



HAL
open science

Theoretical and experimental investigation on structure, magnetic and conductive properties of conjugated n-containing oligomers

Yuliya Romanova

► **To cite this version:**

Yuliya Romanova. Theoretical and experimental investigation on structure, magnetic and conductive properties of conjugated n-containing oligomers. Other. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Bulgarian. NNT: 2010MULH3503 . tel-00666174

HAL Id: tel-00666174

<https://theses.hal.science/tel-00666174>

Submitted on 3 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

СУ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА ФИЗИКОХИМИЯ

**Влияние на средата върху
геометрията, електронната
структура и магнитните свойства
на полианилин**

Шифър: 01.05.01 – Теоретична химия

ЮЛИЯ РУСЛАНОВА РОМАНОВА

Научни ръководители:

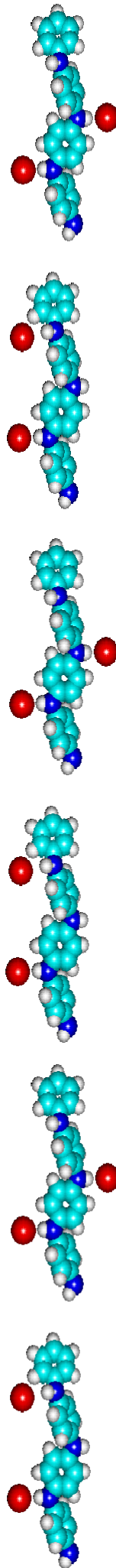
доц. д-р Аля Таджер

Prof. PhD Natalia Gospodinova

Научен консултант: доц. д-р Анела Иванова

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUE
INSTITUT DE SCIENCE DES
MATÉRIAUX DE MULHOUSE

СОФИЯ, 2010 г.



Благодарности

Бих желала да благодаря най-сърдечно на двата екипа от Софийския Университет и Université de Haute Alsace, със съдействието на които е осъществена настоящата дисертация. Ръководителите ми – доц. Аля Таджер и Prof. Natalia Gospodnova – ми предоставиха уникалната възможност за работа във висококвалифицирана научна среда, детайлно запознаване с проблема от теоретична и експериментална гледна точка и реализация в сплотен и изпълнен с идеи колектив.

Също така съм изключително признателна на колеги, с които имах шанса за тясно сътрудничество, обмяна на опит и дълги ползотворни дискусии при изготвяне на дисертацията - доц. д-р Анела Иванова, гл. ас. д-р Галя Маджарова, Dr. Iulia Mihai и докторант Жасмина Петрова.

Отправлям специални благодарности и на Френското Правителство, което ми предостави стипендия, която осигури дългите ми работни престои във Франция при експерименталния екип (15 месеца). Без тази финансова подкрепа крайната реализация на дисертацията не би могла да бъде осъществена.

Дълбоко признателна съм и на различни проекти, спонсорирали частично изследванията включени в дисертацията и международното им представяне на научни конференции и семинари – N°185/2009 – НИС/СУ, N° ВУХ-202/2006 – НФНИ/МОНМ, N° ДО-02-136/2009 – НФНИ/МОНМ, N° ДО-02-82/2009 – НФНИ/МОНМ.

Бих желала да благодаря също така и на моето мило семейство, човекът до мен – Радостин Сурилов и най-близките си приятели и колеги – Цвета Митева и Цанка Тодорова за безкрайната подкрепа, безспирната любов и устрем, с които ме дариха, независимо от географското разстояние помежду ни.

Съдържание

УВОД	1
А. Литературен обзор	2
I Проводящи полимери – кратка история.....	3
II Енигмата полианилин.....	5
II.1 Концепция за дотиране.....	8
II.2 Електронна структура на дотирани полимери.....	12
II.3 Проводимост и надмолекулна структура.....	19
III Теоретични изследвания върху полианилина.....	23
III.1 Молекулна геометрия и електронни свойства.....	25
III.2 Оптични свойства.....	27
Б. Квантово-химично описание на молекулите	31
I Уравнение на Шрьодингер.....	32
II Метод на Хартри-Фок.....	34
III Метод на конфигурационното взаимодействие.....	38
IV Теория на функционала на плътността.....	39
IV.1 Приближение на локалната плътност за $E_{xc}[\rho]$	44
IV.2 Градиент-коригирано приближение за $E_{xc}[\rho]$	45
IV.3 Хибриден подход за конструиране на $E_{xc}[\rho]$	47
V Ограничени и неограничени квантово-химични методи.....	48
VI Базисен набор.....	48
VII Популационен анализ.....	49
VIII Отчитане на разтворителя.....	52
В. Връзка среда-свойства: ключ към емералдиновата сол	55
Моделни системи.....	56
I Установяване на теоретичен подход за описание на емералдиновата сол	60
I.1 Въведение.....	60
I.2 Изчислителен протокол.....	61
I.3 Резултати и дискусия.....	62
I.3.1 Дължини на връзки при биполаронен дефект.....	62
I.3.2 Валентни и торзионни ъгли при биполаронен дефект.....	68
I.3.3 Зарядово разпределение при биполаронен дефект.....	69
I.3.4 Стабилност на биполарон и два поларонни дефекта.....	70

I.3.5	Влияние на базиса.....	72
I.3.6	Влияние на дължината на олигомерната верига.....	75
I.4	Заклучение.....	79
II	Ефект на протонно-киселинно дотиране.....	80
II.1	Въведение.....	80
II.2	Изчислителен протокол.....	80
II.3	Резултати и дискусия.....	81
II.3.1	Структурни промени.....	81
II.3.2	Разпределение на електронната и спинова плътност.....	86
II.3.3	Два поларона или един биполарон – стабилност.....	90
II.4	Заклучение.....	91
III	Ефект на допанта и полярността на средата.....	92
III.1	Въведение.....	92
III.2	Изчислителен протокол.....	93
III.3	Резултати и дискусия.....	94
III.3.1	Молекулна геометрия.....	94
III.3.2	Разпределение на електронната и спинова плътност.....	97
III.3.3	Биполарон или два поларона.....	100
III.3.4	Оптични свойства.....	101
III.4	Заклучение.....	102
IV	Получаване на полианилин - ефект на реакционната среда.....	104
IV.1	Въведение.....	104
IV.2	Експериментална част.....	105
IV.2.1	Материали.....	105
IV.2.2	Синтез.....	105
IV.2.3	Охарактеризиране на пробите.....	106
IV.3	Резултати и дискусия.....	106
IV.4	Заклучение.....	113

Библиография	114
---------------------	-----

ИЗВОДИ	123
---------------	-----

УВОД

Още от създаването им синтетичните полимери са били широко използвани материали, поради уникалните си механични свойства и класифицирането им като изолатори. Откриването на електропроводящите органични полимери разкрива нови и непознати до този момент хоризонти за полимерното приложение. Тези уникални материали съчетават полимерните механични свойства и метална проводимост, а възможността за синтетичното им получаване дава името им *синтетични метали*. Благодарение на това откритие днес полимерите са компоненти в редица комерсиални продукти за електрониката, оптиката и медицината.

Един от най-интригуващите представители на синтетичните метали е полианилинът. Той притежава редица предимства спрямо останалите проводящи полимери. Полианилинът се синтезира лесно от евтина изходна суровина, притежава термична стабилност и най-вече възможност за рН контрол над оптичните, магнитните и проводящи свойства (протонно-киселинно дотиране). Проводящата дотирана форма на полианилина се нарича емералдинова сол и е обект на значителен брой научни изследвания. Проводимостта ѝ зависи силно от синтетичните условия – разтворител, химична структура на дотиращия агент, температура и др. В допълнение, водното съдържание във вече получените полимерни филми също повлиява проводимостта им. Това свидетелства за ролята на средата и като пост-синтетичен фактор за характеристиките на полимера. Влиянието на тези фактори е нееднократно установено, но наблюдаваната зависимост среда-свойства не е все още напълно разгадана. Това възпрепятства реалното усвояване на полианилина и възможността за фина настройка на характеристиките му.

Цел на настоящата дисертация е да демонстрира и интерпретира сложната взаимовръзка среда-свойства при проводящата форма на полианилина. Към проблема е подходено двустранно – от квантово-химична и експериментална гледна точка. При теоретичните изследвания е проследен ефектът на доторане и свойствата на различните форми на емералдиновата сол в зависимост от вида на протониращия агент и полярността на разтворителя. Поради нетривиалния характер на молекулната система, за адекватността на квантово-химичните изследвания е тестван и изчислителният протокол.

А. Л И Т Е Р А Т У Р Е Н О Б З О Р

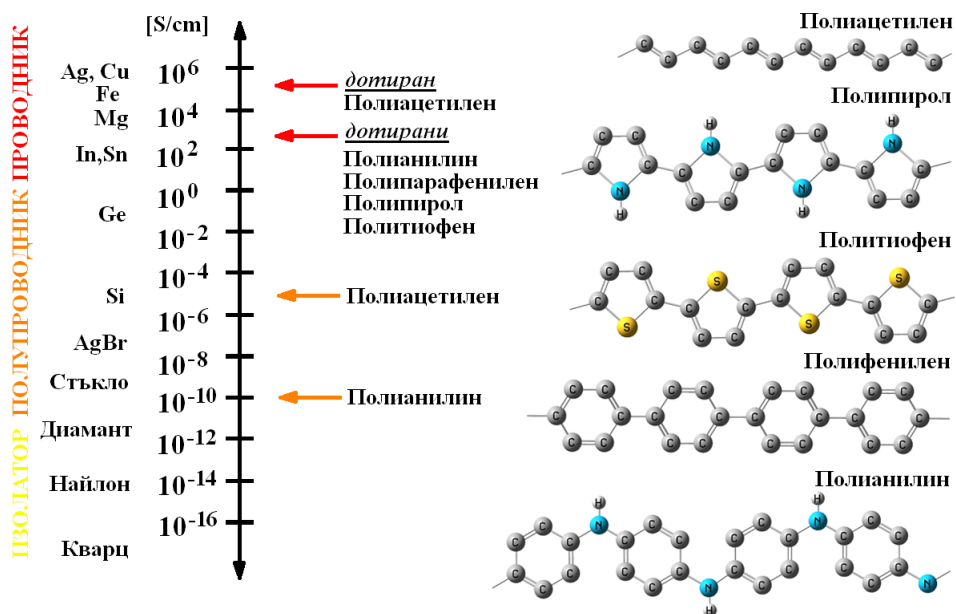
I. ПРОВОДЯЩИ ПОЛИМЕРИ – КРАТКА ИСТОРИЯ

Естествените полимерни материали са познати на човечеството още от праисторическо време и са използвани за различни цели като направата на папируси и текстил. Въпреки това, едва от 19^{ти} век датират първите изследвания в полимерната синтеза. Молекулният строеж на полимерите е разгадан почти век по-късно от Херман Щаудингер и полимерната наука започва да се развива стремглаво благодарение на учени като Карл Циглер, Джулио Ната, Пол Флори и др. По това време синтетичните полимери са широко използвани материали, поради уникалните си механични свойства и класифицирането им като електрически изолатори. Ето защо, откриването на електропроводящите органични полимери от Алан Хийгер, Хидеки Ширакава и Алан Макдиармид несъмнено изиграва преломна роля и разкрива нови непознати до този момент хоризонти – постижение, което през 2000 г. ги нарежда до останалите Нобелови лауреати, посветили кариерата си на полимерната наука [1-3]. Благодарение на това откритие, днес полимерите са най-широкоспектърните материали в нашето съвремие и представляват компоненти в редица комерсиални продукти за електрониката, оптиката и медицината.

Фактът, че спрегнатите полимери притежават на порядък по-висока електропроводимост от останалите представители на този клас материали е бил добре известен [4]. Това се дължи на наличието на π -електрони във веригата им, които при спрежение образуват своеобразна ‘магистрала’ за транспорт на заряди. Никой, обаче не е приемал възможността, че проводящите свойства на спрегнатите полимери могат да бъдат съизмерими с тези на металите. Искрата около тази идея пламва след откриването на високо проводим неорганичен полимер през 1973 г. – поли(серен нитрид) $(\text{SN})_x$ [5]. Неговата проводимост при стайна температура достига 10^3 S/cm и е доста близка до тази на медта. Други подобни изследвания са проведени върху органичния полимер полиацетилен. В началото той е бил познат като полупроводник, чиято проводимост достига максимално 10^{-3} S/cm в зависимост от условията на синтеза му [6]. През 70^{те} години на миналия век е отбелязан напредък в търсенето, след като сътрудник на Ширакава получава с няколко порядъка по-проводим полиацетилен. Както често става в науката, положителният резултат е следствие от изследователска ‘грешка’, а именно, значително по-висока концентрация на катализатор по време на полимеризация. В последващите си изследвания Ширакава и сътрудници успяват да развият и оптимизират

синтезата за получаване на полиацетиленови филми, но не намират обяснение за тяхната проводимост [7-9]. Мистерията около този полимер е разкрита чак след като през 1977 г. Алан Хийгер, Хидеки Ширакава и Алан Макдиармид и сътрудници успяват при третиране с йод да получат високопроводящи полиацетиленови филми [10]. Процесът сам по себе си представлява окисление и се съпътства с увеличаване на проводимостта от 10^{-5} S/cm в отсъствие на йод до метална - 10^3 S/cm в крайния полимерен филм. Окислението в този случай се дефинира като *p*-‘дотиране’ (по аналогия с неорганичните полупроводници), тъй като значително увеличава броя на положителните зарядови носители в полимерната верига. По-късно са открити и други видове *дотиране*, чрез които се повлиява проводимостта [2,11].

Научната общност осъзнава, че концепцията за дотиране при органичните полимери е уникална и представлява ключ към проводящите им свойства и създаването на синтетични метали. Така от полупроводящи полимери (10^{-5} - 10^{-10} S/cm) като полипирол, политиофен, полифенилен, полифениленвинилен и полианилин (Фиг. А1) при дотиране са получени проводящите им форми (1 - 10^5 S/cm). Научният интерес към електропроводящите полимери не стихва и годишно се публикуват хиляди статии на тази тема като съществуват и ценни обзорни материали, обхващащи тяхната синтеза [12-15], приложение [16-18] и електронна структура [19-21].

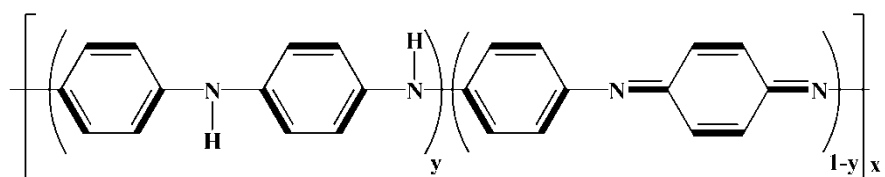


Фиг. А1 Проводимост на различни спрегнати полимери и дотираните им форми спрямо неорганични полупроводници и метали

II. ЕНИГМАТА ПОЛИАНИЛИН

Първите публикации на тема полианилин датират от далечната 1862 г., когато той е получен за първи път при електролиза на анилинов сулфат – ‘анилиново черно’ [22]. Въпреки ранното му откриване обаче, интензивни изследвания върху свойствата на този полимер започват едва през 80^{те} години на миналия век [23-38]. В наше време полианилинът е един от най-интригуващите представители на синтетичните метали [39,40]. Той притежава редица предимства спрямо останалите проводящи полимери - евтина изходна суровина, лесна синтеза, термична стабилност, уникална комбинация от свойства и висок потенциал за мултидисциплинарно приложение (Таблица А.1).

Полианилинът може да съществува в различни окислителни състояния [41,42]. Ето защо, терминът ‘полианилин’ се отнася до клас полимери, базовата форма на които може да бъде обобщена със следната молекулна формула:

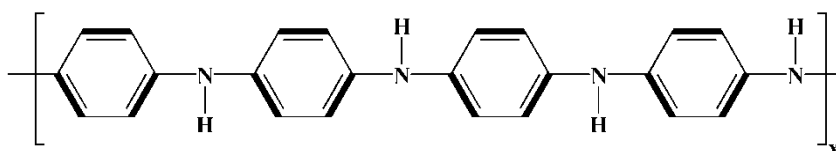


Така представена полимерната верига на полианилина се състои от два повтарящи се фрагмента. Тези фрагменти са в редуцирана или окислена форма.

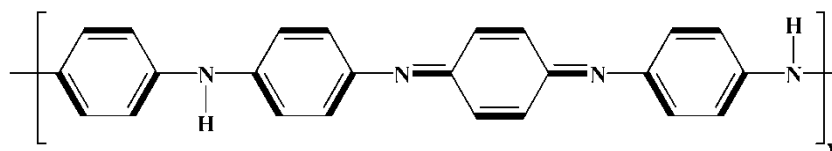


В общия случай стойността на y варира от 0 до 1. В зависимост от y са познати три основни окислителни състояния на полимера:

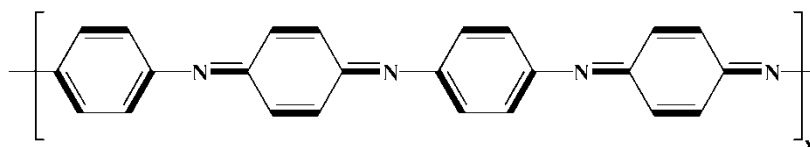
1. Левкоемералдинова база $y=1$



2. Емералдинова база $y=0.5$



3. Пернигранилинова база $y=0$

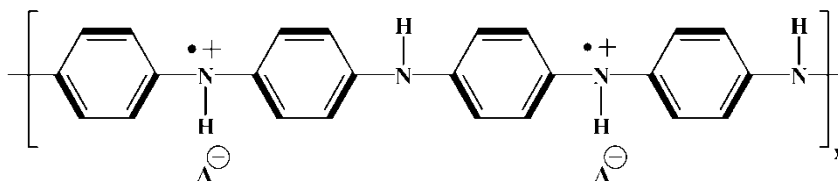


Проявените от полианилина свойства са в пряка зависимост от състава, т.е. от окислителното състояние, в което се намира полимерната верига. Левкоемералдиновата база е изолатор без характерно оцветяване. Емералдиновата база е полупроводник и синя на цвят. Пернигранилиновата база се проявява като изолатор и е съединение с виолетово оцветяване. Стабилността на трите форми също е различна. Левкоемералдинът претърпява окисление на въздух и е нестабилен, а пернигранилинът хидролизира лесно в кисела среда. Единствено междинната форма - емералдиновата база, представлява стабилното окислително състояние на полианилина.

Таблица А1 Приложения на полианилина [40].

Свойство	Приложение
Електрическа проводимост [43]	<p><i>Антистатични покрития</i></p> 
Промяна на проводимостта или цвета при излагане на базични, киселинни и някои неутрални пари и течности [44 - 47]	<p><i>Газов сензор</i></p> 
Вариране на окислителното състояние при зареждане и разреждане, съпътстващо се с дифузия на йони в/от полимера [48, 49]	<p><i>Йон-обменен материал</i></p> 
Много висок електрически капацитет [50 - 53]	<p><i>Кондензатори</i></p>  <p><i>Устройства за складиране на енергия</i></p> 
Превръщане от добър проводник в пълен изолатор [54]	<p><i>Устройства за дигитална памет</i></p> 
Промяна на деформация на опън при променлив ток [55, 56]	<p><i>Изкуствени мускули</i></p> 
Способност да акумулира, превръща и запазва информация/енергия [57 - 60]	<p><i>Електрод в Li-йонни батерии</i></p>  <p><i>Електрохромни прозорци</i></p> 
Способност да променя електрон-донорните или електрон-акцепторните свойства в зависимост от окислителното състояние [61,62]	<p><i>Слънчеви клетки</i></p> 
Излъчва във видима светлина след различни по вид възбуждения [63, 64]	<p><i>Светодиоди</i></p> 

Разгледаните по-горе форми и класифицирането им по проводящи свойства показва, че те не принадлежат към групите на полупроводниците и изолаторите. Както вече бе споменато, превръщането им във високо електропроводящи полимери е съпътствано от процес на дотиране, при което се получава емералдинова сол [31]. Обикновено полианилин се приготвя чрез окислителна полимеризация на анилин в кисела среда, при което крайният продукт на синтеза е именно емералдиновата сол [39]:



Тя представлява проводящата форма на полимера и е неразтворимо, нетопимо вещество със зелен цвят. Депротонирането ѝ в алкален воден разтвор води до възстановяването на емералдиновата база.

В научната общност съществува твърдението ‘Има толкова вида полианилин, колкото хора го синтезират’ [65]. Всяка промяна в синтетичните условия и процедура повлиява процеса на полимеризация, самоорганизация на молекулите, кристалността и морфологията на крайния продукт. Възможността за фина ‘настройка’ на всички параметри с цел достигане на оптимално съотношение структура-свойства представлява сериозно предизвикателство към експерименталната общност.

II.1 КОНЦЕПЦИЯ ЗА ДОТИРАНЕ

Полианилинът е един от малкото полимери, които могат да претърпят всички познати видове дотиране. Ето защо, обзорно разглеждане и вникване в цялостната концепция на този процес е удачно да бъде направена на примера на този полимер.

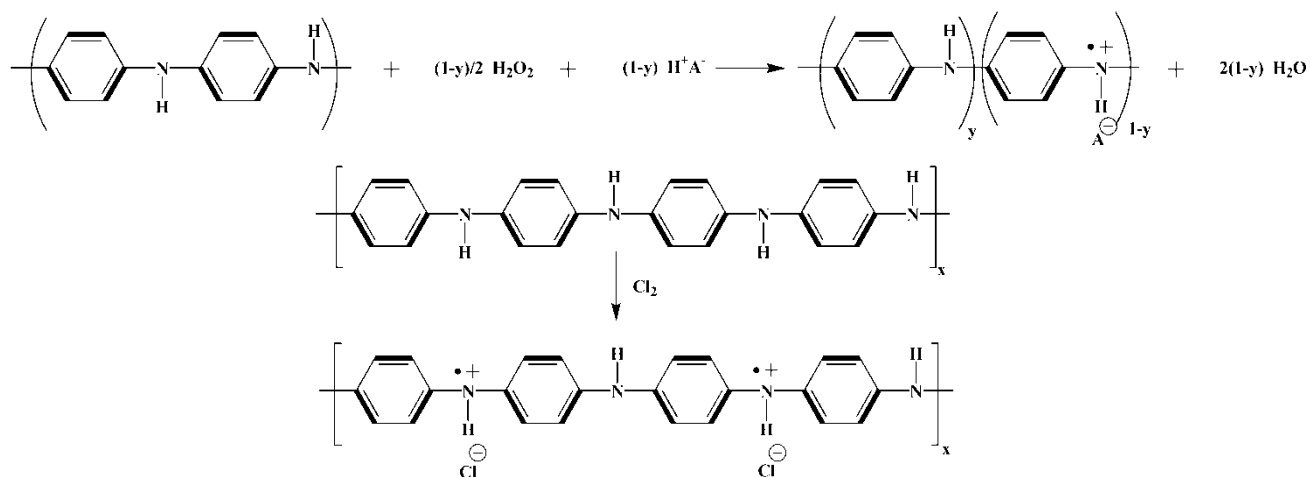
Концепцията за дотиране е уникална и основополагаща тема, която отличава проводящите полимери от всички други типове полимери [3]. При дотиран контролираното добавяне на малко количество от дадена химическа субстанция води до *значителна* промяна в електронните, електрични, магнитни, оптични и структурни свойства на органичните полимери. Едно от предимствата на този процес е, че той е обратим и позволява връщането към оригиналния изходен полимер. Проводимостта на дотираните полимери може да бъде фино регулирана, чрез вида на допанта и степента на

дотиране. Познати са следните видове дотиране: р-тип, п-тип, фото- и протонно-киселинно.

➤ **Окислително-редукционно дотиране**

Всички спрегнати полимери могат да претърпят р- и/или п- редокс дотиране по време на химични или електрохимични процеси, при което броят на електроните във веригата им се променя.

р-Дотирането представлява по същество частично окисление на π-скелета на спрегнатите органични полимери. Този тип дотиране е характерен за повечето от тях и се постига при третиране с окислител или при анодното им окисление. Вследствие на процеса на окисление, броят на електроните в полимерната верига намалява и се получава положително зареден скелет на молекулата. Положителните товари остават делокализирани в различна степен по веригата и се балансират електростатично от присъствието на отрицателно заредени противойони – допантни противойони.

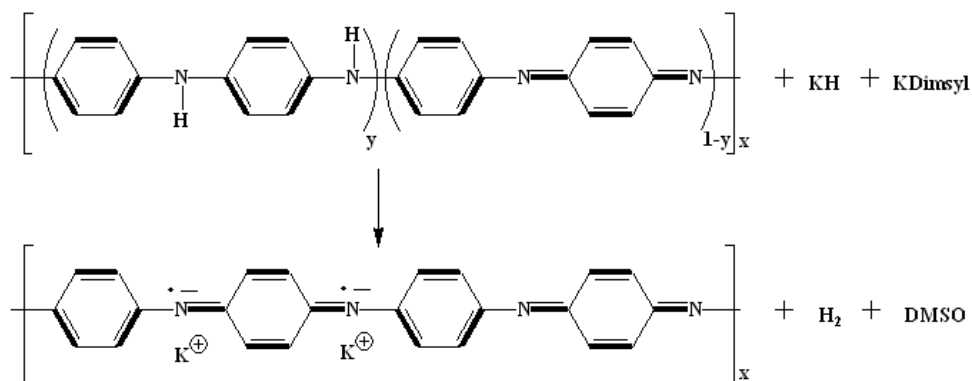


Фиг. А2 Окисление на левкоемeraldин в кисела среда и получаване на емералдинова сол – електрохимично (горе) и химично (долу)

Химично дотиране от р-тип претърпява и напълно редуцираната форма на полианилина – левкоемeraldин във вид на прах [66]. Обикновено твърдото вещество се суспендира в разтвор на окислителя. Това може да се осъществи с различни комбинации окислител/разтворител. Често използвани такива са Cl_2/CCl_4 или H_2O_2 /воден разтвор на киселина. Като резултат от него се получава проводящото състояние на полимера – емералдинова сол (Фиг. А2). Тя може да бъде получена също и при електрохимичното окисление във водно-кисел разтвор на филм или прах от левкоемeraldинова база.

n-Дотирането е процес на частична редукция и се осъществява при катодното им редуциране или просто взаимодействие с подходящ редуциращ агент. При редукцията броят на електроните в молекулата на полимера нараства, те заемат нива в проводящата зона, а молекулата преминава в анионна форма. И в този случай дотираната верига се стабилизира от допантни противойони. Този тип дотиране не е предпочетено за получаване на проводящи полимери, тъй като отрицателно натоварените вериги на спрегнатите полимери са нестабилни в кислородна атмосфера.

Емералдиновата база може да претърпи n-тип дотиране при третирането ѝ със силните редуктори KH и NaN в разтвор на DMSO [67].



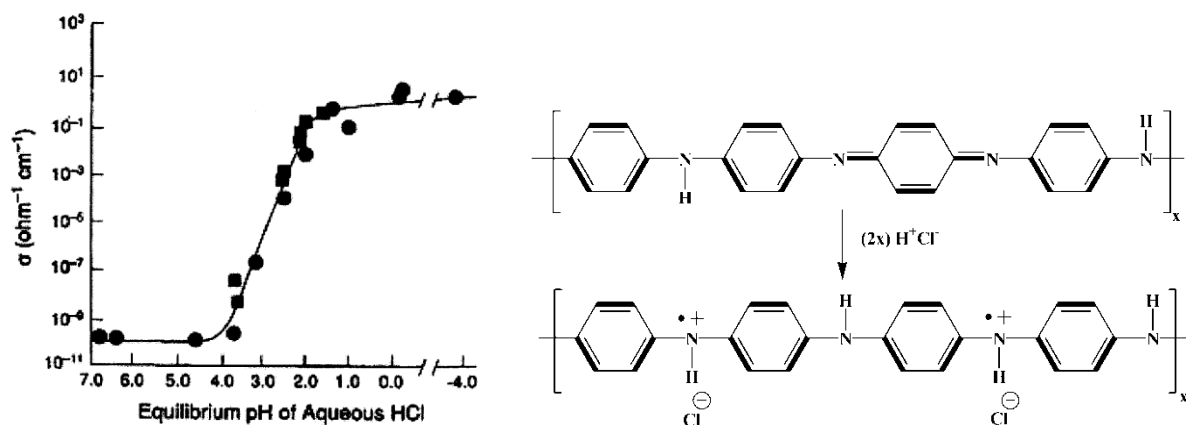
➤ **Фотодотиране**

Фотодотирането е процес, при който спрегнатият полимер е изложен на лъчение с енергия по-голяма от тази на забранената му зона. Така валентни електрони напускат заети енергетични нива и полимерната верига остава дотирана. Процесът представлява вид р-дотиране, но с тази разлика, че крайното състояние се характеризира с кратко време на живот спрямо случаите на химично и електрохимично окисление. При подходящи експериментални условия, спектроскопски характеристики на дотираното състояние могат да бъдат наблюдавани и то да бъде идентифицирано.

➤ **Протонно-киселинно дотиране**

Протонно-киселинното дотиране се отличава от останалите видове дотиране по това, че броят на електроните, принадлежащи на дадена полимерна молекула, остава постоянен по време на процеса [30,31]. В този случай дотиращото вещество е киселина (H^+A^-). Нейната функция е да протонира подходящи атомни центрове в полимерната верига, като при това се променя електронната структура. Не всеки спрегнат полимер може да претърпи такъв вид дотиране. За да стане това, е необходимо химичната

конституция на скелета му да го позволява. Полианилинът е отличен пример за полимер с атрактивни за протониране центрове и като такъв заема уникално място измежду всички синтетични метали [66,68]. Не е случаен и фактът, че протонно-киселинното дотиране е демонстрирано за първи път именно при емералдинова база [69]. Това е най-изследваният и широко застъпен начин за получаване на проводящ полианилин. Експериментално се осъществява при третирането на емералдинова база с разтвор на киселина. Например, при третиране с воден разтвор на HCl проводимостта на пробата се повишава до 10 порядъка – с максимум, съответстващ на 1 mol/dm³ концентрация на киселина [31,66,68]. Краен продукт - емералдинова сол, се получава и при окислителна полимеризация на анилин в кисел разтвор. Степента на протониране на емералдиновата верига и съответстващата ѝ проводимост могат да бъдат лесно регулирани при промяна на рН на разтвора (Фиг. А3). Процесът е обратим и полупроводящата емералдинова база се възстановява при третиране на солта с алкален разтвор.



Фиг. А3 Промяна на проводимостта (ляво) в зависимост от рН на средата, предизвикваща протонно-киселинно дотиране (дясно) [31,68]

Показано е емпирично, че проводяща емералдинова сол може да се получи не само при дотиране с HCl, но и с редица други киселини: минерални [70] – HBr, HNO₃, H₂SO₄ и органични [71,72] – метилсулфонова MSA, бензенсулфонова BSA, додецилбензенсулфонова DBSA, p - толуенсулфонова TSA, камфорсулфонова CSA и др. При получаването на емералдинова сол от разтвор се използват и различни по природа и полярност разтворители [73], например: вода, хлороформ, m-крезол, N-метилпирилодон и др.

Протонно-киселинното дотиране е сложен феномен. Установено е, че комбинацията от свойствата на дотиращата киселина и на разтворителя са определящи за проявените от емералдиновата сол характеристики. Така например, проводимостта може да варира в широки граници за един и същ допант в зависимост от използвания разтворител [73]. За да обяснят това, Макдиармид и Епщайн използват понятията *първично* и *вторично* дотиране. Киселината като дотиращ агент не се различава по въздействие от останалите познати допанти. Роля на вторичен допант може да играе разтворителят (или негови пари), в случай че притежава необходимите свойства. Вторичният допант води до още по-голямо повишение в проводимостта и допълнителни промени в свойствата, които се запазват дори след пълното му отстраняване. От изброените по-горе примери такъв разтворител е *m*-крезолът. Авторите обясняват ефекта на вторичния допант с химичната му природа. Комплексното взаимодействие с него променя молекулната конформация, намалява дефектите по дължина на веригата и така повишава проводимостта.

II.2 ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НА ДОТИРАНИ ПОЛИМЕРИ

Електронната структура на веществата е определяща за проявените от тях специфични свойства. Тя от своя страна представлява проекция на химичния им състав. Ето защо, за да вникнем с разбиране в проявените характеристики от този клас полимери, и в частност от полианилина, е необходимо да се разгледа взаимовръзката химичен строеж-свойства.

В σ -свързаните полимери, като полиетилен например, C-атоми са в sp^3 хибридно състояние. В такъв вид неспрегнати полимери електронната структура се състои единствено от σ -електронни нива (зони). Тя се характеризира с голяма забранена зона ΔE_{σ} , която определя тези полимери като изолатори и молекули без абсорбция във видимия спектър. Например, в полиетилен с елементарна клетка $-CH_2-CH_2-$ забранената зона е от порядъка на 8 eV. Веригите на спрегнатите органични полимери обаче са изградени от повтарящи се молекулни фрагменти, които съдържат ненаситени (sp^2) C-атоми с π -електрони и/или хетероатоми с неподелени *p*-електронни двойки. Този химичен строеж позволява припокриването между π - или π -*p* нивата, което води до формирането на делокализирани състояния по продължение на полимерната молекула. В случая на изолирана верига с едномерна периодична структура, тези π -делокализирани състояния формират граничните електронни зони. Забранената зона между валентната и проводящата

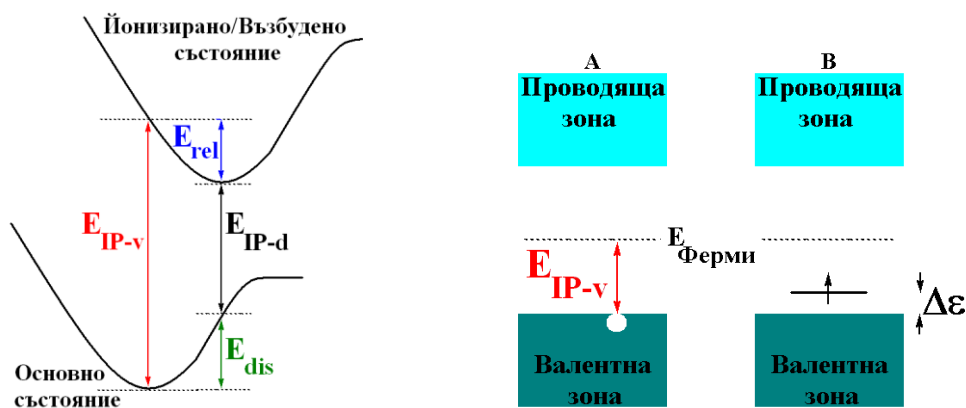
π -зона, ΔE_{π} , е редуцирана в сравнение с ΔE_{σ} . Това определя различни свойства на спрегнатите полимери спрямо макромолекулите с σ -скелет [74]:

- ΔE_{π} попада в границите 1-4 eV, което определя малки енергии, необходими за електронно възбуждане и в някои случаи поведение на полупроводници.
- Полимерните вериги могат лесно да се окислят или редуцират; обикновено чрез пренос на заряд с помощта на молекулни допанти.
- Притежават достатъчно големи стойности на подвижност на заряди, за да може да се осъществи висока електрична проводимост след дотиране.
- Носителите на заряди не са просто свободни електрони (e^-) или дупки (h^+), а представляват квазичастици, които относително свободно могат да се движат в рамките на полимерната верига или между веригите.

Наличието на ненаситен молекулен скелет, обаче не е достатъчно условие, за да се прояви даден полимер като синтетичен метал. За да се реализират големи стойности на проводимостта се прибягва до дотиране на π -спрегнатата верига, което променя електронната структура, респективно свойствата им.

Първоначално се е предполагало, че при процеса на дотиране се формира полузаета електронна зона [21]. Появата ѝ намира разумно обяснение като следствие от протеклите окисление, фотовъзбуждане (p-тип дотиране) и редукция (n-тип дотиране), при които се освобождават електрони от 'тавана' на валентната π -зона или се заселват нива в 'дъното' на проводящата зона. Идеята е заимствана от механизма за създаване на зарядови носители при дотирането на неорганични полупроводници. Това предположение обаче е поставено под въпрос, след като експериментално е доказано, че високата проводимост на дотираните полиацетилен [75], полипарафенилен [76] и полипирол [77] не е свързана с несдвоени електрони, а се дължи на безспинови зарядови носители.

За дадена органична молекула обикновено геометрията на основното ѝ състояние се различава от тази на йонизираната или възбудената ѝ форма. Например геометрията на неутралния бифенил е бензоидна, докато тази на бифениловия анион е хиноидна. Това може да бъде обяснено образно с помощта на Фиг. А4.



