

# Метод быстрой оценки энергии деформации решетки в органических полупроводниках<sup>1)</sup>

А. Ю. Сосорев<sup>2)</sup>

МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет и Международный лазерный центр, 119991 Москва, Россия

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Россия

Поступила в редакцию 11 июня 2019 г.

После переработки 20 июня 2019 г.

Принята к публикации 20 июня 2019 г.

Эффективная работа многих устройств органической электроники требует высокой подвижности зарядов в их рабочих слоях. Согласно современным представлениям, фактором, лимитирующим подвижность зарядов в лучших органических полупроводниках, является динамический беспорядок – флуктуация интегралов переноса заряда между молекулами, обусловленная нелокальным электрон-фононным взаимодействием и тепловым движением молекул. Однако, оценка нелокального электрон-фононного взаимодействия на настоящий момент предполагает использование весьма время- и ресурсозатратных методов, что препятствует эффективному поиску органических полупроводников с высокой подвижностью зарядов среди множества претендентов. В данной работе предложен метод, позволяющий быстро оценивать основную характеристику нелокального электрон-фононного взаимодействия – энергию деформации решетки – путем сопоставления энергии реорганизации молекул и молекулярных димеров. Полученные значения энергии деформации решетки хорошо согласуются со значениями, полученными ранее другими методами. Более того, предложенный метод позволил впервые исследовать влияние межмолекулярной делокализации на нелокальное электрон-фононное взаимодействие. Таким образом, результаты работы свидетельствуют о перспективности предложенного подхода для эффективного поиска органических полупроводников со слабым нелокальным электрон-фононным взаимодействием и высокой подвижностью зарядов.

DOI: 10.1134/S0370274X19150074

**1. Введение.** Органическая электроника – быстроразвивающаяся высокотехнологичная область, предполагающая разработку и производство электронных устройств нового поколения на основе тонких пленок органических полупроводниковых соединений. Устройства органической электроники обладают рядом преимуществ перед традиционными неорганическими устройствами (выполненными в большинстве случаев на основе кремния): гибкостью, легкостью, растяжимостью, ударопрочностью, прозрачностью. В частности, органические светодиоды (*organic light emitting diodes* – OLEDs) уже активно используются в дисплеях современных устройств и вытесняют с рынка традиционные жидкокристаллические экраны.

Для эффективной работы большинства органических электронных устройств, в частности, базовых логических элементов – транзисторов – требует-

ся высокая подвижность носителей заряда в их рабочих слоях,  $\mu$ . На настоящий момент известно около 10–20 органических полупроводников (ОП), подвижность зарядов в которых сравнима с таковой в аморфном кремнии – широко используемом материале тонкопленочной электроники. Однако, по сравнению с кристаллическими неорганическими полупроводниками, подвижность зарядов в ОП уступает более чем на порядок. В связи с этим, проблема поиска новых ОП с высокой подвижностью зарядов чрезвычайно актуальна для органической электроники.

Механизм транспорта заряда в ОП существенно отличается от такового в неорганических полупроводниках [1] и до настоящего времени остается предметом активных дискуссий [2–4]. ОП состоят из молекул, связанных слабыми межмолекулярными взаимодействиями, что является основной причиной относительно низкой подвижности зарядов. Эффективный транспорт заряда наблюдается в случае, когда носитель заряда (электрон или дырка) делокализован на нескольких молекулах и перемещается когерентным образом [2, 3]. Такая делокализация

<sup>1)</sup>См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала [www.jetpletters.ac.ru](http://www.jetpletters.ac.ru)

<sup>2)</sup>e-mail: [sosorev@physics.msu.ru](mailto:sosorev@physics.msu.ru)

