

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ЛИНЕЙНЫХ И ЛЕСТНИЧНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ УЗКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

*А. Ю. Сосорев**

*Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова Российской академии наук
117997, Москва, Россия
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 декабря 2021 г.,
после переработки 13 декабря 2021 г.
Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) малых π -сопряженных органических молекул изучаются достаточно давно в качестве органических полупроводников и проводников. Однако лишь недавно было обнаружено формирование комплексов между двумя π -сопряженными макромолекулами — сопряженными полимерами. В настоящей работе теоретически рассмотрено формирование таких КПЗ и выявлены их особенности по сравнению с низкомолекулярными КПЗ. В частности, показано, что запрещенная зона (оптическая щель) КПЗ сопряженных полимеров может быть значительно уже, а степень переноса заряда — больше, чем у их низкомолекулярных аналогов (даже при равных энергиях высшей заполненной молекулярной орбитали донора и низшей вакантной молекулярной орбитали акцептора), что было объяснено делокализацией заряда вдоль цепи полимера. Особенно явно это проявляется в случае лестничных полимеров, делокализация заряда в которых имеет квазидвумерный характер. Расчеты методом теории функционала плотности для КПЗ фрагментов двух лестничных сопряженных полимеров подтверждают теоретические предположения, подчеркивая перспективность использования таких комплексов в устройствах органической электроники. На основе полученных результатов предложено создание и исследование КПЗ нового типа — с использованием структур более высокой размерности, например, двумерных листов или трехмерных проводящих решеток.

DOI: 10.31857/S0044451022070000
EDN: EEXTTH

1. ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника позволяет создавать легкие, гибкие, дешевые электронные устройства и тем самым заменить традиционную кремниевую электронику в ряде областей применения. Одним из перспективных типов органических проводников и полупроводников являются комплексы с переносом заряда (КПЗ). Эти комплексы состоят из молекул двух типов: доноров и акцепторов электронной плотности. При формировании КПЗ часть электронной плотности в основном электронном состо-

янии переходит с донора на акцептор, а волновая функция КПЗ является суперпозицией волновых функций донора и акцептора. Степень переноса заряда, а также электронные и оптические свойства комплекса — проводимость заряда, поглощение света и люминесценция — определяются комбинацией донора и акцептора. В частности, в рамках широко распространенной и хорошо описывающей комплексы с переносом заряда низкомолекулярных соединений модели Малликена [1] эти свойства зависят от уровней энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) донора, $E_{H,d}$, и энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO) акцептора, $E_{L,a}$. Это позволяет варьировать свойства КПЗ подбором составляющих его компонентов; в результате, КПЗ могут проявлять свойства изоляторов, полупроводников, проводников или сверхпро-

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

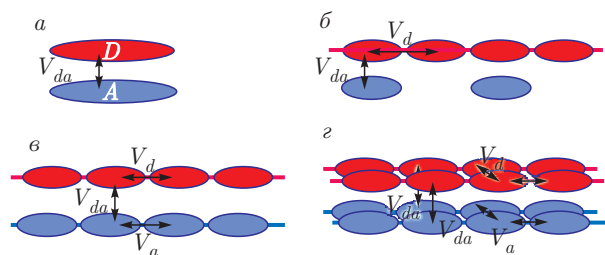


Рис. 1. КПЗ между двумя низкомолекулярными соединениями (а), между линейным сопряженным полимером и низкомолекулярным соединением (б), между двумя линейными сопряженными полимерами (в) и между двумя лестничными (квазидвумерными) сопряженными полимерами (г). Красным обозначены мономеры донора, синим — мономеры акцептора. Стрелками обозначены интегралы переноса между мономерами

водников [2, 3]. Образование КПЗ может существенно расширять спектр поглощения и сдвигать люминесценцию смеси в красную и инфракрасную области, что обуславливает перспективность использования КПЗ в органических солнечных фотоэлементах и светоизлучающих устройствах [4, 5]. Ширина оптической щели E_g в рамках модели Малликена также связана с разностью $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$. Наиболее сильно свойства КПЗ выражены, если разность $E_{L,a}$ и $E_{H,d}$ составляет менее 0.5 эВ: такие КПЗ показывают узкую оптическую щель и высокую проводимость заряда (если донор и акцептор фазово разделены и образуют отдельные стопки) [2].

