

УДК 538.97

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-1-19-25

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТАЛИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СО-ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

© Г.Ш. Байбулова, Д.Д. Карамов, А.Ф. Галиев, А.Б. Чеботарева, В.В. Шапошникова

Проведен теоретический анализ состава и структуры молекул модельных соединений для сополимеров полиариленаэфиркетон (со-ПАЭК) и оптические исследования данных полимеров. Компьютерные расчеты структур проводились методом теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31+G(d). Оптические характеристики пленок изучались с помощью спектроскопии поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Из полученных спектров поглощения оценена оптическая ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха, и полученные результаты сопоставлены с теоретическими расчетами. Установлена зависимость энергетических характеристик молекулы от химического строения и геометрии расположения ее функциональных групп.

Ключевые слова: сополимеры полиариленаэфиркетон, синтез полимеров, энергия сродства к электрону, потенциал ионизации, ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха, спектры поглощения.

Популярность полимеров в электронике обусловлена легкостью модификации их свойств и технологичностью. Тем не менее корреляция между химическим строением и физическими параметрами часто неочевидна. Ярким примером служат сложности при установлении зависимости электрофизических характеристик полиариленафталидов (несопряженных систем) от концентрации их функциональных групп. Анализ термостимулированных процессов в со-ПАЭК с изопропилиденовыми звеньями показал, что варьирование доли флуореновых или фталидных фрагментов не ведет к прямой и предсказуемой трансформации электрофизических параметров тонких пленок [1–3]. Изучение спектров возбуждения фотолуминесценции со-ПАЭК с фталидными и флуореновыми фрагментами показало наличие четырех групп уровней в запрещенной зоне: 0.44–0.58 эВ, 0.96–1.02 эВ, 1.17 эВ и 1.4–1.42 эВ [3]. Несмотря на то что в электрофизических явлениях участвуют лишь некоторые из этих

состояний, природа данного селективного механизма до сих пор не выяснена.

В работе [4] было показано, что модификация электрических характеристик возможна через синтез со-ПАЭК различного строения. Структура этих сополимеров представляет собой сочетание звеньев с функциональными боковыми заместителями (p) и фрагментов с изопропилиденовой группой (k). В качестве заместителя (p) взяли фталидсодержащие полиариленаэфиркетон (со-ПАЭК) (рис. 1). Актуальность исследования со-ПАЭК обусловлена сочетанием оптической прозрачности в видимом диапазоне и уникальных электрофизических характеристик. Это делает их перспективными материалами для создания функциональных узлов микроэлектроники и систем токосъема в солнечной энергетике [5, 6].

Ранее в работе [7] было установлено, что с увеличением концентрации боковых групп флуоренсодержащих со-ПАЭК ширина запрещенной зоны уменьшается, при увеличении

БАЙБУЛОВА Галия Шафкатовна – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: galiya_shafkatovna@mail.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov_danfis@bk.ru

ГАЛИЕВ Азат Фаатович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: azat-red@ya.ru

ЧЕБОТАРЕВА Алла Борисовна – к.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: achebotareva@mics.msu.su

ШАПОШНИКОВА Вера Владимировна – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: vsh@ineos.ac.ru

содержания функциональных групп наблюдается немонотонное изменение электронных свойств, а также электронные параметры, ответственные за перенос носителей заряда, обусловлены спецификой химической структуры макромолекулы и статистической вероятностью образования определенных функциональных центров. Выявлена взаимосвязь между энергией хвоста зоны проводимости и энергетическим зазором между нижними вакантными молекулярными орбиталями (НВМО) базового полимера и соответствующих функциональных центров. На основании изложенного, цель исследования заключается в изучении влияния концентрации боковых фталидных групп на электронные характеристики и физико-химическую структуру со-ПАЭК.

