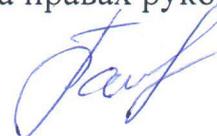


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Башкирский государственный педагогический университет  
им. М.Акмуллы»  
(ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмуллы»)

На правах рукописи



БАЙБУЛОВА ГАЛИЯ ШАФКАТОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И  
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СО-  
ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук,  
Карамов Данфис Данисович

Уфа – 2024

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ПАФ – полиариленфталиды

со-ПАЭК – сополимер полиариленэфиркетона

ВЗМО или НОМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

НВМО или LUMO – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

ИТО – смесь окислов индия и олова

ВАХ – вольтамперная характеристика

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ЕА – энергия сродства к электрону

IP – потенциал ионизации

ПЭДОТ - поли(3,4-этилендиокситиофен)

ПА – полианилин

ПП – полипиррол

ПТ – политиофен

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	12
1.1. Проводящие полимеры.....	12
1.2. Механизм проводимости в сопряженных полимерах.....	26
1.3. Факторы, определяющие свойства проводящих полимеров.....	36
1.4. Проводимость несопряженных полимеров.....	38
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Объекты исследования.....	44
2.2. Методы компьютерного эксперимента.....	54
2.3. Оптические и электрофизические методы исследования.....	55
2.3.1. <i>Методы изготовления образцов для оптических измерений</i> .....	55
2.3.2. <i>Методы изготовления гетероструктур для электрофизических измерений</i> .....	57
2.3.3. <i>Анализ ошибок экспериментальных измерений</i> .....	59
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	61
3.1. Квантово-химическое исследование фрагментов полимерных пленок полиариленфталидов .....	61
3.2. Квантово-химический анализ со-ПАЭК.....	66
3.2.1. <i>Результаты расчетов соединений модельных для со-ПАЭК</i> .....	69
3.2.2. <i>Модель невзаимодействующих функциональных групп</i> ....	114
3.3. Оптические свойства пленок со-ПАЭК.....	117
3.3.1. <i>Оценка толщины пленок и сравнение с результатами АСМ измерений</i> .....	117
3.3.2. <i>Оценка ширины запрещенной зоны из полученных спектров</i> .....	121
3.3.3. <i>Оценка энергии Урбаха</i> .....	127

3.4. Электрофизические свойства со-ПАЭК.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146

## ВВЕДЕНИЕ

Динамическое развитие электроники стимулирует спрос на новые функциональные материалы, которые являются триггером к модернизации существующих и созданию качественно новых технологий производства функциональных устройств. Полимеры все чаще используются в качестве функциональных материалов в компонентах электронной базы благодаря широким возможностям управления их свойствами путем синтеза и технологической гибкости. На сегодняшний день синтезировано колоссальное количество полимеров, отличающихся разнообразием химической структуры. Особое место в современном синтезе новых высокомолекулярных соединений отводится прогнозированию физических свойств на основе химической структуры полимера. Тем не менее, некоторые свойства материалов могут резко отличаться от прогнозируемых и установление взаимосвязи не всегда является тривиальной задачей.

К подобным материалам, в частности, относится класс несопряженных полимеров – полигетероарилены, которые обладают комплексом ценных свойств: высокой термической стабильностью, тепло- и химической стойкостью в сочетании с хорошими механическими характеристиками. Но в то же время, в тонких пленках данных полимеров были найдены условия, при которых они демонстрируют свойства резистивного переключения проводимости от диэлектрического в анизотропное проводящее состояние [1], что имеет потенциал для дальнейшего внедрения в прикладную сферу. Следует подчеркнуть, что высокая проводимость достигается без использования легирования и введения в полимерную матрицу каких-либо электропроводящих наполнителей. В результате уникального сочетания высокой металлической проводимости и оптической прозрачности в видимой областях спектра делает эти полимеры перспективными в качестве прозрачных электрически активных молекулярно-однородных материалов.

Термопластичные сополимеры полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК) с кардофлуореновыми фрагментами являются многообещающим клеевым материалом для обеспечения электрического контакта между токосъемными проводниками и слоем прозрачных проводящих оксидов (ТСО) в контактной системе солнечного элемента [2]. Несмотря на обширные исследования в области кардоароматических полиэфиров, механизмы транспорта носителей заряда в структуре металл/со-ПАЭК/ТСО не достаточно изучены. Ранее в работах [3-4], отмечалось отсутствие очевидной корреляции между изменением концентрации функциональных групп в макромолекуле и термостимулированными токовыми явлениями в тонких пленках сополимеров полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК) с изопропилиденовыми группами и вариацией содержания флуореновых или фталидных групп. Позднее в [5] было установлено, что в запрещенной зоне сополимеров с флуореновыми и фталидными группами существует 4 уровня ловушечных состояний с разной энергией активации, для каждого вида сополимера. При этом их положение в зависимости от концентрации функциональных групп не существенно изменяется, но приводит к переносу энергии с одних центров на другие в спектрах испускания фотолюминесценции. При этом, вопрос влияния количественного содержания функциональных фрагментов в макромолекуле на изменение электропроводности и механизмов протекания тока в тонких пленках полимера остается дискуссионным.

**Цель работы.** Исследование физико-химических особенностей строения и электронных свойств сополимеров полиариленэфиркетонов в зависимости от содержания фталидных и флуореновых функциональных групп.

**Задачи исследования:**

1. теоретические исследования электронной структуры соединений модельных для со-ПАЭК (мономеры, димеры и тетрамеры) методами квантовой химии;

2. исследование оптических спектров со-ПАЭК при вариации изопропилиденовой и флуореновой групп;

3. исследование вольт-амперных характеристик металл/со-ПАЭК/ТСО при вариации изопропилиденовой и флуореновой групп полимера;

4. установление общих закономерностей в изменении электрофизических характеристик со-ПАЭК при вариации функциональных групп и их химической структурой.

### **Научная новизна.**

Впервые интерпретировано немонотонное изменение электронных свойств со-полиариленэфиркетонов, основанное на гипотезе о различном строении функциональных центров в макромолекуле в зависимости от содержания функциональных групп в сополимере.

Показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны со-полиариленэфиркетонов происходит при увеличении содержания функциональных групп от 0 до 35 % в химическом соединении.

Установлено, что изменение электрофизических свойств гетероструктуры на основе со-ПАЭК при изменении содержания флуореновых групп вызвано изменением подвижности, концентрации носителей заряда и потенциального барьера на границе раздела металл (полупроводник)/ со-ПАЭК.

Проведен теоретический анализ причин, приводящих к возникновению уникальных электрофизических свойств в тонких пленках полимерных диэлектриков, а также продемонстрирована определяющая роль структуры и состава используемого сополимера.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Предложенный алгоритм сопоставления квантово-химических расчетов электронных свойств модельных соединений со-ПАЭК с электрофизическими свойствами тонких пленок полимера позволяет оценить

наиболее вероятную структуру локальных функциональных центров в макромолекуле при заданном содержании функциональных групп.

Результаты диссертационной работы позволяют оптимизировать работу по отбору химических соединений для обеспечения наилучшего электрического контакта между токоъемными проводниками и слоем прозрачных проводящих оксидов (ТСО) в контактной системе солнечного элемента.

**Методология и методы исследования.** Расчеты модельных соединений были проведены с помощью метода квантовой химии теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31+G(d), реализованного в программе Firefly. В экспериментах были использованы методы исследования вольт-амперных характеристик и УФ-спектроскопии. Методики изготовления экспериментальных образцов: центрифугирование для получения тонких полимерных пленок на твердых стеклянных подложках и термодиффузионное напыление в вакууме для формирования металлических электродов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Увеличение содержания (концентрации) флуореновых групп в сополиариленэфиркетонах от 5 до 25% приводит к уменьшению разности энергий между нижней вакантной молекулярной орбиталью и верхней занятой МО.

2. Увеличение содержания (концентрации) флуореновых групп в сополиариленэфиркетонах от 5 до 25% сопровождается немонотонным изменением электронных свойств, вызванное соответствующим изменением электронных параметров тонких пленок (подвижности, концентрации носителей заряда, высоты потенциального барьера на контакте металл/полимер, энергии Урбаха)

3. На электрофизические параметры тонких полимерных пленок влияет взаимное расположение функциональных групп полимера, которые

формируют локальные центры, ответственные за транспорт носителей заряда.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением стандартных программных продуктов для расчетов методами квантовой химии, использованием неоднократно апробированных экспериментальных методов и соответствием с известными литературными данными.

**Результаты диссертационного исследования использованы в проекте:** Грант РФФИ № 22-19-00535 «Изучение свойств гетероструктуры металл-прозрачный проводящий полимер-ТСО для создания инновационной токособирающей системы солнечного элемента» (руководитель Чеботарева А.Б.).

**Апробация работы.** Результаты исследования были представлены на конференциях различного уровня: Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик 2012 г.; Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», Уфа, 2011, 2012, 2013, 2021 гг.; VI Всероссийская научно-практическая конференция «Обратные задачи химии Памяти академика РАН Ю.Б. Монакова», Бирск 2011 г.; Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур», Черноголовка 2011 г.; IV Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011, Москва 2011; Всероссийская молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа 2012, 2014 гг.; Всероссийская научная конференция «Инновационный потенциал молодежной науки», Уфа 2012, 2013 гг.; Всероссийская молодежная конференция «Физика и химия наноразмерных систем», Екатеринбург 2012 г.; Всероссийская научно-практическая конференция «Математическое моделирование на основе методов Монте-Карло», Бирск 2013 г.; Всероссийская молодежная школа-конференция

«Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», г. Иваново 2013г.; V Всероссийская научно-методическая конференция «Проблемы современного физического образования», посвященная 100-летию открытия Уфимского Физического Института, Уфа 2019 г.; Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-26, Уфа 2020 г.; I Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании (ФМЦН-22)», посвященная 100-летию со дня рождения А.Д.Сахарова, Уфа 2022, 2023 гг.; 81 Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования», г. Магнитогорск 2023 г. и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 31 работа, из которых 10 – научные статьи, в том числе: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией РФ, 2 статьи в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RCSI, Scopus, Web of Science), 6 статей в журналах, входящих в состав РИНЦ, 21 работа в трудах российских и международных научных конференций.

**Личный вклад автора.** Автором проведены квантово-химические расчеты, выполнен анализ результатов и их апробация. В указанных публикациях автор принимал участие в постановке задачи, обсуждении полученных результатов и оформлении работ. Диссертационная работа написана автором самостоятельно.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемых источников. Общий объем работы составляет 169 страниц, в том числе 40 иллюстраций и 27 таблиц. Библиографический список состоит из 190 наименований.

**Благодарности:** Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Лачинову Алексею Николаевичу за консультации, постановку цели и задач, советы и ценные замечания в работе над диссертацией. Также благодарит сотрудников Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН д.х.н., профессора Салазкина С.Н. и к.х.н., с.н.с. Шапошникову В.В. за синтез полимеров. Кроме того, автор благодарит за помощь сотрудников кафедры физики и нанотехнологий БГПУ им. М.Акмуллы, сотрудников ИФМК УФИЦ РАН и НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова за проведение совместных исследований и участие в анализе результатов.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

### 1.1. Проводящие полимеры

Значение полимеров в жизни общества очень велико. Практически в любой области деятельности человека используются полимерные материалы.

Для изменения разнообразных физических, химических и механических свойств необходимо владеть знаниями о структуре полимеров и способах ее регулирования в процессе синтеза.

Быстрое развитие вычислительного оборудования и программного обеспечения, а также достижения в новых теоретических методологиях позволили квантовой химии, в частности теории функционала плотности, стать фундаментальным инструментом в науке о полимерах для прогнозирования, рационализации, разработки и характеристики полимерных материалов. Квантовая химия способна дать представление о молекулярных свойствах как основного, так и возбужденного электронного состояния, позволяя рационализировать и прогнозировать пути реакций, чтобы понять химическую реакционную способность, окислительно-восстановительные процессы или оптические запрещенные зоны, и это лишь некоторые из них.

Вычислительная химия только в последние десятилетия применяется на практике благодаря распространению доступных мощных вычислительных ресурсов и одновременному развитию теоретических методов, которые предлагают баланс между точностью и вычислительными потребностями [6]. Способность точно моделировать молекулярное поведение обеспечивает глубокое понимание свойств и реакций материалов, позволяя быстрее, дешевле и с меньшими рисками разрабатывать материалы для таких применений, как полупроводники, сплавы, покрытия, катализаторы и энергетические материалы, такие как фотоэлектрические элементы [7].

В настоящее время для формирования новых приборов и решения ряда задач физики используются органические материалы, которые находят

применение в физике полупроводников, микро- и наноэлектронике. В этих сферах ведутся исследования о полупроводниковых материалах с новыми свойствами, в частности для развития молекулярной электроники.

Твердое состояние и структурная однородность проводящих полимеров в основном определяют их свойства [8]. Свойства проводящих полимеров зависят от кристалличности, степени межмолекулярного порядка и дефектов, связанных с полимерами. Способ приготовления проводящих полимеров также влияет на их свойства (химический состав и термическая стабильность). Отличная электропроводность и электрохимические характеристики проводящих полимеров полезны в ряде устройств. Делокализация  $\pi$ -электронов способствует превосходной электропроводности проводящих полимеров. Во время делокализации  $\pi$ -электронов электроны могут свободно перемещаться внутри проводящих полимеров, и, таким образом, проводимость можно дополнительно контролировать путем приложения электрического поля и фотонов. Делокализация электронов в проводящих полимерных связях обеспечивает их превосходные электронные свойства. Другими словами, делокализация носителей заряда в проводящих полимерных цепях способствует повышению электропроводности полимеров [9]. Следовательно, металлические или полупроводниковые свойства проводящих полимеров являются функциями делокализованных  $\pi$ -электронов [10]. Нелегированный проводящий полимер обычно может действовать как полупроводник с шириной запрещенной зоны от 1 до 3 эВ [11]. Гибкость, простые методы синтеза, электрохимические преимущества, экологичность и возможность управления электропроводности — основные преимущества проводящих полимеров. Однако для получения лучшей проводимости полимер должен быть легирован такими материалами: графит, графен, оксиды металлов и т. д. Механические свойства проводящего полимера должны быть улучшены с

использованием соответствующего метода синтеза в сочетании с подходящими наполнителями.

Электропроводящие полимеры - новый класс полимеров, которые могут быть как полупроводниками, так и хорошими проводниками как металлы. В основной цепи данных полимеров одинарные связи сменяются двойными, которые могут быть окислены или восстановлены [12] и определяют некоторые свойства полимеров [13]. В частности, насыщенные полимеры (например, поливинилхлорид и полиэтилен) имеют только одну связь между атомами углерода в полимерных цепях, что делает их изоляторами. Однако ненасыщенные полимеры (например, сопряженные полимеры) имеют более одной или нескольких связей между атомами углерода. Более того, сопряженные проводящие полимеры содержат  $\pi$ -связи, состоящие из чередующихся одной и двух связей в цепочке атомов, что приводит к делокализации электронов. Примерами таких полимеров являются полианилин, полипиррол, полиэтилендиокситиофен, полиацетилен и политиофен (Рис.1.1).

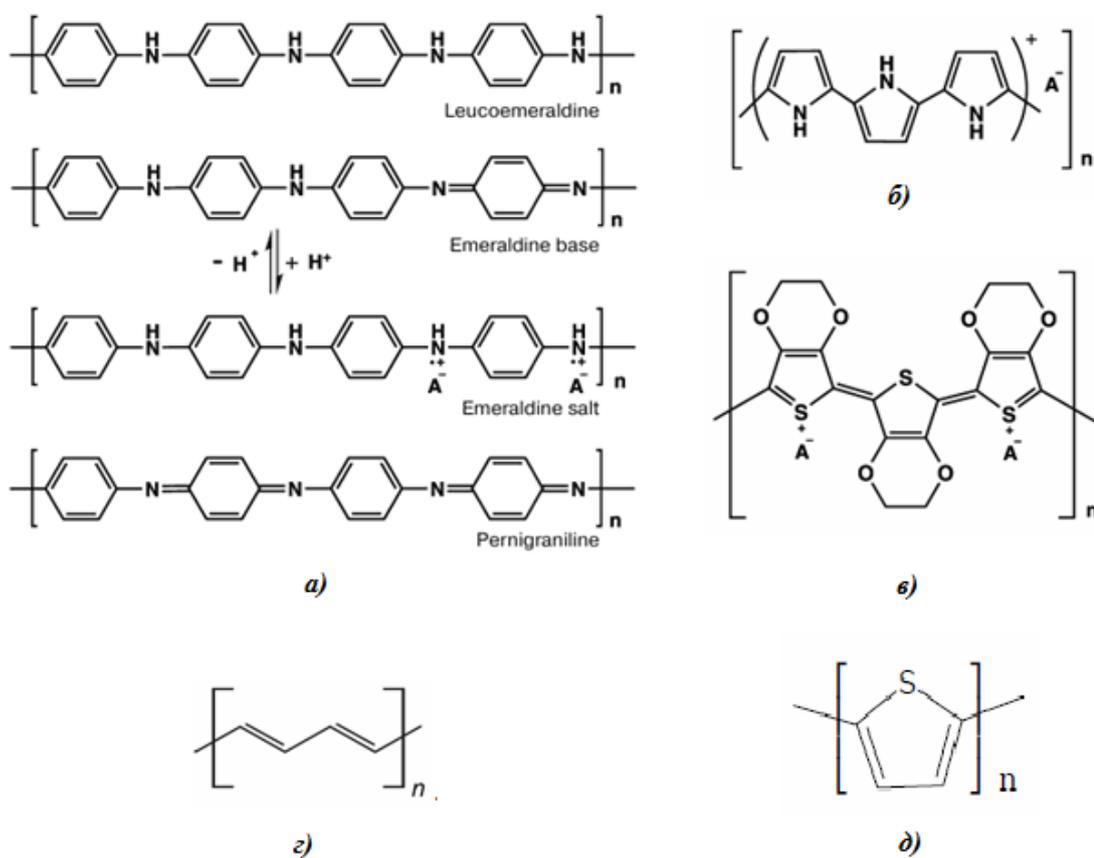


Рис.1.1. Структурные формулы проводящих органических полимеров: а) повторяющегося звена полианилина и его возможные окислительно-восстановительные состояния, б) полипиррола, в) полиэтилендиокситиофена, г) полиацетилена, д) политиофена.

Проводящие полимеры, еще известные как «органические металлы» из-за их полупроводниковых свойств, широко применяются в области органической электроники. Однако, множество экспериментальных работ не подтверждается теоретическими расчетами и в связи с этим наблюдается недостаток в понимании механизмов, происходящих в данных полимерах.

Термин «органические металлы» был введен для обозначения полимеров с высокой электропроводностью, которые впервые появились в конце 70-х годов прошлого столетия. Данные материалы применяются в органической электронике [14-19].

Термин проводящие полимеры может показаться запутанным, так как объединяет понятия «проводимость» и «полимеры» в одной фразе, поскольку большинство таких полимеров являются диэлектриками. Однако в 1977 г. А. Дж. Хигер, А. Г. МакДиармид и Х. Ширакава продемонстрировали в своих опытах значительную проводимость тонких пленок полиацетилена [20–22]. Окислением полиацетилена достигли значения проводимости  $10^5$  См/см, что в  $10^9$  раз больше, чем у обычных полимерных материалов [23].

Для использования органических материалов в промышленности необходимо было устранить некоторые недостатки данных материалов. В прошлом столетие в компании Байер разработали поли(3,4-этилендиокситиофен) или ПЭДОТ [24–26], который положил начало значительному прорыву в органической электронике. В начале 2000-х годов была определена структура ПЭДОТ с помощью методов *ab initio* [27]. В настоящее время при помощи компьютерного эксперимента исследуют структуру, оптические свойства, морфологию, эффекты переноса заряда различных проводящих полимеров и многое др.

В XIX веке были открыты первые проводящие полимеры. В работах [28-30] были проведены исследования анилина, в которых получены его проводящие свойства. К сожалению, использование полианилина в промышленности не нашло своего широкого применения из-за своей интенсивной окраски.

Полимеризация мономера анилина может происходить примерно в трех условиях окисления: полностью восстановленный (лейкоэмеральдин), полностью окисленный (пернигранилин) и частично окисленный (Рис.1.2). Электронная структура окисленного (эмеральдинового) полианилина зависит от способа синтеза и условий легирования мономеров анилина. По своей сути лейкоэмеральдин, пернигранилин и эмеральдинполианилин являются неэлектропроводящими материалами [31]. Тем не менее, непроводящее состояние ПА можно контролировать с помощью протонной кислоты в

электропроводящем материале. Но существует проблема перехода из непроводящего в проводящее состояние при полимеризации, требующей безотлагательного решения [32]. Электронные и химические свойства полианилина определяются состоянием его окисления.

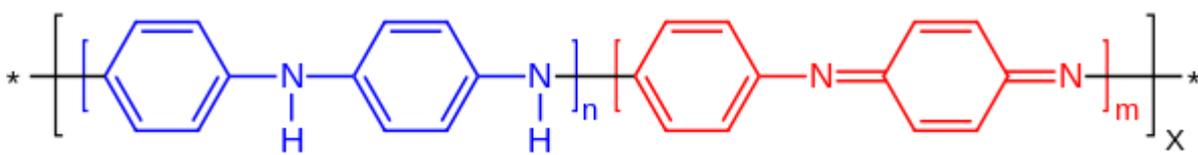


Рис.1.2. Химическая структура полианилина при различных условиях окисления ( $n+m=1$ , X - степень полимеризации): (m:n)=(0:1) лейкоэмеральдин (полностью восстановленное состояние), (m:n)=(1:0) пернигранилин (полностью окисленное состояние), (m:n) = (0.5:0.5) эмеральдин (частично окисленное).

Кроме того, контроль электропроводности полимеров с помощью процесса легирования может быть достигнут посредством (i) окислительно-восстановительного легирования с участием ионов допанта, (ii) окислительно-восстановительного легирования без ионов допирования и (iii) неокислительно-восстановительного легирования [33]. Окислительно-восстановительное легирование с участием примесных ионов достигается электрохимическим или химическим p- и n-легированием. Когда энергетический барьер полимера меньше энергии фотонов, проводимость полимера переходит из диэлектрического состояния в проводящее. Следовательно, фото- и окислительно-восстановительное легирование с помощью инъекции носителей без легирующих ионов может успешно определять состояние проводимости ПА. Перекрытие чередующихся атомов азота и углерод-бензольного кольца ПА отличает его электронную структуру от других проводящих полимеров [34]. ПА экологически стабилен, и его можно производить различными методами.

Эмеральдин, полученный методом самостабилизирующей дисперсии полимеризации, легировали камфорно-сульфоновой кислотой [35]. Явление

переноса металлических свойств полученного эмеральдина/камфосульфоновой кислоты было объяснено изменением молекулярной структуры полимера камфосульфокислотой. Возможность изготовления эффективных и устойчивых электрохимических накопителей энергии расширяется благодаря простоте модификации ПА. Тип и концентрацию носителей заряда в ПА можно изменить легированием углеродными нанотрубками. Взаимодействие  $sp^2$ -атомов углерода углеродной нанотрубки и компонентов С-N ПА позволяет при легировании вносить изменения в полимер. Когда полимер инкапсулирует содержание углерода, его зазоры перекрываются, и происходит изменение его электронной структуры [36]. К 0,2 М анилина, 1 М HCl и 0,25 М пероксидисульфата аммония добавляли 0,5 г феррита магния ( $MgFe_2O_4$ ) с получением легированного ПА, обладающего улучшенными электрическими, термическими и магнитными свойствами [37]. Производство материалов для устройств с различными характеристиками проложили динамичный маршрут технологического прогресса в нескольких отраслях. Таким образом, состав ферритового материала с полимером является отличным подходом для изготовления магнитоэлектронных материалов.

Оптические свойства ПА были исследованы методом нанесения анилина на стеклянные подложки [38]. 1 М мономер анилина, растворенный в дистиллированной воде, перемешиваемый в течение примерно 30 минут при 5°C с обавлением 1 М HCl, подвергался воздействию окислителя персульфата аммония. Стеклянную подложку, предварительно прокипяченную в ацетоне и пропаноле, погружали в окисленный раствор мономеров анилина. Было показано, что при увеличении времени полимеризации в зависимости от длины сопряжения полианилиновой цепи наблюдается улучшение электронных свойств полимера. Оптическая ширина запрещенной зоны полимера уменьшалась с увеличением времени

полимеризации. Данные исследования показали, что ПА можно использовать для изготовления оптоэлектронных устройств.

Следующим значимым моментом является открытие полипирролов (Рис. 1.1.б). В 1963 г. методом электронно-спинового резонансного поглощения с переносом заряда и электросопротивления были проведены исследования нейтрального полипиррольного и полипиррол-йодного комплексов [39], в результате которого показано, что полимер может вести себя как полупроводник n- или p-типа. Множество экспериментальных исследований [40-42], в результате которых была получена относительно высокая электропроводность полипирролов не нашло практического использования данных материалов.

Полипиррол (ПП) является одним из наиболее хорошо изученных проводящих полимеров. ПП химически стабилен, обладает хорошей электропроводностью, а его различные свойства могут быть изменены с использованием методов синтеза [43]. Однако на электропроводность ПП больше всего влияет его химическая и электронная структура. Химические свойства неизменно зависят от метода синтеза. Теоретические данные расчета методом DFT, проведенные Сальзнером и др. показали, что ПП имеет большое значение ширины запрещенной зоны (3,16 эВ), а очень низкий потенциал ионизации и сродство к электрону ПП делают его материалами p-типа [44]. Хотя эксперименты показали, что при контакте с окислителями ПП захватывает электрон. Например, пиррол, обработанный окислителями хлорид железа, персульфат аммония и персульфат калия, дает проводимость p-типа [45]. Степень протонирования полипиррола является фактором, определяющим его электропроводность. В работе [46] при обработке полипиррола кислотами были обнаружены следующие моменты: ПП чувствителен к значению рН кислоты (кислый раствор с низким рН приводит к сильному протонированию полипиррола и наоборот; влияние протонирования на электронную структуру полипиррола пропорционально

электропроводности полимера (протонирование может быть достигнуто посредством химических процессов и процессов переноса протона); если для полимера используется сильная щелочь, в нем произойдет депротонирование, что приведет к снижению электропроводности полимера; в зависимости от продолжительности его промывки изменяется уровень протонирования полипиррола при погружении его в дистиллированную воду.

Аппель и др. исследовали изменения электронной структуры пленок ПП с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры ближнекраевого рентгеновского поглощения [47]. Показано, что электронная структура ПП зависит от химической структуры допанта-аниона, в котором носителями заряда являются либо поляроны, либо биполяроны. Полимеры были получены методом электрополимеризации при введении тозилата и сульфированных фталоцианинов меди в качестве легирующих добавок. Сообщалось, что легирующие примеси эффективно контролируют электронную структуру ПП. Высокая проводимость и устойчивость к химическому разложению легированного полипиррола делают его полезным в некоторых областях: защитные покрытия для электрохимических элементов и интерфейс полупроводниковой жидкости для солнечных элементов [48].

В работе [49] было проведено теоретическое исследование электронной структуры нанокompозита полипиррол-графена. Результаты исследования показали, что наночастицы графена можно использовать для изменения электронной структуры ПП. Концентрация наночастиц графена в полимере обратно пропорциональна ширине запрещенной зоны нанокompозита. Значение ширины запрещенной зоны нанокompозита полипиррол-графена находится в диапазоне от 1,7 до 1,6 эВ. Для литий-ионных аккумуляторов ширина запрещенной зоны ПП с графеном, по оценкам, составляет от 0,51 до 0,65 эВ [50].

Экспериментально изменение электронных свойств ПП можно легко достичь путем добавления органических или неорганических материалов. В работе [51] было осуществлено изменение электронных и сенсорных свойств ПП для определения аммиака путем добавления дисульфида молибдена. Дисульфид молибдена химически и термически стабилен и обладает высокой электропроводностью. Электропроводность дисульфида молибдена, полипиррола и их нанокомпозита составляет:  $2,2 \times 10^{-6}$  См/см, 2,03 См/см и 8,33 См/см. Изменение электропроводности ПП добавлением дисульфида молибдена можно объяснить взаимодействием пар азота в полипирроле с дисульфидом молибдена, приводящим к образованию носителей положительного заряда. Увеличение количества положительных носителей заряда может привести к резкому увеличению электропроводности нанокомпозита. Воздействие аммиака на полимерный нанокомпозит приводит к снижению его электропроводности. Тем не менее, после перехода в стабильное состояние электропроводность нанокомпозита начинает увеличиваться при воздействии атмосферы.

Различные характеристики полупроводниковых устройств зависят от того, насколько лучше их можно настроить для достижения преимуществ. Электрохимические преимущества ПП зависят от его электропроводности. ПП обладает способностью накапливать энергию за счет быстрых окислительно-восстановительных реакций. Например, анодный электрод  $\text{Li}_5\text{Cr}_9\text{Ti}_4\text{O}_{24}$  является перспективным для литий-ионных аккумуляторов; тем не менее, он имеет плохую ионную и электрическую проводимость.

На Рис 1.1.г представлена структурная формула одного из представителей электропроводящих полимеров с выраженными свойствами – полиацетилена. В 1958 г. был осуществлен синтез полимеров [52, 53], которые нерастворимы в органических растворителях. Спустя три года была исследована проводимость ( $10^{-5}$  См/см) данных полимеров [54], которая зависит от кристалличности структуры.

В XX веке был сделан прорыв в области электропроводящих полимеров [55, 56], результаты которого были удостоены Нобелевской премии по химии [20–22]. Полиацетилен существует в двух конформациях: цис- и транс-форма (Рис.1.3), причем в процессе исследования механизма полимеризации полиацетилена было получено, что в транс-форме данный полимер нерастворим, а 98 % мономеров при температуре  $-78^{\circ}\text{C}$  находятся в цис-форме с проводимостью  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  См/см. Образование двойной связи сильно зависит от температуры реакции [57]. При  $150^{\circ}\text{C}$  мономеры переходят в транс-форму (Рис. 1.3.а), приводящей к проводимости  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  См/см.

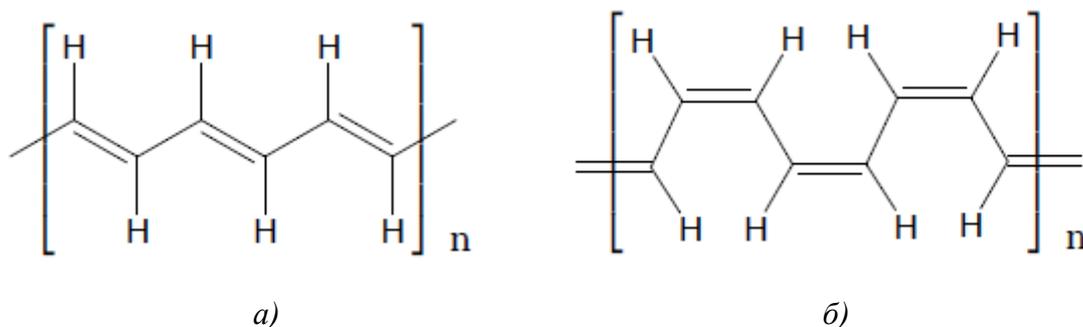


Рис.1.3. Полиацетилен в двух конформациях: а) транс-форма; б) цис-форма.

Следующие эксперименты показали, что полиацетилен достигает проводимости до 560 См/см. В 1987 году Наарманн и Теофилу провели эксперимент с полиацетиленом с использованием йода и получили проводимость около  $10^5$  См/см [58].

Несмотря на высокую проводимость, у полиацетилена существует чувствительность к окружающей среде, что невыгодно для использования данных материалов в промышленности.

Проводимость политиофена (Рис. 1.1.д) была обнаружена в 1967 году. В работе [59] при исследовании фурана, пиррола и тиофена обнаружили, что они имеют циклическую структуру и обладают некоторой ионной электропроводностью, в отличие от полианилина и полипиррола. Так как устойчивость к воздуху и влажности была низкой [53], политиофены были

дополнительно стабилизированы атомами кислорода (Рис. 1.4.а, где атомы кислорода расположены в положениях R1 и R2), что позволило стабилизировать биполярное состояние сопряженного полимера [42].

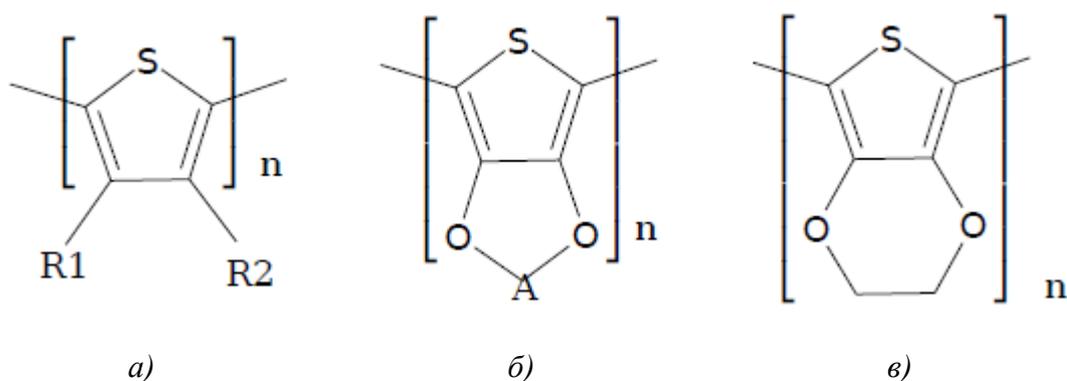


Рис.1.4. Серосодержащие проводящие полимеры: а) алкокситиофен; б) политиофен Байера [20]; в) ПЭДОТ.

Политиофен (ПТ) обладает такими преимуществами, как высокая стабильность в нелегированном состоянии, гибкий структурный контроль и возможность обработки растворителем. В условиях легирования ширина запрещенной зоны ПТ находится в диапазоне от 1 до 3 эВ. Ширина запрещенной зоны также зависит от хиноидного характера основной цепи полимера. Бахши исследовал электронную структуру и проводимость политиофена по атомам кислорода. Исследование проводилось с использованием метода Хартри-Фока. Связывание атомов кислорода с атомами серы ПТ было использовано для модификации его электронной структуры. Было обнаружено, что добавление атомов кислорода уменьшает ширину запрещенной зоны. Хотя электропроводность материалов зависит от нескольких факторов, включая легирование и тепловую энергию, небольшая ширина запрещенной зоны способствует подвижности носителей заряда. Моноксид, содержащий ПТ, обладает большей проводимостью, чем диоксид [60].

Рост хиноидных характеристик ПТ и полимеров на основе ПТ обычно связывают с низкой шириной запрещенной зоны. Кроме того, когда ПТ

вводится в электроноакцепторные группы (например, циано и нитро) [61], его энергетическая ширина запрещенной зоны может уменьшаться, в этом случае полимер выступает в качестве донора. Аналогичным образом электронодонорная группа улучшала растворимость полимера и тем самым облегчала синтез. Следовательно, многофункциональные свойства и применение ПТ зависят от включения различных мономеров в полимер.

ПТ можно получить с помощью методов химического и электрохимического синтеза. Преимущество метода химического синтеза заключается в возможности производства больших объемов при минимальных затратах, а электрохимический процесс позволяет легко контролировать электропроводность и толщину полимера. Кроме того, помимо применения ПТ в производстве полупроводниковых приборов, таких как полевые транзисторы, датчики и светодиоды, ПТ и материалы на его основе могут быть использованы при изготовлении электрохимических электродов. Политиофен, содержащий группы карбоновых кислот (муравьиная, парабензойная и изофталевая кислоты), был получен Жу и его коллегами методом химического синтеза [62]. Показано, что изофталевая кислота, наполненная ПТ, имеет лучшую электропроводность и хорошую цикличность.

Механизм десорбции и адсорбции материалов на поверхности другого материала можно использовать для характеристики сенсорной способности целевого материала. Например, электропроводность нанокompозита графена и политиофена можно использовать для наблюдения за реакцией нанокompозита на этанол. Во время изготовления нанокompозита графен/политиофен Хусейн и др. применили химическую полимеризацию для получения нанокompозита, имеющего электропроводность около 0,687 См/см [63]. Улучшение электропроводности нанокompозита полимер/графен произошло за счет большой площади поверхности и пористости нанокompозита. Неподделенная пара электронов этанола и поляроны ПТ

способствовали изменению электропроводности нанокompозитного датчика. Высокая чувствительность, селективность, быстрый отклик, низкая рабочая температура и хорошая воспроизводимость — свойства хорошего датчика. Политиофен, содержащий оксид цинка, — еще один нанокompозитный сенсор на основе политиофена для обнаружения топлива (сжиженного нефтяного газа). Обработанный ультразвуком раствор оксида цинка в хлороформе, добавленный к раствору тиофена в присутствии хлорида железа, был использован для получения нанокompозита политиофен/оксид цинка [64]. Принцип чувствительности политиофена и нанокompозитов на его основе заключается в изменении электропроводности датчика из-за взаимодействия политиофеновых поляронов с возбудителями аналитов. Как показано на Рис. 1.5.а, электропроводность исходного политиофена ниже по сравнению с электропроводностью нанокompозита политиофен/оксид цинка. Однако оба материала демонстрируют одинаковую характерную реакцию на сжиженный газ. Кроме того, чем дольше время воздействия газа на датчик, тем ниже электропроводность датчика. Тем не менее, электропроводность продолжает расти со временем под воздействием окружающего воздуха. Более того, из Рис. 1.5.б видно, что с ростом концентрации газа подвижность носителей заряда и электропроводность сенсора уменьшаются.

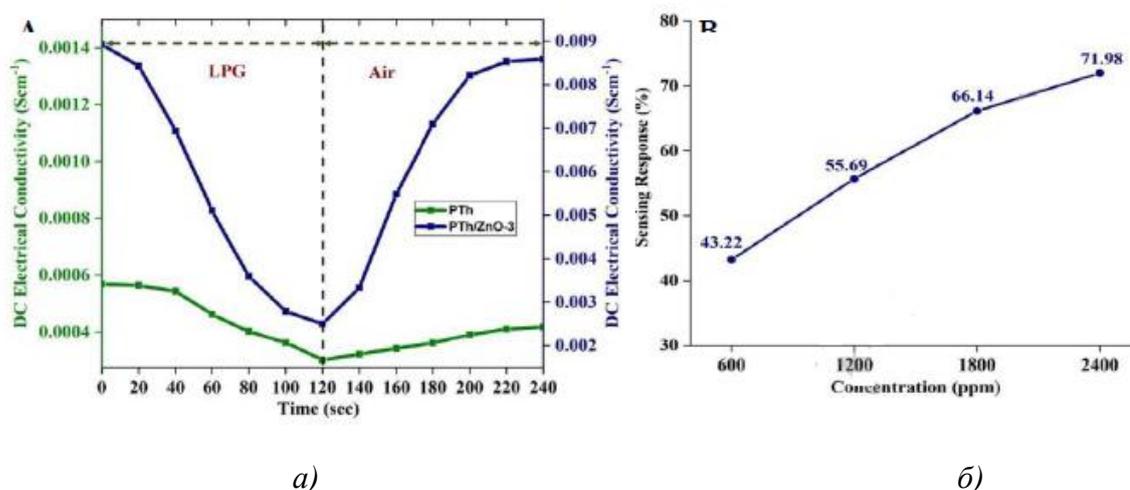


Рис. 1.5. Изменение электропроводности в присутствии сжиженного нефтяного газа (а), реакция датчика (б).

Наноккомпозит полипифен/хитозан — еще один электрохимический сенсор с высокой чувствительностью и быстрым откликом на обнаружение газообразного аммиака при температуре окружающей среды [65]. Полупроводниковая природа полипифена и способность контролировать его электронные свойства делают его надежным материалом для многих применений и производства устройств.

Многофункциональность проводящих полимеров обусловлена тенденцией к изменению их электронных свойств. Следовательно, применимость проводящих полимеров зависит от способа их синтеза, окислительно-восстановительной способности, процесса легирования, времени реакции и собственных электрических свойств полимера. Для получения проводящих полимеров используются окислительные или восстановительные (метод химического синтеза), электрохимические и поликонденсационные методы синтеза. Проводимость полимеров может переходить из диэлектрического состояния в полупроводниковое и металлическое. Следовательно, проводящие полимеры можно использовать в производстве датчиков, электрохимических электродов, биоэлектронных устройств, водоочистителей, транзисторов, светодиодов и т. д. Эти полимеры гибкие и легкие, и обладают высокими ионными и электронными свойствами проводимости [66].

## **1.2. Механизм проводимости в сопряженных полимерах**

Уникальные свойства сопряженных полимеров можно объяснить чередованием одинарных и двойных связей вдоль основной цепи полимера. Полиацетилен является одним из представителей сопряженных полимеров (Рис. 1.1.г). Каждый атом углерода образует четыре связи, три из которых являются  $\sigma$  - связями (две с соседними атомами углерода и одна с атомом водорода), а четвертая участвует в образовании  $\pi$  - системы [20]. Если бы все связи между С-С были одинаковой длины, то  $\pi$  - электрон находился бы в полузаполненной непрерывной зоне. Однако согласно переходу Пайерлса

колебания положений атомов в 1D-кристалле приводят к нестабильности или искривлению цепочки [53]. В результате симметрия системы уменьшается и уровни орбиталей перестраиваются таким образом, что первыми заполняются орбитали с меньшей энергией. Следовательно, в полиацетилене за двойной связью (более короткой) следует одинарная связь (более длинная). Такая структура типична для всех сопряженных полимеров. Следовательно, все сопряженные полимеры в исходном состоянии обычно являются полупроводниками с более низкой проводимостью.

Существует несколько методов введения заряда для улучшения проводимости сопряженных полимеров. Химическое легирование – один из методов, заключающийся в следующем: при обработке полиацетилена йодом полимерная цепь окисляется, полиацетилен приобретает положительный заряд, а йодид образует противоион. В общем, для обработки сопряженных полимеров можно использовать допанты как n-, так и p-типа. Вторым методом – электрохимическое легирование, например фотолегирование, при котором электрон-ионная пара образуется за счет поглощения света.

Для проводящих полимеров термин «допирование» подразумевает способ переноса заряда при помощи введения противоиона и одновременный контроль уровня Ферми или химического потенциала [67, 68]. Это приводит к изменению электронной структуры полимеров, которые сохраняются в новых образующихся состояниях, приводящих как к изменению заряда, так и к искажению решетки (поляронам, биполяронам и солитонам). На Рис. 1.6. показана валентная зона, которая подразумевает под собой верхнюю занятую молекулярную орбиталь и зона проводимости, которая связана с нижними не занятыми молекулярными орбиталями. На Рис. 1.6.а можно увидеть нелегированную структуру. При добавлении электрона (n-тип) или его удалении (p-тип) вновь образовавшийся полярон оказывается в валентной зоне (Рис. 1.6.б). Появившийся уровень со спином  $1/2$  относится как для материалов p-, так и для n-типа. Комбинация двух поляронов одного знака

образует биполярон. Для биполярона n-типа оба энергетических уровня заняты, а для p-типа - оба пусты, спин биполярона равен нулю. Третий тип экситонов - солитон, появляется только в полимерах с вырожденной структурой, таких как полиацетилен [69].

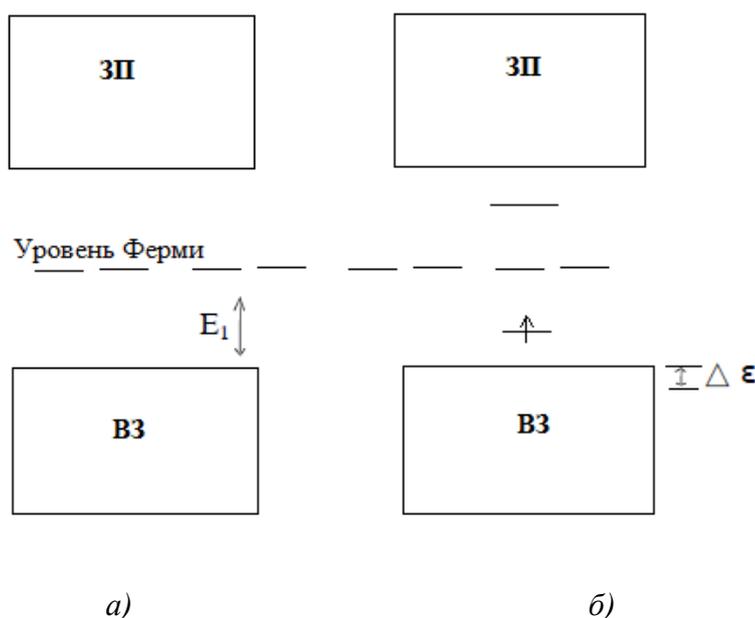


Рис.1.6. Зонная структура нелегированных полимеров, полярона и биполярона.

Исследование поляронов и биполяронов является одним из фундаментальных вопросов компьютерных исследований. Эти экситоны можно было отследить по изменениям в геометрических структурах [67], таких как длины связей, распределение точечных зарядов и распределение спиновых плотностей. Моро и его коллеги при расчетах с использованием методов квантовой химии продемонстрировали делокализацию структурных изменений в центре политиофеновой цепи и локализацию значений конечных зарядов, ошибки в атомных спиновых плотностях [70] и геометрических неточностей [71]. Исходя из данных расчетов можно сделать вывод, что важно подбирать наиболее точный метод исследования в проводящих полимерах.

В работах [72-74] были проведены исследования поли(1,4-фенилена), который нерастворим и имеющим низкую молекулярную массу, нашедший

применение в различных областях [75-77]. Полученные значения проводимости были в диапазоне от  $10^{-14}$  См/см до  $10^6$  См/см. на сегодняшний день значение достигло 500 См/см [69].

В 1985 году была определена ароматическая структура поли(1,4-фенилена) [78] (Рис. 1.7).

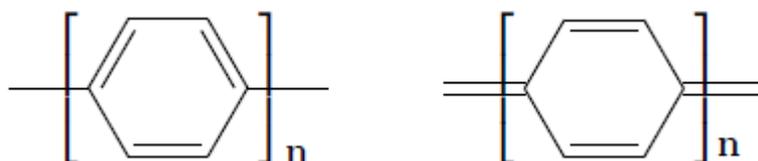


Рис.1.7. Поли(1,4-фенилен) с ароматической (слева) и хиноидной (справа) структурой.

В поли(1,4-фенилене) сильная делокализация  $\pi$ -электронов, что отражает зависимость степени сопряжения от планарности цепи. В работах [79, 80] в результате расчетов показано, что торсионный угол изменяется в процессе кручения, а проведенное исследование в 2005 г. на основе метода MP2/6-31G(d,p), определило самый низкий энергетический минимум при  $45^\circ$  [81].

Используя метод псевдопотенциала валентно-эффективного гамильтониана (VEN), Бредас рассчитал ширину запрещенной зоны для нелегированного поли(1,4-фенилена), равную 3,37 эВ [78], которое коррелирует с результатами эксперимента 3,43 эВ [82]. Из данных значений энергий молекулярных орбиталей было предположено, что система меняет структуру вокруг зарядов в легированных полимерах.

В 1988 году Ф. Йонасом, Г. Хейвангом и В. Шмидтбергом был изобретен поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) [24–26], нашедший свое применение в конденсаторах [83, 84]. Данный полимер устойчив по отношению к влажности воздуха. Были осуществлены попытки получения антистатического материала для фотопленок. В результате исследований был получен растворимый в воде ПЭДОТ, в котором полистиролсульфокислота

(ПСС) стала противоионом [42, 85]. На сегодняшний день для ПЭДОТ существуют допанты: тозилат (ТОС) [86, 87] и тетраметакрилат (ТМА).

ПЭДОТ широко используется в промышленности из-за своих уникальных свойств: максимально полученное значение проводимости в пределах 3000–4000 См/см [88-91], устойчивость при комнатной температуре и в присутствии воздуха, прозрачность, термостойкость и другие. В результате вычислительных исследований было обнаружено, что нейтральный ПЭДОТ, скорее всего, имеет ароматическую структуру, которая в процессе легирования переходит в хиноидоподобную (Рис.1.8.) [92–94].

