

Электронно-колебательное взаимодействие в тиофен-фениленовом соолигомере и его связь со спектром комбинационного рассеяния света

А. Ю. Сосорев^{1,2,3,а}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 с. 2.

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Международный лазерный центр. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 с. 62.

³ Институт спектроскопии РАН. Россия, 108840, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

Поступила в редакцию 31.05.2019, после доработки 28.06.2019, принята к публикации 01.07.2019.

Электронно-колебательное взаимодействие играет ключевую роль в ограничении подвижности зарядов в органических полупроводниках. В настоящей работе теоретически исследовано электронно-колебательное взаимодействие в молекуле 5,5'-дифенил-2,2'-битиофена (РТТР) из класса тиофен-фениленовых соолигомеров, представляющих большой интерес для органической оптоэлектроники благодаря своим электронно-транспортным и люминесцентным свойствам, и сопоставлено с электрон-фононным взаимодействием в модельном органическом полупроводнике — антраcene. Выявлены вклады различных колебаний в энергию реорганизации молекул РТТР и антрацена и показано, что эти вклады коррелируют с интенсивностями соответствующих полос в спектре комбинационного рассеяния света. В частности, установлено, что для молекулы РТТР в обоих спектрах наибольшую интенсивность имеет т.н. я-мода с частотой $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ — коллективное колебание атомов всех звеньев олигомера. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования электронно-колебательного взаимодействия в органических полупроводниках. В заключение оценены и сопоставлены подвижности дырок в РТТР и антраcene в рамках прыжковой модели и проанализированы причины их различия. Полученные результаты позволили предложить способы уменьшения электронно-колебательного взаимодействия в молекулах тиофен-фениленовых соолигомеров, что имеет важное значение для направленного молекулярного дизайна органических полупроводников.

Ключевые слова: органическая электроника, органическая оптоэлектроника, органические полупроводники.

УДК: 539.1, 539.2. PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 85.65.+h.

ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника — быстро развивающаяся высокотехнологичная область, нацеленная на производство электронных устройств нового поколения на основе органических полупроводников (ОП), которые могут превзойти традиционные неорганические устройства во многих областях применения. Одной из наиболее успешно развивающихся областей органической электроники является органическая оптоэлектроника, в частности, создание светоизлучающих устройств на основе органических светодиодов (OLED), которые активно используются в дисплеях мобильных телефонов и телевизоров. Однако управляемыми элементами таких устройств по-прежнему являются неорганические транзисторы, что не позволяет в полной мере использовать преимущества органических полупроводниковых материалов. В связи с этим, в последние годы идет интенсивная работа по созданию устройств нового типа, сочетающих светоизлучающие и управляющие свойства, — органических светотранзисторов (OLETs) [1].

Вещества, составляющие рабочий слой светотранзистора, должны совмещать эффективное светоизлучение и относительно высокую подвижность зарядов, что наблюдается достаточно редко. Одним из классов органических полупроводников с подходящими свойствами являются тиофен-фениленовые соолигомеры (ТФСО) [2], которые показывают квантовый

выход фотолюминесценции до $\sim 80\text{--}90\%$ в кристалле [3, 4] и значительные подвижности зарядов — до $0.1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [2, 3]. Благодаря этому на основе ТФСО были созданы многочисленные органические оптоэлектронные устройства: светодиоды [5], полевые транзисторы [2], светоизлучающие транзисторы [3, 4], лазеры с оптической накачкой [6] и солнечные батареи [7]. Вместе с тем, подвижности зарядов в кристаллах и пленках этих соединений значительно уступают таковым в лучших органических полупроводниках (например, кристалле рубрена, где они достигают $20 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). В связи с этим, теоретическая оценка подвижности в ТФСО, ее сопоставление со значением для эффективного полупроводника и выявление причин различия крайне полезны для создания эффективных устройств на основе ТФСО.