возможна в случае значительного электронного взаимодействия между  $\pi$ -орбиталями молекул, которое количественно выражается интегралами переноса,  $J$  [3]. Однако, внутри- и межмолекулярные колебания (фононы) вносят динамический беспорядок – флуктуации межмолекулярных расстояний и электронной структуры, нарушающие делокализацию заряда. Это может привести к локализации заряда на одной молекуле и переходу к неэффективному прыжковому механизму транспорта, который и наблюдается в большинстве ОП [2]. Влияние колебаний на электронную структуру материала и транспорт заряда – электрон-фононное взаимодействие – включает две составляющие: локальную и нелокальную. Локальная составляющая обусловлена модуляцией уровней энергии самих молекул, составляющих ОП, и связана с высокочастотными (ВЧ,  $\omega > 200 \text{ см}^{-1}$ ) внутримолекулярными колебаниями. Количественно локальное электрон-фононное взаимодействие описывается энергией реорганизации,  $\lambda$  [2, 3]. Нелокальное электрон-фононное взаимодействие связано с модуляцией интегралов переноса  $J$  между молекулами, и обусловлено, в первую очередь, низкочастотными (НЧ,  $\omega < 200 \text{ см}^{-1}$ ) межмолекулярными колебаниями [3]. Количественно нелокальное электрон-фононное взаимодействие описывается величиной энергии деформации решетки,  $L$  [3].

Недавние исследования показали, что именно нелокальное электрон-фононное взаимодействие играет ключевую роль в ограничении подвижности заряда в ОП с высокой  $\mu$  [4–8]. Причина состоит в том, что обуславливающие нелокальное электрон-фононное взаимодействие НЧ колебания существенно заселены при комнатной температуре, обладают большой амплитудой и приводят к существенному динамическому беспорядку в межмолекулярных расстояниях [9, 10] и значениях  $J$  [5, 11]. За количественную характеристику динамического беспорядка обычно принимается дисперсия значений  $J$ ,  $\sigma_J^2 = \langle (J - J_0)^2 \rangle$ , где  $J_0$  – равновесное значение  $J$ . В классическом приближении, эта величина напрямую зависит от значения  $L$  и абсолютной температуры  $T$  [11]:

$$\sigma_J^2 = 2LkT, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Динамический беспорядок нарушает межмолекулярную делокализацию заряда и, соответственно, уменьшает длину делокализации заряда,  $L_D$ : согласно работам [12, 13],  $L_D$  обратно пропорциональна  $\sigma_J$ . В рамках современных представлений, например, набирающей популярность модели временной локализации [4–7], по-

движность заряда в эффективных полупроводниках крайне чувствительна к длине делокализации:

$$\mu = \frac{e}{kT} \frac{L_D^2}{2\tau}. \quad (2)$$

Соответственно,  $\mu$  существенно уменьшается с увеличением  $\sigma_J$ . Подобный характер уменьшения  $\mu$  с увеличением  $L$  и, следовательно,  $\sigma_J$  наблюдается и в рамках зонной модели [11]. Следовательно, адекватный расчет  $\mu$  требует оценки  $L$ . Однако, именно нелокальное электрон-фононное взаимодействие в ОП представляет наибольшие трудности как в экспериментальном, так и в теоретическом исследовании [7]. В настоящее время, для расчета  $L$  используются два основных способа: расчет нормальных колебаний кристаллов с последующей оценкой их влияния на  $J$ , и непосредственная оценка  $\sigma_J$  из флуктуации положений молекул в рамках моделирования кристаллической структуры методом молекулярной динамики. Недавно, в работе [14] был предложен третий метод, основанный на расчете изменения  $J$  при сдвиге молекул по различным направлениям. Однако, описанные подходы являются весьма время- и ресурсозатратными [14], что ограничивает их применимость для поиска новых органических полупроводников со слабым нелокальным электрон-фононным взаимодействием и потенциально высокой  $\mu$  среди практически неограниченного числа соединений.

В настоящей работе предложен новый метод оценки  $L$ , основанный на сопоставлении энергии реорганизации одиночных молекул и молекулярных димеров. Показано, что получаемые с его помощью значения хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Более того, впервые оценено влияние межмолекулярной делокализации заряда на  $L$ . Таким образом, предлагаемый подход позволяет быстро оценивать  $L$  в различных ОП, что необходимо для целенаправленного поиска ОП с высокой подвижностью зарядов и установления связи между структурой ОП и электрон-фононным взаимодействием в нем.

**2. Предлагаемый подход.** Как отмечено выше, НЧ колебания существенным образом модулируют  $J$  вследствие сильного нелокального электрон-фононного взаимодействия в ОП. Однако, нелокальное электрон-фононное взаимодействие проявляется и в обратном процессе: делокализация носителя заряда между двумя молекулами приводит к изменению геометрии соответствующего молекулярного димера [2, 15]. На последнем эффекте и основан предлагаемый подход к оценке  $L$ .