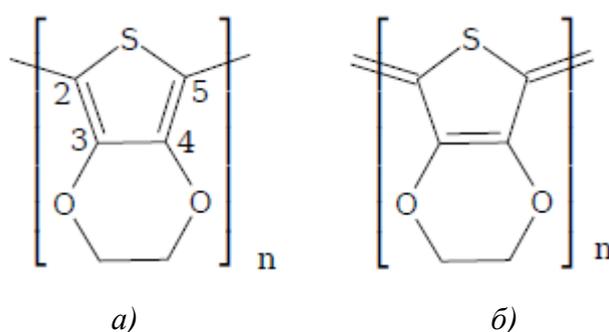


Рис.1.8. ПЭДОТ: а) ароматическая, б) хиноидная структуры.

Данное предположение было подтверждено в исследованиях, проведенных Кимом и Бредасом [62], где рассматривали олигомеры ПЭДОТ с длиной цепи от 2 до 4 мономеров, с помощью метода молекулярной динамики показали, что длина цепи влияет на длину связи.

Следующие попытки структурных исследований связаны с углами и двугранными углами. Ким и Бредас [94] установили влияние вращения мономера на носители заряда, а именно увеличение эффективной массы внутри цепи для дырок, но уменьшению для электронов. В работе [95] было показано, что для скручивания полимера на  $15^{\circ}$  затрачивается 0,4 ккал/моль, а на  $90^{\circ}$  – 6,2 ккал/моль. В работе [96] были проведены аналогичные исследования конформации олигомеров ПЭДОТ (от 2 до 18 мономерных звеньев), в которых с помощью методов молекулярной динамики по аналогии с экспериментом [97] в присутствии молекул воды проводили

расчеты с изменением угла. В результате установили, что изгиб полимера зависит от концентрации воды и чем больше цепь олигомера, тем угол изгиба возрастает. Также показано, что могут образоваться кристаллиты, размер которых зависит от концентрации воды. Но, к сожалению, на сегодняшний день механизм транспорта носителей заряда в данных полимерах изучен слабо.

Авторами работы [93] было проведено исследование кристаллов нелегированного ПЭДОТ, в результате которого продемонстрировано смещение уровня Ферми в сторону валентной зоны, что было подтверждено распределением электронной плотности ВЗМО и НВМО. В работе [98] показано, что в производных ПЭДОТ заместители дестабилизируют ВЗМО в большей степени, чем НВМО, из-за донорно-акцепторного поведения атомов 3 и 4 (Рис. 1.8).

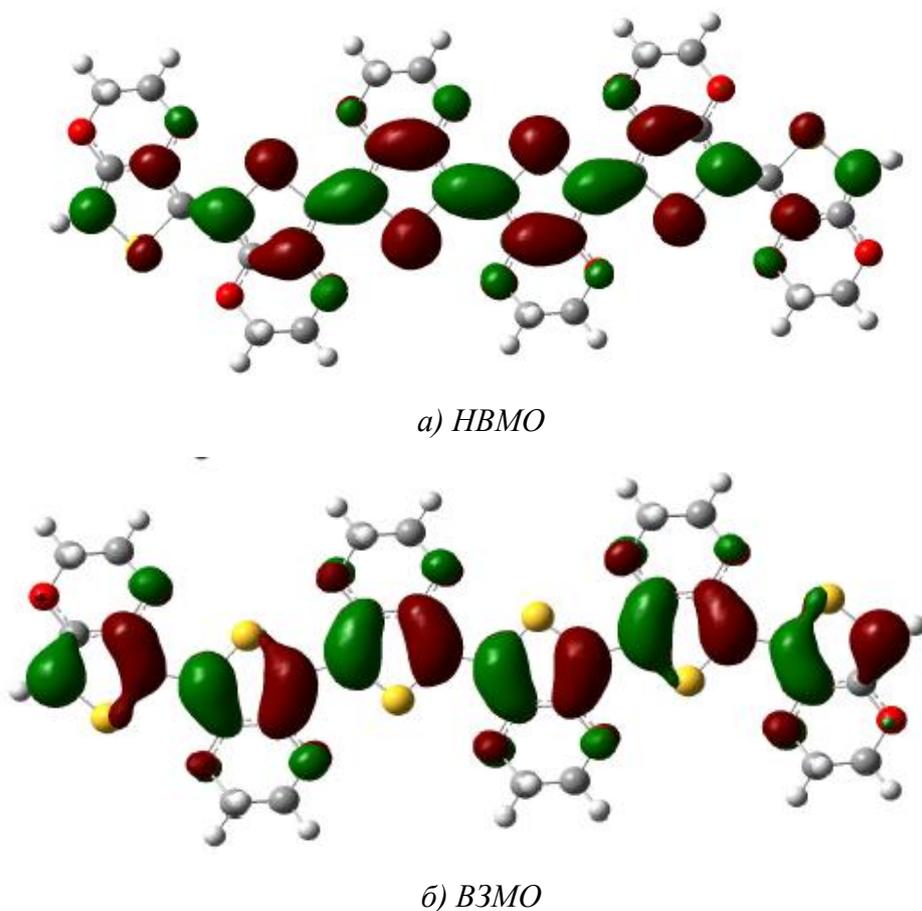


Рис. 1.9. Визуализация НВМО а) и ВЗМО б) гексамера ПЭДОТ (B3LYP/6-31G d).

На Рис. 1.9 показана локализация ВЗМО в полимерных цепях ПЭДОТ и делокализация НВМО в различных частях цепи [99].

В принципе, величина щели ВЗМО-НВМО сравнима с оптической шириной запрещенной зоны, полученной из эксперимента. Значения разницы ВЗМО-НВМО, рассчитанные с помощью различных вычислительных методов варьируются в пределах от 1,3 эВ до 2.2 эВ. Экспериментальные значения нелегированного ПЭДОТ находятся в районе 1,5 эВ с уменьшением до 1 эВ в процессе легирования [100].

В проводящих полимерах вычислительные исследования сосредоточены на носителях заряда. Ким и Бредас [94] показали, что влияние межцепных взаимодействий на эффективную массу носителей заряда принимает влияние этилендиоксизаместителей. В результате в нелегированном кристалле ПЭДОТ электроны легче дырок. Муньос и его коллеги [101] исследовали плотности состояний  $\pi$ - $\pi$  - связи кристаллитов ПЭДОТ и пришли к выводу, что с увеличением концентрации носителей заряда происходит сокращение расстояния между валентной зоной и биполярной зоной.

Проводящие полимеры представляют собой  $\pi$ -сопряженные системы с углеродным остовом, которые при окислении становятся проводниками тока [102]. Данные полимеры представляют большой интерес в различных областях применения [103, 104].

Для металлов ширина запрещенной зоны  $G$  равна нулю, что обеспечивает проводимость без запрещенной зоны. Однако для полупроводников  $G$  больше нуля. Для нейтрального твердого тела  $G$  определяется как разность между потенциалом ионизации и средством к электрону [105]. Согласно теории Кона-Шема можно предсказывать зонную структуру для твердых тел с теоретической шириной запрещенной зоны  $g$  равной энергии, необходимой для перемещения одного электрона из самой верхней занятой молекулярной орбитали до самой нижней вакантной

молекулярной орбитали. Ширина запрещенной зоны  $G$  не может быть получена из одного расчета зонной структуры Кона-Шема, однако аппроксимация приводят к тому, что теоретическая ширина запрещенной зоны  $g$  равна фундаментальной щели  $G$  [106, 107], но не все согласны с этим подходом [108]. Было показано, что значения ширины запрещенной зоны сопоставимы с экспериментальными в случае увеличения количества мономерных звеньев в цепи до 10 [109], а при двадцати и более получают хорошую точность. При условии, что моделирование проводится в газовой фазе, а эксперимент – в твердом состоянии [110, 103].

Обычный метод теории функционала плотности плохо работает при оценке запрещенной зоны в полупроводниках из-за приближений обменно-корреляционного энергетического члена и, особенно, с базовыми функционалами LDA, при которых ширина запрещенной зоны по прогнозам примерно отличается на 40% [111]. Гибридный метод DFT улучшает результаты обычного метода для многих соединений, но существует и ряд проблем для больших систем [107, 109, 112], так как установленный равнозначный метод Хартри-Фока приводит к жесткости [113]; здесь разделение диапазонов является многообещающим решением.

Различные гибридные функционалы предсказывают диапазон ширины запрещенной зоны, что, возможно, указывает на непригодность такого типа функционалов [113]. Отсеянные гибриды с разделением диапазонов, такие как HSE, улучшают разделение диапазонов за счет отсеянных обменных взаимодействий на больших расстояниях, устраняя проблему в методе Хартри-Фока [112]. По существу, метод Хартри-Фока сохраняется только для короткодействующих взаимодействий [114]. Однако, приближение B3LYP 6-31G(d) дает хорошие результаты для измерения запрещенной зоны в проводящих полимерах [106, 110, 109, 115–117], благодаря устранению ошибок между функционалом и базисным набором.

Свойства одиночных молекул в газовой фазе и твердого состояния требуют использования разных приближений и методов, при этом твердое состояние требует скопления олигомеров для оценки их свойств [106]. Для скопления необходимо учитывать эффекты дисперсии из-за межмолекулярных сил — функционал wB97XD включает эти эффекты, а B3LYP — нет. Энергия электронной поляризации твердого тела в тесно связанной области материалов, используемых в органических солнечных элементах, влияет на возбуждения переноса заряда. Было показано, что для этого проверенные, оптимально настроенные гибридные функционалы с разделением диапазонов дают правильные предсказания перенормировки транспортной щели по сравнению с не перекрытыми функционалами [118].

В вычислительном эксперименте поиск оптимизированной геометрии заключается в нахождении наименьшего значения полной энергии. В процессе оптимизации при определенной температуре получаем различные энергии, которые характеризуют различные геометрии. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) описывает все возможные геометрии молекулы, при этом различные точки с низкой энергией на ППЭ отражают наиболее вероятные геометрии, которые можно найти, а промежуточные результаты оптимизации с наименьшей энергией систем описывают формы, встречающиеся во время перехода из одного локального состояния с минимальной энергией в другое. К ППЭ необходимо применить какое-нибудь статистическое усреднение, чтобы обеспечить хорошую корреляцию с экспериментальными результатами [119].

Несмотря на широкое распространение, электронная структура проводящих органических полимеров (ПОП) не совсем понятна [106, 109, 120]. Хотя геометрия нейтрального равновесия проста, заряженные цепочки ПОП имеют сложный вид распределения заряда, характеризующийся сложной структурой частичных зарядов и локализованными изменениями длин связей. Локализованный заряд полимерной цепи называется поляроном,

а когда два полярона перекрываются, образуется биполарон. Модель биполарона в течение многих лет объясняет экспериментальные результаты и утверждает, что энергетически предпочтительно, чтобы два одинаковых заряда располагались рядом из-за структурных релаксаций в цепочке [120], однако современные методы DFT демонстрируют, что два полярона будут перекрываться только в том случае, если в цепочке нет места для их разделения. Взаимодействие электронов, которое преобладает в поведении зарядов проводящих полимеров, остается частью неточного приближения обменно-корреляционной энергии в методе DFT [106].

Метод DFT является популярным методом для оптимизации геометрии как в молекулах, так и в твердых телах, а также для расчета энергий основного состояния и различий в энергии между стабильными геометриями [107]. В нескольких работах используется приближение B3LYP 6-31G(d) для оптимизации молекулярной геометрии проводящих полимеров и других органических соединений молекулы без дальнейшего обоснования, демонстрируя его широкое распространение и хорошие характеристики [110, 103, 118].

Моделирование свойств проводящих полимеров может быть реализовано несколькими методами, включая молекулярно-динамическое моделирование, теорию функционала плотности и эмпирический анализ их экспериментальных исследований. Электрические и оптические свойства можно исследовать с помощью расчетов по теории функционала плотности, а механические свойства часто получают с помощью расчетов методом молекулярной динамики. Теория функционала плотности — это метод, который позволяет провести расчет электронной структуры молекул или систем. К основным входным параметрам относятся: координаты атомов в материалах, полное число электронов, алгоритмы численной и итерационной сходимости [121, 122].

Расчеты теории функционала плотности позволяют определить электронную зонную структуру, плотность электронного заряда, полную энергию и магнитные свойства материалов. С другой стороны, молекулярно-динамическое моделирование занимается прогнозированием микроскопических и макроскопических взаимодействий молекул материалов с использованием статистической механики. Расчет динамики взаимодействия молекул наполнителя и матрицы с использованием уравнения Ньютона позволяет прогнозировать теплопроводность, температуру стеклования, коэффициент диффузии и электропроводность материалов и их нанокомпозитов [123]. Входные параметры молекулярно-динамического моделирования включают силовые поля и координаты атомов в материалах.

### **1.3. Факторы, определяющие свойства проводящих полимеров**

Условия изготовления, природа добавок и химическая структура проводящих полимеров определяют их свойства [124]. Отличительные свойства проводящих полимеров подтолкнули к исследованиям их способности накапливать энергию, что весьма актуально для твердотельных устройств и систем очистки воды [125]. Механическая гибкость, превосходная электропроводность, обратимый окислительно-восстановительный процесс, способность сохранения состояния, биосовместимость и оптические явления — вот некоторые уникальные свойства проводящих полимеров, которые позволяют использовать их в различных областях [126, 127]. Примечательно, что процесс легирования или окислительно-восстановительное поведение проводящих полимеров необходимо определить до их разряда. Легирование проводящих полимеров, то есть электрохимическое окисление (p-легирование) и электрохимическое восстановление (n-легирование), приводит к увеличению электропроводности. Используя хлорид железа, йод и окислительно-восстановительные реагенты нафталид калия, можно получить химический

акцептор электронов в проводящих полимерах. Этот процесс приводит к восстановлению и окислению полимерных цепей. Мониторинг электрохимических потенциалов проводящих полимеров в условиях легирования обычно исследуют методами циклической вольтамперометрии [128].

Электропроводность проводящих полимеров, являющаяся важным фактором электрохимических характеристик электродов, должна контролироваться с использованием подходящей легирующей добавки. В процессе легирования носители заряда вводятся в электронную структуру полимера, в которой плотность носителей заряда зависит от морфологии материала. Окислительно-восстановительные характеристики сопряженных полимеров позволяют создавать допированные проводящие полимеры n-типа (восстановление) и p-типа (окисление) [129]. Например, электрохимические характеристики проводящего полипиррола зависят от свойств легирующей примеси, метода изготовления и исходной природы полимера [130]. Соответствующее легирование сопряженных полимеров позволяет потенциально контролировать их электрохимические, электропроводные, оптические свойства и свойства инжекции заряда.

Электропроводность полиацетилена, легированного бромом примерно в  $10^6$  раз выше, чем у самого полиацетилена. Проводящие полимеры обладают преимуществами воспроизводимости, обеспечивая возможность быстрого переноса заряда в электрохимических электродах. Вес и гибкость являются одними из факторов, влияющих на преимущества материалов и области их применения. Проводящие полимеры в этом случае характеризуются малым весом и высокой гибкостью. Благодаря специфической поверхности и пористости проводящих полимеров их можно отнести к материалам для запоминающих устройств. Однако во время производства полимеров температура, содержание примесей и влаги влияют на функциональность полимеров. Как фотокатализаторы проводящие

полимеры обладают превосходной абсорбционной и химической стабильностью, преимуществами приспособляемости и низкой стоимостью, а также обладают способностью контролировать высокоскоростную рекомбинацию носителей заряда и проблемы поглощения света в металлооксидных полупроводниках. Согласованные зонные структуры проводящих полимеров с металлооксидным полупроводником могут уменьшить рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар нанокompозитов и улучшить фотокаталитическую активность нанокompозитов [131]. В работе показаны результаты для нанокompозита с низким значением ширины запрещенной зоны около 2,6 эВ. [132]. Гетерогенный переход Z-схемы также был предложен как эффективный механизм улучшения фотоактивности гибридных материалов в составе фотосистемы [133].

Транспортные, оптические, магнитные и фазовые переходные свойства материалов обычно изучаются путем изучения электронной структуры материалов. Способность полимеров переходить из полупроводникового в проводящее состояние делает их универсальными для производства устройств. Процессы легирования могут контролировать свойства проводящих полимеров, чтобы добиться перехода полимеров из диэлектрического состояния в полупроводниковое и проводящее [134]. Контроль морфологии полимеров с сопряженной проводимостью с помощью соответствующего подхода к синтезу определяет свойства полимеров. Теоретически электронная структура материалов определяется методами квантовой химии или физики конденсированного состояния: примерами этих методов являются теория функционала плотности и молекулярная динамика.

#### **1.4. Проводимость несопряженных полимеров**

За много лет исследований в области несопряженных полимеров собрано множество экспериментальных результатов. В некоторых

несопряженных полимерах, например, полиэтилене, полистироле, полисилоксане, поливинилхлориде, пленках Лэнгмюра-Блоджетт, полиметилметакрилате, полидивинилбензоле, силиконовом каучуке, полиуретане, полидиметилсилоксане и других, наблюдалась высокая проводимость, индуцированная разными методами (без допирования). Однако, нет единого мнения о возможности высокой проводимости в тонких пленках, не полностью изучены условия возникновения проводимости и неясен механизм переноса заряда. Скорее всего это вызвано разнообразными теоретическими объяснениями и противоречивыми источниками информации.

Авторами работ [135, 136] были проведены исследования дифенилфталида методами квантовой химии (Рис.1.10).

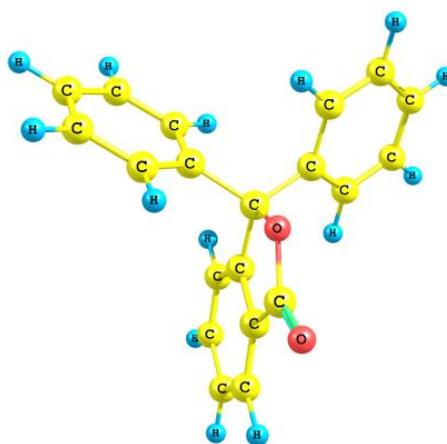


Рис. 1.10. Трехмерное модельное изображение мономерного звена полидифенилфталида, где желтым цветом обозначены атомы углерода, синим - атомы водорода, красным - атомы кислорода.

Расчеты выполнялись в начале полуэмпирическим методом AM1 [137], затем из оптимизированной геометрии полученные результаты были использованы для дальнейших расчетов [138]. Авторы работы [136] показали корреляцию между экспериментальными УФ спектрами и квантово-химическими результатами расчетов.  $E_g$  из результатов УФ спектров равна 4,3 эВ, а методом ЭВГ оцененная ширина запрещенной зоны равна 4,0 эВ.

Авторами работы [140] было проведено исследование молекул ПДФ и сравнение электроноакцепторных свойств (средство к электрону) основных и примесных групп для определения роли концевых групп. Для этого были выполнены расчеты энергий средства к электрону методом  $B3LYP/6-311+G(d,p)$ . В результате расчетов оказалось, что значение средства к электрону фталидной и антрахиноновой группы отличаются, причем ЕА фталидной меньше антрахиноновой группы. Из полученных результатов было предположено, что концевые антрахиноновые группы могут оказывать влияние на процессы взаимодействия полимера с электронами.

В работе [141] проведен квантово-химический анализ молекул дифенилсульфоталида (ДФСФ) и дифенилфталида (ДФФ) и описаны этапы взаимодействия данных молекул с электронами. В результате взаимодействия возможно раскрытие цикла, причем раскрытие фталидного цикла происходит в 30000 раз медленнее, чем сульфоталидного согласно оценке по уравнению Эйринга. Авторами работы [141] также было рассчитаны потенциалы ионизации (IP) и энергия средства к электрону (ЕА) синглетных и триплетных состояний ДФСФ и ДФФ. ЕА синглетных состояний исследуемых молекул меньше ЕА триплетных состояний на 3-3,5 эВ, а IP синглетных состояний больше IP триплетных состояний на 2,3-3 эВ. Также в работе [141] в результате расчетов показано влияние концевых и дефектных групп на свойства ПАФ.

В работах [142-151] авторами проведено исследование фотолюминесценции ПАФ, в которых обнаружено длительное послесвечение, возникающее при фотовозбуждении ПДФ, полифлуорениленфталида (ПФФ), политерфениленфталида (ПТФФ), а также сополимера полиариленаэфиркетона (со-ПАЭК) (Рис.1.11.) [142, 143]. Природа данного послесвечения не была ясна.

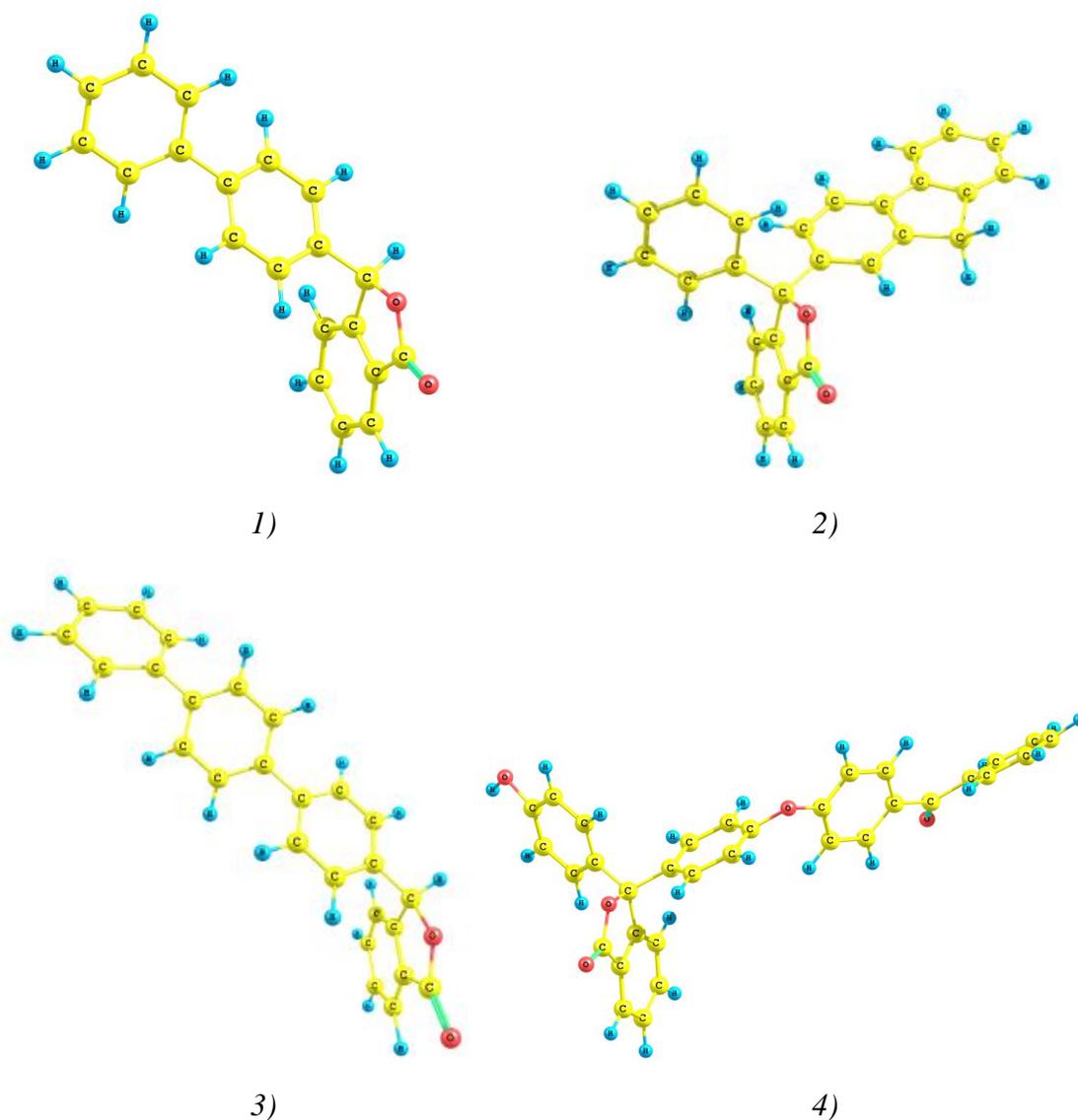


Рис. 1.11. Трехмерное модельное изображение мономерных звеньев 1) полидифенилфталата, 2) полифлуоренилфталата, 3) политерфенилфталата, 4) сополиариленаэфиркетона. Желтым цветом обозначены атомы углерода, синим - атомы водорода, красным - атомы кислорода.

Авторы работы [142] обосновали выдвинутое предположение, что долгоживущие электронные ловушечные состояния играют важную роль, принимая участие как в излучательном рекомбинационном процессе при фотолюминесценции, так и в процессе переноса заряда через полимерную пленку. Длинноволновая люминесценция полиарилефталатов (ПАФ) связана с наличием электронных состояний в запрещенной зоне полимера.

Послесвечение является следствием первичного фотовозбуждения полимера и инициирования испускания фотона через инжекцию электронов и дырок в полимерную пленку это было показано экспериментальными данными по исследованию фотолюминесценции и электролюминесценции со-ПАЭК [143]. Показана корреляция между спектрами электролюминесценции и фотолюминесценции. Из полученных данных можно сделать вывод, что независимо от способа возбуждения (инжекция заряда или фотовозбуждение) долгоживущие электронные ловушки, ограничивающие кинетику рекомбинации, принимают участие в излучательном рекомбинационном процессе. Этот вывод подтверждается, в частности результатами измерений поглощения, индуцированного в тонких полимерных пленках путем инжекции носителей заряда с электродов в объем пленки.

Авторами работы [149] проведено исследование процесса разделения зарядов при фотооблучении полимеров методом теории функционала плотности, в результате полученных расчетов предположено, что заселение триплетных состояний полиароматического каркаса ПАФ обусловлено энергией фотовозбуждения. В связи с этим в возбужденной макромолекуле появляется возможность переноса электрона, где кислородсодержащие группы являются акцептором, а полиароматический каркас - донором электрона.

Авторами работ [152, 153] исследованы спектрально-люминесцентные свойства тонких пленок ПДФ, описано его строение и проанализированы результаты квантово-химических расчетов. Показано, что у ПДФ существует несколько конформаций, отличающихся углом между основной частью молекулы и ее боковыми группами, причем у данных типов приблизительно одинаковые значения энергетических параметров. В результате квантово-химических расчетов обнаружено, что наиболее вероятной конформацией является спиральная цис-форма.

Пленки и растворы ПДФ имеют схожие спектры поглощения. Спектры возбуждения флуоресценции выявляют полосу перехода на длинноволновом хвосте спектра поглощения и интенсивное перепоглощение. Наличие конформационных преобразований молекулы ПДФ при ее оптическом возбуждении возможно предположить из спектральных и временных измерений люминесценции.

В работе [154] нами было проведено исследование фотопроводимости вдоль границы раздела ПДФ/ПДФ. В результате электрофизических измерений зависимости силы тока от времени было установлено, что ток вначале возрастает медленно, достигает максимального значения через 10 секунд и затем в течение 35 минут возвращается в исходное состояние после отключения источника света. Авторами было установлено, что рост электропроводности происходит в УФ области спектра при облучении границы раздела ПДФ/ПДФ.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются сополимеры полиариленэфиркетонов - статистические сополимеры с различной концентрацией функциональных групп, которые получены методом электрофильной поликонденсации [155-157] в лаборатории ПАФ ИНЭОС РАН. Структурные формулы объектов исследования представлены на Рис. 2.1.

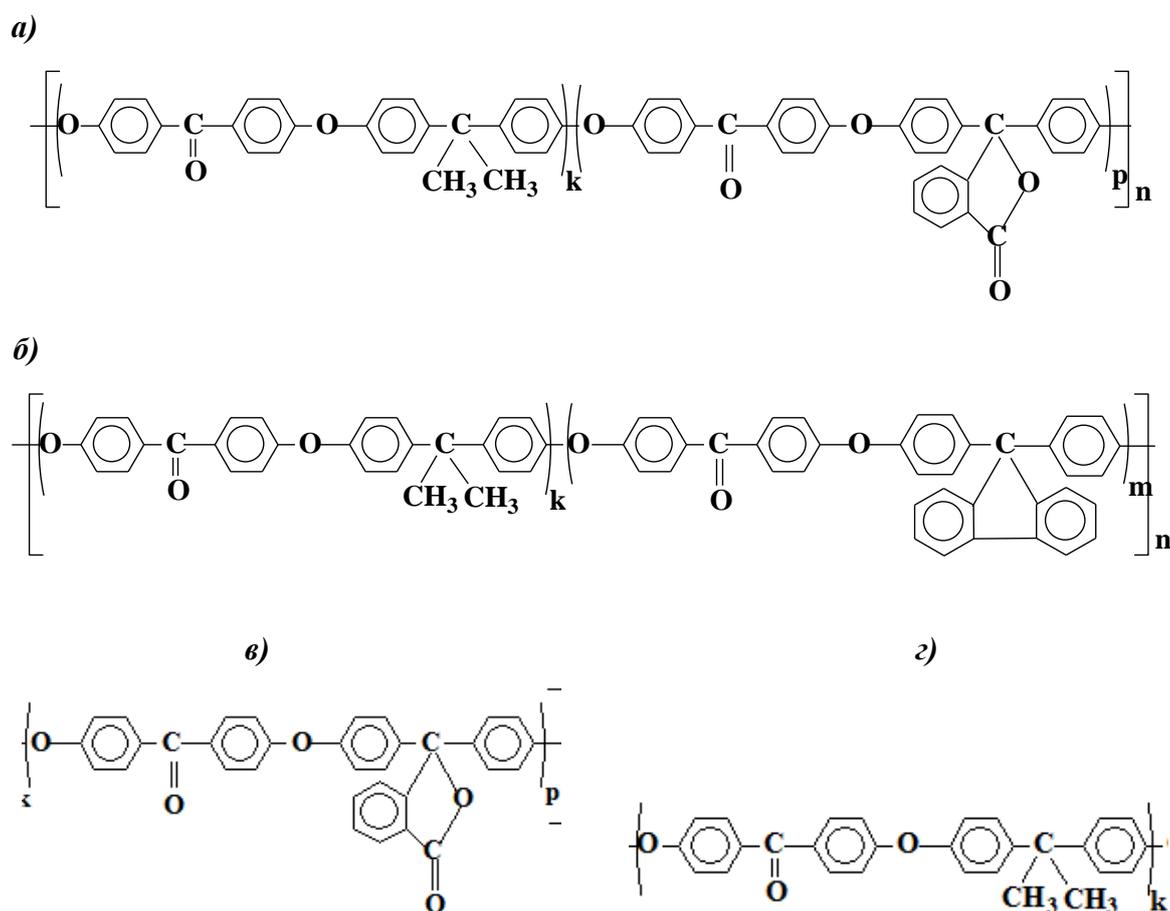


Рис.2.1. Структурные формулы: а) фталидсодержащие со-полиариленэфиркетоны, б) флуоренсодержащие со-полиариленэфиркетоны, в) фталидсодержащий гомополимер, г) флуоренсодержащий гомополимер.

Полиариленфталидам свойственна высокая тепло- и термостойкость. Их способность сохранять неизменным химическое строение и физические свойства при изменении температуры определяется соединением фталидного

цикла с фенильными кольцами в основной цепи ПАФ. При температуре 440 °С на воздухе и в аргоне происходит разрыв химической связи в молекуле [158]. Даже при высоких температурах данные полимеры класса ПАФ способны сопротивляться к действию агрессивных сред. Методами структурного анализа было установлено строение и структура полученных полимеров.

В работе [1] авторами описаны уникальные электрические свойства полимеров класса ПАФ, в частности полидифениленфталида. Например, в обзорах [159, 160] описан синтез данного полимера, в котором показано, что при помощи синтеза ПАФ различных классов и химического строения можно влиять на эти свойства. Таким образом были получены статистические сополимеры: фталидсодержащие (Рис. 2.1. а) и флуоренсодержащие (Рис. 2.1. б) со-полиариленэфиркетоны [161]. Также для изучения влияния тех или иных звеньев, входящих в сополимеры были синтезированы гомополимеры (Рис. 2.1. в, г).

Синтез статистических со-ПАЭК осуществляли по механизму реакции нуклеофильного замещения по аналогичной методике синтеза гомополимеров, описанной в работах [162, 163]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого из мономеров на 1 л растворителя, 30%-ный избыток  $K_2CO_3$ . Ниже в качестве примера приведена методика синтеза сополимерных полиариленэфиркетонов на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана, 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида и 4,4'-дифторбензофенона, соотношение  $p/q = 0.5/0.5$ .

В предварительно продутую аргонem четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, насадкой для азеотропной отгонки воды, загружали 0.1 моля 4,4'-дифторбензофенона, по 0.05 моля 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида, 0.13 моля предварительно измельченного и прокаленного  $K_2CO_3$ , 200 мл ДМАА и 100 мл хлорбензола. Колбу помещали в масляную баню,

температуру в которой постепенно (~ 0.5 ч) увеличивали до 185 °С. Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол - вода 7 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от соли, многократно промывали водой при перемешивании. Полимер сушили в температурном диапазоне от 60 до 160 °С в течение 43 часов и выделяли в виде пленки путем выпаривания раствора в хлороформе при 25 °С. Приведенную вязкость ( $\eta_{пр}$ ) измеряли при 25 °С в хлороформе и концентрации 0.5 г/100 мл (полимер / растворитель). Полученные сополимеры хорошо растворимы, образуют прозрачные прочные пленки (с прочностью 77-87 МПа), у которых температура стеклования от 160 °С до 195 °С.

Был проведен ЯМР-анализ концентрационного содержания функциональных групп флуорена (Рис 2.1. б).

Таблица 2.1. ЯМР-анализ концентрационного содержания функциональных групп флуорена.

Обозначение	k/m		$\eta_{пр}$ , дл/г (хлороформ)
	по загрузке	в полимере (по данным спектров $^1\text{H}$ ЯМР)	
IF (95/5)	0,95/0,05	0,035 → 3/97	0,38
IF (90/10)	0,9/0,1	0,10 → 10/90	0,38
IF (85/15)	0,85/0,15	0,22 → 18/82	0,39
IF (80/20)	0,8/0,2	0,31 → 24/76	0,37
IF (75/25)	0,75/0,25	0,43 → 30/70	0,39

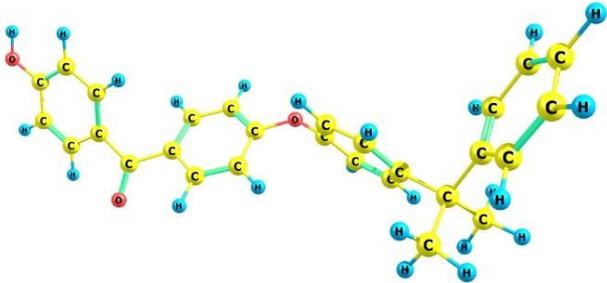
На основании  $^1\text{H}$  ЯМР спектров со-ПАЭК осуществили оценку q/p путем сравнения интегральных интенсивностей сигналов протонов

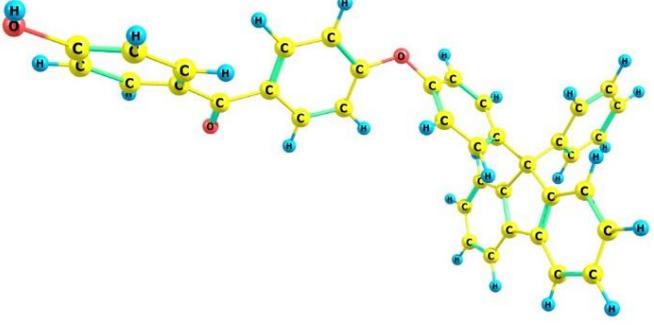
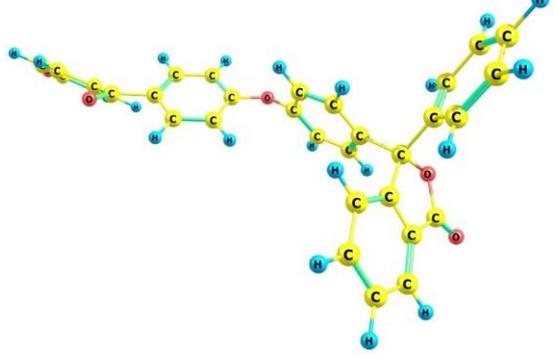
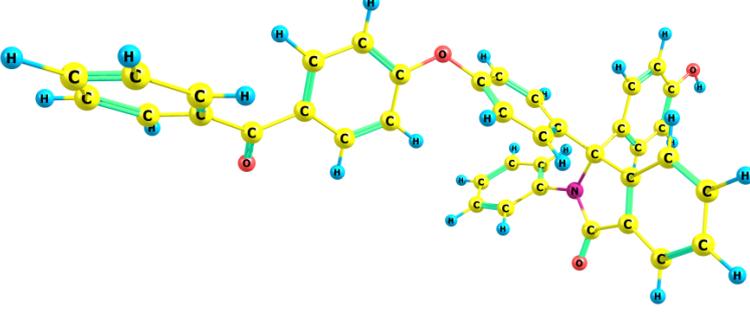
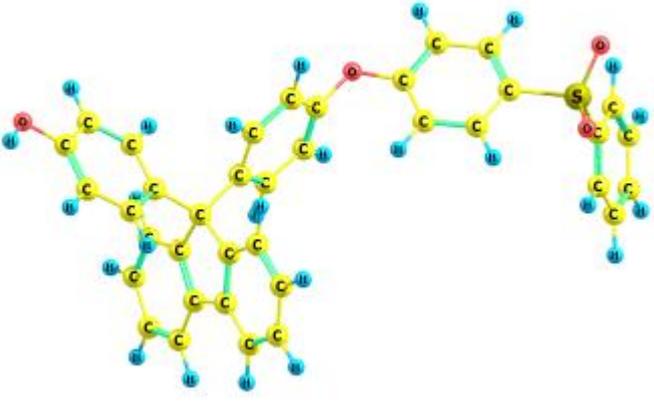
флуореновой группы и протонов ароматических колец основной цепи с сигналом изопропилиденовой группы (Таблица 2.1).

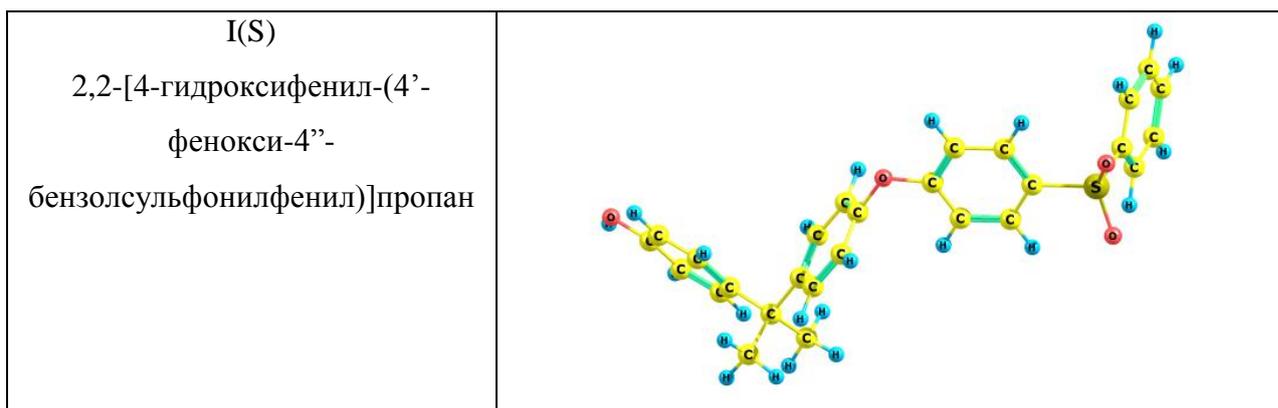
В программе ChemCraft [164] были смоделированы и оптимизированы с помощью программы Firefly мономерные со-полиариленэфиркетон, содержащие различные боковые группы (Таблица 2.2). В качестве основного метода использовали метод теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31+G(*d*).

Для дальнейшего понимания, обозначим модельные соединения мономеров следующим образом: I – 2,2-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)]пропан, F – 9,9-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)]флуорен, P – 3,3-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)]фталид, N – 2-фенил-3,3-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)]фталимидин, I(S) – 2,2-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензолсульфонилфенил)]пропан и F(S) – 9,9-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензолсульфонилфенил)]флуорен. В таблице 2.2 представлены оптимизированные геометрические структуры мономеров с различными боковыми группами, в которых голубым цветом обозначены атомы водорода, красным – кислород, желтым – углерод, фиолетовым – азот, зеленым – сера.

Таблица 2.2. Оптимизированные геометрические структуры мономеров с различными боковыми группами.

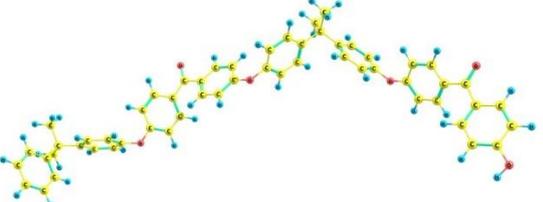
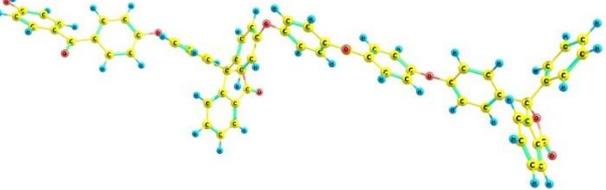
Название молекулы	Трехмерное модельное изображение мономеров
I 2,2-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)]пропан	

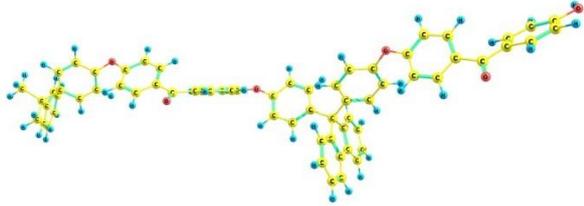
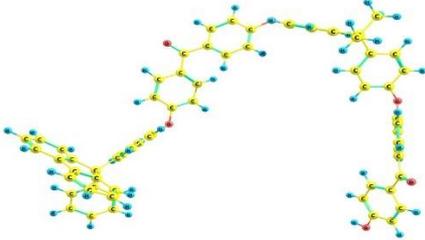
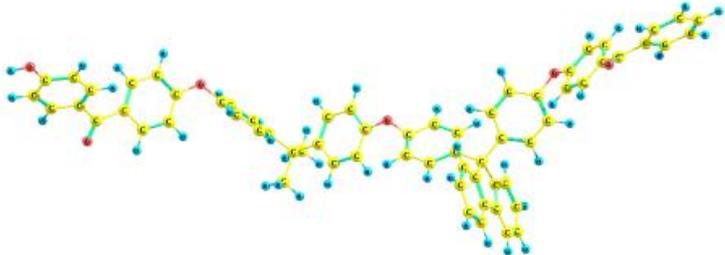
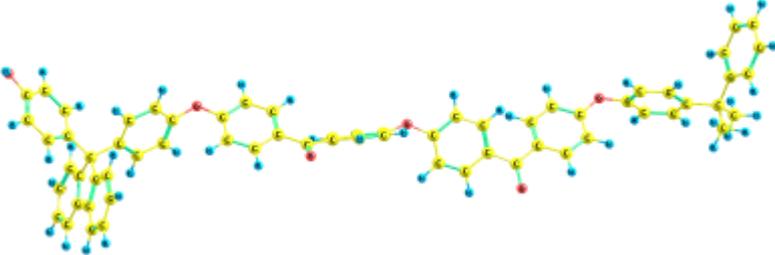
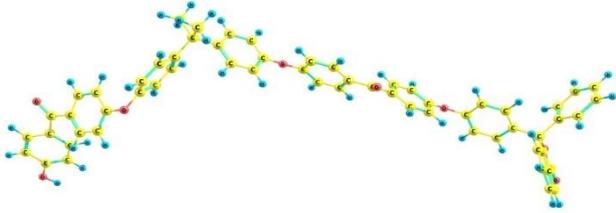
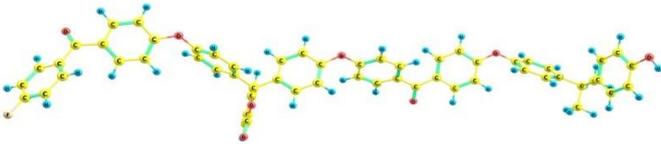
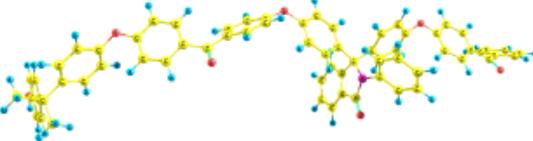
<p>F</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензоилфенил)]флуорен</p>	
<p>P</p> <p>3,3-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензоилфенил)]фталид</p>	
<p>N</p> <p>2-фенил-3,3-[4-гидроксифенил- (4'- фенокси-4''- бензоилфенил)]фталимидин</p>	
<p>F(S)</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)]флуоре</p> <p>Н</p>	

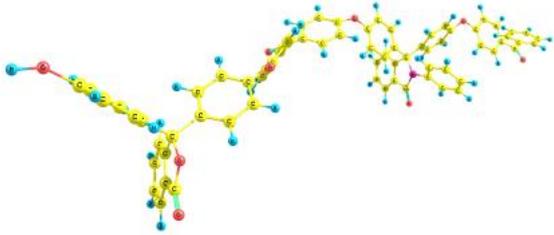
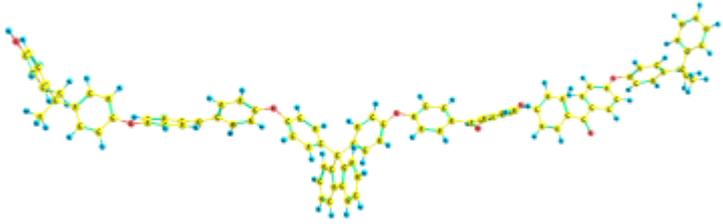


Следующим этапом было моделирование и проведение квантово-химических расчетов для димеров с различными комбинациями боковых функциональных групп. В таблице 2.3 представлены оптимизированные геометрические структуры димеров с различными комбинациями боковых групп.

Таблица 2.3. Оптимизированные геометрические структуры димеров с различными комбинациями боковых групп.