В большинстве органических полупроводников носитель заряда локализуется на одной молекуле за счет электронно-колебательного (электрон-фононного) взаимодействия и движется затем некогерентным образом — прыжками с одной молекулы на другую. В случае такого механизма транспорта скорость переноса заряда между молекулами хорошо описывается с помощью формулы Маркуса [8, 9]:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(\Delta E - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, J — интеграл переноса заряда, характеризующий электронное взаимо-

^а E-mail: sosorev@physics.msu.ru

действие между молекулами, λ — энергия реорганизации, характеризующая локальное электрон-колебательное взаимодействие, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ΔE — разность энергий начального и конечного состояний ($\Delta E = 0$ для идентичных молекул). Подвижность зарядов рассчитывается на основе уравнения (1) с помощью уравнения Эйнштейна—Смолуховского (например, [10]). Таким образом, двумя основными характеристиками ОП, определяющими подвижность зарядов в нем в рамках прыжковой модели, являются J и λ [11, 12]. В настоящей работе основное внимание будет уделено электронно-колебательному взаимодействию в ТФСО, которое практически не исследовалось.

Хотя электронно-колебательное взаимодействие теоретически изучено относительно хорошо, его экспериментальные исследования крайне редки. Метод, подходящим для оценки λ , — фотоэлектронная спектроскопия в ультрафиолетовом диапазоне [13], однако она не предоставляет информацию о вкладе различных мод в λ и является весьма сложным методом, что объясняет его применение только для нескольких ОП [14]. Для выявления вклада различных мод в локальное и нелокальное электронно-колебательные взаимодействия для узкого класса органических полупроводников — комплексов с переносом заряда — использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) [15, 16]. В частности, было установлено, что для этих соединений предрезонансные интенсивности КР колебательных мод, I_{Ri} , напрямую связаны с их вкладом в электрон-фононное взаимодействие, λ_i :

$$I_{Ri} \sim \lambda_i \omega_i, \quad (2)$$

где ω_i — частота колебательной моды. Однако, поскольку уравнение (2) получено в приближении, что низший оптический переход связан с переносом заряда, неизвестно, выполняется ли оно для однокомпонентных органических полупроводников. В связи с этим представляется целесообразным сопоставить спектры комбинационного рассеяния со спектром λ_i для различных ОП. Тем не менее, таких исследований не проводилось.

В настоящей работе с помощью метода теории функционала плотности (DFT) исследовано локальное электронно-колебательное взаимодействие в модельном ТФСО — 5,5'-дифенил-2,2'-битиофене (РТТР), структура которого представлена на рис. 1,

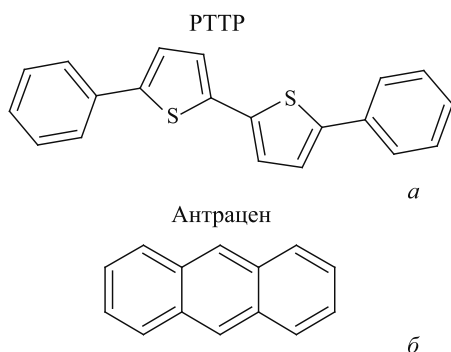


Рис. 1. Химическая структура РТТР (а) и антрацена (б)

и сопоставлено с таковым для модельного ОП антрацена. Получено значение энергии реорганизации для дырочного транспорта, который ожидается в данном ОП в связи с высокими уровнями энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и выявлен вклад в нее различных колебаний, который затем сопоставлен с экспериментальными и теоретическими спектрами КР. Показано, что имеется существенная корреляция между интенсивностью КР колебательных мод и их вкладом в электронно-колебательное взаимодействие. На основании полученных результатов оценена подвижность зарядов в РТТР и предложены способы уменьшения энергии реорганизации ТФСО.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Расчеты методом DFT были выполнены с использованием программного пакета GAMESS [17, 18] в приближении ВЗLYP/6-31g(d,p), который обеспечивает компромисс между временем расчета и точностью вычислений. Теоретические частоты умножены на корректирующий фактор 0.97, близкий к рекомендованному для приближения ВЗLYP/6-31g(d,p) [19]. Энергия реорганизации была рассчитана двумя способами: методом потенциальных поверхностей и методом разложения по нормальным колебаниям. Рис. 2 иллюстрирует идею метода потенциальных поверхностей. Согласно рисунку энергия реорганизации складывается из двух составляющих — потери энергии при релаксации геометрии молекулы, отдавшей заряд и ставшей нейтральной (нижняя кривая), и потери энергии при релаксации молекулы, получившей заряд (верхняя кривая):

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = (E_2 - E_1) + (E_4 - E_3). \quad (3)$$

Для вычисления энергии реорганизации с помощью уравнения (3) необходимо вычислить энергию

