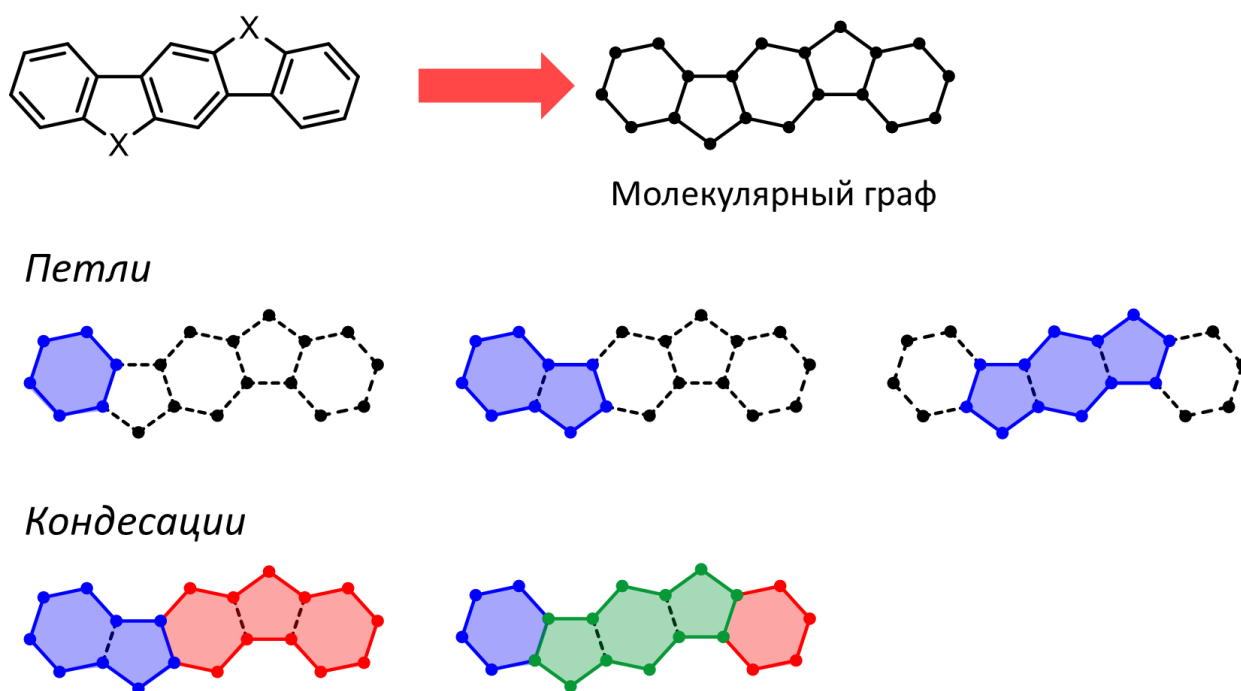
4X							5X					
X = O				X = S			X = O			X = S		
	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å
Xa	732	863	899	592	739	788	697	851	886	626	778	809
Xb	769	904	933	732	879	924	802	948	983	807	891	945
Xc	892	1029	1066	917	1008	1072	798	967	977	780	910	953
Xd	1087	1224	1256	1041	1201	1251	1204	1341	1382	1123	1308	1361

**Энергия реорганизации для транспорта дырок  $\lambda_h$  и электронов  $\lambda_e$  (эВ) исследованных соединений.**

X = O			X = S	
	$\lambda_h$	$\lambda_e$	$\lambda_h$	$\lambda_e$
4Xa	259	269	343	411
4Xb	246	297	336	450
4Xc	262	315	273	321
4Xd	300	267	225	167
5Xa	217	226	347	416
5Xb	258	229	271	367
5Xc	255	269	311	386
5Xd	243	197	118	224

## 5.2. Определение F-индекса

Для того, чтобы количественно определить степень аннелирования линейных, сопряженных молекул, изучаемые соединения рассматриваются нами как молекулярные графы без учета атомов водорода (hydrogen-suppressed molecular graph), где каждый атом углерода и гетероатом являются вершинами, а связи между ними – гранями (см. Рис. 55 за визуальными пояснениями к вводимым понятиям). Обход графа со случайной точки, начало которого совпадает с концом и который не проходит через одни и те же вершины и грани более одного раза, называется **петлей**. Петли, состоящие из одинаковых вершин и граней, отличающиеся лишь началом и направлением обхода, считаются идентичными; в вычислении F-индекса рассматриваются исключительно уникальные петли. Петли, которые полностью повторяют структуру ароматических циклов (фуран, тиофен, фенилен) или, иными словами, проходящие через минимально возможное количество вершин/граней (пять в случае фурана/тиофена, шесть в случае фенилена) в графе, называются примитивными. Все прочие петли – непримитивные.

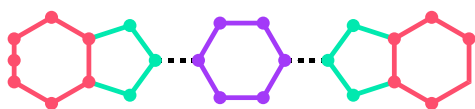


**Рис. 55.** Схематические пояснения к понятиям, используемым при выводе F-индекса понятиям.

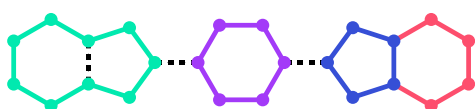
После того, как все уникальные петли для молекулярного графа найдены, они комбинируются в наборы – **конденсации** (см. Рис. 56 за дополнительными визуальными пояснениями), которые удовлетворяют следующим условиям:

- Все петли в конденсации должны включать в себя каждую вершину графа хотя бы единожды.
- Любая пара петель обладает не более чем двумя общими вершинами, соединенными гранью.
- Конденсации, которые состоят исключительно из примитивных петель, именуются примитивными (см. Рис. 55а) и исключаются из вычисления индекса аннелирования.

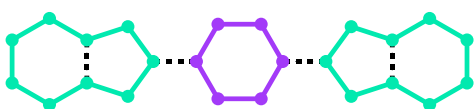
а) Примитивная конденсация



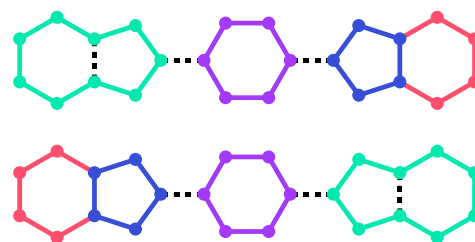
б) Одиночная конденсация ( $C_{\text{single}}$ )



в) Множественная конденсация ( $C_{\text{mult}}$ )



г) Симметричные конденсации ( $C_{\text{symm}}$ )



**Рис. 56.** Схематические пояснения к используемым обозначениям конденсации при вычислении индекса аннелирования на примере группы соединений 5Хс.

Конденсации, которые содержат только одну непримитивную петлю мы называем одиночными ( $C_{\text{single}}$ , см Рис. 56б), прочие – множественными ( $C_{\text{mult}}$ , см Рис. 56в). F-индекс определяется как сумма всех конденсаций с определенными, наложенными при необходимости, условиями. Так, мы можем включать в сумму только одиночные конденсации или же только одну конденсацию из пары центрально-симметричных ( $C_{\text{symm}}$ , см Рис. 56г). С учетом всех перечисленных выше условий, возможны четыре потенциальных определения F-индекса, которые здесь и далее мы будем обозначать как  $F_{ij}$ , где:

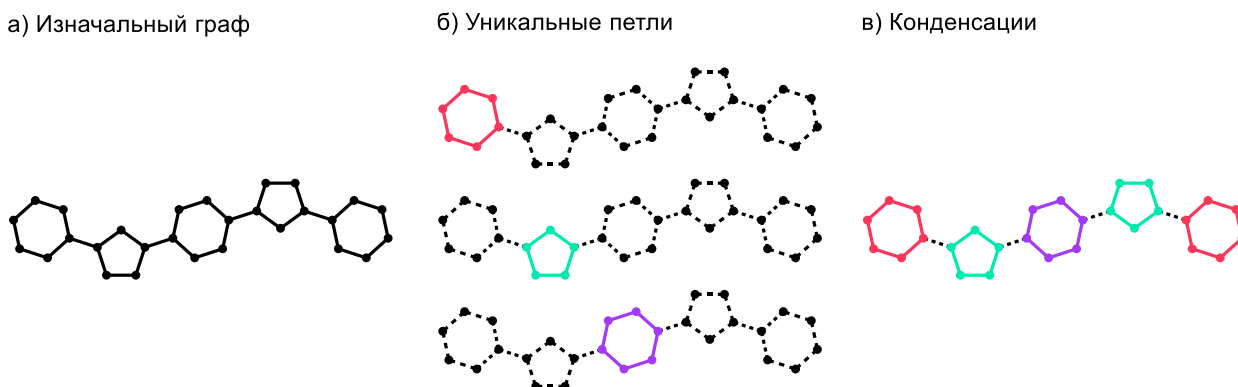
- $i = 1$  если в сумму включены множественные конденсации,  $i = 0$  если только единичные.
- $j = 1$  если в сумму включается только одна конденсация из пары центрально-симметричных,  $j = 0$  если обе из пары.

Альтернативно, процесс вычисления индекса аннелирования можно кратко описать при помощи следующей формулы:

$$F_{ij} = C_{single} + i \times C_{multiple} + \frac{C_{symm}}{j + 1} \quad (28)$$

### 5.3. Вычисление F-индекса

Для всех соединений, не содержащих аннелированных фрагментов (4Ха, 5Ха – здесь и далее при вычислении F-индекса фуран- и тиофен-содержащие соединения рассматриваются совместно, поскольку различие в одном атоме не влияет на общую топологию молекулы) содержат исключительно примитивные петли – те, что совпадают с «изначальными» химическими циклами – существует только один способ составить конденсацию, который представлен на Рисунке 57. Как можно легко заметить, такая конденсация полностью повторяет изначальную химическую структуру и является примитивной, а потому исключается. Таким образом, вне зависимости от наложенных условий, F-индекс для соединений 4Ха и 5Ха всегда будет равен нулю.

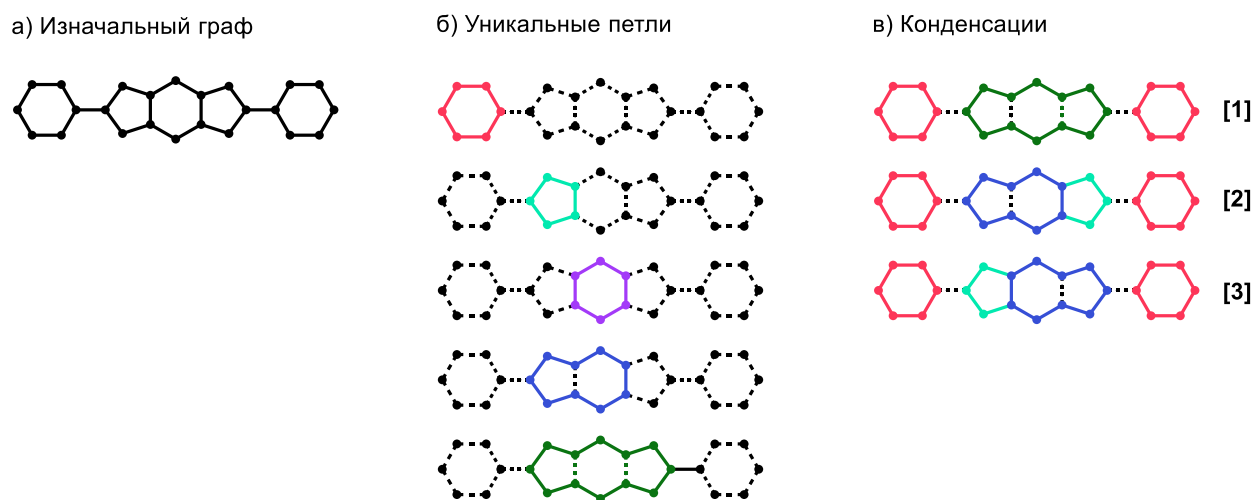


**Рис. 57.** Пошаговое пояснение к вычислению F-индекса для соединения 5Ха. (а) Молекулярный граф без учета атомов водорода, (б) уникальные петли рассматриваемого соединения, (в) все возможные конденсации для рассматриваемого соединения.

Далее, для краткости изложения, рассмотрим примеры вычисления индекса аннелирования для соединений, содержащих пять ароматических колец: все рассмотренные здесь принципы могут быть аналогичным образом применены и на остальных соединениях. Как видно из рисунка 58, для группы 5Хb существуют пять уникальных петель из которых можно составить три конденсации. При этом нетрудно заметить, что конденсации [2] и [3] являются симметричными. Все существующие конденсации являются одиночными, поскольку все содержат только одну непримитивную петлю. Таким образом, ограничение



на множественные конденсации не окажет влияние на значения индекса аннелирования, а ограничение по симметричности приведет к тому, что из [2] и [3] вклад даст только одна конденсация.



**Рис. 58.** Пошаговое пояснение к вычислению F-индекса для соединения 5Xb. (а) Молекулярный граф без учета атомов водорода, (б) уникальные петли рассматриваемого соединения, (в) все возможные конденсации для рассматриваемого соединения.

Численные значения всех четырех вариантов F-индекса для прочих систем вычисляются аналогичным образом: рассчитанные значения приведены в таблице 16. Таким образом, благодаря предложенным определениям F-индекса возможно количественно различить между собой исследуемые соединения на основе степени их аннелирования.

Т а б л и ц а 16

**Значения различных вариантов F-индекса для исследуемых соединений.**

4X-группа					5X-группа				
	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>		F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
a	0	0	0	0	a	0	0	0	0
b	1	1	1	1	b	3	2	3	2
c	2	1	3	2	c	2	1	3	2
d	6	4	7	5	d	10	6	15	9

#### 5.4. Корреляции свойств с F-индексом

Для того, чтобы верифицировать применимость предложенных вариантов F-индекса для численного описания степени аннелирования, необходимо показать наличие или отсутствие корреляции между различными вычисленными физико-химическими свойствами и непосредственно F-индекса. Одним из возможных способов отличить слабую корреляцию от сильной является скорректированный коэффициент детерминации ( $\text{adj-R}^2$ ), величина которого изменяется от 0 (полное отсутствие взаимосвязанности между переменными) до 1 (полностью линейная зависимость между переменными). Общепринятая величина приемлемого коэффициента детерминации для «хорошей» корреляции между переменными сильно варьируется в зависимости от специфики исследуемой системы, но в настоящей работе мы приняли за такое значение  $\text{adj-R}^2 = 0.9$  (ввиду относительно небольшой выборки для каждого класса соединений). Таким образом, в настоящем разделе мы проанализировали наличие корреляций и их статистическую значимость между вычисленными ранее физико-химическими свойствами линейных кислород- и серосодержащих соединений и предложенными вариантами индекса аннелирования.

Во многих случаях была обнаружена (Таблица 17 и Рис. 59; за численными значениями  $\text{adj-R}^2$  – см. Приложение 2, Таблицы П2-П15; за графиками остальных корреляций – см. Приложение 2, Рис. П5-П20) корреляция между вычисленными молекулярными свойствами и F-индексом. Несколько вариантов F-индекса показывают отличную корреляцию с важными свойствами исследуемых соединений, например:  $F_{10}$  и энергетический зазор между ВЗМО и НСМО;  $F_{11}$  и энергия поглощения, энергия экситонного взаимодействия в модельном «сэндвичевом» димере и сродства к электрону; первые статические и динамические электронные поляризуемости; энтальпия образования.

Большинство фуран-содержащих систем демонстрируют практически идентичные свойства для различных соединений (5Ob и 5Oc), такие, как электронная энергия во всех формах, энтальпия и энергия Гиббса образования, энергия наиболее яркой полосы поглощения и излучения в оптическом диапазоне, энергия реорганизации для транспорта дырок и электронов, энергия экситонного взаимодействия, первая электронная поляризуемость, что согласуется с равными величинами  $F_{10}$  и  $F_{11}$  индексов, приписываемых к этим соединениям. В некоторых случаях зависимости между вычисленными свойствами (электронная энергия исследованных форм, энтальпия и энергия Гиббса образования, первая электронная поляризуемость, энергия наиболее яркой полосы излучения в

оптическом диапазоне) исследуемых соединений и предложенных вариантов индекса аннелирования демонстрируют относительно низкий скорректированный коэффициент детерминации ( $\text{adj-R}^2 < 0.90$ ). Однако, даже в таких случаях, для исследованных свойств наблюдается монотонная зависимость, или, иными словами, значение увеличивается или уменьшается вместе с ростом соответствующего варианта индекса аннелирования.

