ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, *2024*, *том 58*, *№ 1*, *с. 77–84*

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 537.635:541.67:543.429.22

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КОНФОРМАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИТИОФЕНА НА ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. И. Криничный[a]*

[a]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ МХ РАН)
Проспект академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

**E-mail: kivi@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.
После доработки 18.09.2023 г.
Принята к публикации 19.09.2023 г.

Из сопоставления данных, теоретически полученных с использованием методов теории функционала плотности (ТФП) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с экспериментальными результатами установлены корреляции электронных и магнитно-резонансных параметров спиновых носителей заряда в олигомерах потитиофена с разной степенью их полимеризации и конформации.

Ключевые слова: полярон, политиофен, катион-радикал, олигомер, теория функционала плотности (ТФП), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), сверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0023119324010145 **EDN:** JPBVKT

ВВЕДЕНИЕ

Органические сопряженные полимеры с протяженной π-π-структурой синтезируются и исследуются во многих мировых научных центрах вследствие перспективности их использования в качестве активных матриц эффективных и экологически чистых электронных, фотонных и спинтронных устройств нового поколения с уникальными электронными свойствами, такими как преобразователи и аккумуляторы солнечной энергии, элементы нелинейной оптики, полосовые фильтры, флуоресцентные зонды и датчики [1–3]. В качестве полимерной матрицы таких систем часто используются производные политиофена (ПТ), региорегулярный поли(3-алкилтиофен) (П3АТ) с различными боковыми алкильными заместителями, например, поли(3-гексилтиофен) (Р3ГТ), поли(3-октилтиофен) (П3ОТ) и поли(3-додецилтиофен) (П3ДДТ). Указанные донорно-акцепторные соединения являются также оптимальными модельными системами для установления общих закономерностей спин-зависимых процессов инициирования, разделения и рекомбинации заряда во многих органических полимерных устройствах.

Для исследования таких соединений могут быть использованы различные методы. Например, детальная информация о возбужденных состояниях (экситонах) может быть получена методом поляризационного оптического дихроизма, в то время как спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения оказывается полезной для анализа некоторых анизотропных взаимодействий, реализующихся в указанных соединениях. Перенос энергии в органических полимерных системах осуществляется топологическими искажениями, парамагнитными поляронами и/или диамагнитными биполяронами, несущими одиночный и двойной заряды соответственно [4]. Пары поляронов в ПТ хорошо разделены катион-радикалами. Обнаружена частичная локализация биполяронов на цепи ПТ [5], аналогичный захват носителей заряда зарегистрирован также в других квази-одномерных (Q1D) сопряженных системах [6]. Ширина поляронов и биполяронов в сопряженных полимерах обычно составляет 3–5 и 5–5.5 полимерных звеньев соответственно [7–9].

Большинство процессов, протекающих в таких системах, зависят от числа, релаксации и динамики указанных носителей заряда. Это ожидаемо предопределило широкое использование прямого метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения подробных параметров спинового гамильтониана поляронных ион-радикалов и триплетных состояний, соответственно, при их легировании или фотовозбуждении. Метод позволяет также получить более точную информацию об особенностях

электрон-электронных, электрон-ядерных и электрон-фононных взаимодействий, релаксационных свойствах, а также распределении спиновой и электронной плотности в этих квазичастицах. Несмотря на проведение многочисленных исследований, до настоящего времени, однако, не удалось получить однозначную информацию о природе возбужденных состояний, а также о механизмах спин-спиновых взаимодействий и электронной релаксации. В основном это связано с различными методами синтеза полимеров, их стабильностью, а также особенностям экспериментальных методов их исследования. Одной из принципиальных особенностей ароматических сопряженных полимеров является возможность вращения их звеньев вокруг своей главной *x*-оси, что обуславливает образование торсионного/диэдрального угла между их плоскостями, составляющего около 150° для ПТ [10]. Это затрудняет перенос заряда вдоль указанной оси. При анализе полученных результатов необходимо также учитывать возможность образования в полимерной матрице энергетически глубоких спиновых ловушек, а также их пространственное распределение. Это вызывает необходимость исследования сопряженных олигомеров при сочетании различных экспериментальных и теоретических подходов. Ранее была продемонстрирована возможность пространственной ориентации вытянутого сопряженного олигомера путем его встраивания в жидкокристаллическую матрицу [11]. Это открывает возможность последующего детального изучения структурных и электронных свойств олигомеров и соответствующих полимеров. Так, исследования ориентированных тонких пленок олиготиофенов с разной длиной цепи показали, что основной π-π*-переход направлен параллельно главной молекулярной *x*-оси.