Фиг. А4 Промени в геометрията при дотиране (ляво). E_{IP-v} йонизационен потенциал в основно състояние, E_{IP-d} йонизационен потенциал след протекла деформация, E_{rel} енергия на релаксация, E_{dis} за деформация. Поява на локализиран състояние в забранената зона и понижаване на йонизационния потенциал $\Delta\epsilon = E_{IP-v} - E_{IP-d}$ след молекулярна деформация (А и В)

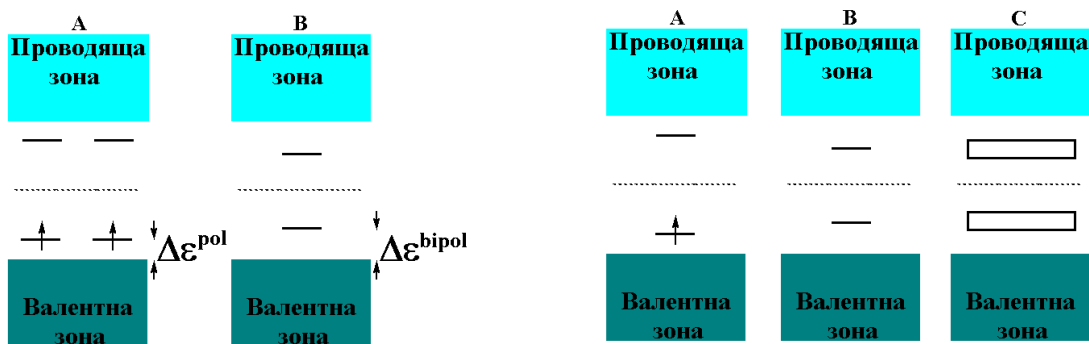
Процесът на йонизация коства на молекулата енергия E_{IP-v} , съответстваща на йонизационния и потенциал. При този вертикален процес молекулата преминава от равновесно основно състояние в някое възбудено вибрационно състояние на йонизираната форма. В случай, че последното е нестабилно, то геометрията релаксира до минимума в повърхнината на потенциалната енергия на йонизираната форма. Вследствие на тази релаксация се отделя енергия E_{rel} . Йонизацията принципно може да бъде осъществена и по друг начин. Първо геометрията на основното състояние се пертурбира по начин, по който добива равновесната геометрия на йонизираното състояние. Този процес е енергоемък и енергетичната загуба съответства на E_{dis} . След това молекулата може да премине в йонизирано състояние, но в този случай енергията необходима за това е по-малка E_{IP-d} вследствие на протеклата структурна реорганизация. От фигурата ясно проличава, че релаксация на йонизираното състояние е изгодна тогава, когато $E_{IP-v} - E_{IP-d} > E_{dis}$. Или казано с други думи, когато понижението в йонизационния потенциал при молекулярната деформация $\Delta\epsilon = E_{IP-v} - E_{IP-d}$ е по-голямо от енергията необходима за осъществяването й [21].

При неорганичните кристали вертикалната йонизация предизвиква поява на дупка (h^+) или полузаето ниво на 'тавана' на валентната зона. При тях по дефиниция процесът на геометрична релаксация е неизгоден, положителният заряд на дупката се делокализира в кристала и полузаетото ниво води до проява на метален характер. В един органичен спрегнат полимер обаче ситуацията е по-сложна [21]. При него може да се окаже, че

локализацията на появилия се върху веригата положителен заряд е енергетично по-изгоден процес. Локализация в полимерната решетката означава *локална* геометрична релаксация около заряда. Следствие от нея е появата на локализиран електронни състояние в забранената зона: енергията на НОМО нараства, а тази на LUMO намалява. Така локализацията води до намаляване на йонизационния потенциал. Ако това намаление е по-голямо от енергията необходима за локално промяна в геометрията E_{dis} , то процесът на локализация е изгоден и получаваме *поларон* (термин, заимстван от физика на твърдото тяло). На езика на химията поларонът е просто йон радикал или дефект със следните характеристики – единица заряд, носещ спин $\frac{1}{2}$, стабилизирани локално от реорганизация (дефект) в молекулната геометрия [21]. Появата на поларон е свързана с поява на локализиран електронни нива в енергетичния спектър, наречени поларонни. Способността на заряда значително да деформира полимерния скелет, в областта, в която се намира, е проява на силно електрон-фононно взаимодействие (взаимодействие на вибрационните и електронните степени на свобода в полимерната решетка). Важно е да се отбележи, че наличието на двойка поларонни нива (свързващо и антисвързващо) не води до проява на метален характер, докато те са със строго локализирана природа. Теоретични изследвания от 80^{те} години на миналия век доказват, че формирането на поларон е възможен процес в редица спрегнати полимери като полиацетилен [78], полипарафенилен [78] и полипирол [79]. Благодарение на парамагнитния си характер, поларонният дефект е експериментално наблюдаем посредством ESR метода.

При премахването на втори електрон от полимерната верига имаме две възможности. Първата е вторият електрон да се отнеме от молекулния скелет, но от място необвързано с поларонния дефект. Ако това се осъществи ще наблюдаваме формирането на два отделни поларона и появата на втора двойка локализиран състояния в забранената зона (Фиг. А5, ляво А). Друга възможност е вторият електрон да се отнеме от самия поларон. Реализацията на този случай би довела до формирането на нов вид локализирано състояние – *биполарон*. Биполаронът също представлява дефект в периодичната структура на полимерната верига. Той се дефинира като безспинова двойка от еднакви заряди (в случая дикатион), които са свързани със значителна локална промяна в молекулната геометрия [21]. При това в забранената зона се наблюдават две незаселени локализиран състояния – биполаронни състояния (Фиг. А5, ляво В). Тъй като релаксацията на решетката около два заряда би следвало да е по-голяма от тази при един заряд, то E_{dis} за биполарона е по-голяма от E_{dis} на поларона при повечето полимери. Следователно

биполаронните нива са разположени по-далеч от ‘тавана’ на валентната зона, отколкото поларонните. За да се формира биполарон е необходимо енергията, която се печели от взаимодействие с молекулната решетка да е по-голяма от Кулоновото отблъскване между тях в пространството на локалната деформация [80]. Липсата на ESR сигнал при дотирани полимери доказва наличието на биполаронен дефект.



Фиг. А5 Формиране на поларонни (ляво А) и биполаронни (ляво В) състояния в забранената зона. Схема на еволюцията на електронната структура (дясно) от степента на дотиране ($A < B < C$) при повечето проводящи полимери : А-поларон; В-биполарон; С-биполаронна зона [21]

Едни от първите теоретични изследвания показват, че деформационната енергия E_{dis} необходима за формиране на биполарон е почти равна на тази за формиране на два отделни поларона. Но биполаронът е термодинамично по-стабилен при повечето спрегнати полимери въпреки Кулоновото отблъскване, поради това, че при него редукцията в йонизационния потенциал е по-голяма. Още повече, че Кулоновото отблъскване в биполаронния дефект значително се сканира при баланс с допантни противойони [79]. Съществуват обаче и проводящи полимери, при които е доказано експериментално, че е стабилен поларонният дефект. Такъв е случаят на полиемералдиновата сол [81]. Механизмът на формиране на поларон при нея протича поетапно и ще бъде разгледан подробно по-долу и в последния раздел на дисертацията.

В областта на проводящите полимери са доказани и наблюдавани редица други локализирани състояния като: екситони, солитони и др. Те, обаче, не се наблюдават в електронната структура на емералдиновата сол – обект на настоящата дисертация, и затова не са подробно разгледани в текущия раздел.

Нека проследим еволюцията в електронната структура в зависимост от степента на дотиране, т.е. броя на дефектите. Това е възможно поради това, че:

- броят на дефектите е пропорционален на концентрацията на допанта (приложения електрохимичния потенциал);
- броят на дефектите е пропорционален на локализираните състояния в енергетичния спектър;
- броят на дефектите е пропорционален на Паули възприемчивостта (брой Кюри спинове) в случай на поларони;
- електронната структура зависи от вида на дефектите.

Изследвания върху р-дотирани проводящи форми на полиацетилен, полипирол и олиготиофен показват, че при ниско ниво на дотиране се получават изолирани поларонни дефекти (Фиг. А5, дясно А), които са причина за появата на ESR сигнал [82,83]. С увеличаване нивото на дотиране те рекомбинират, за да формират биполарони (Фиг. А5, дясно В). Когато нивото е достатъчно високо, многобройните биполаронни нива се припокриват и при това се формира нова зона в забранената зона. Тя се нарича биполаронна зона и е напълно незаета (Фиг. А5, дясно С). Наличието и се доказва експериментално с липса на ESR сигнал и характерни електронни спектри. Формирането на биполаронни дефекти е свързано с наличието на три абсорбционни прехода между различните зони: 1) π - π^* от валентната към проводящата зона в UV-областта; 2) от валентната към първата дефектна зона и 3) от валентната към втората дефектна зона (не винаги се регистрира). Именно те се наблюдават в спектрите на разглежданите полимери при високи концентрации на допанта. При това, преходът π - π^* е хипсохромно отместен спрямо недотирани полимерни форми, тъй като локализираните биполаронни състояние се появяват за сметка на нива от валентната зона. В случая на поларонни дефекти е възможен преход 4) между първата полузаета дефектна зона и втората вакантна дефектна зона. Тази ивица е налична единствено в спектъра на слабодотирани полимерни форми.

Всички тези изследвания и високата проводимост на р-дотирани форми на разглежданите полимери свидетелстват, че биполаронните дефекти са носители на заряд и следователно отговарят за проводимост, съизмерима с тази на металите. Този механизъм на проводимост е изглеждал доста необикновен при откриването му, тъй като зоните са напълно заети или празни и токови носители са мобилни биполарони, вместо електрони.

Високопроводящата полиемералдиновата сол (>10 S/cm) прави изключение от 'общото правило'. При нея високите проводящи свойства за дотираната форма се асоциират с поларонни дефекти [69]. Стафстрьом и сътрудници предлагат поетапен механизъм, за да обяснят формирането на поларони в полиемералдиновата сол [81]. Той е

в съответствие с експериментално наблюдаваните промени при протонно-киселинно дотиране на емералдинова база [69] и е подкрепен с квантово-химични пресмятания.

Експериментално доказано е, че при максимално ниво (50%) на дотиране в кисела среда се протонират иминовите азотни атоми, тъй като са по-базични. Ето защо, в първия етап от механизма авторите предполагат, че се образува структура с протонирано хиноидното ядро в тетрамерната елементарна клетка на полиемералдиновата база, компенсирана електростатично от киселинни противойони. На този етап полиемералдиновата сол е в така наречената биполаронна форма, тъй като органичният скелет от тетрамерната елементарната клетка е зареден друкратно положително и е в синглетно основно състояние, с положителен заряд концентриран предимно в областта на хиноидното ядро.

Тук е важно да се направи едно пояснение. По същество биполаронните дефекти получени при протониране или окисление се различават единствено по 'произход'. Както казахме протонно-киселинното дотиране е от р-тип, но при него броят на протоните във веригата остава непроменен. Следователно появата на биполаронните локализирани състояния не е за сметка на π -нива от 'тавана' на валентната зона, а от взаимодействие на π -заселени валентни нива с акцепторните нива на протоните.

За да се опише детайлно електронната структура и свойствата на полиемералдиновата сол в биполаронна форма, авторите провеждат квантово-химични изчисления в периодични гранични условия с VEN метода. Присъствието на противойоните не е отчетено в модела. Геометрията на елементарната клетка със заряд $2+$ е предварително оптимизирана с MNDO. Резултатите показват, че втората дефектна зона е практически изродена с проводящата зона. Най-дълговълновият преход пресметнат за биполаронната форма е от валентни електрони към първата биполаронна зона (фактически единствена в забранената зона). Той съответства на 0.65 eV. Експерименталният оптичен спектър на проводящата полиемералдинова сол показва наличие на пик при 2.8 eV и широк абсорбционен максимум при ≈ 1.5 eV, а ESR изследванията свидетелстват за наличие на парамагнитни токови носители. Така след сравнение с експериментални данни, авторите логично заключват, че биполаронната форма не е проводящата форма на полиемералдиновата сол и предлагат схема на трансформация на биполаронната форма в поларонна.

Авторите предполагат, че на следващ етап (Фиг. В4, В \rightarrow С), биполаронната форма може да претърпи вътрешномолекулна окислително-редукционна реакция. Тя води до

формиране на два близкоразположени поларона в областта на азотните атоми от хиноидното ядро. Това състояние е нестабилно от електростатична гледна точка и бързо претърпява превръщане (Фиг. В4, С→D). При него двата поларона се разделят и така се формира поларонната решетка на полиемералдиновата сол, т.е. стабилната поларонна форма на солта Фиг. В4,D. При това елементарната клетка на веригата се редуцира от тетрамерна в базата до димерна в поларонната форма. Всяка димерна клетка приютава един несдвоен спин и е условен носител на единица положителен заряд. Припокриването на новополучените поларонни локализиращи състояния води до оформянето на две поларонни зони в забранената зона. Първата е полузаета и в близост до валентната. Втората е изродена с проводящата зона както в случая на биполаронна решетка.

Авторите провеждат теоретични пресмятания които потвърждават, че поларонните дефекти са токови носители в проводящия полианилин. Използваният метод е VEN с периодични гранични условия, но този път оптимизираната елементарна клетка е димерна и е катион радикал. Квантово-химичните оценки дават два оптични прехода – 2.6 и 1.8 eV. Първият се осъществява между по-вътрешни нива от валентната към поларонната зона, а вторият съответства на преход от напълно заетата към поларонната зона. Така измерените и предсказаните оптични свойства за полиемералдинова сол в поларонна форма (Фиг. В4,D) са в добро съответствие и се обяснява ESR сигнала, характерен за високопроводящия полианилин.

II.3. ПРОВОДИМОСТ И НАДМОЛЕКУЛНА СТРУКТУРА

Дотук бе представен механизмът за формиране на високопроводяща поларонна решетка на полиемералдинова сол в рамките на една макромолекула. Молекулната организация и междумолекулните взаимодействия могат съществено да повлияят на стабилността на поларонната и биполаронната форма на полимера. Експериментално показано е, че поларонна високопроводяща форма на полианилин се наблюдава, когато веригите са добре организирани и подредени посредством π - π стекинг и/или друг тип междумолекулни взаимодействия [84, 85]. От друга страна, при аморфен тип структура се оказват стабилни биполаронните дефекти. Молекулната маса също е от значение. Експериментът сочи, че високоорганизиращи, но къси олигомери (тетрамери с добавен фенилов край) на емералдинова сол, съществуват в биполаронна форма [86].

Надмолекулната структура и организация са от съществена важност и за макроскопски проявената проводимост от полианилина. Дори най-перфектната полианилинова верига в поларонна форма не би могла да осигури висока проводимост, поради крайните си размери, съществено по-малки от разстоянието между електродите на измервателния уред. За да бъде един полимерен материал високопроводящ е необходимо зарядовите носители да се транспортират не само в рамките на една макромолекула, но и успешно да преминават между веригите. Последният процес се благоприятства от засилени π - π взаимодействия и високата степен на кристалност. Те осигуряват припокриване на енергетичните нива на отделните молекули и с това благоприятстват транспорта на заряди в зонната структура на целия кристален участък. За да обясним това е необходимо да разгледаме взаимовръзката надмолекулна структура – проводимост σ [S/cm].

Структурата на полимерните материали най-общо може да се представи като съжителство на кристални подредени участъци с аморфна матрица от хаотично разположени вериги. Процентът на кристалните участъци определя степента на



кристалност на полимерния материал, която може да се определи експериментално чрез рентгенова дифракция и е силно зависима от синтетичните условия на получаване [85,86]. В случая на полианилина пробата се смята за аморфна, когато степента на кристалност е по-малка от 30%.

В литературата са познати два основни типа транспорт на токови заряди в материята, т.е. два механизма на проводимост - теория на Дрюд за металите и теорията на Мот за аморфни неподредени материали [87,88].

В теорията на Дрюд електроните имат поведение на 'свободни частици'. Те се ускоряват при прилагане на външно електрично поле и могат да загубят инерция вследствие на колебателни движения в металната решетка (фонони). Последните отслабват с понижаване на температурата и това води до нарастване на проводимостта до някаква крайна максимална стойност σ_0 при $T \rightarrow 0^\circ\text{C}$. Такова температурно поведение на проводимостта се наблюдава в метали с малък или умерен брой структурни дефекти [87].

От направените по-горе разглеждания за надмолекулната структура става ясно, че теорията на Дрюд не би могла да обясни механизма на проводимост в полимерите, която по стойност достига металната. В последно време, обаче в литературата е докладвано за

уникален случай на полимер с добре делокализирани метални състояния и поведение на проводимостта в рамките на модела на Дрюд. Това е полианилин, получен чрез от Хийгер и сътрудници за първи път през 2006г [89]. Това за жалост е изключение от общото правило. Носителите на заряди при проводящите полимери дори интуитивно не се вписват в теорията на Дрюд. Докато електроните в металите могат да бъдат разглеждани като ‘свободни частици’, то видяхме, че зарядовите носители – поларони и биполарони са значително по-масивни, локализирани, и следователно по-трудноподвижни частици вследствие на силното електрон-фононно взаимодействие в органичната материя.

Теорията на Мот, създадена през 1978 г., касае вещества с неподредена стъкловидна структура [88]. В днешно време тя се прилага за описание проводимостта на аморфни полимери с *хомогенно* разпространение на неподредените участъци [90]. При тях съществуват малко на брой и малки по размери подредени области, в които се наблюдават локализирани състояния (в случая на проводящите полимери - поларони или биполарони). Техният транспорт в обема на материала е силно ограничен от малкия размер на кристалните участъци и липсата на контакт помежду им. Точно затова, въпреки наличието на зарядови носители, проводимостта при $T \rightarrow 0^\circ\text{C}$ е нула. С увеличаване на температурата миграцията на заряд от едно към друго локализирано състояние в обема на материал се активира при взаимодействие с фононите на решетката и се преодолява активиращата енергия необходима за преноса. Това е така наречения ‘вибрационно асистиран транспорт на заряд’ - хопинг в полимерната матрица, който е единственият възможен начин за осъществяване на проводимост при материали с подобна структура. При тях проводимостта нараства експоненциално спрямо температурата като $\sigma = A \exp(-B/T^\alpha)$, където α е параметър, който определя размерността на хопинга. Стойностите на α 1/4, 1/3 или 1/2 съответстват респективно на 3D, 2D и 1D хопинг.

При още по-високи температури и приближаване на прехода изолатор-метал, дължината на локализираните дефекти нараства монотонно, т.е те стават по-делокализирани и пробата става все по-метална, като показва по-високи стойности на проводимостта с по-слаба температурна зависимост. Хопингът е един от най-често срещаните механизми за пренос на заряд при полупроводящи и проводящи полимери и уравнението често се използва в обработката на експериментални данни.

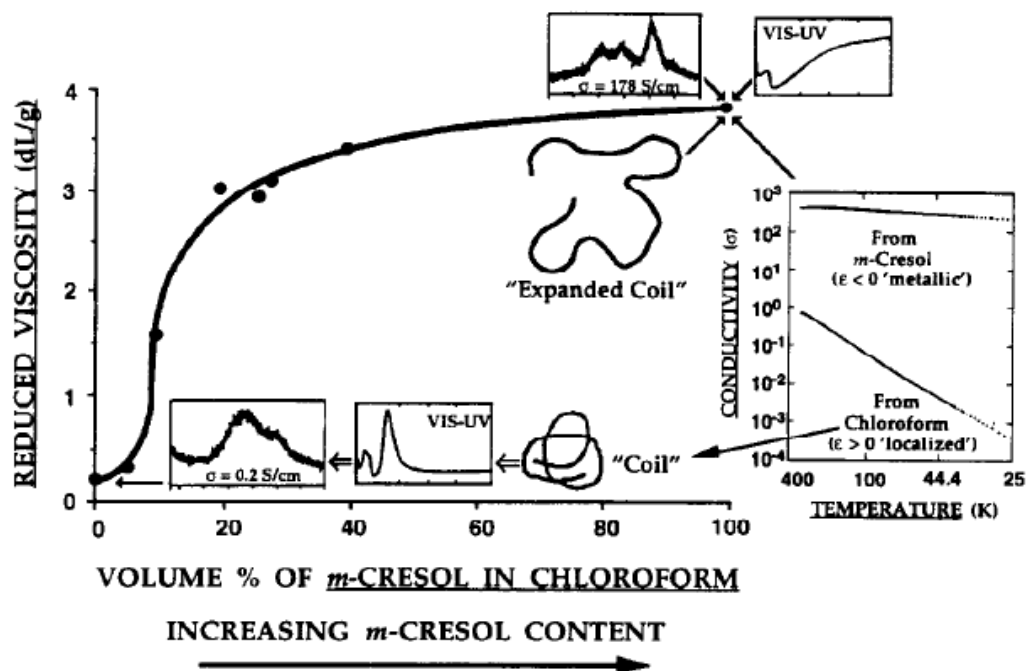
Функционалната зависимост на Мот, обаче, не дава физически разумни резултати, когато говорим за материали с *нехомогенно* разпределение на аморфните участъци по размер и в рамките на полимерната матрица [90]. В този случай се използва друг модел,

който разглежда металната проводимост на полимера като съставена от кристално подредени региони с делокализирани зарядови носители и аморфни региони, в които се осъществява хопингов транспорт в и между веригите. Поведението на проводимостта се определя от степента на подреденост в аморфните участъци. Когато тя е малка, ‘свободните’ електрони са ограничени в кристалните области. Тогава температурно-зависимият транспорт се дължи предимно на хопинг в неподредените участъци или дори на тунелен ефект между металните острови. В този случай поведението на проводимостта наподобява това описано от Мот с нулева проводимост при $T \rightarrow 0^\circ$, т.е. липса на метални проводящи състояния. Ситуацията е друга, когато аморфните участъци са в задоволителна степен подредени. Тогава дължината на локализираните дефекти в неподредените участъци е по-голяма от средното разстояние между металните региони. Вследствие на нарасналата им дължина се предоставя безпрепятствен път за миграция на зарядови носители между отделните кристалните области на макроскопско ниво. При това е възможно структурата на полимера да претърпи прелокация. Ако това стане, системата се държи като метална, ще е с различна от нула проводимостта при $T \rightarrow 0^\circ$ и отрицателен наклон на $d \ln \sigma_{dc}(T) / d \ln T$ при ниски температури. Някои автори предлагат транспортът на заряди между металните области да става посредством резонансно тунелиране през локализираните нива в аморфната матрица – квантов хопинг [91]. Според тях този модел описва по-акуратно поведението на полианилин и полипирол с метално поведение.

От този кратък обзор е видно, че прилагането на моделите за транспорт на заряди при интерпретация на проводимостта на полимерите трябва да бъде правено внимателно и критично. Морфологията на материала също не е маловажен фактор. Дори при висококристални и високоорганизирани проби от полианилинова сол може да се наблюдава относително намаление в проводимостта поради фибриларна структура, която възпрепятства преносът на токови носители между фибрилите [92].

Успешен пример за целенасочено повлияване на молекулната конформация и надмолекулната структура и на емералдиновата сол е вече споменатото вторично дотиране. Става ясно защо един от най-разпространените вторични допанти е *m*-крезолът. Използването му благоприятства реализирането на различни по вид междумолекулни взаимодействия в системата при подходящ избор на първичен допант и синтетични условия. Вследствие на подобно въздействие веригите се изпъват и се организират по-лесно в подредени участъци, следователно проводимостта на подобни проби е значително по-висока [75]. За молекулната конформация на веригите авторите съдят от измервания на

редуцирания вискозитет и еволюцията на поларонната ивица като функция от съдържанието на *m*-крезол (Фиг. А6).



Фиг. А6 Промени в редуцирания вискозитет и еволюцията на поларонната ивица като функция от съотношението хлороформ/*m*-крезол при вторично дотиране на полианилин (ляво); двойно логаритмична температурна зависимост на проводимостта (дясно) в хлороформ (долу) и *m*-крезол (горе) [75]

III. ТЕОРЕТИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПОЛИАНИЛИНА

През годините в литературата са докладвани различни теоретични изследвания върху формите на полианилина [81,93-127]. Техният брой в сравнение с експерименталните работи по темата представлява доста скромна част. Въпреки това, квантово-химичните изследвания предоставят ценната възможност за детайлен поглед и обяснение на неразгаданите въпроси около този атрактивен полимер.

Важно е да се отбележи, че моделирането на полианилин и особено на проводящата му форма – емералдиновата сол, съвсем не е тривиален проблем. Той е високо корелирала система, в която значение оказват редица фактори като молекулна конформация и междумолекулни взаимодействия. В допълнение последните са видово многообразни: π - π , електростатични, водородни връзки и др. Наред с това, експерименталните резултати също

изискват задълбочена интерпретация, поради сложната надмолекулна структура на полианилина. В този смисъл, кооперацията между теоретичното и емпирично описание на полианилина е крайно необходима за разбиране и направляване на свойствата му. По-долу са изложени някои от по-важните теоретични изследвания касаещи полианилина.

Обикновено при квантово-химичното изследване на полианилина като моделни системи се използват различни по дължина олигомери или молекулната верига се разглежда в 1D периодични гранични условия (Таблица А2). Най-често се симулират тетрамери и много рядко по-дълги олигомерни вериги. В последно време в литературата са докладвани и изолирани резултати за 3D модели на полианилина в различни негови форми. Повечето налични теоретични изследвания върху емералдиновата сол не отчитат експлицитно присъствието на киселинните противойони, влиянието на разтворителя и междуверижните взаимодействия.

Основни аспекти в квантово-химичните разглеждания на полианилина са: молекулната геометрия, електронните свойства и оптични характеристики на полианилиновите бази и различните форми на солта. За целите на теоретичните изследвания върху този полимер са най-широко използвани два теоретични подхода – полумемпиричен [93-109] и DFT [110-119]. При първия подход оптимизацията на молекулната геометрия се осъществява с MNDO или AM1 полумемпирични методи. На база получените молекулни геометрии, оптичните свойства на полимера се моделира с периодични VEH пресмятания или в рамките на олигомерните модели с полумемпирични CIS методи. При втория най-разпространен подход оптимизацията на полимерните модели и зонните им структури се описват в рамките на DFT като при това се използват най-различни видове функционали. В по-голямата си част DFT теоретичните изследвания интерпретират предимно структурата и електронните свойства на полимера, като рядко се коментират оптичните характеристики. В изолирани случаи за описание на системите се използва HF [110,117] или CPMD методите [120-122].

При досегащите квантово-химични изследвания върху полианилина са открити някои много важни аспекти за разбирането на този полимер и проявените от него оптични свойства.

III.1 МОЛЕКУЛНА ГЕОМЕТРИЯ И ЕЛЕКТРОННИ СВОЙСТВА

Редица квантово-химични изследвания описват структурата на полианилиновите бази. Независимо от използвания за геометрична оптимизация метод, всички симулации възпроизвеждат добре и потвърждават предложените молекулни структури: бензоидна за левкоемералдина и бензоидно-хиноидна за емералдинова и перниграницилинова база.

Съществуват теоретични изследвания, които доказват ключовата роля на молекулната конформация за проявените от базите електронни свойства. Установено е, че забранената зона на различните полимерни форми варира значително като функция от стеричния потенциал между ядрата [95,96]. В същото време теоретично оценените енергетични разлики между конформерите са незначителни. Интерпретацията на квантово-химичните резултати дори предсказва термохромни свойства на полианилина вследствие от конформационни промени.

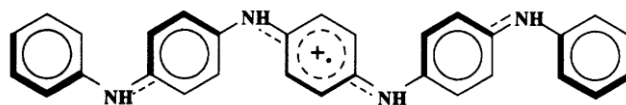
По-голям научен интерес и дебати предизвиква дотираната форма на полианилин. В литературата са докладвани теоретични изследвания върху структурата на поларонни и биполаронни дефекти при полианилина. Във всички случаи, независимо от вида и броя на дефектите, теоретичните резултати разкриват *тенденцията*, че в рамките на дефекта молекулният скелет се стреми да приеме семихиноидна структура (дължините на връзките заемат средни стойности между тези на ароматна и хиноидна структура). В структурно отношение поларонните и биполаронни дефекти се различават по степента на деформация, която внасят в молекулния скелет, и следователно, степента на локализация. Съществува *качествено* съответствие между по-голямата част от резултатите, получени с различни квантово-химични подходи.

Теоретичните симулации показват, че изолиран поларонен дефект обхваща основно едно въглеродно ядро и свързаните с него азотни атоми. При това спинът и зарядът на дефекта са локализирани предимно в засегнатия въглероден цикъл.

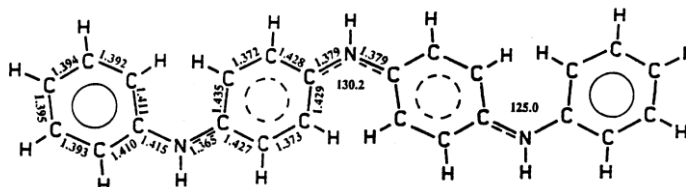
Изследване на Бреда и сътрудници доказва, че съществува и втори вид геометрия на поларон като разглежда случая на р-дотиран левкоемералдин [100]. При нея той заема два съседни въглеродни цикъла и прилежащите им хетероатоми. В този случай зарядът и спинът са съсредоточени предимно в централния азотен атом.

Авторите докладват, че двете поларонни деформации са почти енергетично изродени и следователно равновероятни. Според теоретичната оценка, последните притежават и еднакви спектроскопски характеристики. Стабилността на единия или другия вид

поларонна деформация зависи от дължината, респективно симетрията, на левкоемералдиновата верига. При фенил-завършени олигомери с четен брой мономерни звена центърът на симетрия е в централния въглероден цикъл. Ето защо, поларон в такъв вид верига е локализиран в централното въглеродно ядро и има геометрия от първия вид [100]:



Когато молекулата е с фенил завършен край и нечетен брой мономерни звена, мисленият център на инверсия е при средния хетероатом. Това обуславя поларонният дефект в този случай да се локализира именно в този азотен център и да приема втория вид геометрия [100]:



Повечето теоретични групи се обединяват около идеята, че един поларон се локализира основно в рамките на две мономерни звена. Логично следствие от това е, че елементарната клетка на поларонната решетка на полианилина се представя като димер. И в този случай Бреда и сътрудници свидетелстват, че са възможни две полароони решетки, които са практически неразличими [100]:



Разисквания по отношение на геометрията и електронната структура на поларонната форма на полианилина продължават. Неединността при идентификация на вида молекулна решетка се подхранват допълнително от факта, че в литературата не са известни директни експериментални данни за фината молекулна структура на полианилин.

Теоретично получената геометрията на изолиран биполарон в някои изследвания показва много добро качествено съответствие с експериментално наблюдаваната. Сравнение с експеримента в този случай е възможно поради наличие на уникални данни за монокристал от фенил-завършени тетрамери на емералдинова сол в биполаронна форма

[86]. Един биполаронен дефект в полианилина според емпиричните и повечето теоретични сведения обхваща три въглеродни цикъла и свързаните с тях четири азотни атома. При това зарядът на дефекта е локализиран основно в централно ядро. От геометрията доказана за един изолиран биполаронен дефект може да се предположи, че елементарната ѝ клетка е тетрамер.

В някои от цитираните изследвания релаксацията по валентните връзки се оценява като по-съществена част от цялостната геометрична реорганизация в молекулата (80%). Освен локално престаруктуриране на молекулния скелет обаче, дотирането води и до намаляване на торзионните ъгли между ядрата. Редица квантово-химични описания от този период доказват качествено, че при дотиране се наблюдава редукция на торзионните ъгли между въглеродните цикли в областта на дефекта и се подобрява спрежението по веригата [93-101] в реда: неутрален полианилин < един поларонен дефект < един биполаронен дефект < два поларонни дефекта. Преди това участието на торзионните степени на свобода в стабилизирането на дефектите е било само предположено, за да бъдат обяснени необикновено голямата маса на фотоиндуцирани поларони в полианилина и дългото им време на живот [128,129].

Важно е да се отбележи, че често използваният за геометрична оптимизация MNDO метод дава верни качествени зависимости относно торзионните потенциали, но се проваля в количествен аспект. Рентгеноструктурни изследвания показват, че по модул диедричните ъгли между ядрата са по-малки от 30° [85]. За сравнение, MNDO методът предсказва значително отклонение на ядрата от равнината на азотните атоми: около 90° в случая на базите и $\sim 72^\circ$ за солта [93]. Това е налагало в доста случаи диедричните вътрешни координати да остават фиксирани при квантово-химичните пресмятания [81]. Прилагането на AM1 и най-вече на DFT подхода за геометрично търсене съществено подобряват пресметнатите стойности за торзионните ъгли и доближават резултатите до експеримента [100,110].

III.2. ОПТИЧНИ СВОЙСТВА

Както беше вече изяснено, електропроводимостта на полианилина е лимитирана от наличието на аморфни участъци и хопинга през тях. Ето защо, теоретично получените електронни структури на полианилина в литературата рядко се интерпретират в термини на зонна проводимост. Те обаче са основна индикация и потвърждение на оптичните свойства на полимера.

Преходите между различните по вид зони в енергетичния спектър на полимера могат да се означат като π - π^* , $\pi_{\text{benz}}-\pi_{\text{quin}}$, π - π_{pol} , π - π_{bipol} и $\pi_{\text{core}}-\pi_{\text{pol}}$.

Тези от π - π^* се наблюдават при всички полианилинови форми и попадат в УВ областта.

Преходите $\pi_{\text{benz}}-\pi_{\text{quin}}$ отговарят на локализиран екситонен пик и се появяват при полу или напълно окислените състояние на полимера. В случая на емералдиновата база π_{benz} нивото се намира на върха на валентната зона и обхваща трите бензоидни ядра и иминовите азотни атоми в елементарната клетка на полимера. Нивото π_{quin} е първото вакантно и е строго локализирано върху хиноидното ядро и иминовите азотни атоми. При пернигранилиновата база се наблюдава пик с подобна природа. В този случай, обаче π_{benz} нивото е с коефициенти от бензоидното ядро и аминовия атом в димерната елементарна клетка, а π_{quin} е с принос от хиноидния и иминови участък. Преходите π - π_{pol} и π - π_{bipol} са специфични съответно за поларонни и биполаронни дефекти в полианилина. Най-късовълновите преходи от този тип са между върха на валентната зона и първата дефектна зона – поларонна или биполаронна. Характерно за дотираната форма на полианилина, е че втората дефектна зона е изродена с проводящата. При поларонната решетка се наблюдава и преход от по-ниско лежащи двукратно заети π нива до първата биполаронна зона $\pi_{\text{core}}-\pi_{\text{pol}}$.

Повечето теоретични пресмятания, касаещи енергетичния спектър на полианилиновите бази са в много добро качествено и сравнимо количествено съотношение с експеримента (Таблица А2). Преходите от тип π - π^* са по-добре възпроизводими, докато позицията на локализираните екситонни възбуждания се влияе значително от отчитането или отсъствието на корелационни ефекти. Оценките с RHF на най-ниско енергетични преходи в базите чрез HOMO-LUMO разцепването показват категорична разминаване с експеримента. Използването на GGA функционали подобряват резултатите за разцепването в количествено и качествено отношение, но очаквано подценяват енергетичната разлика между нивата.

Преходите π - π_{pol} , $\pi_{\text{core}}-\pi_{\text{pol}}$ и π - π_{bipol} в дотираните форми на полианилина са добре качествено възпроизведими при квантово-химичните изследвания, но те също в количествено отношение показват зависимост от използвания метод (Таблица А2).

Таблица А2 Литературни данни за оптичните характеристики на полианилин – експериментални (Експ.) и теоретични (Теория). Методът преди наклонената черта е използван за геометрична оптимизация, а този след за оценка на съответния оптичен преход. Всички енергии са в eV.

Форма	Преход	Експ	Теория	Метод	Модел	Източник		
Левкоемералдин база	$\pi - \pi^*$	~3.9	3.5	*модифициран SSH	1D полимер	[96]		
			3.8	AM1/ VEH	1D полимер	[100]		
			3.9	MNDO/ INDO S-CI	тетрамер	[102]		
			3.8	HCO	1D полимер	[103]		
			3.8	MNDO/VEH	1D полимер	[104]		
			4.2	MNDO/VEH	нонамер	[105]		
			3.6	MNDO/ INDO S-CI	нонамер			
			4.1	B3LYP/ B3LYP	1D полимер	[111]		
			3.9	B3LYP/ INDO S	1D полимер			
			3.6	AM1/ B3LYP	1D полимер			
			10.0	RHF	тример	[110]		
			2.7	BLYP	тример			
			4.1	AM1/ INDO S-CI	октамер	[94]		
2.3	CPMD KS/KS-DFT	3D полимер	[120]					
Емералдин база	$\pi_{\text{benz}} - \pi_{\text{quin}}$	~2.1	0.8	MNDO/VEH	1D полимер	[104]		
			2.3	MNDO/ INDO S-CI	тетрамер	[102]		
			1.0	MNDO/VEH	додекамер	[105]		
			0.9	MNDO/VEH	1D полимер			
			2.6	MNDO/ INDO S-CI	додекамер			
			7.9	RHF	додекамер			
			0.9	BLYP	пентамер	[110]		
			0.9	AM1/ INDO S-CI	пентамер			
	2.7	CPMD KS/KS-DFT	октамер					
	0.9	AMBER96/AM1-CIS	3D полимер	[120]				
	$\pi_{\text{benz}} - \pi^*$	~3.9	2.1	MNDO / INDO S-CI	тетрамер	[124]		
			4.0	MNDO/VEH	тетрамер	[102]		
			4.2	MNDO/VEH	додекамер	[105]		
			4.1	MNDO/ INDO S-CI	1D полимер			
			4.1	AM1/ INDO S-CI	додекамер			
			3.8		октамер	[94]		
Пернигранилин база			$\pi_{\text{benz}} - \pi_{\text{quin}}$	~2.2	1.6	MNDO/VEH	1D полимер	[95]
					1.4	SSH-тип	1D полимер	[107]
	1.2	MNDO/VEH			1D полимер	[104]		
	2.5	MNDO/ INDO S-CI			тетрамер	[102]		
	1.9	MNDO/VEH			тетрамер	[105]		
	1.9	MNDO/VEH			1D полимер			
	2.6	MNDO/ INDO S-CI			октамер			
	1.7	B3LYP/ B3LYP			1D полимер	[111]		
	2.1	B3LYP/ INDO S			1D полимер			
	2.1	AM1/ B3LYP			1D полимер			
2.3	RHF	1D полимер						
8.0	BLYP	тример	[110]					
1.1	AM1/ INDO S-CI	тример						
2.4	CPMD KS/KS-DFT	октамер	[94]					
1.1	AMBER96/AM1-CIS	3D полимер	[120]					
2.0		тетрамер	[124]					
Емералдин сол поларонна решетка	$\pi - \pi_{\text{pol}}$	~1.5	1.8	MNDO/VEH	1D полимер	[81]		
			1.2	MNDO/ INDO S-CI	тетрамер	[102]		
			1.9	AM1/ VEH	1D полимер	[100]		
			1.8	AM1/ INDO S-CI	нонамер 1D	[108]		
	$\pi_{\text{core}} - \pi_{\text{pol}}$	~2.8	2.6	MNDO/VEH	полимер	[81]		
			3.0	MNDO/ INDO S-CI	тетрамер	[102]		
			3.0	AM1/ VEH	1D полимер	[100]		
			3.1	AM1/ INDO S-CI	нонамер	[108]		
Емералдин сол биполаронна решетка	$\pi - \pi_{\text{bipol}}$		0.6	MNDO/VEH	1D полимер	[81]		
			0.5	AM1/ VEH	1D полимер	[110]		

Някои теоретични изследвания върху връзката оптични свойства – олигомерна верига показват слабо изразена зависимост и оценяват тетрамерните моделни системи като подходящи за молекулното моделиране. Последното наблюдение е логично, тъй като възбужданията са със строго локализиран характер и следователно увеличаването на полимерната верига не би довело до по-добро взаимодействие между хромофорите, респективно до значително батохромно отместване. Подобно заключение може да се направи и от Таблица А2. Съвкупността от резултати показва, че отклонения от експерименталните данни са по-скоро следствие от избора на метод, отколкото от дължината на полимерния модел.