Т а б л и ц а 17

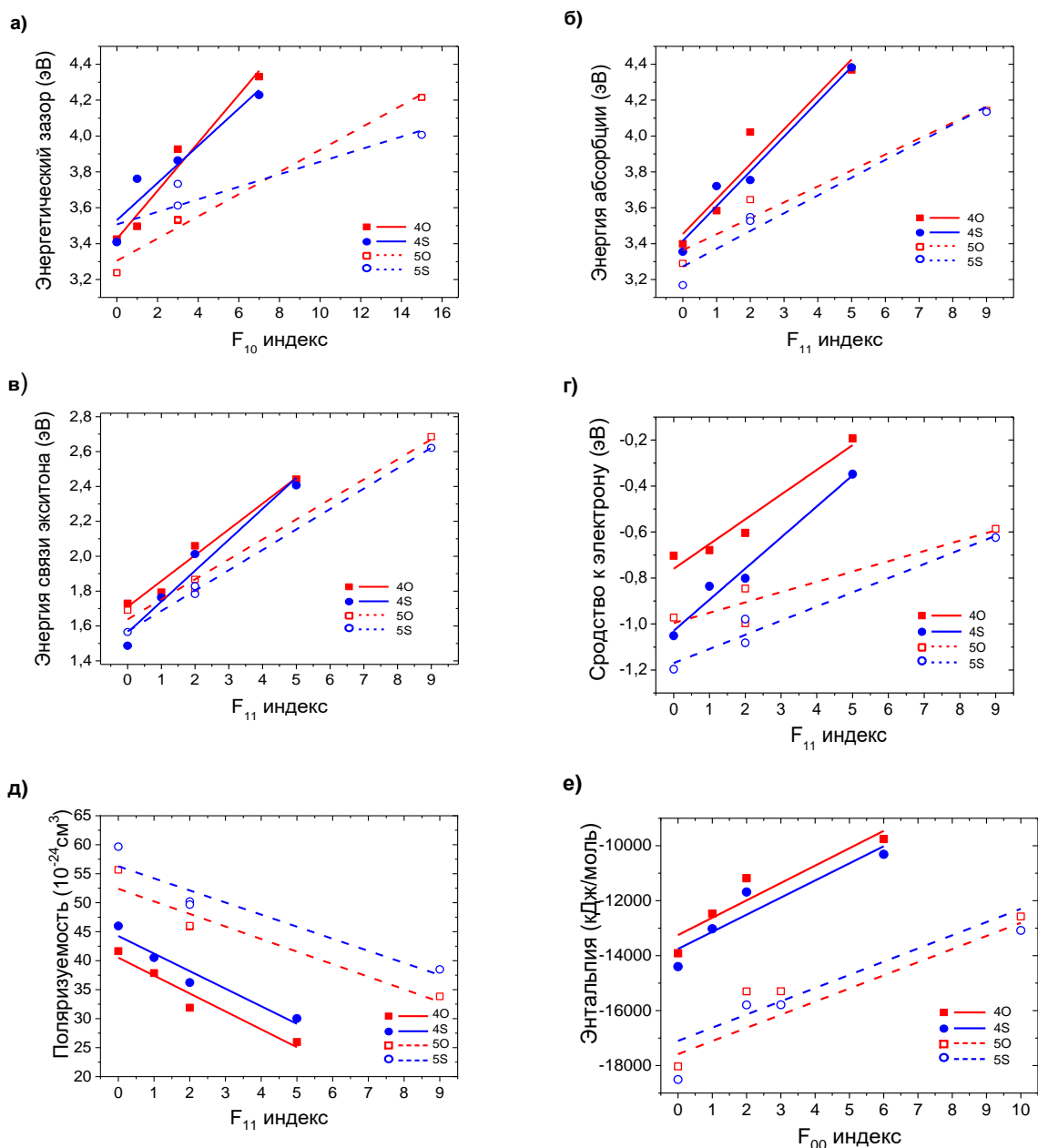
**Различные варианты F-индексов, показывающих наилучшую корреляцию с различными оптоэлектронными свойствами. Корреляции классифицированы согласно их коэффициенту детерминации ( $\text{adj-R}^2$ ) как: жирный шрифт (отличные:  $\text{adj-R}^2 \geq 0.9500$ ), подчеркнутый шрифт (хорошие:  $0.9000 \leq \text{adj-R}^2 < 0.9500$ ), курсив (удовлетворительные:  $0.8500 \leq \text{adj-R}^2 < 0.9000$ ), обычный шрифт (плохие:  $\text{adj-R}^2 < 0.8500$ ), сплошная черта (отсутствие корреляции).**

	4O	4S	5O	5S
$E_{\text{SPE}}(0)$	$F_{10}$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{11}$
$E_{\text{SPE}}(+)$	$F_{10}$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{11}$
$E_{\text{SPE}}(-)$	$F_{10}$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{11}$
IP	$F_{11}$	-	<u><math>F_{11}</math></u>	$F_{11}$
EA	<b><math>F_{00}</math></b>	<b><math>F_{01}</math></b>	<u><math>F_{00}</math></u>	<b><math>F_{01}</math></b>
$E_{\text{HOMO}}$	-	-	$F_{11}$	-
$E_{\text{LUMO}}$	-	-	-	-
$E_{\text{g}}$	<b><math>F_{10}</math></b>	<b><math>F_{11}</math></b>	<b><math>F_{11}</math></b>	$F_{11}$
$E_{\text{Abs}}$	<u><math>F_{10}</math></u>	<b><math>F_{11}</math></b>	<b><math>F_{00}</math></b>	<u><math>F_{11}</math></u>
$E_{\text{Em}}$	<b><math>F_{00}</math></b>	$F_{10}$	<u><math>F_{10}</math></u>	$F_{11}$
$\Delta H_{\text{f}}$	$F_{10}$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{11}$
$\Delta G_{\text{f}}$	$F_{10}$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{11}$
$\alpha(0;0)$	<u><math>F_{10}</math></u>	<u><math>F_{10}</math></u>	$F_{00}$	$F_{00}$
$\lambda_{\text{h}}$	-	<b><math>F_{10}</math></b>	-	<b><math>F_{01}</math></b>
$\lambda_{\text{e}}$	-	<b><math>F_{10}</math></b>	-	<b><math>F_{00}</math></b>
$V_{\text{exc}}$	<b><math>F_{10}</math></b>	<b><math>F_{11}</math></b>	<b><math>F_{10}</math></b>	<b><math>F_{11}</math></b>

Обоснование высокой корреляции некоторых свойств исследуемых фуран- и тиофен-содержащих соединений позволяет лучше понять факторы, оказывающие на них влияние. Так, в случае энергии экситонного взаимодействия, наблюдаемая отличная корреляция с  $F_{10}$  и  $F_{11}$  индексами со значениями  $\text{adj-R}^2$  от 0.95 до 0.99, позволяет сделать вывод, что данное свойство в основном описывается топологией молекулярных орбиталей, которая напрямую зависит от степени аннелирования исследованных систем. В случае энергии реорганизации для транспорта зарядов, наблюдаются две различные зависимости

для кислород- и серосодержащих систем. С одной стороны, неаннелированные кислородсодержащие соединения (4Oa и 5Oa) обладают большей энергией реорганизации по сравнению с их полностью аннелированными аналогами (4Od и 5Od), как для транспорта дырок, так и для транспорта электронов. Как было показано ранее, кислородсодержащие соединения обладают большей торсионной жесткостью, чем их серосодержащие аналоги, и, таким образом, аннелирование кислородсодержащих соединений главным образом сказывается на их электронных свойствах, в то время как влияние на их геометрию минимален. С другой стороны, энергия реорганизации для транспорта дырок и электронов серосодержащих соединений чувствительна к аннелированию: рассчитанные величины энергии реорганизации для неаннелированных (4Sa и 5Sa) соединений в несколько раз меньше, чем для их аннелированных аналогов (4Sd и 5Sd). Таким образом, в отличие от кислородсодержащих соединений, аннелирование серосодержащих соединений может послужить перспективным способом улучшения полупроводниковых свойств, что было продемонстрировано экспериментально.[159]

Для некоторых свойств, таких как энергия наиболее яркой полосы излучения в оптическом диапазоне, величина энергетического зазора между ВЗМО и НСМО, кислородсодержащие соединения демонстрируют лучшую корреляцию с индексом аннелирования, чем их серосодержащие аналоги. Это различие может быть связано с различными квантово-химическими факторами, которые не учитываются при расчете индекса аннелирования, такими, как, например, ароматичность исследуемых соединений. Таким образом, расширение определения индекса аннелирования с целью применения к более сложным и более обширным классам соединений является актуальной задачей и предметом дальнейших исследований.



**Рис. 59.** Примеры корреляции различных оптоэлектронных свойств с F-индексом: (а) F<sub>10</sub>-индекс и энергетический зазор; (б) F<sub>11</sub>-индекс и энергия наиболее яркой полосы поглощения в оптическом диапазоне; (в) F<sub>11</sub>-индекс и энергия экситонного взаимодействия; (г) F<sub>11</sub>-индекс и сродство к электрону; (д) F<sub>11</sub>-индекс первая электронная статическая поляризуемость; (е) F<sub>00</sub>-индекс и энтальпия образования. Различные группы соединений обозначены как красные квадраты с заливкой (4O), синие круги с заливкой (4S), красные квадраты (5O), синие круги (5S). Линейные аппроксимации показаны с соответствующими цветами сплошной линией для соединений, имеющих четыре ароматических кольца; пунктирной - пять.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами теории функционала плотности показана бóльшая торсионная жесткость 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по сравнению с 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом как в основном, так и в возбужденном состояниях, что приводит к значительному снижению энергии реорганизации для транспорта зарядов и экситонов.
2. На примере 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с помощью анализа усеченного градиента электронной плотности основных и возбужденных состояний продемонстрировано, что увеличение торсионных барьеров при замене тиофенового фрагмента на фурановый происходит исключительно за счет увеличения эффективности  $\pi$ -сопряжения; дисперсные и электростатические взаимодействия не оказывают существенного влияния на величины торсионных барьеров.
3. Показано коническое пересечение состояний  $S_1$  и  $T_3$  1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, которое может служить дополнительным безызлучательным каналом тушения люминесценции, затрудненным для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по причине его большей торсионной жесткости.
4. Показано, что избирательное введение фторных заместителей в фуран-фенилены в *пара*- и *мета*-положения по отношению к фурановому гетероциклу приводит к увеличению торсионной жесткости. Введение фторных заместителей в *орто*-положения приводит к снижению торсионной жесткости и потере планарности по причине электростатического отталкивания.
5. Установлено, что по мере увеличения количества атомов фтора в производных 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, энергия реорганизации для транспорта зарядов увеличивается.
6. На основе данных моделирования показано, что в ряду исследуемых фторсодержащих производных фуран-фениленов – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) и 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) обладают наибольшей подвижностью и наименьшей анизотропией транспорта зарядов соответственно.
7. Разработан топологический индекс (F-индекс), описывающий степень аннелирования линейных сопряженных систем. Продемонстрирована корреляция

данного F-индекса с рядом свойств исследованных соединений: потенциалом ионизации, сродством к электрону, поляризуемостью, энергиями наиболее ярких полос поглощения и фотолюминесценции в видимом диапазоне, энергиями экситонного взаимодействия, величинами энергетического зазора между граничными орбиталями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе данных теоретического моделирования, были изучены оптоэлектронные характеристики фуран- и тиафен-фениленов, показаны фундаментальные взаимосвязи «структура-свойства» и предложены перспективные пути дизайна линейных, сопряженных малых молекул в органической электронике. В частности, замена тиафенового гетероцикла на фурановый в структуре тиафен-фениленов приводит к увеличению торсионной жесткости, улучшению оптических и полупроводниковых свойств. Дальнейшая модификация при помощи введения атомов фтора в структуру фуран-фениленов позволяет достичь еще большего увеличения жесткости. Предложенный количественный, топологический индекс аннелирования открывает новые направления для молекулярного дизайна аннелированных производных фуран-фениленовых со-олигомеров и предсказания их оптоэлектронных характеристик.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding R., Feng J., Zhou W., Zhang X.-L., Fang H.-H., Yang T., Wang H.-Y., Hotta S., Sun H.-B. Intrinsic polarization and tunable color of electroluminescence from organic single crystal-based light-emitting devices // *Scientific reports*. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 1-10.
2. Dokiya S., Ono Y., Sasaki F., Hotta S., Yanagi H. Organic Light-Emitting Diodes with Heterojunction of Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Derivatives // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 3194-3199.
3. Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Т. 2, № 25. – С. 4918-4921.
4. Hotta S., Yamao T., Bisri S. Z., Takenobu T., Iwasa Y. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Т. 2, № 6. – С. 965-980.
5. Kuehne A. J., Gather M. C. Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques // *Chemical Reviews*. – 2016. – Т. 116, № 21. – С. 12823-12864.
6. Horowitz G., Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Kouki F. Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal // *Advanced Materials*. – 1996. – Т. 8, № 1. – С. 52-54.
7. Fichou D., Horowitz G., Garnier F. Extended Oligothiophenes : New Materials for Molecular Electronics // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1992. – Т. 217, № 1. – С. 193-196.
8. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M.  $\alpha$ -Oligofurans // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Т. 132, № 7. – С. 2148-2150.
9. Gierschner J., Park S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Т. 1, № 37. – С. 5818-5832.
10. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals // *RSC Advances*. – 2016. – Т. 6, № 95. – С. 92325-92329.
11. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film // *Applied Physics Letters*. – 1986. – Т. 49, № 18. – С. 1210-1212.

12. Yoshida Y., Tanigaki N., Yase K., Hotta S. Color-tunable highly polarized emissions from uniaxially aligned thin films of thiophene/phenylene co-oligomers // *Advanced Materials*. – 2000. – T. 12, № 21. – C. 1587-1591.
13. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – T. 121, № 42. – C. 23359-23369.
14. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 52. – C. 7235-7238.
15. Koskin I. P., Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – T. 31, № 48. – C. 2104638.
16. Koezuka H., Tsumura A., Ando T. Field-effect transistor with polythiophene thin film // *Synthetic Metals*. – 1987. – T. 18, № 1. – C. 699-704.
17. Beaujuge P. M., Fréchet J. M. J. Molecular Design and Ordering Effects in  $\pi$ -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 50. – C. 20009-20029.
18. Heeney M., Bailey C., Genevicius K., Shkunov M., Sparrowe D., Tierney S., McCulloch I. Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-b]thiophene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 4. – C. 1078-1079.
19. McCullough R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes // *Advanced Materials*. – 1998. – T. 10, № 2. – C. 93-116.
20. Hajlaoui R., Horowitz G., Garnier F., Arce-Bouchet A., Laigre L., Kassmi A. E., Demanze F., Kouki F. Improved field-effect mobility in short oligothiophenes: Quaterthiophene and quinquethiophene // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 5. – C. 389-391.
21. Dodabalapur A., Torsi L., Katz H. E. Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics // *Science*. – 1995. – T. 268, № 5208. – C. 270-271.