Известно, что делокализация заряда между несколькими молекулами уменьшает локальное электрон-фононное взаимодействие [16, 17]. При этом, если две молекулы практически не взаимодействуют между собой, энергия реорганизации каждой из них уменьшается в 4 раза [16]. Это можно объяснить тем, что при делокализации заряда между двумя молекулами, плотность заряда уменьшается в два раза, а электростатическая энергия (которая главным образом определяет реорганизацию молекулы после получения или потери электрического заряда) пропорциональна квадрату заряда и, следовательно, уменьшается в 4 раза для каждой из молекул по сравнению со случаем локализации заряда на молекуле. Соответственно, суммарная энергия реорганизации двух таких молекул будет равна  $\lambda_2 = \lambda/2$ . Однако, если молекулы в димере взаимодействуют, расстояние между ними будет изменяться при появлении заряда на димере (вследствие нелокального электрон-фононного взаимодействия), и энергия димера будет уменьшаться (релаксировать) за счет изменения  $J$  [2, 18]. Следовательно, энергия реорганизации димера,  $\lambda_d$ , включает как внутримолекулярную составляющую, связанную с  $\lambda$ , так и межмолекулярную составляющую, связанную с  $L$ . Детали приведенных рассуждений изложены в Дополнительных материалах, п. 1. Поскольку внутри- и межмолекулярная релаксация определяются различными нормальными колебаниями кристалла (ВЧ и НЧ, соответственно) [19, 20], можно предположить, что эти составляющие независимы, и энергия реорганизации димера равна:

$$\lambda_d = \lambda_2 + 2L. \quad (3)$$

Множитель “2” при  $L$  связан с определением этой величины: она включает только энергию релаксации димера при появлении на нем заряда, в то время как  $\lambda$  содержит сумму энергий релаксации системы при получении и при потере заряда (см. ниже). Высказанные предположения подтверждаются результатами работы [17], в которой энергии реорганизации димеров TCNQ и F<sub>2</sub>-TCNQ варьировались в зависимости от взаимного расположения молекул в них, причем наименьшие  $\lambda_d$  наблюдались в случае слабого взаимодействия молекул ( $J \approx 0$ ,  $L \approx 0$ ). Таким образом,  $L$  может быть оценено с помощью расчетов энергии реорганизации димеров и изолированных молекул:

$$L = \frac{1}{2}(\lambda_d - \lambda_2) = \frac{1}{2}(\lambda_d - \lambda/2). \quad (4)$$

Предлагаемый подход к оценке  $L$ , в отличие от использовавшихся ранее, позволяет явно учесть

влияние межмолекулярной делокализации заряда на нелокальное электрон-фононное взаимодействие. Например, в случае делокализации заряда между тремя молекулами (молекулярный тример),  $L$  может быть рассчитана по формуле:

$$L_3 = \frac{1}{4}(\lambda_3 - \lambda/3). \quad (5)$$

Дополнительный множитель “ $\frac{1}{2}$ ” в уравнении (5) по сравнению с уравнением (4) обусловлен тем, что в тримере присутствуют два димера.

Энергии реорганизации в уравнениях (3)–(5) несложно вычислить средствами квантовой химии в рамках метода потенциальных поверхностей [2, 15]. Согласно этому методу, энергия реорганизации складывается из двух составляющих – уменьшения энергии при релаксации геометрии молекулы, потерявшей заряд и ставшей нейтральной ( $\lambda_{\text{neut}}$ ), и уменьшения энергии при релаксации молекулы, получившей заряд ( $\lambda_{\text{ch}}$ ):  $\lambda = \lambda_{\text{neut}} + \lambda_{\text{ch}}$ . Данные вычисления требуют оптимизации геометрии системы, например, в рамках наиболее популярного подхода квантовой химии – метода теории функционала плотности (*density functional theory* – DFT). Однако, в случае свободного димера (в отсутствие молекулярного окружения), оптимизация геометрии зачастую приводит к существенному изменению его конфигурации (взаимного расположения молекул) по сравнению с конфигурацией в кристалле. Учет окружения с помощью DFT крайне затруднителен, поскольку время вычисления быстро возрастает с увеличением числа атомов (даже для одного из наиболее простых по структуре кристаллов ОП, нафталина, окружение димера состоит из 20 молекул), а сходимость распределения электронной плотности существенно ухудшается. Во избежание указанных вычислительных проблем, для расчета энергии реорганизации димера в работе [17] молекулы окружения было предложено рассматривать классически, в то время как сам димер – квантово-химически, т.е. использовать гибридный подход квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ; QM/ММ). Этот подход представляется наиболее подходящим и для расчета  $L$ , поэтому он и используется в настоящей работе.

