



# Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu

rozprawa doktorska

mgr inż. Adam Mizera

Rozprawa doktorska wykonana  
w Zakładzie Krzysztalów Molekularnych  
Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk  
pod kierunkiem  
*dr. hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IFM PAN*

Poznań, 2022

Najserdeczniej dziękuję mojemu promotorowi  
Panu dr. hab. Andrzejowi Łapińskiemu, prof. IFM PAN za  
nieocenioną pomoc i wsparcie w trakcie realizacji badań oraz  
pisanie rozprawy doktorskiej.

Serdecznie dziękuję Pani dr hab. Alinie Teresie Dubis, prof. UwB  
za bezcenną pomoc w trakcie realizacji syntezy związków i badań  
oraz redagowania rozprawy doktorskiej.

Składam ponadto serdeczne podziękowania dla dr. inż. Pawła  
Ławniczaka, dr. inż. Adama Ostrowskiego oraz dr Karoliny H.  
Markiewicz za współpracę przy realizacji badań.

Chciałem także podziękować mgr inż. Sylwii Ziębie za pomoc  
podczas realizacji rozprawy doktorskiej i prowadzeniu badań oraz  
Rodzinie za wsparcie.

# Spis treści

<b>Streszczenie .....</b>	<b>5</b>
<b>Abstrakt .....</b>	<b>7</b>
<b>Spis symboli.....</b>	<b>9</b>
<b>Spis skrótów .....</b>	<b>11</b>
<b>Wstęp i cel pracy .....</b>	<b>12</b>
<b>1. Wprowadzenie.....</b>	<b>14</b>
<b>2. Wybrane zagadnienia teoretyczne .....</b>	<b>17</b>
2.1. Polimery i kopolimery przewodzące .....	17
2.2. Struktura elektronowa polimerów .....	19
2.3. Właściwości optyczne i elektryczne polimerów .....	32
<b>3. Metody obliczeniowe chemii kwantowej polimerów .....</b>	<b>41</b>
3.1. Metodyka przeprowadzania obliczeń teoretycznych.....	44
<b>4. Metody i techniki badań eksperymentalnych.....</b>	<b>46</b>
4.1. Analiza składu chemicznego polimerów .....	46
4.2. Analiza termiczna polimerów .....	46
4.3. Metody badania morfologii polimerów .....	47
4.4. Metody badań właściwości elektrycznych polimerów .....	47
4.5. Zastosowanie spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej w badaniach polimerów .....	48
4.6. Badanie struktur polimerowych metodami spektroskopii oscylacyjnej .....	49
4.7. Badanie struktur polimerowych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego .....	49
<b>5. Metodyka badań eksperymentalnych polimerów.....</b>	<b>50</b>
<b>6. Obiekty badań – metody teoretyczne.....</b>	<b>55</b>
6.1. Oligomery oraz kooligomery sfunkcjonalizowane grupami CH <sub>3</sub> oraz COOH.....	55
6.2. Oligomery donorowe - akceptorowe .....	58
6.3. Oligomery domieszkowane .....	60
<b>7. Obiekty badań – metody eksperymentalne .....</b>	<b>62</b>
7.1. Synteza w wodzie.....	62
7.2. Synteza w metanolu.....	63
7.3. Synteza w acetonitrylu .....	64
<b>8. Wyniki badań teoretycznych .....</b>	<b>70</b>
8.1. Struktura elektronowa oligomerów oraz kooligomerów sfunkcjonalizowanych grupami metylowymi oraz karboksylowymi.....	70
8.1.1. Analiza wielkości układu – efekt rozmiarowy w obliczeniach struktury elektronowej polimerów.	70
8.1.2. Analiza wpływu grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych na strukturę elektronową oligomerów i kooligomerów .....	76

8.1.3. Analiza struktury cząsteczkowej oligomerów i kooligomerów w zależności od grup funkcyjnych i stopnia zjonizowania.....	79
8.1.4. Analiza rozkładu gęstości elektronowej oligomerów.....	89
8.1.5. Analiza struktury elektronowej oligomerów i kooligomerów .....	91
8.1.6. Analiza przejść elektronowych sfunkcjonalizowanych oligomerów i kooligomerów .....	98
8.1.7. Interpretacja otrzymanych wyników .....	104
8.2. Struktura elektronowa kooligomerów donorowo – akceptorowych.....	111
8.2.1. Analiza fundamentalnej przerwy energetycznej kooligomerów donorowo – akceptorowych...	112
8.2.2. Analiza przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej kooligomerów donorowo – akceptorowych.....	114
8.2.3. Przejścia elektronowe oraz widma UV-Vis układów donorowo – akceptorowych .....	116
8.2.4. Analiza wpływu uporządkowania donorów i akceptorów na strukturę elektronową kooligomerów	120
8.2.5. Interpretacja otrzymanych wyników .....	124
8.3. Analiza wpływu domieszek na strukturę elektronową oraz oscylacyjną oligomerów piroloowych oraz pirolo-3-karboksylowych.....	126
8.3.1. Struktura elektronowa – poziomy HOMO, LUMO oraz przerwa energetyczna. ....	126
8.3.2. Widma Ramana oligomerów domieszkowanych .....	129
8.3.3. Widma UV-Vis oligomerów domieszkowanych.....	132
8.3.4. Interpretacja otrzymanych wyników .....	135
<b>9. Wyniki badań eksperymentalnych .....</b>	<b>139</b>
9.1. Skład chemiczny polimerów.....	139
9.2. Badania morfologii powierzchni polimerów. ....	142
9.3. Badania właściwości termicznych polimerów i kopolimerów.....	144
9.4. Właściwości elektryczne polimerów i kopolimerów.....	149
9.4.1. Interpretacja otrzymanych wyników .....	158
9.5. Rodzaje nośników ładunku w badanych polimerach .....	161
9.5.1. Interpretacja otrzymanych wyników .....	168
9.6. Analiza właściwości optycznych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu .....	173
9.6.1. Interpretacja otrzymanych wyników .....	180
<b>10. Kompleksowa dyskusja wyników eksperymentalnych i teoretycznych.....</b>	<b>183</b>
<b>11. Podsumowanie.....</b>	<b>191</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>195</b>
<b>Spis rysunków .....</b>	<b>221</b>
<b>Spis tabel .....</b>	<b>226</b>
<b>Dodatek 1. Życiorys naukowy autora .....</b>	<b>228</b>



## Streszczenie

Badania, które dostarczają informacji o nowych możliwościach praktycznych zastosowań układów organicznych są istotne z punktu widzenia rozwoju elektroniki potrzebnej w nowoczesnym społeczeństwie. W rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań właściwości optycznych oraz elektrycznych nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu, które mogłyby mieć zastosowanie w układach elektronicznych.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było znalezienie nowych, obiecujących układów polimerowych. Jednym z celów pobocznych było zbadanie wpływu podstawników elektronodonorowych i elektronoakceptorowych na właściwości struktury elektronowej. W rozprawie doktorskiej dla zaprojektowanych na drodze teoretycznej najbardziej obiecujących układów polimerowych, przeprowadzono syntezę oraz dokonano ich charakteryzacji metodami eksperymentalnymi. Ważnym aspektem badań było znalezienie korelacji pomiędzy wynikami obliczeń teoretycznych, a wynikami otrzymanymi eksperymentalnie dla badanej grupy związków.

Obiektami badań przedstawionymi w rozprawie doktorskiej jest grupa polimerów oraz kopolimerów, które są pochodnymi polipirołu. Przeprowadzono sfunkcjonalizowanie polipirołu grupami metylową oraz karboksylową, które miały na celu polepszenie jego właściwości optycznych oraz elektrycznych. Ponadto przeprowadzono proces domieszkowania otrzymanych pochodnych polipirołu.

W celu charakteryzacji otrzymanych polimerów wykorzystano metody analizy spaleniowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, analizy termogravimetrycznej, skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. Do badania właściwości optycznych oraz elektrycznych wykorzystano metody spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni, elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz spektroskopii impedancyjnej. Przeprowadzono obliczenia teoretyczne właściwości elektrycznych oraz optycznych z wykorzystaniem metod teorii funkcyjności gęstości (DFT) oraz zależnej czasowo teorii funkcyjności gęstości (TD-DFT).

W pierwszej części doktoratu przedstawiono wyniki obliczeń teoretycznych, dotyczące wpływu grup funkcyjnych na właściwości optyczne i elektryczne pochodnych polipirołu. Pokazano, że wpływ podstawionych grup  $\text{CH}_3$  na strukturę elektronową jest nieznaczny, natomiast podstawienie grupami  $\text{COOH}$  powoduje m.in. zwężanie się przerwy energetycznej oraz zmiany położenia energetycznych poziomów HOMO oraz LUMO.

Wyniki badań teoretycznych układów donorowo – akceptorowych oraz analiza wpływu domieszek na układy polimerowe pokazały, że najbardziej obiecującymi sekwencjami ułożeń kwatromerów donorowych oraz akceptorowych są układy w których występują jak najdłuższe fragmenty donorowe oraz akceptorowe. Dla takich układów obserwuje się największe przesunięcie przejścia HOMO→LUMO w stronę niższych energii. Pokazano, że proces domieszkowania wpływa na strukturę elektronową, co jest widoczne w teoretycznych widmach elektronowych.

W kolejnej części doktoratu przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące otrzymanych polimerów i kopolimerów. Wyznaczono wartości przewodności elektrycznej właściwej dla badanych układów wraz z energiami aktywacji przeskoku ładunku, które dla badanej grupy związków są poniżej 0,7 eV. Otrzymane materiały charakteryzują się przewodnictwem 3D. Wyznaczono również przerwy energetyczne dla badanych materiałów. Pokazano, że nośnikami ładunków w badanych polimerach są polarony bądź bipolarony. Przeprowadzone badania pochodnych polipirołu pokazały, że wprowadzenie grup karboksylowych do polimeru wpływa na strukturę elektronową.

W ostatniej części rozprawy doktorskiej przedstawiono korelacje wyników eksperymentalnych oraz teoretycznych. Pokazano, że istnieje korelacja pomiędzy energiami wzbudzeń elektronowych otrzymanymi na drodze teoretycznej i eksperymentalnej. Wyniki otrzymane dla układów domieszkowanych wskazują, że przewidywania z wykorzystaniem metod DFT położenia energetycznych różnią się o 0,5 – 1,0 eV w stosunku do tego co obserwuje się w eksperymencie.

## Abstrakt

Research that provides information on new possibilities for the practical application of organic systems is essential for the development of electronics needed in modern society.

The doctoral dissertation presents the results of a study of the optical and electrical properties of new polymers and copolymers derived from polypyrrole, which could have applications in electronic circuits.

The main objective of the dissertation was to search for new and promising polymer systems. One of the side goals was to study the effect of electron-donor and electron-acceptor substituents on the properties of the electronic structure. In the dissertation, the most promising polymeric systems designed by theoretical means were synthesized and characterized by experimental methods. An essential aspect of the work was to find correlations between the results of theoretical calculations and those obtained experimentally for the group of compounds studied.

The research objects presented in the dissertation are a group of polymers and copolymers that are polypyrrole derivatives. The functionalization of polypyrrole with methyl and carboxyl groups was performed to improve its optical and electrical properties. In addition, doping of the obtained polypyrrole derivatives was carried out.

Combustion analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy were used to characterize the resulting polymers. Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, and impedance spectroscopy were used to study optical and electrical properties. Theoretical analysis of electrical and optical properties was carried out using density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods.

The first part of the dissertation presents the results of theoretical calculations on the effect of functional groups on the optical and electrical properties of polypyrrole derivatives. It is shown that the effect of substituted  $\text{CH}_3$  groups on the electron structure is negligible, while substitution with  $\text{COOH}$  groups causes, among other things, a narrowing of the energy gap and changes in the energy positions of the HOMO and LUMO levels.

The results of theoretical studies of donor-acceptor systems and analysis of the effect of dopants on polymer systems have shown that the most promising sequences are those of donor-acceptor quatromer systems with the most extended possible donor and acceptor fragments. For such systems, the most significant shift of the HOMO $\rightarrow$ LUMO transition

toward lower energies is observed. It is shown that the doping process affects the electron structure, which is evident in theoretical electronic spectra.

The next part of the doctoral thesis presents experimental results on the obtained polymers and copolymers. The values of specific electrical conductivity for the studied systems and charge jump activation energies were determined below 0.7 eV for the studied group of compounds. The obtained materials are characterized by 3D conductivity. Energy gaps were also determined for the tested materials. The charge carriers in the polymers studied were shown to be polaron or bipolar. Studies of polypyrrole derivatives have shown that introducing carboxyl groups into the polymer affects the electronic structure.

The final section of the dissertation presents correlations of experimental and theoretical results. It was shown that there is a correlation between electron excitation energies obtained theoretically and experimentally. Results obtained for doped systems show that predictions by DFT methods of energy positions differ by 0.5 - 1.0 eV from what is observed experimentally.

## Spis symboli

$\Delta E_g$  – pasmo wzbronione

$\Delta E_{H-L}$  – fundamentalna przerwa energetyczna HOMO – LUMO (eV)

$E_{HOMO}$  – energia poziomu HOMO (eV)

$E_{LUMO}$  – energia poziomu LUMO (eV)

$IP$  – energia jonizacji (wartość teoretyczna) (eV)

$EA$  – powinowactwo elektronowe (wartość teoretyczna z twierdzenia Koopmana) (eV)

$IP_C$  – energia jonizacji dla ciała stałego (eV)

$EA_C$  – powinowactwo elektronowe dla ciała stałego (eV)

$P_C$  – energia polaryzacji (eV)

$P_{sol}$  – energia solwatacji

$E_{cHOMO}$  – energia poziomu HOMO w ciele stałym (eV)

$E_{cLUMO}$  – energia poziomu LUMO w ciele stałym (eV)

$E_{sHOMO}$  – energia poziomu HOMO w roztworze (eV)

$E_{sLUMO}$  – energia poziomu LUMO w roztworze (eV)

$\Delta^{el}$  – przerwa transportowa / elektryczna (eV)

$\Delta^{opt}$  – przerwa optyczna (eV)

$\Delta^{ch}$  – przerwa elektrochemiczna (eV)

$E_{ex}$  – elektronowy stan wzbudzony (eV)

$\chi$  – elektroujemność

$\chi_{HL}$  – elektroujemność w ujęciu Mullikena

$\eta$  – twardość

$\eta_{HL}$  - różnica energetyczna między poziomami HOMO oraz LUMO

$E_{całk}$  – energia całkowita badanego układu (eV)

$EA_{\text{ukł}}$  – powinowactwo elektronowe (obliczone z energii całkowitych układów) (eV)

$\nu$  – liczba falowa ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\lambda$  – długość fali (nm)

$E_{\text{TD}}$  – energia przejścia elektronowego (eV)

$\Delta E_{\text{TD}}$  – energia pierwszego przejścia ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) HOMO  $\rightarrow$  LUMO (eV)

$\sigma_0$  – współczynnik przedwykładniczy (parametr modelu)

$T_0$  – temperatura charakterystyczna (parametr modelu)

$W_a$  – energia aktywacji przeskoku

$W_g$  – energia aktywacji w przewodnictwie stałoprądowym

$T_g$  – temperatura przejścia szklanego

$T_m$  – temperatura topnienia

$\lambda_{\text{ext}}$  – długość fali wzbudzenia fluorescencji

$\lambda_{\text{em}}$  – długość fali emisji fluorescencji

$\sigma_{\text{DC}}$  – przewodność elektryczna właściwa stałoprądowa

$\sigma_{298}$  – przewodność elektryczna właściwa stałoprądowa w 298 K

$\sigma_{\text{op}}$  – przewodność optyczna (wartość ekstrapolowana do częstotliwości wynoszącej zero)

$g$  – g-faktor, współczynnik rozszczepienia spektroskopowego linii rezonansowej

$\Delta H_{\text{pp}}$  – szerokość spektralna linii rezonansowej EPR

$I_c$  – energia jonizacji obliczona z chronowoltamperometrii

$E_U$  – energia danego stanu wyznaczonego z zależności Urbacha

## Spis skrótów

IUPAC – (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry) Międzynarodowa Unia Czystej i Stosowanej Chemii

DFT – (ang. Density Functional Theory) teoria funkcjonału gęstości

TD-DFT – (ang. Time Dependent Density Functional Theory) teoria funkcjonału gęstości zależna od czasu

HOMO – (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) najwyższy obsadzony orbital molekularny

LUMO – (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) najniższy nieobsadzony orbital molekularny

VRH – (ang. Variable Range Hopping) model przeskoków o zmiennym zasięgu

DSC – (ang. Differential Scanning Calorimetry) skaningowa kalorymetria różnicowa

TGA – (ang. Thermogravimetric Analysis) analiza termogravimetryczna

EDX – (ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

EPR – (ang. Electron Paramagnetic Resonance) spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

SEM – (ang. Scanning Electron Microscope) skaningowy mikroskop elektronowy

PPy – polipirol

PPyMCA – poli(kwas pirolo-3-karboksylowy)

PPyDCA – poli(kwas pirolo-3,4-karboksylowy)

PPy-co-PPyMCA – poli(pirolo – co kwas pirolo-3,4-karboksylowy)

*p*-TSA<sup>-</sup> – kwas *p*-toluenosulfonowy

AQS<sup>-</sup> – kwas antrachinosulfonowy

## Wstęp i cel pracy

Badania, które dostarczają informacji o nowych możliwościach praktycznego zastosowania innowacyjnych materiałów, są niezwykle potrzebne w rozwijającym się technologicznie społeczeństwie. Z tego powodu w ostatnich latach duże zainteresowanie środowiska naukowego jest skierowane w stronę polimerowych materiałów przewodzących [1, 2]. Dlatego, aby odpowiedzieć na pytanie, czy dany związek organiczny mógłby być wykorzystany w optoelektronice, niezbędne jest poznanie jego właściwości elektrycznych oraz optycznych [3]. Z tego powodu, między innymi, poszukuje się materiałów organicznych z wąską przerwą energetyczną, która pozwoliłaby na zwiększenie zarówno zakresu spektralnego zaabsorbowanego promieniowania słonecznego jak i zwiększenie wydajności organicznych ogniw fotowoltaicznych [4]. Motywacją do podejmowania badań jest rosnące zapotrzebowanie na nowe, tanie i przyjazne środowisku materiały, które mogą być wykorzystywane do budowy organicznych układów dla elektroniki.

**Głównym celem rozprawy doktorskiej jest znalezienie nowych, obiecujących przewodzących układów polimerowych, które mogłyby mieć zastosowanie w układach elektronicznych.** Jednym z celów rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu podstawników elektronodonorowych oraz elektronoakceptorowych na położenia poziomów HOMO oraz LUMO, wartości przerw fundamentalnych, geometrii badanych układów oraz na ich właściwości optyczne oraz elektryczne. Jako cel rozprawy doktorskiej postawiono sobie również zaprojektowanie w oparciu o modelowanie kwantowo-mechaniczne najbardziej obiecujących układów polimerowych, przeprowadzenie syntezy oraz charakteryzacja otrzymanych, nowych materiałów metodami eksperymentalnymi. Ponadto jako cel pracy było znalezienie korelacji pomiędzy otrzymanymi wynikami z obliczeń teoretycznych dotyczących właściwości optycznych oraz elektrycznych, a wynikami otrzymanymi eksperymentalne dla zsyntezowanych polimerów oraz kopolimerów przewodzących.

Przedmiotem badań jest grupa polimerów oraz kopolimerów będących pochodnymi polipirołu. Wybrane układy polimerowe zostały sfunkcjonalizowane grupami  $\text{CH}_3$  oraz  $\text{COOH}$ . Ponadto przeprowadzono badania domieszkowanych polimerów. Modyfikacje w budowie chemicznej polipirołu, polegające na wprowadzeniu grup funkcyjnych  $\text{COOH}$  oraz  $\text{CH}_3$  w pierścieniu pirolowym w pozycji 3 oraz 4, miały na celu polepszenie jego właściwości optycznych oraz elektrycznych. Do charakteryzacji badanej grupy związków wykorzystano zarówno metody eksperymentalne (spektroskopia Ramana, IR, EPR,



impedancyjna, DSC, TGA, CHNS, EDX, SEM) jak i metody teoretyczne (DFT oraz TD-DFT).

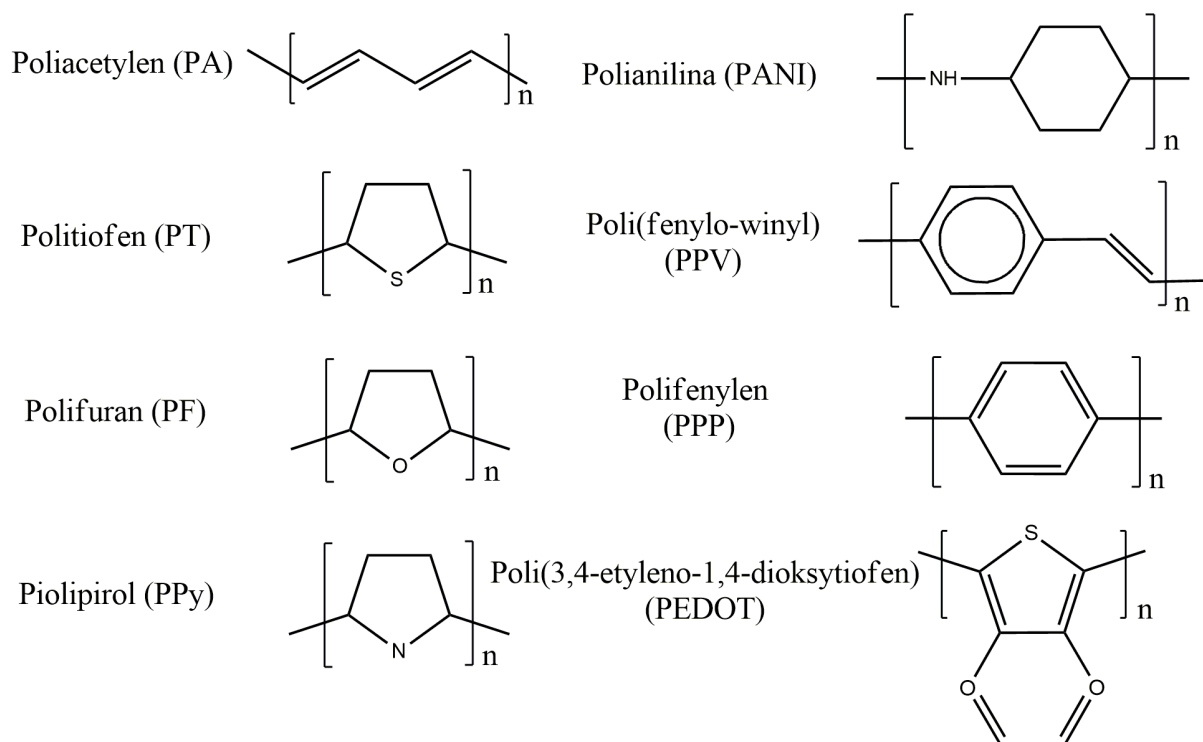
Poniższa rozprawa doktorska łączy ze sobą podejście teoretyczne jak i eksperymentalne. Teoretyczne wspomaganie projektowania nowych materiałów z wykorzystaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej, umożliwia przeprowadzenie analizy dowolnej liczby związków oraz przewidywania ich własności optycznych i elektrycznych bez konieczności przeprowadzania kosztownych syntez chemicznych.

Rozprawa doktorska składa się z 11 rozdziałów. W pierwszym rozdziale przedstawiono przegląd literaturowy najnowszych osiągnięć dotyczących polimerów przewodzących zbudowanych z układów pierścieniowych, ze szczególnym uwzględnieniem rodziny układów pirolowych. W rozdziale drugim przedstawiono wybrane zagadnienia teoretyczne dotyczące badań polimerów przewodzących. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienia dotyczące struktury elektronowej układów polimerowych oraz właściwości przewodzących. Rozdział trzeci zawiera opis wykorzystanych metod obliczeniowych. Przedstawiono przegląd literatury dotyczący wykorzystywanych metod teoretycznych w badaniach polimerów przewodzących. Rozdział czwarty zawiera opis metod eksperymentalnych wykorzystywanych w badaniach polimerów przewodzących. W tym rozdziale uwagę skupiono na pomiarach właściwości optycznych, przewodzących, termicznych oraz podstawowej charakterystyce układów polimerowych. W rozdziale piątym przedstawiono metodykę badań zastosowaną w celu realizacji założonych celów pracy doktorskiej. Rozdział szósty zawiera informacje dotyczące obiektów badań teoretycznych. Zaprezentowano układy modelowe wykorzystywane w badaniach teoretycznych. Rozdział siódmy opisuje obiekty badań przeprowadzonych metodami eksperymentalnymi. Przedstawiono opis syntezy polimerów przewodzących. Rozdział ósmy zawiera opis wyników otrzymanych metodami teoretycznymi wraz z dyskusją w odniesieniu do obecnego stanu wiedzy. W rozdziale dziewiątym przedstawiono otrzymane wyniki eksperymentalne wraz z dyskusją literaturową. Rozdział dziesiąty zawiera dyskusję otrzymanych wyników w rozprawie doktorskiej. W rozdziale jedenastym przedstawiono podsumowanie otrzymanych wyników badań. Na końcu rozprawy doktorskiej znajdują się bibliografia, spisy rysunków, tabel oraz informacje dotyczące autora rozprawy doktorskiej.

## 1. Wprowadzenie

Historia polimerów sięga XIX w. Pierwszy raz słowo polimery zastosowane do opisu związków o znacznej masie molowej zostało wykorzystane przez Jönsa Jacoba Berzelisa w 1832 r. Jednakże, historię polimerów należy rozpatrywać od 1839 roku, w którym został zsyntezowany po raz pierwszy styren przez berlińskiego aptekarza Eduarda Simona. Nauka o polimerach organicznych jest po dziś dzień intensywnie rozwijaną dziedziną wiedzy. Znaczny przełom w badaniach polimerów przewodzących nastąpił pod koniec lat 70-tych, kiedy zostały opublikowane prace przez H. Shirakawę, A. Heegera oraz A. MacDiarmida dotyczące własności przewodzących acetyleny [5-7], za którą autorzy zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w roku 2000. Pierwsze doniesienia dotyczące wykorzystania aplikacyjnego układów organicznych pojawiły się w latach 80-tych. C. Tang w roku 1985 r. przedstawił swoją pracę dotyczącą dwuwarstwowej organicznej komórki fotowoltaicznej [8]. W 1987 roku C. Tang oraz S. VanSlyke przedstawili pracę opisującą pierwszą diodę elektroluminescencyjną [9]. Współcześnie polimery organiczne są wykorzystywane do budowy układów elektronicznych m.in. takich jak ogniwa fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne bądź fotodiody [10-12].

Polimery przewodzące według definicji, są to materiały polimerowe, które wykazują dużą przewodność elektryczną [13]. Ponadto posiadają silnie skoniugowane wiązania podwójne występujące w szkielecie polimeru [14]. Znanymi przedstawicielami tej grupy polimerów są m.in. polistyren (PS), poliacetylen (PA), polianilina (PANI), polifenylene (PPP), polifenylowinylen (PPV), poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen) (PEDOT), polipirol (PPy), polifuran (PF) (rys. 1.1) [15-20].



Rys. 1.1. Układy wykorzystywane do tworzenia polimerów przewodzących: Poliacetylen (PA), Politiofen (PT), Polifuran (PF), Polipirol (PPy), Polianilina (PANI), Polifenylowinylen (PPV), Polifenylen (PPP) oraz Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen) (PEDOT).

Polimery przewodzące rozpoczęto intensywnie badać pod koniec lat 70-tych, co było związane z przełomowymi pracami nad policacetylenem Shirakawy, Heehera oraz MacDiarmida [5-7]. W latach 80-tych duży wkład w poszerzenie wiedzy na temat tego typu materiałów przewodzących miał m.in. J. Brédas [21-26]. Obecnie poszukuje się polimerów przewodzących, które mogą mieć zastosowanie m.in. w budowie urządzeń do magazynowania energii [17, 27, 28], układów biomedycznych [29, 30], diod elektroluminescencyjnych [31] bądź układów fotowoltaicznych [32, 33].

W niniejszej pracy obiektami badań jest grupa polimerów przewodzących będących pochodnymi polipirolu. Pierwsza synteza polipirolu została opublikowana w roku 1919 r. przez A. Angeliego [34]. Przeprowadził on syntezę w  $H_2O_2$  i otrzymał czarny nierozpuszczalny osad, który nazwał czernią pirolową. Pierwsze badania właściwości przewodzących polipirolu zostały wykonane przez R. McNeilla, R. Siudaka, J. Wardlawa oraz D. Weissą w roku 1963 [35] oraz B. Bolto wraz z D. Weisseem [36]. Pierwsze badania przewodnictwa polipirolu ( $8 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zostały wykonane przez A. Dall'Olio i inni. w roku 1968 [37]. Rozpoczęcie szeroko zakrojonych badań nad polipiolem przez środowisko naukowe rozpoczyna się na przełomie lat 70-tych oraz 80-tych XX w. Kazanawa i inni opublikowali pracę, w której folia pirolowa wykazuje przewodnictwo na poziomie  $100 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [38, 39]. Własności optyczne oraz zmiany w strukturze elektronowej wraz z stanami

polaronowymi i bipolaronowymi zostały opisane w pracach B. Streeta wraz z J. Brédasa oraz J. Kaufmanna [26, 40, 41]. Pierwsze próby wykorzystania polipirołu do budowy urządzenia fotowoltaicznego z wykorzystaniem warstw krzemowych zostały wykonane przez O. Inganäsa, T. Skotheima oraz I. Lundströma oraz J. Prejza w latach 1981/1982 [42, 43]. Prace naukowe związane z badaniami polipirołu i jego pochodnych trwają do dnia dzisiejszego [44-47].

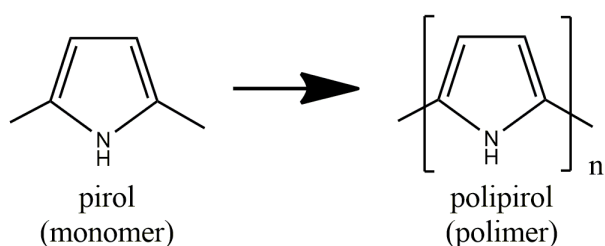
Współcześnie prowadzone są badania mające na celu wykorzystanie polipirołu w takich dziedzinach jak budowa czujników wykorzystywanych w biologii oraz chemii [48, 49], budowy superkondensatorów [44, 46], konstrukcji warstw antykorozyjnych [50-52], jako materiały pochłaniające promieniowanie elektromagnetyczne [47], materiały, które w sposób inteligentny dostarczają leki [53], lub materiały, które mogą służyć jako detektory gazów [45].

Jedną z grup pochodnych polipirołu współcześnie badanymi są układy sfunkcjonalizowane grupami karboksylowymi [54-58] bądź metylowymi [59, 60]. Grupy funkcyjne są podstawiane w różnych miejscach pierścienia pirolowego [60]. Ponadto tworzone są również układy kopolimerowe złożone z sfunkcjonalizowanych merów oraz merów pirolowych [61-64]. Obecne badania skierowane są w kierunku wykorzystania takich układów jako np. sensory biochemiczne [65-68], układy fotowoltaiczne [69, 70] bądź do zastosowań jako sensory gazowe [71]. Współcześnie w badaniach własności elektrycznych oraz optycznych pochodnych polipirołu oraz samego polipirołu szeroko wykorzystywane są metody obliczeń teoretycznych DFT [72]. Dzięki wykorzystaniu technik numerycznych można przewidywać wpływ grup podstawnikowych na strukturę elektronową polimeru bądź zewnętrzny wpływ dopantów na właściwości fizyczne polimeru [71-79].

## 2. Wybrane zagadnienia teoretyczne

### 2.1. Polimery i kopolimery przewodzące

Międzynarodowa Unia Czystej i Stosowanej Chemii (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) wskazuje, że polimer to układ złożony z tworzących go makromolekuł [80, 81]. Natomiast makromolekuła (molekuła polimeru) to cząsteczka o dużej względnej masie cząsteczkowej, której struktura składa się z wielokrotnie powtarzających się (faktycznie lub koncepcyjnie) cząsteczek o małej masie względnej [80, 81]. Monomer to cząsteczka (wraz z grupami funkcyjnymi), która w wyniku procesu polimeryzacji tworzy jednostki strukturalne tworząc polimer. Jednostka strukturalna jest to grupa atomów bądź cząsteczek stanowiąca część podstawową struktury makromolekuły (polimeru). Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie zapis jednostki strukturalnej nazywanej również merem ( $n$  – liczba jednostek) złożonej z monomerów pirolowych. Jednostka strukturalna (mer) schematycznie przedstawiana jest w nawiasach.



Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie jednostki strukturalnej złożonej z  $n$  monomerów.

Gdy jednostka strukturalna składa się z wielu monomerów możemy wyróżnić następujące struktury:

- **dimer** – jednostka strukturalna złożona z dwóch monomerów,
- **trimer** – jednostka strukturalna złożona z trzech monomerów,
- **kwartomer** – jednostka strukturalna złożona z czterech monomerów,
- **oligomer** – od 1000 do 10000 jednakowych monomerów.

Według podanej definicji polimer to układ składający się z wielu (ponad 10000) powtarzających się jednostek strukturalnych merów.

Istnieje również podział polimerów ze względu na liczbę wykorzystanych różnego rodzaju merów do jego budowy. Układ zbudowany z jednego rodzaju merów jest homopolimerem, np. polipirol przedstawiony na rysunku 2.1. Układy zbudowane z dwóch różnych merów to bipolimery, trzech różnych to terpolimery, czterech różnych merów to kwaterpolimery itd. Według definicji IUPAC kopolimer to polimer składający się

z więcej niż jednego rodzaju merów (mery A, B, C, D itp.). Warto tutaj zaznaczyć, że układy składające się z dwóch różnych merów nazywane są wymiennie bipolimerami bądź kopolimerami [80, 81].

Kopolimery można podzielić ze względu na wzajemne położenie merów w szkieletcie polimeru. Pierwszą grupą są polimery nieregularne (rysunek 2.2a), w których nazwy oznaczające poszczególne mery są połączone spójnikiem –co–. Kopolimery nieregularne statystyczne (rysunek 2.2b) to układy, w których występowanie merów jest zgodne ze statystyką Markowa. Spójnikiem łączącym nazwy poszczególnych merów jest –stat–. Kopolimery regularne naprzemienne, w których na przemian występują mery A oraz B, a łącznikiem w nazwie jest –alt (ang. – alternation - przemienność)– (rysunek 2.2c). Następnie wyróżniamy kopolimery regularne periodyczne, w których dochodzi do powtarzania się sekwencji ułożenia merów względem siebie (rysunek 2.2d). Łącznikiem w nazwach tych polimerów jest –per–. Ostatnią przedstawianą grupą są kopolimery blokowe, które składają się z połączonych ze sobą bloków zbudowanych z danego typu merów (rysunek 2.2e). Łącznikiem w nazwach tych kopolimerów jest –blok–. Przedstawiony powyżej podział jest ogólny, w którym nie wyróżniono podziału np. ze względu na statystykę występowania merów (kopolimery nieregularne bezładne).

- |  |   |
|--|---|
| a) kopolimery nieregularne                 |   |
| -A-B-B-A-A-B-A-B-A-A-B-A-B-A-A-            | -A-B-B-C-A-B-C-B-C-A-A-B-C-C-A-                                 |
| poli(A-co-B)                               | poli(A-co-B-co-C)   |
| b) kopolimery nieregularne statystyczne    |   |
| -A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B-B-            | -A-B-B-C-A-B-B-C-A-B-B-C-A-B-B-C-                               |
| poli(A-stat-B)                             | poli(A-stat-B-stat-C)   |
| c) kopolimery regularne naprzemienne       |   |
| -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-              | $= (AB)_n$  |
| poli(A-alt-B)                              |   |
| d) kopolimery regularne periodyczne        |   |
| -A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-            | $= (A-B-C)_n$   |
| poli(A-per-B-per-C)                        |   |
|  | -A-B-B-C-A-B-B-C-A-B-B-C-A-B-B-C- $= (A-B-B-C)_n$               |
|  | poli(A-per-B-per-B-per-C)                                       |
| e) kopolimery blokowe                      |   |
| -AAA-BBB-AAA-BBB-AAA-BBB-                  | $= A_n-B_n$   |
| poli(A <sub>n</sub> -blok-B <sub>n</sub> ) |   |
|  | -AAA-BBB-CCC-AAA-BBB-CCC- $= A_n-B_n-C_n$                       |
|  | poli(A <sub>n</sub> -blok-B <sub>n</sub> -blok-C <sub>n</sub> ) |

Rys. 2.2. Schematyczne przedstawienie ułożeń sekwencji bloków dla układów kopolimerowych.

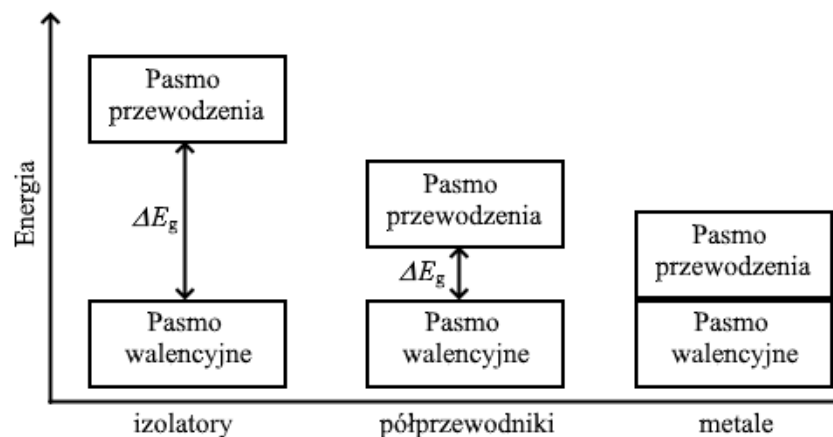
Grupowania oraz podziału układów polimerowych można również dokonać z uwagi na szereg cech, które je charakteryzują. Oprócz podziału ze względu na budowę i ułożenia merów, można dokonać podziału ze względu na własności fizyczne, które wykazują dane polimery. Jedną z grup takich polimerów są polimery przewodzące. Według definicji

są to materiały polimerowe, które wykazują dużą przewodność elektryczną [13, 82]. W przypadku polimerów  $\pi$  skoniugowanych (m.in. polipirołu, polianiliny, politiofenu itp.) wartości przewodności elektrycznej właściwej dla układów półprzewodzących zawierają się w zakresie  $10^{-7} - 10^0$  S/cm [83], natomiast w przypadku układów o charakterze metalicznym zakres wynosi  $10^0 - 10^5$  S/cm [84-86]. Polimery przewodzące możemy podzielić ze względu na mechanizm przewodzenia. Pierwszą grupą są polimery samoistnie przewodzące. Samoistnie przewodzący polimer jest to układ o całkowicie sprzężonych sekwencjach wiązań podwójnych wzdłuż łańcucha polimeru [14]. W takich układach przewodność elektryczna jest zwiększona poprzez domieszkowanie układami donorowymi bądź akceptorowymi. Przykładami takich polimerów są np. politiofen, polipiroł, polianilina bądź poliacetylen. Kolejną podgrupą są polimery fotoprzewodzące, wykazujące wzrost przewodności elektrycznej pod wpływem padającego promieniowania słonecznego. Następną grupą są polimery przewodzące jonowo, których przykładem jest np. sulfonowana polianilina. Istnieje również podgrupa polimerów przewodzących jonowo, gdy nośnikiem ładunku jest proton np. w ogniwach paliwowych. Przykładem polimeru przewodzącego protony jest Nafion produkowany przez firmę E. I. DuPont Company [87]. Ostatnią dużą grupą polimerów są przewodzące kompozyty polimerowe (kompozyty polimerowo - elektrolitowe) domieszkowane różnego rodzaju układami np. metalami. Przykładami wykorzystania takich układów polimerowych są baterie litowo-polimerowe.

## 2.2. Struktura elektronowa polimerów

W klasycznym podejściu związki ze względu na właściwości elektryczne dzielimy na trzy grupy: izolatory, półprzewodniki oraz metale [88]. Podział związków może być dokonany ze względu na wartość przewodności elektrycznej właściwej, szerokość przerwy wzbronionej, mechanizm przewodzenia itp. W przypadku podziału ze względu na występowanie pasma wzbronionego oraz wartość przerwy energetycznej ( $\Delta E_g$ ) materiały zostały podzielone w następujący sposób. Dla metali dno pasma przewodnictwa pokrywa się z wierzchołkiem pasma walencyjnego, więc wartość  $\Delta E_g = 0$ . Natomiast dla izolatorów oraz półprzewodników występuje pasmo wzbronione  $\Delta E_g > 0$ . W przypadku izolatorów wartość przerwy energetycznej jest większa niż dla półprzewodników. Wartości graniczne, według których dany układ nie jest izolatorem bądź półprzewodnikiem, są umowne. W przypadku rodziny polimerów  $\pi$  skoniugowanych wartości przerwy energetycznej wynoszą 1,5 eV (poliacetylen), 2,8 – 3,2 eV (polianilina) bądź 2,0 eV (politiofen), gdzie dla tych układów wartości przewodności elektrycznej właściwej są w zakresie  $10^0 - 10^5$  S/cm [17, 89].