Материалы и методы. Объектами исследования послужили сополимеры полиариленаэфиркетонов (со-ПАЭК) с варьируемым соотношением фталидных и изопропилиденовых фрагментов, полученные в лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН, их структурные формулы представлены на (рис. 1).

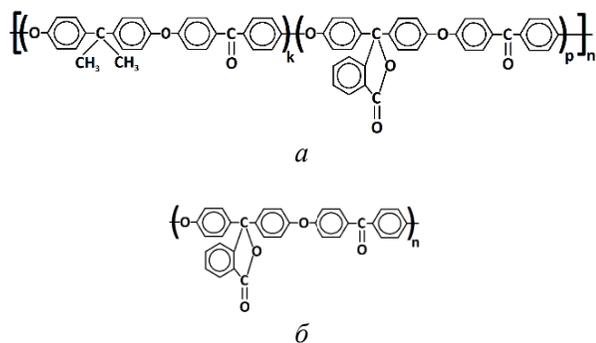


Рис. 1. Структурные формулы: а – фталидсодержащий со-ПАЭК; б – фталидсодержащий гомополиариленаэфиркетон

Данные полимеры были синтезированы поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения [8]. Для синтеза были необходимы: 4,4'-дифторбензофенон, 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропан, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид, 4-фторбензофенон, N,N-диметилацетамид, хлорбензол, карбонат калия. Для выделения синтезированных сополимеров из реакционной массы использовали хлороформ, который предварительно очищали перегонкой. Пригодность исходных компонентов (мономеров, реагентов и растворителей) была подтверждена успешным синтезом гомополимеров ПАЭК методом нуклеофильного замещения. Высокие показатели

полученных образцов свидетельствуют о надлежащем качестве всех использованных материалов. Синтез со-ПАЭК с целевой молекулярной массой проводили при неэквиволярном соотношении реагентов (с избытком бисфенолов). Для стабилизации макромолекул концевые фенольные группы блокировали монофункциональным агентом – 4-фторбензофеноном. Структура полученных со-ПАЭК была верифицирована данными спектрального анализа [8].

Квантово-химические расчеты структур со-ПАЭК выполнялись методом функционала плотности (DFT) с использованием приближения B3LYP и базисного набора 6-31+G(d), обеспечивающего оптимальную точность для органических систем. Предварительная оптимизация геометрии осуществлялась полуэмпирическим методом AM1. Вычисления проводились на высокопроизводительных станциях Tesla 2010 (ОЗУ 96 Гб).

Оптические свойства тонких пленок со-ПАЭК исследовались на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Подготовка образцов включала следующие этапы: пленки формировались методом центрифугирования (Centrifuge ELM1 CM-50) из раствора полимера в циклогексаноне на предварительно очищенные кварцевые подложки, толщина пленок измерялась и контролировалась с помощью атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Ntegra II) и находилась в интервале от 150 до 700 нм.

Результаты. Используя программные комплексы Chemcraft и Firefly, смоделировали и оптимизировали геометрию мономеров, димеров и тетрамеров фталидсодержащих со-ПАЭК с различными вариантами чередования звеньев. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Квантово-химические расчеты отдельных фрагментов несопряженных полимеров продемонстрировали локализацию электронных состояний внутри мономерных звеньев, это указывает на то, что взаимное влияние мономеров ограничивается ближайшим окружением. Исходя из этого, дальнейший анализ проводился с опорой на модель Свораковского, адаптированную из теории легирования полупроводников: роль «хозяина» выполнял гомополимер с изопропилиденовой группой (I), а «гостевыми» фрагментами выступали фталидсодержащие группы (P). В соответствии с моделью Свораковского, на физические свойства материала влияют лишь те электронные состояния приме-

си, которые локализованы внутри запрещенной зоны. Напротив, уровни, попадающие в область разрешенных энергий, не оказывают существенного воздействия на трансформацию электронных характеристик системы.

