

Влияние введения атомов кислорода в молекулярную структуру органического полупроводника Ph-ВТВТ-С10 на его электронные и оптические свойства

А.Ю. Сосоров^{1,2,*} С.Н. Корчкова^{2,3}

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

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
Россия, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д. 70

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

(Поступила в редакцию 19.03.2026; после доработки 21.04.2026; подписана в печать 26.04.2026)

Для успешного практического применения органических полевых транзисторов важно сочетание высокой подвижности зарядов в органических полупроводниках, составляющих их рабочие слои, с высокой стабильностью работы устройств; для светотранзисторов необходимо сочетание этих свойств с эффективной люминесценцией. В настоящей работе предложены и изучены с помощью расчётов методом теории функционала плотности аналоги известного органического полупроводника Ph-ВТВТ-С10 с атомами кислорода, введёнными в децильный заместитель ядра ВТВТ и/или в составе метоксигруппы в пара-положении фениленового кольца. Показано, что введение атомов кислорода, особенно в составе метоксигруппы, влияет на торсионный угол между фенильным/фениленовым кольцом и ВТВТ, повышает уровни граничных молекулярных орбиталей, понижает энергию перехода S0-S1 и увеличивает силу осциллятора этого перехода, увеличивает дипольный момент молекулы и делает электростатический потенциал более неоднородным. Предложенные соединения должны обладать более эффективной люминесценцией и проявлять более сильные межмолекулярные взаимодействия. Выявленные связи между структурой и свойствами исследованных органических полупроводников будут способствовать целенаправленному дизайну этих материалов.

PACS: 33.15.-e, 33.50.-j, 02.70.-c УДК: 539.1

Ключевые слова: органические полупроводники, органическая оптоэлектроника, теория функционала плотности, π -сопряжение, связь структура–свойство.

DOI: 10. 55959/MSU0579-9392.81.2640601

ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника представляет собой динамично развивающуюся область науки и технологии. В то время как органические светодиоды активно используются на практике в составе дисплеев мобильных телефонов и мониторов, другие типы органических электронных устройств, в частности транзисторы, сенсоры, светоизлучающие транзисторы (светотранзисторы) и фототранзисторы, ещё отсутствуют на рынке. Одна из основных причин состоит в том, что соотношение между их эффективностью и стабильностью работы недостаточно хорошо для их рентабельности. В частности, для успешного практического применения органических полевых транзисторов (ОПТ, OFET) необходимо добиться высокой подвижности зарядов (более $1 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) в органических полупроводниках (ОП), составляющих их рабочие слои [1], одновременно с высокой стабильностью работы устройств

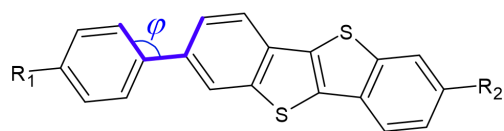
[2]. Для светотранзисторов, которые объединяют в себе функционал светодиода и управляющего им транзистора [3, 4], необходимо сочетание вышеупомянутых условий с эффективной электролюминесценцией [5–7].

Плёнки 2-децил-7-фенил-[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофена (Ph-ВТВТ-С10, рис. 1) хорошо известны как ОП с высокой подвижностью зарядов — более $10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, поэтому они являются популярным материалом для ОПТ [8]. Симметричный аналог молекулы Ph-ВТВТ-С10, а именно, 2,7-бис(4-децилфенил)[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (DPВТВТ), также образует монокристаллические плёнки с дырочной подвижностью до $7.5 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ [9] и поликристаллические плёнки с дырочной подвижностью около $0.25 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ [10]. Недавно было показано, что замена алкильного заместителя на алкилокси-заместитель в DPВТВТ, т.е. введение в алифатический заместитель атома кислорода с образованием молекулы DOPВТВТ, может приводить к существенному увеличению подвижности зарядов и стабильности работы органических транзисторов [10]. Введение в молекулы ОП атомов кислорода как в составе

* E-mail: sosorev@physics.msu.ru

метоксигрупп, так и в алифатическом заместителе усиливает межмолекулярное взаимодействие [10, 11] и может подавлять флуктуацию координат и интегралов переноса между молекулами вследствие теплового движения, которая считается лимитирующим фактором транспорта зарядов в лучших ОП [12, 13]. В связи с этим представляют интерес производные Ph-BTBT-C10 с атомами кислорода, однако они до настоящего времени не исследованы.