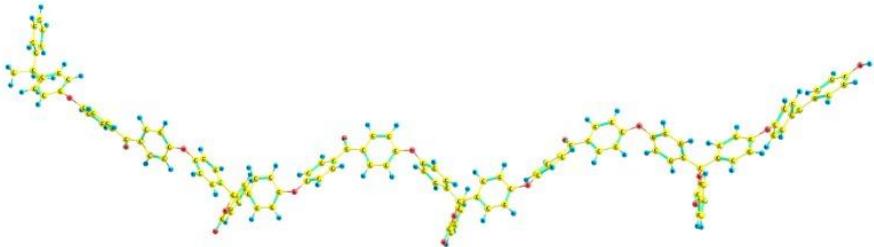
Название молекулы	Трехмерное модельное изображение димеров
Димер (II)	
Димер (FF)	
Димер (PP)	

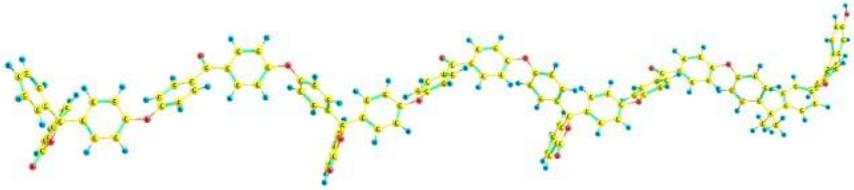
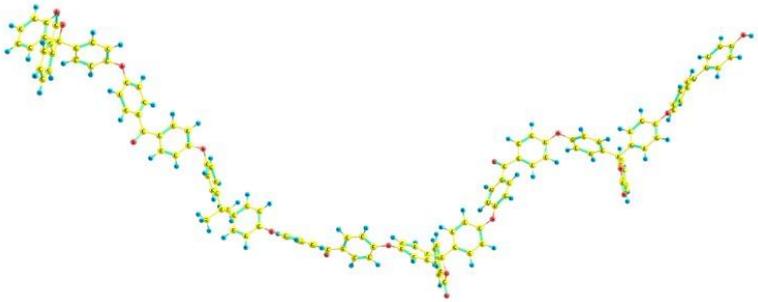
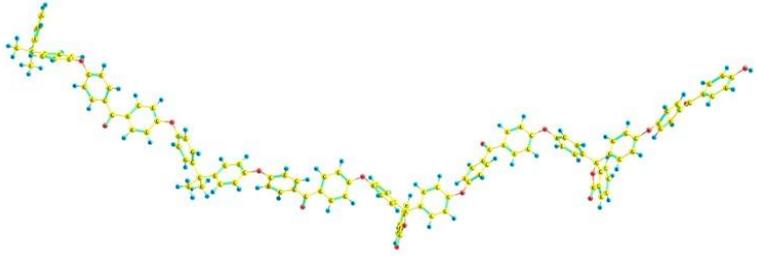
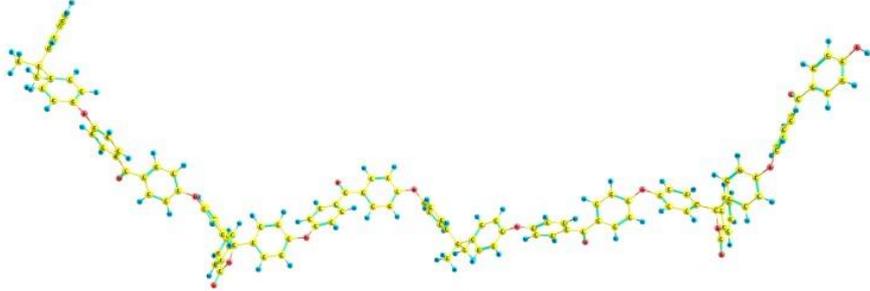
Димер (IF)	
Димер (FI)	
Димер (ГГ)	
Димер (ГГ')	
Димер (IP)	
Димер (PI)	
Димер (Г'N)	

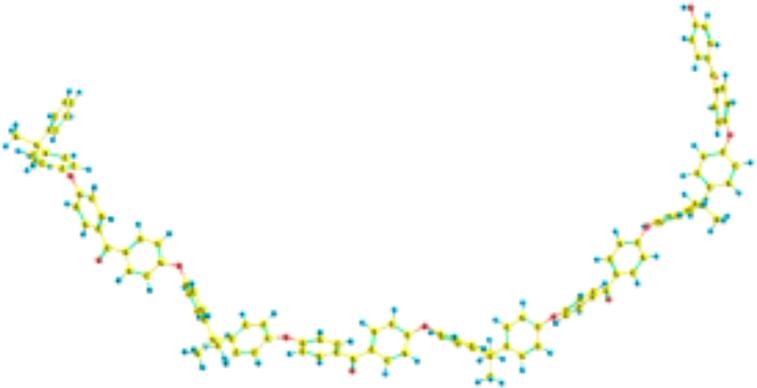
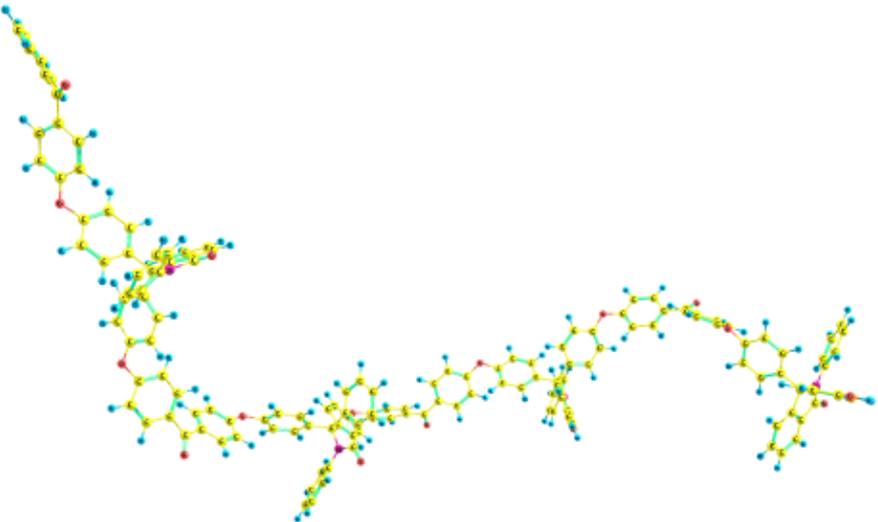
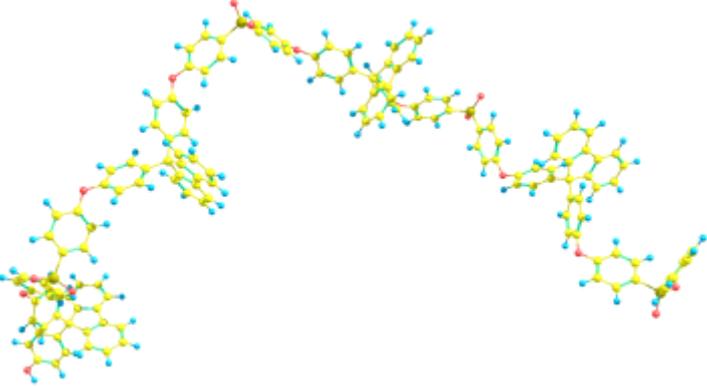
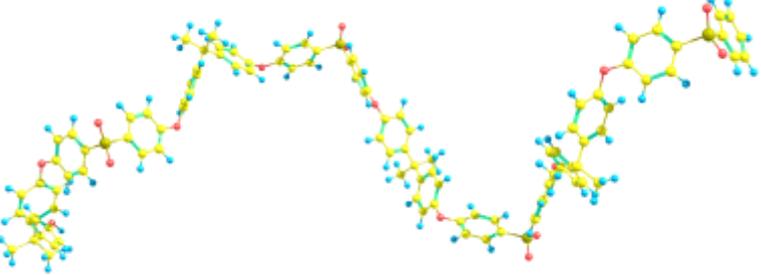
Димер (P'N)	
Димер I(S) F(S)	
Тример (IFI')	

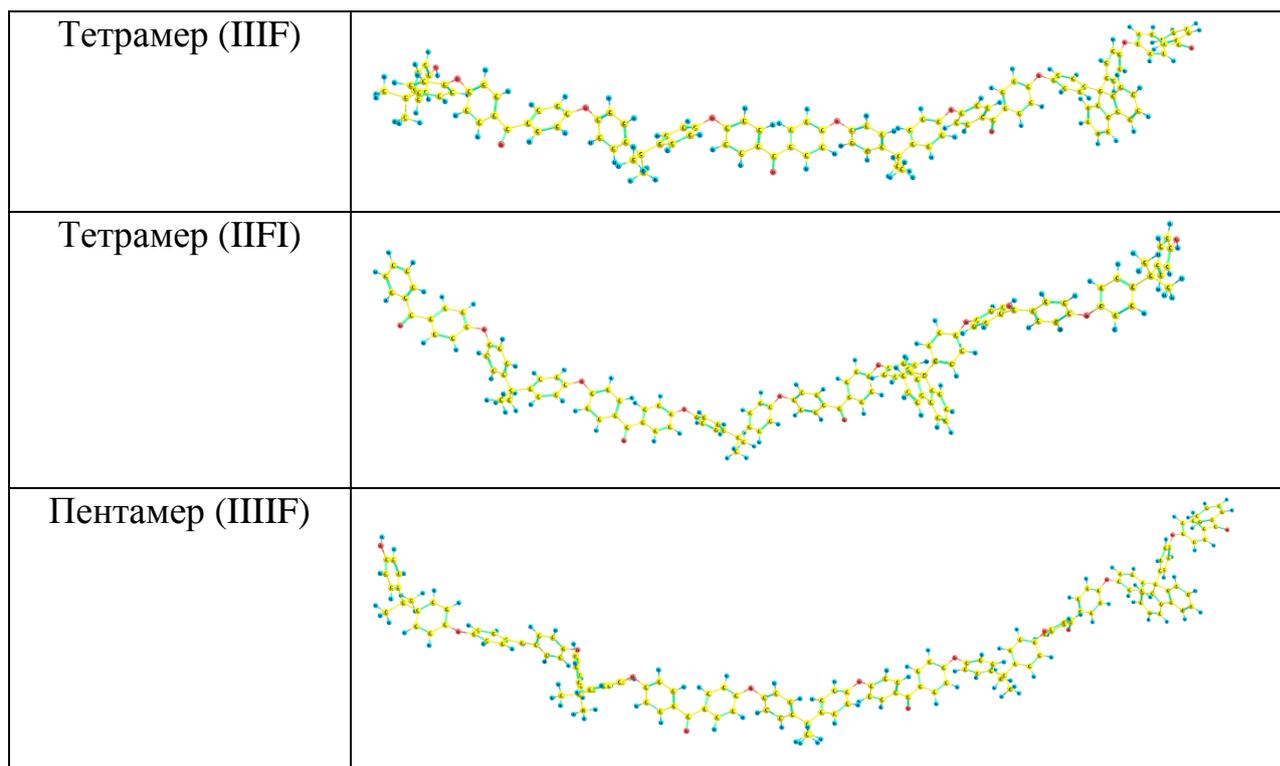
Затем проведено квантово-химическое исследование тетрамеров с различными комбинациями боковых функциональных групп. В таблице 2.4 представлены оптимизированные геометрические структуры тетрамеров с различными комбинациями боковых групп.

Таблица 2.4. Оптимизированные геометрические структуры тетрамеров с различными комбинациями боковых групп.

Название молекулы	Трехмерное модельное изображение тетрамеров
Тетрамер (PPPP)	
Тетрамер (PPPI)	

Тетрамер (IPPP)	
Тетрамер (PPIP)	
Тетрамер (PPII)	
Тетрамер (PIPI)	
Тетрамер (FFFF)	

Тетрамер (III)	
Тетрамер (NNNN)	
Тетрамер (F(S) F(S) F(S) F(S))	
Тетрамер (I(S) I(S) I(S) I(S))	



## 2.2. Методы компьютерного эксперимента

Для физико-химических исследований используют квантово-химические методы расчетов молекулярных систем, которые позволяют получить данные о структуре, свойствах и других параметрах объектов. В квантовой химии существуют достаточно точные полуэмпирические и неэмпирические методы расчетов. В связи с тем, что для описания экспериментально наблюдаемых молекулярных взаимодействий квантовой механикой и статистической физикой требуются достаточно мощные вычислительные машины и точные методы, были разработаны и являются востребованными методы квантовой химии.

В настоящее время метод теории функционала плотности (DFT) используется для квантово-химического моделирования и широко используется химиками для исследования различных молекул и их свойств.

Одним из распространенных функционалов в расчетах квантовой химии является вид обменно-корреляционного функционала, который был назван в честь их открывателей BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [165, 166], в

частности, в данной работе рассматривается приближение B3LYP, основанное на гибридном функционале, где обменная энергия рассчитывается с использованием точного результата из метода Хартри-Фока. Но в данном методе теории функционала плотности невозможно оценить погрешность расчета, не сравнивая результаты с результатами эксперимента или с другими подходами.

Основное программное обеспечение, которое реализует метод DFT: PC GAMESS (Firefly) начиная с версии 6.4, GAUSSIAN, HyperChem, ПРИРОДА, ORCA, MPQC, AIMPRO, Atomistix Toolkit, CADPAC, CASTEP, CPMD, CRYSTAL06, DACAPO, MOLCAS, MOLPRO, NRLMOL, NWChem, OCTOPUS и др.

В данном научном исследовании для расчетов методами квантовой химии использовался пакет программ Firefly 8.1 (тестовая версия (специально для графических процессоров)) [167, 168] и метод DFT B3LYP/6-31+G(d) [165, 166], который позволяет получить результаты коррелирующие с экспериментальными значениями [140, 141, 177]. Данные расчеты проводились с помощью высокопроизводительных систем Tesla 2010 с объемом оперативной памяти 96 Гб.

### **2.3. Оптические и электрофизические методы исследования**

В данном научном исследовании были применены различные экспериментальные методы для оптического и электрофизического исследования. Образцы были подготовлены методами центрифугирования и вакуумного термического напыления, контроль качества экспериментальных образцов был проведен методами АСМ.

#### ***2.3.1. Методы изготовления образцов для оптических измерений***

Формирование раствора полимера осуществлялся следующим образом: берется полимер известной массы и добавляем такой же массы растворитель

(10% / 90%). В качестве растворителя был выбран циклогексанон. Затем растворяли в течение 2-3 дней, периодически перемешивая.

На очищенную кварцевую подложку методом центрифугирования наносили определенное количество раствора полимера, чтобы он полностью покрыл подложку. Очистку подложек осуществляли в несколько этапов: 1) в ацетоне, 2) в этиловом спирте 95%, 3) в дистиллированной воде. Для формирования тонкой пленки помещали каплю раствора на поверхность подложки, после чего осуществляли вращение подложки со скоростью 3000 оборотов в минуту. Затем пленка высушивалась сначала при комнатной температуре в течение часа, затем отжигалась в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 24 часов для удаления растворителя. Толщина полученных пленок варьировалась от 500 до 700 нм.

Исследование оптических свойств пленок проводилось методом оптического поглощения в УФ-видимой области 190–1000 нм, измерения проводились на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. К данному спектрофотометру идет программное обеспечение UVProbe, которое автоматизирует процесс, собирает данные и выводит их на монитор. Данная программа позволяет выбрать необходимый метод (пропускание или поглощение) и диапазон измерения.

Для оценки показателя преломления и толщины полимерной пленки используется спектр пропускания, который получаем в процентном соотношении. Спектры поглощения - в относительных единицах.

Характер поглощения каждой пленки можно определить как корреляцию между интенсивностью падающего света ( $I$ ) и интенсивностью пропускания света ( $I_0$ ) [169]:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha d \quad (2.3)$$

$d$  представляет собой толщину полимера в исходном состоянии,  $\log(I/I_0)$  описывает поглощение ( $A$ , отн.ед.), а  $\alpha$  представляет собой коэффициент

поглощения, который можно измерить с использованием формулы Бера-Ламберта.

$$\alpha = \frac{2.303 \times Abs}{d(m)} \quad (2.4)$$

Анализ коэффициента оптического поглощения ( $\alpha$ ) позволяет получить представление о каждом изменении в зонной структуре материалов. Кроме того, признано, что краевой анализ поглощения дает ценную информацию о запрещенной зоне. Край поглощения изучался через механизм поглощения, при котором электрон переходит с низших энергетических уровней на высшие.

### 2.3.2. Методы изготовления гетероструктур для электрофизических измерений

Экспериментальные образцы, представляющие собой структуры типа металл/полимер/ИТО (Рис. 2.5) для электрофизических измерений были получены методом центрифугирования, а металлические электроды наносились методом термодиффузионного напыления в вакууме.

В качестве металла использовались медь, как типичный контактный металл, используемые в конструкции токособирающего узла солнечного элемента. Прозрачная электропроводящая пленка из смеси окислов индия и олова была выбрана из этих же соображений. ИТО было нанесено на поверхность кремниевых пластин, которые играли роль подложек в экспериментальной конструкции измерительной ячейки.

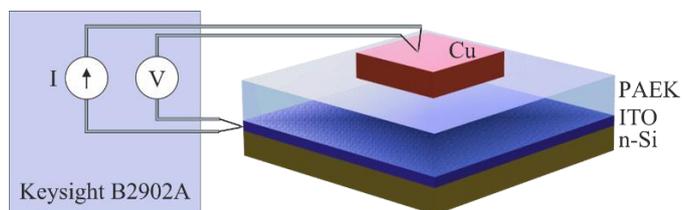


Рис. 2.5. Схема измерения и структура экспериментального образца.

Полимерная пленка, полученная из раствора полимера в циклогексаноне, наносилась на поверхность ИТО методом

центрифугирования при 1500 оборотах в течение 1 минуты. Были использованы растворы следующих концентраций 1.25, 2.5, 5, 10, 15 wt. %. Толщины пленок были оценены с использованием атомно-силового микроскопа SM 2000T и оказались равными 45, 100, 260, 870, 1200 нм соответственно. Шероховатости пленок составили 1.4, 1.0, 1.0, 1.1, 1.0 нм соответственно. Шероховатость поверхности ИТО составила 4.95 нм. Таким образом, подтверждены высокие пленкообразующие свойства пленок сополиариленаэфиркетонов. При малых толщинах наблюдается влияние подложки на шероховатость поверхности полимерной пленки. При дальнейшем увеличении толщины шероховатость стабилизируется на уровне 1.0 нм.

Изготовление полимерной пленки завершалось двух этапной сушкой. Сначала 60 минут при нормальных условиях, далее для удаления остатков растворителя в сушильном шкафу – 10 часов при температуре 120°C.

Металлический электрод наносился методом термодиффузионного осаждения пленки металла в вакууме. Всего было изготовлено более 60-ти экспериментальных образцов.

Исследование ВАХ и временных зависимостей производились на зондовой станции Keysight B2902A, с температурной стабилизацией измерительного столика.

На основе анализа ВАХ в рамках моделей инжекционных токов и модели Шоттки проводилась оценка параметров носителей заряда в структуре ИТО/полимер/металл. Измерение ВАХ проводили с помощью источника-измерителя B2902A с использованием зондовой станции MPE ETS50 в температурном интервале 25-125 °C. Этот температурный интервал был выбран с учетом условий эксплуатации солнечных элементов.

### 2.3.3. Анализ ошибок экспериментальных измерений

Расчеты ошибок прямых и косвенных измерений проводились общепринятыми методами.

При прямых измерениях определение случайной погрешности было выполнено после нескольких измерений в одинаковых условиях. Затем вычислялось среднее арифметическое значение измеряемой величины по формуле:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.5)$$

где  $n$  – число измерений,  $x_i$  – значение  $i$  измерения. Среднеквадратичная ошибка рассчитывалась по формуле:

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2.6).$$

Согласно закону распределения Гаусса для описания случайных погрешностей используем следующую формулу:

$$f(x) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} e^{\left(-\frac{(\bar{x}-x)^2}{2\sigma^2}\right)}, \quad (2.7)$$

где  $\sigma$  - среднее квадратичное отклонение, а  $\sigma^2$  – дисперсия,  $f(x)$ –плотность вероятностей измеряемой величины  $x$ .

Среднеквадратичная ошибка среднего арифметического  $\bar{x}$  находится как:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{S_{x_i}}{\sqrt{n}}. \quad (2.8)$$

В том случае если измерение параметра проводили один раз, то значение дисперсии приравнивалось к ошибке прибора (при известном классе точности и заданной погрешности прибора).

При косвенных измерениях погрешности рассчитывались по следующим формулам:

$$\Delta U = dU = f'(\bar{x})\Delta x, \quad (2.9)$$

где  $U$  – измеряемая величина, которая является функцией переменных  $x_i$ .

Если  $x = \bar{x} \pm \Delta x$ , то  $\bar{U} = f(\bar{x})$  и следовательно  $\bar{U} \pm dU = f(\bar{x} \pm dx)$ . Тогда по теореме Тейлора:

$$f(\bar{x} \pm dx) = f(\bar{x}) \pm f'(\bar{x})dx \pm \frac{f''(\bar{x})}{2!}(dx)^2. \quad (2.10)$$

Для множества переменных перепишем (2.9) следующим образом:

$$\Delta U = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(\bar{x})}{\partial x_i}\right)^2 \Delta x_i^2}. \quad (2.11)$$

Относительную погрешность измеряемого параметра вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_U = \frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i\right)^2} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i\right)^2} \quad (2.12)$$

Необходимо подчеркнуть, что приборная погрешность при измерении методом АСМ толщины пленок и электродов, составляла 0.3 нм. При толщинах более 40 нм, погрешность достигала 15 %, которая определялась методом вычисления случайной ошибки и. При измерении ВАХ, учитывалась минимальная чувствительность прибора в области начала ВАХ, а также контактная разность потенциалов, которая в случае симметричных образцов устранялась методом смены полярности, либо учитывалась при расчетах.

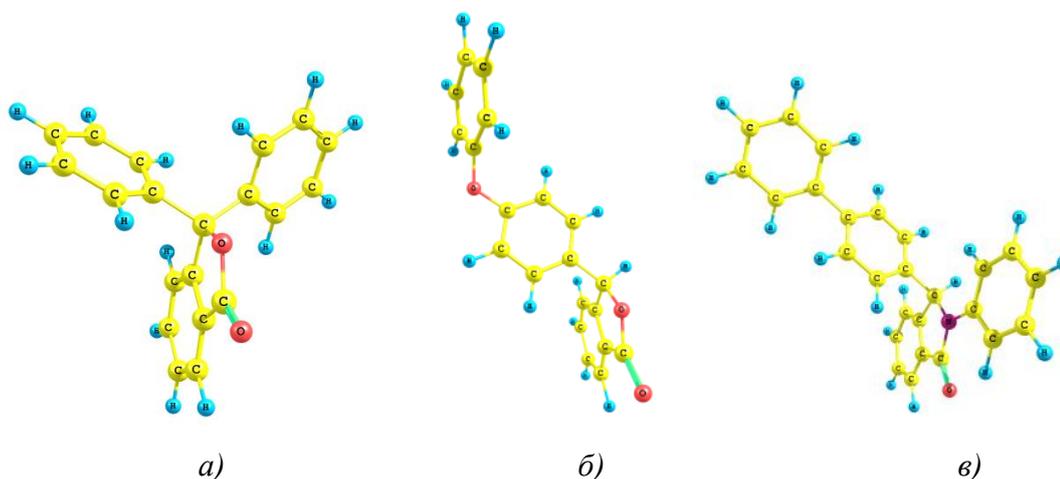
## Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1. Квантово-химическое исследование фрагментов полимерных пленок полиариленфталидов

Переход полимерной пленки полимеров класса ПАФ из диэлектрического состояния в проводящее обусловлено различными факторами [1], в частности, одной из причин является возникновение в запрещенной зоне полимера глубоких электронных состояний.

В процессе исследования электронной структуры мономерного звена ПДФ в результате взаимодействия с дополнительным зарядом было обнаружено, что происходит изменение в геометрии модельной системы и появление нового уровня в запрещенной зоне. Предложили механизм, согласно которому происходит захват электрона и вследствие чего разрывается связь С-О. В результате возможно образование комплекса с переносом заряда, отвечающий за переход полимера в высокопроводящее состояние [139].

Для апробации выбранного квантово-химического метода исследования была проведена серия расчетов модельных соединений полиариленфталидов и сопоставление полученных результатов с экспериментальными [170]. Объектами исследования являются ПДФ, поли-N-фенилдифениленфталимид, полидифениленсульфидфталид, полидифениленоксидфталид, политерфениленфталид (Рис. 3.1).



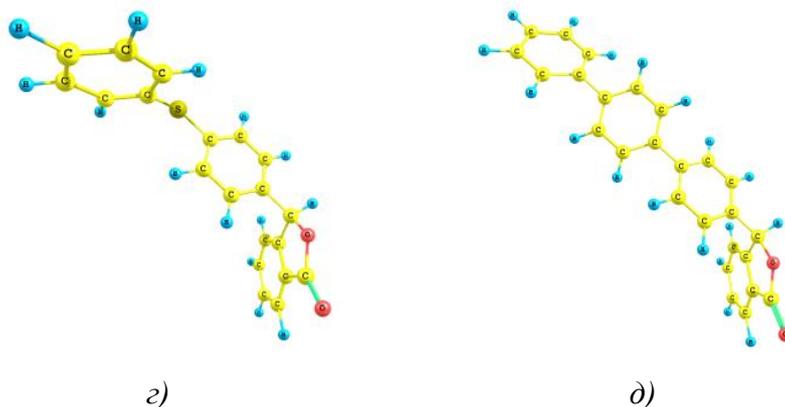
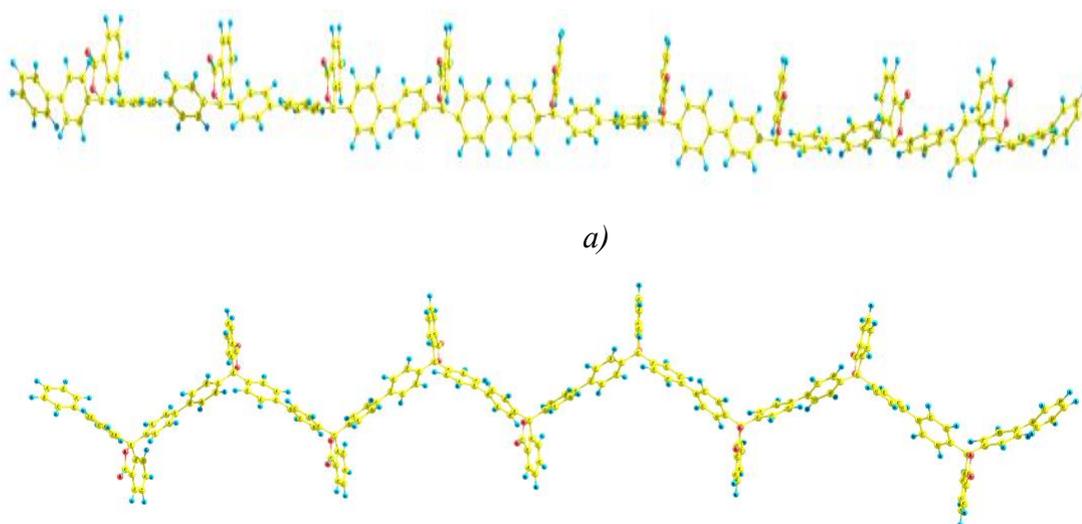


Рис. 3.1. Трехмерное модельное изображение структурных единиц *а)* полидифениленфталата (ПДФ), *б)* полидифениленоксидфталата, *в)* поли-N-фенилдифениленфталатида, *г)* полидифениленсульфидфталата, *д)* политерфениленфталата.

Это несопряженные полимеры с локализацией  $\pi$ -электронов в пределах сопряженной части скелетной цепи полимера. Сопряжение нарушено из-за наличия четвертичного углерода, связывающего  $\pi$ -сопряженные части молекулы между собой и находящегося в состоянии  $sp^3$  гибридизации.

В процессе синтеза могут образовываться молекулы с различной геометрической структурой. В связи с этим были рассмотрены четыре возможных типа молекулярных структур: линейная или спиральная синдиотактическая и изотактическая конфигурации, которые различаются направлением угла между фенильными группами, присоединенными к фталидной группе (Рис. 3.2).





результате реакции, Хартри; 2625.5– коэффициент перевода Хартри в кДж/моль [171]. Полная внутренняя энергия молекул рассчитывается при 0 К.

В результате квантово-химического моделирования в процессе геометрической оптимизации осуществляется переход линейной изотактической конфигурации в синдиотактическую, а спиральная синдиотактическая конфигурация стремится развернуться в линейную синдиотактическую. Наблюдаемые трансформации обусловлены стремлением молекулы принять наиболее выгодное положение с минимальной полной энергией.

Таким образом, было установлено, что энергетически наиболее выгодными конфигурациями макромолекул являются линейная синдиотактическая и спиральная изотактическая [172]. Аналогичные выводы были сделаны авторами работы [152].

Было выдвинуто предположение, что два типа конформации макромолекул могут проявиться на надмолекулярном уровне упорядочения: структуры с линейным строением могут проявиться в формировании упорядоченных слоев с высокой степенью взаимной ориентации скелетных частей молекул, а более крупные ассоциаты могут быть образованы из спиральной структуры. Эти предположения были проверены исследованиями методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты АСМ-исследований показали, что субмикронные полимерные пленки получаются сплошными и однородными по толщине. На Рис. 3.3. представлено трехмерное АСМ-изображение внутреннего строения полимерной пленки. Толщина пленки, составляла 240 нм. На изображении видно, что полимерная пленка состоит из ассоциатов макромолекул. Диаметр ассоциатов составляет 40-100 нм при толщине ~ 20-40 нм. По предварительным оценкам один агрегат может включать несколько десятков макромолекул. При толщине

пленок менее 100 нм обнаружить участки с подобным надмолекулярным строением не удалось.

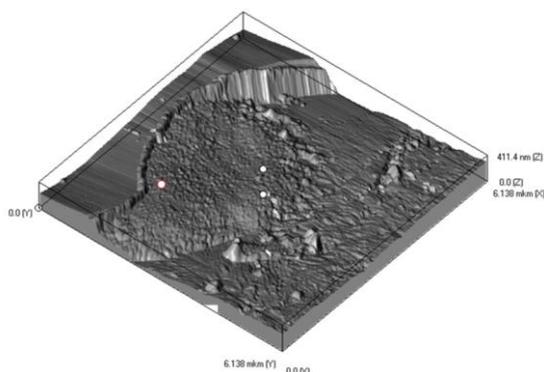


Рис. 3.3. АСМ -изображение внутреннего строения полимерной пленки.

Анализ расчетов квантово-химического моделирования показал, что существуют две энергетически выгодные конфигурации макромолекул: глобулярная изотактическая и линейная синдиотактическая. Можно предположить, что глобулярная структура способствует формированию ассоциатов, состоящих из нескольких глобул, количество которых определяет размеры этих ассоциатов. По-видимому, подобные ассоциаты и наблюдаются в объеме полимерной пленки при исследовании надмолекулярной структуры методом АСМ. Полученные результаты опубликованы в работе [170, 172].

В то же время, анализ поверхностных слоев показывает их существенное отличие от объемной морфологии, которое проявляется в отсутствии структурирования. Можно допустить, что это связано с иным межмолекулярным упорядочением, связанным с линейной упаковкой молекул. В связи с этим, мы предполагаем, что именно линейная синдиотактическая конфигурация отвечает за формирование поверхностных слоев. Эту гипотезу подтверждают исследования морфологии внутреннего строения полимерных пленок разной толщины, которые показали, что с уменьшением толщины ( $d < 100$  нм) энергетически выгодной и преобладающей конфигурацией является та, которая обеспечивает

поверхностное упорядочение молекулярных слоев. Возможно, именно этим фактом объясняется отличие электрофизических свойств пленок ПДФ нанометровой толщины от пленок толщиной более 100 нм.

Полученные данные о строении пленок ПДФ на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации представляются весьма важными для объяснения наблюдаемых электрофизических эффектов [1]. Так как наличие или отсутствие молекулярных ассоциатов должно влиять на электронный транспорт с одной стороны. С другой стороны наличие четко выраженных границ между ассоциатами также может играть определенную роль в транспорте носителей заряда. Например, являясь местами локализации транспортных каналов.

### **3.2. Квантово-химический анализ со-ПАЭК**

Синтез сополимеров позволяет создавать новые синтетические материалы, в которых удается успешно совмещать полезные эксплуатационные свойства, присущие исходным гомополимерам. Тонкая настройка соотношения конечных свойств органических материалов возможна за счет изменения содержания функциональных групп одного полимера (гость) на фоне основного базового полимера (хозяин). Можно предположить, что нарастание полезных свойств гостя может происходить на фоне уменьшения передачи свойств хозяина. Одной из важных задач является определение функциональной связи между ожидаемыми свойствами нового материала и изменением содержания функциональных групп гостя. Очевидно, что при увеличении содержания функциональных групп после достижения паритета содержания групп хозяина и гостя можно ожидать изменения приоритетов в изменении свойств сополимера. А по смыслу гость и хозяин меняются местами.

В настоящем исследовании роль «хозяина» играют молекулярные группы с изопропилиденовой боковой группой (2,2-[4-гидроксифенил -(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)] пропан), соответственно остальные

рассматриваемые группы – играют роль «гостя». Можно было ожидать, что изменение свойств сополимера по мере изменения содержания функциональных групп будет происходить плавно. Однако на практике изменение свойств сополимеров происходит не синхронно с изменением процентного соотношения состава макромолекулы. Хотя, как показано в работе [173] уже при малых концентрациях гостя от 1 до 5% происходит значительное изменение исходных свойств полимера. Подобные изменения электронных свойств при малых концентрациях допанта наблюдаются у сопряженных полимеров. В этом случае объяснения находят в возникновении самосогласованных электронных состояний поляронного типа (поляроны, биполярны, солитоны). Эти носители заряда в условиях делокализованных вдоль полимерной цепи орбиталей НОМО и LUMO способны оказывать сильное влияние на электронный транспорт даже при малой концентрации за счет дополнительных электронных состояний, возникающих в области запрещенных энергий.

Со-ПАЭК являются несопряженными полимерами и потому нельзя предполагать наличие подобного механизма изменения электронных свойств из-за сильной локализации электронных состояний в пределах мономерных звеньев сополимера. В связи с этим, необходимо рассмотреть более общий подход к изменению электронных свойств сополимеров на основе модели примесных электронных состояний. Для этого необходимо исследовать какие из возможных комбинаций мономеров хозяина и гостя могут внести соответствующие изменения в энергетическую электронную структуру сополимера и будут коррелировать с результатами реального физического (оптического и электрофизического) эксперимента.

В связи с этим, структура квантово-химического эксперимента была выстроена в несколько этапов (Рис. 3.4). На первом этапе были исследованы мономерные соединения, затем димеры, затем тримеры и в заключении тетрамеры и пентамеры. Последние представляют собой комбинации

мономерных соединений № 1-3. Полученные параметры были проанализированы с точки зрения корреляции их изменений при вариации содержания функциональных групп с результатами исследований физических свойств сополимеров.

Так как полимеры по условиям синтеза являются статистическими, то сложно предсказать заранее какая из комбинаций может быть преобладающей в результате проведения конкретного синтеза. Однако можно допустить, что конечный результат может быть предопределен на стадии закладки исходных реагентов в реактор.

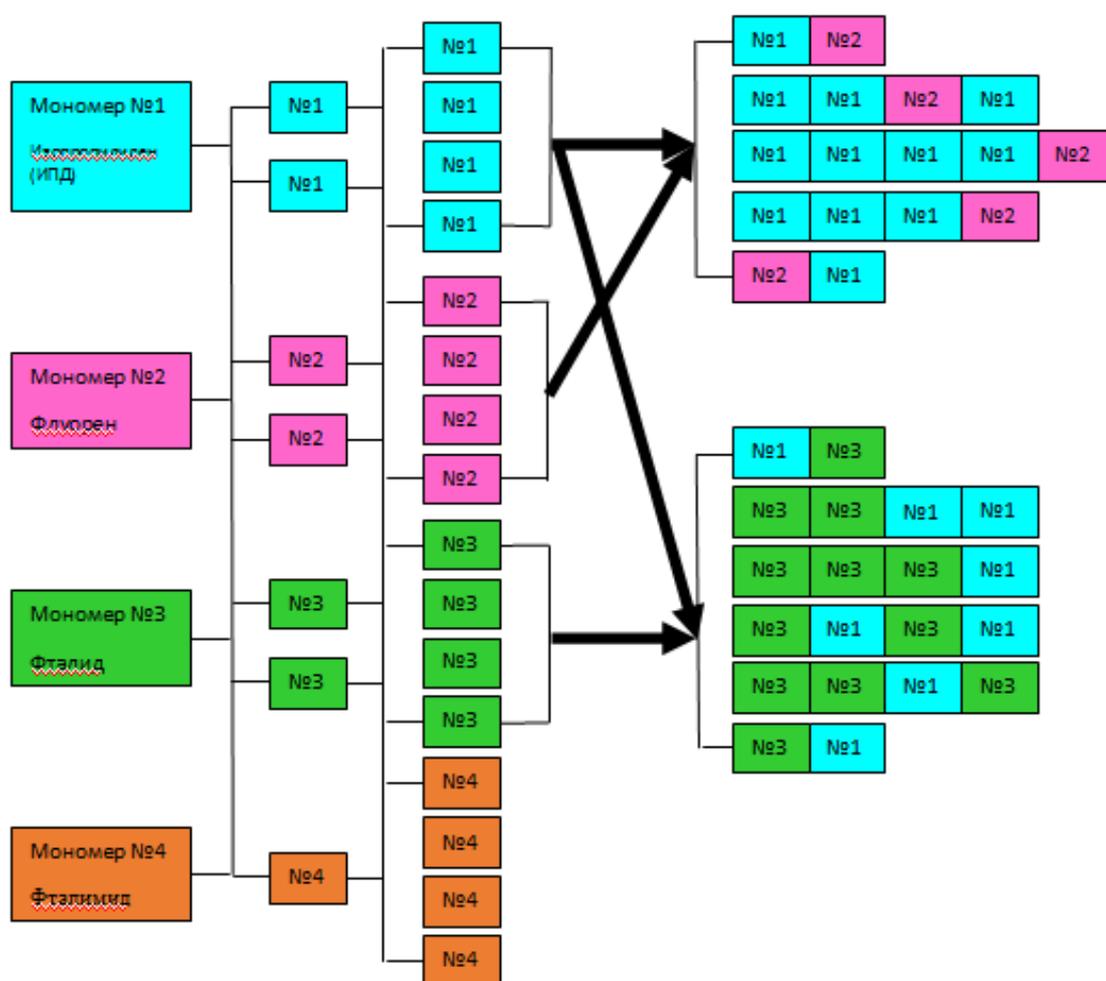


Рис.3.4. Структурная схема квантово-химических расчетов. Мономер №1 – 2,2-[4-гидроксифенил -(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)] пропан, мономер №2 - 9,9-[4-

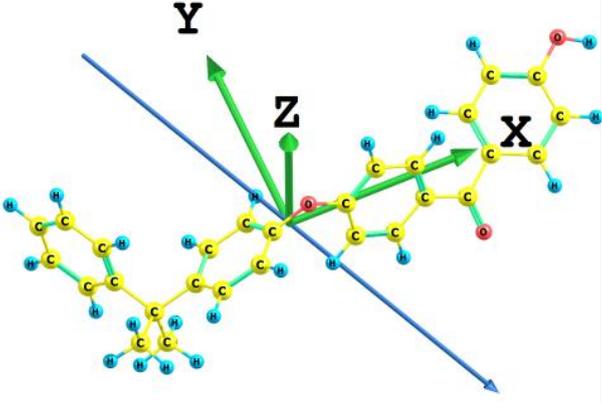
гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] флуорен, мономер №3 - 3,3-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] фталид, мономер №4 - 2-фенил-3,3 -[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] фталимидин.

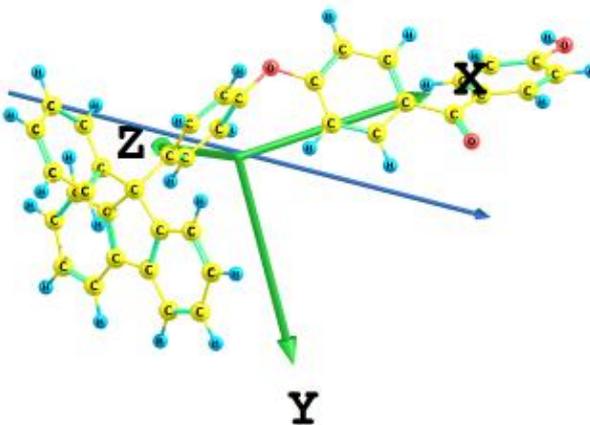
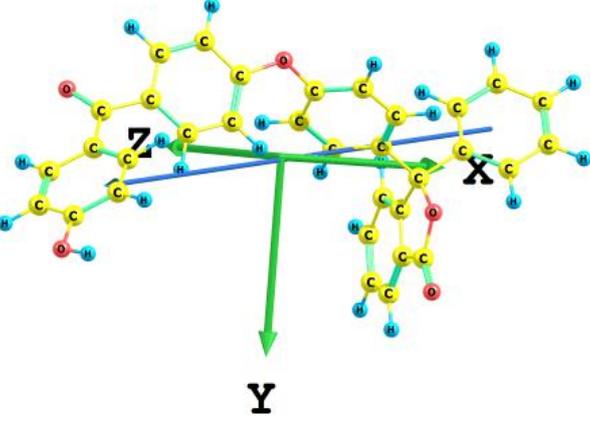
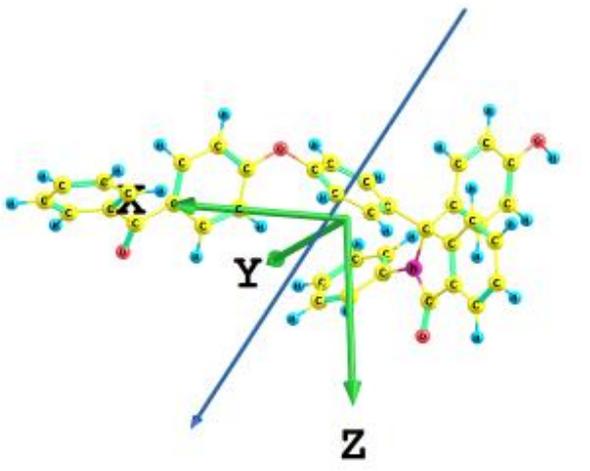
### 3.2.1. Результаты расчетов соединений модельных для со-ПАЭК

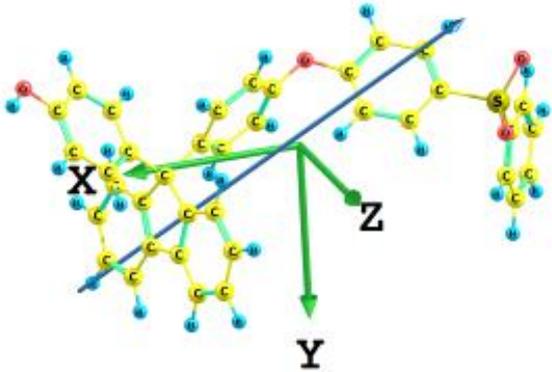
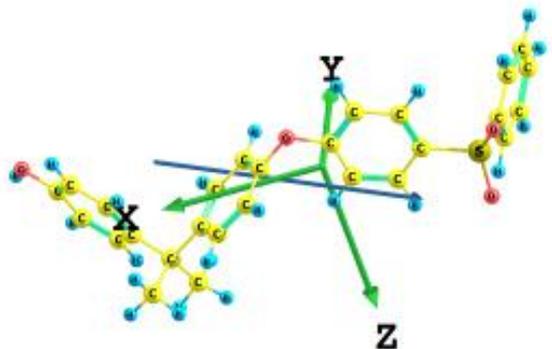
В процессе квантово-химического расчета из выходного файла с промежуточными расчетными данными и при помощи программы визуализации Chemcraft можно получить значение и направление дипольного момента, распределение электронной плотности молекулярных орбиталей и значение их энергий, полную энергию молекулы, а также другие энергетические параметры модельных систем.

В таблице 3.1. представлены направления дипольных моментов и их значения для мономеров с различными боковыми группами.

Таблица 3.1. Направления дипольных моментов и их значения для мономеров.

Название молекулы	Направление дипольного момента	Значение дипольного момента, D
<p>I</p> <p>2,2-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] пропан</p>		1,57

<p>F</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] флуорен</p>		4,25
<p>P</p> <p>3,3-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] фталид</p>		3,39
<p>N</p> <p>2-фенил-3,3-[4- гидроксифенил-(4'- фенокси- 4''-бензоилфенил)] фталимидин</p>		5.43

<p>F(S)</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил- (4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)] флуорен</p>		7,05
<p>I(S)</p> <p>2,2-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)]проп ан</p>		6,75

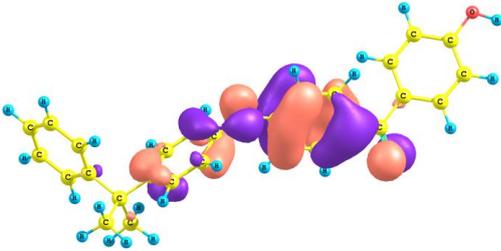
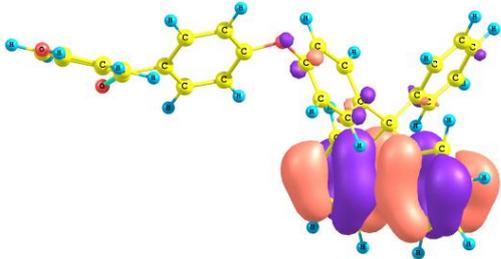
Направление суммарного дипольного момента зависит от структуры молекулы и ее состава. Так из таблицы 3.1. можно увидеть, что у мономера с изопропилиденовой боковой группой дипольный момент направлен вниз относительно всей молекулы, причем в правую сторону под острым углом к основной части мономера относительно оси OX, аналогичным образом направлен дипольный момент у мономеров с флуореновой, фталимидной и изопропилиденовой с атомом серы боковой группой. У мономеров с фталидной и флуореновой с атомом серы боковой группой направление дипольного момента ориентировано вдоль мономера от боковой группы к основной части мономера.

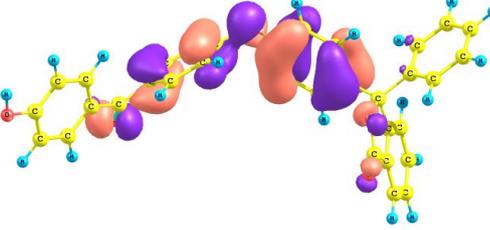
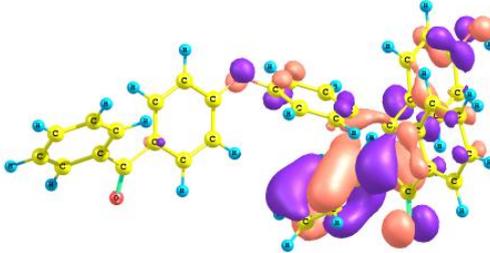
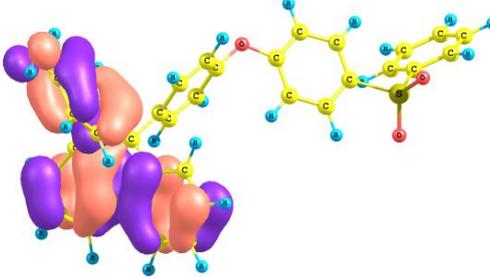
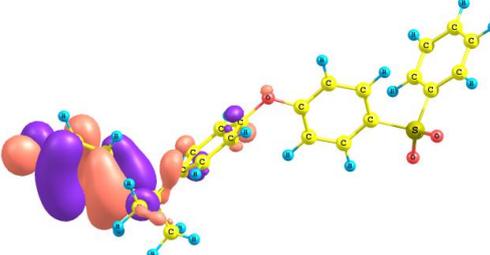
Наибольшее значение дипольного момента у мономеров 9,9-[4-гидроксифенил- (4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)] флуорена (7,05 Д) и 2,2-[4-гидроксифенил-(4'-фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)]пропана (6,75 Д), а наименьшее значение у мономера с изопропилиденовой боковой группой (1,57 Д). Из числа далее исследуемых мономеров наибольшее

значение дипольного момента у 9,9-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] флуорена (F).

В результате квантово-химического расчета было визуализировано распределение электронной плотности молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО) и получены значения потенциала ионизации для мономеров с различными функциональными группами, представленные в Таблице 3.2. Оранжевым цветом обозначены облака с положительным знаком волновой функции, а фиолетовым цветом - отрицательный.

Таблица 3.2. Распределение электронной плотности молекулярных орбиталей (ВЗМО) мономеров.