22. Hajlaoui M. E., Garnier F., Hassine L., Kouki F., Bouchriha H. Growth conditions effects on morphology and transport properties of an oligothiophene semiconductor // *Synthetic Metals*. – 2002. – T. 129, № 3. – C. 215-220.
23. Hajlaoui R., Fichou D., Horowitz G., Nessakh B., Constant M., Garnier F. Organic transistors using  $\alpha$ -octithiophene and  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihexyl- $\alpha$ -octithiophene: Influence of oligomer length versus molecular ordering on mobility // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 7. – C. 557-561.
24. Lovinger A. J., Davis D. D., Dodabalapur A., Katz H. E., Torsi L. Single-Crystal and Polycrystalline Morphology of the Thiophene-Based Semiconductor  $\alpha$ -Hexathienyl ( $\alpha$ -6T) // *Macromolecules*. – 1996. – T. 29, № 14. – C. 4952-4957.
25. Lovinger A. J., Davis D. D., Dodabalapur A., Katz H. E. Comparative Structures of Thiophene Oligomers // *Chemistry of Materials*. – 1996. – T. 8, № 12. – C. 2836-2838.
26. Fichou D., te Ulade-Fichou M.-P., Horowitz G., Demanze F. Thermal and optical characterization of high purity  $\alpha$ -octithiophene // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 1. – C. 75-80.
27. Katz H. E., Torsi L., Dodabalapur A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers // *Chemistry of Materials*. – 1995. – T. 7, № 12. – C. 2235-2237.
28. Ostojia P., Maccagnani P., Gazzano M., Cavallini M., Kengne J. C., Kshirsagar R., Biscarini F., Melucci M., Zambianchi M., Barbarella G. FET device performance, morphology and X-ray thin film structure of unsubstituted and modified quinquethiophenes // *Synthetic Metals*. – 2004. – T. 146, № 3. – C. 243-250.
29. Handbook of Oligo- and Polythiophenes. / Fichou D. – New York: Wiley-VCH, 1998.
30. Fichou D. Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on optoelectronic devices // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – T. 10, № 3. – C. 571-588.
31. Waragai K., Akimichi H., Hotta S., Kano H., Sakaki H. FET characteristics of substituted oligothiophenes with a series of polymerization degrees // *Synthetic Metals*. – 1993. – T. 57, № 1. – C. 4053-4058.
32. Waragai K., Akimichi H., Hotta S., Kano H., Sakaki H. Charge transport in thin films of semiconducting oligothiophenes // *Physical Review B*. – 1995. – T. 52, № 3. – C. 1786-1792.

33. Garnier F., Hajlaoui R., El Kassmi A., Horowitz G., Laigre L., Porzio W., Armanini M., Provasoli F. Dihexylquaterthiophene, A Two-Dimensional Liquid Crystal-like Organic Semiconductor with High Transport Properties // *Chemistry of Materials*. – 1998. – T. 10, № 11. – C. 3334-3339.
34. Li W., Katz H. E., Lovinger A. J., Laquindanum J. G. Field-Effect Transistors Based on Thiophene Hexamer Analogues with Diminished Electron Donor Strength // *Chemistry of Materials*. – 1999. – T. 11, № 2. – C. 458-465.
35. Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Horowitz G., Deloffre F., Servet B., Ries S., Alnot P. Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – T. 115, № 19. – C. 8716-8721.
36. Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Synthesis and thermal behaviour of  $\alpha,\alpha'$ -didecyloligothiophenes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – T. 13, № 2. – C. 197-202.
37. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 11. – C. 917-922.
38. Reese C., Roberts M. E., Parkin S. R., Bao Z. Tuning Crystalline Solid-State Order and Charge Transport via Building-Block Modification of Oligothiophenes // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 36. – C. 3678-3681.
39. Zhang L., Colella N. S., Liu F., Trahan S., Baral J. K., Winter H. H., Mannsfeld S. C. B., Briseno A. L. Synthesis, Electronic Structure, Molecular Packing/Morphology Evolution, and Carrier Mobilities of Pure Oligo-/Poly(alkylthiophenes) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 2. – C. 844-854.
40. Di Maria F., Olivelli P., Gazzano M., Zanelli A., Biasiucci M., Gigli G., Gentili D., D'Angelo P., Cavallini M., Barbarella G. A Successful Chemical Strategy To Induce Oligothiophene Self-Assembly into Fibers with Tunable Shape and Function // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 22. – C. 8654-8661.
41. Dong S., Zhang H., Yang L., Bai M., Yao Y., Chen H., Gan L., Yang T., Jiang H., Hou S., Wan L., Guo X. Solution-Crystallized Organic Semiconductors with High Carrier Mobility and Air Stability // *Advanced Materials*. – 2012. – T. 24, № 41. – C. 5576-5580.

42. Heidenhain S. B., Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Mori T., Tokito S., Taga Y. Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 41. – C. 10240-10241.
43. Facchetti A., Mushrush M., Yoon M.-H., Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Building Blocks for n-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nT; n = 2–6). Systematics of Thin Film Microstructure, Semiconductor Performance, and Modeling of Majority Charge Injection in Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 42. – C. 13859-13874.
44. Lee T., Landis C. A., Dhar B. M., Jung B. J., Sun J., Sarjeant A., Lee H.-J., Katz H. E. Synthesis, Structural Characterization, and Unusual Field-Effect Behavior of Organic Transistor Semiconductor Oligomers: Inferiority of Oxadiazole Compared with Other Electron-Withdrawing Subunits // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1692-1705.
45. Kölle P., Schnappinger T., de Vivie-Riedle R. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: internal conversion versus intersystem crossing // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18, № 11. – C. 7903-7915.
46. Horowitz G., Bachet B., Yassar A., Lang P., Demanze F., Fave J.-L., Garnier F. Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals // *Chemistry of Materials*. – 1995. – T. 7, № 7. – C. 1337-1341.
47. Samdal S., Samuelsen E. J., Volden H. V. Molecular conformation of 2,2'-bithiophene determined by gas phase electron diffraction and ab initio calculations // *Synthetic Metals*. – 1993. – T. 59, № 2. – C. 259-265.
48. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 5. – C. 1061-1083.
49. Binder J. B., Raines R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1979-1985.
50. Okada M., Tachikawa K., Aoi K. Biodegradable polymers based on renewable resources. III. copolyesters composed of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol, 1,1-bis(5-carboxy-2-furyl)ethane and

aliphatic dicarboxylic acid units // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – T. 74, № 14. – C. 3342-3350.

51. Sharma S., Bendikov M.  $\alpha$ -Oligofurans: A Computational Study // Chemistry – A European Journal. – 2013. – T. 19, № 39. – C. 13127-13139.

52. Holmes D., Kumaraswamy S., Matzger A. J., Vollhardt K. P. C. On the Nature of Nonplanarity in the [N]Phenylenes // Chemistry – A European Journal. – 1999. – T. 5, № 11. – C. 3399-3412.

53. Ferrón C. C., Delgado M. C. R., Gidron O., Sharma S., Sheberla D., Sheynin Y., Bendikov M., Navarrete J. T. L., Hernández V.  $\alpha$ -Oligofurans show a sizeable extent of  $\pi$ -conjugation as probed by Raman spectroscopy // Chemical Communications. – 2012. – T. 48, № 53. – C. 6732-6734.

54. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M. High Charge Delocalization and Conjugation in Oligofuran Molecular Wires // Chemistry – A European Journal. – 2013. – T. 19, № 39. – C. 13140-13150.

55. Seixas de Melo J., Elisei F., Gartner C., Aloisi G. G., Becker R. S. Comprehensive Investigation of the Photophysical Behavior of Oligopolyfurans // The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – T. 104, № 30. – C. 6907-6911.

56. Becker R. S., Seixas de Melo J., Maçanita A. L., Elisei F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of  $\alpha$ -Oligothiophenes with One to Seven Rings // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – T. 100, № 48. – C. 18683-18695.

57. Gidron O., Dadvand A., Sheynin Y., Bendikov M., Perepichka D. F. Towards “green” electronic materials.  $\alpha$ -Oligofurans as semiconductors // Chemical Communications. – 2011. – T. 47, № 7. – C. 1976-1978.

58. Gidron O., Dadvand A., Wei-Hsin Sun E., Chung I., Shimon L. J. W., Bendikov M., Perepichka D. F. Oligofuran-containing molecules for organic electronics // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – T. 1, № 28. – C. 4358-4367.

59. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Niihara N., Otsubo T. 2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes: A New Class of High-Performance Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126, № 16. – C. 5084-5085.

60. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 48. – C. 16866-16881.
61. Huang J.-D., Wen S.-H., Deng W.-Q., Han K.-L. Simulation of Hole Mobility in  $\alpha$ -Oligofuran Crystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – T. 115, № 10. – C. 2140-2147.
62. Hotta S., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. I. Phenyl-capped oligothiophenes // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2000. – T. 37, № 1. – C. 25-29.
63. Hotta S., Kimura H., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II [1]. Block and alternating co-oligomers // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2000. – T. 37, № 2. – C. 281-286.
64. Hotta S. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. III . thienyl-capped oligophenylenes // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2001. – T. 38, № 4. – C. 923-927.
65. Hotta S., Katagiri T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. IV. 6- to 8-ring molecules // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2003. – T. 40, № 5. – C. 845-850.
66. Katagiri T., Ota S., Ohira T., Yamao T., Hotta S. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device applications // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2007. – T. 44, № 4. – C. 853-862.
67. Lee S. A., Hotta S., Nakanishi F. Spectroscopic Characteristics and Intermolecular Interactions of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers in Solutions // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 9. – C. 1827-1833.
68. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y., Shimotani H., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y. High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – T. 19, № 11. – C. 1728-1735.
69. Kanazawa S., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Self-Waveguided Photoemission and Lasing of Organic Crystalline Wires Obtained by an Improved Expitaxial Growth Method // *ChemPhysChem*. – 2006. – T. 7, № 9. – C. 1881-1884.
70. Kanazawa S., Uchida A., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Photoluminescence and optical gain properties of a crystalline thiophene/phenylene co-oligomer // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 47, № 12R. – C. 8961.

71. Hotta S., Goto M. Crystal Structure Analysis of 2,5-Bis(4-biphenyl)thiophene // *Advanced Materials*. – 2002. – T. 14, № 7. – C. 498-501.
72. Hotta S., Goto M., Azumi R., Inoue M., Ichikawa M., Taniguchi Y. Crystal Structures of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers with Different Molecular Shapes // *Chemistry of Materials*. – 2004. – T. 16, № 2. – C. 237-241.
73. Yamao T., Taniguchi Y., Yamamoto K., Miki T., Ota S., Hotta S., Goto M., Azumi R. Anisotropic refractive indices of organic crystals of thiophene/phenylene co-oligomers determined by microspectroscopic measurements // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 46, № 11R. – C. 7478.
74. Yamao T., Juri K., Kamoi A., Hotta S. Field-effect transistors based on organic single crystals grown by an improved vapor phase method // *Organic Electronics*. – 2009. – T. 10, № 7. – C. 1241-1247.
75. Yamao T., Ota S., Miki T., Hotta S., Azumi R. Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 516, № 9. – C. 2527-2531.
76. Nagawa M., Hibino R., Hotta S., Yanagi H., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission gain narrowing from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80, № 4. – C. 544-546.
77. Hibino R., Nagawa M., Hotta S., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission Gain-Narrowing from Melt-Recrystallized Organic Semiconductors // *Advanced Materials*. – 2002. – T. 14, № 2. – C. 119-122.
78. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Koyama T., Taniguchi Y. Improved Crystal-Growth and Emission Gain-Narrowing of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 3. – C. 213-217.
79. Shimizu K., Hoshino D., Hotta S. Unusually narrowed emission lines from a single crystal of thiophene/phenylene co-oligomer // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 83, № 22. – C. 4494-4496.
80. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications // *Laser & Photonics Reviews*. – 2014. – T. 8, № 5. – C. 687-715.
81. Yoon M.-H., Facchetti A., Stern C. E., Marks T. J. Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene-



- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – T. 128, № 17. – C. 5792-5801.
82. Tian H. K., Shi J. W., Yan D. H., Wang L. X., Geng Y. H., Wang F. S. Naphthyl End-Capped Quarterthiophene: A Simple Organic Semiconductor with High Mobility and Air Stability // Advanced Materials. – 2006. – T. 18, № 16. – C. 2149-2152.
83. Ando S., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on  $\pi$ -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127, № 15. – C. 5336-5337.
84. Ando S., Murakami R., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. n-Type Organic Field-Effect Transistors with Very High Electron Mobility Based on Thiazole Oligomers with Trifluoromethylphenyl Groups // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127, № 43. – C. 14996-14997.
85. Non-covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics: Theory and Applications. / Otero de la Roza A., DiLabio G. A.: Elsevier, 2017.
86. Raos G., Famulari A., Meille S. V., Gallazzi M. C., Allegra G. Interplay of Conformational States and Nonbonded Interactions in Substituted Bithiophenes // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – T. 108, № 4. – C. 691-698.
87. Bader R. F. W. Atoms in molecules // Accounts of Chemical Research. – 1985. – T. 18, № 1. – C. 9-15.
88. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. / Bader R. F. W. – Oxford, U.K.: Oxford University Press, 1990.
89. Atoms in Molecules: An Introduction. / Popelier P. L. A. – London: Prentice Hall:, 2000.
90. Castillo N., Matta C. F., Boyd R. J. The first example of a cage critical point in a single ring: A novel twisted  $\alpha$ -helical ring topology // Chemical Physics Letters. – 2005. – T. 409, № 4. – C. 265-269.
91. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. / Matta C. F., Boyd R. J.: Wiley-VCH, 2007.
92. Bader R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113, № 38. – C. 10391-10396.

93. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. – 1964. – T. 136, № 3B. – C. B864-B871.
94. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing noncovalent interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 18. – C. 6498-6506.
95. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77, № 18. – C. 3865.
96. Zupan A., Burke K., Ernzerhof M., Perdew J. P. Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections // *The Journal of chemical physics*. – 1997. – T. 106, № 24. – C. 10184-10193.
97. Gibbs G. V., Cox D. F., Rosso K. M. A Connection between Empirical Bond Strength and the Localization of the Electron Density at the Bond Critical Points of the SiO Bonds in Silicates // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – T. 108, № 38. – C. 7643-7645.
98. Bader R. F., Essén H. The characterization of atomic interactions // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – T. 80, № 5. – C. 1943-1960.
99. Spackman M. A., Byrom P. G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – T. 267, № 3. – C. 215-220.
100. Coppens P. Direct Evaluation of the Charge Transfer in the Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Complex at 100 K by Numerical Integration of X-Ray Diffraction Amplitudes // *Physical Review Letters*. – 1975. – T. 35, № 2. – C. 98-100.
101. Gatti C., Saunders V. R., Roetti C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – T. 101, № 12. – C. 10686-10696.
102. J. McKinnon J., S. Mitchell A., A. Spackman M. Visualising intermolecular interactions in crystals: naphthalene vs. terephthalic acid // *Chemical Communications*. – 1998.10.1039/A804691C № 19. – C. 2071-2072.
103. Spackman M. A., McKinnon J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // *CrystEngComm*. – 2002. – T. 4, № 66. – C. 378-392.

104. McKinnon J. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chemical Communications*. – 2007.10.1039/B704980C № 37. – C. 3814-3816.
105. Gelinck G., Heremans P., Nomoto K., Anthopoulos T. D. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications // *Advanced materials*. – 2010. – T. 22, № 34. – C. 3778-3798.
106. Sirringhaus H. 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon // *Advanced materials*. – 2014. – T. 26, № 9. – C. 1319-1335.
107. Mandal S., Noh Y.-Y. Printed organic thin-film transistor-based integrated circuits // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – T. 30, № 6. – C. 064003.
108. Troisi A., Cheung D. L., Andrienko D. Charge Transport in Semiconductors with Multiscale Conformational Dynamics // *Physical Review Letters*. – 2009. – T. 102, № 11. – C. 116602.
109. Troisi A., Cheung D. L. Transition from dynamic to static disorder in one-dimensional organic semiconductors // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – T. 131, № 1. – C. 014703.
110. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Solitons in Polyacetylene // *Physical Review Letters*. – 1979. – T. 42, № 25. – C. 1698-1701.
111. Hannewald K., Stojanović V. M., Schellekens J. M. T., Bobbert P. A., Kresse G., Hafner J. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals // *Physical Review B*. – 2004. – T. 69, № 7. – C. 075211.
112. Fornari R. P., Troisi A. Theory of charge hopping along a disordered polymer chain // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16, № 21. – C. 9997-10007.
113. Zhugayevych A., Postupna O., Bakus Ii R. C., Welch G. C., Bazan G. C., Tretiak S. Ab Initio Study of a Molecular Crystal for Photovoltaics: Light Absorption, Exciton and Charge Carrier Transport // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – T. 117, № 10. – C. 4920-4930.
114. Shuai Z., Geng H., Xu W., Liao Y., André J.-M. From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 8. – C. 2662-2679.
115. Brédas J.-L., Calbert J. P., da Silva Filho D., Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2002. – T. 99, № 9. – C. 5804-5809.