Podobna sytuacja jest ze względu na podział według wartości przewodności elektrycznej. W tym przypadku również trudno podać bezwzględne wartości przewodności, jednak np. w przypadku układów polimerowych podział wygląda w następujący sposób: polimery o przewodności metalicznej  $\sigma_{DC} \geq 10 \text{ S/cm}$ , półprzewodniki  $10 \text{ S/cm} > \sigma_{DC} > 10^{-7} \text{ S/cm}$  natomiast izolatory  $\sigma_{DC} < 10^{-7} \text{ S/cm}$  [81]. Na rysunku 2.3 przedstawiono schematyczne położenia pasm przewodzenia oraz walencyjnych dla izolatorów, półprzewodników oraz metali.



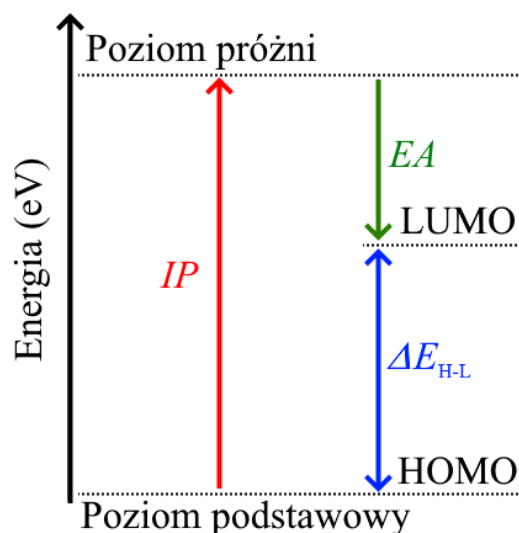
Rys. 2.3. Schematyczne położenia energetyczne pasm walencyjnych oraz przewodzenia w ciele stałym dla przypadków izolatorów, półprzewodników oraz metali.

Wiedza dotycząca wartości przerwy energetycznej jest bardzo ważna w opisie właściwości przewodzących, optycznych oraz reakcji redox polimerów przewodzących, które mogą mieć zastosowanie w budowie elektroniki organicznej. Dostarcza nam ona informacji, na temat rodzaju przerw energetycznych, z którymi mamy do czynienia w badanym układzie np. przerwą fundamentalną, optyczną, transportową itp. [90-93]. Opisu przerwy energetycznej w układach polimerowych można przeprowadzić z wykorzystaniem poziomów energetycznych HOMO oraz LUMO.

- HOMO (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) jest to najwyższy zajęty orbital molekularny. Orbitale molekularne obsadzone nazywamy orbitalami rzeczywistymi. Orbital HOMO jest „analogiem” pasma walencyjnego w półprzewodnikach w ciele stałym [94, 95].
- LUMO (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) jest to najniższy niezajęty orbital molekularny. Orbitale molekularne nieobsadzone nazywamy orbitalami wirtualnymi. Orbital LUMO jest „analogiem” pasma przewodzenia w półprzewodnikach w ciele stałym [94, 95].

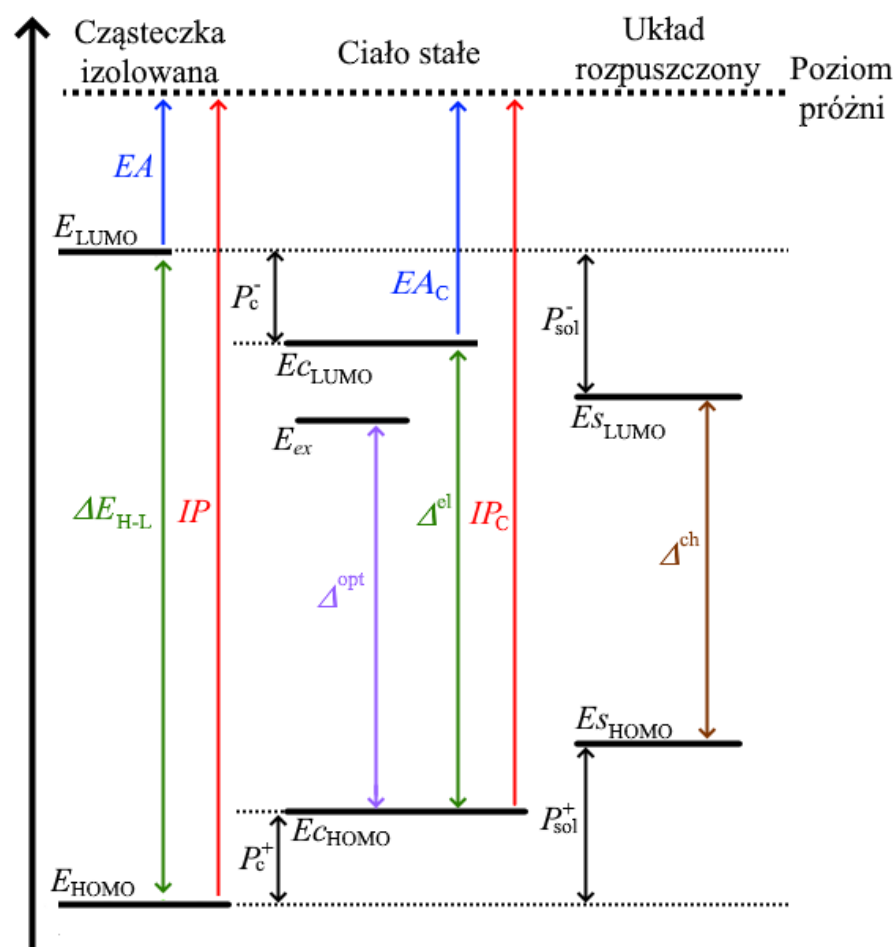


Na rysunku 2.4 przedstawiono schematycznie poziomy energetyczne HOMO, LUMO oraz przerwę energetyczną  $\Delta E_{H-L}$  znajdująca się pomiędzy nimi wraz z zaznaczonymi energiami jonizacji  $IP$  oraz powinowactwa elektronowego  $EA$ . Według definicji IUPAC energia jonizacji  $IP$  jest to minimalna energia, jaką trzeba dostarczyć do danego atomu bądź cząsteczki w stanie podstawowym (nie wzbudzonym), aby można było z niej oderwać elektron i utworzyć kation. W przypadku, kiedy dana cząsteczka nie zmienia swojej geometrii po utracie elektronu, to takie przejście jest nazywane pionową energią jonizacji. Natomiast adiabatyczna energia jonizacji występuje wtedy, kiedy powstała na skutek jonizacji cząsteczka znajduje się w swoim stanie podstawowym (nie wzbudzonym). Nazwa potencjał jonizacji jest nazwą wcześniej wykorzystywaną jako określenie energii jonizacji [96, 97]. Powinowactwo elektronowe  $EA$ , według definicji IUPAC, to energia jaką wydzieli atom bądź cząsteczka będąca w swoim stanie podstawowym (rotacyjnym, oscylacyjnym, elektronowym) w momencie przyłączenia elektronu i utworzenia anionu jednoujemnego. Używana jest również definicja określająca powinowactwo elektronowe jako energię, którą wydzieli atom bądź cząsteczka, które są zjonizowane i znajdują się w stanie podstawowym, w momencie odłączenia się elektronu od układu [96-98]. Teoretyczne rozważania, dotyczące orbitali HOMO oraz LUMO, można opisać z wykorzystaniem twierdzenia Koopmansa. Przerwę energetyczną pomiędzy HOMO i LUMO nazywamy przerwą fundamentalną [99]. Poziom HOMO jest to poziom energetyczny, którego wartość wynosi minus wartość pionowego przejścia elektronu do poziomu próżni; równa się energii jonizacji  $IP$  układu. Poziom LUMO jest definiowany jako minusowa wartość energii pionowego przejścia nadmiarowego elektronu; równa się energii powinowactwa elektronowego  $EA$ . Przerwę fundamentalną  $\Delta E_{H-L}$  w takim podejściu definiujemy jako różnicę pomiędzy energiami potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego [90].



Rys. 2.4. Schemat poziomów elektronowych HOMO oraz LUMO w cząsteczkach wraz z zaznaczonymi energiami potencjału jonizacji  $IP$ , powinowactwa elektronowego  $EA$  oraz przerwy fundamentalnej  $\Delta E_{H-L}$ .

W układach badanych eksperymentalnie występują różnego rodzaju przerwy energetyczne związane m.in. z właściwościami transportowymi, optycznymi itp. Na rysunku 2.5 przedstawiono poziomy HOMO, LUMO oraz przerwy energetyczne dla cząsteczek w gazie (próżni), w ciele stałym oraz w roztworze [3, 92]. Wielkimi literami zostały oznaczone odpowiednio potencjały jonizacji  $IP$  (cząsteczka izolowana) oraz  $IP_C$  (ciało stałe). Powinowactwo elektronowe oznaczono jako  $EA$  dla układu izolowanego oraz  $EA_C$  dla ciała stałego. Natomiast energie polaryzacji oznaczono poprzez  $P_C$ , a energie solwatacji jako  $P_{sol}$ , które są związane z reorganizacją cząsteczki w otoczeniu rozpuszczalnika. Indeks górny  $-/+$  w przypadku energii polaryzacji / solwatacji oznacza wartość dodanej bądź odjętej energii z lub do układu. Poziomy energetyczne HOMO / LUMO (dolny indeks) oznaczono w cząsteczce izolowanej jako  $E_{HOMO/LUMO}$ , w ciele stałym  $E_{C_{HOMO/LUMO}}$  oraz dla cząsteczki w roztworze  $E_{S_{HOMO/LUMO}}$ .



Rys. 2.5. Schematyczne przedstawienie położenia poziomów energetycznych oraz przerw energetycznych w skali energii dla cząsteczek izolowanych, ciała stałego oraz cząsteczek rozpuszczonych w roztworze.

W przypadku cząsteczek izolowanych, bądź w fazie gazowej, występuje przerwa energetyczna nazywana przerwą fundamentalną oznaczoną jako  $\Delta E_{H-L}$ . Definiujemy ją jako różnicę energii pomiędzy poziomami  $E_{HOMO}$  oraz  $E_{LUMO}$  w cząsteczce. W przypadku cząsteczek izolowanych bądź w fazie gazowej poziomy  $E_{HOMO}$  oraz  $E_{LUMO}$  są najbardziej rozsunięte od siebie w skali energii, przez co wartość przerwy fundamentalnej jest największa. W tym przypadku wartość energetyczna poziomu  $E_{HOMO}$  wynosi tyle, ile wartość energii jonizacji  $IP$  ze znakiem minus. Natomiast wartość energetyczna  $E_{LUMO}$  równia jest wartości powinowactwa elektronowego  $EA$  ze znakiem minus. W przypadku ciała stałego, w odróżnieniu od układów izolowanych, wartości potencjału jonizacyjnego  $IP_C$  zmniejsza swoją wartość energetyczną o energie polaryzacji cząsteczki  $P_c^+$ . Natomiast wartość powinowactwa elektronowego  $EA_C$  zwiększa swoją wartość o energie polaryzacji  $P_c^-$ . Z tego powodu w ciele stałym poziomy  $E_{C_HOMO}$  oraz  $E_{C_LUMO}$  ulegają zbliżeniu w skali energii.

W ciele stałym możemy wyróżnić pasmo wzbronione, którego szerokość równa się różnicy energii pomiędzy pasmem przewodzenia a pasmem walencyjnym układu. Pasmo

wzbronione może być nazywane przerwą transportową  $\Delta^{\text{el}}$ , ponieważ przedstawia wtedy minimalną wartość energii, jaka musi być dostarczona do układu, aby ładunek mógł poruszać się w układzie. Definiowana jest ona jako różnica pomiędzy poziomami  $E_{\text{HOMO}}$  oraz  $E_{\text{LUMO}}$ . Inną przerwą energetyczną jest przerwa optyczna  $\Delta^{\text{opt}}$ . Wartość  $\Delta^{\text{opt}}$  jest określana jako energia, którą elektron po zaabsorbowaniu fotonu potrzebuje, aby wykonać przejście elektronowe ze stanu podstawowego do najniższego stanu wzbudzonego oznaczonego jako  $E_{\text{ex}}$ . Przerwa optyczna  $\Delta^{\text{opt}}$  jest przeważnie mniejsza niż przerwa transportowa  $\Delta^{\text{el}}$ . Z różnicy tych przerw możemy wyznaczyć wartość energetyczną wiązania elektron-dziura w ciele stałym [3, 90-93]. W przypadku cząsteczek w roztworze położenie poziomów  $E_{\text{HOMO}}$  oraz  $E_{\text{LUMO}}$ , w związku z działaniem rozpuszczalnika na cząsteczki, ulegają przesunięciu o energię solwatacji. Poziom  $E_{\text{HOMO}}$  zmniejsza swoją wartość energetyczną o energię solwatacji cząsteczki  $P_{\text{sol}}^+$ . Natomiast poziom  $E_{\text{LUMO}}$  zwiększa swoją wartość o energię solwatacji  $P_{\text{sol}}^-$ . Przerwą występującą w takich układach jest przerwa elektrochemiczna  $\Delta^{\text{ch}}$ . Jest ona różnicą pomiędzy poziomami  $E_{\text{HOMO}}$  oraz  $E_{\text{LUMO}}$ . Ponadto wartość przerwy energetycznej  $\Delta^{\text{ch}}$  jest mniejsza niż przerwy energetycznej  $\Delta^{\text{el}}$ .

Do opisu struktury elektronowej niezbędna jest wiedza dotycząca takich wielkości jak potencjał jonizacji ( $IP$ ), powinowactwo elektronowe ( $EA$ ), elektroujemności ( $\chi$ ) oraz twardości ( $\eta$ ). Elektroujemność to, według definicji IUPAC wykorzystującej definicję Paulinga, miara mocy atomu bądź grupy atomów do przyciągania elektronów do siebie. Istnieje kilka definicji tej wielkości. Jedną z nich jest definicja Mullikena [100], według której wartość elektroujemności to średnia energii powinowactwa elektronowego oraz energii jonizacji [96, 97]. Natomiast twardość  $\eta$  jest definiowana jako druga pochodna energii całkowitej układu po wszystkich elektronach w danym układzie ( $\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V$ ). W teorii orbitali molekularnych bezwzględną twardość określa się jako przerwę energetyczną między najniższym i najwyższym zajęтым orbitalem molekularnym. Wartość ta koreluje ze stabilnością i reaktywnością danego układu [101-103].

Uzyskane wyniki teoretyczne metodami DFT, takie jak potencjał jonizacji ( $IP$ ), powinowactwo elektronowe ( $EA$ ), elektroujemność ( $\chi$ ) oraz twardość ( $\eta$ ), mogą różnić się od odpowiednich wartości otrzymanych przy pomocy metod eksperymentalnych [104]. Z tego powodu wprowadza się odpowiednie współczynniki korelacyjne, aby wyniki teoretyczne pozwalały na przewidywanie właściwości struktury elektronowej badanych układów. Zhan i inni [104] analizowali korelacje pomiędzy wynikami teoretycznymi a wartościami eksperymentalnymi. Wyznaczyli oni dla metody B3LYP/6-31+G(d) równania,

przy pomocy których można wyznaczyć oczekiwane wartości w eksperymencie na podstawie wyników obliczonych metodami DFT [104]. Wyrażenie na energię jonizacji  $IP$  wygląda w następujący sposób:

$$IP = 1,3124(-E_{\text{HOMO}}) + 0,514 \text{ eV} \quad (2.1)$$

Gdzie  $IP$  oznacza energię jonizacji,  $E_{\text{HOMO}}$  jest energią poziomu HOMO otrzymaną z obliczeń teoretycznych badanych układów.

Wzór pozwalający obliczyć wartość powinowactwa elektronowego  $EA$  wygląda następująco:

$$EA = 0,4781(-E_{\text{LUMO}}) - 0,213 \text{ eV} \quad (2.2)$$

gdzie  $EA$  oznacza powinowactwo elektronowe,  $E_{\text{LUMO}}$  jest energią poziomu LUMO otrzymaną z obliczeń teoretycznych badanych układów.

Zgodnie ze wspomnianą wcześniej definicją Mullikena, elektroujemność  $\chi$  jest wartością średnią energii jonizacji oraz powinowactwa elektronowego. Z tego powodu w pierwszej kolejności obliczana jest elektroujemność  $\chi_{\text{HL}}$  z wartości poziomów HOMO oraz LUMO otrzymanych w badaniach teoretycznych:

$$\chi_{\text{HL}} = \frac{-(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (2.3)$$

gdzie  $\chi_{\text{HL}}$  oznacza elektroujemność obliczoną z teoretycznych wartości HOMO oraz LUMO. Następnie otrzymana wartość pozwala na obliczenie elektroujemności z poprawkami współczynników korelacyjnych z następującego wyrażenia:

$$\chi = 1,0590\chi_{\text{HL}} + 0,330 \text{ eV} \quad (2.4)$$

Obliczenie twardości  $\eta$  jest przeprowadzane w następujący sposób. W pierwszej kolejności, według definicji  $\eta$  dla teorii orbitali molekularnych, obliczana jest różnica energetyczna pomiędzy poziomami HOMO oraz LUMO z wyrażenia:

$$\eta_{\text{HL}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.5)$$

gdzie  $\eta_{\text{HL}}$  oznacza różnicę energetyczną między poziomami HOMO oraz LUMO (jest to tożsame z fundamentalną przerwą energetyczną, lecz dla ułatwienia w tym przypadku będzie oznaczana jako różnica  $\eta_{\text{HL}}$ ). Wyrażenie na twardość  $\eta$  pozwalające na obliczenie wartości ze współczynnikami korelacyjnymi wygląda w następujący sposób.

$$\eta = 1,3343\eta_{\text{HL}} + 2,347 \text{ eV} \quad (2.6)$$

gdzie  $\eta$  to wartość twardości,  $\eta_{\text{HL}}$  to różnica energii pomiędzy poziomami HOMO oraz LUMO.

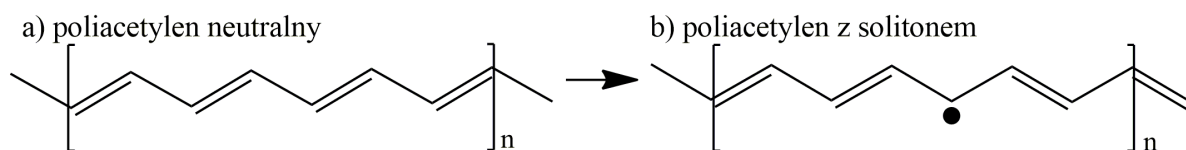
Powinowactwo elektronowe  $EA_{\text{ukł}}$  oblicza się na podstawie energii całkowitych układów neutralnych oraz zjonizowanych z wykorzystaniem następującego wzoru:

$$EA_{\text{ukł}} = E_{\text{całk}}^0 - E_{\text{całk}}^- \quad (2.7)$$

gdzie  $EA_{\text{ukł}}$  oznacza powinowactwo elektronowe,  $E_{\text{całk}}^0$  energię całkowitą układu neutralnego,  $E_{\text{całk}}^-$  energię całkowitą układu zjonizowanego. Powyższe podejście pozwala na wyznaczenie energii powinowactwa elektronowego z uwzględnieniem energii relaksacji układu poprzez zjonizowanie [72, 105]. Ponadto jest ono bardziej dokładne niż powinowactwo elektronowe wyznaczone z twierdzenia Koopmansa.

Polimery możemy podzielić ze względu na posiadane właściwości przewodzące na układy: metaliczne, półprzewodzące oraz izolatory [81]. W przypadku polimerów półprzewodzących można dokonać podziału ze względu na występujące mechanizmy przewodzenia oraz rodzaje nośników ładunków biorących udział w przewodnictwie. Polimery półprzewodzące możemy podzielić w następujący sposób:

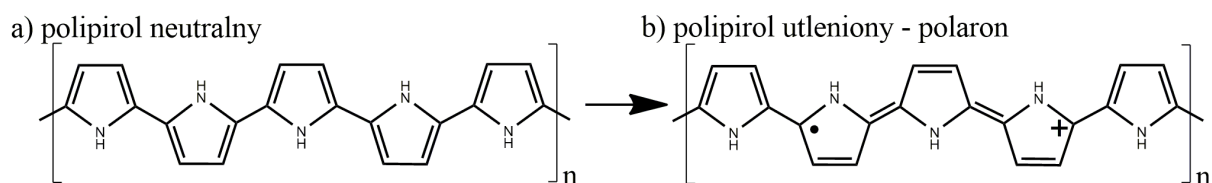
- **elektronowo-dziurowe** – układy polimerowe, w których występuje przewodnictwo elektronowe (typu n) oraz dziurowe (typu p). Przykładowymi układami polimerowymi, w których występuje przewodnictwo elektronowe - dziurowe są m.in. poliacetylen, politiofen, polipiol, polianilina, polifuran [5, 24, 38, 39, 106-112]. W polimerach półprzewodzących elektronowo – dziurowo możemy wyróżnić następujące rodzaje nośników ładunków:
  - **solitony** – są to poruszające się wzdłuż łańcucha (bez rozproszenia energii) izolowane elektrony (solitony swobodne) bądź ładunki dodatnie/ujemne (solitony naładowane) wraz z towarzyszącym im zaburzeniem gęstości elektronowej (głównie w poliacetylenie) [26]. Na rysunku 2.6 przedstawiono powstawanie solitonu swobodnego w szkieletcie polimerowemu acetylenu.



Rys. 2.6. Schematyczne przedstawienie tworzenia się solitonu swobodnego w szkieletcie poliacetyleny.

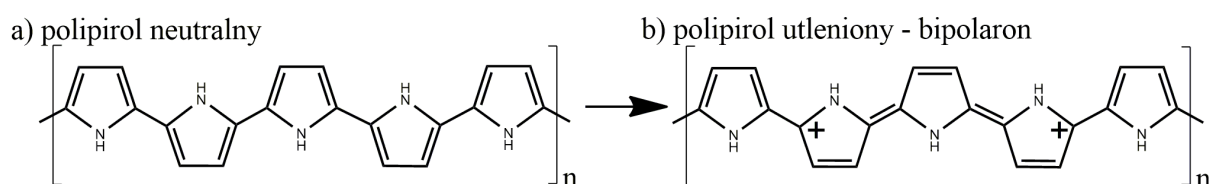
- **polarony** – są to kwazicząstki powstające jako wynik lokalnego odkształcenia sieci krystalicznej spowodowanego oddziaływaniem elektrostatycznym w wyniku przemieszczania się w kryształ naładowanej cząstki (elektronu lub dziury), opisane przez oddziaływania elektronów z fononami. W ciałach krystalicznych wyróżniane są polarony duże (elektrony, które z powodu oddziaływania z siecią mają większą masę efektywną) oraz małe (elektrony znajdujące się w otoczeniu jonu) [88]. W przypadku układów polimerowych polaron jest to zaburzenie związane z elektronem

oraz siecią wiązań sprzężonych. Nazywane są również anionorodnikiem bądź kationorodnikiem. Na rysunku 2.7 przedstawione jest powstanie polaronu w szkieletcie polipirolu [26].



Rys. 2.7. Powstanie polaronu w szkieletcie polipirolu w skutek reakcji utleniania.

– **bipolarony** – są to kwazicząsteczki, które powstają poprzez sparowanie się dwóch polaronów (wypadkowy spin układu wynosi 0). Nazywane są również dianionorodnikiem bądź dikationorodnikiem [26, 40]. Na rysunku 2.8 przedstawiono powstanie bipolaronu w szkieletcie polipirolu.



Rys. 2.8. Powstanie bipolaronu w szkieletcie polipirolu w skutek reakcji utleniania.

– **dziury** – są to kwazicząsteczki, które powstają w momencie, kiedy dany elektron zostanie usunięty z pasma walencyjnego danej cząsteczki i przechodzi do pasma przewodnictwa. Następnie w paśmie walencyjnym powstaje „dziura”, która zachowuje się jak naładowany dodatnio ładunek. W momencie przyłożenia pola elektrycznego kolejne elektrony przechodzą ze swojego miejsca w miejsce danej „dziury”, zapełniając ją i tworząc nową „dziurę” w miejscu poprzedniego pobytu. Proces, który opisuje zapełnianie „dziur” przez elektrony i powstawanie nowych dziur opisuje się jako ruch dziuowy.

– **ekscytony** – są to kwazicząsteczki, które powstają wskutek związania elektronu wzbudzonego do pasma przewodnictwa i dziury powstałej po przejściu elektronu w paśmie walencyjnym. Energia wiązania ekscytynu jest wynikiem oddziaływania kulombowskiego [113]. W układach polimerowych dochodzi do powstania ekscytynu w momencie wzbudzenia elektronu poprzez pochłonięcie padającego promieniowania elektromagnetycznego przez badany układ [4, 114, 115].

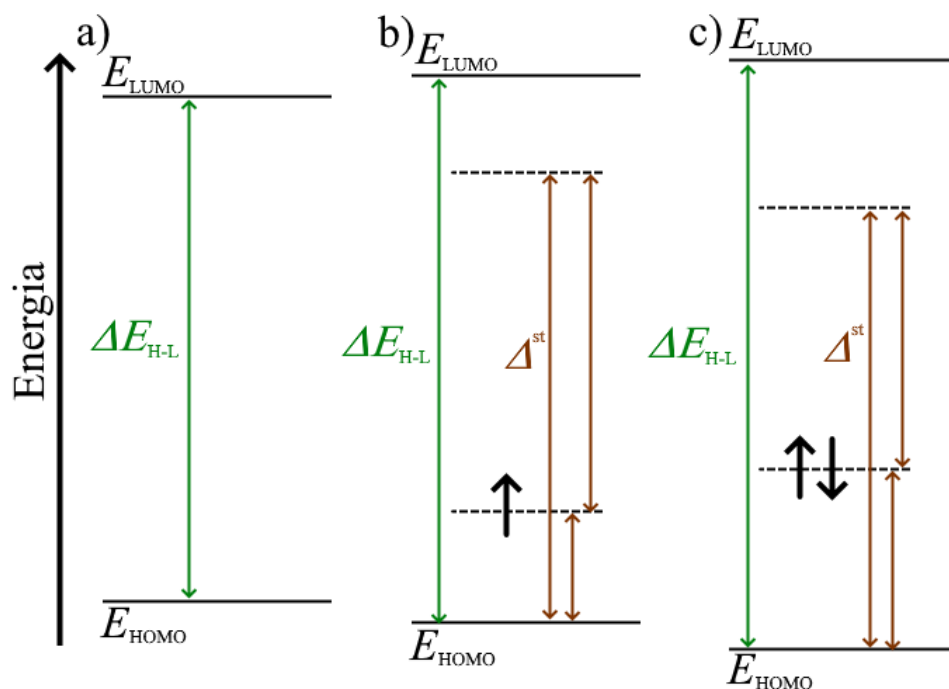
- **jonowe** – są to polimery, w których nośnikami ładunku są jony (ujemne, dodatnie) znajdujące się w badanym układzie. W przypadku układów jonowych jako

mechanizmy przewodzenia można wyróżnić mechanizm wehikułowy, tunelowania oraz Grothussa [116-122].

- **mieszane** – są to polimery, w których występują różne kombinacje mechanizmów przewodzenia np. elektronowo-jonowe [123-125].

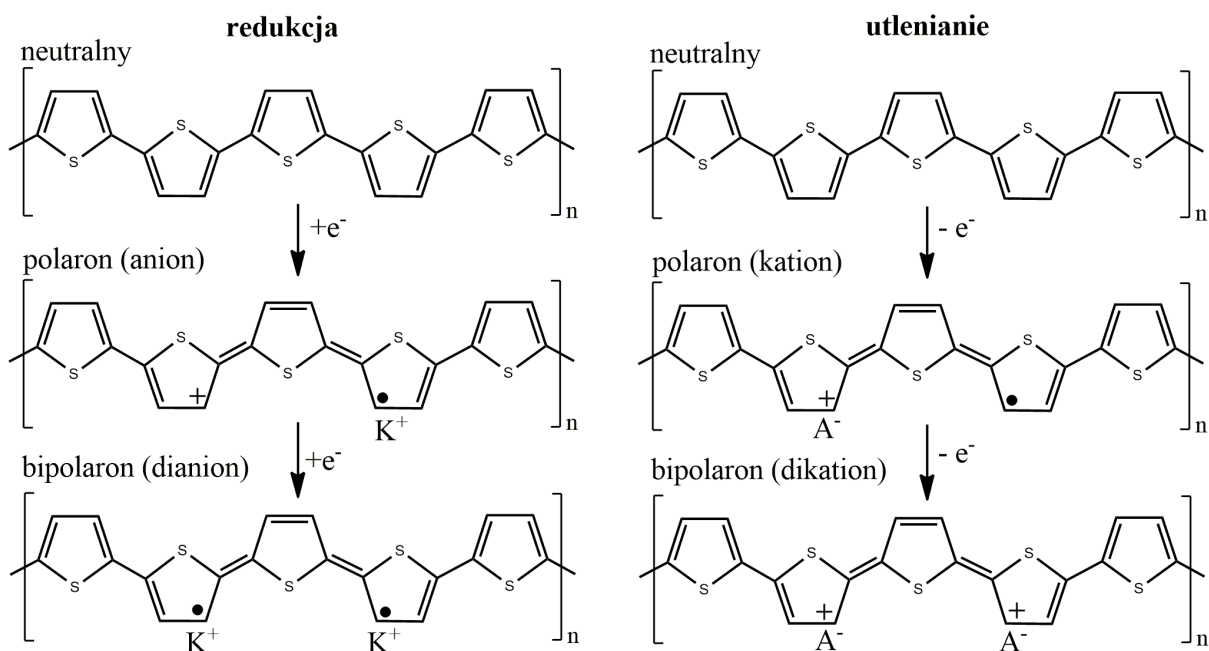
Układy polimerowe cechują się małą liczbą swobodnych nośników ładunku. Z tego powodu takie układy charakteryzują się niską wartością przewodnictwa. W takim przypadku, aby zwiększyć wartość przewodnictwa w badanych układach, przeprowadza się proces domieszkowania polegający na wprowadzeniu atomów bądź cząsteczek do układu, które wpływają na własności przewodzące, optyczne itp. [26, 126]. Proces domieszkowania możemy podzielić ze względu na rodzaj wprowadzanej domieszki. Domieszki wprowadzające nadmiar elektronów (donory elektronów) do układu są domieszkami typu n, a ich wprowadzenie powoduje powstanie półprzewodników typu n. Według definicji IUPAC donor elektronów to jednostka molekularna [82] (np. grupa funkcyjna, atom, cząsteczka), która może przenieść elektron do innej jednostki molekularnej lub odpowiadającej jej formie chemicznej [96]. Natomiast domieszki wprowadzające niedomiar elektronów (akceptor elektronów) nazywane są domieszkami typu p. Wprowadzenie tego typu domieszek do układu powoduje powstanie półprzewodników typu p. Akceptor elektronów, według definicji podanej przez IUPAC, jest to jednostka molekularna, na którą może zostać przeniesiony elektron [96]. Istnieją również inne definicje czym jest donor bądź akceptor np. z teorii kwasów Lewisa [96]. Wprowadzenie układów donorowych bądź akceptorowych poprzez proces domieszkowania powoduje powstanie dodatkowych poziomów energetycznych w strukturze elektronowej danego polimeru [25, 26, 41, 111, 127, 128]. Ponadto dochodzi do zwiększenia wartości przerwy fundamentalnej w przypadku intensywnego domieszkowania [26, 128]. Nowopowstałe poziomy energetyczne pozwalają na powstawanie w układzie m.in. polaronów bądź bipolaronów, których pojawienie się wpływa na zmianę własności przewodzących. Na rysunku 2.9 przedstawiono poziomy energetyczne związane z domieszkowaniem i pojawieniem się stanów polaronowych oraz bipolaronowych.





Rys. 2.9. Poziomy energetyczne w układach polimerowych: polimer niedomieszkowany a); polimer domieszkowany, pojawiające się poziomy polaronowe wraz ze wzrostem domieszkowania b); polimer domieszkowany, pojawiające się poziomy bipolaronowe wraz ze znacznym domieszkowaniem c);  $\Delta E_{H-L}$  oznacza przerwę fundamentalną,  $\Delta^{st}$  – przejścia wewnątrzpasmostowe.

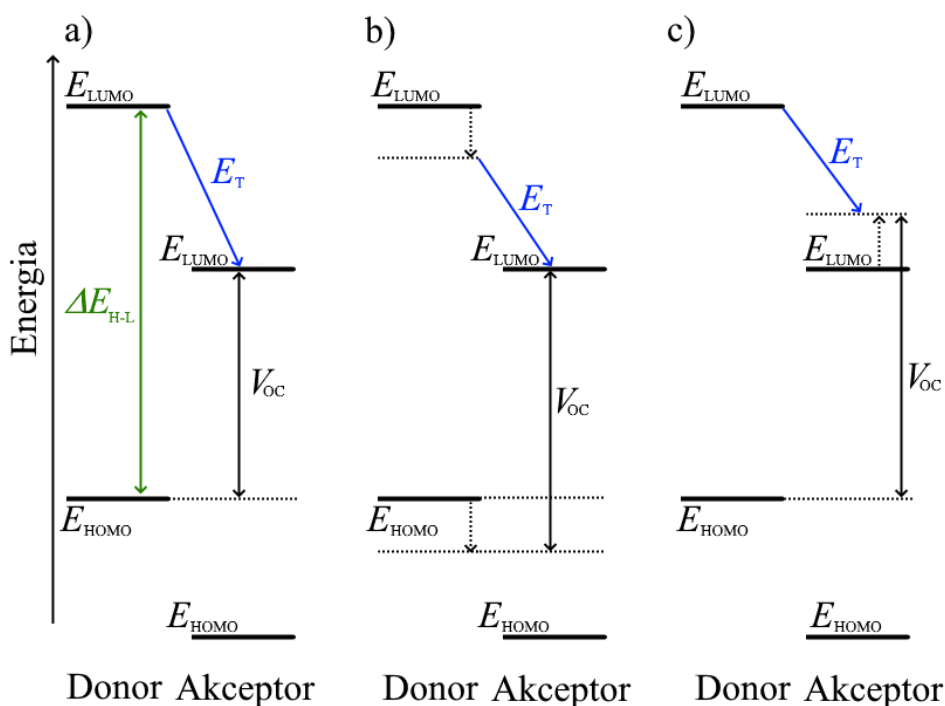
Z drugiej strony w polimerach przewodzących domieszkowanie przeprowadza się również poprzez wprowadzenie do układu domieszek powodujących redukcję bądź utlenienie szkieletu polimeru [14]. Proces redox (m.in. w polimerach) to jednocześnie występowanie procesu utleniania oraz redukcji, w którym jedna część układu jest reduktorem, natomiast druga akceptorem [13]. Polimery, które podlegają utlenieniu, oddają elektrony na domieszkę (akceptor elektronów), natomiast polimery ulegające redukcji przyjmują elektrony z domieszki (donor elektronów) [96]. Na rysunku 2.10 przedstawiono wpływ domieszek powodujących częściową redukcję bądź utlenienie politiofenu, co zmienia strukturę elektronową (zmiana rozkładu gęstości elektronowej na wiązaniach) i pozwala na pojawienie się kwazicząsteczek (polaronów i bipolaronów). Pojawienie się kwazicząsteczek w układzie polimerowym wpływa na wzrost liczby nośników ładunku. Powoduje to zwiększenie się stopnia przykrycia orbitali  $\pi$  co jednocześnie może wpływać na wzrost wartości przewodności elektrycznej.



Rys. 2.10. Schematyczne przedstawienie wpływu domieszkowania poprzez proces częściowej redukcji i utleniania na pojawianie się kwazicząstek polaronu i bipolaronu w szkieletcie polimeru (politiofenu).

W polimerach donorowo-akceptorowych (D-A) bardzo ważna jest wiedza dotycząca ich struktury elektronowej. W przypadku polimerów donorowych bądź akceptorowych, na strukturę elektronową możemy wpływać nie tylko poprzez proces domieszkowania, ale również poprzez podstawienie odpowiednich grup funkcyjnych pełniących rolę elektronodonorową bądź elektronoakceptorową. Grupy funkcyjne donorowe bądź akceptorowe mogą wpływać na strukturę elektronową bądź rozkład gęstości elektronowej w swoim najbliższym sąsiedztwie bądź nawet całej cząsteczki. Przykładami efektów, które mogą wpływać na rozkład gęstości elektronowej w cząsteczkach są ujemny i dodatni efekt indukcyjny oraz ujemny i dodatni efekt mezomeryczny. Efekt indukcyjny w ścisłej definicji IUPAC oznacza efekt wpływu (np. na szybkość reakcji itp.) poprzez przeniesienie ładunku (elektronu) przez łańcuch atomów wywołany indukcją elektrostatyczną [96]. Wpływa to na rozkład przestrzenny gęstości elektronowej, gdzie może zmniejszać jego wartość (efekt ujemny np. grupy COOH) bądź zwiększać (efekt dodatni). Efekt indukcyjny dodatni jest obserwowany w układach alkilowych (np. grupa funkcyjna CH<sub>3</sub>). Efekt mezomeryczny (efekt rezonansowy) jest to wpływ (np. na szybkość reakcji, równowagę jonizacji) przypisany podstawnikowi spowodowany nakładaniem się jego orbitali p bądź  $\pi$  na orbilale p bądź  $\pi$  pozostałej części jednostki molekularnej. W taki sposób wprowadza się lub rozszerza delokalizację, a ładunek elektronowy może „płynąć” w kierunku do (ujemny) lub od (dodatni) podstawnika [96]. Siłę efektu mezomerycznego można ocenić wykorzystując różnego rodzaju

stałe np. stała rezonansowa Swaina-Luptona, stała rezonansowa Tafta bądź parametr pEDA [129-131]. Wykorzystując m.in. wymienione powyżej efekty możemy wpływać na strukturę elektronową układów donorowo-akceptorowych. Jest to niezwykle istotne, ponieważ m.in. odpowiednie zaprojektowanie położenia poziomów energetycznych HOMO oraz LUMO w donorze oraz akceptorze pozwala na separację ładunku pochodzącego ze wzbudzenia ekscytonowego [4, 114, 115]. Ponadto przy wyborze donora oraz akceptora bardzo istotna jest jego wielkość oraz geometria, ponieważ długość drogi dyfuzji ekscytonu w polimerze wynosi zazwyczaj 1-50 nm [114, 132-135]. Na rysunku 2.11 przedstawiono położenia poziomów HOMO oraz LUMO układów donorowych oraz akceptorowych dla polimerów D-A.  $E_T$  oznacza energię potrzebną do transportu elektronu z poziomu LUMO donora na poziom LUMO akceptora.  $\Delta E_{H-L}$  oznaczona przerwę fundamentalną w układzie donorowym, natomiast  $V_{OC}$  oznaczono napięcie, jakie może układ generować w fotoogniwie (rysunek 2.11a).



Rys. 2.11. Strategia doboru donora oraz akceptora do utworzenia układu donorowo-akceptorowego poprzez zmianę położenia poziomów HOMO oraz LUMO donora b) bądź poziomu LUMO akceptora c).  $E_T$  oznacza energię potrzebną do transportu elektronu z poziomu LUMO donora na poziom LUMO akceptora,  $\Delta E_{H-L}$  oznacza przerwę fundamentalną donora, natomiast  $V_{OC}$  oznacza teoretyczne napięcie fotoogniwa utworzonego z takiego układu D-A.

Zgodnie z modelem transferu energii Förstera i Dextera [136-138] w momencie przejścia elektronu ze stanu podstawowego (HOMO) na stan wzbudzony (LUMO) i utworzenia układu ekscytonowego w układzie donorowym, może dojść do transferu elektronu na część akceptorową (LUMO) danego układu D-A. Energia ( $E_T$ ) potrzebna

do takiego przejścia zależy od wielkości przerwy energetycznej między poziomami LUMO donora i akceptora oraz energii wiązania ekscytonu [139]. Z tego powodu dąży się do zminimalizowania przerwy energetycznej, jednakże musi być ona większa niż 0,3 – 0,5 eV [4, 139, 140]. Z drugiej strony różnica energii pomiędzy poziomami HOMO donora oraz LUMO akceptora definiuje nam teoretyczne możliwe napięcie fotowoltaiczne  $V_{OC}$ , jakie może utworzyć dany układ D-A.

Znane są trzy strategie optymalizacji wartości  $E_T$  oraz  $V_{OC}$ . Pierwsza polega na obniżaniu poziomu LUMO w układzie donorowym, natomiast druga na obniżaniu w skali energii zarówno poziomu LUMO jak i HOMO układu donorowego (rysunek 2.11b) w stosunku do poziomu LUMO akceptora. Trzecia strategia (rysunek 2.11c) polega na próbie przesunięcia w skali energii poziomu LUMO akceptora w stronę poziomu LUMO donora [4].

### 2.3. Właściwości optyczne i elektryczne polimerów

W poniższym podrozdziale omówiono wybrane zagadnienia teoretyczne dotyczące właściwości optycznych i elektrycznych polimerów przewodzących. Przewodnictwo elektryczne właściwe  $\sigma$  jest to wielkość fizyczna charakteryzująca transport elektryczny w badanym układzie. W ogólny sposób przewodnictwo elektryczne możemy opisać następującą zależnością:

$$\sigma = ne\mu \quad (2.8)$$

gdzie  $n$  – oznacza liczbę nośników ładunków w układzie,  $e$  – elementarny ładunek elektronu,  $\mu$  – ruchliwość ładunków w układzie i zdefiniowana jest jako  $\mu = \frac{v}{E}$ , gdzie  $v$  – prędkość, natomiast  $E$  – przyłożone pole elektryczne do układu.

