

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РАН

На правах рукописи

Дубинец Никита Олегович

**Многомасштабное моделирование
структуры и свойств фотоактивных слоев
и интерфейсов в органических
полупроводниках**

Специальность 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Центр фотохимии Российской академии наук

**Научный
руководитель:**

Багатурьянц Александр Александрович
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Никитенко Владимир Роленович
доктор физико-математических наук,
профессор ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский ядерный университет
«МИФИ».

Григорьев Федор Васильевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Защита состоится «__» ноября 2023 года в __. __ часов на заседании
диссертационного совета 24.1.245.01, при ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и
фотоника» РАН:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, конференц-зал
Тел. 8 (499) 135-64-20 e-mail: dissovet@crys.ras.ru

С диссертацией можно ознакомиться в диссертационном совете 24.1.245.01 при
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59
и на сайте центра <https://kif.ras.ru/> по ссылке:

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.245.01
к.ф.-м.н.

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Разработка новых эффективных светоизлучающих, фотовольтаических и хемосенсорных устройств является крайне важной и актуальной практической задачей. К примеру, образование эксиплексов на границе раздела многослойных органических материалов в случае светоизлучающих и фотовольтаических систем является одним из универсальных механизмов функционирования таких устройств. Прямые экспериментальные данные о структуре и свойствах эксиплексов в реальных системах получить достаточно сложно, и таких работ не очень много. Поэтому теоретическое моделирование структуры и свойств эксиплексов на границе раздела многослойных органических материалов критически важно для решения проблемы разработки новых эффективных светоизлучающих, фотовольтаических и хемосенсорных устройств.

Эксиплексы определяют функционирование органических светоизлучающих, фотовольтаических и хемосенсорных устройств. Знание их структуры и свойств определяет возможность разработки новых эффективных устройств, что будет способствовать энергосбережению, уменьшению загрязнения окружающей среды, определению токсических веществ в атмосфере.

В настоящее время существуют различные подходы для расчетов параметров молекул в фотоактивных системах, в частности способы описания структур растворителей / окружения возбуждающейся молекулы. Данные подходы строятся на представлении окружения в виде точечных зарядов, либо в виде молекулярно-механических силовых полей. Ещё одним вариантом являются так называемые «фрагментные» методы, в частности EFP (Эффективные фрагментные потенциалы), FMO (Фрагментные молекулярные орбитали), в которых система делится на фрагменты, и рассчитывается их взаимодействие.

Метод EFP является одним из перспективных, точных и менее вычислительно затратным способов описания различных систем. Он представляет собой потенциал, рассчитанный из первых принципов, в котором полная межмолекулярная энергия системы определяется как сумма электростатических (кулоновских), поляризационных (индукционных), дисперсионных взаимодействий, а также обменного отталкивания и энергии переноса заряда. Так как метод EFP «строит» исследуемую систему из фрагментов, которые зачастую являются одинаковыми для различных систем (к примеру, ароматические циклы), то, для существенного ускорения вычислений, рационально использовать готовые базы данных EFP параметров фрагментов. Однако, в данном случае возникает проблема для «нежестких» фрагментов, геометрия которых может существенно изменяться.

Цель работы - разработка и тестирование методики многомасштабного моделирования структуры и свойств фотоактивных слоев и интерфейсов в органических полупроводниках.

Для достижения указанной цели в данной работе были решены следующие задачи:

- 1) Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов. Автоматизация и тестирование полученного алгоритма.
- 2) Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур. Автоматизация и тестирование полученного алгоритма на примере совокупности производных муравьиной кислоты (FaOO, FaON, FaNN) .
- 3) Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.
- 4) Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.
- 5) Создание онлайн базы данных энергий возбуждения в конденсированной среде.
- 6) Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IgMDQ.
- 7) Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРУМРМ и СВР.
- 8) Предсказательное моделирование модифицированных комплексов фуллерен + олиготиофен, способных к образованию эксиплексов с переносом заряда, что позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Научная новизна работы. Разработан и автоматизирован (написан скрипт) алгоритм, который представляет исследуемый комплекс в виде совокупности фрагментов для EFP расчетов, а затем склеивает данные фрагменты обратно. Данный скрипт автоматически определяет вид фрагментов, а также находит его в базе данных фрагментов, либо добавляет его. Данные операции не были реализованы в ранее применяемых аналогичных программах.

Создан и автоматизирован (написан скрипт) алгоритм для изменения EFP параметров фрагмента, который использует ранее рассчитанные EFP параметры для газовой фазы и применяет/корректирует их на основе «реальной» геометрии. Данный алгоритм впервые представлен в данной работе, а также является более точным по сравнению с ранее используемыми подходами.

Была создана онлайн база данных энергий возбуждения в конденсированной среде, которая, по сравнению с аналогичными базами данных, рассматривает различные методики описания окружения, а также представляет большее число физических параметров.

Практическая значимость. Предложенные методы компьютерного моделирования могут быть применены для расчетов спектроскопических свойств новых функциональных материалов для использования в оптических сенсорах, органической электронике и молекулярных компьютерах. Теоретическое моделирование позволит значительно сократить затраты времени и материальных ресурсов на проведение экспериментов.

Созданные методики в настоящее время применяются сотрудниками ФНИЦ «Кристаллография и фотоника».

Методы исследования. Работа выполнена с использованием теории функционала плотности (DFT) с учетом дисперсионной поправки (DFT-D) и нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT). Для моделирования структуры слоев применялось молекулярно динамическое моделирование (MD) с различными силовыми полями. Для учета ближнего окружения использовались континуальные модели среды, а также гибридная модель QM/MM. Для расчета спектральных свойств использовалась гибридная модель QM/EFP.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный алгоритм, позволяющий представлять исследуемую систему в виде совокупности фрагментов, приводит к увеличению точности EFP расчётов. Данный алгоритм позволяет улучшить моделирование «больших» систем, состоящих из повторяющихся элементов, в частности полимеров или органических полупроводников.

2. Разработана методика преобразования EFP параметров библиотечных фрагментов, что позволяет существенно, по сравнению с ранее используемыми подходами, ускорить расчеты, а также увеличить их точность, по сравнению с ранее использованными подходами. Анализ энергетических компонентов показал, что сильные отклонения на малых расстояниях компенсируются при суммировании всех составляющих полной энергии

3. Показана эффективность применения модифицированного QM/EFP подхода для моделирования спектральных свойств органических полупроводников, в частности, моделирования матричного слоя с допантом, а также моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов.

