Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

3. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.141/141.2

Краткое сообщение

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ $\pi - \pi$ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОЛЕКУЛ ТЕТРАТИОФЕНА

В.Г. Алексеев¹, П.О. Бабуркин¹, S.-H. Tung², П.В. Комаров^{1,3}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering
10617, Taiwan, Taipei, Roosevelt Rd., No. 1, Sec. 4

³ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28
bggf@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.534

Аннотация: Надмолекулярная организация сопряженных полимеров сильно влияет на подвижность носителей заряда и, следовательно, на свойства производимых электронных устройств на их основе. Поэтому является важным научиться строить вычислительные модели способные воспроизводить структуру таких полимеров с максимально возможной точностью. Одной из главных движущих сил процесса самосборки надмолекулярных структур в сопряженных полимерах является $\pi - \pi$ взаимодействие. Его учет является достаточно трудной задачей, особенно при построении мезомасштабных моделей. В данной работе мы используем теорию функционала электронной плотности для отработки методики расчета сопряженных полимеров с учетом $\pi - \pi$ взаимодействия. Были изучены геометрические характеристики пачек из четырех молекул тетратиофена. Выполненные расчеты показывают, что использование функционала M06-2X-D3 позволяет корректно моделировать взаимодействия молекул олиготиофенов и структуру образующихся агрегатов, в то время как полуэмпирические расчёты методом PM7 сопряженных полимеров пригодны лишь для быстрой предварительной оптимизации моделей. Разработанная методика расчетов имеет важное значение для параметризации мезомасштабных схем моделирования.

Ключевые слова: органические солнечные элементы, органические полимеры, тиофены, квантово-химические расчеты, $\pi - \pi$ стекинг-взаимодействие.

1. Введение

Благодаря наличию π -сопряжения чередующихся одинарных и двойных углерод-углеродных связей π -электроны в полимерной цепи становятся делокализованными, что наделяет такие полимеры проводящими или полупроводниковыми свойствами. Это определяет интерес к их применению в транзисторах, фоторезисторах, светодиодах, твердотельных лазерах, биосенсорах и органических солнечных элементах. Фоточувствительный слой ячеек органических солнечных элементов с объемным гетеропереходом состоит из смеси сопряженного полимера, который действует как донор электронов, и с акцептора электронов, например, на основе производных фуллерена, таких как метиловый эфир

[6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты (PCBM). Настроив морфологию этого слоя, мы можем повысить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

Компьютерное моделирование является мощным инструментом разработки и изучения свойств новых полимерных материалов. При моделировании органических фотоячеек целесообразно использовать мезомасштабные модели поскольку они хорошо зарекомендовали себя при изучении надмолекулярных упорядочений. В этом случае размеры донорных и акцепторных доменов составляют $\sim 9\text{--}15$ нм [1]. Однако методы мезомасштабного моделирования имеют существенный изъян. В них отсутствует возможность явного учета $\pi\text{--}\pi$ стекинг взаимодействия, играющего важную роль в структурообразовании сопряженных полимеров. Для преодоления этого недостатка мы усовершенствовали методологию моделирования в рамках метода диссипативной динамики частиц [2]. Однако некоторые параметры модели, определяющие $\pi\text{--}\pi$ стекинг взаимодействие, требуют уточнения. Для этого необходимо знать характеристики надмолекулярных структур, например, расстояния между пачками из цепей сопряженных полимеров. Такая информация может быть получена как из экспериментальных данных, так и с использованием методов квантовой механики. В последнем случае мы имеем полную информацию (с разрешением до отдельного атома) о интересующих нас структурах на молекулярном уровне.

Выделение эффектов связанных с $\pi\text{--}\pi$ взаимодействием до сих пор представляет достаточно сложную задачу для квантовохимического расчёта. В данной работе мы проверяем возможности теории функционала плотности (density functional theory, DFT) для изучения пачек из тиюфен-содержащих олигомеров. Производные от политиофенов являются полупроводниковыми полимерами, широко используемыми в современной технике, прежде всего в фотоэлектрических устройствах [3]. Электронные свойства материалов на основе политиофена в значительной степени зависят от эффектов $\pi\text{--}\pi$ взаимодействия макромолекул [4]. При этом их химическая структура, в силу своей простоты, является удобной для отработки методики расчетов.

Как правило, для расчёта геометрии и энергии систем, в которых проявляется $\pi\text{--}\pi$ взаимодействие, используются теория возмущений Мёллера–Плессе и теория связанных кластеров [5,6]. Такие расчёты предъявляют высокие требования к мощности вычислительной системы, занимают значительное время и как правило применяются к относительно простым системам, таким как димеры бензола или тиюфена [7,8].

