

УДК 678.745.2 + 537.311.1

А.С. КАТАШИНСКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, В.Г. ХОМЕНКО, В.З. БАРСУКОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

## ВПЛИВ ДОПАНТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНА

В статті параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО в наближенні РМЗ виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють недоповані та доповані аніонами  $F^-$ ,  $NO_3^-$  форми поліаніліну (ПАНІ). Показано, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонок катіонів азоту та аніон - допантів. Обчислена ширина забороненої зони в комплексах ПАНІ-допант яка корелює з експериментальним значенням провідності вказаних комплексів

**Ключові слова:** поліанілін, аніони, ширина забороненої зони, електропровідність

Механізм виникнення електронної провідності в електропровідних полімерах (ЕПП) є однією з центральних та актуальних проблем для таких матеріалів і потребує дослідження та обґрунтування різними методами [1–4]. Поліанілін (ПАНІ) є типовим представником ЕПП, який має досить стабільні властивості. Відомо, що електронна провідність в ПАНІ виникає тільки після його допування протонами та аніонами. Єдина електронно-провідна форма ПАНІ – сіль емеральдіну (СЕМ). Інші чисельні форми ПАНІ – напівпровідники з низькою електронною провідністю або діелектрики [1, 2].

Метою даної роботи є теоретичний аналіз електронної структури поліаніліну (ПАНІ) після допування, оцінка впливу окремих іонів на електродну електропровідність (на прикладі катіона  $H^+$  та аніонів  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ).

**Об'єкти та методи дослідження**

Моделі різних форм ПАНІ наведені в роботах [1, 2]. Різні форми ПАНІ перш за все відрізняються ступенем окиснення. В якості базових для розрахунків нами були вибрані молекулярні кластери, до складу яких входять п'ять бензольних циклів, які моделюють геометричну і електронну структуру емеральдіна (МК-1) і повністю протоновану і доповану аніонами (МК-2, 3) форми емеральдіну (рис. 1).

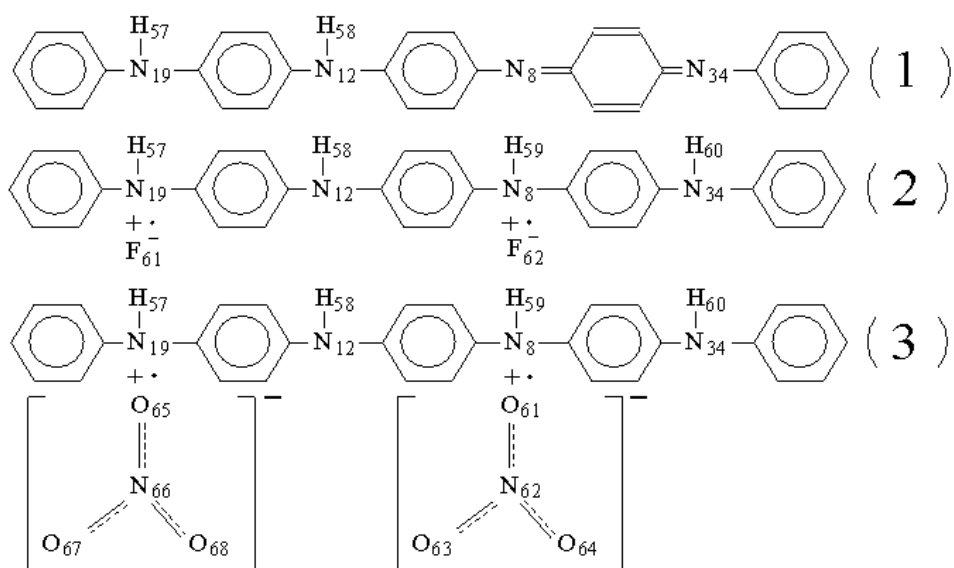


Рис. 1. Молекулярні кластери ПАНІ недоповані (1) та доповані: (2) – ПАНІ-НF; (3) – ПАНІ-НNO<sub>3</sub>

**Результати та їх обговорення**

Параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють повністю окислену та доповані форми поліаніліну (ПАНІ). Установлено, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонки 4-х координованих катіонів азоту та аніон-допантів. Показано, що теоретично розрахована ширина забороненої зони комплексів  $\Delta E$  корелює з їх експериментально визначеною провідністю. Із результатів розрахунків електронної структури комплексів слідує, що протонування ПАНІ супроводжується утворенням локалізованих двоцентрових N-H  $\sigma$ -зв'язків та викликає значний перерозподіл електронної густини між атомними орбіталами, зв'язками і силовими центрами (рис. 2). Підвищення координаційного (КЧ) імінного азоту з 2-х до 3-х викликає дестабілізацію зв'язків N-C, що проявляється в збільшенні довжини N-C та зниженні значень їх порядків зв'язків (табл. 1, 2). Отже, перетворення подвійного N=C зв'язку в простий супроводжується його видовженням та ослабленням (табл. 1).