Т а б л и ц а 1

Основные энергетические параметры модельных соединений (дипольный момент D , потенциал ионизации IP , сродство к электрону EA , ширина запрещенной зоны E_g)

Молекула	Дипольный момент, D	IP , эВ	EA , эВ	E_g , эВ
I	1.57	6.35	1.78	4.57
P	3.39	6.48	1.91	4.57
II	4.47	6.08	1.55	4.53
PP	5.30	6.18	1.68	4.50
PI	4.93	6.18	1.85	4.33
IP	2.74	6.23	1.64	4.59
III	3.94	6.05	1.55	4.50
PPPP	8.75	6.08	1.69	4.39
PPPI	7.72	6.06	1.68	4.38
PPIP	3.23	6.10	1.57	4.53
PPII	5.15	6.01	1.60	4.41
PIPI	5.26	6.05	1.56	4.49
IPPI	5.53	6.23	1.68	4.55
IIIP	8.51	6.01	1.71	4.30
IIPI	5.18	5.96	1.70	4.26
PIPI	6.44	5.96	1.84	4.12

На основе полученных данных отобраны ключевые энергетические характеристики, позволяющие интерпретировать электронную структуру полимеров и установить их соответствие экспериментальным результатам.

В контексте твердотельной терминологии нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) базового соединения на основе изопропилидена определяет положение дна зоны проводимости, в то время как высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) формирует потолок валентной зоны.

На рис. 2, а представлены спектры поглощения тонких пленок со-ПАЭК с различной вариацией фталидных и изопропилиденовых групп. На спектрах поглощения выделяется максимум поглощения при длине волны 289 нм, который соответствует изопропилиденовой группе. На рис. 2, б представлен расчетный электронный спектр мономера с изопропилиденовой боковой группой. Полоса с наибольшей силой осциллятора при длине волны 297.7 нм соответствует электронному переходу с верхней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Энергия этого перехода составляет 4.16 эВ.

Из полученных спектров поглощения можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны, энергию Урбаха и другие параметры. Оценка ширины запрещенной зоны важно,