Въпреки доброто качество на получените резултати, в много малко теоретични изследвания се отчита влиянието на средата – разтворител и експлицитен допант. Последните, по експериментални сведения са изключително важни за полианилиновите свойства и описание на въздействието им представлява основна цел на настоящата дисертация.

Б. КВАНТОВО-ХИМИЧНО

ОПИСАНИЕ НА МОЛЕКУЛИТЕ

I. УРАВНЕНИЕ НА ШРЪДИНГЕР

Изследването на физичните и химични свойства на материята на микроскопско ниво е сложен проблем. Във всички случаи обаче атомно-молекулните системи могат да бъдат описани просто като набор от ядра и електрони, които взаимодействат помежду си чрез електростатични сили. Така може да бъде съставено уравнение за пълната енергия на системата. Неговото решение е основна цел на квантовата химия, тъй като пълната енергия определя изцяло системата и редица нейни свойства – химични, оптични, магнитни, проводящи и др.

Израз за пълната енергия на една атомно-молекулна система E_i се получава при решаване на нерелативистичното, независимо от времето уравнение на Шрьодингер [130]:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

В ур. (1) \hat{H} е Хамилтоновият оператор, а Ψ_i е многочастичковата вълнова функция на $i^{\text{то}}$ състояние на системата. Броят на електроните в разглежданата системата е отбелязан с N , а този на ядрата – с M . Вълновата функция зависи от $3N$ пространствени $\{r_{ij}\}$ и N спинови координати $\{s_{ij}\}$ на електроните, които са представени обобщено като $\{x_{ij}\}$. Ψ е функция още и на ядрените $3M$ на брой пространствени координати $\{R_M\}$.

Операторът на Хамилтон, \hat{H} , е диференциален оператор на пълната енергия на системата (в атомни единици):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

В ур. (2) индексите i, j отчитат сумиране по електроните, а A, B – по ядрата. Първите два члена представляват съответно оператори на кинетичната енергия на електроните и на ядрата с маса M_A . Третият отчита електростатичното привличане между електрон и ядро със заряд Z_A , които се намират на отстояние r_{iA} . Четвъртият и петият член описват респективно електростатичното отблъскване между два електрона на разстояние r_{ij} и това между две ядра разположени на разстояние R_{AB} . E_i (ур. 1) представлява числената стойност на енергията на състояние, което се описва с вълнова функция Ψ_i .

Така конструирано, уравнението на Шрьодингер изисква да бъде решено едновременно за всички електронни и ядрени степени на свобода. Тази задача е практически много трудно изпълнима, тъй като частиците в една подобна

многокомпонентна система се подчиняват на различна статистика. Ето защо, при решаването на уравнението е необходимо да се прибегне към разумни приближения.

Едно от тях, което значително опростява задачата, е приближението на Борн-Опенхаймер. То се обосновава с факта, че движението на ядрата е много по-бавно от това на електроните. Затова още в зората на квантовата механика е предположено, че електроните могат да бъдат адекватно описани за дадено стационарно разположение на ядрата. В реалните системи позициите на ядрата варират във времето, но приближението е достатъчно акуратно в значителен брой случаи. В приближението на Борн-Опенхаймер вълнова функция Ψ_i може да бъде разделена на две независими части – ядрена Ψ_{nucl} и електронна Ψ_{elec} , които да се разгледат независимо. Ако приемем, че ядрата са фиксирани в пространството, тогава тяхната кинетична енергия е нула, а потенциалната енергия на отблъскване помежду им е константа. Така пълният Хамилтониан от уравнение (2) се редуцира до електронен Хамилтониан, \hat{H}_{elec} :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

\hat{H}_{elec} представлява само сума от оператор на кинетичната енергия на електроните \hat{T} , оператор на електрон-ядреното привличане \hat{V}_{ne} и оператор \hat{V}_{ee} , отчитащ електрон-електронните взаимодействия.

Решението на електронното уравнение на Шрьодингер дава Ψ_{elec} и електронната енергия E_{elec} :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4)$$

Аргументи на Ψ_{elec} са $\{x_{ij}\}$, докато $\{R_M\}$ влизат само като параметри. Следователно пълната енергия на системата, E_{tot} , може да се представи като сума от електронната E_{elec} и ядрената енергия E_{nucl} :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nucl} \quad (5)$$

По-нататък в изложението ще разглеждаме само електронната задача (4) и за краткост долните индекси ‘*elec*’, ще бъдат изпускани.

Вълновата функция не е наблюдаема експериментално и физична интерпретация може да се даде само на нейният квадрат, даващ вероятността електроните да се намират едновременно в съответния обем $dx_1 dx_2 \dots dx_N$. Вълновата функция е нормирана:

$$\int \dots \int \left| \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (6)$$

Намирането на E_{elec} на дадена система по уравнение (4) съвсем не е тривиален проблем. Точно аналитично решение на електронното уравнение съществува само в малък брой случаи. От квантовата механика се знае, че очакваната стойност на конкретна наблюдаема величина, която се описва от оператор \hat{O} , като се използва която и да е комплексна пробна вълнова функция Ψ_{trial} се дава от:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{trial}^* \hat{O} \Psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \equiv \langle \Psi_{trial} | \hat{O} | \Psi_{trial} \rangle. \quad (7)$$

Трудността произлиза от това, че вълновата функция на системата Ψ е неизвестна. Систематично търсене на вълновата функция на основното състояние Ψ_0 , т.е. това с най-ниска енергия E_0 , е възможно с помощта на вариационния метод и позовавайки се на *вариационния принцип*, който гласи, че пълната енергията E_{trial} на дадена система, намерена при решаване на уравнението на Шрьодингер с пробна вълнова функция, е винаги по-голяма или равна на точната енергия на основното и състояние E_0 :

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (8)$$

Математическото очакване на Хамилтониана се определя единствено от въведената вълнова функция Ψ_{trial} или, казано по друг начин, енергията е функционал на вълновата функция Ψ . Ще разграничим отбелязването на функция $f(x)$ от това на функционал $F[f(x)]$. Стратегията за намиране на E_0 и Ψ_0 на основно състояние се състои в установяването на тази от всички възможни вълнови функции, която минимизира функционала на енергията $E[\Psi]$:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (9)$$

Ψ трябва да отговаря на определени изисквания, напр. да е непрекъсната, диференцируема и интегрируема, за да е приемлива вълнова функция за описание на N електронната система ($\Psi \rightarrow N$).

II. МЕТОД НА ХАРТРИ-ФОК

Един от най-успешните подходи за решаване на ур. (4) е този на Хартри-Фок (ХФ). Те предлагат *многоелектронната* вълнова функция Ψ да бъде представена като антисиметрично произведение от *едноелектронни* функции $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ или, казано по друг начин, като Слейтърова детерминанта Φ_{SD} :

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \right\} \quad (10)$$

$\chi_i(x_i)$ се наричат спин-орбитали и са съставени от пространствена част $\phi_i(\mathbf{r})$ и спинова функция, която може да бъде $\alpha(s)$ за електрон със спин \uparrow или $\beta(s)$ за електрон със спин \downarrow . Всяка спин-орбитала зависи от координатите на един-единствен електрон:

$$\chi_\alpha(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \alpha(s) \quad \chi_\beta(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \beta(s) \quad (11)$$

Представянето на Ψ чрез Φ_{SD} (10) в ХФ-приближението има две основни предимства:

- 1) свежда многоелектронната вълнова функция до едноелектронни функции, което неимоверно улеснява намирането на решение за енергията;
- 2) вълновата функция на системата Ψ е антисиметрична по отношение на пермутация на които и да е два електрона и следователно удовлетворява принципа на Паули.

След като формата на Ψ е известна, остава да се намери най-добрата Слейтърова детерминанта, като се приложи вариационният метод за минимизиране на енергията:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}]$$

Израз за E_{HF} може да бъде изведен относително лесно и той има вида:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (12)$$

Първият член на ур. (12) съдържа кинетичната енергия на електроните и потенциалната енергия на взаимодействието им с ядрата:

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (13)$$

Останалите събираеми описват приноса на електрон-електронните взаимодействия към пълната енергия: $(ii|jj)$ представлява енергията на Кулоново отблъскване, а $(ij|ji)$ дава енергията на обменно взаимодействие между електроните в χ_i и χ_j :

$$(ii | jj) = \iint \left| \chi_i(\vec{x}_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \chi_j(\vec{x}_2) \right|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (14)$$

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (15)$$

Връщайки се към ур. (12) се вижда, че всъщност в ХФ-приближението енергията е напълно определена от едноелектронните вълнови функции χ_i , т.е. тя е функционал на

набора от спиновите орбитали $E[\{\chi_i\}]$. Следователно вариационната свобода в израза за енергията се състои в избора на оптимални χ_i . Това води до уравненията на Хартри-Фок

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, i = 1, 2, \dots, N, \quad (16)$$

чрез които се намира най-добрият набор от спин орбитали $\{\chi_i\}$, за които енергията E_{HF} достига минималната си стойност. Физически ε_i се интерпретира като орбитална енергия. Операторът \hat{f}_i се нарича Фоков оператор и има вида:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (17)$$

Първите два оператора във Фокиана са тези на кинетичната енергия и потенциалната енергия на привличане между електрона и ядрата. V_{HF} представлява потенциал на Хартри-Фок. Той е осредненият потенциал, който изпитва i -тият електрон от останалите $N-1$ електрона. Точният вид на V_{HF} се дава с израза:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \left(\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (18)$$

В него $J_j(x_I)$ е Кулонов оператор и има следния вид:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int \left| \chi_j(\vec{x}_2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (19)$$

Кулоновият оператор $J_j(x_I)$ представя потенциала, който изпитва електрон в позиция x_I от осредненото зарядово разпределение, което създава втори електрон на спин-орбитала χ_j . Действието на Кулоновия оператор $J_j(x_I)$ върху едноелектронната функция $\chi_i(x_I)$ зависи единствено от стойността на χ_j в позиция x_I . Такъв вид оператори и съответстващите им потенциали се наричат *локални*.

Обменният оператор $K_j(x_I)$ няма класическа интерпретация и може да се разбере като се проследи действието му върху едноелектронната функция $\chi_i(x_I)$:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1) \quad (20)$$

$K_j(x_I)$ разменя променливите на две спин-орбитали. Нещо повече, резултатът от прилагането на $K_j(x_I)$ зависи от стойността на χ_i във всички точки на пространството, тъй като χ_i става функция на интеграционната променлива x_2 . Следователно този оператор и съответстващия му потенциал са *нелокални*. Появата на обменния член в ур. (17) е следствие от антисиметричността на вълновата функция. Операторът $1/r_{12}$ не зависи от спина и интегрирането (20) може да се раздели на такова по спинове и по пространствени

координати. Тъй като спиновите функции $\alpha(s_2)$ и $\beta(s_2)$ са ортонормирани, голяма част от интегралите (15) ще са равни на нула. Обменни взаимодействия ще бъдат отчетени само между електрони с паралелни спинове.

Важно е да се отбележи, че в уравнението за E_{HF} (12) сумационните индекси i и j могат да заемат една и съща стойност. Следователно интеграл (14), за който $i = j$, описва Кулоновото отблъскване на електрона със самия себе си. Последното е артефакт и се нарича *self-interaction*. Тази грешка напълно се коригира в метода на Хартри-Фок по един елегантен начин. За случаите, в които $i = j$, Кулоновите (14) и обменните (15) интеграли взаимно се унищожават в израза за пълната електронна енергия E_{HF} (12) и не повлияват крайния резултат.

Уравненията на ХФ (16) се решават итеративно чрез техника наречена процедура на самосъгласуваното поле.

В метода на Хартри-Фок се борави с едноелектронни оператори, т.е. той описва система *от невзаимодействащи явно един с друг електрони, които изпитват ефективен потенциал V_{HF}* . Ето защо Слейтървата детерминанта представлява *точната* вълнова функция само в система с такава физична картина. Следователно E_{HF} е винаги по-висока от енергията на реалната система E_0 :

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (21)$$

Разликата E_C^{HF} се нарича корелационна енергия и тя съдържа в себе си приноса от всички електрон-електронни взаимодействия, които съществуват в реалната система, но не се отчитат в ХФ-метода. Електронната корелация произлиза основно от електростатичните взаимодействия между електроните. Както вече казахме, Кулоновият оператор отчита електрон-електронното отблъскване неявно, като взаимодействие на даден електрон със сумарен ефективен потенциал. Това неминуемо води до нарастване на електростатичната енергия на отблъскване и завишаване на пълната електронна енергия. Такъв вид корелация се нарича *динамична*, тъй като реално влияе върху движението на отделните електрони и е свързана с ефекти от близък порядък. Другият основен принос към E_C^{HF} е *статичната* корелация. Тя се дължи на ефекти от далечен порядък и е особено важна при описанието на междумолекулни взаимодействия. Важно е да се отбележи, че поради нелокалния обменен потенциал, в ХФ-метода обменната корелация се отчита точно и няма принос към E_C^{HF} . Следователно, когато говорим за липса на корелация в ХФ-метода, ще визираме Кулоновата корелация.

Други приноси към корелационната енергия са тези от кинетичната енергия и енергията на електрон-ядрено привличане. Тези ефекти в някои случаи могат да съставляват съществена част от грешката в ХФ-метода.

От казаното по-горе става ясно, че извън ХФ-метода съществува по-добро описание на вълновата функция и респективно по-точно решение за основното състояние на дадена система. Въпреки това, този метод работи доказано добре в редица случаи и е отправна точка за много по-съвършени приближения за Ψ . Те най-общо се наричат пост-Хартри-Фок методи и при тях в една или друга степен се отчита електронната корелация. Представители на пост-Хартри-Фок методите са: теория на пертурбациите (MPn), метод на конфигурационното взаимодействие (CI), и метод на свързаните кълстери (CC).

III. МЕТОД НА КОНФИГУРАЦИОННОТО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Основната идея на метода на конфигурационното взаимодействие (CI) е да се диагонализира N-електронния Хамилтониан в базис от N-електронни функции (Слейтърови детерминанти). Точната вълнова функция $|\Phi_0\rangle$, се представя като ЛК от N-електронни базисни функции,

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a^r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (22)$$

включваща n-кратно възбудени детерминанти. Тогава уравнението на Шрьодингер придобива вида:

$$\mathbf{H}|\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0|\Phi_0\rangle, \quad (23)$$

където

$$\mathcal{E}_0 = E_0 + E_{\text{corr}}, \quad (24)$$

след което се прилага линейният вариант на вариационния метод

За по-нагледно представяне на CI -матрицата е удобно ур. (22) да се запише в символна форма:

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots \quad (25)$$

където $|S\rangle$ представлява членовете, включващи едновъзбудени състояния, $|D\rangle$ – двувъзбудени и т.н. Тогава CI -матрицата ще има следния вид:

$$\begin{array}{c}
 |\Psi_0\rangle \quad |S\rangle \quad |D\rangle \quad |T\rangle \quad |Q\rangle \quad \dots \\
 \langle\Psi_0| \left[\begin{array}{cccccc}
 \langle\Psi_0|\mathbf{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle\Psi_0|\mathbf{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 \langle S|\mathbf{H}|S\rangle & \langle S|\mathbf{H}|D\rangle & \langle S|\mathbf{H}|T\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 \langle D|\mathbf{H}|D\rangle & \langle D|\mathbf{H}|T\rangle & \langle D|\mathbf{H}|Q\rangle & & & \dots \\
 \langle T|\mathbf{H}|T\rangle & \langle T|\mathbf{H}|Q\rangle & & & & \dots \\
 \langle Q|\mathbf{H}|Q\rangle & & & & & \dots
 \end{array} \right] , \quad (26)
 \end{array}$$

защото:

- матричните елементи между детерминанти, различаващи се с повече от две спин-орбитали са равни на нула;
- съгласно теоремата на Брилуен:

$$\langle\Psi_0|\mathbf{H}|S\rangle = 0 \quad (27)$$

Пълното CI дава точното решение на многоелектронния проблем. На практика обаче е възможно да бъдат включени само ограничен брой многоелектронни базисни функции, като различаваме варианти на метода: CIS, CID, CISD и т.н.

Съгласно ур. (27) включването само на едновъзбудените конфигурации има незначителен принос към енергията на корелация, но те играят основна роля при пресмятане на електронните спектри на системата и това е основното предназначение на CIS метода.

IV. ТЕОРИЯ НА ФУНКЦИОНАЛА НА ПЛЪТНОСТТА

Паралелно с развитието на Хартри-Фок и пост-Хартри-Фок методите, Томас и Ферми предлагат нов подход за решаване на многоелектронната задача. Той поставя основите на теория, наречена Теория на функционала на плътността (DFT) [131]. Наименованието подсказва, че за разлика от досега разглежданите методи, в DFT енергията е функционал на електронната плътност. В зората си DFT е използвана предимно във физиката на кондензираната материя, но по-късно се възприема от квантово-химичната общност. Тя има едно основно предимство пред пост-Хартри-Фок стратегиите: възможността да се отчете електронната корелация в големи по размер системи.

Интерпретацията на квадрата на вълновата функция като вероятност (6) води директно до основната величина в DFT – електронната плътност $\rho(\mathbf{r})$, която, за разлика от вълновата функция, е експериментално наблюдаема величина (чрез XRD). За система от N на брой електрони $\rho(\mathbf{r})$ се дефинира като интеграл от вълновата функция по пространствените и спинови координати на всички електрони:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \left| \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (28)$$

Подинтегралната величина има смисъл на вероятността да се намери електрон с произволен спин в елементарен обем $d\mathbf{r}_1$, докато останалите $N-1$ имат произволна позиция и спин в система, описваща се с вълнова функция Ψ . Тъй като обаче електроните са неразличими частици, вероятността да се намери който и да е от останалите $N-1$ електрони в обем $d\mathbf{r}_1$ е всъщност N пъти вероятността да се намери единият. Интегралът от $\rho(\mathbf{r})$ дава броя на електроните в системата:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r_1 = N \quad (29)$$

За разлика от Ψ , която зависи от пространствените и спинови координати на всички електрони, плътността $\rho(\mathbf{r})$ е функция само на пространствените координати в дадена точка. Оттук следва, че ако можем да дефинираме електронната задача спрямо $\rho(\mathbf{r})$ ще улесним значително решението за енергията на системата. През 1964 г. Хоенберг и Кон доказват две теореми, от чиято валидност следва, че енергията е функционал на плътността $E[\rho(\mathbf{r})]$.

Теорема 1:

Външният потенциал V_{ext} (с точност до константа) е функционал на електронната плътност $\rho(\mathbf{r})$... Основното състояние на една многоелектронна система е еднозначно и напълно определено от електронната плътност $\rho(\mathbf{r})$.

За да конструираме оператора на Хамилтон \hat{H} на дадена система са ни нужни външният потенциал V_{ext} и пълният брой електрони N . Ето защо електронната плътност еднозначно определя Хамилтоновия оператор и всички търсени свойства на системата.

Теорема 2:

Пълната енергията на системата, определена чрез която и да е пробна плътност ρ_{trial} е по-висока или равна на енергията на основното състояние $E[\rho_{trial}] \geq E_0$.

Очевидно е, че втората теорема на практика въвежда вариационния принцип. Тя внася ограничение в DFT, като я прави неприложима за изследване на възбудени състояния. За да се изследва възбудено състояние е необходимо да се познава вълновата функция на основното състояние Ψ_0 и да се гарантира ортогоналността на основното и възбуденото състояние. Липсата на подобна информация в DFT прави тази теория акуратна единствено за описание на основни състояния.

Двете теореми на Хоенберг и Кон водят до основния израз в DFT:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r) d^3r - N \right) \right] = 0 \quad (30)$$

който показва, че плътността на основното състояние отговаря на минимум на даден функционал $E[\rho]$, където интеграл от плътността трябва да дава коректния брой електрони N . Лагранжовият множител във втория член представлява електронния химичен потенциал μ . Следователно, съществува *универсален* функционал $E[\rho]$, чрез който може да се пресметне точната плътност и енергия на основното състояние. Точната форма на този универсален функционал обаче е неизвестна.

Връщайки се към ур. (1) можем да съобразим, че функционалът $E[\rho]$ трябва да съдържа най-общо три члена – кинетична енергия, енергия на взаимодействие на електроните с ядрата и енергия на електрон-електронните взаимодействия. Следователно, функционалът на енергията може да се запише във вида:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (31)$$

Енергията на взаимодействието с ядрата $V_{ext}[\rho]$ има познатия ни вече вид, но изразен чрез електронната плътност:

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext} \rho(r) d^3r \quad (32)$$

Точният вид на кинетичния $T[\rho]$ и електрон-електронния функционал $V_{ee}[\rho]$ е неизвестна и това възпрепятства познаването на $E[\rho]$. Следователно, ако тези два члена бъдат намерени в рамките на някакво разумно приближение, тогава ще бъде възможна и минимизацията на енергията.

Томас и Ферми показват, че за хомогенен електронен газ (ХЕГ) кинетичният функционал $T[\rho]$ може да бъде намерен точно. В рамките на модела кинетичната енергия е

пропорционална на $\int \rho^{5/3}(r) dr$. За съжаление обаче прилагането на теорията на Томас-Ферми към молекулни системи води до абсурдния резултат, че нито една молекула не е стабилна по отношение на съставните и фрагменти Тъй като точно решение за друга

система не е известно, приближение за намиране на кинетичния функционал е единственият изход, за да може DFT да се приложи към молекулни обекти.

Кон и Шам предлагат решение на проблема. За да разберем подхода им, е добре да се върнем за малко към метода на Хартри-Фок. Както бе показано по-рано, в рамките на ХФ-метода Слейтървата детерминанта представлява точната вълнова функция на система от невзаимодействащи електрони (визирайки електростатичните взаимодействия). За такава система кинетичната енергия има точен аналитичен вид. Следователно, за да намерим израз за кинетичния функционал на плътността $E[\rho]$ също можем да предположим, че съществува някаква система от *невзаимодействащи частици*. Тази система се описва от Хамилтониан \hat{H}_s , който има два члена – оператор на кинетичната енергия и ефективен локален потенциал $V_s(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i) \quad (33)$$

Вълновата функция на основно състояние за подобна система може да се представи със Слейтървата детерминанта Θ_s от едноелектронни функции $\{\phi_{ij}\}$. Тук използваме нови означения за Слейтървата детерминанта и спин-орбиталите, за да подчертаем факта, че те не са свързани с ХФ-модела. $\{\phi_{ij}\}$ и се наричат Кон-Шам орбитали. От тях можем да определим електронната плътност на системата от невзаимодействащи частици ρ_s . Връзката между тази и реалната система се състои в намирането на такъв локален ефективен потенциал $V_s(\mathbf{r})$, че плътността ρ_s да е равна на плътността на истинското основно състояние ρ_0 :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (34)$$

Подобно на ХФ-приближението и тук получаваме точен израз за кинетичната енергия. Той е валиден за система от невзаимодействащи частици, която обаче има същата електронна плътност като реалната, в която електроните си взаимодействат:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (35)$$

От всички съставки на енергията в ур. (31) третият член $V_{ee}[\rho]$, отговорен за електрон-електронните взаимодействия, остава напълно неизвестен на този етап. Логично е да се предположи, че значителна част от това взаимодействие е електростатично.

Следователно този принос към $V_{ee}[\rho]$ може да се опише с Кулоновия потенциал от уравнението на Хартри-Фок, но в термините на плътност:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (36)$$

Дотук първо намерихме кинетичната енергия T_s за система от невзаимодействащи частици. Тя обаче не е равна на кинетичната енергия в истинската система T , дори и когато двете системи имат една и съща плътност. Второ, не знаем точен израз за обменните взаимодействия в системата и трето, не сме отчетли корелацията. Кон и Шам въвеждат всички тези неизвестни като нов член $E_{xc}[\rho]$ във функционала на пълната енергия:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (37)$$

наречен обменно-корелационен функционал. Той представлява просто грешката от пресмятането на кинетична енергия за система от невзаимодействащи електрони и от това, че електрон-електронното взаимодействие се третира единствено като класическо електростатично отблъскване:

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (38)$$

Пълната енергия за реалната система като функционал на плътността има вида:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int V_{ext}\rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(r_1)|^2 dr_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (39)$$

Така, аналогично на ХФ-метода, можем да конструираме система от едноелектронни уравнения и да намерим този набор от Кон-Шам орбитали $\{\phi_i\}$, който минимизира израза за енергията (39). Тези уравнения се наричат уравнения на Кон-Шам:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (40)$$

Пред функцията ϕ_i в лявата част на уравнението седи едноелектронен оператор на Кон-Шам \hat{f}_i^{KS} . Изразът в квадратните скоби е ефективният потенциал $V_s(\mathbf{r})$, който въведохме

при системата от невзаимодействащи частици (33). В него $V_{xc}(\mathbf{r})$ е локален потенциал, който е функционална производна на обменно-корелационната енергия по плътността:

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (41)$$

Уравненията на Кон-Шам (40) имат същата структура като уравненията на ХФ, но *нелокалният* обменен потенциал е заместен с *локален* обменно-корелационен V_{xc} . За точния функционал $E[\rho]$ орбиталите на Кон-Шам $\{\varphi_i\}$ водят до намирането на точната плътност на основно състояние (34) и точната енергия (39). Връзката между системата от невзаимодействащи електрони и реалната система е точно определена тогава и само тогава, когато се познава точната форма на функционала $E[\rho]$. За съжаление, точният обменно-корелационен функционал $E_{xc}[\rho]$, респективно $E[\rho]$, е неизвестен и не е наличен систематичен начин за намирането му. В този смисъл, DFT е една полуемпирична методология. Въпреки това, определянето на някои свойства за набор от атомно-молекулни системи позволява да се развият много по-добри приближения. С тях могат да се опишат и дори предскажат параметрите на широк набор от материали – характеристика, типична за *ab initio* теория. В този смисъл разгледаните по-долу подходи често се определят като *ab initio*.

Съществува голям набор от функционали, които са повече или по-малко подходящи за описанието на дадена система. Ето защо познаването на структурата и произхода на приближените функционали е необходимо знание, когато трябва да се подходи към конкретен проблем.

IV.1 ПРИБЛИЖЕНИЕ НА ЛОКАЛНАТА ПЛЪТНОСТ ЗА $E_{xc}[\rho]$

В основата на LDA стои предположението, че в една *нехомогенна* система обменно-корелационният функционал $E_{xc}[\rho]$ може да бъде изразен чрез резултати получени за *хомогенен* електронен газ. Приближението има следната формулировка:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (42)$$

където $\varepsilon_{xc}(\rho)$ е обменно-корелационна енергия отнесена за един електрон на ХЕГ с плътност ρ . Потенциалът, съответстващ на обменно-корелационния функционал $E_{xc}[\rho]$, е локален. Оттук идва и наименованието приближение на *локалната* плътност. Принципно $\varepsilon_{xc}(\rho)$ може да се раздели на обменен и корелационен принос:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (43)$$

$\varepsilon_x(\rho)$ представлява обменната енергия на един електрон в ХЕГ с плътност ρ . Дирак показва, че в такава система $\varepsilon_x(\rho)$ се представя с $\varepsilon_x(\rho) = -C\rho^{1/3}$, където C е константа.

Точната аналитична форма на корелационния член $\varepsilon_c(\rho)$ е принципно неизвестна. За ХЕГ е получена такава чрез интерполация на данни от числени Монте-Карло симулации. Най-широко използваните изрази за $\varepsilon_c(\rho)$ са тези, предложени от Воско, Уилк и Нусаир, докато най-актуалният и вероятно най-акуратен е този на Пърдю и Янг.

Дълги години LDA е било единственото налично приближение за пресмятане на обменно-корелационната енергия и DFT се е прилагала предимно в областта на физиката на твърдото тяло, защото постановката му не дава акуратни резултати при третиране на повечето химични проблеми. Усъвършенстването му започва в началото на 80^{те} години.

IV.2 ГРАДИЕНТ-КОРИГИРАНО ПРИБЛИЖЕНИЕ ЗА $E_{xc}[\rho]$

Успешно подобрене на LDA се внася с така нареченото градиент-коригирано приближение (GGA). Логична стъпка е да се използва не само информация за плътността в дадена точка, но и за нейния градиент $\mathbf{grad}\rho(\mathbf{r})$ в същата тази позиция, като по този начин се отчете нехомогенността на електронната плътност. В рамките на GGA функционалът на енергията придобива най-общо следния вид:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d^3r \quad (44)$$

$E_{xc}^{GGA}[\rho]$ се разделя на обменен и корелационен принос и приближения за тях се търсят независимо:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (45)$$

Обменната част на функционала $E_x^{GGA}[\rho]$ има вида:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum \int F_x(s) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \quad (46)$$

Както се вижда, той съдържа познатата ни вече LDA форма $E_x^{LDA}[\rho]$ и градиент-коригиран член. В него подинтегралната величина съдържа функция $F_x(s)$, чиято променлива

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}$$

представлява редуцираният градиент на плътността, който е мярка за локалната нехомогенност. Към функцията $F_x(s)$ има два основни подхода. Първият се

базира на GGA обменен функционал предложен от Беке (аббревиатура B или B88) [132]. При него функцията $F_x(s)$ има вида:

$$F_x^B = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sinh^{-1} s} \quad (47)$$

В този израз се появява емпиричен параметър β , който е равен на 0,0042. Неговата стойност е получена при напасване по метода на най-малките квадрати към точни обменни енергии на благородни газове. Съществуват и други функционали, които се основават на този подход.

Вторият начин е $F_x(s)$ да се представи чрез някаква рационална функция. Чрез този подход са създадени различни обменни GGA функционали. Един от тях е този на Пърдю 1986 г. (P86). При него функцията има вида:

$$F_x^{P86} = \left(1 + 1.296 \left(\frac{s}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/5} \quad (48)$$

Въпреки липсата на емпиричен параметър при такъв подход, все пак остава произволен изборът на аналитичната форма на функцията $F_x(s)$.

Съответните градиент-коригирани корелационни функционали $E_c^{GGA}[\rho]$ имат дори още по-сложна аналитична форма. Едни от използваните GGA корелационни функционали са тези на Пърдю (P86) и Пърдю и Уанг (PW91). Първият е напасван към корелационната енергия на неонов атом, а вторият е просто по-съвършена негова версия без емпиричен параметър. Другият широко използван корелационен функционал е този на Лий, Янг и Пар (LYP) [133]. За разлика от всички други споменати функционали, LYP не се основава на ХЕГ. Той се базира на израз, изведен през 1975 г. от Кол и Салвети за корелационната енергия на хелиев атом. Важно е да се отбележи, че и трите споменати GGA корелационни функционала включват единствено динамичната корелация (ХЕГ или хелиев атом), т.е. корелация от близък порядък.

Най-често използваните обменно-корелационни GGA функционали в квантово-химичните изследванията са BLYP, BP86 и BPW91. В настоящата дисертация е използван BLYP функционалът [132,133]. Той дава добри резултати за енергия, геометрия и динамични свойства на вода, лед и водни кълъстери, тъй като принципно подобрява описанието на водород-свързани системи [134]. С оглед на факта, че в обекта ни на изследване съществуват връзки от вида N...H...противойон, той е тестван в дисертацията,

наред с други методи. Градиентната корекция подобрява значително LDA недостатъците, но не всички. Усъвършенстването на GGA функционалите е основно в две направления: 1) мета-GGA функционали, при които освен градиентът на плътността се включват и по-висши нейни производни и 2) хибридни функционали.

IV.3 ХИБРИДЕН ПОДХОД ЗА КОНСТРУИРАНЕ НА $E_{xc}[\rho]$

Намирането на точен израз за обменния функционал $E_x[\rho]$ би подобрило значително резултатите, получени с DFT, защото в повечето случаи приносът на обменните взаимодействия към пълната енергията е значително по-голям от този на електронната корелация. За да се реши този проблем, през 1993 г. Беке предлага хибридна схема между DFT и Хартри-Фок за моделиране на обменно-корелационния функционал. В рамките това приближение $E_{xc}[\rho]$ се представя като линейна комбинация от точния *нелокален* потенциал на обменните взаимодействия E_x^{HF} и други DFT обменни и корелационни функционали. Коефициентите в линейната комбинация показват дела на отделните функционали в общата обменно-корелационна енергия. Един от най-широко използваните хибридни функционали е този предложен от Беке – B3LYP [133,135]. Той има вида:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LDA}, \quad (49)$$

където a, b и c са полуемпирично определени параметри и са напаснати така, че да възпроизвеждат експериментални термодимични данни. Функционалът B3LYP е тестван в настоящата дисертация и изборът му е продиктуван от това, че често дава акуратни резултати и е широко използван за симулации на органични молекули.

Друг хибриден функционал използван в настоящия труд е B97-1 (Беке 0,5/0,5) [136]. Този функционал също е включен в дисертацията, тъй като съществуват публикации, които показват добри резултати за полианилин [117], както и добро описание на π -спрегнати системи [137]. Той има вида:

$$E_{xc}^{B97-1} = 0.5 E_x^{HF} + 0.5 E_x^{LDA} + E_c^{LYP}. \quad (50)$$

Преди да продължим нататък е важно да се направи следната ретроспекция. Както помним, в ХФ-теорията self-interaction отпада. В DFT обаче остава изцяло или, в зависимост от конструкцията на функционала, се редуцира в известна степен. Последното трябва винаги да се има предвид, тъй като може да доведе до някои допълнителни артефакти.

V. ОГРАНИЧЕНИ И НЕОГРАНИЧЕНИ КВАНТОВО-ХИМИЧНИ МЕТОДИ

Когато една атомно-молекулна система е със затворена обвивка, т.е. всички електрони са сдвоени, нейното основно състояние е синглетно. В този случай за дадена 'електронна двойка' $\downarrow\uparrow$ обикновено се използват *ограничени* квантово-химични методи, т.е. еднаква пространствена част на спин-орбиталите, които описват електрона със спин $\alpha\uparrow$ и този със спин $\beta\downarrow$. Когато системата е с по-висока мултиплетност, спин орбиталите, описващи двата набора електрони, се конструират от различни пространствени функции и техните решения за енергията не са изродени, което е в основата на *неограничените* квантово-химични методи.

Неограничените методи правят възможно разглеждането на системи с отворена обвивка и позволяват да се опишат разумно процеси като молекулна дисоциация. При тях обаче, в зависимост от метода, може да се въведе грешка, наречена *спиново замърсяване*. Когато вълновата функция е представена с неограничен метод, тя не е собствена стойност на квадрата на пълния оператор на спина \hat{S}^2 . Или казано по-просто, има възможност крайната самосъгласувана вълнова функция да е с различна мултиплетност от входната и следователно да описва в малка или голяма степен друго състояние на системата. Наличието на значително спин замърсяване може да обезцени получените резултати. Обикновено методът на Хартри-Фок дава огромно спин замърсяване и неверния резултат; че винаги високо-мултиплетното състояние на една система е по-стабилно от нискоспиновото. Това несъвършенство на метода се предава в различна степен при хибридни функционали, които използват Хартри-Фоков обменен потенциал.

VI. БАЗИСЕН НАБОР

За да намерим енергията на една електронна система са ни необходими някакви входни едноеклектронни функции (χ_i в ХФ-метода или φ_i в този на Кон-Шам). Когато χ_i имат смисъл на молекулни орбитали, могат да се разглеждат като съставени от атомни орбитали. Ето защо, χ_i се представят чрез линейна комбинация от базисни функции - атомни орбитали $\{\eta_{\mu}\}$, чието тегло се определя от коефициенти $C_{\mu i}$:

$$\chi_i^{\alpha(\beta)} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^{\alpha(\beta)} \eta_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (51)$$

Точното решение на електронната задача в случая на водородния атом показва, че всяка атомна орбитала η_{μ} се описва със Слейтъров тип функция (STO) $\eta_{\mu}^{STO} \sim e^{-\zeta r}$. Представянето на молекулните орбитали като линейна комбинация от η_{μ}^{STO} обаче създава изчислителни проблеми. За да бъдат избегнати, всяка η_{μ}^{STO} се представя като съставена от Гаусов тип функции (GTO) $\eta_{\mu}^{GTO} \sim e^{-a r^2}$. Техният брой и експонент a са така подбрани, че сумарно да описват желаната η_{μ}^{STO} форма. Съвкупността от $\{\eta_{\mu}^{GTO}\}$ образува *базисен набор*, с чиято помощ може да се конструират χ_i . Гаусов тип орбитали се използва и в семейството на така наречените *split-valence* бази си.