4. Предсказаны возможные пары PC61BM + [NMe₂-PPT]₆ и PC61BM + [PEDOT]₈, способные к образованию эксиплекса с переносом заряда, что позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Степень достоверности и апробация результатов работы.

Использованные в работе численные алгоритмы и квантово-химические программные пакеты проверены на большом количестве задач, и опубликованные в международных журналах, цитируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ. Достоверность окончательных выводов подтверждается согласованностью с экспериментальными данными.

Материалы диссертации были представлены на международных конференциях: «CECAM-Workshop», «Computational insight into photo-induced

processes at interfaces», Universität Bremen, Бремен, Германия, 2016; «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2016)», Москва, Россия, 2016; «49 Midwest Theoretical Chemistry Conference», MSU, East Lansing, MI, США, 2017; «Energy in the Rockies» Rocky Mountain Regional Meeting ACS, Loveland, CO, США, 2017; «3-rd International Scholar Research Symposium», Purdue University, West Lafayette, IN, США, 2018; «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2018)», Москва, Россия, 2018; «4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2018)», Московская Область, Россия, 2018; «64-ая научная конференция МФТИ», Москва, Россия, 2021; «IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции"», Москва, Россия, 2022, а также на научных конкурсах и семинарах ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных печатных работ, в том числе 7 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и 10 тезисов в сборниках международных конференций.

Личное вклад автора. Все расчеты и анализ результатов проведены лично автором. Обсуждение результатов проводилось при участии научного руководителя д. х. н. профессора А.А. Багатурьянца (были поставлены цель и задачи научной работы), Л.В. Слипченко, А.Я. Фрейдзон, и А.В. Одинокова. Автором работы были освоены пакеты квантово-химических программ Gamess, Orca, Q-Chem и Gromacs, с помощью которых проводились расчеты, требуемые для достижения поставленных целей.

Структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, 4 главы, выводы и список цитируемой литературы, включающий 222 наименований отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 159 страницах и содержит 56 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **Введении** к диссертации обоснованы актуальность, научная новизна и значимость работы, сформулированы её цели и задачи.

Глава 1 представляет собой литературный обзор. Рассмотрены практические результаты применения различных квантово-химических, молекулярно-динамических и комбинированных методов для моделирования органических, кристаллических и биоактивных систем. Описаны экспериментальные данные. Представлены границы применения используемых методов расчета. Представлено теоретическое описание метода TDDFT включая: теорему Рунге-Гросса, интеграл действия, временно зависящее уравнение Кона-Шема и вывод линейного уравнения TDDFT.

Описаны основные понятия QM/MM подходов, при котором эффективный гамильтониан системы можно разделить на три слагаемых, отвечающих взаимодействиям внутри подсистем и между подсистемами. Аналогичным образом делится и полная энергия системы. Представлены способы разбиения исследуемой системы на QM и MM области, квантово-механический учет электростатики и классический учет поляризации.

В главе содержится большое описание метода EFP, в котором полная энергия представлена в виде нескольких компонентов: кулоновское взаимодействие, определяемое в соответствии с мультипольным разложением, расположенное на атомных центрах и в серединах связей, терм поляризации, определяющийся с помощью суммы тензоров локализованных молекулярных орбиталей (LMO), а также слагаемых отвечающих за дисперсионное, обменное взаимодействие и перенос заряда.

Глава 2 описывает методику исследований. Работа выполнена с использованием методов QM/MM, EFP, а также квантово-механических методов DFT-D и TD-DFT. Набор программных пакетов, использованных в работе включает в себя: Q-Chem, GAMESS-US, ORCA и Gromacs.

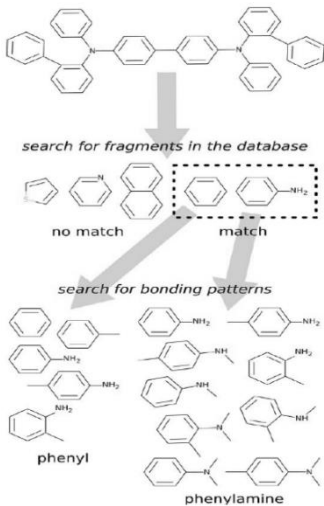


Рис. 1. Схема алгоритма

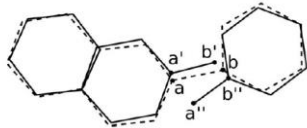


Рис. 2. Процедура восстановления связи

В главе приведено описание алгоритма разбиения системы на фрагменты, представлена схема автоматического поиска фрагментов в базе данных, расчета уточненных координат и восстановления параметров разорванных связей.

Также представлены обзор написанного на языке python 2.7 кода, основанного на модулях numpy, openbabel и rube1, и описание каждой утилиты отдельности:

1. ruEFP.py - базовая библиотека классов и методов, работающих с моделями EFP, их вводом и выводом, обработка выходных данных для программы GAMESS US.

2. fragreg.py - библиотека классов и методов, описывающих структуру базы данных фрагментов и представление сложной молекулы в виде объединения эффективных фрагментов, включая процедуру автоматического деления.

3. gencluster.py - инструмент для создания кластерных моделей из входных координат общего вида. Он требует других частей кода, только если молекулы не сохраняются в ходе этого процесса.

4. CreateNewFragment.py - инструмент для добавления нового фрагмента в базу данных. Входные данные представляют собой описание фрагмента в виде SMILES строк. Выходные данные представляют собой набор входных файлов для программы GAMESS US. После завершения квантово-химических расчетов выходные данные анализируются и объединяются с базой данных.

5. convert2EFP.py - инструмент для генерации EFP-представления системы. Он преобразует координаты во входной файл, подходящий для дальнейшего моделирования.

В главе содержится описание методики изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с «реальными» геометриями.

В качестве исследуемых структур, из базы данных NBS6 были взяты 3 набора структур: димеры муравьиной кислоты (FaOO), димеры форманида (FaON) и димеры формидина (FaNN). Для каждого димера использовался набор полностью оптимизированных структур (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ) с различным расстоянием между водородами. Расстояния между водородами были 3.4-10.0 Å с шагом 0.1 Å для коротких расстояний и 0.2-0.6 Å для длинных. Для сравнения использовались результаты, полученные методами CCSD(T)/CBS и SAPT2+3(CCD)/aug-cc-pVTZ.