W ogólności przewodnictwo elektryczne zależy od liczby nośników ładunku oraz od ich ruchliwości. Liczba dostępnych nośników ładunku oraz ruchliwość w ogólności są zależne od temperatury. Wzrost liczby nośników ładunku  $n$  można również otrzymać w układach polimerowych poprzez proces domieszkowania. Jednym z głównych parametrów wpływających na ruchliwość ładunków jest temperatura ( $T$ ). Podchodząc fenomenologicznie dla układów metalicznych funkcja  $\sigma(T)$  dąży do ustalonej wartości, gdy  $T \rightarrow 0$ . Natomiast w przypadku półprzewodników, gdy  $T \rightarrow 0$  to funkcja  $\sigma(T) \rightarrow 0$ . Na przykład w przypadku półprzewodników samoistnych, spowodowane jest to brakiem elektronów, które znajdują się na poziomie Fermiego. Z tego powodu w temperaturze  $T = 0$  nie ma żadnych nośników ładunków i wartość przewodnictwa wynosi zero. Wraz ze wzrostem temperatury, w wyniku aktywacyjnego charakteru zjawiska, zwiększa się liczba dostępnych nośników ładunku

i wzrasta wartość przewodnictwa. W przypadku polimerów półprzewodzących obserwowane są fenomenologiczne zależności zachowania się funkcji  $\sigma(T)$  podobne do układów półprzewodników klasycznych. Z tego powodu w układach polimerowych półprzewodzących można zakładać występowanie mechanizmów aktywacyjnych w przewodnictwie elektrycznym.

Polimery przewodzące, aby móc przewodzić prąd elektryczny, muszą charakteryzować się układem sprzężonych wiązań podwójnych  $\pi$  w szkielecie polimeru. W przypadku domieszkowanych polimerów przewodzących zasadniczą rolę w mechanizmie przewodzenia odgrywają siły oddziaływania ładunku ze szkieletem polimeru. Ładunki mogą oddziaływać ze szkieletem polimeru poprzez m.in. lokalne zaburzenie gęstości elektronowej. W takim przypadku dochodzi do zmiany długości wiązań w lokalnym otoczeniu ładunku. Zaburzenie w długości wiązań w łańcuchu polimeru, związane z pojawieniem się ładunku, można przypisać pojawieniu się kwazicząsteczki polaronu (podrozdział 2.2). W ten sposób rozpatrując zjawisko przewodnictwa elektrycznego w polimerach przewodzących jako układów, w których nośnikami ładunku są kwazicząsteczki polaronów oraz bipolaronów, rozpatrywane są modele związane z przeskokami ładunku.

W celu określenia wartości przerw energetycznych związanych m.in. z przerwą transportową ( $\Delta^{\text{el}}$ ) bądź przerwami energetycznymi związanymi ze stanami domieszkowanymi ( $\Delta^{\text{st}}$ ), wykorzystywane są dane otrzymane z pomiarów przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury; można zastosować do opisu właściwości przewodzących modele związane z przeskokami ładunku zaproponowane przez Motta w 1967 r [141]. Model przeskoków o zmiennym zasięgu VRH (ang. Variable Range Hopping), który został opisany i zaproponowany przez Motta oraz Davisa [141-143] opisuje transport zlokalizowanych ładunków, jako zjawisko przeskoków pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi w niskich temperaturach. Optymalna długość przeskoku elektronu oznaczona jako  $R$  jest funkcją temperatury. Wyrażenie na zależność przewodności elektrycznej przedstawiono w następujący sposób:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right)} \quad (2.9)$$

gdzie  $\sigma_0$  – współczynnik przedwykładniczy,  $T_0$  – charakterystyczna temperatura, która zależy od stopnia nieuporządkowania układu,  $T$  – temperatura.

Współczynniki  $\sigma_0$  oraz  $T_0$  ze wzoru (2.9) opisane są następującymi równaniami:

$$\sigma_0 = e^2 R^2 \nu_{\text{ph}} N(E_F) \quad (2.10)$$

$$T_0 = \lambda \frac{\alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (2.11)$$

gdzie  $R$  – odległość możliwego przeskoku ładunku pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi,  $e$  – elementarny ładunek elektronu,  $\nu_{\text{ph}}$  – częstotliwość z jaką ładunek próbuje przejść do kolejnego stanu zlokalizowanego,  $N(E_F)$  – gęstość stanów na poziomie Fermiego,  $\lambda$  – współczynnik geometryczny (najczęściej wynoszący 18,1 bądź 16) [144-146],  $k_B$  – stała Boltzmanna,  $\alpha$  – długość lokalizacji elektronu. Odległość przeskoku  $R$  pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi jest wyrażana za pomocą następującego równania:

$$R = \left( \frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right)^{1/4} \quad (2.12)$$

W celu sprawdzenia zasadności wykorzystania modelu Motta wykreśla się zależność  $\log(\sigma)$  w funkcji  $T^{-1/4}$ . Z dopasowania liniowej zależności do wykreślonej funkcji  $\log(\sigma)$  od  $T^{-1/4}$  otrzymujemy współczynniki  $\sigma_0$  oraz  $T_0$ . Z powyższych równań wynika, że dla  $\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} > 10$ , ponieważ musi zachodzić zależność  $T < \frac{T_0}{10000}$ . Oznacza to, że jeśli otrzymany parametr  $T_0$  z dopasowania ma małą wartość, to model VRH może być stosowany tylko w niskich temperaturach. Spowodowane to jest faktem, że długość przeskoków  $R$  pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi musi być większa niż długość lokalizacji elektronu  $\alpha^{-1}$ . Ponadto wskazuje to również na to, że wraz ze wzrostem temperatury, maleje długość przeskoku i możliwe stają się przeskoki tylko pomiędzy najbliższymi stanami zlokalizowanymi. W takim przypadku nad modelem VRH zaczyna dominować model aktywacyjny [147]. Wyrażenie na obliczenie wartości energii aktywacji przeskoku ma następującą postać:

$$W_a = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (2.13)$$

Wartość energii aktywacji przeskoku jest skorelowana z długością przeskoku, która z kolei jest zależna od temperatury oraz wielkości delokalizacji elektronu.

Do modelu VRH Motta zostały wprowadzone poprawki wynikające z uwzględnienia wpływu stanów przez Shklovskiego oraz Efrosa [148] oraz Foglera wraz z Shklovskim i Efrosem [147]. Poprawki są związane z rozpatrywaniem wpływu zależności gęstości stanów na poziomie Fermiego od temperatury.

Wyrażenie na wartość przewodności elektrycznej w funkcji temperatury przedstawia się w następujący sposób:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right)} \quad (2.14)$$

gdzie  $p$  – parametr potęgowy związany z wymiarowością układu oraz gęstością stanów na poziomie Fermiego.

Parametr  $p$  jest obliczany za pomocą zależności:

$$p = \frac{\beta+1}{\beta+d+1} \quad (2.15)$$

gdzie  $d$  – wymiarowość układu (1D, 2D oraz 3D),  $\beta$  – parametr związany z gęstością stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego  $N(E) \sim (E - E_F)$  wynoszący odpowiednio 0 dla  $N(E_F) = \text{const}$ , 1 dla  $N(E_F) \approx |E_F|$  oraz 2 dla  $N(E_F) \approx E_F^2$ . W tabeli 2.1 przedstawiono możliwe wartości współczynników  $p$  dla modelu FST-VRH (Fogler, Shklovski, Efros Variable Range Hopping model).

Tab. 2.1. Możliwe wartości współczynników  $p$  w przypadku modelu FST-VRH (Floger, Shklovski, Efros Variable Range Hopping model).

	$N(E_F) = \text{const}$	$N(E_F) \approx  E_F $	$N(E_F) \approx E_F^2$
3D	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{2}$
2D	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{5}$
1D	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$

W ogólnym przypadku, rozpatrując przewodnictwo elektryczne dla polaronów, które przeskakują pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi, można je rozpatrywać również jako przewodnictwo aktywacyjne. Wyrażenie na zależność przewodności elektrycznej w funkcji temperatury przedstawiono poniżej:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\left(\frac{-W_g}{k_B T}\right)} \quad (2.16)$$

gdzie  $W_g$  oznacza energię aktywacji dla przewodnictwa stałoprądowego. Energia aktywacji  $W_g$  składa się z energii  $W_H$  potrzebnej do przeskoku polaronu pomiędzy stanami zlokalizowanymi oraz energii  $W_D$  związanej z różnicą energii pomiędzy danymi stanami zlokalizowanymi [143, 147, 149, 150]. Energia aktywacji  $W_g$  w ogólności jest zależna od temperatury, dlatego mamy następujące zależności:

$$W_g = W_H + \frac{W_D}{2} \text{ w przypadku } T > \frac{\theta_D}{2},$$

$$W_g = W_D \text{ w przypadku } T < \frac{\theta_D}{4}$$

gdzie  $\theta_D$  – definiowane jako  $h\nu_0 = \theta_D k_B$  oznacza temperaturę Debya dla danego układu, natomiast  $\nu_0$  – oznacza częstotliwość fononową danego układu. Powyższe zależności wskazują, że dla układów znajdujących się w wysokich temperaturach energia aktywacji dla przewodnictwa stałoprądowego jest zależna zarówno od energii potrzebnej do wykonania przeskoku pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi oraz od różnicy energii pomiędzy kolejnymi stanami zlokalizowanymi. Różnice energetyczne pomiędzy stanami zlokalizowanymi wynikają m.in. z lokalnych zaburzeń sieci czy występujących domieszek.

W celu oszacowania wartości przerw energetycznych związanych z przejściami optycznymi ( $\Delta^{opt}$ ) oraz przejść energetycznych związanych ze wzbudzeniem kwazicząstek ( $\Delta^{st}$ ) wykorzystywane są metody spektroskopowe w zakresie podczerwieni. Pozwalają one na opis struktury elektronowej układów polimerowych m.in. przewodnictwa optycznego. Oddziaływanie padającej fali elektromagnetycznej z badanym układem dostarcza szeregu informacji dotyczących własności elektrycznych. Fala elektromagnetyczna ( $EM$ ) w zakresie podczerwieni wnika w badany układ na pewną głębokość. Jedną z wielkości charakteryzującą oddziaływanie fali  $EM$  na dany ośrodek jest przenikalność dielektryczna oznaczona poprzez  $\varepsilon$ . Wyrażenie na zespoloną przenikalność dielektryczną, zależną od częstotliwości fali elektromagnetycznej, przedstawiono poniżej:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.17)$$

gdzie  $\varepsilon^*(\omega)$  – zespolona przenikalność dielektryczna,  $\varepsilon_1(\omega)$  – rzeczywista część zespolonej przenikalności dielektrycznej,  $\varepsilon_2(\omega)$  – urojona część zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon_0$  – przenikalność dielektryczna próżni,  $\sigma(\omega)$  – przewodnictwo optyczne (związane z dysypacją energii),  $\omega$  – częstotliwość. W przypadku, kiedy fala elektromagnetyczna pada na dany układ, może ona ulec jednocześnie odbiciu oraz załamaniu. W przypadku padania normalnego energetyczny współczynnik odbicia  $R$  opisuje stosunek energii fali odbitej  $E_{odb}$  do fali padającej  $E_{pad}$  i wyraża się następującym wzorem:

$$R = \left| \frac{E_{odb}}{E_{pad}} \right| = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1} \right|^2 \quad (2.18)$$

gdzie  $N$  – zespolony współczynnik załamania ośrodka wyrażany jako  $N = \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$ ,  $n$  – współczynnik załamania,  $\kappa$  – współczynnik ekstynkcji. Relacje Kramersa-Kröniga, dla zespolonej przenikalności dielektrycznej, są wyrażone w następujący sposób [151]:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{\pi}{2} \oint_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \oint_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.20)$$



W badaniach dotyczących właściwości optycznych oraz elektrycznych układów polimerowych ważna jest znajomość wartości przerwy fundamentalnej ( $\Delta E_{H-L}$ ). W celu jej wyznaczenia oprócz metod eksperymentalnych, stosowane są również metody mechaniki kwantowej. Do wyznaczenia teoretycznej wartości  $\Delta E_{H-L}$  wykorzystuje się metody DFT (ang. Density Functional Theory). W metodach DFT przyjmuje się, że energia elektronowa jest funkcjonalem gęstości elektronowej  $\rho(r)$ :

$$E = E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ej}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

gdzie  $T[\rho(r)]$  – energię kinetyczną elektronów,  $V_{ej}[\rho(r)]$  – energia oddziaływania elektron-jądro oraz  $V_{ee}[\rho(r)]$  – energia oddziaływania elektron – elektron.

Powodem dużego zainteresowania tymi metodami jest relatywnie niski koszt wykonywanych obliczeń, który może być porównywalny z obliczeniami przeprowadzonymi metodami Hartree-Focka. W związku z tym istnieje możliwość wykonania obliczeń dla dużych układów, w których możliwe jest uwzględnienie korelacji elektronowych. Z tego powodu metody DFT są powszechnie wykorzystywane do teoretycznych obliczeń dotyczących układów polimerowych. U podstaw teorii DFT leżą dwa podstawowe twierdzenia Hohenberga – Kohna [152].

- Pierwsze twierdzenie mówi o tym, że gęstość elektronowa stanu podstawowego  $\rho_0(r)$ , tak jak funkcja falowa  $\Psi_0(r_1 \dots r_n)$ , niesie ze sobą pełną informację o stanie podstawowym. Oznacza to, że można otrzymać funkcję falową stanu podstawowego znając gęstość elektronową stanu podstawowego.
- Drugie twierdzenie dotyczy tego, że istnieje pewien funkcjonal gęstości  $E_v^{HK}[\rho]$ , dla którego w momencie zadania całkowitej liczby elektronów jest spełniona zależność  $E_v^{HK}[\rho] \geq E_v^{HK}[\rho_0] = E_0$ . W tym równaniu  $\rho_0$  jest gęstością elektronową dla stanu podstawowego o energii  $E_0$ .

Wyrażenie na gęstość elektronową w stanie podstawowym jest opisane następującym równaniem:

$$\rho(r) = N \sum \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 dr_N \quad (2.22)$$

W tym wyrażeniu  $N$  oznacza liczbę elektronów w układzie. Wykorzystując metodę wariacyjną oraz proces minimalizacji Levy’ego, funkcjonal  $E_v^{HK}[\rho]$ , opisujący wartość średnią energii elektronowej stanu podstawowego, wyrażamy za pomocą równania:

$$E_v^{HK} = F^{HK}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.23)$$

gdzie  $F^{\text{HK}}(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$  jest funkcjonałem, który opisuje oddziaływania związane odpowiednio z energią kinetyczną elektronów  $\hat{T}$  oraz energią oddziaływań kulombowskich elektronów  $\hat{U}$ . Natomiast całka  $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$  związana jest z energią oddziaływań elektronów z jądrami. Warto tutaj zaznaczyć, że  $E_{\text{v}}^{\text{HK}}[\rho]$  osiąga minimum  $E_{\text{v}}^{\text{HK}}[\rho_0] = E_0$  tylko dla idealnej gęstości elektronowej. Niestety, dla danego badanego układu nie jest znana dokładna postać funkcjonału  $F^{\text{HK}}(\rho)$ . Jednakże Kohn oraz Shan opracowali metodę określania wartości tego funkcjonału [153]. Metoda wyznaczenia polega na tym, że realny układ  $N$  elektronów przenosimy na fikcyjny układ  $N$  elektronów, które nie oddziałują ze sobą. Elektrony przeniesione na taki układ będą poruszały się w potencjale  $V_0$ , który opisuje oddziaływanie elektrostatyczne jader i pozostałych elektronów oraz potencjał korelacyjno-wymienny. Warunkiem koniecznym jest, aby potencjał  $V_0$  nie powodował zmiany gęstości elektronowej  $\rho$  w porównaniu z gęstością elektronową  $\rho_0$  odpowiadającej stanowi podstawowemu układowi realnego. Z tego powodu funkcjonał  $F^{\text{HK}}(\rho)$  jest wyrażony wzorem:

$$F^{\text{HK}}(\rho) = T_0(\rho) + U_0(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (2.24)$$

gdzie  $E_{\text{XC}}(\rho)$  – oznacza energię wymiennie-korelacyjną (ang. Exchange – Correlation, XC). Energia wymiennie-korelacyjna to energia, która zawiera w sobie energie kulombowską i wymienną elektronów. Ponadto zawarta w niej jest poprawka na energię kinetyczną oddziałujących elektronów, ponieważ  $T_0$  to wyrażenie na energię kinetyczną elektronów nieoddziałujących ze sobą [94].

Wykorzystując metody DFT nie znamy dokładnej postaci potencjału wymiennie-korelacyjnego. Z tego powodu konieczne jest zastosowanie przybliżeń pozwalających obliczyć wartość tej energii. Można wymienić przybliżenia lokalnej gęstości (LDA) oraz przybliżenia nielokalne (NLDA), do których należą funkcjonały gradientowe, funkcjonał Perdew i Wanga oraz funkcjonał hybrydowy B3LYP:

- Przybliżenie lokalnej gęstości LDA (ang. Local Density Approximation) lub lokalnej gęstości spinowej LSDA (ang. Local Spin Density Approximation). Polega na założeniu, że w ogólności gęstość elektronowa nie jest jednorodna, jednak w obliczeniach dla danej cząsteczki zakładamy występowanie jednorodnej gęstości elektronowej (dla małej objętości). Przybliżenie LDA polega na wyrażeniu wartości energii korelacyjno-wymiennej jako iloczyn objętości danej cząsteczki oraz energii korelacyjno-wymiennej obliczonej z wykorzystaniem teorii gazu jednorodnego.

- Przybliżenie z wykorzystaniem uogólnionych funkcjonałów gradientowych GGA (ang. Generalized Gradient Approximation). Polega na tym, że zależność  $E_{\text{XC}}$  od  $\rho$  jest nielokalna.

W takim przypadku dana wartość  $E_{XC}$  zależy nie tylko od  $\rho$ , ale również od pochodnej  $\rho$  obliczonej dla danego miejsca. Wyrażenie na energię korelacyjno-wymienną przedstawia się następująco:

$$E_{XC}^{GGA}(\sigma_{\downarrow}\sigma_{\uparrow}) = \int \varepsilon_{XC}(\sigma_{\downarrow}, \sigma_{\uparrow}, \nabla\sigma_{\downarrow}, \nabla\sigma_{\uparrow}) n(r) d^3r \quad (2.25)$$

gdzie  $\varepsilon_{XC}$  jest funkcją współrzędnych spinowych o parametrach  $\sigma_{\downarrow}$ ,  $\sigma_{\uparrow}$ ,  $\nabla\sigma_{\downarrow}$  oraz  $\nabla\sigma_{\uparrow}$  wyznaczonych w taki sposób, aby otrzymać jak najlepsze zgodności wyników teoretycznych z eksperymentalnymi. Przykładami takich funkcjonałów, wykorzystywanych w obliczeniach DFT, jest np. funkcjonał Pedrewa i Wanga PW91 [154] oraz funkcjonał BLYP [155, 156].

– Przybliżenie z wykorzystaniem funkcjonałów hybrydowych (mieszanych). Jednym z najbardziej znanych funkcjonałów hybrydowych jest B3LYP [157]. Wyrażenie na energię korelacyjno-wymienną w funkcjonale B3LYP wyraża się w następujący sposób.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + 0,20(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + 0,72E_X^{B88} + 0,81E_C^{LYP} + 0,19E_C^{VWN} \quad (2.26)$$

gdzie  $E_{XC}^{LSDA}$  – energia korelacyjno-wymienna LSDA,  $E_X^{HF}$  – energia wymienna Hartree-Focka,  $E_X^{LSDA}$  – energia wymienna LSDA,  $E_X^{B88}$  – energia wymienna Beckego z poprawkami gradientowymi,  $E_C^{LYP}$  – energia korelacyjna Lee-Young-Parr oraz  $E_C^{VWN}$  – potencjał korelacyjny Vosko-Wilka-Nusaira [158].

– Modyfikowane funkcjonały hybrydowe, w których w operatorze wymiennym wprowadza się osobne człony odpowiedzialne za oddziaływanie blisko- oraz dalekozasięgowe np. LC-BLYP [159],  $\omega$ B97x-D [160, 161].

Obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem metod TD-DFT (zależnej od czasu teorii funkcjonału gęstości) pozwalają na teoretyczne przewidywania przejść elektronowych. Z otrzymanych wyników można wyznaczyć wartość przerwy fundamentalnej; w wyniku obliczeń otrzymuje się energię przejścia HOMO→LUMO wraz z prawdopodobieństwem zajścia takiego przejścia. Metody TD-DFT, w przeciwieństwie do metod DFT, dają informacje nie tylko o wartościach własnych (energiach poziomów elektronowych), ale również o sile przejścia (siła oscylatora). Pozwalają również na przewidywanie teoretycznych widm absorpcyjnych badanych układów. Zależna od czasu teoria funkcjonału gęstości TD-DFT (ant. Time-dependent Density Functional Theory) jest to rozwinięcie teorii DFT związane z wprowadzeniem zależności gęstości elektronowej od czasu. Podstawą teorii są twierdzenia Runge i Grossa [162] dotyczące stanu wzbudzonego, które są analogiczne do twierdzeń Kohna-Shana dotyczących stanów podstawowych.

- Dla każdego potencjału pojedynczej cząstki  $V(r,t)$ , który można rozszerzyć do szeregu Taylora w odniesieniu do współrzędnej czasowej  $t$ , to odwzorowanie

$G: V(r, t) \rightarrow n(r, t)$  jest definiowane przez rozwiązanie równania Schrödingera zależnego od czasu ze stałym początkowym stanem  $\Phi(t_0) = \Phi_0$  oraz obliczoną odpowiednią gęstością  $n(r, t)$ . To odwzorowanie może zostać odwrócone do addytywnej funkcji będącej jedynie zależnej od czasu funkcji potencjału.

Metody TD-DFT zostały wyprowadzone przez zastosowanie rachunku zaburzeń, wykorzystując formalizm Kohna-Shama. Głównym założeniem jest to, że przejście układu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego następuje poprzez oddziaływanie z zewnętrznym bodźcem np. falą elektromagnetyczną. Matematycznie takie zaburzenie wprowadza się poprzez zmianę potencjału zewnętrznego w jakim układ się znajduje. Z tego powodu funkcję odpowiedzi gęstości elektronowej stanu podstawowego na zmianę zaburzenia (zmianę potencjału zewnętrznego) wyrażamy w następujący sposób.

$$\chi_{\sigma\sigma'}(r, t, r', t') = \frac{\delta\rho_0(r, t)}{\delta V_{\sigma'}^{\text{ext}}(r', t')} \quad (2.27)$$

gdzie  $\delta V_{\sigma'}^{\text{ext}}(r', t')$  - oznacza zmianę potencjału (zaburzenie),  $\delta\rho_0(r, t)$  - oznacza odpowiedź gęstości elektronowej na to zaburzenie. Wykorzystując rozwiązania z metod DFT, rozważamy układ cząstek, który z definicji znajduje się w efektywnym potencjale Kohna-Shama  $F_{\sigma'}^{\text{KS}}$ , który wyrażony jest poniższą zależnością:

$$F_{\sigma'}^{\text{KS}} = V_{\sigma'}^{\text{ext}}(r, t) + V^{\text{H}}(r, t) + E_{\sigma'}^{\text{XC}}(r, t) \quad (2.28)$$

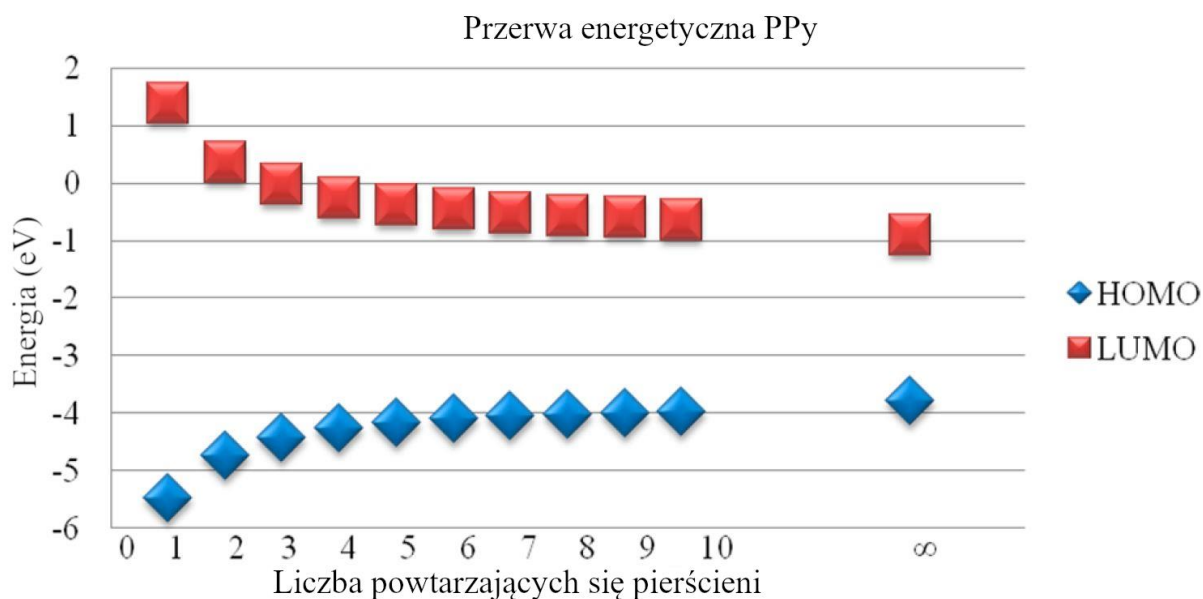
gdzie  $V_{\sigma'}^{\text{ext}}(r, t)$  to potencjał zewnętrzny związany z oddziaływaniem jąder atomowych na elektrony,  $V^{\text{H}}$  to potencjał odpychania cząstka-cząstka, natomiast  $E_{\sigma'}^{\text{XC}}(r, t)$  jest potencjałem wymiennie-korelacyjnym odpowiadającym za pozostałe oddziaływania wielociałowe. Funkcja odpowiedzi układu na działające zaburzenie, nazywana liniową odpowiedzią gęstości elektronowej nieoddziałujących cząstek Kohna-Shama, wyraża się w następujący sposób:

$$\chi_{\sigma\sigma'}^{\text{s}}(r, t, r'', t'') = \frac{\delta\rho_0(r, t)}{\delta V_{\sigma'}^{\text{KS}}(r'', t'')} \quad (2.29)$$

Liniową odpowiedź układu możemy stosować w przypadku, kiedy zaburzenie nie niszczy całkowicie struktury stanu podstawowego. W takim przypadku odpowiedź układu będzie zależeć tylko od funkcjonału opisującego stan podstawowy, co pozwala na zastosowanie formalizmu DFT.

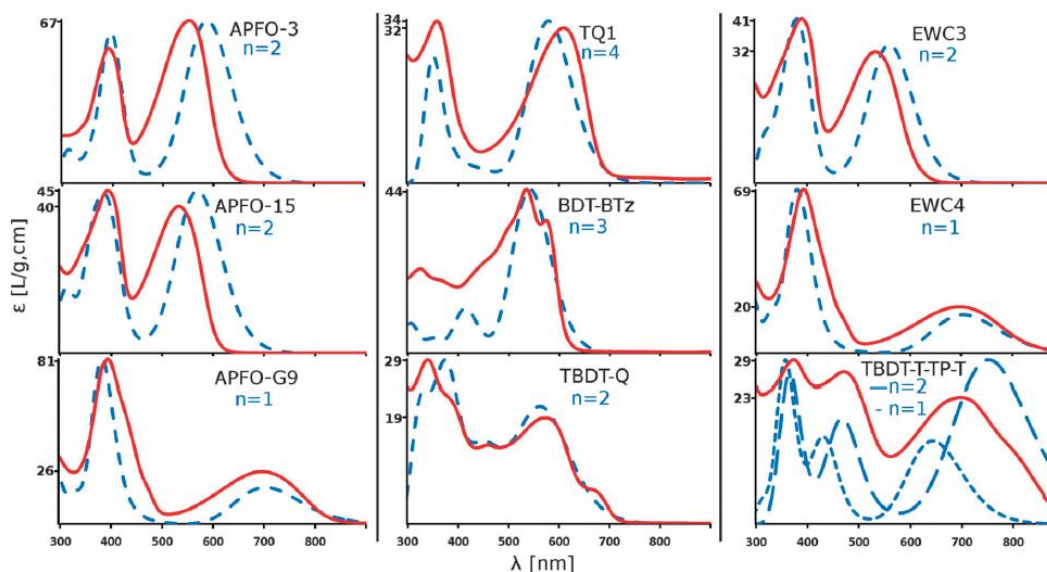
### 3. Metody obliczeniowe chemii kwantowej polimerów

Metody obliczeniowe DFT są wykorzystywane w badaniach polimerów przewodzących [163-165]. Wykorzystanie metod obliczeniowych w znaczący sposób ułatwia interpretację otrzymanych wyników badań eksperymentalnych. Ponadto podejście teoretyczne pozwala na wstępne sprawdzenie, czy wybrany kierunek projektowania bądź prowadzenia badań, dotyczących nowych polimerów przewodzących, wykazuje możliwości rozwoju. Spowodowane to jest tym, że w przeciwieństwie do czasochłonnej syntezy oraz kosztownych badań wstępnych, obliczenia teoretyczne pozwalają na przewidywanie własności fizycznych dla nowych grup układów. Symulacje DFT pozwalają na uzyskanie wyników dotyczących wartości przerw energetycznych, położenia poziomów HOMO oraz LUMO, energii jonizacji oraz powinowactwa elektronowego, teoretycznych widm oscylacyjnych oraz elektronowych itp. Dla przykładu przerwa energetyczna wyznaczona z wykorzystaniem metod spektroskopowych dla niedomieszkowanego, czystego polipirołu wynosi ok. 3,20 eV [166-168]. Prace teoretyczne, z wykorzystaniem metod DFT oraz TD-DFT, pozwalają na teoretyczne obliczenie przerwy energetycznej o wartości ok. 3,20 eV [72, 77, 79]. Jest to oczywiście uzależnione od wyboru funkcjonału, bazy funkcyjnej oraz wielkości układu wybranego do badań. Jeśli przeprowadzi się proces optymalizacji w funkcji wielkości układu, to jesteśmy w stanie wiarygodnie przewidywać właściwości fizyczne badanych eksperymentalnie układów. Zmianę położenia poziomów HOMO oraz LUMO w funkcji wielkości układu dla oligomeru pirolowego przedstawiono na rysunku 3.1. Prezentowane wyniki obliczeń H. Ullaha i inni [78] były przeprowadzone na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d).



Rys. 3.1. Zmiana położenia poziomów HOMO oraz LUMO w funkcji wielkości układu obliczone dla oligomerów pirolowych. Opracowano na podstawie [78].

Widma oscylacyjne obliczone metodami DFT pozwalają na uzyskanie dobrej zgodności z eksperymentem. Na podstawie danych teoretycznych możemy stwierdzić, czy odpowiednie grupy funkcyjne zostały wprowadzone do szkieletu polimeru [169-171]. Metody obliczeniowe DFT i TD-DFT pozwalają na symulacje teoretycznych widm elektronowych, które dobrze zgadzają się z widmami otrzymanymi eksperymentalnie. Dobrze obrazuje to praca S. Hedström i inni [172], w której dla układów donorowo-akceptorowych przedstawiono wyniki dotyczące energii poziomów HOMO, LUMO oraz teoretycznych przerw absorpcyjnych i otrzymanych teoretycznych widm absorpcyjnych. Otrzymane rezultaty były uzyskane przy pomocy metod DFT oraz TD-DFT na poziomie teorii PBE0/6-31G(d,p). Na rysunku 3.2 przedstawiono dla badanej grupy polimerów donorowo-akceptorowych widma teoretyczne UV-Vis (linia przerywana) oraz otrzymane eksperymentalnie (linia czerwona) [172]. Widma teoretyczne były uzyskane dla stanów od 300 nm, natomiast szerokość połówkowa pasm wynosiła  $3000\text{ cm}^{-1}$ . W większości przypadków dopasowanie obliczonych widm teoretycznych do widm otrzymanych eksperymentalnie jest na dobrym poziomie.



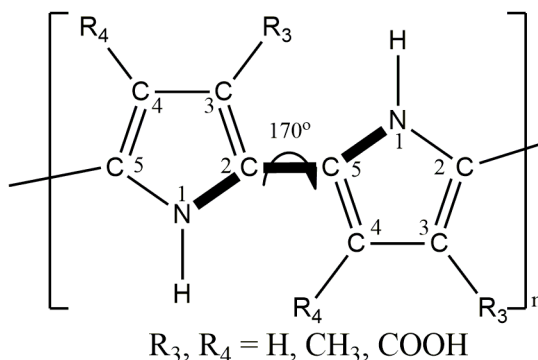
Rys. 3.2. Widma teoretyczne UV – Vis (linia niebieska przerywana) oraz otrzymane eksperymentalnie (linia ciągła czerwona) dla badanej grupy polimerów donorowo – akceptorowych [172].

W badaniach teoretycznych polimerów oraz kopolimerów z rodziny polipirolu i jego pochodnych szeroko wykorzystywany jest funkcjonal B3LYP [157] z bazami typu Gaussowskiego [173]. Przeprowadzone obliczenia na takim poziomie teorii pozwalają na zoptymalizowanie struktury geometrycznej badanego układu oraz układu oddziałującego z innymi molekułami np.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_3$  bądź  $\text{Cl}$  [76, 78, 79]. W pierwszym etapie badań teoretycznych pochodnych polipirolu, przeprowadza się obliczenia minimum energetycznego dla danej cząsteczki. Następnie przeprowadzane są obliczenia optymalizacji geometrii oraz struktury oscylacyjnej, która w przypadku nie wykazywania ujemnych częstości drgań wskazuje na osiągnięcie lokalnego minimum energetycznego. Wykonanie wstępnych obliczeń pozwala na wybranie układu, posiadającego zoptymalizowaną geometrię, dla którego możemy przeprowadzać dalsze kroki symulacji. Układ o zoptymalizowanej geometrii pozwala uzyskać informacje na temat położenia poziomów HOMO, LUMO oraz przerwy energetycznej [75]. Ponadto możemy poznać teoretyczny średni kąt skręcenia oligomeru oraz długości wiązań. Dzięki temu możemy teoretycznie określić, jak domieszka wpływa na strukturę oligomeru. Obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem B3LYP/6-31G(d) pozwalają określić strukturę elektronową badanych układów pirolowych m.in. rozkład ładunku (Mulliken, ang. Natural Bond Orbitals - NBO), gęstość stanów (ang. Density of States - DOS), przestrzennego rozkładu ładunku na poszczególnych orbitalach np. HOMO bądź LUMO, potencjały np. elektrostatyczny [72, 76, 174]. Ponadto wykorzystując metody TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) możemy obliczyć teoretyczne przejścia elektronowe oraz symulować widmo w zakresie UV-Vis [73, 77]. Otrzymane wyniki umożliwiają uzyskanie

informacji o najbardziej prawdopodobnych przejściach elektronowych i zakresie spektralnym o maksymalnej absorpcji promieniowania.

### 3.1. Metodyka przeprowadzania obliczeń teoretycznych

Proces przygotowywania oraz przeprowadzania obliczeń teoretycznych można podzielić na trzy etapy. Pierwszy etap to utworzenie układów modelowych. W tym celu, z wykorzystaniem oprogramowania GaussView 4.1 [175], utworzono modelowe układy startowe. Na początku utworzono oligomery pirolowe w wielkościach od 1 do 16 pierścieni; każdy z pierścieni był planarny. Łańcuchy oligomerów (których geometria w następnym etapie obliczeń była optymalizowana) zbudowany był w taki sposób, że każdy kolejny pierścień był skręcony; kąt dwuścienny między kolejnymi pierścieniami wynosił  $170^\circ$  (rys. 3.3). W kolejnym kroku, po utworzeniu oligomerów pirolowych, dołączane były grupy funkcyjne w miejsca podstawnikowe  $R_1$  oraz  $R_2$ . Wszystkie badane układy miały taki sam szkielet oligomeru jako punkt startowy do obliczeń kwantowo – mechanicznych.



Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie tworzenia szkieletu oligomerów pirolowych.

Krok drugi, który następował po utworzeniu modeli cząsteczek, polegał na przeprowadzeniu optymalizacji geometrii oraz obliczeniu częstości drgań normalnych. Do wykonania obliczeń wykorzystano oprogramowanie Gaussian09 ver. D.01 [176]. Symulację przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny serwerowej Topola znajdującej się w Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego w ramach grantu g87-1156. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem metod DFT na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d). Symulacje wykonano zarówno dla układów neutralnych jak i zjonizowanych, co pozwoliło na sprawdzenie, jak zmienia się geometria w momencie zmiany liczby elektronów w układzie. Po wykonaniu obliczeń odczytano częstości modów oscylacyjnych. W przypadku, kiedy wszystkie częstości były dodatnie, oznaczało to, że układ znajduje się w lokalnym minimum. Takie układy były



wyberane do dalszej analizy oraz obliczeń. Trzeci krok polegał na przeprowadzeniu obliczeń metodami TD-DFT. Jako układy startowe, do obliczeń TD-DFT, wykorzystano geometrie oligomerów otrzymane po procesie optymalizacji z DFT. Symulacje TD-DFT przeprowadzono jako jednopunktowe obliczenia energii na poziomie teorii TD-DFT B3LYP/6-31G(d). Obliczenia przeprowadzono dla 10 stanów elektronowych.

Na podstawie uzyskanych danych obliczeniowych, teoretyczne widma IR, Ramana oraz UV-Vis zostały wykreślone z wykorzystaniem programu GaussSum 3.0 [177]. W przypadku teoretycznych widm IR oraz Ramana, szerokość połówkowa wynosiła  $10\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast teoretyczne widma UV-Vis wykreślono z szerokością połówkową wynoszącą  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

## 4. Metody i techniki badań eksperymentalnych

### 4.1. Analiza składu chemicznego polimerów

W badaniach układów polimerowych wykorzystuje się szereg metod do wyznaczenia składu chemicznego. Jedną z metod jest analiza elementarna CHNS pozwalająca na określenie procentowej zawartości pierwiastków (C – węgiel, H – wodór, N – azot, S – siarka) w badanym polimerze [178-183]. Wykorzystanie metody analizy elementarnej CHNS pozwala na określenie, czy otrzymany polimer domieszkowano, np. w przypadku polimeru niedomieszkowanego siarka nie występuje, a po domieszkowaniu domieszką zawierającą dany pierwiastek, obecność procentowa S pozwala stwierdzić obecność domieszki [184-186]. Ponadto pozwala na przeprowadzenie obliczeń udziałów poszczególnych pierwiastków, umożliwiając oszacowanie stopnia domieszkowania badanych układów polimerowych [187, 188].

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) jest powszechnie stosowaną metodą określania składu chemicznego układów polimerowych [181, 183, 189-191]. Metoda EDX jest najczęściej wykorzystywana wraz z badaniami morfologii powierzchni przy użyciu elektronowych mikroskopów skaningowych SEM. Metoda ta wraz z wykorzystaniem mikroskopu SEM pozwala na mapowanie danych pierwiastków na analizowanej powierzchni [180, 192-194]. Możliwe jest określanie zawartości pierwiastków począwszy od liczby atomowej  $Z=4$  (atom boru).

### 4.2. Analiza termiczna polimerów

Do wyznaczenia i scharakteryzowania własności termicznych polimerów przewodzących wykorzystuje się szereg metod badawczych. Jedną z takich metod, wykorzystywaną w badaniach, jest analiza termogravimetryczna (ang. Termogravimetric Analysis TGA), która polega na pomiarach zmiany masy w funkcji temperatury [195-199]. Pomiary TGA pozwalają na wyznaczenie temperatur związanych m.in. z rozkładem termicznym próbki [200, 201]. Ponadto umożliwiają określenie temperatur, w których wychodzą z układu np. pozostałości po rozpuszczalnikach bądź zaadsorbowana powierzchniowo woda [202-205]. Analiza termogravimetryczna pozwala na określenie wpływu różnego rodzaju domieszek na zmiany temperatury rozkładu termicznego badanego polimeru [206]. Ponadto metoda ta pozwala na określenie wpływu morfologii badanego polimeru (granulki, nanorurki itp.) na proces rozkładu [182]. W analizie obserwacji zmian związanych z rozkładem termicznym

wykorzystywana jest metoda polegająca na użyciu pierwszej pochodnej zmiany masy po temperaturze w DTG (ang. Differential Thermogravimetric Analysis) [190, 207-209].

Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. Differential Scanning Calorimetry DSC) jest techniką również wykorzystywaną w badaniach właściwości termicznych polimerów przewodzących [195, 196, 200, 210]. Dzięki badaniom z wykorzystaniem techniki DSC można m.in. określić w układach polimerowych charakterystyczne temperatury np. temperatury przejścia szklanego  $T_g$ , bądź temperatury topnienia  $T_m$  [199, 203, 211, 212]. Ponadto pomiary DSC mogą dostarczyć informacji m.in. dotyczących wpływu domieszek na zmiany temperatury przejścia szklanego bądź temperatury topnienia [206, 205, 213]. Tę metodę wykorzystuje się również w badaniach układów kompozytowych [198, 204, 214, 215].