Таблиця 1. Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків  $\rho(A-B)$  в комплексі ПАНІ- $HNO_3$

Зв'язки	Синглет			Триплет		
	R(A-B)	P(A-B)	$\rho(A-B)$	R(A-B)	P(A-B)	$\rho(A-B)$
N <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	1,3321	1,6568	0,7033	1,4630	0,9975	0,0621
N <sub>8</sub> -C <sub>24</sub>	1,4344	1,0391	0,0974	1,4592	0,9868	0,0532
N <sub>8</sub> -H <sub>60</sub>	1,0375	0,8365	–	0,9938	0,9589	–
N <sub>12</sub> -C <sub>1</sub>	1,3535	0,4225	0,4679	1,4385	1,0532	0,1108
N <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1,3669	0,3174	0,3639	1,4448	1,0305	0,0864
N <sub>12</sub> -H <sub>59</sub>	0,9944	0,9641	–	0,9983	0,9663	–
N <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	1,3354	1,6286	0,6776	1,4626	1,9978	0,6373
N <sub>19</sub> -C <sub>46</sub>	1,4487	0,9963	0,0559	1,4631	1,0406	0,1031
N <sub>19</sub> -H <sub>57</sub>	1,0403	0,8212	–	0,9959	0,9632	–
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,4425	1,0928	0,1457	1,3985	1,3704	0,4152
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,4531	1,0745	0,1290	1,4060	1,3479	0,3934
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1,3499	1,7689	0,7964	1,3906	1,4395	0,4718
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	1,3464	1,7937	0,8202	1,3985	1,4603	0,4916
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1,4502	1,0701	0,1224	1,3947	1,3812	0,4322
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	1,4609	1,0594	0,1139	1,3985	1,3595	0,4151
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	1,4446	1,1140	0,1662	1,3997	1,3772	0,4254
C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>	1,4379	1,1112	0,1649	1,3991	1,3605	0,4069
C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	1,3518	1,7416	0,7717	1,3910	1,4371	0,4689
C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	1,4479	1,0847	0,1367	1,3948	1,3837	0,4328
C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub>	1,4508	1,0856	0,1387	1,3990	1,3585	0,4130
C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub>	1,3515	1,7453	0,7733	1,3866	1,4585	0,4906
O <sub>61</sub> -N <sub>8</sub>	2,7263	0,0529	–	1,8755	0,2043	0,0047
N <sub>62</sub> -O <sub>61</sub>	1,2629	1,1805	0,2575	1,2965	1,07448	0,1908
O <sub>63</sub> -N <sub>62</sub>	1,2412	1,2796	0,3409	1,2284	1,3450	0,3966
O <sub>64</sub> -N <sub>62</sub>	1,2146	1,4309	0,4739	1,2078	1,4586	0,5050
O <sub>65</sub> -N <sub>19</sub>	2,7216	0,0545	–	1,8610	0,2052	0,0038
N <sub>66</sub> -O <sub>65</sub>	1,2649	1,1825	0,2572	1,3024	1,0628	0,1797
O <sub>67</sub> -N <sub>66</sub>	1,2377	1,2996	0,3556	1,2219	1,3709	0,4187
O <sub>68</sub> -N <sub>66</sub>	1,2168	1,4150	0,4592	1,2096	1,4510	0,4979

Внаслідок утворення  $\sigma(N-H)$  – зв'язків між азотом і протоном зростає полярність і іонність зв'язків N-C між 3-х координованими атомами азоту і вуглецю. В зв'язку з тим, що на утворенні в результаті протонування  $\sigma(N-H)$ -зв'язки зміщується частина електронної густини з атомних орбіталей

(АО) азоту, протоновані атоми азоту втрачають понад 70%  $\pi$ -електронного заряду (рис. 2). Важливим наслідком зменшення  $\pi$ -зарядів на атомах азоту полімеру в досліджуваних комплексах ПАНІ- $\text{HNO}_3$  і ПАНІ- $\text{HF}$ , стало вирівнювання довжин  $R(\text{C}-\text{C})$  і порядків зв'язків  $r(\text{C}-\text{C})$  в кільцях (табл. 1, 2).