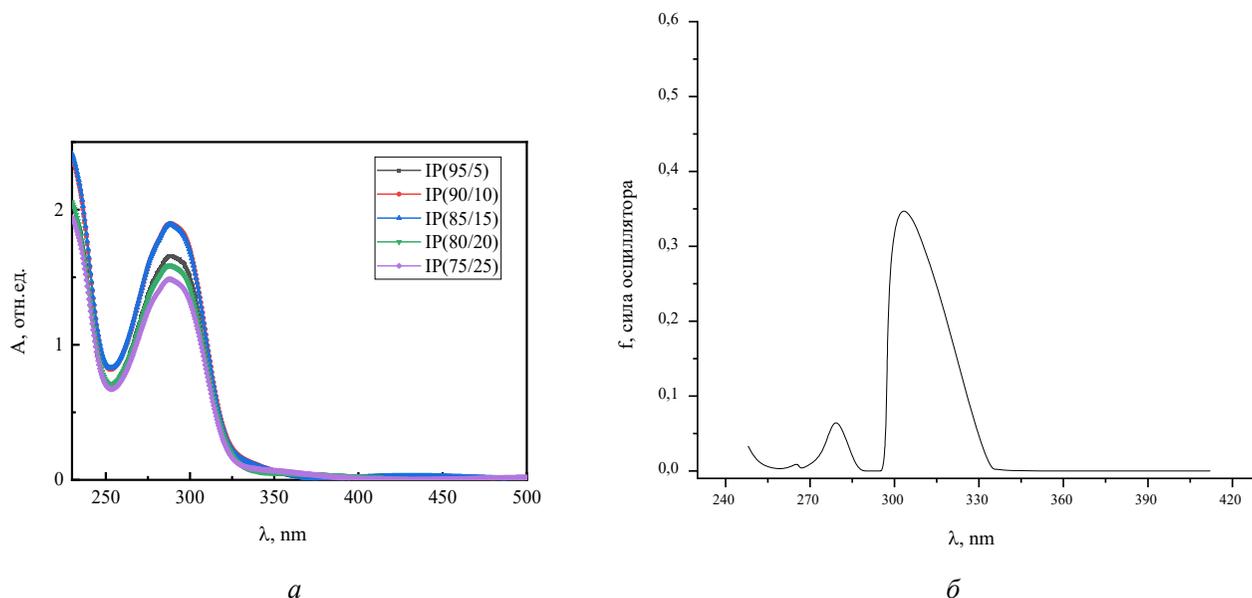


Рис. 2: а – Спектры поглощения пленок со-ПАЭК с вариацией фталидных и изопропилиденовых групп; б – расчетный электронный спектр мономера с изопропилиденовой боковой группой

поскольку это фундаментальное свойство материалов, определяющее их электронное и оптическое поведение. Ширина запрещенной зоны материала напрямую связана с его электропроводностью и оптическими свойствами, такими как спектры поглощения и излучения. Оптическая ширина запрещенной зоны полимерных пленок оценена методом подгонки спектра поглощения (ASF) и методом Тауца. В методе Тауца нам необходимо точное измерение толщины пленки композитных образцов для расчета оптической ширины запрещенной зоны. Кроме того, для более точного определения коэффициента поглощения необходимо внести поправки на поглощение за счет отражения. Эти два параметра вызывают некоторую погрешность в расчетах энергии запрещенной зоны. Результаты оценки оптической ширины запрещенной зоны для со-ПАЭК с различным содержанием фталидной функциональной группы методами Тауца и подгонки спектра поглощения (ASF) представлены графически на рис. 3.

На рис. 3 представлены зависимости ширины запрещенной зоны при вариации фталидной группы полимера со-ПАЭК, оцененные по оптическим спектрам и по разнице энергий ВЗМО и НВМО, полученных из квантово-химических расчетов. Установлено, что с увеличением содержания фталидных групп ширина запрещенной зоны нелинейно изменяется с тенденцией на увеличение.

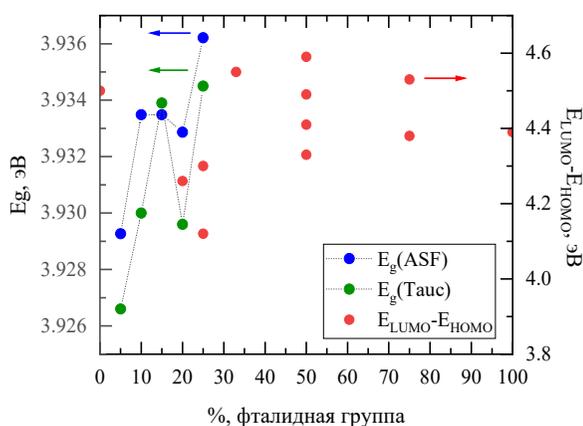


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации фталидных групп полимера со-ПАЭК, полученные методом подгонки спектра поглощения (синие точки), методом Тауца (зеленые точки) для тонкой пленки и по результатам квантово-химических расчетов (красные точки)

Значения E_g приведены лишь для ряда модельных систем, так как прямое воспроизведе-

ние экспериментальных концентраций фталидных групп в расчетах невозможно. Данное ограничение обусловлено высокой вычислительной трудоемкостью квантово-химического метода, не позволяющей моделировать макромолекулы со-ПАЭК с количеством звеньев, сопоставимым с реальными полимерами.

Для качественной оценки степени разупорядоченности структуры и плотности локализованных состояний были рассчитаны энергии Урбаха (E_u). Данный параметр характеризует ширину «хвоста» поглощения ниже края запрещенной зоны, возникающего из-за наличия дефектов или примесных центров. Величина E_u играет ключевую роль в понимании механизмов электронного транспорта, так как именно в этой энергетической области происходит поглощение фотонов на глубоких уровнях.

