

УДК 544.03

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-66-74

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИАРИЛЕНОВ В ИНТЕРФЕЙСНЫХ СТРУКТУРАХ**

© Л.Р. Калимуллина, А.Н. Лачинов, Г.Ш. Байбулова, А.Р. Юсупов

Проведен квантово-химический анализ эффективности применения полиариленов в интерфейсных структурах. Были проведены квантово-химические расчеты для молекулярных систем, представляющих собой модельные системы полимеров класса полиариленов. Всего в рассмотрение входило 18 представителей данного класса соединений. Для всех молекул были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) и теоретически оценены такие энергетические параметры, как полные энергии молекул и их отрицательных и положительных ионов в молекулярной и оптимизированной ионной геометриях; энергии занятых и вакантных молекулярных орбиталей; величины вертикального и адиабатического сродства к электрону и потенциала ионизации, а также дипольный момент.

Предложен алгоритм обработки результатов квантово-химических расчетов на основании анализа энергетических характеристик мономерного звена полимера, позволяющий выявить определенную взаимосвязь между химической структурой органического соединения и электронными свойствами границы раздела металл/полимер. Предложенный алгоритм позволил выявить области максимального отклонения энергетических параметров и конкретные соединения, которые представляют интерес для формирования гетероструктур.

Ключевые слова: гетероструктуры; органические диэлектрики; полиарилены; боковая фталидная группа.

**Введение.** Органические материалы (ОМ) и полимеры в их числе обладают чрезвычайно большим потенциалом, в качестве модельного одномерного объекта, как для фундаментальных научных исследований, так и для практического применения не только в виде конструкционных материалов, но и в различных областях электроники. ОМ, как электронные материалы, отличается от неорганических большим уровнем электрон-фононного взаимодействия. В связи с этим в гетероструктурах на границах раздела металл/ОМ можно наблюдать самосогласованные явления, приводящие к необычным с точки зрения одноэлектронной теории последствиям. По-видимому, одним из первых сообщений о наблюдении такого сорта явлений была работа [1], в которой обсуждались результаты исследования последовательного контактирования

полимерной пленки с различными металлами. В этой работе, на примере полимеров с большой шириной запрещенной зоны, было установлено, что в результате контактирования полимерная пленка может накапливать объемный заряд, многократно превышающий тот, который предсказывает одноэлектронная теория, как результат выравнивания уровней Ферми. В этом смысле ОМ с большой шириной запрещенной зоны представляют собой удобный объект для тюнинга локализованных электронных состояний вблизи области контакта. Это заключение было подтверждено результатами большого количества различных экспериментов, проведенных с использованием субмикронных пленок различных несопряженных полимеров [2]. Основным результатом всех этих работ можно определить, как возможность

КАЛИМУЛЛИНА Луиза Раяновна – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kalimullinalr@yandex.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: Lachinov\_a@mail.ru

БАЙБУЛОВА Галя Шафкатовна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: 102galiya102@rambler.ru

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

управления электронными свойствами несопряженных (диэлектрических) ОМ в широком диапазоне электронных параметров (подвижность и концентрация носителей заряда, свойства потенциальных барьеров на границе раздела металл (полупроводник)/полимер, электропроводность) с помощью физически малых внешних воздействий [3]. Несмотря на большое количество работ, посвященных необычным электронным свойствам тонких пленок органических диэлектриков, до сих пор мало обсуждаются критериальные подходы к оценке той или иной органической химической структуры с точки зрения электронной эффективности ее использования в гетероструктуре, содержащей границу раздела металл (полупроводник)/полимер.

В связи с этим в настоящей работе предлагается рассмотреть алгоритм обработки результатов квантово-химических расчетов на основе анализа энергетических характеристик мономерного звена полимера, позволяющий выявить определенную взаимосвязь между химической структурой органического соединения и электронными свойствами границы раздела металл/полимер.