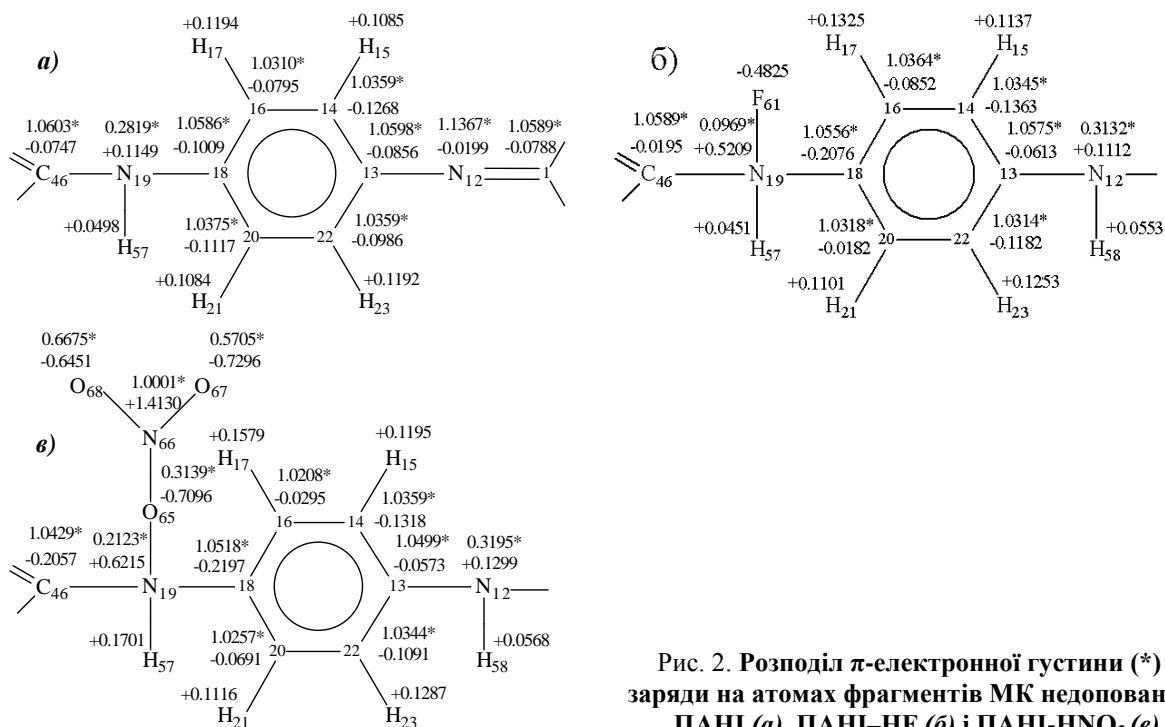


Рис. 2. Розподіл  $\pi$ -електронної густини (\*) і заряди на атомах фрагментів МК недопротонаного ПАНІ (а), ПАНІ- $\text{HF}$  (б) і ПАНІ- $\text{HNO}_3$  (в)

Таблиця 2. Рівноважні довжини зв'язків  $R(\text{A}-\text{B})$ , Å і відповідні їм порядки зв'язків  $r(\text{A}-\text{B})$  в комплексі ПАНІ- $\text{HF}$