В настоящей работе предложены и изучены с помощью расчётов методом теории функционала плотности (DFT) и нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) аналоги Ph-BTBT-C10 с атомами кислорода, введенными в децильный заместитель (Ph-BTBT-O-C10) и/или в составе метоксигруппы у фенилена (MeO-Ph-BTBT-C10 и MeO-Ph-BTBT-O-C10). Структуры исследуемых соединений представлены на рис. 1. Полученные энергии граничных орбиталей, длины сопряжения, электростатический потенциал и дипольный момент, энергии и силы осциллятора перехода S0-S1 сопоставлены с таковыми для Ph-BTBT-C10. Показано, что новые соединения должны показывать более эффективную люминесценцию и более сильные межмолекулярные взаимодействия. Предложенные соединения представляются перспективными для органической оптоэлектроники, а выявленные связи между структурой и свойствами молекул ОП должны способствовать целенаправленному дизайну этих материалов.



Ph-BTBT-C10: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

Ph-BTBT-O-C10: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

MeO-Ph-BTBT-C10: $R_1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

MeO-Ph-BTBT-O-C10: $R_1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R_2 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

Рис. 1. Структуры исследуемых соединений

1. МЕТОДЫ

Расчеты методом DFT и TDDFT были выполнены с использованием программного пакета GAMESS [14, 15] в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Расчёты проводились для изолированных молекул, влияние окружения не учитывалось. Все свойства рассчитывались для оптимизированной геометрии молекул. Длина сопряжения рассчитывалась в соответствии с работой [16] как $l_c = \sqrt{3 \sum_i c_i^2 r_i^2} / \sqrt{\sum_i c_i^2}$, где c_i —

коэффициент i -й атомной орбитали в ВЗМО, r_i — расстояние от центра молекулы до i -го атома. Для визуализации полученных результатов использовались программы Jmol [17] и Chemcraft [18].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Геометрии и граничные орбитали

На рис. 2 представлены оптимизированные геометрии исследуемых молекул. Во всех из них фенильное/фениленовое кольцо повернуто относительно ядра BTBT, причём торсионный угол φ (см. рис. 1) составляет 38.5° и 38.6° в Ph-BTBT-C10 и Ph-BTBT-O-C10 соответственно и уменьшается при добавлении метоксигруппы до 38.2° и 36.2° в MeO-Ph-BTBT-O-C10 и MeO-Ph-BTBT-C10 соответственно. Уменьшение торсионного угла в результате введения метоксигруппы можно объяснить наблюдаемым увеличением модуля парциального отрицательного заряда (по Малликену) на атомах углерода фениленового кольца, расположенных в мета-положении к метоксигруппе (до 10%), что увеличивает электростатическое притяжение между этими атомами и атомами водорода ядра BTBT. Вместе с тем введение атома кислорода в децильный заместитель приводит к небольшому увеличению торсионного угла. Торсионные углы находятся в согласии с данными для дифенил-BTBT (38° , см. работы [19, 20]). Децильный заместитель в Ph-BTBT-C10 и MeO-Ph-BTBT-C10 выходит из плоскости ядра BTBT, в то время как децилокси-заместитель лежит в плоскости ядра и направлен практически вдоль длинной оси молекулы как в Ph-BTBT-O-C10, так и в MeO-Ph-BTBT-O-C10.