В работе использовались 4 различные схемы:

1. “optimized parameters”. Для каждой структуры в наборах для 3 различных систем были проведены расчёты EFP параметров. Данная схема является наиболее точной (согласно точности, EFP метода), но требует больших вычислительных затрат, а также редко может использоваться на практике.

2. “gas phase parameters”. Структуры мономеров, взятые из димеров с расстоянием 10 Å, используются в качестве газофазных структур. EFP параметры рассчитываются для данных структур. EFP фрагменты остаются неизменными. Эта стандартная схема, которую используют в настоящее время.

3. “mixed basis gas phase parameters”. Аналогично схеме 2, но смешанным базисом: 6-31G* для электростатики и 6-311++G(3df,2p) для остального.

4. “shifted parameters”. Данная схема является гибридом схемы 1 и 2. Параметры для газофазных фрагментов рассчитывались, согласно схеме 2, Однако, данные параметры сдвинуты к координатам точкам, соответствующие полной оптимизации, как в схеме 1. На практике это означает, что EFP параметры, взятые из газовой фазы, имеют координаты, соответствующие полной оптимизации. Данная схема впервые использована в данной работе.

В главе содержится описание изучения влияния способов окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде и в комплексе б-ДНК. Данная молекула была выбрана, так как является одной из 4 азотистых оснований в ДНК и РНК, и существует множество данных для данной молекулы (в частности энергии возбуждения и энергии переходов).

Было исследовано практическое применение ранее описанных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе б-ДНК. В качестве объекта исследования был выбран комплекс б-ДНК (5'-D(*CP*CP*AP*GP*CP*GP*CP*TP*GP*G)-3' dna), так как согласно обзору литературы и баз данных молекул, геометрии данного комплекса, находящиеся в общем доступе, имеют высокую точность (соответствие экспериментальным данным), а также в данном комплексе, цитозин находится по центру спирали. Для учета влияния окружения на полученные значения, комплекс б-ДНК была помещен в водный раствор.

Было выполнено молекулярно-динамическое моделирование для получения различных структур комплекса, состоящее из процедуры минимизации энергии (использовался алгоритм наименьшего спуска), NVT релаксации (50 000 шагов длиной 2 фс при температуре $\approx 300\text{K}$ в термостате Berendsen) и NPT релаксации (1 000 000 шагов длиной 2 фс при давлении 1.05 бар в баростате Parrinello-Rahman). Моделирование было выполнено в силовом поле OPLS-aa в программном пакете GROMACS.

Из полученной в ходе молекулярно-динамического моделирования траектории, для статистического анализа, начиная с 1.1 нс моделирования, до 2.0 нс моделирования, с шагом в 0.1 нс, были выделены 100 различных структур комплекса в водной среде. В главе показаны используемые способы разбиения комплекса b-ДНК на фрагменты, согласно статье [1], в которой они были проанализированы.

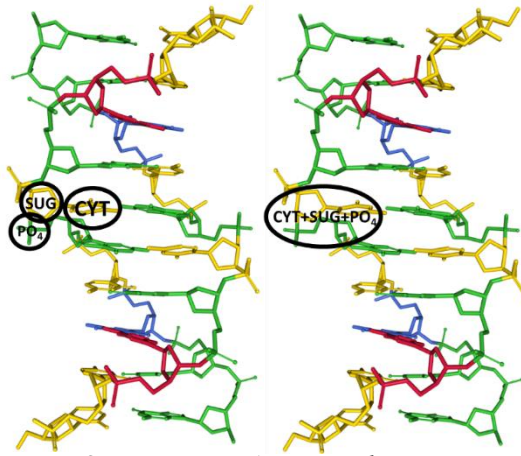


Рис. 3. «малые» и «большие» фрагменты

Изменение геометрии структур на границе QM и MM областей. Заряды убранных атомов, а также заряды на серединах связей (для случая EFP) были равномерно распределены на ближайшие атомы. Для электронейтральности цитозина, к азоту был добавлен атом водорода.

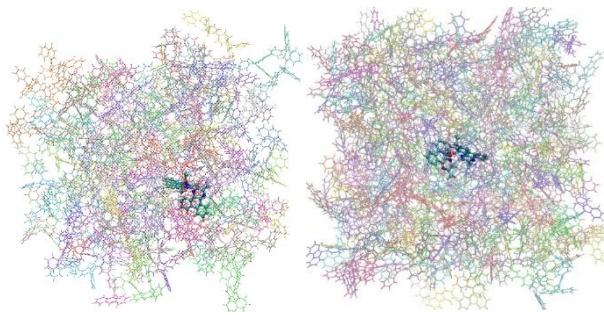


Рис. 4. Ячейки IrMDQ в окружении aNPD и в окружении СВР

положение и интенсивность длинноволновых переходов в iridium(III) complex по сравнению с расчетами, не включающими окружение.

Представлено практическое применение ранее описанных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ. Было исследовано влияние учета аморфной матрицы ароматических аминов на рассчитанное

Неоднородное окружение IrMDQ в аморфном слое моделировалось с помощью молекулярной динамики (1. Релаксация при 900K, 2. NPT релаксация при 600K в баростате Berendsen, 3. NPT релаксация при 298K в баростате Berendsen). Окружение состояло из 122 молекул N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine (aNPD) или 220 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). Затем из данных ячеек были «вырезаны» молекулы IrMDQ, а также молекулы окружения, находящиеся на расстоянии не более 7Å от IrMDQ.

Выполнены QM расчеты потенциала ионизации, средства к электрону, длин волн первых 5 электронных переходов для синглетных и триплетных состояний, для IrMDQ оптимизированного в газовой фазе, а также с использованием поляризуемой континуальной модели (PCM) ($\epsilon=3$), при помощи методов HF и DFT с различными функционалами, а также с приближением TDA.