Для расчетов энергии и оптимизации геометрии одиночных молекул, димеров и тримеров в настоящей работе использовался метод DFT. В качестве функционала плотности использовался V3LYP, а в качестве базисного набора – 6-31g(d). Окружение описывалось с помощью силового поля Amber, положения атомов окружения были зафиксированы.

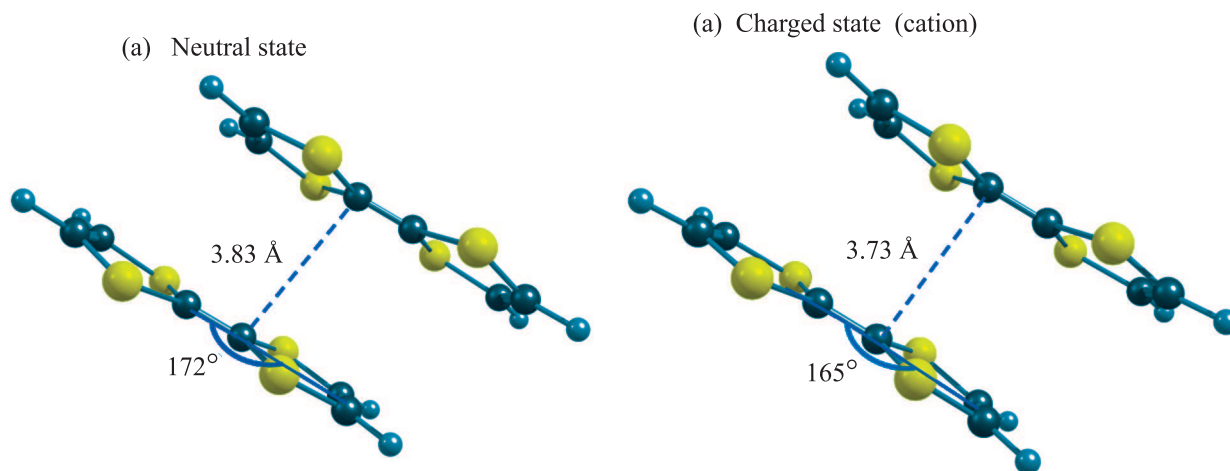


Рис. 1. (Цветной онлайн) Изменение геометрии димера ТТФ при переходе из нейтрального состояния (а) в состояние катиона (б)

Расчеты методом КМ/ММ выполнены с помощью пакета NWChem [21]. Начальные положения атомов были получены из кристаллографической базы данных Cambridge Structural Database (CSD) [22]. Значения  $J$  вычислялись с помощью метода проецирования волновой функции димера на волновую функцию мономера (DIPRO) [23, 24].

**3. Результаты.** Рисунок 1 иллюстрирует изменение равновесной геометрии димера одного из модельных ОП, тетрагидрофульвалена (ТТФ), при переходе из нейтрального в положительно заряженное состояние. При этом, как следует из рис. 1, межмолекулярное расстояние уменьшается на 0.1 Å, а молекулы становятся менее планарными. Таким образом, изменение геометрии димера при появлении на нем заряда включает как изменение геометрии самих мономеров (локальное электрон-фононное взаимодействие), так и изменение их относительного расположения (нелокальное электрон-фононное взаимодействие), что соответствует приведенным выше рассуждениями.