КПЗ, в которых и донор, и акцептор являются низкомолекулярными π -сопряженными органическими соединениями (например, TTF:TCNQ, BEDT-TTF:TCNQ, см. рис. 1а), относительно хорошо изучены. В отличие от них, комплексы, в которых донор или акцептор являются сопряженным (полупроводниковым) полимером — высокомолекулярным соединением с протяженной π -сопряженной электронной системой, вдоль которой возможна делокализация и транспорт электронов и дырок (см. рис. 1б) — исследованы крайне мало [5]. Вместе с тем, выявлено, что такие КПЗ с высокомолекулярным донором имеют особенности, не характерные для низкомолекулярных аналогов. В частности, комплексообразование имеет пороговый характер: концентрация КПЗ ничтожно мала при концентрации низкомолекулярного акцептора ниже некоторого порогового значения, но после превышения последней этого значения начинается резкий рост концентрации КПЗ [6–8]. Кроме того, пленки смесей с КПЗ обнаруживают кристалличность, в отличие от

аморфных пленок чистого донора [9, 10].

Формирование КПЗ в смеси двух сопряженных полимеров (рис. 1в) было обнаружено совсем недавно в работе [11]. Авторы показали, что такие КПЗ формируются в смесях сильного полимерного донора (в частности, P(g42T-T) с $E_{H,d} \approx -4.3$ эВ) и сильного полимерного акцептора (поли(бензоимидазобензофенантролин)а BBL с $E_{L,a} \approx -4.15$ эВ). Комплексообразование в таких смесях приводит к увеличению проводимости донорно-акцепторного интерфейса на 5–6 порядков, которая достигает 2 См/см при комнатной температуре (ср. с проводимостью в большинстве низкомолекулярных КПЗ — до 4 См/см [2]); объемная проводимость гетеропереходов на основе этих полимеров составляет около 0.2 См/см. Эффективный транспорт заряда в КПЗ двух сопряженных полимеров можно объяснить тем, что в них как донор, так и акцептор обладают протяженной электронной системой, по которой возможна делокализация заряда. Помимо вышеупомянутой работы, нам известно только о двух работах, в которых КПЗ двух полупроводниковых полимеров исследованы с помощью теории функционала плотности (DFT) [12, 13]; экспериментальных работ по ним более не проводилось. Теории, описывающей особенности формирования КПЗ двух сопряженных полимеров и их свойства, не было построено. Таким образом, сведения о КПЗ двух сопряженных полимеров крайне скудны. В то же время, такие КПЗ могут обладать уникальными свойствами, превосходящими их низкомолекулярные аналоги и позволяющими создавать на основе этих материалов эффективные устройства органической электроники. Значительная делокализация заряда как в донорной, так и в акцепторной части может привести к формированию высокой проводимости заряда металлического типа и, возможно, сверхпроводимости. Более того, делокализация заряда может привести к эффективному разделению зарядов при фотовозбуждении [14], что позволит создавать эффективные солнечные батареи, фотодиоды и фототранзисторы. Наконец, формирование КПЗ может увеличивать смешиваемость полимеров, позволяя создавать гетеропереходы с оптимальным фазовым разделением. Таким образом, изучение условий формирования и свойств КПЗ двух полупроводниковых полимеров важно как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Стоит отметить, что в исследованных в работе [11] КПЗ двух сопряженных полимеров основной транспорт заряда наблюдался по цепи акцептора, в то время как донорный полимер проводил

заряд значительно слабее. Это может быть связано с тем, что в качестве акцептора использовался так называемый лестничный (ladder-type) сопряженный полимер, состоящий из последовательности конденсированных циклов, соединенных между собой не менее чем через два общих атома, в то время как в качестве донора использовался линейный полимер, связи между звеньями которого осуществлялись через один атом. Действительно, лестничные полимеры являются значительно более жесткими [15] и, следовательно, меньше подвержены негативному влиянию электрон-фононного взаимодействия на транспорт заряда [16]. Кроме того, в пределах цепи лестничного полимера транспорт заряда можно считать квазидвумерным, в то время как в цепи линейного полимера он одномерный. Поскольку размерность делокализации и транспорта заряда имеет существенное влияние на эффективность последнего [16, 17], более высокая размерность транспорта заряда в лестничном полимере должна приводить к более высокой подвижности и проводимости заряда по сравнению с линейными полимерами. В связи с этим, представляется целесообразным исследовать КПЗ двух сопряженных лестничных полимеров, см. рис. 1г. Такие КПЗ до настоящего времени не изучались.