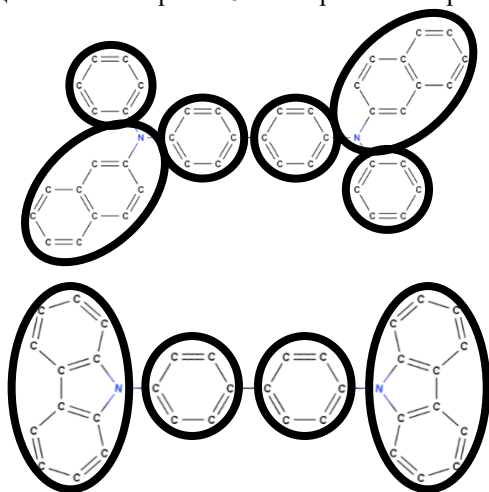


Рис. 5. Разбиение молекул aNPD и CBP

Для представления окружения, каждая молекула aNPD была порезана на фрагменты: 4 бензола и 2 нафталина с аминогруппой, молекула CBP: 2 карбазола и 2 бензола. Для сохранения электронейтральности фрагментов, места разрывов связей были заткнуты водородами. Аналогичные расчеты выполнены

для того же набора геометрий молекул IrMDQ, но без потенциала окружения. Это позволяет отличить эффекты, связанные с деформацией отдельных молекул IrMDQ в ячейке, от эффектов неоднородного окружения.

В главе приведено практическое применение ранее описанных алгоритмов на примере расчётов спектральных свойств эксиплексов, образующихся на интерфейсах между слоями. В качестве исследуемых молекул были выбраны молекулы 4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine, 4,6-Bis(3,5-di-3-pyridinylphenyl)-2-methylpyrimidine (ВЗРҮМРМ) и 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). Стоит отметить, что при образовании эксиплекса из данных молекул, молекула CBP является донором, а ВЗРҮМРМ – акцептором.

Для каждой структуры были выполнены процедуры оптимизации геометрий, в основном и в возбужденных состояниях, при помощи метода DFT/TD-DFT с функционалом B3LYP в базе SVp и дисперсионной поправкой D3BJ.

Далее были выполнены молекулярно-динамические моделирования

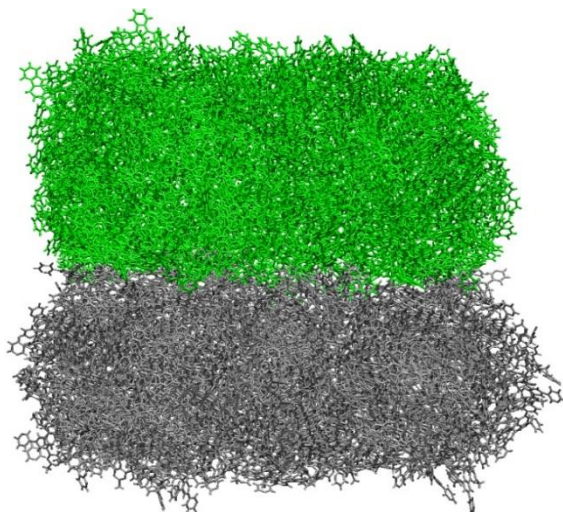


Рис. 6. МД ячейка, моделирующая структуру интерфейса на границе слоев ВЗРУМРМ и СВР.

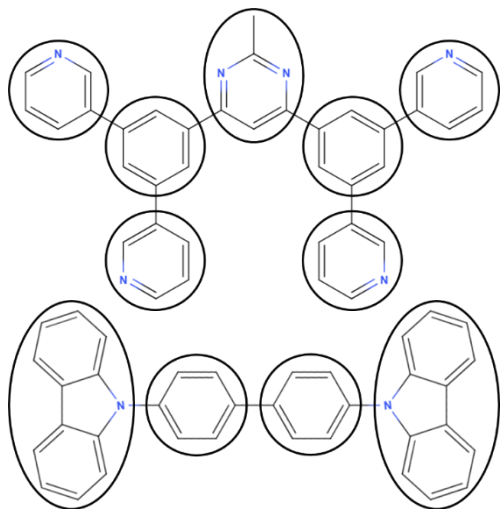


Рис. 7. Представление молекул ВЗРУМРМ и СВР в виде совокупности фрагментов

данных молекул по отдельности в программе Gromacs с использованием силового поля OPLS-aa. Для этого были смоделированы кубические ячейки размерами $10 \times 10 \times 5$ нм, заполненные молекулами ВЗРУМРМ (396 штук), и СВР (455 штук), соответственно. Затем для каждой ячейки были проведены процедуры минимизации геометрии, NPT релаксации при 600К (для уплотнения ячейки), а затем при комнатной температуре размером 100 000 шагов по 2 фс каждый.

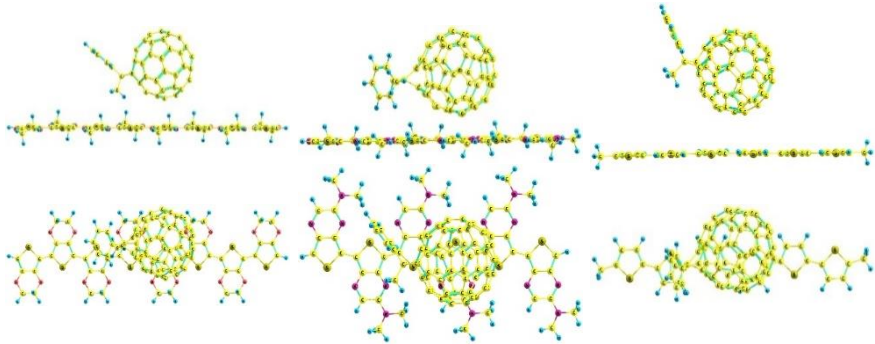
Затем полученные ячейки были «склеены» друг с другом вдоль оси z, и для получившейся ячейки размером $10 \times 10 \times 10$ нм также было проведено молекулярно динамическое моделирование. Сначала была выполнена процедура минимизации энергии, затем NPT релаксация при комнатной температуре, размером 250 000 шагов по 2 фс каждый.

Для определения контактных пар на границе раздела слоев было использовано условие, при котором расстояние между 2 атомами азота молекулы СВР и 3 атомами углерода молекулы ВЗРУМРМ не превышало 5.6 Å. Для каждой пары были

выполнены процедуры оптимизации геометрии для основного и возбужденного

состояний при помощи метода DFT/TD-DFT с функционалом BН&HLYP в базе SVp. Используя полученные геометрии, были рассчитаны энергии связи эксиплексов, а также спектры поглощения и испускания. Все расчеты проводились для 4 вариантов: вакуум, неявный учет окружения (PCM, $\epsilon=3$), метод QM/MM, и метод QM/EFP.