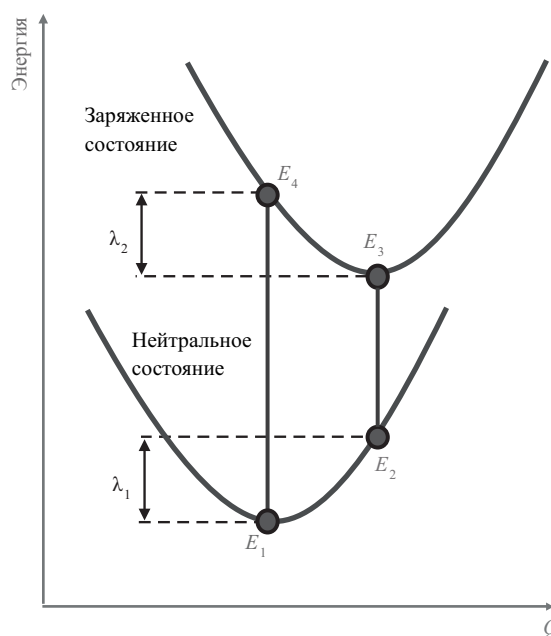


Рис. 2. Иллюстрация методики расчета энергии реорганизации молекулы при переносе заряда

системы в четырех точках, отмеченных кружками на рис. 2 (E_{1-4}), предварительно проведя оптимизацию геометрии в нейтральном и ионизированном состоянии. В методе разложения по нормальным колебаниям изменение координат атомов при переходе молекулы от нейтрального к заряженному состоянию раскладывалось по базису векторов колебаний [14]. Внешнесферная энергия реорганизации, обусловленная поляризуемостью молекулярного окружения, не учитывалась. Интегралы переноса рассчитывались с помощью метода проекции волновой функции димера на волновые функции мономеров (DIPRO) [20, 21]. Статический и динамический беспорядки в работе не учитывались.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Энергия реорганизации

Энергия реорганизации при переносе заряда, рассчитанная методом потенциальных поверхностей, для РТТР составила 310 мэВ в случае переноса дырки, что согласуется со значением, полученным в работе [12]. Вклады от реорганизации нейтрального и заряженного состояния представлены в табл. 1. Полученное значение λ существенно (в 2.3 раза)

Табл. 1. Энергии реорганизации молекул РТТР и антрацена при переносе дырки

ОП	λ_1 , мэВ	λ_2 , мэВ	λ , мэВ
РТТР	155	155	310
Антрацен	66	67	133

больше, чем для модельного ОП антрацена, для которого полученное значение λ составляет 133 мэВ. Это значение также больше, чем соответствующее значение для органических полупроводников с высокой подвижностью зарядов — конденсированных углеводородов и их производных: тетрацена ($\lambda \sim 114$ мэВ [10]), пентацена ($\lambda \sim 95$ мэВ [22]) и рубрена ($\lambda \sim 160$ мэВ [22]). В то же время оно сопоставимо со значением λ для близких по структуре олигомеров — кватерфенила и кватертиофена [12], которые, в отличие от вышеупомянутых конденсированных углеводородов и их производных, обладают гибкой структурой, позволяющей ароматическим кольцам вращаться относительно друг друга вокруг одинарных связей. Чем жестче молекула и чем более протяженной является ее сопряженная система, тем меньше λ [11, 12]. Поскольку сопряженная система РТТР является достаточно протяженной по сравнению с антраценом (рис. 1), наиболее вероятная причина сильного электрон-колебательного взаимодействия в РТТР — гибкая структура молекулы.

2.2. Вклад различных колебаний в энергию реорганизации и его связь с интенсивностью комбинационного рассеяния света

На рис. 3, *a* представлен вклад различных колебательных мод в λ для молекулы РТТР. Значение λ , полученное методом разложения по нормальным колебаниям, составляет 312 мэВ, что совпадает со значением, полученным методом потенциальных поверхностей (310 мэВ, см. выше). Как следует из рис. 3, *a*,

