UO‘K 539.196

π-STEKING HOLATIDAGI PERILEN TRIMERLARINING ELEKTRON STRUKTURASI

Xalilov Umedjon Boymamatovich,
O‘zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti
bosh ilmiy xodimi, fizika-matematika fanlari doktori, professor
Mirzayev Sirojiddin Zayniyevich
O‘zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti
bosh ilmiy xodimi, fizika-matematika fanlari doktori, professor
Xusanova Dilfuza Xushbakovna,
O‘zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti
katta ilmiy xodimi, fizika-matematika fanlari PhD
dilfuzahusanova75@gmail.com
Jo‘raboyev Tursunpo‘lat Erkin o‘g‘li,
O‘zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari Instituti
katta ilmiy xodimi, fizika-matematika fanlari PhD
Azamjonov Avazxon Akmaljon o‘g‘li,
O‘zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti
kichik ilmiy xodimi

Annotatsiya. *Perilen trimerlarining (96 atom, $C_{60}H_{36}$) elektron strukturasi PBE+DFT-D/LCAO (GPAW) usulida yettita tipik π-steking geometriyasi - kofasial, bo‘ylama va ko‘ndalang siljigan, 30° hamda 90° burilgan, herringbone va T-shaklidagi konfiguratsiyalar - uchun tizimli tadqiq qilindi. Faqatgina konfiguratsiya geometriyasini o‘zgartirishning o‘zi ham HOMO-LUMO zonasini 0,70-1,61 eV, qatlamlararo effektiv o‘tish integralini (|t|) esa 25-360 meV oralig‘ida o‘zgartirishi aniqlandi. Eng muhim natija shundaki, o‘tkazuvchanlik nuqtayi nazaridan optimal bo‘lgan kofasial konfiguratsiya energetik jihatdan eng beqaror holat ekanligi, ya‘ni kuchli elektron bog‘lanish va termodinamik barqarorlik bir-biriga qarama-qarshi yo‘nalishda rivojlanishi ko‘rsatildi. Siljigan va herringbone konfiguratsiyalari barqarorlik - o‘tkazuvchanlik balansini real optimumini tashkil etadi va tabiiy perilen kristallaridagi dominant joylashish bilan mos keladi.*

Kalit so‘zlar: *perilen, DFT-D, GPAW, HOMO-LUMO zonasi, sirtlar o‘tish integrali, organik yarim o‘tkazgichlar, zaryad tashish anizotropiyasi.*

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА π-СТЕКИНГОВЫХ ТРИМЕРОВ ПЕРИЛЕНА

Аннотация. *Граничная электронная структура тримеров перилена (96 атомов, $C_{60}H_{36}$) была систематически исследована методом PBE+DFT-D/LCAO (GPAW) для семи типичных геометрий π-стекинга: кофациальной, продольно и поперечно смещённых, повёрнутых на 30° и 90°, «в ёлочку» (herringbone) и Т-образной конфигураций. Установлено, что только изменение геометрии упаковки приводит к варьированию HOMO-LUMO щели в диапазоне 0,70-1,61 эВ, а межслоевого эффективного интеграла переноса (|t|) - в пределах 25-360 мэВ. Наиболее важным результатом является то, что кофациальная конфигурация, являющаяся оптимальной с точки зрения проводимости, энергетически оказалась наиболее нестабильным состоянием, т.е. показано, что сильное электронное связывание и термодинамическая стабильность развиваются в противоположных направлениях. Смещённые мотивы и мотивы «в ёлочку» представляют собой реальный оптимум компромисса между стабильностью и проводимостью и соответствуют доминирующей упаковке в природных кристаллах перилена.*

Ключевые слова: *перилен, DFT-D, GPAW, HOMO-LUMO щель, межслоевой интеграл переноса, органические полупроводники, анизотропия переноса заряда.*