#### 4.3. Metody badania morfologii polimerów

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM) jest jedną z metod, dzięki której przeprowadzane są badania morfologii powierzchni układów polimerowych [205, 206, 213, 216]. Wykorzystanie SEM umożliwia określenie, w jaki sposób wygląda mikrostruktura badanego polimeru. Pozwala scharakteryzować morfologię powierzchni badanego polimeru np. planarność, defekty, jednorodność itp. [200, 217, 218]. Pomiary pozwalają na określenie cech charakterystycznych powierzchni w zależności od zastosowanej metody otrzymywania polimeru, np. dla polipirołu jest to tzw. kształt kalafiorowy (ang. cauliflower) [207, 213]. Badania SEM pozwalają scharakteryzować m.in. wielkości otrzymywanych ziaren polimeru oraz zmiany morfologii materiału związane z wprowadzeniem domieszek itp. [181, 187, 203, 209, 219-222]. Umożliwiają także określenie takich parametrów jak stopień krystaliczności czy amorficzności badanego układu.

#### 4.4. Metody badań właściwości elektrycznych polimerów

Do charakteryzacji własności elektrycznych oraz struktury elektronowej wykorzystywanych jest szereg metod eksperymentalnych. W podrozdziale 2.2 przedstawiono podział rodzajów przerw energetycznych mogących występować w badanych polimerach przewodzących będących w formie ciała stałego bądź rozpuszczonych w rozpuszczalnikach. Z tego powodu, w zależności od badania danego typu przerwy energetycznej, wybierane są odpowiednie do tego metody eksperymentalne.

Jedną z podstawowych informacji dotyczących własności elektrycznych polimerów przewodzących jest znajomość wartości przewodnictwa elektrycznego właściwego

oraz zmian jego wartości w funkcji temperatury. Jedną z metod wykorzystywaną w badaniach przewodności elektrycznej polimerów przewodzących jest spektroskopia impedancyjna [223, 224]. Pozwala na otrzymanie zależności przewodnictwa elektrycznego w funkcji zarówno częstotliwości jak i temperatury [225-227]. Ponadto po odpowiednich aproksymacjach (zależności Nyquista) związanych z odpowiedzią badanego materiału na zmienne pole elektromagnetyczne można otrzymać również wartość przewodnictwa stałoprądowego. Otrzymane wyniki pozwalają fenomenologicznie określić, czy badany układ charakteryzuje się m.in. przewodnictwem metalicznym, półprzewodnikowym. Rezultaty badań otrzymane powyższymi metodami są wykorzystywane do analizy z wykorzystaniem m.in. modeli przewodnictwa (podrozdział 2.3). Pozwalają na określenie takich wartości jak m.in. energia aktywacji przeskoku nośnika ładunku, zasięg możliwego przeskoku bądź wymiarowość układu ze względu na przewodnictwo [228-231]. Przykładowo, w przypadku folii polipirolowych domieszkowanych w różnym stopniu (od 0 do 16,5 %) jonami  $\text{BF}_4^-$  wartości energii aktywacji wyznaczone modelem VRH (dla  $1/T^{1/4}$ ) wynoszą odpowiednio od 0,104 do 0,082 eV [229].

#### 4.5. Zastosowanie spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej w badaniach polimerów

Badania własności optycznych polimerów przewodzących można przeprowadzić z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis [197, 221, 232, 233]. Otrzymane rezultaty pozwalają określić m.in. wartość przerwy optycznej, energie poziomów domieszkowych bądź przejścia elektronowe między stanem podstawowym a wzbudzonym. Przykładowo dla polipirołu domieszkowanego  $\text{ClO}_4^-$  wartość przerwy energetycznej zmieniła się z 3,2 eV dla układu neutralnego do 3,6 eV dla układu zjonizowanego [26]. Ponadto pozwalają określić, jakie kwazicząstki, polarony, bipolarony czy ekscytrony występują w badanych polimerach [234-236]. Przykładowo w przypadku układów polipirolowych pasma absorpcyjne związane z polaronami występują przy ok. 560 nm, natomiast z bipolaronami przy ok. 800-900 nm [166, 237, 238]. Ponadto wykorzystywaną techniką do badania struktury elektronowej jest rejestracja widm odbiciowych polimerów przewodzących wraz z wykorzystaniem zależności Kramersa – Kröniga w celu otrzymania przewodności optycznej [239, 240]. Otrzymane w taki sposób wyniki pozwalają m.in. na określenie energii poziomów domieszkowych (w całym badanym m.in. FIR, MIR, NIR) bądź wartości przewodnictwa optycznego.

Spektroskopia fluorescencyjna jest techniką wykorzystywaną w badaniach struktury elektronowej polimerów przewodzących. Pozwala na wyznaczenie m.in. wpływu danych związków na zmianę intensywności fluorescencji, co pozwala na wykorzystanie kompozytów z polipirolem jako materiału do budowy czujników [241]. Ponadto zaletą wykorzystania techniki fluorescencji jest możliwość badania zarówno ciała stałego jak i roztworów [242, 243].

#### 4.6. Badanie struktur polimerowych metodami spektroskopii oscylacyjnej

Spektroskopie Ramana wykorzystuje się m.in. w celu określenia stopnia utlenienia polimeru bądź rodzaju występujących kwazicząstek w układzie [197, 238, 244-246]. W przypadku analizy stopnia utlenienia polipirołu poddawane są analizie pasma ok.  $1500\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1600\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami szkieletowymi oraz drganiami C=C związanymi z utlenieniem polimeru [222, 247-249]. Natomiast pasma znajdujące się przy ok.  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$  oraz  $970\text{ cm}^{-1}$  i  $1055\text{ cm}^{-1}$  są związane odpowiednio z występowaniem polaronów oraz bipolaronów [222, 246-249]. Wykorzystując analizę parametrów pasma (np. pola powierzchni, szerokości połówkowej, intensywności) oraz ich wzajemnych stosunków można określić m.in. jakiego rodzaju kwazicząstki są dominujące w badanych polimerach bądź stopień koniugacji polimeru [222, 246-248]. Komplementarną techniką są widma absorpcyjne FT-IR w zakresie średniej podczerwieni. W przypadku polipirołu analizie poddawane są charakterystyczne pasma znajdujące się przy ok.  $1040$ ,  $1170$ ,  $1475$  oraz  $1545\text{ cm}^{-1}$  związane ze zginaniem pozapłaszczyznowym C-H, rozciąganiem C=C charakterystycznym dla PPy dopowanego oraz drgań rozciągających C-C i C=C w szkielecie polimeru [207, 222, 247].

#### 4.7. Badanie struktur polimerowych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Spektroskopia rezonansu paramagnetycznego jest wykorzystywana w celu badania kwazicząstek [250, 251]. Dzięki zastosowaniu takiej metody, jesteśmy w stanie odpowiedzieć na pytanie, jakiego rodzaju oraz ilości nośników znajduje się w badanym polimerze [222]. Przykładowo dla kompozytu polipirołu z nanorurkami zmiana  $\Delta H_{pp}$ , która jest związana z delokalizacją elektronu wzdłuż łańcucha polimeru (im większa delokalizacja, tym mniejsza szerokości linii) zmienia się z wartości  $2,35\text{ G}$  do  $9,38\text{ G}$  w funkcji zwiększania stosunku pirolu w nanorurkach [252].

## 5. Metodyka badań eksperymentalnych polimerów

### *Analiza elementarna CHNS*

Skład pierwiastkowy zbadano z wykorzystaniem analizatora Vario Micro Cube CHNS Elemental Analyzer. Do wykonania pomiarów wykorzystano rurkę reakcyjną wypełnioną drutami miedzianymi oraz tlenkiem wolframu, kolumnę SS o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 6 mm. Warunki pomiarów były następujące: temperatura rury spalania wynosiła 1150°C, natomiast temperatura rury redukcyjnej 850°C. Układ był przedmuchiwany gazami: helem oraz tlenem w natężeniu przepływu 200 ml/min. Do kalibracji układu pomiarowego wykorzystano wzorzec sulfanilamid. Do badania składu chemicznego pierwiastków (CHNS) w polimerach przewodzących wykorzystano próbki, których masy były w zakresie 2-2,5 mg. Próbkę były w formie proszkowej. Umieszczono je w naczynkach pomiarowych wykonanych z folii aluminiowej i po zważeniu pakowane w folie aluminiową i następnie umieszczane w autosamplerze.

### *Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)*

Do badań wykorzystano urządzenie Star DSC firmy Mettler Toledo. Pomiary przeprowadzono w atmosferze argonu. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 480°C z narostem temperatury 10°C/min. Jako naczynko pomiarowe wykorzystano naczynko aluminiowe o pojemności 40 µl.

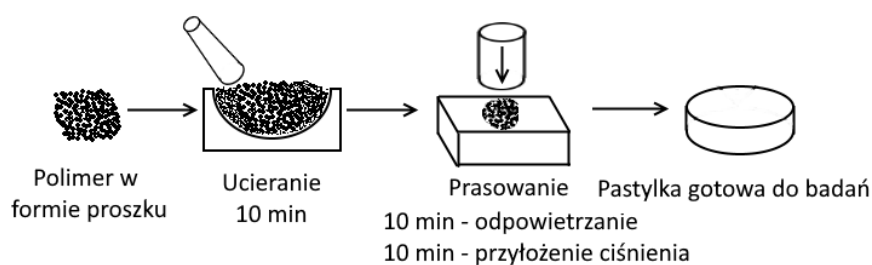
### *Analiza termograwimetryczna (TGA)*

Do badań termograwimetrycznych wykorzystano urządzenie Star TGA/DSC firmy Mettler Toledo. Pomiary przeprowadzono w atmosferze argonu. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 50°C do 900°C, z narostem temperatury 10°C/min. Jako naczynko wykorzystano tygiel wykonany z tlenku glinu o pojemności 70 µl.

### *Przygotowanie pastylek do badań spektroskopowych, morfologii powierzchni, spektroskopii impedancyjnej oraz pomiarów przewodnictwa stałoprądowego*

Otrzymane polimery przewodzące, które wykorzystano do pomiarów SEM, EDX i spektroskopii impedancyjnej przygotowano do pomiarów w sposób, który został przedstawiony na rysunku 5.1. Ze względu na to, że otrzymane związki były w formie proszku, zostały one sprasowane do pomiaru. Przygotowanie takich pastylek przeprowadzono w następujący sposób. Próbkę były ucierane w moździerz agatowy przez 10 minut.

Następnie po utarciu proszek przesypało do pastylkarki. Załadowaną pastylkarkę podłączano do pompy membranowej na czas 10 min bez przykładania ciśnienia; pozwala to na wstępne odpompowanie powietrza. Po upływie 10 min przyłożono ciśnienie ok. 622 MPa na czas wynoszący również 10 min. Tak przygotowaną pastylkę wyjęto z pastylkarki. Średnica pastylek przeznaczonych do badań wynosiła 12,8 mm.



Rys. 5.1. Schematyczny proces wytwarzania pastylek do pomiarów.

#### *Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX)*

Do badań wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy FEI INSPECT S50. Pomiary przeprowadzono w próżni poniżej  $1,56 \cdot 10^{-4}$  mbar. Dystans pracy wynosił od 10 do 12 mm. Natomiast napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło od 15 kV do 30 kV. W przypadku pomiarów EDX napięcie przyspieszające wynosiło 25 kV, rozdzielczość 4,0 nm, a czas ekspozycji wynosił 30 s. Pomiary EDX przeprowadzono przy powiększeniu wynoszącym  $\times 5000$ . Rejestracja obrazów SEM oraz pomiary EDX przeprowadzono zarówno dla próbek w postaci proszku jak i sprasowanych. Próbki były nanoszone na stoliki pomiarowe, na których wcześniej została przymocowana taśma węglowa. Następnie na próbki napyłana była warstwa złota o grubości ok. 4–5 nm. Tak przygotowane próbki były umieszczane w mikroskopie skaningowym na stoliku pomiarowym (stolik rewolwerowy).

#### *Spektroskopia impedancyjna*

Do pomiarów spektroskopii impedancyjnej wykorzystano analizator częstotliwości Alpha-A (Novocontrol GmbH) pracujący w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz. Zbieranie danych odbywało się z wykorzystaniem oprogramowania WinDATA dostarczonego przez firmę Novocontrol. Oscylacje napięcia wynosiły ok.  $\pm 1$  V. Do pomiarów temperaturowych wykorzystano układ Quatro Cryostat System, w którym medium roboczym był azot. Zakres przeprowadzonych pomiarów wynosił od 123 do 523 K. Krok pomiarowy wynosił 5 K, natomiast stabilizacja pomiaru była z dokładnością  $\pm 0,1$  K,

przy stabilizacji wynoszącej 300 s. Pomiary przewodności elektrycznej, dla polimerów przewodzących, przeprowadzono dla próbek przygotowanych w formie pastylek. Na powierzchnie próbek zostały naniesione elektrody wykonane pastą srebrną firmy Hans Wolbring GmbH. Następnie próbki zostały umieszczone w komorze pomiarowej w kriostacie.

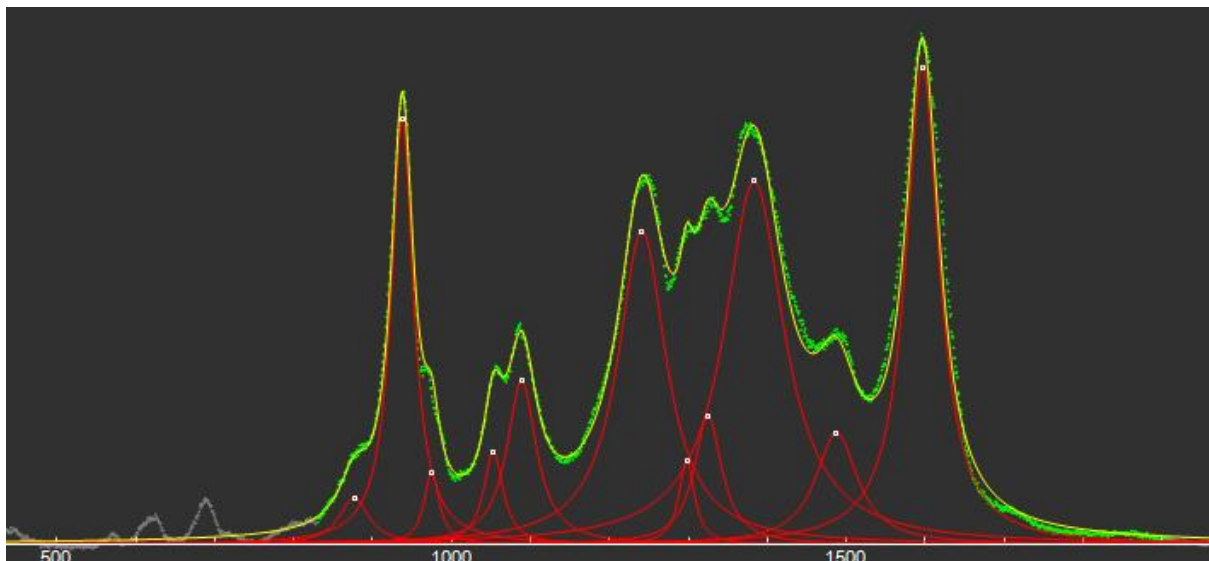
### *Spektroskopia Ramana*

Do przeprowadzenia eksperymentu wykorzystano spektrometr Raman Renishaw InVia, który jest wyposażony w detektor CCD chłodzony termoelektrycznie. Do wzbudzenia widma Ramana wykorzystano laser półprzewodnikowy o długości fali 785 nm. Zakres spektralny rejestrowanych widm wynosi  $100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  (dla niektórych próbek  $100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) z rozdzielczością spektralną lepszą niż  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Wszystkie widma Ramana dla polimerów zostały zarejestrowane z wykorzystaniem obiektywu o powiększeniu  $\times 20$ . Moc wiązki lasera wynosiła odpowiednio 0,3 mW dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz 1,5 mW dla próbek PPy/AQS oraz PPyMCA/AQS. Widma Ramana dla kopolimerów zarejestrowano z wykorzystaniem obiektywu o powiększeniu  $\times 20$ . Moc wiązki wzbudzającej dla polimerów PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS wynosiła 0,3 mW. Pomiary widm Ramana zostały przeprowadzone dla badanych polimerów przewodzących, które zostały wcześniej sprasowane do postaci pastylki. Badany polimer był umieszczany na stoliku pomiarowym, gdzie doprowadzana była wiązka laserowa w geometrii padania  $90^\circ$ . Następnie promieniowanie rozproszone było zbierane (w takiej samej geometrii, jak w przypadku wiązki padającej) i prowadzone do detektora. Cały pomiar był wykonywany w komorze pomiarowej, całkowicie izolowanej od padającego z zewnątrz światła.

Dla zarejestrowanych widm Ramana przeprowadzono analizę spektralną parametrów pasm. Na rysunku 5.2 przedstawiono przykładowe widmo z rozkładem pasm na składowe dla PPy/*p*-TSA. Wyznaczenie parametrów spektralnych pasm przeprowadzono z wykorzystaniem programu Fityk ver. 1.3.1 [253]. W pierwszej kolejności, dla poszczególnych widm, zostało odcięte tło. Przeprowadzone zostało ono dla dwóch punktów na skraju zakresu, który został poddany analizie tzn. od  $900 \text{ cm}^{-1}$  do  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Linia bazową, do odcięcia tła, była linia prosta. Po odcięciu tła przeprowadzono dopasowania z wykorzystaniem funkcji spektralnej Lorentza, Gaussa oraz Voigta (krzywe zaznaczone na czerwono). W zależności od otrzymanego widma dla badanych polimerów, wykorzystano od 9 do 13 krzywych do dopasowania. Po dopasowaniu krzywej teoretycznej (linia żółta



na rysunku 5.2) do widma eksperymentalnego, odczytano takie parametry jak pozycja pasma, szerokość pasma w połowie wysokości, amplituda pasma oraz intensywność integralna.



Rys. 5.2. Dopasowanie funkcjami Lorentza widma Ramana dla PPy/p-TS w programie Fityk. Kolorem zielonym jest zaznaczono obszar dopasowania, a czerwonym krzywe dopasowań.

### *Spektroskopia w podczerwieni*

Do rejestracji widm wykorzystano spektrometr FT-IR Equinox 55 firmy Bruker wraz z mikroskopem Hyperion 2000. Zbieranie danych odbywało się z wykorzystaniem oprogramowania OPUS ver. 5.0 firmy Bruker. Rejestracja widm odbiciowych przy użyciu mikroskopu była wykonywana w trzech zakresach spektralnych. Pierwszy  $500 - 7000 \text{ cm}^{-1}$  (MIR) przy rozdzielczości spektralnej  $2 \text{ cm}^{-1}$  z wykorzystaniem detektora MCT chłodzonego ciekłym azotem. Kolejny pomiar był wykonywany w zakresie spektralnym  $3000 - 11000 \text{ cm}^{-1}$  (NIR) przy rozdzielczości spektralnej  $8 \text{ cm}^{-1}$  z wykorzystaniem detektora InSb chłodzonego ciekłym azotem. Trzeci pomiar był wykonywany w zakresie  $8400 - 18000 \text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością spektralną  $30 \text{ cm}^{-1}$  z wykorzystaniem jako detektora diody krzemowej pracującej w temperaturze pokojowej. Pomiary widm odbiciowych, w zakresie podczerwieni dla badanych polimerów przewodzących, wykonano dla pastylek. Pomiary przeprowadzane były w temperaturze pokojowej. Wiązka promieniowania podczerwonego padała na powierzchnię pastylki pod kątem ok.  $90^\circ$ . Pomiar był zbierany z takiej samej wielkości powierzchni dla każdej próbki.

Otrzymane widma odbiciowe z pomiarów spektroskopowych zostały poddane obróbce. W pierwszej kolejności należało widma „zszyć ze sobą” tzn. połączyć w jedno widmo dla danego polimeru w szerokim zakresie spektralnym. Widmo przygotowane po wstępnej obróbce (m.in. zszycie, usunięcie artefaktów itp.) wykorzystano do obliczeń

przewodnictwa optycznego przy użyciu relacji Kramersa-Kröniga. Do obliczeń przewodnictwa optycznego, oprócz danych eksperymentalnych, należało zastosować odpowiednie ekstrapolacje nisko- i wysokoczęstotliwościowe. Pierwsza ekstrapolacja była wartością stałą w całym zakresie poniżej  $500\text{ cm}^{-1}$ . Druga ekstrapolacja dotyczyła wysokich częstotliwości, gdzie w przypadku częstotliwości pomiędzy krańcowym punktem pomiarowym a energią około 25 eV współczynnik ekstrapoluje się funkcją  $1/\omega^2$ , a powyżej 25 eV funkcją  $1/\omega^4$ .

#### *Spektroskopia UV-Vis*

Do pomiarów wykorzystano spektrofotometr Hitachi U-2900 UV-Vis z fotodiodą krzemową. Zakres pomiarowy wynosił od 190 do 1100 nm. Rejestracja danych odbywała się z wykorzystaniem oprogramowania Hitachi UV Solutions Application. Zarejestrowano widma absorpcyjne oraz odbiciowe dla PPyDCA. W przypadku pomiarów absorpcyjnych pomiary zostały przeprowadzone dla PPyDCA rozpuszczonego w metanolu. Przygotowanie roztworu polegało na rozdyspergowaniu PPyDCA w metanolu przy wykorzystaniu sonifikacji w myjce ultradźwiękowej. Stężenie otrzymanego roztworu wynosiło ok.  $5,44 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ . Natomiast pomiary widm odbiciowych zostały wykonane dla otrzymanej wcześniej pastylki danego polimeru.

#### *Spektrofluorymetria*

Do pomiarów fluorescencyjnych wykorzystano spektrofluorymetr Hitachi F-7000 z fotopowielaczem jako detektor. Rejestracja danych odbywała się z wykorzystaniem oprogramowania Hitachi UV Solutions Application. Zakres pomiarowy  $\lambda_{\text{ext}} = 200 - 900\text{ nm}$  przy szerokościach szczelin wynoszących 5,0 nm. Natomiast pomiar mapy fluorescencji był wykonany dla wzbudzenia  $\lambda_{\text{ext}} = 200 - 300\text{ nm}$ , emisji  $\lambda_{\text{em}} = 250 - 700\text{ nm}$ . Pomiary fluorescencji zostały przeprowadzone dla PPyDCA w roztworze metanolu w stężeniach  $5,44 \cdot 10^{-8}$ - $5,44 \cdot 10^{-11}$ .

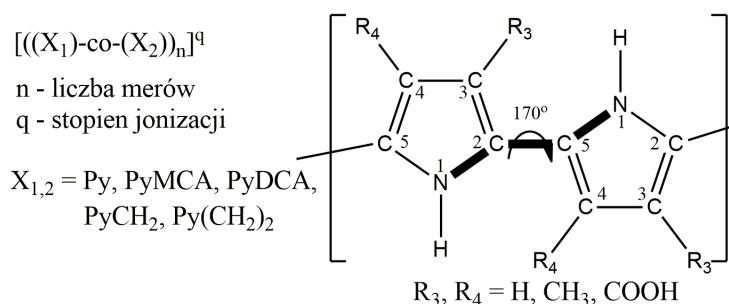
#### *Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)*

Do pomiarów widm EPR wykorzystano spektrometr ELEXSYS E500 firmy Bruker. Pomiary przeprowadzono w pasmie X. Próbkę umieszczono we wnętrzu Super High Sensitivity Probehead firmy Bruker. Dopasowanie pasm składowych wykonano przy wykorzystaniu programu EasySpin 5.2.27 [254].

## 6. Obiekty badań – metody teoretyczne

### 6.1. Oligomery oraz kooligomery sfunkcjonalizowane grupami CH<sub>3</sub> oraz COOH

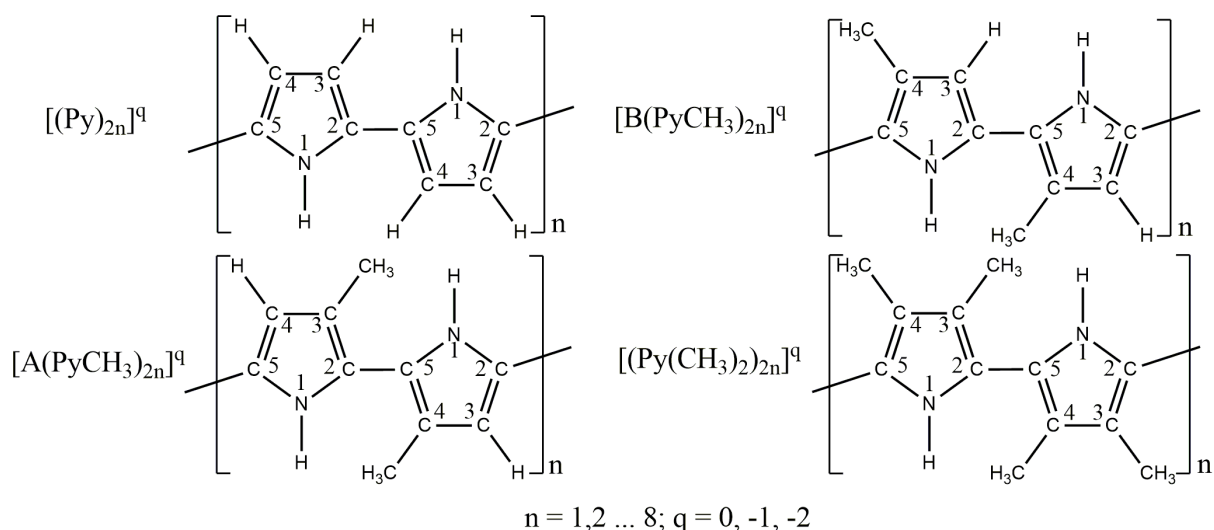
Obliczenia kwantowo mechaniczne zostały przeprowadzone dla szeregu oligomerów oraz kooligomerów. Wszystkie badane układy były pochodnymi polipirołu utworzonymi poprzez modyfikacje pirolu grupami funkcyjnymi (metylowymi oraz karboksylowymi). Na rysunku 6.1 przedstawiono schematycznie układ modelowy dwóch pierścieni, który jest jednostką strukturalną (powtarzalną) w układach, wraz z zaznaczonymi pozycjami grup funkcyjnych. Rysunek 6.1 przedstawia również nazwy badanych układów, które stosowane są w pracy. W pierwszej kolejności omówiony zostanie system nazw wykorzystywany dla badanych układów. W miejsca **X<sub>1</sub>** oraz **X<sub>2</sub>** wpisywana jest nazwa pierścieni, z jakich składa się dany oligomer, np. Py dla pierścieni pirolowych bądź PyMCA dla pierścieni pirolo-3-karboksylowych. W momencie, kiedy mamy do czynienia z układem kooligomerowym w miejsca zaznaczone **X** wstawiane są nazwy związków wchodzących w skład układu połączone ze sobą spójnikiem **–co–**. Natomiast dla układu oligomerowego, tzn. składającego się z jednego rodzaju pierścieni, człon **X<sub>2</sub>** znajdujący się w nazwie znika i pozostaje tylko **X<sub>1</sub>**. Indeks dolny **n** oznacza z ilu merów danego typu składa się badany układ. Indeks górny **q** oznacza stopień jonizacji danego układu. W badaniach wykorzystane zostały oligomery składające się od dwóch do ośmiu merów. Dla przykładu przedstawię nazwy dla oligomeru pirolowego [(Py)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> oraz kooligomeru pirolowo–pirolo–3–karboksylowego [(Py-co-PyMCA)<sub>8</sub>]<sup>-1</sup>. W przypadku [(Py)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> układ składa się z ośmiu merów pirolowych (co przekłada się na szesnaście pierścieni pirolowych) a polimer jest w stanie neutralnym. Natomiast [(Py-co-PyMCA)<sub>8</sub>]<sup>-</sup> to układ składający się z ośmiu merów pirolowo-co-pirolo-3-karboksylowych ułożonych na przemian w badanym kopolimerze (łącznie 16 pierścieni; 8 pirolowych, 8 pirolo-3-karboksylowych) oraz układ znajduje się w pierwszym stopniu jonizacji.



Rys. 6.1. Schemat układu modelowego badanych oligomerów oraz metoda tworzenia ich nazwy.

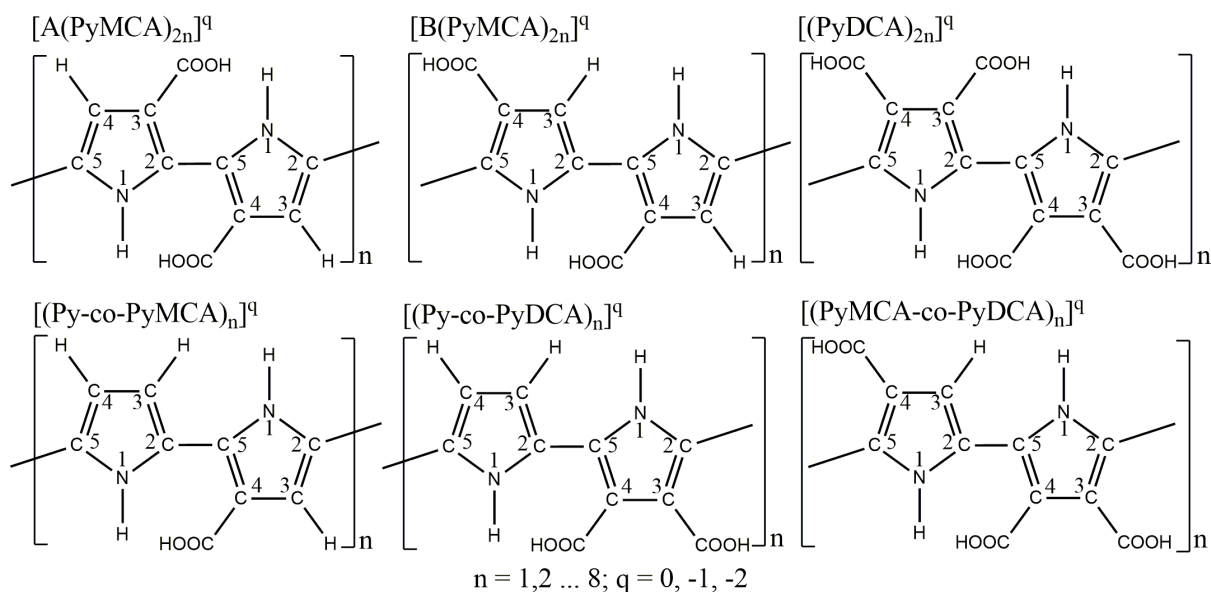
Tworzenie modelowych układów startowych było przeprowadzane w następujący sposób. Jako rdzeń każdego modelu wykorzystywany był oligomer pirolowy. Utworzone zostały oligomery o długościach od dwóch do ośmiu merów. Każdy mer był połączony z następnym poprzez wiązanie pojedyncze C–C. Ważnym aspektem, który trzeba wziąć pod uwagę, jest początkowe skręcenie układu. Z tego powodu, aby nie narzucać układu planarnego jako układu startowego, kąt dwuścienny pomiędzy wiązaniami N–C–C–N w dwóch sąsiadujących pierścieniach wynosił  $170^\circ$  (został on zaznaczony na rysunku 6.1). W momencie utworzenia oligomerów pochodnej polipirolu, do rdzenia pirolowego, w miejsca  $R_{3,4}$ , były podstawiane odpowiednie grupy funkcyjne. W przypadku miejsc, w których nie podstawiono grup funkcyjnych, podstawiany był atom wodoru. Otrzymane w taki sposób modele przedstawiają geometrię początkową (tzn. geometrię zastosowaną przed procesem optymalizacji). Ponadto w przypadku układów zjonizowanych do obliczeń wykorzystano geometrię początkową układów neutralnych. Takie podejście pozwoliło na zbadanie wpływu zjonizowania układu na jego geometrię (rozważania zawarte w podrozdziale 8.1.3).

Na rysunku 6.2 przedstawiono skrócone nazwy oligomerów metylopirolowych i oligomeru pirolowego oraz ich wzory strukturalne. W ten sposób utworzono cztery modelowe oligomery metylopirolowe: pierwsze dwa ( $[A(PPyCH_3)]$  oraz  $[B(PPyCH_3)]$ ) posiadają jedną grupę metylową w każdym pierścieniu wchodzącym w skład danego meru. W przypadku trzeciego układu ( $[(PPy(CH_3)_2)]$ ), dwie grupy metylowe znajdują się w pierścieniu pirolowym w pozycjach 3 i 4. Dla układu  $[A(PPyCH_3)]$  grupy metylowe są położone w pozycji 3 w pierwszym pierścieniu oraz 4 w drugim pierścieniu. Natomiast położenie grup metylowych, dla układu oznaczonego jako  $[B(PPyCH_3)]$ , są w pozycji 4 każdego pierścienia pirolowego.



Rys. 6.2. Przedstawienie schematyczne oligomerów pirolu oraz metylopirolowych wykorzystanych do badań teoretycznych.

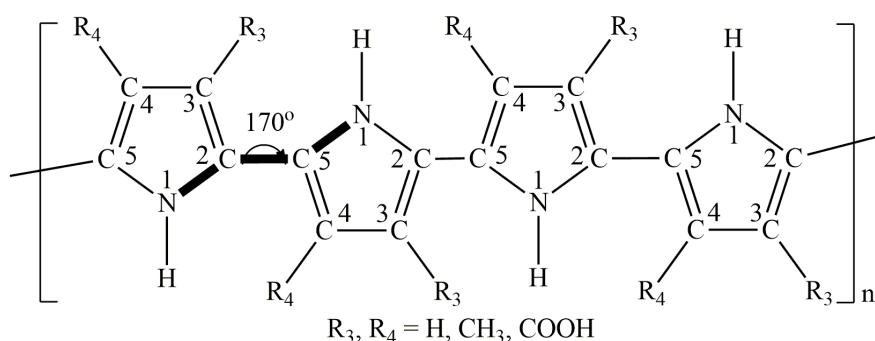
Na rysunku 6.3 przedstawiono skrócone nazwy badanych układów z grupami karboksylowymi oraz ich wzory strukturalne. W przypadku grupy oligomerów oraz kooligomerów modyfikacja rdzenia pirolowego polegała na dołączeniu grupy karboksylowej. Do obliczeń wykorzystano trzy układy oligomerowe. Pierwszy układ oznaczono jako **[A(PyMCA)]**, w którym grupy karboksylowe podstawiono w położeniu 3 w przypadku pierwszego pierścienia oraz w pozycji 4 dla drugiego pierścienia. Drugi układ, oznaczony jako **[B(PyMCA)]**, grupy karboksylowe podstawiono odpowiednio w pozycji 4 w każdym pierścieniu. Trzeci oligomer to **[(PyDCA)]**, w którym grupy karboksylowe podstawiono w pozycji 3 oraz 4. W przypadku kooligomerów badano trzy układy. Pierwszy z nich, oznaczony jako **[(Py-co-PyMCA)]**, utworzono poprzez umieszczenie grupy karboksylowej w drugim pierścieniu danego mera w pozycji 4. W przypadku układu **[(Py-co-PyDCA)]** zostały umieszczone dwie grupy karboksylowe w pozycjach 3 i 4 w drugim pierścieniu danej jednostki strukturalnej. Dla układu **[(PyMCA-co-PyDCA)]** pierwszy pierścień posiada jedną grupę karboksylową w pozycji 4, natomiast drugi pierścień posiada dwie grupy karboksylowe w pozycjach 3 oraz 4.



Rys. 6.3. Przedstawienie schematyczne układów z grupami karboksylowymi wykorzystanych do badań teoretycznych.

## 6.2. Oligomery donorowe - akceptorowe

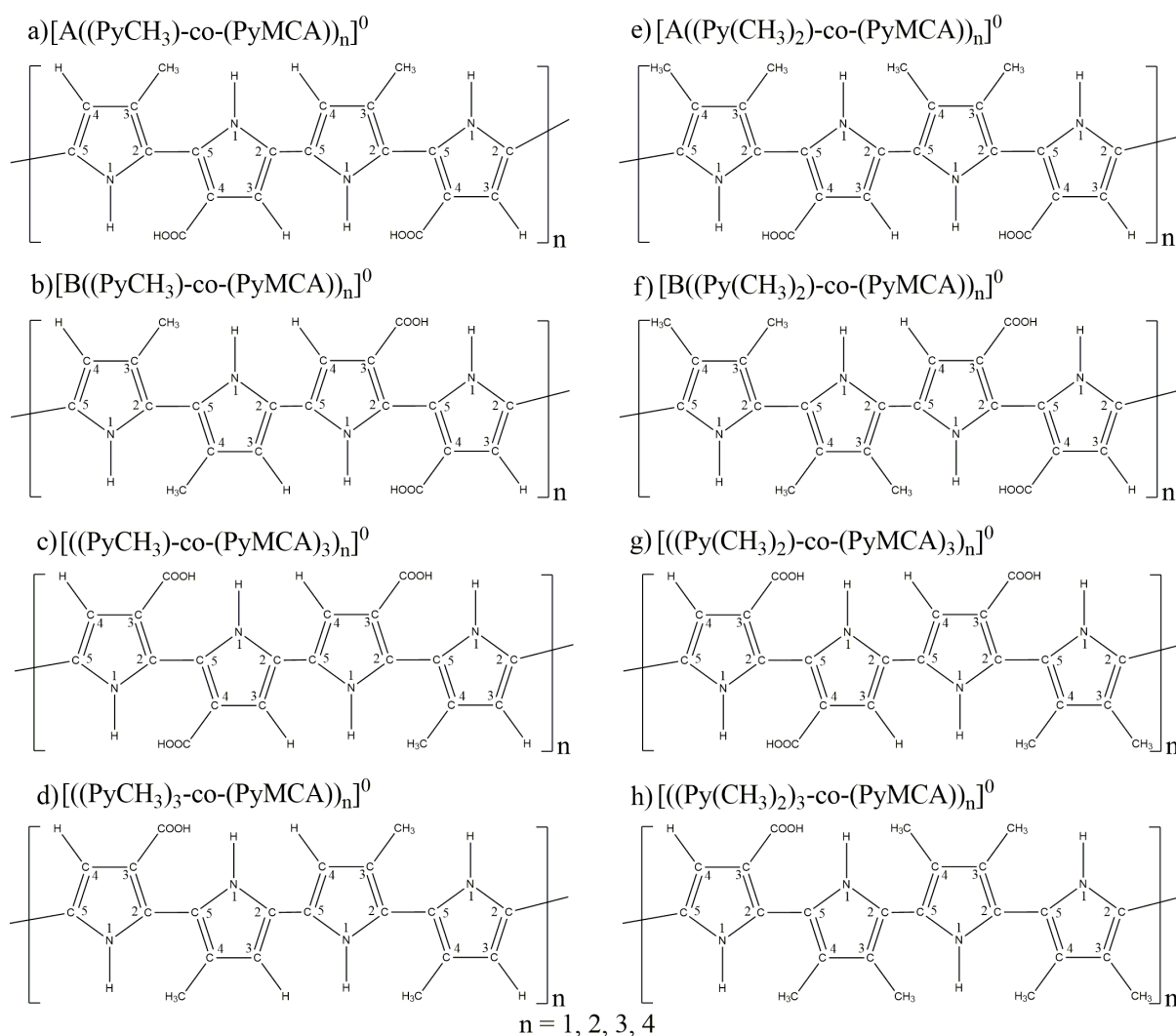
W przypadku układów donorowo – akceptorowych jednostką strukturalną użytą w obliczeniach były kwatromery. Na rysunku 6.4 przedstawiono model kwatromeru z zaznaczonymi pozycjami  $R_3$  oraz  $R_4$ , w których podstawiane są grupy funkcyjne. W przypadku układów donorowo – akceptorowych również geometria początkowa (geometria zastosowana przed procesem optymalizacji) wykazywały się skręceniem poszczególnych pierścieni względem siebie o kąt dwuścienny wynoszący  $170^\circ$ .



Rys. 6.4. Model kwatromeru oligomerowego z zaznaczonymi pozycjami  $R_3$  i  $R_4$ , w miejsce których są podstawiane grupy funkcyjne  $COOH$ ,  $CH_3$  lub atom wodoru  $H$ .

Na rysunku 6.5 przedstawiono kwatromery układów donorowo –akceptorowych wraz z nazwami. Do utworzenia układów modelowych wykorzystane zostały mery donorowe z grupami metylowymi. Natomiast jako mery akceptorowe wykorzystane zostały mery z jedną grupą karboksylową. Powód takiego wyboru zostanie przedstawiony w podrozdziale 8.1.7. Wybrane zostały cztery rodzaje wzajemnych ułożeń merów względem siebie

w jednostce strukturalnej. Pierwsze ułożenie (układy a, e) jest naprzemiennie regularne tzn. pierścienie donorowe oraz akceptorowe są ułożone naprzemiennie w merze. Drugi sposób ułożenia heterocykli (układy b, f) to układ blokowy, w którym dwa pierścienie donorowe bądź akceptorowe ułożone są obok siebie. Trzeci (c, g) i czwarty (d, h) sposób to również ułożenia blokowe, jednakże w tych przypadkach mamy stosunek 3 do 1 danego typu heterocykli (donorowych bądź akceptorowych) w jednostce strukturalnej.



