ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА =

# Влияние фторирования на свойства тиофен-фениленовых со-олигомеров с аннелированным центральным фрагментом: исследование методом теории функционала плотности

С.Н. Корчкова<sup>1</sup> А.Ю. Сосорев<sup>2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет фундаментальной физико-химической инженерии

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

 $^2 {\it Mockobckuŭ}$ государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет.

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

Россия, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д. 70

(Поступила в редакцию 07.04.2023; после доработки 23.05.2023; принята к публикации 24.05.2023)

Органические светоизлучающие транзисторы являются новым типом оптоэлектронных устройств, совмещающих функционал органического светодиода и управляющего им транзистора. Для рабочего слоя этих устройств нужны органические полупроводники, сочетающие высокую подвижность зарядов с высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Одним из перспективных классов таких материалов являются тиофен-фениленовые со-олигомеры, свойства которых можно изменять в широких пределах путём добавления различных заместителей. В настоящей работе рассмотрено влияние замещения атомов водорода атомами фтора на свойства двух модельных представителей класса тиофен-фениленовых со-олигомеров с аннелированным центральным фрагментом: Р-ТТА-Р и Р-ВТВТ-Р. Показано, что фторирование обеих молекул понижает уровни граничных орбиталей, что должно привести к возникновению электронного транспорта в их кристаллах и плёнках. В то же время оно оказывает качественно различное влияние на делокализацию граничных орбиталей, ширину оптической щели, силу осциллятора, энергию связи экситона и спектр комбинационного рассеяния, что объясняется различием равновесной геометрии фторированных молекул. Ожидается, что выявленные связи между структурой и свойствами исследованных соединений будут способствовать направленному молекулярному дизайну органических полупроводников для эффективных светоизлучающих устройств.

PACS: 33.15.Bh, 82.90.+j. УДК: 539.1

Ключевые слова: связь между структурой и свойствами, оптическая щель, органические полупроводники, органическая электроника, квантовая химия.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2340405

## введение

Органическая электроника — быстро развивающаяся высокотехнологичная область, ориентированная на создание электронных устройств нового поколения на основе органических полупроводников (ОП). Такие устройства могут быть лёгкими, гибкими и растяжимыми, а их характеристики можно варьировать в широком диапазоне за счёт молекулярного дизайна материала рабочего слоя, подстраивая под конкретные задачи. Одним из наиболее успешно развивающихся направлений органической электроники является органическая оптоэлектроника. В частности, светоизлучающие устройства на основе органических светодиодов (ОСД, OLED) активно используются в дисплеях мобильных телефонов и телевизоров.

Органические светоизлучающие транзисторы (ОСИТ, OLET) представляют собой новый тип

органических оптоэлектронных устройств, совмещающих функционал ОСД и управляющего им транзистора, что позволяет сделать дисплей более компактным и энергоэффективным [1]. Для эффективной работы таких устройств их рабочие слои должны быть выполнены из светоизлучающего ОП, обладающего достаточно высокой подвижностью зарядов. Одним из перспективных классов таких ОП являются тиофен-фениленовые со-олигомеры (ТФСО) [2, 3]. Они часто показывают высокий квантовый выход фотолюминесценции до  $\sim 80-90\%$  в кристалле [4, 5] и значительные подвижности носителей заряда [6, 7]. Недавно было обнаружено, что в тонких кристаллических слоях ТФСО dec-P-BTBT-P-dec, сопряжённая часть которого состоит из аннелированного (конденсированного) центрального фрагмента бензотиенобензотиофена (ВТВТ) и двух фенильных колец, наблюдается дырочная подвижность 7.5 см $^2/(B \cdot c)$ , а также эффективное светоизлучение [6]. В плёнках на основе другого TФСО, hex-P-TTA-P-hex, содержащего аннелированный фрагмент тетрати-