Название молекулы	Распределение электронной плотности ВЗМО	Значение потенциала ионизации (IP), эВ
<p>I</p> <p>2,2-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] пропан</p>		6,35
<p>F</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] флуорен</p>		6,16

<p style="text-align: center;">P</p> <p style="text-align: center;">3,3-[4-гидроксифенил -(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] фталид</p>		6,48
<p style="text-align: center;">N</p> <p style="text-align: center;">2-фенил-3,3-[4- гидроксифенил-(4'- фенокси- 4''-бензоилфенил)] фталимидин</p>		6,39
<p style="text-align: center;">F(S)</p> <p style="text-align: center;">9,9-[4-гидроксифенил- (4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)] флуорен</p>		6,16
<p style="text-align: center;">I(S)</p> <p style="text-align: center;">2,2-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)]пропа н</p>		6,26

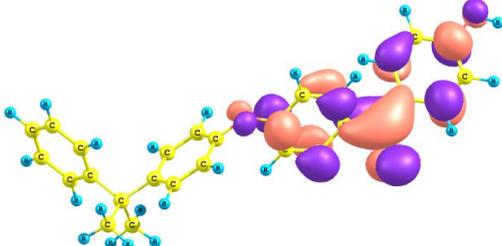
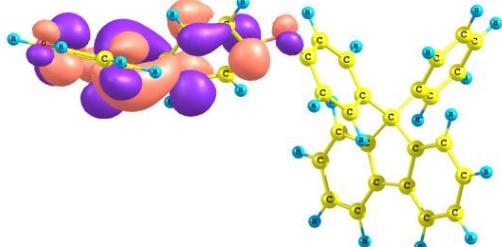
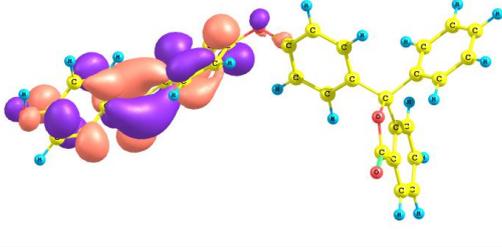
Из результатов распределения электронной плотности ВЗМО видно, что у мономеров с изопрониленовой и фталидной боковой группой электронная плотность локализована на основной части молекулы, а у мономеров с флуореновой, фталимидной, флуореновой (с атомом серы) и изопрониленовой (с атомом серы) боковой группой – на боковом фрагменте.

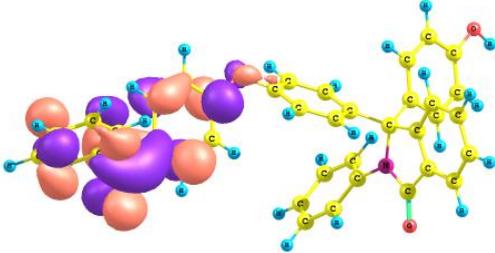
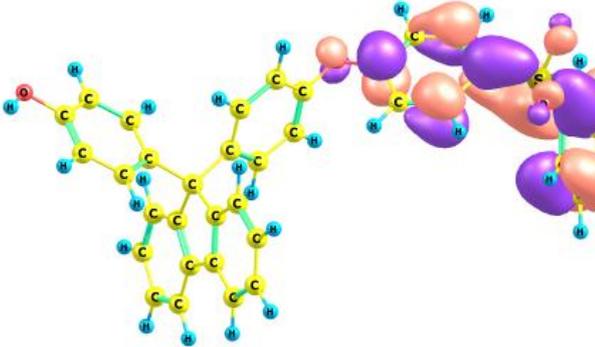
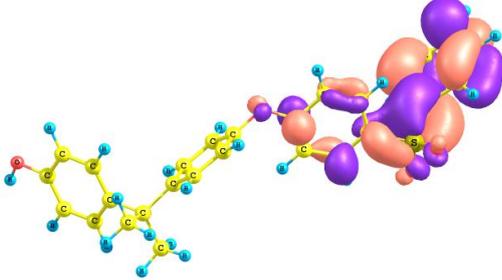
Наименьшее значение потенциала ионизации у мономера с флуореновой боковой группой (6,16 эВ), а наибольшее – у мономера с фталидной группой (6,48 эВ). Сравнение потенциала ионизации показало,

что аналогично результатам работы [174, 175] наибольшее значение потенциала ионизации у мономера с большим содержанием атома кислорода.

В таблице 3.3. представлены распределения электронной плотности НВМО и значения энергии сродства молекулы к электрону для мономеров с различными функциональными группами.

Таблица 3.3. Распределение электронной плотности молекулярных орбиталей (НВМО) мономеров.

Название молекулы	Распределение электронной плотности НВМО	Значение сродства к электрону (EA), эВ
<p>I</p> <p>2,2-[4-гидроксифенил -(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)] пропан</p>		1,78
<p>F</p> <p>9,9-[4-гидроксифенил -(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)] флуорен</p>		1,76
<p>P</p> <p>3,3-[4-гидроксифенил -(4'-фенокси-4''-бензоилфенил)] фталид</p>		1,91

<p style="text-align: center;">N</p> <p style="text-align: center;">2-фенил-3,3-[4- гидроксифенил-(4'- фенокси-4''-бензоилфенил)] фталимидин</p>		1,97
<p style="text-align: center;">F(S)</p> <p style="text-align: center;">9,9-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)] флуорен</p>		1,54
<p style="text-align: center;">I(S)</p> <p style="text-align: center;">2,2-[4-гидроксифенил-(4'- фенокси-4''- бензолсульфонилфенил)]пр опан</p>		1,54

Нижняя вакантная молекулярная орбиталь для всех молекул локализована на основной части мономера. Средство к электрону мономеров с флуореновой и изопропилиденовой боковой группой приблизительно равны (1,76 эВ и 1,78 эВ соответственно), а у мономера со фталидной и фталимидной боковой группой средство к электрону выше и составляет 1,91 и 1,97 эВ соответственно. У мономеров с флуореновой и изопропилиденовой с атомом серы боковой группой значение энергии средства к электрону одинаковы и равны 1,54 эВ.

В приближении теоремы Купманса [176] осуществлялась оценка потенциала ионизации и энергии средства к электрону, согласно которому IP принято считать приблизительно равным энергии ВЗМО, взятой с противоположным знаком, а энергия средства к электрону (EA)

приблизительно равна энергии ее нижней незанятой МО, взятой с обратным знаком. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) оценивалась как разность между энергиями НВМО и ВЗМО. В работе [177] проводилась теоретическая оценка энергии сродства к электрону для производных хинона, в результате которой установлено, что теоретические значения сродства к электрону коррелируют с известными данными из экспериментов.

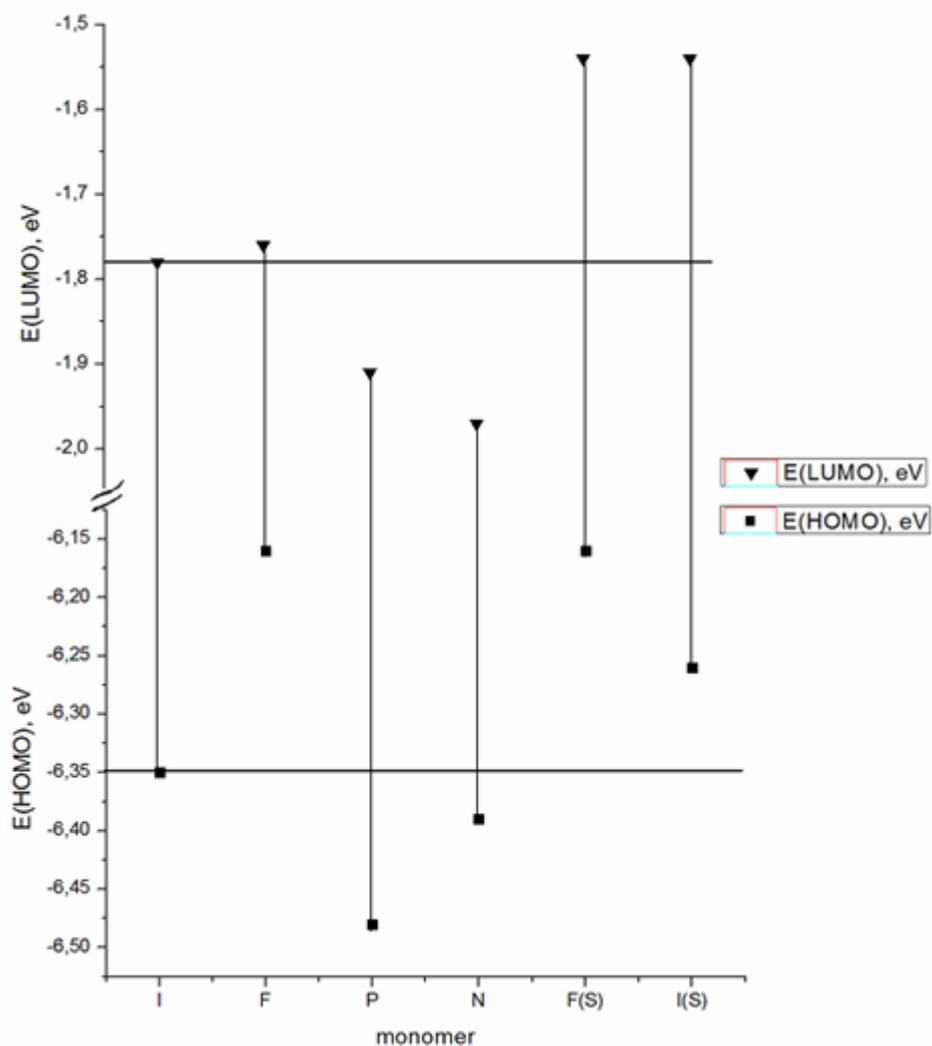
Результаты квантово-химических расчетов для мономеров представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты расчетов энергетических характеристик мономеров.

Молекула	Дипольный момент, D	IP, эВ	EA, эВ	$E_g$ , эВ
I	1,57	6,35	1,78	4,57
F	4,25	6,16	1,76	4,40
P	3,39	6,48	1,91	4,57
N	5,43	6,39	1,97	4,42
F(S)	7,05	6,16	1,54	4,62
I(S)	6,75	6,26	1,54	4,72

Из результатов расчетов энергетических характеристик мономеров (Таблица 3.4) наблюдается следующая картина. Сравнивая значения энергии потенциала ионизации мономера с изопропилиденовой боковой группой с потенциалом ионизации мономеров с флуореновой, фталимидной и фталидной боковой группой, получили, что у мономера (F) энергия верхней занятой МО выше, чем у мономера (I), а энергия ВЗМО (P) и (N) ниже, чем у мономера (I), это видно из диаграммы 3.1. Из данных энергий НВМО тех же мономеров наблюдаем аналогичный результат: значение энергии НВМО у мономера (F) выше, чем у мономера (I), а энергия НВМО (P) и (N) ниже, чем у мономера (I) [177].

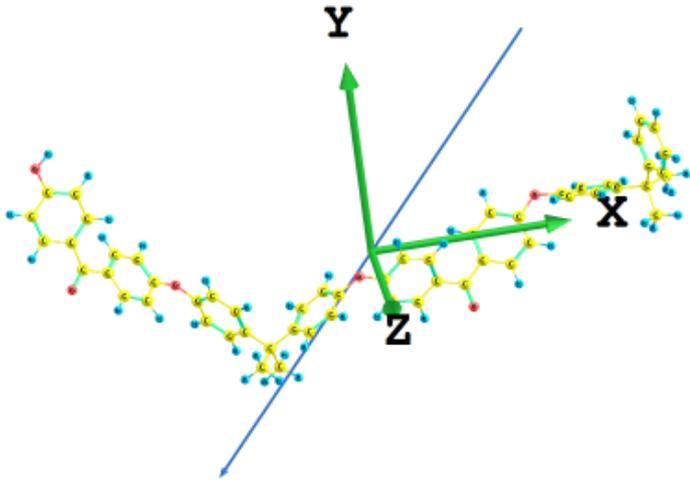
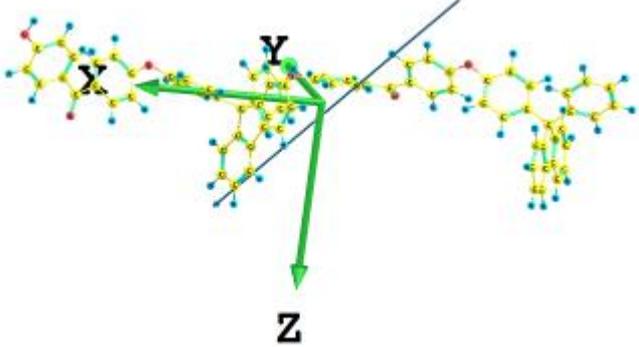
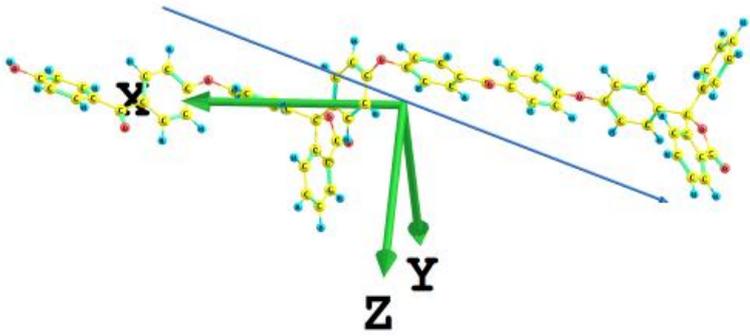
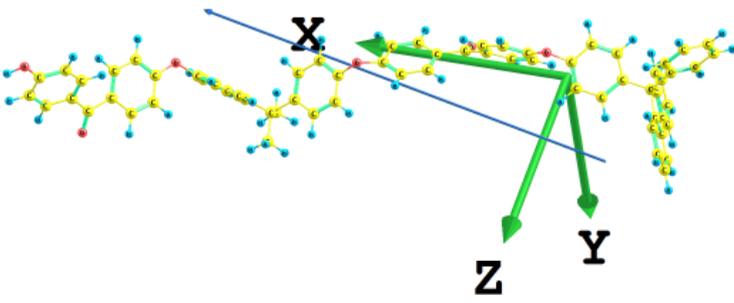
Диаграмма 3.1. Расположение МО для мономеров.

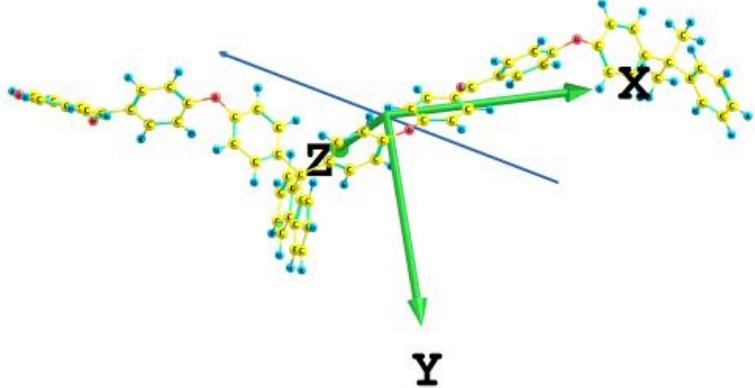
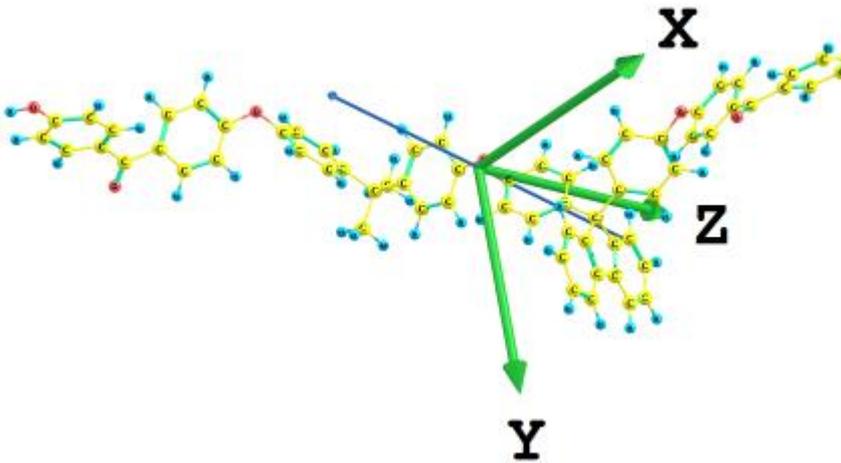
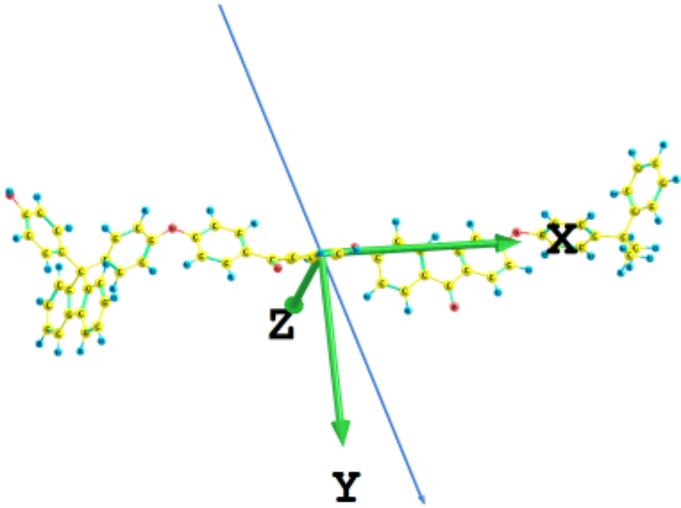


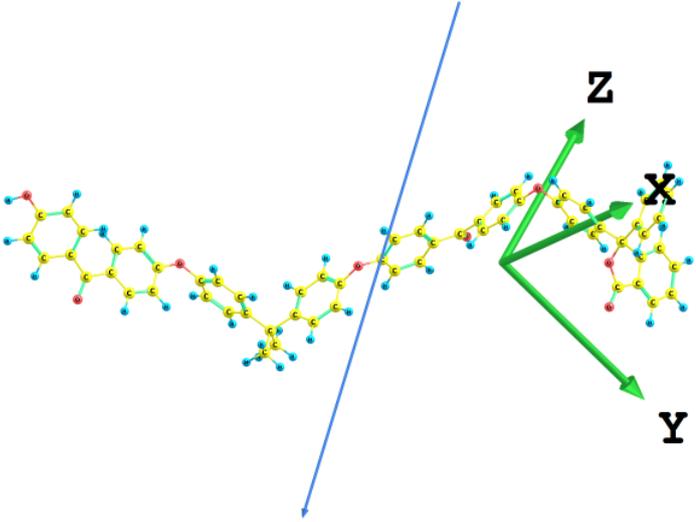
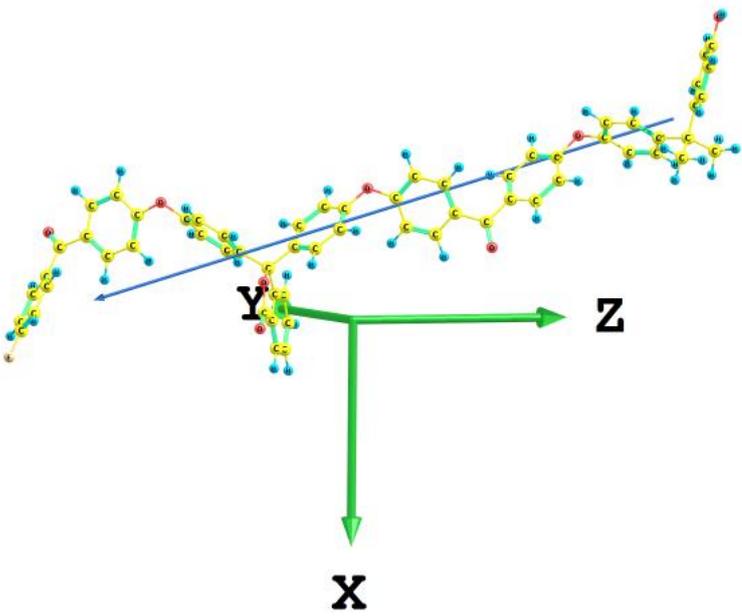
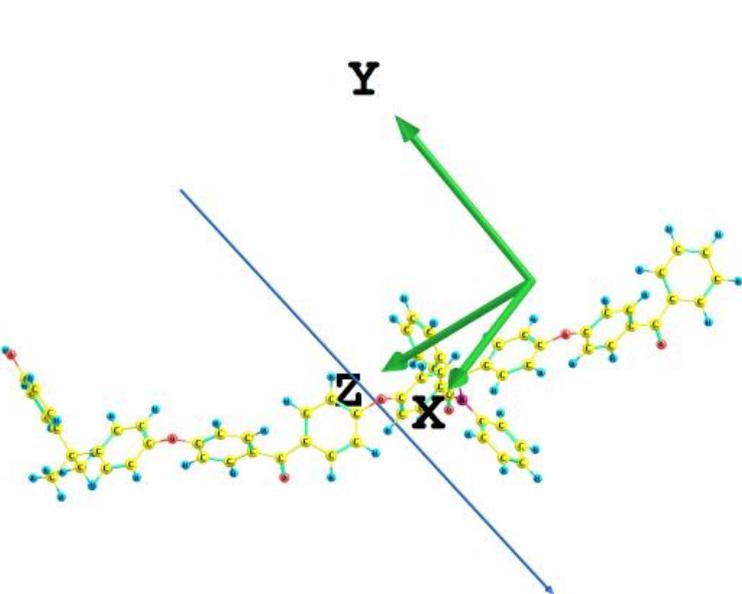
В таблице 3.5. представлены направления дипольных моментов и их значения для димеров с различными комбинациями боковых групп.

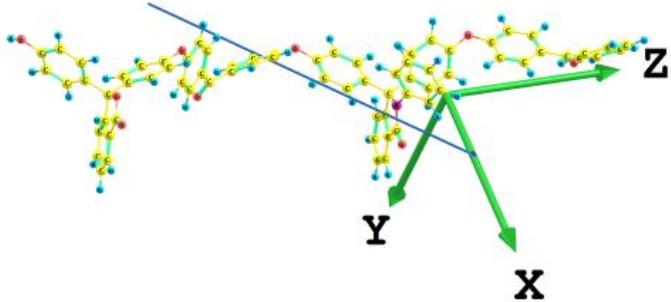
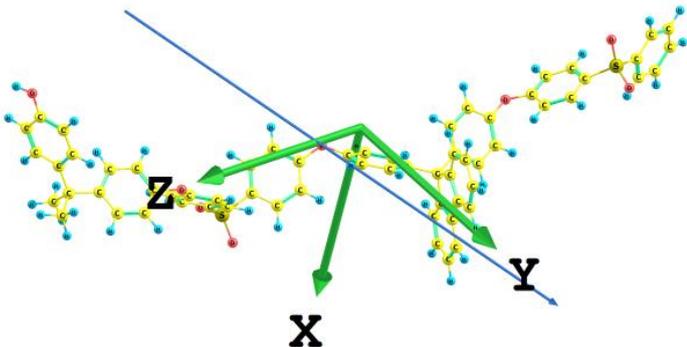
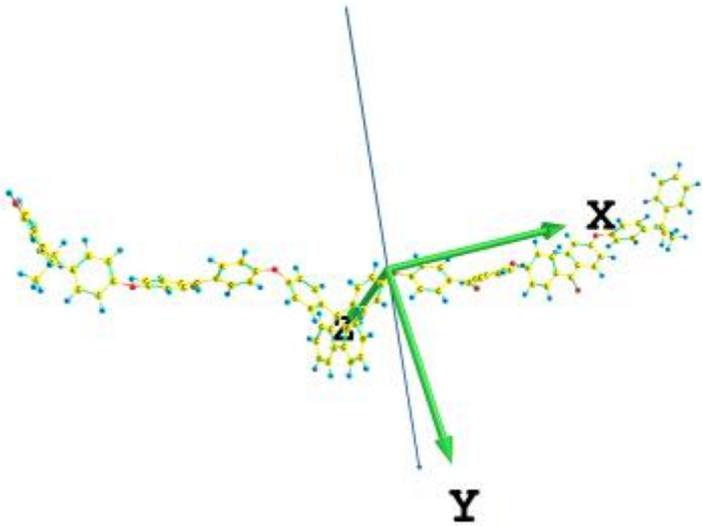
Таблица 3.5. Направления дипольных моментов и их значения для димеров.

Название молекулы	Направление дипольного момента	Значение дипольного момента,

		D
Димер (II)		4,47
Димер (FF)		5,65
Димер (PP)		5,30
Димер (IF)		3,12

Димер (FI)		5,60
Димер (IF)		2,26
Димер (FI)		2,22

Димер (IP)	 <p>A ball-and-stick model of a dimer (IP) is shown. The molecule consists of two fused ring systems connected by a bridge. A blue line passes through the center of the dimer. Three green arrows represent the coordinate axes: X points to the right, Y points downwards, and Z points upwards and to the right.</p>	2,74
Димер (PI)	 <p>A ball-and-stick model of a dimer (PI) is shown. The molecule consists of two fused ring systems connected by a bridge. A blue line passes through the center of the dimer. Three green arrows represent the coordinate axes: X points downwards, Y points to the left, and Z points to the right.</p>	4,93
Димер (IN)	 <p>A ball-and-stick model of a dimer (IN) is shown. The molecule consists of two fused ring systems connected by a bridge. A blue line passes through the center of the dimer. Three green arrows represent the coordinate axes: X points to the right, Y points upwards, and Z points to the left.</p>	7,67

Димер (P'N)		6,67
Димер (F(S) I(S))		1,39
Тример (IFI')		2,99

Направление дипольного момента в случае димера с изопропилиденовой боковой группой (P), также как у мономера, ориентировано вниз относительно всей молекулы, но отличается тем, что меняется угол наклона в противоположную (левую) сторону относительно оси OX, аналогичным образом направлен дипольный момент у димера с флуореновой боковой группой (FF). У димера с фталидной боковой группой

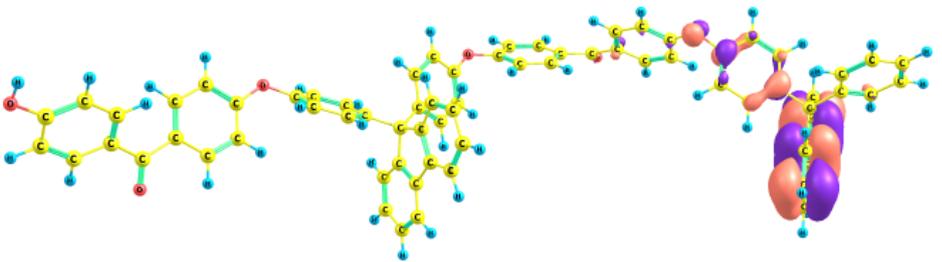
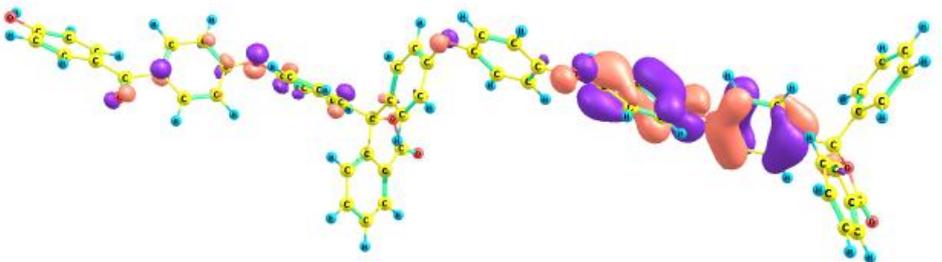
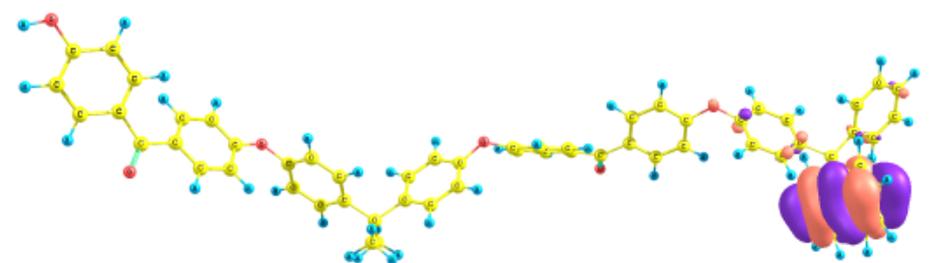
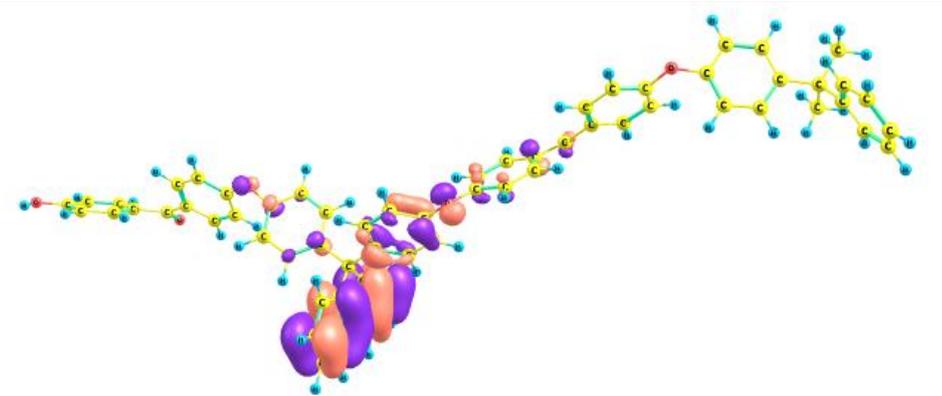
(PP) дипольный момент направлен вниз под острым углом к отрицательной оси OX в сторону одной из фталидных группировок. У димера, содержащий изопропилиденовую и флуореновую боковые группы (IF, FI) в зависимости от местоположения боковой группы меняется направление дипольного момента: в случае IF – дипольный момент направлен вдоль оси OX от флуореновой к изопропилиденовой боковой группе, а у димера FI – в противоположную сторону (от изопропилиденовой к флуореновой боковой группе). У димера, содержащий изопропилиденовую и фталидную боковые группы (IP, PI) аналогичным образом в зависимости от местоположения боковых групп меняется направление дипольного момента. У димеров с фталимидной боковой группой (I'N и P'N) дипольный момент направлен вниз с преимущественным наклоном в сторону фталимида. У димера с изопропилиденовой и флуореновой с атомом серы боковой группой (I'(S) F'(S)) дипольный момент направлен вниз от изопропилиденовой к флуореновой боковой группе практически вдоль оси OY.

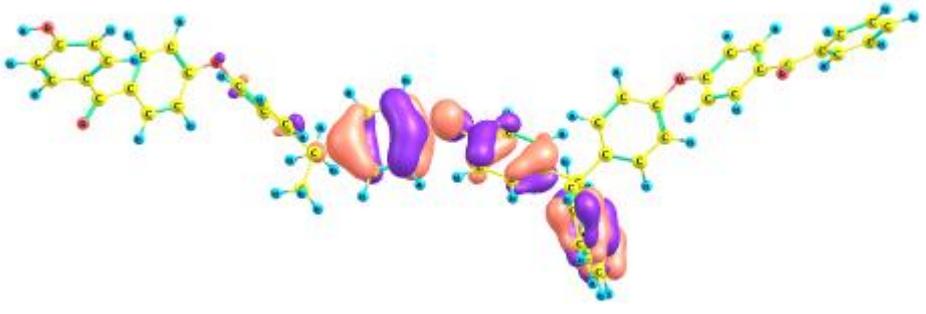
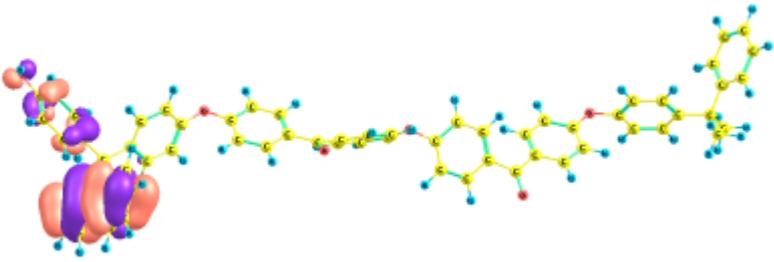
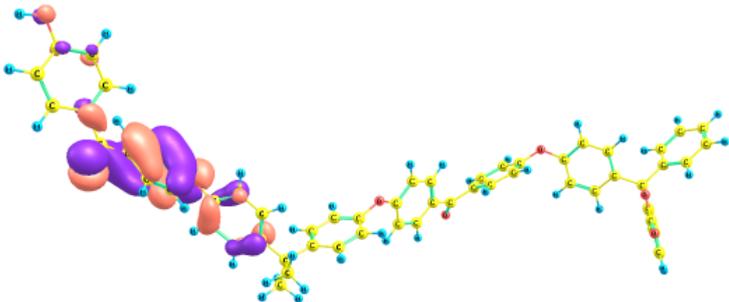
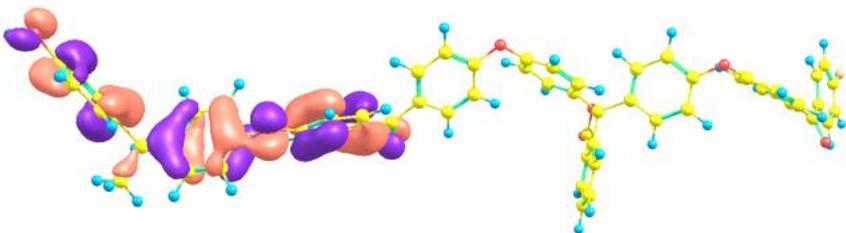
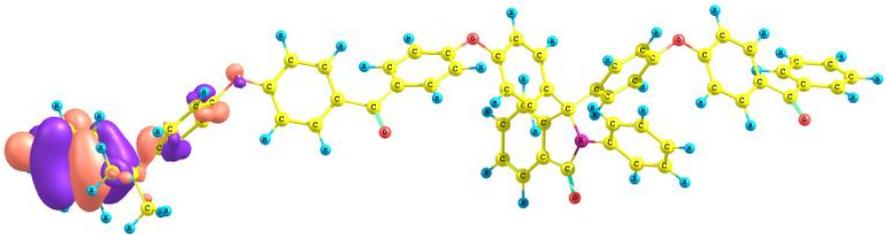
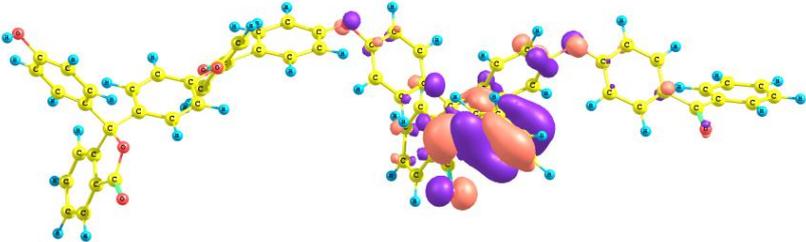
Дипольный момент при образовании димера гомополимера становится выше для всех соединений, но по-прежнему остается максимальным для молекулы с флуореновой боковой группой (5,65 Д для димера). При формировании димера из различных боковых групп максимальное значение дипольного момента наблюдается у соединений с фталимидной боковой группой (I'N (7,67 Д) и P'N (6,67 Д)), а минимальный дипольный момент у димера с изопропилиденовой и флуореновой с атомом серы боковой группы (I(S)F(S) (1,39 Д)).

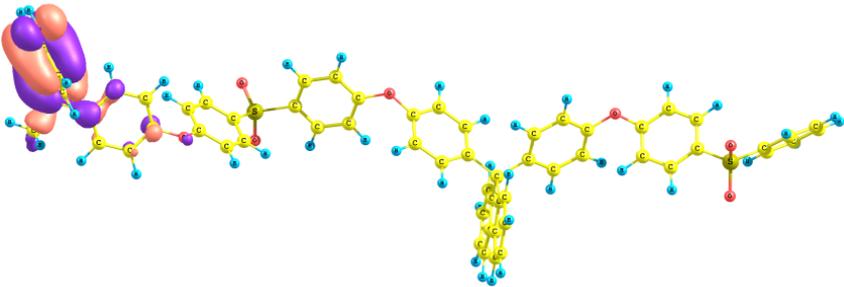
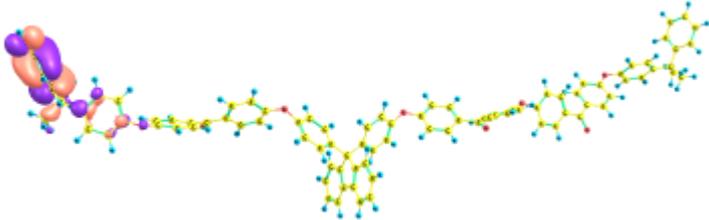
В таблице 3.6. представлено распределение электронной плотности ВЗМО для димеров с различными функциональными группами.

Таблица 3.6. Распределение электронной плотности ВЗМО димеров.

Название молекулы, (IP, эВ)	Распределение электронной плотности ВЗМО
--------------------------------	--

<p>Димер (II) (6,08)</p>	 A ball-and-stick model of a dimeric molecule, labeled (II) with a value of (6,08). The structure consists of two fused ring systems connected by a bridge. The atoms are color-coded: carbon (yellow), oxygen (red), and hydrogen (blue). A semi-transparent isosurface representation of the electron density is overlaid on the ball-and-stick model, showing the distribution of electron density in purple and orange.
<p>Димер (FF) (5,86)</p>	 A ball-and-stick model of a dimeric molecule, labeled (FF) with a value of (5,86). The structure features a complex arrangement of fused and linked rings. Atoms are color-coded: carbon (yellow), oxygen (red), and hydrogen (blue). A semi-transparent isosurface representation of the electron density is overlaid, showing the distribution of electron density in purple and orange.
<p>Димер (PP) (6,18)</p>	 A ball-and-stick model of a dimeric molecule, labeled (PP) with a value of (6,18). The structure shows two ring systems connected by a bridge. Atoms are color-coded: carbon (yellow), oxygen (red), and hydrogen (blue). A semi-transparent isosurface representation of the electron density is overlaid, showing the distribution of electron density in purple and orange.
<p>Димер (IF) (5,95)</p>	 A ball-and-stick model of a dimeric molecule, labeled (IF) with a value of (5,95). The structure consists of two ring systems connected by a bridge. Atoms are color-coded: carbon (yellow), oxygen (red), and hydrogen (blue). A semi-transparent isosurface representation of the electron density is overlaid, showing the distribution of electron density in purple and orange.
<p>Димер (FI) (5,88)</p>	 A ball-and-stick model of a dimeric molecule, labeled (FI) with a value of (5,88). The structure shows two ring systems connected by a bridge. Atoms are color-coded: carbon (yellow), oxygen (red), and hydrogen (blue). A semi-transparent isosurface representation of the electron density is overlaid, showing the distribution of electron density in purple and orange.

<p>Димер (Г'Г) (5,96)</p>	
<p>Димер (Г'Г') (5,90)</p>	
<p>Димер (Г'Р) (6,23)</p>	
<p>Димер (РГ) (6,18)</p>	
<p>Димер (Г'N) (6,00)</p>	
<p>Димер (Р'N) (6,12)</p>	

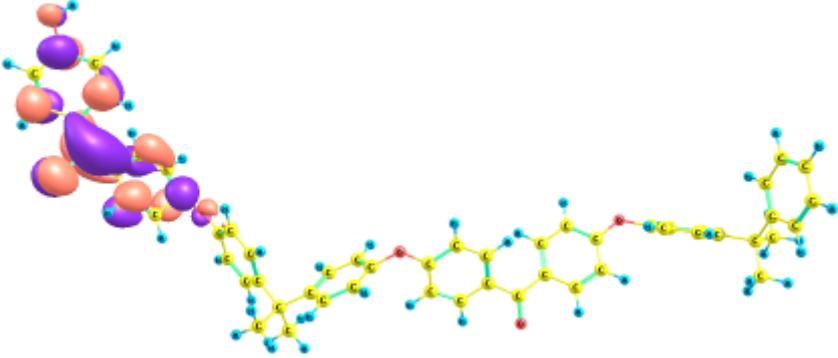
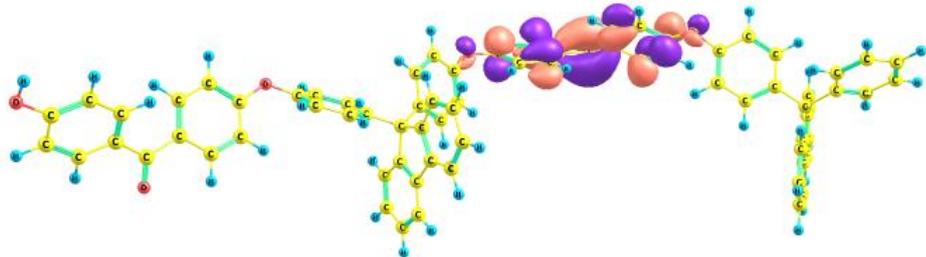
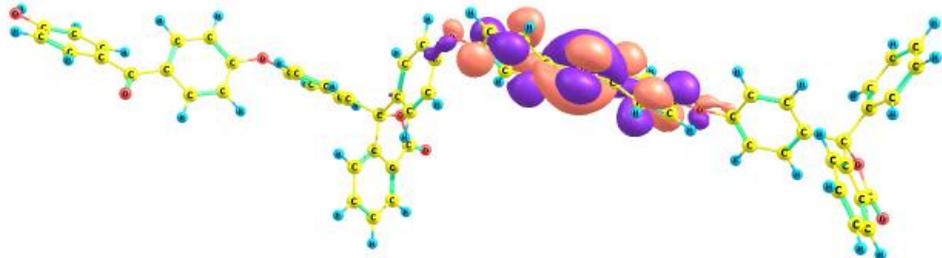
Димер (I(S)F(S)) (6,02)	
Тример (IFI') (5,81)	

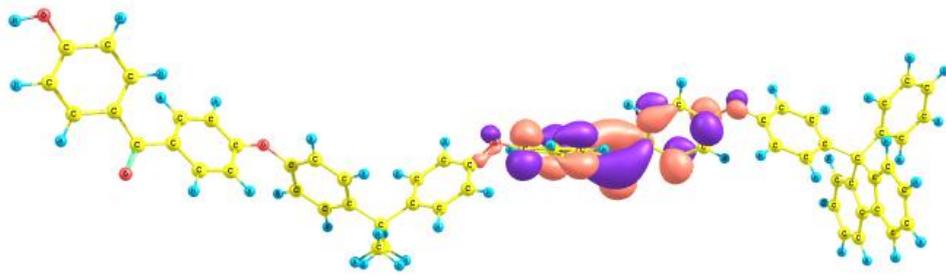
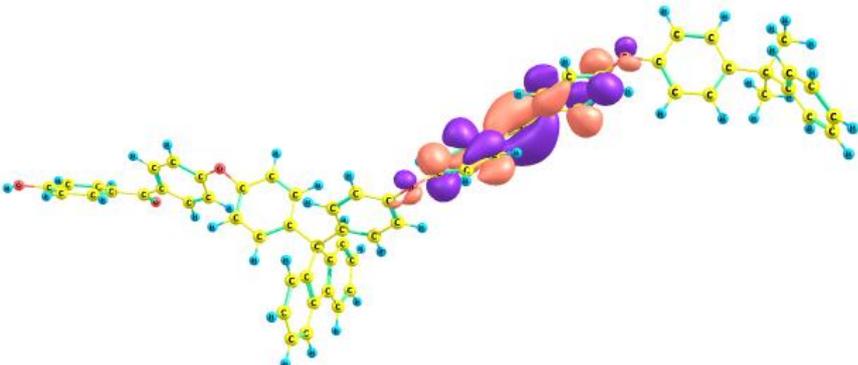
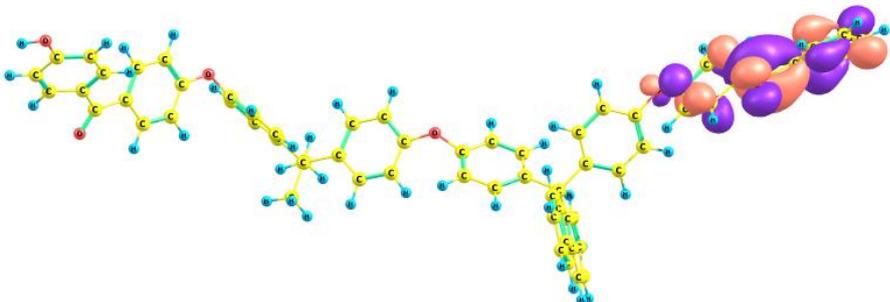
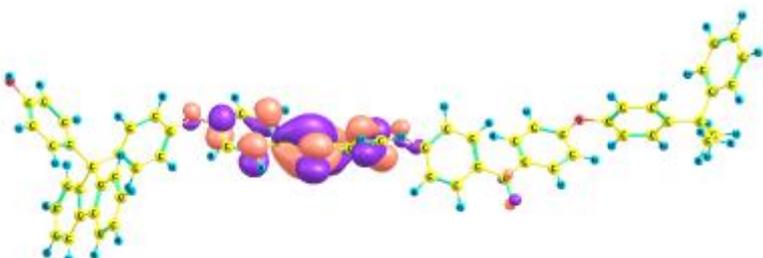
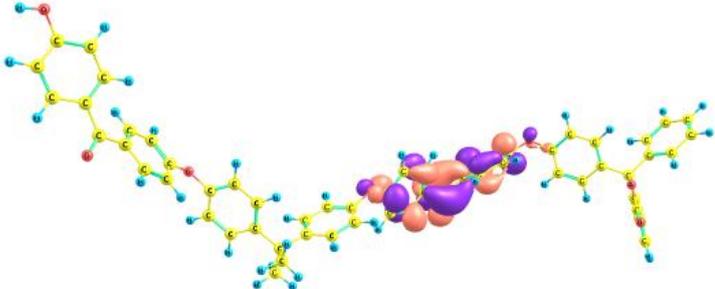
Локализация верхней занятой молекулярной орбитали у димера с изопронилиденовой (II), с фталидной (PP) и у димеров, содержащих фталидную и изопронилиденовую боковые группы (IP, PI) – на основной части цепи молекулы (причем у IP, PI на изопронилиденовой боковой группе), а у димеров с флуореновой (FF), фталимидной и изопронилиденовой (I'N), фталимидной и фталидной (P'N), а также у флуореновой и изопронилиденовой с атомом серы боковой группой (F(S) I(S)) – на боковом фрагменте. У димеров с флуореновой и изопронилиденовой группой (IF, FI) локализация ВЗМО на боковом фрагменте флуореновой группы. Отличие от мономеров заключается в том, что в визуализации МО димеров с фталимидной боковой группой локализация меняется в зависимости от второго мономера (фталидной или изопронилиденовой группы). Если в димере присутствует изопронилиденовая группа, то локализация верхней занятой МО смещается с боковой группы фталимида на изопронилиден, если же в димере фталидная группа, то локализация ВЗМО сохраняется на боковом фрагменте фталимидной группы. У димера, содержащего флуореновую и изопронилиденовую с атомом серы боковые группы (F(S) I(S)) локализация ВЗМО на боковом фрагменте изопронилиденовой группы.