Зв'язки	Синглет			Триплет		
	$R(\text{A}-\text{B})$	$P(\text{A}-\text{B})$	$P\pi(\text{A}-\text{B})$	$R(\text{A}-\text{B})$	$P(\text{A}-\text{B})$	$P\pi(\text{A}-\text{B})$
$\text{N}_8-\text{C}_7$	1,4375	1,0475	0,0995	1,4612	0,9688	0,0383
$\text{N}_8-\text{C}_{24}$	1,4787	0,0325	1,4709	1,4702	0,9702	0,0390
$\text{N}_8-\text{H}_{60}$	0,9948	0,9748	—	0,9961	0,9654	—
$\text{N}_{12}-\text{C}_1$	1,3547	1,4575	0,5099	1,4393	1,0359	0,0926
$\text{N}_{12}-\text{C}_{13}$	1,4311	1,0189	0,0782	1,4411	1,0436	0,0946
$\text{N}_{12}-\text{H}_{59}$	0,9941	0,9610	—	0,9969	0,96604	—
$\text{N}_{19}-\text{C}_{18}$	1,3682	1,3695	0,4217	1,4711	0,9697	0,0389
$\text{N}_{19}-\text{C}_{46}$	1,4457	0,9879	0,0689	1,4712	0,9686	0,0384
$\text{N}_{19}-\text{H}_{57}$	0,9997	0,9468	—	0,9963	0,9652	—
$\text{C}_1-\text{C}_2$	1,4329	1,1501	0,1982	1,3973	1,3861	0,4321
$\text{C}_1-\text{C}_3$	1,4366	1,1521	0,2009	1,4052	1,3517	0,3982
$\text{C}_2-\text{C}_5$	1,3616	1,6468	0,6758	1,3911	1,4245	0,4571
$\text{C}_3-\text{C}_9$	1,3645	1,6260	0,6549	1,3859	1,4629	0,4948
$\text{C}_5-\text{C}_7$	1,4213	1,1992	0,2516	1,3952	1,4051	0,4524
$\text{C}_7-\text{C}_9$	1,4155	1,2223	0,2727	1,4003	1,3656	0,4196
$\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$	1,4114	1,2777	0,3275	1,4033	1,3576	0,4043
$\text{C}_{13}-\text{C}_{22}$	1,4055	1,2959	0,1649	1,3994	1,3803	0,4264
$\text{C}_{14}-\text{C}_{16}$	1,3707	1,5672	0,5972	1,3849	1,4516	0,4875
$\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$	1,4251	1,1997	0,2462	1,3994	1,3719	0,4258
$\text{C}_{18}-\text{C}_{20}$	1,4283	1,2031	0,2507	1,3958	1,3591	0,4464
$\text{C}_{20}-\text{C}_{22}$	1,3724	1,5479	0,5778	1,3902	1,4300	0,4627
$\text{F}_{62}-\text{N}_8$	1,4656	0,8592	—	1,8070	0,2718	—
$\text{F}_{61}-\text{N}_{19}$	3,3902	0,0023	—	1,8066	0,2727	—

Із наведених в табл. 3 даних слідує, що в комплексі ПАНІ- $\text{HNO}_3$  вклад атомів азоту ( $\text{N}_8$  і  $\text{N}_{19}$ ) полімеру разом з атомами кисню ( $\text{O}_{61}$ ,  $\text{O}_{65}$ ) аніон-допанта  $\text{NO}_3^-$  в формування наполовину заповнених вищих МО складає порядку 80%. 20% електронної густини, яких не вистачає до  $1e$ , поставляють атоми вуглецю 4-х циклів, які утворюють зв'язки з атомами  $\text{N}_8$ ,  $\text{N}_{12}$  і  $\text{N}_{19}$ .

Повністю відновлений ПАНІ в результаті самовільного процесу переходить в стан з відкритими оболонками, а 4-х координовані атоми азоту переходять в форму катіон-радикалів [1]. Основний вклад в формування ВЗМО в комплексі ПАНІ- $\text{HF}$  [3] вносять аніон-допанти  $\text{F}^-$  і електрони атомів азоту  $\text{N}_8$  і  $\text{N}_{19}$ . В комплексах ПАНІ- $\text{HNO}_3$  в порівнянні з комплексом ПАНІ- $\text{HF}$  (табл. 3), вклад електронів атомів аніон-допанта в формування ВЗМО незначний. В процесі самовільного переходу комплексу ПАНІ- $\text{HNO}_3$  із синглетного в триплетний стан рівноважна відстань між допантом і ПАНІ зменшується на  $0,8585 \text{ \AA}$ , а порядок зв'язку збільшується майже в чотири рази і стає рівним  $0,2047$  (табл. 1).