Обикновено за по-добро описание на молекулните орбитали, се добавят допълнителни функции наречени *поляризационни* и *дифузни*. Внасянето на първите се налага поради факта, че η_{μ}^{STO} са решения за напълно изолиран атом. В молекулите обаче атомите са близо един до друг, те се поляризират и това променя пространствената форма на орбиталите. Внасянето на дифузни функции коригира това, че обикновено поведението на атомните орбитали на голямо разстояние от ядрото не се описва акуратно. Много често обаче при молекулното моделиране се разглеждат аниони, възбудени състояния или слаби междумолекулни взаимодействия и тази част от функцията е изключително важна, защото в тези случаи имаме слабо свързани електрони и за тях нараства вероятността да се намират по-далеч от ядрото.

VII. ПОПУЛАЦИОНЕН АНАЛИЗ

Популационният анализ е математическа процедура, чрез която вълновата функция или електронната плътност се разделят на приноси от отделни атоми и връзки в молекулата. При това се получават частични атомни заряди, атомни спиновы плътности и порядъци на връзките. Въпреки че частичните атомни заряди не се наблюдават експериментално и не са свързани с някакво физично свойство, те позволяват да се разбере разпределението на електронната плътност в една система и последствията от това. Макар и получени *post factum*, частичните заряди са много близки до разбирането на химика за йонна или ковалентна връзка, поляриност и др. и позволяват да се предскажат акуратно химичните свойства на молекулата.

В настоящата дисертация са използвани два вида популационен анализ. Единият е този на Мъликен, а другият - на естествените орбитали (NBO).

Схемата на Мъликен е практически най-широко използваната. Причина за това е, че тя е лесна за разбиране и безпроблемна за имплементация в квантово-химичните софтуерни пакети. Нека разгледаме този подход като приемем, че работим с ограничен квантово-химичен метод. Електронната плътност (вероятността за намиране на електрон) в позиция r на дадена молекулна орбитала (χ_i в метода на Хартри-Фок или ϕ_i в метода на Кон-Шам) се дава от квадрата на вълновата функция χ_i :

$$\rho_i(r) = \chi_i^2(r) \quad (52)$$

Както видяхме, молекулните орбитали χ_i често се представят като линейна комбинация от атомни орбитали $\{\eta_\mu\}$. Ако предположим, че функциите $\{\eta_\mu\}$ са нормирани и неортогонални, горният израз се трансформира в:

$$\chi_i^2 = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha i} c_{\beta i} \chi_\alpha \chi_\beta \quad (53)$$

При интегриране на електронната плътност $\rho_i(r)$ и сумиране по всички молекулни орбитали χ_i получаваме броят на електроните N в системата:

$$\sum_i n_i \int \phi_i^2 dr = \sum_{\alpha,\beta} \left(\sum_i n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) \int \chi_\alpha \chi_\beta dr = \sum_{\alpha,\beta} \left(\sum_i n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = N \quad (54)$$

където n_i е число на запълване на молекулната орбитала i , което за ограничения метод заема стойност 0 или 2. $D_{\mu\nu}$ е матрицата на плътността и представлява произведение от коефициентите на i -тата молекулна орбитала, а $S_{\mu\nu}$ е матрицата на припокриване на атомните функции. Мъликеновият популационен анализ използва именно тази DS матрица, за да раздели на атомни приноси електронната плътност. Диагоналният елемент $D_{\mu\mu}S_{\mu\mu}$ дава броя на електроните на атомна орбитала η_μ . Недиагоналният елемент $D_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$, поради симетрията на \mathbf{D} и \mathbf{S} , дава половината от броя на електроните, които принадлежат едновременно на двете атомни орбитали η_μ и η_ν . Така можем да сумираме приноса от всички атомни орбитали, които са центрирани върху един атом – A , и да получим колко са електроните асоциирани с него. За целта трябва да решим как ще разпределим принос, който включва две атомни орбитали центрирани на различни атоми. При Мъликеновата схема този принос се разглежда като равно принадлежащ на двете ядра A и B . Тогава електронната плътност ρ_A за атом A ще има вида:

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^{AO} \sum_{\nu}^{AO} D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} . \quad (55)$$

Зарядът на атома Q_A се представя като разлика от ядрения му заряд Z_A и електронната плътност ρ_A , асоциирана с него:

$$Q_A = Z_A - \rho_A . \quad (56)$$

Когато методът е ограничен, електронната плътност ρ_A ще е съставена по равно от електронните плътности на $\alpha\uparrow$ и $\beta\downarrow$ електроните около ядрото A . В случая на система с отворена обвивка и използването на неограничен метод, при даден атом A може да има различно количество електронна плътност на частици със спин $\alpha\uparrow$, ρ_α , и $\beta\downarrow$, ρ_β . За да се измери тази разлика, се дефинира величината атомна спинова плътност ρ_s^A :

$$\rho_s^A = \rho_\alpha^A - \rho_\beta^A . \quad (57)$$

Въпреки че е широко използван, Мъликеновият популационен анализ има някои сериозни недостатъци, произтичащи предимно от разделянето по равно на приноса от недиагоналните членове $D_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$, независимо от електроотрицателността на атомите и от експоненциалните коефициенти на участващите атомни орбитали. Освен това, зарядите зависят от големината на базисния набор.

Поради тези несъвършенства на Мъликеновия популационен анализ често се прибегва до други схеми. Една от най-добрите е популационният анализ на естествените орбитали (NBO) [138]. При нея вместо да се използват директно молекулните орбитали се работи със собствените стойности на редуцираната едночастичкова матрица на плътността, които се наричат естествени орбитали. След това тези орбитали се локализируют и ортогонализируют. Процедурата на локализация позволява орбиталите да се дефинират като такива, които са центрирани на атомите и такива, които имат принос в електронната плътност между две ядра. Например NBO за локализирана σ -връзка между атомите A и B (σ_{AB}) се формира от насочени естествени хибридни орбитали (h_A и h_B), които са ортонормални:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (58)$$

Естествените хибридни орбитали на свой ред са съставени от валентни естествени атомни орбитали, оптимизирани за съответната вълнова функция. Отличителна черта на такива естествени локализиращи функции е изискването те да бъдат едновременно ортогонални и да имат максимална заселеност, което води до компактно описание на свойствата по атоми и по връзки в молекулата. След това се пресмятат зарядите на атомите, които в повечето

случаи са доста по-разумни от гледна точка на химичната представа. По принцип при NBO зарядите се наблюдава много по-слаба зависимост от размера и вида на базисния набор.

VIII. ОТЧИТАНЕ НА РАЗТВОРИТЕЛЯ

Всички направени досега теоретични разглеждания моделират поведението на молекулите във вакуум. Повечето химични реакции обаче се осъществяват в разтвор, където взаимодействието между молекулите на разтвореното вещество и тези на разтворителя е от съществена важност. Всички свойства на едно разтворено вещество зависят от енергията на това взаимодействие, наречена енергия на солватация. Тя може да се разгледа като съставена от членове, които са функция на обемния разтворител, и такива, които са свързани с първата солватна обвивка. Приносът на обемния разтворител се дължи предимно на екраниране на електростатичните взаимодействия и следователно повлиява разпределението на електронната плътност в молекулата. В областта на първата солватна обвивка няколко основни взаимодействия допринасят към енергията на разтваряне. Ван-дер-Ваалсовото привличане между молекулите на разтвореното вещество и разтворителя и водородните връзки между тях са със стабилизиращ принос към общата енергия. В същото време при разтваряне се разрушават междумолекулните връзки в солвента, защото в обема на разтворителя трябва да се освободи пространство – кухина, което да заеме солватирания молекула. Това е дестабилизиращ принос. Свободната енергия на една молекула в разтвор G_{sol} се състои от следните компоненти:

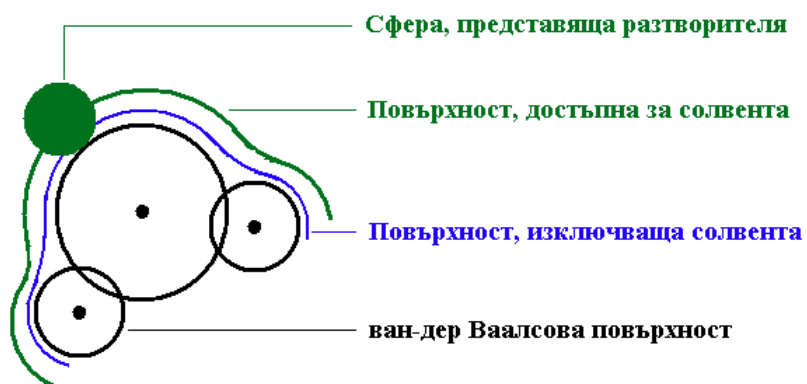
$$G_{sol} = G_{es} + G_{vdW} + G_{cav}, \quad (59)$$

където G_{es} е електростатичен принос, G_{vdW} - ван-дер-Ваалсов, а G_{cav} е свободната енергия за образуване на кухината (кавитационна енергия). Отчитането на тези приноси обикновено се оценява в рамките на някакъв модел.

В молекулното моделиране съществуват най-общо два вида модели за описание на сложното взаимодействие разтворител-разтворено вещество: експлицитни и имплицитни. В квантово-механичните симулации с експлицитен модел молекулите на солвента участват в явен вид. Това е реалистичен, но ресурсоемък подход, тъй като при него се увеличава значително размерът на системата. При имплицитните модели, разтворителят е в неявен вид и се моделира като непрекъсната хомогенна среда с определена диелектрична константа. Основен недостатъкът на тези модели е, че не отчитат една част от

дискутираните по-горе ефекти. Например, с тях не може да се симулира явно образуване на водородни връзки. Те обаче моделират електростатичните ефекти от разтварянето, които са важна част при голям брой системи разтворител-разтворено вещество. Въпреки недостатъците си, имплицитните модели са широко използвани, защото дават възможност да се отчете влиянието на солвента, без това да увеличи съществено размера на задачата.

В настоящата дисертация е използван имплицитен модел на разтворителя, разработен от Томази и сътрудници – РСМ [139]. При него солвентът се представя като непрекъсната диелектрична среда (диелектричен континиум). За да се пресметнат приносите към G_{es} , е необходимо първо да се определи формата и обема на кухината. В РСМ тя се дефинира чрез припокриващи се ван-дер-Ваалсови сфери, центрирани във всеки атом. Понякога за улеснение даден тежък атом и прилежащия му водород се моделират като един обединен атом, около който се описва ван-дер-Ваалсовата сфера (модел на обединения атом, UA). За да се определи радиуса на сферата, най-често се използва атомният радиус на съответния химичен елемент от молекулно-механично универсално силово поле (UFF). Така се описва ван-дер-Ваалсовата повърхност на молекулата. Около нея чрез приближение се дефинира повърхността, изключваща солвента. Това става като първо всички атомни радиуси се скалират с някакъв фактор (например 1.2 за водата). След това се добавят допълнителни, нецентрирани върху атома сфери, за да се изглади повърхността, така че да може да се интегрира. Накрая се дефинира повърхност, достъпна за солвента. Тя се различава от ван-дер-Ваалсовата повърхнина по това, че включва и идеализирания радиус на разтворителя. Трите кухини може да се опишат схематично по следния начин:



Членът G_{cav} в уравнение (58) се пресмята от ван-дер-Ваалсовата повърхност, дисперсионният член G_d се определя от достъпната за солвента повърхност, докато

електростатичният член G_{es} се определя от недостъпната за разтворителя повърхност. В настоящото разглеждане ще се спрем малко по-подробно на потенциала, описващ G_{es} . Пресмятането на останалите приноси може да бъде подробно разгледано в оригиналните работи на Томази и сътр. [139].

Предимство на РСМ модела е, че отчита поляризационните ефекти при електростатичните взаимодействия: зарядовата плътност на солватираната молекула в кухината поляризира непрекъснатата среда на диелектрика, която в отговор поляризира зарядовото разпределение в кухината. За оценка на ефекта се комбинират уравнението на Поасон и квантово-механичното описание на солватираната молекула. Зарядовата плътност на повърхността на солватираната молекула $\sigma(r_s)$ се дава с уравнението:

$$4\pi\epsilon\sigma(r_s) = (\epsilon - 1)F(r_s), \quad (60)$$

където ϵ е диелектричната константа на разтворителя, а F – електричното поле, генерирано от зарядовото разпределение вътре в кухината. Полето F е насочено перпендикулярно на повърхността. Аналитичното решение на това уравнение е изведено само за няколко прости случая (например молекула в сферична кухина). Ето защо в РСМ модела се прибегва към числено решение. След като се пресметне $\sigma(r_s)$, съответстващият потенциал V_σ се прибавя като допълнителен член в Хамилтониана:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_\sigma \\ V_\sigma(r) &= \int \frac{\sigma(r_s)}{|r - r_s|} dr_s \end{aligned} \quad (61)$$

Както видяхме, потенциалът V_σ се определя от зарядовото разпределение в молекулата. След като влезе в Хамилтониана обаче, V_σ повлиява вълновата функция и, естествено, електронната плътност на молекулата. Следователно решението трябва да се осъществи итеративно и по този начин се отчита ефектът на взаимна поляризация между солватираната молекула и разтворителя.

Разгледаните в настоящия раздел теоретични методи са използвани при моделирането на емералдиновата сол и взаимодействието ѝ с обкръжаващата среда.

В. ВРЪЗКА СРЕДА-СВОЙСТВА:

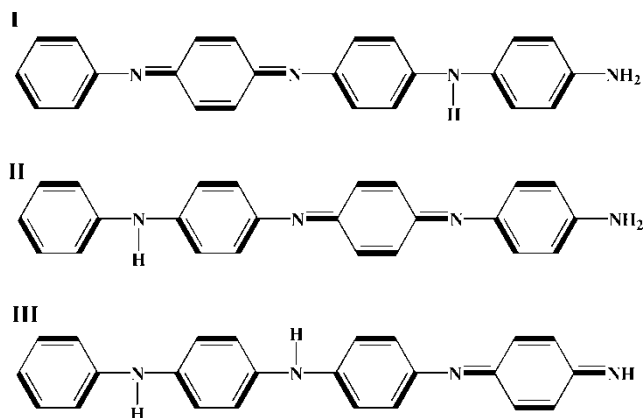
КЛЮЧ КЪМ ЕМЕРАЛДИНОВАТА СОЛ

МОДЕЛНИ СИСТЕМИ

Преди да пристъпим към същинските квантово-химични резултати, нека разгледаме използваните в настоящата дисертация моделни системи и обосновем техния избор.

Първо ще се спрем на емералдиновата база на полианилина. Тя съдържа във веригата си ароматни и хиноидни ядра в съотношение 3:1. Следователно, най-малкият възможен модел, който описва базата, е тетрамер с аминов завършващ край.

В обзорната си работата Макдиармид и сътрудници показват видовете изомерия, които се срещат при олиго- и в частност полианилини [140]. Единият от тях е позиционната изомерия. Тя се дължи на различна последователност на хиноидните и ароматните ядра в елементарната клетка на веригата. В случая на NH₂-завършен тетрамер изомерните структури имат следния вид (Фиг. В1):



Фиг. В1 Позиционни изомери при amino-завършен тетрамер на емералдинова база

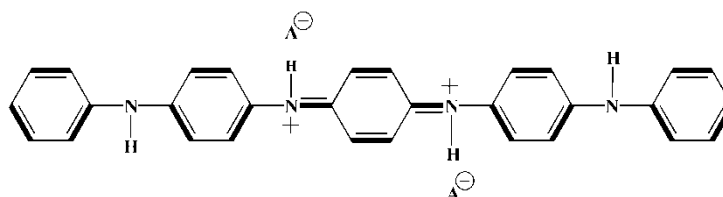
Следователно, за един тетрамер има три възможни модела на емералдинова база. При направата на избор кой от тях да е моделна система в настоящите изследвания са проследени експерименталните сведения в обзора.

Као и сътрудници доказват с ¹H и ¹³C ЯМР анализи, че при проведения от тях синтез са получени изомери на емералдинова база I и III в почти еквивалентно количествено съотношение. От друга страна, експериментални доказателства за едновременното съществуване на изомери I и II предоставят Макдиармид и сътрудници вследствие на проведен от тях синтез. Продукт с преобладаваща структура на изомер II е докладван и в още две научни работи със сходен авторски колектив [141, 142].

Както става ясно, наличните експериментални данни не са еднозначни и остава въпросът кой от изброените позиционни изомери да бъде избран като моделно съединение.

Затруднението произлиза и от относително малкия брой експериментални трудове, които засягат изомерията при полианилин. Все пак, логично можем да сведем избора до един от двата изомера - I и II, тъй като според данните те са най-често наблюдавани.

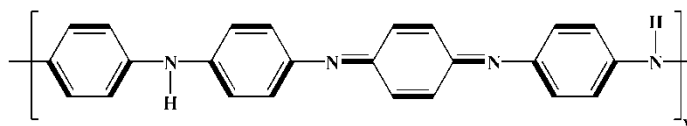
В настоящата дисертация за тетрамера на емералдиновата база е избран модел II поради две основни съображения (Фиг. В1). Първото е, че все пак централен обект в изследването е емералдиновата сол. Следователно, за да се установи валидността на получените теоретично резултати е необходимо сравнение с експеримента. Единствените високонадеждни структурни данни за солта, които могат да се намерят в литературата, са за C_6H_5 -завършени тетрамери от емералдинова сол (противойони BF_4^- и ClO_4^-) [86]:



Фиг. В2 Структура на емералдинова сол, получена от Шаклет и сътрудници

При оглед на Фиг. В1 и Фиг. В2 ясно се вижда, че сравнението с наличните експериментални данни ще е адекватно единствено, ако солта се моделира от изомер II.

Второто съображение е свързано с това, че тази структура на емералдиновата база е наблюдавана също и при по-дълги олигомери. Общата форма на последните е представена на Фиг. В3 [81].

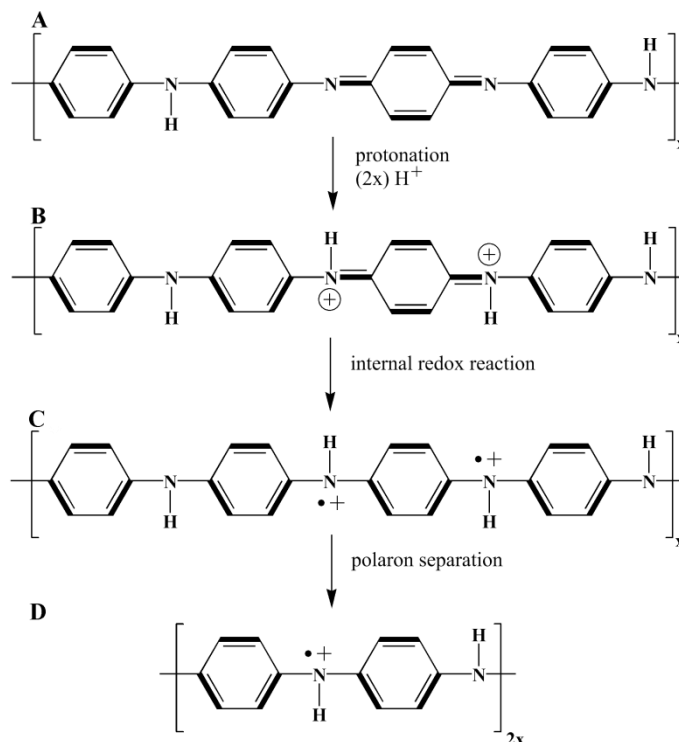


Фиг. В3 Олигоемералдинова база ($x = 1$ - тетрамер, 2 -октамер, 4 -хексадекамер), получена от Макдиармид и сътрудници

След като избрахме модел на базовата форма, нека пристъпим към моделите на протониран емералдин, използвани в дисертацията. Според механизма на киселинно дотиране при полимерната база, предложен от Стафстрьом и сътрудници, емералдиновата сол може да съществува в две основни форми – биполаронна и поларонна [81].

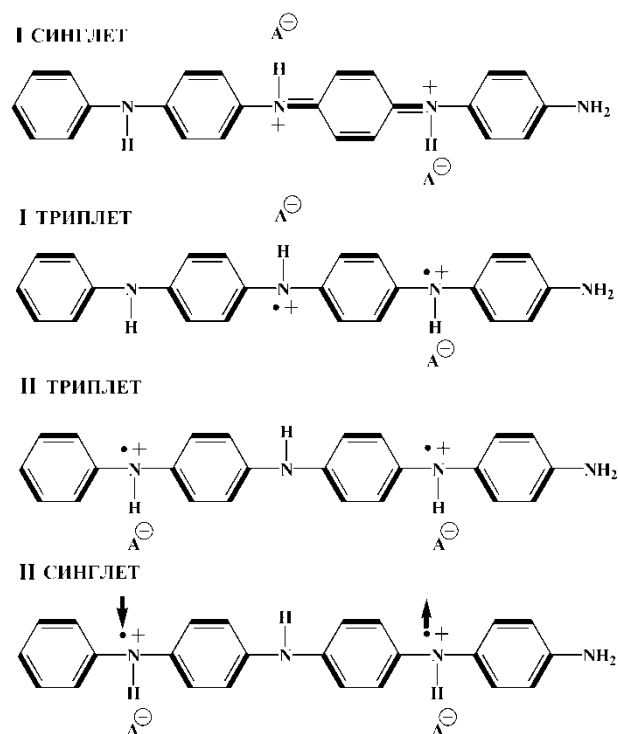
Повтарящото се звено в биполаронната решетка на солта (Фиг. В4,В) е тетрамер, който няма парамагнитни електрони и носи заряд 2^+ , електростатично компенсирани от два противойона A^- . Решетката се нарича така, защото един дикатион съответства на един

биполаронен дефект. Структурата на Фиг. В4,С представя междинна предполагаема форма. Тъй като, един катион радикал съответства на един поларонен дефект, то формулата илюстрира два съседни поларона във веригата, със съответните им противойони. Елементарната клетка на поларонната решетка е димерна (Фиг. В4,Д). Тя е носител на един несдвоен спин и заряд +1. Товарът ѝ е електростатично неутрализиран от киселинен противойон A^{\ominus} . Според предложената структура, центровете носители на спин и заряд в две елементарни клетки са условно разделени.



Фиг. В4 Трансформации в полиемералдин след 50% протониране: (A) емералдинова база; формиране на (B) биполарони и (C) поларони в емералдиновата сол; (D) сепарация на полароните, водеща до образуване на поларонна решетка

Тетрамерните модели на емералдиновата сол, използвани в дисертацията са конструирани аналогично на предложените от Стафстрьом и сътрудници форми. Те са разгледани като произлезли при протонирането на изомер II на емералдиновата базата (Фиг. В1).



Фиг. В5 Моделни системи на емералдинова сол и условните им названия, използвани в дисертацията: I СИНГЛЕТ – биполаронна решетка, I ТРИПЛЕТ – два близко разположени поларона, II ТРИПЛЕТ – поларонна решетка, II СИНГЛЕТ – поларонна решетка, но със спин-купиран димерни клетки. Означенията I и II се отнасят за различните конфигурации на допантите

Всяка от конфигурациите на допантите I и II е моделирана в синглетно и триплетно състояние (Фиг. В5). За първата конфигурация нискоспиновото състояние съответства на биполаронна решетка (Фиг. В4,В $x=1$), а триплетното на два близкоразположени поларона (Фиг. В4,С $x=1$). За втората конфигурация високата мултиплетност представя поларонна решетка (Фиг. В4,Д $x=2$). Нискоспиновият и аналог е предложен от нас, за да отчетем възможността два поларона да се купират.

За валидиране на тетрамерния модел в дисертацията са изследвани още окта-, додека- и хексадекамери на полианилин с биполаронна елементарна клетка (Фиг. В4,В $x=2,3,4$).

Названията в подфигурния текст на Фиг. В5 ще бъдат използвани за краткост в цялото изложение на Глава В.

I. УСТАНОВЯВАНЕ НА ТЕОРЕТИЧЕН ПОДХОД ЗА ОПИСАНИЕ НА ЕМЕРАЛДИНОВАТА СОЛ

I. 1 ВЪВЕДЕНИЕ

Още от своето откриване полианилинът и неговите атрактивни свойства представляват предизвикателство за теоретичната общност. Приблизително до края на миналия век квантово-химичните подходи за изучаването му се базират основно на AM1, MNDO и VEN полуемпиричните методи [93-109]. В последно време голям брой от изследванията върху полимера са проведени в рамките на DFT формализма или Кар-Паринело динамика в съчетание с DFT [110-122]. Както вече бе подробно разгледано в литературния обзор, всички тези методи в една или друга степен дават добро описание на полианилина. Въпреки постигнатите резултати, търсенето на по-прецизен подход за описание на емералдиновата сол е продиктуван от някои основни слабости на досегашните изследвания.

Един от недостатъците е, че липсва систематично сравнение за способността на различните методи да възпроизвеждат налични експериментални данни за проводящата форма. Следователно е много трудно в многообразието от вече изпробвани подходи да се избере най-подходящият за симулиране на емералдинова сол. Още повече, че теоретични изследвания при сходен род полимери показват зависимост от избора на метод [123].

Друг важен проблем, който никой не е засягал, е спиновото замърсяване. Симулациите на спинови състояния на бирадикали (полирадикали) не са тривиален проблем и винаги трябва да се следи за крайното спиново състояние на самосъгласуваната вълнова функция. В случай на значително спиново замърсяване на решенията, могат да се компрометират всички направени изводи за структура, свойства и най-вече за стабилността на поларонната спрямо биполаронната решетка. Естествено, това е един крайно нежелан ефект.

Последният, но не по важност, основен недостатък е пряко свързан с целта на настоящата дисертация. Не във всички от цитираните квантово-химични симулации на емералдинова сол се включват допантните противойони, а ролята на разтворителя е почти винаги пренебрегвана. Експерименталните изследвания, обаче показват че и двата фактора са ключови за свойствата на проводящия полимер. Нещо повече, емералдиновата сол е

полярно съединение, обикновено получено из разтвор, и следователно ефектът на полярността на средата не може да бъде минимален. Едни от малкото научни трудове, които отчитат едновременно присъствието на противойони и разтворител са дело на нашата група и включването им показва обещаващи резултати [124-127]. В тези изследвания разтворителят е експлицитен, но при геометричната оптимизация не се отчитат поляризационните ефекти и електронната корелация (ММ, АМ1 и Монте Карло). Ние смятаме, че последните са важни за емералдиновата сол и затова бихме желали да ги проследим и усъвършенстваме подхода си.

На базата на изтъкнатите недостатъци на досегашните теоретични изследвания върху проводящ полианилин и от най-общи принципи при молекулярното моделиране могат да бъдат формулирани критериите, на които трябва да отговаря търсеният метод:

1. Да отчита явно присъствието на противойони, с цел детайлно описание на допантите.
2. Да дава добри геометрични характеристики – дължини на връзки, валентни и диедрични ъгли, спрямо достъпните експериментални данни [85,86].
3. Да описва акуратно всички възможни мултиплетни състояния в емералдиновата сол и относителната им стабилност като не допринася със спин замърсяване и не повлиява артефактно последващите изводи.
4. Да отчита влиянието на външни фактори, като например полярността на разтворителя, които са доказано съществени за свойствата на изследваната система.
5. Да отчита корелационните ефекти.
6. Да гарантира преносимост на модела към различни по дължина молекулярни вериги.

I.2 ИЗЧИСЛИТЕЛЕН ПРОТОКОЛ

Оценката на различните квантово-химични методи за описание на проводящ полианилин е направена върху NH_2 -завършен тетрамерен модел на емералдинова сол

(Фиг. В5,1). Резултатите за синглетата са сравнени с налични експериментални данни за биполаронен дефект в олигоанилин [86].

Използваните методи са HF, B3LYP [133,135], BLYP [132,133] и BH&H [136]. За всеки от тях симулациите са проведени във вакуум и във водно полярно обкръжение посредством РСМ модел на разтворителя. За BLYP функционала е показано, че дава добри резултати за водород свързани системи [134]. B3LYP е широко използван в теоретичното моделиране и принципно се оказва удачен избор. За BH&H съществуват публикации, които показват добро описание на π -спрегнати ароматни системи [137]. И най-вече, всички тези функционали са избрани, защото са вече използвани от различни групи при моделирането на полианилин.

За тетрамерния синглетен модел е проследено влиянието на базисния набор (6-31G*, 6-31+G*, 6-31++G**), както и това на дължината на олигомерната верига. Използвани са модели на окта-, додека- и хексадекамери на емералдинова сол в биполаронна решетка (Фиг. В3).

Всички синглетни форми са моделирани с ограничените версии на методите, а триплетните с неограничените. Всяка от оптимизираните структури е подложена на честотен анализ и е в минимум по отношение на атомните координати. Изследвана е стабилността на вълновите функции. За зарядовото разпределение е използван NBO анализ.

Пресмятанията за малките тетрамерни модели са осъществени с Gaussian 03 [143], а за по-дългите олигомери с Gaussian 09 [144]. При последната версия на пакета е значително подобро изчислителното време и сходимостта при оптимизация в разтворител.

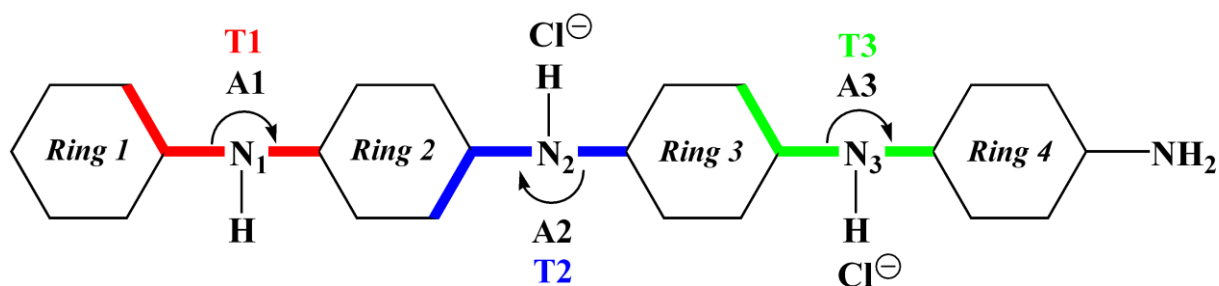
I.3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

I.3.1 ДЪЛЖИНИ НА ВРЪЗКИ ПРИ БИПОЛАРОНЕН ДЕФЕКТ

При дотирани тетрамери с C₆H₅-край е наблюдавано експериментално, че един биполаронен дефект се разпространява върху *три фенилови ядра и всички, свързани с тях азотни атоми* [86]. Теоретичните резултати от различни методи и базис 6-31G* за

геометрията на NH₂-завършен тетрамер на емералдинова сол в нискоспиново състояние са представени в Таблица В1.

За по-лесно осмисляне на данните, дължините на връзките във въглеродните цикли не са представени индивидуално, а чрез средните си стойности по молекулни фрагменти (Фиг. В6). За всеки от фрагментите Ring2, Ring3 и Ring4 са дадени две средни стойности. Едната е получена от дължините на двете паралелни на полимерната ос връзки, а другата от останалите четири. В случая на фрагмент Ring1 е представена само една средна стойност, тъй като дължините на всички шест връзки са близки.



Фиг. В6 Схематично представяне на различни фрагменти (Ring и N) в NH₂-завършен тетрамерен модел на емералдинова сол. A1, A2, A3 – валентни ъгли обозначени със стрелка; T1, T2, T3 – торзионни ъгли обозначени с удебелени линии. Представените диедрични ъгли, дефинират отклонението на всяко ядро от равнината, образувана от четирите N-атома

Пресмятанията с HF показват слабо влияние на процеса на дотиране върху геометрията на тетрамерната верига. Свидетелство за това е протонираният пръстен - Ring3, който запазва напълно хиноидния си характер, изразен в голяма алтернация на връзките. Отчитането на полярно водно обкръжение повлиява слабо геометричните характеристики на моделната система като засилва алтернацията при протонираните N₂ и N₃, което е противно на очакванията.

Качествената разлика между оптимизираната с HF молекулна геометрия и експеримента може нагледно да бъде илюстрирана с алтернацията в дължините на връзките - BLA (Фиг. В7). Тя се пресмята като разлика от дължините на двата вида връзки във всеки фрагмент (Таблица В1). От Фиг. В7 ясно се наблюдава силна локализация на биполаронния дефект в хиноидното ядро. Подобно поведение е в противоречие с експерименталните данни. Те свидетелстват, че структурната релаксация вследствие на протониране обхваща областта, заключена между четири хетероатома. Освен това, в

експерименталната геометрия на дефекта се наблюдава добра делокализация, тъй като всички азотни и всички пръстенни фрагменти се уеднаквяват.

За да се даде количествена оценка на грешката на методите при описание на молекулната геометрия, са пресметнати разликите между теоретично предсказаните стойности за дължини на връзки R_{th} и експериментално измерените R_{exp} (Таблица B1). Отклоненията ΔR са дадени с абсолютната им стойност, т.е. $\Delta R = |R_{exp} - R_{th}|$. Резултатите са поместени в Таблица B2. Пресметнатите разлики за HF метода във вакуум и PCM показват значително разминаване с експеримента. Следователно, от всичко казано дотук може да се заключи, че HF метода е неподходящ избор при моделиране на емералдиновата сол.

Резултатите за геометрията на емералдиновата сол, получени в рамките на DFT, очертават различни тенденции спрямо намерените с HF метода. И трите използвани функционала при симулация във вакуум показват намаляване на хиноидния характер в протонирания пръстен Ring3 и предаване на дефекта към циклите в непосредствено съседство (Ring2 и Ring4). Тази тенденция се откроява при сравнение на алтернацията в трите пръстенни фрагмента за даден функционал (Фиг. B7,A) спрямо HF профила. Структурните промени засягат и азотните атоми. От графиките за B1A се вижда също намалената алтернация при протонираните азотни атоми (N_2 , N_3), а за участието на аминок групата в дефекта се съди от скъсената връзка N_2 - Ring4 (Таблица B1). Всички DFT функционали предсказват ароматен характер на Ring1 (фенилов край) и следователно той практически не се засяга от протонирането.

Резултатите за геометрията на молекулата в полярна среда свидетелстват, че в случая на BLYP и B3LYP функционалите един нов фрагмент стабилизира биполаронния дефект. Това е първият аминов хетероатом (N_1). Участието му в геометричната релаксация се изразява в засилване на алтернацията (Фиг. B7,B), което се дължи предимно на скъсяване на връзка N_1 -Ring2 (Таблица B1). Следователно, методите BLYP/PCM и B3LYP/PCM са в много добро съответствие с експерименталните наблюдения, че дефектът обхваща три въглеродни цикъла и всички хетероатоми, свързани с тях [86]. Резултатите за третия функционал показват, че при отчитане на полярно обкръжение алтернацията във N_1 фрагмента не се променя. С това, дължината на дефекта при ВН&Н се запазва същата както във вакуум и не се подобрява спрямо експеримента. Като цяло обаче, при абсолютно всички функционали може да се регистрира влиянието на полярно обкръжение по това, че се то засилва делокализацията на биполаронния дефект. Този ефект ясно се вижда при

сравняване на Фиг. В7,А и Фиг. В7,В за един и същ функционал. Във всички случаи разликите в ВLA на пръстените фрагменти намалява.

Таблица В1 Дължини на връзки [Å] по фрагменти (Фиг. В6) в NH₂-завършен тетрамер на емералдин хидрохлорид в синглетна форма, пресметнати с базис 6-31G* и различни методи. Експериментално получена геометрия за биполаронен дефект в емералдинова сол.