#### Материалы и методы исследования.

Среди несопряженных полимеров с уникальными электронными свойствами можно выделить группу кардовых полимеров-полиариленов. На примере полиариленфталидов выполнено наибольшее количество исследований аномальных электронных свойств гетероструктур типа металл/полимер/металл. В тонких пленках этих полимеров при инжекции носителей заряда из электродов было обнаружено множество эффектов, связанных с изменением проводимости от значений, характерных диэлектрическим материалам до значений, присущих металлам. Ранее в работе [4] был проведен квантово-химический анализ эффективности использования полимеров группы полиариленфталидов. В данной работе рассмотрены две другие группы полиариленов-полиариленсульфофталиды и полиариленфталимидины. Для проведения квантово-химических расчетов использовался метод теории функционала плотности в приближении V3LYP/6-31+G(d).

**Результаты квантово-химического моделирования.** В табл. 1 представлены оптимизированные геометрические структуры 9 моно-

мерных соединений из группы полиариленфталимидинов. Функциональной группировкой является фталимидиновая группировка.

Мы определяем функциональными группами те, которые в полимерной структуре являются боковыми группами. Безусловно, этот выбор субъективен, но он связан с рядом известных свойств данных соединений. Ранее [5] отмечалось, что молекулярные орбитали боковой фталидной группы, например, полидифениленфталида участвуют в формировании нижней вакантной орбитали полимера. А взаимодействие этой группы с избыточным электроном приводит к возникновению глубоких электронных состояний в запрещенной зоне полимера. Верхняя занятая орбиталь сформирована в этом соединении электронными состояниями скелетной части макромолекулы.

Вторая рассмотренная группа соединений – это полиариленсульфофталиды. В табл. 2 представлены оптимизированные геометрические структуры 9 мономерных молекул данной группы. Боковой функциональной группой полиариленсульфофталидов является сульфогталидная. В табл. 4 представлены результаты квантово-химических расчетов энергетических параметров мономерных молекул полиариленсульфофталидов.

Для всех молекул были проведены квантово-химические расчеты и теоретически оценены следующие энергетические параметры: полная энергия  $E_0$ , энергия нижней вакантной молекулярной орбитали  $E_{LUMO}$ , энергия верхней занятой молекулярной орбитали  $E_{HOMO}$ , вертикальное сродство к электрону  $E_{A_v}$ , адиабатическое сродство к электрону  $E_{A_a}$ , вертикальный потенциал ионизации  $I_{P_v}$ , адиабатический потенциал ионизации  $I_{P_a}$ , а также дипольный момент  $D$ . Выбор энергетических параметров не является случайным. Ширину расщепления между верхней занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталью можно ассоциировать с шириной запрещенной зоны молекулы. А дипольный момент молекулы оказывает определяющую роль в формировании гетероструктур на основе полимеров класса полиариленов [6]. В табл. 3 и 4 представлены результаты полученных расчетов для мономеров из группы полиариленфталимидинов и полиариленсульфофталидов.