Профили граничных орбиталей — высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) — для исследуемых молекул также представлены на рис. 2. Вид орбиталей напоминает таковой для близких по структуре соединений Ph-BTBT-Ph [19] и DPBTBT и DOPBTBT [10]. В обеих молекулах без метоксигруппы электронная плотность ВЗМО на фенильном кольце мала, в то время как добавление метоксигруппы приводит к её увеличению, что находится в согласии с ранее полученными данными [10]. По-видимому, это связано с уменьшением торсионного угла (особенно для MeO-Ph-BTBT-C10, см. таблицу) и донорным характером метоксигруппы. В результате длина сопряжения по ВЗМО, связанная с делокализацией дырки, увеличивается (см. таблицу). Введение атома кислорода в алкильный заместитель приводит к увеличению плотности НОМО на некоторых связях ядра BTBT, в первую очередь находящихся вблизи этого заместителя. Атом кислорода как в децилокси-заместителе, так и в метоксигруппе включён в сопряжение (на нём есть электронная плотность как на ВЗМО, так и на НСМО) в согласии с предыдущими данными [10, 20].

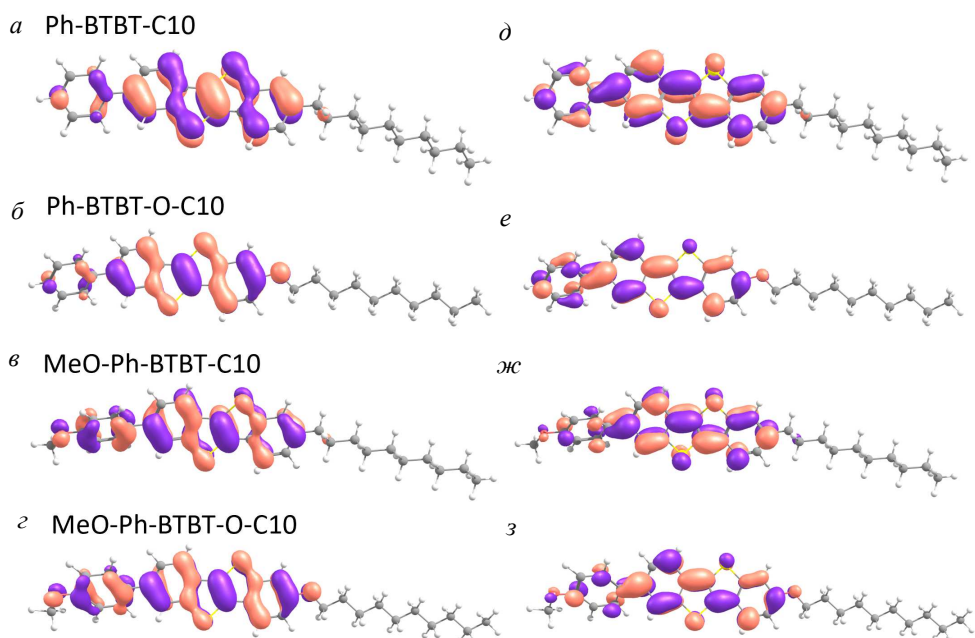


Рис. 2. Профили ВЗМО (а–г) и НСМО (д–з) исследуемых соединений в оптимизированной геометрии основного состояния

На рис. 3 представлены уровни энергии ВЗМО и НСМО исследуемых соединений в сравнении со значениями для близких по структуре соединений BTBT, дифенил-замещённого BTBT (Ph-BTBT-Ph), DPBTBT и DOPBTBT. Для всех предложенных соединений уровни ВЗМО и НСМО выше, чем у исходного, что ожидаемо вследствие донорного характера метоксигруппы [21], причём добавление метоксигруппы имеет несколько меньшее влияние, чем введение атома кислорода в алифатический заместитель. Энергия уровней ВЗМО изменяется сильнее (до 0.3 эВ), чем энергия НСМО (до 0.2 эВ). Это может быть связано с существенным распространением электронной плотности ВЗМО на атом кислорода метокси- или децилокси-заместителя (см. рис. 2, в, г), в то время как плотность НСМО на атомах кислорода незначительна (рис. 2, ж, з); следовательно, эти атомы существенно более вовлечены в ВЗМО, чем в НСМО. Для всех трёх предложенных соединений энергии ВЗМО близки к таковым для DPBTBT и DOPBTBT, хорошо зарекомендовавшим себя в р-канальных (проводящих дырки) ОПТ и светотранзисторах [9, 10], что позволяет предположить эффективную инжекцию дырок и в плёнки исследуемых соединений.