Энергия Урбаха из оптических спектров определяется из соотношения [9]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, α_0 – константа, а E_u – «хвост» Урбаха или энергия, интерпретируемая как ширина «хвостов» локализованных состояний в запрещенной зоне. Значение E_u может быть получено из графика, построенного между $\ln \alpha$ и $h\nu$. Наклон даст значение $1/E_u$, а точка пересечения даст $\ln \alpha_0$ для пленки (рис. 4, а). Вычисленные значения энергии Урбаха, определенные по наклону и результаты нормировки из квантово-химических расчетов, представлены на рис. 4, б.

Так как полимер статистический, то в формировании хвоста зоны проводимости могут участвовать различные функциональные центры. Таким образом, из предположения что нижняя вакантная молекулярная орбиталь базового модельного соединения (полиизопропилиден) формирует дно зоны проводимости, а функциональные центры с фталидными группами приводят к размытию этих зон, были рассчитаны энергии $E_{ch}^{расч} \propto E_{LUMO}^I - E_{LUMO}^{ф.гр.}$. Сопоставляя данные эксперимента с результатами квантово-химических расчетов, мы можем сделать предположение о вероятностном характере вклада определенной комбинации функциональных групп в процессе транспорта носителей заряда (рис. 5).

Из данной зависимости можно заметить, что энергия Урбаха с увеличением содержания фталидной функциональной группы уменьша-

ется. Однако зависимость энергии Урбаха от концентрации флуореновой группы изменялась нелинейно [7]. Сопоставляя результаты расчетов энергии Урбаха, полученные из эксперимента и методами квантовой химии, можно предположить о формировании локальных центров с определенной комбинацией базового соединения и функциональной группы (рис. 5).

Заключение. В результате данного исследования было установлено, что с увеличением концентрации фталидных функциональных групп ширина запрещенной зоны нелинейно увеличивается, что не противоречит результатам

квантово-химических экспериментов. При росте содержания фталидных групп с 5 до 25% энергия Урбаха снижается на 10 мэВ, что указывает на сокращение степени структурного разупорядочения, вероятно, обусловленное более плотной или регулярной упаковкой макромолекул в объеме пленки. Аналогичная тенденция изменения E_u прослеживается и в результатах квантово-химического моделирования. Характеристики электронной структуры, ответственные за перенос носителей заряда [10], обусловлены спецификой химического строения макроцепи и статистической вероятностью образования определенных функциональных центров.