ELECTRONIC STRUCTURE OF π-STACKED PERYLENE TRIMERS

Abstract. *The frontier electronic structure of perylene trimers (96 atoms, $C_{60}H_{36}$) was systematically investigated using the PBE+DFT-D/LCAO (GPAW) method for seven typical π-stacking geometries: cofacial, longitudinally and transversely displaced, 30° and 90° rotated, herringbone, and T-shaped configurations. It was found that altering the packing geometry alone changes the HOMO-LUMO gap in the*

range of 0.70-1.61 eV, and the interlayer effective transfer integral (|t|) in the range of 25-360 meV. The most significant finding is that the cofacial configuration, which is optimal from a conductivity perspective, is the most energetically unstable state. This demonstrates that strong electronic coupling and thermodynamic stability develop in opposite directions. Displaced and herringbone motifs constitute the realistic optimum for the stability-transport compromise and correspond to the dominant packing observed in natural perylene crystals.

Keywords: *perylene, DFT-D, GPAW, HOMO-LUMO gap, interlayer transfer integral, organic semiconductors, charge transport anisotropy.*

Kirish. Perilen - organik yarimo‘tkazgichlar va pigmentlar (perilen diimidlar, PTCDA) oilasining xromofor o‘zagi bo‘lgan politsiklik aromatik uglevodorod. Qattiq holatda molekulalar orasidagi π–π steking o‘zaro ta’siri qatlamlararo masofa, siljish, burilish va qiyalik orqali orbital overlap darajasini, demak, materialning optik va zaryad tashish xususiyatlarini belgilaydi. Shu boisdan joylashish motivining chegaraviy elektron strukturaga ta‘sirini tushunish perilen asosidagi qurilmalarni ratsional loyihalash uchun markaziy ahamiyat kasb etadi. Ushbu tadqiqotda ikkita qo‘shnisi bo‘lgan markaziy molekulani o‘z ichiga olgan trimer klasteri - kengaytirilgan stekingning minimal, ammo realistik modeli sifatida tanlandi.

Hisoblash metodikasi. Barcha kvant-kimyoviy hisob-kitoblar zichlik funksionali nazariyasi (DFT) doirasida GPAW dasturiy ta'minoti (ASE muhiti va libxc kutubxonasi) yordamida amalga oshirildi.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta^2+\vartheta_{eff}(r)\right]\psi_i(r)=\varepsilon_i\psi_i(r) \quad (1)$$

Bunda samarali potensial tashqi potensial, Hartree potensiali hamda almashinish-korrelyatsiya hissalarini o‘z ichiga oladi:

$$\vartheta_{eff}(r)=\vartheta_{ext}(r)+\vartheta_H(r)+\vartheta_{xc}(r) \quad (2)$$

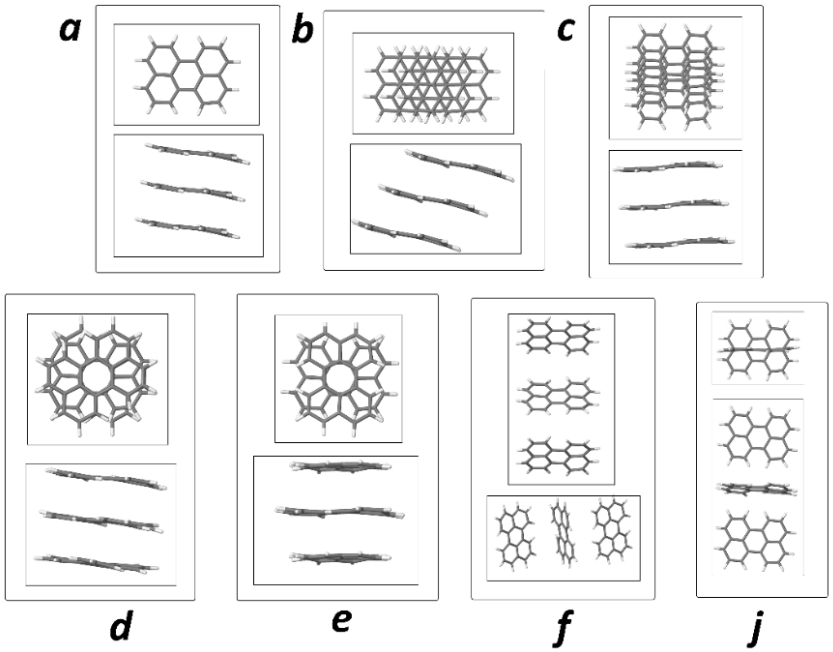
Almashinish va korrelyatsiya hodisalari PBE umumlashtirilgan gradient yaqinlashuvi (Generalized Gradient Approximation, GGA) funksionali yordamida tavsiflandi. π-steklangan agregatlar deyarli to‘liq van der Vaals (dispersiya) kuchlari hisobiga bog‘langanligi sababli, PBE kabi yarim-lokal funksionallar ushbu o‘zaro ta’sirlarni yetarli darajada ifodalay olmaydi. Shu bois umumiy energiyaga Grimme DFT-D dispersiya tuzatmasi qo‘shildi:

$$E_{disp}=-\sum_{A<B}\sum_{n=6.8}S_n\frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n}f_{damp}(R_{AB}) \quad (3)$$

$$E_{tot}=E_{KS\text{-}PBE}+E_{disp}$$

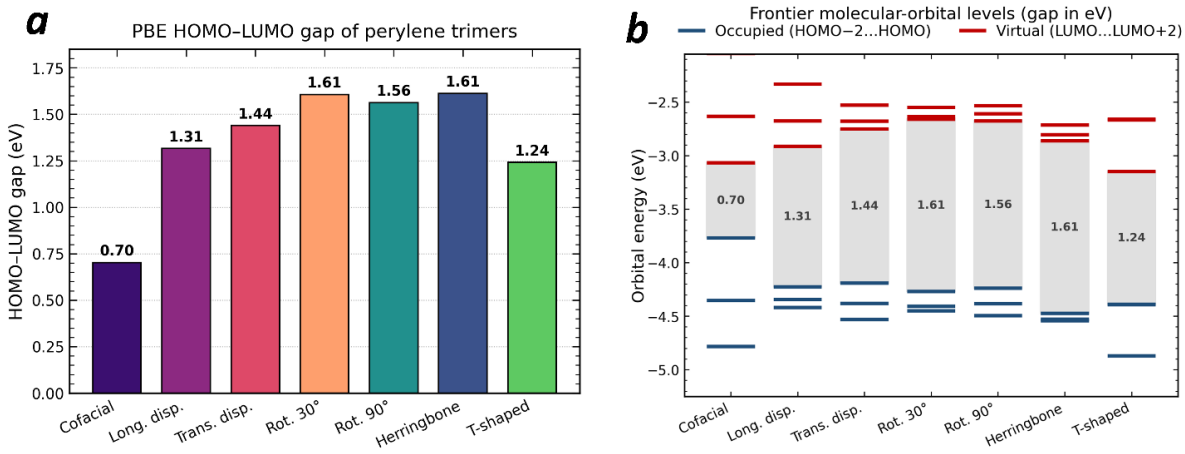
Natijada, umumiy energiya E_{tot} Kohn–Sham (PBE) energiyasi va dispersiya hissasining yig‘indisi sifatida hisoblandi. Mazkur tizimlar uchun aynan shu metodologik tanlov - dispersiya tuzatmasining kiritilishi - eng muhim omillardan biri hisoblanadi, chunki standart PBE funksionali π-qatlamlar orasidagi tortishishni sezilarli darajada kam baholaydi. Hisoblash dasturi va parametrlarining tanlanishi o‘rganilayotgan obyektning xususiyatlari bilan belgilandi. Tadqiqot obyekti davriy kristallar emas, balki alohida (0-o'lchamli) molekulyar klasterlardan iborat bo‘lgani sababli, lokallashgan orbitallar (LCAO) tasviri yassi to‘lqinlar (plane-wave) bazisiga nisbatan ancha samarali hisoblanadi. Chunki yassi to‘lqinlar usuli katta vakuum yacheykasi va juda katta bazis to‘plamini talab qiladi. Shu sababli hisob-kitoblar GPAW dasturi (ASE muhiti va libxc kutubxonasi bilan birgalikda) LCAO rejimida, double-zeta va qutblanish funksiyalarini (double-ζ + polarization, dzp) o‘z ichiga olgan sonli atom orbitallari bazisi yordamida amalga oshirildi. Real fazodagi panjara qadami h ≈ 0.20 Å, vakuum qatlami esa molekula chegarasidan kamida 5 Å qilib tanlandi. Har bir trimer modeli izolyatsiyalangan (davriy bo‘lmagan) tizim sifatida qaralgani sababli, Brillouen zonasi integratsiyasi faqat Γ-nuqtada bajarildi. Har bir trimer modeli 96 ta atomdan ($C_{60}H_{36}$ formulasi, uchta perilen molekulasi) iborat bo‘lib, umumiy 276 ta valent elektron va 170 ta zonaviy holat (band) hisobga olindi. Yetti xil geometrik konfiguratsiya - kofasial (cofacial eclipsed), uzunlamasiga siljigan (longitudinal displaced), ko‘ndalang siljigan (transverse displaced), 30° va 90° burilgan, “baliq suyagi” (herringbone) va T-shaklidagi (T-shaped) – alohida-alohida optimallashtirilib, HOMO-LUMO energetik zonasi (gap), umumiy energiya, qatlamlararo effektiv o‘tish integrali (|t|) va holatlar zichligi (DOS) hisoblab chiqildi.