Квантово-химические расчеты структурных и энергетических свойств различных олигомеров производились в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП) [12]. Величина запрещенной зоны нейтрального ПТ, E_g, была определена в рамках формализма ТФП как разность энергий его высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО/HOMO) и низшей свободной молекулярнаой орбитали (НСМО/LUMO), $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, оказавшаяся равной 2.20 эВ [13]. Было обнаружено существенное уменьшение этого параметра при переходе его ароматического изомера к хиноидному. Наиболее гибким и в то же время достаточно эффективным и простым программным пакетом для квантово-химических расчетов спектроскопических свойств атомарных и молекулярных систем с открытой оболочкой оказался Orca [14] с широким набором различных квантово-химических подходов, включая ТФП формализм, а также прямым расчетом основных магнитно-резонансных параметров спиновых носителей заряда [15, 16]. Экспериментальное и теоретическое исследование донорно-акцепторной системы на основе П3ДДТ методами ЭПР и ТФП позволило нам установить корреляцию ее фотовольтаической эффективности и ширины запрещенной зоны вводимых в нее низкомолекулярных ароматических добавок [17]. Образование спиновых и бесспиновых носителей заряда зависит от степени окисления. Эти носители заряда играют важную роль не только в органических сопряженных полимерах, но и в других материалах. Неорганические полупроводники, такие как GaAs, являются хорошо известными примерами [18]. Недавно было продемонстрировано образование этих носителей заряда также и в таких перовскитах, как ABO_3 [19].

В данной работе проведено детальное сравнительное ТФП и ЭПР исследование спин-зависимых молекулярных, структурных и магнитно-резонансных параметров олигомеров политиофена с поляронными носителями заряда с последующим соотнесением их с таковыми, экспериментально полученными для различных квази-одномерных (Q1D) органических полупроводников. Для изолированной цепочки ПА обнаружено хорошее согласие указанных параметров с экспериментом.

МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Структурные и энергетические ТФП расчеты олигомеров политиофена

Энергетические уровни высшей занятой (ВЗМО/HOMO) и низшей свободной (НСМО/LUMO) граничных молекулярных орбиталей, E_{HOMO} и E_{LUMO} соответственно, а также ширина запрещенной зоны, $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ олигомеров политиофена с ароматической и хиноидной конформацией, разным числом мономеров в отсутствии и присутствии поляронов со спином $S = 1/2$ и положительным элементарным зарядом $+e$ были рассчитаны в приближении теории функционала плотности (ТФП/DFT) в среде программного продукта Orca v5.0.4 [14] с функционалом B3LYP. Расчеты проводились после предварительной оптимизации геометрии олигомеров при использования программного интерфейса параллельной передачи данных (ППД)/Message Passing Interface (MPI) в многоядерном процессоре. Населенность электронных спинов и плотность заряда в исследуемых соединениях были получены в приближении формализма Малликена/Mulliken [20]. Анизотропные константы спин-спинового

сверхтонкого взаимодействия (СТВ/HFC) и Ланде/Landé *g*-фактора были определены с использованием модуля EPRNMR с базисным набором EPRII для ядер от ^{1}H до ^{12}C. Для учета атомов ^{32}S был использован дополнительный базисный набор TZVPP. Для проверки влияния базисного набора на рассчитанные параметры ЭПР были выполнены дополнительные одноточечные расчеты с использованием базового набора def2-TZVPP для всех атомов, которые показали незначительные различия в вычислении указанных магнитно-резонансных параметров. Поэтому все расчетные, приведенные здесь параметры были получены с базисными наборами EPRII и TZVPP для всех атомов олигомеров, включая атомы боковых заместителей с учетом всех возможных конформеров молекулярной структуры. Поскольку существенного влияния на оптимизируемые геометрию и параметры магнитного резонанса обнаружено не было, все дальнейшие расчеты проводились в предположении вакуума. Визуализация зонных структур и орбитальных конфигураций выполнена с использованием программ Avogadro v.1.2.0 [21].