В настоящей работе формирование КПЗ между двумя сопряженными полимерами исследуется теоретически и с помощью квантово-химического моделирования. В частности, с помощью модифицированной модели Малликена исследуется зависимость свойств комплекса — ширины запрещенной зоны (оптической щели), степени переноса заряда и энергии связи комплекса — от числа звеньев, а также от типа (линейный или лестничный) донора и акцептора. Показано, что полимерные КПЗ, особенно комплексы двух лестничных полимеров, обладают более узкой оптической щелью, чем их низкомолекулярные аналоги с такими же уровнями энергии граничных орбиталей $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$, что предполагает более высокую проводимость и указывает на потенциальную перспективность использования в органических оптоэлектронных устройствах. Впервые проведено квантово-химическое моделирование КПЗ двух лестничных сопряженных полимеров с помощью метода теории функционала плотности (DFT), которое подкрепило теоретические результаты. Полученные данные позволяют предложить, что КПЗ двух сопряженных, в особенности лестничных, полимеров являются перспективными материалами для органической (опто)электроники.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для теоретического описания формирования КПЗ между полимерными донором и акцептором использовалась (модифицированная) модель Малликена [1]. Рассматривались цепи донорного и акцепторного полимеров (олигомеров) длиной n звеньев, причем каждый мономер (звено) донора находился в контакте (взаимодействии) с одним мономером акцептора (см. рис. 1в,г). Волновая функция КПЗ была представлена как линейная комбинация волновых функций мономеров донора и акцептора:

$$\sum_{i=1}^n c_i \phi_i + \sum_{i=1}^n d_i \theta_i,$$

где ϕ_i — волновые функции мономеров донора, θ_i — волновые функции мономеров акцептора, а c_i и d_i — соответствующие коэффициенты. Учитывалось взаимодействие между соседними мономерами, а также между находящимися в контакте мономерами донора и акцептора (матричные элементы взаимодействия обозначены на рис. 1в,г). В первую очередь, были найдены уровни энергии КПЗ W_i , для чего необходимо было найти собственные значения соответствующей матрицы (для наглядности рассмотрен случай, когда донор и акцептор состоят из двух мономеров, $n = 2$):

$$A = \begin{pmatrix} E_{H,d}^0 & V_d & V_{da} & 0 \\ V_d & E_{H,d}^0 & 0 & V_{da} \\ V_{da} & 0 & E_{L,a}^0 & V_a \\ 0 & V_{da} & V_a & E_{L,a}^0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $E_{H,d}^0$ — энергия НОМО мономера донора, $E_{L,a}^0$ — энергия LUMO мономера акцептора, V_d — матричный элемент взаимодействия НОМО соседних мономеров донора, V_a — матричный элемент взаимодействия LUMO соседних мономеров акцептора, V_{da} — матричный элемент взаимодействия НОМО и LUMO, находящихся в контакте мономеров соответственно донора и акцептора. Из полученных таким образом значений уровней энергии НОМО и LUMO КПЗ, W_H и W_L , была рассчитана ширина запрещенной зоны

$$E_g = W_L - W_H,$$

степень переноса заряда

$$\rho = \sum_{i=1}^n d_i^2$$

и энергия связи КПЗ:

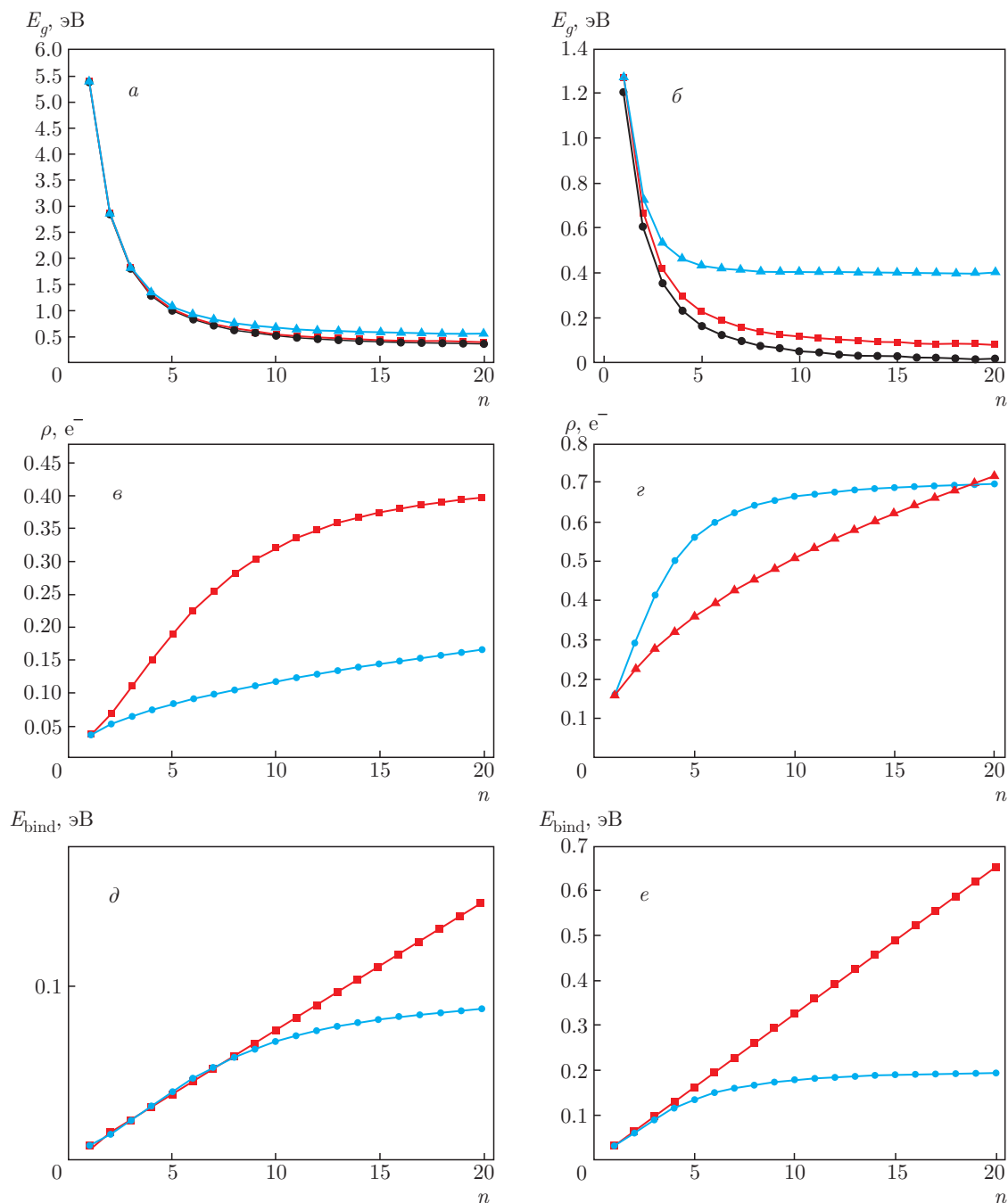


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны (*a, б*), степени переноса заряда (*в, г*) и энергии связи (*д, е*) КПЗ двух линейных сопряженных полимеров от числа мономерных звеньев в каждом из них (красная кривая), а также значения соответствующих величин для КПЗ низкомолекулярных соединений с такими же значениями $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$ (синяя кривая). Левые и правые графики различаются параметрами моделирования, соответствующими более слабому КПЗ широкозонных полимеров типа поли-парафениленвинилена (слева $E_{L,a}^0 - E_{H,d}^0 = 5.4$ эВ [18]; $V_d = V_a = 1.27$ эВ [18]) и более сильному КПЗ узкозонных полимеров (справа $E_{L,a}^0 - E_{H,d}^0 = 1.2$ эВ; $V_d = V_a = 0.3$ эВ; малые значения V_d, V_a соответствуют протяженным мономерным звеньям). Значения $V_{d,a} = 0.2$ эВ соответствуют типичным расчетным значениям для КПЗ ароматических соединений, подобных мономерным звеньям сопряженных полимеров [19]. На панелях (*a, б*) черным цветом показана разность уровней $E_{L,a} - E_{H,d}$ в зависимости от n

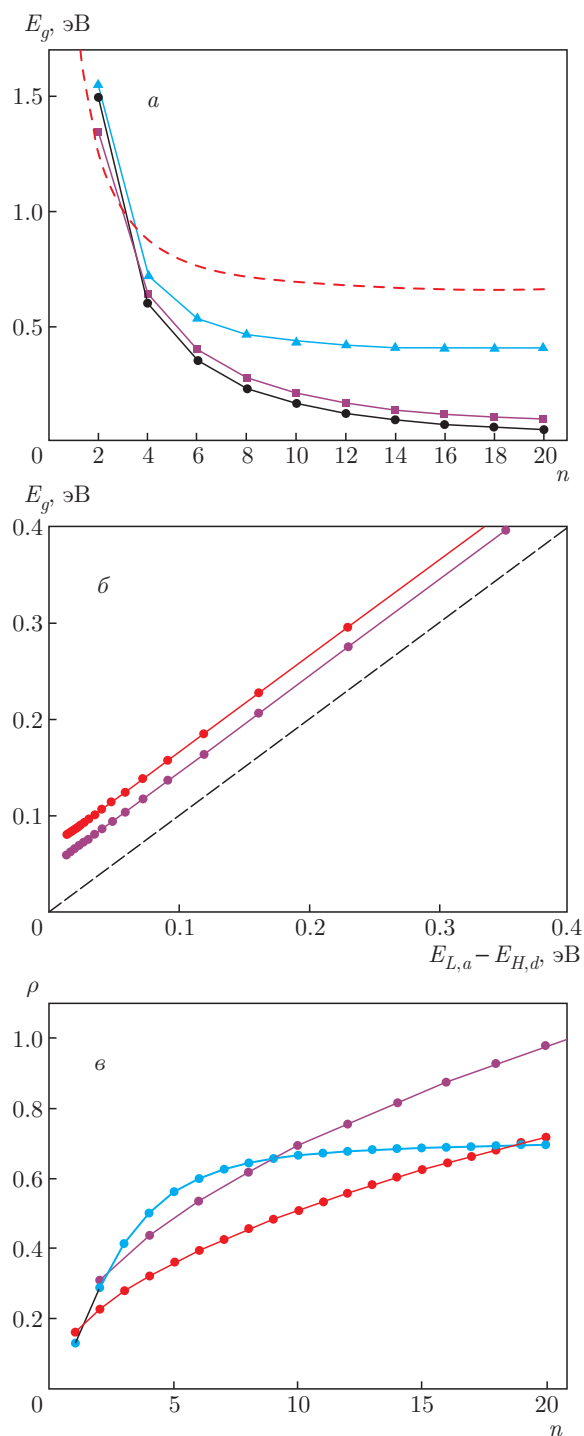
$$E_{da} = \left(\sum_{i=1}^n W_i \right)_{V_{da}=0} - \sum_{i=1}^n W_i,$$