2.2. Электростатический потенциал и дипольный момент

Электростатический потенциал исследуемых соединений представлен на рис. 4. В Ph-BTBT-C10 сопряжённая часть молекулы, т. е. фенильное кольцо и ядро BTBT, имеют более низкий потенциал, чем алифатический заместитель. Наиболее низкий

потенциал наблюдается в центре ароматических колец (области концентрации π -электронной плотности), в то время как периферия молекул (атомы водорода, несущие положительные парциальные заряды по Малликену) более электроположительна. Добавление метоксигруппы приводит к возникновению области значительного отрицательного (атом кислорода) и значительно положительного (метил) потенциала. Таким образом, потенциал становится более неоднородным, что должно усиливать межмолекулярные взаимодействия в согласии с работами [10, 11, 22]. Фениленовое кольцо становится менее электроотрицательным. Вследствие своей несимметричности все исследуемые молекулы имеют статический дипольный момент. Для Ph-BTBT-C10 дипольный момент направлен от ароматической части к алифатической, т. е. вдоль длинной оси молекулы, и не очень велик для исходного соединения (менее 1 Дб, см. таблицу). Для метоксизамещённого производного MeO-Ph-BTBT-C10 он увеличивается и становится направлен вдоль связи O–CH₃ метоксигруппы, т. е. почти вдоль короткой оси молекулы. Для децилоксизамещённых производных Ph-BTBT-O-C10 и MeO-Ph-BTBT-O-C10 дипольный момент существенно увеличивается (до более чем 2 Дб), причём для первого из этих соединений его направление близко к направлению длинной оси молекулы, а для второго — к короткой оси молекулы. Такое направление дипольного момента может способствовать тому, что в твёрдой фазе, образованной из данных молекул (например, кристалле или аморфной плёнке), молекулы Ph-BTBT-O-C10 будут упаковываться с существенным сдвигом вдоль длинной оси, в то время как в метоксизамещённых производных сдвиг будет меньше.

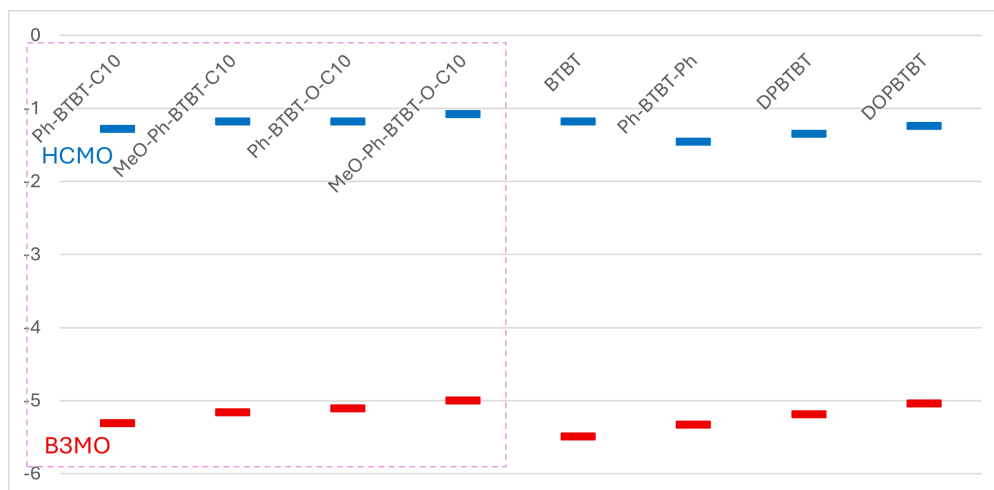


Рис. 3. Уровни энергии граничных орбиталей для исследуемых соединений (выделены пунктирной линией), в сравнении с данными для соединений, близких по структуре. Все значения рассчитаны в приближении B3LYP/6-31G(d,p)