116. Fuchs A., Steinbrecher T., Mommer M. S., Nagata Y., Elstner M., Lennartz C. Molecular origin of differences in hole and electron mobility in amorphous Alq<sub>3</sub>—a multiscale simulation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – T. 14, № 12. – C. 4259-4270.
117. Martinelli N. G., Idé J., Sánchez-Carrera R. S., Coropceanu V., Brédas J.-L., Ducasse L., Castet F., Cornil J., Beljonne D. Influence of Structural Dynamics on Polarization Energies in Anthracene Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114, № 48. – C. 20678-20685.
118. Valeev E. F., Coropceanu V., da Silva Filho D. A., Salman S., Brédas J.-L. Effect of Electronic Polarization on Charge-Transport Parameters in Molecular Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128, № 30. – C. 9882-9886.
119. Ryno S. M., Lee S. R., Sears J. S., Risko C., Brédas J.-L. Electronic Polarization Effects upon Charge Injection in Oligoacene Molecular Crystals: Description via a Polarizable Force Field // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – T. 117, № 27. – C. 13853-13860.
120. Friederich P., Symalla F., Meded V., Neumann T., Wenzel W. Ab Initio Treatment of Disorder Effects in Amorphous Organic Materials: Toward Parameter Free Materials Simulation // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014. – T. 10, № 9. – C. 3720-3725.
121. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I // *The Journal of Chemical Physics*. – 1956. – T. 24, № 5. – C. 966-978.
122. Eley D. D., Evans M. G. Heats and entropy changes accompanying the solution of ions in water // *Transactions of the Faraday Society*. – 1938. – T. 34, № 0. – C. 1093-1112.
123. Wen S.-H., Li A., Song J., Deng W.-Q., Han K.-L., Goddard W. A. First-Principles Investigation of Anisotropic Hole Mobilities in Organic Semiconductors // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – T. 113, № 26. – C. 8813-8819.
124. Blumberger J., Lamoureux G. Reorganization free energies and quantum corrections for a model electron self-exchange reaction: comparison of polarizable and non-polarizable solvent models // *Molecular Physics*. – 2008. – T. 106, № 12-13. – C. 1597-1611.
125. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98, № 7. – C. 5648-5652.
126. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two

new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – T. 120, № 1. – C. 215-241.

127. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – T. 10, № 44. – C. 6615-6620.

128. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. – 2006. – T. 27, № 15. – C. 1787-1799.

129. Petersson G. A., Al-Laham M. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – T. 94, № 9. – C. 6081-6090.

130. Petersson G. A., Bennett A., Tensfeldt T. G., Al-Laham M. A., Shirley W. A., Mantzaris J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements // The Journal of Chemical Physics. – 1988. – T. 89, № 4. – C. 2193-2218.

131. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$  // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – T. 72, № 10. – C. 5639-5648.

132. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – T. 8, № 9. – C. 1057-1065.

133. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – T. 7, № 18. – C. 3297-3305.

134. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – T. 32, № 7. – C. 1456-1465.

135. Dapprich S., Komáromi I., Byun K. S., Morokuma K., Frisch M. J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives1Dedicated to Professor Keiji Morokuma in celebration of his 65th birthday.1 // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1999. – T. 461-462. – C. 1-21.

136. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *Journal of Molecular Modeling*. – 2007. – T. 13, № 12. – C. 1173-1213.
137. Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A., Skiff W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – T. 114, № 25. – C. 10024-10035.
138. Mackenzie C. F., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems // *IUCrJ*. – 2017. – T. 4, № 5. – C. 575-587.
139. Kendall R. A., Jr. T. H. D., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – T. 96, № 9. – C. 6796-6806.
140. Woon D. E., Jr. T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98, № 2. – C. 1358-1371.
141. Wiberg K. B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyll and cyclobutyl cation and to bicyclobutane // *Tetrahedron*. – 1968. – T. 24, № 3. – C. 1083-1096.
142. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – T. 110, № 13. – C. 6158-6170.
143. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – T. 393, № 1. – C. 51-57.
144. Henderson T. M., Izmaylov A. F., Scalmani G., Scuseria G. E. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – T. 131, № 4. – C. 044108.
145. Trani F., Scalmani G., Zheng G., Carnimeo I., Frisch M. J., Barone V. Time-Dependent Density Functional Tight Binding: New Formulation and Benchmark of Excited States // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2011. – T. 7, № 10. – C. 3304-3313.

146. Improta R., Barone V., Santoro F. Ab Initio Calculations of Absorption Spectra of Large Molecules in Solution: Coumarin C153 // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46, № 3. – C. 405-408.
147. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09 Revision A.2 // *Book Gaussian 09 Revision A.2 / Editor*, 2009.
148. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – T. 33, № 5. – C. 580-592.
149. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *Journal of Applied Crystallography*. – 2021. – T. 54, № 3. – C. 1006-1011.
150. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *Journal of Computational Chemistry*. – 1990. – T. 11, № 3. – C. 361-373.
151. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – T. 152, № 22. – C. 224108.
152. Lane J. R., Contreras-García J., Piquemal J. P., Miller B. J., Kjaergaard H. G. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? // *J Chem Theory Comput*. – 2013. – T. 9, № 8. – C. 3263-6.
153. Mannanov A. A., Kazantsev M. S., Kuimov A. D., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Trukhanov V. A., Anisimov D. S., Gultikov N. V., Bruevich V. V., Koskin I. P., Sonina A. A., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y., Pshenichnikov M. S. Long-

range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 1. – C. 60-68.

154. Namespetra A. M., Hendsbee A. D., Welch G. C., Hill I. G. Development of simple hole-transporting materials for perovskite solar cells // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 94, № 4. – C. 352-359.

155. Naibi Lakshminarayana A., Ong A., Chi C. Modification of acenes for n-channel OFET materials // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – T. 6, № 14. – C. 3551-3563.

156. Maiti B., Wang K., Bhandari S., Bunge S. D., Twieg R. J., Dunietz B. D. Enhancing charge mobilities in selectively fluorinated oligophenyl organic semiconductors: a design approach based on experimental and computational perspectives // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 13. – C. 3881-3888.

157. Wang C., Dong H., Jiang L., Hu W. Organic semiconductor crystals // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – T. 47, № 2. – C. 422-500.

158. Zhang X., Dong H., Hu W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics // *Advanced Materials*. – 2018. – T. 30, № 44. – C. 1801048.

159. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. Organic Semiconductors Based on [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Substructure // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – T. 47, № 5. – C. 1493-1502.

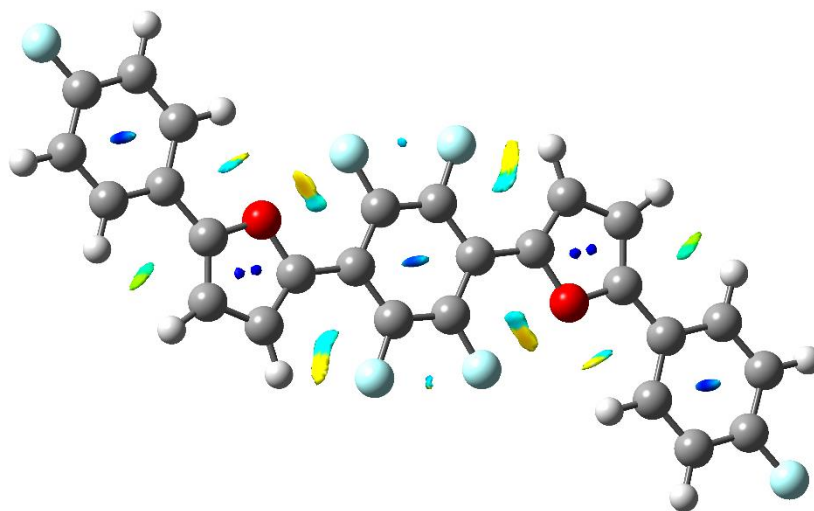


## **БЛАГОДАРНОСТИ**

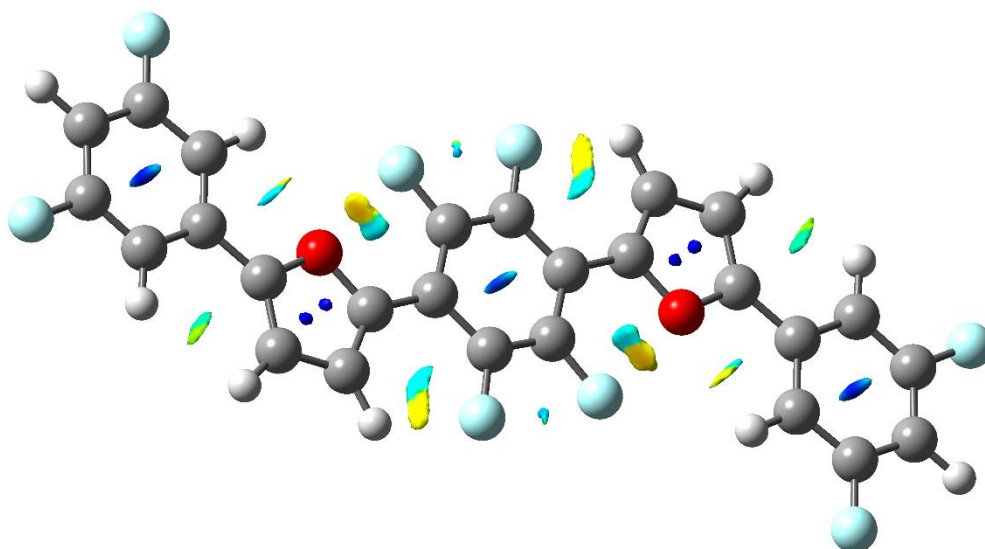
Автор благодарит коллектив Лаборатории Органической Электроники НИОХ СО РАН за участие в обсуждении и анализе результатов, полученных в рамках настоящей диссертации. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Казанцеву Максиму Сергеевичу за помощь в постановке целей и задач, подготовке научных публикаций. Наконец, автор благодарит Сибирский Суперкомпьютерный Центр за предоставление доступа к вычислительным мощностям и программному обеспечению, без которых настоящая диссертация была бы невозможна.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

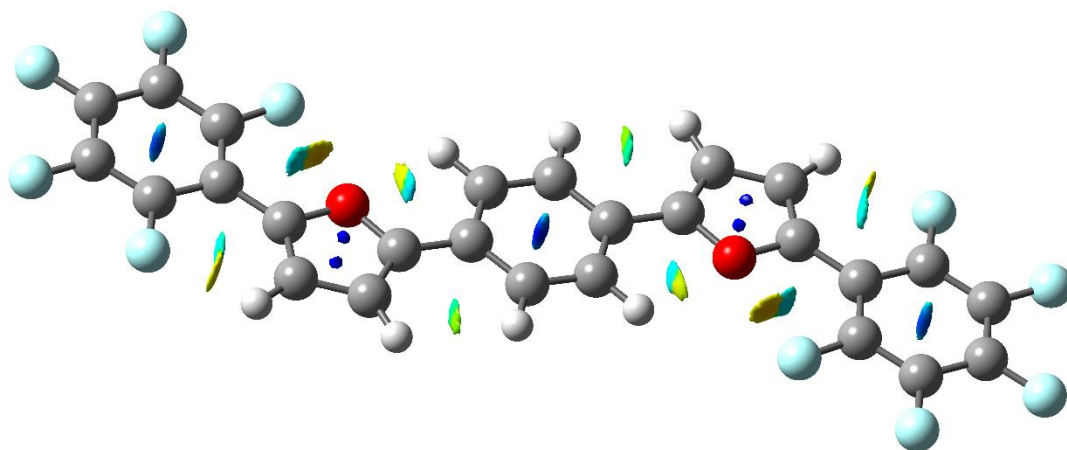
### Приложение 1. Сопровождающие материалы к главе 3.2



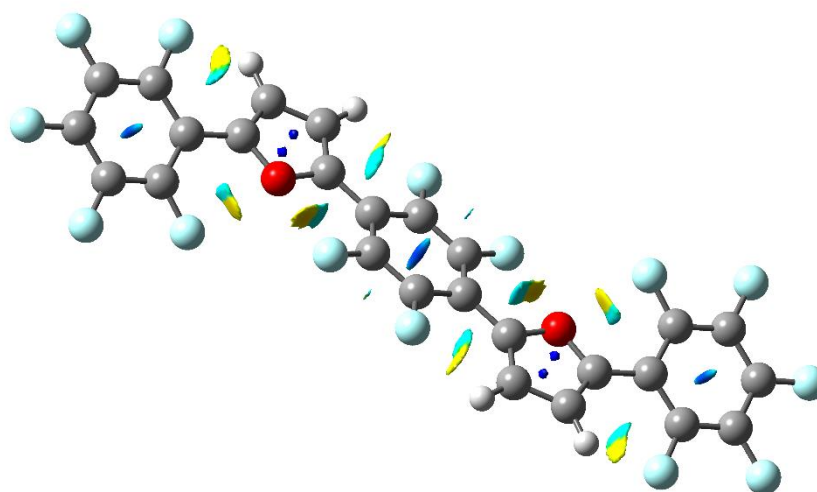
**Рис П1.** Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F1-FPr5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие — отталкивающие ( $-0.025 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ а.у.}$ )



**Рис П2.** Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F2-FPr5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие — отталкивающие ( $-0.025 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ а.у.}$ )



**Рис ПЗ.** Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F5-FP5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ( $-0.025 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ а.у.}$ )



**Рис П4.** Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F5-FP<sub>F</sub>5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ( $-0.025 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ а.у.}$ )

**Таблица П1.** Значения энергий взаимодействия для пар молекул в кристаллах фторсодержащих производных **FP5** в кДж/моль. N – количество пар подобных молекул, R – расстояние между центрами масс,  $E_{ele}$  – классическая энергия электростатического взаимодействия,  $E_{pol}$  – энергия поляризации,  $E_{dis}$  – энергия дисперсного взаимодействия,  $E_{rep}$  – энергия обменного отталкивания,  $E_{tot}$  – суммарная энергия взаимодействия в паре молекул,  $E_{lattice}$  – суммарная энергия кристаллической решетки.