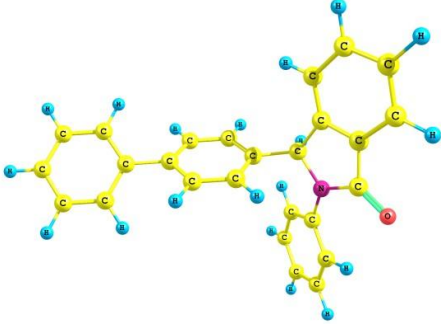
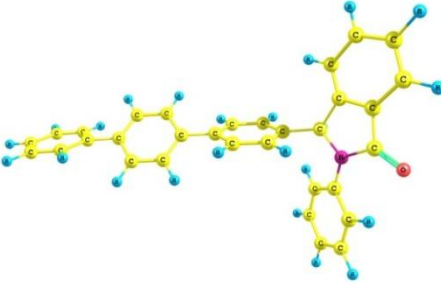
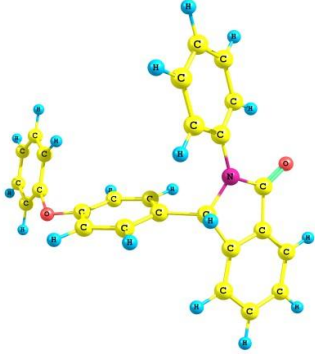
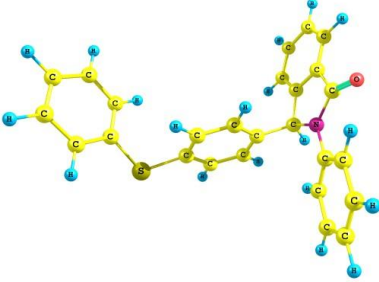
Детальное сравнение параметров для рассмотренных молекул обеих групп позволило выявить некоторые особенности. В частности, минимальное значение вертикального сродства

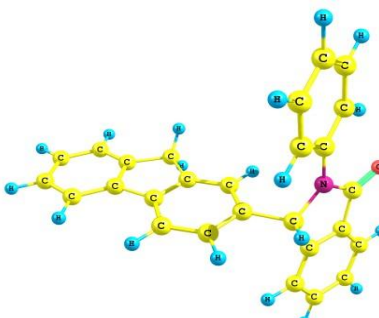
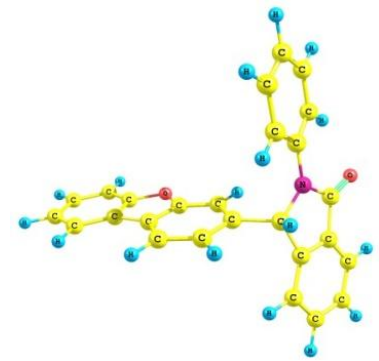
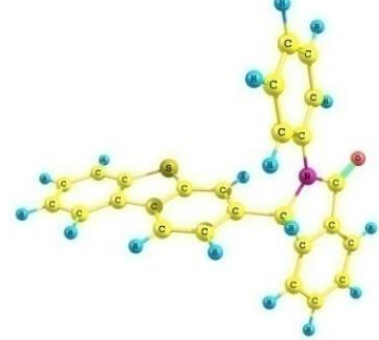
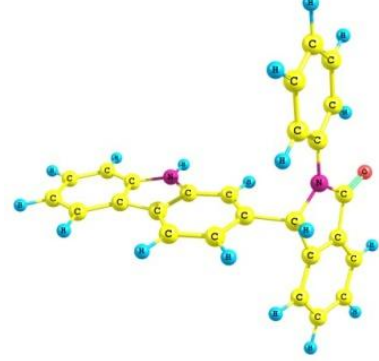
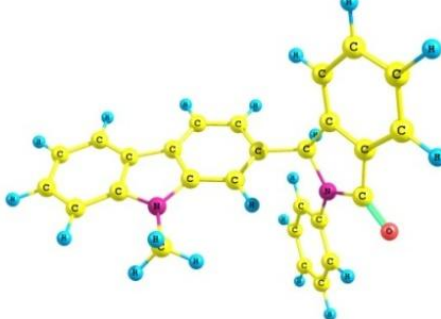
к электрону для обеих групп соответствует молекулам с терфениленовой скелетной частью, причем это значение отрицательное ( $-0.11$  эВ для полиариленфталимидинов и  $-0.12$  эВ для полиариленсульфотфалидов). Максимальное

значение вертикального сродства для обеих групп имеют молекулы, содержащие атом кислорода в структуре основной цепи ( $0.30$  эВ для полиариленфталимидинов и  $0.42$  эВ для полиариленсульфотфалидов).