Natijalar va muhokama. Yettita konfiguratsiya orasida beshtasi (kofasial, ikki xil siljigan, 30° va 90° burilgan) “yassi” holat bo‘lib, ularda qatlamlararo masofa barqaror ravishda 3,40 Å atrofida saqlanadi; herringbone va T-shaklidagi strukturalarda esa markazlar orasidagi masofa mos ravishda 5,65 va 6,20 Å gacha ortadi (1-rasm).



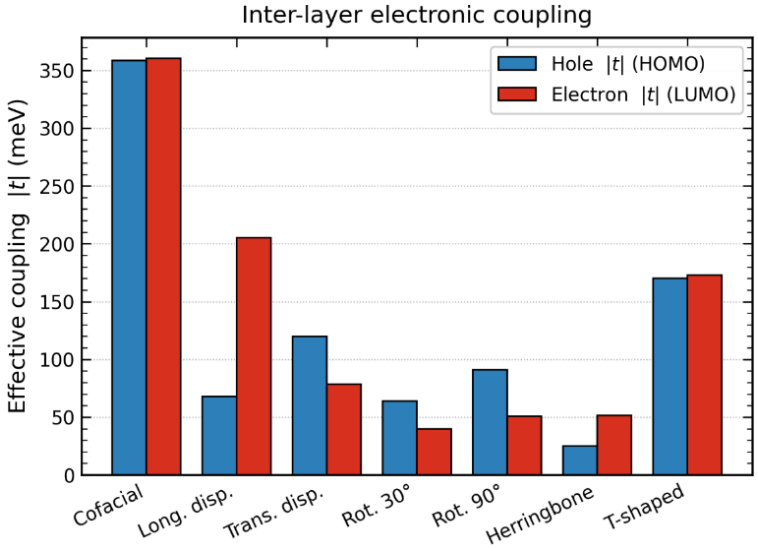
1-rasm. Tadqiq etilgan yettita perilen trimeri konfiguratsiyasi: a) kofasial, b) bo‘ylama siljigan, c) ko‘ndalang siljigan, d) 30° va e) 90° burilgan, f) herringbone, j) T-shaklidagi

Hisoblangan energetik tirqish qiymatlari konfiguratsiyaga qarab 0.70 eV dan (kofasial) 1.61 eV gacha (30° burilgan va herringbone) sezilarli darajada o‘zgaradi. Bu ~0.9 eV lik farq to‘liq geometrik farq tufayli, ya’ni molekulalar orasidagi π-orbital qoplanish darajasi bilan izohlanadi. Molekulalar bir-birining ustiga to‘liq mos tushgan (eclipsed) holatda π-orbitallarning qoplanishi maksimal bo‘lib, bu energetik sathlarning eng keng chegaraviy manifoldga bo‘linishiga va shu sababli eng kichik gapga olib keladi. Molekulalar siljigan yoki burilgan