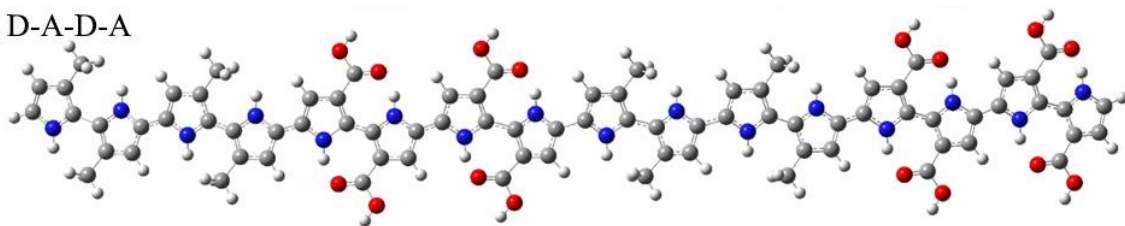
Rys. 6.5. Schematyczne przedstawienie kwatermerów wykorzystanych do budowy kooligomerów donorowo – akceptorowych wraz z nazwami układów.

Ostatnią wybraną grupą kooligomerów donorowo – akceptorowych jest grupa oligomerów o ułożeniu blokowym. Na rysunku 6.6 przedstawiono badane układy. W tym przypadku, do obliczeń teoretycznych, wykorzystano oligomery o długości 4 merów (16 pierścieni). Bloki składały się z czterech takich samych heterocykli. Dla przejrzystości bloki donorowe oznaczono literą D, a akceptorowe literą A. Wybrane zostały cztery ułożenia bloków. Pierwszy układ (D-A-D-A) jest złożony z naprzemiennych bloków donorowych

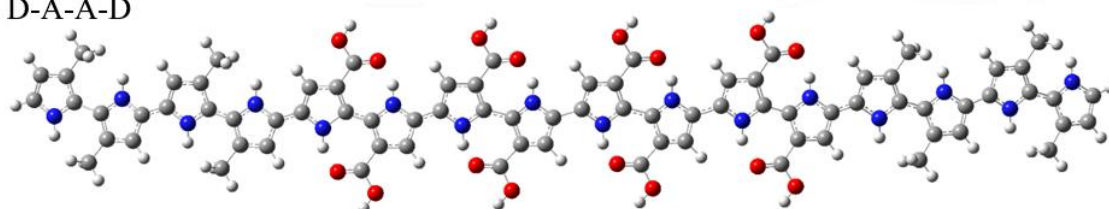


i akceptorowych. Drugi układ (D-A-A-D) składa się z bloków merów donorowych na zewnętrznych częściach oligomeru, natomiast w środkowej części znajdują się bloki akceptorowe. Trzeci układ (A-D-D-A) posiada bloki merów akceptorowych w pozycjach zewnętrznych oligomeru, a środkowa część składa się z merów donorowych. Ostatni układ (D-D-A-A) zbudowany jest z dwóch kwatromerów donorowych znajdujących się obok siebie i następnie dwóch kwatromerów akceptorowych ułożonych w taki sam sposób.

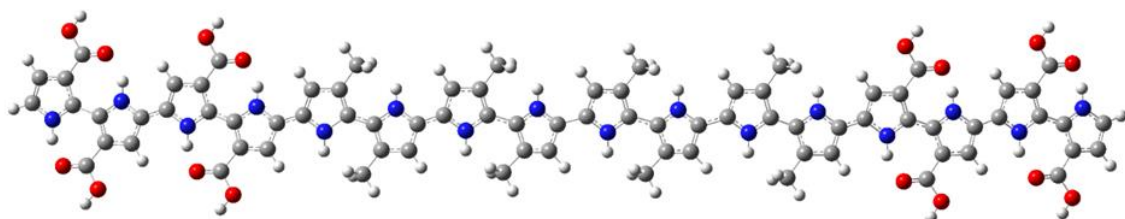
1. D-A-D-A



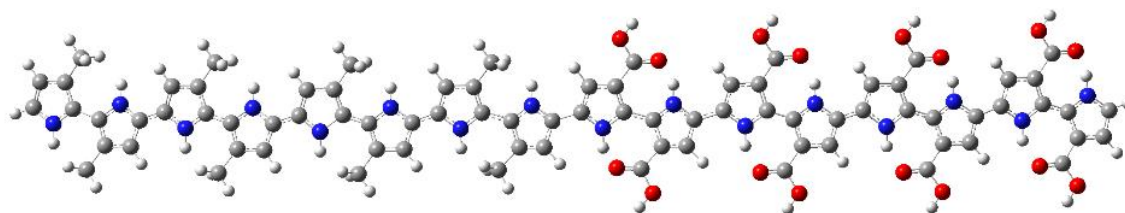
2. D-A-A-D



3. A-D-D-A



4. D-D-A-A



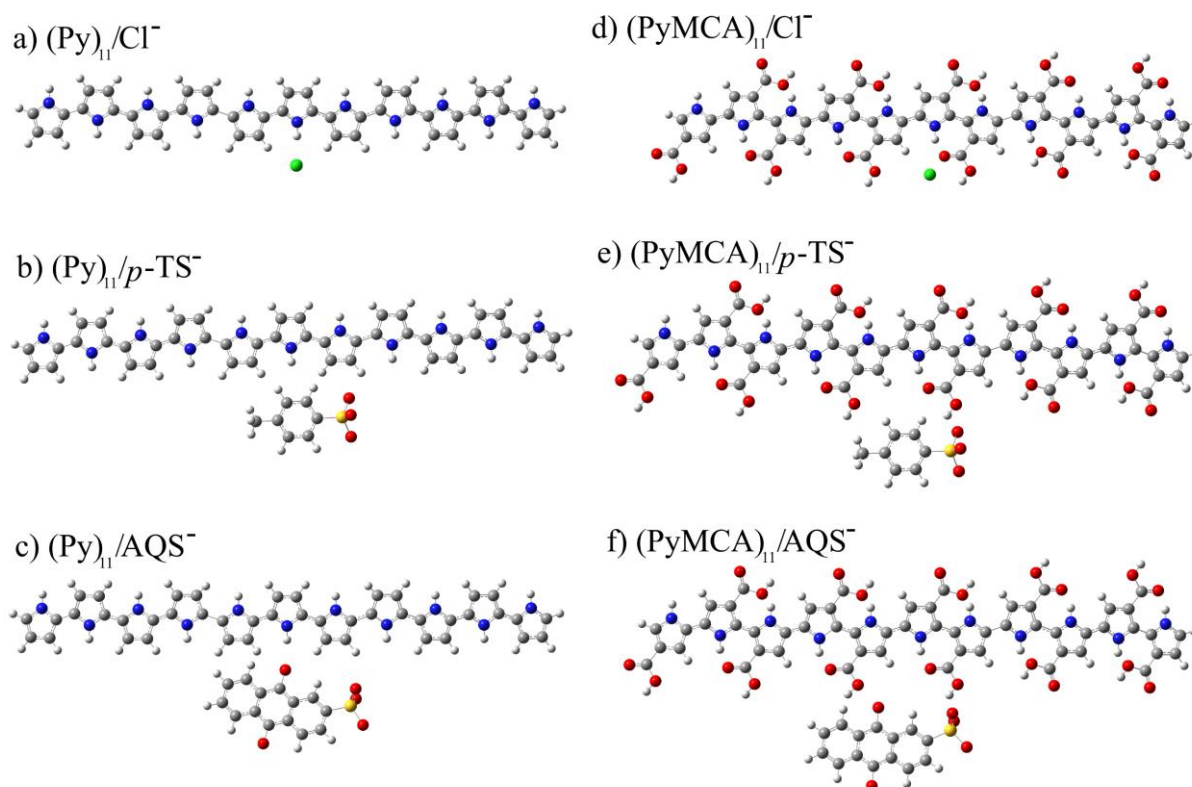
Rys. 6.6. Modelowe układy blokowych oligomerów donorowo – akceptorowych.

### 6.3. Oligomery domieszkowane

Metody DFT zostały wykorzystane do interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych. Zostały utworzone modelowe układy oligomerów domieszkowanych. Na rysunku 6.7 przedstawiono układy wraz z domieszkami, które wykorzystano do analizy geometrii układów oraz struktury oscylacyjnej. Symulacje komputerowe zostały przeprowadzone dla oligomerów Py oraz PyMCA składających się z 11 pierścieni heterocyklicznych. Utworzonych zostało sześć modeli domieszkowanych: chlorem –



((Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup> a), (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup> d)), kwasem *p*-toluenosulfonowym (ozn. *p*-TS<sup>-</sup>) – ((Py)<sub>11</sub>/*p*-TS<sup>-</sup> b), (PyMCA)<sub>11</sub>/*p*-TS<sup>-</sup> e)) oraz kwasem antrachinosulfonowym (ozn. AQS<sup>-</sup>) – ((Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup> c), (PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup> f)). Oligomery utworzono w taki sam sposób, jak w przypadku układów donorowo – akceptorowych (kąt dwuścienny N–C–C–N pomiędzy sąsiadującymi merami wynosił 170°). Natomiast położenie domieszki wyznaczono na podstawie analizy energetycznej układu, tzn. wybrano pozycję domieszki (Cl<sup>-</sup>) względem łańcucha dla przypadku, kiedy układ znajdował się w minimum energetycznym (wyniki zawarte w rozdziale 8.3).



Rys. 6.7. Modelowe układy (Py)<sub>11</sub> oraz (PyMCA)<sub>11</sub> wraz z domieszkami Cl<sup>-</sup>, *p*-TS<sup>-</sup>, AQS<sup>-</sup> wykorzystane do obliczeń teoretycznej geometrii oligomerów oraz struktury oscylacyjnej.

## 7. Obiekty badań – metody eksperymentalne

W badaniach eksperymentalnych zostały wykorzystane związki zsyntezowane na Uniwersytecie w Białymstoku w ramach współpracy z dr hab. Aliną Teresą Dubis, prof. UwB. Wykorzystując literaturę przedmiotu opracowano metody syntezy nowych polimerów. Informacją wejściową przy wyborze substratów były wyniki badań teoretycznych. Otrzymano cztery układy polimerowe: polipiol (PPy) jako układ referencyjny, poli(pirolo-3-karboksylowy) (PPyMCA), pirolo-poli(pirolo-3-karboksylowy) (PPy-co-PPyMCA) oraz poli(pirolo-3,4-dikarboksylowy) (PPyDCA). Powyższe polimery zostały domieszkowane dwoma związkami – solą tetrabutylamonową kwasu para-toluenosulfonowego (TBAP-TSA) oraz solą sodową kwasu antrachino-2-sulfonowego (AQS). W procesie syntezy jako katalizator wykorzystywano chlorek żelaza(III). Z tego powodu wszystkie polimery oraz polimery domieszkowane posiadały jako domieszkę jony chloru pochodzące z syntezy. Związki podstawowe (referencyjne) oznaczono jako domieszkowane jonami chloru. Opis syntez związków wykorzystanych do badań zostanie podzielony na trzy grupy ze względu na rodzaj rozpuszczalnika wykorzystywanego do procesu polimeryzacji.

### 7.1. Synteza w wodzie

#### *Synteza polipiolu w wodzie dejonizowanej*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 µl pirolu w wodzie dejonizowanej (50 ml). Mieszano przez 15 minut. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (240 mg) w wodzie dejonizowanej (13 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do wodnego roztworu pirolu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 70%.

#### *Synteza poli(kwasu pirolo 3-karboksylowego) w wodzie dejonizowanej*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego w wodzie dejonizowanej (20 ml). Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (800 mg) w wodzie dejonizowanej (2,5 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do wodnego roztworu kwasu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze

pokojoyej przez 24 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 85%.

#### *Synteza poli(kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego) w wodzie dejonizowanej*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 5 mg kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego w wodzie dejonizowanej (9 ml). Mieszano przez 15 minut. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (40 mg) w wodzie dejonizowanej (1 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do wodnego roztworu kwasu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 37%.

## 7.2. Synteza w metanolu

#### *Synteza polipirołu w metanolu*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 µl pirołu w metanolu (50 ml). Mieszano przez 15 minut. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (240 mg) w metanolu (13 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu pirołu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 89%.

#### *Synteza poli(kwasu 3-karboksylowego) w metanolu*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego w metanolu (20 ml). Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (800 mg) w metanolu (2,5 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu kwasu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 90%.

### *Synteza poli(kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego) w metanolu*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 mg kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego w metanolu (20 ml). Mieszano przez 20 minut w temperaturze 30°C. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (800 mg) w metanolu (2,5 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu kwasu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 19%.

### 7.3. Synteza w acetonitrylu

#### *Synteza polipirołu w acetonitrylu*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 100 µl pirołu w acetonitrylu (50 ml). Mieszano przez 15 minut. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (240 mg) w wodzie dejonizowanej (13 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu pirołu za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h. Otrzymany produkt odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie wodą i metanolem. Pozostawiono w piecu próżniowym na 12 h w celu odparowania rozpuszczalników. Wydajność reakcji wynosiła 85%.

#### *Synteza polipirołu domieszkowanego kwasem TBA-pTSA*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 268 mg pirołu (0,004 mola) i 820 mg (0,002 mola) TBA-pTSA. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (1,29 g) w acetonitrylu (15 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano na lejku Buchnera trzykrotnie acetonitrylem a następnie wodą dejonizowaną. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia polipirołu. Wydajność reakcji wynosiła 80%.

#### *Druga synteza polipirołu domieszkowanego kwasem TBA-pTSA*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 670 mg pirolu (0,01 mola) i 4,1 g (0,01 mola) TBA-pTSA. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór 3,25 g chlorku żelaza(III) (0,02 mola) w acetonitrylu (30 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem a następnie wodą dejonizowaną i odwirowano. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia polipirołu. Wydajność reakcji wynosiła 80%.

#### *Synteza polipirołu domieszkowanego solą sodową kwasu antrachino-2-sulfonowego (AQS)*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 268 mg pirolu (0,004 mola) oraz 1,31 g (0,004 mola) AQS rozpuszczonego w 100 ml wody. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (0,008 mola) (1,33 g) w acetonitrylu (15 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem na lejku Buchnera po czym przemyto wodą dejonizowaną. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia polipirołu. Wydajność reakcji wynosiła 80%.

#### *Synteza poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego) domieszkowanego kwasem para-toluenosulfonowym (TBA-pTSA)*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 111 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego (0,001 mola) i 416 mg (0,001 mola) TBA-pTSA. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór 325 mg chlorku żelaza(III) (0,002 mola) w acetonitrylu (30 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano

na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem a następnie wodą dejonizowaną i odwirowano. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego). Wydajność reakcji wynosiła 80%.

*Synteza poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego) domieszkowanego kwasem antrachino-2-sulfonowym (AQS)*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 220 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego (0,002 mola) oraz 0,65 g (0,002 mola) AQS rozpuszczonego w 100 ml wody. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (0,004 mola) (0,65 g) w acetonitrylu (15 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem na lejku Buchnera a następnie przemyto wodą dejonizowaną. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia poli(kwasu-pirolo-3-karboksylowego). Wydajność reakcji wynosiła 80%.

*Synteza poli(3-metylopirolu) domieszkowanego solą kwasu antrachino-2-sulfonowym (AQS)*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 175 mg 3-metylopirolu (0,002 mola) oraz 0,65 g (0,002 mola) AQS rozpuszczonego w 100 ml wody. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór chlorku żelaza(III) (0,004 mola) (0,65 g) w acetonitrylu (15 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem na lejku Buchnera a następnie przemyto wodą dejonizowaną. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia poli(3-metylopirolu). Wydajność reakcji wynosiła 90%.

#### *Synteza polipirołu-poli(kwas pirolo-3-karboksylowy)*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 200 mg pirolu (0,003 mola), 333 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego (0,003 mola). Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór 1,94 g chlorku żelaza(III) (0,012 mola) w acetonitrylu (30 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem a następnie przemyto wodą dejonizowaną i odwirowano. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia produktu reakcji.

#### *Synteza polipirołu-poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowanego TBA-pTSA*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 268 mg pirolu (0,004 mola), 444 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego (0,004 mola) oraz 1,70 g (0,004 mola) TBA-p-TSA rozpuszczonej w 100 ml wody. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór 2,6 g chlorku żelaza(III) (0,016 mola) w acetonitrylu (30 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem. Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem a następnie przemyto wodą dejonizowaną i odwirowano. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12 h w celu osuszenia produktu reakcji.

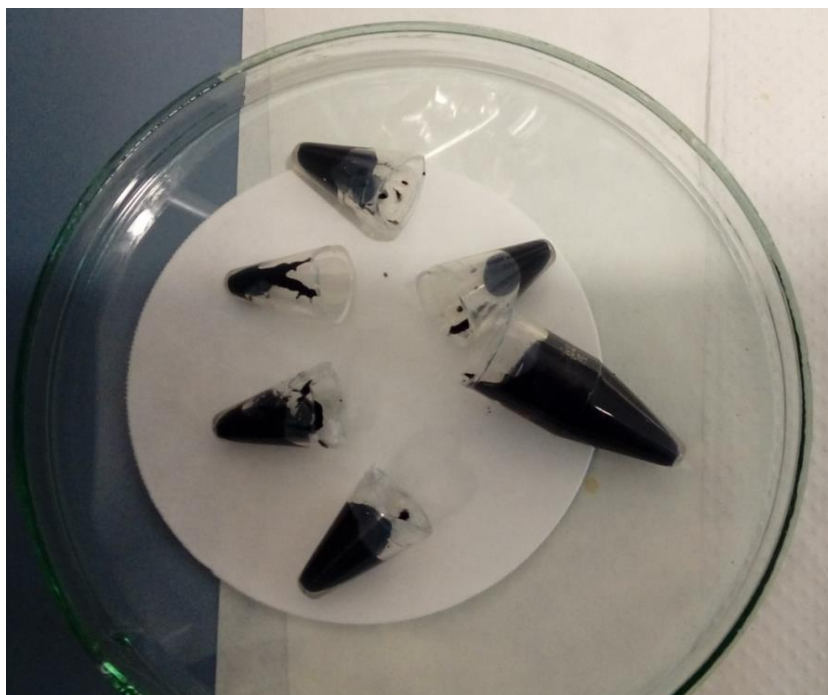
#### *Synteza polipirołu-poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowanego AQS*

W zlewce 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono acetonitryl (30 ml), dodano 200 mg pirolu (0,003 mola), 333 mg kwasu pirolo-3-karboksylowego (0,003 mola) oraz 1,96 g (0,006 mola) AQS rozpuszczonej w 50 ml wody. Mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia reagentów. Następnie przygotowano roztwór 1,94 g chlorku żelaza(III) (0,012 mola) w acetonitrylu (30 ml). Przygotowany roztwór chlorku żelaza(III) powoli wkraplano do roztworu reagentów za pomocą pipety. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 8 h. Mieszaninę poreakcyjną wylano na wodę z lodem.

Otrzymany czarny osad odwirowano na wirówce a następnie przemywano trzykrotnie acetonitrylem a następnie przemyto wodą dejonizowaną i odwirowano. Otrzymany produkt pozostawiono w piecu próżniowym w temperaturze 40°C na 12h w celu osuszenia produktu reakcji.

Po przeprowadzeniu procesu syntezy polimerów przewodzących, do dalszych badań zostały wybrane odpowiednie polimery przewodzące. Pierwszą grupą polimerów, będącą związkami referencyjnymi, był polipirol. Wybrane zostały następujące układy: polipirol zsyntezowany w metanolu (ozn. **PPy/Cl**), polipirol domieszkowany kwasem *p*-toluenosulfonowym zsyntezowany w acetonitrylu (ozn. **PPy/*p*-TSA**), polipirol domieszkowany kwasem antrachinosulfonowym (ozn. **PPy/AQS**). Drugą grupą są: poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) zsyntezowany w metanolu (ozn. **PPyMCA/Cl**), poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowany kwasem *p*-toluenosulfonowym z acetonitrylu (ozn. **PPyMCA/*p*-TSA**) oraz poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowany kwasem antrachinosulfonowym zsyntezowany w acetonitrylu (ozn. **PPyMCA/AQS**). Trzecią grupą są kopolimery pirolo-poli(pirolo-3-karboksylowe) zsyntezowany w acetonitrylu (ozn. **PPy-co-PPyMCA/Cl**), pirolo-poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowany kwasem *p*-toluenosulfonowym zsyntezowany w acetonitrylu (ozn. **PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA**) oraz pirolo-poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowany kwasem antrachinosulfonowym zsyntezowany w acetonitrylu (ozn. **PPy-co-PPyMCA/AQS**). Ostatnim polimerem, wykorzystanym w badaniach, jest poli(kwas pirolo-3,4-dikarboksylowy) zsyntezowany w wodzie (ozn. **PPyDCA**). Na rysunku 7.1 przedstawiono zdjęcie otrzymanych związków (wykonane dla **PPyMCA/Cl**).





Rys. 7.1. **PPyMCA/Cl** w postaci proszku otrzymany po procesie oczyszczania za pomocą wirowania i przed procesem przemywania na lejku Buchnera.

Otrzymane związki były pod postacią czarnego proszku. Wyjątkiem był PPyDCA, który jest proszkiem o barwie brązowej. Proszki cechowały się podobną gramaturą tzn. ziarna były w ujęciu makroskopowym zbliżone rozmiarowo do siebie. W przypadku polipiroli niedomieszkowanych solami, otrzymana postać przypominała wiórki.

## 8. Wyniki badań teoretycznych

### 8.1. Struktura elektronowa oligomerów oraz kooligomerów sfunkcjonalizowanych grupami metylowymi oraz karboksylowymi

Metody chemii kwantowej pozwalają na przewidywanie własności struktury elektronowej nowych polimerów przewodzących. W tym celu zostały przeprowadzone obliczenia teoretyczne następujących własności: struktury molekularnej, położenia poziomów HOMO i LUMO oraz energii przejść elektronowych. W poniższych podrozdziałach zostaną przedstawione wyniki dotyczące układów oligomerowych oraz kooligomerowych podstawionych grupą metylową ( $\text{CH}_3$ ) oraz karboksylową ( $\text{COOH}$ ). W pierwszej części zostaną przedstawione wyniki wpływu wielkości układu na położenia energetyczne poziomów HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$ . Następnie zaprezentowane zostaną wyniki badań dotyczące struktury molekularnej oligomerów. W kolejnej części przeanalizowany zostanie wpływ geometrii cząsteczki na przestrzenny rozkład ładunku na szkielecie oligomerów. W dalszej części rozdziału poddane zostaną dyskusji rezultaty obliczeń dotyczące zmian wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  w zależności od stopnia zjonizowania oraz od szeregu parametrów określających strukturę elektronową np. *EA* bądź *IP*. Ostatnie zagadnienie, jakie zostanie w tym rozdziale poruszone będzie dotyczyło teoretycznych przejść elektronowych oraz obliczonych widm UV-Vis. Rozdział zakończony zostanie dyskusją otrzymanych wyników z odniesieniem do literatury przedmiotu.

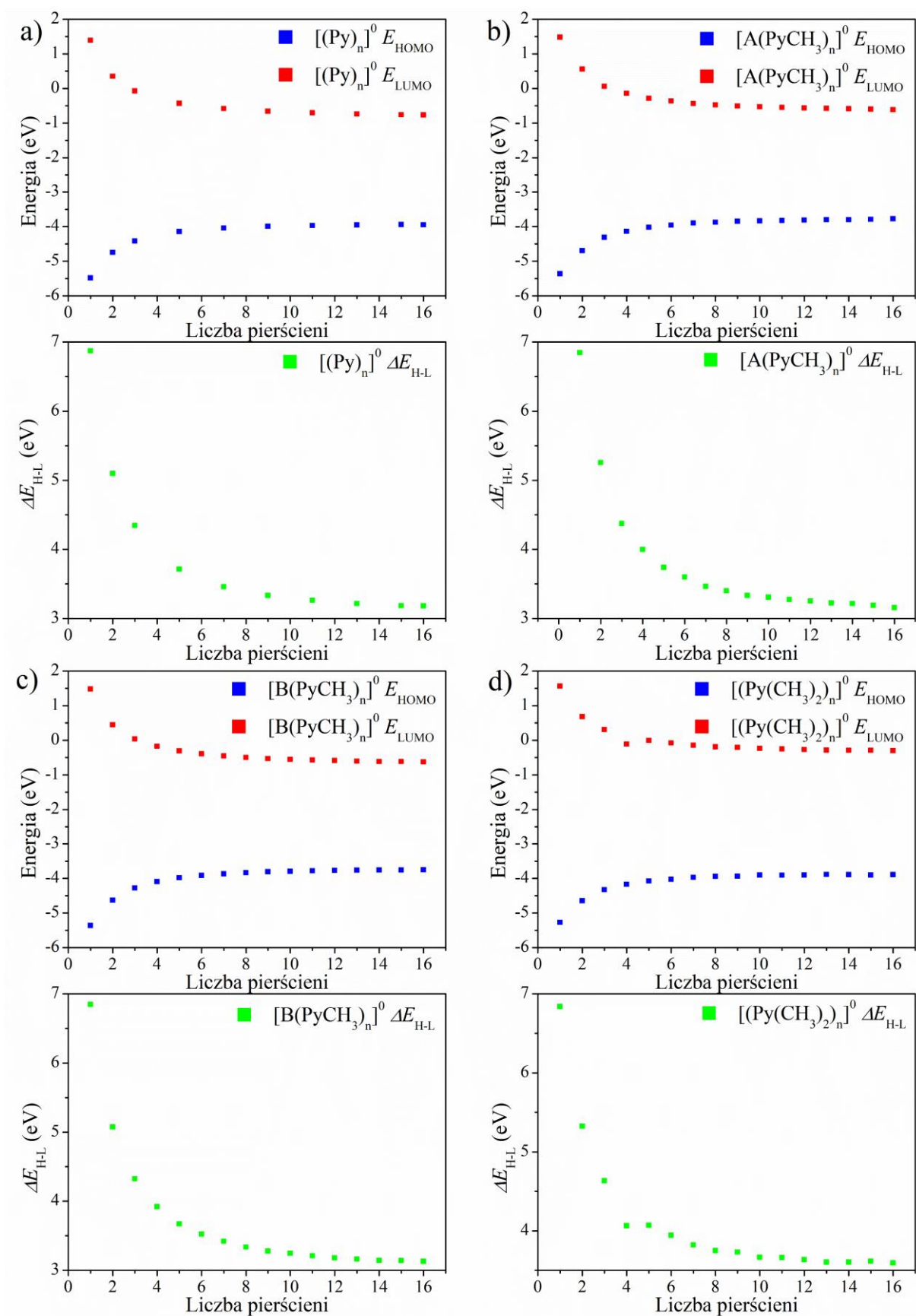
#### 8.1.1. Analiza wielkości układu – efekt rozmiarowy w obliczeniach struktury elektronowej polimerów.

Wykorzystując podejście teoretyczne można przewidzieć właściwości struktury elektronowej nowo syntezowanych polimerów przewodzących. Wraz ze zwiększaniem się układu modelowego (dodawaniem kolejnych merów do oligomeru) następuje zwężenie się przerwy  $\Delta E_{\text{H-L}}$  oraz przesunięcie poziomów HOMO i LUMO [72, 78, 255]. Dlatego ważne jest, aby określić jaką wielkość (ilość merów) powinien mieć analizowany układ, aby można było przewidywać jego właściwości przewodzące. Przy planowaniu obliczeń teoretycznych został wzięty pod uwagę fakt, że wraz ze zwiększaniem się liczby atomów w układzie wzrasta zapotrzebowanie na moc obliczeniową oraz wydłuża się czas obliczeń metodami DFT [256-258]. Z tego powodu w pierwszym kroku wykorzystano teorię na poziomie B3LYP/6-31G(d) do przeprowadzenia obliczeń szerokości przerwy  $\Delta E_{\text{H-L}}$  oraz położenia

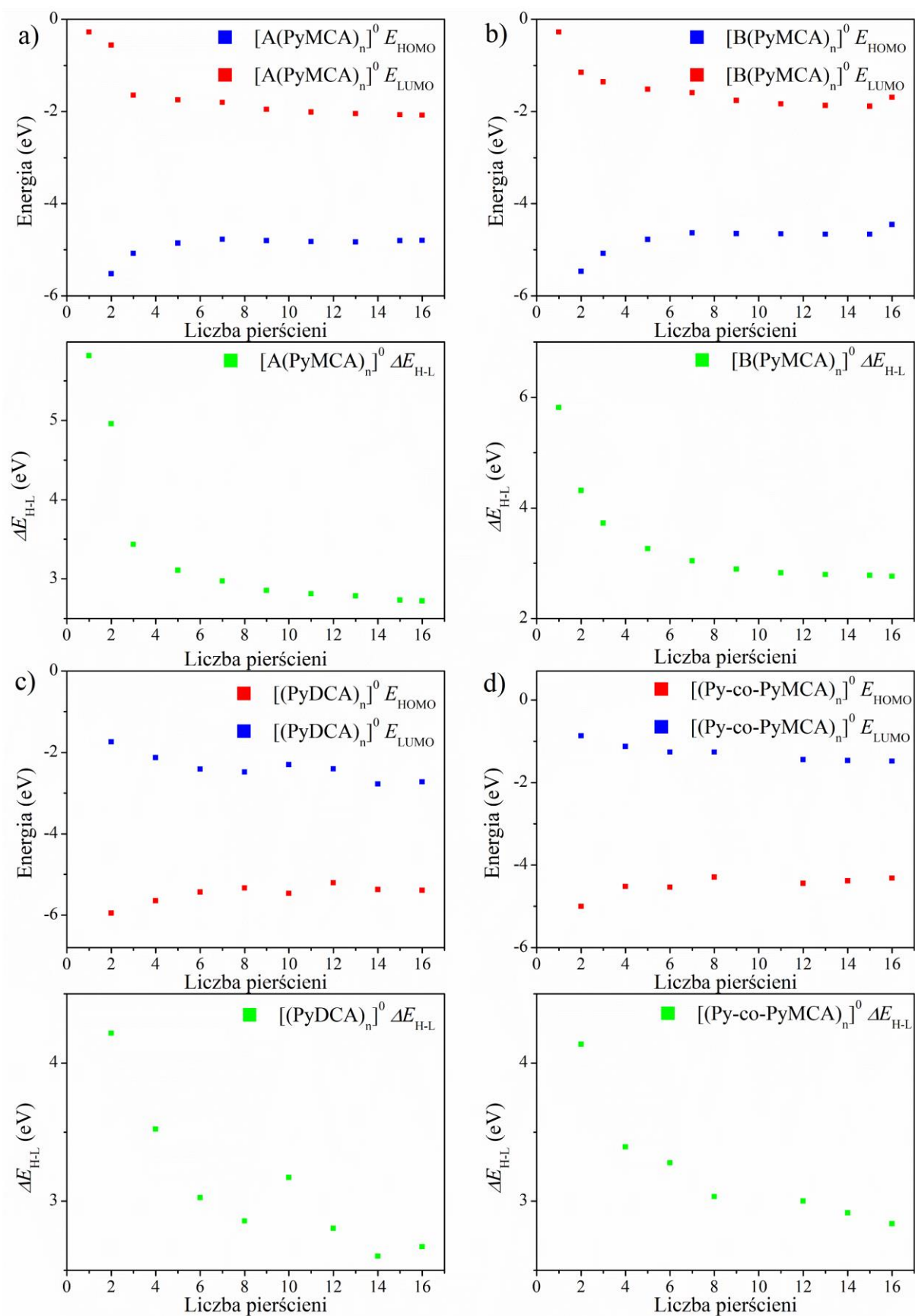
poziomów HOMO i LUMO; poziom teorii gwarantował niski koszt obliczeniowy oraz w miarę dobrą zgodność z eksperymentem.

Na rysunku 8.1 wykreślono zmiany poziomów elektronowych w zależności od liczby pierścieni oznaczonej jako  $N$  dla układów: a)  $[(\text{Py})_n]^0$ , b)  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_n]^0$ , c)  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_n]^0$ , d)  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_n]^0$ . Zaobserwowano, że układy składające się z mniej niż trzech monomerów ( $n=3$ ) wykazują znaczne zmiany położenia poziomów energetycznych względem siebie, co prowadzi również do zmiany w wartości przerwy  $\Delta E_{\text{H-L}}$ ; jeden monomer składa się z dwóch pierścieni. Z uwagi na wzrost kosztów mocy obliczeniowej wraz ze zwiększaniem wielkości układu (liczby merów), symulacje przeprowadzono dla układów składających się od 1 do 16 pierścieni heterocyklicznych.

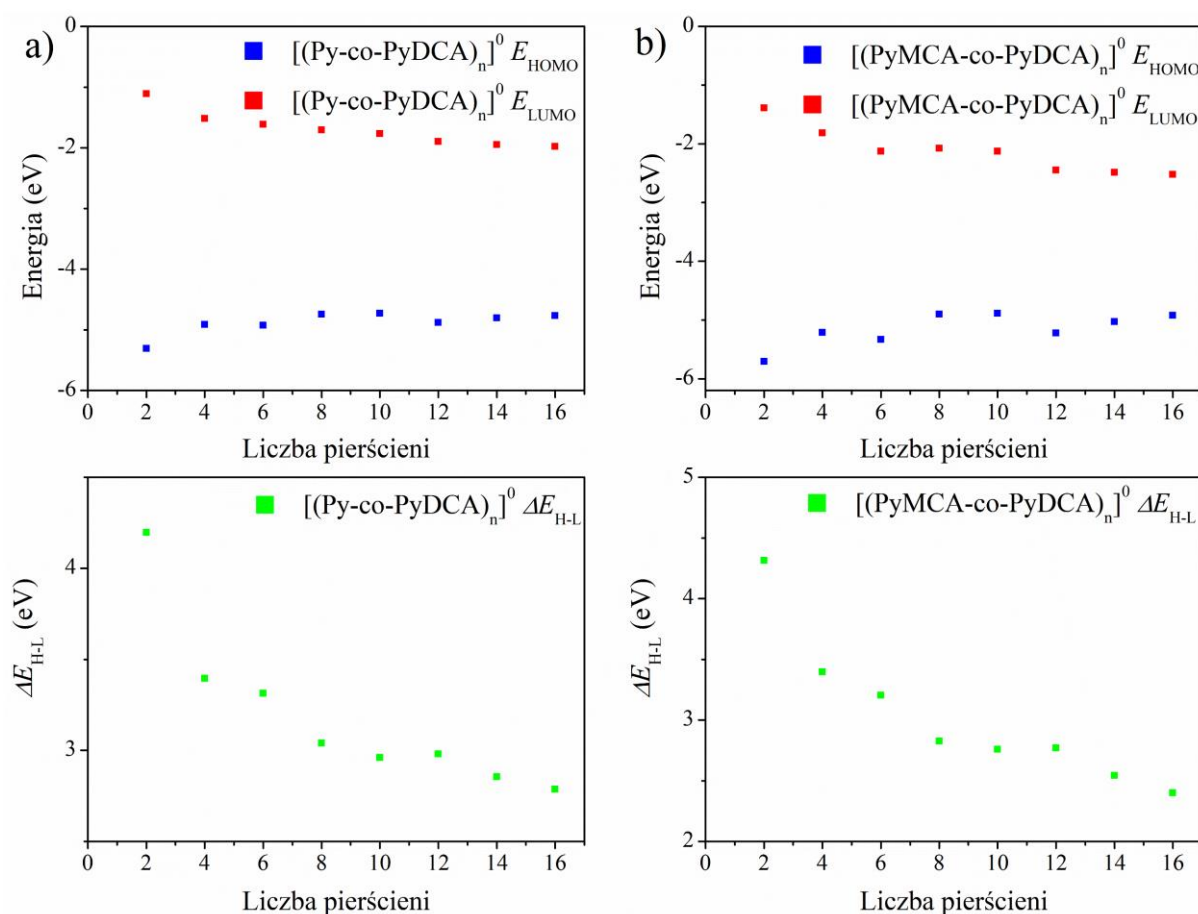
Na rysunku 8.2 oraz 8.3 przedstawiono zmiany położenia poziomów HOMO, LUMO oraz przerwy  $\Delta E_{\text{H-L}}$  w zależności od liczby pierścieni w  $[\text{A}(\text{PyMCA})_n]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyMCA})_n]^0$ ,  $[(\text{PyDCA})_n]^0$ ,  $[(\text{Py-co-PyMCA})_n]^0$ ,  $[(\text{Py-co-PyDCA})_n]^0$  oraz  $[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_n]^0$  tzn. w układach sfunkcjonalizowanych grupą karboksylową ( $\text{COOH}$ ). Dla układów oligomerowych jak i kooligomerowych, znaczące zmiany energii HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  obserwowane są dla układów mniejszych niż  $N = 6$ . Wraz ze zwiększaniem układów modelowych powyżej  $N = 6$ , zmiany położenia poziomów energetycznych oraz przerwy energetycznej stają się mniejsze. Tendencja zmian wskazuje na fakt, że im dłuższe łańcuchy bierze się do analizy geometrycznej tym mniejsze są zmiany w wyznaczanych parametrach struktury elektronowej. Mając na uwadze koszty obliczeniowe, wybrano do dalszych badań układy zbudowane z 16 pierścieni heterocyklicznych (ośmiu merów); w wyznaczonych zależnościach energii HOMO i LUMO do ilości pierścieni (rysunki 8.2 i 8.3) dla takich długości łańcucha ( $N = 16$ ) obserwujemy plateau.



Rys. 8.1. Zmiana energii poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej  $\Delta E_{\text{H-L}}$  w zależności od liczby pierścieni w: a) oligomerze pirolowym  $[(\text{Py})_n]^0$ , b) oligomerze  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_n]^0$ , c) oligomerze  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_n]^0$  oraz d) oligomerze  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_n]^0$ .



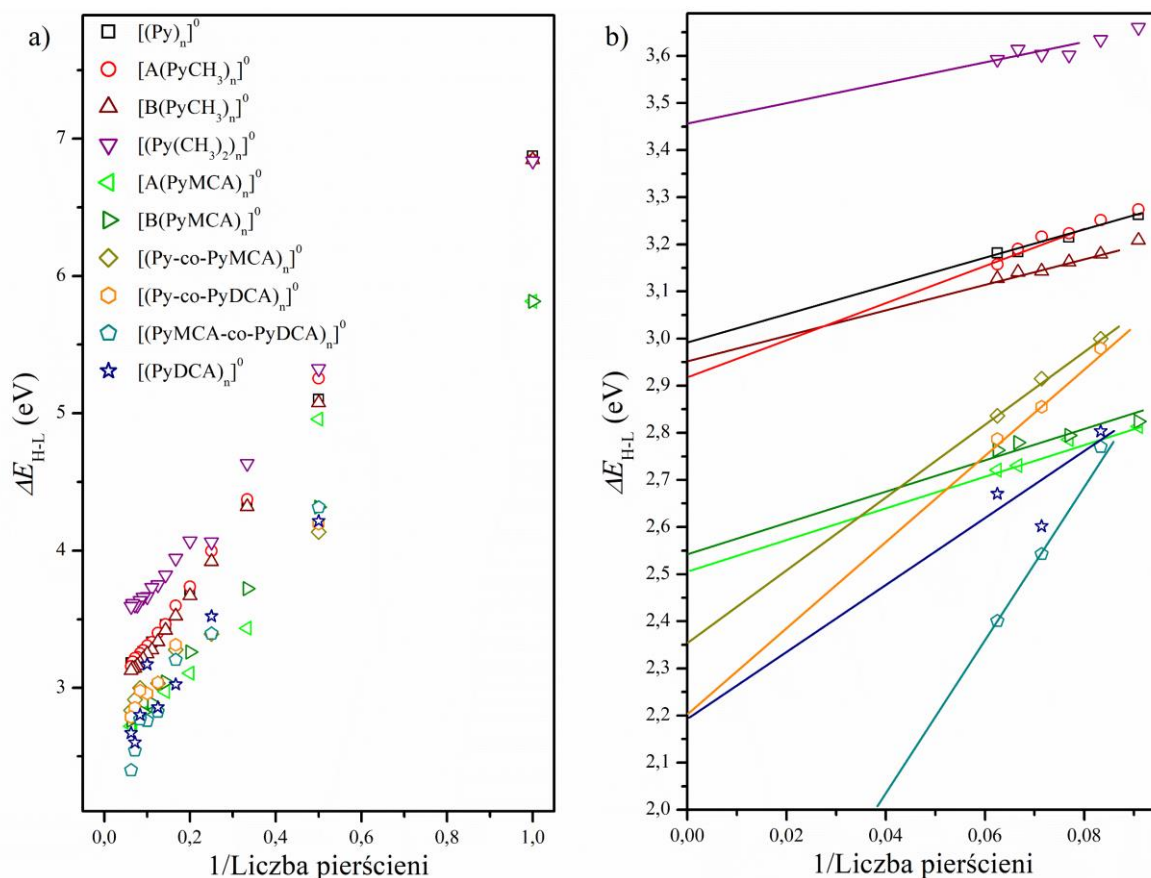
Rys. 8.2. Zmiana położenia energetycznego poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej  $\Delta E_{H-L}$  w zależności od liczby pierścieni: a) oligomerze  $[A(PyMCA)_n]^0$ , b) oligomerze  $[B(PyMCA)_n]^0$ , c) oligomerze  $[(PyDCA)_n]^0$  oraz d) koooligomerze  $[(Py-co-PyMCA)_n]^0$ .



Rys. 8.3. Zmiana położenia energetycznego poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej  $\Delta E_{H-L}$  w zależności od liczby pierścieni w: a) kooligomerze  $[(\text{Py-co-PyDCA})_n]^0$  oraz b) kooligomerze  $[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_n]^0$ .