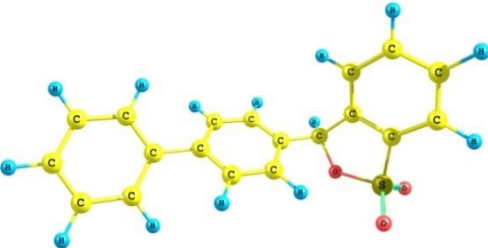
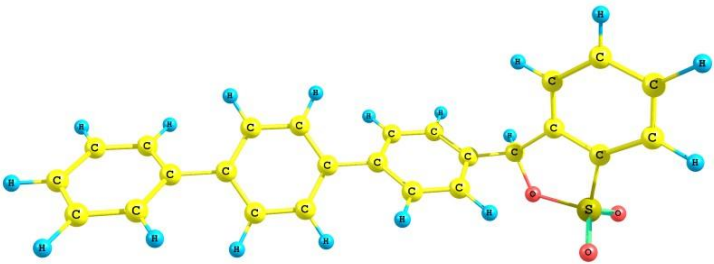
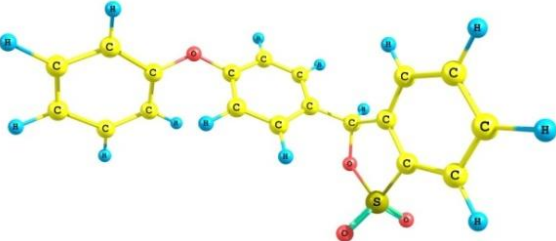
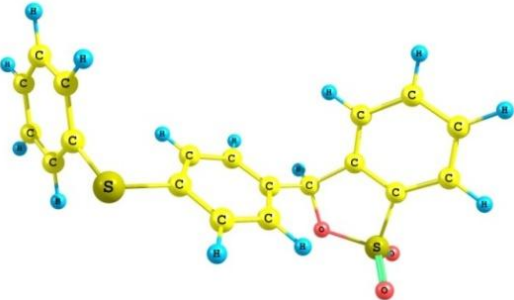
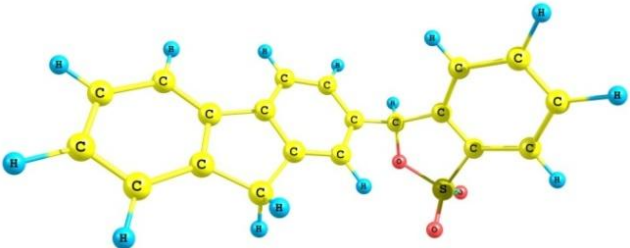
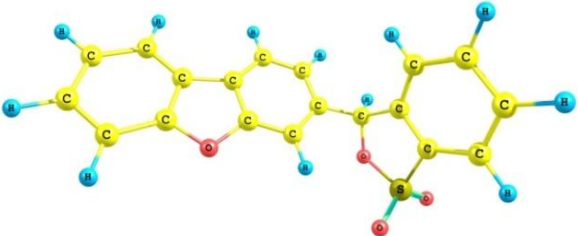
Т а б л и ц а 1

*Оптимизированные геометрические структуры девяти мономерных молекул из группы полиариленфталимидинов*

№	Брутто-формула	Изображение молекулы
1	$C_{26}NH_{19}O$	
2	$C_{32}NH_{23}O$	
3	$C_{26}NH_{19}O_2$	
4	$C_{26}NH_{19}SO$	

5	$C_{27}NH_{19}O$	
6	$C_{26}NH_{17}O_2$	
7	$C_{26}NH_{17}SO$	
8	$C_{26}N_2H_{18}O$	
9	$C_{27}N_2H_{20}O$	

Оптимизированные геометрические структуры девяти мономерных молекул из группы полиариленсульфофталидов

№	Брутто-формула	Изображение молекулы
1	$C_{19}H_{14}SO_3$	
2	$C_{25}H_{18}SO_3$	
3	$C_{19}H_{14}SO_4$	
4	$C_{19}H_{14}S_2O_3$	
5	$C_{20}H_{14}SO_3$	
6	$C_{19}H_{12}SO_4$	