Результаты расчетов энергии реорганизации для мономера (1 молекула), димера (2 молекулы) и тримера (3 молекулы) различных кристаллических ОП приведены на рис. 2 и в табл. S1 (Дополнительных материалов). Рассматривались две конфигурации димеров, наиболее часто встречающихся в кристаллах ОП: “P” (плоскости молекул параллельны друг другу) и “T” (плоскости молекул находятся под углом друг к другу). Примеры таких димеров приведены в Дополнительных материалах, рис. S2. В согласии с выдвинутыми предположениями и работами [16, 17], энергия реорганизации для димера существенно меньше, чем для одиночных молекул, а для

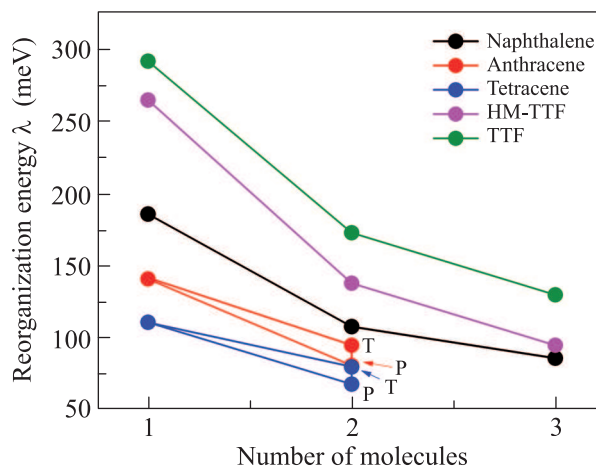


Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергии реорганизации,  $\lambda$ , для мономера, димера и тримера исследованных ОП, рассчитанные с помощью метода КМ/ММ. Полные названия соединений и их структурные формулы представлены в Дополнительных материалах, рис. S3

тримера существенно меньше, чем для димера. Важно, что для различных конфигураций димеров (P и T)  $\lambda_d$  различна, что подтверждает выдвинутое предположение о вкладе  $L$  в  $\lambda_d$ .

Результаты расчетов энергии деформации решетки,  $L$ , с помощью формулы (4) приведены в табл. 1 для ряда часто используемых кристаллических ОП. Как следует из полученных данных, величина  $L$  для них существенно различается и варьируется от 2.5 до 22 мэВ. Стандартное отклонение интегралов переноса,  $\sigma_J$ , рассчитанное с помощью уравнения (1) на основе значений  $L$ , также различно и составляет от 12 до 34 мэВ при комнатной температуре. Эти значения

**Таблица 1.** Энергии деформации решетки ( $L$ ), стандартное отклонение интегралов переноса при  $T = 300$  К ( $\sigma_J$ ), равновесные значения интегралов переноса ( $J_0$ ), а также относительная флуктуация интегралов переноса ( $\sigma_J/J$ ) для кристаллов исследуемых ОП. Для кристалла F<sub>2</sub>-TCNQ, в котором все димеры соответствуют  $P$ -типу, рассмотрены две конфигурации,  $P1$  и  $P2$ , которые отличаются относительным сдвигом молекул (см. рис. S2b в Дополнительных материалах)