2-rasm. a) Yetti trimer konfiguratsiyasi bo‘yicha PBE HOMO–LUMO zonasi; b) har bir konfiguratsiya uchun chegaraviy orbital sathlarining taqsimoti

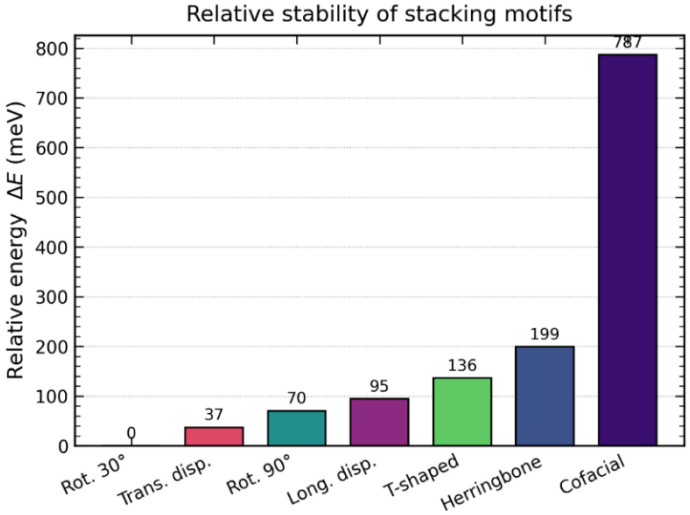
holatlarda orbital qoplanish kamayadi, natijada manifold torayadi va gap kengayadi (1-rasm). Qatlamlararo elektron yoki teshik ko‘chishining tezligini belgilovchi asosiy parametr bo‘lgan effektiv o‘tish integrallari (|t|) turli konfiguratsiyalarda o‘ziga xos qonuniyatlarni namoyon qiladi.



3-rasm. Trimer konfiguratsiyalari bo‘yicha teshik (hole, ko‘k) va elektron (elektron, qizil) uchun effektiv sirt o‘tish integrallari |t|

Xususan, kofasial konfiguratsiya eng kuchli qatlamlararo bog‘lanishni ko‘rsatib, undagi |t| qiymati taxminan 360 meV ni tashkil etadi va ham teshik, ham elektron uchun deyarli teng bo‘ladi (3-rasm). Bunday yuqori ko‘rsatkich tizimda zonaviy (band-like) zaryad tashish rejimi mavjudligini anglatadi. Bu holatdan farqli o‘laroq, uzunlamasiga siljigan konfiguratsiyada aniq elektron-selektiv xususiyat namoyon bo‘ladi. Ya’ni elektronlar o‘tishi teshiklarnikiga qaraganda ancha oson kechadi (t_e = 205 meV ≫ t_h = 68 meV). Bunga qarama-qarshi tarzda, ko‘ndalang siljigan konfiguratsiyada tizim teshik-selektiv xususiyat kasb etib, teshiklar ko‘chishi samaraliroq bo‘ladi (t_h = 120 meV > t_e = 79 meV). Agar molekulalar 30° burilgan va herringbone konfiguratsiyalariga o‘tsa, sirtlararo elektron bog‘lanish keskin pasayib, eng zaif holatga keladi va natijada effektiv o‘tish integrallari atigi 25-90 meV oralig‘ida bo‘lishi aniqlandi.

Olingan natijalar yig‘indisi shuni yaqqol ko‘rsatadiki, perilen trimerlaridagi qatlamlararo joylashish (stacking) geometriyasi nafaqat HOMO-LUMO energetik tirqishini (gap) modulyatsiya qiladi, balki tizimning termodinamik barqarorligini ham belgilovchi fundamental omil hisoblanadi (4-rasm).