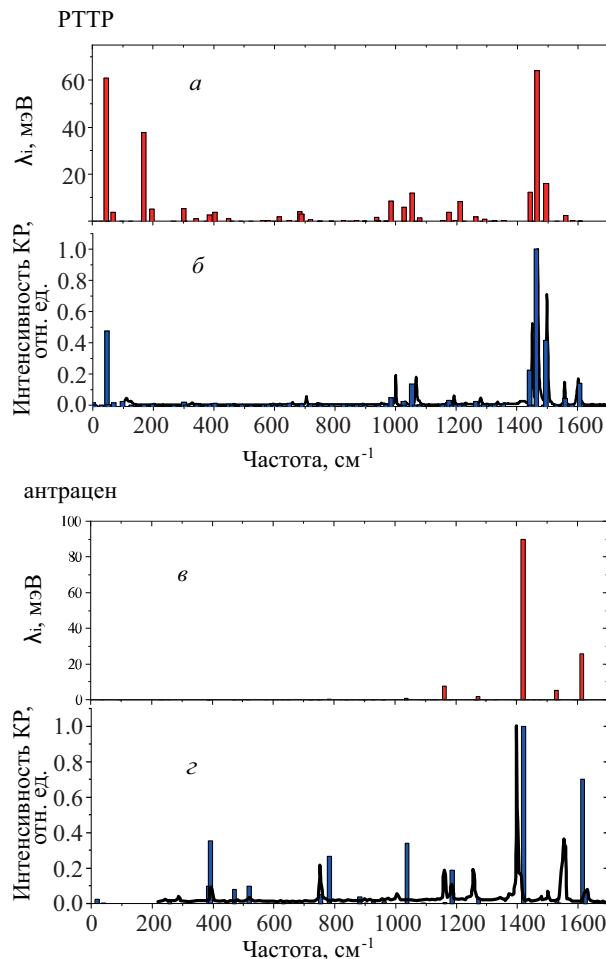


Рис. 3. Вклад различных колебаний в энергию реорганизации (*a*, *в*) и интенсивность КР (*б*, *г*) для РТТР (*a*, *б*) и антрацена (*в*, *г*). На нижних графиках каждой из панелей линией показан экспериментальный спектр КР, столбцами — теоретический спектр КР. Спектры КР взяты из работ [23] (РТТР) и [24] (антрацен). Теоретические частоты умножены на корректирующий фактор 0.97, близкий к рекомендованному для приближения B3LYP/6-31g(d,p) [21]

основной вклад в λ вносят колебания в двух диапазонах: 1400–1600 cm^{-1} (высокочастотная область) и 0–200 cm^{-1} (низкочастотная область). В высокочастотной области колебания представляют собой коллективные движения атомов, существенно меняющие длины связей. Среди них наибольший вклад вносит я-мода [25] на частоте 1464 cm^{-1} , включающая движение атомов всех колец, составляющих олигомер, и существенно изменяющее его длину сопряжения. Смещения атомов, соответствующие этому колебанию, представлены на рис. 4, *a*. В низкочастотной области присутствуют два колебания, вносящие значительный вклад в λ : торсионное колебание фенильных колец относительно тиофеновых с частотой 50 cm^{-1} (рис. 4, *в*) и сжатие/растяжение молекулы вдоль длинной оси с частотой 170 cm^{-1} (рис. 4, *б*). Суммарный вклад указанных трех колебаний составляет около 160 мэВ, т. е. более 50% от всей энергии реорганизации.

На рис. 4, *г* представлено изменение длин связей при переходе из нейтрального состояния в состояние катиона. Как видно из этого рисунка, длины одинарных связей между ароматическими кольцами