<sup>\*</sup> E-mail: sosorev@physics.msu.ru



Рис. 1. Химическая структура исследуемых молекул

еноацен (TTA) с двумя фенильными кольцами на концах, была обнаружена подвижность дырок до 0.6  $cm^2/(B \cdot c)$  [7]. Наличие аннелированного центрального фрагмента, по-видимому, является основной причиной столь высокой полвижности зарядов, поскольку подавляющее большинство ОП с высокой подвижностью имеют аннелированную структуру [8–10]. Однако электронный транспорт в упомянутых ТФСО не был обнаружен. В то же время наличие амбиполярного (электронного и дырочного) транспорта важно для эффективной работы ОСИТ, поскольку существенно повышает яркость электролюминесценции при фиксированной подвижности зарядов [11]. Таким образом, дизайн ТФСО с аннелированной центральной частью, показывающих электронный или амбиполярный транспорт, представляется важным для развития области ОСИТ. Одним из подходов к получению ОП с электронным или амбиполярным транспортом является замещение атомов водорода атомами фтора (фторирование), в частности в работе [12] было показано, что перфторирование фенильного кольца в молекуле Р-ТТА-Р приводит к переходу от дырочного типа проводимости к электронному. Однако исследования влияния замещения атомов водорода атомами фтора на оптические свойства молекул ТФСО с аннелированной центральной частью, крайне важные для изготовления светоизлучающих устройств, проведено не было.

В настоящей работе с помощью метода теории функционала плотности (DFT) исследовано влияние перфторирования фенильных колец двух ТФ-СО с аннелированным центральным фрагментом, P-TTA-P и P-BTBT-P, на равновесную геометрию, ширину оптической щели, силу осциллятора перехода между основным ( $S_0$ ) и первым возбуждённым ( $S_1$ ) синглетными уровнями и спектр комбинационного рассеяния света (KP) этих молекул. Для этого рассчитаны и сопоставлены свойства четырёх молекул: Р-ТТА-Р, Р<sub>F</sub>-ТТА-Р<sub>F</sub>, Р-ВТВТ-Р и Р<sub>F</sub>-ВТВТ-Р<sub>F</sub>; их структура приведена на рис. 1. Показано, что замещение атомов водорода атомами фтора понижает уровни энергии граничных орбиталей и сужает оптическую щель. В то же время если в ТТА-производном фторирование увеличивает силу осциллятора перехода S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>, уменьшает энергию связи экситона и изменяет спектр КР, то для ВТВТ-производного наблюдаются обратные эффекты. Значительные отличия в изменении свойств при замещении атомов водорода атомами фтора для ТТА- и ВТВТ-производных объяснены отличием во влиянии фторирования на равновесную геометрию молекул, вовлечённость фенильных колец в сопряжённую систему, а следовательно, на делокализацию граничных молекулярных орбиталей. Полученные результаты вносят важный вклад в понимание связей между структурой и свойствами ТФСО.

## 1. МЕТОДИКА

методом DFT и TDDFT Расчеты были использованием выполнены  $\mathbf{c}$ программного пакета GAMESS [13, 14] в приближении B3LYP/6-31G(d,p), которое обеспечивает компромисс между временем расчета и точностью вычислений. Расчёты проводились для изолированных молекул, влияние окружения не учитывалось. Все свойства рассчитывались для оптимизированной геометрии молекул. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о достижении минимума энергии при оптимизации геометрии. Спектры КР рассчитывались на основе статических поляризуемостей (соответствует нерезонансному режиму в эксперименте). Для визуализации полученных результатов использовались программы Jmol [15] и Chemcraft [16].



Рис. 2. Оптимизированные геометрии исследуемых молекул с нанесённым распределением ВЗМО (*a-г*) и НСМО (*d-з*), а также электростатического потенциала (*u-м*)

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Геометрия

Равновесная геометрия исследуемых молекул приведена на рис. 2. Молекула Р-ТТА-Р не является планарной, поскольку фенильные кольца повёрнуты относительно плоского аннелированного центрального фрагмента вследствие отталкивания атомов водорода фенильного кольца и аннелированного фрагмента. Угол поворота (см. рис. 1) составляет  $\vartheta = 27^{\circ}$ . Замещение атомов водорода атомами фтора приводит к уменьшению этого угла до  $\vartheta = 15^{\circ}$ , что находится в согласии с экспериментально определённой кристаллической структурой P<sub>F</sub>-TTA-P<sub>F</sub> [12] и, как показано ниже, объясняется изменением распределения электростатического потенциала (ЭСП). В Р-ВТВТ-Р угол между аннелированным центральным фрагментом и бензольным кольцом больше, чем в Р-ТТА-Р, и составляет  $\vartheta = 38^\circ$ , что обусловлено более сильным отталкиванием атомов водородов фенильного кольца и аннелированного фрагмента. Замещение атомов водорода атомами фтора увеличивает этот угол, и в  $P_F$ -BTBT- $P_F$  он составляет  $\vartheta = 43^{\circ}$ , в отличие от выше рассмотренной пары молекул.