	N	R, Å	$E_{ele}$	$E_{pol}$	$E_{dis}$	$E_{rep}$	$E_{tot}$
<b>FP5</b>	4	4.79	-14.3	-2.6	-80.5	50.2	-56.1
	2	6.20	-12.6	-1.8	-42.6	24.4	-36.7
	2	20.41	-2.5	-0.3	-10.5	8.9	-6.5
	2	50.52	-0.4	-0.2	-5.2	3.8	-2.7
	4	20.56	-0.3	-0.1	-3.0	0.3	-2.8
						<b><math>E_{lattice}</math></b>	<b>-163.7</b>
<b>FP<sub>F</sub>5</b>	2	5.04	-13.8	-1.3	-133.5	69.8	-88.7
	1	13.06	-2.9	-0.7	-16.3	6.1	-14.0
	2	14.31	-2.3	-0.2	-13.1	9.1	-8.4
	2	14.34	-2.3	-0.4	-11.6	7.5	-8.2
	2	9.93	-3.6	-0.6	-13.6	5.3	-12.9
	1	12.85	-3.2	-0.3	-13.3	5.3	-12.0
	2	9.24	-3.3	-0.5	-17.3	12.1	-11.5
	2	11.09	-2.2	-0.3	-8.9	5.7	-6.8
	2	12.75	-1.0	-0.5	-8.9	4.4	-6.5
	1	10.43	0.8	-2.4	-10.8	0.7	-9.9
	1	15.91	1.4	-0.6	-8.1	2.0	-4.8
	1	16.82	-0.8	-0.1	-2.9	0.1	-3.4
						<b><math>E_{lattice}</math></b>	<b>-165.05</b>
<b>F1-FP<sub>F</sub>5</b>	2	5.06	-12.5	-0.5	-124.7	58.8	-85.8
	2	8.34	-6.1	-0.3	-29.9	15.3	-23.2
	2	10.87	-5.3	-0.6	-22.7	12.4	-18.1
	2	21.4	-5.0	-0.5	-7.4	5.5	-8.8
	2	17.96	-2.4	-0.7	-7.4	3.5	-7.4
	2	14.74	-2.2	-0.6	-12.7	6.2	-9.9
	2	18.16	-1.0	-1.3	-11.4	2.8	-10.1

						<b>E<sub>lattice</sub></b>	<b>-163.3</b>
<b>F2-FP<sub>F5</sub></b>	2	3.79	-8.8	-0.4	-134.3	64	-86.8
	2	7.64	-10.3	0	-27.9	16.5	-26.2
	2	6.64	-3.8	-2.4	-39.2	10.5	-32.4
	4	21.03	-1.9	-0.5	-5.0	2.4	-5.1
	4	20.72	-1.6	-0.5	-5.2	2.4	-5.0
						<b>E<sub>lattice</sub></b>	<b>-165.6</b>
<b>F5-FP5</b>	2	10.92	-8.5	-1.3	-79.1	37.4	-55.7
	2	12.10	-8.2	-1.2	-75.2	33.9	-54.1
	2	6.77	-5.8	-0.6	-40.9	12.9	-34.3
	2	12.14	-4.8	-0.4	-22.4	11.6	-17.7
	2	14.09	-3.4	-0.2	-16.7	9.4	-12.5
	2	21.89	0.8	-0.1	-8.0	2.8	-4.4
	2	21.14	0.2	-0.6	-3.9	0.2	-3.5
						<b>E<sub>lattice</sub></b>	<b>-182.2</b>
<b>F5-FP<sub>F5</sub></b>	2	5.18	-14.4	-0.1	-148.1	58.7	-108.1
	2	15.44	-6.0	-1.7	-14.9	13.4	-12.3
	2	12.57	0.2	-0.3	-10.8	1.5	-8.4
	4	14.92	-0.5	-0.3	-15.3	2.9	-12.2
	4	11.92	-3.0	-0.1	-14.3	3.7	-13.5
						<b>E<sub>lattice</sub></b>	<b>-180.2</b>

## Приложение 2. Сопровождающие материалы к главе 3.3

### Легенда для таблиц П2 - 15

Следующие таблицы содержат значения  $\text{Adj-R}^2$  для корреляций между различными свойствами и предложенными вариантами F-индекса. Значения  $\text{Adj-R}^2$  классифицированы как: **жирный шрифт** (отличные:  $\text{adj-R}^2 \geq 0.9500$ ), подчеркнутый шрифт (хорошие:  $0.9000 \leq \text{adj-R}^2 < 0.9500$ ), *курсив* (удовлетворительные:  $0.8500 \leq \text{adj-R}^2 < 0.9000$ ), обычный шрифт (плохие:  $\text{adj-R}^2 < 0.8500$ ), сплошная черта (отсутствие корреляции).

**Таблица П2.** Электронная энергия нейтрального состояния.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8049	0,7001	<i>0,8800</i>	<i>0,8715</i>
<b>4S</b>	0,8048	0,7000	<i>0,8800</i>	<i>0,8714</i>
<b>5O</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995
<b>5S</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995

**Таблица П3.** Электронная энергия катионного состояния.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8049	0,7001	<i>0,8800</i>	<i>0,8715</i>
<b>4S</b>	0,8047	0,6999	<i>0,8799</i>	<i>0,8714</i>
<b>5O</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995
<b>5S</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995

**Таблица П4.** Электронная энергия анионного состояния.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8049	0,7002	<i>0,8800</i>	<i>0,8715</i>
<b>4S</b>	0,8049	0,7001	<i>0,8800</i>	<i>0,8715</i>
<b>5O</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995
<b>5S</b>	0,8216	0,8012	0,7712	0,7995

**Таблица П5.** Энергия ВЗМО.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,5915	0,3944	0,7384	0,6688
<b>4S</b>	0,4510	0,2930	0,5932	0,5507
<b>5O</b>	0,8288	0,7739	0,8582	0,8753
<b>5S</b>	0,3159	0,2342	0,3852	0,4079

**Таблица П6.** Энергия НСМО.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,7677	0,8251	0,6492	0,6846
<b>4S</b>	0,6336	0,8109	0,4880	0,5945
<b>5O</b>	0,3599	0,4377	0,2763	0,2594
<b>5S</b>	0,8542	<u>0,9039</u>	0,7495	0,7558

**Таблица П7.** Энергетический зазор.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8800	0,7294	<b>0,9580</b>	<u>0,9142</u>
<b>4S</b>	0,8444	0,8220	0,8580	0,8930
<b>5O</b>	<b>0,9786</b>	<b>0,9546</b>	<b>0,9760</b>	<b>0,9851</b>
<b>5S</b>	0,7843	0,7309	0,8003	0,8225

**Таблица П8.** Потенциал ионизации.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,7157	0,5433	0,8377	0,7862
<b>4S</b>	-0,0807	-0,2360	0,0798	0,0110
<b>5O</b>	0,8878	0,8455	0,8957	<u>0,9131</u>
<b>5S</b>	0,8230	0,7785	0,8223	0,8453

**Таблица П9.** Сродство к электрону.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	<b>0,9653</b>	<u>0,9414</u>	<u>0,9170</u>	<u>0,9274</u>
<b>4S</b>	<b>0,9663</b>	<b>0,9805</b>	<u>0,9237</u>	<b>0,9671</b>
<b>5O</b>	0,8883	<u>0,9259</u>	0,8301	0,8235
<b>5S</b>	<b>0,9873</b>	<b>0,9958</b>	<u>0,9383</u>	<u>0,9460</u>

**Таблица П10.** Энтальпия образования.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8112	0,7089	<i>0,8812</i>	<i>0,8745</i>
<b>4S</b>	0,8059	0,7123	<i>0,8800</i>	<i>0,8782</i>
<b>5O</b>	0,8205	0,8128	0,7687	0,7809
<b>5S</b>	0,8207	0,7999	0,7803	0,8050

**Таблица П11.** Энергия Гиббса образования.

	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8045	0,7052	<i>0,8845</i>	<i>0,8720</i>
<b>4S</b>	0,8086	0,7025	<i>0,8853</i>	<i>0,8740</i>
<b>5O</b>	0,8250	0,8012	0,7756	0,7968
<b>5S</b>	0,8210	0,8032	0,7712	0,7912

**Таблица П12.** Энергии абсорбции и эмиссии.

Энергия абсорбции				
	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8332	0,6882	<u>0,9241</u>	<i>0,8887</i>
<b>4S</b>	<u>0,9396</u>	<b>0,9601</b>	<u>0,9004</u>	<u>0,9495</u>
<b>5O</b>	<u>0,9476</u>	<u>0,9293</u>	<u>0,9175</u>	<u>0,9348</u>
<b>5S</b>	<u>0,9020</u>	<u>0,8577</u>	<u>0,9209</u>	<u>0,9349</u>
Энергия эмиссии				
	F <sub>00</sub>	F <sub>01</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
<b>4O</b>	0,8239	0,6909	<u>0,9115</u>	<i>0,8846</i>
<b>4S</b>	0,7115	0,6150	0,7931	0,7909
<b>5O</b>	<u>0,9474</u>	<u>0,9312</u>	<u>0,9135</u>	<u>0,9312</u>
<b>5S</b>	0,6618	0,6358	0,6070	0,6418

**Таблица П13.** Энергии реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h$ ) и электронов ( $\lambda_e$ ).

<b>4X</b>					<b>5X</b>				
	X = O		X = S		X = O		X = S		
	$\lambda_h$	$\lambda_e$	$\lambda_h$	$\lambda_e$	$\lambda_h$	$\lambda_e$	$\lambda_h$	$\lambda_e$	
F <sub>00</sub>	0,7792	-0,3689	0,8372	<i>0,8511</i>	-0,3922	0,1737	<b>0,9928</b>	<b>0,9956</b>	
F <sub>01</sub>	0,6898	-0,3171	0,6707	0,7012	-0,3906	0,2334	<b>0,9998</b>	<b>0,9894</b>	
F <sub>10</sub>	0,7604	-0,4313	<u>0,9304</u>	<u>0,9001</u>	-0,4379	0,1418	<u>0,9562</u>	<b>0,9875</b>	
F <sub>11</sub>	0,7242	-0,4230	<i>0,8773</i>	0,8436	-0,4209	0,1143	<u>0,9594</u>	<b>0,9870</b>	



**Таблица П14.** Первая статическая и динамическая электронная поляризуемости.

4X							5X					
X = O				X = S			X = O			X = S		
	Стат.	1907 нм	1370 нм	Стат.	1907 нм	1370 нм	Стат.	1907 нм	1370 нм	Стат.	1907 нм	1370 нм
F <sub>00</sub>	0,8578	0,8598	0,8563	0,8529	0,8506	0,8481	0,8882	0,8903	0,8856	0,8632	0,8657	0,8753
F <sub>01</sub>	0,7350	0,7373	0,7338	0,7708	0,7685	0,7642	0,8681	0,8704	0,8712	0,8378	0,8405	0,8485
F <sub>10</sub>	<u>0,9341</u>	<u>0,9355</u>	<u>0,9310</u>	<u>0,9067</u>	<u>0,9048</u>	<u>0,9048</u>	0,8476	0,8476	0,8462	0,8281	0,8281	0,8257
F <sub>11</sub>	<u>0,9126</u>	<u>0,9136</u>	<u>0,9123</u>	<u>0,9100</u>	<u>0,9098</u>	<u>0,9107</u>	0,8711	0,8699	0,8680	0,8529	0,8537	0,8542
	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм
F <sub>00</sub>	0,8582	0,8563	0,8526	0,8501	0,8512	0,8521	0,8882	0,8875	0,8854	0,8712	0,8732	0,8729
F <sub>01</sub>	0,7348	0,7317	0,7328	0,7624	0,7662	0,7646	0,8732	0,8724	0,8737	0,8495	0,8475	0,8480
F <sub>10</sub>	<u>0,9327</u>	<u>0,9304</u>	<u>0,9300</u>	<u>0,9023</u>	<u>0,9031</u>	<u>0,9049</u>	0,8485	0,8474	0,8482	0,8241	0,8256	0,8230
F <sub>11</sub>	<u>0,9136</u>	<u>0,9128</u>	<u>0,9137</u>	<u>0,9112</u>	<u>0,9109</u>	<u>0,9112</u>	0,8682	0,8680	0,8696	0,8553	0,8542	0,8555

**Таблица П15.** Энергия связи экситона (на расстояниях 3,5, 4,0 and 4,5 Å).

4X							5X					
X = O				X = S			X = O			X = S		
	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å	3,5 Å	4,0 Å	4,5 Å
F <sub>00</sub>	<u>0,9454</u>	<u>0,9468</u>	<u>0,9474</u>	0,8941	0,8959	0,8931	<u>0,9432</u>	<u>0,9412</u>	<u>0,9414</u>	<u>0,9007</u>	<u>0,9016</u>	<u>0,9032</u>
F <sub>01</sub>	0,8287	0,8293	0,8270	0,8130	0,8131	0,8123	<u>0,9079</u>	<u>0,9082</u>	<u>0,9076</u>	0,8218	0,8213	0,8219
F <sub>10</sub>	<b>0,9899</b>	<b>0,9912</b>	<b>0,9910</b>	<u>0,9430</u>	<u>0,9426</u>	<u>0,9433</u>	<b>0,9854</b>	<b>0,9882</b>	<b>0,9878</b>	<u>0,9341</u>	<u>0,9354</u>	<u>0,9351</u>
F <sub>11</sub>	<b>0,9601</b>	<b>0,9641</b>	<b>0,9637</b>	<u>0,9432</u>	<u>0,9438</u>	<u>0,9434</u>	<b>0,9822</b>	<b>0,9819</b>	<b>0,9809</b>	<b>0,9957</b>	<b>0,9975</b>	<b>0,9931</b>

## Легенда для рисунков П5 - 20

Корреляции различных групп соединений, обозначенных как красные квадраты с заливкой (4O), синие круги с заливкой (4S), красные квадраты (5O), синие круги (5S) с (а)  $F_{00}$  индексом; (б)  $F_{01}$  индексом; (в)  $F_{10}$  индексом; (г)  $F_{11}$  индексом. Линейные аппроксимации показаны с соответствующими цветами сплошной линией для соединений, имеющих четыре ароматических кольца, пунктирной — пять.