ТФП расчет ЭПР спектров поляронных носителей заряда в ПТ олигомерах

Константы сверхтонкого взаимодействия и главные значения *g*-тензора исследуемых олигомеров, полученные в среде программного пакета Orca, были использованы для теоретического моделирования и визуализации их спектров ЭПР высокого разрешения D-диапазона ($\nu_e = 140$ ГГц, $B_0 = 4996$ мТл) с использованием программного обеспечения EasySpin v.5.2 [22]. При моделировании спектров учитывалось их дополнительное анизотропное полезависимое уширение за счет неразрешенного сверхтонкого расщепления, характеризующееся тензором (*B*-strain) [0.039 0.150 0.263] МГц, а также распределения анизотропных параметров спинового гамильтониана, описывающееся тензором (*g*-strain) [0.0005 0.0004 0.0005]. Рассчитанные спектры ЭПР сравнивались с таковыми, полученными экспериментально в миллиметровых диапазонах длин волн ЭПР.

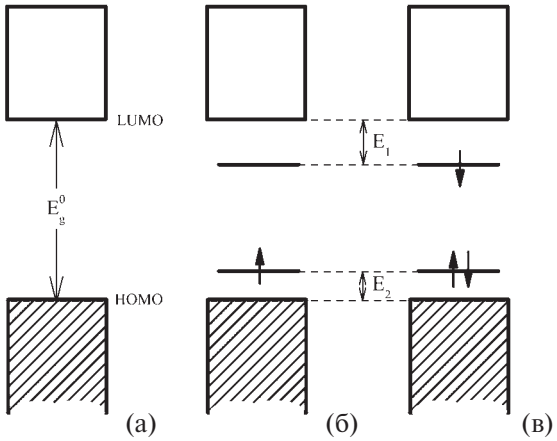

Рис. 1. Эволюция исходной зонной структуры нейтрального политиофена (а) при покидании его цепи элементарного заряда $|e|$, сопровождающемся образованием на ней поляронов P^{+*} (б) или P^{-*} (в) с соответствующими энергетическими уровнями E_i в запрещенной зоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет молекулярной и зонной структуры ПА олигомеров

Перенос заряда в донорно-акцепторных элементах осуществляется между энергетическими уровнями наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО/HOMO) и наинизшей незанятой молекулярной орбитали (НСМО/LUMO). На рис. 1а представлена зонная диаграмма нейтрального ПТ с молекулярными энергиями ВЗМО и НСМО, а также запрещенной зоной, обозначенной как E_g^0. Заметим, что π-атомные орбитали серы, как и в случае атомов азота полипиррола [13], не должны привносить соответствующего вклада в HOMO/ВЗМО энергетический уровень ПТ. При межмолекулярном переносе электрона, например, в фотовольтаической ячейке в процессе ее освещения, на цепи последней образуется полярон, несущий спин $S = 1/2$ и заряд $+e$. Этот процесс сопровождается возникновением в запрещенной зоне полимерной матрицы дополнительных энергетических уровней E_1 под уровнем НСМО и E_2 над уровнем ВЗМО (рис. 2б). В случае же поступления дополнительного электрона на полимерную цепь на последней также образуется полярон с противоположной ориентацией относительно внешнего магнитного поля и соответствующими энергетическими подуровнями (рис. 1в). Эти параметры, теоретически рассчитанные рамках приближения ограниченного Хартри–Фока (ОХФ), составили E_g^0, E_1, $E_2 = 2.20$, 0.71, 0.61 эВ [13]. Расстояние между указанными подуровнями зависит от напряженности внешнего магнитного поля B_0,

$$\Delta E_{12} = E_g^0 - E_1 - E_2 = 2\mu_B B_0 = \gamma_e \hbar B_0, \qquad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, γ_e — гиромагнитное отношение для электрона и $\hbar = h/2\pi$ постоянная Планка. Эта величина, рассчитанная в случае ЭПР исследований в 3-см и 2-мм диапазонах с использованием полей 3350 и 4887 мТл составляет 0.039 и 0.574 мэВ соответственно.