## 2.2. Граничные орбитали

Уровни энергии граничных молекулярных орбиталей — высшей заполненной (ВЗМО, НОМО) и низшей свободной (НСМО, LUMO) орбиталей определяют эффективность инжекции в ОП дырок и электронов с электродов. Уровни энергии ВЗМО и НСМО исследуемых соединений представлены на рис. 3. Они понижаются при замещении атомов водорода атомами фтора, в полном согласии с электронно-акцепторной природой атома фтора и исследованиями для ТФСО [11, 17]. При этом уменьшение энергии НСМО более выражено, чем уменьшение энергии ВЗМО, а уменьшение энергии орбиталей в ТТА-производных больше, чем в ВТВТ-производных. Уровень НСМО  $P_{\rm F}$ -ВТВТ- $P_{\rm F}$  лежит достаточно близко к таковому для  $P_{\rm F}$ -ТТА- $P_{\rm F}$ , а значит, в кристаллах/плёнках первого соединения можно ожидать электронную проводимость, поскольку во втором она наблюдалась экспериментально [12].



Рис. 3. Уровни энергии граничных орбиталей. Стрелками показана разность энергии НСМО и ВЗМО

Вид орбиталей ВЗМО и НСМО в исследуемых молекулах представлен на рис. 2, *а-з.* Во всех рассмотренных соединениях граничные орбитали делокализованы практически по всей молекуле, но основная электронная плотность на них сосредоточена на аннелированном фрагменте. Стоит отметить, что в P–BTBT–P ВЗМО и НСМО менее делокализованы, чем в P–TTA–P (на фенильных кольцах меньше электронной плотности). Это естественно

	$\vartheta,^\circ$	Поляризуемость, $A^3$	$\Delta E_{HL}$ , эВ	$E_g$ , эВ	$E_{ex}$ , мэВ	f
P-TTA-P	26.6	56.6	3.38	3.11	266	1.47
P <sub>F</sub> -TTA-P <sub>F</sub>	14.7	60.3	3.23	3.00	227	1.60
P-BTBT-P	38.3	54.2	3.87	3.54	334	1.02
P <sub>F</sub> -BTBT-P <sub>F</sub>	42.7	55.2	3.83	3.48	351	0.76

Таблица. Свойства исследуемых молекул

объяснить большим углом  $\vartheta$ , нарушающим сопряжение между аннелированным фрагментом и фенильными кольцами.

Замещение атомов водорода фенильных колец атомами фтора несколько изменяет вид молекулярных орбиталей. А именно, во фторированных производных происходит смещение электронной плотности с атомов углерода фенильных колец на атомы фтора, что особенно ярко выражено для ВЗМО молекулы P<sub>F</sub>-BTBT-P<sub>F</sub>. В P<sub>F</sub>-TTA-P<sub>F</sub>, напротив, электронная плотность на фенильных кольцах увеличивается как для ВЗМО, так и для НСМО, поскольку смещение электронной плотности на атомы фтора компенсируется улучшением сопряжения (за счёт уменьшения  $\vartheta$ ) и перетеканием электронной плотности с ТТА на фенильные кольца. Для всех четырёх молекул можно наблюдать пониженную электронную плотность на ВЗМО и НСМО у фенильных колец в мета-положении. Это связанно с тем, что аннелированный фрагмент играет роль ориентанта первого рода.

Различие в распределении электронной плотности на граничных орбиталях объясняет различия в поляризуемости молекул, приведённые в таблице. А именно, молекула P–TTA–P имеет большую поляризуемость, чем P–BTBT–P, в соответствии с большей делокализацией ВЗМО и НСМО в ней (рис. 2). Замещение атомов водорода фенильных колец атомами фтора существенно увеличивает поляризуемость этой молекулы. Напротив, замещение атомов водорода атомами фтора в ВТВТ–производном незначительно увеличивает поляризуемость молекулы, поскольку распространение электронной плотности на атомы фтора компенсируется её уменьшением на атомах углерода перфторфенильных колец.