Таблиця 3. Енергії вищих наполовину заповнених МО і вклади атомів в формування комплексів ПАНІ- $\text{HNO}_3$ , ПАНІ- $\text{HF}$  в стані з відкритими оболонками

Комплекс	Енергії ВЗМО, еВ	Атомні орбіталі	Атоми азоту ПАНІ і вклади їх ОА в ВЗМО		Атоми допанта і вклади їх ОА в ВЗМО	
			$\text{N}_8$	$\text{N}_{19}$	$\text{O}_{61}$	$\text{O}_{65}$
ПАНІ- $\text{HNO}_3$	- 5,9025	-	$\text{N}_8$	$\text{N}_{19}$	$\text{O}_{61}$	$\text{O}_{65}$
		2s	0,0004	0,0729	-	0,0038
	2p	0,0056	0,4265	-	0,2664	
	- 6,0202	2s	0,0676	0,0004	0,0046	-
2p		0,5105	0,0037	0,2576	-	
ПАНІ- $\text{HF}$	- 4,3704	-	$\text{N}_8$	$\text{N}_{19}$	$\text{F}_{61}$	$\text{F}_{62}$
		2s	0,1308	-	-	0,0010
		2p	0,3185	-	-	0,4683
	- 4,4612	2s	-	0,1296	0,0067	-
2p		-	0,3154	0,4710	-	

В комплексі ПАНІ- $\text{HNO}_3$  електропровідній формі процес дестабілізації  $\text{N}-\text{C}$  зв'язку внаслідок компенсаційного ефекту супроводжується стабілізацією зв'язку  $\text{R}(\text{N}-\text{O})$  між полімером і допантом  $\text{NO}_3^-$ . Отже, в стані з відкритими оболонками внаслідок зменшення відстані між допантом і ПАНІ, комплекс ПАНІ- $\text{HNO}_3$  стабілізується. Крім того, внаслідок зменшення відстані допант – ПАНІ, зростає електрон – електронне відштовхування між електронами аніон – допанта  $\text{NO}_3^-$  і електронами ПАНІ, внаслідок чого зв'язки між валентними електронами і позитивним атомним остовом полімеру дестабілізуються. Ступінь дестабілізації електронної хмари ПАНІ під впливом допанта буде залежати не тільки від величини відстані  $R_e$  між ПАНІ і допантом, але і від фізико-хімічних властивостей допанта.

Із результатів розрахунків електронної структури вільного аніону  $\text{NO}_3^-$  слідує, що значення  $\pi$ -зарядів на атомах азоту і кисню відповідно рівні  $q_\pi(\text{N}) = 1,0669$ ,  $q_\pi(\text{O}) = 0,4932$ ,  $\pi$ -порядки внутрімолекулярних зв'язків  $r_\pi(\text{N}-\text{O}) = 0,3556$ . Внаслідок симетричного розміщення атомів кисню відносно азоту дипольний момент вільного аніону  $\mu(\text{NO}_3^-) = 0$ .

В комплексі ПАНІ- $\text{HNO}_3$  під впливом поля полімеру геометрична симетрія  $\text{NO}_3^-$  порушується. Крім того відбувається деформація електронної хмари  $\text{NO}_3^-$  і перерозподіл електронної густини між атомами і зв'язками  $\text{NO}_3^-$ , внаслідок чого порушується рівність  $\pi$ -порядків зв'язків  $r_\pi(\text{N}-\text{O})$ , значення яких тепер змінюються в межах 0,1908 - 0,5050.

Порушення геометричної симетрії і симетрії в розподілі електронної густини вказують на можливість утворення індукційного дипольного моменту в  $\text{NO}_3^-$ . Диполь-дипольне притягання між індукційним диполем  $\text{NO}_3^-$  і диполем ПАНІ доповнюють сили електрон-ядерного притягання між допантом і полімером, що сприяє їх зближенню.

На схемі (рис. 3) показано розміщення молекулярних енергетичних рівнів в комплексах з відкритими оболонками поліаніліну з аніон - допантами  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Наявність частково заповнених і повністю вільних негативних рівнів свідчить про здатність комплексів зміщувати на себе в сполуках електронну густину та набувати негативного заряду. Самовільний перехід повністю доповненої форми ПАНІ з синглетного стану в стан з відкритими оболонками супроводжується розпаруванням спінів ВЗМО та утворенням двох напівзаповнених МО. В стані з відкритими оболонками під впливом поля  $\pi$ -електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні частково заповнені МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допантів та катіон-радикалами азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ. Отже, в результаті самовільного переходу повністю доповненої фази ПАНІ в стан з відкритими оболонками валентна зона ПАНІ перетворюється в зону провідності, а ПАНІ – в провідник електричного струму.