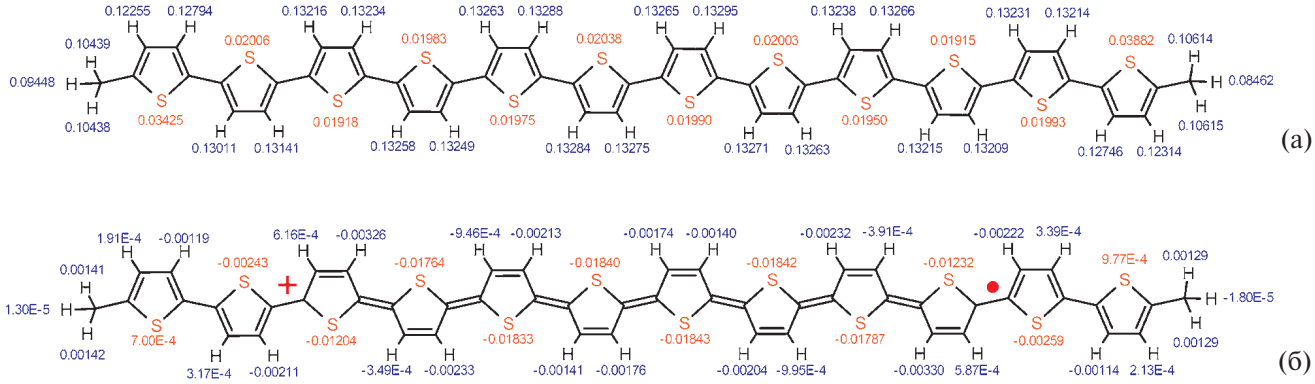

Рис. 2. Относительные плотности заряда (а) и электронного спина (б) на атомах водорода и серы в оптимизированных в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП) нейтральном (а) и окисленном (б) 12-мерных олигомерах политиофена (ПТ), рассчитанные по методу Малликена в среде пакета Orca с использованием функционала B3LYP совместно с модулем EPRNMR, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^{1}H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S. На (б) изображен восьмизвенный полярон с хиноидной/транс-конформацией, несущий спин $S = 1/2$ и элементарный положительный заряд $+e$. Суммы обеих плотностей на всех атомах (включая также не приведенную здесь ^{12}C равны нулю (а) и единице (б).

Распределение спиновой и зарядовой плотностей в олигомерах ПТ

На рис. 2 приведены структуры ТФП оптимизированные 12-мерных олигомеров ПТ с ароматической и хиноидной конформацией. Относительные значения плотности положительного заряда, а также заселенности электронного спина $S = 1/2$, рассчитанные в приближении Малликена/Mulliken [20], приведены у соответствующих атомов ^{1}H и ^{32}S этих соединений на *a* и *b* соответственно. Из приведенных данных следует равномерное распределение потенциального заряда на протонах нейтрального и атомах серы олигомера ПА за исключением этих атомов концевых мономеров (см. рис. 2а). Необходимо отметить существенно бóльшую, примерно в 6–7 раз, зарядовую плотность на атомах водорода по сравнению с таковой на атомах серы. При стабилизации на цепи ПТ полярона с хиноидной конформацией вследствие какого-либо воздействия эта картина существенно изменяется. Этот процесс сопровождается потерей полимерной системой элементарного заряда, а также возникновением спина в пределах полярона (рис. 2б). Кроме этого, происходит изменение угла центрального мономера от 93.86° в –C–S–C– до 93.76° в =C–S–C=, а также уменьшение диэдрального/торсионного угла S–C=C–S. Важно отметить приблизительное равенство в пределах полярона спиновой плотности на атомах серы, более чем на порядок отличное от таковой на ядрах водорода. Более подробная картина изменения электронной и спиновой популяций на каждом атоме указанных 12-мерных конформеров ПТ продемонстрирована на рис. 3, на котором каждая точка относится к соответствующему атому водорода, серы и углерода, составляющих указанные соединения. Представленные данные свидетельствуют о равномерном распределении заряда на большинстве атомов ПТ. С другой стороны, характер распределения спиновой плотности со всей очевидностью указывает на присутствие в центре полимерной цепи полярона с характерной протяженностью около семи мономеров (рис. 3в, е, и). Этот параметр близок к таковому, полученному экспериментально при исследовании этого полимера методом ЭПР [8] и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) / Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR) [23]. Таким образом, предложенная процедура предоставляет возможность точного контроля структурных, конформационных и магнитно-резонансных параметров каждого атома изученных и других систем на основе органических сопряженных полимеров.

Расчет энергетических/band параметров ПА олигомеров

Энергетические параметры, ВЗМО, НСМО и E_g, рассчитанные для нейтральных и окисленных олигомеров потитиофена с разным числом мономеров N в случае ориентации спина полярона по направлению и против направления внешнего магнитного поля приведены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны, определенная для этих соединений, приведена на рис. 4. Как и следовало ожидать, ширина запрещенной зоны соединений в большой степени определяется числом мономеров N, а также ориентацией спина инициированного в них полярона. В первом приближении эти зависимости могут быть описаны следующим экспоненциальным законом:

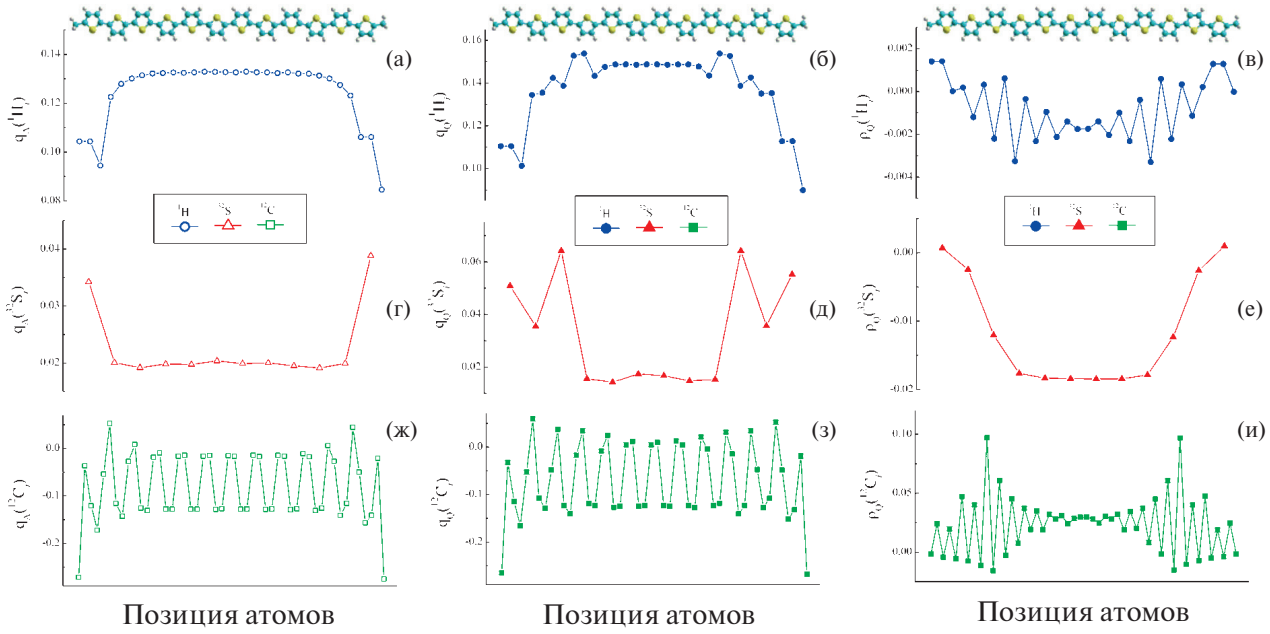

Рис. 3. Изменение зарядовой (а, б, г, д, ж, з) и спиновой (в, е, и) плотностях на ядрах водорода (окружности), серы (треугольники) и углерода (квадраты) вдоль главной *x*-оси нейтрального (незаполненные точки) и окисленного (заполненные точки) в пределах 12-мерного олигомера политиофена (схематически приведенного вверху), оптимизированного в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП), рассчитанные по методу Малликена в среде программы Orca.

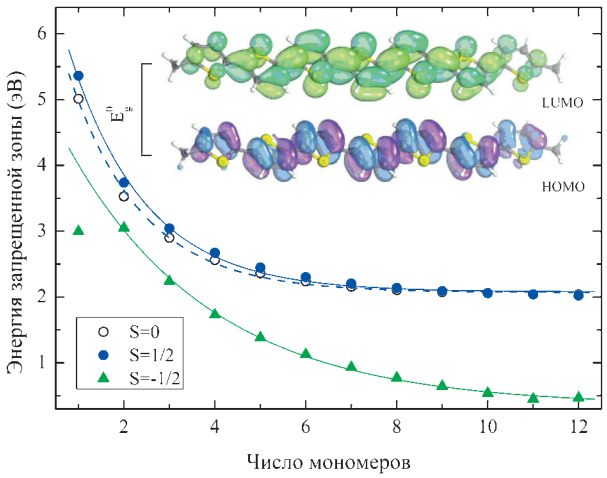

Рис. 4. Изменение ширины запрещенной зоны от размерности политиофеновых олигомеров, оптимизированных в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП), определенной в виде разности $E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ соответствующих энергетических уровней ВЗМО и НСМО, рассчитанных в приближении Малликена в среде пакета Orca. В верхней части приведены графики изоповерхностей указанных энергетических уровней, рассчитанные для 7-мерного олигомера политиофена. Верхней сплошной, пунктирной и нижней сплошной линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с коэффициентами $a_0 = 2.078$ эВ, $b = 5.89$ эВ, $c = 1.67$, $a_0 = 2.070$ эВ, $b = 5.45$ эВ, $c = 1.59$ и $a_0 = 3.153$ эВ, $b = 5.03$ эВ, $c = 3.15$ соответственно.