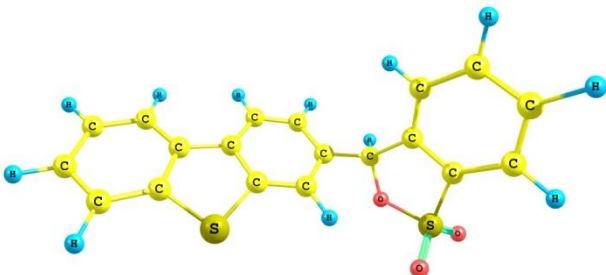
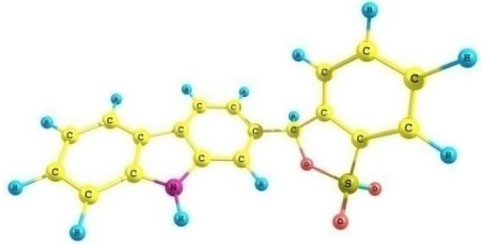
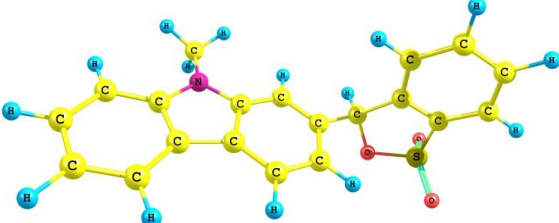
7	$C_{19}H_{12}S_2O_3$	
8	$C_{19}NH_{13}SO_3$	
9	$C_{20}NH_{15}SO_3$	

Таблица 3

Результаты квантово-химических расчетов структурных единиц молекул полиариленфталимидинов

Брутто-формула	$E_0$ , Хартри	$-E_{LUMO}$ , эВ	$-E_{HOMO}$ , эВ	$EA_v$ , эВ	$EA_a$ , эВ	$IP_v$ , эВ	$IP_a$ , эВ	D, Д
$C_{26}NH_{19}O$	-1131.526	1.16	5.79	0.13	0.70	7.17	8.05	4.15
$C_{32}NH_{23}O$	-1362.438	1.22	5.79	-0.11	0.49	6.93	7.12	4.20
$C_{26}NH_{19}O_2$	-1206.703	1.14	5.79	0.30	0.66	7.11	7.61	3.24
$C_{26}NH_{19}SO$	-1529.643	1.16	5.77	0.18	0.51	7.03	7.28	3.61
$C_{27}NH_{19}O$	-1169.621	1.15	5.76	0.11	8.19	7.04	11.13	3.90
$C_{26}NH_{17}O_2$	-1205.524	1.22	5.79	0.02	0.60	7.16	8.01	4.67
$C_{26}NH_{17}SO$	-1528.470	1.22	5.81	0.01	0.35	7.10	7.43	4.69
$C_{26}N_2H_{18}O$	-1185.668	1.14	5.59	0.14	0.48	6.93	7.21	3.25
$C_{27}N_2H_{20}O$	-1224.951	1.13	5.47	0.14	1.36	6.83	7.02	3.17

Таблица 4

Результаты квантово-химических расчетов структурных единиц молекул полиариленсульфофталидов