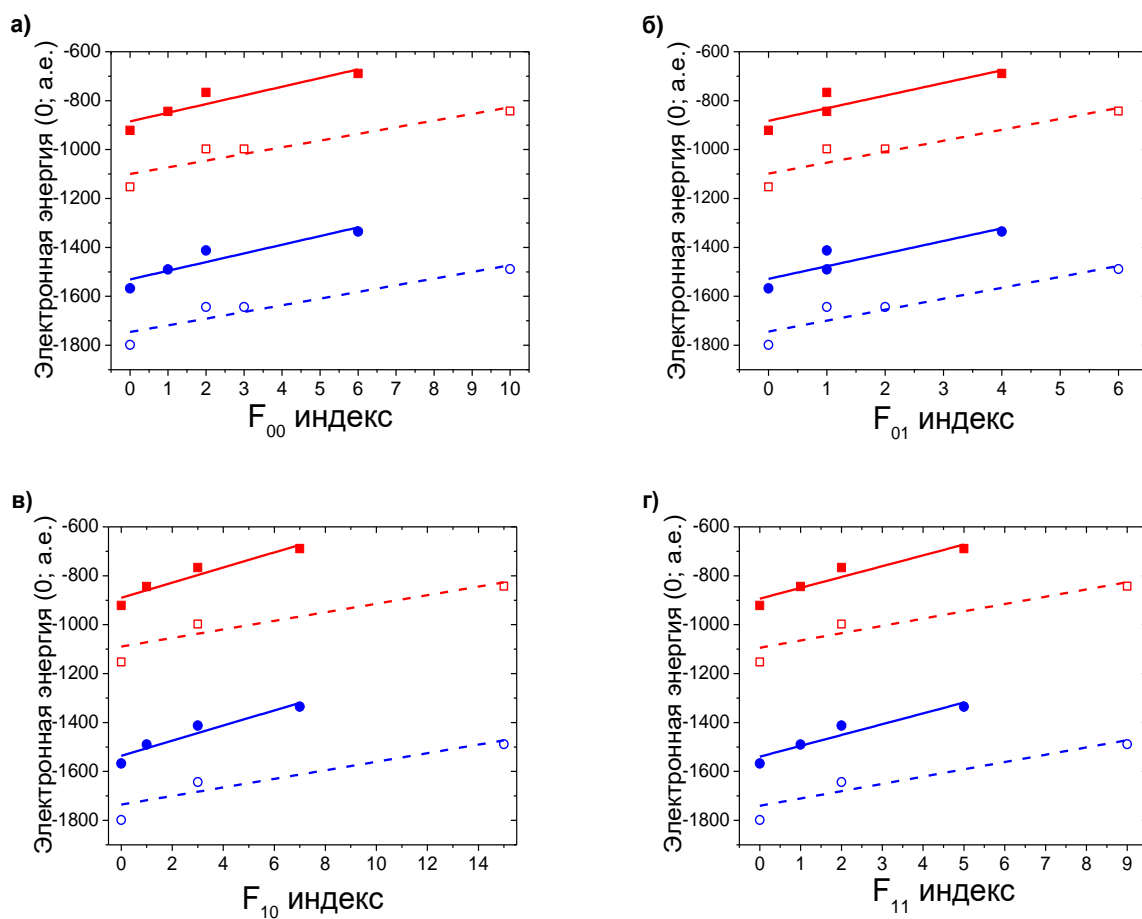
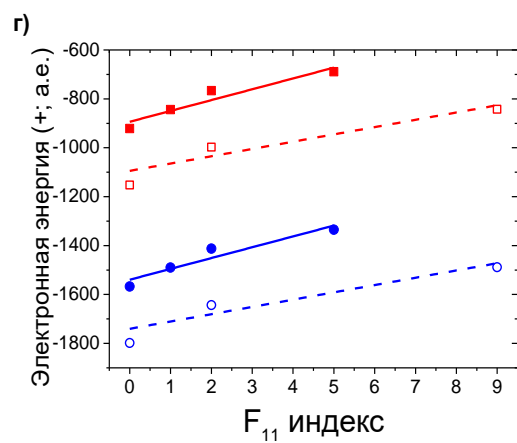
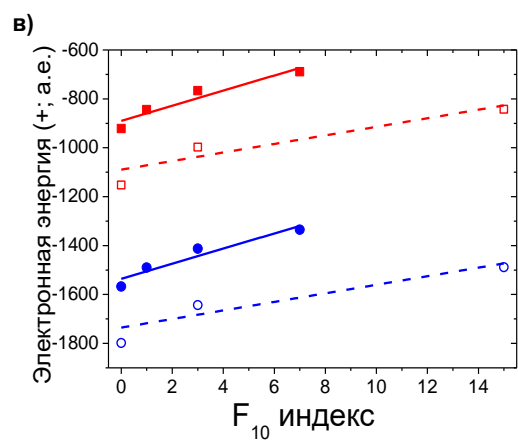
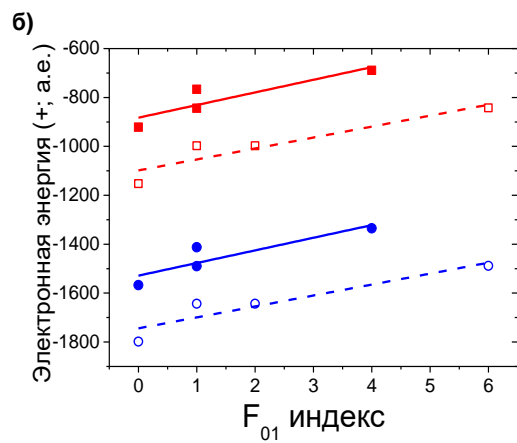
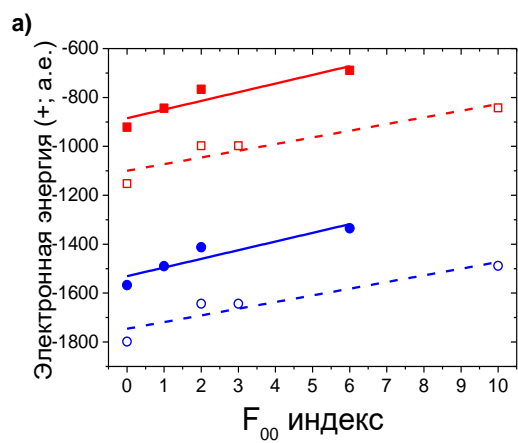
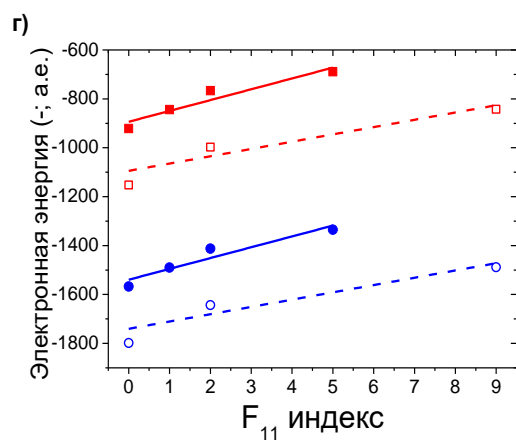
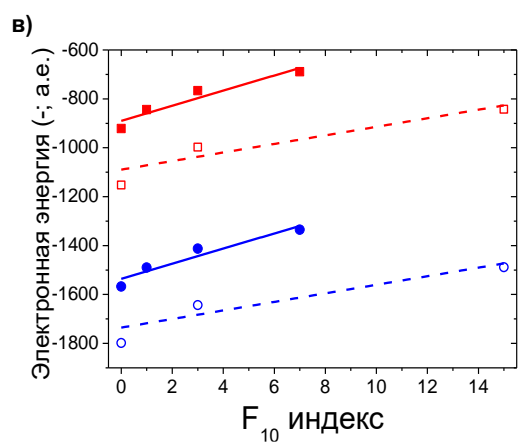
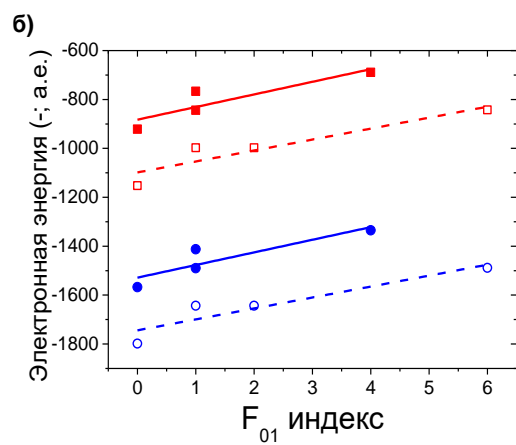
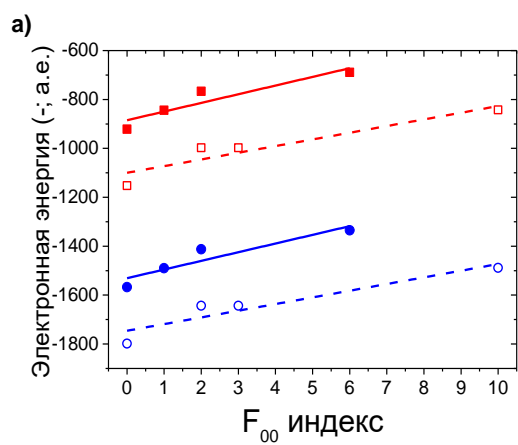


Рисунок П5. Электронная энергия нейтрального состояния.



**Рисунок П6.** Электронная энергия катионного состояния



**Рисунок П7.** Электронная энергия анионного состояния.

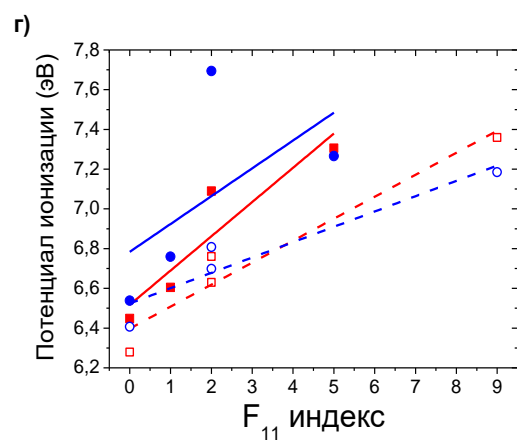
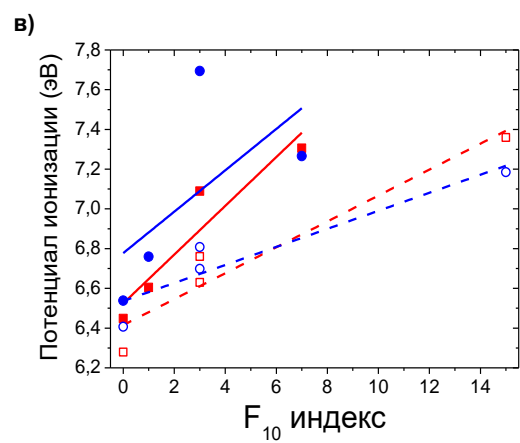
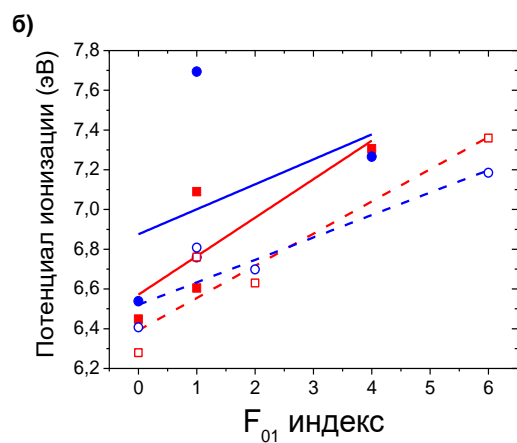
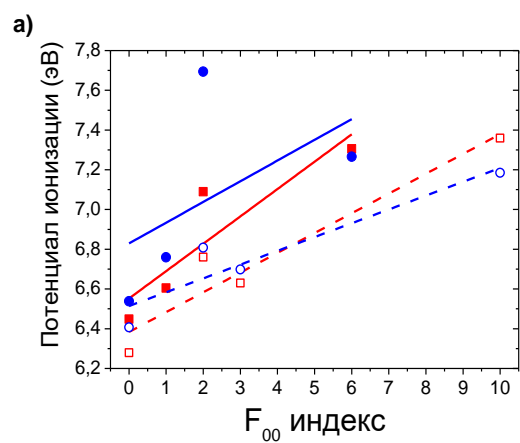
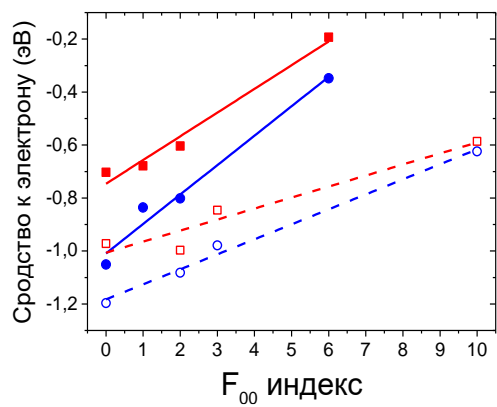
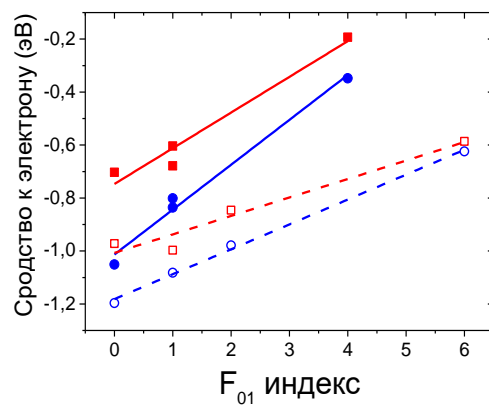


Рисунок П8. Потенциал ионизации.

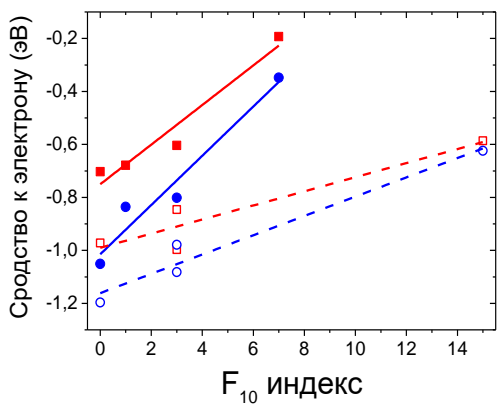
а)



б)



в)



г)

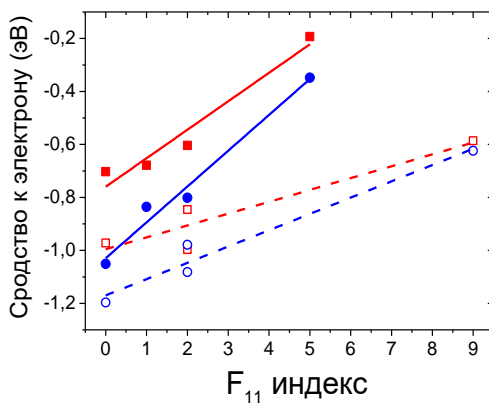
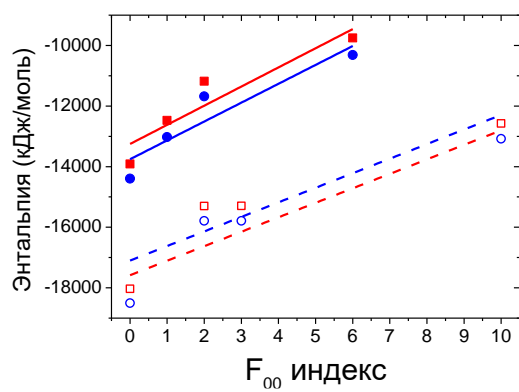
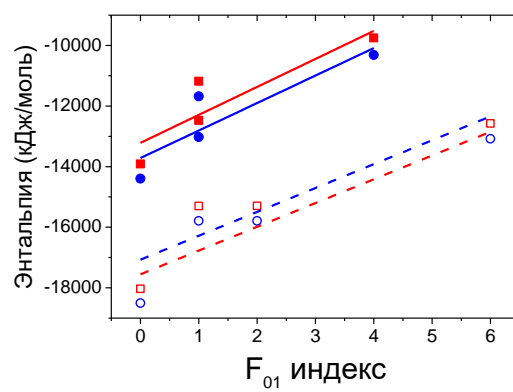


Рисунок П9. Сродство к электрону.

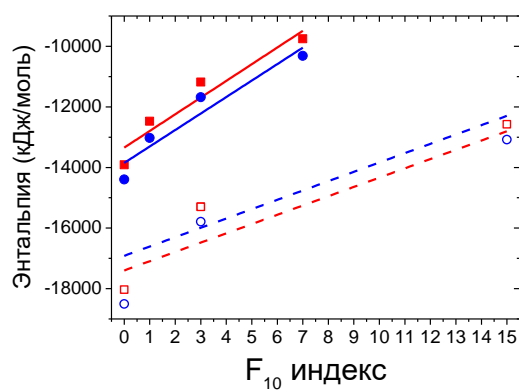
а)



б)



в)



г)

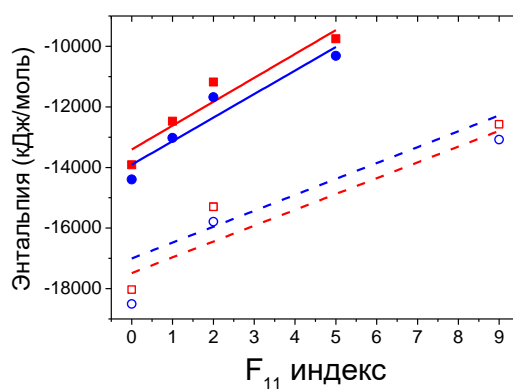


Рисунок П10. Энтальпия образования.