$$a = a_0 + b\exp(-N/c), \qquad (2)$$

где a_0 — минимальное значение искомого параметра при бесконечной длине полимера, т.е. в пределе $N \to \infty$, b и c — коэффициенты. Необходимо отметить возможность применения для этой цели также и других законов, позволяющих определять искомую величину a_0 в пределе $N \to \infty$. Из приведенных данных видно, что верхняя сплошная, пунктирная и нижняя сплошная линии действительно хорошо описываются уравнением (2) с $a_0 = 2.078$ эВ, $b = 5.89$ эВ, $c = 1.67$, $a_0 = 2.070$ эВ, $b = 5.45$ эВ, $c = 1.59$ и $a_0 = 3.153$ эВ, $b = 5.03$ эВ, $c = 3.15$ соответственно. Такая процедура позволяет определить соответствующие величины запрещенной зоны ($E_g \equiv a_0$) этих и других полимерных систем указанных соединений. Полученные величины оказались близкими к таковым, рассчитанным для ПТ (2.20 эВ) [13] и полученным экспериментально 1.90 эВ [24], 1.92 эВ [25] и 2.07 эВ [26] для региорегулярного П3ГТ, а также 1.92 и 1.93 эВ для региорегулярных П3ОТ и П3ДДТ соответственно [25].

ТФП расчет параметров спинового гамильтониана олигомеров ПА

Использованный в работе аналитический аппарат позволил также рассчитать основные параметры спинового гамильтониана, константу СТВ/HFC, а

Таблица 1. Параметры ВЗМО, НСМО и E_g (все в эВ) для нейтральных и окисленных олигомеров политиофена с разным числом мономеров N рассчитанные в среде пакета Orca с использованием функционала B3LYP совместно с модулем EPRnmr, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^{1}H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S

N	ВЗМО[a)]	НСМО[a)]		ВЗМО[b)]	НСМО[b)]		ВЗМО[c)]	НСМО[c)]	
1	–5.513	–0.501	5.012	–11.923	–6.562	5.362	–12.206	–6.288	5.918
2	–4.951	–1.423	3.528	–9.873	–6.136	3.737	–11.223	–8.172	3.051
3	–4.749	–1.851	2.898	–8.870	–5.828	3.042	–9.732	–7.495	2.237
4	–4.655	–2.094	2.561	–8.246	–5.576	2.670	–8.797	–7.070	1.727
5	–4.608	–2.247	2.361	–7.814	–5.367	2.447	–8.159	–6.778	1.381
6	–4.586	–2.349	2.237	–7.494	–5.192	2.302	–7.692	–6.566	1.126
7	–4.577	–2.420	2.157	–7.246	–5.043	2.204	–7.336	–6.406	0.930
8	–4.576	–2.470	2.106	–7.047	–4.911	2.136	–7.053	–6.281	0.772
9	–4.581	–2.507	2.074	–6.882	–4.792	2.090	–6.824	–6.180	0.644
10	–4.588	–2.534	2.054	–6.741	–4.683	2.059	–6.634	–6.096	0.538
11	–4.597	–2.554	2.043	–6.621	–4.582	2.039	–6.476	–6.025	0.451
12	–4.606	–2.569	2.037	–6.582	–4.561	2.021	–6.381	–5.975	0.406

[a)] Нейтральный полимер с ароматической конформацией, [b)] полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом +1 и спином $S=+1/2$, [c)] полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом +1 и спином $S=-1/2$.

Таблица 2. Главные значения тензоров сверхтонкого взаимодействия атомов ^{1}H, A_i (в МГц), g-фактора Ланде взаимодействия спинов поляронов с внешним магнитным полем, а также их усредненные/изотропные значения, A_{iso} и g_{iso}, соответственно, рассчитанные для окисленных олигомеров политиофена с разным числом мономеров N в среде пакета Orca с использованием функционала B3LYP совместно с модулем EPRNMR, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^{1}H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S*