В главе подобраны пары донор – акцептор (фуллерен + политиофен) с поглощением одного из полупроводников в ближней ИК области и образующей



PC61BM+[PEDOT]₈

PC61BM+[NME2-PPT]₆

PC61BM+PT₆

Рис. 8. Пары донор-акцептор и ориентация фуллерена отн. донора

эксиплекс с переносом заряда. Такая пара донор - акцептор могла бы служить активным слоем солнечной батареи, работающей в ближней ИК области.

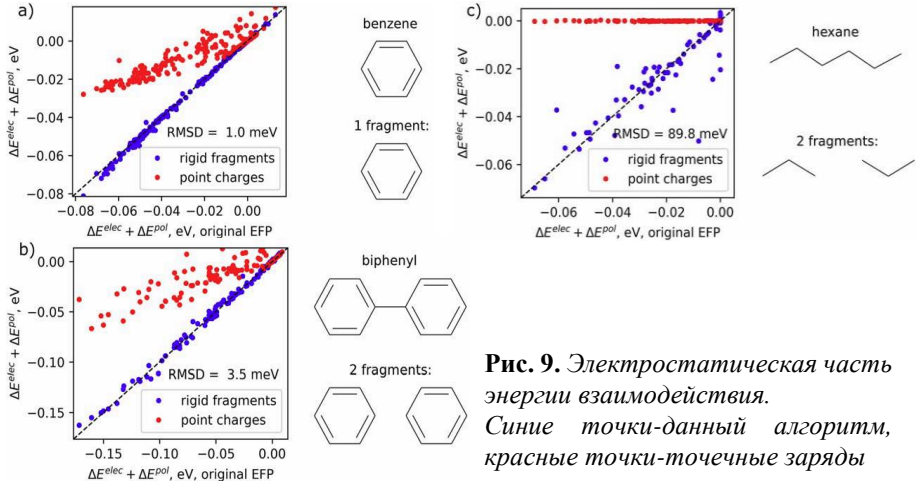
В результате модификации молекулы донора (политиофена), а также отбора согласно критерию, что энергия LUMO донора должна быть не ниже энергии LUMO фуллеренового акцептора, чтобы обеспечить перенос электрона, а также щель HOMO-LUMO должна быть достаточно маленькой, чтобы поглощение донора лежало в длинноволновой области, было получено 3 различные новые пары. Геометрия комплексов в основном состоянии оптимизировалась методом DFT с функционалом BНHLYP в базе 6-31+G(d,p). Затем методом TD-DFT с тем же функционалом и базисом рассчитывались вертикальные спектры поглощения комплексов и оптимизировались низшее локально-возбужденное (LE) состояние и низшее состояние с переносом заряда (CT). Влияние окружения моделировали в рамках континуальной модели C-PCM.

Глава 3 содержит обсуждение полученных результатов.

Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов (руEFP).

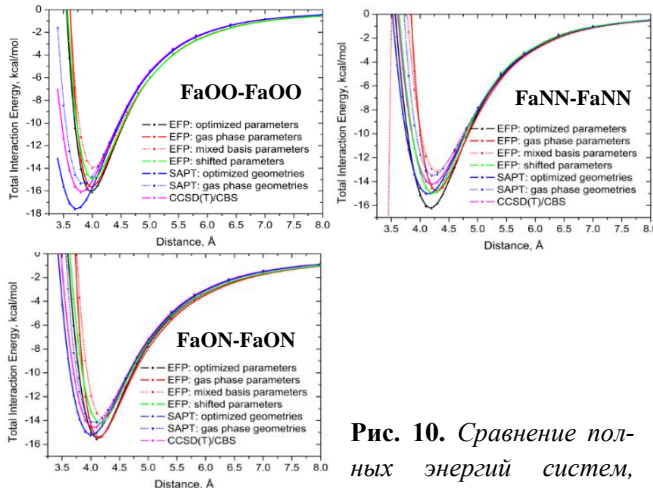
Для бензола данный алгоритм работает достаточно хорошо, особенно по сравнению с точечными зарядами. Это неудивительно, поскольку молекула бензола может быть легко представлена одним жестким фрагментом. Для случая бифенила, отклонение рассматриваемого подхода от исходного метода EFP все еще мало и сопоставимо с тепловой энергией при комнатной температуре. Эти

результаты показывают, что, несмотря на плохое описание электростатики вблизи соединения между фрагментами, данная модель способна давать результаты почти такого же качества. В случае гексана ситуация иная. Разложение молекулы на два фрагмента приводит к существенным отклонениям от первоначального подхода EFP. Это показывает, что для гибких молекул,



данный метод не дает надежных результатов, хотя формально применим.

Методика для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур (*Flexible EFP*).



таким образом, менее точной для всех трех димеров. Схема 2 с газозащитных

Для всех димеров, CCSD(T) полные энергии являются наименее связанными по отношению к SAPT и всем схемам EFP. EFP схема 1, в которой параметры пересчитаны для каждой геометрии мономера, является более связанной из всех кривых EFP и,

параметров всегда ниже, чем схема 1. Кроме того, схема 3 с газофазными параметрами, полученными из смешанного базиса, меньше, чем схема 2 и ближе всего расположена к CCSD(T). Можно ожидать, что если параметры для схем 1 и 4 рассчитывать с использованием смешанного базиса, эти схемы будут более точными и, таким образом, показывают лучшее согласие с CCSD(T) энергий. В целом, можно заметить, что EFP энергетические компоненты, рассчитанные схемами 1 и 4 ведут себя совершенно аналогично и хорошо согласуются с оптимизированными энергетическими компонентами SAPT. Анализ монополей, диполей и изотропной поляризации показывает, наличие различий между результатами, полученными для мономеров и диполей на коротких расстояниях.

Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.

Представлены энергии возбуждения молекулы цитозина, полученные различными квантово-химическими методами в базисах aug-cc-pVDZ и cc-pVDZ. Выполнены QM/EFP, QM/MM и FMO расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур. Для QM подсистемы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. Полная энергия QM/EFP взаимодействия включала только электростатические слагаемые, MM подсистема представлена в виде точечных зарядов, использовался метод FMO1, в котором при расчете полной энергии не учитывается энергия взаимодействия димеров.