Таблица. Рассчитанные значения угла поворота фенильного (фениленового) кольца j , энергий граничных орбиталей ВЗМО и НСМО, разности этих энергий $\Delta E_{ВН}$, оптической щели E_g , силы осциллятора перехода S0-S1, статического дипольного момента D и длины сопряжения по ВЗМО l_c

Соединение	$\varphi, ^\circ$	$E_{ВЗМО},$ эВ	$E_{НСМ},$ эВ	$\Delta E_{ВН},$ эВ	$E_g,$ эВ	f	$D,$ Дб	$l_c,$ Å
Ph-BTBT-C10	38.47	-5.31	-1.28	4.03	3.70	0.72	0.66	10.2
MeO-Ph-BTBT-C10	36.18	-5.16	-1.18	3.98	3.64	1.01	1.30	12.1
Ph-BTBT-O-C10	38.58	-5.11	-1.18	3.93	3.62	0.84	2.18	10.2
MeO-Ph-BTBT-O-C10	38.17	-5.00	-1.08	3.92	3.60	1.03	2.44	11.3

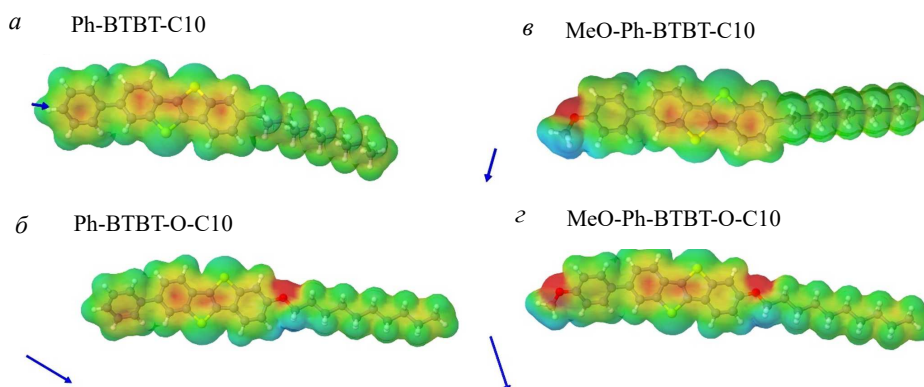


Рис. 4. Электростатический потенциал исследуемых молекул. Красным показаны области отрицательного потенциала, синим — положительного. Направление статического дипольного момента показано синей стрелкой

2.3. Оптические свойства

На рис. 5, а также в таблице представлены значения ширины оптической щели (энергии перехода S0-S1) и силы осциллятора перехода S0-S1. Добавление атома кислорода как в виде метоксигруппы, так и в составе децильного заместителя приводит к уменьшению ширины оптической щели, в согласии с литературными данными о влиянии подобных изменений на оптические свойства производ-

ных BTBT [10, 23]. При этом добавление одного атома кислорода имеет большее влияние, чем добавление второго атома кислорода. Сужение оптической щели можно объяснить включением атома кислорода в сопряжение и уменьшением угла поворота фенильного/фениленового кольца j . Одновременно с уменьшением оптической щели введение атомов кислорода приводит к значительному увеличению силы осциллятора. Наибольшее увеличение наблюдается в результате добавления меток-

сигруппы, что можно связать с уменьшением угла j поворота фениленового кольца и увеличением длины сопряжения. В результате сила осциллятора перехода S0-S1 для MeO-Ph-BTBT-O-C10 оказывается в 1.5 раза выше, чем для исходного соединения Ph-BTBT-C10, что должно увеличить квантовый выход фотолюминесценции нового соединения. На рис. 5 значения E_g и f для исследуемых соединений также сопоставлены с таковыми для близких по структуре соединений: BTBT, Ph-BTBT-Ph, DPBTBT и DOPBTBT. Для всех трёх новых соединений E_g и f лежат между таковыми для BTBT и Ph-BTBT-C10, с одной стороны, и Ph-BTBT-Ph, DPBTBT и DOPBTBT с другой стороны. А именно E_g в них выше, а f ниже, чем у трёх последних соединений, за счёт отсутствия второго фенильного кольца. В то же время в исследуемых соединениях E_g существенно уже, а f существенно выше, чем в BTBT, за счёт наличия фенильного/фениленового кольца.