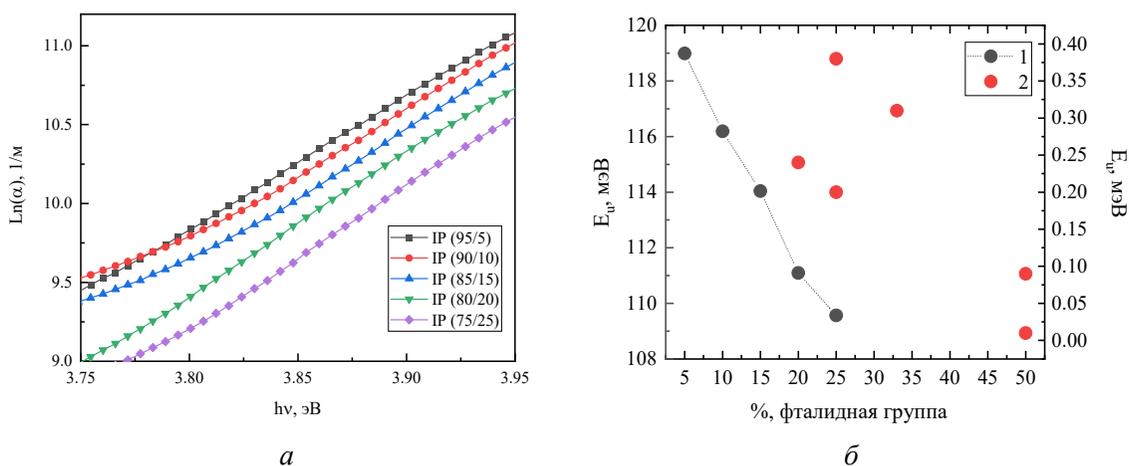


Рис. 4: *a* – зависимость $\ln(\alpha)$ и $h\nu$ для определения энергии Урбаха; *b* – зависимость энергии Урбаха от содержания фталидных групп полимера со-ПАЭК (1 – из оптических спектров, 2 – из квантово-химических расчетов)

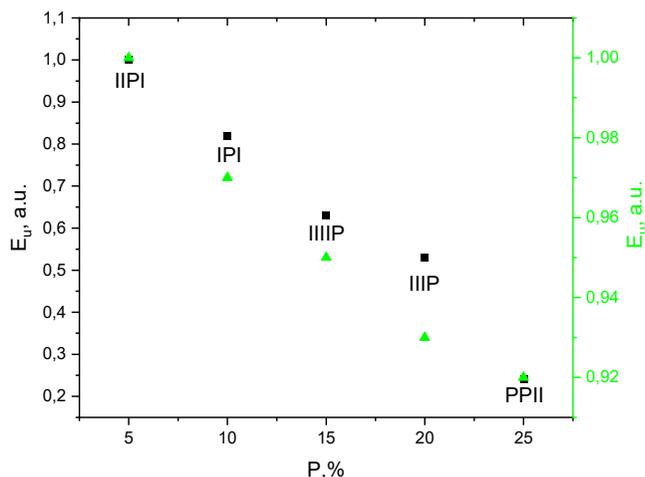


Рис. 5. Зависимость нормированных значений энергии Урбаха от содержания фталидных групп полимера со-ПАЭК (из квантово-химических расчетов – левая ось ординат, из оптических спектров – правая ось ординат)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00535), <https://rscf.ru/project/22-19-00535>.

Литература

1. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Корнилов В.М. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиариленаэфиркетонах // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2009. Т. 51. № 7. С. 1300–1305.

2. Ильясов В.Х. Влияние химической структуры полиариленафталидов на токи термостимулированной деполяризации: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: БашГУ, 2011. 155 с.

3. Накаряков А.С. Термостимулированная люминесценция полиариленафталидов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: БашГУ, 2013. 138 с.

4. Шапошникова В.В., Ткаченко А.С., Звукова Н.Д., Перегудов А.С., Клеменкова З.С., Пономарев А.Ф., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. Т. 65. № 2. С. 502–506. DOI: 10.1007/s11172-016-1329-8

5. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Аморфные сополиариленаэфиркетоны: синтез и свойства // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. Т. 71. № 2. С. 212–219. DOI:10.1007/s11172-022-3399-0

6. Чеботарева А.Б., Кост Т.Н., Шапошникова В.В. [и др.]. Применение кардовых ароматических простых полиэфиров для создания концентраторных кремниевых солнечных элементов // *Российский химический журнал*. 2024. Т. 68. № 1. С. 40–45. DOI: 10.6060/rcj.2024681.8

7. Байбулова Г.Ш. Карамов Д.Д., Галиев А.Ф. [и др.]. Исследование физико-химических особенностей строения и электронных свойств сополиариленаэфиркетонов // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2024. № 1. С. 49–54.

8. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Направленный синтез термо- и теплостойких полиариленаэфиркетонов, обладающих комплексом ценных функциональных свойств // *Российский химический журнал*. 2023. Т. 67. № 4. С. 37–42.