где в первой сумме рассматриваются уровни энергии комплекса донора и акцептора с нулевыми V_{da} .

Полученные зависимости E_g , ρ и E_{da} КПЗ двух сопряженных полимеров от n представлены на рис. 2 для двух наборов значений параметров. Для сравнения приведены аналогичные зависимости для низкомолекулярных КПЗ ($n = 1$) с такими же энергиями $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$. На рис. 2 видно, что при увеличении n сужается E_g , а ρ и E_{da} увеличиваются. Это легко объясняется уменьшением потенциала ионизации донора (понижением уровня НОМО, $E_{H,d}$) и увеличением сродства к электрону акцептора (повышением уровня ЛУМО, $E_{L,a}$) при увеличении длины сопряжения упомянутых молекул; разность $E_{L,a} - E_{H,d}$ в зависимости от n показана на рис. 2а,б черным цветом. Данный результат достаточно тривиален и проявляется в различных моделях, в том числе в моделях Хюккеля и Куна. Однако для низкомолекулярных КПЗ зависимости $E_g(n)$, $\rho(n)$ и $E_{da}(n)$ довольно быстро выходят на насыщение, в то время как для полимерных КПЗ E_g продолжает убывать, а ρ и E_{da} — возрастать. Таким образом, при равных $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$ ширина запрещенной зоны для полимерных КПЗ оказывается меньше, чем для низкомолекулярных; этот результат является новым. При малых значениях $E_{L,a} - E_{H,d}$ (сильные донор и акцептор) E_g в полимерных КПЗ стремится к нулю (см. рис. 2б). Более узкая ширина запрещенной зоны предполагает более низкую энергию активации, а значит, и более высокую проводимость заряда. Это согласуется с экспериментальными данными работы [11], согласно которым первые КПЗ сильных полимерных донора и акцептора показывают проводимость заряда при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении до 2 См/см, что сравнимо с лучшими значениями проводимости для низкомолекулярных КПЗ [2]. Интересно, что хотя степень переноса заряда в расчете на одно звено уменьшается, полный перенос заряда увеличивается с увеличением длины цепи (см. рис. 2в,г). В результате, полный перенесенный заряд в основном состоянии для полимерных КПЗ может превышать таковой для низкомолекулярных КПЗ. Высокая степень переноса заряда (до более чем 1 электрона на цепь) также согласуется с результатами работы [11], в которой наблюдались поляроны на цепях полимеров (т.е. наблюдался полный перенос заряда). Наконец, E_{da} возрастает почти линейно с n (см. рис. 2д,е), что свидетельствует о стабильно-

сти КПЗ сопряженных полимеров и позволяет предположить, что формирование таких комплексов может помочь преодолеть фазовое разделение в смесях двух сопряженных полимеров. Таким образом, полученные результаты показывают, что свойства КПЗ двух сопряженных полимеров отличаются от свойств их низкомолекулярных аналогов. Наиболее вероятной причиной такого отличия является делокализация заряда по цепям акцептора и донора.