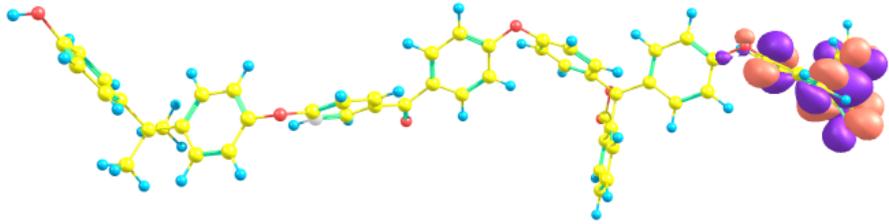
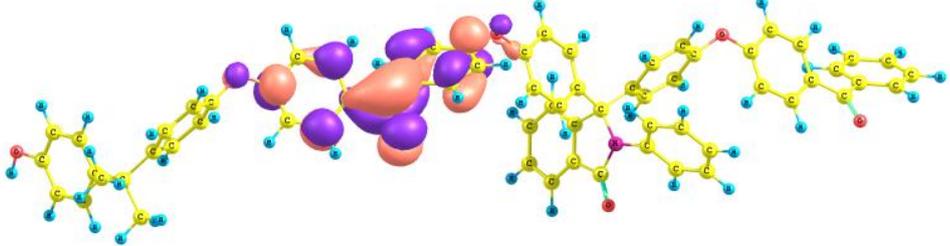
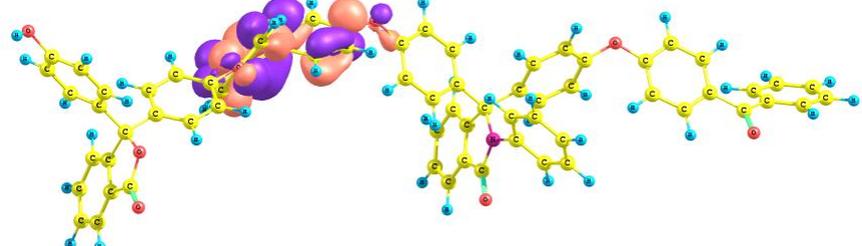
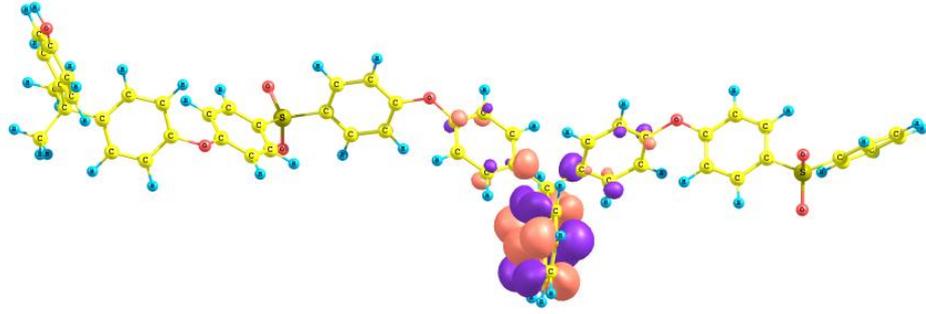
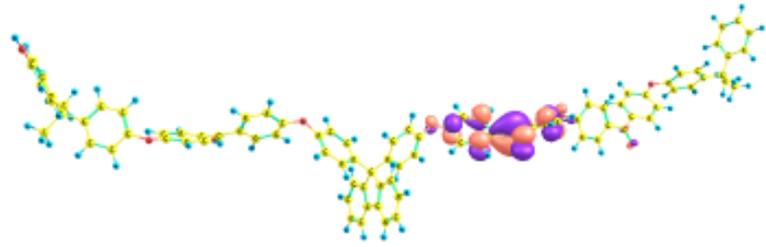
Наименьшее значение потенциала ионизации у димера с флуореновой боковой группой FF (5,86 эВ), а наибольшее, аналогично мономеру, – у димера с фталидной группой PP (6,18 эВ). Сравнивая значение потенциала ионизации в зависимости от состава димера, наибольшее значение у молекулы, содержащей изопропилиденовую и фталидную боковые группы IP (6,23 эВ).

В таблице 3.7. представлено распределение электронной плотности НВМО для димеров с различными функциональными группами.

Таблица 3.7. Распределение электронной плотности НВМО димеров.

Название молекулы, (ЕА, эВ)	Распределение электронной плотности НВМО
Димер (II) (1,55)	
Димер (FF) (1,48)	
Димер (PP) (1,68)	

<p>Димер (IF) (1,68)</p>	
<p>Димер (FI) (1,49)</p>	
<p>Димер (I'F) (1,63)</p>	
<p>Димер (FI') (1,71)</p>	
<p>Димер (IP) (1,64)</p>	

Димер (PI) (1,85)	
Димер (I'N) (1,76)	
Димер (P'N) (1,80)	
Димер (I(S)F(S)) (1,22)	
Тример (IFI) (1,72)	

Нижняя вакантная молекулярная орбиталь для всех молекул локализована на основной части цепи, кроме димера с флуореновой и изопропилиденовой боковой группой с серой (F(S) I(S)), в которой НВМО локализована на боковой части флуорен содержащей группы. НВМО у

димера IF локализована в основной части флуореновой группы, у димера FI - в основной части изопропилиденовой части, а у димеров IP и PI в основной части фталидной группы. У димеров с фталимидной боковой группой (I'N и P'N) локализация НВМО в основной части изопропилиденовой и фталидной боковой группы соответственно.

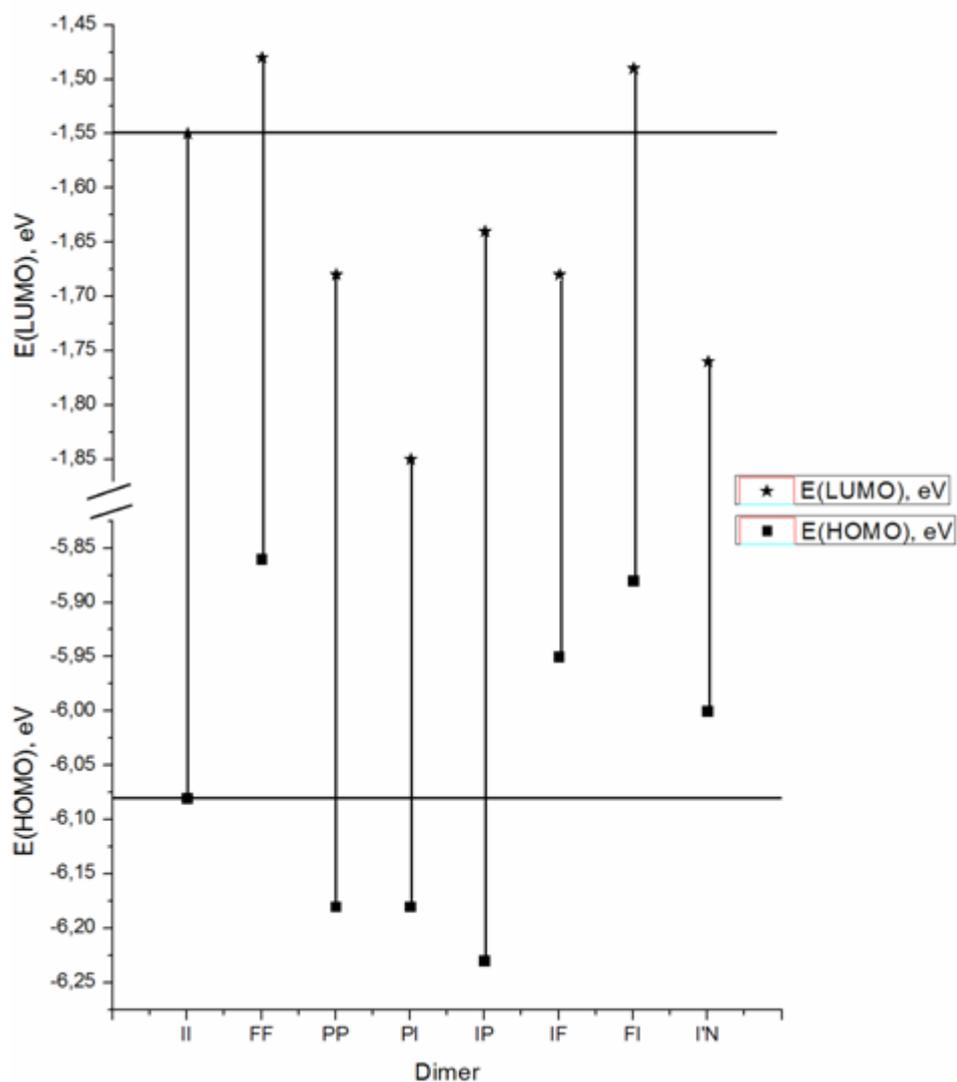
Минимальное значение энергии сродства к электрону димера с флуореновой и изопропилиденовой с атомом серы боковой группой F(S)I(S) (1,22 эВ), а у димеров с фталимидной боковой группой (I'N и P'N) сродство к электрону выше и составляет 1,76 и 1,80 эВ соответственно, максимальное значение энергии сродства к электрону у димера, содержащего фталидную и изопропилиденовую боковую группы PI (1,85 эВ).

Таблица 3.8. Результаты расчетов энергетических характеристик димеров.

Молекула	Дипольный момент, D	IP, эВ	EA, эВ	E <sub>g</sub> , эВ
II	4,47	6,08	1,55	4,53
FF	5,65	5,86	1,48	4,38
PP	5,30	6,18	1,68	4,50
PI	4,93	6,18	1,85	4,33
IP	2,74	6,23	1,64	4,59
IF	3,12	5,95	1,68	4,27
FI	5,60	5,88	1,49	4,39
I'F	2,26	5,96	1,63	4,33
FI'	2,22	5,90	1,71	4,19
I'N	7,67	6,00	1,76	4,24
P'N	6,67	6,12	1,80	4,32
I(S)F(S)	1,39	6,02	1,22	4,80
IFI'	2,99	5,81	1,72	4,09

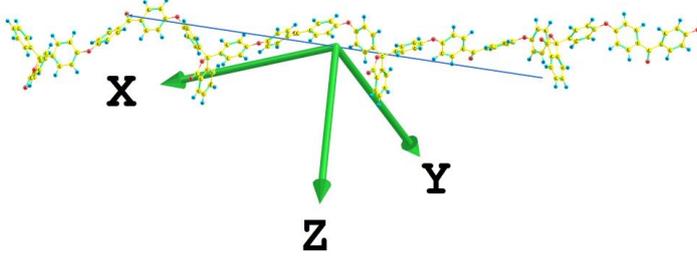
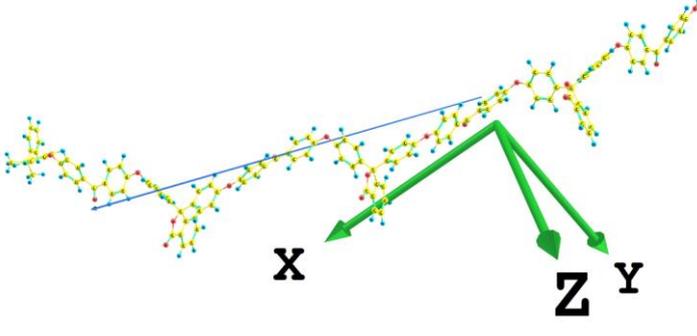
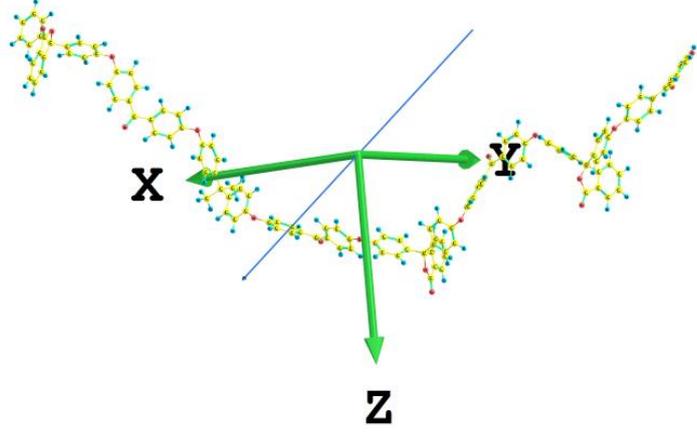
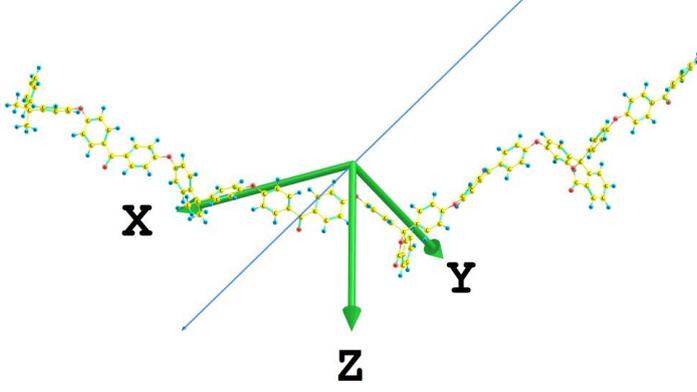
Из полученных результатов расчетов энергетических характеристик димеров получили следующее: при добавлении к изопропилиденовой группе фталидной и фталимидной увеличивается значение IP и EA, а когда добавляется флуореновая боковая группа, то IP уменьшается, а EA увеличивается (диаграмма 3.2).

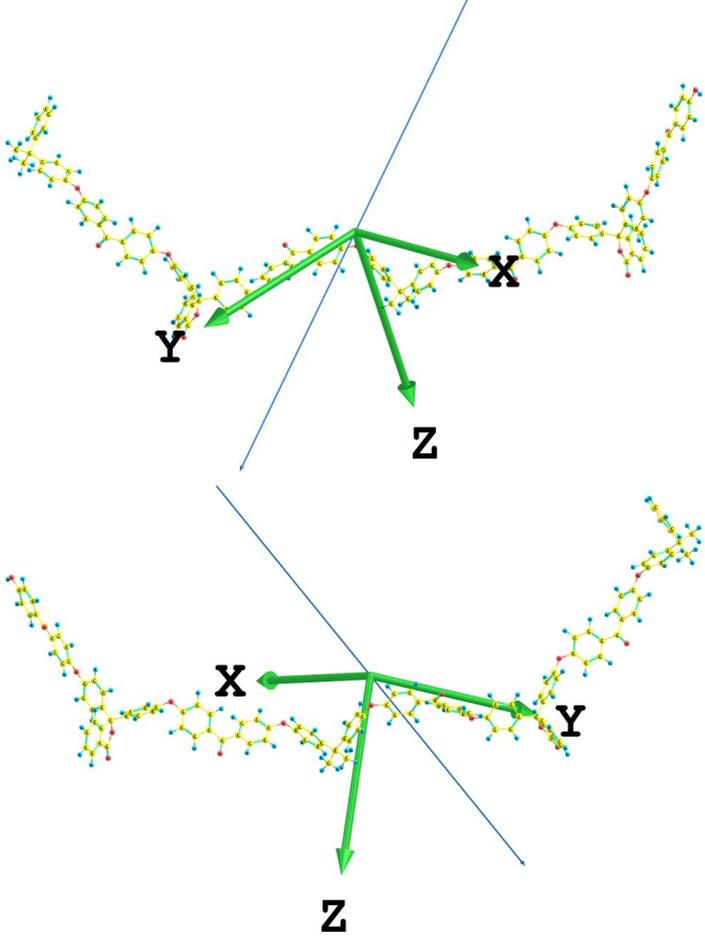
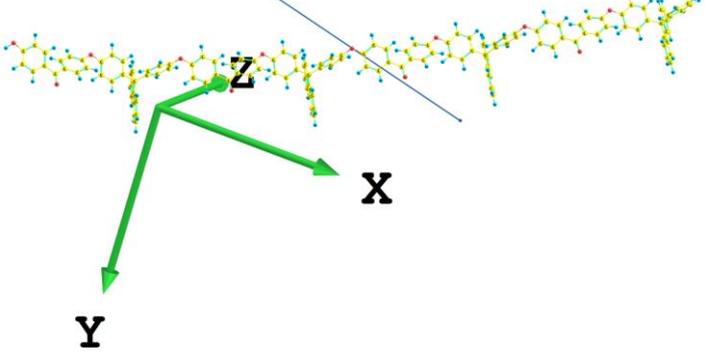
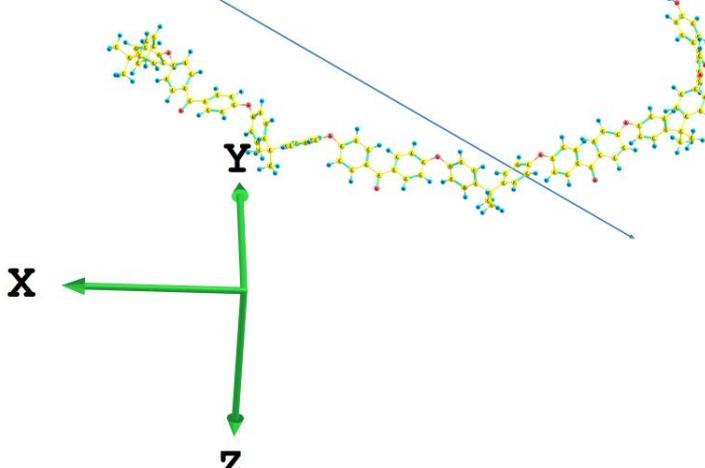
Диаграмма 3.2. Расположение МО для димеров.

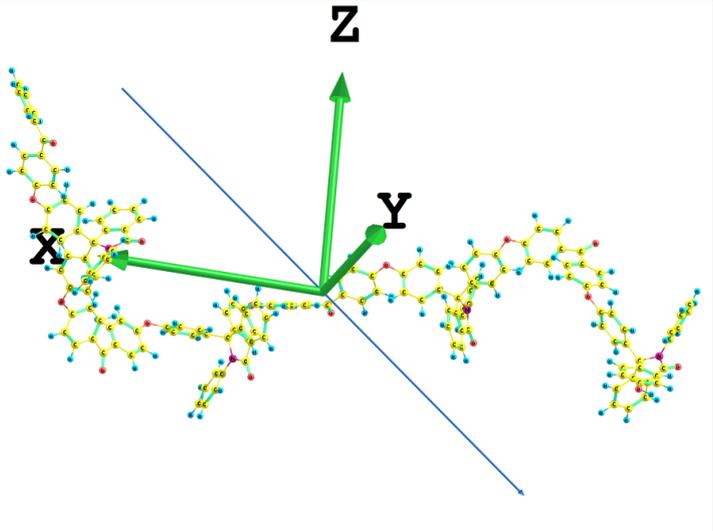
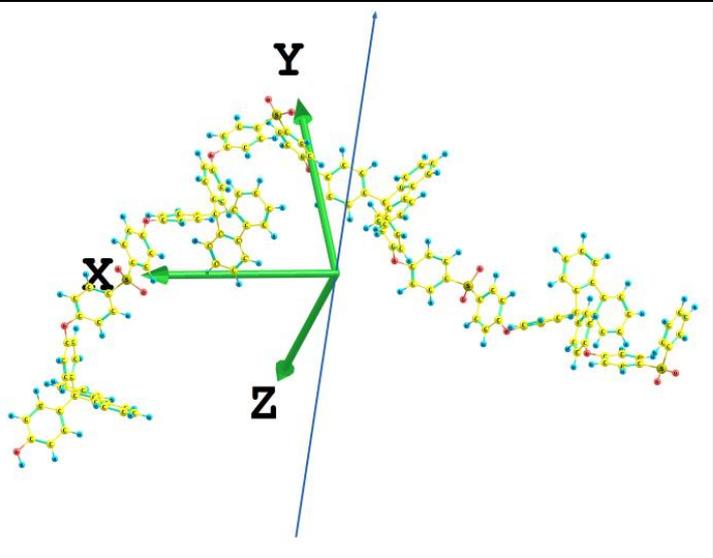
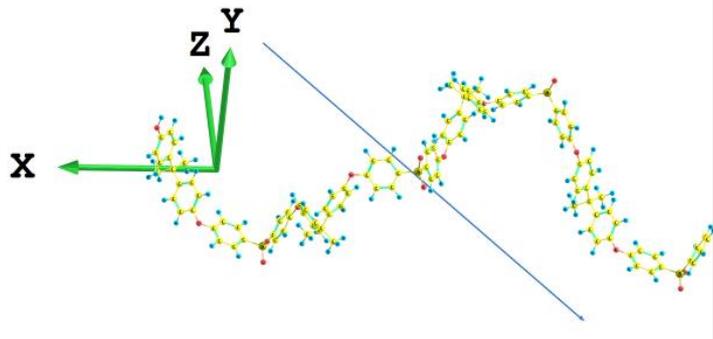


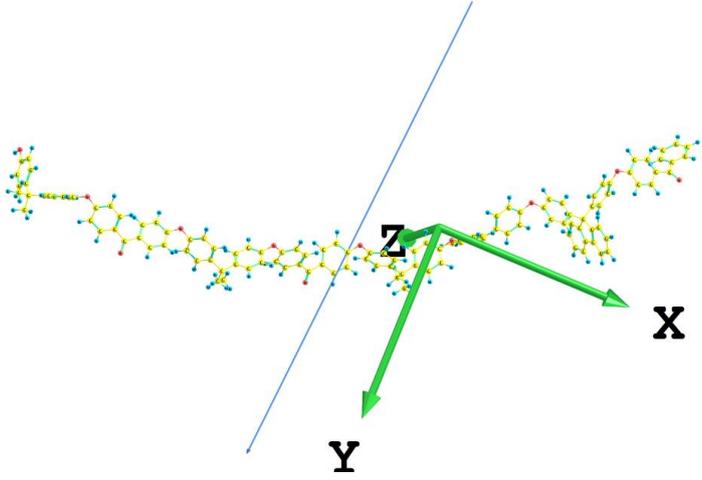
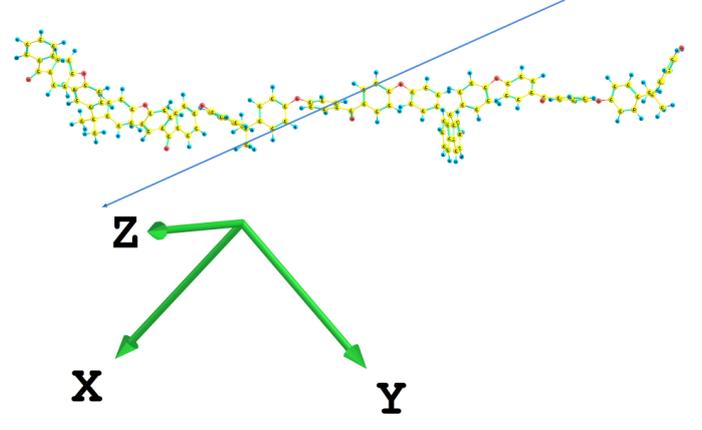
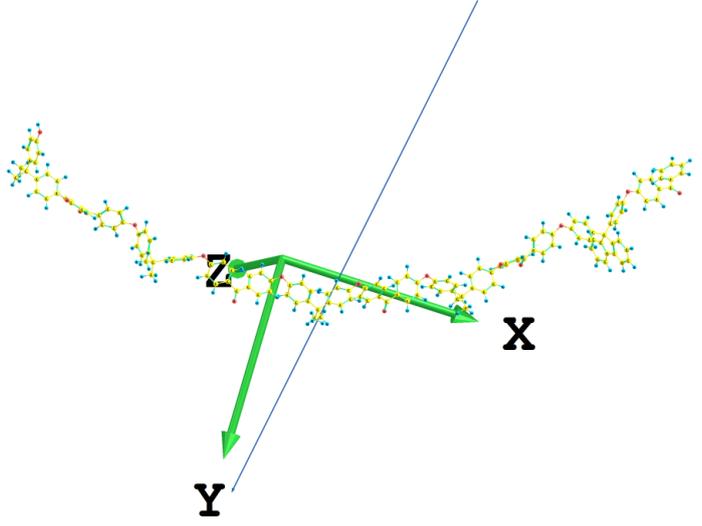
В таблице 3.9. представлены направления дипольных моментов и их значения для тетрамеров с различными комбинациями боковых групп.

Таблица 3.9. Направления дипольных моментов и их значения для тетрамеров.

Название молекулы	Направление дипольного момента	Значение дипольного момента, D
Тетрамер (PPPP)		8,75
Тетрамер (PPPI)		7,72
Тетрамер (PPIP)		3,23
Тетрамер (PPII)		5,15

Тетрамер (PIPI)		5,26
Тетрамер (FFFF)		7,65
Тетрамер (III)		3,94

Тетрамер (NNNN)		8,12
Тетрамер (F(S) F(S) F(S) F(S))		10,49
Тетрамер (I(S) I(S) I(S) I(S))		2,37

Тетрамер (IIIF)		5,31
Тетрамер (IIFI)		8,17
Пентамер (IIIF)		6,84

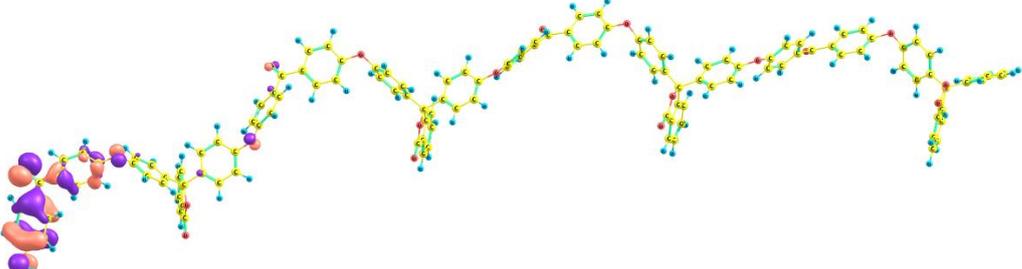
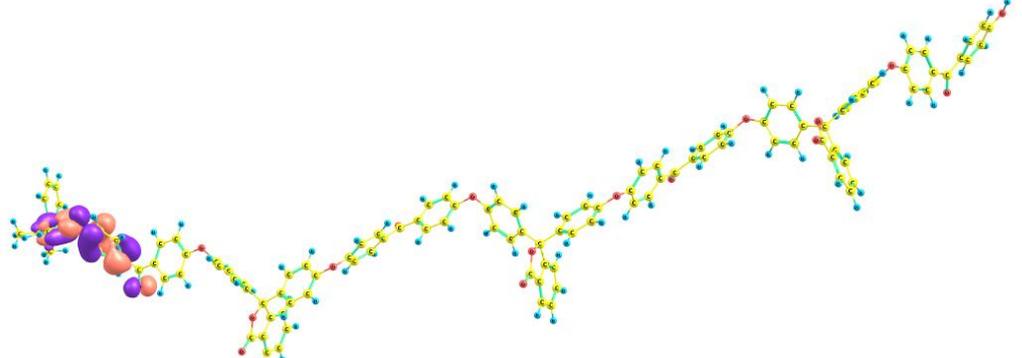
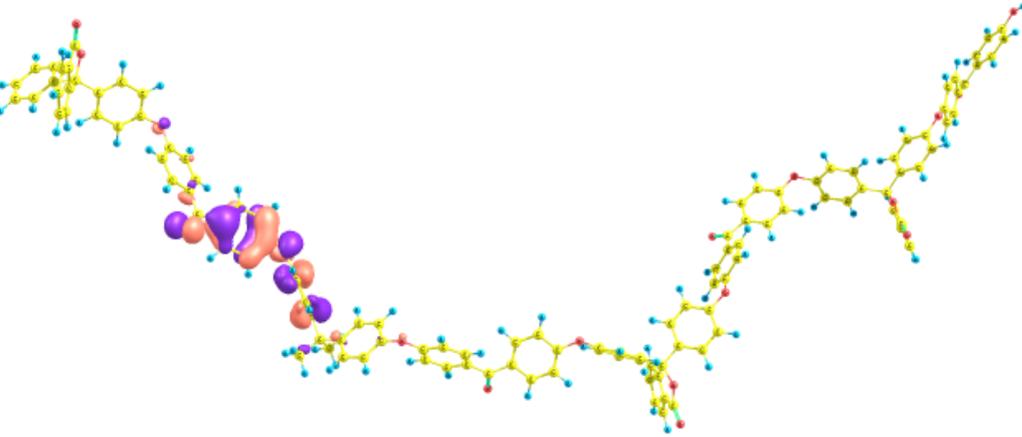
Направление дипольного момента у тетрамера с фталидной боковой группой PPPP и у тетрамера PPII ориентировано практически вдоль молекулы. В случае тетрамера, в котором положение изопропилиденовой боковой группой меняется, дипольный момент переориентирован вниз относительно всей молекулы, но сохраняет свое направление в сторону

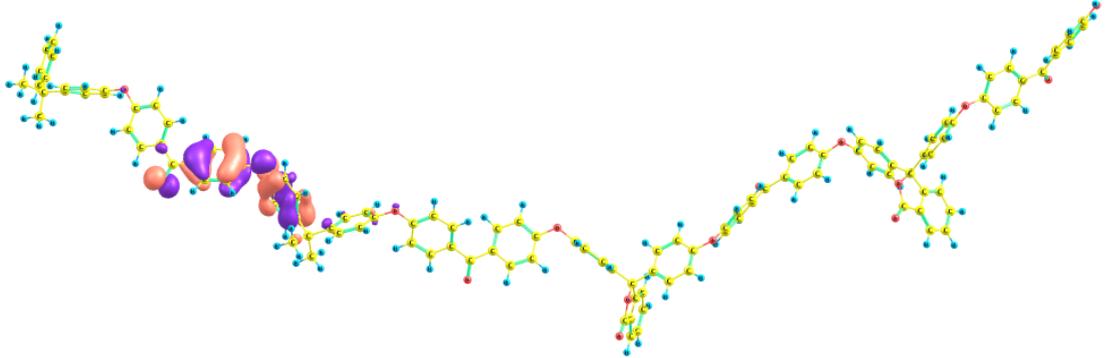
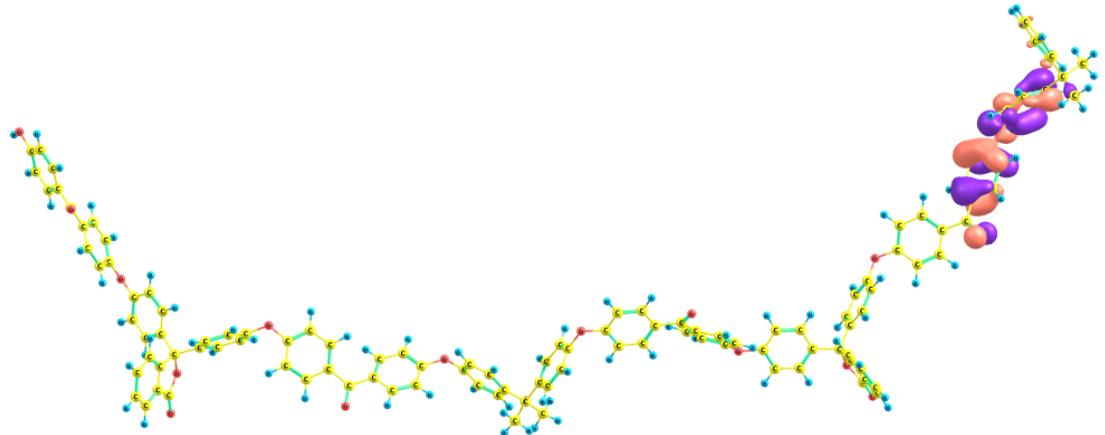
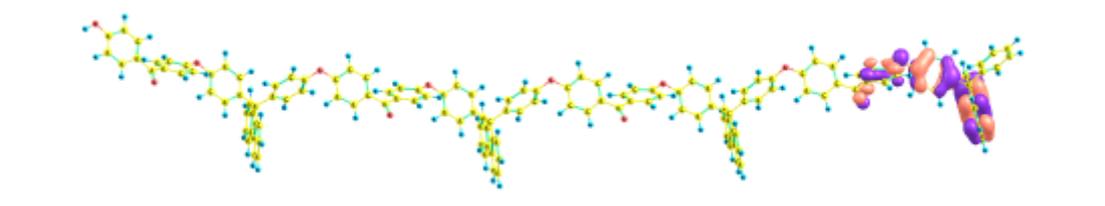
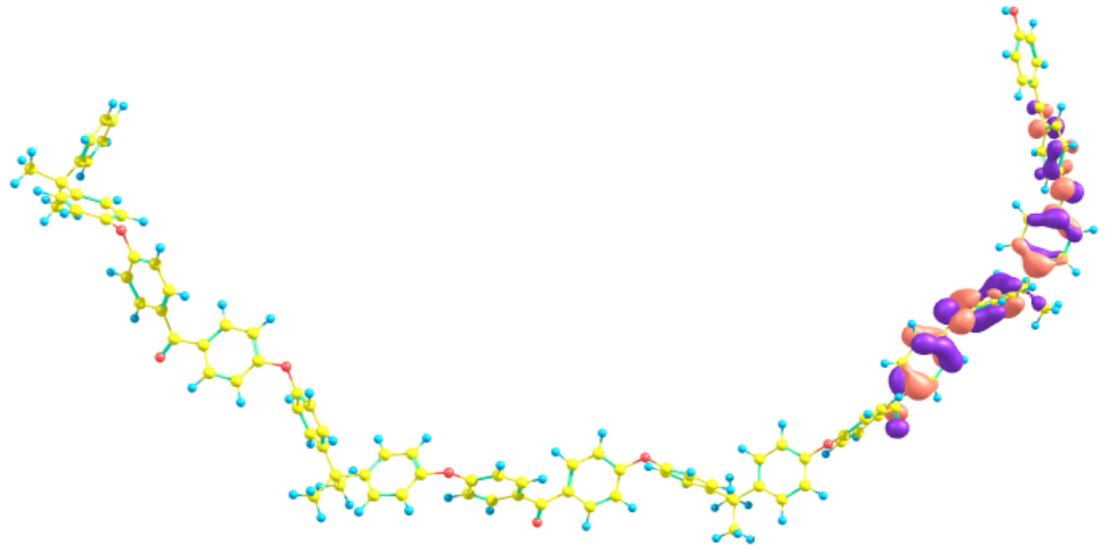
изопропилиденовой боковой группы, также как и у тетрамеров PPII и PIPi, только лишь с разницей, что у тетрамера PIPi дипольный момент направлен в противоположную сторону относительно оси OX. У тетрамера с флуореновой боковой группой (FFFF) дипольный момент направлен перпендикулярно всей молекуле в сторону положительной оси OX, аналогично у тетрамера (F(S) F(S) F(S) F(S)), с одним отличием: направление вектора дипольного момента перпендикулярно оси OX. Дипольный момент у тетрамера с изопропилиденовой боковой группой (III), также как у мономера и димера, направлен вниз относительно всей молекулы и в сторону отрицательной оси OX. У тетрамера, содержащего изопропилиденовую и флуореновую боковые группы (PIIF, PIFI) в зависимости от местоположения боковой группы меняется направление дипольного момента относительно оси OX: в случае PIIF – дипольный момент направлен вниз вдоль оси OY, а у тетрамера PIFI – угол наклона относительно молекулы уменьшается и дипольный момент направлен в сторону большего количества изопропилиденовых боковых групп (в направлении оси OX). У пентамера (PIIF) дипольный момент направлен перпендикулярно вниз относительно всей молекулы и сонаправлен с положительной осью OY. У тетрамера с фталимидной боковой группой (NNNN) дипольный момент направлен вниз с преимущественным наклоном в сторону фталимида относительно отрицательного направления оси OX, аналогично и у тетрамера (I(S)I(S)I(S)I(S)).

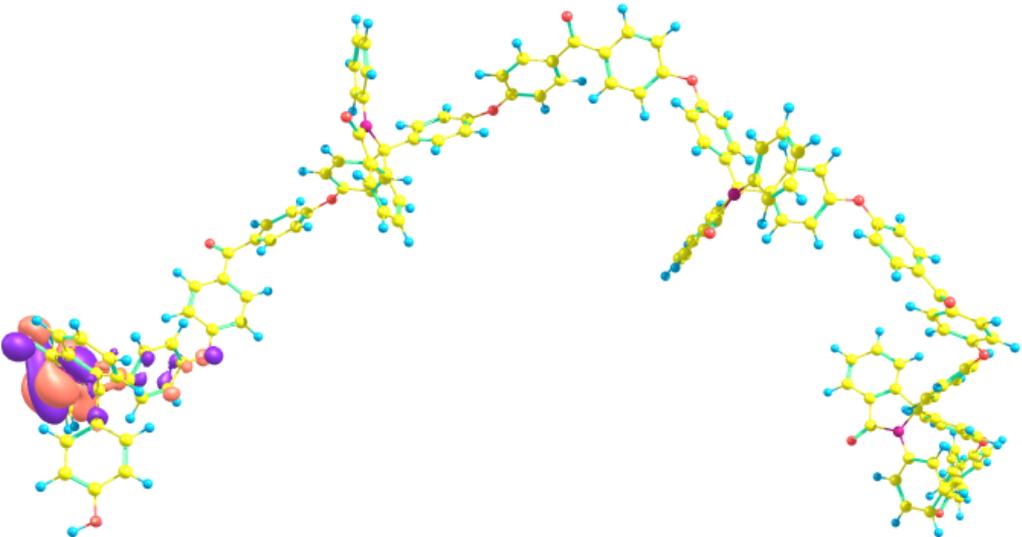
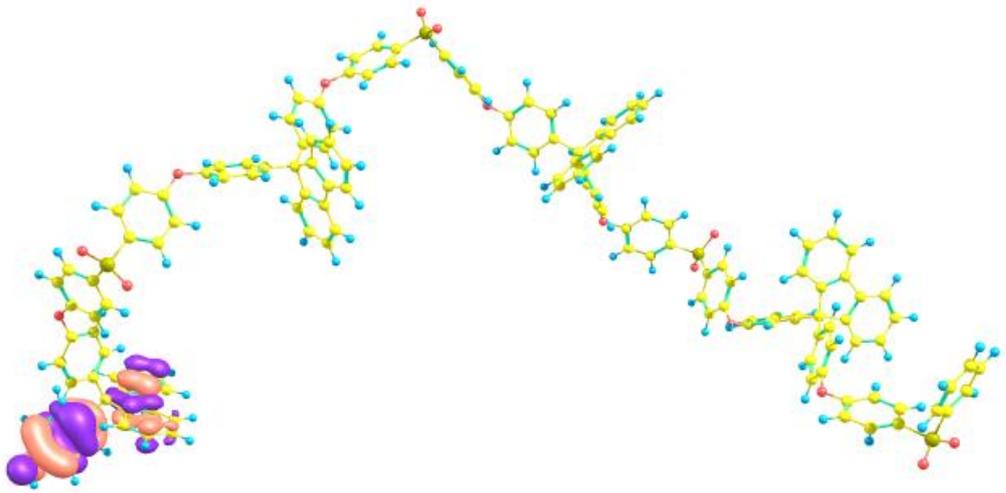
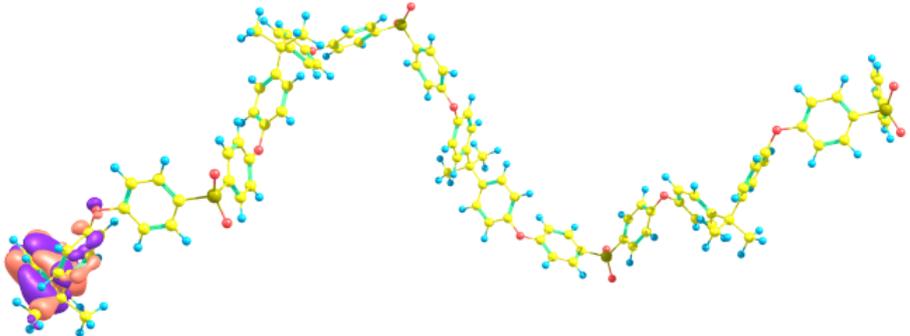
Если тетрамер полностью состоит из флуореновых боковых групп с атомом серы (F(S)F(S)F(S)F(S), гомополимер), то дипольный момент максимален (10,49 Д) по сравнению с гомополимером с флуореновой (FFFF) группой (7,65 Д). Минимальное значение дипольного момента у тетрамера с изопропилиденовой боковой группой с атомом серы (I(S)I(S)I(S)I(S), 2,37 Д). Значение дипольного момента зависит от того, сколько мы добавляем боковых групп и в какую часть цепи его помещаем.

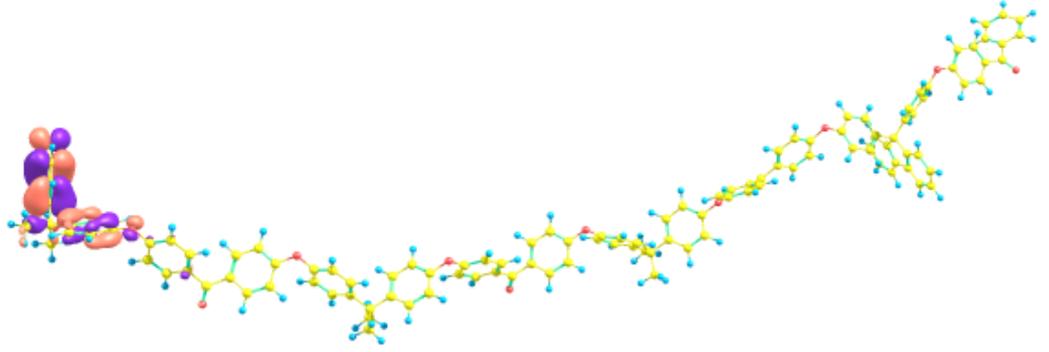
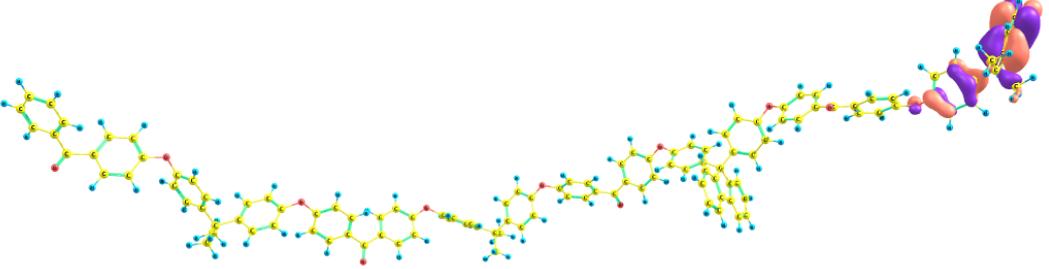
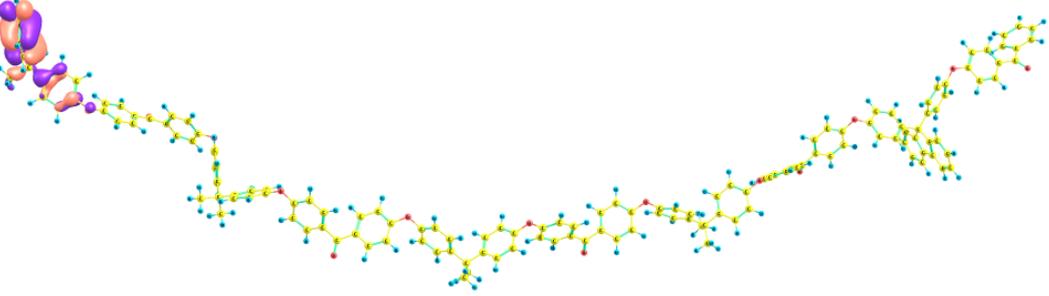
В таблице 3.10. представлено распределение электронной плотности ВЗМО для тетрамеров с различными функциональными группами и значения энергии потенциала ионизации.

Таблица 3.10. Распределение электронной плотности ВЗМО для тетрамеров.

Название молекулы (IP, эВ)	Распределение электронной плотности ВЗМО
PPPP (6,08)	
PPPI (6,06)	
PPIP (6,10)	

PPII (6,01)	
PIPI (6,05)	
FFFF (5,92)	
III (6,05)	

<p>NNNN (5,95)</p>	
<p>F(S) F(S) F(S) F(S) (5,94)</p>	
<p>I(S) I(S) I(S) I(S) (5,92)</p>	

<p>III (5,91)</p>	
<p>PII (5,89)</p>	
<p>III (5,95)</p>	

Локализация верхней занятой молекулярной орбитали у тетрамеров, с одинаковыми функциональными группами (гомополимеры) (FFFF, III, NNNN, F(S)F(S)F(S)F(S), I(S)I(S)I(S)I(S)) на боковой части мономерного звена, кроме тетрамера, содержащего фталидные боковые группы (PPPP), у него ВЗМО локализовано на основной части мономерного звена.

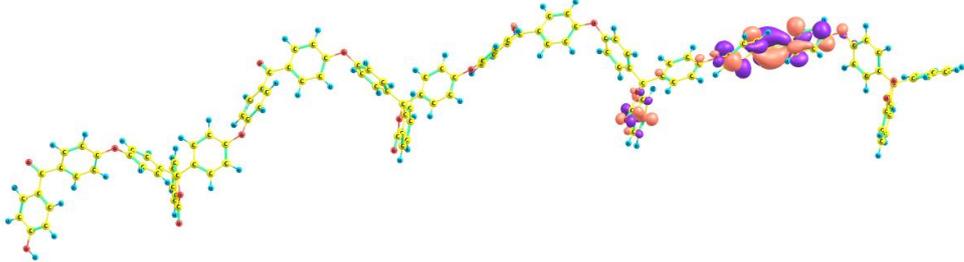
Комбинируя функциональные группы, получили следующее распределение ВЗМО: у тетрамеров, содержащих фталидную и изопронилиденную боковые группы (PPIP, PPII, PIPI) – на основной части цепи молекулы (причем у PPII, PIPI на изопронилиденной боковой группе, а у PPIP на фталидной), но у тетрамера PPPI – в боковой части изопронилиденной группы. Аналогичным образом, как у тетрамера PPPI, ВЗМО локализована в боковой части изопронилиденной группы у тетрамера

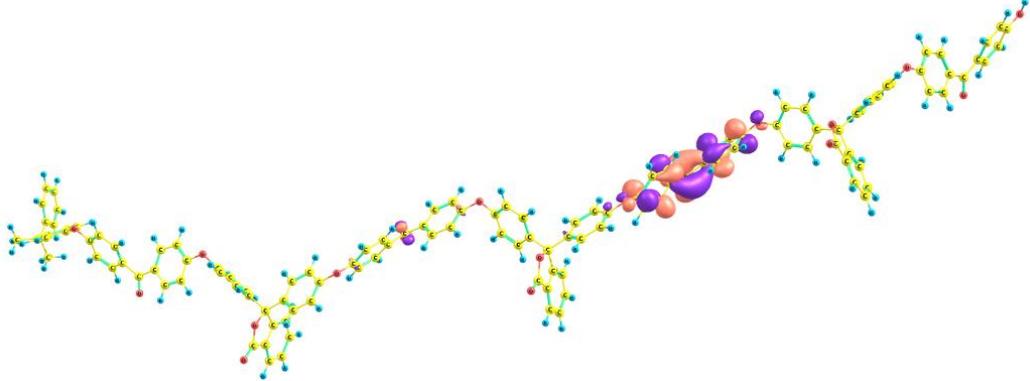
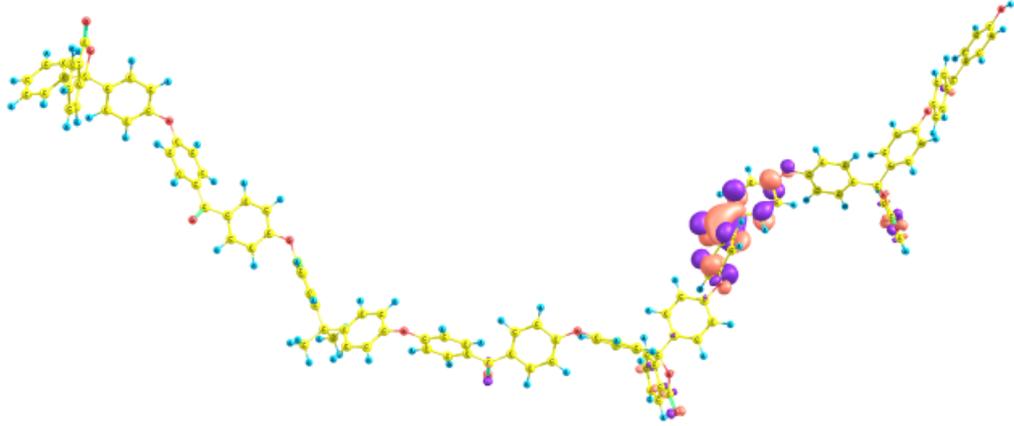
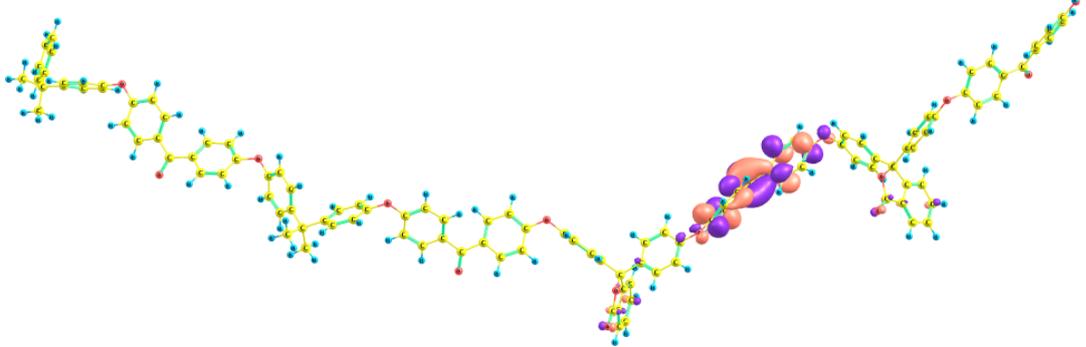
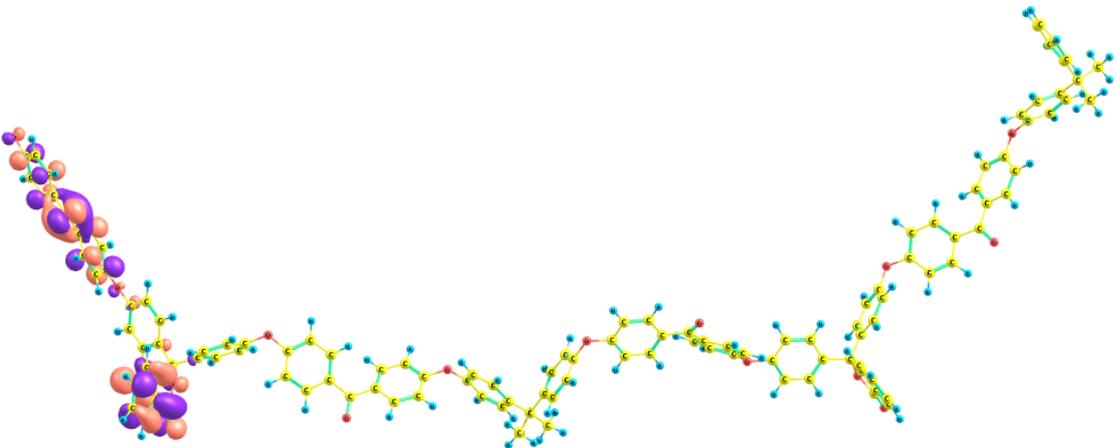
и пентамера, содержащего флуореновую и изопропилиденовую боковые группы (ШФ, ПFI, ШФ).