Кристалл	Тип димера	$L$ , мэВ <sup>a)</sup>	$\sigma_J$ , мэВ	$J_0$ , мэВ	$\sigma_J/J$	Литературные данные
Нафталин	$P$	7	19	30	0.63	$L = 11$ мэВ ( $P$ ), $\sigma_J/J = 0.83$ (ММ) <sup>a)</sup> $L = 4$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.39$ (DFT) <sup>a)</sup>
	$T$	7	19	15	1.23	$L = 16$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.9$ (ММ) <sup>a)</sup> $L = 7$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.58$ (DFT) <sup>a)</sup> $\sigma_E = 90$ мэВ, $\sigma_J^{\text{eff}} = 23$ мэВ (ММ) <sup>b)</sup>
Антрацен	$P$	5	16	44	0.36	$L = 2$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.2$ (DFT) <sup>a)</sup> $L = 4$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.39$ (ММ) <sup>a)</sup> $\sigma_J = 15$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.24$ (ММ) <sup>c)</sup>
	$T$	12	25	28	0.89	$L = 7$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.02$ (DFT) <sup>a)</sup> $L = 14$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.79$ (ММ) <sup>a)</sup> $\sigma_J = 41$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.17$ (DFT) <sup>c)</sup> $\sigma_E = 82$ мэВ, $\sigma_J^{\text{eff}} = 21$ мэВ (ММ) <sup>b)</sup>
Тетрацен	$P$	6	18	29	0.62	$L = 4$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.06$ (DFT) <sup>a)</sup> $L = 3$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.90$ (ММ) <sup>a)</sup> $\sigma_J = 23$ мэВ, $\sigma_J/J = 1.2$ (DFT) <sup>c)</sup>
	$T$	12	25	78	0.32	$L = 5.5$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.24$ (DFT) <sup>a)</sup> $L = 8.7$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.27$ (ММ) <sup>a)</sup> $\sigma_J = 21$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.25$ (DFT) <sup>c)</sup> $\sigma_E = 73$ мэВ, $\sigma_J^{\text{eff}} = 18$ мэВ (ММ) <sup>b)</sup>
TCNQ	$P$	13	26	69	0.38	$\sigma_J = 13$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.30$ (ММ) <sup>d)</sup> $L = 11$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.34$ (DFT) <sup>e)</sup>
	$T$	15	28	32	0.87	$\sigma_J = 11$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.58$ (ММ) <sup>d)</sup> $L = 13$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.78$ (DFT) <sup>e)</sup>
F <sub>2</sub> -TCNQ	$P1$	22	34	69	0.49	$\sigma_J = 17$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.33$ (ММ) <sup>d)</sup> $L = 23$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.5$ (DFT) <sup>e)</sup>
	$P2$	5	16	51	0.31	$\sigma_J = 9$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.24$ (ММ) <sup>d)</sup> $L = 9$ мэВ, $\sigma_J/J = 0.42$ (DFT) <sup>e)</sup>
TTF	$P$	14	27	111	0.24	$\sigma_E = 108$ мэВ, $\sigma_J^{\text{eff}} = 27$ мэВ (ММ) <sup>b)</sup>
HM-TTF	$P$	2.5	12	108	0.11	$\sigma_E = 46$ мэВ, $\sigma_J^{\text{eff}} = 12$ мэВ (ММ) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Данные из работы [18]. <sup>b)</sup> Данные из работы [27]. <sup>c)</sup> Данные из работы [14]. <sup>d)</sup> Данные из работы [26]. <sup>e)</sup> Данные из работы [25].

$\sigma_J$  достаточно велики: стандартное отклонение  $J$  сопоставимо с самими значениями  $J$ , что согласуется с работами [2, 6] и свидетельствует о существенном динамическом беспорядке. Относительная флуктуация  $J$ ,  $\sigma_J/J$ , наиболее велика в  $T$ -димерах, что согласуется с литературными данными [11, 18] и может быть объяснено меньшей устойчивостью  $J$  по отношению к межмолекулярным движениям в димерах такого типа.

В табл. 1 также приведены значения  $L$ ,  $\sigma_J$  и  $\sigma_J/J$ , оцененные ранее с помощью других методов. Значения, полученные в настоящей работе, достаточно хорошо согласуются с ними, особенно с учетом разброса значений из литературы. Для конденсированных углеводородов (нафталина, антрацена, тетраце-

на), полученные значения  $L$  лежат между значениями, полученными с помощью DFT и ММ в работе [25], что может объясняться гибридным характером расчета КМ/ММ, использованным в данной работе. Для кристаллов TCNQ и F<sub>2</sub>-TCNQ, значения  $L$  хорошо согласуются с результатами работы [25]. В частности, оба метода показывают, что наименьшее значение  $\sigma_J/J$  наблюдается для димера  $P2$  кристалла F<sub>2</sub>-TCNQ и димера  $P$  TCNQ, большее – для димера  $T$  TCNQ, и, наконец, наибольшее значение наблюдается для димера  $P1$  F<sub>2</sub>-TCNQ. По сравнению с результатами для этих же димеров из работы [26], хотя и имеется значительное отличие абсолютных значений  $\sigma_J$ , относительные величины  $\sigma_J/J$  находятся в хорошем согласии. Отличия в абсолютных значениях

можно объяснить существенно различными подходами – DFT и ММ – для получения геометрии исследуемых димеров. Наконец, было проведено сопоставление полученных значений  $\sigma_J$  и эффективного стандартного отклонения  $J$ ,  $\sigma_J^{\text{eff}}$ , полученного из приведенных в работе [27] данных энергетического беспорядка ( $\sigma_E$ , стандартного отклонения значений энергии носителя зарядов на различных молекулах) как  $\sigma_J^{\text{eff}} = \sigma_E/4$ . Как следует из табл. 1, полученные нами значения  $\sigma_J$  хорошо коррелируют со значениями  $\sigma_J^{\text{eff}}$ . В частности, среди исследованных и в данной работе, и в работе [27] соединений (нафталин, антрацен, тетрацен, ТТФ, НМ-ТТФ), наименьшее значение  $\sigma_J^{\text{eff}}$  и  $\sigma_J$  наблюдается для НМ-ТТФ ( $\sigma_J^{\text{eff}} = \sigma_J = 12$  мэВ), а наибольшее – для ТТФ ( $\sigma_J^{\text{eff}} = \sigma_J = 27$  мэВ). Таким образом, предложенный метод дает результаты, хорошо согласующиеся с полученными ранее данными.