2. Методика моделирования и основные результаты

Для расчёта структуры и свойств олигомеров тиюфена, как правило,

используют метод DFT [9, 10]. В данной работе нами была поставлена задача моделирования системы из четырёх молекул тетратиофена (TTs) методом DFT. Были рассмотрены два возможных варианта структуры, которые были условно обозначены как *cis*-4TTs (см. рис. 1) и *trans*-4TTs (см. рис. 2). Предварительная оптимизация структур была проведена полуэмпирическим методом PM7 [11]. В обоих случаях (*cis* и *trans*) метод PM7 показал возможность образования связанной π – π взаимодействием системы. Расстояние между осями молекул TTs составляет около 3,7 Å, торсионные углы между тиофеновыми циклами от 7 до 28°, что отвечает описанным в литературе параметрам для молекулы дитиофена.

Рис. 1. Структура 4TTs-*cis*. Результат оптимизации методом PM7. Расцветка атомов (здесь и на последующих рисунках): белый – водород, серый – углерод, жёлтый – сера. π – π связи обозначены голубым пунктиром.

Рис. 2. Структура 4TTs-*trans*. Результат оптимизации методом PM7.

Дальнейшая оптимизация *cis*- и *trans*-структур была проведена методом DFT/M06-2X-D3/6-31G**++. При выборе функционала были учтены результаты работы [12], в которой показано, что при DFT расчёте структуры и свойств олиготиофенов использование M06-2X даёт более

корректные результаты, чем B3LYP. Также были учтены рекомендации работ [13,14], посвящённых анализу применимости различных функционалов для расчёта систем с нековалентными взаимодействиями.

Таблица 1. Длины связей и валентные углы в тиофеновых циклах молекул тетратиофена по данным эксперимента [15] и расчёта методом DFT/M06-2X-D3/6-31G**++.

Параметр	Экспериментальное значение	Расчётное значение
S1–C2	1,73 Å	1,74 Å	
C2–C3	1,37 Å	1,37 Å	
C3–C4	1,40 Å	1,42 Å	
C2–S1–C5	92,2°	92,2°	
S1–C2–C3	110,8°	110,6°	
C2–C3–C4	113,1°	113,3°

Рис. 3. Структура 4TTs-cis. Результат оптимизации методом DFT/M06-2X-D3/6-31G**++.

Рис. 4. Структура 4TTs-trans. Результат оптимизации методом DFT/M06-2X-D3/6-31G**++.

Для cis-4TTs (см. рис. 3) получена структура копланарных молекул, в которой каждый тиофеновый цикл связан $\pi-\pi$ взаимодействием с четырьмя другими. По сравнению с моделью, созданной методом PM7, торсионные углы между тиофеновыми циклами и межмолекулярные расстояния меньше. Структура trans-4TTs (см. рис. 4) фактически

распадается. Полученные методом DFT результаты вполне соответствуют экспериментальным данным. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов тетратиофена [15] показало, что они состоят из копланарных молекул, немного сдвинутых относительно друг друга (см. [15,16] где описана структура олигомеров тиофена по экспериментальным данным PCA). Аналогичная структура характерна и для других олигомеров тиофена и 2,2'-битиофена в кристаллическом состоянии [16]. Этой структуре вполне соответствует модель *cis*-4TTs. Длины связей и валентные углы в модели *cis*-4TTs, рассчитанные методом DFT/M06-2X-D3/6-31G**+, близки к экспериментальным данным (см. Таблицу 1).

3. Заключение

Выполненные расчеты показывают, что использование функционала M06-2X-D3 позволяет корректно моделировать молекулы олиготиофенов и структуру образующихся агрегатов с учетом π – π взаимодействия. При этом полуэмпирические расчёты методом PM7 сопряженных полимеров пригодны лишь для быстрой предварительной оптимизации моделей. Полученные результаты будут задействованы для уточнения методики мезомасштабного моделирования (предложенной в [1]) производных политиофена с учетом π – π взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-53-52004), The Ministry of Science and Technology of Taiwan (project MOST 108-2923-E-002-001-MY3).