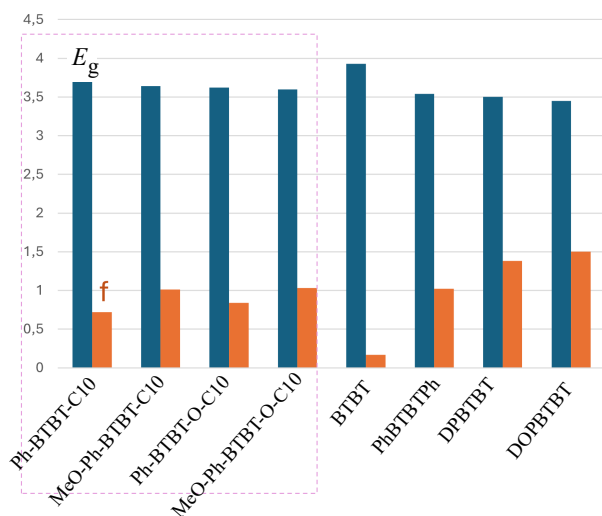


Рис. 5. Энергии перехода S0-S1 (ширины оптической щели E_g , синие столбцы) и силы осциллятора этого перехода f (оранжевые столбцы) для исследуемых соединений (выделены пунктиром) и близких по структуре соединений

Таким образом, введение метоксигруппы и добавление атома кислорода в алкильный заместитель должно улучшать люминесцентные характеристики Ph-BTBT-C10, при этом сохраняя несимметричность молекулы. Стоит отметить, что для MeO-Ph-

BTBT-C10 и MeO-Ph-BTBT-C10 сила осциллятора перехода S0-S1 практически совпадает с таковой для DPBTBT, который показывает хорошие характеристики в свето- и фототранзисторах [10], поэтому можно ожидать, что эти новые соединения также могут быть полезны для устройств данного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и исследованы с помощью квантово-химических расчётов новые соединения — производные эффективного органического полупроводника Ph-BTBT-C10, содержащие атомы кислорода в составе метоксигруппы в пара-положении фениленового кольца и/или в составе алифатического заместителя ядра BTBT. Введение в молекулу атомов кислорода повышает уровни ВЗМО (изменение до 0.3 эВ) и НСМО (до 0.2 эВ), увеличивает дипольный момент молекулы и делает электростатический потенциал более неоднородным, что должно приводить к усилению межмолекулярных взаимодействий. При этом добавление метоксигруппы приводит к уменьшению торсионного угла между фениленом и ядром BTBT и увеличению длины сопряжения, в отличие от введения атома кислорода в алифатический заместитель. Введение метоксигруппы в целом имеет более сильное влияние на оптоэлектронные свойства, чем введение кислорода в алифатический заместитель. Все новые соединения имеют более низкую энергию перехода S0-S1 и большую силу осциллятора для него, чем исходное соединение; таким образом, в них ожидается более интенсивные поглощение и люминесценция, немного сдвинутые в красную область. Для двух предложенных соединений с метоксигруппами, MeO-Ph-BTBT-C10 и MeO-Ph-BTBT-O-C10, характеристики сопоставимы с таковыми для производного BTBT с двумя фенильными заместителями, которое показало высокую эффективность в светотранзисторах и фототранзисторах. Таким образом, предложенные соединения представляются перспективными для органической оптоэлектроники, а выявленные связи между структурой и свойствами молекул ОП — полезными для рационального дизайна этих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-72-10056-П).