Более того, как было отмечено выше, предложенный метод позволил впервые исследовать влияние межмолекулярной делокализации заряда на нелокальное электрон-фононное взаимодействие. В таблице 2 значения  $L$  для димеров, полученные с помощью формулы (4), сопоставлены со значениями для тримеров,  $L_3$ , полученными согласно уравнению (5). Из этой таблицы хорошо видно, что усиление межмолекулярной делокализации заряда (от димера к тримеру) приводит к уменьшению энергии деформации решетки ( $L_3 < L$ ), т.е. ослаблению нелокального электрон-фононного взаимодействия. При этом, наибольшее различие между  $L$  и  $L_3$  наблюдается для димера  $P$  TCNQ, – димера, в котором  $L$  имеет наибольшее значение среди приведенных в табл. 2.

**Таблица 2.** Значения энергии деформации решетки, рассчитанные для димеров ( $L$ ) и тримеров ( $L_3$ )  $P$ -типа выбранных кристаллов ОП. Для F<sub>2</sub>-TCNQ, рассмотрен димер P2

Кристалл	$L$ , мэВ	$L_3$ , мэВ
Нафталин	7	6
TCNQ	13	5
F <sub>2</sub> -TCNQ	5	4
ТТФ	14	8
НМ-ТТФ	2.5	1.7

**4. Обсуждение.** Итак, согласно табл. 1, предложенный подход позволяет получить адекватные оценки  $L$  в различных ОП. Важно, что этот метод работает значительно быстрее, чем использовавшиеся ранее подходы. Расчет с его помощью  $L$  для кристалла ОП занимает около 2–3 суток на 1 ядре процессора, в то время как наиболее быстрый из предложенных ранее методов позволяет решить данную задачу за такое же время, но при использовании 16

ядер (другие методы требуют до нескольких месяцев вычислений вследствие необходимости расчета фононных мод) [14]. Такой выигрыш во времени вычислений крайне важен для поиска ОП со слабым нелокальным электрон-фононным взаимодействием и малым динамическим беспорядком, а, следовательно, потенциально высокой  $\mu$ . Выгодным отличием предложенного метода от наиболее часто используемого подхода, основанного на расчете фононных мод в центре зоны Бриллюэна [7], является также учет вклада акустических мод, которые могут играть значительную роль в нелокальном электрон-фононном взаимодействии [28, 29]. Более того, метод может быть расширен на неперIODические системы, например биологические системы, где НЧ изменение конформации может определять транспорт заряда.

Развитие предложенного метода предполагает уточнение расчета взаимодействия димера с окружением. В частности, улучшение точности вычислений может быть достигнуто путем подбора силовых полей для ММ составляющей метода и функционалов DFT для его КМ составляющей. Кроме того, необходима дальнейшая проверка надежности работы метода на большем числе ОП различного строения. Однако, указанные исследования выходят за рамки настоящей работы.

**5. Заключение.** В работе предложен метод быстрой оценки энергии деформации решетки – интегральной характеристики нелокального электрон-фононного взаимодействия – в кристаллах органических полупроводников. Метод основан на сопоставлении энергии реорганизации изолированных молекул и их димеров. Полученные значения энергии деформации решетки хорошо согласуются с литературными данными, в то время как скорость вычислений с помощью предложенного метода значительно превосходит таковую для ранее использовавшихся подходов. Более того, метод позволил впервые показать, что межмолекулярная делокализация заряда ослабляет нелокальное электрон-фононное взаимодействие, причем роль делокализации более выражена в органических полупроводниках с большими энергиями деформации решетки. Ожидается, что предложенный подход позволит существенно увеличить эффективность поиска органических полупроводников с высокой подвижностью зарядов, а также будет способствовать выявлению связи между структурой органического полупроводника и нелокальным электрон-фононным взаимодействием в нем.