	HF		B3LYP		BLYP		BH&H		Експ. [†] 86 [†]
	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	
Ring1	1.387	1.388	1.398	1.399	1.408	1.410	1.381	1.383	
Ring1-N₁	1.416	1.412	1.412	1.409	1.418	1.416	1.390	1.387	1.403
N₁-Ring2	1.372	1.378	1.377	1.366	1.391	1.379	1.357	1.352	1.373
Ring2	1.396	1.394	1.416	1.419	1.426	1.430	1.396	1.397	1.426
	1.376	1.378	1.380	1.377	1.390	1.387	1.366	1.366	1.358
Ring2-N₂	1.417	1.433	1.384	1.385	1.391	1.392	1.371	1.375	1.378
N₂-Ring3	1.279	1.279	1.335	1.352	1.362	1.375	1.299	1.31	1.359
Ring3	1.468	1.469	1.442	1.431	1.443	1.435	1.435	1.426	1.424
	1.328	1.325	1.361	1.367	1.377	1.382	1.338	1.342	1.354
Ring3-N₃	1.279	1.279	1.334	1.352	1.361	1.374	1.299	1.313	1.378
N₃-Ring4	1.419	1.433	1.386	1.380	1.393	1.391	1.371	1.359	1.359
Ring4	1.394	1.394	1.415	1.423	1.426	1.432	1.396	1.405	1.426
	1.377	1.378	1.380	1.374	1.390	1.385	1.365	1.358	1.358
Ring4-NH₂	1.378	1.378	1.370	1.345	1.383	1.357	1.348	1.325	1.373

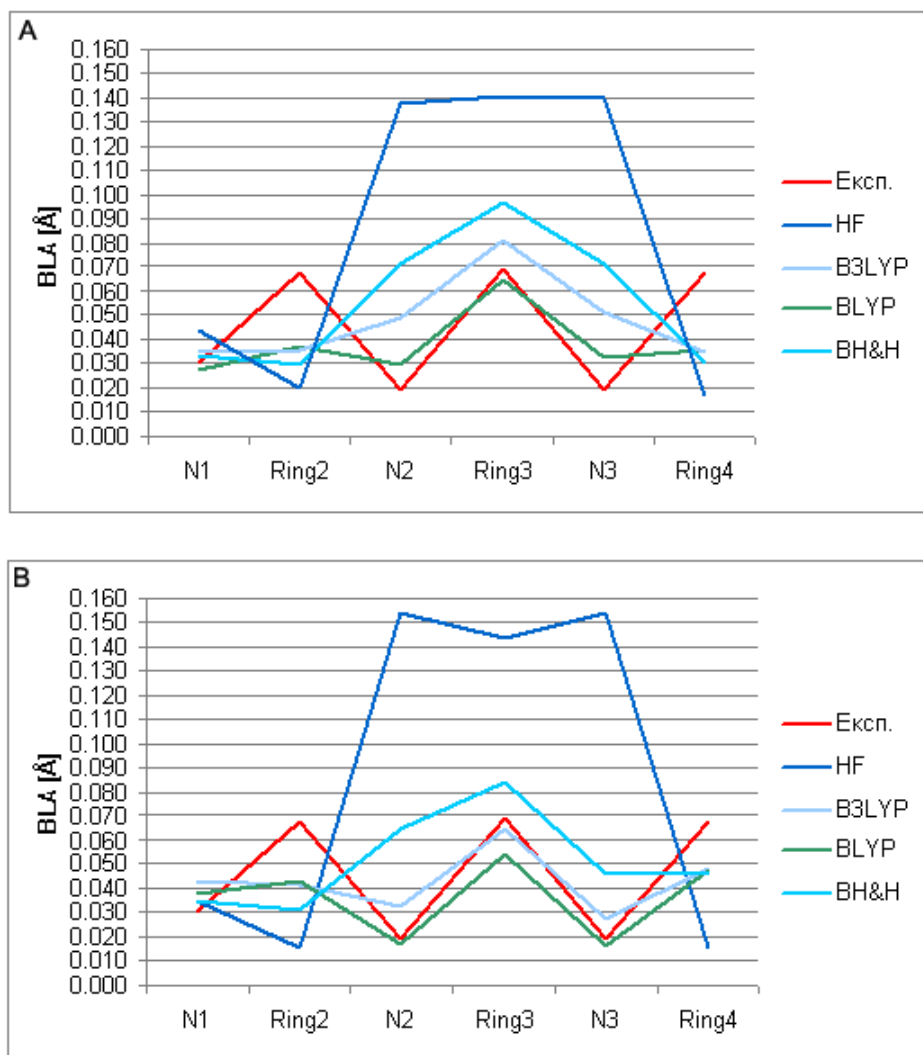
Графиките за алтернацията в дължината на връзките по фрагменти разкриват допълнителни разлики между използваните функционали (Фиг. В7). Делокализацията на биполаронния дефект в олигомера нараства в реда BH&H – B3LYP – BLYP в съответствие с процента на HF обмен 50%-30%-0%. Стремещът на HF метода да ограничава разпространението на структурната релаксация ясно се наблюдава в резултатите с хибридните функционали. Подобна картина на различно поведение на HF и DFT е наблюдавана от Бреда и сътрудници при олигомери на фениленвинилена [123]. Като цяло поведението на никой теоретичен ВLA профил не пасва идеално на експерименталния, в който се вижда много добра делокализация в еднаквите по вид фрагменти. Вероятна причина за непълното съответствие е, че данните са за кристалната опаковка на солта, където спрежението в олигомера е засилено, вследствие на междуверижни взаимодействия. Все пак от Фиг. В7 ясно може да се заключи, че най-добър ход на

теоретичните BLA криви спрямо експеримента се наблюдава при BLYP/PCM. В този случай единственото несъответствие е засилената алтернатива при N₁ спрямо останалите азотни фрагменти, която може да се счете като краев ефект. При останалите два функционала по-изразеният стремеж за локализация на дефекта засилва качествено несъответствие с експеримента.

Таблица В2 Абсолютни отклонения $\Delta R = |R_{\text{exp}} - R_{\text{th}}|$ (Å) на теоретичните от експерименталните стойности за дължините на връзките в областта на биполаронния дефект поместени в Таблица В1.

	HF		B3LYP		BLYP		BH&H	
	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM
Ring1-N1	0.013	0.009	0.008	0.006	0.015	0.013	0.013	0.016
N1-Ring2	0.001	0.005	0.004	0.007	0.018	0.006	0.016	0.021
Ring2	0.030	0.032	0.010	0.007	0.000	0.004	0.031	0.029
	0.018	0.020	0.022	0.019	0.032	0.029	0.008	0.008
Ring2-N2	0.039	0.055	0.006	0.007	0.013	0.014	0.007	0.003
N2-Ring3	0.080	0.080	0.024	0.007	0.002	0.016	0.060	0.049
Ring3	0.044	0.045	0.018	0.007	0.019	0.011	0.011	0.002
	0.026	0.029	0.007	0.013	0.023	0.028	0.016	0.012
Ring3-N3	0.099	0.055	0.044	0.002	0.017	0.013	0.079	0.019
N3-Ring4	0.060	0.080	0.027	0.007	0.034	0.015	0.012	0.046
Ring4	0.032	0.032	0.011	0.003	0.000	0.006	0.030	0.021
	0.019	0.020	0.022	0.016	0.032	0.027	0.007	0.000
Ring4-NH₂	0.005	0.005	0.003	0.028	0.010	0.016	0.025	0.048

По отношение на количествената грешка на функционалите при описание на дължините на връзките спрямо експеримента може да се каже, че като цяло тя е по-малка в сравнение с HF метода (Таблица В2). Най-добро представяне се наблюдава при B3LYP/PCM метода с максимални отклонения от експерименталните данни 0.019/0.007Å, респективно за връзките в ядрата и C-N разстоянията. Следващият, близък по акуратност метод, е BLYP/PCM с 0.029/0.015 Å. На трета позиция се нарежда BH&H/PCM 0.021/0.046 Å като тук отклоненията в C-N връзките са значителни. Съответните резултати за трите функционала във вакуум показват, че всички посочени отклонения в PCM нарастват във вакуум с повече 0.02Å за C-N връзките и с по-малко от 0.01 Å за ядрата.



Фиг. В7 Алтернация в дължините на връзките – BLA, по фрагменти (Фиг. В6) в областта на биполаронния дефект. Изчисленията са за вакуум (А) и PCM (В) с базис 6-31G*. Експерименталните BLA са пресметнати от данните на Шаклет и сътрудници [86]

На пръв поглед изглежда, че има разминаване между BLA и ΔR подхода за сравнение с експеримента. При първия метода BLYP/PCM е открит като по-акуратен, а при втория B3LYP/PCM. Това ‘разминаване’ може да се обясни по следния начин. За даден фрагмент отклонението на двете му връзки от средната експериментална стойност може да е голямо, но крайното съотношение на дължините им да е такова, че да възпроизвежда алтернацията в реалната система, което само по-себе си е много добър резултат. От казаното дотук е ясно, че сравнението при BLA подхода е по-информативно относно акуратността на методите.

1.3.2 ВАЛЕНТНИ И ТОРЗИОННИ ЪГЛИ ПРИ БИПОЛАРОНЕН ДЕФЕКТ

Влиянието на валентните и торзионни ъгли върху свойствата на полианилин е добре известно и дискутирано в няколко теоретични работи [94-,95,96]. Затова при търсене на подходящ квантово-химичен подход за описанието емералдиновата сол е от особена важност разглеждането на тези структурни параметри и сравнението им с експеримента. Резултати за валентните (A1, A2, A3) и диедрични (T1, T2, T3) ъгли при биполаронна решетка на солта, получени с различни методи и базис 6-31G* са представени в Таблица В3.

Таблица В3 Теоретични стойности на валентните и торзионни ъгли [°] (Фиг. В6) при тетрамерна биполаронна решетка на емералдин хидрохлорид, пресметнати с различни методи и базис 6-31G*. Експерименталните данни са взети от [85,86].

$A_{\text{Експ.}}=131^{\circ}(\pm 1)$	HF		B3LYP		BLYP		BH&H	
	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM
$T_{\text{Експ.}}=0-15^{\circ}$								
A1	127.1	126.5	129.6	130.1	130.3	130.7	128.2	128.8
A2	130.3	128.2	131.3	130.6	130.7	130.4	131.6	130.3
A3	130.2	128.2	131.2	130.8	130.6	130.4	131.6	131.3
T1	-60	-61	-36	-35	-31	-31	-37	-35
T2	42	57	25	26	25	24	26	30
T3	-4	-6	-12	-16	-15	-18	-8	-13

С някои изключения, може да се каже, че валентните ъгли се описват сравнително добре с всички разгледани методи. Най-добро съответствие с експеримента в рамките на неговата грешка се наблюдава при BLYP и B3LYP методите, както във вакуум, така и в PCM. Останалите методи имат по-осезаемо отклонение в стойността на A1, а HF/PCM и в останалите валентни ъгли.

Експериментални данни за торзионните ъгли сочат, че при олиго- и полиемералдинова сол средните абсолютни стойности могат да варират от 0-15° в кристална проба [85,86]. При сравнение с експеримента, всички методи дават съществени отклонения за диедричните ъгли (>10°). Това най-вероятно се дължи на факта, че в

настоящия модел не се отчитат π - π взаимодействия, които са налице в кристалната фаза и предизвикват допълнителна планаризация на веригите.

Получените с HF метода стойности за диедричните ъгли и тук са в най-значително несъответствие. При него въглеродните цикли Ring1 и Ring2 показват голямо отклонение от равнината на N-атоми (T1 и T2) и като цяло нарушено спрежение във веригата. Непланарността на молекулата се засилва в полярна среда, в съответствие със занижените стойности на валентните ъгли и засилване на стеричното отблъскване. Подобни резултати за големи отклонения в диедричните ъгли, получени с полуемпирични и HF методи във вакуум, са отбелязани като недостатък и в други теоретични работи [93, 110].

По-малки отклонения спрямо експерименталните торзионни ъгли са получени с DFT функционалите. При тях спрежението по дължината на тетрамерната верига е значително по-добре изразено. Функционалът BLYP и тук показва най-добра делокализация.

1.3.3 ЗАРЯДОВО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ БИПОЛАРОНЕН ДЕФЕКТ

Зарядовото разпределение в олигомера на солта също позволява да се оцени коя част от веригата е обхваната от биполаронния дефект и доколко той е локализиран. Резултатите за NBO сумарните заряди по фрагменти (Фиг. B6) за нискоспинов тетрамер на емералдинов хидрохлорид с различни квантово-химични методи са представени в Таблица B4. Зарядът на водородните атоми е сумиран със заряда на тежкия атом, с който те са свързани.

Зарядовото разпределение, получено с HF метода, показва силна локализация на положителен заряд в протонираното ядро – логично следствие от вече коментираната молекулна геометрия. Повече от 50% от заряда на олигомерната верига е съсредоточен там. Протонираните азотни атоми също са значително по-положително натоварени от останалите хетероатомни фрагменти. Локализацията на заряда в Ring3 се засилва, при отчитане на полярно (водно) обкръжение.

По-голямата дължина на структурната деформация вследствие на протониране е ясно изразена и в зарядовото разпределение при DFT. И тук най-положителен е товарът в протонираното ядро Ring3 – отличителна характеристика на биполаронния дефект, но значителна част се поема от въглеродните цикли в пряко съседство Ring2 и Ring4. Това разпространение се ограничава с увеличаване на процентния HF принос. По-доброто

спрежение в РСМ спрямо вакуум се изразява със следното: отлив на положителен заряд от Ring3, понижена електронна плътност при NH₂ групата, както и включването на фрагмент N₁ в стабилизирането на дефекта в случаите на LYP функционалите. Всички тези наблюдения са в съответствие и с тенденциите открити на базата на геометричните параметри.

Таблица В4 NBO сумарен заряд по фрагменти (фиг. В6) в тетрамерн биполаронна решетка на емералдин хидрохлорид, пресметнати с базис 6-31G* и различни методи. Зарядът на водородните атоми е сумиран със заряда на тежкия атом, с които те са свързани.

	HF		B3LYP		BLYP		BH&H	
	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM	Вакуум	PCM
Ring1	0.192	0.178	0.177	0.198	0.174	0.220	0.167	0.159
N₁	-0.264	-0.247	-0.145	-0.077	-0.117	-0.040	-0.175	-0.133
Ring2	0.399	0.391	0.425	0.467	0.407	0.468	0.405	0.404
N₂	0.021	0.001	-0.043	-0.016	-0.055	-0.024	-0.034	-0.015
Ring3	1.126	1.245	0.646	0.607	0.553	0.532	0.736	0.728
N₃	0.018	0.003	-0.041	-0.005	-0.052	-0.018	-0.031	0.016
Ring4	0.380	0.369	0.401	0.473	0.386	0.460	0.380	0.460
NH₂	-0.055	-0.043	0.036	0.154	0.053	0.180	0.020	0.127
Cl	-0.908	-0.949	-0.727	-0.901	-0.673	-0.889	-0.733	-0.877
Cl	-0.909	-0.949	-0.729	-0.899	-0.675	-0.888	-0.734	-0.869

Несъмнено е задължително да се отбележи, че при отчитане на полярното обкръжение значително се променя зарядът на хлоридните противойони. Ниският заряд на аниона във вакуум е допълнително свидетелство за неадекватното теоретично описание на солта без полярно обкръжение и логично обяснява подобряването на геометрията в РСМ.

1.3.4 СТАБИЛНОСТ НА БИПОЛАРОН И ДВА ПОЛАРОННИ ДЕФЕКТА

Както е известно, емералдиновата сол може да съществува във високоспиново състояние, когато дефектите са поларонни и в нискоспиново при биполаронни дефекти. Относителната стабилност на едната и другата форма, както и техните и свойства са важен

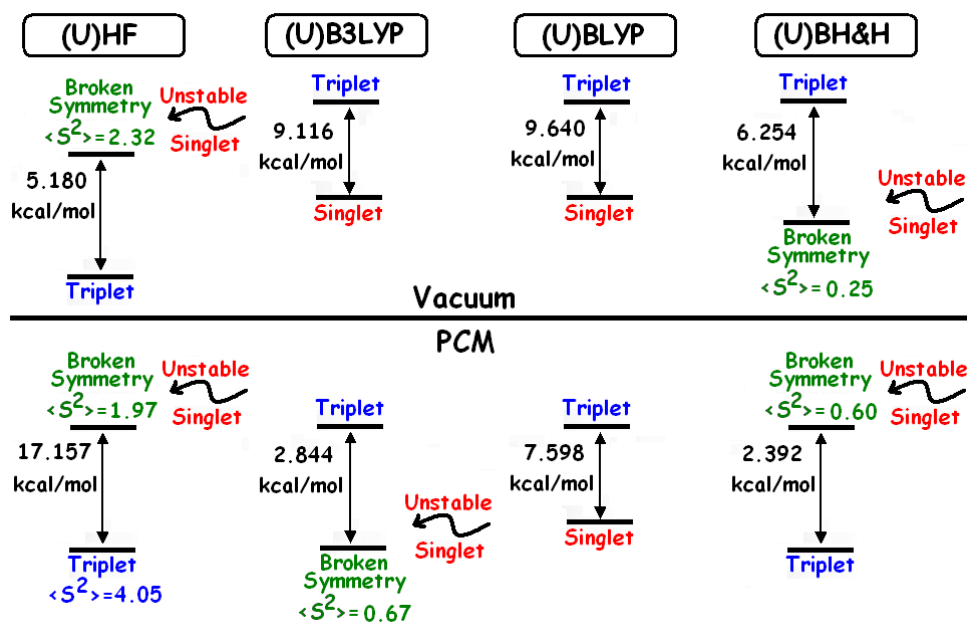
аспект при изучаването на проводящ полианилин. Добре известно е, че наличието на спиново замърсяване при теоретичните симулации може да доведе до неверни резултати за геометрията, електронната плътност и относителната стабилност на различните мултиплетни форми. Ето защо, в настоящата подглава е проследена способността на разгледаните методи за описание на различни спин състояния в емералдиновата сол.

Оценката е направена върху два моделни тетрамера на емералдин хидрохлорид – биполаронна решетка (Фиг. В5, I синглет) и два съседни поларонни дефекта (Фиг. В5, I триплет). След геометрична оптимизация всяка от вълновите функции е подложена на тест за вътрешна стабилност. В случай, че е открита нестабилност, те са оптимизирани с цел намиране на стабилно *broken symmetry* решение. Степента на спиновото замърсяване за всяка от стабилните вълнови функции е представена чрез собствената стойност на квадрата на оператора на пълния спин, $\langle S^2 \rangle$. Пресметната е енергетичната разлика (в *kcal/mol*) между решенията за различните мултиплетни състояния. Резултатите, получени с различните методи и базис 6-31G*, са представени схематично на Фиг. В8.

От Фиг. В8 ясно се вижда, че HF и HF/PCM методите показват високо спиново замърсяване и предсказват триплетните решения като по-стабилни. Това е добре известен артефакт в метода, който в случая на емералдиновата сол води до разминаване с експерименталните наблюдения. Според последните, в къси олигомерни вериги биполаронът е по-стабилният дефект [86] и те не дават парамагнитен сигнал.

Резултатите с VN&N във вакуум показват синглетна нестабилност и намереното по-нискоенергетично решение е спиново замърсено. В полярна среда този функционал дори предсказва високоспиново основно състояние в тетрамера. Всичко това ясно свидетелства за значителното влияние на HF обмена и ненадеждността на VN&N за описание на различни мултиплетни форми.

LYP функционалите във вакуум дават чисти синглетни решения, без наличие на спиново замърсяване и в съгласие с експеримента предсказват нискоспинова природа на тетрамерната емералдинова сол. Резултатите с V3LYP метода се повлияват в полярна среда като дават по-изгодно синглетно решение, но с висока степен на замърсяване. Единствено BLYP функционалът, дори в комбинация с PCM, запазва вярната енергетична стабилност на мултиплетите и не показва спин замърсяване.



Фиг. В8 Енергетични разлики между стабилните нискоспиновни (синглетни и *broken symmetry*) и триплетни решения (kcal/mol) за NH₂-завършен тетрамер на емералдин хидрохлорид, пресметнати с базис 6-31G* и различни методи. Резултатите за вакуум са представени над делителната черта, а тези за PCM под нея. Стойности на $\langle S^2 \rangle$ са посочени в случаите на спиново замърсяване

Всички резултати в тази подглава илюстрират, че степента на спиновото замърсяване винаги трябва бъде оценявана при квантово-химичното моделиране на емералдиновата сол. В противен случай рискът от грешни заключения в резултат на симулациите е относително голям.

1.3.5 ВЛИЯНИЕ НА БАЗИСА

В настоящата подглава са представени резултати, получени с различни базисни набори. Подобно изследване се налага, тъй като в емералдиновата сол има специфични взаимодействия, които принципно би трябвало да се опишат по-добре с дифузни функции в базиса. Такива взаимодействия са например тези на иминовите азотни атоми с протоните и електростатичното привличане с допантните противойони. В настоящето изложение влиянието на базиса е проследено върху моделна система на емералдинова сол в биполаронна решетка. Тя, в допълнение на досегашните резултати от 6-31G* базиса, е оптимизирана с BLYP/PCM метода и 6-31+G*, 6-31++G**.

Разликите между подобранияте бази си са представени чрез максималните отклонения в дължини на връзките ΔR_{MAX} , определени спрямо 6-31++G** базиса, т.е $\Delta R_{\text{MAX}} = |R_{\text{нисък базис}} - R_{6-31++G^{**}}|$. Резултатите са поместени на Таблица В5. Стойностите свидетелстват, че геометрията на молекулният скелет слабо се повлиява при промяна на базиса и отклоненията в тази основна част на молекулата са минимални. Както може да се очаква, по-значителни промени настъпват в направлението протон-противойон.

Таблица В5 Максимални отклонения ΔR_{MAX} при различните видове връзки (Å), получени с бази си 6-31+G*, 6-31+G*, дефинирани спрямо BLYP/PCM/6-31++G** метода. Резултатите се отнасят за синглетно състояние на NH₂-завършен тетрамер на емералдин хидрохлорид.

	6-31G*	6-31+G*
$\Delta R_{\text{C-C}}$	0.002	0.000
$\Delta R_{\text{C-N}}$	0.003	0.001
$\Delta R_{\text{-N(amine)-H}}$	0.001	0.002
$\Delta R_{\text{=N(imine)-H}}$	0.004	0.001
$\Delta R_{\text{H...Cl}}$	0.032	0.031

За да се оцени доколко различията в $\Delta R_{\text{H...Cl}}$ при различните бази си е съществено за резултатите, е проведен NBO анализ. Стойностите, представени по фрагменти, са представени в Таблица В6. От зарядовото разпределение с всички бази си може да се види, че електронната плътност на противойона малко се завишава при включването на дифузни функции. Допълнителният положителен заряд, който поема веригата при по-големите бази си, обаче е много малък и не води до видимо преразпределение на електронна плътност. Като цяло можем да заключим, че резултатите с различните бази си са доста сходни.

От всичко казано дотук следва, че при теоретично описание на емералдинова сол може да се работи с най-малкият базисен набор 6-31G* без това да навреди на акуратността на изводите. Валидирането на малък базис е предимство, което позволява симулация на по-дълги олигомери и отчитането на по-големи по размер противойони без значително нарастване на изискванията към изчислителните ресурси и време.

Таблица В6 NBO сумарни заряди по фрагменти с PCM/BLYP и различните базиси за синглетно състояние на тетрамерна емералдинова сол в биполаронна решетка.

	6-31G*	6-31+G*	6-31++G**
Ring1	0.220	0.221	0.217
N₁	-0.040	-0.038	-0.036
Ring2	0.468	0.483	0.479
N₂	-0.024	-0.020	-0.022
Ring3	0.532	0.548	0.549
N₃	-0.018	-0.015	-0.015
Ring4	0.460	0.465	0.463
N₄	0.180	0.177	0.176
Cl	-0.889	-0.911	-0.906
Cl	-0.888	-0.911	-0.906

**Влияние на кухината при PCM*

Преди да преминем към следващата част се налага едно пояснение. Нуждата му е продиктувана единствено, защото изчисленията в дисертацията са проведени с две различни версии на Gaussian – 03 и 09. При тях кухината, която се описва около молекулата при PCM пресмятанията се конструира по различен начин. И в двата случая се използва UFF силово поле за определяне на атомните радиуси, но при новата версия на програмата H-атомите се отчитат експлицитно. Преминаването към по-новата версия на програмата не е самоцелно. При по-старата версия сходимостта на задачите в PCM беше значително затруднена и времеемка. Последната версия на Gaussian напълно премахва този недостатък, което даде възможност да се пресметнат големи по размер системи в полярно обкръжение – дълги вериги и големи по молекулна маса допанти, изложени в следващите раздели.

Разликата в геометрията на емералдиновия хидрохлорид при двете версии се състои предимно в разстоянието до противойона. Това обаче не променя ВЛА стойностите по фрагменти и, както ще бъде представено по-късно, не води до промяна в направените изводи.

Таблица В7 Алтернация в дължините на връзките - BLA по фрагменти в областта на биполаронния дефект, пресметнато с BLYP/6-31G*/PCM за тетрамер на емералдинов хидрохлорид с двете версии на Gaussian.

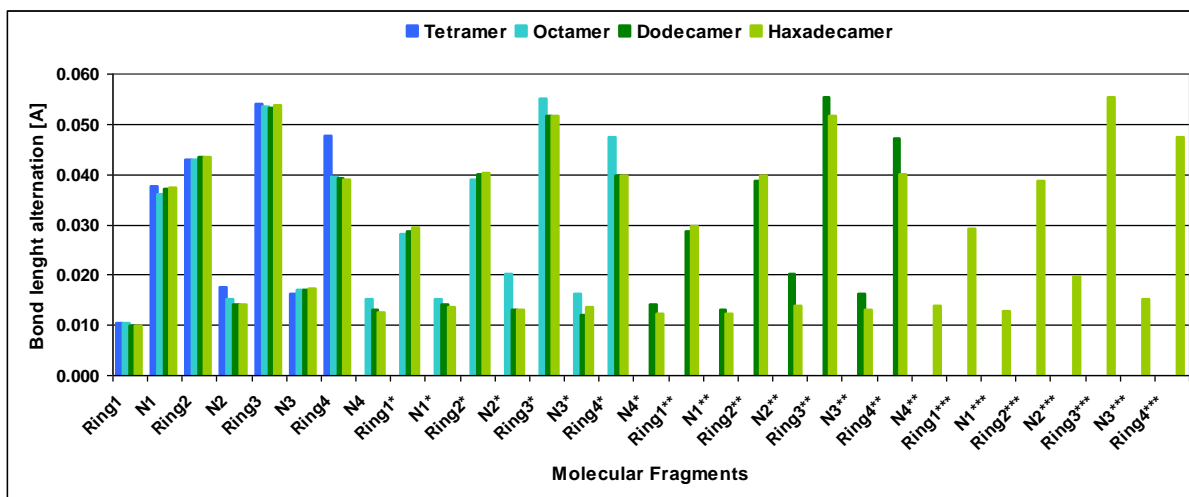
	G03	G09
Ring1	0.010	0.010
N1	0.037	0.037
Ring2	0.043	0.042
N2	0.017	0.020
Ring3	0.054	0.057
N3	0.016	0.018
Ring4	0.047	0.047

1.3.6 ВЛИЯНИЕ НА ДЪЛЖИНАТА НА ОЛИГОМЕРНАТА ВЕРИГА

С цел да се проследи разпространението на биполаронния дефект и електронната му структура като функция от дължината на олигомерната верига са направени изчисления за октамерни, додекамерни и хексадекамерни модели на емералдиновия хидрохлорид (Фиг. В3). Симулациите са проведени с BLYP/6-31G*/PCM метода.

За по-ясна илюстрация на резултатите е пресметната алтернацията в дължините на връзките (BLA) по молекулните фрагменти. Номерацията на молекулните фрагменти при тетрамера е запазена (Фиг. В6), като в октамера е добавен символ (*) към фрагментите в новата тетрамерна клетка. Аналогично за третата тетрамерна клетка в додекамера имаме обозначение (**), а за четвъртата в хексадекамера (***). Резултатите за BLA на всички олигомери са представени на Фиг. В9.

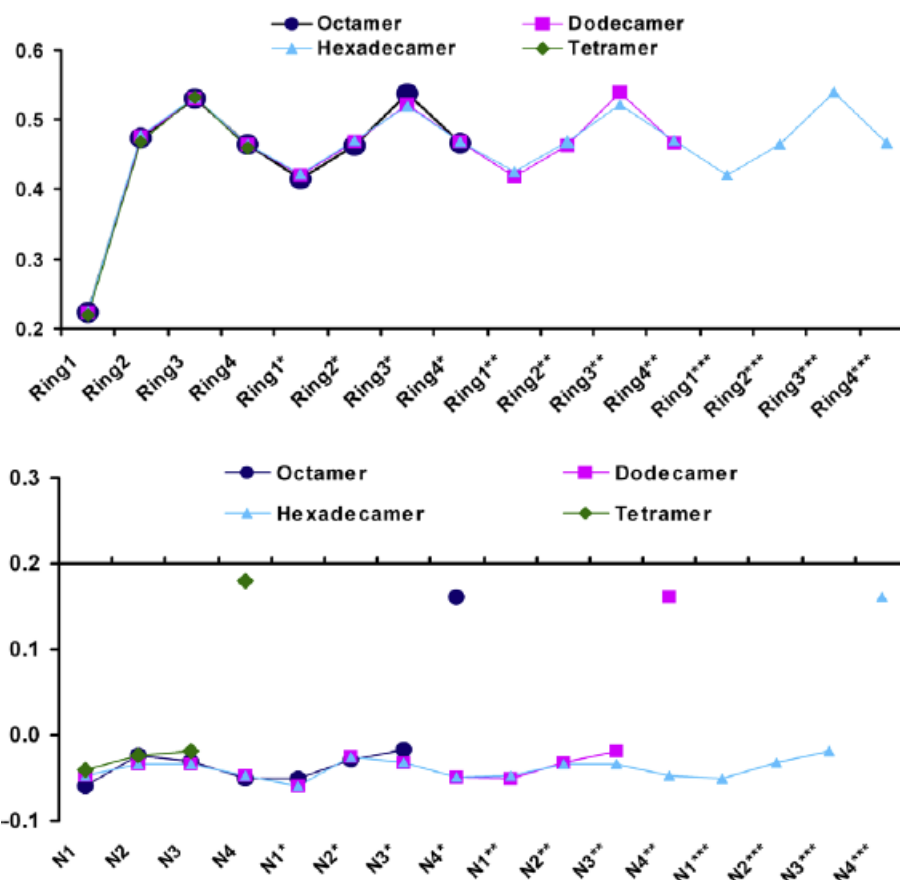
Резултатите от BLA-разпределението показват някои краеве ефекти. Така например, при по-дългите олигомери влиянието на NH₂-края се изразява с леко завишена алтернацията в последната тетрамерна клетка. Също така, прави впечатление, че алтернацията при аминовия азотен атом от първото мономерно звено е засилена във всички структури. Това свидетелства за малко по-различното му участие в дефекта в сравнение с останалите N-фрагменти. Както беше подчертано по-рано, високата BLA стойност в този фрагмент се дължи на участието му в дефекта, но само с една от връзките си N₁-Ring2.



Фиг. В9 Стойности на алтернатията в дължините на връзките (BLA) по молекулни фрагменти за тетрамер, октамер, додекамер и хексадекамер на биполаронна решетка, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM. Номерацията на молекулните фрагменти е запазена при тетрамера (Фиг. В6), в октамера е добавен символ звезда (*) към фрагментите на новата тетрамерна клетка, в додекамера (**) и в хексадекамера (***)

Структурните резултати показват още, че въглеродните цикли в началото на всяка нова тетрамерна клетка (всеки Ring1) не се повлияват структурно от протонирането и запазват ароматния си характер. При по-дългите вериги те играят роля на “свързващ сегмент” между местата, обхванати от структурната релаксация вследствие на дотиране. Следователно самите биполаронни дефекти, независимо от дължината на олигомера, са изолирани един от друг. В рамките на всеки тетрамерен мотив те се разпространяват върху три въглеродни цикъла и свързаните с тях четири азотни атома. BLA отпечатъкът на биполаронния дефект, открит още при тетрамера, се повтаря във всяка следваща елементарна клетка.

Тази периодичност ясно може да се илюстрира и при разпределението на електронната плътност. Сумарните NBO заряди по молекулни фрагменти са представени на Фиг. В10. От подробно направеното разглеждане може да се заключи, че тетрамерният модел е подходящ за описание на биполаронни дефекти в емералдиновия хидрохлорид и на негова база могат да се направят адекватни изводи за геометрията и електронната структура при по-дълги олигомерни вериги.

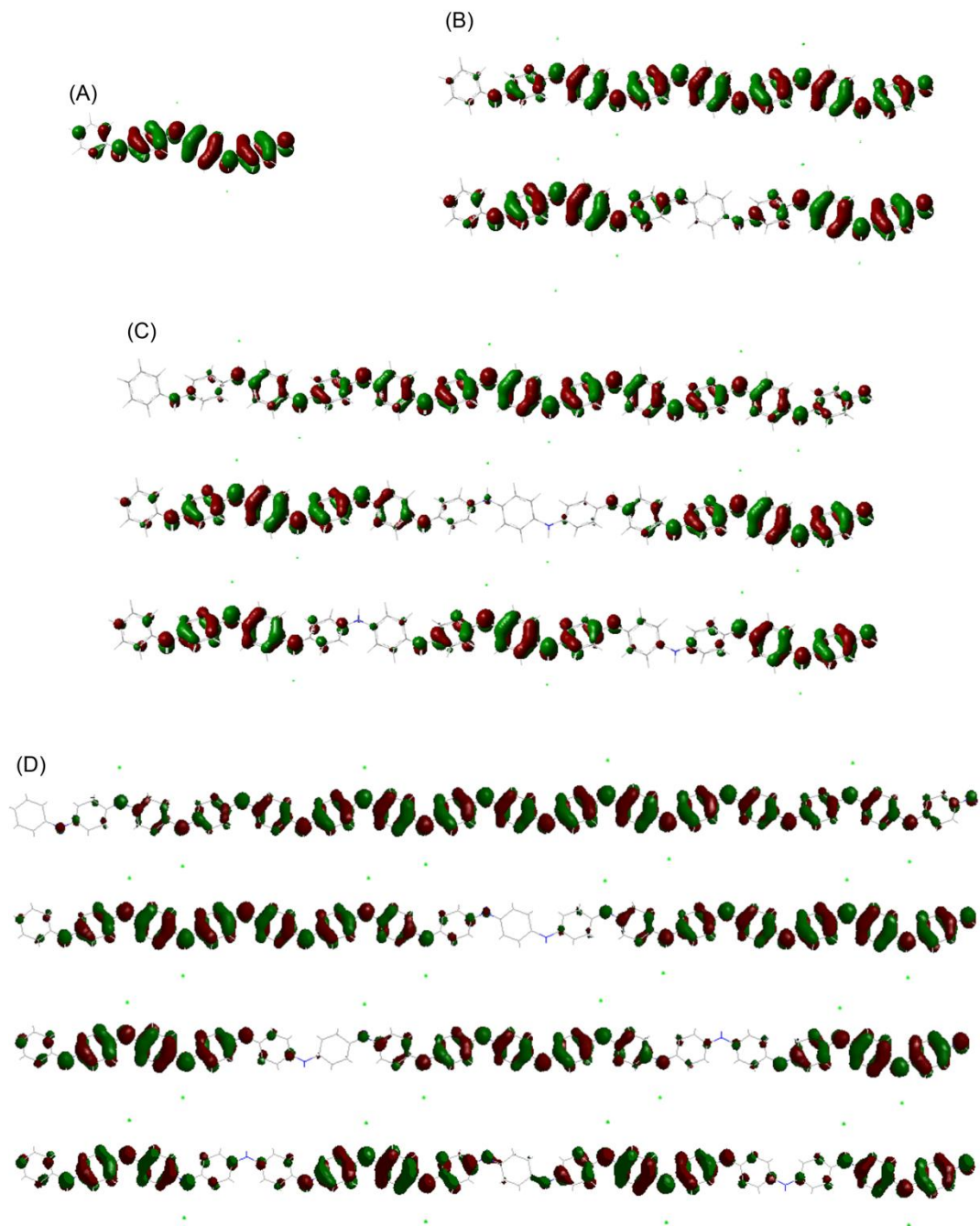


Фиг. В10 Сумарни NBO заряди по молекулни фрагменти в тетра-, окта-, додека- и хексадекамерен модел на биполаронна решетка в емералдинова сол, оптимизирани с BLYP/6-31G*/PCM

Интерес представляват акцепторните молекулни орбитали (АМО), възникнали в резултат от протониране при различните олигомери (Фиг. В11). Те образуват така наречената *първа биполаронна зона*, която е населена с ‘дупки’ – носителите на заряд в полианилина.

На Фиг. В11 ясно се отличава, че за даден олигомер само едно от нивата е почти изцяло делокализирано – това с най-висока енергия. При тетрамера естествено тази делокализация е с малка дължина, но при останалите олигомери тя обхваща значителен брой мономерни звена. Останалите АМО са съставени от сегменти. Размерът на тези сегменти нараства, а броят им намалява с удължаване на олигомерната верига. Следователно, при това се подобрява делокализацията в ниските биполаронни нива и логично може да се очаква засилване на вътрешно и междумолекулната зонна проводимост. Като цяло обаче, при биполаронната решетка на емералдиновата сол броят

на АМО с дълги делокализирани фрагменти е относително малък. Имайки предвид и това, че настоящите симулации са за изпъната конформация на молекулите, може да се счита, че в реалния полимер броят на подобни АМО значително ще се редуцира. Следователно, транспортът на заряди в и между веригите се очаква да се осъществява предимно по хопингов механизъм.



Фиг. В11 PCM/BLYP/6-31G* канонични орбитали от първа биполаронна зона (АМО) при (А) тетра-, (В) окта-, (С) додека- и (D) хексадекамерен модел на биполаронна решетка в емералдинова сол. Орбиталите са наредени в нарастващ по енергия ред от долу нагоре

I.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представянето на различните методи може да бъде обобщено с оглед на първоначално поставените изисквания при описание на емералдинова сол.

От представените резултати без колебание можем да заключим, че HF методът, с или без отчитане на полярното обкръжение, е неподходящ за теоретично моделиране на изследваната система. Спрямо експеримента, той не описва акуратно: 1) дължините на връзките, 2) разпространението на биполаронния дефект 3) торзионния профил 4) стабилността на нискоспиновото състояние. Значително по-добре се представят VN&N и VN&N/PCM методите, но те запазват в голямата си част недостатъците на HF. Двата LYP функционала се оказват като цяло по-акуратни, но най-добро (и все пак не идеално) съвпадение с експерименталната геометрия в качествен и количествен аспект се постига едва след отчитането на полярна водна среда. Това се дължи на адекватното описание на електростатичното взаимодействие между допантния противойон и скелета на тетрамера при използване на PCM. Хибридният функционал в полярна среда дава най-малки абсолютни отклонения от експерименталните дължини на връзки. Методът BLYP/PCM е близък, но все пак втори по акуратност в това отношение. Той, обаче пасва качествено най-добре на експерименталната BLA крива, възпроизвежда делокализацията в системата и е единственият метод, който в полярна среда не показва спиново замърсяване.

В изследването бях направени и две важни за практиката заключения. Първото е, че квантово-химичните изчисления на емералдинова сол показват слаба зависимост от базисния набор. Това улеснява работата с дълги олигомерни вериги. Второто засяга преносимостта на модела. Тетрамерният модел на емералдиновата сол показва слабо изразени краеве ефекти и резултатите за електронната структура получени с него успешно могат да бъдат проектирани към по-големи системи.

От казаното дотук и на базата на *всички* поставени критерии можем да отличим BLYP/6-31G*/PCM метода и тетрамерния модел като подходящ избор за молекулно моделиране на емералдинова сол.