## 2.3. Электростатический потенциал

Электростатический потенциал (ЭСП) молекул ОП влияет на их конформацию, межмолекулярные взаимодействия и инжекцию зарядов в ОП. ЭСП исследуемых молекул представлен на рис. 2, *u*–*м*. В незамещённых молекулах он немного различается: в центре TTA имеется протяжённая область отрицательного потенциала, в то время как для BTBT отрицательный потенциал сосредоточен в центре бензольных колец. В центре фенильных колец для обоих молекул также наблюдается область отрицательного потенциала. На периферии, напротив, находится область положительного потенциала, обусловленная атомами водорода. При замещении водорода фтором ЭСП на фенильных кольцах качественно изменяется: электронная плотность оттягивается с центра бензольных колец на периферию (атомы фтора), формируя там область отрицательного потенциала, в то время как в центре колец наблюдается область положительного потенциала. Такое изменение ЭСП фенильных колец объясняет более близкую к планарной геометрию молекулы Р<sub>F</sub>-ТТА-Р<sub>F</sub> по сравнению с Р-ТТА-Р (меньший угол  $\vartheta$ ): отрицательно заряженные атомы фтора притягиваются к положительно заряженным атомам водорода. В ВТВТ-производном, однако, такого не наблюдается, что можно объяснить стерическим отталкиванием атомов водорода и фтора, находящихся на бензольных кольцах. Отметим, что отрицательный потенциал на периферии перфторированных фенильных колец и формирование на конце молекулы диполя, направленного к центру молекулы, должны способствовать инжекции электронов и возникновению электронного транспорта в молекулах P<sub>F</sub>-TTA-P<sub>F</sub> и P<sub>F</sub>-BTBT-P<sub>F</sub>, как показано в статье [18].

#### 2.4. Оптические свойства

Разность уровней энергии ВЗМО и НСМО  $(\Delta E_{HL})$ , ширина оптической щели  $(E_q)$ , энергия связи экситона ( $E_{exc} = \Delta E_{HL} - E_q$ ) и сила осциллятора первого дипольно-разрешённого электронного перехода  $S_0 - S_1(f)$  исследуемых молекул представлены в таблице. Ширина оптической щели определяет положение максимума спектра поглощения, энергия связи экситона связана со стоксовым сдвигом, а сила осциллятора перехода  $\mathrm{S}_0\text{-}\mathrm{S}_1$  определяет константу скорости люминесценции и, следовательно, её квантовый выход. Для Р-ТТА-Р значения  $\Delta E_{HL}$  и  $E_g$  меньше, чем для P–BTBT–P, т.е. оптическая щель для первой молекулы уже. Энергия связи экситона также меньше для ТТА-производного. Сила осциллятора у Р-ТТА-Р больше, чем у Р-ВТВТ-Р. Всё это объясняется большей делокализацией граничных орбиталей (большей длиной сопряжения) и, соответственно, большей поляризуемостью молекулы (см. выше).

При замещении атомов водорода фенильных колец атомами фтора  $\Delta E_{HL}$  и  $E_g$  уменьшаются как для TTA-, так и для BTBT-производного, но в первом случае уменьшение более выражено. Значение



Рис. 4. Рассчитанные спектры КР исследуемых соединений (слева) и смещения атомов в их наиболее интенсивных ВЧ колебательных модах (справа)

*E<sub>exc</sub>* уменьшается при замещении атомов водорода атомами фтора в TTA-производном, что связано с увеличением длины сопряжения, но увеличивается для BTBT-производного, что можно объяснить уменьшением делокализации ВЗМО (ср. рис. 2, в, г). Сила осциллятора при замещении атомов водорода атомами фтора Р-ТТА-Р увеличивается, а для Р-ВТВТ-Р уменьшается. Это также объясняется тем, что в ТТА-производном замещение атомов водорода атомами фтора приводит к увеличению длины сопряжения, а в ВТВТ-производном, напротив, уменьшает её. Поскольку малая энергия связи экситона способствует его миграции, а большая сила осциллятора увеличивает квантовый выход люминесценции, фторирование улучшает оптические свойства Р-ТТА-Р и ухудшает их для Р-ВТВТ-Р.