- [1] Ostroverkhova O. // *Chem. Rev.* **116**. 13279 (2016).
- [2] Bobbert P., Sharma A., Mathijssen S. G. J et al. // *Adv. Mater.* **24**. 1146 (2012).
- [3] Varghese M. A., Anjali A., Harshini D., Nagarajan S. // *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**. 550 (2021).
- [4] Capelli R., Toffanin S., Generali G. et al. // *Nat. Mater.* **9**. 496 (2010).
- [5] Xie Z., Liu D., Zhao Z. et al. // *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **63**. 202319380 (2024).
- [6] Qin Z., Gao C., Dong H., Hu W. // *Adv. Optical Mater.* **11**. 2201644 (2023).
- [7] Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. // *J. Mater. Chem. C*. **2**. 4918 (2014).
- [8] Iino H., Usui T., Hanna J. // *Nat. Commun.* **6**. 6828 (2015).
- [9] Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A. et al.

- // *Adv. Electron. Mater.* **8**. 2101281 (2022).
- [10] Fedorenko R.S., Poletavkina L.A., Trukhanov V.A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27**. 12119 (2025).
- [11] Sosorev A. Yu., Vener M. V., Kharlanov O. et al. // *J. Phys. Chem. C*. **127**. 17948 (2023).
- [12] Fratini S., Mayou D., Ciuchi S. // *Adv. Funct. Mater.* **26**. 2292 (2016).
- [13] Schweicher G., Olivier Y., Lemaire V., Geerts Y. H. // *Isr. J. Chem.* **54**. 595 (2014).
- [14] Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* **14**. 1347 (1993).
- [15] Gordon M.S., Schmidt M.W. *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later*. 2005.
- [16] Sosorev A.Yu., Trukhanov V.A., Maslennikov D.R. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**. 9507 (2020).
- [17] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- [18] Chemcraft — graphical software for quantum chemical computations, <https://www.chemcraftprog.com/>
- [19] Sosorev A.Yu., Trukhanov V.A., Skorotetsky M.S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. **129**. 10652 (2025).
- [20] Sosorev A.Yu., Nuraliev M.K., Feldman E.V. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**. 11578 (2019).
- [21] Hansch C., Leo A., Taft R.W. // *Chem. Rev.* **91**. 165 (1991).
- [22] Sosorev A.Yu., Dominskiy D.I., Chernyshov I., Efremov R. // *Int. J. Mol. Sci.* **21**. 5654 (2020).
- [23] Zhang D., Zhao C., Zheng X. et al. // *Dyes and Pigments*. **216**. 111359 (2023).

Impact of Oxygen Atom Insertion into the Molecular Structure of the Organic Semiconductor Ph-BTBT-C10 on its Electronic and Optical Properties

A.Yu. Sosorev^{1,2,a}, S.N. Korchkova^{2,3}

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*

²*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials
Moscow 117393, Russia*

³*Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^asosorev@physics.msu.ru

For efficient practical application of organic field-effect transistors, it is important to combine high charge mobility in the organic semiconductors constituting their active layers with high operational stability of the devices; for light-emitting transistors, these properties must be combined with efficient luminescence. In this study, three novel derivatives of the popular organic semiconductor Ph-BTBT-C10 with oxygen atoms inserted into the decyl substituent of the BTBT core and/or as part of a methoxy group in the para-position of the phenylene ring are proposed and investigated using density functional theory (DFT) calculations. It is shown that such a modification of chemical structure affects the torsion angle between the phenyl/phenylene ring and BTBT, raises the frontier molecular orbital levels, lowers the energy of the S₀–S₁ transition and enhances the oscillator strength of this transition, increases the static dipole moment of the molecule and makes the electrostatic potential more inhomogeneous. The proposed compounds are expected to exhibit more efficient luminescence and stronger intermolecular interactions. The revealed structure–property relationships for the organic semiconductors studied will facilitate the rational design of these materials.

PACS: 33.15.-e, 33.50.-j, 02.70.-c.

Keywords: organic semiconductors, organic optoelectronics, density functional theory, π -conjugation, structure–property relationship.

Received 9 March 2026.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2026. **81**, No. . Pp. .

Сведения об авторах

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