II. ЕФЕКТ НА ПРОТОННО-КИСЕЛИННО ДОТИРАНЕ

II.1. ВЪВЕДЕНИЕ

Изследването представено в настоящата глава обхваща всички възможни поларонни и биполаронни форми на тетрамерен емералдинов хидрохлорид (Фиг. В5) и съответната неутрална база (Фиг. В2,II). То цели да покаже детайлно структурните промени, които настъпват при протониране на емералдиновата база и да опише електронната структура на различните спинови състояния в дотираната форма. Изчисленията са направени във вакуум и в полярно (водно) обкръжение. За всеки от случаите е пресметната относителната стабилност на различните форми на солта, тъй като тя има пряко отношение към механизма на формиране на зарядови носители в молекулярния скелет. Настоящото изследване позволява да се оцени ролята на разтворителя и да се прецени значението на различните противойонни конфигурации.

II. 2. ИЗЧИСЛИТЕЛЕН ПРОТОКОЛ

За целите на изследването са използвани вече утвърдените функционал BLYP и базис 6-31G*. Полярното обкръжение е описано посредством PCM модела на разтворителя, в случая вода. Синглетните форми са моделирани с ограничения вариант на метода, а високоспиновите с неограничения. Всяка от структурите е оптимизирана и е в минимум по отношение на вътрешните координати. Функциите са тествани за стабилност. За разпределението на атомната спинова плътност е използван Мъликенов популационен анализ, а за това на заряда – NBO схемата. Пресмятанията са проведени с Gaussian 03 [143].

II. 3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

II. 3.1. СТРУКТУРНИ ПРОМЕНИ

Оптимизираните дължини на връзки във вакуум и РСМ за емералдиновата база и нейните три протонирани форми, предложени от Стафстрьом и сътрудници, са представени на Фиг. В12.

Структурата получена за хиноидната база (Фиг. В12 и Фиг. В13, черно) и във вакуум, и в полярно обкръжение съответства на очакванията: три ядра с ясно изразен ароматен характер, едно хиноидно с голяма алтернация в дължините на връзките, два аминови и два иминови азотни атома. Геометрията на молекулата се повлиява слабо от водното обкръжение за разлика от досега направените изводи за солта.

Резултатите за дотираните форми ясно показват, че протонирането в която и да е конфигурация води до структурни изменения в скелета на емералдиновата база. Те могат да бъдат наблюдавани както от резултатите във вакуум, така и от тези в РСМ. Ефектът на протониране във всяка една от формите може да бъде обобщен с две основни тенденции:

- Дехиноидизация на хиноидното ядро и деароматизация на съседните два ароматни пръстена от емералдиновата база.
- По-силно изразена дехиноидизация от деароматизация

Очертаните тенденции са проявени с различна сила в зависимост от средата и крайното спиново състояние на дотираните форми.

Резултатите за биполаронната решетка (Фиг. В12, червено) във вакуум показват, че дехиноидизацията е относително слаба и хиноидният пръстен на базата запазва в голяма степен структурата си. При дотиране алтернацията в съседните въглеродни цикли малко се увеличава. Ясно проличава обаче промяната в дължините на връзките около азотните атоми в последните три мономерни звена – понижена алтернация при иминовите азотни атоми и скъсяване на връзката с амино-групата.

За биполаронната решетка промените в скелета са значително по-големи в полярно обкръжение (Фиг. В13, червено). В този случай дехиноидизацията в протонирания пръстен е по-силна в сравнение с вакуум и той се стреми да приеме структурата на съседните два цикъла. Или казано по-друг начин, дефектът се локализира по-добре в рамките на

молекулата. Резултатите за дължините на връзките демонстрират още разрастване на областта, обхваната от дефекта в РСМ. Това може да се забележи от по-изразената промяна при всички четири азотни атома. Както вече видяхме, увеличената дължина на биполарона в РСМ е в съответствие с експерименталните данни [86].

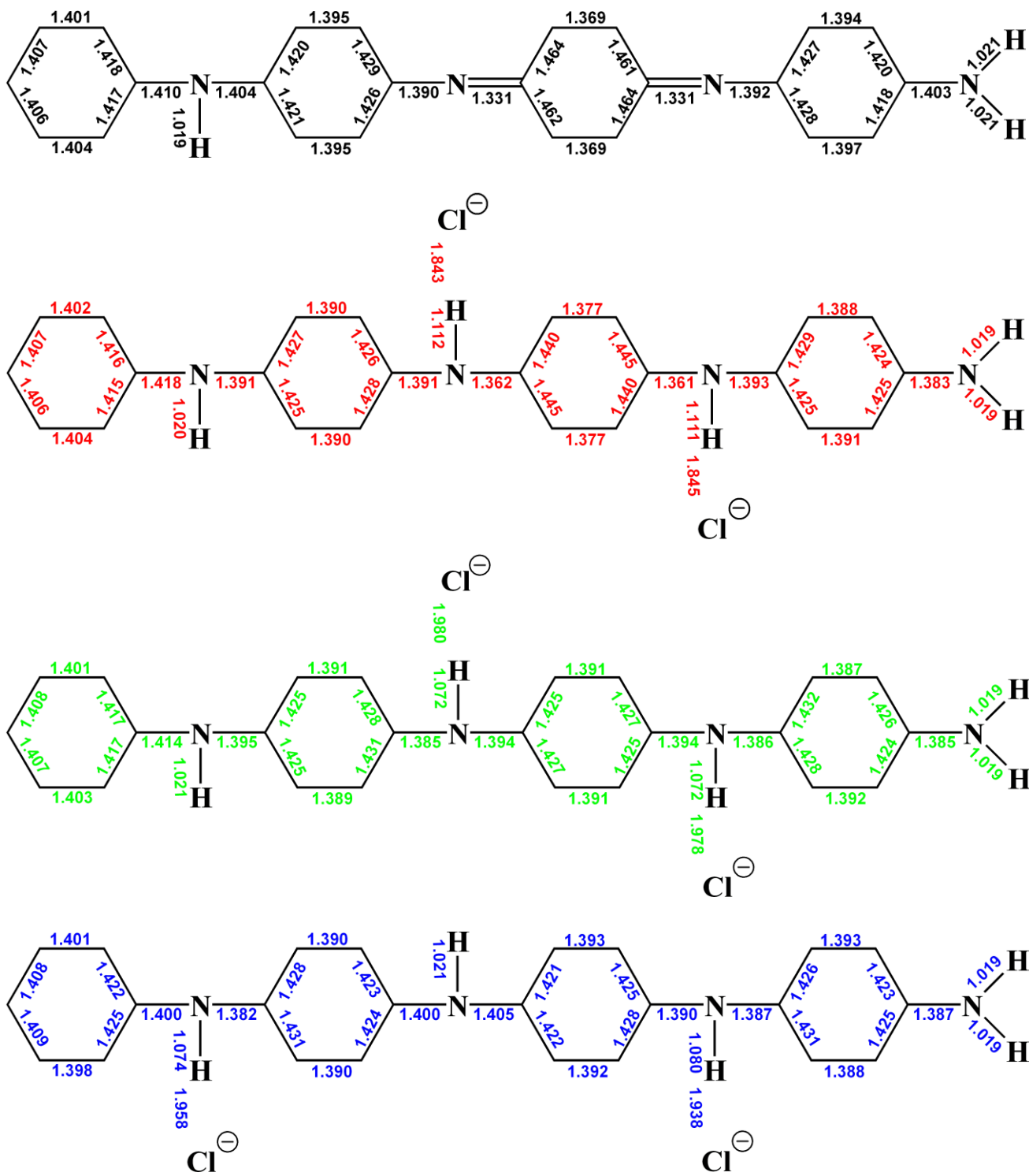
Ще се спрем детайлно на структурните промени при получаване на високоспинови протонирани форми, които не бяха коментирани в Глава I на раздела.

Резултатите за геометрията на *два съседни* поларонни дефекта във вакуум свидетелстват, че хиноидното ядро на базата променя електронната си структура при протониране и приема геометрия много близка до тази на съседните ядра (Фиг. В12, зелено). Като цяло и трите въглеродни фрагмента, обхванати от дефекта, приемат условно ароматна структура след дотиране. От друга страна, съседните въглеродни цикли са слабо деароматизирани спрямо неутралната форма и са със структура много близка до тази в биполаронната решетка. И тук, както при нискоспиновите аналози, се наблюдава понижена алтернация при иминовите азотни атоми от неутралната форма и скъсяване на връзката с amino групата. По отношение на хетероатомите обаче, съществува разлика в биполаронната и разгледаната тук форма. Тя е следствие от по-силната дехиноидизация в триплета и е свързана с размяна на последователността на дългите и къси връзки около бившите иминови азотни атоми. Геометрията на поларонната решетка (Фиг. В12, синьо) е сходна с тази на два близко разположени поларона в емералдиновата сол (Фиг. В12, зелено). Единствената разлика при поларонната решетка е засилената алтернацията при азотния атом от първия мономер и отслабената при хетероатома от втория.

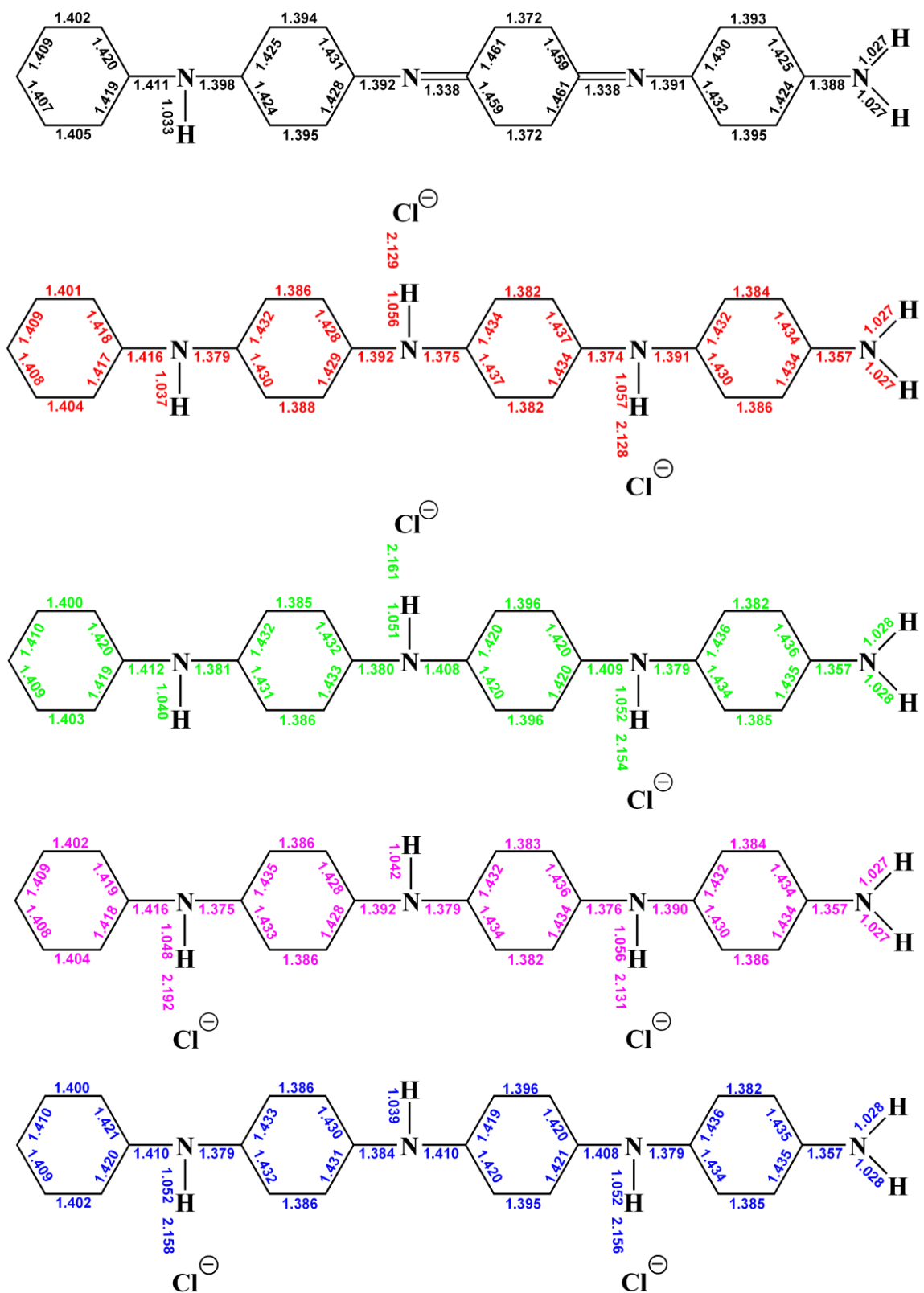
Отчитането на полярна среда при моделиране на високоспиновите форми оказва влияние като засилва изброените тенденции. Важно е да се отбележи, че и двата триплета при оптимизация в РСМ схождат до една и съща структура (Фиг. В13, зелено и синьо). При тях протонирането води до толкова силна дехиноидизация, че хиноидното ядро на базата става дори по ароматно от съседните въглеродни цикли. Последните от своя страна са със слабо понижена алтернация спрямо непротонираната форма, но сравнима с тази при нискоспиновите модели на солта. Дължините на C-N връзките около азотните атоми във вътрешността на веригата се уеднаквяват, което свидетелства за разрастване на дефекта към първия хетероатом. Спрямо биполаронната решетка и тук се наблюдава смяна в последователността на късите и дълги връзки около азотните атоми, свързани с предпоследното ядро. Ясно можем да забележим как единствено при симулациите в полярна среда двата поларонни дефекта, независимо от конфигурацията на противойоните,

се разделят по дължината на олигомерната верига. Това се изразява в редуване на ядра с по-ароматен и ядра с по-хиноиден характер. Подобно сходство между двете високоспинови форми не е докладвано досега в квантово-химични пресмятания по темата. То може да се дължи на няколко причини. Едната е, че според предложения механизъм формата с два близко разположени поларона е междинна. Следователно е възможно тя да представлява метастабилно състояние, което при минимизация на енергията води до крайния продукт на протонирането – поларонната решетка. За да се установи със сигурност това, е необходимо описание на повърхнината на потенциалната енергия по отношение на структурните деформации във веригата. В случая обаче, реакционната координата не е една, а много и то силно зависими една от друга, което затруднява търсенето на метастабилното състояние. Второ вероятно обяснение е, че тази форма не съществува реално. Съмнението произтича от факта, че в действителност тя никога не е наблюдавана експериментално, следователно, тя или е с кратко време на живот, или просто остава едно умозрително предположение. Последното е много вероятно и поради факта, че предложената форма, в която спиновите центрове са доста близо разположени един до друг, все пак изисква локализиран характер на двата дефекта. Тази форма обаче трябва да се получи от биполаронната решетка, която, както видяхме и от експеримента, и от изчисленията с DFT, съвсем не е строго локализирана. Следователно това би коствало на системата голямо количество енергия и е възможен друг по-нискобарьерен механизъм на преминаването от биполаронна в поларонна решетка.

За да се види дали геометричното сходството за високоспиновите форми на солта в РСМ е случайно, резултатите за биполаронна решетка в полярна среда са сравнени с нискоспинова поларонна решетка (Фиг. В5,II синглет). Дължините на връзките за последната са представени на Фиг. В13 във виолетов цвят. При сравнение на двете синглетни форми ясно проличава, че те също достигат до сходна геометрия независимо от различната конфигурация на противойоните.



Фиг. В12 BLYP/6-31G* оптимизирана геометрия (в Å) за тетрамери на: (от горе надолу) емералдинова база (черно), биполаронна решетка (червено), поларонна форма с два близкоразположени дефекта (зелено) и поларонна решетка (синьо) на емералдинова сол



Фиг. В13 BLYP/6-31G*/PCM оптимизирана геометрия (в Å) за тетрамери на: (от горе надолу) емералдинова база (черно), биполаронна решетка (червено), поларонна форма с два близкоразположени дефекта (зелено) и поларонна решетка (синьо) на емералдинова сол

Разликата в геометрията на емералдиновата сол във вакуум и РСМ може да бъде обяснено с междуатомните разстояния в направлението N...H...Cl. От Фиг. В12 проличава, че N-H разстоянията се редуцират в полярна среда в сравнение с вакуум. Като резултат протоните са по-здраво свързани към тетрамерната верига, ефектът на дотиране е по-силно изразен и гореспоменатите тенденции са засилени. Всичко това води до значително по-добро описание на емералдиновата сол с РСМ.

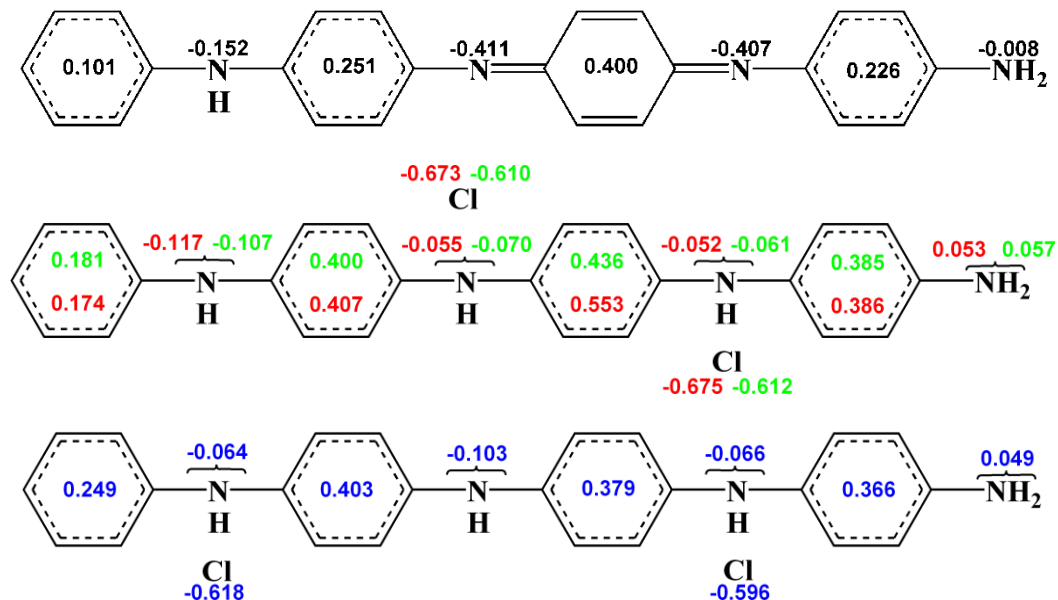
II. 3.2. РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОННАТА И СПИНОВА ПЛЪТНОСТ

На Фиг. В14 са представени сумарните NBO заряди по фрагментни за тетрамера на емералдиновата база и различните форми на солта във вакуум и РСМ (зарядът на H-атоми е прибавен към заряда на атома, с които те са свързани).

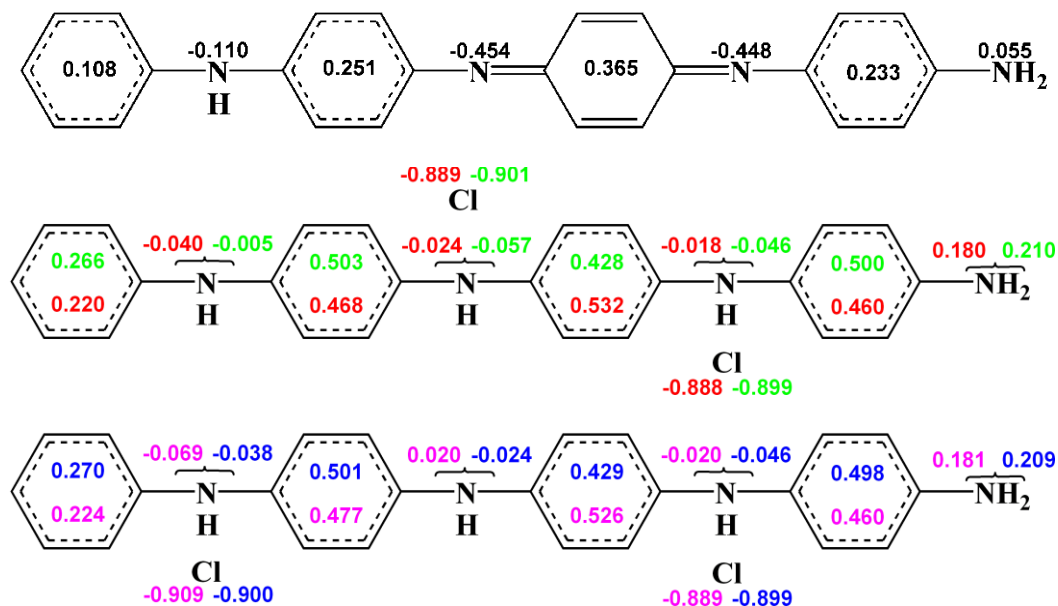
Зарядовото разпределение в неутралната форма е качествено едно и също във вакуум и полярна среда (Фиг. В14, черно). Във веригата на олигомера ясно се отличават ароматните ядра, които са с по-голяма електронна плътност от хиноидното ядро. Най-отрицателно заредените центрове са при иминовите азотни атоми, което логично обяснява защо протонирането на базата става първо в биполаронна решетка. Различия в сумарните заряди на базата във вакуум и РСМ все пак съществуват и се дължат на поляризация на C=N и N-H връзките във водно обкръжение.

Зарядовото разпределение за различните форми на емералдиновата сол във вакуум показват изключително неакуратното описание на системата (Фиг. В14,А). Хлоридните йони в която и да е конфигурация и мултиплетност са с много нисък по абсолютна стойност отрицателен заряд. При това, веригата във вакуум притежава значително по-малко количество положителен заряд (+1.346, +1.220, +1.104 за различните мултиплетности), което е далеч от очакваното +2.000 за биполаронен или два поларонни дефекта. Следователно, няма нищо учудващо във факта, че пресмятанията във вакуум не описват добре емералдиновата сол. Ето защо, в настоящето разглеждане няма да анализираме зарядовото разпределение във вакуум, тъй като то само по себе си е грешно. Както вече беше споменато, никой не отчита полярността на средата при моделиране на взаимодействието база-допант. Представените резултати на Фиг. В14,А ясно свидетелстват за грубата грешка, до която може да доведе неотчитането на този фактор.

A) Вакуум



B) PCM



Фиг. В14 NBO сумарни заряди, пресметнати с BLYP/6-31G* за тетрамери на емералдинова база (черно), биполаронна решетка (червено), поларонна форма с два близкоразположени дефекта (зелено) и поларонна решетка (синьо) на емералдинова сол. А – вакуум, В - PCM

В PCM зарядовото разпределение във формите на солта е напълно акуратно по отношение на противойоните (Фиг. В14,В). Олигомерната верига във всички случаи има голям положителен заряд $\sim +1.800$. Двете нискоспинови форми в полярна среда имат почти еднакво зарядово разпределение, което е естествено следствие от вече изтъкнатото

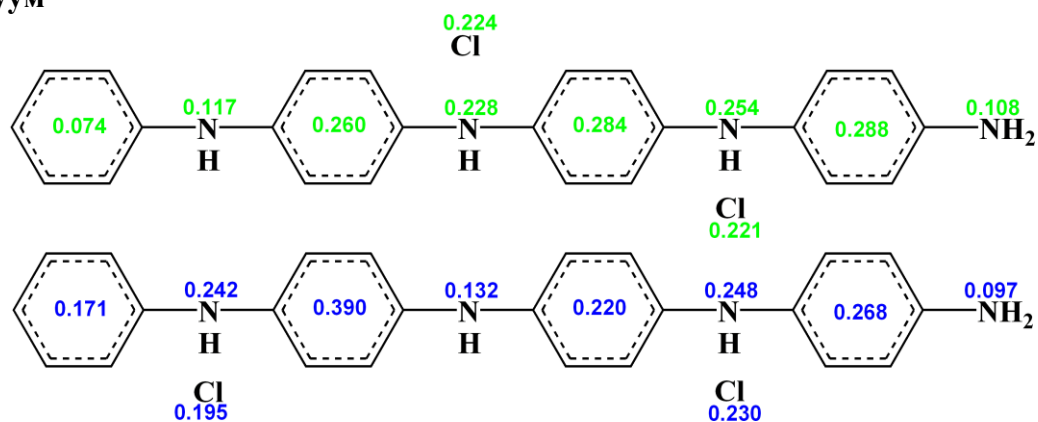
сходство в геометрията (Фиг. В14,В, червено и виолетово).

Вследствие на протониране на базата във високоспинова конфигурация, всички азотни фрагменти значително повишават заряда си. Най-малко количество електронна плътност е съсредоточено в хиноидното ядро, но, за разлика от базата, и съседните въглеродни цикли са с близък положителен заряд. Следователно, можем отново да потвърдим, че биполаронният дефект е концентриран в областта на хиноидното ядро, но също така е значително делокализиран. Делокализацията е добро обяснение защо позицията на противойона не е решаващ фактор за типа на структурната деформация.

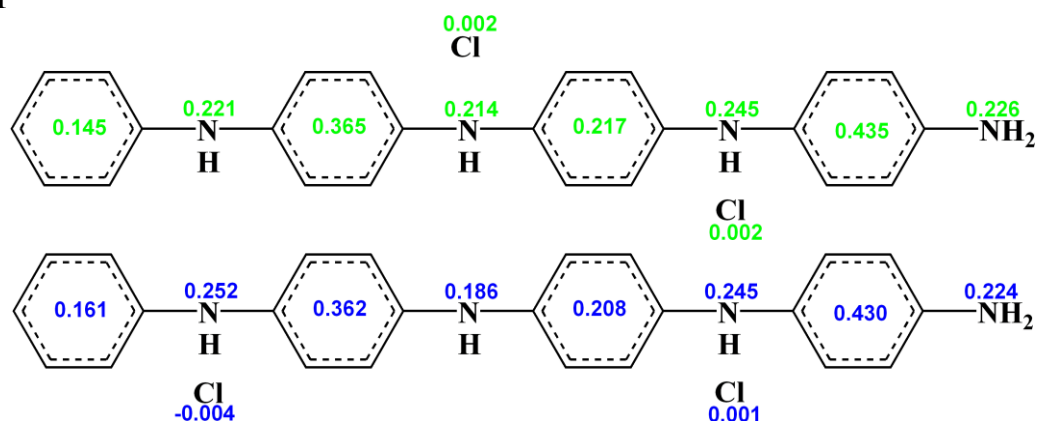
Зарядовото разпределение и в двете високоспинови форми на солта при полярно обкръжение е еднакво (Фиг. В14,В зелено и синьо). И тук ефектът на протониране води до понижаване на електронната плътност около всички азотни центрове. Поларонната решетка и другата високоспинова форма се различават единствено по знака на заряда при първите два азотни фрагмента. В случая на два близко разположени поларона самите азотни атоми N_1 и N_2 са със заряд 0.494 и 0.483, а при поларонната решетка 0.501 и 0.475. Следователно, различието във фрагментите се дължи предимно на малко по-различния заряд на водородните атоми, свързани с тях. Ясно проличава, че в протонираниите триплетни форми дефектите са с различна структура от нискоспиновите случаи. При триплетите бившето хиноидно ядро е със завишена електронна плътност и следователно с по-силно изразен ароматен характер от съседните два въглеродни цикъла. Може да се каже, че в последните се концентрират двата поларонни дефекта, т.е те са разделени. Тъй като цялостният заряд на веригата е еднакъв при всички форми (+1.800), то ясно се отличава фактът, че два поларонни дефекта показват по-делокализирана структура от биполаронните. Това би трябвало да доведе до още по-малка предпочетеност в позицията на противойоните.

От разпределението на спиновата плътност при триплетните форми във вакуум отново се вижда грешното описание на системата (Фиг. В15,А). Ниският заряд на противойоните е довел до висока атомна спинова плътност при тях, което е немислимо за един анион с затворена обвивка. Следователно, тълкуването на резултатите е напълно излишно, поради лисата на връзка с реалния обект.

A) Вакуум



B) РСМ



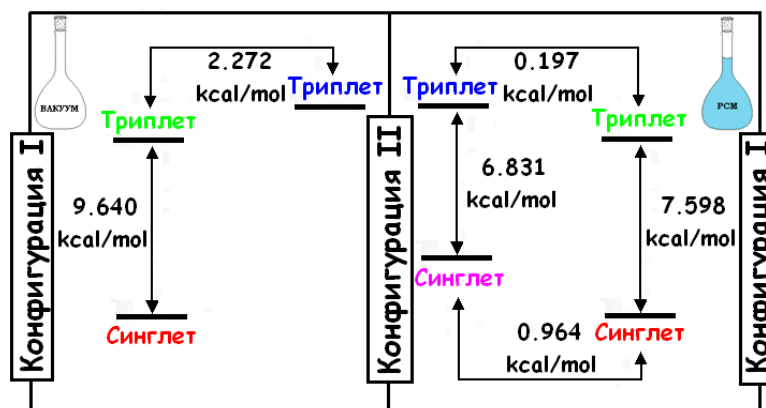
Фиг. В15 Мъликенова спинова плътност по пръстенни фрагменти и азотни атоми (Н-атоми са с почти нулев принос), пресметнати с BLYP/6-31G* за поларонна форма с два близкоразположени дефекта (зелено) и поларонна решетка (синьо) на емералдинова сол. А – вакуум, В - РСМ

Двете високоспинови форми в полярна среда показват сходно разпределение на спиновата плътност (Фиг. В15,В), което е логично следствие от всичко казано дотук. Тя е нулева за противойона. Ясно се забелязва как всички азотни атоми поемат почти равни порции спинова плътност, чието цялостно количество представлява близо 50% от двата неподелени електрона в системата. По отношение на ядрата ясно личи разделянето на полароните чрез минимума в спиновата плътност на бившето хиноидно ядро и втория азотен атом. Все пак, по-голяма част от спина е съсредоточена в крайното ядро, което може би представлява краев ефект. Той е продиктуван от това, че веригата на тетрамера не предоставя достатъчно пространство за делокализация и сепарация на двата поларона. Вероятно това е причина за експерименталния факт, че при тетрамера е стабилна биполаронната форма [86].

II. 3.3. ДВА ПОЛАРОНА ИЛИ ЕДИН БИПОЛАРОН - СТАБИЛНОСТ

Относителната стабилност на различните моделни форми на емералдиновата сол във вакуум и РСМ са представени схематично на Фиг. В16.

Резултатите във вакуум са показани единствено, за да се види голямата разлика в стабилността на биполаронната и поларонната решетка (Фиг. В16, червено и синьо). Тя е приблизително около 13 kcal/mol в полза на нискоспиновото състояние. Същото отношение в РСМ е наполовина по-малко и е от порядъка на 8 kcal/mol. Тъй като и поларонната и биполаронната решетка са полярни съединения, би трябвало и двете да се стабилизират в полярна среда. От намалената разлика можем да предположим, че поларонната решетка е тази, която се благоприятства повече от водното обкръжение.



Фиг. В16 Енергетична разлика (kcal/mol) между различните форми на тетрамерен емералдинов хидрохлорид, пресметната с BLYP/6-31G* във вакуум (ляво) и РСМ (дясно). При конфигурация I са протонирани азотните атоми около хиноидното ядро (N2 и N3), а при конфигурация II - първият и третият азотен атом

Малките разлики между двете нискоспинови и двете триплетни форми в РСМ са напълно очаквани от досега направените изводи за сходство в структурата им. Следователно отново можем да заключим че конфигурацията на противойоните не е определящ фактор за свойствата на солта. Това важи особено за триплетните форми и като цяло се дължи на факта, че дефектите във всички случаи се делокализират и за хлоридните аниони няма строго предпочетена положително заредена област.

Посочените резултати са разгледани само в качествен аспект.

II. 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направените анализи можем още веднъж убедено да заключим, че при моделиране на системата емералдинова база–допант за получаване на акуратни резултати е важно отчитането на полярна среда. В допълнение, по този начин обкръжението на солта се представя по-реалистично отколкото във вакуум и принципно позволява да се изследва зависимостта свойства-среда откроята така ясно в експеримента.

Протонирането на емералдиновата база води до дехиноидизация и деароматизация на фрагментите във веригата като първият процес е доста по-силно изразен. Във всички разгледани случаи биполаронната решетка е най-стабилната форма на тетрамерната сол, в съответствие с експеримента [86], а поларонната най-неизгодна. Дефектите получени при протониране на солта – биполарон или поларони, са делокализирани, като това важи с по-голяма сила за високоспиновите форми. Относителната стабилност на формите на солта не се повлиява съществено от конфигурацията на протоните/противойоните. Една от вероятните причини за нестабилността на поларонната решетка и в реалността е, че в тетрамерът няма достатъчна дължина, за да стане равнопоставено разделяне на двата поларонни дефекта.

III. ЕФЕКТ НА ДОПАНТА И ПОЛЯРНОСТТА НА СРЕДАТА

III. 1. ВЪВЕДЕНИЕ

В досегашните изследвания се концентрирахме основно върху една единствена сол на емералдина, получена при протонно-киселинно дотиране с HCl във водна среда. Това представлява един от най-разпространените начини за синтез на проводящ полианилин. Експериментално показано е, че процесът на дотиране може да се осъществи и с редица други киселини като например – HBr, HNO₃, H₂SO₄, метилсулфонова киселина (MSA), бензенсулфонова киселина (BSA), додецилбензенсулфонова киселина (DBSA), *p*-толуенсулфонова киселина (TSA), камфорсулфонова киселина (CSA) [70,71,145]. Взаимодействието емералдинова база–киселина представлява феноменологично *първично дотиране*. MacDiarmid и Epstein въвеждат понятието първичен допант като: ‘вещество, което в относително малко количество променя драстично електронните, оптични, магнитни и/или структурни свойства на полимера и това се съпровожда с голямо увеличаване на проводимостта [73]. Свойствата на емералдиновата сол зависят от вида на киселината, използвана при дотиране. Така например, получени при еднакви условия протонирани форми във воден разтвор (20°C и 1.2 M киселина) имат проводимост: ~12 S/cm за HCl, 4.7 S/cm за HBr, 7.7 S/cm за HNO₃, 10.1 S/cm за H₂SO₄, 9.7 S/cm за MSA и 3.1 S/cm за CSA [146].

При получаването на емералдинова сол се използват различни по природа и полярност разтворители като вода, хлороформ, *m*-крезол и др. Водата най-често се предпочита при дотиране с минерални киселини, докато и трите солвента са подходящи за сулфоновите киселини. Експериментално установено е, че видът и свойствата на разтворителя (или смес от разтворители) са определящ фактор също и за оптичните характеристики и проводимостта на емералдиновата сол. Последната, в зависимост от солвента, може да варира в широки граници за един и същ първичен допант. Така например емералдин-CSA в хлороформ показва проводимост 10⁻¹S/cm, а в *m*-крезол може да достигне 400 S/cm. Все пак е важно да се отбележи, че не всяка CSA сол синтезирана в *m*-крезол има подобна завидна проводимост, тъй като факторите определящи крайната и стойност са комплексни [71]. За да се обясни влиянието на разтворителя, е въведено понятието *вторично дотиране* [73]. Вторичният допант се дефинира като: ‘привидно

‘инертно’ вещество, което, прибавено към първично дотирания полимер, индуцира допълнителна промяна в гореизброените свойства, включително и в проводимостта’. Той се различава от първичния допант по това, че измененията в свойствата на полимера могат да бъдат запазени дори след премахването му.

От изброените по-горе разтворители роля на вторичен допант играе *m*-крезолът. Въздействието му се обяснява с химичната природа на този разтворител, която го определя като ‘добър разтворител’ за полианилин-CSA солта. Той солватирва относително добре полимерната верига и/или противойона, притежава сравнително добра полярност, източник е на π - π взаимодействия с емералдина и на потенциални водородни връзки [147]. Тази сложна съвкупност от характеристики е неприсъща на водата или хлороформа. Наличието ѝ, обаче променя молекулната конформация, изпъва веригата, намалява дефектите по протежение на π -спрежението и повлиява положително обемната компонента на проводимостта (в частност вътрешномолекулната).

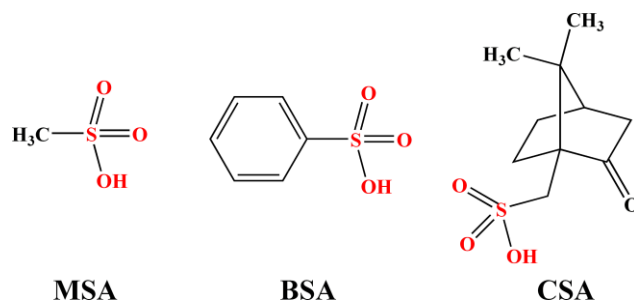
Както става ясно от изложеното, взаимодействието допант-емералдин-разтворител е с доста сложна природа и представлява интерес в настоящата дисертация, която цели именно изследване на връзката среда (разтворител, киселина) - свойства при полианилин. Квантово-химичното изследване на тази система би позволило да се направи оценка на отделните по характер влияния. От всички възможни взаимодействия, на *ab initio* ниво е най-лесно да се моделират експлицитно взаимодействието първичен допант–полианилин и електростатичните взаимодействия емералдинова сол–разтворител. За целта в настоящето изследване са проведени изчисления на моделна емералдинова сол с широк набор от допанти в комбинация с имплицитна среда на три различни разтворителя. Оценен е ефектът на дотиране върху базата, влиянието на първичния допант и полярността на средата. Подобно широкоспектърно теоретично изследване на взаимодействието полианилин- допанти не е докладвано досега в литературата.