4-rasm. Trimer konfiguratsiyalarining nisbiy energiyasi ΔE, eng barqarordan (30° burilgan, ΔE=0) eng kam barqarorgacha (kofasial, ΔE=+787 meV) tartiblangan

Tadqiqotimizning eng muhim va kutilmagan natijalaridan biri shundaki, o‘tkazuvchanlik nuqtayi nazaridan ideal hisoblangan kuchli qatlamlararo elektron bog‘lanish (effective electronic coupling, |t|) va termodinamik barqarorlik (ΔE) bir-biriga qarama-qarshi yo‘nalishda o‘zgaradi. Xususan, eng kuchli qatlamlararo elektron bog‘lanishga ega bo‘lgan kofasial konfiguratsiya (|t|≈ 360 meV) energetik jihatdan eng kam barqaror holat bo‘lib chiqdi va u eng barqaror 30° burilgan konfiguratsiyadan +787 meV yuqori energiyaga ega ekanligi ko‘rsatildi. Bu holat molekulalarning mukammal ustma-ust joylashishi natijasida π-elektron bulutlarining maksimal qoplanishi va zonalar kengligining oshishi bilan izohlanadi. Biroq, bunday

kuchli qoplanish Pauli itarilishini kuchaytirib, qatlamlararo elektrostatik va dispersiya kuchlari muvozanatining buzilishiga olib keladi [3,4].

Shu sababli, barqarorlik va tashish murosasi natijasida yuzaga keladigan siljigan va “baliq suyagi” (herringbone) konfiguratsiyalari energetik shkala hamda elektron o‘tkazuvchanlik bo‘yicha oraliq ideal optimumni egallaydi. Bu holat tabiatda o‘z-o‘zini yig‘ish jarayoni termodinamik barqaror holatga intilganligi [8] tufayli, haqiqiy perilen va uning hosilalari monokristallarida eng ko‘p uchraydigan dominant qadoqlanish motivlari bilan to‘liq mos keladi [6, 7]. DFT+D hisob-kitoblarimiz aromatik molekulalar afzal ko‘radigan ushbu qisman siljigan yoki qiya burilgan konfiguratsiyalar amaliy qurilmalar uchun taxmin qilingan optimal chegaradan yengil o‘tuvchi yetarli darajada qatlamlararo o‘tish integrallariga (|t|= 25-205 meV) ega ekanligini isbotlaydi [9, 10].

Ushbu qonuniyatlarga qo'shimcha ravishda, uzunlamasına va ko‘ndalang siljigan konfiguratsiyalar orasidagi asimmetrik bog‘liqlik organik elektronika dizayni uchun muhim amaliy ahamiyat kasb etadi. Hisob-kitoblar uzunlamasıga siljish elektron-selektiv (t_e = 205 meV ≫ t_h = 68 meV), ko‘ndalang siljish esa aksincha, teshik-selektiv (t_h = 120 meV > t_e = 79 meV) xususiyat namoyon qilishini ko‘rsatdi. Bu anizotrop selektivlik molekulyar o‘zakka tegishli lateral yoki terminal funksional guruhlarni kiritish orqali fazoviy siljish yo‘nalishini optimizatsiya qilishga va materialni maqsadli *n*-tip yoki *p*-tip yarimo‘tkazgichga aylantirishga imkon beradi [11, 12, 13]. E’tiborga molik yana bir jihat, an’anaviy adabiyotlarda zaryad tashish jarayoniga hissasi ko‘pincha inkor etiladigan [14, 15] CH– o‘zaro ta’sirining kutilmagan elektron rolidir. T-shaklidagi perilen trimerining qatlamlararo o‘tish integrali (|t|≈170-173 meV) kutilganidan ancha yuqori bo‘lib, hatto ba’zi yassi siljigan hamda burilgan konfiguratsiyalardan ham oshib ketishi ma’lum bo‘ldi [16]. Bu natija CH– kontaktidagi chekka vodorod atomlari va yuzadagi π-tizim o‘rtasida super-almashinish yoki fazoviy orbital qoplanish mexanizmi mavjudligini ko‘rsatadi [17]. Demak, murakkab uch o‘lchamli polikristallarda zaryad tashish faqat yassi π-steking ustunlari bo‘ylab emas, balki T-shaklidagi qo‘shni ustunlararo kontaktlar orqali ham amalga oshishi mumkin. Bu natija uch o‘lchamli molekulyar tuzilmalarda qo‘shimcha perpendikulyar zaryad tashish yo‘laklari mavjud bo‘lishi mumkinligini ko‘rsatadi.