Как было отмечено выше, есть основания предполагать, что КПЗ двух лестничных (квазидвумерных) сопряженных полимеров могут по электронно-транспортным свойствам превосходить аналоги на основе линейных сопряженных полимеров. Для того чтобы показать это, а также с целью выявить влияние размерности делокализации заряда на характеристики КПЗ, в рамках описанной выше модели Малликена были рассчитаны E_g , ρ и E_{da} для КПЗ двух лестничных сопряженных полимеров. Полученные зависимости представлены на рис. 3 и сопоставлены с таковыми для линейных сопряженных полимеров. На этих рисунках видно, что запрещенная зона с увеличением длины полимера сужается быстрее для лестничных (квазидвумерных) сопряженных полимеров, чем для их линейных (одномерных) аналогов при одинаковых значениях $E_{H,d}^0$ и $E_{L,a}^0$ (рис. 3а). Это опять же объясняется повышением уровня $E_{H,d}$ и понижением уровня $E_{L,a}$, т.е. уменьшение разности $E_{L,a} - E_{H,d}$, за счет увеличения делокализации заряда. Таким образом, в КПЗ на основе лестничных структур можно получить узкую запрещенную зону и значительный перенос заряда даже для более слабых донорных и акцепторных мономеров. Более того, даже при равных $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$ запрещенная зона КПЗ лестничных сопряженных полимеров оказывается уже, чем у КПЗ линейных полимеров (см. рис. 3б). Степень переноса заряда в КПЗ лестничных полимеров при этом выше, чем в КПЗ линейных сопряженных полимеров с такими же $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$ (см. рис. 3в). Это подтверждает высказанную выше гипотезу о прямом вкладе делокализации заряда в сужение оптической щели КПЗ и увеличение степени переноса заряда при увеличении длины сопряжения донора и акцептора, помимо косвенного влияния через уменьшение разности $E_{L,a} - E_{H,d}$, а также подчеркивает роль размерности делокализации в выраженности этого вклада; этот результат является новым. Стоит отметить, что лестничные полимеры должны обладать большей жесткостью, а значит, более слабым электрон-фононным взаимодействием, что обуславливает высокую подвижность заряда и может



приводить к высокой проводимости заряда в КПЗ. Квазидвумерный транспорт в лестничных полимерах также должен быть более устойчив к дефектам и зарядовым ловушкам, поскольку носители заряда могут «обойти» дефект, не покидая цепи полимера. Действительно, в исследованных в работе [11] КПЗ лестничного полимера BVL и ряда линейных сопряженных полимеров основная проводимость за-

Рис. 3. а) Зависимость ширины запрещенной зоны КПЗ двух лестничных сопряженных полимеров (фиолетовая кривая) и разности энергии $E_{L,a} - E_{H,d}$ для этих полимеров от числа мономерных звеньев в каждом из них (черная кривая), а также ширина запрещенной зоны низкомолекулярного КПЗ с такими же $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$ (синяя кривая) и ширина запрещенной зоны КПЗ линейных полимеров с такими же $E_{H,d}^0$ и $E_{L,a}^0$ (пунктирная кривая). б) Зависимость ширины запрещенной зоны КПЗ двух лестничных сопряженных полимеров от величины $E_{L,a} - E_{H,d}$. в) Зависимость степени переноса заряда в КПЗ двух лестничных сопряженных полимеров от числа мономерных звеньев в каждом из них (фиолетовая кривая), а также в КПЗ двух линейных сопряженных полимеров (красная кривая) с такими же значениями $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$

ряда была обусловлена именно BVL. Наконец, можно ожидать, что два лестничных полимера проявят лучшую смешиваемость (а значит, более тонкое фазовое разделение и больший суммарный перенос заряда), чем лестничный полимер с линейным.

Для того чтобы показать принципиальную возможность создания КПЗ на основе двух лестничных сопряженных полимеров, с помощью метода теории функционала плотности (DFT) был промоделирован комплекс двух фрагментов таких полимеров — донорного поли-(1,6-дигидропиразино[2,3g]хиноксалин-2,3,8-триил-7-(2H)-илиден-7,8-диметилиден)а (PQL [15], 4 мономерных звена) и акцепторного BVL (2 звена). Химическая структура этих полимеров представлена на рис. 4а,б. Использовался гибридный функционал V3LYP и базисный набор 6-31g(d,p), расчет проводился в программе GAMESS [20, 21]. Расчеты проводились в вакууме. На рис. 4в представлены уровни энергии кон-шэмовских НОМО донора, LUMO акцептора, НОМО и LUMO образующегося между ними КПЗ, а также распределение электронной плотности на этих орбиталях. На этом рисунке видно, что уровни энергии НОМО и LUMO КПЗ определяются уровнями НОМО донора и LUMO акцептора, в согласии с моделью Малликена. Как и ожидалось, НОМО КПЗ локализовано в основном на доноре и практически совпадает с НОМО последнего, и лишь незначительная часть электронной плотности перенесена на акцептор. Заметим, что распределение электронной плотности НОМО-КПЗ на акцепторе повторяет распределение таковой на LUMO акцептора, что подчеркивает квантово-механическое смешивание НОМО донора и LUMO акцептора. LUMO КПЗ локализована