Z literatury przedmiotu dowiadujemy się, że polimery przewodzące powinny się charakteryzować liniową zależnością przerw energetycznych, położenia poziomów HOMO, LUMO, powinowactwa elektronowego oraz potencjału jonizacyjnego, w funkcji odwrotności liczby pierścieni [259]. Dlatego postawiono sobie pytanie, czy wybrane do badań układy modelowe również wykazują podobną zależność zmian wartości  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$ . Z tego powodu przeprowadzona została analiza powyższych parametrów w funkcji odwrotności liczby pierścieni. Na rysunku 8.4a przedstawiono zmianę  $\Delta E_{H-L}$  w zależności od odwrotności liczby pierścieni od  $N = 1$  do  $N = 16$ . Na rysunku 8.4b przedstawiony jest zakres dla dużych wartości  $N$ , który został wybrany w celu określenia, czy badane układy zachowują liniową zależność zmian parametrów struktury elektronowej. Z otrzymanych rezultatów wynika, że dla badanych układów  $N$  należy do przedziału zmienności [12, 16] zależność położenia energetycznego poziomów HOMO oraz LUMO jak i wartości  $\Delta E_{H-L}$ .

od odwrotności liczby pierścieni możemy opisać funkcją liniową. Na tej podstawie można było ekstrapolować powyższe dane dla układów o nieskończonej długości łańcucha.



Rys. 8.4. Zmiana  $\Delta E_{H-L}$  w funkcji odwrotności liczby pierścieni dla układów oligomerowych oraz kooligomerowych sfunkcjonalizowanych grupami  $CH_3$  oraz  $COOH$ . Panel a) przedstawia zmiany  $\Delta E_{H-L}$  w zakresie od  $N = 1$  do  $N = 16$  pierścieni; b) zakres, w którym zostały przeprowadzone obliczenia regresji liniowej od  $N = 12$  do  $N = 16$ .

W tabeli 8.1 zestawiono wartości  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla układów zbudowanych z 8 merów (16 pierścieni) oraz układów o nieskończonej długości. Otrzymane wyniki wskazują, że przerwy energetyczne dla układów o wielkości 8 merów zawierają się w przedziale od 2,40 – 3,59 eV. Natomiast w przypadku przerw ekstrapolowanych dla układów o długości nieskończonej, wartości  $\Delta E_{H-L}$  wynoszą od 2,20 do 3,46 eV. Wyjątkiem jest układ  $[(PyMCA-co-PyDCA)_N]^0$ , który charakteryzuje się najmniejszymi wartościami przerwy fundamentalnej wynoszącymi 2,40 eV dla 8 merów oraz 1,28 eV dla wartości ekstrapolowanej. Największą przerwę energetyczną wykazuje układ  $[[Py(CH_3)_2]_N]^0$ . W przypadku układów podstawionych jedną grupą metylową, wartości przerw są zbliżone do układu pirolowego. Różnice wartości  $\Delta E_{H-L}$ , w stosunku do układu, pirolowego wynoszą mniej niż 0,1 eV. Ponadto różnice energii przerwy między układami z jedną grupą metylową wynoszą 0,03 eV.



Tab. 8.1. Wartości  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla badanych układów o wielkości 8 merów ( $N = 16$ ) wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości. Podane wartości są w eV.

Układ	$E_{\text{HOMO } 16}$	$E_{\text{HOMO } \infty}$	$E_{\text{LUMO } 16}$	$E_{\text{LUMO } \infty}$	$\Delta E_{\text{H-L } 16}$	$\Delta E_{\text{H-L } \infty}$
$[(\text{Py})_N]^0$	-3,95	-3,89	-0,77	-0,90	3,18	2,99
$[\text{A}(\text{PyCH}_3)_N]^0$	-3,77	-3,68	-0,61	-0,75	3,16	2,92
$[\text{B}(\text{PyCH}_3)_N]^0$	-3,75	-3,69	-0,62	-0,74	3,13	2,95
$[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_N]^0$	-3,89	-3,87	-0,30	-0,41	3,59	3,46
$[\text{A}(\text{PyMCA})_N]^0$	-4,80	-4,74	-2,08	-2,23	2,72	2,51
$[\text{B}(\text{PyMCA})_N]^0$	-4,62	-4,58	-1,90	-2,04	2,72	2,54
$[(\text{PyDCA})_N]^0$	-5,39	-5,99	-2,72	-3,80	2,67	2,19
$[(\text{Py-co-PyMCA})_N]^0$	-4,32	-3,95	-1,48	-1,60	2,84	2,35
$[(\text{Py-co-PyDCA})_N]^0$	-4,76	-4,42	-1,97	-2,22	2,79	2,20
$[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_N]^0$	-4,92	-4,01	-2,52	-2,73	2,40	1,28

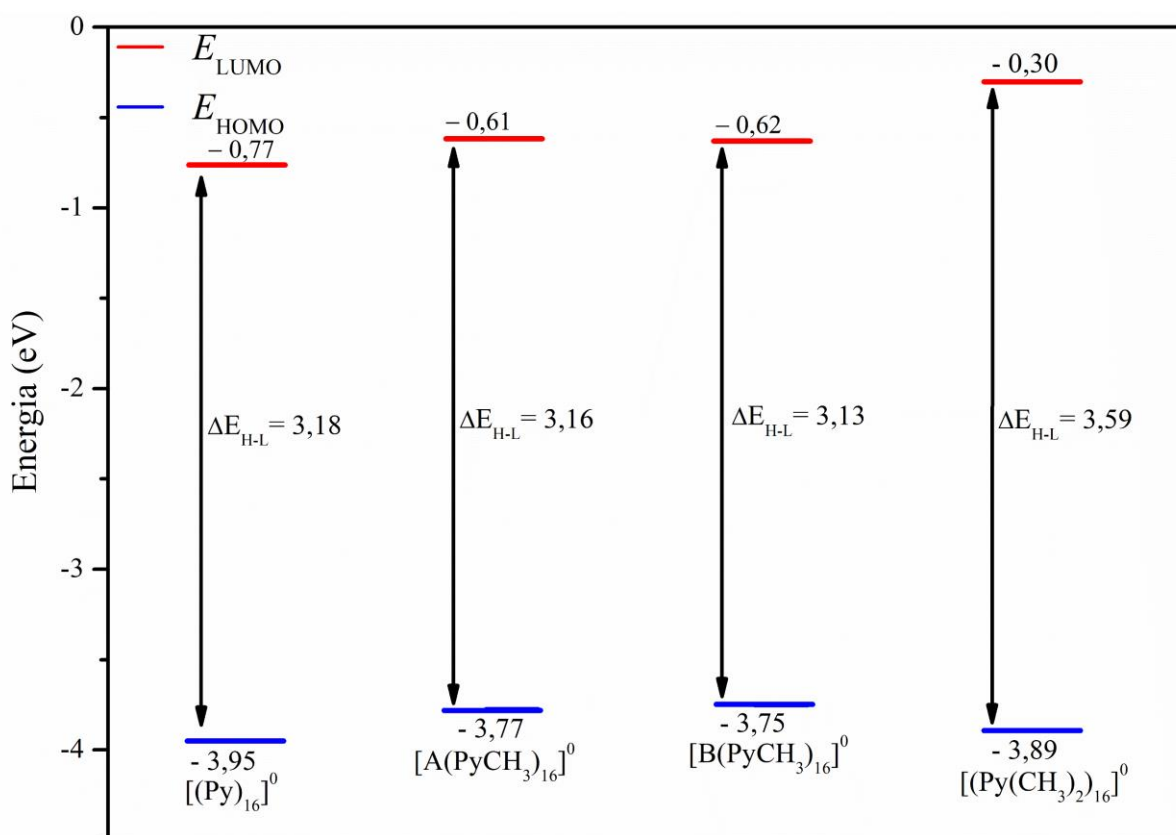
Układy podstawione grupami karboksylowymi wykazują mniejsze wartości przerw energetycznych niż układ pirolowy  $[(\text{Py})_N]^0$ . Oligomery podstawione jedną grupą karboksylową wykazują takie same przerwy energetyczne dla układów o wielkości 8 merów, natomiast w przypadku ekstrapolacji  $N = \infty$  wartości przerwy różnią się o 0,03 eV. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że dla oligomerów o wielkości 8 merów różnica pomiędzy wartością  $\Delta E_{\text{H-L}}$  a wartością ekstrapolowaną wynosi ok. 0,2 eV, co oznacza, że zmiana ta jest mniejsza niż 10%. W przypadku  $[(\text{PyDCA})_N]^0$  różnica  $\Delta E_{\text{H-L}}$  wynosi ok. 0,48 eV. Natomiast w przypadku kooligomerów zmiany wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  wynoszą 0,49 eV dla  $[(\text{Py-co-PyMCA})_N]^0$  oraz 0,59 eV dla  $[(\text{Py-co-PyDCA})_N]^0$ . Wyjątkiem jest już wcześniej wspomniany  $[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_N]^0$ , gdzie różnica wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  wynosi 1,12 eV. Otrzymane wyniki wskazują, że układy o wielkości 8 merów mogą być wykorzystywane do obliczeń teoretycznych własności struktury elektronowej polimerów o długich łańcuchach.

### 8.1.2. Analiza wpływu grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych na strukturę elektronową oligomerów i kooligomerów

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie w jaki sposób zmieni się struktura elektronowa, a w szczególności położenia energetyczne HOMO, LUMO oraz wartość  $\Delta E_{\text{H-L}}$ , jeżeli w łańcuchu utworzonym przez cząsteczki pirolu dokonamy podstawień grupami elektronodonorowymi oraz elektronoakceptorowymi. Jako grupę elektrodonorową wykorzystano  $\text{CH}_3$ , natomiast jako elektronoakceptorową  $\text{COOH}$ . Na rysunku 8.5 przedstawione zostały energie poziomów HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla układów z grupami metylowymi. Otrzymane wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla układów z jedną grupą metylową wynoszą 3,16 oraz 3,13 eV i są zbliżone do wartości otrzymanej dla oligomeru pirolowego (3,18 eV). Natomiast dla układu  $[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_{16}]^0$  wartość przerwy energetycznej zwiększa się o 0,41 eV

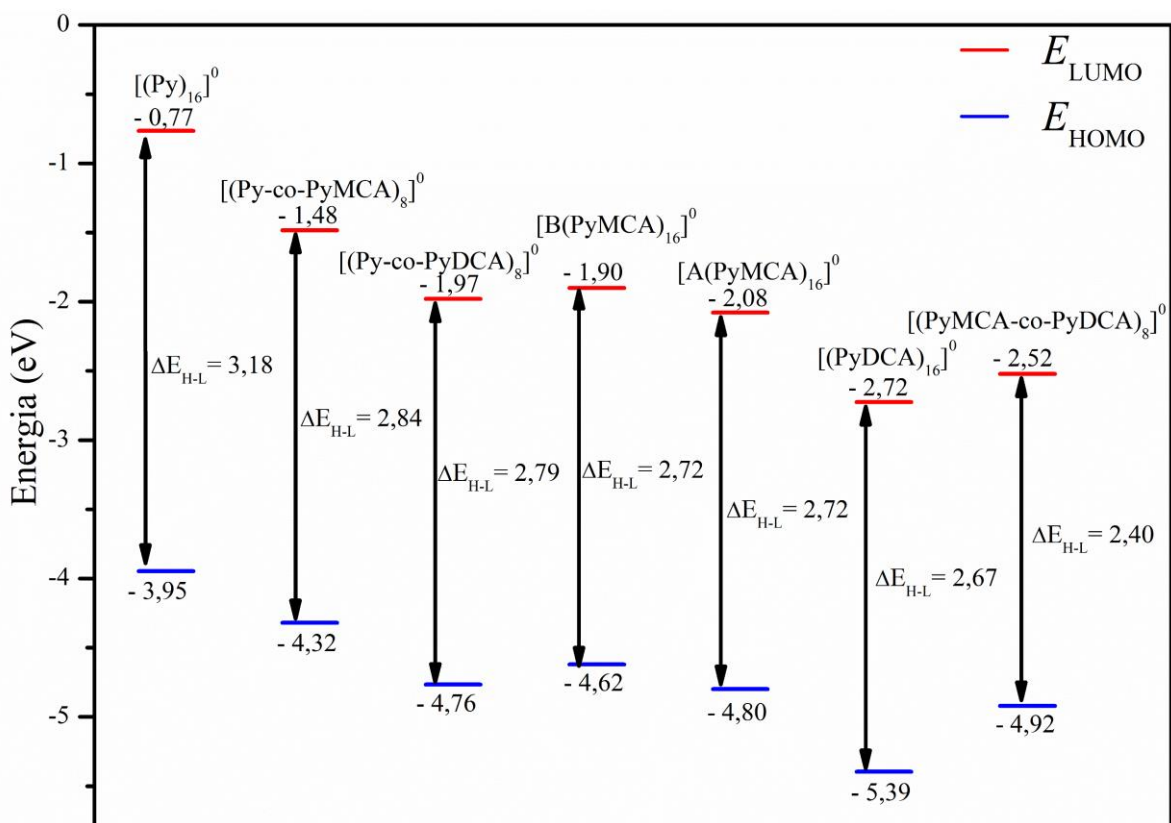


w stosunku do oligomeru pirolowego. Ponadto w przypadku tej grupy oligomerów zaobserwowano przesunięcie poziomów HOMO oraz LUMO w stosunku do układu pirolowego. Dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$   $E_{\text{HOMO } 16}$  zmienia się z -3,94 eV do -3,77 eV i wynosi 0,17 eV, natomiast energia poziomu  $E_{\text{LUMO } 16}$  z -0,76 eV do -0,61 eV i wynosi 0,15 eV. W przypadku  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  przesunięcie poziomu HOMO w stosunku do polipirolu zmienia się z -3,94 eV do -3,75 eV i wynosi 0,19 eV, natomiast poziomu LUMO z -0,76 eV do -0,62 eV i wynosi 0,14 eV. W obu przypadkach stwierdzono, że wpływ grupy metylowej, znajdującej się w pozycji 3 pierścienia pirolowego, nieznacznie modyfikuje strukturę elektronową samego oligomeru pirolowego. Dla oligomeru  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_N]^0$  zaobserwowano, że poziom HOMO przesuwają się nieznacznie (z -3,94 eV do -3,89 eV), natomiast poziom LUMO zmienia się o 0,46 eV, z -0,76 eV do -0,30 eV. Możemy wysnuć wniosek, że zwiększenie liczby grup metylowych do dwóch grup przypadających na dany pierścień pirolowy ma znaczny wpływ na strukturę elektronową układów. Ponadto z teoretycznych obliczeń wynika, że układy 3-metylopirolowe są pod względem właściwości struktury elektronowej zbliżone do właściwości układów pirolowych (tabela 8.1).



Rys. 8.5. Zmiana szerokości przerwy energetycznej wraz ze zmianą położenia poziomów HOMO oraz LUMO dla układów z grupami  $\text{CH}_3$ , złożonych z ośmiu merów.

Na rysunku 8.6 wykreślono  $\Delta E_{H-L}$  w kolejności od największej do najmniejszej wartości dla zoptymalizowanych układów sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi. Największa wartość  $\Delta E_{H-L}$  charakteryzuje układ pirolowy, natomiast najmniejsza układ, w którym naprzemiennie są ułożone pierścienie z jedną oraz dwoma grupami karboksylowymi. Znaczne zmniejszenie wartości  $\Delta E_{H-L}$  obserwujemy po wprowadzeniu grup funkcyjnych z 3,18 eV do 2,84 eV (jedna grupa karboksylowa na dwa heterocykle) i 2,79 eV (dwie grupy karboksylowe przy jednym pierścieniu). Zauważono, że podstawienie dwóch grup karboksylowych w danym merze w zależności od miejsca podstawienia, nie wpływa znacznie na wartość przerwy energetycznej. W przypadku kopolimeru  $[(Py-co-PyDCA)_8]^0$  przerwa wynosi 2,79 eV natomiast dla polimeru  $[A(PyMCA)_{16}]^0$  oraz  $[B(PyMCA)_{16}]^0$  wynosi 2,72 eV. Różnica wynosi ok. 0,07 eV. Otrzymany wynik wskazuje na to, że wraz ze zwiększaniem liczby grup karboksylowych w układzie, szerokość  $\Delta E_{H-L}$  maleje. W przypadku poziomów HOMO oraz LUMO zaobserwowano zmiany ich położenia w skali energii. Największa różnica jest widoczna pomiędzy  $[(Py)_{16}]^0$  (HOMO -3,94 eV, LUMO -0,76 eV) a  $[(PyDCA)_{16}]^0$  (HOMO -5,39 eV, LUMO -2,72 eV). Z tego powodu maksymalne przesunięcie poziomów HOMO wynosi w przybliżeniu 1,45 eV w stosunku od  $[(Py)_{16}]^0$  do  $[(PyDCA)_{16}]^0$ . Natomiast dla poziomów LUMO maksymalne przesunięcie jest o ok. 1,96 eV. Ponadto w przypadku poziomów HOMO oraz LUMO również zaobserwowano nieznaczne zmiany położenia w skali energii dla układów z taką samą liczbą grup karboksylowych w oligomerze jak i kooligomerze. Zakres zmiany położenia poziomów zarówno HOMO oraz LUMO w skali energii dla układów z taką samą liczbą grup karboksylowych wynosi ok. 0,18 eV.



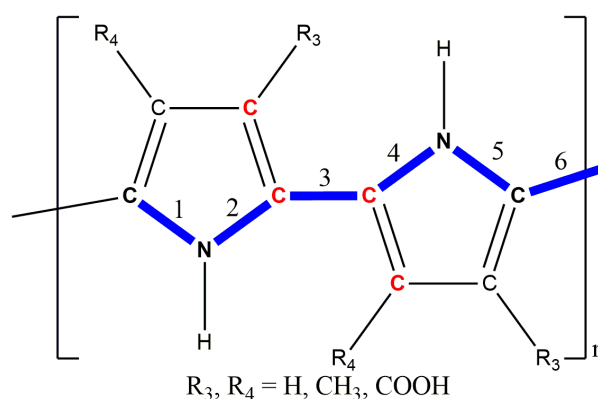
Rys. 8.6. Zmiana szerokości przerwy energetycznej wraz z zmianą położenia poziomów HOMO oraz LUMO dla układów sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi, złożonych z ośmiu merów.

Powyższe wyniki wskazują, że w skali energii obniżeniu ulegają zarówno poziomy HOMO jak i LUMO badanych układów. Ponadto zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem liczby grup karboksylowych dochodzi do coraz większego obniżenia poziomów HOMO oraz LUMO w stosunku do oligomeru pirolowego.

### 8.1.3. Analiza struktury cząsteczkowej oligomerów i kooligomerów w zależności od grup funkcyjnych i stopnia zjonizowania

Znajomość struktury molekularnej polimerów przewodzących jest bardzo istotna, ponieważ wpływa ona na ich strukturę elektronową; stopień skręcenia łańcucha wpływa na wielkość przykrycia orbitali  $\pi$  w szkielecie polimeru, co ma wpływ na delokalizację nośnika ładunku, a to ma wpływ na właściwości przewodzące polimeru. Wykorzystując metody obliczeniowe chemii kwantowej można przewidywać teoretycznie jak będzie wyglądała geometria cząsteczkowa nowo syntezowanych polimerów. W pracy zadano sobie pytanie, jak zmienia się struktura cząsteczkowa oligomeru pirolowego, jeżeli podstawia się go grupami elektronodonorowymi lub elektronoakceptorowymi. Z tego powodu przeprowadzona została analiza teoretyczna geometrii modelowych układów oraz wpływu grup funkcyjnych na ich strukturę. Ponadto zbadano wpływ stopnia jonizacji na geometrię oligomerów pomiędzy

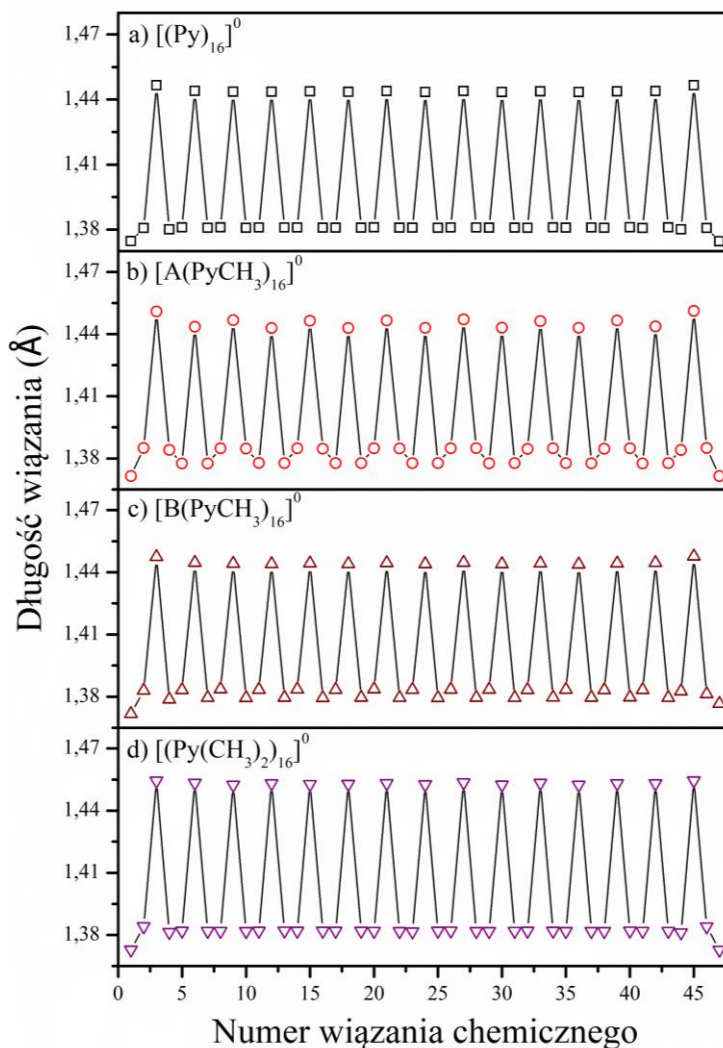
układami neutralnymi a zjonizowanymi; obliczenia wykonano dla układów neutralnych ( $q = 0$ ) oraz zjonizowanych ( $q = -, 2-$ ). Geometria początkowa w procesie optymalizacji dla układów zjonizowanych była taka sama jak układów neutralnych (rozdz. 6.1). Badania geometrii zoptymalizowanych oligomerów zostały przeprowadzone dla układów złożonych z 8 merów. Do analizy wybrane zostały wiązania C–N (1, 4), N–C (2, 5) oraz C–C (3, 6), które zostały zaznaczone kolorem niebieskim na rysunku 8.7. Analiza długości oraz zmian długości wywołanych jonizacją układu pozwala odpowiedzieć na pytanie, w jaki sposób ładunek wpływa na zmianę struktury molekularnej oligomeru.



Rys. 8.7. Wiązania chemiczne (zaznaczone na niebiesko) wykorzystane w analizie długości i zmian długości układów o różnym stopniu zjonizowania. Pogrubioną czcionką (kolor czerwony) zostały zaznaczone atomy węgla tworzące kąt dwusieczny pomiędzy dwoma sąsiadującymi heterocyklami.

Na rysunku 8.8 przedstawiono długości wiązań dla neutralnych układów sfunkcjonalizowanych grupami metylowymi b)  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ , c)  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ , d)  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$  oraz dla referencyjnego układu pirolowego a)  $[(\text{Py})_{16}]^0$ . Dla każdego z badanych oligomerów z grupami  $\text{CH}_3$  długość wiązania C–C (patrz. Rys. 8.7 wiązanie 3 oraz 6) pomiędzy kolejnymi heterocyklami wynosi od 1,44 do 1,46 Å. Wartości te są zbliżone do wyników otrzymanych przez Okura i inni [260] dla oligomerów pirolowych. Obliczenia Okur przeprowadzał wykorzystując funkcjonal B3P86; średnie długości wynosiły 1,46 Å. W przypadku danego typu wiązania, długości są w przybliżeniu stałe w całym szkielecie oligomeru. Średnie wartości długości wiązania C–C wynoszą odpowiednio 1,444, 1,446, 1,445 oraz 1,453 Å dla  $[(\text{Py})_{16}]^0$ ,  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$ . Natomiast średnie długości wiązań C–N wynoszą odpowiednio 1,380, 1,381, 1,379 oraz 1,381 Å dla  $[(\text{Py})_{16}]^0$ ,  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$ . Średnie długości wiązania C–N są również bardzo zbliżone do siebie. W przypadku wiązań N–C średnie długości wynoszą odpowiednio 1,380, 1,381, 1,383 oraz 1,381 Å dla  $[(\text{Py})_{16}]^0$ ,  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$ . Podsumowując, dla oligomerów

metrylopirolowych średnie długości wiązań C–C zawierają się w przedziale 1,444 – 1,453 Å, C–N 1,379 – 1,381 Å oraz dla wiązania N–C 1,380 – 1,383 Å. Z tego powodu, że przedział zmienności wartości średnich długości wiązań każdego typu jest w granicach maksymalnie dla C–C 0,01 Å, C–N oraz N–C 0,003 Å i można uznać, że układy są bardzo podobne pod względem długości wiązań. Ponadto otrzymane wartości długości wiązań dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$  są bardzo zbliżone do wartości wiązań otrzymanych dla oligomeru pirolowego.

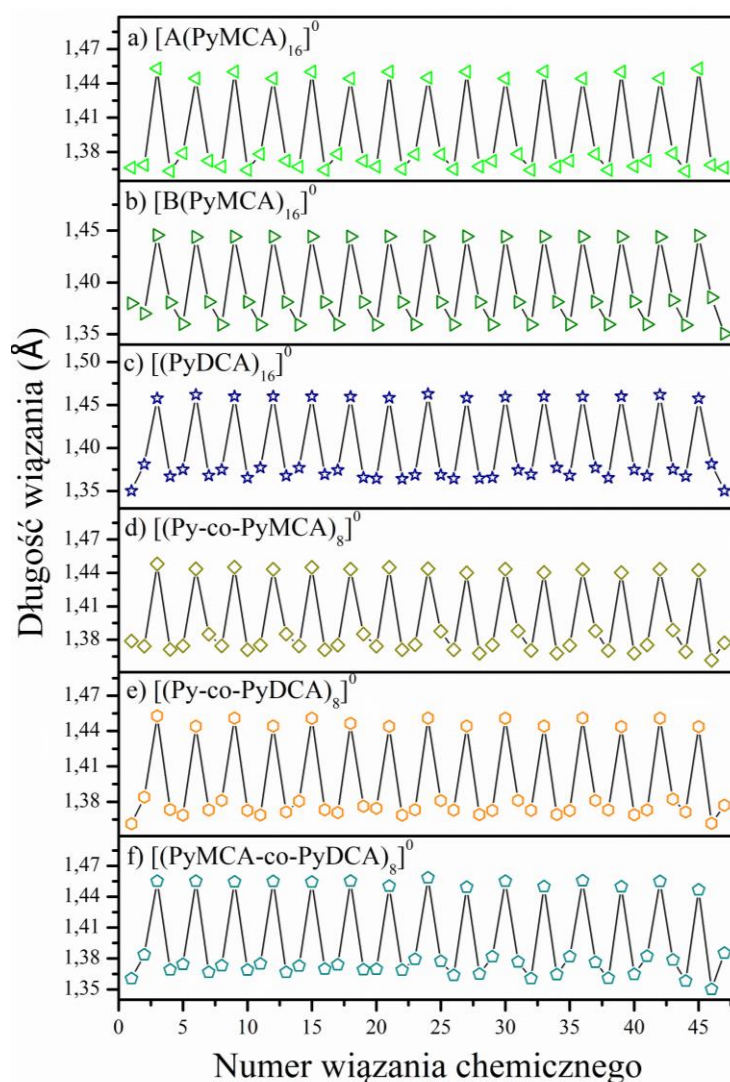


Rys. 8.8. Wyznaczone długości wiązań C–N, N–C oraz C–C dla: a)  $[(\text{Py})_{16}]^0$ ; b)  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ ; c)  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz d)  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$ .

Na rysunku 8.9 przedstawiono długości wiązań C–N, N–C oraz C–C dla układów z grupami karboksylowymi. Średnie długości wiązań C–C, C–N oraz N–C dla  $[\text{A}(\text{PyMCA})_{16}]^0$  wynoszą średnio 1,448 Å, 1,370 Å oraz 1,370 Å. W przypadku  $[\text{B}(\text{PyMCA})_{16}]^0$  średnie długości wiązań wynoszą 1,444 Å (C–C), 1,381 Å (C–N) oraz 1,359 Å (N–C). Natomiast dla  $[(\text{PyDCA})_{16}]^0$  wiązania C–C mają średnią długość 1,460 Å, C–N

1,369 Å oraz N–C 1,369 Å. Wiązania między pierścieniowe w przypadku oligomerów (a) oraz (b) mają zbliżoną wartość i ich różnica wynosi 0,004 Å. W przypadku układu (c) różnica jest większa i wynosi odpowiednio 0,012 Å (a) i 0,016 Å (b). Zjawisko to może być spowodowane obecnością dwóch grup karboksylowych przyłączonych do pierścienia heterocyklicznego. Grupy karboksylowe wywierają efekt elektronoakceptorowy, powodują wydłużenie się wiązań C–C międzypierścieniowych. Średnie długości wiązań C–N oraz N–C wynoszą tyle samo w przypadku układów (a) oraz (c). Natomiast w przypadku układu  $[B(PyMCA)_{16}]^0$  zaobserwowano różnice pomiędzy C–N a N–C i wynosi ona 0,022 Å.

Dla kooligomeru  $[(Py-co-PyMCA)_{16}]^0$  średnie długości wiązania C–C, C–N oraz N–C wynoszą odpowiednio 1,443 Å, 1,377 Å oraz 1,374 Å. W przypadku  $[(Py-co-PyDCA)_{16}]^0$  średnie długości wiązania C–C, C–N oraz N–C wynoszą odpowiednio 1,448 Å, 1,373 Å oraz 1,374 Å. Natomiast dla  $[(PyMCA-co-PyDCA)_{16}]^0$  wynoszą 1,453 Å (C–C), 1,368 Å (C–N) oraz 1,373 Å (N–C). W przypadku kooligomerów z grupami karboksylowymi różnice średniej długości wiązań C–C oraz C–N wynoszą 0,01 Å, natomiast dla wiązań N–C średnie długości są prawie identyczne. Podsumowując, dla całej grupy oligomerów oraz kooligomerów akceptorowych średnie długości wiązań C–C zawierają się w granicach 1,443 – 1,460 Å, C – N, 1,369 – 1,381 Å oraz dla wiązania N–C 1,359 – 1,374 Å. Otrzymane wyniki są porównywalne z wynikami otrzymanymi dla oligomerów pirolowych [72, 78, 260]. Z tego powodu, że rozpiętość wartości średnich długości wiązań każdego typu jest w granicach maksymalnie mniejszych niż 0,02 Å, można przypuszczać, że układy są bardzo zbliżone pod względem geometrii.

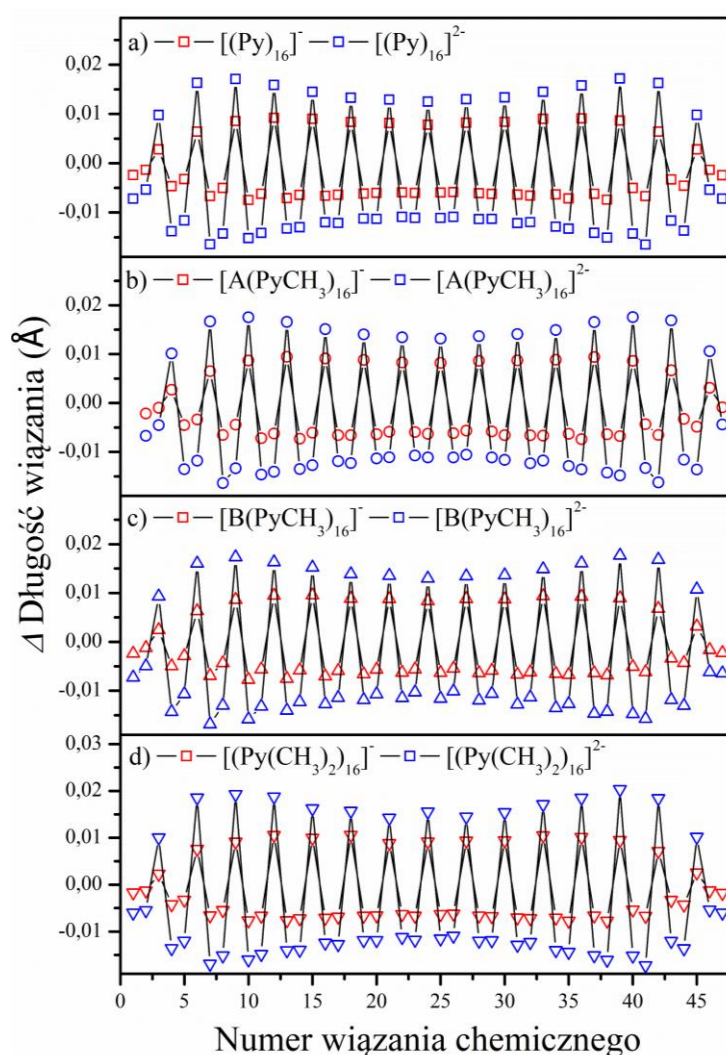


Rys. 8.9. Wyznaczone długości wiązań C–N, N–C oraz C–C dla: a)  $[A(PyMCA)_{16}]^0$ , b)  $[B(PyMCA)_{16}]^0$ , c)  $[(PyDCA)_{16}]^0$ , d)  $[(Py-co-PyMCA)_8]^0$ , e)  $[(Py-co-PyDCA)_8]^0$  oraz f)  $[(PyMCA-co-PyDCA)_8]^0$ .

Zoptymalizowano również struktury cząsteczkowe dla układów zjonizowanych. Na rysunku 8.10 przedstawiono zmiany długości wiązań w oligomerach podstawionych grupami metylowymi oraz oligomeru polipirołowego wywołane jonizacją układów. Dla  $[(Py)_{16}]^-$  (rysunek 8.10a) zauważono, że zmiany długości wiązań są obecne w całym szkielecie oligomeru [260]. Największa zmiana długości wiązań pojawia się w środkowej części oligomeru i zmniejsza się wraz ze zbliżaniem się do końca łańcucha. Wielkość zmian wynosi ok. 0,01 Å. Inne zachowanie obserwujemy dla układu  $[(Py)_{16}]^{2-}$ . W tym przypadku zaobserwowano większe zmiany długości wiązań na końcach łańcucha, w porównaniu do tego co zauważono do układu na pierwszym stopniu jonizacji. Zmiany długości wiązań zmniejszają się wraz ze zbliżaniem do środka molekuly. Jednakże wszystkie zmiany długości wiązań są i tak większe niż w przypadku pierwszego stopnia jonizacji i wynoszą ok. 0,015 Å.



W przypadku układów sfunkcjonalizowanych grupami metylowymi, zaobserwowano zmiany długości wiązań podobne jak w przypadku oligomerów pirolowych. Dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^-$  modyfikacje długości wiązań są równomiernie rozłożone w całej cząsteczce i wynoszą ok. 0,01 Å. Podobna sytuacja jest dla układów  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^{2-}$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^{2-}$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^{2-}$ , w których największe zmiany w geometrii oligomerów zaobserwowano dla wiązań znajdujących się bliżej zakończenia łańcucha niż tych znajdujących się w części środkowej. Różnice długości, w stosunku do układów neutralnych, wynoszą ok. 0,015 Å.



Rys. 8.10. Różnice długości wiązań dla zjonizowanych układów z grupami metylowymi i pirolowych (pierwszy i drugi stopień jonizacji) w stosunku do odpowiednich długości wiązań dla układów neutralnych.

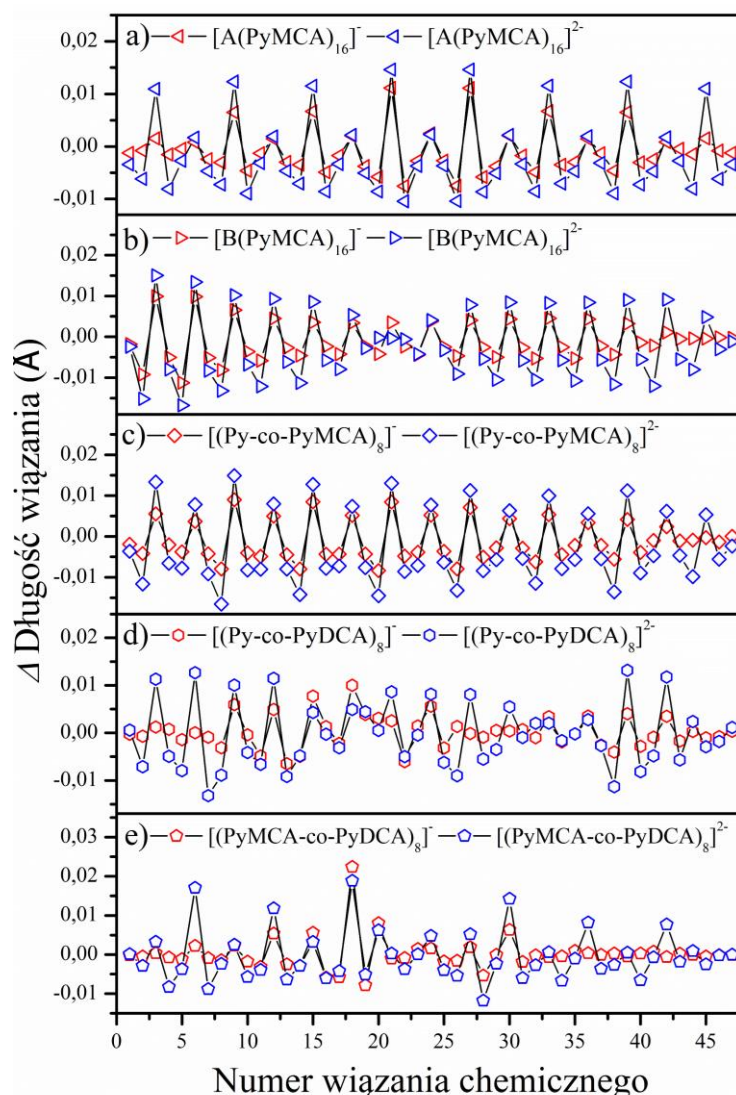
Na rysunku 8.11 przedstawiono zmiany długości wiązań w oligomerach i kooligomerach podstawionych grupami karboksylowymi wywołane jonizacją. W przypadku  $[\text{A}(\text{PyMCA})_{16}]^q$  (rysunek 8.11a) dla pierwszego oraz drugiego stopnia jonizacji



zaobserwowano zmiany długości wiązań. W przypadku  $[A(PyMCA)_{16}]^-$  największa zmiana długości wiązań jest w środkowej części molekuly w stosunku do wiązań znajdujących się w zewnętrznych częściach. Zmiany długości zaobserwowano w granicach ok. 0,01 Å (środek) do ok. 0,001 Å (brzegi). Natomiast w przypadku  $[A(PyMCA)_{16}]^{2-}$  zauważono największą zmianę w środkowej części, z tą różnicą, że wartość zmian jest prawie równomiernie rozłożona w całej długości cząsteczki. W tym przypadku zmiany są w zakresie ok. 0,01 – 0,015 Å (nie licząc zmian na krańcach cząsteczki). Inaczej wygląda sytuacja dla  $[B(PyMCA)_{16}]^q$ . W tym przypadku występują wyraźnie widoczne obszary (1-20 oraz 25-47 wiązanie) zmian długości wiązań związane ze zmianą stopnia zjonizowania. W centralnej części cząsteczki zmiany długości są bardzo małe tzn. poniżej 0,005 Å, co pokazuje podział obszarów (na lewy oraz prawy). Zarówno dla  $[B(PyMCA)_{16}]^-$  jak i  $[B(PyMCA)_{16}]^{2-}$ , w tych obszarach widać zmiany długości wiązań. Dla układu jednokrotnie zjonizowanego obserwowane różnice są mniejsze niż dla układu dwukrotnie zjonizowanego. Ponadto dla obszaru pierwszego obserwujemy niesymetryczną zmianę długości wiązań. Dla obszaru drugiego zmiany długości wiązań są symetryczne. Zmiany długości wiązań dla  $[B(PyMCA)_{16}]^-$  występują w zakresie 0,0001 – 0,011 Å. Natomiast dla  $[B(PyMCA)_{16}]^{2-}$   $\Delta$  długości wiązań są w zakresie 0,001 – 0,015 Å. W przypadku  $[(Py-PyMCA)_8]^q$  zaobserwowano tendencje zmian podobną jak w przypadku oligomeru a). Zmiany długości wiązań dla  $[(Py-co-PyMCA)_8]^-$  występują w całej długości cząsteczki, gdzie największe są dla środkowej części cząsteczki i zmniejszają się wraz ze zbliżaniem do krawędzi. Zmiany długości zaobserwowano w granicach 0,001 – 0,008 Å. Podobną sytuację obserwujemy dla  $[(Py-co-PyMCA)_8]^{2-}$ . Jednakże zmiany długości są większe niż dla układu na pierwszym stopniu jonizacji i zawierają się w granicach 0,001 – 0,013 Å. Dla układów  $[(Py-co-PyDCA)_8]^q$  oraz  $[(PyMCA-co-PyDCA)_8]^q$  trudno jest wskazać tendencję zmian długości wiązań. Zmiany długości dla  $[(Py-co-PyDCA)_8]^-$  zawierają się w granicach 0,0001 – 0,01 Å, natomiast dla  $[(Py-co-PyDCA)_8]^{2-}$  0,0001 – 0,013 Å. W przypadku  $[(PyMCA-co-PyDCA)_8]^-$  zmiany długości są niewielkie i w większości przypadków wynoszą mniej niż 0,001 Å.  $[(PyMCA-co-PyDCA)_8]^{2-}$  charakteryzuje się większymi zmianami długości wiązań, jednakże bez zauważalnej tendencji. Średnie wartości zawierają się w przedziale 0,001 – 0,011 Å.