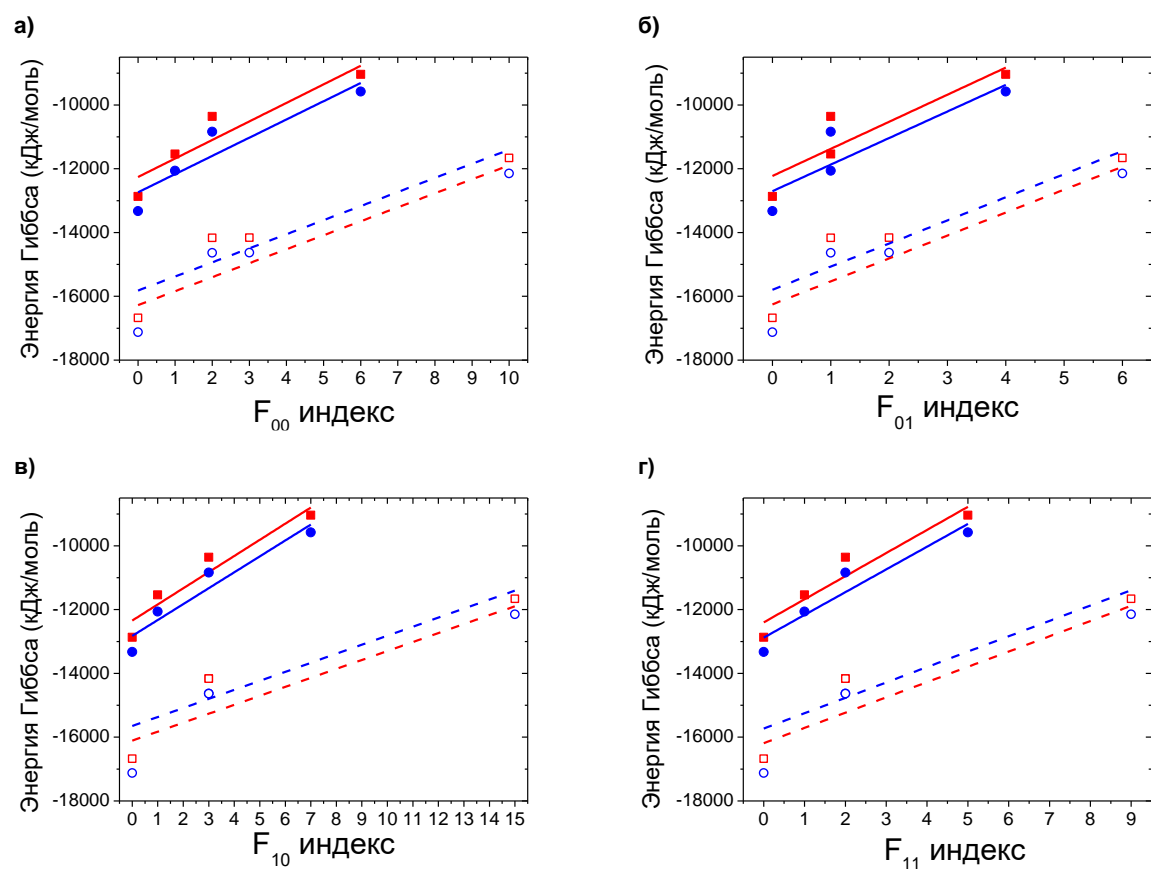
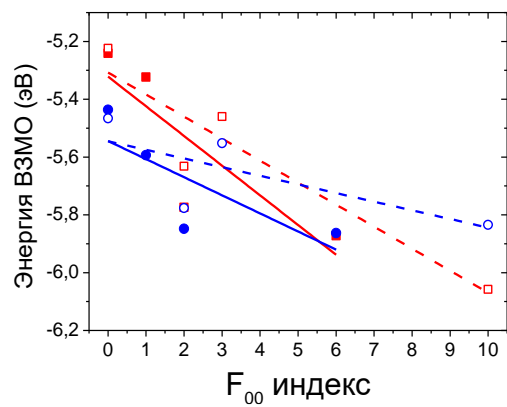


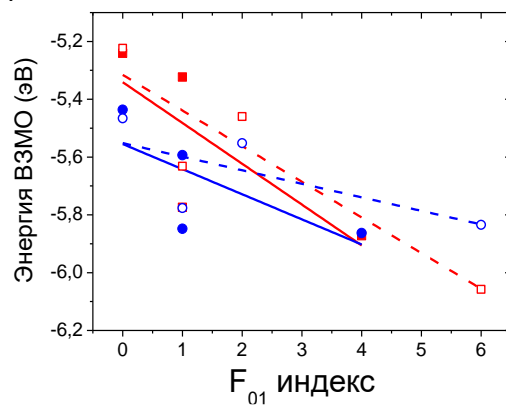
Рисунок П11. Энергия Гиббса образования.



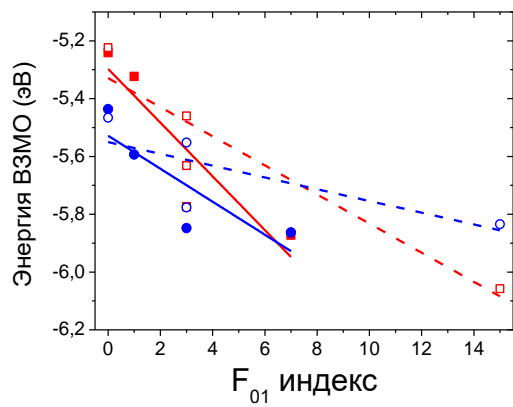
а)



б)



в)



г)

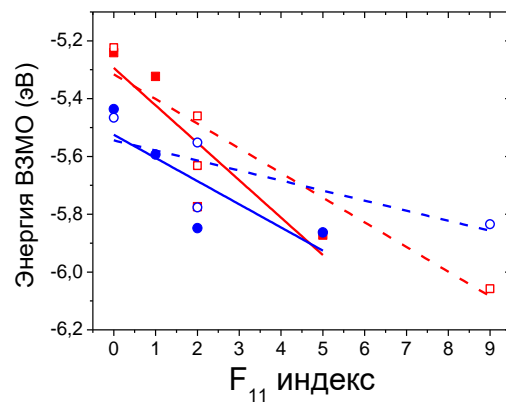


Рисунок П12. Энергия ВЗМО.

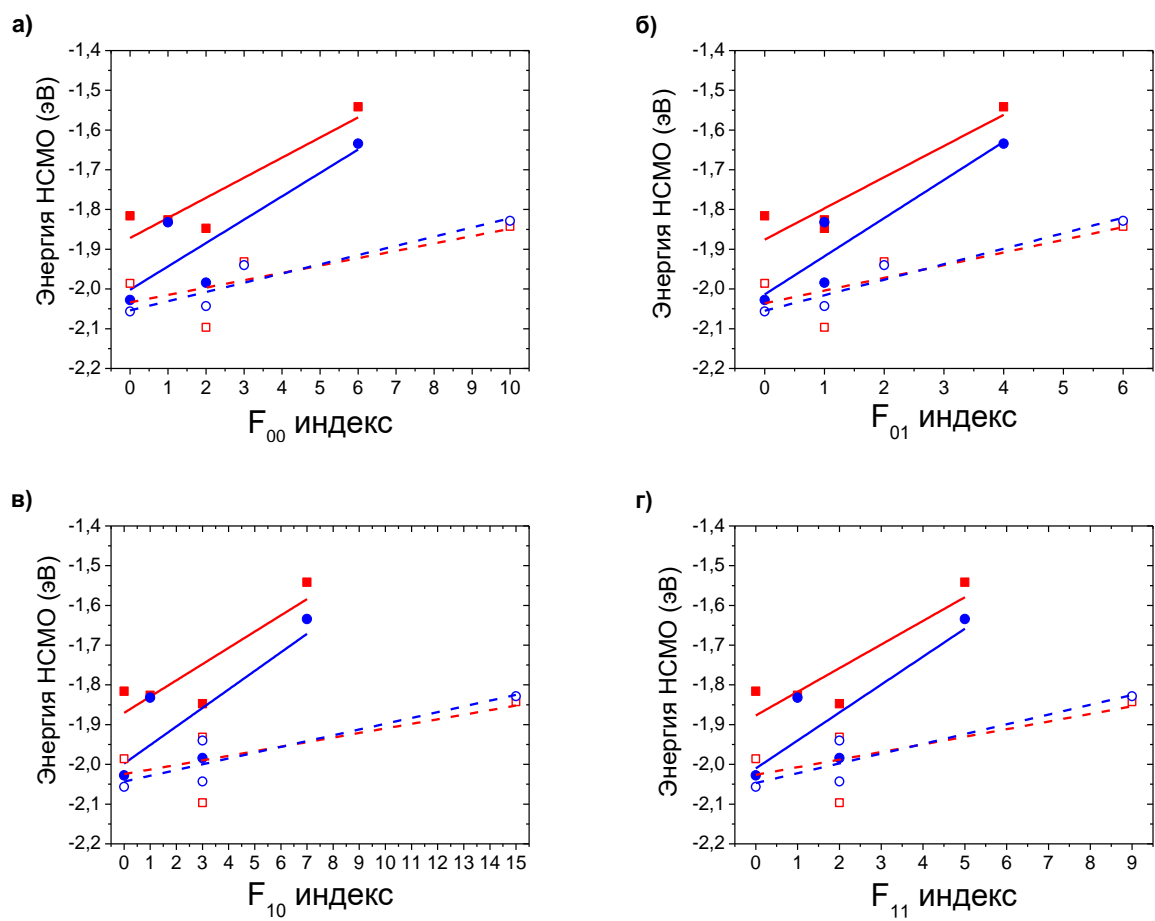


Рисунок П13. Энергия НСМО

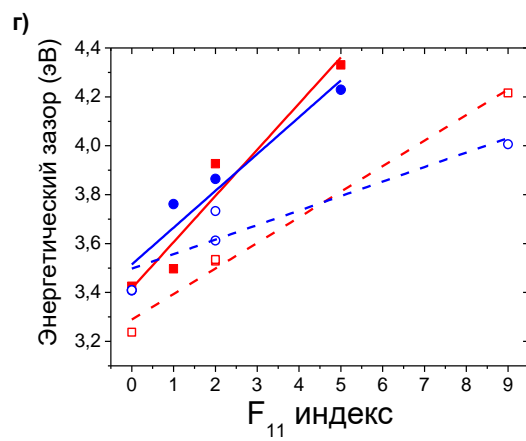
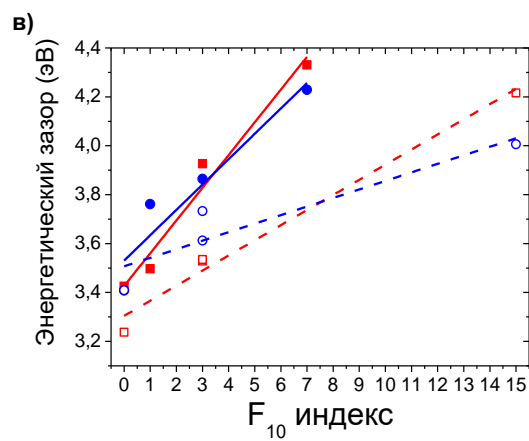
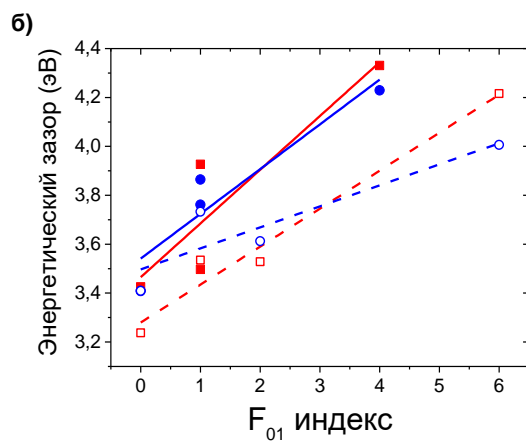
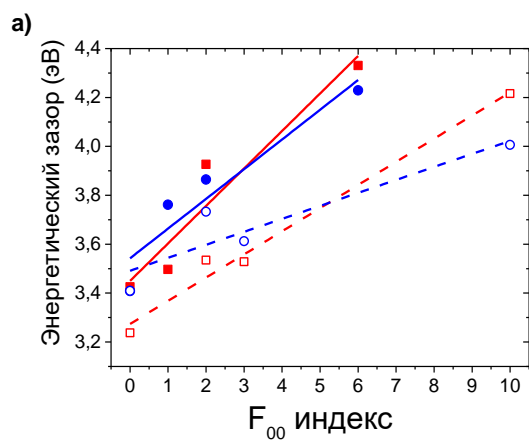


Рисунок П14. Энергетический зазор.

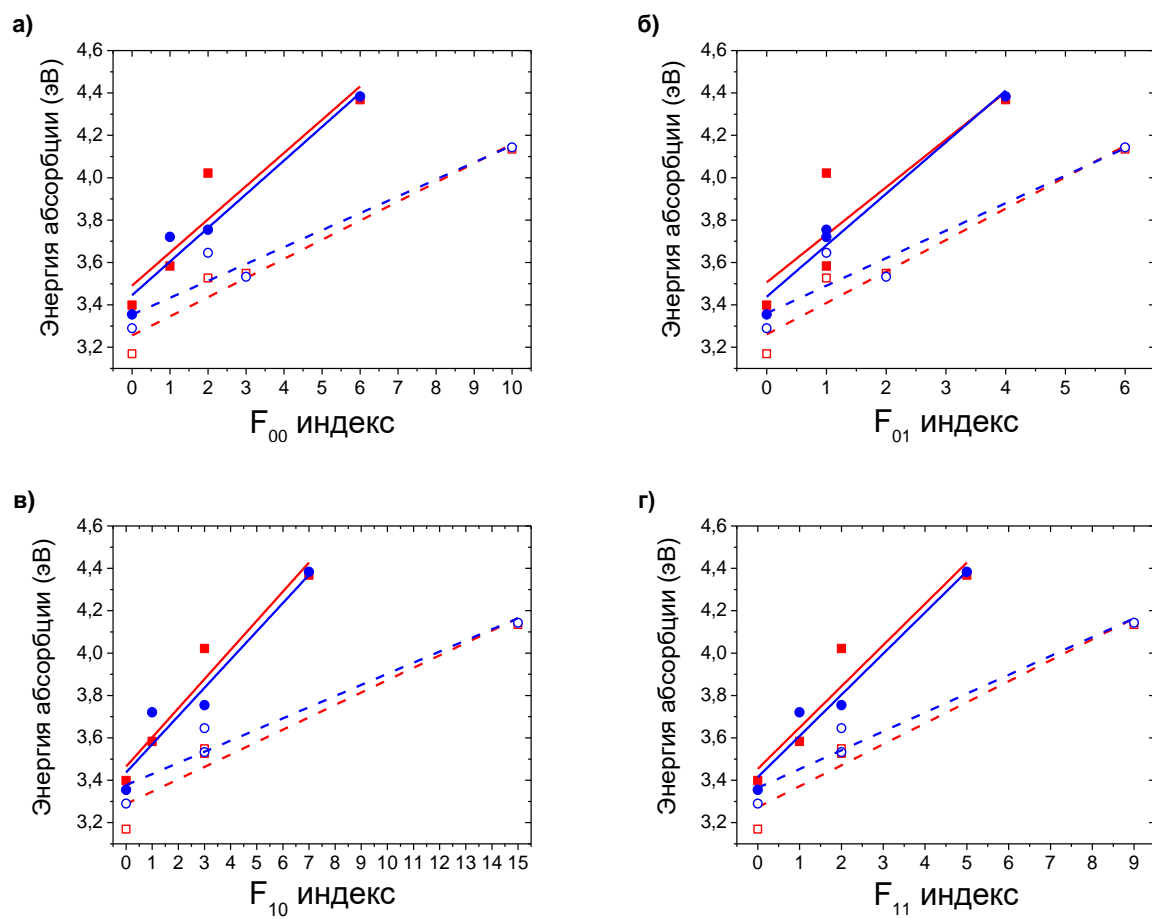


Рисунок П15. Энергия поглощения.