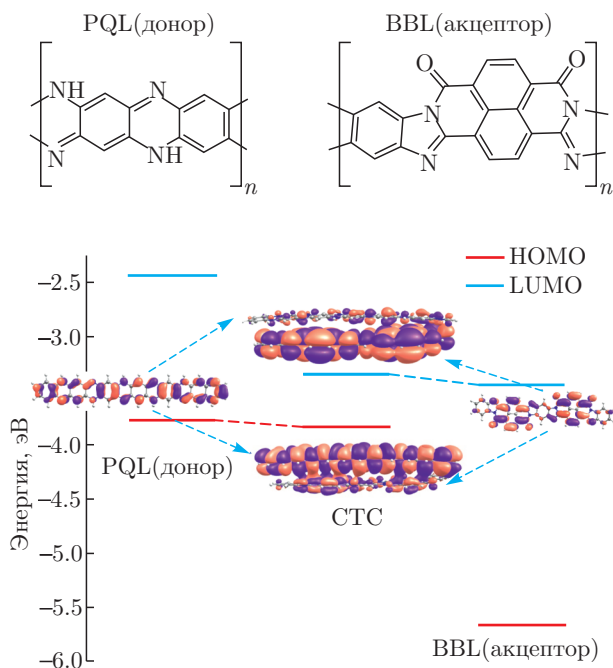


Рис. 4. Формирование КПЗ между лестничными полимерами PQL и BBL: *a, б* — химическая структура PQL и BBL; *в* — уровни энергии и вид граничных молекулярных орбиталей донора, акцептора и КПЗ

в основном на акцепторе и лишь незначительно перенесена на донор. Ширина запрещенной зоны (оптической щели) больше, чем разность $E_{H,d}$ и $E_{L,a}$, что находится в согласии с данными моделирования (рис. 3) и связано с наличием электронного взаимодействия (V_{da}) между донором и акцептором. Стоит отметить, что расчетная E_g составляет около 0.5 эВ, что должно приводить к высокой проводимости [2]. Увеличение длины донора и акцептора будет приводить к уменьшению разности $E_{L,a} - E_{H,d}$, и, следовательно, E_g (см. рис. 3), что должно приводить к еще большему увеличению проводимости.

Считая, что степень переноса заряда может достигать одного электрона на 20 звеньев полимера (см. рис. 3в), и принимая объем, занимаемый этими звеньями, равным 7 нм^3 (исходя из полученных в результате моделирования геометрических параметров молекул), можно получить оценку концентрации носителей заряда около $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что согласно проведенному в работе [11] моделированию соответствуют объемной проводимости заряда выше $\sigma = 2 \text{ См/см}$. Это согласуется с оценкой, получаемой из соотношения $\sigma = e\mu n$: для подвижности зарядов $\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, опубликованной для BBL [22], ожидаемая проводимость КПЗ составляет

около 2.5 См/см ; для сопряженных полимеров с рекордной подвижностью $\mu > 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [23] ожидаемая проводимость соответствующих КПЗ превышает 20 См/см . Таким образом, между двумя рассмотренными полимерами лестничного типа может формироваться КПЗ с весьма привлекательными для органической электроники свойствами.

Полученные результаты позволяют предположить, что КПЗ, в которых донором и акцептором являются не молекулы, а структуры большей размерности, например, двумерные листы дихалькогенидов металлов, а также вложенные друг в друга трехмерные органические или металлоорганические проводящие решетки (conductive organic framework, metal-organic framework) — могут оказаться еще более перспективными материалами для органической электроники. Технология создания гетероструктур двумерных материалов, например, MoS_2 и графена, известна [24, 25]; более того, в ФЛ некоторых из них наблюдались возбужденные состояния с переносом заряда между слоями [26]. Однако вопрос о переносе заряда в основном электронном состоянии в таких структурах (т.е. формировании КПЗ), насколько нам известно, не рассматривался. Трехмерные проводящие структуры на основе лестничных полимеров, в том числе рассмотренного в настоящей статье BBL, были недавно представлены в работе [27]. Хотя гетероструктуры на основе трехмерных решеток до настоящего времени не были реализованы вследствие отсутствия подходов к формированию одной проводящей решетки внутри другой, однако, можно предположить, что такие подходы будут разработаны в будущем. На основе полученных нами результатов (рис. 3) установлено, что высокая размерность делокализации заряда (2D или 3D) может приводить к образованию КПЗ с очень узкой запрещенной зоной, — уже, чем в низкомолекулярных КПЗ или КПЗ сопряженных полимеров, — что предполагает более высокую проводимость заряда. Таким образом, создание и исследование КПЗ двумерных и трехмерных материалов представляет значительный интерес для органической электроники.