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

10. Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Галиев А.Ф. [и др.]. Особенности транспорта носителей заряда в структуре полупроводник–полимер–металл // *Письма в Журнал технической физики*. 2023. Т. 49. № 1. С. 20–22. DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54052.19388

ма в Журнал технической физики. 2023. Т. 49. № 1. С. 20–22. DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54052.19388

References

1. Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Il'yasov V.KH., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Kornilov V.M. Novye vozmozhnosti ehffektivnogo vliyaniya na transport zaryadov vo ftalidsoderzhashchikh poliariленehfirketonakh // *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya S*, 2009, vol. 51, no. 7, pp. 1300–1305.

2. Il'yasov V.KH. Vliyanie khimicheskoy struktury poliariленftalidov na toki termostimulirovannoy depolyarizatsii: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Ufa: BaSHGU, 2011, 155 p.

3. Nakaryakov A.C. Termostimulirovannaya lyuminescenciya poliariленftalidov: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Ufa: BaSHGU, 2013, 138 p.

4. Shaposhnikova V.V., Tkachenko A.S., Zvukova N.D., Peregudov A.S., Klemenkova Z.S., Ponomarev A.F., Il'yasov V.KH., Lachinov A.N., Salazkin S.N. // *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2016, vol. 65, no. 2, pp. 502–506. DOI: 10.1007/s11172-016-1329-8

5. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Amorfnye sopoliariленehfirketony: sintez i svoystva // *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2022, vol. 71, no. 2, pp. 212–219. DOI:10.1007/s11172-022-3399-0

6. Chebotareva A.B., Kost T.N., Shaposhnikova V.V. et al. Primenenie kardovykh aromaticheskikh pro-stykh poliehfirov dlya sozdaniya koncentratornykh kremnievykh solnechnykh ehlementov // *Rossiyskij khimicheskij zhurnal*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 40–45. DOI: 10.6060/rcj.2024681.8

7. Bajbulova G.SH. Karamov D.D., Galiev A.F. et al. Issledovanie fiziko-khimicheskikh osobenno-stej stroeniya i ehlektronnykh svoystv sopoliariленehfirketonov // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN*, 2024, no. 1, pp. 49–54.

8. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Napravlenyj sintez termo- i teplostojkikh poliariленehfirketonov, obladayushchikh kompleksom cennykh funkcional'nykh svoystv // *Rossiyskij khimicheskij zhurnal*, 2023, vol. 67, no. 4, pp. 37–42.

9. Ali H.E. Microstructure analysis and nonlinear/linear optical parameters of polymeric composite films based PVAL for wide optical applications // *Physica Scripta*, 2021, vol. 96, no. 11, p. 115804.

10. Lachinov A.N., Karamov D.D., Galiev A.F. et al. Osobennosti transporta nositelej zaryada v strukture poluprovodnik–polimeR–metall // *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2023, vol. 49, no. 1, pp. 20–22. DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54052.19388



**QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF THE EFFECT OF THE CONCENTRATION
OF PHTHALIDE FRAGMENTS ON THE ELECTRONIC PROPERTIES
OF CO-POLYARYLENE ETHERKETONES**

© G.Sh. Baybulova¹, D.D. Karamov², A.F. Galiev², A.B. Chebotareva³, V.V. Shaposhnikova⁴

¹Akmullah Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktybrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

³Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation

⁴A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds Russian Academy of Sciences,
28, ulitsa Vavilova, 119991, Moscow, Russian Federation

In this work presents a theoretical analysis of the composition and structure of model compounds for polyarylene ether ketone (co-PAEK) copolymers and optical studies of these polymers. Computer calculations of the structures were performed using density functional theory (DFT) in the B3LYP/6-31+G(d) approximation. The optical properties of the films were studied using absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible ranges. The optical band gap and Urbach energy were estimated from the obtained absorption spectra, and the results were compared with theoretical calculations. The dependence of the energy characteristics of the molecule on the chemical structure and geometry of its functional groups was established.

Keywords: copolymers of polyarylene ether ketones, polymer synthesis, electron affinity energy, ionization potential, band gap, Urbach energy, absorption spectra.