Брутто-формула	$E_0$ , Хартри	$-E_{LUMO}$ , эВ	$-E_{HOMO}$ , эВ	$EA_v$ , эВ	$EA_a$ , эВ	$IP_v$ , эВ	$IP_a$ , эВ	D, Д
$C_{19}H_{14}SO_3$	-1355.632	1.21	6.25	0.15	0.58	7.79	7.82	6.58
$C_{25}H_{18}SO_3$	-1586.543	1.31	5.94	-0.12	0.33	7.30	7.07	6.71
$C_{19}H_{14}SO_4$	-1430.808	1.15	6.11	0.42	0.85	7.66	8.02	5.82
$C_{19}H_{14}S_2O_3$	-1753.748	1.14	5.90	0.27	0.67	7.53	7.64	7.71
$C_{20}H_{14}SO_3$	-1393.726	1.19	5.95	0.15	0.66	5.98	7.31	6.35
$C_{19}H_{12}SO_4$	-1429.629	1.29	6.18	0.05	0.46	7.74	7.84	7.05
$C_{19}H_{12}S_2O_3$	-1752.575	1.30	5.95	0.02	0.46	7.57	7.73	7.02
$C_{19}NH_{13}SO_3$	-1409.773	1.16	5.63	0.21	0.62	7.24	7.38	5.71
$C_{20}NH_{15}SO_3$	-1449.056	1.15	5.61	0.14	0.64	7.15	7.29	7.44

Форма представления в виде табл. 3 и 4 затрудняет анализ из-за большого количества присутствующих в ней энергетических параметров и отсутствия явных тенденций по изменению каждой из характеристик. Кроме того, представление электронных параметров в таком виде не позволяет выявить закономерности в изменении параметров и провести сравнение этих соединений с точки зрения их возможного использования в гетероструктурах. Поэтому была необходима дополнительная математическая обработка полученных данных. Все рассчитанные параметры были выстроены в порядке возрастания полной энергии. Затем для каждого рассчитанного параметра находилось максимальное значение, и все другие значения данного параметра нормировались на это максимальное значение. Аналогично были пронормированы все значения полной энергии молекул. Далее уже с нормированными параметрами были построены графики зависимости всех величин от полной энергии. На рис. 1 и 2 представлены полученные графики для полиариленфталимидинов и полиариленсульфоталидов.

На обоих графиках можно выделить две основные области: область малых энергий (до 0.8 для полиариленфталимидинов и до 0.82 для полиариленсульфоталидов) и область высоких энергий (от 0.8 до 1 для полиариленфталимидинов, от 0.82 до 1 для полиариленсульфоталидов). В первой области для всех молекул по всем параметрам наблюдаются осцилляции. Ряд параметров меняется слабо ( $-E_{LUMO}$ ,  $-E_{HOMO}$ ,  $IP_v$ ,  $IP_a$ ). В то же время наибольшие изменения наблюдаются для трех параметров ( $EA_v$ ,  $EA_a$ ,  $D$ ), то есть они, по-видимому, являются наиболее структурно зависимыми. Наличие в каждой группе одного соединения с отрицательным вертикальным сродством к электрону создает существенный разброс значений по данному параметру. По-видимому, именно адиабатическое сродство к электрону, вертикальное сродство к электрону и дипольный момент являются наиболее чувствительными к химической структуре параметрами. Поскольку наибольший интерес представляла именно область изменений, то для уточнения данного вопроса были продифференцированы графики, изображенные на рис. 1 и 2. В результате проведенной процедуры дифференцирования был получен новый набор графиков для полиариленфталимидинов и полиариленсульфоталидов (рис. 3 и 4).

Процедура дифференцирования необходима была для того, чтобы убрать лишние и выде-

лить основные параметры и структуры. Как было отмечено ранее, наиболее чувствительными параметрами, сильно зависящими от структуры молекулы, являются вертикальное сродство, адиабатическое сродство и дипольный момент.