## 2.5. Спектр комбинационного рассеяния

Спектр комбинационного рассеяния позволяет получить информацию о собственных колебаниях молекул, а также локальном электрон-фононном взаимодействии, связанным с модуляцией уровней энергии граничных орбиталей колебаниями [19]. Рассчитанные спектры КР для исследуемых соединений представлены на рис. 4. В спектре Р–ТТА–Р наибольшую интенсивность имеет колебание с волновым числом ~1650 см<sup>-1</sup>, включающее сжатие–растяжение аннелированного фрагмента вдоль короткой оси и сжатие–растяжение одинарных связей между аннелированным ядром и фенильными кольцами (см. рис. 4, б). При замещении атомов водорода атомами фтора наибольшую КР-интенсивность имеет уже другое колебание, соответствующее сжатию-растяжению аннелированного фрагмента вдоль длинной оси. Стоит отметить, что его интенсивность существенно (почти в два раза) выше, чем для Р-ТТА-Р, что объясняется планаризацией и, как следствие, увеличением поляризуемости молекулы с перфторированными фенильными кольцами (см. выше) [19]. Этим же можно объяснить существенное изменение относительных интенсивностей колебаний при фторировании ТТА-производного. В спектре Р-ВТВТ-Р наиболее интенсивным колебанием является сжатие-растяжение аннелированного ядра вдоль длинной оси. В P<sub>F</sub>-ВТВТ-Р<sub>F</sub> это колебание также является интенсивным, но его интенсивность незначительно уменьшается по сравнению с Р-ВТВТ-Р, в отличие от рассмотренной выше пары ТТА-производных. Высокая КР-интенсивность упомянутых колебаний обусловлена тем, что они модулируют длину связей, на которых наблюдается значительная плотность ВЗМО и НСМО (см. рис. 2 и работу А.Ю. Сосорева в этом журнале №6, С. 65. (2019)). В P<sub>F</sub>-ВТВТ-Р<sub>F</sub> также наблюдается очень высокая интенсивность низкочастотных колебаний (менее 200 см<sup>-1</sup>), включающих движение перфторфенильных колец относительно аннелированного центра; эта интенсивность более чем в 10 раз превышает таковую для колебаний в высокочастотной области

спектра. По-видимому, высокая интенсивность этих мод связана с существенной амплитудой смещений атомов в них.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что замешение атомов водорода фенильных колец атомами фтора оказывает качественно различное влияние на равновесную геометрию и ряд электронных и оптических свойств молекул Р-ТТА-Р и Р-ВТВТ-Р. В частности, такое замещение делает молекулу Р-ТТА-Р более планарной, в то время как для Р-ВТВТ-Р оно, напротив, приводит к увеличению торсионного угла между (перфтор)фенилами и аннелированным фрагментом. Соответственно в первом случае значительно увеличивается делокализация ВЗМО и НСМО, что приводит к существенно большей поляризуемости, более узкой оптической щели, меньшей энергии связи экситона и большей силе осциллятора перехода S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> P<sub>F</sub>-TTA-P<sub>F</sub> по сравнению с исходной молекулой. Напротив, в P<sub>F</sub>-BTBT-P<sub>F</sub> длина

- Capelli R., Toffanin S., Generali G. et al. // Nat. Mater. 9, 496. (2010).
- [2] Hotta S., Yamao T. // J. Mater. Chem. 21. 1295.
  (2011).
- [3] Qin Z., Gao C., Dong H., Hu W. // Adv. Optical Mater. 2201644. (2022).
- [4] Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 19. 1728. (2009).
- [5] Komori T., Nakanotani H., Yasuda T. et al. // J. Mater. Chem. C. 2. 4918. (2014).
- [6] Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A. et al. // Adv. Electron. Mater. 8. 2101281. (2022).
- [7] Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Trukhanov V.A. et al. // Dyes and Pigments. 185. 108911. (2021).
- [8] Ostroverkhova O. // Chem. Rev. 116. 13279. (2016).
- [9] Sosorev A.Yu. // Mater. Des. **192**. 108730. (2020).
- [10] Schweicher G., Garbay G., Jouclas R. et al. // Adv. Mater. 32, 1905909, (2020).
- [11] Sosorev A. Yu., Trukhanov V.A., Maslennikov D.R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 12, 9507. (2020).