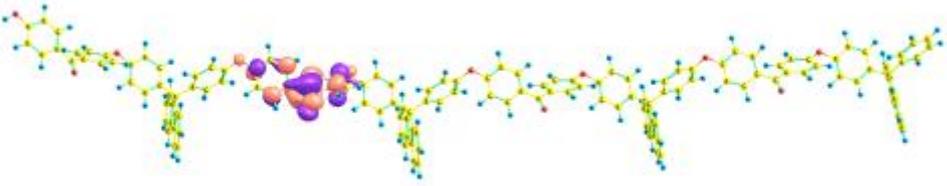
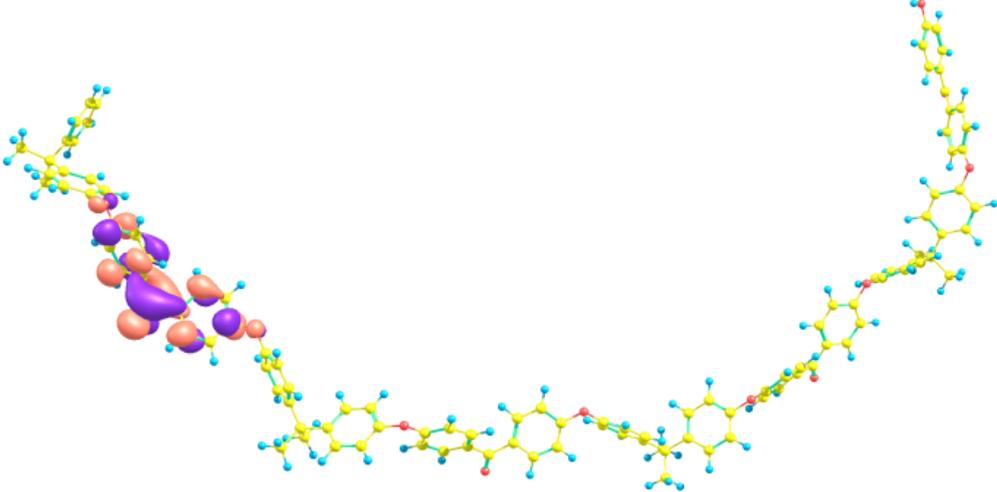
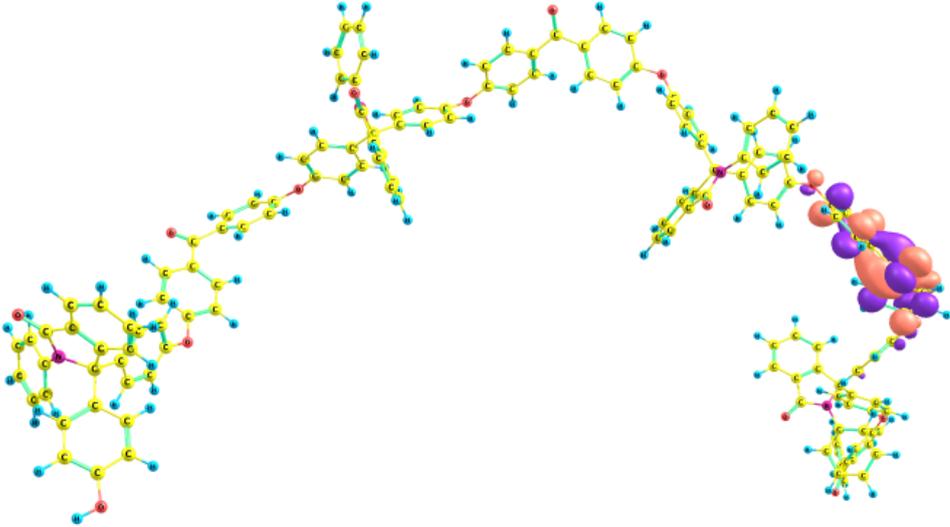
Сравнивая тетрамеры с одинаковыми функциональными группами, наименьшее значение потенциала ионизации у молекул с флуореновой боковой группой FFFF (5,92 эВ) и у тетрамера I(S)I(S)I(S)I(S) (5,92 эВ), а наибольшее, аналогично мономеру и димеру – у тетрамера с фталидной группой PPPP (6,08 эВ). При сравнении значений энергии потенциала ионизации в зависимости от состава тетрамера, наибольшее значение у молекулы, содержащей изопропилиденовую и фталидные боковые группы PPIP (6,10 эВ), а наименьшее у тетрамера PFI (5,89 эВ).

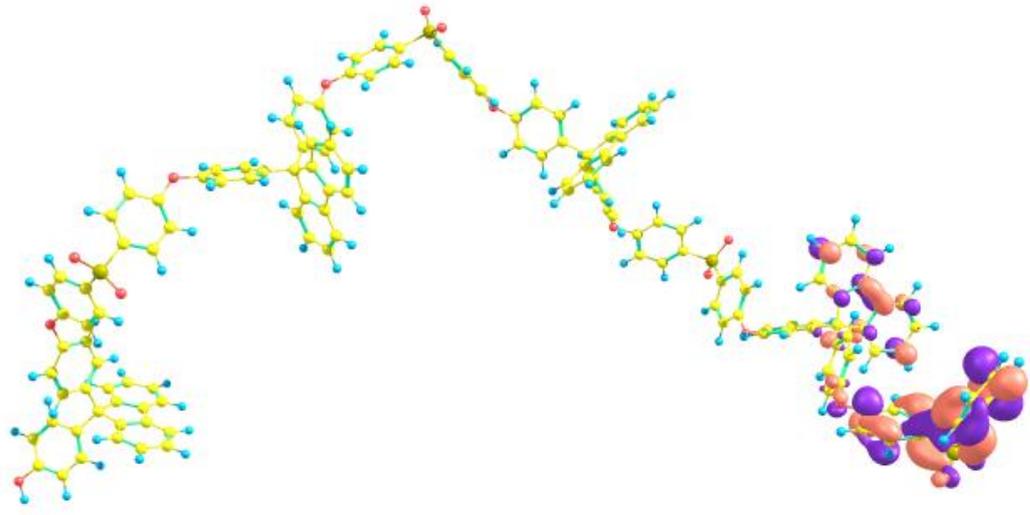
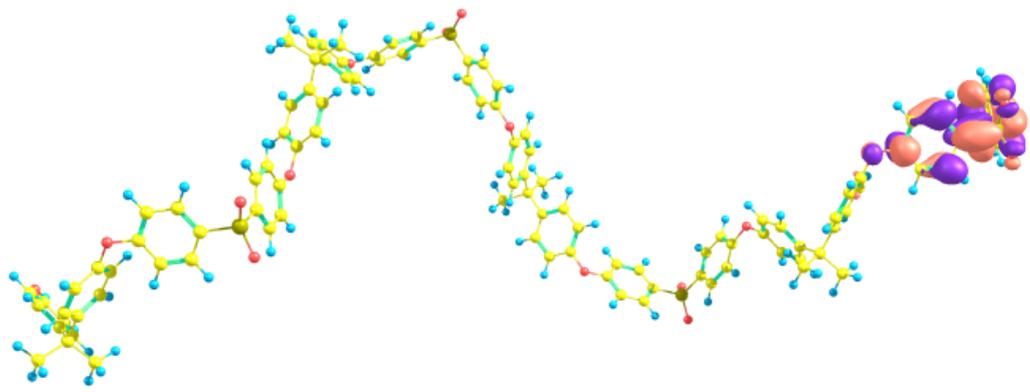
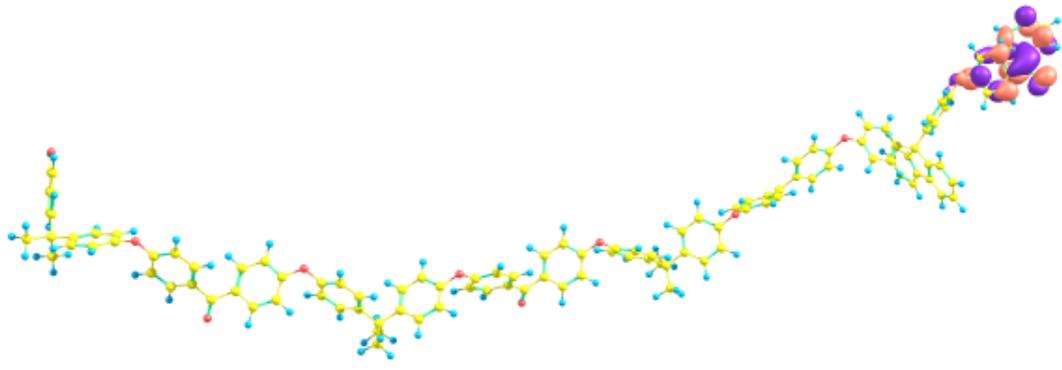
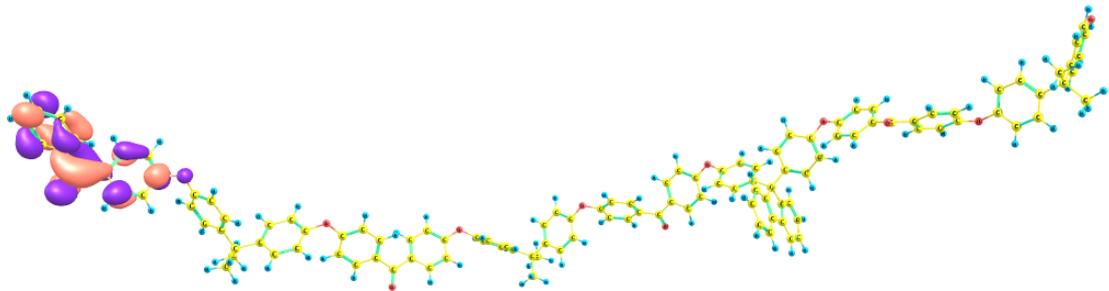
В таблице 3.11. представлено распределение электронной плотности НВМО для тетрамеров с различными функциональными группами и значения энергии сродства к электрону.

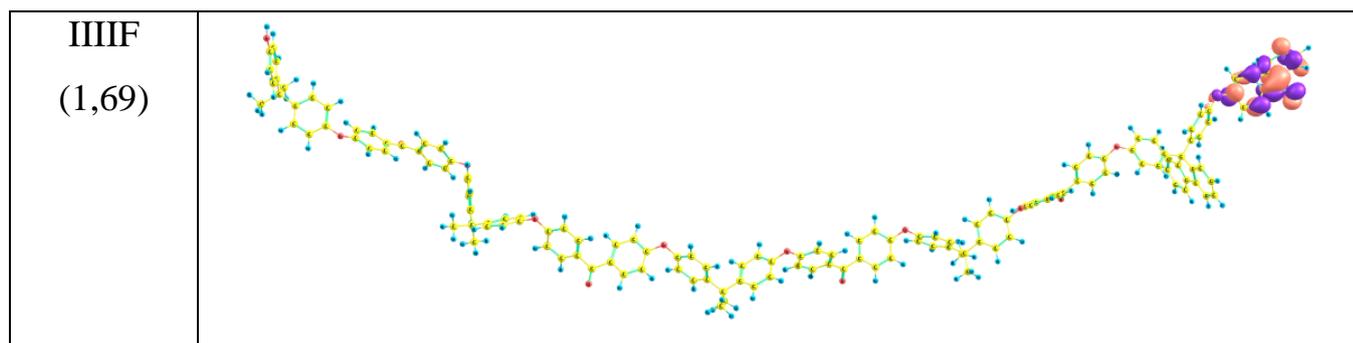
Таблица 3.11. Распределение электронной плотности НВМО для тетрамеров.

Название молекулы (EA, эВ)	Распределение электронной плотности НВМО
PPPP (1,69)	

<p>PPPI (1,68)</p>	
<p>PPIP (1,57)</p>	
<p>PPII (1,60)</p>	
<p>PIPI (1,56)</p>	

FFFF (1,57)	
III (1,55)	
NNNN (1,70)	

<p>F(S) F(S) F(S) F(S) (1,20)</p>	
<p>I(S) I(S) I(S) I(S) (1,23)</p>	
<p>IIIF (1,70)</p>	
<p>IIFI (1,67)</p>	



НВМО для всех тетрамеров локализована на основной части цепи. У тетрамеров с фталидной и изопронилиденовой боковой группой (PPPI, PPIP, PPII, PPII) локализация нижней вакантной МО на основной части фталидной группы. НВМО у тетрамера (PII) локализована в основной части флуореновой группы, но у тетрамера (PII) локализация электронной плотности смещается на основную часть изопронилиденовой боковой группы. При увеличении изопронилиденовых групп НВМО сохраняет свою локализацию на основной части флуореновой группы.

Минимальное значение энергии сродства к электрону у тетрамеров с флуореновой и изопронилиденовой с атомом серы боковой группой (1,20 и 1,23 эВ соответственно), а у тетрамера с фталимидной боковой группой (NNNN) сродство к электрону составляет 1,7 эВ и оно максимально среди всех тетрамеров с одинаковыми функциональными группами.

Энергия сродства к электрону и значение потенциала ионизации уменьшается в тетрамере, содержащем изопронилиденовую и фталидную боковые группы с увеличением количества изопронилиденовых групп, но также зависит и от положения данной группы в цепи, а ширина запрещенной зоны увеличивается. При увеличении количества изопронилиденовых боковых групп в молекуле, содержащей флуореновые боковые группы в зависимости от ее местоположения, энергия сродства к электрону уменьшается или растет, а потенциал ионизации увеличивается, как и ширина запрещенной зоны.

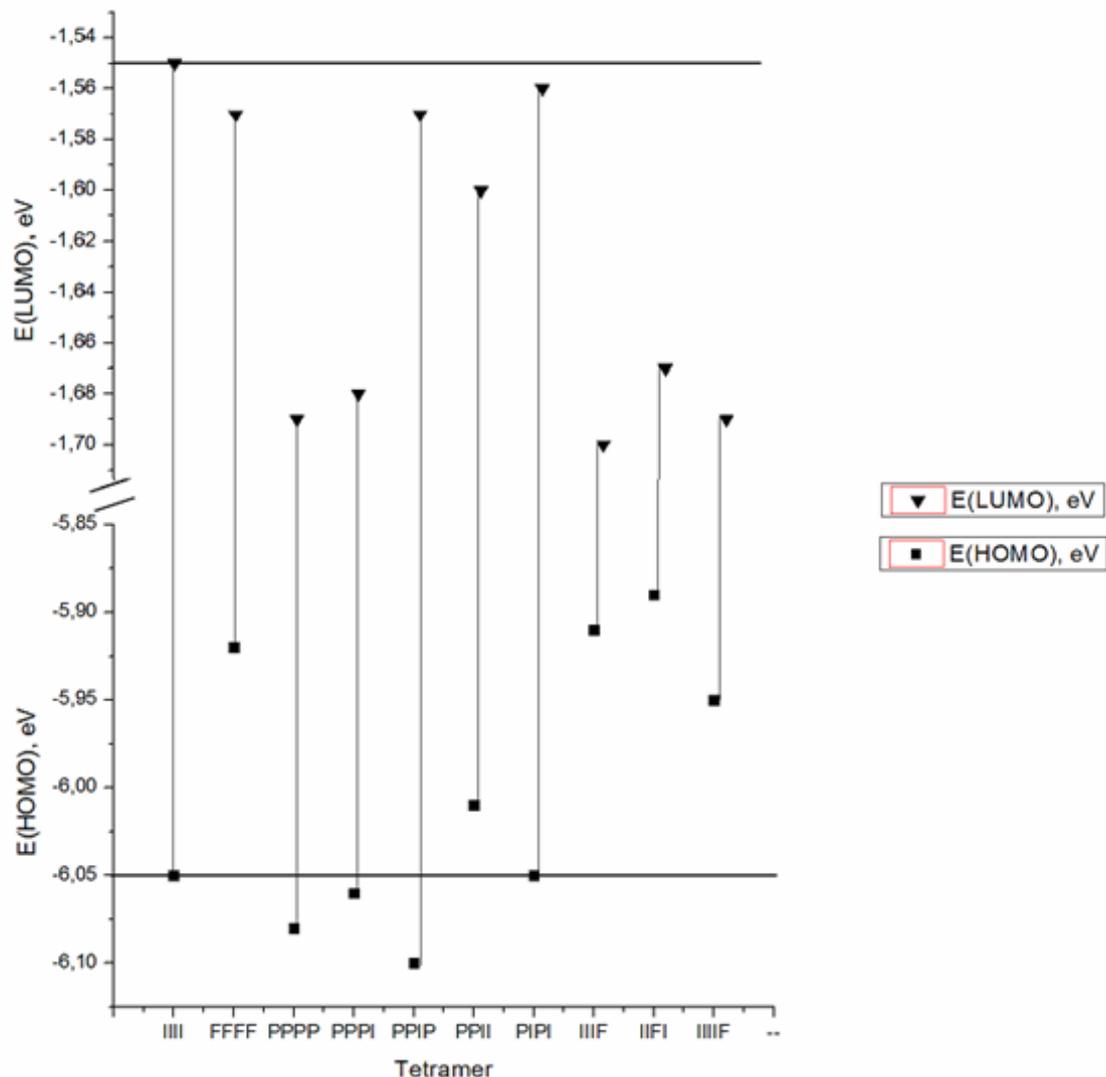
В таблице 3.12. представлены результаты расчетов энергетических характеристик тетрамеров.

Таблица 3.12. Результаты расчетов энергетических характеристик тетрамеров.

Молекула	Дипольный момент, Д	IP, эВ	EA, эВ	E <sub>g</sub> , эВ
III	3,94	6,05	1,55	4,50
FFFF	7,65	5,92	1,57	4,35
PPPP	8,75	6,08	1,69	4,39
PPPI	7,72	6,06	1,68	4,38
PPIP	3,23	6,10	1,57	4,53
PPII	5,15	6,01	1,60	4,41
PIPI	5,26	6,05	1,56	4,49
PIIF	5,31	5,91	1,70	4,21
PIFI	8,17	5,89	1,67	4,22
PIIF	6,84	5,95	1,69	4,26
NNNN	8,12	5,95	1,70	4,25
F(S) F(S) F(S) F(S)	10,49	5,94	1,20	4,74
I(S) I(S) I(S) I(S)	2,37	5,92	1,23	4,69

Из результатов данных расчетов энергетических параметров таблицы 3.12. можно заметить следующее: при увеличении количества звеньев в гомополимере наблюдается уменьшение значения EA, IP и E<sub>g</sub>, но увеличение дипольного момента молекулы (диаграмма 3.3).

Диаграмма 3.3. Расположение МО для тетрамеров.



В таблице 3.13. представлено описание распределения электронной плотности МО всех рассмотренных модельных соединений.

Таблица 3.13. Распределение электронной плотности МО.

Молекула	НОМО	LUMO	Примечание
I	На основной части	На основной части	Локализация МО сохраняется, но со смещением в сторону фенильного кольца с атомом кислорода

F	На боковой части	На основной части	Смещается с одной части молекулы на другую
P	На основной части	На основной части	Локализация МО сохраняется, но со смещением в сторону фенильного кольца с атомом кислорода
N	На боковой части	На основной части	Смещается с одной части молекулы на другую
F(S)	На боковой части	На основной части	Смещается с одной части молекулы на другую
I(S)	На боковой части	На основной части	Смещается с одной части молекулы на другую
Π	На основной части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
FF	На боковой части	На основной части	Локализация LUMO на основной части того же мономерного звена, что и HOMO
PP	На основной части	На основной части	Локализация LUMO на основной части того же мономерного звена, что и HOMO
PI	На основной части	На основной части	Локализация МО

	изопропилиденовой боковой группы	фталидной боковой группы	смещается с одного мономерного звена на другое
IP	На основной части изопропилиденовой боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
IF	На боковой части флуореновой боковой группы	На основной части флуореновой боковой группы	Локализация МО сохраняется на флуореновой боковой группе
FI	На боковой части флуореновой боковой группы	На основной части изопропилиденовой боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
IN	На боковой части изопропилиденовой боковой группы	На основной части изопропилиденовой боковой группы	Локализация МО сохраняется на одном и том же мономерном звене
P'N	На боковой части фталимидной боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
I(S)F(S)	На боковой части изопропилиденовой боковой группы с атомом серы	На боковой части флуореновой боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
III	На боковой части изопропилиденовой боковой группы	На основной части изопропилиденовой боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое

FFFF	На боковой части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
PPPP	На основной части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
PPPI	На боковой части изопропилиденовой боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена (I) на другое (P)
PPIP	На основной части фталидной боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
PPII	На основной части изопропилиденовой боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена (I) на другое (P)
PIPI	На основной части изопропилиденовой боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена (I) на другое (P)
PIIF	На боковой части изопропилиденовой боковой группы	На основной части флуореновой боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена (I) на другое (F)
PIFI	На боковой части изопропилиденовой	На основной части изопропилиденовой	Локализация МО смещается с

	боковой группы	боковой группы	одного мономерного звена на другое
ШФ	На боковой части изопропилиденовой боковой группы	На основной части флуореновой боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена (I) на другое (F)
NNNN	На боковой части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
F(S) F(S) F(S) F(S)	На боковой части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое
I(S) I(S) I(S) I(S)	На боковой части	На основной части	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое

В таблице 3.14. ниже представлено описание результатов визуализации молекулярных орбиталей по группам.

В зависимости от местоположения функциональной группы, в сравнении с базовым мономером, верхняя занятая МО изменяет свое местоположение, а LUMO (HOMO) сохраняется в основной цепи мономерного звена полимера.

Таблица 3.14. Результаты визуализации МО по группам.

Молекула	HOMO	LUMO	Примечание
I, II, III	На основной части	На основной части	Локализация МО сохраняется, но со смещением с одного

			мономерного звена на другое
F, FF, FFFF	На боковой части	На основной части	Смещается с одной части молекулы на другую
P, PP, PPPP	На основной части	На основной части	Локализация МО сохраняется, но со смещением с одного мономерного звена на другое
PI, IP, PPI, PPII, PPII	на основной части изопропилиденной боковой группы, у тетрамера PPII на основной части фталидной боковой группы	На основной части фталидной боковой группы	Локализация МО смещается с одного мономерного звена на другое В зависимости от количества звеньев и их местоположения локализация НОМО меняется.
FI, IF	На боковой части флуореновой боковой группы	У IF на основной части флуореновой боковой группы, У FI на основной части изопропилиденной боковой группы	В зависимости от местоположения F локализация LUMO меняется.
PII, PFI, PII	На боковой части изопропилиденной боковой группы	На основной части флуореновой боковой группы, кроме тетрамера PFI (на основной части	С увеличением количества изопропилиденных групп (I) НОМО смещается на I боковую группу, а LUMO зависит от местоположения флуореновой боковой группы

		изопропилиден овой боковой группы)	
--	--	--	--

Также были проведены расчеты электронных спектров для мономеров с разными боковыми группами. На Рис. 3.5. представлен расчетный электронный спектр мономера с изопропилиденовой боковой группой. Полоса с наибольшей силой осциллятора при длине волны 297,7 нм соответствует электронному переходу с верхней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Энергия этого перехода составляет 4,57 эВ.

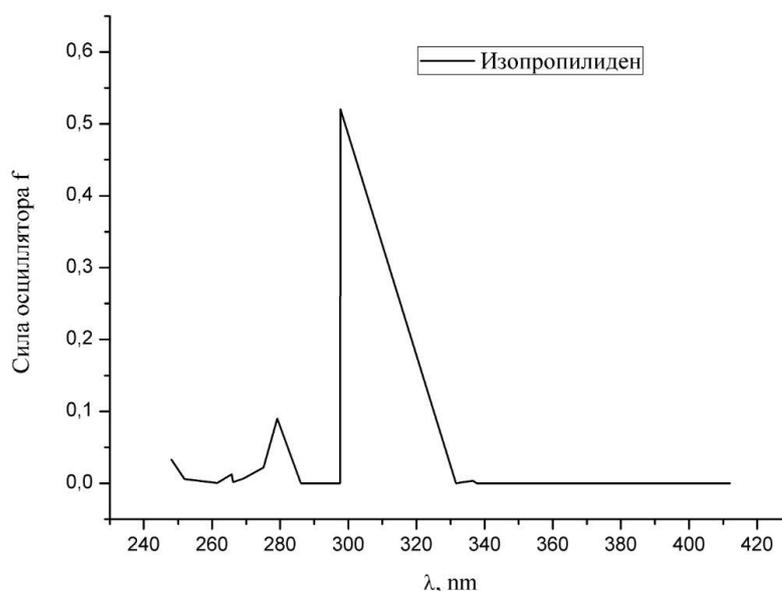


Рис. 3.5. Электронный спектр мономера с изопропилиденовой боковой группой (I).

На Рис. 3.6. представлен расчетный электронный спектр мономера с флуореновой боковой группой. Полоса с наибольшей силой осциллятора при длине волны 313,9 нм соответствует электронному переходу с верхней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Энергия этого перехода составляет 3,95 эВ.

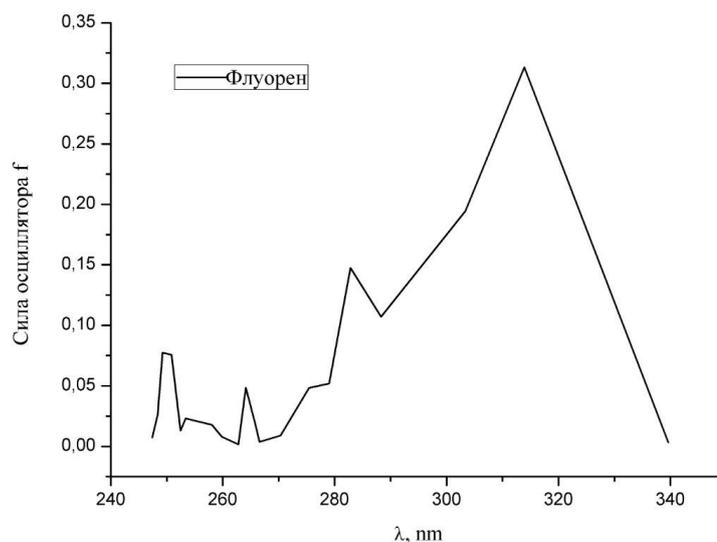


Рис. 3.6. Электронный спектр мономера с флуореновой боковой группой (F).

На Рис. 3.7. представлен расчетный электронный спектр мономера с фталидной боковой группой. Полоса с наибольшей силой осциллятора при длине волны 299,6 нм соответствует электронному переходу с верхней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Энергия этого перехода составляет 4,14 эВ.

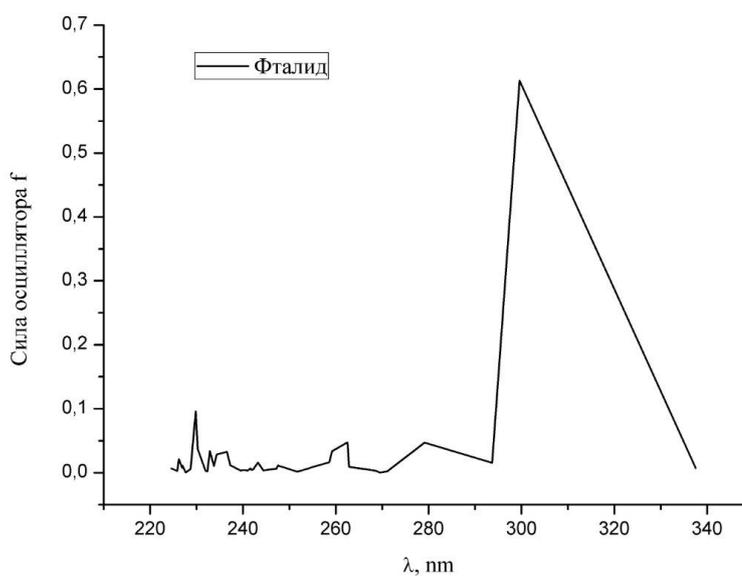


Рис. 3.7. Электронный спектр мономера с фталидной боковой группой (P).

Таким образом, состав и структура молекул влияют на энергетические параметры молекул, такие как потенциал ионизации, сродство к электрону, ширина запрещенной зоны, а также на вид электронного спектра.

При увеличении количества звеньев в гомополимере наблюдается уменьшение значения потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и ширины запрещенной зоны, но увеличение дипольного момента молекулы.

Полосы с наибольшим значением интенсивности в электронных спектрах соответствуют переходу электрона с верхней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь.

### ***3.2.2. Модель невзаимодействующих функциональных групп***

Проведенные исследования распределения ловушечных состояний в запрещенной зоне со-ПАЭК с различным содержанием фталидного и флуоренового фрагмента методом термостимулированных токов (ТСТ) и термостимулированной деполяризации (ТСД) [173] позволили обнаружить пик в области температур 250-300 К, который по температуре совпадает с областью III на кривых термостимулированной люминесценции. Ориентационное движение диполей характеризуется наблюдаемыми пиками для двух типов со-ПАЭК в указанной области. Формирование данных пиков обусловлено движениями боковых групп в полимере.

В процессе релаксации дипольного заряда происходит уменьшение тока деполяризации, а в процессе релаксации пространственного заряда (в результате захвата носителей заряда из электродов или в процессе термоионизации ловушек) появляется пик в следующей температурной области на кривых ТСД. Высвобождение дипольного и объемного зарядов при деполяризации происходит с увеличением температуры.

Авторы работ [3,5], используя методы ТСТ и ТСД для объяснения формирования ловушечных состояний в запрещенной зоне со-ПАЭК

использовали подход по аналогии с моделью Свораковского [178], в которой глубину электронной ловушки (принцип «гость-хозяин») можно оценить следующим образом:

$$\Delta E = \xi_G - \xi_H + E_p + E_E, \quad (3.3)$$

где  $\xi_G$  – энергия сродства к электрону «гостя»,  $\xi_H$  – энергия сродства к электрону «хозяина»,  $E_p$  – энергия поляризации,  $E_E$  – энергия электрического поля.

Было предположено, что возможно функциональные группы сополимера ведут себя наподобие некой примеси, так как полимеры несопряженные (сильная локализация  $\pi$ -электронов в пределах мономерного звена), то взаимодействие между соседями базового полимера и функциональными группами будет ограничено, т.е. предположили систему невзаимодействующих компонентов полимерной цепи.

В связи с этим допустили, что возможен подход по аналогии с моделью Свораковского, в которой электронные состояния примеси для того, чтобы влиять на свойства материала должны находиться внутри запрещенной зоны. При этом те состояния, которые попадают в область разрешенных энергий не должны влиять на изменение электронных свойств конечного материала.

Из этой модели следует, что если электронный уровень примеси формируется ниже дна зоны проводимости, то у нас должны формироваться электронные состояния. Если примесные уровни формируются вблизи потолка валентной зоны, т.е. меньше энергии ионизации хозяина, то у нас должны формироваться дырочные состояния. В связи с этим была построена диаграмма (Рис.3.8), на которой выделили в качестве базового НОМО и LUMO изопропилиденовой боковой группы и относительно этих уровней энергий построили все уровни энергий гомополимеров и сополимеров, которые мы получили путем квантово-химического расчета.

Нижняя вакантная молекулярная орбиталь базового модельного соединения (полиизопропилиден) в твердотельной терминологии формирует

дно зоны проводимости, а верхняя занятая — формирует потолок валентной зоны.

На данной диаграмме сгруппированы различные комбинации базового мономера и функциональных групп. Условно говоря, есть потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. Необходимо посмотреть как относительно этих зон будут располагаться примесные состояния, индуцированные этими функциональными группами внутри самого полимера (полимер несопряженный, т.е. у него внутри цепочки нет электронного обмена между соседними мономерными звеньями).

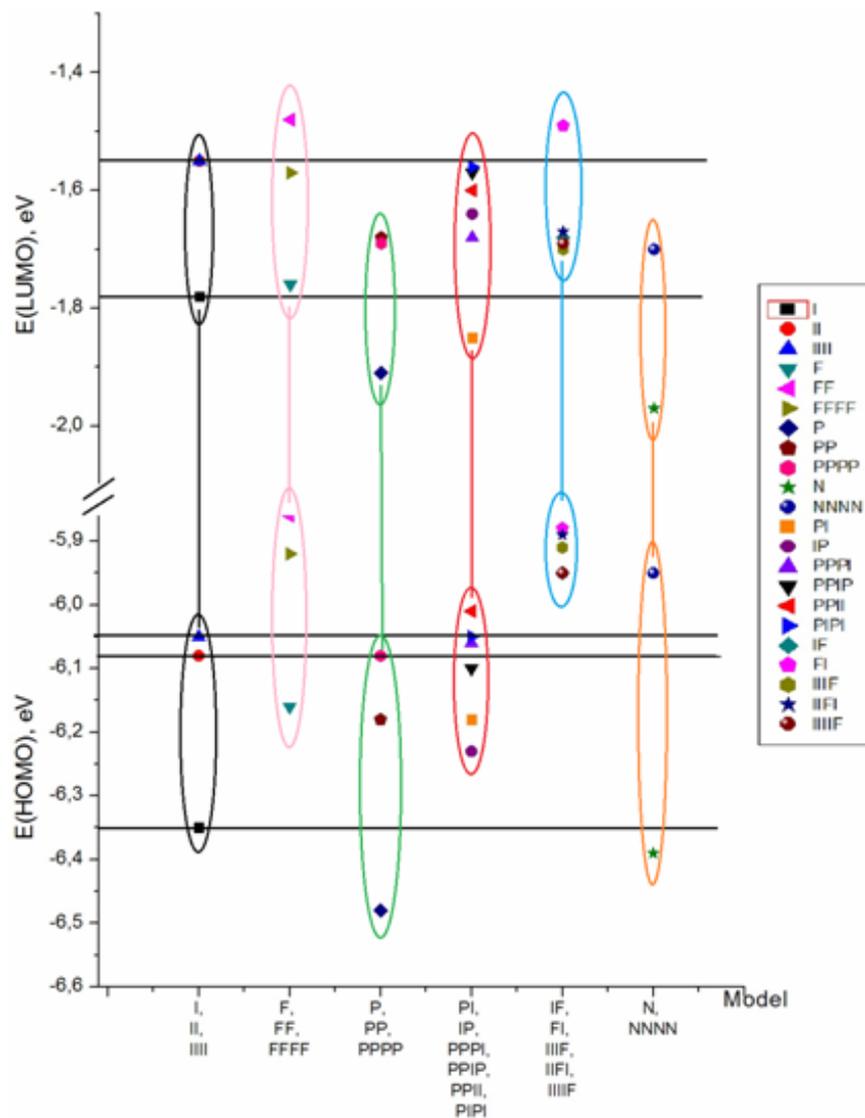


Рис.3.8. Распределение энергий ВЗМО и НВМО для мономеров, димеров, тетрамеров со-ПАЭК с различными функциональными группами.

Из диаграммы (Рис.3.8.) также можно определить энергию Урбаха, интерпретируемую как ширину хвостов локализованных состояний в запрещенной зоне. А также характеризует степень порядка: чем больше размытие, тем больше хаоса в нашем полимере, тем более он аморфный. Флуореновые более жесткие молекулы и из диаграммы видно, что для флуорен содержащих сополимеров разброс по энергиям меньше, следовательно, можно ожидать, что данный полимер будет более упорядочен и степень кристалличности в нем будет выше. Это не противоречит соображениям о молекулярном строении. Исходя из данных результатов, можно предсказать о свойстве материалов (материал будет электронный, собственный или дырочный).

Было предположено, что из-за отсутствия сопряжения активные центры, которые должны возникать вблизи функциональных групп, должны быть по размерам ограничены. Рассмотрение комбинаций было обусловлено тем, что в процессе синтеза любые из рассмотренных нами комбинаций возможны, так как сополимер статистический.

### **3.3. Оптические свойства пленок со-ПАЭК**

Следующим этапом было исследование оптических свойств сополиариленэфиркетонов.

#### ***3.3.1. Оценка толщины пленок и сравнение с результатами АСМ измерений***

На Рис.3.9. представлены спектры пропускания и на Рис. 3.10. спектры поглощения (на Рис. 3.11. спектры поглощения тонких пленок) сополимеров полиариленэфиркетонов. Из полученных спектров можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны методами Таус и подгонка спектра поглощения AFS, энергию Урбаха и другие параметры, в том числе рассчитать толщину полимерной пленки методом Свейнпола [179].

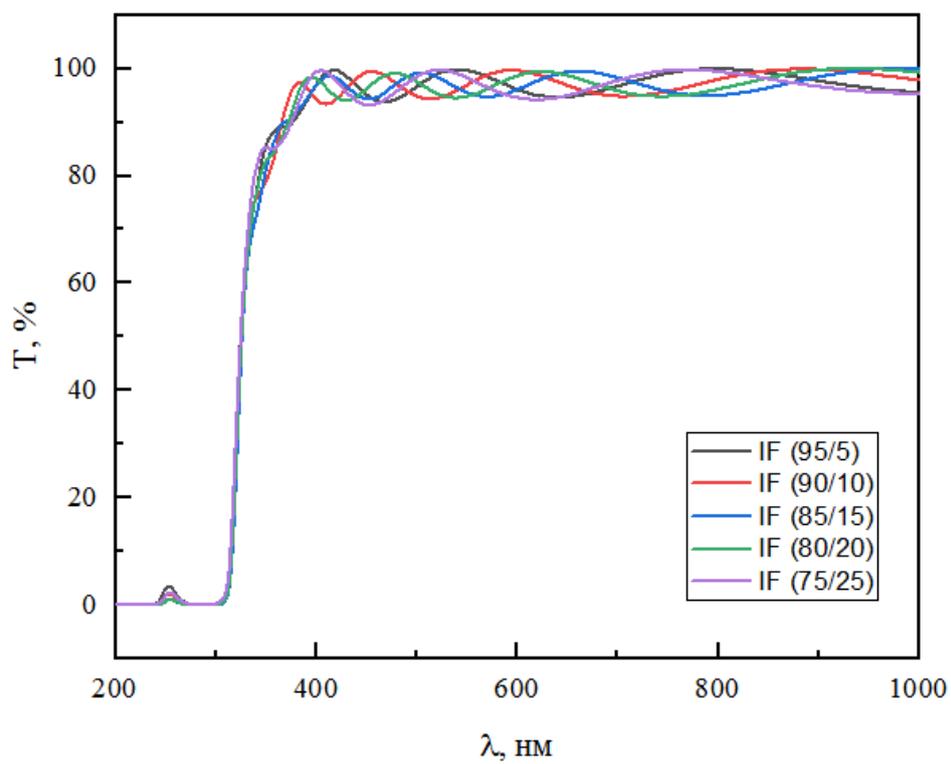


Рис.3.9. Спектры пропускания сополимеров полиарилэнэфиркетонов.

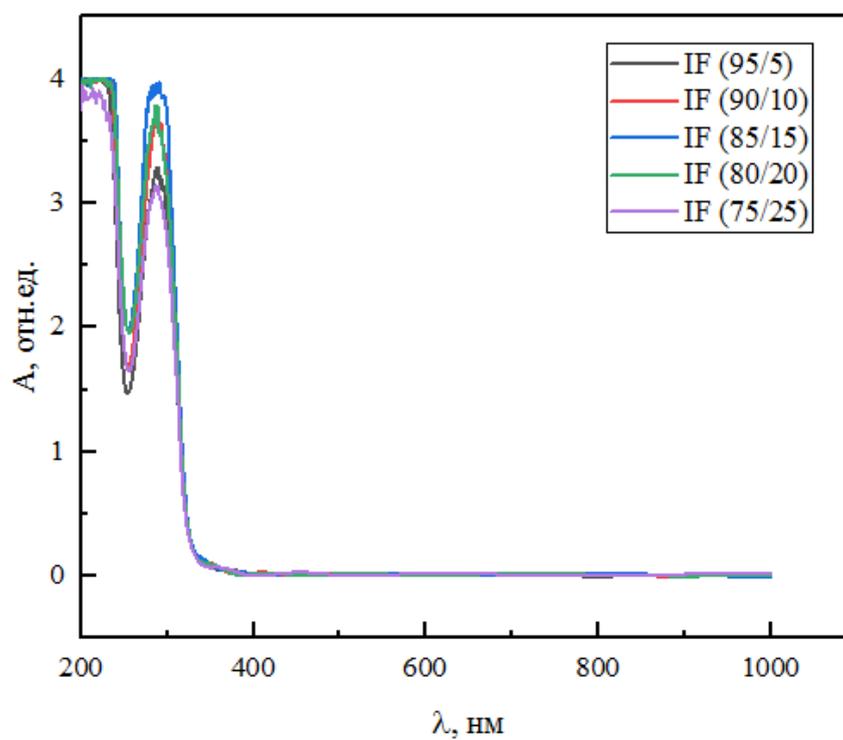


Рис.3.10. Спектры поглощения сополимеров полиарилэнэфиркетонов.

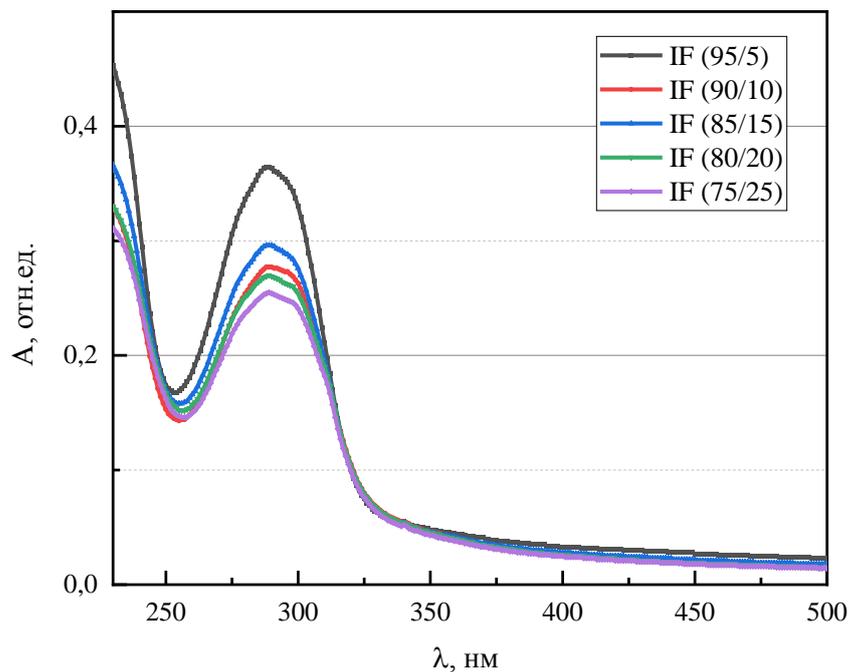


Рис.3.11. Спектр поглощения тонких пленок сополимеров полиакрилонитрилэфиркетонов.

Осциллирующий характер зависимости (Рис.3.9), как следствие испарения растворителя из полимерной пленки, обусловлен наличием интерференционных полос. Интерференционные полосы позволяют найти толщину получаемой пленки конвертным методом. Принцип данного метода в получение конвертных прямых методом интерполяции сплайнами или линейную интерполяцию.

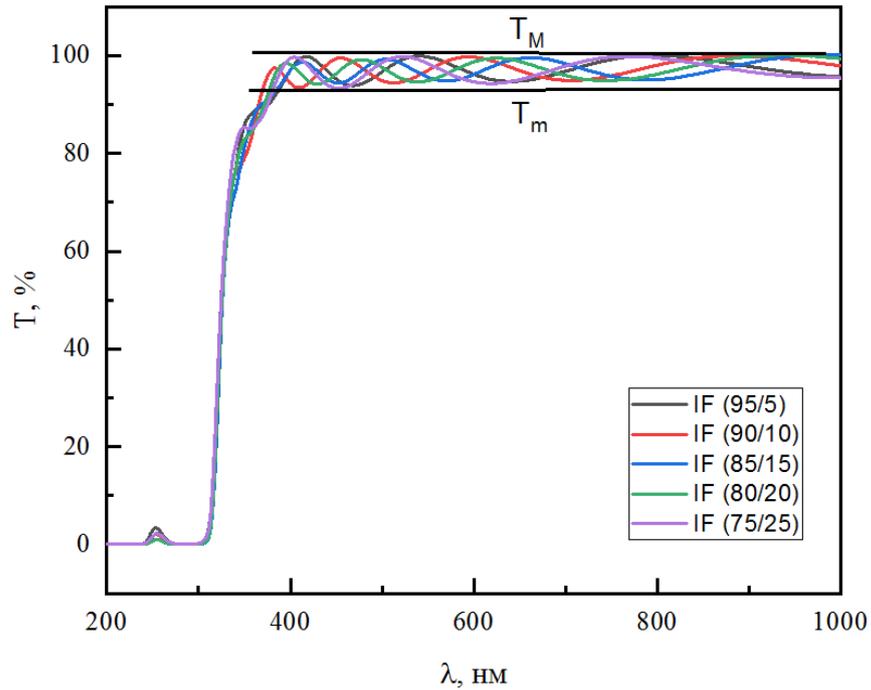


Рис.3.12.Спектр пропускания с конвертными кривыми.