III. 2. ИЗЧИСЛИТЕЛЕН ПРОТОКОЛ

В настоящето изследване са моделирани проводящи соли, произлезли от тетрамерна емералдинова база (Фиг. B1,II) и различни протониращи агенти. Най-общо последните могат да се разделят на два вида киселини: неорганични – HCl, HBr, H₂SO₄ и органични - MSA, BSA и CSA (Фиг. B17). За всяка от солите са разгледани две възможни форми - биполаронна (Фиг. B5,I синглет) и поларонна (Фиг. B5,II триплет) решетка. При

изчисленията е изследвано влиянието на три разтворителя: вода, *m*-крезол и хлороформ. Те са с различна полярност и съответните им диелектрични константи са: $\epsilon_{\text{вода}} = 78.35$, $\epsilon_{m\text{-крезол}} = 12.44$ и $\epsilon_{\text{хлороформ}} = 4.71$. Водата е имплицитен разтворител за HCl, HBr, H₂SO₄ и CSA солите, *m*-крезолът – само за CSA, а хлороформът – за всички сулфонови киселини MSA, BSA и CSA. За да се проследи ефекта на дотиране върху базовата форма, неин тетрамерен модел е симулиран в присъствие на всеки от трите различни разтворителя.

Оптимизацията на системите е проведена с BLYP/6-31G*/PCM. Всички синглетни форми са моделирани с ограничените версии на методите, а триплетните с неограничените. Всяка от структурите е подложена на честотен анализ и е в минимум по отношение на атомните координати. За оценка на зарядовото разпределение е използван NBO анализът. На базата на DFT геометриите е проследена промяната в биполаронната ивица (най-дълговълновия преход) посредством CIS метода. Използването на различни методи за описание на геометрията на проводящи полимери и техните свойства е често използвана практика и се налага поради липсата на универсален метод, който изцяло да описва акуратно подобни системи [90]. Пресмятанията са осъществени с G09 [144].

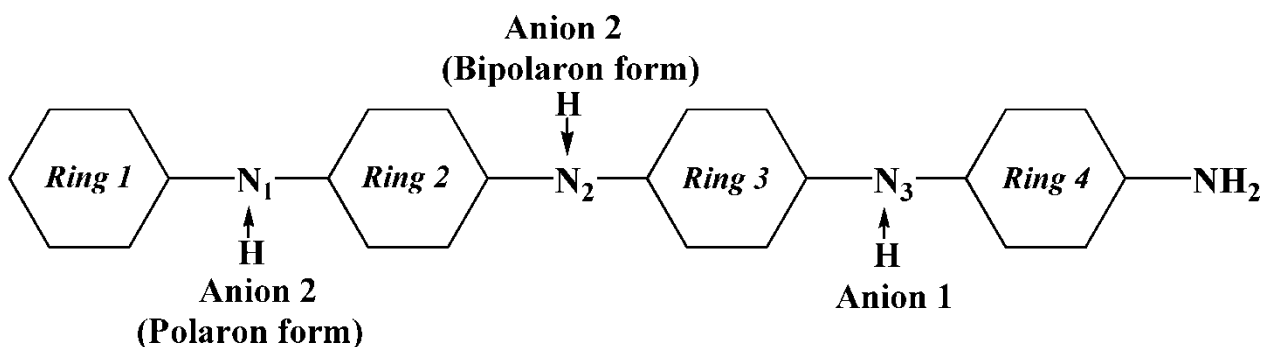


Фиг. В17 Протониращи агенти от семейството на сулфоновите киселини, използвани в молекулното моделиране на емералдинова сол: метилсулфонова киселина (MSA), бензенсулфонова киселина (BSA) и камфорсулфонова киселина (CSA)

III. 3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

III. 3.1 МОЛЕКУЛНА ГЕОМЕТРИЯ

За да се оцени влиянието на полярната среда и вида на допанта върху молекулната геометрия на емералдиновата сол и база е проследена алтернацията в дължините на връзките VLA по молекулни фрагменти (Фиг. В18). Тя е пресметната като разлика от дължините на двата вида връзки във всеки фрагмент.



Фиг. В18 Схематично представяне на различни фрагменти в NH_2 -завършен тетрамер на емералдинова сол в биполаронна и поларонна решетка

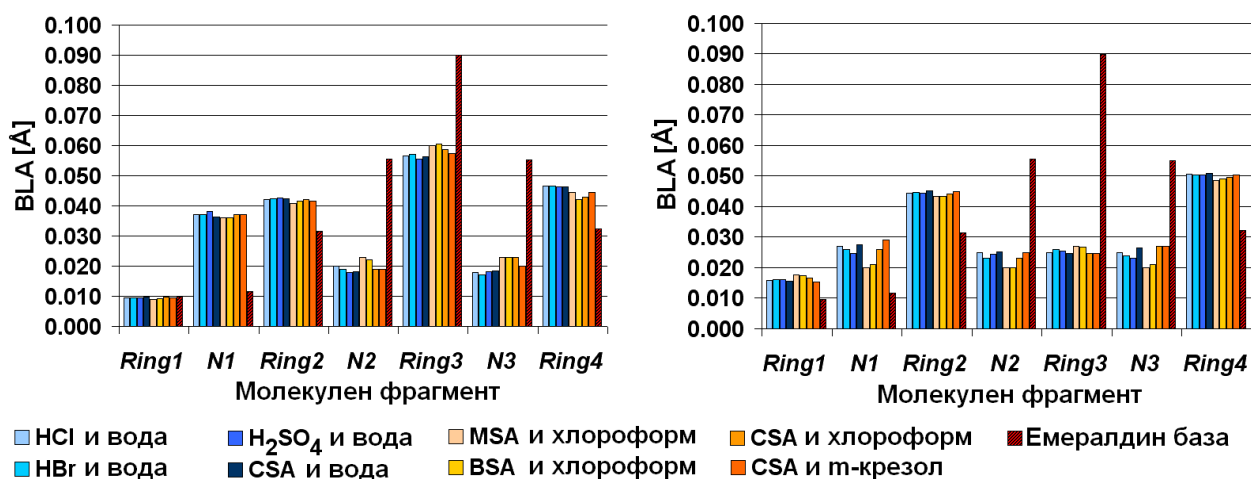
Таблица В8 Алтернация в дължините на връзките BLA [\AA] по фрагменти, получени с BLYP/6-31G*/PCM, за емералдинова база във вода, *m*-крезол и хлороформ, както и осреднените стойности от трите разтворителя.

Разтворител	Вода	Хлороформ	<i>m</i> -Крезол	Средно
Ring1	0.010	0.010	0.010	0.010
N ₁	0.013	0.010	0.011	0.012
Ring2	0.032	0.031	0.031	0.032
N ₂	0.054	0.057	0.056	0.056
Ring3	0.088	0.091	0.090	0.090
N ₃	0.052	0.057	0.056	0.055
Ring4	0.034	0.031	0.032	0.032

Резултатите за BLA при базовата форма в трите разтворителя не показват зависимост от полярността на средата. Затова при сравнение са използвани осреднени данни от различните солвенти, поместени в последната колона на Таблица В8. Те показват вече коментираната структура на емералдиновата база с ясно изразени хиноидни и ароматни фрагменти, съответно със силна и с по-слаба алтернация.

При сравнително разглеждане на BLA в биполаронните решетки на различните соли ясно се вижда, че ефектът на протониране върху молекулната геометрия на базовата форма е качествено един и същ (Фиг. В19, ляво). При дотираните форми алтернацията във фрагмент Ring3 и при иминовите азотни атоми (N₂, N₃) намалява значително спрямо базата, като се засилва в съседните ядра и при третия хетероатом. Структурният дефект не

засяга единствено ароматното ядро от фениловия край и обхваща цялата останала част на молекулата, включително и NH₂ групата. Тези тенденции се проявяват независимо от вида на протониращия агент и полярността на разтворителя и корелират добре с експериментални данни за структура на биполаронен дефект в емералдинови олигомери [86]. Малки количествени различия в BLA се наблюдават в областта на протонираните азотни атоми и бившия хиноиден пръстен (Ring3, N₂, N₃). Органичните допанти в комбинация с хлороформ показват слабо засилена алтернация в тези молекулни фрагменти, но като цяло строга тенденция не би могла да се отличи.



Фиг. B19 Алтернация в дължините на връзките BLA [в Å] по фрагменти за емералдинова база, биполаронна (ляво) и поларонна (дясно) решетка получени с BLYP/6-31G*/PCM в различни разтворители

При сравнително разглеждане на BLA в поларонните решетки на солите (Фиг. B19, дясно) се наблюдава отново един и същ качествен ход. Спрямо базата при всички е налице засилена алтернация в Ring2, Ring4 и N₁ и занижена в областта на бившето хиноидно ядро. Във високоспиновите състояния на солта се забелязва редуване на цикли с по-изразен ароматен характер и такива с по-изразен хиноиден, както и уеднаквяване на азотните атоми. Като цяло поларонните дефекти са по-добре делокализирани по молекулната верига от биполаронните. Освен от общия ход на BLA на графиката, това се забелязва и от слабото ангажиране на фениловия край (Ring1) в структурната деформация. И при високоспиновите системи се наблюдават малки количествени различия в зависимост от допантите и разтворителя. В тези случаи те засягат азотните атоми, които при допанти

MSA и BSA в хлороформ са с леко понижена алтернация спрямо останалите случаи. И тук обаче силно изразена зависимост на молекулната геометрия от вида на допанта и полярното обкръжение не би могла да се отличи.

Таблица В9 Средно разстояние [\AA] между киселинния анион и протоните при биполаронна (N_2 и N_3) и поларонна решетка (N_1 и N_3) на различните емералдинови соли, получени с BLYP/6-31G*/PCM. При многовалентните йони е взето разстоянието до най-близкия O-атом.

Допант	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Вода			Хлороформ			m-Крезол	
Биполаронна решетка								
$R_{\text{Anion-H}}$	2.076	2.228	1.759	1.717	1.661	1.677	1.672	1.700
Поларонна решетка								
$R_{\text{Anion-H}}$	2.098	2.246	1.780	1.730	1.672	1.688	1.669	1.705

При разглежданите емералдинови соли противойоните се намират на различно отстояние от веригата. Средното разстояние между киселинните аниони и съответните им протони $R_{\text{Anion-H}}$ за всяка от дотираните форми е представено в Таблица В9. Резултатите показват, че разстоянието $R_{\text{Anion-H}}$ нараства в реда $\text{RSO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$, в който нарастват и йонните радиуси. Разликите в разстоянията с различните противойони са приблизително равни на разликите в йонните им радиуси, които са 0.15\AA за Br^-/Cl^- и 0.30\AA за $\text{Cl}^-/\text{RSO}_3^-$. За йонен радиус в случая на RSO_3^- е взет този на SO_4^{2-} (1.49\AA). Също така от представените данни за CSA се вижда, че разстоянията $R_{\text{Anion-H}}$ нарастват с увеличаване на полярността на разтворителя.

III.3.2 РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОННАТА И СПИНОВА ПЛЪТНОСТ

Резултатите за NBO зарядите по фрагменти, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM за биполаронна решетка на емералдиновите соли и базата са представени в Таблица В10. Зарядовото разпределение във всички случаи е доста сходно. Бившият хиноиден пръстен (Ring3), поема най-голяма част от положителния заряд във веригата и запазва в известна степен характера си спрямо съседните пръстенни фрагменти (Ring2 и Ring4), които са с понижена, но все пак по-висока електронна плътност. Всички азотни атоми също повишават заряда си спрямо емералдиновата база и участват в стабилизацията на дефекта.

При протонираните азотните томи (N_2 и N_3) се наблюдават малки разлики в зависимост от противойона. Те са продиктувани от различията в йонните им радиуси, респективно разстоянията $R_{\text{Anion-H}}$ (Таблица В9). Колкото по-близо до веригата е разположен противойонът, толкова протоните са по-слабо свързани към азотните атоми и техният положителен заряд е по-висок. Това води до понижена електронна плътност на протонираните азотни атоми в случаите на RSO_3^- спрямо моноатомните аниони. С увеличаване полярността на разтворителите се засилва леко делокализацията на дефекта. Фрагментът Ring3 в хлороформ е с най-висок положителен заряд, следван от *m*-крезол и вода, независимо от противойоните. В същото време се наблюдава слабо понижение на електронната плътност в съседните въглеродни цикли, което е пропорционално на диелектричната константа на средата.

Таблица В10 NBO сумарни заряди по молекулни фрагменти на биполаронна решетка в емералдинови соли, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM.

	База	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Средно	Вода			Хлороформ			<i>m</i> -Крезол	
Ring1	0.093	0.216	0.215	0.221	0.216	0.205	0.208	0.215	0.216
N ₁	-0.131	-0.064	-0.064	-0.061	-0.063	-0.081	-0.079	-0.075	-0.067
Ring2	0.271	0.464	0.461	0.475	0.463	0.453	0.458	0.468	0.466
N ₂	-0.436	-0.025	-0.033	0.005	0.003	0.007	0.006	0.011	0.006
Ring3	0.392	0.541	0.533	0.546	0.539	0.559	0.560	0.550	0.543
N ₃	-0.431	-0.019	-0.027	0.010	0.005	0.013	0.013	0.008	0.006
Ring4	0.232	0.457	0.453	0.460	0.454	0.444	0.446	0.432	0.445
NH ₂	0.028	0.157	0.156	0.160	0.155	0.133	0.134	0.122	0.143
Anion1	-	-0.864	-0.846	-0.907	-0.888	-0.866	-0.873	-0.866	-0.880
Anion2	-	-0.864	-0.847	-0.907	-0.884	-0.866	-0.872	-0.866	-0.877

И за поларонната решетка на различните емералдинови соли се наблюдава качествено едно и също зарядово разпределение по молекулни фрагменти (Таблица В11). Силната дехиноидизация на Ring3 след протониране ясно проличава при всички разгледани системи, тъй като този фрагмент е с по-висока електронна плътност от

съседните въглеродни цикли. Това ясно показва качествено различна картина от нискоспиновите аналози и стремеж към разделяне на зарядите на двата поларонни дефекта и концентрирането им в Ring2 и Ring4. Всички азотни фрагменти също стабилизират дефекта, като при тях това е за сметка на повишаване на заряда спрямо базата. В сравнение с биполаронните им аналози, зарядът при високоспиновите форми е много по-добре делокализиран по молекулната верига.

Таблица В11 NBO сумарни заряди по молекулни фрагменти в поларонна решетка на емералдинови соли, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM.

	База	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Средно	Вода			Хлороформ			<i>m</i> -Крезол	
Ring1	0.093	0.277	0.274	0.285	0.272	0.293	0.296	0.286	0.276
N ₁	-0.131	-0.035	-0.044	-0.009	-0.012	0.000	0.001	-0.001	-0.008
Ring2	0.271	0.498	0.491	0.502	0.499	0.484	0.488	0.489	0.496
N ₂	-0.436	-0.049	-0.050	-0.047	-0.049	-0.069	-0.068	-0.069	-0.057
Ring3	0.392	0.427	0.423	0.435	0.423	0.423	0.426	0.420	0.422
N ₃	-0.431	-0.044	-0.053	-0.019	-0.021	-0.012	-0.012	-0.012	-0.018
Ring4	0.232	0.492	0.484	0.496	0.493	0.467	0.471	0.477	0.487
NH ₂	0.028	0.182	0.180	0.185	0.181	0.151	0.153	0.150	0.170
Anion1	-	-0.874	-0.851	-0.914	-0.891	-0.869	-0.877	-0.869	-0.883
Anion2	-	-0.874	-0.854	-0.914	-0.894	-0.868	-0.877	-0.871	-0.886

Протонираните азотни атоми при кислород-съдържащите киселини са с повишен заряд спрямо другите соли и това е резултат на различния йонен радиус на допантите. И тук се очертава слабо увеличение на делокализацията с нарастване на полярността на солвента, което лесно се забелязва при оглед на фрагменти Ring2 и Ring4, чиито заряди се уеднаквяват все повече в реда хлороформ, *m*-крезол, вода.

Резултатите за сумарните Мъликенови спинове плътности при поларонните решетки на емералдиновите соли, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM са представени в Таблица В12. Подобие то в структурата на всички триплетни форми логично се предава и на спиновата плътност. Най-голяма спинова плътност във дотираните форми носят последните им пръстенни фрагменти, Ring4, следвани от Ring2. И останалите два

въглеродни цикъла поемат спинова плътност, но в значително по-малко количество. При азотните атоми тя е със завишена стойност в протонираните позиции N₁ и N₃, но като цяло и четирите хетероатома поемат съизмеримо количество спин. Разделянето на най-наситените на спин фрагменти с област на относително понижена спинова плътност в областта на Ring3 и N₂ демонстрира разделянето на двата поларона в олигомерната верига.

Таблица В12 Мъликенови сумарни спиновы плътности по молекулни фрагменти в поларонна решетка на емералдинови соли, пресметнати с BLYP/6-31G*/PCM .

	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Вода				Хлороформ			<i>m</i>-Крезол
Ring1	0.180	0.186	0.188	0.188	0.212	0.210	0.204	0.185
N₁	0.262	0.256	0.258	0.268	0.281	0.280	0.284	0.272
Ring2	0.357	0.352	0.358	0.356	0.347	0.348	0.352	0.360
N₂	0.172	0.171	0.174	0.170	0.156	0.157	0.157	0.167
Ring3	0.215	0.219	0.220	0.213	0.227	0.225	0.214	0.213
N₃	0.252	0.247	0.246	0.259	0.264	0.264	0.271	0.261
Ring4	0.419	0.412	0.421	0.417	0.399	0.402	0.405	0.416
NH₂	0.205	0.202	0.208	0.201	0.182	0.184	0.183	0.198

III. 3.3 БИПОЛАРОН ИЛИ ДВА ПОЛАРОНА

За да се оцени относителната стабилност на биполаронната и поларонна решетка при различните дотирани форми са пресметнати разликите в тоталните енергии на синглета и триплета за всяка от системите - $\Delta E_{\text{бипол-пол}}$. Резултатите са поместени в Таблица В13. Отрицателният знак означава по-стабилна нискоспинова форма.

Таблица В13 Разлика в тоталните енергии $\Delta E_{\text{бипол-пол}}$ на биполаронна и поларонна решетка (kcal/mol) при различни емералдинови соли, пресметната с PCM/BLYP/6-31G*.

	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Вода				Хлороформ			<i>m</i>-Крезол
$\Delta E_{\text{бипол-пол}}$	-8.71	-8.86	-9.16	-8.55	-11.19	-10.97	-10.94	-9.54

Данните за относителната стабилност показват, че на ниво тетрамер биполаронната решетка е най-стабилна във всички разглеждани случаи, без значение на противойоните и полярността на разтворителя. Може да се предположи, че тетрамерната верига не предоставя достатъчна дължина за равностойно разпространение на двата поларонни дефекта и те се оказват по-неизгодни. Енергетичните разлики между синглетните и триплетни състояния на солите намаляват с увеличаването на диелектричната константа на средата. Това само по себе си означава, че високоспиновата форма се стабилизира електростатично във водно обкръжение. Това наблюдение е още по-убедително, когато се разгледат диполните моменти от Мъликеновия популационен анализ за биполаронната и поларонна решетка. Във всички разглеждани случаи високоспиновата форма на дадена сол е значително по-полярна от синглетния аналог, като разликата в диполните им моменти може да варира от 20-38 D. Това обяснява защо с увеличаване на диелектричната константа на разтворителя се стабилизира поларонната решетка. Естествено в системата допант-емералдин-солвент има наличие и на друг вид взаимодействия, които могат да благоприятстват или променят наблюдаваната тенденция. В рамките на един и същ разтворител относителната стабилност на ниско и високоспиновата форма е еднаква и от направените изчисления може да се заключи, че протониращият агент не е първостепенен фактор в разглеждания случай.

III. 3.4 ОПТИЧНИ СВОЙСТВА

В тази подглава ще проследим как се променя най-дълговълновият преход при нискоспиновите форми на различните соли в зависимост от обкръжението. Изследването има за цел да проследи само *качествената* промяна в енергията на прехода. Резултатите, пресметнати с CIS метода на база оптимизираните с BLYP/6-31G*/PCM геометрии, са представени в Таблица B14.

Данните от направените симулации показват, че протониращия агент отново не може да се определи като първостепенен фактор. Както може да се забележи от Таблица B14, за един и същ разтворител най-дълговълновият преход варира слабо по отношение на енергията. Като важен фактор обаче тук може ясно да се открие полярността на солвента.

Таблица В14 Най-дълговълнов преход в биполаронна решетка на различни емералдинови соли, пресметнати с CIS метода на база оптимизираните с BLYP/6-31G*/PCM геометрии. Дължина на вълна λ [nm], енергия E [eV] и сила на осцилатора f .

	HCl	HBr	H ₂ SO ₄	CSA	MSA	BSA	CSA	CSA
Разтворител	Вода				Хлороформ			m-Крезол
λ [nm]	2018.81	2022.8 2	2118.32	1994.7 1	1057.6 5	1079.9 5	1101.7 8	1523.29
E [eV]	0.614	0.613	0.585	0.622	1.172	1.148	1.125	0.814
f	0.878	0.902	0.863	0.948	1.623	1.620	1.638	1.230

Както се вижда, за сходна геометрия на скелета увеличаването на диелектричната константа влияе силно батохромно и хипохромно на най-дълговълновия преход. Във всички разгледани случаи най-голям принос в разглеждания преход има НОМО-АМО преходът с коефициент ~ 0.65 (± 0.01), което за тетрамера съответства на биполаронната ивица. Формата на АМО за всички соли е като тази, представена на Фиг. В11.

III. 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направените моделни изчисления може да се заключи, че молекулната структура и електронната плътност на биполаронната и поларонна решетка на емералдиновата сол не зависят качествено от вида на протониращия агент. Следователно, изолираното електростатично взаимодействие допант-полианилин е неспецифично. В теоретичното разглеждане като фактор, определящ малките структурни разлики между солите, може да се отличи предимно полярността на разтворителя. Високата диелектрична константа на средата благоприятства ефекта на първично дотиране и стабилизира поларонната решетка. Като цяло обаче, наличните резултати не са достатъчни за да обяснят ефекта на вторично дотиране върху молекулната геометрия. Това ни позволява да заключим, че електростатичното взаимодействие с разтворителя на молекулно ниво, каквито се отчитат в конструирания модел, не са определящи за емпирично наблюдаваните зависимости. За да бъдат по-добре изучени в детайли взаимовръзките протониращ агент – полианилин – разтворител е необходимо отчитането и на експлицитен разтворител. Отчитането на химичната структура на обкръжаващата

среда би внесла специфични междумолекулни взаимодействия и оттам различия в структурата и свойствата на емералдиновите соли.

Направените изчисления ясно показват силното влияние на полярността на средата върху оптичните характеристики на олигомерните соли. Увеличаването на полярността води до силно бато- и хипохромно отместване на биполаронната ивица в спектъра.

IV. ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИАНИЛИН – ЕФЕКТ НА РЕАКЦИОННАТА СРЕДА

IV.1. ВЪВЕДЕНИЕ

Синтезът на високоорганизирани филми от спрегнати полимери предоставя възможност за приложението им като метални или полупроводникови компоненти в електрониката. Добрата подредба на веригите и стриктната ориентация на π - π стекинга им по отношение на повърхността на полимерните филми е необходимо условие за контрол на преноса на заряд в потенциалните устройства. Измежду всички спрегнати полимери, полианилинът е вероятно един от най-подходящите кандидати за подобно приложение. Това е продиктувано от възможността за обратима трансформация на проводящата и полупроводящата му форма и семплото му синтетично получаване [148]. Най-често полианилинът се приготвя чрез окислителна полимеризация на анилин в кисела среда. Крайният продукт на синтеза е емералдинова сол, която представлява неразтворимо и нетопимо вещество, съдържащо обикновено до 40% кристална фаза. Депротонирането на емералдиновата сол се осъществява в алкален воден разтвор, при което се получава аморфна полупроводяща емералдинова база. Тя е разтворима в *N*-метилпиролидон (NMP) и това е най-често използваният солвент при отлагане на полимерни филми на емералдиновата база [85,148]. Проводящата форма на полианилина – емералдиновата сол – може да се получи при потапяне на филм от емералдинова база във воден разтвор на солна киселина. Алтернативен подход за получаване на филми е отлагането на разтвор на емералдинова база, дотирана с производни на сулфононите [149-152] (Фиг. В17) или фосфорните [153] в подходящ разтворител като *m*-крезол, хлороформ или трифлуороцетна киселина.

Полианилин, дотиран по този начин, може да се разгледа като полимер, при който страничните групи са прикачени към молекулния скелет чрез йонни връзки. За подобен тип макромолекули се знае, че могат да формират голямо разнообразие от подредени структури чрез самоорганизация [149,150,154-158]. Измежду всички получени по този начин филми само тези дотирани с CSA показват значителна, но никога не надвишаваща 40% кристалност [89,159-162].

В обобщение може да се заключи, че всички начини за получаване на полианилинови филми се базират на пост-синтетично третиране, което осигурява разтворимостта на полимера. Нещо повече, досега не са получавани високо ориентирани и кристални полианилинови филми, въпреки че това е основен стремеж на повечето експериментални изследвания. Цел на представеното експериментално изследване е *директното* получаване на подредени проводящи филми по време на синтеза, като при това се използва основно *влиянието на реакционната среда*.

IV.2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

IV.2.1 МАТЕРИАЛИ

За провеждането на синтеза са използвани следните материали - анилин (Acros Organics), амониев персулфат (Carlo Erba Reagenti), мравчена и солна киселина, NaCl и LiCl (Sigma-Aldrich). Всички материали са използвани както са предоставени от производителя.

IV.2.2 СИНТЕЗ

Направени са набор от синтези на полианилин. Всички те са проведени в 5.0 M воден разтвор на мравчена киселина с окислител $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Концентрацията на сол (NaCl или LiCl) в различните проби варира от нула до 4.2 M, а температурата – от стайна до – 35°C. В синтезите проведени при отрицателни температури реакционната смес запазва течно агрегатно състояние. След полимеризация, получената полианилинова суспензия е филтрувана и прахообразният продукт е промит с концентриран воден разтвор на мравчена киселина (5.0 M и по-концентриран). Продуктът е отложен върху стъклен субстрат и сушен при стайна температура.

IV.2.3 ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРОБИТЕ

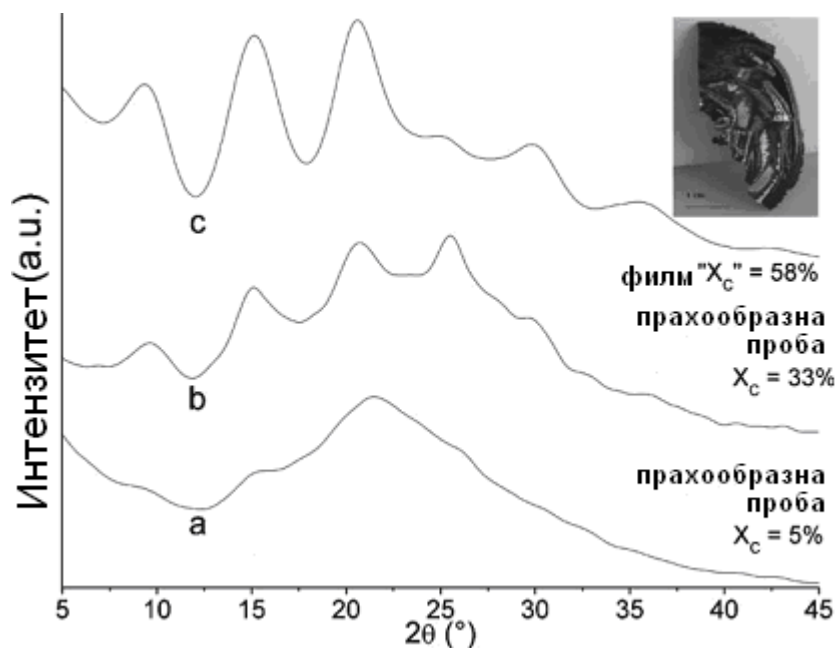
Получените филми са охарактеризирани с едномерна X-гау дифракция (XRD), проведена при стайна температура с Philips X'Pert дифрактометър в два различни режима: рефлексия и трансмисия (CuK_α radiation, $\lambda=1.542 \text{ \AA}$). Дифрактограмите са получена с ъглова стъпка 0.05° и различно времево излагане на филмите – от 2 до 180 s. Степента на кристалност X_c е пресметната от дифракционните криви [163].

Микроскопските снимки на полианилиновите филми от сканиращ електронен микроскоп (SEM) са получени с апарат FEI Quanta 400. Повърхността им е охарактеризирана с атомно-силова микроскопия в динамичен режим на работа с помощта на Digital Instruments MultiModeTM, свързан с NanoScope IV контролер.

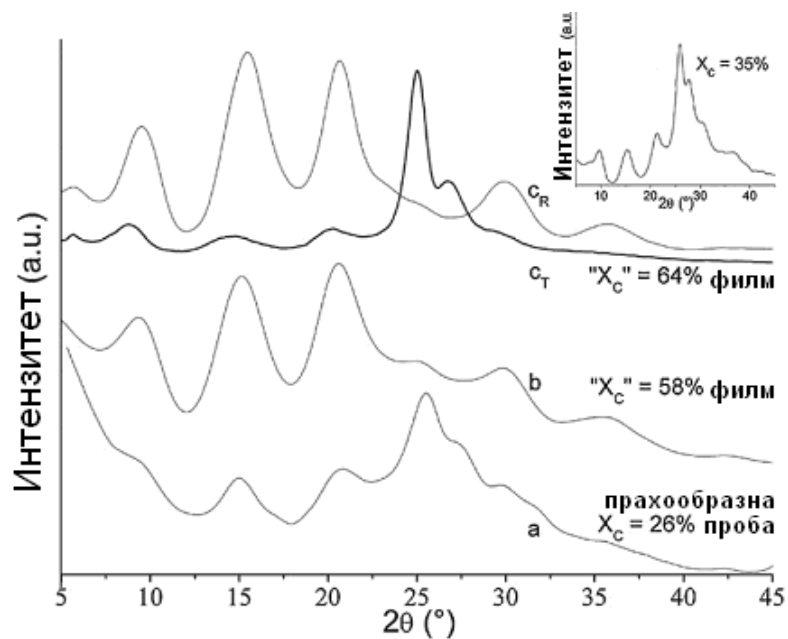
Термогравиметричният анализ (TGA) на пробите е осъществен с апаратура GTA 851 Mettler Toledo в азотна атмосфера при скорост на отгряване $10^\circ/\text{min}$.

IV.3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Едномерните дифрактограми на полианилиновите проби, синтезирани при различна температура и концентрация на NaCl, са показани на Фиг. B20 и Фиг. B21. От тях може да се види, че полианилиновият продукт, получен в отсъствие на NaCl, е аморфен. Добавянето на NaCl в реакционната среда, както и понижаването на температурата при полимеризация, водят до засилване в интензитета на дифракционните пикове по отношение на аморфното хало. Важно е да се отбележи, че филмите с кристалност над 50% (степената на кристалност - X_c за изследваните филми е посочена в кавички, за да се отчете факта, че при едномерните дифрактограми може да е занижена) са самоотлепващи се филми с метален блясък.



Фиг. В20 XRD криви на полианилинови проби, синтезирани при 0°C в 5.0 М воден разтвор на мравчена киселина и концентрация на NaCl а) 0.0 М, б) 2.0 М и в) 4.2 М. Измерванията са направени в рефлексия, а X_c представлява степента на кристалност

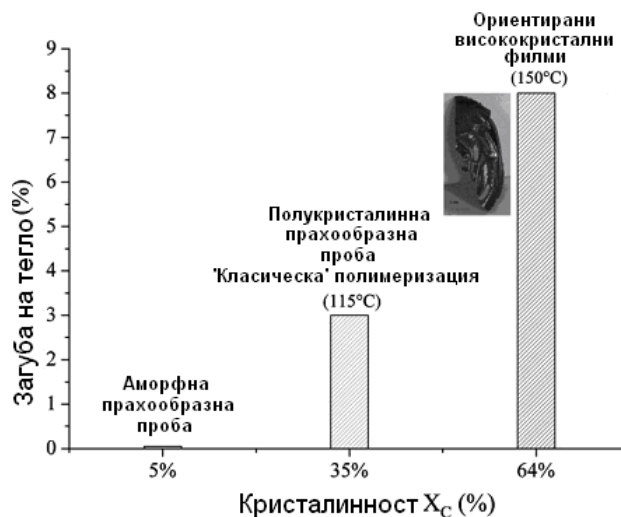


Фиг. В21 XRD криви на полианилинови проби, синтезирани в 5.0 М воден разтвор на мравчена киселина и концентрация на NaCl 4.2 М при а) стайна температура, б) 0°C и в) -27°C. Измерванията са направени в рефлексия, а X_c представлява степента на кристалност. Кривата в) е получена в трансмисия и е дадена за сравнение. В горния десен ъгъл е показана дифрактограма на полианилин, получен при 'класическа' полимеризация

Както може да се види от двете фигури, полианилиновите филми показват дифракционни пикове при 25° . Те отговарят на разстоянието характерно за π - π стекинг между въглеродните пръстени на отделните вериги. Този пик се наблюдава единствено в трансмисия и никога в рефлексия (c_R и c_T кривите). Ето защо, може да се заключи, че ‘равнината’ на въглеродните пръстени е перпендикулярна на повърхността на филмите. Или, казано по-друг начин, π - π стекингът е паралелен на повърхността на пробата. Високата степен на кристалност и предпочетената ориентация на полианилиновите филми се запазват независимо от дебелината на пробите (от 30 μm до 300 μm).

За сравнение, в горния десен ъгъл на Фиг. B21 е показана дифракционна крива, която съответства на прахообразна полианилинова проба, получена в присъствие HCl (‘класическа’ полимеризация [26]). При всички прахообразни проби не се наблюдава ориентация на олигомерните вериги – XRD кривите са еднакви в трансмисия и рефлексия.

Между прахообразните проби и висококристалните полимерни филми се открояват съществени разлики при термогравиметричния анализ. Резултатите от TGA анализа за температурния интервал 25-200 $^\circ\text{C}$ са представени на Фиг. B22 (всяка от пробите е предварително сушена във вакуум при 80 $^\circ\text{C}$ до постоянно тегло).



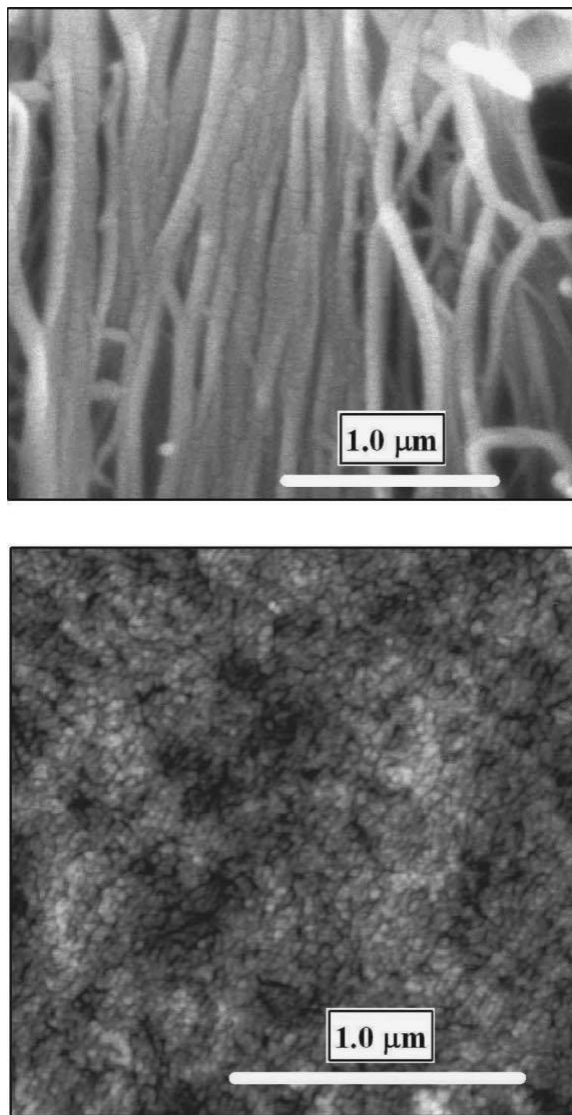
Фиг. B22 Загуба на тегло при посочените температури за различни полианилинови проби: аморфна прахообразна, получена в присъствие на мравчена киселина; полукристална прахообразна от ‘класическа полимеризация’; полианилинов филм, получен в присъствие на мравчена киселина и NaCl

От Фиг. B22 може да се забележи, че аморфните полианилинови проби не губят тегло при нагряване. За полукристалните проби, получени при ‘класическа’

полимеризация, се наблюдава 3 об. % загуба на тегло при 115°C. Най-високата загуба на тегло (над 9 об. %) е регистрирана при 150°C за полианилиновите филми, синтезирани по предложената от нас процедура. Вероятно при посочената температура загубата на тегло е за сметка на включена в кристалната решетка на полимера вода. Кислородното съдържание на филма, получено от микроанализ, отговаря на освободеното водно съдържание. Загубата на тегло при полукристалните проби (115°C) отговаря на неравномерно разпределение на включена кристална вода.