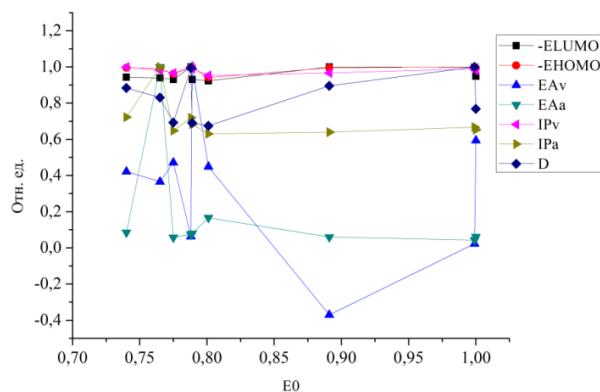


Рис. 1. График зависимости рассчитанных параметров от полной энергии для полиариленфталимидинов

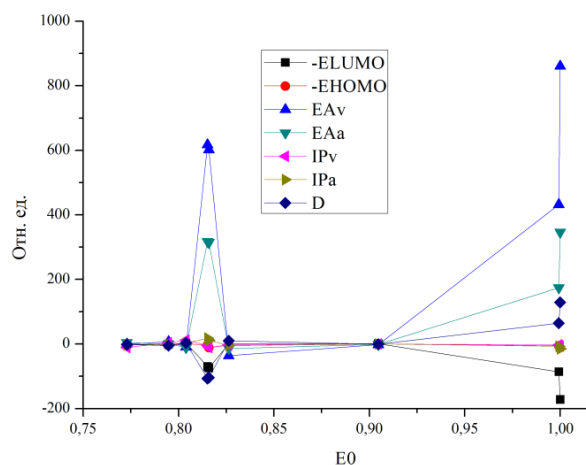


Рис. 2. График зависимости рассчитанных параметров от полной энергии для полиариленсульфоталидов

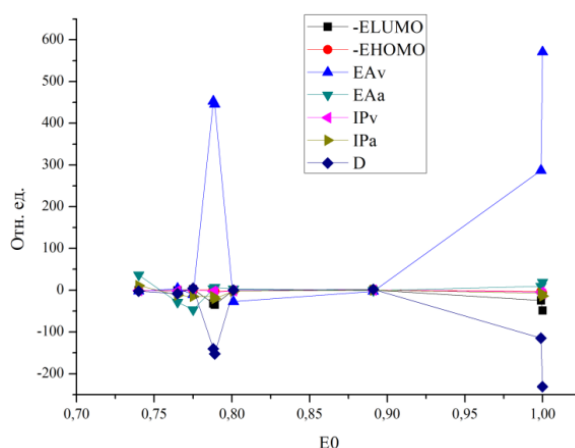


Рис. 3. График зависимости первой производной рассчитанных параметров от полной энергии для полиариленфталимидинов

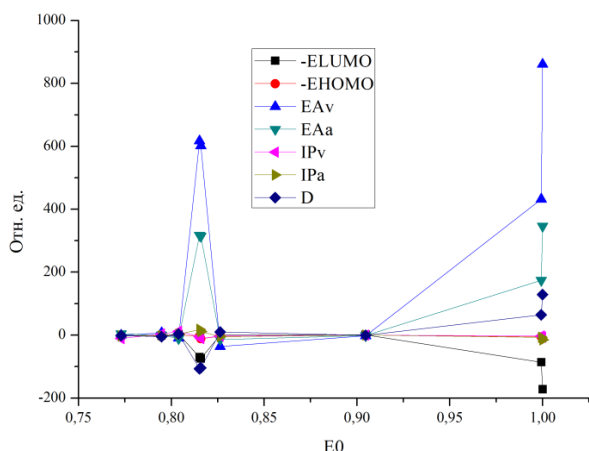


Рис. 4. График зависимости первой производной рассчитанных параметров от полной энергии для полиарилсульфоталидов

На основании графика, изображенного на рис. 3, можно утверждать, что в группе полиарилфталимицинов соединениями с высокой возможностью управления энергетическими параметрами являются молекулы № 1, 3, 4 и 5, так как именно для этих соединений наблюдаются осцилляции энергетических параметров. Для полиарилсульфоталидов соединениями с наиболее высокой возможностью управления энергетическими параметрами являются молекулы под № 3 и № 4 (рис. 4).