Получив конвертные кривые можем найти показатель преломления подложки ( $n$ ) по формуле (3.4). Данный показатель нужен для нахождения толщины ( $d$ ) нанесенной пленки по формуле (3.5) [179].

$$n = \left[ N + \left( N^2 + n_s^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$\text{где } N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}; n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1};$$

$T_s$ – коэффициент пропускания подложки измеренный на спектрофотометре.  
 $T_M$  и  $T_m$ – конвертные кривые максимума и минимума соответственно (Рис.3.12).

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2(n_1\lambda_2 - n_2\lambda_1)} \quad (3.5)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  - длины волн, соответствующие соседним экстремумам,  $A = 1$  в случае двух соседних максимальных или минимальных экстремумов и  $A = 1/2$  для двух соседних противоположных экстремумов.

Данные полученные конвертным методом в таблице 3.15. сравнивались с измерением толщины методом АСМ.

Таблица 3.15. Толщина пленок со-ПАЭК.

Образец	%, фл.гр.	d, нм (Конвертный метод)	d, нм (Метод АСМ)
IF (95/5)	5	580	575
IF (90/10)	10	652	630
IF (85/15)	15	700	720
IF (80/20)	20	680	710
IF (75/25)	25	560	570

Анализируя полученные результаты, наблюдаем корреляцию данных из расчетов толщины пленок конвертным методом с результатами измерения, полученными методом АСМ.

### **3.3.2. Оценка ширины запрещенной зоны из полученных спектров**

Ширина запрещенной зоны характеризует промежуток между зоной проводимости и валентной зоны, приблизительно равной энергии для возбуждения электрона. Данный параметр используется для прогноза свойств полупроводников.

Спектры поглощения и излучения позволяют выполнить оценку ширины запрещенной зоны, которая является наиболее важной характеристикой определяющей электропроводность и оптические свойства. Из спектров поглощения Тауцем, Дэвисом и Моттом было предложено оценивать ширину запрещенной зоны [180, 181]. Для этого из спектров пропускания вычисляем коэффициент поглощения по формуле:

$$\alpha = -(\ln(T/100))/d \quad (3.6)$$

где  $d$  — толщина пленки, а  $T$  — коэффициент пропускания (в процентах).

Коэффициент поглощения, который зависит от энергии согласно методу Тауца можно определить таким образом:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^\gamma \quad (3.7)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота фотона,  $B$  — постоянный коэффициент,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\gamma$  равен 0,5 для  $E_g$  прямого перехода и 2 для непрямого [182].

Для того, чтобы найти корреляцию между квантово-химическими расчетами и экспериментом мы решили посмотреть как будет меняться ширина запрещенной зоны при изменении содержания функциональных групп. Для расчета строится график  $(\alpha h\nu)^2$  как функции  $(h\nu)$ , чтобы выполнить оценку  $E_g$  методом Тауца.

Согласно соотношению (3.7), используя данные коэффициента пропускания была построена зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $(h\nu)$ . График данной зависимости для различного процентного содержания флуореновых групп показан на Рис. 3.13-3.14.

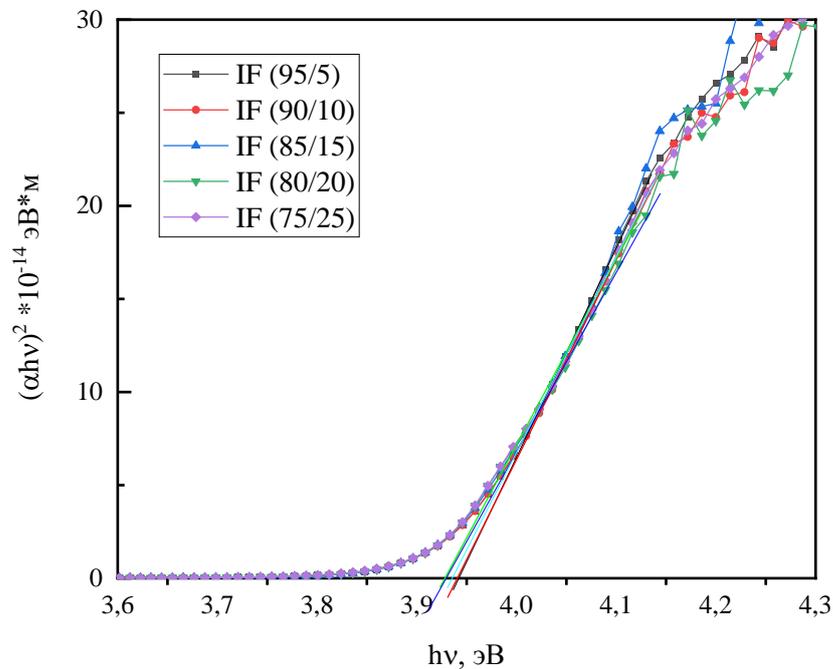


Рис.3.13. Метод Тауца, график для определения ширины запрещенной зоны.

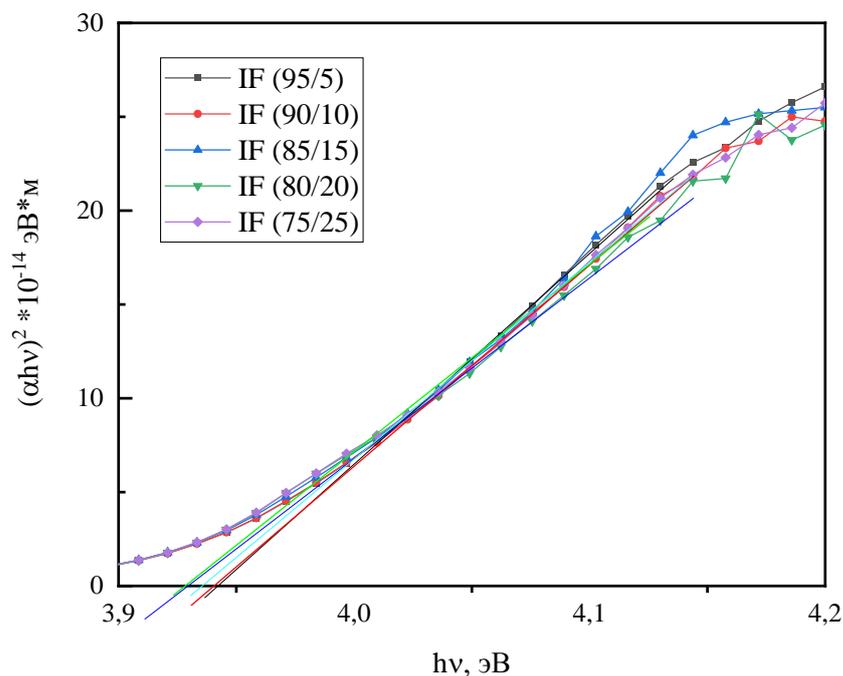


Рис.3.14. Метод Тауца, график для определения ширины запрещенной зоны (приближенный участок).

Значения ширины запрещенной зоны определили путем экстраполяции линейного участка зависимости на Рис. 3.13.-3.14. до пересечения с осью абсцисс (Таблица 20).

Второй способ определения ширины запрещенной зоны называется как подгонка спектра поглощения (AFS) [183], который выражается следующей формулой:

$$Abs = D_1 \lambda \left[ \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{opt}} \right]^{n-1} + D_2 \quad (3.8)$$

$$D_1 = [t(hc)^{n-1} / 2.303]K \quad (3.9)$$

где  $n = 1/2$  для непрямого перехода,  $D_2$  постоянна.

Оптическая ширина запрещенной зоны может быть оценена путем экстраполяции прямого участка графика зависимости до  $Abs=0$ , как показано на Рис.3.15-3.17.

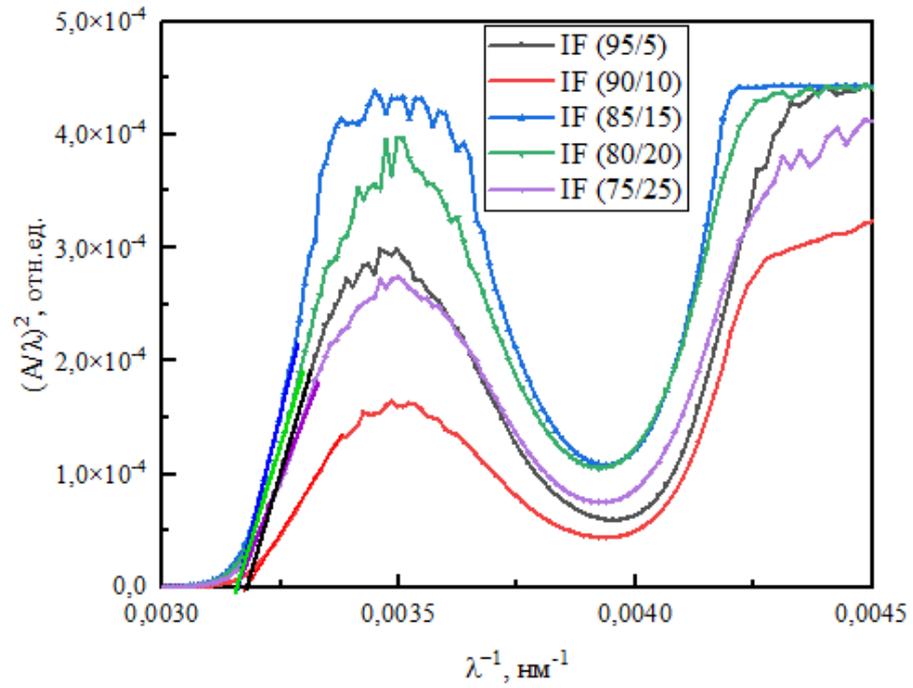


Рис.3.15. Метод подгонки спектра поглощения (AFS), график для определения ширины запрещенной зоны.

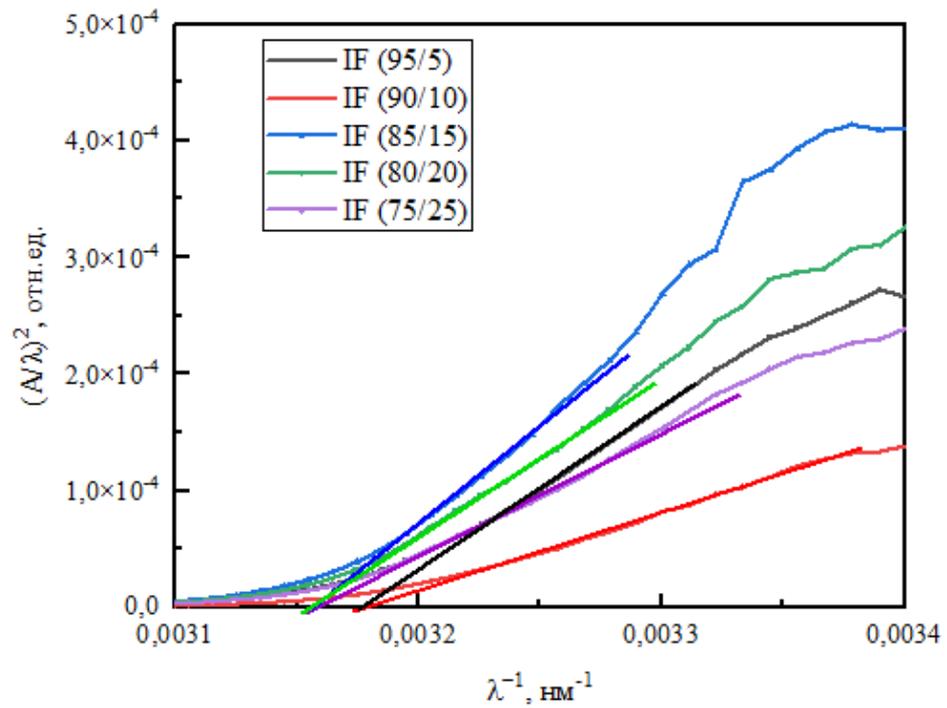


Рис.3.16. Метод подгонки спектра поглощения (AFS), график для определения ширины запрещенной зоны (приближенный участок).

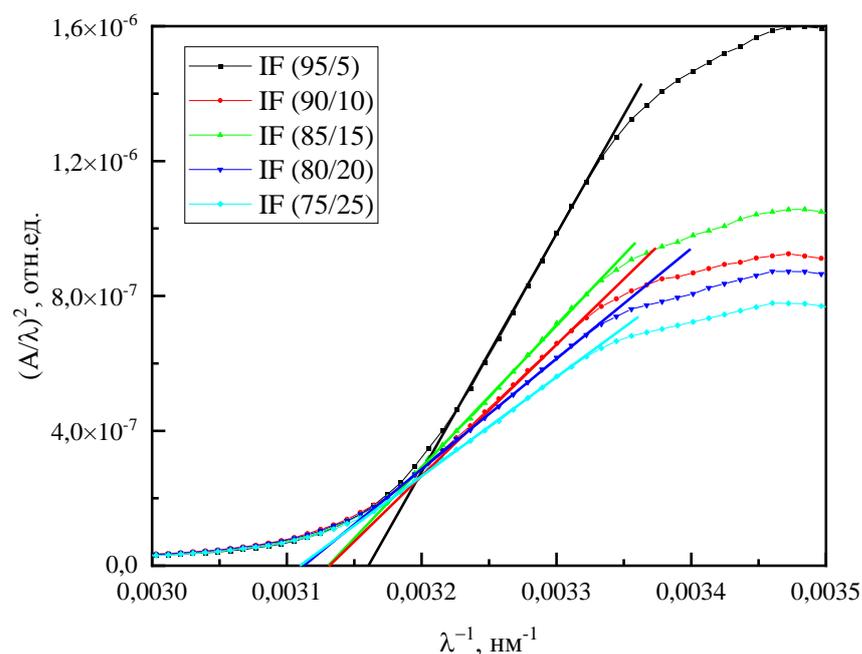


Рис.3.17. Метод подгонки спектра поглощения (AFS) для тонкой пленки, график для определения ширины запрещенной зоны.

В результате пересечения прямых с осью абсцисс были получены значения  $\lambda^{-1}$  для каждого образца, которые были использованы для расчета ширины запрещенной зоны. Полученные результаты оценки ширины запрещенной зоны двумя методами представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16. Ширина запрещенной зоны со-ПАЭК, оцененная из оптических спектров.

Обозначение	%, фл.гр.	$E_g(\text{AFS})$ , эВ	$E_g(\text{Таус})$ , эВ	$E_g(\text{AFS})$ , эВ для тонкой пленки
IF (95/5)	5	3,939	3,944	3,919
IF (90/10)	10	3,937	3,942	3,889
IF (85/15)	15	3,912	3,931	3,879
IF (80/20)	20	3,909	3,932	3,859
IF (75/25)	25	3,911	3,938	3,855

Сопоставляя полученные значения ширины запрещенной зоны наблюдаем незначительное отклонение, однако с увеличением концентрации флуореновых групп происходит уменьшение ширины запрещенной зоны для двух методов.

Из полученных результатов была построена зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК (Рис.3.18, левая ось ординат).

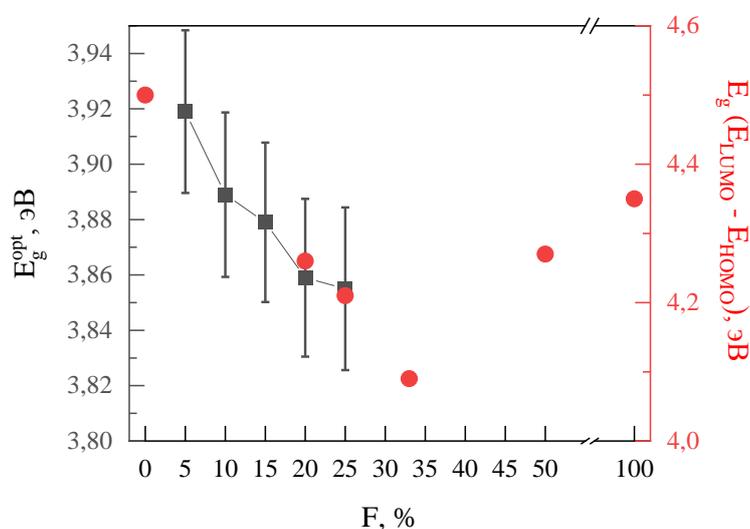


Рис.3.18. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК, полученные методом подгонки спектра поглощения (левая ось ординат) и полученные из квантово-химических расчетов (правая ось ординат).

Из данного графика видно, что с увеличением содержания флуореновых групп ширина запрещенной зоны уменьшается [190].

На Рис. 3.18. (правая ось ординат) представлена зависимость ширины запрещенной зоны, рассчитанной как разность энергий нижней вакантной и верхней занятой МО, от концентрации флуореновых групп модельных соединений со-ПАЭК. В результате было установлено, что как и в случае метода AFS, ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением содержания флуореновой функциональной группы. Полученные результаты опубликованы в работе [190].

### 3.3.3. Оценка энергии Урбаха

Из спектров поглощения можно определить значение энергии Урбаха (ниже энергии запрещенной зоны), которая характеризует меру беспорядка в полупроводниковых материалах и выражающаяся в эВ [184]. В некоторых источниках данную энергию определяют как ширину хвоста в спектре поглощения, обусловленной дефектами или примесями в материале. Определение данного параметра необходимо для прогнозирования эффективности солнечных элементов.

Экспериментально такую составляющую хвоста можно получить из графического анализа коэффициента поглощения длины волны фотона. Этот хвост полосы наблюдался в некристаллических и частично кристаллических структурных веществах. Таким образом, экспоненциальный характер края поглощения часто обусловлен аморфными фазами в полимерных пленках. Ниже самого нижнего уровня зоны проводимости или выше самого высокого уровня валентной зоны беспорядок атомов может распространяться. Расширение хвоста полосы приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Для оценки показателя преломления и толщины полимерной пленки используется спектр пропускания, который получаем в процентном соотношении. Спектры поглощения - в относительных единицах. Результаты полученных расчетов представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Оценка показателя поглощения и интенсивности спектра поглощения при 289 нм.

обозначение	$\alpha_{289}, *10^7 (1/м)$	$A_{289}, \text{отн.ед.}$
IF (95/5)	1,297	3,267
IF (90/10)	1,290	3,651
IF (85/15)	1,280	3,89
IF (80/20)	1,278	3,774
IF (75/25)	1,274	3,098

На Рис.3.19. представлена зависимость коэффициентов поглощения ( $\alpha$ ) от длины волны ( $\lambda$ ), в которой характерные пики поглощения появляются при 289 нм.

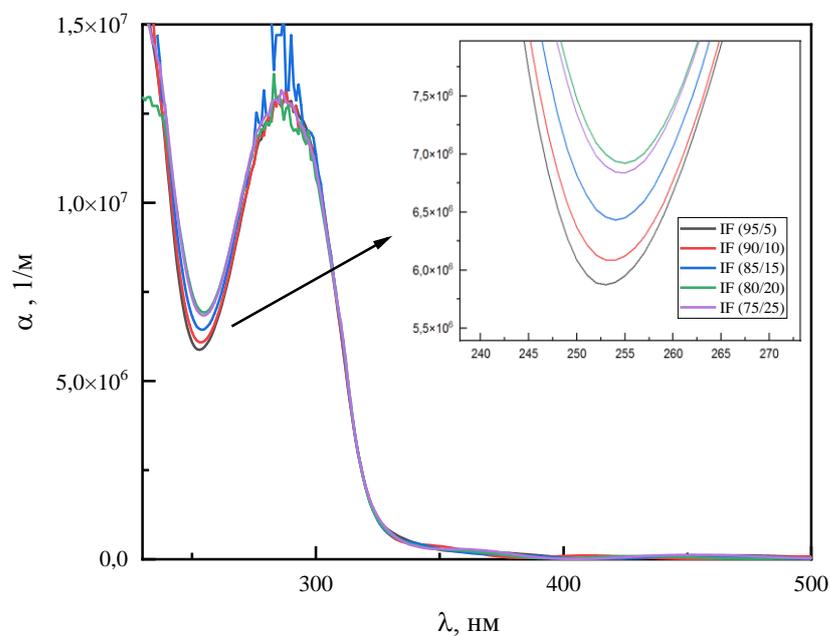


Рис.3.19. Зависимость коэффициентов поглощения от длины волны.

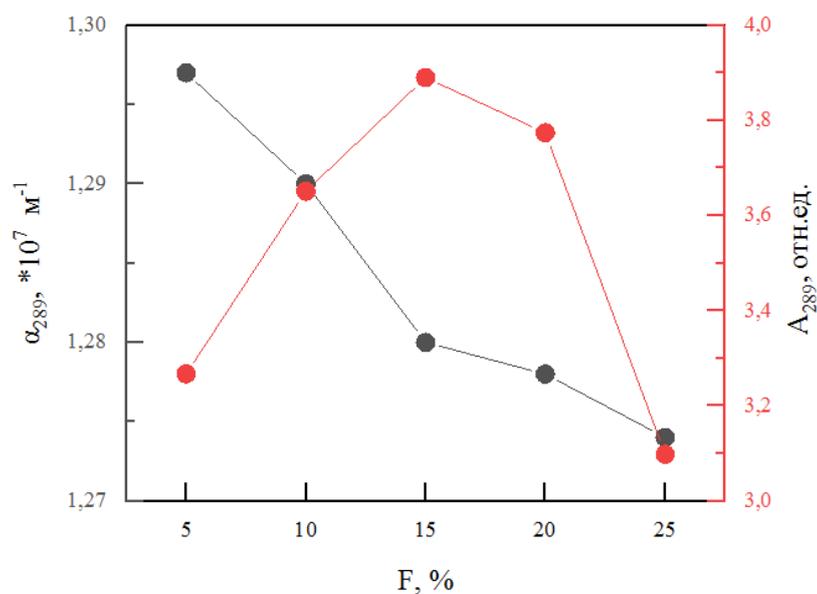


Рис.3.20. Зависимость коэффициента поглощения и интенсивности спектра поглощения тонких пленок от концентрации флуореновых групп в полимере на длине волны  $\lambda=289$  нм.

На Рис. 3.20. представлены зависимости коэффициента поглощения и интенсивности спектра поглощения тонких пленок от концентрации флуореновых групп в со-ПАЭК. По данным зависимостям можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации флуореновой группы коэффициент поглощения уменьшается, а интенсивности спектра поглощения изменяется немонотонно, так как зависит от толщины.

Энергию Урбаха можно определить из следующего выражения:

$$E_u = \frac{h\nu}{\ln(\alpha/\alpha_0)} \quad (3.10)$$

где  $E_u$  – энергия Урбаха,  $\alpha_0$  — константа [184].

Построив зависимость между  $\ln(\alpha)$  и  $h\nu$ , можем получить значение энергии Урбаха из графика, в котором точка пересечения с кривыми даст нам значение  $\ln(\alpha_0)$ , а наклон прямой обратную величину энергии Урбаха (Рис.3.21) [185].

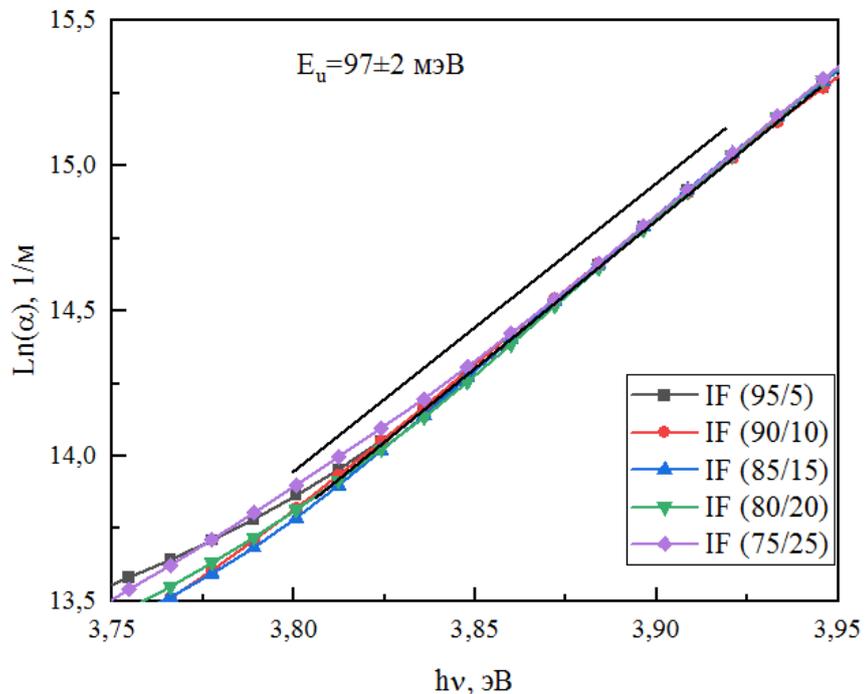


Рис.3.21. Зависимость  $\ln(\alpha)$  и  $h\nu$  для определения энергии Урбаха.

На Рис.3.21. представлена зависимость  $\ln(\alpha)$  от  $h\nu$  для определения энергии Урбаха. Вычисленные значения энергии Урбаха, определенные по наклону и из результатов теоретических расчетов, показаны в таблице 3.18.

Таблица 3.18. Результаты расчетов энергии Урбаха.

Обозначение	%, фл.гр.	$E_u$ , эВ (из эксперимента)	$E_u$ , эВ (из квантово-химических расчетов)
IF (95/5)	5	0,098	0,24
IF (90/10)	10	0,099	0,29
IF (85/15)	15	0,096	0,23
IF (80/20)	20	0,095	0,23
IF (75/25)	25	0,098	0,28

На Рис. 3.22. изображена зависимость энергии Урбаха от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК, полученные методом подгонки спектра поглощения для тонкой пленки (левая ось ординат) и из квантово-химических расчетов (правая ось ординат). Из данного графика наблюдаем немонотонную зависимость энергии Урбаха с увеличением содержания флуореновых боковых групп.

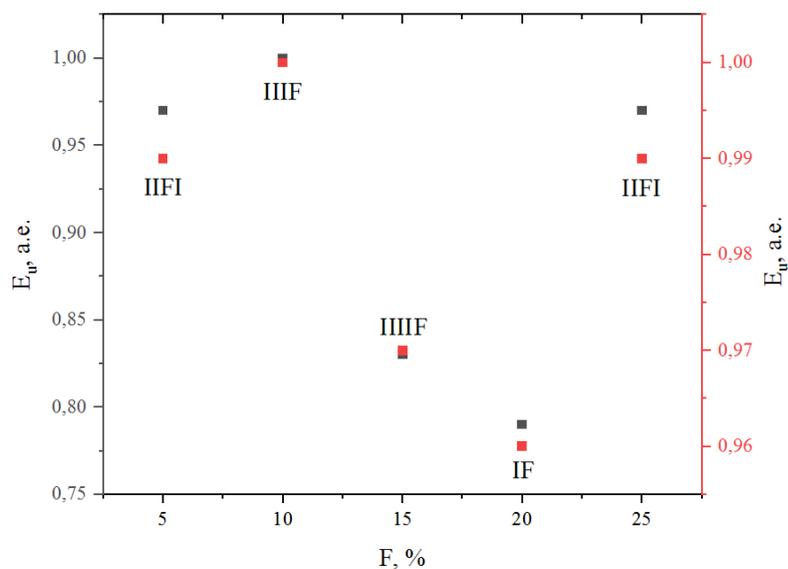


Рис.3.22. Зависимость энергии Урбаха от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК, полученные методом подгонки спектра поглощения для тонкой пленки (левая ось ординат) и из квантово-химических расчетов (правая ось ординат), нормированных по максимальной энергии.

Аналогично вышеописанному правилу, была рассчитана энергия Урбаха из квантово-химических расчетов, значения которых представлены в таблице 3.18. Затем построена зависимость полученной энергии от процентного содержания флуореновых групп (Рис.3.22) (правая ось ординат).

Так как полимер статистический, то при его формировании могут образовываться различные функциональные центры. Сравнивая зависимость энергии Урбаха от концентрации флуореновых групп, наблюдаем корреляцию с экспериментом и, таким образом, можно определить молекулярную структуру функционального центра. Тенденция изменения энергии Урбаха в зависимости от содержания функциональных групп объясняется тем, что при каждой величине происходит формирование своих центров. Исходя из этого, мы предполагаем, что при 5 % и 25 % флуореновых групп будут образовываться центры из ПFI, при 10% - ШF, при 15% - ШШF и при 20% - IF. Полученные результаты опубликованы в работе [190].

### 3.4. Электрофизические свойства со-ПАЭК

Для подтверждения предположений о немонотонном изменении электронных свойств со-ПАЭК были проведены исследования электрофизических свойств сополимеров.

Ширину «хвоста» зоны проводимости можно определить из результатов электрофизических измерений следующим образом:

$$J = q^{1-l} \mu N_C \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 l}{N_t (l+1)} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (3.11)$$

$$l = \frac{E_{ch}}{k_B T} \quad (3.12)$$

$E_{ch}$  – ширина «хвоста» зоны проводимости,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура  $n = l + 1$ ,  $l = n - 1$ ;

$$E_{ch} = lk_B T \quad (3.13)$$

Из ВАХ можно выполнить оценку подвижности  $\mu$  и равновесной концентрации собственных носителей заряда  $n_0$ , а при превышение концентрации инжектированных носителей заряда над собственными происходит изменение наклона ВАХ согласно теории токов, ограниченных объемным зарядом [186].

Плотность тока для линейного участка ВАХ определяется следующим образом:

$$j_1 = (en_0 \mu U_n) / L, \quad (3.14)$$

где  $j$  – плотность тока,  $e$  – заряд,  $U_n$  – напряжение в точке перехода,  $L$  – расстояние между электродами.

Для квадратичного участка ВАХ плотность тока описывается следующим выражением, в которой  $\varepsilon$ :

$$j_2 = (\varepsilon_0 \mu U_n^2) / L^3 \quad (3.15)$$

Для определения  $n_0$  необходимо выполнить условие равенства формул (3.14) и (3.15), откуда получаем:

$$n_0 = (\varepsilon_0 U_n) / (eL^2) \quad (3.16)$$

Минимальное значение подвижности носителей заряда определяли из следующего выражения:

$$\mu = (jL^3) / (\varepsilon_0 U_n^2) \quad (3.17)$$

Также в работе была проведена оценка высоты потенциального барьера для электронов. При комнатной температуре основной механизм переноса заряда в структуре металл/ПДФ/металл - термоэлектронная эмиссия Шоттки [187–189]. Тогда плотность тока определяется выражением:

$$j = A^{**} T^2 e^{(-e\varphi_{B0}/kT)} e^{(-e(\Delta\varphi+U)/kT)} \quad (3.18)$$

где  $j$  — плотность тока,  $A^{**}$  — эффективная постоянная Ричардсона,  $T$  — температура,  $\varphi_{B0}$  — высота потенциального барьера при нулевом поле,  $\Delta\varphi$  — понижение барьера за счет эффекта Шоттки,  $U$  - напряжение.

В нашем случае применили метод полного тока [189] для оценки высоты потенциального барьера на границе металл/полимер в зависимости от концентрации допанта по следующей формуле:

$$\varphi_B = \frac{kT}{e} \ln(SA^{**}T^2 / I_s) \quad (3.19)$$

где  $S$  — площадь контакта,  $I_s$  — ток насыщения, который определяется из пересечения  $(\ln(I) - U)$  с осью  $U = 0$ .

В результате электрофизических исследований со-ПАЭК были получены ВАХ образцов медь/ПАЭК/ИТО (ИТО получен в атмосфере аргона) в зависимости от концентрации функциональных групп (Рис. 3.23).

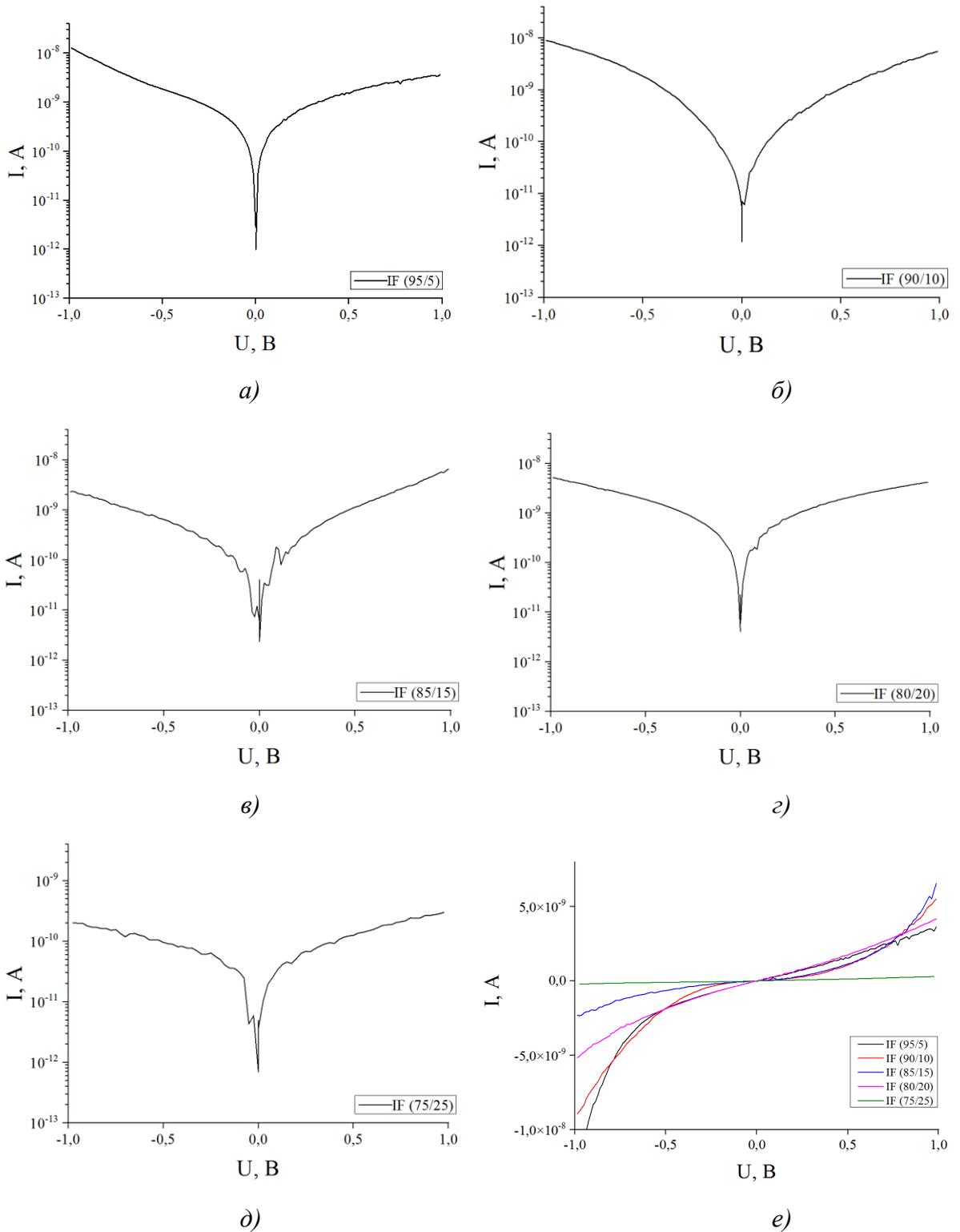


Рис. 3.23. Вольт-амперные характеристики структуры Cu/ПАЭК/ИТО(Аг).  
 Содержание флуореновых групп: а) – 5%, б) – 10%, в) – 15%, г) – 20%, д) – 25%. е) -  
 объединенная ВАХ.

Характерной чертой всех ВАХ является их нелинейность. При малых напряжениях ВАХ являются линейными, при более высоких – сверхлинейными.

Оценку параметров носителей зарядов осуществили в рамках модели токов, ограниченных объемным зарядом, а высоту потенциального барьера на границе раздела металл/полимер и на контакте ИТО/полимер оценивали в рамках модели Шоттки. Результаты проведенных оценок представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19. Величина высоты потенциального барьера на границах раздела ПАЭК/Cu и ПАЭК/ИТО (Ag), концентрация и подвижность носителей зарядов.

ПАЭК /граница раздела	Cu/ПАЭК			ИТО/ПАЭК		
	$\phi$ , эВ	$n$ , $m^{-3}$ $\times 10^{20}$	$\mu$ , $cm^2/V \cdot s \times 10^{-8}$	$\phi$ , эВ	$n$ , $m^{-3}$ $\times 10^{20}$	$\mu$ , $cm^2/V \cdot s$ $\times 10^{-8}$
5%	0,68	2,93	4,20	0,68	3,79	3,80
10%	0,74	0,53	4,23	0,74	0,95	3,18
15%	0,73	1,53	4,23	0,74	1,98	1,76
20%	0,67	2,44	5,36	0,67	3,83	3,88
25%	0,72	5,04	0,21	0,72	7,65	0,10

Полученные значения величин находятся в допустимом интервале значений для пленок полимеров этого класса. Необходимо выделить несколько аспектов представленных оценок.

1. Относительно низкое значение подвижностей носителей заряда по сравнению с известными и хорошо исследованными ранее пленками полифениленфталаида. У пленок последнего подвижности оцененные

разными методами, включая время-пролетный, находятся в интервале  $10^{-5} - 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . В случае ПАЭК это  $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

2. Значительное уменьшение подвижности у пленок максимальной концентрации функциональных флуореновых групп.

3. Близкие значения параметров на разных контактных группах: Cu/ПАЭК и ITO/ПАЭК. По-видимому, этого следовало ожидать вследствие малой асимметрии ВАХ при смене направления тока (Рис.3.23).

4. Отсутствие очевидной корреляции между изменением концентрации флуореновых функциональных групп в макромолекуле и остальными параметрами. Этот факт лучше виден при графическом представлении табличных данных (Рис. 3.24).

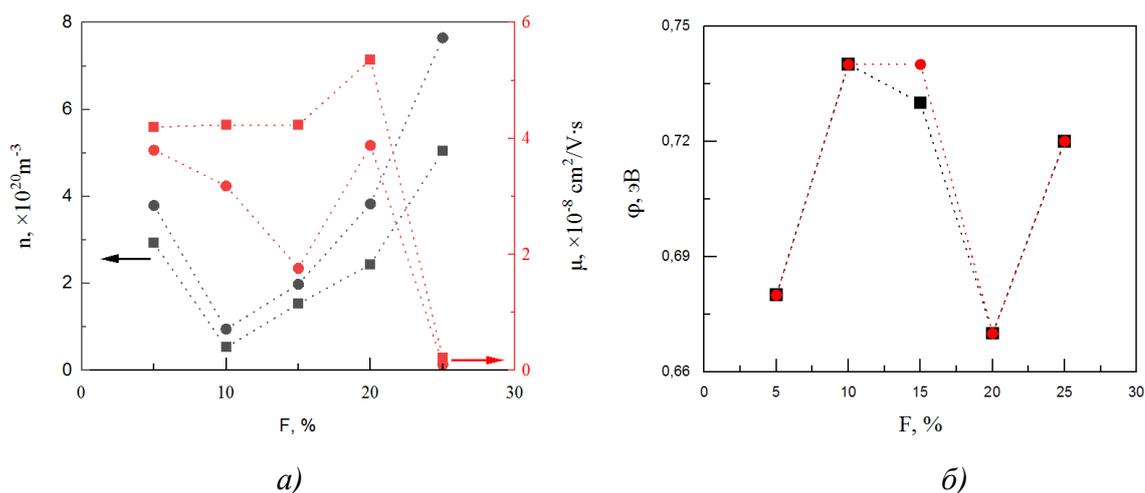


Рис.3.24. Зависимости концентрации собственных носителей заряда и их подвижности - а); высоты потенциального барьера – б) в структуре Cu/ПАЭК/ITO(Ar) от концентрации функциональных флуореновых групп в ПАЭК. Разные границы раздела обозначены, как ■ – Cu/ПАЭК, ● – ITO(Ar)/ПАЭК.

В работе также было изучено изменение концентрации носителей заряда от времени в структуре металл/полимер/ITO. Временные зависимости электрофизических характеристик структур вида металл/полимер/ITO были получены путем последовательного измерения вольт-амперных характеристик через 30 суток. В промежутках между измерениями образцы

хранились в условиях открытой атмосферы, со среднесуточной температурой  $\sim 20$  °С. Для достижения одинакового температурного режима измерений, использовался контроллер температуры зондовой станции MPI ETS50, измерения производились при температуре 300 К. Измерения были проведены для образцов толщиной 2100 нм, 850 нм, 210 нм, 100 нм и 50 нм при двух направлениях протекания тока. В качестве примерного объекта исследования был выбран полиариленэфиркетон, содержащий 10% фталидных групп.

Результаты анализа ВАХ в рамках инжекционной модели и модели Шоттки представлены в приведенных ниже таблицах 3.20. -3.21.

Таблица 3.20. Результаты расчетов концентрации носителей зарядов для пленок разной толщины в зависимости от времени измерения.

Номер (время) измерения / толщина пленки d, нм	1 (0 суток)	2 (30 суток)	3 (60 суток)
	n, м <sup>-3</sup>	n, м <sup>-3</sup> × 10 <sup>20</sup>	n, м <sup>-3</sup>
2100	$1,23 \times 10^{20}$	$1,13 \times 10^{20}$	$1,11 \times 10^{20}$
850	$8,43 \times 10^{20}$	$7,88 \times 10^{20}$	$8,54 \times 10^{20}$
210	$5,42 \times 10^{21}$	$4,48 \times 10^{21}$	$4,85 \times 10^{21}$
100	$8,85 \times 10^{21}$	$8,84 \times 10^{21}$	$8,84 \times 10^{21}$
50	$1,69 \times 10^{22}$	$7,30 \times 10^{21}$	$7,89 \times 10^{21}$

Значение n со временем практически не изменилось. Исключение составил образец наименьшей толщины полимерной пленки (50 нм), у которого концентрация за 30 суток уменьшилась практически в 2 раза, а затем стабилизировалась. Возможно это связано с тем, что образцы хранились в жестких условиях открытой атмосферы.

Таблица 3.21. Значения подвижности носителей зарядов от времени.

Номер (время) измерения / толщина пленки d, нм	1(0 суток)	2(30 суток)	3(60 суток)
	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ $\times 10^{-8}$
2100	$2,68 \times 10^{-8}$	$3,69 \times 10^{-8}$	$3,90 \times 10^{-8}$
850	$9,81 \times 10^{-7}$	$4,21 \times 10^{-7}$	$6,85 \times 10^{-7}$
210	$1,07 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$
100	$8,33 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-4}$	$8,71 \times 10^{-4}$
50	$3,76 \times 10^{-10}$	$3,35 \times 10^{-6}$	$8,41 \times 10^{-7}$

Изменение подвижности носителей заряда со временем происходит, но незначительно. Для пленок разной толщины это изменение происходит разнонаправлено в пределах одного порядка величин. Выявить общую тенденцию в изменениях во времени затруднительно на таком малом интервале времени. Наблюдаем, что каких-то существенных изменений параметров носителей заряда не происходит. Разнонаправленность наблюдается даже в пределах полимерной пленки одной толщины, что скорее свидетельствует о влиянии условий проведения экспериментов и измерений.

Далее проведено исследование временной зависимости высоты потенциальных барьеров в структуре Cu/ПАЭК/ITO по результатам измерений вольт-амперных характеристик и последующей их обработке в рамках модели Шоттки с использованием формулы Ричардсона-Дэшмана. В исследуемой структуре выделены 2 потенциальных барьера: на границе раздела Cu/полимер и ITO/полимер, оценки проводили для двух разных направлений тока в структуре.

Ниже в таблицах 3.22. и 3.23. представлены результаты этих оценок.

Таблица 3.22. Величина потенциальных барьеров на границе контакта ПАЭК/Cu.

Номер измерения / толщина пленки d, нм	1 (0 суток)	2 (30 суток)	3 (60 суток)
	φ, эВ	φ, эВ	φ, эВ
2100	0,62	0,61	0,61
850	0,52	0,54	0,53
210	0.29	0.28	0.28
100	0.28	0.28	0.27
50	0.59	0.37	0.39

Таблица 3.23. Величина потенциальных барьеров на границе контакта ПАЭК/ITO.

Номер измерения / толщина пленки d, нм	1 (0 суток)	2 (30 суток)	3 (60 суток)
	φ, эВ	φ, эВ	φ, эВ
2100	0,61	0,61	0,61
850	0,52	0,54	0,53
210	0.30	0.29	0.29
100	0.29	0.28	0.28
50	0.48	0.45	0.44

Анализ полученных результатов показывает, что исследуемые образцы представляют собой достаточно симметричную с точки зрения направления тока барьерную структуру. Для двух направлений токов значения барьеров близки. Высоты барьеров за время проведения измерений – 60 суток практически не изменились. Что говорит о высокой временной стабильности поверхностных состояний. Исключением является пленка толщиной 50 нм, которая при прямом смещении показала изменение высоты потенциального барьера через 30 суток. Возможно это объясняется какими-то

окислительными процессами на медном электроде, произошедшими в первые дни после изготовления образцов. Об этом может свидетельствовать последующая стабилизация высоты барьера.

По-видимому, для продолжения исследования временных характеристик необходимо привлечение технологий ускоренного старения. Кроме того, необходимо внести коррективы в условия хранения образцов между измерениями. Например, весь эксперимент проводить в условиях контролируемой атмосферы инертных газов, сравнивая полученные результаты с измерениями, проведенными на открытой атмосфере.

Анализ изменения проводимости с изменением толщины полимерной пленки был проведен в рамках инжекционной модели на примере полимера, близкого по химическому строению со-ПАЭК, содержащего в качестве функциональной фталидную группу.

Известно, что согласно инжекционной модели в области средних напряженностей электрического поля существует зависимость между током и напряжением:

$$I = KU^n, \quad (3.20)$$

где  $K$  — коэффициент, который зависит от таких параметров как толщина пленки, проводимость исследуемых материалов и плотность распределения ловушек.

В свою очередь коэффициент  $K$  пропорционален  $d^{-\alpha}$ , где  $d$  — толщина полимерной пленки,  $\alpha$  — константа.

При логарифмировании (3.20), получаем

$$\log(I) = \log(K) + n \cdot \log(U) \quad (3.21)$$

На Рис. 3.26. представлены зависимости показателя  $n$ , рассчитанного по формуле (3.21), от напряжения для структур типа металл/полимер/ITO в атмосфере аргона для положительной области ВАХ отдельно (Рис.3.25).

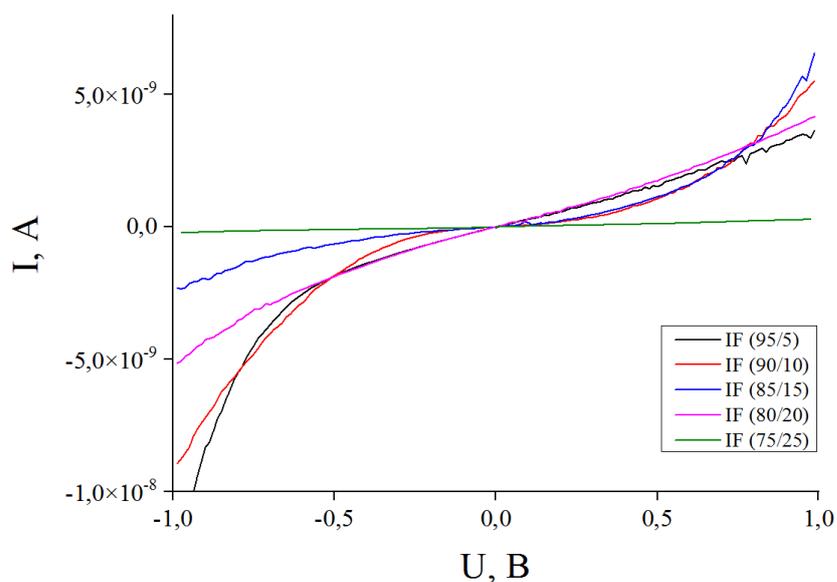


Рис.3.25. Объединенная вольт-амперная характеристика структуры Cu/ПАЭК/ITO(Ar) для различной концентрации функциональных флуореновых групп в ПАЭК.