Ширина забороненої зони ( $\Delta E$ ) обчислювалася як різниця енергій верхньої заповненої МО  $E(\text{ВЗМО})$  і нижньої наполовину заповненої МО  $E(\text{ННЗМО})$ :  $\Delta E = E(\text{ННЗМО}) - E(\text{ВЗМО})$ . Обчислений в такий спосіб значення  $\Delta E$  для МК-2 і 3 відповідно дорівнюють 4,2612 та 3,4796 еВ. Менше значення теоретично обчисленої ширини забороненої зони в комплексі ПАНІ- $\text{NO}_3$  вказує на більш високу провідність комплексу в порівнянні ПАНІ- $\text{HF}$ , що узгоджується з експериментальним значенням провідності вказаних комплексів, отриманих в роботі [4].

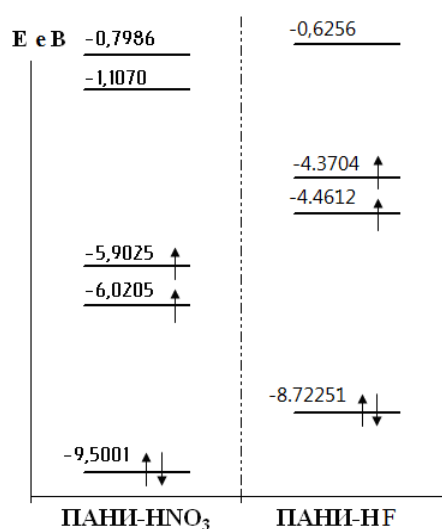


Рис. 3. Схема розміщення негативних молекулярних енергетичних рівнів в комплексах ПАНІ- $\text{HF}$ , ПАНІ- $\text{HNO}_3$

**Висновки**

В результаті протонування і утворення зв'язків «N – аніон» 4-х координований азот втрачає частину електронної густини та переходить в форму катіон-радикала. Відновлений ПАНИ в триплетному стані більш стабільний, ніж в синглетному, а його ВЗМО в значній мірі дестабілізовані.

Електропровідність повністю допованої форми ПАНИ (солі емеральдіну) в стані з відкритими оболонками пояснюється тим, що під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони переходять з більш глибоких МО на частково заповнені вищі МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допанти та катіон-радикалі азоту забезпечують електронну провідність ПАНИ.

Список використаної літератури:

1. Alan J. Heeger. Semiconduction and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials // The Journal of physical chemistry. – 2001. – V. B105, №36. – p. 8475–8491.
2. Alan G. MacDiarmid. “Syntethetic metals”: a novel role for organic polymers // Current Applied Physics. – 2001. – V 1. – p. 269–279.
3. А.С. Каташинський, К.В. Лихницький, В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко. Вплив одноатомних однозарядних іонів фізико-хімічні властивості поліаніліну // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2009. – № 46. – с. 114–123.
4. M. D. Cathedral, A. K. G. Tapia, R. V. Sarmago. Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt) // Science Diliman – 2004. – V. 16, Iss. 2 – p. 41–46.

Стаття надійшла в редакцію 02.07.2012

**Влияние допантов на физико-химические свойства полианилина**

Каташинский А.С., Лихницкий К.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З.  
*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

В статье параметрическим квантовохимическим методом МО ЛКАО в приближении PM3 произведен расчет равновесных значений геометрических параметров и распределение электронной плотности в молекулярных кластерах, которые моделируют недопированные и допированные анионами  $F^-$ ,  $NO_3^-$  формы полианилина (ПАНИ). Показано, что основной вклад в повышение электропроводности допированной формы ПАНИ вносят электроны дестабилизированных валентных оболочек катионов азота и анион - допантов. Вычислена ширина запрещенной зоны в комплексах ПАНИ-допант, которая коррелирует с экспериментальными значениями проводимости солей ПАНИ.

**Ключевые слова:** полианилин, анионы, ширина запрещенной зоны, электропроводимость.

**Influence of dopants on physical-chemical properties of polyaniline**

Katashinskii A.S., Lykhnytskyi K.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.  
*Kiev national university of technologies and design*

In the paper a calculation of electronic structure for the molecular clusters of non-doped and full-doped forms of polyaniline (PANI) was carried out with full optimization of their geometrical parameters by using semi-empiric quantum-chemical MO LCAO method in the PM3 approximation. It was shown that the electrons of destabilized valence shells nitrogen cations and anion-dopants make the main contribution to increasing the electronic conductivity of full-doped form of PANI. It was calculated the energy gaps for doped form of PANI, which correlate with electronic conductivity of PANI salts.

**Keywords:** polyaniline, anions, energy gap, electronic conductivity.