Очевидно, что адекватность предложенного подхода необходимо проверить в реальных экспериментах на более широком ряду полимеров, например, включающем все три группы соединений: полиарилфталиды, полиарилсульфоталиды и полиарилфталимицины.

*Работа выполнена при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.*

#### Литература

1. Duke C.B., Fabish T.J. Charge-induced relaxation in polymers // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1075–1078.

2. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Овчинников А.А., Ениколопян Н.С. О возможном механизме аномально высокой проводимости тонких пленок диэлектриков // ДАН СССР, сер. Физ. Хим. 1981. Т. 83. С. 1386–1390.

3. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // Успехи физических наук. УФН. 2006. V. 176. P. 1249–1266.

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

5. Johansson N. A theoretical study of the chemical structure of the non-conjugated polymer poly(3,3'-phtalidyldiene-4,4'-biphenylene) // Synthetic Metals. 1994. № 67. P. 319–322.

6. Гадиев Р.М. Влияние дипольного упорядочения на электрофизические свойства границы раздела двух органических диэлектриков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 100. В. 4. С. 276–280.

#### References

1. Duke C.B., Fabish T.J. Charge-induced relaxation in polymers. Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 37, pp. 1075–1078.

2. Berlin Yu.A., Beshenko S.I., Zhorin V.A., Ovchinnikov A.A., Enikolopyan N.S. On possible mechanism of abnormally high conductance in dielectric thin films. Doklady AN SSSR. Ser. Fizika, Khimiya, 1981, vol. 83, pp. 1386–1390.

3. Lachinov A.N., Vorobyeva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers. Physics-Uspekhi, 2006, vol. 176, no. 12, pp. 1249–1266.

4. Kalimullina L.R., Lachinov A.N., Baybulova G.Sh., Yusupov A.R., Kian M. Quantum-chemical simulation of polymer efficient use in interface structures. Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 31–40.

5. Johansson N., Lachinov A.N., Stafstrom S., Kugler T., Salaneck W.R. A theoretical study of the chemical structure of the non-conjugated polymer poly(3,3'-phtalidyldiene-4,4'-biphenylene). Synthetic Metals, 1994, no. 67, pp. 319–322.

6. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Galiev A.F., Kalimullina L.R., Nabiullin I.R. Effect of dipole ordering on the electrical properties of the interface between two organic insulators. JETF Lett., 2014, vol. 100, pp. 251–255.





**QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF POLYARYLENE EFFICIENT USE  
IN INTERFACE STRUCTURES**

© **L.R. Kalimullina<sup>1</sup>, A.N. Lachinov<sup>2</sup>, G.Sh. Baybulova<sup>1</sup>, A.R. Yusupov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Akmullah Bashkir State Pedagogical University,  
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre,  
Russian Academy of Sciences,  
151, prospekt Oktyabry, 450075, Ufa, Russian Federation

This paper gives quantum-chemical analysis of polyarylene efficient use in interface structures. Quantum-chemical calculations were performed for molecular systems representing simulated polyarylene polymer systems. The research involved 18 representatives of this class of compounds. Quantum-chemical calculations were conducted for all molecules using B3LYP/6-31+G(d) density functional theory method, and such energetic parameters were theoretically assessed as total energies of molecules and their negative and positive ions in molecular and optimized ionic geometries, energies of occupied and vacant molecular orbitals, magnitudes of vertical and adiabatic electron affinity and ionization potential as well as the dipole moment.

The paper puts forward an algorithm for processing the results of quantum-chemical calculations based on the analysis of energy characteristics for monomeric units of polymers that makes it possible to reveal a certain relationship between chemical structure of an organic compound and electronic properties of the polymer-metal interface. The proposed algorithm allowed finding maximum deflection zones of energetic parameters and specific compounds, which are of interest for the formation of heterostructures.

Key words: heterostructures, organic dielectrics, polyarylenes, phthalide side group.