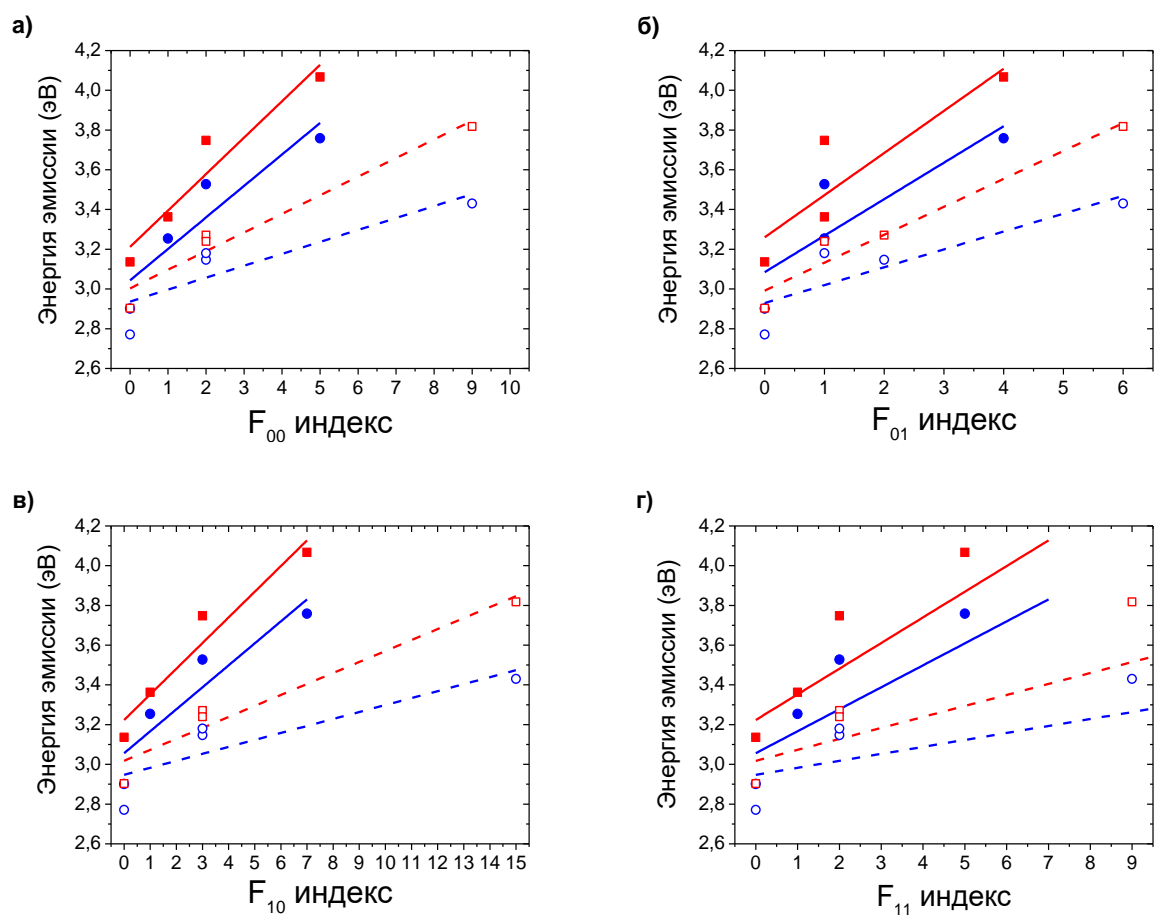


Рисунок П16. Энергия излучения.

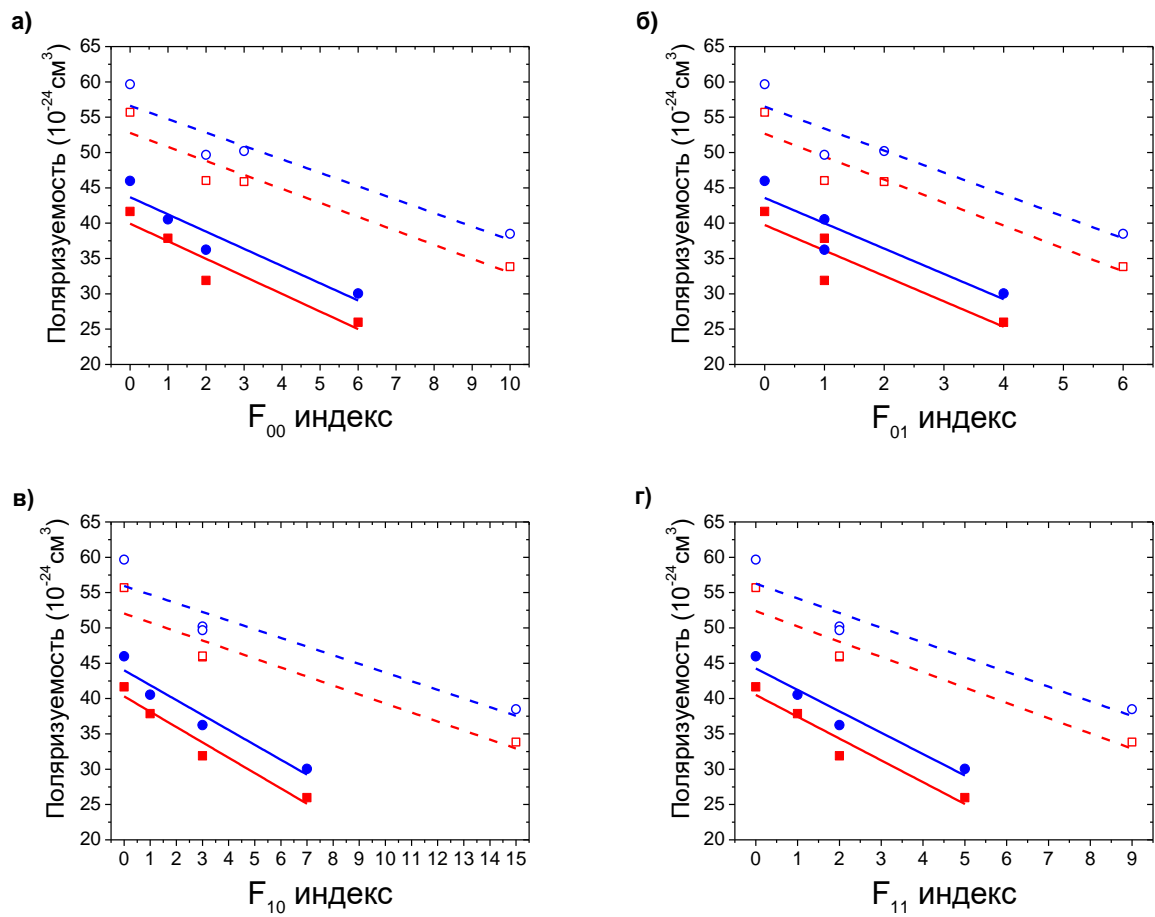


Рисунок П17. Первая статичная электронная поляризуемость.

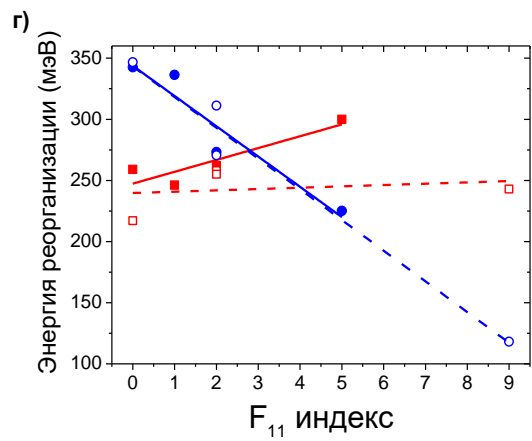
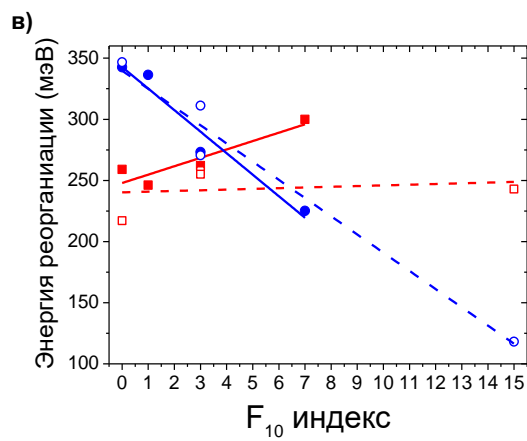
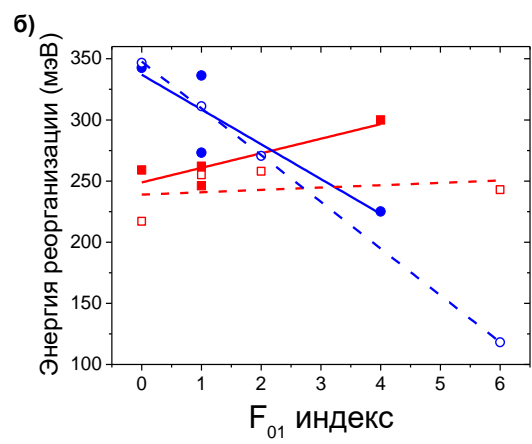
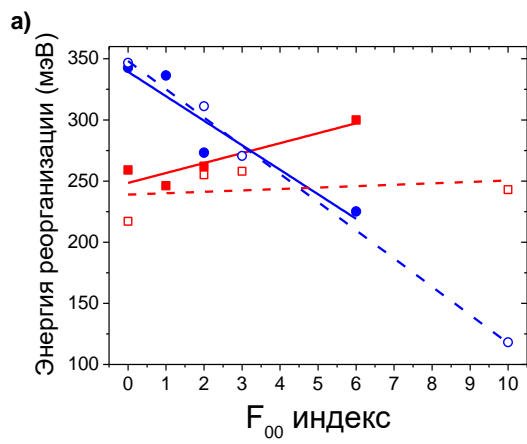
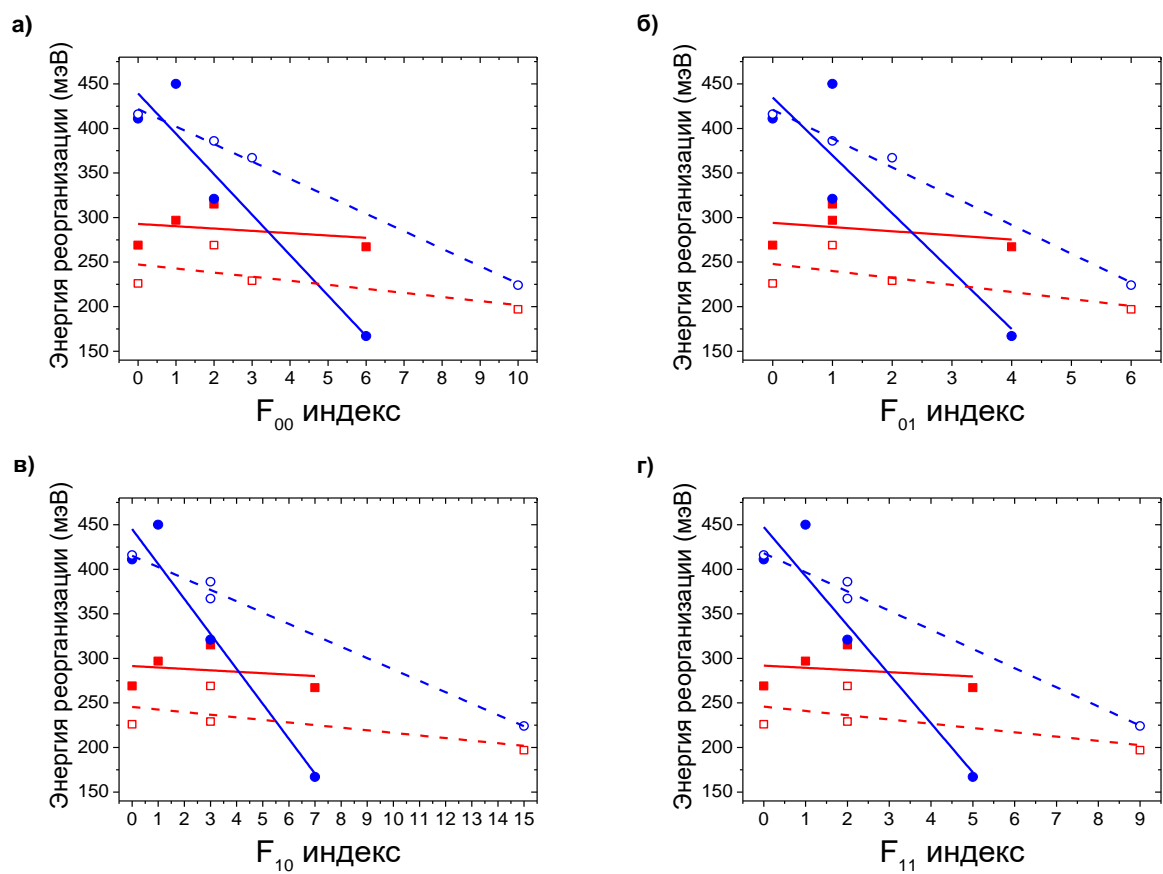
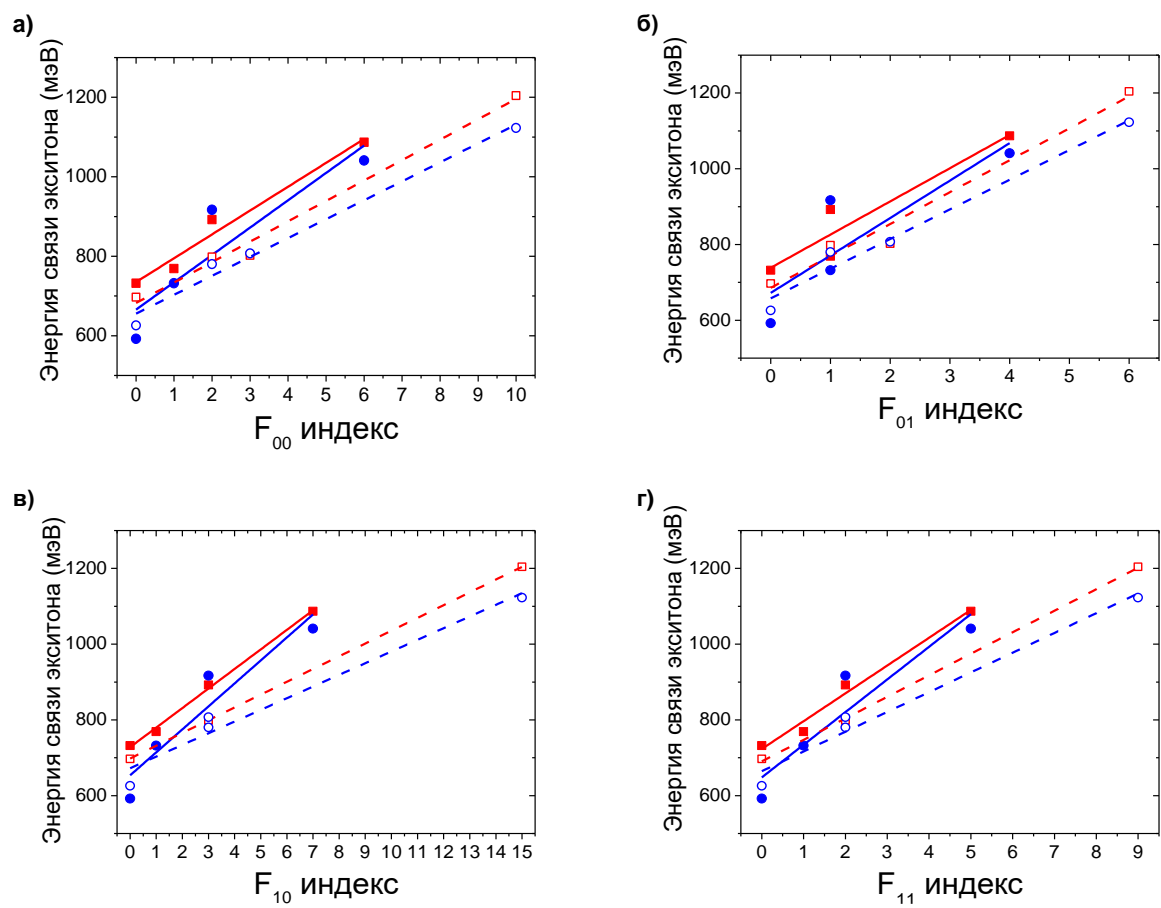


Рисунок П18. Энергия реорганизации для транспорта дырок.



**Рисунок П19.** Энергия реорганизации для транспорта электронов.





**Рисунок П20.** Энергия взаимодействия экситона.