Библиографический список:

1. **Treat, N.D.** Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend / N.D. Treat, M.A. Brady, G. Smith et al. // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – V. 1. – I. 1. – P. 82-89. DOI: 10.1002/aenm.201000023.
2. **Rudyak, V.Yu.** Accounting for π – π stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers / V.Yu. Rudyak, A.A. Gavrilov, D.V. Guseva, S.-H. Tung, P.V. Komarov // *Molecular Systems Design Engineering*. – 2020. – V. 5. – I. 6. – P. 1137-1146. DOI: 10.1039/D0ME00034E.
3. **Mehmood, U.** Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices / U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I.A. Hussein // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 57. – P. 550-561. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.177.
4. **Scherlis, D.A.** π –Stacking in thiophene oligomers as the driving force for electroactive materials and devices / D.A. Scherlis, N. Marzari // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – I. 9. – P. 3207-3212. DOI: 10.1021/ja043557d.
5. **Cremer, D.** Møller-Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms / D. Cremer // *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science*. – 2011. – V. 1. – I. 4. – P. 509-530. DOI: 10.1002/wcms.58.
6. **Zhang, I.Y.** Coupled cluster theory in materials science / I.Y. Zhang, A. Grüneis // *Frontiers in Materials*. – 2019. – V. 6. – Art. № 123. – 13 p. DOI: 10.3389/fmats.2019.00123.
7. **Ye, X.** The parallel π – π stacking: a model study with MP2 and DFT methods / X. Ye, Z.-H. Li, W. Wang et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 397. – I. 1-3. – P. 56-61. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.07.115.
8. **Rodríguez-Ropero, F.** Ab initio calculations on π –stacked thiophene dimer, trimer, and tetramer: Structure, interaction energy, cooperative effects, and intermolecular electronic parameters / F. Rodríguez-Ropero, J. Casanovas, C. Alemán // *Journal of Computational Chemistry*. – 2007. – V. 29. – I. 1. – P. 69-78.

DOI: 10.1002/jcc.20763.

9. **Kaloni, T.P.** Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems / T.P. Kaloni, G. Schreckenbach, M.S. Freund // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 36554. – 18 p. DOI: 10.1038/srep36554.

10. **Bouzzine, S.M.** DFT study of polythiophene energy band gap and substitution effects / S.M. Bouzzine, G. Salgado-Morán, M. Hamidi et al. // *Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 2015. – Art. № 296386. – 12 p. DOI: 10.1155/2015/296386.

11. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters / J.J.P. Stewart // *Journal of Molecular Modeling*. – 2012. – V. 19. – I. 1. – P. 1-32. DOI: 10.1007/s00894-012-1667-x.

12. **Kowalczyk, M.** Comparative computational study of electronic excitations of neutral and charged small oligothiophenes and their extrapolations based on simple models / M. Kowalczyk, N. Chen, S.J. Jang // *ACS Omega*. – 2019. – V. 4. – I. 3. – P. 5758-5767. DOI: 10.1021/acsomega.8b02972.

13. **Goerigk, L.** Benchmarking density functional methods against the *S66* and *S66×8* datasets for non-covalent interactions / L. Goerigk, H. Kruse, S. Grimme // *ChemPhysChem*. – 2011. – V. 12. – I. 17. – P. 3421-3433. DOI: 10.1002/cphc.201100826.

14. **Goerigk, L.** A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions / L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – I. 48. – P. 32184-32215. DOI: 10.1039/c7cp04913g.

15. **Antolini, L.** Polymorphism in oligothiophenes with an even number of thiophene subunits / L. Antolini, G. Horowitz, F. Kouki, F. Garnier // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10. – I. 5. – P. 382-385. DOI: 10.1002/(sici)1521-4095(199803)10:5<382::aid-adma382>3.0.co;2-y.

16. **Fichou, D.** Structure and properties of oligothiophenes in the solid state: single crystals and thin films / D. Fichou, C. Ziegler // In: *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; ed. by D. Fichou. – Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 1999. – Ch. 4. – P. 183-282. DOI: 10.1002/9783527611713.ch4.

References:

1. Treat N.D., Brady M.A., Smith G. et al. Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend, *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, issue 1, pp. 82-89. DOI: 10.1002/aenm.201000023.

2. Rudyak V.Yu., Gavrilov A.A., Guseva D.V., Tung S.-H., Komarov P.V. Accounting for $\pi-\pi$ stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers, *Molecular Systems Design Engineering*, 2020, vol. 5, issue 6, pp. 1137-1146. DOI: 10.1039/D0ME00034E.

3. Mehmood U., Al-Ahmed A., Hussein I.A. Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, pp. 550-561. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.177.

4. Scherlis D.A., Marzari N. π – Stacking in thiophene oligomers as the driving force for electroactive materials and devices, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, issue 9, pp. 3207-3212. DOI: 10.1021/ja043557d.

5. Cremer D. Møller-Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms, *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science*, 2011, vol. 1, issue 4, pp. 509-530. DOI: 10.1002/wcms.58.