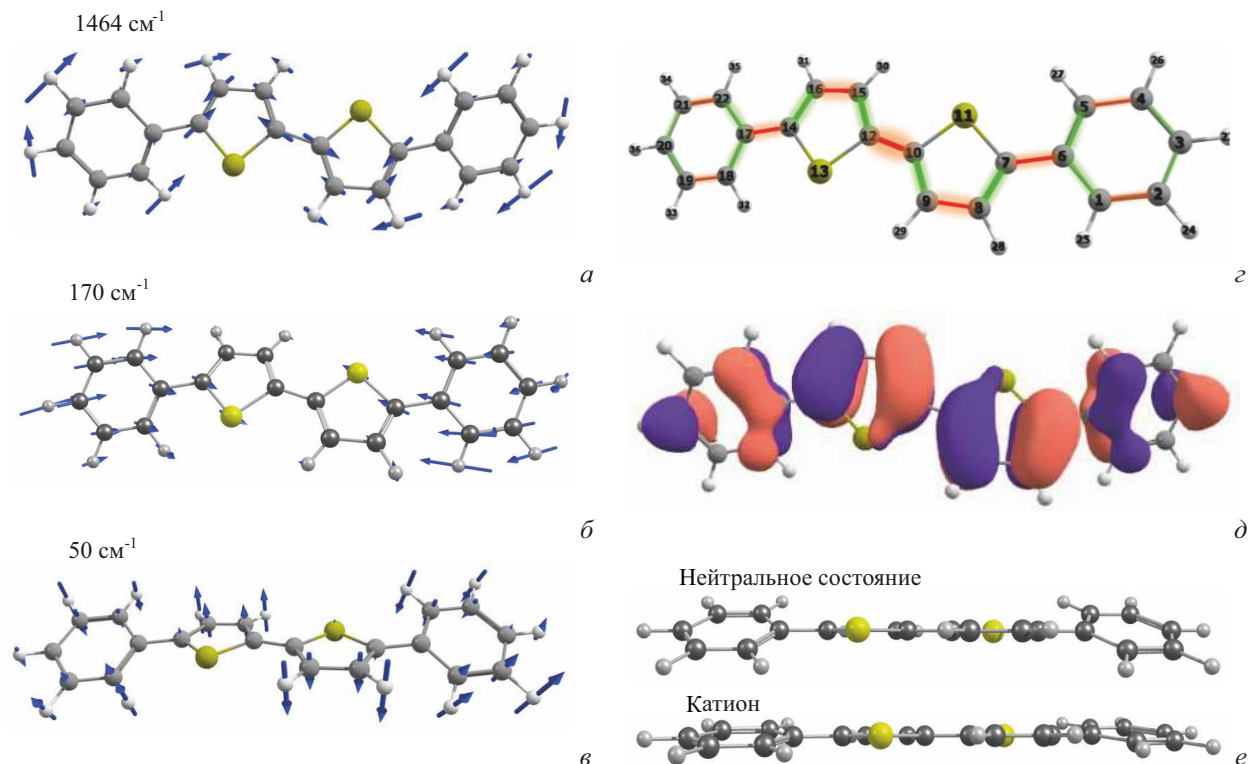


Рис. 4. *a–в* — Форма колебаний, вносящих наибольший вклад в энергию реорганизации молекулы РТТР; *г* — изменение длин связей при переходе от нейтрального состояния к состоянию катиона. Красным цветом обозначены связи, длина которых уменьшается, зеленым — длина которых увеличивается; *д* — вид ВЗМО

уменьшаются, а длины некоторых связей внутри колец увеличиваются. На рис. 4, *д* показан вид высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО). Из сопоставления рис. 4, *г* и 4, *д* следует, что удлиняются именно те связи, на которых находятся пучности ВЗМО, в то время как укорачиваются те связи, на которых находятся узлы ВЗМО. Сопоставление рис. 4, *а* и 4, *г* объясняет большой вклад я-моды (1464 см⁻¹) в энергию реорганизации: именно это колебание влияет на длины указанных связей. Колебание с частотой 170 см⁻¹ тоже изменяет длины связей, а также приводит к наклону фенильных колец относительно плоскости тиофеновых. Рис. 4, *е* поясняет большой вклад колебания на 50 см⁻¹ в λ : в основном состоянии молекула не является плоской, фенильные кольца повернуты относительно тиофеновых на угол $\sim 25^\circ$. В то же время в заряженном состоянии (например, катиона) молекула является практически плоской. Таким образом, колебание с частотой 50 см⁻¹, представляющее собой поворот фенильных колец относительно тиофеновых, вносит большой вклад в переход от геометрии основного состояния в геометрию заряженного.

Все колебания, вносящие существенный вклад в λ , являются КР-активными; ИК-активные моды практически не вносят вклада. Это связано с тем, что геометрия нейтрального и заряженного состояний молекулы РТТР характеризуются одинаковой симметрией, поэтому переход из одного состояния в другое обеспечивается именно полносимметричными (КР-активными) колебаниями. На рис. 3, *б* показан спектр КР порошка РТТР. Из сопоставления этого рисунка с рис. 3, *а* видно, что моды, вносящие существенный вклад в энергию реорганиза-

ции, в основном имеют высокую интенсивность КР. В частности, моды на 1464 см⁻¹ и 50 см⁻¹, вносящие наибольший вклад в энергию реорганизации, также имеют наибольшую интенсивность КР. Эти результаты говорят в пользу того, что уравнение (2) выполняется и для однокомпонентных органических полупроводников. В то же время согласие между спектрами КР и λ нельзя назвать полным. В частности, мода на 170 см⁻¹, имеющая треть по величине значение λ_i , обладает малой интенсивностью КР. По-видимому, эта мода слабо изменяет поляризуемость молекулы — уменьшение/увеличение длины молекулы компенсируется улучшением/ухудшением сопряжения, однако сильно изменяет положение уровней энергии, которое сильно зависит от качества сопряжения, но слабо зависит от длины молекулы. Малое изменение поляризуемости молекулы данным колебанием обуславливает малую интенсивность КР.