Тези резултати позволяват да заключим, че подредбата на полианилиновите филми е продиктувана от интеркалацията на вода, която най-вероятно е разположена между аминовите азотни атоми на различните молекулни вериги. Подобно взаимодействие с водните молекули зависи от типа на използваните в синтеза киселинни аниони. Добре известно е, че въвеждането на различни положителни и отрицателни йони може да доведе до осезаема промяна в разтворимостта на неутрални частици [164-,165,166]. Макар че точният механизъм на този процес е все още ненапълно разгадан, промяната в хидратацията на неутралните частици се дължи на присъстващите йони, които пертурбират нативната структура на водата. Тази способност е несъмнено свързана със специфичната солватация на самия йон. Кислород-съдържащите аниони естествено включват в хидратната си обвивка повече водни молекули от едноатомните. По тази причина може да се предположи, че по-добре хидратирани HCOO^- аниони пертурбират по-силно водната структура от Cl^- (последните се използват при 'класическа полимеризация'). Отслабването на междумолекулните взаимодействия сред водните молекули в присъствие на HCOO^- осигурява по-ефикасна хидратация на аминовите азотни атоми в полимерната верига. От друга страна, хидратирани HCOO^- аниони не биха могли да осъществят достатъчно силно електростатично взаимодействие с положително заредените иминови азотни атоми. Това, обаче може да стане с участие на средно-силно хидратирани Cl^- аниони, които също присъстват в реакционната среда. Следователно можем да предположим, че силно хидратирани HCOO^- йони осигуряват равномерна интеркалация на вода между нарастващите полианилинови вериги, докато по-слабо хидратирани малки по размер Cl^- йони ефикасно неутрализират протонирани иминови позиции и съдействат за подредбата на веригите. Равномерното включване на водни молекули между полимерните вериги изглежда е от съществено значение и повлиява способността им за организация *по време* на синтеза. Използването на още по-разтворима

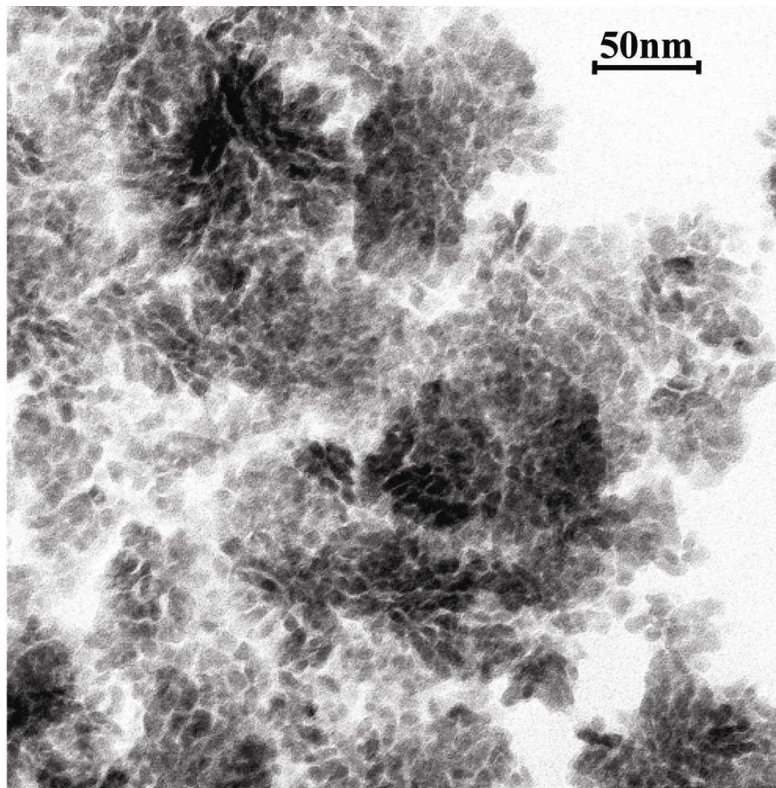
сол – LiCl, вместо NaCl, позволява полимеризационната температура да бъде допълнително понижена до -35°C . Това води до намаляване на скоростта на растеж на веригите и благоприятства тяхната подредба. Като резултат, в присъствие на LiCl се получават филми с по-висока степен на кристалност - 80%.



Фиг. В23 SEM изображение на напречното сечение на висококристален полианилинов филм (горе) и AFM снимка на повърхността му (долу)

На Фиг. В23 е представена SEM снимка на напречното сечение на висококристален полианилинов филм. Тя показва, че филмът е съставен от фибриларни кристали с размери няколко микрометра в дължина и 30 nm в диаметър. По-голямата част от тях са разположени перпендикулярно на филмовата повърхност. Изображението от AFM на

повърхността на филма (Фиг. В23, долу) разкрива поликристална морфология на пробата със среден размер на кристалитите, отговарящ на напречното сечение на фибрилите.

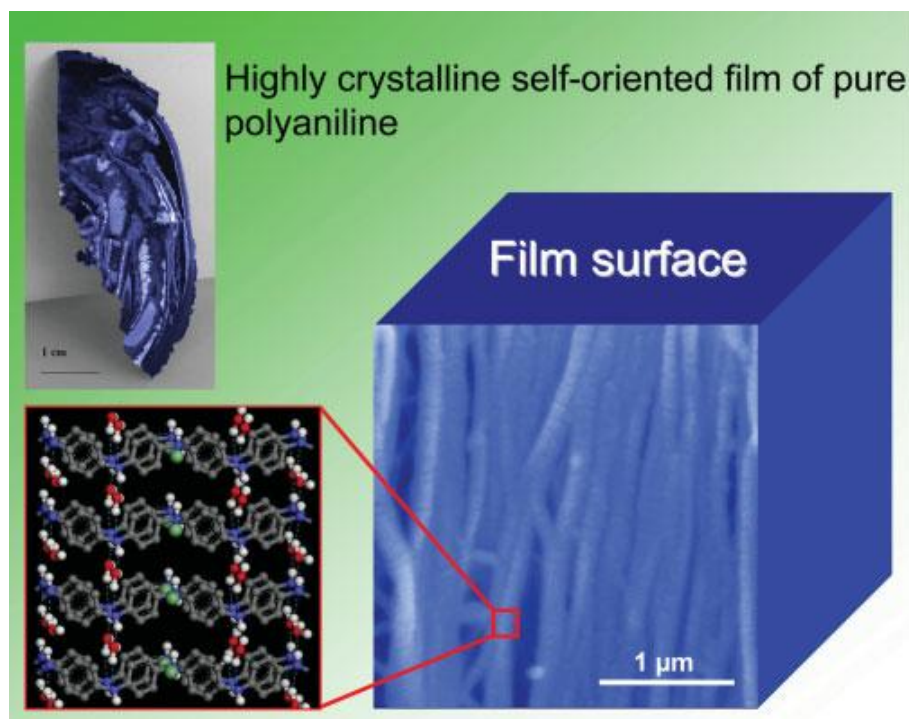


Фиг. В24 ТЕМ изображение на полианилинова суспензия по време на образуване на висококристален филм

От охарактеризирането на получените висококристални полианилинови филми можем да заключим, че при тях се наблюдава макроскопска анизотропия. Наши предварителни измервания с електронен парамагнитен резонанс (ESR) показват, че мобилността на зарядите е значително по-ниска по дължина на филма в сравнение с напречното му направление. Това е още един израз на анизотропията в системата. Въпреки предпочетеното направление при транспорта на заряди, проводимостта на висококристалния филм е сравнима по стойност и в двете му направления и отговаря на 0.33 S/cm.

Подобна анизотропия може да се обясни със структурата на първичните кристалити, от които впоследствие се формира полимерният филм. Те нарастват предпочетено в направлението, в което се образуват водородните мостове между амините азотни атоми на отделните вериги, т.е перпендикулярно на повърхността на

филма. Изображение от трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) на разредена суспензия преди образуване на филма е представена на Фиг. В24.



Фиг. В25 Фотографска снимка на висококристален полианилинов филм (горе ляво), 3D молекулен модел на предполагаемата му структура (долу ляво) и SEM изображение на напречното му сечение (дясно). Водните молекули и Cl^- йони (зелените сфери) са интеркалирани между полимерните вериги (корица на броя, в който е публикацията, съдържаща горните резултати)

На база всички направени разсъждения може да се предложи структура на получените висококристални полианилинови филми (Фиг. В25). Според нея водородните връзки са разположени по дължината на фибрилите – направление, в което транспортът на заряди е най-силен. Следователно можем съвсем обосновано да предположим влияние на включената вода в междумолекулния пренос на заряд и участието и в механизма на проводимост. Получените филми и висококристалната им структура дават уникална възможност за по-нататъшно детайлно изследване на този процес. Разгадаването му би позволило предварителна настройка на проводящите свойства на полимера и изясняване на ролята на водата в проводимостта на полианилини, получени от други автори.

IV.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Използвайки единствено свойствата на реакционната среда, за първи път са получени високочестотни и ориентирани полианилинови филми директно след сушене и **без** пост-синтетична обработка на пробите. Подобна макроскопска организация на веригите вследствие единствено на сушене, представлява един безпрецедентен начин за получаване на полимерни филми. Процедурата е напълно оригинална и патентована [167]. Получените чрез нея полианилинови филми показват строго π - π подреждане паралелно на повърхността и са съставени от фибрили с дължина от порядък на няколко микрометра. Те се характеризират с анизотропия в транспорта на заряди и проводимост 0.33 S/cm.

При синтез на полианилин във водна среда, той е потенциално обграден от различни 'видове' водни молекули. Единият вид е вода, включена в кристалната решетка, другият е междукристална вода, а третият най-общо е среда в истинския смисъл на думата. Относителното количество на тези видове вода зависи от синтетичните условия и от степента на разрушаване на нативната водна структура. Тя може да бъде съществено повлияна като се използва различната хидратация на йони и предимно аниони, присъстващи в реакционната среда. Следователно, така може да се контролира надмолекулната организация на полианилина в самия процес на получаването му, а следователно и неговите атрактивни свойства.

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] H. Shirakawa, 'The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture),' *Angewandte Chemie – International Edition* **2001**, *40*, 2575.
- [2] A. J. Heeger, 'Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture),' *Angewandte Chemie – International Edition* **2001**, *40*, 2591.
- [3] A. G. MacDiarmid, 'Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel lecture),' *Angewandte Chemie – International Edition* **2001**, *40*, 2581.
- [4] M. Jozefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, 'Propriétés Nouvelles des Polymères Semiconducteurs,' *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1969**, *22*, 1187.
- [5] V. V. J. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, 'Poly(sulfide nitride), a onedimensional chain with a metallic ground state,' *Physical Review Letters* **1973**, *31*, 1139.
- [6] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, 'Stereospecific polymerization of acetylene,' *Atti accad. nazl. Lincei Rend.* **1958**, *25*, 3.
- [7] H. Shirakawa, S. Ikeda, 'Infrared spectra of polyacetylene,' *Polymer Journal* **1971**, *2*, 231.
- [8] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, 'Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution,' *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1974**, *12*, 11.
- [9] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, 'Thermal *cis-trans* isomerization and decomposition of polyacetylene,' *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13*, 1943.
- [10] C. K. Chiang, C. R. J. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, 'Electrical conductivity in doped polyacetylene,' *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- [11] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. J. Fincher, Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, 'Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation' *Applied Physics Letters* **1978**, *33*, 18.
- [12] H. Shirakawa, 'Synthesis and characterization of highly conducting polyacetylene,' *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 3. J. Heinze, 'Electrochemistry of conducting polymers,' *Synthetic Metals* **1991**, *43*, 2805.
- [13] R. D. McCullough, 'The chemistry of conducting polythiophenes,' *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93.
- [14] A. G. MacDiarmid, 'Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?,' *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 27.
- [15] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Conducting polymers: past, present and future,' *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1994**, 328, 133.
- [16] S. Holdcroft, 'Patterning pi-conjugated polymers,' *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1753.
- [17] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, 'Electrochemically active polymers for rechargeable batteries,' *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 207.
- [18] F. Garnier, 'Functionalized conducting polymers – towards intelligent materials,' *Angewandte Chemie – International Edition in English* **1989**, *28*, 513.
- [19] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, 'Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture,' *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4971.
- [20] A. Moliton, R. C. Hiorns, 'Review of electronic and optical properties of semiconducting pi-conjugated polymers: applications in optoelectronics,' *Polymer International* **2004**, *53*, 1397.
- [21] J. L. Brédas, G. B. Street, 'Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers,' *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309.

-
- [22] H. Letheby, 'On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline', *Journal of the Chemical Society* **1862**, 15, 161.
- [23] A. F. Diaz, J. A. Logan, 'Electroactive polyaniline films', *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, 111, 111.
- [24] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki, 'Basic Behaviors and Properties of the Electrodeposited Polyaniline', *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57, 2254.
- [25] P. M. McManus, S. C. Yang, R. J. Cushman, 'Electrochemical doping of polyaniline: effects on conductivity and optical spectra', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1556.
- [26] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, S. I. Yaniger, 'Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms', *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 121, 173.
- [27] E. M. Genies, A. A. Syed, C. Tsintavis, 'Electrochemical Study Of Polyaniline In Aqueous And Organic Medium. Redox And Kinetic Properties', *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 121, 181.
- [28] E. W. Paul, A. J. Ricco, M. S. Wrighton, 'Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices', *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, 1441.
- [29] J. P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E. M. Genies, G. Tsintavis, 'Transport and Magnetic Resonance Studies of Polyaniline', *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 121, 195.
- [30] G. E. Wnek, 'A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline', *Synthetic Metals* **1986**, 15, 213.
- [31] J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid, 'Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime', *Synthetic Metals* **1986**, 13, 193.
- [32] W. R. Salaneck, I. Lundstrom, W.-S. Huang, A. G. MacDiarmid, 'A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline' *Synthetic Metals* **1986**, 13, 291.
- [33] F. L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, 'Phenyl-capped octaaniline (COA): an excellent model for polyaniline', *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 8311.
- [34] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, A. J. Heeger, 'Poly-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline' *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 3677.
- [35] H.-Y. Choi, E. J. Mele, 'Commensurability effects and modulated structures in polyanilines', *Physical Review Letters* **1987**, 59, 2188.
- [36] R. H. Baughman, J. F. Wolf, H. Eckhardt, L. Shacklette, 'The structure of a novel polymeric metal: Acceptor-doped polyaniline', *Synthetic Metals* **1988**, 25, 121.
- [37] M. C. Dos Santos, J. L. Brédas, 'Elementary excitations in poly-p-phenylene imine, the oxidized form of polyaniline', *Synthetic Metals* **1989**, 29, 321.
- [38] S. Stafström, B. Sjogren, J. L. Brédas, 'An INDO/S-CI study of the photoinduced absorption spectrum of polyemeraldine', *Synthetic Metals* **1989**, 29, 219.
- [39] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, 'Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline', *Progress in Polymer Science* 1998, 23, 1443.
- [40] B. Sambhu, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee., 'Progress in preparation, processing and applications of polyaniline', *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 783.
- [41] A. G. Green, A. E. Woodhead, 'Aniline-black and allied compounds. Part I', *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1910**, 97, 2388.
- [42] A. G. Green, A. E. Woodhead, 'Aniline-black and allied compounds. Part II', *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1912**, 101, 1117.
- [43] D. Bowman, B. R. Mattes, 'Conductive fibre prepared from ultra-high molecularweight polyaniline for smart fabric and interactive textile applications', *Synthetic Metals* **2005**, 154, 29.

-
- [44] H. Bai, Q. Chen, C. Li, C. Lu, G. Shi, 'Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing', *Polymer* **2007**, *48*, 4015.
- [45] X. B. Yan, Z. J. Han, Y. Yang, B. K. Tay, 'NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous - organic interfacial polymerisation', *Sensor Actuator B* **2007**, *123*, 107.
- [46] M. Ando, C. Swart, E. Pringsheim, V. M. Mirsky, Q. S. Wolfbeis, 'Optical ozone-sensing properties of poly (2-chloroaniline), poly (N-methylaniline) and polyaniline films', *Sensor Actuator B* **2005**, *108*, 528.
- [47] S. Ivanov, V. Tsakova, V. Mirsky, 'Conductometric transducing in electrocatalytical sensors: Detection of ascorbic acid', *Electrochemistry Communications*, **2006**, *8*, 643.
- [48] G. Bidan, B. Ehui, 'One-step electrosynthesis and characterization of poly (aniline)-Nafion and poly (3-methylthiophene)-Nafion composite films', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 1568.
- [49] K. Doblhofer, R. D. Armstrong, 'Membrane-type coatings on electrodes', *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 453.
- [50] J. Lu, K. S. Moon, B. K. Kim, C. P. Wong, 'High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications', *Polymer* **2007**, *48*, 1510.
- [51] V. Gupta, N. Miura, 'Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors', *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1721.
- [52] J. H. Sung, S. J. Kim, K. H. Lee, 'Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge storage applications', *Journal of Power Sources* **2004**, *126*, 258.
- [53] C. Meng, C. Liu, S. Fan, 'Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties', *Electrochemical Communications* **2009**, *11*, 186.
- [54] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, Y. Yang, 'Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory', *Nanoletters* **2005**, *5*, 1077.
- [55] T. E. Herod, J. B. Schlenoff, 'Doping-induced strain in polyaniline: stretchoelectrochemistry', *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 951.
- [56] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A. G. MacDiarmid, 'Artificial muscle: electromechanical actuators using polyaniline films', *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 2211.
- [57] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, B. D. Humphrey, 'Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries', *Synthetic Metals* **1987**, *18*, 393.
- [58] N. L. D. Somasiri, A. G. MacDiarmid, 'Polyaniline: characterization as a cathode active material in rechargeable batteries in aqueous electrolytes', *Journal of Applied Electrochemistry* **1988**, *18*, 92.
- [59] B. P. Jelle, G. Hagen, S. M. Hesjevik, R. Odegard, 'Transmission through an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte', *Materials Science and Engineering B* **1992**, *13*, 239.
- [60] B. P. Jelle, G. Hagen, S. Sungle, R. Obegard, 'Dynamic light modulation in an electrochromic window consisting of polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte', *Synthetic Metals* **1993**, *54*, 315.
- [61] P. Y. Stakhira, Y. I. Vertsimaha, O. I. Aksimentyeva, B. R. Cizh, V. V. Cherpak, 'Hybrid solar cells based on dispersed InSe-polyaniline composites', *Journal Physics and Chemistry of Solid State* **2005**, *6*, 96.
- [62] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, 'Polyaniline/TiO₂ solar cells', *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 721.
- [63] S. A. Chen, K. R. Chuang, C. I. Chao, H. T. Lee, 'White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer', *Synthetic Metals* **1996**, *82*, 207.
- [64] N. P. Gaponik, D. V. Talapina, A. L. Rogach, 'A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite', *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 1787.
- [65] J. Stejskal, R. G. Gibert, 'Polyaniline. Preparation of a conducting polymer', *Pure & Applied Chemistry* **2002**, *74*, 857.
- [66] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Polyanilines: a novel class of conducting polymers', *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 317.

- [67] M.-Y. Hua, G.-W. Hwang, Y.-H. Chuang, S.-A. Chen, 'Soluble n-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization', *Macromolecules* **2000**, *33*, 6235.
- [68] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, 'Polyaniline: a new concept in conducting polymers', *Synthetic Metals* **1987**, *18*, 285.
- [69] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H. -S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, M. Angelopoulos, W.-S. Huang, A. G. MacDiarmid, 'Insulator-to-metal transition in polyaniline:effect of protonation in emeraldine', *Synthetic Metals* **1987**, *21*, 63.
- [70] Sh. Mu, J. Kan, 'Energy density and IR spectra of polyaniline synthesized electrochemically in the solutions of strong acids', *Synthetic Metals* **1998**, *98*, 51.
- [71] J. Joe, Y. C. Chung, H. G. Song, J. S. Baeck, W. P. Lee, A. J. Epstein, G. MacDiarmid, K. Jeong, E. J. Oh, 'Charge transport studies of doped polyanilines with various dopants and their mixtures' , *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 739.
- [72] MacDiarmid, A. J. Epstein, 'The concept of secondary doping as applied to polyaniline', *Synthetic Metals* **1994**, *65*, 103.
- [73] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Secondary doping in polyaniline', *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 85.
- [74] W. R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Brédas, 'Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling', *Physics Reports* **1999**, *319*, 231.
- [75] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger, A. G. McDiarmid, 'Solitons in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility', *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 1123.
- [76] M. Peo, S. Roth, K. Dransfeld, B. Tieke, J. Hocker, H. Gross, A. Grupp, H. Sixl, 'Apparent absence of Pauli paramagnetism in metallic polyparaphenylene', *Solid State Communications* **1980**, *35*, 119.
- [77] J.C. Scott, J.L. Brédas, K. Yakushi, P. Pfluger, G.B. Street, 'The evidence for bipolarons in pyrrole polymers', *Synthetic Metals* **1984**, *9*, 165.
- [78] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, 'Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene', *Physical Review B* **1982**, *26*, 5843.
- [79] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, 'Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doing', *Physical Review B* **1984**, *30*, 1023.
- [80] P. W. Anderson, 'Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors', *Physical Review Letters* **1975**, *34*, 953.
- [81] S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, 'Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies', *Physical Review Letters* **1987**, *59*, 1464.
- [82] E. J. Mele, M. J. Rice, 'Semiconductor-metal transition in doped polyacetylene', *Physical Review B* **1980**, *23*, 5397.
- [83] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, 'Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping', *Physical Review B* **1984**, *29*, 6761.
- [84] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, A. J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang, A. G. MacDiarmid, 'Multiple lattice phases and polaron-lattice—spinless-defect competition in polyaniline', *Physical Review B* **1989**, *39*, 12958
- [85] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, 'X-ray structure of polyaniline', *Macromolecules* **1991**, *24*, 779.
- [86] L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, R.H. Baughman, 'Structure and properties of polyaniline as modeled by single-crystal oligomers', *Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 3955.
- [87] P. Drude, 'Zur Elektronentheorie der Metalle', *Annalen der Physik* **1900**, *306*, 566.
- [88] N. Mott, 'Electrons in glass', *Reviews of Modern Physics* **1978**, *50*, 203.
- [89] K. Lee, Sh. Cho, S. Heum Park, A. J. Heeger, C- W. Lee, S- H. Lee, 'Metallic transport in polyaniline', *Nature* **2006**, *441*, 65.

-
- [90] A. J. Epstein, In: T. Skotheim, J. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, 3rdEd., CRC-Press, Taylor & Francis Group, New York, **2007**, 15-3 to 15-67.
- [91] V. N. Prigodin, A.J. Epstein, 'Quantum hopping in metallic polymers', *Physica B* **2003**, 338, 310.
- [92] V. N. Prigodin, K. B. Efetov, 'Localization transition in a random network of metallic wires: A model for highly conducting polymers', *Physical Review Letters* **1993**, 70, 2932.
- [93] S. Stafström, B. Sjögren, O. Wennerström, T. Hjertberg, 'Geometry of polyaniline', *Synthetic Metals* **1986**, 16, 31.
- [94] Z. T. de Oliveira Jr., M.C. Dos Santos, 'Semi-empirical study of chain conformation and absorption spectra of polyanilines: size, solvent and disorder effects', *Chemical Physics* **2000**, 260, 95.
- [95] S. Stafström, J. L. Brédas, 'Evolution of structure and electronic properties in oxidized polyaniline as a function of the torsion angle between adjacent rings', *Synthetic Metals* **1986**, 14, 297.
- [96] J. M. Ginder, A. J. Epstein, 'Role of ring torsion angle in polyaniline: electronic structure and defect states', *Physical Review B* **1990**, 41, 10674.
- [97] S. Stafström, 'Defect states in polyaniline', *Synthetic Metals* **1987**, 18, 387.
- [98] J. Libert, J. L. Brédas, 'Theoretical investigation of the p-doping of leucoemeraldine base: formation of positive polarons', *Synthetic Metals* **1993**, 57, 4314.
- [99] J. Libert, J. L. Brédas, 'Self-trapping of positive polarons upon evolution from leucoemeraldine to pernigraniline: a theoretical study' *Synthetic Metals* **1995**, 69, 121.
- [100] J. Libert, J. L. Brédas, A. J. Epstein 'Theoretical study of p- and n-type doping of the leucoemeraldine base form of polyaniline: evolution of the geometric and electronic structure', *Physical Review B* **1995**, 51, 5711.
- [101] S. Stafström, 'Polaron defects in emeraldine', *Synthetic Metals* **1991**, 43, 3697.
- [102] B. Sjögren, S. Stafström, 'Electronic excitations in polyaniline: An INDO/S-CI study', *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 3840.
- [103] P. Zach, 'Band structure and limiting behavior of linear polyanilines', *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition* **1972**, 10, 2379.
- [104] D. S. Boudreaux, R. Chance, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, J. L. Brédas, B. Thémans, J. M. André, R. Silbey, 'Theoretical studies on polyaniline', *Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 4584.
- [105] J. Libert, J. Cornil, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, 'From neutral oligoanilines to polyanilines: A theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties', *Physical Review B* **1997**, 56, 8638.
- [106] S. Stafström, B. Sjögren, J.L. Brédas, 'An INDO/S-CI study of the photoinduced absorption spectrum of polyemeraldine', *Synthetic Metals* **1989**, 29, 219.
- [107] M.C. Dos Santos, J.L. Brédas, 'Nonlinear excitations in pernigraniline, the oxidized form of polyaniline', *Physical Review Letters* **1986**, 62, 2499.
- [108] Z. T. de Oliveira Jr., M.C. dos Santos, 'Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study', *Solid State Communications* **2000**, 114, 49.
- [109] P. Barta, T. Kugler, W. R. Salaneck, A. P. Monkman, J. Libert, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, 'Electronic structure of emeraldine and pernigraniline base: a joint theoretical and experimental study', *Synthetic Metals* **1998**, 93, 83.
- [110] S. L. Lim, K. L. Tana, E. T. Kang, W. S. Chin, 'A comparative ab initio and DFT study of neutral aniline oligomers', *Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 10648.
- [111] O. Kwon, M. L. McKee, 'Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers', *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 1686.
- [112] Z. Cherrak, P. Lagant, N. Benharrats, A. Semmoud, F. Hamdache, G. Vergotene, 'Density functional theory and empirical derived force fields for the delocalized polaron form of polyaniline Application to properties determination of an isolated oligomer using molecular dynamics simulations', *Spectrochimica Acta A* **2005**, 61, 1419.

-
- [113] A. Varela-Álvarez, J. Sordo, G.E. Scuseria, 'Doping of Polyaniline by Acid-Base Chemistry: Density Functional Calculations with Periodic Boundary Conditions' *Journal of American Chemical Society* **2005**, *127*, 11318.
- [114] M. E. Vaschetto, A. P. Monkman, M. Springborg, 'First-principles studies of some conducting polymers: PPP, PPy, PPV, PPyV, and PANI, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *468*, 181.
- [115] M. H. Lee, G. Speyer, O. F. Sankey, 'Theory of electron transport through single molecules of polyaniline' *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 215204.
- [116] R. Colle, P. Parruccini, A. Benassi, C. Cavazzoni, 'Optical Properties of Emeraldine Salt Polymers from Ab Initio Calculations: Comparison with Recent Experimental Data', *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 2800.
- [117] C. Alemán, C. A. Ferreira, J. Torras, A. Meneguzzi, M. Canales, M. A.S. Rodrigues, J. Casanovas, 'On the molecular properties of polyaniline: A comprehensive theoretical study', *Polymer* **2008**, *49*, 5169.
- [118] G. Yang, W. Hou, X. Feng, X. Jiang, J. I. Guo, 'Electronic Structure of Oligoaniline Doped by Inorganic and Organic Acids', *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108*, 1155.
- [119] A. Varela-Álvarez, J. Sordo, 'A suitable model for emeraldine salt', *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 174706.
- [120] C. Cavazzoni, R. Colle, R. Farchioni, G. Grosso, 'Car-Parrinello molecular dynamics study of electronic and structural properties of neutral polyanilines' *Physical Review B* **2002**, *66*, 165110.
- [121] C. Cavazzoni, R. Colle, R. Farchioni, G. Grosso, 'Base and salt 3D forms of Emeraldine II polymers by Car-Parrinello molecular dynamics', *Computer Physics Communications* **2005**, *169*, 135.
- [122] C. Cavazzoni, R. Colle, R. Farchioni, G. Grosso, 'HCl-doped conducting Emeraldine polymer studied by ab initio Car-Parrinello molecular dynamics', *Physical Review B* **2006**, *74*, 033103.
- [123] V. M. Geskin, F.C. Grozema, L.D.A. Siebbeles, D. Beljonne, J.L. Brédas, J. Cornil, 'Impact of the Computational Method on the Geometric and Electronic Properties of Oligo(phenylene vinylene) Radical Cations', *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20237.
- [124] A. Ivanova, G. Madjarova, A. Tadjer, N. Gospodinova, 'Effect of Solvation and Intermolecular Interactions on the Structure and Optical Properties of PANI Oligomers', *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, *106*, 1383.
- [125] N. Gospodinova, S. Dorey, A. Ivanova, H. Zhekova, A. Tadjer, 'Evidence for Generation of Delocalized Polarons in Conducting Polyaniline: A Raman Scattering Spectroscopy Approach', *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2007**, *12*, 251.
- [126] H. Zhekova, A. Tadjer, A. Ivanova, J. Petrova, N. Gospodinova, 'Theoretical Study of the Structure and Electronic Spectra of Fully Protonated Emeraldine Oligomers', *International Journal of Quantum Chemistry* **2007**, *107*, 1688.
- [127] A. Ivanova, A. Tadjer, N. Gospodinova, 'Theoretical Study of the Influence of Monomer Excess on the Structure and Properties of Polyaniline Oligomers', *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2555.
- [128] R. P. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, G. E. Asturias, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Massive polarons in large-energy-gap polymers', *Physical Review B* **1989**, *39*, 10174.
- [129] Y.H. Kim, S.D. Phillips, M.J. Nowak, D. Spiegel, C.M. Foster, G. Yu, J.C. Chiang, A.J. Heeger, 'Localization of charged excitations in polyaniline', *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 291.
- [130] A. Szabo, N. S. Ostlund, 'Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory' **1989**, MacGraw-Hill Publishing Co., New York.
- [131] W. Koch, M. C. Holthausen, 'A Chemist's Guide to Density Functional Theory' **2001**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [132] A. D. Becke, 'Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior', *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098.
- [133] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 'Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density', *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.

-
- [134] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello, 'Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradientcorrected density functionals', *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 1142.
- [135] A. D. Becke, 'Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange', *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- [136] A. D. Becke, 'A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories', *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372.
- [137] M. P. Waller, A. Robertazzi, J. A. Platts, D. E Hibbs, P. A. Williams, 'Hybrid Density Functional Theory for π -Stacking Interactions: Application to Benzenes, Pyridines, and DNA Bases', *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *27*, 491.
- [138] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, 'Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint', *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 899.
- [139] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, 'Quantum Mechanical Continuum Solvation Models', *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999.
- [140] A. G. MacDiarmid, Y. Zhou, J. Feng, 'Oligomers and isomers: new horizons in poly-anilines', *Synthetic Metals* **1999**, *100*, 131.
- [141] W. Zhang, J. Feng, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, 'Synthesis of oligomeric anilines', *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 119.
- [142] J. Feng, W. Zhang, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, 'Synthesis and Characterization of Oligomeric Anilines', *Proceedings Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference (ANTEC 1997)*, Toronto, Ontario **1997**, 1373.
- [143] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**.
- [144] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [145] E.T. Kang, K.G. Neoh, Y.L. Woo, K.L. Tan, 'X-ray photoelectron spectroscopic studies of H₂SO₄ protonated polyaniline', *Polymer* **1992**, *33*, 2857.
- [146] J. Stejskal, D. Hlavatá, P. Holler, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, 'Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study', *Polymer International* **2004**, *53*, 294.
- [147] J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level', *Synthetic Metals* **1995**, *72*, 65.

-
- [148] K. R. Cromack, M. E. Jozefowicz, J. M. Ginder, A. J. Epstein, R. P. McCall, G. Du, J. M. Leng, K. Kim, C. Li, Z.H. Wang, M.A. Druy, P.J. Glatkowski, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, 'Thermal process for orientation of polyaniline films', *Macromolecules* **1991**, *24*, 4157.
- [149] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J. P. Travers, A. Pron, 'Low Tg, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties', *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1587.
- [150] M. Sniechowski, D. Djurado, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron, W. Luzny, 'Direct analysis of lamellar structure in polyaniline protonated with plasticizing dopants', *Synthetic Metals* **2004**, *143*, 163.
- [151] P. N. Adams, P. Devasagayam, S. J. Pomfret, L. Abell, A. P. Monkman, 'A new acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics', *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 8293.
- [152] R. K. Paul, C. K. S. Pillai, 'Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends' *Synthetic Metals* **2000**, *114*, 27.
- [153] H. S. O. Chan, S. C. Ng, P. K. H. Ho, 'Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization', *Macromolecules* **1994**, *27*, 2159.
- [154] M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, 'Counterion-induced processibility of polyaniline: Transport at the metal-insulator boundary.', *Physical Review B* **1993**, *47*, 1758.
- [155] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, 'Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers', *Synthetic Metals* **1992**, *48*, 91.
- [156] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline', *Synthetic Metals* **1994**, *65*, 103.
- [157] O. Ikkala, G. ten Brinke, 'Towards Monodomains of Self-Organized Comb-Shaped Polymeric Supramolecules', *Science* **2002**, *295*, 2407.
- [158] C. F. J. Faul, M. Antonietti, 'Ionic Self-Assembly: Facile Synthesis of Supramolecular Materials', *Advanced Materials* **2003**, *15*, 673.
- [159] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, 'Recent structural investigations of metallic polymers' *Synthetic Metals* **1994**, *65*, 131; J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, 'Structural investigation of metallic PAN-CSA and some of its derivatives'. *Synthetic Metals* **1994**, *69*, 119.
- [160] Y. Cao, P. Smith, C. Yang, 'Effect of solvent and co-solvents on the processibility of polyaniline: II. Spectroscopic and diffraction studies', *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 191.
- [161] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, 'Orientation and conductivity in polyaniline: 1' *Polymer* **1997**, *38*, 2683; C. D. G. Minto and A. S. Vaughan, 'Orientation and conductivity in polyaniline Part 2: Chloroform cast films', *Synthetic Metals* **1998**, *93*, 73.
- [162] W. Luzny, E. J. Samuelsen, D. W. Breiby, 'The structural properties of the PANI/CSA conducting polymer system studied by synchrotron radiation surface diffraction', *Fibres & Textile in Eastern Europe* **2003**, *11*, 97.
- [163] L. E. Alexander, 'X-ray diffraction methods in Polymer science'; Robert E. Krieger: Huntington, NY, 1979; pp 210-211.
- [164] C. D. Cappa, J. D. Smith, K. R. Wilson, B. M. Messer, M. K. Gilles, R. C. Cohen, R. J. Saykally, 'Effects of Alkali Metal Halide Salts on the Hydrogen Bond Network of Liquid Water', *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7046 and references therein.
- [165] J. Chik, S. Mizrahi, S. Chi, V. A. Parsegian, D. C. Rau, 'Hydration forces underlie the exclusion of salts and of neutral polar solutes from hydroxypropylcellulose', *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9111.

-
- [166] M. J. Hey, D. P. Jackson, H. Yan, 'The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol)', *Polymer* **2005**, *46*, 2567.
- [167] WO/2009/115714, issued **09.2009**.

ИЗВОДИ

В настоящата дисертация са проведени квантово-химични и експериментални изследвания с цел изясняване на взаимодействието между проводящата форма на полианилина и обкръжаващата среда – разтворител и допант. На базата на получените резултати могат да бъдат направени следните изводи:

I. Теоретичното описание на системата е силно зависимо от избора на метод, а олигомерният подход е напълно задоволителен за моделиране на емералдиновата сол.

При избора на теоретичен подход трябва да се спазят две много важни изисквания – да отчита електронната корелация в системата и да не дава спин замърсени вълнови функции. В тази връзка, теорията на функционала на плътността предоставя адекватно описание на различните форми на емералдиновата сол, като в допълнение щади изчислителните ресурси. За предпочитане са функционали без или с малък процент Хартри-Фоков обмен. От изследваните методи и сравнението им с експерименталните данни като най-подходящ е открит BLYP в съчетание с базис 6-31G*.

На мономолекулно ниво резултатите за електронната структура на дотирания полимер са напълно преносими в серията тетра-хексадекамер.

II. Отчитането на диелектрична константа на средата при молекулното моделиране е необходимо условие за надеждното описание на взаимодействието полианилин-допант.

Симулациите във вакуум не възпроизвеждат добре експерименталните данни и дават качествено грешно зарядово и спиново разпределение в системата. Като резултат липсата на полярно обкръжение не позволява подходящо описание на поларонните и биполаронни дефекти в емералдиновата сол и следователно може да доведе до неверни изводи.

III. На ниво полианилин-допант различните по химична структура протониращи агенти се характеризират с един и същ дотиращ ефект и не повлияват относителната стабилност на получените поларонни и биполаронни дефекти.

В разгледаните моделни форми на солта всички допанти предизвикват сходна промяна в геометрията и електронната структура на емералдиновата база. Биполаронните и поларонни дефекти получени при протониране обхващат голяма част от олигомерния скелет. В рамките на дефектите се очертават тенденции за значителна дехиноидизация и по-слабо изразена деароматизация на строго хиноидните и ароматни фрагменти от емералдиновата база. В случая на поларонни дефекти тези тенденции се засилват, което води до качествено различната структура спрямо биполарона. Във всички случаи нискоспиновият дефект е по-стабилен от поларонните. И двата дефекта, макар и в различна степен, показват делокализирана природа, което намалява значението на позицията на противойоните.

IV. Полярността на средата е фактор, чрез който може да се повлияе на стабилността на различните дотирани форми на емералдиновата сол и оптичните им характеристики.

С нарастване на диелектричната константа на средата намалява енергетичният бариер между най-изгодната биполаронна форма и тази с два поларонни дефекта и се улеснява превръщането между тях. В допълнение, с увеличаване на полярността на обкръжението се наблюдава батохромно и хипохромно отместване на биполаронната ивица.

V. Успешен подход за контрол върху надмолекулна организация на емералдиновата сол е целенасоченото повлияване на нативната водна структура в хода на синтеза, което оставя траен отпечатък в характеристиките и свойствата на проводящия полимер.

Използвайки единствено свойствата на реакционната среда, за първи път са получени висококристални и високоориентирани полианилинови филми директно след сушене и без пост-синтетична обработка на пробите. Уникалният подход за организиране на полианилиновите вериги се дължи на структурата на водата, която може да бъде умишлено манипулирана чрез внасянето на йони с различна степен на хидратация в реакционната среда. Възможността за подобно въздействие се дължи на факта, че по време на синтеза нарастващите вериги са обградени от различни ‘видове’ вода – кристална, междукристална и обемна, като делът на всеки от тях зависи от синтетичните условия и от степента на нарушаване на естествената водна структура.