6. Zhang I.Y., Grüneis A. Coupled cluster theory in materials science, *Frontiers in Materials*, 2019, vol. 6, art. no. 123, 13 p. DOI: 10.3389/fmats.2019.00123.

7. Ye X., Li Z.-H., Wang W. et al. The parallel $\pi-\pi$ stacking: a model study with MP2 and DFT methods, *Chemical Physics Letters*, 2004, vol. 397, issue 1-3, pp. 56-61. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.07.115.

8. Rodríguez-Ropero F., Casanovas J., Alemán C. Ab initio calculations on π – stacked thiophene dimer, trimer, and tetramer: Structure, interaction energy, cooperative effects, and intermolecular electronic parameters, *Journal of Computational Chemistry*, 2007, vol. 29, issue 1, pp. 69-78. DOI: 10.1002/jcc.20763.

9. Kaloni T.P., Schreckenbach G., Freund M.S. Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 36554, 18 p. DOI: 10.1038/srep36554.

10. Bouzzine S.M., Salgado-Morán G., Hamidi M. et al. DFT study of polythiophene energy band gap and substitution effects, *Journal of Chemistry*, 2015, vol. 2015, art. no. 296386, 12 p. DOI: 10.1155/2015/296386.

11. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *Journal of Molecular Modeling*, 2012, vol. 19, issue 1, pp. 1-32. DOI: 10.1007/s00894-012-1667-x.

12. Kowalczyk M., Chen N., Jang S.J. Comparative computational study of electronic excitations of neutral and charged small oligothiophenes and their extrapolations based on simple models, *ACS Omega*, 2019, vol. 4, issue 3, pp. 5758-5767. DOI: 10.1021/acsomega.8b02972.
13. Goerigk L., Kruse H., Grimme S. Benchmarking density functional methods against the *S66* and *S66x8* datasets for non-covalent interactions, *ChemPhysChem*, 2011, vol. 12, issue 17, pp.3421-3433. DOI: 10.1002/cphc.201100826.
14. Goerigk L., Hansen A., Bauer C. et al. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, issue 48, pp. 32184-32215. DOI: 10.1039/c7cp04913g.
15. Antolini L., Horowitz G., Kouki F., Garnier F. Polymorphism in oligothiophenes with an even number of thiophene subunits, *Advanced Materials*, 1998, vol. 10, issue 5, pp. 382-385. DOI: 10.1002/(sici)1521-4095(199803)10:5<382::aid-adma382>3.0.co;2-y.
16. Fichou D., Ziegler C. Structure and properties of oligothiophenes in the solid state: single crystals and thin films, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, ed. by D. Fichou. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH, 1999, chapter 4, pp. 183-282. DOI: 10.1002/9783527611713.ch4.

Short Communication

COMPUTER SIMULATION OF $\pi - \pi$ INTERACTIONS OF TETRATHIOPHENE MOLECULES

V.G. Alekseev¹, P.O. Baburkin¹, S.-H. Tung², P.V. Komarov^{1,3}

¹Tver State University, Tver, Russia

²National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering, Taipei, Taiwan

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.534

Abstract: The properties of the supramolecular organization of conjugated polymers strongly affect the mobility of charge carriers and, consequently, the properties of produced electronic devices based on them. Therefore, it is important to learn how to build computational models capable of reproducing the structure of such polymers with the highest possible accuracy. One of the main driving forces of the self-assembly of supramolecular structures in conjugated polymers is $\pi - \pi$ interaction. Taking it into account is a rather difficult task, especially when constructing mesoscale models. In this work, we use the electron density functional theory to develop a methodology for calculating conjugated polymers taking into account $\pi - \pi$ interaction. The geometric characteristics of stacks of four tetra thiophene molecules were studied. The performed calculations show that the use of the M06-2X-D3 functional makes it possible to correctly model the interactions of oligothiophene molecules and the structure of the resulting aggregates, while semiempirical calculations by the PM7 method of conjugated polymers are suitable only for rapid preliminary optimization of models. The tested calculation technique is of great importance for the parametrization of mesoscale modeling schemes.

Keywords: organic solar cells, organic polymers, thiophenes, quantum chemical calculations, $\pi - \pi$ stacking interaction.

Алексеев Владимир Георгиевич – д.х.н., доцент, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Бабуркин Павел Олегович – аспирант 4 года обучения кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Shih-Huang Tung – Professor, National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

Vladimir G. Alekseev – Dr. Sc., Docent, Inorganic and Analytical Chemistry Department, Tver State University

Pavel O. Baburkin – 4th year postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Tver State University

Shih-Huang Tung – Professor, National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University, Leading Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 12.09.2021; после рецензирования/revised: 08.10.2021; принята/accepted 14.10.2021.