Для сравнения был исследован вклад различных колебаний в электрон-колебательное взаимодействие и спектр КР относительно жесткой молекулы — антрацена. На рис. 3, *в* представлен вклад различных колебательных мод в λ для молекулы антрацена. Значение λ , полученное методом разложения по нормальным колебаниям, составляет 132 мэВ, что совпадает со значением, полученным методом потенциальных поверхностей (133 мэВ, см. выше). Как следует из рис. 3, *в*, в отличие от РТТР в антрацене низкочастотные колебания не вносят вклада в λ , что естественно связать с жесткой структурой молекулы. Это приводит к существенному уменьшению λ по сравнению с РТТР, отмеченному выше. Основной вклад в λ вносят два колебания в высокочастотной области, представляющие собой коллективные

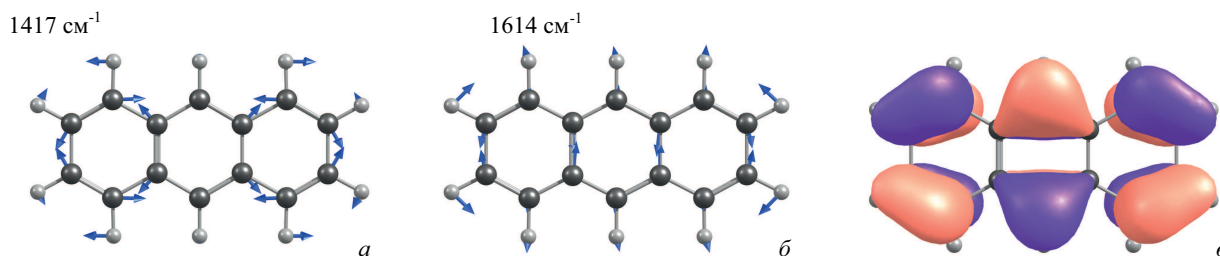


Рис. 5. Форма колебаний, вносящих наибольший вклад в энергию реорганизации молекулы антрацена (а, б); вид ВЗМО (в). Теоретические частоты умножены на корректирующий фактор 0.97

движения атомов, существенно меняющие длины связей: 1417 см^{-1} и 1614 см^{-1} . Смещения атомов, соответствующие этим колебаниям, представлены на рис. 5, а, б, из которого видно, что эти колебания существенно меняют длины связей, на которых локализована ВЗМО (рис. 5, в).

На рис. 3, з показан спектр КР антрацена. Из сопоставления этого рисунка с рис. 5, в видно, что обе вышеупомянутые моды, вносящие наибольший вклад в энергию реорганизации, имеют наибольшую интенсивность КР. Таким образом, как и для РТТР, результаты для антрацена говорят в пользу того, что уравнение (2) выполняется и для однокомпонентных органических полупроводников.

2.3. Способы уменьшения электронно-колебательного взаимодействия в тиофен-фениленовых соолигомерах

Полученные результаты позволяют выдвинуть предложения по уменьшению электронно-колебательного взаимодействия в тиофен-фениленовых соолигомерах. Поскольку колебания в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ неизбежны в сопряженных системах на основе углерода, а их относительный вклад составляет лишь 30% энергии реорганизации молекулы РТТР, представляется целесообразным добиваться уменьшения λ за счет подавления НЧ-колебаний. Данный эффект может быть достигнут путем увеличения жесткости структуры олигомера, например фторирования фенильных колец [26] или замены атома серы на атом кислорода [27]. Другим способом уменьшения энергии реорганизации является увеличение протяженности сопряженной системы за счет добавления ароматических колец, как было показано в работе [12] на примере конденсированных углеводородов. При этом более перспективным представляется добавление тиофеновых колец, поскольку фениленовые кольца хуже вовлечены в сопряжение [28]. Действительно, согласно [12], добавление двух фенильных колец по краям молекулы РТТР уменьшает энергию реорганизации менее чем на 5%, в то время как в конденсированных углеводородах добавление одного звена приводит к уменьшению энергии реорганизации почти на 20%.