N	A_x	A_y	A_z	A_{iso}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g_{iso}
1	34.826	32.965	37.999	35.263	2.001279	2.002066	2.002730	2.002025
2	14.877	12.252	14.206	13.778	2.003815	2.002006	2.000769	2.002197
3	7.172	5.460	6.109	6.247	2.002979	2.002012	2.001398	2.002130
4	4.219	2.028	2.521	2.923	2.003111	2.002021	2.001000	2.002044
5	2.632	0.491	0.562	1.228	2.002906	2.002014	2.000970	2.001963
6	1.704	–0.328	–0.478	0.299	2.002944	2.002007	2.000741	2.001898
7	1.168	–0.743	–1.021	–0.199	2.002857	2.001999	2.000651	2.001836
8	0.819	–0.968	–1.313	–0.487	2.002867	2.001993	2.000528	2.001796
9	0.590	–1.081	–1.451	–0.647	2.002835	2.001975	2.000488	2.001766
10	0.431	–1.133	–1.505	–0.736	2.002854	2.001930	2.000443	2.001742
11	0.332	–1.134	–1.502	–0.768	2.002835	2.001933	2.000443	2.001736
12	0.270	–1.178	–1.524	–0.811	2.00283	2.00191	2.00043	2.001723

* Главные значения A- и g-тензоров могут не совпадать.

также g-фактор Ланде/Landé, характеризующие спиновое состояние и взаимодействие поляронов в исследуемом катион-радикальном олигомере потитиофена. На рис. 5 приведены зависимости усредненных/изотропных параметров A_{iso} и g_{iso} изученных олигомеров ПТ разной протяженности. Приведенные данные также свидетельствуют о зависимости указанных констант спинового гамильтониана от числа мономеров N. Указанные зависимости также могут быть аппроксимированы уравнением (2). Действительно, рис. 5 демонстрирует экспоненциальную зависимость указанных параметров от числа мономерных циклов с $a_0=0.47$ МГц, $b=83.62$ МГц, $c=1.17$ и $a_0=2.00162$, $b=8.71\cdot10^{-4}$, $c=5.31$ соответ-

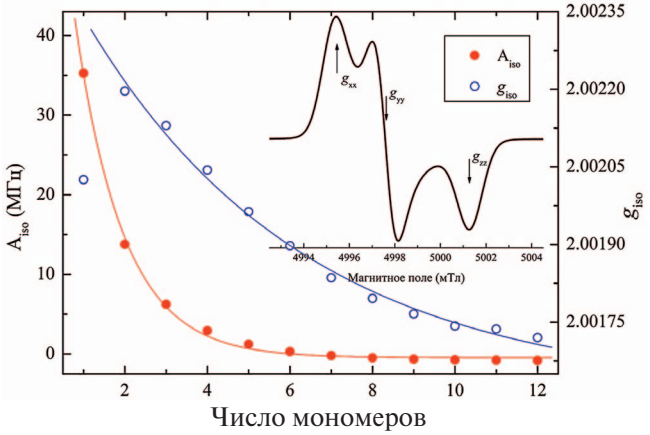

Рис. 5. Зависимость изотропных констант спин-спинового сверхтонкого взаимодействия, A_{iso}, и g-фактора, g_{iso}, поляронов со спином $S = 1/2$ и элементарным положительным зарядом $+e$, от длины цепи политиофенового олигомера, рассчитанные в среде пакета Orca с использованием функционала B3LYP совместно с модулем EPRNMR, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^{1}H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S. На вставке приведен спектр ЭПР 2-мм диапазона, рассчитанный для 12-мерного олиготиофена с использованием программы EasySpin и соответствующих данных, приведенных в табл. 2. Нижняя и верхняя зависимости рассчитаны из уравнения (1) с $a_0 = 0.47$ МГц, $b = 83.62$ МГц, $c = 1.17$ и $a_0 = 2.00162$, $b = 8.71 \cdot 10^{-4}$, $c = 5.31$.