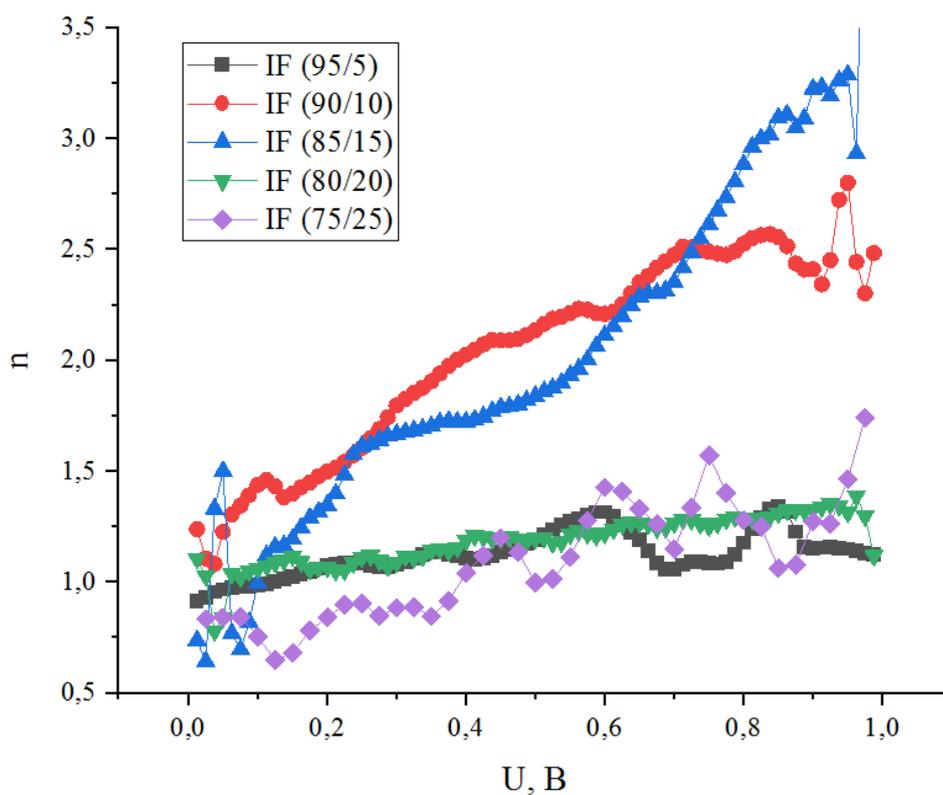


Рис.3.26 Зависимость показателя  $n$  от напряжения  $U$  в структуре Cu/ПАЭК/ITO(Ar) для положительной области отдельно.

Из полученной зависимости (Рис. 3.26) можно определить значение ширины «хвоста» зоны проводимости по формулам (3.11) - (3.13) для

соответствующего процентного содержания флуореновой функциональной группы.

Далее была проведена оценка ширины «хвоста» зоны проводимости из результатов исследования электрофизических свойств со-ПАЭК. На Рис. 3.27. представлены зависимости ширины «хвоста» зоны проводимости от содержания флуореновой группы ( $U=0.59\text{В}$ ,  $E_{\text{ch}}=\pm 0.005\text{eV}$ ) и зависимость энергии Урбаха от содержания флуореновой группы из результатов теоретических расчетов.

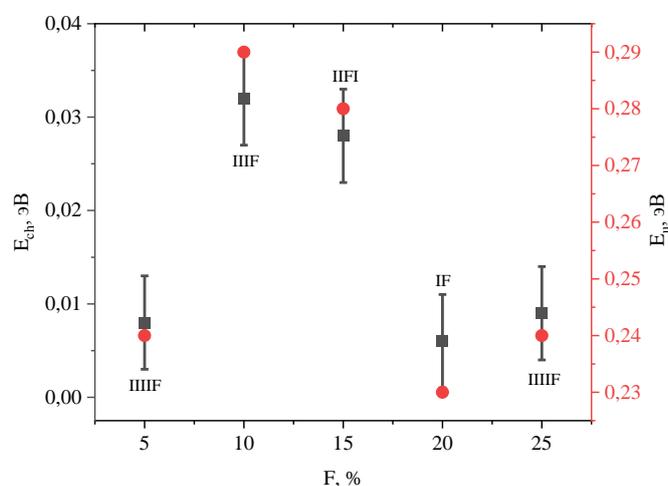


Рис.3.27. Зависимость ширины «хвоста» зоны проводимости от содержания флуореновой группы по данным ВАХ (левая ось ординат) ( $U=0.59\text{ В}$ ,  $E_{\text{ch}}=\pm 0.005\text{ eV}$ ) и из результатов квантово-химических расчетов (правая ось ординат).

В результате полученной зависимости наблюдаем, что ширина «хвоста» зоны проводимости и энергия Урбаха с увеличением содержания флуореновой функциональной группы изменяется немотонно, а именно при 5, 20 и 25 % ниже 0,01 эВ, при 10 и 15% значение ширины «хвоста» зоны проводимости и энергии Урбаха увеличивается до  $(0,030\pm 0,005)\text{ эВ}$  [190].

Анализируя данные зависимости, мы наблюдаем корреляцию между результатами из эксперимента и квантово-химическими расчетами, согласно

которым изменение электронных свойств при увеличении концентрации флуореновой группы происходит немонотонно.

Установлено, то в формировании ширины «хвоста» локализованных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости могут участвовать различные функциональные центры. Таким образом, из предположения что НВМО базового модельного соединения (полиизопропилиден) формирует дно зоны проводимости, а функциональные центры с флуореновыми группами приводят к размытию этих зон, были рассчитаны энергии  $E_{\text{ch}}^{\text{расч}} \propto E'_{\text{LUMO}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{ф.гр.}}$ .

Сопоставляя данные эксперимента с результатами квантово-химических расчетов, мы можем сделать предположение о вероятностном характере вклада определенной комбинации функциональных групп в процессе транспорта носителей заряда.

Полученные результаты опубликованы в работе [190].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследуемый в данной работе полимер со-ПАЭК является статистическим. При его формировании могут образовываться различные функциональные центры. Сравнивая зависимость энергии Урбаха, полученной из результатов квантово-химического расчета от концентрации флуореновых групп, наблюдаем корреляцию с зависимостью данного параметра  $E_u$  от  $F(\%)$ , полученной из экспериментальных результатов оптического и электрофизического исследования. Таким образом, сопоставляя данные зависимости можно определить молекулярную структуру функционального центра.

Оценка ширины запрещенной зоны осуществлена из спектров поглощения и излучения, которая характеризует промежуток между зоной проводимости и валентной зоной, приблизительно равной энергии для возбуждения электрона. Данный параметр является наиболее важной характеристикой определяющей электропроводность и оптические свойства полимера. В результате экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов ширины запрещенной зоны были построены зависимости от концентрации флуореновой функциональной группы. Было установлено, что при увеличении содержания функциональной группы, ширина запрещенной зоны уменьшается.

Состав и структура молекул влияют на их энергетические параметры, например, такие как потенциал ионизации, сродство к электрону, ширина запрещенной зоны и др. Таким образом, данный факт позволяет на первоначальном этапе получить модель исследуемого объекта с заданными параметрами, в результате расчетов которых можно получить сопоставимые с экспериментом данные. Сочетание экспериментальных методов с квантово-химическими расчетами позволяет определить взаимосвязь и взаимозависимость между структурой и электрофизическими свойствами полимерных пленок.

В результате выполненного исследования со-ПАЭК можно сделать следующие выводы:

### **ВЫВОДЫ**

1. Оптическая ширина запрещенной зоны со-ПАЭК, содержащий изопропилиденовую и флуореновую группы, зависит от концентрации функциональных боковых групп в макромолекуле и уменьшается с их увеличением в диапазоне от 5 до 25 %.

2. Параметры электронных транспортных процессов тонких пленок со-ПАЭК (подвижность и концентрация носителей заряда, высота потенциального барьера на контакте металл (полупроводник)/полимер) изменяются немонотонно в зависимости от химической структуры полимера. При этом в электронных транспортных процессах участвуют лишь некоторые функциональные центры макромолекул.

3. Разница между энергиями нижних вакантных молекулярных орбиталей базового полимера (полиизопропилиден) и соответствующих орбиталей функциональных центров со-ПАЭК формируют хвост локализованных электронных состояний зоны проводимости.

4. Электрофизические параметры, участвующие в транспорте носителей заряда, связаны с особенностями химического строения макромолекулы и вероятностью формирования конкретного функционального центра.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Лачинов, А. Н. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // А. Н. Лачинов, Н. В. Воробьева / УФН. – 2006. – Т.176. – №2. – С.1249–1266.
2. Лачинов, А. Н. Особенности транспорта носителей заряда в структуре полупроводник-полимер-металл / А. Н. Лачинов, Д. Д. Карамов, А. Ф. Галиев, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Т. Н. Кост, А. Б. Чеботарева // Письма в ЖТФ. – 2023. – Т. 49. – В. 1. – С. 20-22.
3. Мошелев, А. В. Исследование особенностей переноса заряда в полиарилефталидах методом термостимулированного тока / А.В Мошелев // Дис. канд. физ.-мат. наук. г.Уфа. - 2009. - С. 158.
4. Ильясов, В. Х. Влияние химической структуры полиарилефталидов на токи термостимулированной деполяризации / В.Х. Ильясов// Дис. канд. физ.-мат. наук: БашГУ, Уфа. - 2011. – С. 155.
5. Накаряков, А. С. Термостимулированная люминесценция полиарилефталидов / А. С. Накаряков // Дис. канд. физ.-мат. наук: БашГУ, Уфа. - 2013. – С. 182.
6. Head-Gordon, M. Chemistry on the computer / M. Head-Gordon, E. Artacho //Physics Today. – 2008. – V. 61. – №. 4. – P. 58-63.
7. Goldbeck, G. Industry interactions of the electronic structure research community in Europe / G. Goldbeck //Cambridge: Goldbeck Consulting Ltd. – 2014.
8. Wang, F. An electrically conducting star polymer / F. Wang, R. D. Rauh, T. L. Rose // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119. – №. 45. – P. 11106-11107.
9. Le, T. H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers / T. H. Le, Y. Kim, H. Yoon //Polymers. – 2017. – V. 9. – №. 4. – P. 150.
10. Awuzie, C. I. Conducting polymers / C. I. Awuzie // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – №. 4. – P. 5721-5726.

11. Campbell, D. K. Conducting polymers and relativistic field theories / D. K. Campbell // *Synthetic metals*. – 2001. – V. 125. – №. 1. – P. 117-128.
12. Diaz, A. F. Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers / A. F. Diaz, J. F. Rubinson, Jr H. B. Mark // *Electronic Applications*. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2005. – P. 113-139.
13. Namsheer, K. Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications / K. Namsheer, C. S. Rout // *RSC advances*. – 2021. – V. 11. – №. 10. – P. 5659-5697.
14. Yang, G. High performance conducting polymer nanofiber biosensors for detection of biomolecules / G. Yang, K. L. Kampstra, M. R. Abidian // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – №. 29. – P. 4954-4960.
15. Hempel, F. PEDOT: PSS organic electrochemical transistor arrays for extracellular electrophysiological sensing of cardiac cells / F. Hempel, J. K.-Y. Law, T. C. Nguyen, W. Munief, X. Lu, V. Pachauri, A. Susloparova, X. T. Vu, S. Ingebrandt // *Biosensors and Bioelectronics*. special Issue Selected papers from the 26th Anniversary World Congress on Biosensors (Part II). – 2017. – V. 93. – P. 132-138.
16. Lee, S. J. Organic photovoltaic with PEDOT: PSS and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixture as hole transport layer / S. J. Lee, H. P. Kim, A. R. bin Mohd Yusoff, J. Jang // *Solar energy materials and solar cells*. – 2014. – V. 120. – P. 238-243.
17. Kim, B. J. Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT: PSS films for transparent electrodes of touch screen panels / B. J. Kim, S. H. Han, J. S. Park // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 572. – P. 68-72.
18. Ho, K. Y. Analysis of the PEDOT: PSS/Si nanowire hybrid solar cell with a tail state model / K. Y. Ho, C.-K. Li, H. J. Syu, Y. Lai, C. F. Lin, Y. R. Wu // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 120. – №. 21. – P. 215501

19. Ryu, K. S. Poly (ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor / K. S. Ryu, Y. G. Lee, Y. S. Hong, Y. J. Park, X. Wu, K. M. Kim, M. G. Kang, N. G. Park, and S. H. Chang // *Electrochimica acta*. – 2004. – V. 50. – №. 2-3. – P. 843-847.

20. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture) / A. J. Heeger // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – №. 14. – P. 2591-2611.

21. MacDiarmid, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel lecture) / A. G. MacDiarmid // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – №. 14. – P. 2581-2590.

22. Shirakawa, H. The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture) / H. Shirakawa // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – №. 14. – P. 2574-2580.

23. Norden, B. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers/ B. Norden, E. Krutmeijer // *Advanced Information Report of The Royal Swedish Academy of Sciences*. – 2000. - P. 1-16.

24. Jonas, F. Novel polythiophenes, process for their preparation, and their use / F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg // *dE Patent App. DE19,883,813,589*. - 1989.

25. Jonas, F. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes/ F. Jonas, L. Schrader // *Synthetic Metals*. – 1991. – V. 41. – №. 3. – P. 831-836.

26. Heywang, G. Poly (alkylenedioxythiophene) s—new, very stable conducting polymers / G. Heywang, F. Jonas // *Advanced Materials*. – 1992. – V. 4. – P. 116-118.

27. Dkhissi, A. Density functional theory and Hartree–Fock studies of the geometric and electronic structure of neutral and doped ethylenedioxythiophene (EDOT) oligomers/ A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, F. Louwet, L.

Groenendaal, J. L. Bredas //International journal of quantum chemistry. – 2003. – V. 91. – №. 3. – P. 517-523.

28. Letheby, H. XXIX. — On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline / H. Letheby //Journal of the Chemical Society. – 1862. – V. 15. – P. 161-163.

29. Jozefowicz, M. Conductivite electronique et proprietes chimiques de polyanilines oligomeres / M. Jozefowicz, L. T. Yu, G. Belorgey, and R. Buvet //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – New York : Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1967. – V. 16. – №. 5. – P. 2943-2954.

30. Mamadou, I. Conductivity of polyaniline and polypyrrole composites under point-plane geometry electronic injection / I. Mamadou, L. T. Yu, R. Buvet //Compt. Rend. C. – 1974. – V. 279. – №. 23. – P. 931-934.

31. Bhandari, S. Polyaniline: structure and properties relationship / S. Bhandari //Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites. – Elsevier, 2018. – P. 23-60.

32. Beygisangchin, M. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—A review / M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini, H. N. Lim //Polymers. – 2021. – V. 13. – №. 12. – P. 2003.

33. MacDiarmid, A. G. Polyanilines: a novel class of conducting polymers / A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein //Faraday discussions of the Chemical Society. – 1989. – V. 88. – P. 317-332.

34. Epstein, A. J. Novel concepts in electronic polymers: Polyaniline and its derivatives/ A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid //Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – Basel: Huthig & Wepf Verlag, 1991. – V. 51. – №. 1. – P. 217-234.

35. Lee, K. Metallic transport in polyaniline / K. Lee, S. Cho, S. Heum Park, A. Heeger, C. W. Lee, S. H. Lee //Nature. – 2006. – V. 441. – №. 7089. – P. 65-68.
36. Salvatierra, R. V. Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations / R. Salvatierra, G. Zitzer, S. A. Savu, A. Alves, A. Zarbin, T. Chasse et al. //Synthetic Metals. – 2015. – V. 203. – P. 16-21.
37. Khafagy, R. M. Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic Polyaniline/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite having the core-shell structure / R. M. Khafagy //journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – №. 41. – P. 9849-9857.
38. Sharma, A. Structural characteristics and opto-electrical properties of in-situ synthesized polyaniline films / A. Sharma, P. K. Goyal, I. Rawal, A. Rajpal, A. Khokhar, V. Kumar et al. //Optical Materials. – 2022. – V. 131. – P. 112712.
39. Bolto, B. A. Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole / B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss //Australian Journal of Chemistry. – 1963. – V. 16. – №. 6. – P. 1090-1103.
40. Dallolio, A. Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole/ A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocche //Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C. – 1968. – V. 267. – №. 6. – P. 433.
41. Diaz, A. F. Electrochemical polymerization of pyrrole / A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1979. – №. 14. – P. 635-636.
42. Elschner, A. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer./ A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter – CRC Press. - 2011.
43. Folorunso, O. Investigation and modeling of the electrical conductivity of graphene nanoplatelets-loaded doped-polypyrrole / O. Folorunso,

Y. Hamam, R. Sadiku, S. S. Ray, N. Kumar //Polymers. – 2021. – V. 13. – №. 7. – P. 1034.

44. Salzner, U. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene/ U. Salzner, J. Lagowski, P. Pickup, R. Poirier //Synthetic Metals. – 1998. – V. 96. – №. 3. – P. 177-189.

45. Krishnaswamy, S. Optical properties of P-type polypyrrole thin film synthesized by pulse laser deposition technique: Hole transport layer in electroluminescence devices/ S. Krishnaswamy, V. Ragupathi, S. Raman, P. Panigrahi, G. S. Nagarajan //Optik. – 2019. – V. 194. – P. 163034.

46. Pei, Q. Protonation and deprotonation of polypyrrole chain in aqueous solutions / Q. Pei, R. Qian //Synthetic metals. – 1991. – V. 45. – №. 1. – P. 35-48.

47. Appel, G. The polaron and bipolaron contributions to the electronic structure of polypyrrole films / G. Appel, O. Bohme, R. Mikalo, D. Schmei'er //Chemical physics letters. – 1999. – V. 313. – №. 3-4. – P. 411-415.

48. Ford, W. K. Electronic structure of polypyrrole and oligomers of pyrrole/ W. K. Ford, C. B. Duke, W. R. Salaneck //The Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 77. – №. 10. – P. 5030-5039.

49. Chaughtai, Z. Electronic structure of polypyrrole composited with a low percentage of graphene nanofiller / Z. Chaughtai, M. A. Hashmi, M. Yar, K. Ayub //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – V. 23. – №. 14. – P. 8557-8570.

50. Folorunso, O. Investigation of graphene loaded polypyrrole for lithium-ion battery / O. Folorunso, Y. Hamam, R. Sadiku, S. S. Ray, G. J. Adekoya //Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 38. – P. 635-638.

51. Ahmad, S. Electrical conductivity based ammonia sensing properties of polypyrrole/MoS<sub>2</sub> nanocomposite/ S. Ahmad, I. Khan, A. Husain, A. Khan, A. M. Asiri //Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 12. – P. 3047.

52. Natta, G. / G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini //Rend. Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe. Sci. Fis. Mat. Nut., 8. – 1958. – V. 25. – P. 3-12.
53. Skotheim, T. A. (ed.). Handbook of conducting polymers./ T. A. Skotheim, J. R. Reynolds – CRC Press, 2007.
54. Hatano, M. Paramagnetic and electric properties of polyacetylene / M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto //Journal of Polymer Science. – 1961. – V. 51. – №. 156. – P. S26-S29.
55. Chiang, C. K. Electrical conductivity in doped polyacetylene / C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid //Physical review letters. – 1977. – V. 39. – №. 17. – P. 1098.
56. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)  $x$  / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977. – №. 16. – P. 578-580.
57. Ito, T. Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene / T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda //Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1975. – V. 13. – №. 8. – P. 1943-1950.
58. Naarmann, H. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene / H. Naarmann, N. Theophilou //Synthetic Metals. – 1987. – V. 22. – №. 1. – P. 1-8.
59. Armour, M. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene / M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann //Journal of Polymer Science Part A.1: Polymer Chemistry. – 1967. – V. 5. – №. 7. – P. 1527-1538.
60. Hutchison, G. R. Electronic structure of conducting polymers: Limitations of oligomer extrapolation approximations and effects of heteroatoms / Hutchison G., Zhao Y.-J., Delley B., Freeman A., Ratner M., and Marks T. //Physical Review B. – 2003. – V. 68. – №. 3. – P. 035204.

61. Ansari, M. O. Polythiophene nanocomposites for photodegradation applications: Past, present and future / M. O. Ansari, M. M. Khan, S. A. Ansari, M. H Cho //Journal of Saudi Chemical Society. – 2015. – V. 19. – №. 5. – P. 494-504.
62. Zhu, J. Effects of different carboxylic acid substituents on the electrochemical performance of polythiophene anode materials for lithium-ion batteries/ J. Zhu, C. Zhang, Z. Fan, G. Zhou, S. Luo, Y. Wang et al. //Synthetic Metals. – 2023. – V. 292. – P. 117236.
63. Husain, A. Synthesis, characterisation and ethanol sensing application of polythiophene/graphene nanocomposite / Husain A., Ahmad S., Mohammad F. //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 239. – P. 122324.
64. Husain, A. DC electrical conductivity and liquefied petroleum gas sensing application of polythiophene/zinc oxide nanocomposite / A. Husain, M. U. Shariq, F. Mohammad // Materialia. – 2020. – V. 9. – P. 100599.
65. Amruth, K. Synthesis, characterization, dielectric properties and gas sensing application of polythiophene/chitosan nanocomposites / K. Amruth, K. Abhirami, S. Sankar, M. Ramesan //Inorganic Chemistry Communications. – 2022. – V. 136. – P. 109184.
66. Guo, X. The journey of conducting polymers from discovery to application / X. Guo, A. Facchetti //Nature materials. – 2020. – V. 19. – №. 9. – P. 922-928.
67. Bredas, J. L. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers / J. L. Bredas, G. B. Street //Accounts of chemical research. – 1985. – V. 18. – №. 10. – P. 309-315.
68. Heeger, A. J. Solitons in conducting polymers / A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su //Reviews of Modern Physics. – 1988. – V. 60. – №. 3. – P. 781.
69. Nalwa, H. S. (ed.). Advanced functional molecules and polymers: electronic and photonic properties. /H. S. Nalwa/ V. 3.– CRC Press, 2001.

70. Moro, G. On the structure of polaronic defects in thiophene oligomers: a combined Hartree–Fock and Density Functional Theory study / G. Moro, G. Scalmani, U. Cosentino, D. Pitea // *Synthetic metals*. – 2000. – V. 108. – №. 2. – P. 165-172.
71. Geskin, V. M. Oligothiophene radical cations: polaron structure in hybrid DFT and MP2 calculations / V. M. Geskin, A. Dkhissi, J. L. Bredas // *International journal of quantum chemistry*. – 2003. – V. 91. – №. 3. – P. 350-354.
72. Kovacic, P. Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly (p-phenylene) / P. Kovacic, M. B. Jones // *Chemical Reviews*. – 1987. – V. 87. – №. 2. – P. 357-379.
73. Kovacic, P. Polymerization of benzene to p-polyphenyl / P. Kovacic, A. Kyriakis // *Tetrahedron Letters*. – 1962. – V. 3. – №. 11. – P. 467-469.
74. Ivory, D. M. Highly conducting charge-transfer complexes of poly (p-phenylene) / D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman // *The Journal of Chemical Physics*. – 1979. – V. 71. – №. 3. – P. 1506-1507.
75. Shacklette, L. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* / L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, J. M. Sowa, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman // *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. – 1982. – V. 361.
76. Zhu, L. M. An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode / L. M. Zhu, A. W. Lei, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – №. 6. – P. 567-569.
77. Grem, G. Realization of a blue-light-emitting device using poly (p-phenylene) / G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising // *Advanced Materials*. – 1992. – V. 4. – №. 1. – P. 36-37.

78. Bredas, J. L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers / J. L. Bredas //The Journal of chemical physics. – 1985. – V. 82. – №. 8. – P. 3808-3811.

79. Bredas, J. L. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping / J. L. Bredas, B. Themans, J. G. Fripiat, J. M. Andre, R. R. Chance //Physical Review B. – 1984. – V. 29. – №. 12. – P. 6761.

80. Ambrosch-Draxl, C. First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly (para-phenylene) / C. Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogl, G. Leising //Physical review B. – 1995. – V. 51. – №. 15. – P. 9668.

81. Alves-Santos, M. Application of standard DFT theory for nonbonded interactions in soft matter: Prototype study of poly-para-phenylene / M. Alves-Santos, L. Y. A. Davila, H. M. Petrilli, R. B. Capaz, M. J. Caldas //Journal of computational chemistry. – 2006. – V. 27. – №. 2. – P. 217-227.

82. Shacklette, L. W. Solid-state synthesis of highly conducting polyphenylene from crystalline oligomers / L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman //The Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 73. – №. 8. – P. 4098-4102.

83. Jonas, F. Feststoff-elektrolyte und diese enthaltende elektrolytkondensatoren / F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg // dE Patent App. DE19,883,814,730. – 1989.

84. Groenendaal, L. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future / L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds //Advanced materials. – 2000. – V. 12. – №. 7. – P. 481-494.

85. Dkhissi, A. Atomic scale modeling of interfacial structure of PEDOT/PSS / A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni //Synthetic metals. – 2009. – V. 159. – №. 5-6. – P. 546-549.

86. Winther-Jensen, B. Vapor-phase polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers / B. Winther-Jensen, K. West // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – №. 12. – P. 4538-4543.

87. Bubnova, O. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin // *Nature materials*. – 2011. – V. 10. – №. 6. – P. 429-433.

88. Xia, Y. Solution processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices / Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang // *Advanced materials*. – 2012. – V. 24. – №. 18. – P. 2436-2440.

89. Kim, N. Highly conductive all plastic electrodes fabricated using a novel chemically controlled transfer printing method / N. Kim, H. Kang, J.-H. Lee, S. Kee, S. H. Lee, K. Lee // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – №. 14. – P. 2317-2323.

90. Bubnova, O. Semi-metallic polymers / O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, X. Crispin // *Nature materials*. – 2014. – V. 13. – №. 2. – P. 190-194.

91. Shi, H. Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review / H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, J. Xu // *Advanced Electronic Materials*. – 2015. – V. 1. – №. 4. – P. 1500017.

92. Dkhissi A. et al. Modeling of the solid-state packing of charged chains (PEDOT) in the presence of the counterions (TSA) and the solvent (DEG) / A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, F. Louwet, B. Groenendaal // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – V. 119. – P. 305-312.

93. Lenz, A. The electronic structure and reflectivity of PEDOT: PSS from density functional theory / A. Lenz, H. Kariis, A. Pohl, P. Persson, L. Ojamae //Chemical physics. – 2011. – V. 384. – №. 1-3. – P. 44-51.

94. Kim, E. G. Electronic evolution of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT): From the isolated chain to the pristine and heavily doped crystals / E.-G. Kim and J.-L. Bredas //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – №. 50. – P. 16880-16889.

95. Wijsboom, Y. H. Tuning of electronic properties and rigidity in PEDOT analogs/ Y. H. Wijsboom, Y. Sheynin, A. Patra, N. Zamoshchik, R. Vardimon, G. Leitus, M. Bendikov //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – №. 5. – P. 1368-1372.

96. Franco-Gonzalez, J. F. Molecular dynamics study of morphology of doped PEDOT: from solution to dry phase / J. F. Franco-Gonzalez, I. V. Zozoulenko //The Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – V. 121. – №. 16. – P. 4299-4307.

97. Palumbiny, C. M. The crystallization of PEDOT: PSS polymeric electrodes probed in situ during printing / C. M. Palumbiny, F. Liu, T. P. Russell, A. Hexemer, C. Wang, P. Muller-Buschbaum //Advanced materials. – 2015. – V. 27. – №. 22. – P. 3391-3397.

98. Bredas, J. L. Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly (paraphenylene vinylene) and poly (paraphenylene) / J. Bredas, A. Heeger //Chemical physics letters. – 1994. – V. 217. – №. 5-6. – P. 507-512.

99. Shalabi, A. S. PEDOTs–PCnBMs polymer–fullerene BHJ solar cells: Quantum mechanical calculations of photovoltaic and photophysical properties / A. Shalabi, S. A. Aal, M. Assem //Nano Energy. – 2012. – V. 1. – №. 4. – P. 608-623.

100. Chang, Y. Reflectance of conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / Y. Chang, K. Lee, R. Kiebooms, A. Aleshin, A. Heeger //Synthetic metals. – 1999. – V. 105. – №. 3. – P. 203-206.

101. Munoz, W. A. Insulator to semimetallic transition in conducting polymers / W. A. Munoz, S. K. Singh, J. F. Franco-Gonzalez, M. Linares, X. Crispin, I. V. Zozoulenko //Physical Review B. – 2016. – V. 94. – №. 20. – P. 205202.

102. Jagur-Grodzinski, J. Electronically conductive polymers / J. Jagur-Grodzinski //Polymers for advanced technologies. – 2002. – V. 13. – №. 9. – P. 615-625.

103. Zamoshchik, N. Nature of charge carriers in long doped oligothiophenes: the effect of counterions / N. Zamoshchik, U. Salzner, M. Bendikov //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – №. 22. – P. 8408-8418.

104. Hudak, N. S. Chloroaluminate-doped conducting polymers as positive electrodes in rechargeable aluminum batteries / N.S. Hudak //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – №. 10. – P. 5203-5215.

105. Sun, H. Electronic energy gaps for  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers calculated with density functional theory/ H. Sun, J. Autschbach //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2014. – V. 10. – №. 3. – P. 1035-1047.

106. Salzner, U. Electronic structure of conducting organic polymers: insights from time-dependent density functional theory / U. Salzner //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2014. – V. 4. – №. 6. – P. 601-622.

107. Perdew, J. P. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory / J.P. Perdew, W. Yang, K. Burke et al. //Proceedings of the national academy of sciences. – 2017. – V. 114. – №. 11. – P. 2801-2806.

108. Salzner, U. Improved prediction of properties of  $\pi$ -conjugated oligomers with range-separated hybrid density functionals / U. Salzner, A. Aydin //Journal of chemical theory and computation. – 2011. – V. 7. – №. 8. – P. 2568-2583.
109. Kaloni, T. P. Polythiophene: From fundamental perspectives to applications / T.P. Kaloni, P.K. Giesbrecht, G. Schreckenbach et al. //Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – №. 24. – P. 10248-10283.
110. Zade, S. S. From oligomers to polymer: convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers / S. Zade, M. Bendikov //Organic letters. – 2006. – V. 8. – №. 23. – P. 5243-5246.
111. Perdew J. P. Density functional theory and the band gap problem / J. P. Perdew //International Journal of Quantum Chemistry. – 1985. – V. 28. – №. S19. – P. 497-523.
112. Lucero, M. J., Henderson T. M., Scuseria G. E. Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional / M. J. Lucero, T. M. Henderson, G. E. Scuseria //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24. – №. 14. – P. 145504.
113. Jain, M. Reliability of hybrid functionals in predicting band gaps / M. Jain, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie //Physical review letters. – 2011. – V. 107. – №. 21. – P. 216806.
114. Joo, B. Solvation-mediated tuning of the range-separated hybrid functional: Self-sufficiency through screened exchange / B. Joo, H. Han, E.G. Kim //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2018. – V. 14. – №. 6. – P. 2823-2828.
115. Bally, T. Attempts to model neutral solitons in polyacetylene by ab initio and density functional methods. The nature of the spin distribution in polyenyl radicals / T. Bally, D.A. Hrovat, W. Thatcher Borden //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – V. 2. – №. 15. – P. 3363-3371.

116. Kertesz M., Choi C. H., Yang S. Conjugated polymers and aromaticity / M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang //Chemical reviews. – 2005. – V. 105. – №. 10. – P. 3448-3481.

117. Salzner, U. Modeling photoelectron spectra of conjugated oligomers with time-dependent density functional theory / U. Salzner //The journal of physical chemistry A. – 2010. – V. 114. – №. 41. – P. 10997-11007.

118. Zheng, Z. Effect of solid-state polarization on charge-transfer excitations and transport levels at organic interfaces from a screened range-separated hybrid functional / Z. Zheng, D.A. Egger, J.L. Bredas et al. //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017. – V. 8. – №. 14. – P. 3277-3283.

119. Cramer, C. J. Essentials of computational chemistry: theories and models.// 2nd ed.. Chichester – John Wiley & Sons, 2004.

120. Heinze, J. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts/ J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs //Chemical reviews. – 2010. – V. 110. – №. 8. – P. 4724-4771.

121. Jain, A. Computational predictions of energy materials using density functional theory / A. Jain, Y. Shin, K. A. Persson //Nature Reviews Materials. – 2016. – V. 1. – №. 1. – P. 1-13.

122. Obot, I. B. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview / I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem //Corrosion Science. – 2015. – V. 99. – P. 1-30.

123. Zhao, J. Overview of polymer nanocomposites: Computer simulation understanding of physical properties/ J. Zhao, L. Wu, C. Zhan, Q. Shao, Z. Guo, L. Zhang //Polymer. – 2017. – V. 133. – P. 272-287.

124. Heck, J. The influence of physicochemical properties on the processibility of conducting polymers: A bioelectronics perspective / J. Heck, J. Goding, R. P. Lara, R. Green //Acta Biomaterialia. – 2022. – V. 139. – P. 259-279.

125. Ibanez, J. G. Conducting polymers in the fields of energy, environmental remediation, and chemical–chiral sensors / J. G. Ibanez, M. E.

Rincon, S. Gutierrez-Granados, M. h. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, B. A. Frontana-Uribe //Chemical reviews. – 2018. – V. 118. – №. 9. – P. 4731-4816.

126. Xia, Y. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications / Y. Xia, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, J. Leng //Advanced materials. – 2021. – V. 33. – №. 6. – P. 2000713.

127. Huang, Y. Multifunctional energy storage and conversion devices / Y. Huang, M. Zhu, Y. Huang, Z. Pei, H. Li, Z. Wang et al //Advanced Materials. – 2016. – V. 28. – №. 38. – P. 8344-8364.

128. Heinze, J. Electrochemistry of Conducting Polymers? Persistent Models and New Concepts/ J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs //Chemical reviews. – 2010. – V. 110. – №. 8. – P. 4724-4771.

129. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A. J. Heeger //The Journal of physical chemistry B. – 2001. – V. 105. – №. 36. – P. 8475-8491.

130. Michalska, A. Modeling potentiometric sensitivity of conducting polymers / A. Michalska, A. Ivaska, A. Lewenstam //Analytical chemistry. – 1997. – V. 69. – №. 19. – P. 4060-4064.

131. Lee, S. L. Recent developments about conductive polymer based composite photocatalysts / S. L. Lee, C. J. Chang //Polymers. – 2019. – V. 11. – №. 2. – P. 206.

132. Mahdi, M. A. Green synthesis of DyBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. 988/DyFeO<sub>3</sub> nanocomposites using almond extract with dual eco-friendly applications: photocatalytic and antibacterial activities / M. A. Mahdi, S. R. Yousefi, L. S. Jasim, M. Salavati-Niasari //International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – №. 31. – P. 14319-14330.

133. Malefane, M. E. Understanding the Principles and Applications of Dual Z-Scheme Heterojunctions: How Far Can We Go / M. E. Malefane, P. J. Mafa, M. Managa, T. T. Nkambule, A. T. Kuvarega //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2023. – V. 14. – №. 4. – P. 1029-1045.

134. Kaloni, T. P. Polythiophene: From fundamental perspectives to applications / T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, M. S. Freund // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – №. 24. – P. 10248-10283.

135. Johansson, N. A Theoretical study of the chemical structure of the non-conjugated polymer poly(3,3'-phthalidylidene-4,4'-biphenylene) / N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, T. Kugler, W.R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – № 67. – P. 319-322.

136. Wu, C. R. Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) / C.R. Wu, A.N. Lachinov, N. Johansson, S. Stafstrom, T. Kugler, J. Rasmusson, W.R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – V. 67. – № 1-3. – P. 125-128.

137. Dewar, M. J. S. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – № 107. – P. 3902-3909.

138. Bredas, J. L. A Non-Empirical Effective Hamiltonian Technique for polymers – application to Polyacetylene and Polydiacetylene / J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, P. Durand // *Journal of Chemical Physics*. – 1981. – № 75. – P. 255-267.

139. Жданов, Э.Р. Квантово-химические исследования электронной структуры комплексов с переносом заряда в нанополимерных пленках./ Э.Р. Жданов, Г.Ш. Султанбаева, А.Н. Лачинов // *Известия вузов. Физика*. - 2010. - №3/2. - С. 98-101.

140. Шишлов, Н. М. Роль концевых антрахиноновых групп в электронных процессах в полидифениленфталиде / Н. М. Шишлов, С. Л. Хурсан // *Доклады академии наук*. – 2013. – Т. 450. – № 1. – С. 54-57.

141. Шишлов, Н. М. Электронные ловушки в полидифениленфталиде и полидифениленсульфотфталиде. Экспериментальные проявления и квантово-химический анализ / Н. М. Шишлов, С. Л. Хурсан // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2015. – № 4. – С. 766-790.

142. Antipin, V. A. Recombination luminescence of poly (arylene phthalide) films: 1. Electronic and optical features of poly (arylene phthalide)s / V. A. Antipin, D. A. Mamykin, A. N. Lachinov, A. A. Kovalev, A. N. Ostakhov, S. N. Salazkin, V. P. Kazakov // High energy chemistry. – 2010. – V. 44. – № 4. – P. 311-315.

143. Antipin, V. A. Recombination luminescence of poly (arylene phthalide) films: 2. Afterglow emission induced by electric excitation in poly (arylene phthalide) films / V. A. Antipin, A. N. Lachinov, D. A. Mamykin, A. A. Kovalev, A. N. Ostakhov, V. V. Shaposhnikova, S. N. Salazkin, V. P. Kazakov // High energy chemistry. – 2010. – V. 44. – № 4. – P. 316-319.

144. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. I. Электронные спектры поглощения полидифениленфталита и полифлуорениленфталита / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 2. – С. 403-410.

145. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. II. Влияние длины волны возбуждающего света / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 3. – С. 808-811.

146. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. III. Изменение спектров люминесценции полиариленфталидов при длительной экспозиции / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 3. – С. 812-816.

147. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. IV. Эмиттеры фотолюминесценции полидифениленфталита и полифлуорениленфталита / В. А. Антипин, Н. М. Шишлов, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 4. – С. 1147-1155.

148. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. V. Рекомбинационная люминесценция пленок полиариленфталидов / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан, Р. Р. Кинзябулатов, Ю. А. Лебедев // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 4. – С. 1156-1163.

149. Хурсан, С. Л. Фотолюминесценция полиарилефталидов. VI. DFT-исследование процесса разделения зарядов при фотооблучении полимеров / С. Л. Хурсан, В. А. Антипин, Н. М. Шишлов // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20. – № 1. – С. 30-42.

150. Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиарилефталидов. VII. Механизм процесса / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 417-422.

151. Антипин, В. А. Определение энергии ловушек в пленках полифлуоренилефталидов методом термостимулированной люминесценции / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Химия высоких энергий. – 2016. – Т. 50. – № 3. – С. 236-238.

152. Кухто, А. В. Спектрально-люминесцентные свойства и строение полидифенилефталидов / А. В. Кухто, Е. Е. Колесник, И. Н. Кухто, А. Н. Лачинов, С. Н. Салазкин // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2010. – № 2 (7). – С. 49 – 57.

153. Kukhta, A. Polydiphenyleneftalide: Optical Spectroscopy and DFT Calculations / A. Kukhta, I. Kukhta, S. Salazkin // Materials Science (Medziagotyra). – 2011. – V. 17. – № 3. – P. 266-270.

154. Юсупов, А.Р. Фотопроводимость вдоль границы раздела полимер/полимер / А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Р.М. Гадиев, Л.И. Рахматова, Л.Р. Калимуллина, Г.Ш. Байбулова // Физика твердого тела. - 2020. - Т. 62. - В.7. - С. 1111-1115.

155. Золотухин, М. Г., Некоторые закономерности синтеза полиарилефталидов гомополиконденсацией *n*-(3-хлоро-3-фталидил)-бефинила./ М. Г. Золотухин, В. А. Ковардаков, С. Н. Салазкин, С. Р. Рафиков // Высокомолек. Соед. – 1984. – Т.26а. – №6. – С.1212-1217.

156. Zolotukhin, M. G. Gelation in the homopolycondensation of 3-aryl-3-chlorophthalides. / M. G. Zolotukhin, V. D. Skirda, E. A. Sedova, V. I. Sundukov, S. N. Salazkin // Macromol. Chem. – 1993. – V.94. – N.2. – P.543-549.

157. Рафиков, С.Р. Полигетероарилены для изготовления термостойких материалов и способ их получения. / С. Р. Рафиков, Г. А. Толстиков, С. Н. Салазкин, М. Г. Золотухин // А.С. 734989 СССР. – Б.И. – 19891. – №20.

158. Новоселов, И.В. Взаимодействие полиариленфталидов и их аналогов с иодом. // Канд. дисс., ИОХ УНЦ РАН, Уфа – 1996.

159. Салазкин, С.Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров. / С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Л. Н. Мачуленко, Н. Г. Гилева, В. А. Крайкин, А. Н. Лачинов // Высокомолекулярные соединения. – С.А. – 2008. – Т.50. – №3. – С.399–417.

160. Салазкин, С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов. // Высокомолек. Соед. Б. – 2004. – Т.46. – №7. – С.1244–1269.

161. Шарапов, Д. С. Синтез и свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда кардовых бисфенолов / Д. С. Шарапов // Дис. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2006.

162. Шапошникова, В. В. Закономерности синтеза и свойства кардовых полиариленэфиркетонов / В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, В. А. Сергеев, И. В. Благодатских, Л. В. Дубровина, А. А. Сакунц, С. А. Павлова // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – №10. – С.2526.

163. Шапошникова, В. В. Синтез и свойства ароматических поликетонов, полученных реакцией нуклеофильного замещения/ В. В. Шапошникова // Дис. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.

164. ChemCraft. Graphical program for visualization of quantum chemistry computations [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>.

165. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke //Physical review A. – 1988. – V. 38. – №. 6. – P. 3098.

166. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical review B*. – 1988. – V. 37. – № 2. – P. 785.

167. Granovsky, A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory / A.A. Granovsky // *Journal of chemical physics*. – 2011. – V. 134. – № 21. – P. 214113-214126.

168. Немухин, А. В. Молекулярное моделирование с программой PCGAMESS: от двухатомных молекул до ферментов / А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, А. А. Грановский // *Вестник Московского Университета. Серия 2: Химия*. – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 75-102.

169. Abomostafa, H. Improving the optical, mechanical and dielectric properties of PMMA:  $Mg_{1-x}Cu_xO$  based polymer nanocomposites / H. Abomostafa, S. A. Gad, A. I. Khalaf // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2018. – V. 28. – P. 2759-2769.

170. Байбулова, Г.Ш. Квантово-химическое исследование надмолекулярной структуры пленок полимеров класса полиариленфталидов. / Г.Ш. Байбулова, А.Н. Лачинов, Р.М. Гадиев, Л.Р. Калимуллина, А.Ф. Галиев, А.Р. Юсупов // *Известия РАН. Серия физическая*. - 2020. - Т. 84. - № 5. - С. 705–707.

171. Янборисов, В. М. О путях образования, строении и характеристиках интермедиатов при синтезе полиариленфталидов по механизму электрофильного замещения / В. М. Янборисов, З. С. Самигуллина // *Башкирский химический журнал*. – 2006. – Т. 13. – № 2. – С. 58-60.

172. Байбулова, Г.Ш. Квантово-химические исследования надмолекулярной структуры полидифениленфталида / Г.Ш. Байбулова, А.Ф. Галиев, Э.Р. Жданов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина // *Вестник Омского университета*. - 2014. - № 2. - С. 46–49.

173. Пономарев, А. Ф. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидосодержащих полиариленаэфиркетонах. / А. Ф. Пономарев, А. В. Мошелев, В. Х. Ильясов, А. Н. Лачинов, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Д. С. Шаратов, В. М. Корнилов // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т.51. – В.7. – С.1300–1305.

174. Калимуллина, Л.Р. Квантово-химическое моделирование эффективности использования полимеров в интерфейсных структурах. / Л.Р. Калимуллина, А.Н. Лачинов, А.Р. Юсупов, А.М. Киан, Г.Ш. Байбулова // Журнал Математическая физика и компьютерное моделирование. Моделирование, информатика и управление. - 2020. - Т. 23. - №2. - С. 31-40.

175. Калимуллина, Л.Р. Квантово-химическое моделирование эффективности использования полиариленов в интерфейсных структурах / Л.Р. Калимуллина, А.Н. Лачинов, А.Р. Юсупов, Г.Ш. Байбулова // Известия УНЦ РАН. - 2021. - № 1. - С. 66–74.

176. Koopmans, T.A. Uber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den, Einzelnen Elektronen Eines Atoms / T.A. Koopmans // Physica (Amsterdam). – 1934. – V. 1. – № 1-6. – P. 104-113.

177. Калимуллина, Л.Р. Теоретическая оценка энергии сродства к электрону методами теории функционала плотности для производных хинона / Л.Р. Калимуллина, Е.П. Нафикова, Н.Л. Асфандиаров, Ю.В. Чижов, Г.Ш. Байбулова, Э.Р. Жданов, Р.М. Гадиев // Журнал физической химии. – 2015. – Т.89. – № 3. – С. 426-432.

178. Sworakowski, J. On the origin of trapping centres in organic molecular crystals / J. Sworakowski // Mol.Cryst. Liq. Cryst. – 1970. – V.11. – P. 1–11.

179. Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoel // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1983. – V. 16. – P. 1214–1222.

180. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica status solidi (b)*. – 1966. – V. 15. – №. 2. – P. 627-637.

181. Mott, N. F. *Electronic processes in non-crystalline materials*. / N. F. Mott, E. A. Davis // Oxford university press. - 2012.

182. Calvin, S. *XAFS for Everyone*. – CRC press. - 2013.

183. Kaky, K. M. Structural, thermal, and optical analysis of zinc borosilicate glasses containing different alkali and alkaline modifier ions / K. M. Kaky et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – V. 456. – P. 55-63.

184. Ali, H. E. Microstructure analysis and nonlinear/linear optical parameters of polymeric composite films based PVAL for wide optical applications / H. E. Ali et al. // *Physica Scripta*. – 2021. – V. 96. – №. 11. – P. 115804.

185. Muiva, C. M. Optical properties of amorphous  $\text{Se}_{90-x}\text{In}_{10}\text{Sb}_x$  thin film alloys / C. M. Muiva et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 689. – P. 432-438.

186. Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк– Мир, М. - 1973.

187. Набиуллин, И. Р. Влияние параметров потенциального барьера на интерфейсе металл/полимер на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл / И. Р. Набиуллин, А. Н. Лачинов, А. Ф. Пономарев // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – №. 2. – С. 230-234.

188. Юсупов, А. Р. Исследование транспорта носителей заряда через границу металл–полимер класса полиарилефталидов / А. Р. Юсупов, Р. Г. Рахмеев, А. Н. Лачинов, Л. Р. Калимуллина, А. С. Накаряков, А. А. Бунаков // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – №. 7. – С. 1392-1395.

189. Nabiullin, I. R. Effect of a second-order phase transition on the electrical conductivity of the Cr–polymer–Cu structure / I. R. Nabiullin, R. M.

Gadiev, A. N. Lachinov //Physics of the Solid State. – 2019. – V. 61. – P. 1122-1127.

190. Байбулова, Г.Ш. Исследование физико-химических особенностей строения и электронных свойств сополиариленэфиркетонов / Г.Ш. Байбулова, Д.Д. Карамов, А.Ф. Галиев, А.Б. Чеботарева, В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, А.Н. Лачинов // Известия УНЦ РАН. - 2024. - № 1. - С. 49–54.