Табл. 1. Статистический анализ спектров в воде

		1A'	1A''	2A''	4A''	2A'	3A''
QM/EFP	Shift	0.268	0.502	0.454	0.697	0.123	0.475
	FWHM	0.337	0.546	0.378	0.341	0.419	0.653
	MAX	0.013	0.002	0.002	0.000	0.014	0.002
QM/MM	Shift	0.189	0.570	0.452	0.698	0.104	0.388
	FWHM	0.324	1.107	1.217	1.955	0.659	1.262
	MAX	0.012	0.002	0.003	0.001	0.019	0.002
FMO	Shift	0.045	0.498	0.375	0.008	0.089	0.413
	FWHM	0.353	0.613	0.495	0.689	0.601	0.610
	MAX	0.008	0.001	0.002	0.005	0.012	0.002

Стоит отметить, что при QM/EFP, QM/MM, FMO расчётах происходило смешивание молекулярных орбиталей, что сильно сказывается на полученных результатах. Компромиссным вариантом оказался метод QM/EFP, обладающий «разумным» временем 1 расчета и сопоставимой с FMO точностью.

Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе б-ДНК.

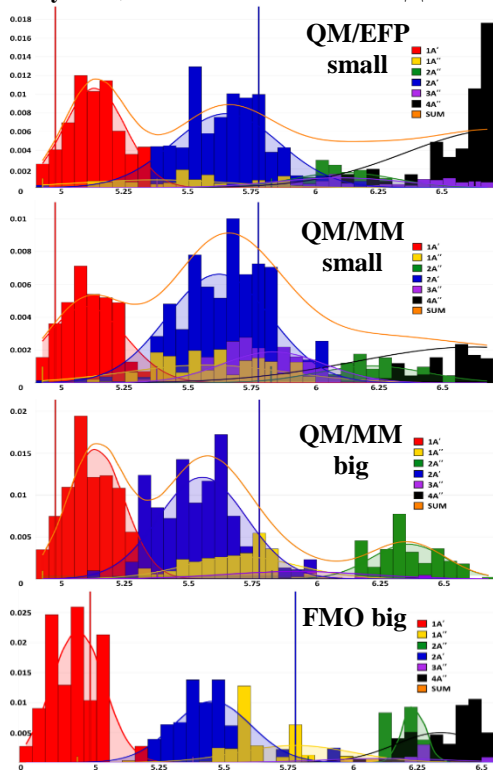


Рис. 11. Спектры, посчитанные разными подходами. Тонкие линии – газо-фазные результаты

0.287 – 0.869 эВ.

Создание онлайн базы данных энергии возбуждения в конденсированной среде.

Созданная база данных Condensed Phase Excitation Energies Database (CoPhEE) по адресу cophagee.photonics.ru, содержит информацию о выбранном комплексе («газо-фазные» геометрии; структуры, соответствующие различным шагам молекулярно-динамического моделирования, QM/MM, QM/EFP, FMO энергии возбуждения; энергии возбуждения в газовой фазе, описанные различными квантово-механическими методами; графики распределения энергий возбуждения (т.е. спектры поглощения); статистический анализ результатов, в частности средние сольватохромные сдвиги, ширины спектральной линии; и др.).

Представлены значения аналогичных QM/EFP, QM/MM и FMO расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний.

Особенность данного раздела является зависимость точности полученных результатов от способа фрагментации б-ДНК. Однако, для случая «малых» фрагментов, метод FMO оказался не применим ввиду своих особенностей. Полученные значения качественно соответствуют ранее полученным данным для молекулы цитозина в водной среде. Также компромиссным вариантом оказался метод QM/EFP. Среднее время 1 расчета составляло 2.9 часа для «малых» фрагментов, средние сольватохромные сдвиги для «яркого» состояния в методе QM/EFP находились в интервале 0.085-0.123 эВ, для «неярких»: 0.176 – 0.718 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале

Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.

Экспериментальные данные обычно не являются реальным средством к

Табл. 2. Потенциал ионизации и средство к электрону, рассчитанные различными методами при помощи явного/неявного учета окружения.

	Вакуум	PCM	aNPD (дисп.)	CBP (дисп.)
	Потенциал ионизации, эВ			
RHF	6.24	5.52	5.35 (0.20)	5.69 (0.1)
V3LYP	6.2	5.55	5.39 (0.12)	5.77 (0.06)
CAM-V3LYP	6.58	5.92	5.73 (0.12)	6.12 (0.07)
Эксп. [2]	5.41			
	Средство к электрону, эВ			
V3LYP	3.71	3.02	3.06 (0.12)	3.38 (0.08)
CAM-V3LYP	3.42	2.72	2.3 (0.14)	3.01 (0.08)
Эксп. [3]	2.8			

электрону, так как получены вычитаем ширины запрещенной линии из IP.

Таблица 2 показывает, что поляризуемое диэлектрическое окружение уменьшает потенциал ионизации и увеличивает средство к электрону, так что заряженные состояния становятся более стабильными, а щель

Табл. 3. Синглетные и триплетные переходы

	сост.	вакуум	PCM	aNPD	CBP
	Синглет, нм				
	1	495.2	488.4	532.2	518.0
V3LYP	2	479.1	467.6	505.9	497.0
	3	461.3	450.1	485.8	480.8
CAM-V3LYP	1	392.7	388.0	408.6	399.6
	2	372.8	365.2	388.7	382.9
	3	346.8	340.2	371.4	366.3
Эксп.	440 [4]				
	Триплет с TDA, нм				
	1	536.6	536.6	583.1	562.2
V3LYP	2	520.6	514.7	553.7	539.3
	3	499.4	499.2	529.0	520.0
CAM-V3LYP	1	384.6	379.9	399.0	390.2
	2	364.1	356.4	380.2	374.9
	3	345.2	338.2	365.4	361.4
Эксп.	525 [5]				

IP-EA уменьшается. Этот эффект наиболее выражен при использовании PCM. Таблица 3 показывает, что PCM модель вызывает небольшой синий сдвиг энергий синглетного поглощения и почти не сдвигает энергии триплетов. Энергии синглетного и триплетного поглощения, рассчитанные для неоднородных аморфных матрицах aNPD и CBP, заметно смещены в красный цвет. Однако, если низкоэнергетическая полоса поглощения построена как оболочка из нескольких

низкоэнергетических переходов с учетом распределения энергии перехода и силы осциллятора в каждой полосе, максимальный общий диапазон полосы сдвигается в сторону более высоких энергий (короткие волны).

Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРҮМРМ и СВР.

Результаты расчетов показывают, что для всех комплексов СВР/ВЗРҮМРМ энергия связи в возбужденном состоянии существенно больше, чем в основном состоянии, что свидетельствует об образовании эксиплексов для данных комплексов. После анализа переноса электронной плотности, можно сделать вывод, что из молекул СВР и ВЗРҮМРМ образуется эксиплекс с

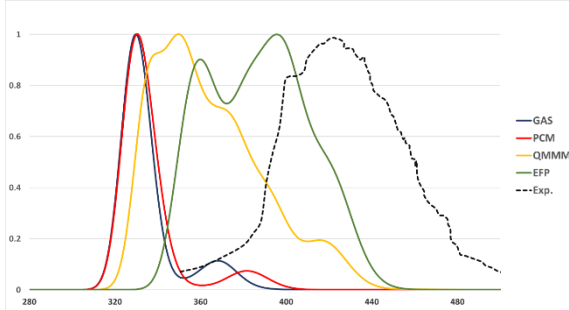


Рис. 12. Спектры флуоресценции эксиплексов СВР/ВЗРҮМРМ, полученные различными методами. Пунктиром показан экспериментальный спектр.

переносом заряда, что является одним из условий применимости данного соединения в органических светоизлучающих устройствах.

Стоит отметить, что в ряде комплексов (около 20%) наблюдался локальный переход. В этом случае перераспределение заряда происходило на молекуле СВР, в остальных случаях перенос заряда происходил с молекулы СВР на

ВЗРҮМРМ.

На основе полученных расчетов были построены спектры флуоресценции, полученные различными методами, которые показывают, что модифицированный QM/EFP подход наиболее точно воспроизводит экспериментальные данные.

Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках.

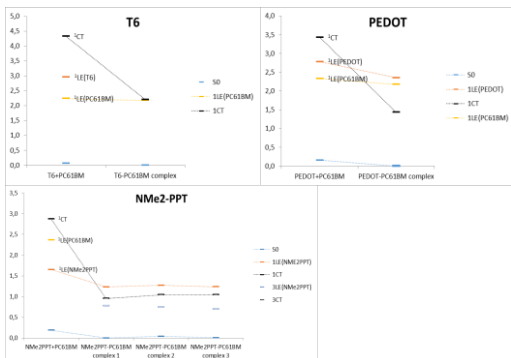


Рис. 13. Схема уровней

Анализ возбужденных состояний комплексов PC61BM + [T]₆, PC61BM + [PEDOT]₈, PC61BM + [NMe2-PPT]₆ показал следующую картину. В комплексе PC61BM-6T при вертикальном возбуждении два низших возбужденных состояния соответствуют локальному возбуждению на фуллерене (S1) и на 6T(S2). Состояние с переносом заряда

является высоковозбужденным. Однако оптимизация геометрии возбужденных состояний приводит к тому, что фуллереновое LE и СТ состояния становятся квазивырожденными (LE на 24 мэВ ниже). Поглощение этой системы лежит в синей и УФ области. Таким образом, система PC61BM-6T не удовлетворяет нашим критериям. Если вместо олигомера 6T взять 8T, результат практически не изменится.

В системе PC61BM+[PEDOT]₈ также имеются два локальных состояния с возбуждением на фуллерене и на олигогиофене, а СТ является более высоковозбужденным. Также при оптимизации снижаются энергии состояния, локализованного на PEDOT и СТ состояния. Однако в этом случае именно СТ состояние становится значительно ниже LE состояний по энергии, что указывает на образование эксиплекса с переносом заряда. Тем не менее, поглощение этой пары лежит в синей области, поэтому PC61BM+[PEDOT]₈ также не удовлетворяет нашим критериям.

В паре PC61BM+[NME2-PPT]₆, в отличие от систем с 6T и PEDOT, низшим возбужденным состоянием является локализованное на [NME2-PPT]₆. Аналогично PC61BM+[PEDOT]₈, в этой системе также образуется эксиплекс с переносом заряда. Поглощение этой системы лежит в красной области, что уже намного больше удовлетворяет нашим критериям. Дальнейшие модификации в сторону уменьшения энергии вертикального LE перехода могут состоять в увеличении длины цепи олигомера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

В ходе выполнения диссертационной работы была успешно достигнута цель работы: разработка и тестирование методики многомасштабного моделирования структуры и свойств органических полупроводников, а также выполнены все поставленные задачи. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Разработанный алгоритм, позволяющий представлять исследуемую систему в виде совокупности фрагментов, приводит к увеличению точности EFP расчётов. Данный алгоритм позволяет улучшить моделирование «больших» систем, состоящих из повторяющихся элементов, в частности полимеров или органических полупроводников.

2. Разработанная методика изменения EFP параметров библиотечных фрагментов позволяет существенно ускорить расчеты, а также увеличить их точность, по сравнению с ранее использованными подходами. Анализ энергетических компонентов показал, что сильные отклонения на малых расстояниях компенсируются при суммировании всех составляющих полной энергии.

3. Определено существенное влияние способа описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде, в частности, сильная зависимость значений энергий электронных переходов и сил осциллятора. Также

установлено наличие сильного сольватохромного сдвига между газофазными расчётами и расчётами, использующими комбинированные подходы. Выявлены «слабые» стороны комбинированного QM/EFP подхода, в частности, проблемы при описании молекулярных орбиталей вследствие их перемешивания.

4. Обнаружена связь между спектральными свойствами и способом представления комплекса б-ДНК в виде совокупности фрагментов. Определены границы применения методов QM/MM, EFP и FMO.

5. Созданная база данных энергий возбуждения в конденсированной среде позволяет облегчить работу по поиску необходимых параметров рассматриваемых соединений, а также произвести сравнение различных методик расчетов.

6. Продемонстрирована зависимость способа описания окружения на потенциал ионизации, средство к электрону, а также на спектры синглетного и триплетного поглощения. Также определено, что эффекты, вызванные окружающей средой или структурной деформацией, могут быть легко различимы, в частности, сдвиги спектров и увеличение сил осциллятора вызваны окружающей средой, а уширение полосы – структурными изменениями.