ственно. Как и в случае энергетических параметров, анизотропные константа СТВ и g-фактор изученных олигомеров ПТ, полученные в пределе $N \to \infty$, были использованы при вычислении спектра ЭПР высокого разрешения D-диапазона ($\nu_e = 140$ ГГц, $B_0 = 4996$ мТл) этого соединения с использованием программного пакета EasySpin. Этот спектр, рассчитанный с $A_{iso} = 0.47$ МГц и $g_{iso} = 2.00162$ приведен на вкладке рис. 5. Полученные магнитно-резонансные параметры оказались близки к таковым, определенным экспериментально для исходного и модифицированного ПТ [16, 27–29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные на примере политиофена результаты позволяют сделать вывод, что увеличение планарности полимерного остова этого полупроводника, других полимерных систем приводит к сужению запрещенной зоны полимера при переходе его конформации от ароматической к хиноидной, расширяя таким образом пространственную протяженность поляронов и спиновую делокализацию. Уменьшение диэдрального/торсионного угла сближает плоскостные макромолекулы, усиливает сверхтонкое взаимодействие их спиновых носителей заряда со своим микроокружением, инициирует бóльшую делокализацию поляронов и, таким образом, ускоряет перенос заряда между полимерными цепями полимерной системы пониженной размерности. Это открывает новые горизонты управляемой функциональности полимерных молекулярных устройств со спин-зависимыми электронными свойствами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № АААА-А19-119032690060-9 / FFSG-2024-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu W., ed.* Organic Optoelectronics. 2013, Wiley-VCH Verlag Weinheim. 507.
2. *Petty M.C.* Organic and Molecular Electronics: From Principles to Practice. 2nd: Wiley-Blackwell, 2018. 512 p.
3. *Khalifeh S.* Polymers in Organic Electronics. Polymer Selection for Electronic, Mechatronic, and Optoelectronic Systems. 1st – Toronto: ChemTec Publishing, 2020. 616 p.
4. Chatterjee A., Mukhopadhyay S., eds. Polarons and Bipolarons: An Introduction. Chapman & Hall Pure and Applied Mathematics. 2018. CRC Press: Boca Raton. 475.
5. *Zade S.S., Bendikov M.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. № 32. pp. 15839–15846.
6. *Brazovskii S.A., Matveenko S.I.* // J. Exper. Theor. Phys. 1992. V. 102. № 1. pp. 146–162.
7. *Elsenbaumer R.L., Shacklette L.W.* Phenylene-Based conducting polymers // Handbook of Conducting Polymers . V. 1. Scotheim T.E. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. pp. 213–263.
8. *Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B.* // Electronic Properties of Conjugated Polymers V. 76. Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987. pp. 270–276.
9. *Westerling M., Osterbacka R., Stubb H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165220.
10. *Millefiori S., Alparone A., Millefiori A.* // J. Heterocycl. Chem. 2000. V. 37. pp. 847–853.
11. *Sariciftci N.S.* // Synth. Met. 1996. V. 80. № 2. pp. 137–141.
12. *Kohn W.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. № 5. pp. 1253–1266.
13. *Brédas J.L., Themans B., Fripiat J.G., Andre J.M., Chance R.R.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. pp. 6761–6773.
14. *Neeze F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. pp. 73–78.
15. *Niklas J., Mardis K.L., Banks B.P., Grooms G.M., Sperlich A., Dyakonov V., Beaupré S., Leclerc M., Xu T.,*

Yue L., Poluektov O.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 24. pp. 9562–9574.
16. *Van Landeghem M., Maes W., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // J. Magn. Reson. 2018. V. 288. p. 1–10.
17. *Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Denisov N.N.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 9. P. 4495–4507.
18. *Alexandrov A.S.* Polarons in Advanced Materials. 2007. P. 672.
19. *Eglitis R.I.* // Int. J. Mod Phys B. 2014. V. 28. № 17. P. 1430009.
20. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 23. № 12. P. 2343–2346.
21. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* // Journal of Cheminformatics. 2012. V. 4. № 1. P. 17.
22. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. pp. 42–55.
23. *Kuroda S., Marumoto K., Sakanaka T., Takeuchi N., Shimoi Y., Abe S., Kokubo H., Yamamoto T.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. № 4-6. pp. 273–277.
24. *Kim D.H., Park Y.D., Jang Y.S., Yang H.C., Kim Y.H., Han J.I., Moon D.G., Park S.J., Chang T.Y., Chang C.W., Joo M.K., Ryu C.Y., Cho K.W.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 1. pp. 77–82.
25. *Sensfuss S., Al-Ibrahim M.* Optoelectronic properties of conjugated polymer/fullerene binary pairs with variety of LUMO level differences // Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) Sun S.S., Sariciftci N.S. – Boca Raton: CRC Press, 2005. pp. 529–557.
26. *Enengl C., Enengl S., Pluczyk S., Havlicek M., Lapkowski M., Neugebauer H., Ehrenfreund E.* // ChemPhysChem. 2016. V. 17. № 23. pp. 3836–3844.
27. *Bernier P.* The magnetic properties of conjugated polymers: ESR studies of undoped and doped systems // Handbook of Conducting Polymers V. 2. Scotheim T.E. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. pp. 1099–1125.
28. *Aguirre A., Gast P., Orlinskii S., Akimoto I., Groenen E.J.J., El Mkami H., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 47. pp. 7129–7138.
29. *Konkin A., Ritter U., Scharff P., Roth H.-K., Aganov A., Sariciftci N.S., Egbe D.A.M.* // Synth. Met. 2010. V. 160. № 5–6. pp. 485–489.