Xulosa. Ushbu tadqiqotda dispersiya-tuzatilgan DFT (GPAW/LCAO, PBE+DFT-D) usuli yordamida perilen trimerlarining yettita xarakterli stacking konfiguratsiyasi sistematik ravishda o‘rganildi. Olingan natijalar stacking geometriyasini o‘zgartirish orqali HOMO–LUMO energetik tirqishini 0,70–1,61 eV, effektiv qatlamlararo o‘tish integralini (|t|) esa 25–360 meV oralig‘ida boshqarish mumkinligini ko‘rsatdi. Kofasial konfiguratsiya eng kichik energetik tirqish va eng kuchli elektron bog‘lanishni namoyon qilgan bo‘lsa-da, energetik jihatdan eng beqaror holat bo‘lib, eng barqaror 30° burilgan konfiguratsiyadan +787 meV yuqori energiyaga ega.

Bu natija kuchli elektron bog‘lanish va termodinamik barqarorlik o‘rtasida qarama-qarshi bog‘liqlik mavjudligini ko‘rsatadi. Siljigan konfiguratsiyalarda stacking yo‘nalishiga bog‘liq tashuvchi-selektiv xususiyat kuzatildi: uzunlamasına siljish elektron tashishni, ko‘ndalang siljish esa teshik tashishni afzal qo‘llab-quvvatlaydi. Qisman siljigan va herringbone konfiguratsiyalari esa elektron transport va energetik barqarorlik o‘rtasidagi maqbul muvozanatni ta’minlaydi. Umuman, natijalar molekulyar stacking geometriyasini boshqarish organik yarimo‘tkazgichlarning elektron va transport xususiyatlarini optimallashtirishning samarali yo‘li ekanligini ko‘rsatadi.

Tashakkurnoma. Tadqiqot O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Arifov nomidagi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti tomonidan ajratilgan grant hisobidan amalga oshirildi. Modellashtirish ishlari institutning superkompyuterlar klasteri yordamida amalga oshirildi. Maqolani tayyorlashda qimmatli maslahatlari uchun f.-m.f.d., k.i.x. U. B. Xalilovga minnatdorchilik bildiraman.

ADABIYOTLAR:

1. *Brédas, J. L., et al. (2004). Chemical Reviews, 104(11), 4971-5004.*
2. *Coropceanu, V. et al. (2007). Chemical Reviews, 107(4), 926-952.*
3. *Grimme, S., et al. (2010). The Journal of Chemical Physics, 132(15), 154104.*
4. *Sherrill, C. D. (2013). Accounts of Chemical Research, 46(4), 1020-1028.*
5. *Sinnokrot, M. O., et al. (2004. The Journal of Physical Chemistry A, 108(46), 10200-10207.*
6. *Anthony, J. E. (2006). Chemical Reviews, 106(12), 5028-5048.*
7. *Kazmaier, P. M. et al. (1994). Journal of the American Chemical Society, 116(21), 9684-9691.*
8. *Schreiber, F. (2000). Progress in Surface Science, 65(5-8), 151-256.*
9. *Würthner, F., et al. (2016). Chemical Reviews, 116(3), 96-152.*
10. *Geng, H., et al. (2012). Advanced Materials, 24(26), 3568-3572.*
11. *McGarry, K. A., et al. (2013). Chemistry of Materials, 25(11), 2256-2263.*

12. *Zhan, X., et al. (2011). Advanced Materials, 23(2), 268-284.*
13. *Mishra, A., et al. (2009). Chemical Reviews, 109(3), 1141-1276.*
14. *Nishio, M. (2011). Physical Chemistry Chemical Physics, 13(31), 13873-13900.*
15. *Tsuzuki, S., et al. (2002). Journal of the American Chemical Society, 124(5), 104-112.*
16. *Troisi, A., & Orlandi, G. (2005). The Journal of Physical Chemistry A, 110(11), 4065-4070.*
17. *Sokolov, A. N., Aet al. (2011). Nature Communications, 2(1), 437.*