7. Показана эффективность применения модифицированного QM/EFP подхода для моделирования спектральных свойств органических полупроводников, в частности, моделирования матричного слоя с допантом, а также моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов.

8. Предсказаны возможные пары PC61BM + [NMe₂-PPT]6 и PC61BM + [PEDOT]8, способные к образованию эксиплекса с переносом заряда, что позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Алгоритмы и подходы, разработанные в диссертации, могут быть использованы для расчетов спектроскопических свойств новых функциональных материалов для использования в оптических сенсорах, органической электронике и молекулярных компьютерах. Теоретическое моделирование позволит значительно сократить затраты времени и материальных ресурсов на проведение экспериментов.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Результаты работы открывают перспективы разработки новых эффективных светоизлучающих и фотовольтаических устройств, предсказанию их свойств, а также увеличению точности теоретических расчетов.

Список цитированной литературы.

1. Fukuzawa K. et al. Accuracy of the fragment molecular orbital (FMO) calculations for DNA: Total energy, molecular orbital, and inter-fragment interaction energy // *Comput Theor Chem.* — 2014. — V. 1034. — P. 7–16.
2. Olthof S. et al. Energy level alignment at the interfaces in a multilayer organic light-emitting diode structure // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* — 2009. — V. 79. — Issue 24. — P. 245308.

3. Li Y. et al. High performance red organic electroluminescent devices based on a trivalent iridium complex with stepwise energy levels // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6. — Issue 75. — P. 71282–71286.
4. Chang Y.L. et al. Enhancing the efficiency of simplified red phosphorescent organic light emitting diodes by exciton harvesting // *Org Electron.* — 2012. — V. 13. — Issue 5. — P. 925–931.
5. Duan J.P., Sun P.P., Cheng C.H. New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes // *Advanced Materials.* — 2003. — V. 15. — Issue 3. — P. 224–228.

Публикации по теме диссертации.

1. **Dubinets, N.O.** Using the environmental methods for modeling the photoactive materials / N.O. Dubinets // «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2015)». Book of abstracts. – Moscow, Photochemistry center of RAS. – 2015. – P. 2.
2. **Dubinets N.O., Safonov A.A., Bagaturyants A.A.** Structures and Binding Energies of the Naphthalene Dimer in Its Ground and Excited States // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2016. — V. 120. — Issue 17. — P. 2779–2782.
3. **Dubinets, N.O.** Effective Fragment Potential method for H-bonding: how to obtain parameters for non-rigid fragments / N.O. Dubinets // «CECAM-Workshop, «Computational insight into photo-induced processes at interfaces». Book of abstracts. – Universität Bremen. – 2016. – P. 36.
4. **Dubinets, N.O.** Effective Fragment Potential method for H-bonding: how to obtain parameters for non-rigid fragments / N.O. Dubinets // «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2016)». Book of abstracts. – Moscow, Photochemistry center of RAS. – 2016. – P. 55.
5. **Dubinets N.O., Slipchenko L. V.** Effective Fragment Potential Method for H-Bonding: How to Obtain Parameters for Nonrigid Fragments // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2017. — V. 121. — Issue 28. — P. 5301–5312.
6. **Dubinets, N.O.** Effective Fragment Potential method with flexible fragment geometries / N.O. Dubinets // «49 Midwest Theoretical Chemistry Conference». Book of abstracts. – Michigan State University. – 2017. – P. 88.
7. **Dubinets, N.O.** Condensed Phase Excitation Energies Database / N.O. Dubinets // «Energy in the Rockies» Rocky Mountain Regional Meeting ACS. Book of abstracts. – Loveland, CO, USA. – 2017. – P. 72.
8. **Dubinets, N.O.** Condensed Phase Excitation Energies Database / N.O. Dubinets // «3-rd International Scholar Research Symposium». Book of abstracts. – Purdue University. – 2018. – P. 52.
9. **Dubinets, N.O.** Electronic excitations of cytosine in water: how to describe solvent effects? / N.O. Dubinets // «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2018)». Book of abstracts. – Moscow, Photochemistry center of RAS. – 2018. – P. 5.
10. **Dubinets, N.O.** COPHEE: Condensed phase excitation energies database / N.O. Dubinets // «4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2018)». Book of abstracts. – Moscow region. – 2018. – P. 29.

11. Odinokov A. V., **Dubinets N.O.**, Bagaturyants A.A. Pyefp: Automatic decomposition of the complex molecular systems into rigid polarizable fragments // *J Comput Chem.* — 2018. — V. 39. — Issue 13. — P. 807–814.
12. **Dubinets, N.O.** Use of effective fragment potentials for simulation of excited states in an inhomogeneous environment / N.O. Dubinets, A.Y. Freidzon, A.A. Baga-turyants // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 2020. — V. 120. — P. 1–10.
13. **Дубинец, Н.О.** Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках / Н.О. Дубинец // Сборник тезисов «64-ая научная конференция МФТИ». – Москва. – 2021. – С. 262.
14. **Дубинец, Н.О.** Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках / Н.О. Дубинец // Сборник тезисов «IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции"». – Москва. – 2022. – С. 49.
15. Freidzon A.Y. Theoretical Study of Charge-Transfer Exciplexes in Organic Photo-voltaics / A.Y. Freidzon, **N.O. Dubinets**, A.A. Bagaturyants // *J. Phys. Chem. A.* — 2022. — V. 126. — Issue 13. — P. 2111–2118.
16. Sosorev A.Y., Dominskiy D.I., **Dubinets N.O.** Charge Transport in Organic Semiconducting Crystals Exhibiting TADF: Insight from Quantum Chemical Calculations // *Crystals (Basel).* MDPI, — 2023. — V. 13. — Issue 1. — P. 1–15.
17. Feriancová, L. Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices / L. Feriancová, D.O. Balakirev, R.S. Fedorenko, A.V. Kuevda, V.A. Trukhanov, E.A. Svidchenko, N.M. Surin, S.M. Peregudova, P.V. Dmitryakov, **N.O. Dubinets**, Y.V. Fedorov, M. Putala, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk, Yu.N. Luponosov // *Dyes and Pigments.* – 2023. — V. 215. — P. 111256.