Автор выражает благодарность проф. Д. Ю. Парашуку за обсуждения и полезные рекомендации. Разработка метода осуществлена при поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 16-32-60204 мол\_а\_дк, 18-52-45024). Квантово-химические расчеты, а также формулировка методики оценки влияния делокализации на нелокальное электрон-фононное взаимодействие выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант # 18-72-10165).

1. Э. А. Силиньш, М. В. Курик, В. Чапек, *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации*, Зинатне, Рига (1988).
2. Y. Li, V. Coropceanu, and J.-L. Bredas, *Charge Transport in Crystalline Organic Semiconductors*, in *Wspc Reference On Organic Electronics: Organic Semiconductors (In 2 Volumes)*, ed by. S.R. Marder and J.-L. Bredas, World Scientific Publishing Company, Singapore (2016), ch. 7, p. 193.
3. V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Bredas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
4. S. Fratini, S. Ciuchi, D. Mayou, G. Trambly de Laissardiere, and A. Troisi, *Nat. Mater.* **16**, 998 (2017).
5. S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292 (2015).
6. A. Troisi and G. Orlandi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4065 (2006).
7. A. Y. Sosorev, D. R. Maslennikov, O. G. Kharlanov, I. Y. Chernyshov, V. V. Bruevich, and D. Y. Paraschuk, *Phys. Status Solidi-Rapid Research Letters* **13**, 1800485 (2019).
8. I. Y. Chernyshov, M. V. Vener, E. V. Feldman, D. Y. Paraschuk, and A. Y. Sosorev, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2875 (2017).
9. T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi, and D. Andrienko, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11702 (2010).
10. S. Illig, A. S. Eggeman, A. Troisi, L. Jiang, C. Warwick, M. Nikolka, G. Schweicher, S. G. Yeates, Y. H. Geerts, J. E. Anthony, and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.* **7**, 10736 (2016).
11. R. S. Sanchez-Carrera, P. Paramonov, G. M. Day, V. Coropceanu, and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14437 (2010).
12. B. Kramer and A. Mackinnon, *Rep. Progr. Phys.* **56**, 1469 (1993).
13. J. D. Picon, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **75**, 235106 (2007).
14. A. Landi and A. Troisi, *J. Phys. Chem. C* **122**, 18336 (2018).
15. A. Y. Sosorev, I. Y. Chernyshov, D. Y. Paraschuk, and M. V. Vener, *Intra- and Intermolecular Vibrations of Organic Semiconductors and Their Role in Charge Transport*, in *Molecular Spectroscopy: A Quantum Chemistry Approach*, ed by. Y. Ozaki, M. J. Wojcik, and J. Popp, Wiley, Weinheim. (2019), ch. 15, p. 425.
16. S. Larsson and A. Klimkŕis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **355**, 217 (2001).
17. A. Y. Sosorev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25478 (2017).
18. V. Coropceanu, R. S. Sanchez-Carrera, P. Paramonov, G. M. Day, and J.-L. Bredas, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4679 (2009).
19. A. Girlando, L. Grisanti, M. Masino, I. Bilotti, A. Brillante, R. G. Della Valle, and E. Venuti, *Phys. Rev. B* **82**, 035208 (2010).
20. A. Girlando, L. Grisanti, M. Masino, A. Brillante, R. G. Della Valle, and E. Venuti, *J. Chem. Phys.* **135**, 084701 (2011).
21. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).
22. *Cambridge Structural Database (CSD)* Available from <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>.
23. B. Baumeier, J. Kirkpatrick, and D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11103 (2010).
24. J. Kirkpatrick, *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 51 (2008).
25. A. Y. Sosorev, D. R. Maslennikov, I. Y. Chernyshov, D. I. Dominskiy, V. V. Bruevich, M. V. Vener, and D. Y. Paraschuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 18912 (2018).
26. L. F. Ji, J. X. Fan, S. F. Zhang, and A. M. Ren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3784 (2018).
27. I. Yavuz, B. N. Martin, J. Park, and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2856 (2015).
28. L. Tang, M. Long, D. Wang, and Z. Shuai, *Science in China Series B: Chemistry* **52**, 1646 (2009).
29. Y. Yi, V. Coropceanu, and J.-L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **137**, 164303 (2012).