Dla układów z grupami karboksylowymi zaobserwowano, że w momencie wprowadzenia dwóch grup karboksylowych do jednego pierścienia w merze, nie zauważono żadnych tendencyjnych zmian długości wiązań w szkieletach oligomerów. Zaobserwowano, że dla układów sfunkcjonalizowanych grupami elektronodonorowymi oraz elektronoakceptorowymi, jednokrotna jonizacja układu wpływa w mniejszym stopniu

na zmianę długości wiązań niż dwukrotna. Wartości zmian długości wiązań dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji nie wynoszą więcej niż 0,015 Å.



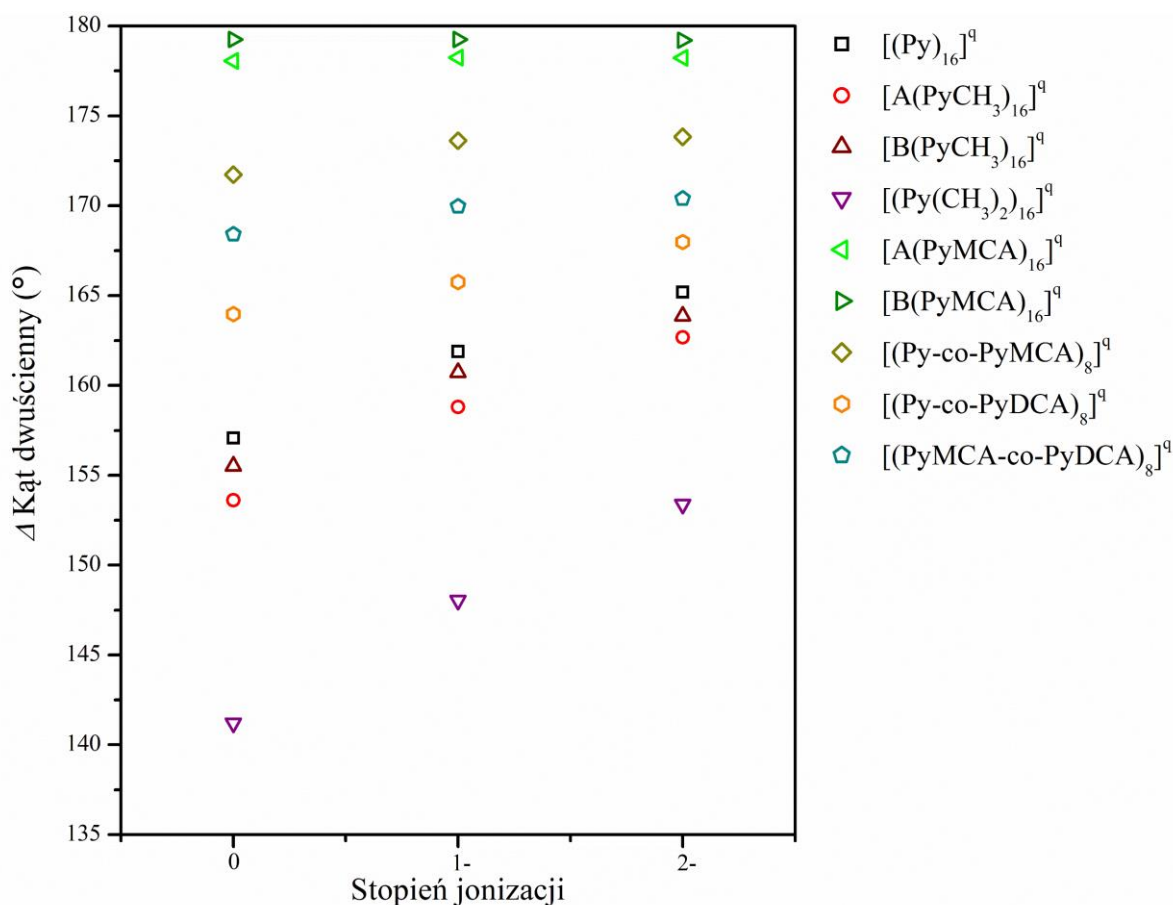
Rys. 8.11. Różnice długości wiązań dla zjonizowanych układów z grupami karboksylowymi (pierwszy i drugi stopień jonizacji) w stosunku do donorowych układów neutralnych.

Na rysunku 8.12 przedstawione są zmiany średniej wartości kąta dwuściennego badanych układów sfunkcjonalizowanych grupami  $CH_3$  oraz  $COOH$  wywołane jonizacją układu. Analizowany kąt dwuścienny  $C-C-C-C$  zaznaczono pogrubioną linią na rysunku 8.7. Dla oligomerów pirolowych zmiana wynosi odpowiednio  $157,08^\circ$   $[(Py)_{16}]^0$ ,  $161,89^\circ$   $[(Py)_{16}]^-$  oraz  $165,19^\circ$   $[(Py)_{16}]^{2-}$ . Oznacza to, że wraz ze zwiększaniem stopnia jonizacji układu, geometria rdzenia oligomeru ulega wypłaszczeniu w stosunku do układu neutralnego. Dla oligomerów  $[A(PyCH_3)_{16}]^0$  oraz  $[B(PyCH_3)_{16}]^0$  średnie wartości kątów dwuściennych wynoszą odpowiednio dla neutralnego  $153,61^\circ$  oraz  $155,52^\circ$ , na pierwszym stopniu jonizacji  $158,81^\circ$ ,  $160,73^\circ$ , na drugim stopniu jonizacji wynoszą  $162,68^\circ$  oraz  $163,87^\circ$ . Natomiast dla

$[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^q$  kąty dwuściennie wynoszą odpowiednio  $141,21^\circ$   $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$ ,  $146,03^\circ$   $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^-$  oraz  $153,38^\circ$   $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^{2-}$ . Na tej podstawie można przypuszczać, że grupy metylowe wpływają na większe skrócenie układu w procesie optymalizacji w porównaniu do referencyjnych układów pirolowych. Układy z jedną grupą metylową wykazują większe wartości średniego kąta dwuściennego niż układ zawierający dwie grupy metylowe w pierścieniu heterocyklicznym. Ponadto zauważono, że oligomery te wykazują taką samą tendencją wypłaszczenia struktury geometrycznej w funkcji zjonizowania układu w stosunku do układów neutralnych, jak w przypadku oligomerów pirolowych. Dla układów  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^q$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^q$  różnice wartości średniej kąta skrócenia w danym stopniu jonizacji różnią się o mniej niż  $2^\circ$ . Z tego powodu można założyć, że miejsce podstawienia grup metylowych w heterocyklach wpływa w nieznaczny sposób na geometrię zoptymalizowanych układów zarówno neutralnych jak i zjonizowanych (pierwszy oraz drugi stopień).

Zmiany średnich wartości kąta skrócenia dla układów z grupami metylowymi w funkcji jonizacji wynoszą  $8 - 12^\circ$ . Dla kooligomeru  $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^q$  wartości kąta dwuściennego wynoszą odpowiednio  $171,73^\circ$   $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^0$ ,  $173,61^\circ$   $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^{-1}$  oraz  $173,81^\circ$   $[(\text{Py-PyMCA})_8]^{2-}$ . W przypadku oligomerów  $[\text{A}(\text{PyMCA})_{16}]^q$  oraz  $[\text{B}(\text{PyMCA})_{16}]^q$  otrzymano następujące wartości: dla stanu neutralnego:  $178,85^\circ$ ,  $178,24^\circ$ ; pierwszego stopnia jonizacji:  $178,23^\circ$ ,  $179,25^\circ$ ; drugiego stopnia jonizacji  $179,25^\circ$  oraz  $179,21^\circ$ . Uzyskane wartości dla  $[(\text{Py-co-PyDCA})_8]^q$  wynoszą odpowiednio  $163,97^\circ$ ,  $165,75^\circ$ ,  $167,99^\circ$  dla stanu neutralnego, na pierwszym stopniu jonizacji oraz na drugim stopniu jonizacji. Dla  $[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_8]^q$  otrzymano średnie wartości kąta wynoszące  $168,41^\circ$ ,  $169,97^\circ$  oraz  $170,40^\circ$ . Wyniki obliczeń wskazują, że podstawienie już jednej grupy karboksylowej w danym merze powoduje wypłaszczenie się struktury cząsteczkowej oligomerów w stosunku do układów polipirolowych. Świadczy o tym zwiększenie się średniej wartości kąta dwuściennego. Największą wartość kąta dwuściennego posiadają układy  $[\text{A}(\text{PyMCA})_{16}]^q$  oraz  $[\text{B}(\text{PyMCA})_{16}]^q$  i zawiera się ona w zakresie  $178^\circ - 180^\circ$ . Otrzymane rezultaty wskazują, że statystycznie układy zawierające równomierne rozłożone grup karboksylowych w pozycji 3 meru wykazują się największym stopniem planarności. Widać to na przykładzie  $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^q$  w stosunku do  $[(\text{Py-co-PyDCA})_8]^q$ , gdzie pomimo zwiększenia liczby grup karboksylowych w danym merze (z jednej grupy do dwóch grup przy pierścieniu), wartości kątów dwuściennych są mniejsze, a różnica wynosi  $6 - 8^\circ$ . Podobną sytuację zauważono w przypadku układów  $[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_8]^q$ , gdzie pomimo

podstawienia kolejnej grupy karboksylowej w merze wartości średnie kątów skręcenia są mniejsze niż dla  $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^q$  (jednakże większe niż dla  $[(\text{Py-co-PyMCA})_8]^q$ ).

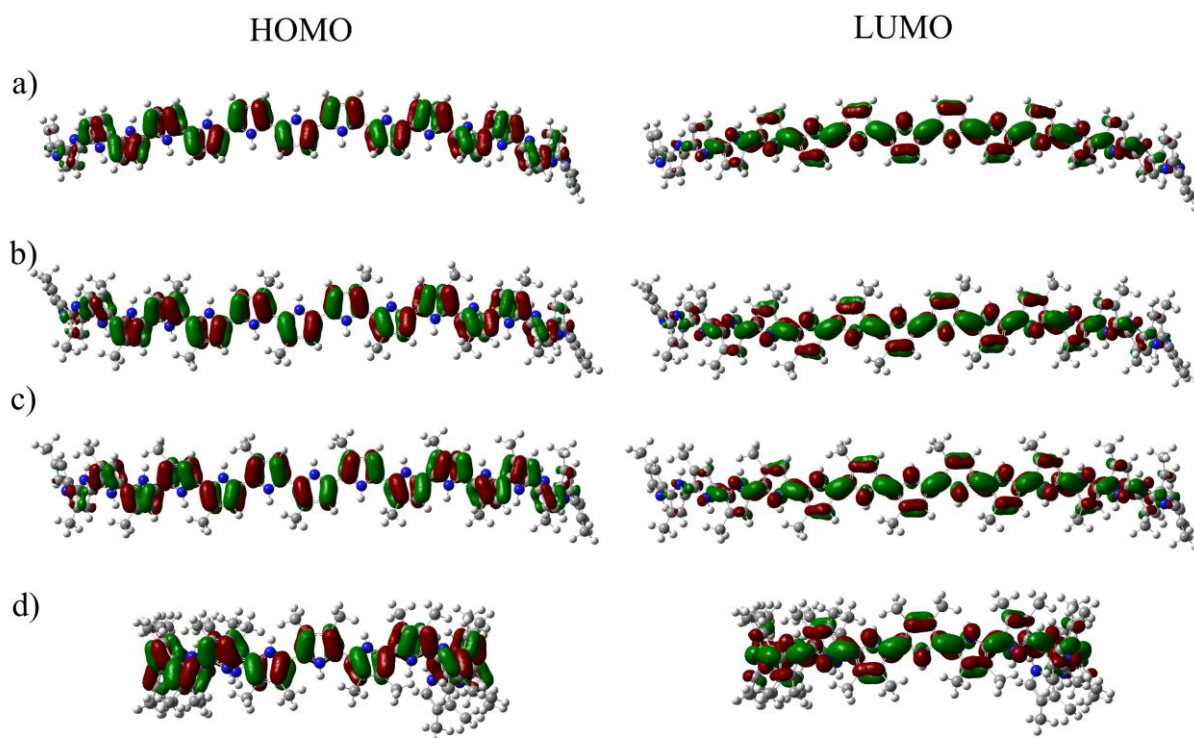


Rys. 8.12. Średnia wartość kąta dwuściennego pomiędzy dwoma kolejnymi pierścieniami heterocyklicznymi obliczona dla wiązań C–C–C–C (Rys. 8.7) w funkcji stopnia jonizacji układu.

Podsumowując, otrzymane wyniki dla układów z grupami karboksylowymi wskazują, że największe wypłaszczenie jest dla układów zawierających po jednej grupie karboksylowej na pierścień heterocykliczny. Ponadto pokazano, że podstawienie dwóch grup karboksylowych przy jednym heterocyklu utrudnia w procesie optymalizacji otrzymanie struktury planarnej. Zawada sferyczna grup karboksylowych uniemożliwia uzyskanie lepszego przykrycia sąsiednich orbitali  $\pi$  w szkielecie oligomeru. Jeżeli chcielibyśmy uzyskać polimery o relatywnie wysokim przewodnictwie elektrycznym, to powinniśmy brać pod uwagę nie tylko odpowiednią koncentrację nośników ładunku (możliwość ich jonizacji), ale także dużą ruchliwość elektronów  $\pi$  w łańcuchu. Można to osiągnąć dla odpowiedniego kąta skręcenia, który zapewniłby efektywne przykrycie sąsiednich orbitali  $\pi$ . Otrzymane rezultaty badań wskazują, że układy pirolowe podstawione jedną grupą karboksylową w pierścieniu spełniają te wymagania. Z tego względu w badaniach eksperymentalnych właściwości fizykochemicznych polimerów skupiono się na tej właśnie grupie materiałów.

#### 8.1.4. Analiza rozkładu gęstości elektronowej oligomerów

W poprzednich podrozdziałach przedyskutowano strukturę cząsteczkową oraz elektronową oligomerów i kooligomerów. Na podstawie otrzymanych rezultatów postawiono sobie pytanie, jaki jest rozkład przestrzenny elektronów  $\pi$  w łańcuchu i czy możliwe jest uzyskanie separacji ładunku w obrębie łańcucha indukowanego wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku; jest to istotne z punktu widzenia zastosowań polimerów w optoelektronice. Na rysunku 8.13 przedstawiono przestrzenne rozkłady gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla neutralnych układów z grupami metylowymi oraz oligomeru pirolowego. Zaobserwowano, że rozkład gęstości elektronowej na orbitalu molekularnym HOMO zarówno dla układu pirolowego jak i układów z grupami  $\text{CH}_3$  znajduje się głównie na wiązaniach C–C w pierścieniach heterocyklicznych. Rozkład gęstości elektronowej rozciąga się w całej długości oligomerów, za wyjątkiem końcowych pierścieni oligomerów. W przypadku poziomu LUMO zauważono, że rozkład przestrzenny gęstości elektronowej znajduje się na wiązaniach C–C pomiędzy pierścieniami oraz w pierścieniu (położenia 3 oraz 4). W tym przypadku również zaobserwowano, że rozkład przestrzenny gęstości elektronowej jest podobny w całej objętości oligomeru, z wyjątkiem pierścieni znajdujących się końcach łańcucha. Otrzymane rezultaty wskazują, że zarówno rozkład przestrzenny gęstości elektronowej HOMO oraz LUMO dla układów sfunkcjonalizowanych grupami  $\text{CH}_3$  jest bardzo podobny do rozkładów w oligomerze pirolowym.

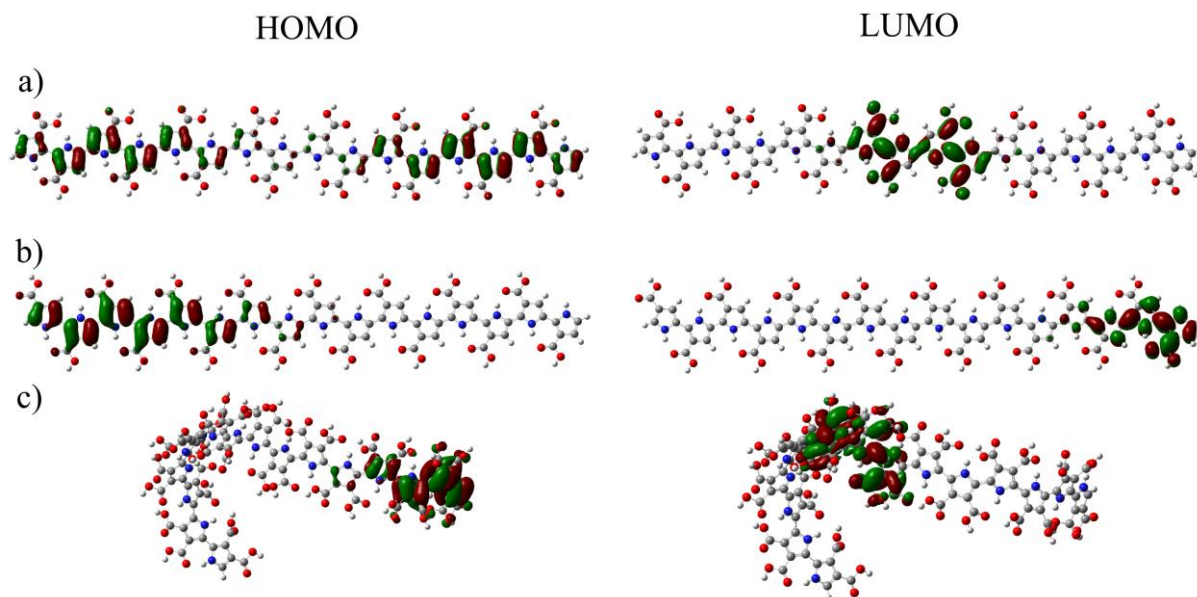


Rys. 8.13. Przestrzenny rozkład gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla:  $[(\text{Py})_{16}]^0$  a),  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  b),  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  c),  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$  d).

Na rysunku 8.14 przedstawiono przestrzenne rozkłady gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla neutralnych oligomerów z grupami COOH w pozycji 3 oraz 4 pierścieni pirolowych. Zaobserwowano, że układy oligomerowe sfunkcjonalizowane grupami karboksylowymi wykazują inny rozkład gęstości elektronowej niż układy z grupami metylowymi. W przypadku układu  $[\text{A}(\text{PyMCA})_{16}]^0$  rozkład gęstości elektronowej dla orbitalu HOMO jest zlokalizowany na pierwszych oraz ostatnich sześciu pierścieniach. Na wewnętrznych czterech pierścieniach nie obserwowano występowania gęstości elektronowej. Rozkład gęstości elektronowej w głównej części rozciąga się na wiązaniach C–C znajdujących się w pierścieniu. W przypadku orbitalu LUMO, gęstość elektronowa jest skupiona na wewnętrznych czterech pierścieniach. Ponadto jest rozłożona zarówno na pierścieniach jak i grupach karboksylowych. Dla  $[\text{B}(\text{PyMCA})_{16}]^0$  zauważono, że gęstość elektronowa związana z orbitalem HOMO znajduje się na pierwszych ośmiu pierścieniach. Rozciąga się ona zarówno na wiązaniach C–C oraz C–N znajdujących się w pierścieniu oraz między pierścieniem a grupą funkcyjną. Natomiast dla orbitalu LUMO zauważono, że gęstość elektronowa znajduje się głównie na ostatnich pięciu pierścieniach. Jednakże rozkład gęstości rozciąga się zarówno na szkielecie oligomeru jak i grupach funkcyjnych. W przypadku  $[(\text{PyDCA})_{16}]^0$  gęstość elektronowa dla HOMO skupiona jest na ostatnich pięciu heterocyklach, gdzie znajduje się zarówno na pierścieniach jak i grupach



funkcyjnych. Natomiast dla orbitalu LUMO rozciąga się na pięciu centralnych pierścieniach, również na szkielecie oligomeru jak i grupach funkcyjnych.



Rys. 8.14. Przestrzenny rozkład gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla:  $[A(PyMCA)_{16}]^0$  a),  $[B(PyMCA)_{16}]^0$  b),  $[(PyDCA)_{16}]^0$  c).

Powyższe wyniki wskazują, że w przypadku układów oligomerowych z grupami karboksylowymi, rozkład gęstości elektronowej zarówno na orbitalu molekularnym HOMO jak i LUMO nie jest jednorodny w całej długości oligomeru. Wskazuje to na możliwość występowania wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w wyniku przejścia  $HOMO \rightarrow LUMO$ , w badanych układach.

#### 8.1.5. Analiza struktury elektronowej oligomerów i kooligomerów

W tabeli 8.2 przedstawiono energie poziomów HOMO, LUMO,  $\Delta E_{H-L}$ ,  $E_{całk}$  oraz  $EA_{ukł}$  dla układów neutralnych oraz zjonizowanych z grupami  $CH_3$ ,  $COOH$  oraz oligomeru pirolowego. Dla zjonizowanych układów pirolowych poziomy HOMO oraz LUMO leżą odpowiednio przy energiach 0,37, 0,57 eV ( $[(Py)_{16}]$ ) oraz 1,88, 2,05 eV ( $[(Py)_{16}]^{-2}$ ). Wartości przerw energetycznych dla  $[(Py)_{16}]^{-1}$  oraz  $[(Py)_{16}]^{-2}$  wynoszą odpowiednio 0,20 oraz 0,17 eV. Położenia poziomów HOMO oraz LUMO dla zjonizowanych układów z grupami metylowymi na pierwszym stopniu jonizacji znajdują się w przedziale energii 0,37 – 0,92 eV. Natomiast dla układów dwukrotnie zjonizowanych  $E_{HOMO}$  oraz  $E_{LUMO}$  znajdują się w przedziale 1,92 – 2,27 eV. Ponadto dla układów z grupami metylowymi zaobserwowano, że wykazują prawie identyczne wartości przerwy  $\Delta E_{H-L}$  co oligomery pirolowe. Różnice w wartościach przerwy energetycznej są w granicach 0,01 eV.

Wyniki otrzymane dla tej grupy związków wskazują, że właściwości struktury elektronowej dla układów zjonizowanych są zbliżone do oligomerów pirolowych.

W przypadku zjonizowanych układów sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi położenia poziomów energetycznych HOMO dla pierwszego stopnia zjonizowania znajdują się w przedziale od -1,07 eV do -0,28 eV. Natomiast zakres zmian położenia energetycznego poziomu LUMO wynosi od -0,86 eV do -0,12 eV. W przypadku drugiego stopnia jonizacji energie poziomów znajdują się w zakresie 0,37 – 1,20 eV (HOMO) oraz 0,49 – 1,32 eV (LUMO). Wartość  $\Delta E_{H-L}$  znajduje się w przedziale 0,12 – 0,21 eV dla pierwszego stopnia zjonizowania. W przypadku układów dwukrotnie zjonizowanych,  $\Delta E_{H-L}$  wynosi od 0,10 do 0,12 eV. Ponadto zaobserwowano, że dla oligomerów wartości przerw  $\Delta E_{H-L}$  są mniejsze niż w przypadku układów kooligomerowych. Wyniki otrzymane dla tej grupy układów wskazują, że zarówno wartości  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  jak i  $\Delta E_{H-L}$  są mniejsze niż w przypadku oligomerów pirolowych. Wyjątkiem jest układ  $[(PyMCA-co-PyDCA)_8]^-$ , gdzie  $\Delta E_{H-L} = 0,21$  eV.

Wykorzystując wzór 2.7 obliczono również energię powinowactwa elektronowego układów neutralnych oraz zjonizowanych. Energie powinowactwa elektronowego dla  $[(Py)_{16}]^-$  oraz  $[(Py)_{16}]^{2-}$  wynoszą odpowiednio 2,64 i 1,15 eV. Dla  $[A(PyCH_3)_{16}]^-$  oraz  $[A(PyCH_3)_{16}]^{2-}$  wartość energii powinowactwa elektronowego wynosi odpowiednio 2,49 oraz 0,91 eV. Dla  $[B(PyCH_3)_{16}]^-$  oraz  $[B(PyCH_3)_{16}]^{2-}$  wartości  $EA_{ukl}$  wynoszą odpowiednio 2,48 oraz 0,92 eV. W przypadku  $[(Py(CH_3)_2)_{16}]^-$  i  $[(Py(CH_3)_2)_{16}]^{2-}$  wartości  $EA_{ukl}$  wynoszą odpowiednio 2,64 oraz 0,87 eV. Różnice w wartościach powinowactwa elektronowego dla  $[A(PyCH_3)_{16}]^-$  oraz  $[B(PyCH_3)_{16}]^-$  wynoszą 0,15 eV oraz 0,16 eV w stosunku do układu pirolowego. Układ  $[(Py(CH_3)_2)_{16}]^-$  wykazuje taką samą  $EA_{ukl}$  jak układ  $[(Py)_{16}]^-$ . W przypadku drugiego stopnia jonizacji otrzymano różnice wartości powinowactwa elektronowego wynoszące 0,24 eV, 0,23 eV oraz 0,28 eV odpowiednio dla  $[A(PyCH_3)_{16}]^{2-}$ ,  $[B(PyCH_3)]^{2-}$  oraz  $[(Py(CH_3)_2)_{16}]^{2-}$ . Powinowactwo elektronowe pierwszego oraz drugiego stopnia jonizacji dla układów z grupami metylowymi ulega zmniejszeniu w stosunku do zjonizowanych układów pirolowych. Ponadto zaobserwowano, że różnice energii powinowactwa elektronowego pomiędzy dwoma układami (A i B) z jedną grupą metylową wynoszą 0,01 eV dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji.

Energie powinowactwa elektronowego dla  $[A(PyMCA)_{16}]^-$  oraz  $[A(PyMCA)_{16}]^{2-}$  wynoszą 3,68 eV oraz 3,57 eV. W przypadku  $[B(PyMCA)_{16}]^-$  oraz  $[B(PyMCA)_{16}]^{2-}$  wartości wynoszą 3,51 eV oraz 2,89 eV. Dla kooligomerów wartości powinowactwa elektronowego wynoszą: 3,21 eV ( $[Py-co-PyMCA)_8]^-$ ), 2,50 eV ( $[Py-co-PyMCA)_8]^{2-}$ ), 3,84 eV ( $[Py-co-$



PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>-</sup>), 3,47 eV ([Py-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>), 3,96 eV ([PyMCA-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>-</sup>) oraz 3,99 eV ([PyMCA-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>). Zaobserwowano, że zarówno dla pierwszego jak i drugiego stopnia jonizacji układów akceptorowych,  $EA_{\text{ukł}}$  wzrasta w stosunku do układów pirolowych oraz sfunkcjonalizowanych grupą CH<sub>3</sub>. Dla pierwszego stopnia jonizacji energie średnio wzrastają o 0,6 – 1 eV. Natomiast w przypadku drugiego stopnia jonizacji wzrost wynosi 1,5 – 2 eV. Energie powinowactwa elektronowego również zmieniają się wraz ze wzrostem liczby grup karboksylowych w merze od 3,21 do 3,96 eV (pierwszy stopień jonizacji) oraz od 2,50 do 3,99 eV (drugi stopień). Ponadto w przypadku, gdy mamy do czynienia z różnym podstawianiem takiej samej liczby grup karboksylowych w merze, zaobserwowano różne wartości energii powinowactwa elektronowego. Różnica energii powinowactwa elektronowego pomiędzy [A(PyMCA)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup> a [B(PyMCA)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup> wynosi ok. 0,7 eV.

Tab. 8.2. Obliczone  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{całk}}$  oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów i kooligomerów sfunkcjonalizowanych grupami CH<sub>3</sub> oraz COOH. Obliczenia zostały wykonane na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d) oraz TD-DFT/TD-B3LYP/6-31G(d).

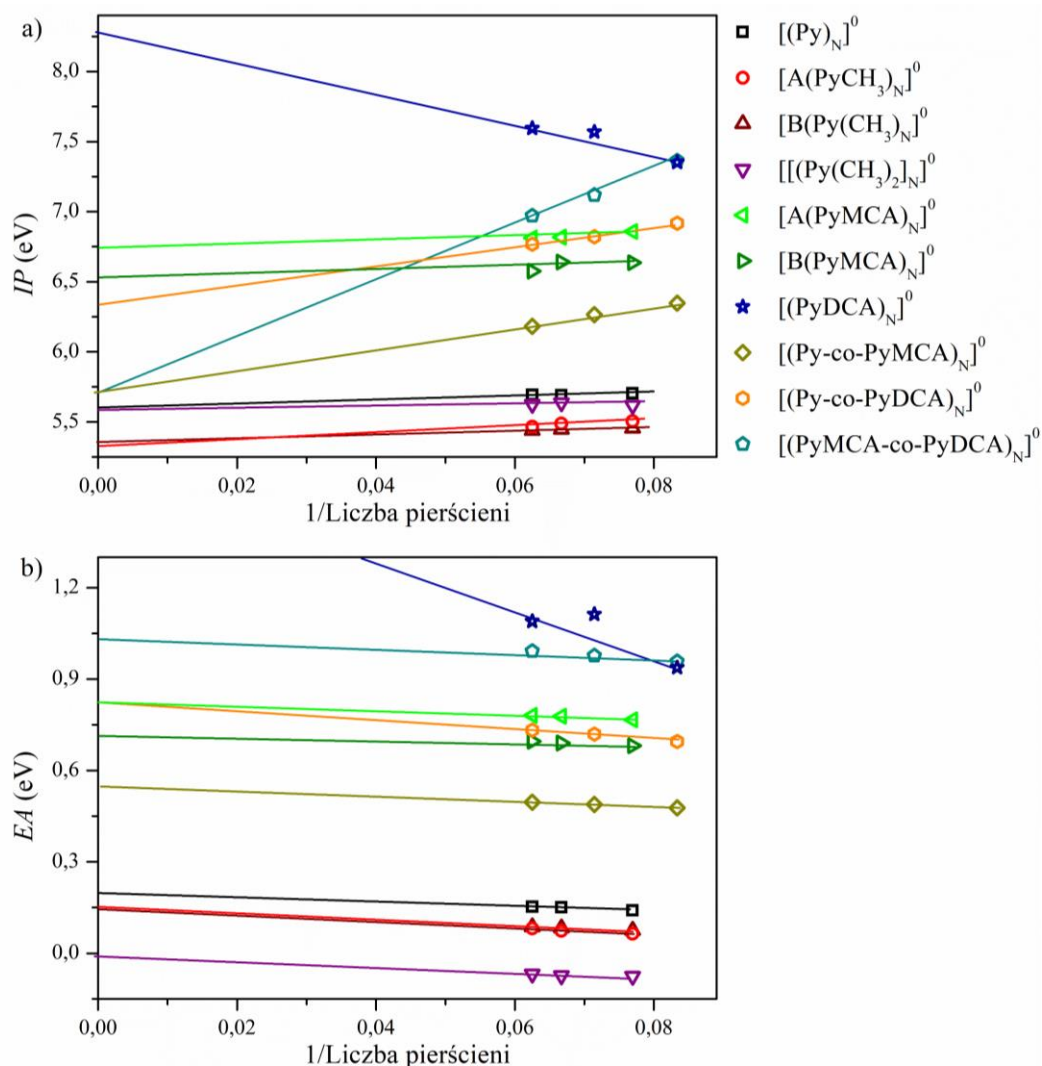
Układy	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)	$E_{\text{całk}}$ (eV)	$EA_{\text{ukł}}$ (eV)
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-3,94	-0,76	3,18	-91017,01	
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	0,37	0,57	0,20	-91019,65	2,64
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	1,88	2,05	0,17	-91018,16	1,15
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-3,77	-0,62	3,16	-108135,11	
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	0,48	0,69	0,21	-108137,60	2,49
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	1,94	2,11	0,17	-108136,02	0,91
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-3,75	-0,62	3,13	-108135,22	
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	0,46	0,66	0,20	-108137,70	2,48
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	1,92	2,09	0,17	-108136,14	0,92
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-3,89	-0,30	3,59	-125252,67	
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	0,71	0,92	0,21	-125255,31	2,64
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	2,09	2,27	0,18	-125253,54	0,87
[A(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-4,79	-2,07	2,72	-173123,13	
[A(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	-0,78	-0,65	0,13	-173126,81	3,68
[A(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	0,59	0,70	0,11	-173126,70	3,57
[B(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	-4,62	-1,90	2,76	-173124,82	
[B(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	-0,37	-0,25	0,12	-173128,33	3,51
[B(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	1,11	1,21	0,10	-173127,71	2,89
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	-4,32	-1,48	2,84	-132070,25	
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	-0,28	-0,12	0,16	-132073,46	3,21
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	1,20	1,32	0,12	-132072,75	2,50
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	-4,76	-1,97	2,79	-173119,56	
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	-0,64	-0,50	0,14	-173123,40	3,84
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	0,77	0,89	0,12	-173123,03	3,47
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	-4,92	-2,52	2,40	-214171,95	
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	-1,07	-0,86	0,21	-214175,91	3,96
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	0,37	0,49	0,12	-214175,94	3,99

Teoretyczna analiza struktury elektronowej pozwala uzyskać odpowiedzi dotyczące tego, ile wynosi przewidywana wartość energii jonizacji ( $IP$ ), powinowactwa elektronowego

( $EA$ ), elektroujemności ( $\chi$ ) oraz twardości ( $\eta$ ) dla badanych układów. Otrzymane informacje są istotne z punktu widzenia projektowania układów polimerowych wykorzystywanych w optoelektronice. Na podstawie otrzymanych rezultatów z rozdz. 8.1.1 obliczono wielkości charakteryzujące strukturę elektronową badanych układów. Na podstawie zależności 2.1 oraz 2.2 (rozdział 2.2) obliczone zostały wartości  $IP$  oraz  $EA$  dla układów o wielkości 8 merów oraz ekstrapolowanych do nieskończoności. Wyniki powyższych obliczeń zostały przedstawione w tabeli 8.3. Na rysunku 8.15 przedstawione zostały wartości  $IP$  (a) oraz  $EA$  (b) w funkcji odwrotności liczby pierścieni wraz z zaznaczonymi ekstrapolacjami do nieskończonej długości łańcucha. Otrzymane wartości wskazują, że energie jonizacji dla układów złożonych z 8 merów zawierają się w przedziale 5,44 – 7,59 eV. Natomiast wartości ekstrapolowane zawierają się w zakresie 5,34 – 8,37 eV. Wszystkie układy, z wyjątkiem  $[(PyDCA)_N]^0$ , wykazują malejącą tendencję zmian wartości  $IP$  w funkcji odwrotności liczby pierścieni w łańcuchu. Różnice pomiędzy wartościami dla układów 8 merowych, a wartościami ekstrapolowanymi nie wynoszą więcej niż ok. 10 %. Natomiast w przypadku  $EA$  wszystkie badane układy wykazują wzrastającą tendencję zmian wartości w funkcji odwrotności wielkości układu. Zaobserwowano, że obliczone wartości  $IP_{16}$  oraz  $IP_{\infty}$  dla układów z grupami metylowymi są mniejsze niż dla układu pirolowego. Ponadto różnice wartości nie przekraczają maksymalnie ok. 0,27 eV. W przypadku  $EA_{16}$  oraz  $EA_{\infty}$  dla układów z grupami metylowymi zaobserwowano również, że wartości energii są mniejsze niż w przypadku układu pirolowego. Różnice wartości obliczonych energii powinowactwa elektronowego nie wynoszą więcej niż 0,22 eV. Warto tutaj zaznaczyć, że dla układu  $[[Py(CH_3)_2]_N]^0$  wartości powinowactwa elektronowego są zbliżone do zera. W przypadku układów z grupami karboksylowymi, wartości  $IP_{16}$  oraz  $IP_{\infty}$  są większe niż w przypadku układu pirolowego. Różnice zawierają się w zakresie ok. 0,5 eV – 1,9 eV dla  $IP_{16}$ . W przypadku  $IP_{\infty}$  różnice zmniejszają się i znajdują się w przedziale 0,09 – 1,13 eV, wyłączając wyniki obliczonej energii jonizacji dla  $[(PyDCA)_{\infty}]^0$  (inna tendencja zmian niż w przypadku pozostałych układów). W przypadku energii powinowactwa elektronowego również obserwujemy wzrost wartości w stosunku do układu pirolowego. Zmiana wartości zarówno dla  $EA_{16}$  oraz  $EA_{\infty}$  zawiera się w przedziale ok. 0,33 – 1,38 eV.

Otrzymane rezultaty wskazują, że w przypadku układów z grupami metylowymi, wartości zarówno  $IP$  oraz  $EA$  są bardzo zbliżone do układu pirolowego. Istnieje niewielka różnica zmniejszania ich wartości w stosunku do układu referencyjnego. Natomiast w przypadku układów z grupami karboksylowymi obserwujemy, że wartości energii jonizacji

oraz powinowactwa elektronowego ulegają zwiększeniu w stosunku do oligomeru pirolowego.

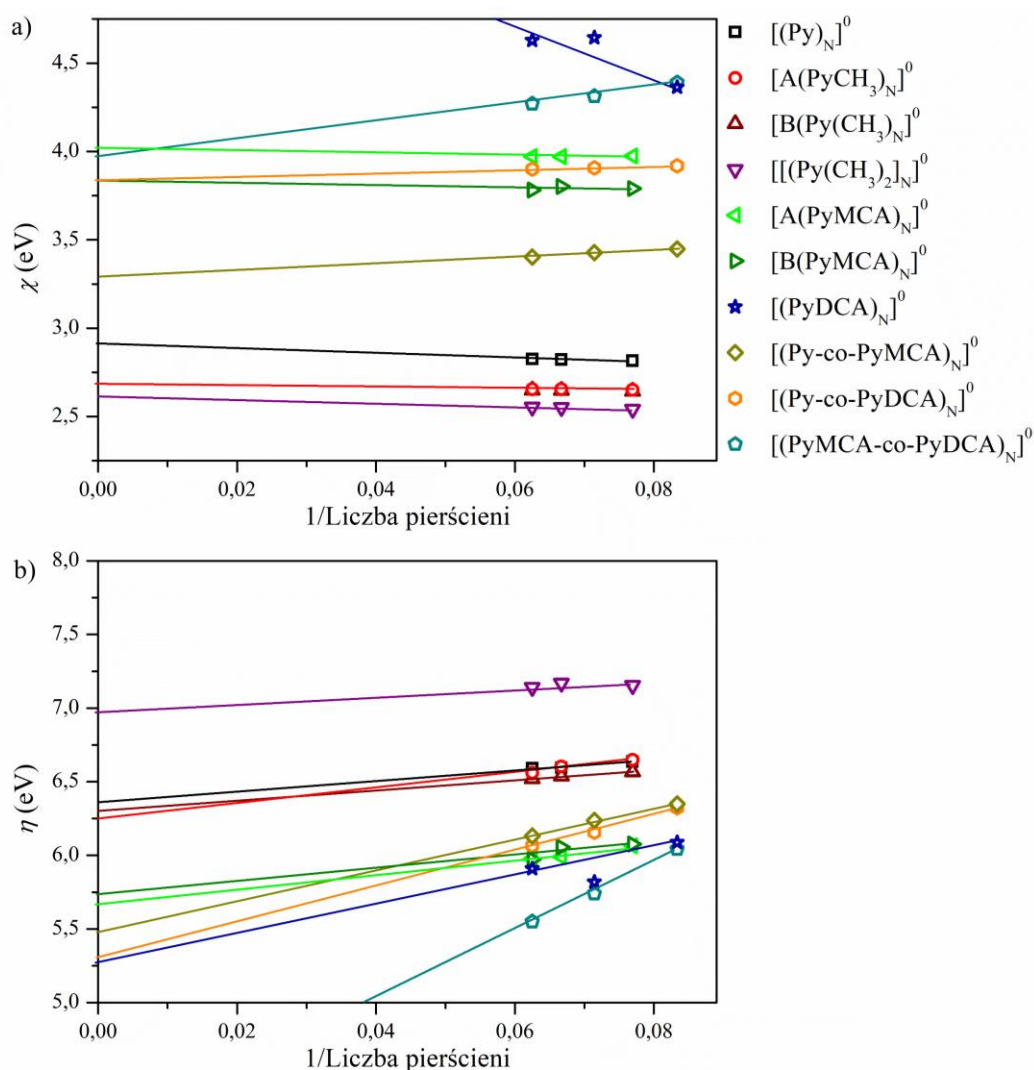


Rys. 8.15. Wykreślone wartości  $IP$  a) oraz  $EA$  b) w funkcji odwrotności długości oligomeru wraz z zaznaczoną aproksymacją do układu o długości nieskończonej.

Tab. 8.3. Otrzymane wartości  $IP$  oraz  $EA$  dla badanych układów o wielkości 8 merów wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości.