2.4. Оценка подвижности зарядов в РТТР и антрацене

В заключение, были оценены и сопоставлены подвижности зарядов в РТТР и антрацене. Как было отмечено выше, электронно-колебательное взаимодействие является одним из основных факторов,

влияющих на подвижность зарядов и существенно (на 177 мэВ) большее значение λ в РТТР, чем в антрацене, предполагает меньшую подвижность зарядов (μ), в первом из этих ОП. Однако, на μ оказывает решающее влияние и другой фактор — электронное взаимодействие между молекулами, описываемое интегралами переноса заряда J . В связи с этим, для оценки подвижности зарядов в РТТР и антрацене были рассчитаны интегралы переноса заряда (дырки) в этих кристаллах. Полученные значения представлены в табл. 2. Из нее видно, что среди шести возможных направлений транспорта заряда в кристалле РТТР имеется только одно направление, в котором J было бы, по крайней мере, сопоставимо с энергией температурных флуктуаций при комнатной температуре ($kT = 25\text{ мэВ}$). Столь низкие значения J приводят к низким значениям подвижности зарядов (дырок) в рамках прыжковой модели, основанной на формуле Маркуса для скорости переноса заряда между соседними молекулами (1): составляет μ всего лишь $\sim 10^{-2}\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Табл. 2. Расстояния между ближайшими молекулами в различных направлениях (r) и интегралы переноса дырки между ними (J) для кристаллов РТТР и антрацена, а также оцененная с помощью модели Маркуса подвижность зарядов

Направление транспорта	РТТР		Антрацен	
	r , А	J , мэВ	r , А	J , мэВ
1	4.92	24	6.03	44
2	5.76	8	5.20	28
3	18.00	3	5.20	28
4	4.92	3	9.85	17
5	18.02	2	9.85	16
6	18.00	2	—	—
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0.012		0.39	

Для сравнения в той же таблице приведены значения J для антрацена. В этом кристалле, в отличие от РТТР, имеются три направления, в которых значения J превышают энергию температурных флуктуаций, причем наибольший J в антрацене превышает таковой для РТТР более чем в 1.5 раза. В сочетании с более низкой энергией реорганизации молекул антрацена большие J приводят к значению подвижности $\mu = 0.39\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ в этом ОП, что превышает соответствующее значение в РТТР в 30 раз. При этом разница в энергиях реорганизации дает 6-кратное различие в подвижности, в то время как различие в упаковке и интегралах переноса

дает 5-кратное различие в μ . Стоит отметить, что относительно низкая подвижность зарядов в РТТР по сравнению с антраценом в то же время является достаточной для работы многих устройств органической оптоэлектроники, в том числе органических светодиодов, светотранзисторов и солнечных фотоэлементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнительное исследование электронно-колебательного взаимодействия в тиофен-фениленовом соолигомере — 5,5'-дифенил-2,2'-битиофене (РТТР) — и модельном органическом полупроводнике — антраcene. Рассчитана энергия реорганизации для переноса дырки и оценен вклад в нее различных колебаний; выделены колебания, вносящие наибольший вклад. Показано, что вклады колебаний в электронно-колебательное взаимодействие коррелируют с их интенсивностями комбинационного рассеяния света, что свидетельствует о перспективности использования спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования электронно-колебательного взаимодействия. Предложены способы уменьшения энергии реорганизации тиофен-фениленовых соолигомеров. Оценены подвижности зарядов в РТТР и антраcene, проанализировано их различие. Полученные результаты важны для направленного дизайна молекулярной структуры органических полупроводников с целью увеличения подвижности зарядов в них и разработки эффективных органических оптоэлектронных устройств.

Автор выражает благодарность проф. Д. Ю. Парашуку за обсуждения и полезные рекомендации. Расчеты для РТТР выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-32-60204_мол_а_дк). Расчеты для антрацена выполнены при поддержке РНФ (грант № 18-72-10165).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Capelli R., Toffanin S., Generali G. et al. // Nat. Mater. 2010. **9**. P. 496.
2. Hotta S., Yamao T. // J. Mater. Chem. 2011. **21**. P. 1295.
3. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. **19**. P. 1728.

4. Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. // J. Mater. Chem. C. 2014. **2**. P. 4918.
5. Dokiya S., Ono Y., Sasaki F. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. **16**. P. 3194.
6. Fang H. H., Ding R., Lu S. Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2012. **22**. P. 33.
7. Taniguchi T., Fukui K., Asahi R. et al. // Synth. Met. 2017. **227**. P. 156.
8. Köhler A., Bässler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley, Weinheim, 2015, chapter 3.
9. Marcus R. A., Sutin N. // Biochim. Biophys. Acta. 1985. **811**. P. 265.
10. Deng W.-Q., Goddard W. A. // J. Phys. Chem. B. 2004. **108**. P. 8614.
11. Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho D. A. et al. // Chem. Rev. 2007. **107**. P. 926.
12. Atahan-Evrenk Ş., Aspuru-Guzik A. Prediction and Calculation of Crystal Structures: Methods and Applications / eds. Ş. Atahan-Evrenk, A. Aspuru-Guzik. Springer International Publishing, Cham. 2014. P. 95.
13. Coropceanu V., Malagoli M., da Silva Filho D. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. **89**. 275503.
14. Sosorev A. Yu., Chernyshov I. Yu., Paraschuk D. Yu., Vener M. V. *Molecular Spectroscopy* / eds. Y. Ozaki, M. J. Wyciek, J. Popp. Wiley, Weinheim, 2019, chap. 15.
15. Myers A. B. // Chem. Rev. 1996. **96**. P. 911.
16. Pedron D., Speghini A., Mulloni V., Bozio R. // J. Chem. Phys. 1995. **103**. P. 2795.
17. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
18. Gordon M. S., Schmidt M. W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. 2005.
19. Merrick J. P., Moran D., Radom L. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 11683.
20. Baumeier B., Kirkpatrick J., Andrienko D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 11103.
21. Kirkpatrick J. // Int. J. Quant. Chem. 2008. **108**. P. 51.
22. Ostroverkhova O. // Chem. Rev. 2016. **116**. P. 13279.
23. Sosorev A. Y., Nuraliev M. K., Feldman E. V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. **21**. P. 11578.
24. Kowalska P., Cheeseman J. R., Razmkhah K. et al. // Anal. Chem. 2011. **84**. P. 1394.
25. Tian B., Zerbi G. // J. Chem. Phys. 1990. **92**. P. 3892.
26. Florus J.-C., Lacour M.-A., Sallenave X. et al. // Chem.: Eur. J. 2013. **19**. P. 7532.
27. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. // J. Phys. Chem. C. 2017. **121**. P. 23359.
28. Lee S. A., Hotta S., Nakanishi F. // J. Phys. Chem. A. 2000. **104**. P. 1827.

The Electron-Vibrational Interaction in a Thiophene—Phenylene Cooligomer and Its Relationship to the Raman Spectrum

A. Yu. Sosorev^{1,2}

¹Faculty of Physics and International Laser Center, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Institute of Spectroscopy of the RAS. Troitsk 108840, Russia.
E-mail: sosorev@physics.msu.ru.

Electron-vibrational interactions play a key role in limiting charge mobility in organic semi-conductors. This paper reports a theoretical study of the electron—phonon interaction in the 5,5'-diphenyl-2,2'-bitiophene (PTTP) molecule, which belongs to the class of thiophene-phenylene cooligomers, which are of great interest for organic optoelectronics due to their electron-transport and luminescent properties; these results are compared with anthracene, which is a model organic semiconductor. The contributions of various vibrational modes

to the reorganization energy of PTP and the anthracene molecules are revealed and it is shown that these contributions correlate with the intensities of the corresponding bands in the Raman spectrum. In particular, it is found that for the PTP molecule the so-called I-mode with a frequency of $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$, which corresponds to collective vibration of atoms of all oligomer units, has the highest intensity in both spectra. These results indicate the promise of Raman spectroscopy for studying electron-vibrational interactions in organic semiconductors. Finally, the mobility of holes in PTP and anthracene is estimated in the framework of the jump model and the reasons for their difference are analyzed. Based on these results, we propose some ways to reduce the electron-vibrational interaction in thiophene–phenylene cooligomers, which is important for the directional molecular design of organic semiconductors.

Keywords: organic electronics, organic optoelectronics, organic semiconductors.

PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 85.65.+h.

Received 31 May 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 6. Pp. 639–645.

Сведения об авторе

Сосорев Андрей Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; e-mail: sosorev@physics.msu.ru.