3. ВЫВОДЫ

В рамках модели Малликена теоретически рассмотрено формирование КПЗ между двумя сопряженными полимерами. Показано, что запрещенная зона (оптическая щель) таких КПЗ может быть значительно уже, а степень переноса

заряда и энергия связи — больше, чем у их низкомолекулярных аналогов с такими же энергиями НОМО донора и ЛУМО акцептора. Таким образом, делокализация заряда вдоль цепи полимера прямо способствует сужению запрещенной зоны и увеличению транспорта заряда, а не только косвенно через сближение уровней энергии вышеупомянутых орбиталей. Рассмотрены два типа полимеров — линейные и лестничные, и показано, что более явно особенности комплексообразования проявляются в последних, где делокализация заряда имеет квазидвумерный характер. Расчеты методом теории функционала плотности для КПЗ фрагментов двух лестничных сопряженных полимеров подтвердили теоретические предположения. Таким образом, КПЗ сопряженных полимеров, в первую очередь лестничных, являются перспективными материалами для органической электроники. Более того, в свете полученных данных предложено создание и исследование КПЗ нового типа на основе структур более высокой размерности, например, двумерных листов или трехмерных проводящих решеток. Ожидается, что полученные результаты будут способствовать созданию новых органических полупроводников и проводников и развитию органической (опто)электроники.

Финансирование. Работа осуществлена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента № СП-6048.2021.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
2. G. Saito and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1 (2007).
3. H. Jiang, P. Hu, J. Ye, K. K. Zhang, Y. Long, W. Hu, and C. Kloc, *J. Mater. Chem. C* **6**, 1884 (2018).
4. A. A. Bakulin, D. S. Martyanov, D. Y. Paraschuk, M. S. Pshenichnikov, and P. H. M. van Loosdrecht, *J. Phys. Chem. B* **112**, 13730 (2008).
5. A. Yu. Sosorev and D. Y. Paraschuk, *Isr. J. Chem.* **54**, 650 (2014).
6. O. D. Parashchuk, T. V. Laptinskaya, and D. Y. Paraschuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3775 (2011).
7. A. Yu. Sosorev and S. Zapunidi, *J. Phys. Chem. B* **117**, 10913 (2013).
8. A. Yu. Sosorev, O. D. Parashchuk, S. A. Zapunidi, G. S. Kashtanov, I. V. Golovnin, S. Kommanaboyina, I. F. Perepichka, and D. Yu. Paraschuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4684 (2016).
9. O. D. Parashchuk, S. Grigorian, E. E. Levin, V. V. Bruevich, K. Bukunov, I. V. Golovnin, T. Ditt-rich, K. A. Dembo, V. V. Volkov, and D. Y. Paraschuk, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1298 (2013).
10. D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, and A. Salleo, *Org. Electron.* **14**, 1330 (2013).
11. Xu, K., Sun, H., Ruoko, TP. et al., *Nature Mater.* **19**, 738 (2020).
12. A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, and R. H. Friend, *Science* **335**, 1340 (2012).
13. S. Haseena and M. K. Ravva, *J. Electron. Mater.* **50**, 1621 (2021).
14. A. Yu. Sosorev, D. Yu. Godovsky, and D. Yu. Paraschuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3658 (2018).
15. J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, and L. Fang, *Chem. Sci.* **8**, 2503 (2017).
16. A. Yu. Sosorev, *Mater. Des.* **192**, 108730 (2020).
17. A. Yu. Sosorev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25478 (2017).
18. M. Yu. Lavrentiev, W. Barford, S. J. Martin, H. Daly, and R. J. Bursill, *Phys. Rev. B* **59**, 9987 (1999).
19. L. Zhu, Y. Yi, A. Fonari, N. S. Corbin, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. C* **118**, 14150 (2014).
20. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, Jr. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
21. M. S. Gordon and M. W. Schmidt, *Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later. In Theory and Applications of Computational Chemistry: the First Forty Years*, ed. by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, & Scuseria, G.E. Elsevier, Amsterdam (2005), p. 1167.
22. A. Babel and A. Jenekhe, *J. Amer. Chem. Soc.* **125**(45), 13656 (2003).

- 23.** S. Fratini, M. Nikolka, A. Salleo, G. Schweicher, and H. Siringhaus, *Nature Mater.* **19**, 491 (2020).
- 24.** T. Mueller and E. Malic, *npj 2D Mater Appl.* **2**, 29 (2018).
- 25.** Y. Garcia-Basabe, A. R. Rocha, F. C. Vicentin, C. E. P. Villegas, R. Nascimento, E. C. Romani, E. C. de Oliveira, G. J. M. Fehine, S. Li, G. Eda, and D. G. Larrude, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 29954 (2017).
- 26.** H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, and A. Javey, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 6198 (2014).
- 27.** S.-H. Shin, H.-J. Noh, Y.-H. Kin, Y.-K. Im, J. Mahmood, and J.-B. Baek, *Polym. Chem.* **10**, 4185 (2019).