делокализации уменьшается для ВЗМО, что приводит к незначительному увеличению поляризуемости, незначительному сужению оптической щели, увеличению энергии связи экситона и уменьшению силы осциллятора перехода S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>. Различия во влиянии замещения атомов водорода фенильных колец атомами фтора на исследуемые молекулы проявляются и в спектрах КР: в результате фторирования ТТА-произволного наиболее интенсивным становится другое ВЧ-колебание, а в Р-ВТВТ-Р относительные интенсивности ВЧ-колебаний изменяются незначительно, однако появляются НЧ-колебания с высокой интенсивностью КР. Полученные результаты позволяют выявить и объяснить связи между структурой и свойствами ОП, понимание которых важно для направленного дизайна новых материалов для развития органической электроники.

Расчёты равновесной геометрии, электростатического потенциала и спектров КР выполнены при поддержке РНФ (грант № 22-72-10056). Расчёты оптических свойств соединений выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (FFSM–2022–0004). Авторы выражают благодарность М.С. Скоротецкому (ИСПМ РАН) за полезные обсуждения.

- [12] Youn J., Huang P.-Y., Huang Y.-W. et al. // Adv. Funct. Mater. 22. 48. (2012).
- [13] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 14. 1347. (1993).
- [14] Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later 2005. In Theory and Applications of Computational Chemistry, Dykstra, C.E., Frenking, G., Kim, K.S., Scuseria, G.E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005. pp. 1167–1189.
- [15] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/
- [16] Chemcraft graphical software for quantum chemical computations, https://www.chemcraftprog.com/
- [17] Sosorev A.Y., Nuraliev M.K., Feldman E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 21. 11578. (2019).
- [18] Dominskiy D.I., Kharlanov O.G., Trukhanov V.A. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 4, 6345. (2022).
- [19] Nuraliev M.K., Parashchuk O.D., Tukachev N.V. et al. // J. Chem. Phys. 153. 174303. (2020).

# Effect of fluorination on properties of thiophene-phenylene co-oligomers with annulated core: a DFT study

## S.N. Korchkova<sup>1</sup>, A.Yu. Sosorev<sup>2,3,a</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering

Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup> Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

<sup>3</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences Moscow 117393, Russia E-mail: <sup>a</sup> sosorev@physics.msu.ru

Organic light-emitting transistors are a new type of optoelectronic devices that combine the functionality of OLED and a transistor that controls it. The working layer of these devices requires organic semiconductors that combine high charge mobility with a high photoluminescence quantum yield. One of the promising classes of such materials are thiophene-phenylene co-oligomers, the properties of which can be tuned over a wide

range by adding various substituents. In this work, we address the effect of fluorination on the properties of two model thiophene-phenylene co-oligomers with an annulated central fragment, P–TTA–P and P–BTBT–P. It is shown that fluorination of both molecules lowers their frontier orbitals energy levels, and this should enable electron transport in their crystals and films. At the same time, fluorination has a qualitatively different effect on the delocalization of frontier orbitals, the width of the optical gap, the oscillator strength, the exciton binding energy, and the Raman spectrum, which is explained by the difference in the equilibrium geometry of fluorinated molecules. It is expected that the revealed relationships between the structure and properties of the studied compounds will contribute to the rational design of organic semiconductors for efficient light emitting devices.

PACS: 33.15.Bh, 82.90.+j. *Keywords*: the relationship between structure and properties, optical gap, organic semiconductors, organic electronics, quantum chemistry. *Received 07 April 2023.* English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2023. **78**, No. 4. Pp. 506-512.

## Сведения об авторах

- 1. Корчкова Софья Никитична студентка, e-mail: korchkovasofia@gmail.com.
- 2. Сосорев Андрей Юрьевич канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: sosorev@physics.msu.ru.