Układ	$IP_{16}$ (eV)	$IP_{\infty}$ (eV)	$EA_{16}$ (eV)	$EA_{\infty}$ (eV)
$[(Py)_N]^0$	5,69	5,61	0,15	0,22
$[A(PyCH_3)_N]^0$	5,47	5,34	0,08	0,15
$[B(PyCH_3)_N]^0$	5,44	5,36	0,09	0,14
$[(Py(CH_3)_2)_N]^0$	5,63	5,60	-0,07	-0,02
$[A(PyMCA)_N]^0$	6,81	6,74	0,78	0,85
$[B(PyMCA)_N]^0$	6,57	6,53	0,70	0,76
$[(PyDCA)_N]^0$	7,59	8,37	1,09	1,60
$[(Py-co-PyMCA)_N]^0$	6,18	5,70	0,50	0,55
$[(Py-co-PyDCA)_N]^0$	6,77	6,31	0,73	0,85
$[(PyMCA-co-PyDCA)_N]^0$	6,97	5,70	0,99	1,09

Na podstawie otrzymanych rezultatów z rozdz. 8.1.1 obliczone zostały wielkości charakteryzujące strukturę elektronową badanych układów. Na podstawie zależności 2.4 oraz 2.5 obliczono wartości  $\chi$  oraz  $\eta$  dla układów o wielkości 8 merów oraz ekstrapolowanych do nieskończoności. Wyniki powyższych obliczeń zostały zawarte w tabeli 8.4. Na rysunku 8.16 przedstawione zostały wartości  $\chi$  (a) oraz  $\eta$  (b) w funkcji odwrotności liczby pierścieni w łańcuchu wraz z zaznaczonymi ekstrapolacjami do nieskończonej długości. Wartość elektroujemności dla układów złożonych z 8 merów zawiera się w przedziale 2,55 – 4,27 eV. Układy z grupami metylowymi wykazują mniejszą elektroujemność w stosunku do układu pirolowego. Różnice w otrzymanych wartościach nie są większe niż 0,3 eV. W przypadku układów z COOH, wartość elektroujemności jest większa niż w przypadku układu pirolowego. W przypadku ekstrapolowanej wartości  $\chi_{\infty}$ , różnice nie są większe niż 10%. Wyjątkiem w tym przypadku jest układ  $[(\text{PyDCA})_{16}]^0$ , gdzie różnica wynosi ok. 0,9 eV. Wszystkie układy oligomerowe wykazują tendencję wzrostową zmian w funkcji odwrotności długości układu. Jednak w przypadku układów kooligomerowych tendencja zmian  $\chi_{\infty}$  jest malejąca. Wartość twardości kwasowej według Lewisa dla badanych układów o wielkości 8 merów zawiera się w zakresie 5,55 – 7,14 eV. Wskazuje to, że badane układy według kryteriów twardości kwasowej [102, 103] są miękkie. Oznacza to, że łatwo mogą wchodzić w reakcje np. redox. W przypadku  $\eta_{\infty}$  wartości zawierają się w zakresie 6,97 – 5,26 eV. Różnice pomiędzy wartościami otrzymanymi dla układów 8 merowych a ekstrapolowanymi nie przekraczają 20%. Układy zawierające grupy metylowe wykazują większą twardość niż układy z grupami karboksylowymi. Ponadto wartości otrzymane dla oligomerów z jedną grupą metylową są zbliżone do układu pirolowego (różnica 0,05 oraz 0,09 eV). W przypadku  $[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_N]^0$  różnica wynosi 0,63 eV. Wszystkie układy wykazują malejącą tendencję zmian wartości  $\eta$  w funkcji odwrotności liczby pierścieni w układzie.



Rys. 8.16. Wykreślone wartości  $\chi$  a) oraz  $\eta$  b) w funkcji odwrotności liczby pierścieni w oligomerze wraz z zaznaczoną ekstrapolacją do układu o długości nieskończonej.

Tab. 8.4. Otrzymane wartości  $\chi$  oraz  $\eta$  dla badanych układów o wielkości 8 merów wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości.

Układ	$\chi_{16}$ (eV)	$\chi_{\infty}$ (eV)	$\eta_{16}$ (eV)	$\eta_{\infty}$ (eV)
$[(\text{Py})_N]^0$	2,82	2,86	6,56	6,34
$[\text{A}(\text{PyCH}_3)_N]^0$	2,65	2,68	6,52	6,25
$[\text{B}(\text{PyCH}_3)_N]^0$	2,65	2,68	6,52	6,29
$[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_N]^0$	2,55	2,60	7,14	6,97
$[\text{A}(\text{PyMCA})_N]^0$	3,97	4,02	5,98	5,69
$[\text{B}(\text{PyMCA})_N]^0$	3,78	3,84	5,97	5,74
$[(\text{PyDCA})_N]^0$	4,63	5,51	5,91	5,26
$[(\text{Py-co-PyMCA})_N]^0$	3,40	3,27	6,13	5,48
$[(\text{Py-co-PyDCA})_N]^0$	3,90	3,84	6,07	5,28
$[(\text{PyMCA-co-PyDCA})_N]^0$	4,27	3,90	5,55	4,06

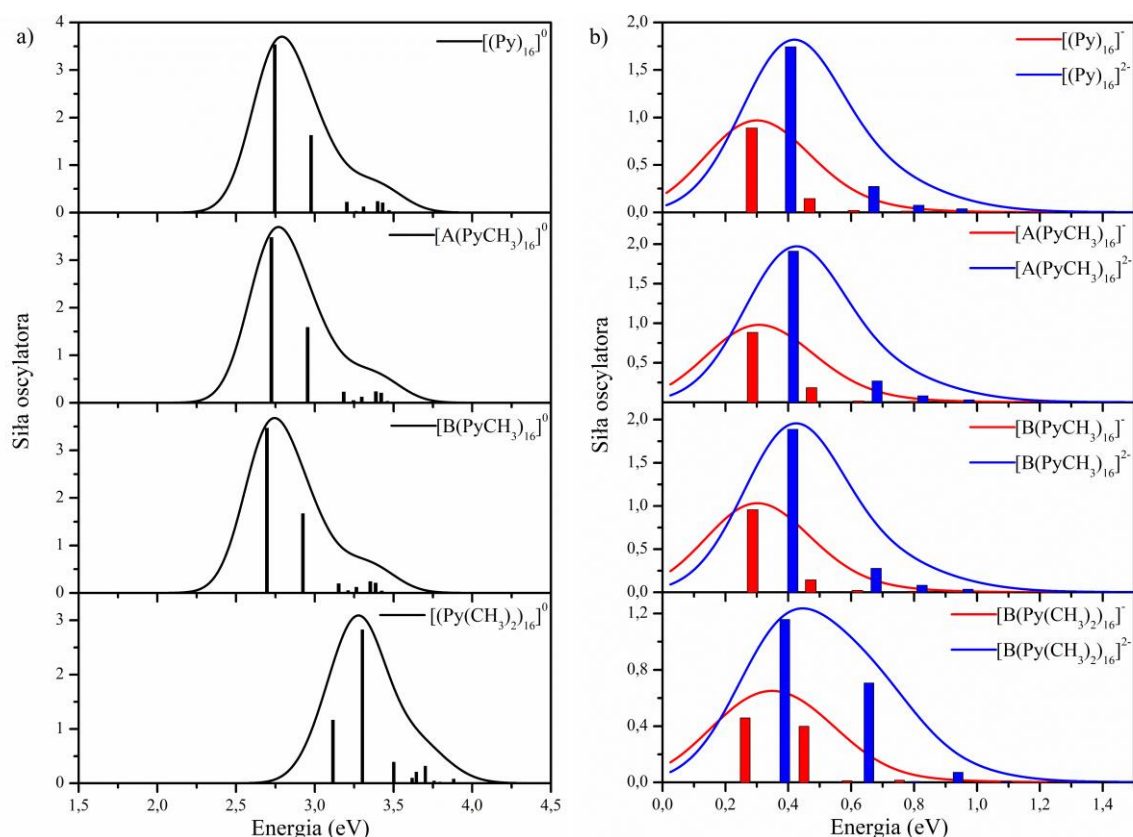
### 8.1.6. Analiza przejść elektronowych sfunkcjonalizowanych oligomerów i kooligomerów

Obliczenia teoretyczne TD-DFT pozwoliły uzyskać informację dotyczącą występowania możliwych przejść elektronowych w badanych polimerach przewodzących. Na ich podstawie można przewidywać m.in. w jakim zakresie będzie występowała absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, jakiego rodzaju są to przejścia elektronowe, gdzie w skali energii znajdują się przejścia związane ze stanami domieszkowymi. Dla badanych teoretycznych układów z grupami metylowymi oraz karboksylowym zostały przeprowadzone obliczenia na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d). Jako geometrię początkową w obliczeniach TD-DFT wykorzystano zoptymalizowane geometrie z wcześniejszych obliczeń DFT. Symulacje były przeprowadzane dla 10 stanów elektronowych. Natomiast teoretyczne widma UV-Vis zostały wykreślone w programie GaussSum 3.0 [177] z szerokością połówkową wynoszącą  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; wykorzystaną funkcją do symulacji widma była funkcja Gaussa.

Na rysunku 8.17 zostały przedstawione teoretyczne widma UV-Vis dla neutralnych (lewa strona) oraz dla zjonizowanych (prawa strona) oligomerów z grupami metylowymi wraz z oligomerem pirolowym. Po prawej stronie rysunku przedstawione zostały widma dla układów w pierwszym (zaznaczone na czerwono) oraz drugim (zaznaczone na niebiesko) stopniu jonizacji. W tabeli 8.5 zestawiono wybrane przejścia elektronowe dla układów neutralnych oraz zjonizowanych wraz z interpretacją przejść elektronowych. Zaobserwowano, że przejścia elektronowe w teoretycznych widmach UV-Vis dla neutralnych oligomerów metylopiroli znajdują się w zakresie spektralnym od 2,25 do 4,00 eV. W przypadku oligomeru pirolowego przejście elektronowe z największą siłą oscylatora wynoszącą 3,533 znajduje się przy 2,75 eV i jest w przeważającej większości związane z przejściem HOMO→LUMO (82%). W przypadku  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  zaobserwowano silne przejście elektronowe przy 2,72 eV o sile oscylatora 3,478 dotyczące przejścia HOMO→LUMO (83%). Podobnie dla  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ , występuje silne przejście elektronowe przy 2,70 eV o sile oscylatora 3,466 pochodzące od wzbudzenia HOMO→LUMO (82%). Różnice w wartościach  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  w stosunku do układu pirolowego wynoszą odpowiednio 0,03 eV i 0,05 eV. Natomiast siła oscylatora zmienia się odpowiednio o 0,055 oraz 0,067 dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^0$ . W przypadku  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^0$  zauważono przesunięcie przejść elektronowych w widmie UV-Vis w stronę większych energii w porównaniu do oligomeru pirolowego. W tym przypadku intensywne przejście elektronowe jest obserwowane przy 3,12 eV (przesunięcie o ok. 0,37 eV), a siła oscylatora wynosi 1,165 (różnica wynosi 2,368) i przejście głównie dotyczy wzbudzenia

HOMO→LUMO (78%). W przypadku zjonizowanych oligomerów pirolowych, zaobserwowano przejścia HOMO→LUMO przy energiach wynoszących 0,28 (siła oscylatora 0,888) oraz 0,41 eV (siła oscylatora 1,745) odpowiednio dla  $[(\text{Py})_{16}]^-$  oraz  $[(\text{Py})_{16}]^{2-}$ . W przypadku układów  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$  przejścia elektronowe HOMO→LUMO zaobserwowano przy takiej samej energii wynoszącej 0,29 eV. Różnice są widoczne w sile oscylatora gdzie wartości przejść wynoszą 0,886 (99%) oraz 0,957 (99%) dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^-$ . W przypadku drugiego stopnia jonizacji energie wzbudzenia, przy których prawdopodobne są przejścia HOMO→LUMO wynoszą 0,42 oraz 0,41 eV dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_{16}]^{2-}$  oraz  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_{16}]^{2-}$ . Siły oscylatora dla tych przejść wynoszą odpowiednio 1,911 (układ A) oraz 1,889 (układ B). Podobną sytuację zaobserwowano dla  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^-$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_{16}]^{2-}$ , gdzie również zauważono przejścia elektronowe związane z przejściem HOMO→LUMO przy 0,26 oraz 0,39. Siły oscylatora wynoszą odpowiednio 0,459 oraz 1,158, a prawdopodobieństwo przejścia elektronowego wynosi 99 % dla obydwu stopni jonizacji.

Otrzymane rezultaty obliczeń wskazują, że neutralne układy z jedną grupą metylową wykazują przejścia elektronowe oraz charakter teoretycznego widma UV-Vis bardzo zbliżony do oligomeru pirolowego. Zaobserwowano, że zarówno prawdopodobieństwo przejścia, energia występowania oraz siła oscylatora jest bardzo zbliżona w tych układach w stosunku do układu pirolowego. Inna sytuacja jest dla układu z dwoma grupami metylowymi, gdzie zarówno kształt teoretycznego widma UV-Vis jak i energie przejść elektronowych ulegają większym zmianom w stosunku do oligomeru pirolowego, niż ma to miejsce w przypadku układów z jedną grupą metylową. Natomiast dla zjonizowanych układów z grupami metylowymi zaobserwowano, że wartości energii przy jakich występują przejścia elektronowe dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji są bardzo zbliżone do układu referencyjnego. Różnice w wartościach energii przejść nie wynoszą więcej niż ok. 0,02 eV. Wskazuje to na zbliżone właściwości układów metylopirolowych do układu pirolowego.



Rys. 8.17. Teoretyczne widma absorpcyjne: a) neutralnych układów z grupami metylowymi oraz oligomeru pirolowego, b) zjonizowanych układów z grupami metylowymi oraz oligomerów pirolowych. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 3000 cm<sup>-1</sup>; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.5. Wybrane przejścia elektronowe dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów metylopirolowych oraz oligomerów pirolowych; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.

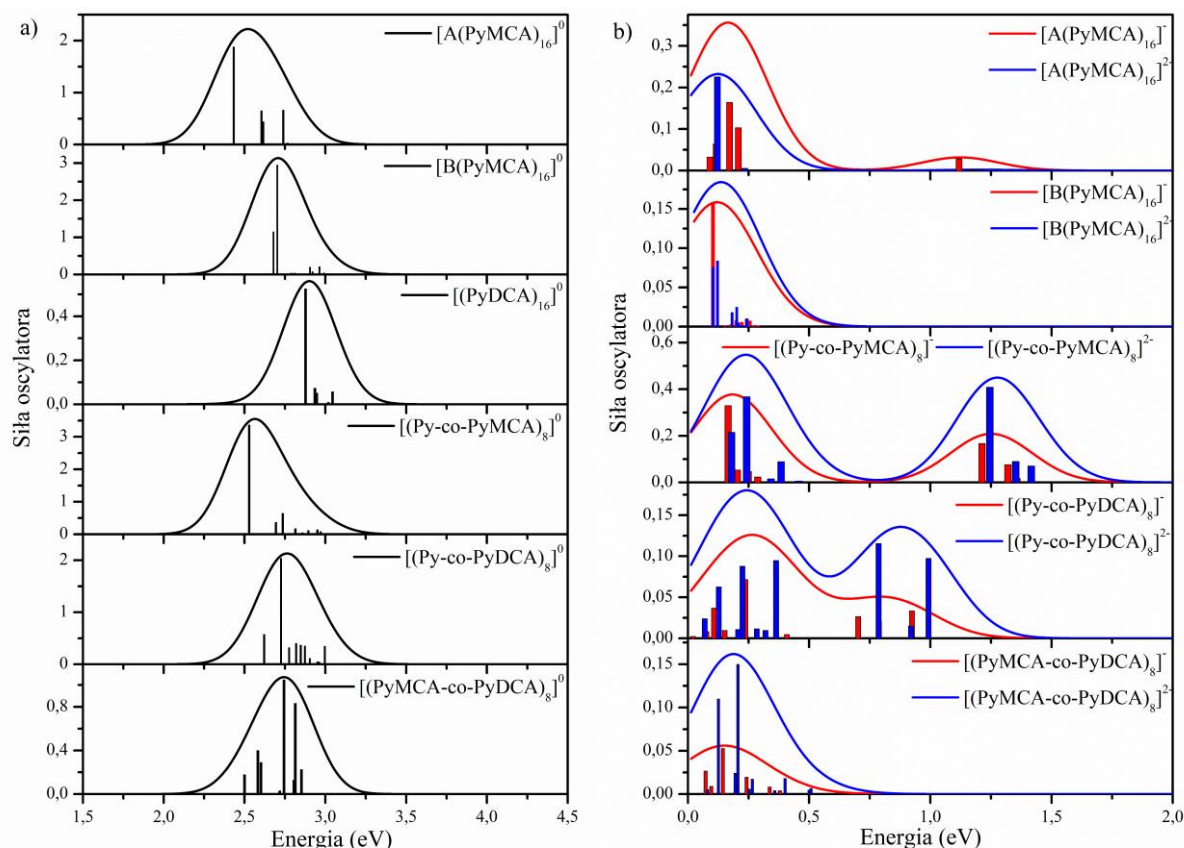
Układ	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$E_{TD}$ (eV)	Siła oscylatora	Przypisanie
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	22142	452	2,75	3,533	<b>HOMO→LUMO (82%)</b> , H-1→L+1 (13%)
	25834	387	3,20	0,221	H-1→L+1 (66%), HOMO→L+2 (19%), <b>HOMO→LUMO (10%)</b>
	26307	380	3,26	0,028	HOMO→L+2 (65%), H-2→LUMO (15%), H-1→L+1 (11%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	26691	375	3,31	0,122	H-2→LUMO (78%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	22888	4370	0,28	0,888	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[(Py) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	3289	3040	0,41	1,745	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	21970	455	2,72	3,478	<b>HOMO→LUMO (83%)</b> , H-1→L+1 (12%)
	25675	389	3,18	0,227	H-1→L+1 (66%), HOMO→L+2 (20%), <b>HOMO→LUMO (9%)</b>
	26176	382	3,25	0,046	HOMO→L+2 (68%), H-2→LUMO (11%), H-1→L+1 (11%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	26600	376	3,30	0,120	H-2→LUMO (81%), <b>HOMO→LUMO (4%)</b>
	2311	4327	0,29	0,886	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	3358	2978	0,42	1,911	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	21744	460	2,70	3,466	<b>HOMO→LUMO (82%)</b> , H-1→L+1 (12%)
	25419	393	3,15	0,195	H-1→L+1 (66%), HOMO→L+2 (21%), <b>HOMO→LUMO (9%)</b>
	25903	386	3,21	0,049	HOMO→L+2 (67%), H-1→L+1 (12%), H-2→LUMO (11%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	26327	380	3,26	0,121	H-2→LUMO (82%), <b>HOMO→LUMO (4%)</b> ,
	2312	4326	0,29	0,957	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	3340	2994	0,41	1,889	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	25125	398	3,12	1,165	<b>HOMO→LUMO (78%)</b> , H-1→L+1 (15%)
	28237	354	3,50	0,387	H-1→L+1 (48%), HOMO→L+2 (29%), H-2→LUMO (12%), <b>HOMO→LUMO (6%)</b>
	29180	343	3,62	0,094	HOMO→L+2 (63%), H-1→L+1 (20%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b>
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	29394	340	3,64	0,206	H-2→LUMO (78%), H-1→L+1 (10%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b>
	2120	4718	0,26	0,459	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
[(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	3138	3187	0,39	1,158	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>



W przypadku układów z grupami COOH zaobserwowano nieznaczne przesunięcia wzbudzeń elektronowych w widmach teoretycznych w stronę mniejszych energii. Dla układu  $[A(PyMCA)_{16}]^0$  zauważono intensywne przejścia elektronowe przy 2,43 eV i 2,61 eV, o sile oscylatora odpowiednio 1,879 (HOMO→LUMO (62%)) oraz 0,651 (HOMO→LUMO (27%)). Dla  $[B(PyMCA)_{16}]^0$  przejścia elektronowe mają zbliżoną energię wynoszącą 2,68 oraz 2,70 eV, a siła oscylatora wynosi 1,146 (HOMO→LUMO (70%)) i 2,945 (HOMO→LUMO (27%)). Natomiast dla  $[(PyDCA)_{16}]^0$  przejścia elektronowe występują przy 2,50 eV (88%) oraz 2,58 eV (11%). Jednakże siły oscylatora są małe i wynoszą 0,003 oraz 0,0001. W przypadku  $[(Py-co-PyMCA)_{16}]^0$ , przejścia elektronowe są obserwowane przy 2,53 eV (HOMO→LUMO (40%), siła oscylatora 3,366) oraz 2,74 (HOMO→LUMO (54%), siła oscylatora 0,641).  $[(Py-co-PyDCA)_{16}]^0$  wykazuje dwa przejścia HOMO→LUMO przy 2,62 eV (82%) oraz 2,73 eV (15%). Siły oscylatora dla tych przejść elektronowych wynoszą odpowiednio 0,572 oraz 2,036. Natomiast w przypadku  $[(PyMCA-co-PyDCA)_{16}]^0$  występuje jedno przejście HOMO→LUMO (100%) przy energii 2,29 eV i sile oscylatora 0,003. Teoretyczne widma UV-Vis dla układów zjonizowanych występują w zakresie energetycznym maksymalnie do 1,75 eV. W przypadku układu  $[A(PyMCA)_{16}]^-$  obecne są przejścia elektronowe związane z przejściami HOMO→LUMO przy energiach 0,09, 0,12, 0,17 oraz 0,21 eV dla sił oscylatora i prawdopodobieństwa, zaznaczonego w nawiasie okrągłym, wynoszących odpowiednio 0,032 (5%), 0,064 (21%), 0,164 (46%) oraz 0,103 (27%). Dla drugiego stopnia jonizacji główne przejście HOMO→LUMO znajduje się przy 0,12 eV, gdzie prawdopodobieństwo zaistnienia tego przejścia wynosi 99% a siła oscylatora 0,225. Dla  $[B(PyMCA)_{16}]^-$  również obserwujemy kilka przejść elektronowych, zezwalających na przejścia HOMO→LUMO. Najbardziej intensywne przejście elektronowe znajduje się przy 0,10 eV, gdzie siła oscylatora wynosi 0,158 a prawdopodobieństwo przejścia 99%. Pozostałe przejścia znajdują się przy 0,15, 0,20 oraz 0,22 eV, jednakże siła oscylatora oraz prawdopodobieństwo jest małe, stąd nie będą one rozpatrywane. W przypadku  $[B(PyMCA)_{16}]^{2-}$  możemy wyróżnić dwa główne przejścia elektronowe, w których jest możliwe przejście HOMO→LUMO. Znajdują się one przy 0,10 oraz 0,12 eV, gdzie siły oscylatora oraz prawdopodobieństwa przejść wynoszą odpowiednio 0,076 (42%) oraz 0,084 (50%). W tym przypadku również pozostałe przejścia elektronowe mają słabą siłę oscylatora oraz małe prawdopodobieństwo przejść, dlatego nie poddajemy ich dalszej analizie. Dla  $[(Py-co-PyMCA)_{16}]^-$  zaobserwowano trzy przejścia znajdujące się przy 0,17, 0,20 oraz 0,25 eV. Siła oscylatora oraz prawdopodobieństwo przejścia wynosi odpowiednio 0,329 (85%), 0,052 (11%) oraz 0,0467 (3%). W przypadku drugiego stopnia jonizacji

występują tylko dwa przejścia HOMO→LUMO o energiach 0,18 eV (siła oscylatora 0,214, 48%) oraz 0,24 eV (siła oscylatora 0,367, 51%). Dla [(Py-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>-</sup> obserwujemy trzy przejścia elektronowe H-L 0,02, 0,11 oraz 0,15 eV. Przejścia te cechuje niska siła oscylatora (0,0021, 0,036 oraz 0,010). Podobna sytuacja jest dla układu podwójnie zjonizowanego, gdzie obserwujemy pięć przejść związanych z H-L w zakresie od 0,07 do 0,36 eV. W przypadku [(PyMCA-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>-</sup> obserwujemy 4 przejścia elektronowe w zakresie 0,07 – 0,16 eV o niskiej sile oscylatora. Podobna sytuacja jest dla [(PyMCA-co-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, gdzie w zakresie 0,08 – 0,27 eV obserwujemy pięć przejść elektronowych H-L.

Otrzymane rezultaty wskazują, że w przypadku układów neutralnych, największe przesunięcie w stronę niższych energii przejścia HOMO→LUMO w stosunku do układu pirolowego jest dla [(PyMCA-co-PyDCA)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> i wynosi 0,46 eV, natomiast siła oscylatora jest niska (0,0003). Przedział w jakim zaobserwowano przejścia wynosi 2,29 – 2,79 eV. Największe przesunięcie pasm w widmach UV-Vis w stronę niższych energii obserwujemy dla [A(PyMCA)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> w stosunku do układu pirolowego. W przypadku układów zjonizowanych, przejścia H-L dla pierwszego stopnia zjonizowania mieszczą się w zakresie 0,02 – 0,36 eV. Natomiast w przypadku drugiego stopnia zjonizowania w zakresie 0,07 – 0,36 eV. W przypadku układów sfunkcjonalizowanych COOH położenia przejść H-L znajdują się przy niższych energiach niż w przypadku układów z grupami CH<sub>3</sub> bądź pirolowych.



Rys. 8.18. Teoretyczne widma absorpcyjne: a) neutralnych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi, b) zjonizowanych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.6. Wybrane przejścia elektronowe dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.

Układy	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda\text{ (nm)}$	$E_{TD}\text{ (eV)}$	Siła oscylatora	Przypisanie
$[\text{A(PyMCA)}_{16}]^0$	19625	509	2,43	1,879	<b>HOMO→LUMO (62%)</b> , H-2→LUMO (12%), H-1→L+1 (12%)
	21010	476	2,61	0,651	<b>HOMO→LUMO (27%)</b> , HOMO→L+2 (27%), H-1→L+1 (23%), H-1→L+3 (18%),
	22095	452	2,74	0,663	H-2→LUMO (43%), HOMO→L+4 (10%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b>
$[\text{A(PyMCA)}_{16}]^-$	728	13730	0,09	0,032	HOMO→L+2 (66%), HOMO→L+4 (18%),
	934	10697	0,12	0,064	HOMO→L+5 (11%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	1380	7246	0,17	0,164	HOMO→L+4 (60%), <b>HOMO→LUMO (21%)</b> , HOMO→L+2 (14%)
	1671	5981	0,21	0,103	<b>HOMO→LUMO (46%)</b> , HOMO→L+5 (29%), HOMO→L+4 (20%)
$[\text{A(PyMCA)}_{16}]^{2-}$	978	10221	0,12	0,225	HOMO→L+5 (57%), <b>HOMO→LUMO (27%)</b> , HOMO→L+2 (15%)
	1629	6138	0,20	0,001	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
	1893	5283	0,23	0,005	HOMO→L+2 (99%), <b>HOMO→LUMO (0,04%)</b>
					HOMO→L+4 (97%), <b>HOMO→LUMO (0,04%)</b>
$[\text{B(PyMCA)}_{16}]^0$	21610	462	2,68	1,146	<b>HOMO→LUMO (70%)</b>
	21794	459	2,70	2,945	<b>HOMO→LUMO (27%)</b>
	22497	444	2,79	0,039	H-1→LUMO (24%), HOMO→L+1 (19%),
$[\text{B(PyMCA)}_{16}]^-$					<b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	830	12049	0,10	0,158	<b>HOMO→LUMO (99%)</b>
	1235	8098	0,15	0,0002	HOMO→L+1 (88%), HOMO→L+2 (10%),
					<b>HOMO→LUMO (0,05%)</b>
	1603	6236	0,20	0,008	HOMO→L+3 (80%), HOMO→L+4 (12%),
	1788	5592	0,22	0,005	<b>HOMO→LUMO (0,46%)</b>
					HOMO→L+5 (83%), <b>HOMO→LUMO (0,21%)</b>

[B(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	828	12072	0,10	0,076	<b>HOMO→LUMO (42%)</b> , HOMO→L+2 (12%), HOMO→L+3 (10%)
	980	10204	0,12	0,084	<b>HOMO→LUMO (50%)</b> , HOMO→L+2 (11%)
	1467	6812	0,18	0,018	HOMO→L+6 (32%), HOMO→L+8 (18%), HOMO→L+7 (17%), <b>HOMO→LUMO (2.6%)</b>
	1622	6165	0,20	0,025	HOMO→L+7 (30%), HOMO→L+3 (16%), HOMO→L+1 (12%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	1672	5978	0,21	0,005	HOMO→L+8 (32%), HOMO→L+1 (14%), HOMO→L+2 (11%), <b>HOMO→LUMO (0.3%)</b>
	1958	5106	0,24	0,010	HOMO→L+8 (33%), HOMO→L+11 (21%), HOMO→L+6 (13%), <b>HOMO→LUMO (0.46%)</b>
[(PyDCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup>	20191	495	2,50	0,003	<b>HOMO→LUMO (88%)</b> , HOMO→L+1 (11%)
	20816	480	2,58	0,0001	HOMO→L+1 (88%), <b>HOMO→LUMO (11%)</b>
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	20394	490	2,53	3,366	<b>HOMO→LUMO (40%)</b> , H-1→LUMO (24%), HOMO→L+1 (18%)
	22072	453	2,74	0,641	<b>HOMO→LUMO (54%)</b> , H-1→LUMO (22%)
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	1335	7491	0,17	0,329	<b>HOMO→LUMO (85%)</b>
	1640	6099	0,20	0,052	HOMO→L+2 (73%), HOMO→L+1 (13%), <b>HOMO→LUMO (11%)</b>
	2002	4995	0,25	0,0467	HOMO→L+1 (62%), HOMO→L+3 (22%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
[(Py-co-PyMCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	1450	6896	0,18	0,214	<b>HOMO→LUMO (48%)</b> , HOMO→L+1 (15%)
	1950	5128	0,24	0,367	<b>HOMO→LUMO (51%)</b> , HOMO→L+2 (13%)
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	21143	473	2,62	0,572	<b>HOMO→LUMO (82%)</b>
	21986	455	2,73	2,036	HOMO→L+2 (29%), <b>HOMO→LUMO (15%)</b> , HOMO→L+4 (14%), H-1→L+1 (11%)
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	165	60777	0,02	0,0021	<b>HOMO→LUMO (73%)</b> , HOMO→L+2 (25%)
	865	11566	0,11	0,036	HOMO→L+2 (43%), <b>HOMO→LUMO (26%)</b> , HOMO→L+3 (14%), HOMO→L+4 (14%)
	1221	8189	0,15	0,010	HOMO→L+2 (43%), HOMO→L+4 (37%), HOMO→L+3 (18%), <b>HOMO→LUMO (0.005%)</b>
[(Py-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	2937	3404	0,36	0,079	HOMO→L+6 (95%), <b>HOMO→LUMO (0.003%)</b>
	559	17891	0,07	0,024	<b>HOMO→LUMO (60%)</b> , HOMO→L+4 (13%)
	1022	9786	0,13	0,062	HOMO→L+1 (30%), <b>HOMO→LUMO (24%)</b>
	1810	5525	0,22	0,087	HOMO→L+4 (32%), <b>HOMO→LUMO (13%)</b>
	2288	4370	0,28	0,012	HOMO→L+3 (37%), HOMO→L+2 (29%), <b>HOMO→LUMO (1%)</b>
	2933	3410	0,36	0,094	HOMO→L+6 (86%), <b>HOMO→LUMO (1%)</b>
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>0</sup>	18487	541	2,29	0,0003	<b>HOMO→LUMO (100%)</b>
	20162	496	2,50	0,177	HOMO→L+1 (89%)
	20828	480	2,58	0,398	HOMO→L+1 (10%), HOMO→L+3 (76%)
	22130	452	2,74	1,046	HOMO→L+7 (77%)
	22695	441	2,81	0,831	H-1→L+2 (49%), HOMO→L+5 (13%)
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	588	17007	0,07	0,026	<b>HOMO→LUMO (62%)</b> , HOMO→L+1 (34%)
	773	12942	0,10	0,0090	HOMO→L+1 (45%), <b>HOMO→LUMO (12%)</b>
	1161	8610	0,14	0,052	HOMO→L+2 (52%), <b>HOMO→LUMO (18%)</b> , HOMO→L+1 (18%)
	1327	7537	0,16	0,0009	<b>HOMO→LUMO (1%)</b>
[(PyMCA-co-PyDCA) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	647	15459	0,08	0,0051	HOMO→L+2 (43%), HOMO→L+1 (10%), <b>HOMO→LUMO (4%)</b>
	1011	9895	0,13	0,109	<b>HOMO→LUMO (38%)</b> , HOMO→L+1 (16%)
	1570	6371	0,19	0,024	HOMO→L+3 (20%), HOMO→L+1 (17%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
	1662	6019	0,21	0,149	<b>HOMO→LUMO (46%)</b> , HOMO→L+3 (17%)
	2033	4920	0,25	0,0057	HOMO→L+4 (36%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	2140	4673	0,27	0,0172	HOMO→L+5 (35%), <b>HOMO→LUMO (1%)</b>

### 8.1.7. Interpretacja otrzymanych wyników

W poniższym podrozdziale przedstawiono wnioski dotyczące teoretycznych obliczeń przeprowadzonych dla pochodnych polipirolu sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi oraz metylowymi. Na podstawie obliczeń teoretycznych wykonanych na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d), dotyczących wyznaczenia położenia poziomów HOMO, LUMO,  $\Delta E_{H-L}$  oraz wyznaczenia liniowej zależności zmian  $\Delta E_{H-L}$  w funkcji odwrotności liczby pierścieni pirolowych w układzie określono, że optymalną wielkością układu modelowego wykorzystywanego do badań teoretycznych będzie oligomer składający się z 8

merów (16 pierścieni). Podobne wnioski przedstawiono w pracy Oliveiry i inni [261] dotyczącej pochodnych polianiliny, gdzie określono, że układ złożony z 15 merów jest optymalny do teoretycznego przewidywania własności optoelektronicznych. Ponadto zaobserwowano, że zmiany wartości  $\Delta E_{H-L}$  oraz energii poziomów HOMO i LUMO są nieznaczne dla układów składających się z więcej niż 6 pierścieni. Podobne zmiany położenia poziomów HOMO oraz LUMO wraz ze zmianą  $\Delta E_{H-L}$  otrzymane z obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP zaobserwowano m.in. dla polipirołu [78, 262], oligoaniliny zakończonej grupą fenylową [171], układów kooligomerowych poli(ochloroanilino-co-o-toluidyna) PTOC i oligomerowych poli(o-chloroaniliny) POC i poli(o-toluidyny) POT [169] oraz układów donorowo-akceptorowych zbudowanych m.in. z pierścieni tiofenowych [164].

Obliczenia teoretyczne zmian szerokości przerwy energetycznej w zależności od wprowadzonych do pierścienia grup funkcyjnych wskazują, że w przypadku podstawienia układów grupami metylowymi, wpływ na strukturę elektronową jest nieznaczny. Natomiast w przypadku układów podstawianych grupami karboksylowymi zauważono, że wraz ze zwiększaniem się liczby grup w układzie, dochodzi do zmniejszenia się wartości  $\Delta E_{H-L}$ . Podobne efekty wpływu grup funkcyjnych na położenia poziomów HOMO oraz LUMO względem układu pirolowego przedstawiono w pracach m.in. H. Toufika i inni [174] oraz A. P. Coleone i inni [72]. Toufik w pracy pokazał, że podstawienie grup  $OCH_3$ ,  $O(CH_2)O$  oraz  $O(CH_2)_2O$  wpływa na zmniejszenie się  $\Delta E_{H-L}$  w stosunku do polipirołu. Coleone wykazał, że grupy funkcyjne  $OCH_3$ ,  $OH$ ,  $NH_2$  bądź  $CH_3$  nieznacznie wpływają zarówno na przesunięcia poziomów HOMO, LUMO oraz zmianę przerwy energetycznej.

W przypadku układów zjonizowanych, oligomery z grupami  $CH_3$  wykazują prawie identyczne wartości przerwy  $\Delta E_{H-L}$  co układy pirolowe, gdzie różnice są w granicach 0,01 eV. Natomiast dla grupy zjonizowanych układów sfunkcjonalizowanych  $COOH$  wartości przerwy energetycznej zmieniają w zakresie od 0,10 eV do 0,21 eV (pierwszy oraz drugi stopień jonizacji). Warto tutaj zaznaczyć, że bezwzględne wartości energetyczne poziomów HOMO, LUMO bądź  $\Delta E_{H-L}$  otrzymanych metodami teoretycznymi będą się różniły od wartości otrzymanych eksperymentalnie, jednakże trendy zmian wartości będą podobne, co przedstawiono m.in. w pracy Noura Metri i inni [163] dla grupy związków trifenyloamin.

Obliczenia struktury cząsteczkowej dla układów z podstawionymi grupami  $CH_3$  oraz  $COOH$  wykazują niewielkie zmiany długości wiązań C–C, C–N oraz N–C. W przypadku oligomerów metylopirolowych zmiany są w zakresach: C – C 1,444 – 1,453 Å (przedział

ok. 0,01 Å), C–N 1,379 – 1,381 Å (przedział ok. 0,002 Å), N–C 1,380 – 1,383 Å (przedział ok. 0,003 Å). Natomiast dla układów z grupami karboksylowymi zmiany długości wiązań wynoszą odpowiednio: 1,443 – 1,460 Å (przedział ok. 0,017 Å), C–N 1,369 – 1,381 Å (przedział ok. 0,012 Å) oraz dla wiązania N–C 1,359 – 1,374 Å (przedział ok. 0,015 Å). Rozrzut wartości średnich długości wiązań każdego typu jest w granicach mniejszych niż ok. 0,02 Å. Z tego powodu możemy założyć, że układy neutralne mają bardzo zbliżone długości wiązań. Podobne zmiany związane z podstawieniem grup funkcyjnych w stosunku do polimeru referencyjnego przedstawiono w pracach dotyczących pochodnych polipirołu [72, 174], bądź układów kooligomerowych poli(ochloroanilino-co-o-toluidyna) i oligomerowych poli(o-chloroaniliny) i poli(o-toluidyny) [169]. W przypadku układów polipirołowych wykazano, że w przypadku podstawienia grupami CCH, CH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, CN, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> bądź OH średnie wartości długości wiązania C–C wynoszą ok. 1,44 Å [72] (zakres 1,435 – 1,445 Å). Podobne rezultaty otrzymano dla wiązań C–C w przypadku grup SCH<sub>3</sub> (1,453 Å), S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S (1,448 Å) bądź O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (1,433 Å) [174].

W przypadku układów zjonizowanych zaobserwowano zmiany długości wiązań pod wpływem podstawników. Układy z grupami metylowymi wykazują tendencję rozkładu zmian długości wiązań w funkcji jonizacji podobną do oligomeru pirolowego. Średnie zmiany długości wiązań dla układów na pierwszym stopniu jonizacji wynoszą ok. 0,01 Å, natomiast dla drugiego stopnia jonizacji 0,015 Å. W przypadku układów z grupami karboksylowymi nie obserwowano zmian długości wiązań podczas jonizacji układu, która jest podobna do zmian w układzie pirolowym. Jednakże dla oligomerów oraz kooligomeru [(Py-PyMCA)<sub>8</sub>]<sup>q</sup> obserwujemy zmiany, które pomimo braku podobieństwa do układów pirolowych, charakteryzują się uporządkowaniem. W przypadku kooligomerów [(Py-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>q</sup> oraz [(PyMCA-PyDCA)<sub>8</sub>]<sup>q</sup> zmiany długości wiązań wydają się być przypadkowe, niezależnie od stopnia zjonizowania. Średnie zmiany długości wiązań są poniżej 0,015 Å zarówno dla pierwszego jak i drugiego stopnia jonizacji. Ullah i inni [78] wskazali, że w przypadku jonizacji dodatniej układu, zmiany długości wiązań C–C międzypierścieniowych wynoszą ok. 0,01 Å. Podobne wartości zmian długości wiązań przedstawiono w pracy Ariyageadsakul i inni [263], gdzie obliczenia wykonano dla oligomerów pirolowych (neutralnych i zjonizowanych), na które również wpływała cząsteczka CH<sub>2</sub>O. W przypadku charakteru rozrzutu zmian długości wiązań z zależności od jonizacji układu, w pracy Okur i inni [260] przedstawiono, że dla oligomeru pirolowego złożonego z 16 merów zachodzi podobny charakter zmian długości wiązań dla układów podwójnie dodatnio zjonizowanych.

Wartości kąta skręcenia dla układów z grupami metylowymi wskazują, że oligomery  $[A(PyCH_3)_{16}]^q$  oraz  $[B(PyCH_3)_{16}]^q$  wykazują większe wartości średniego kąta dwuściennego niż układ  $[(Py(CH_3)_2)_{16}]^q$ . Z tego powodu możemy przypuszczać, że grupy metylowe wpływają na większe skręcenie układu w stosunku do referencyjnych układów pirolowych. Ponadto zaobserwowano wypłaszczenie się struktury cząsteczkowej w funkcji jonizacji układu w stosunku do układów neutralnych, jak w przypadku oligomerów pirolowych. Dla  $[A(PyCH_3)_{16}]^q$  oraz  $[B(PyCH_3)_{16}]^q$  różnice wartości średniej kąta skręcenia w danym stopniu jonizacji różnią się o mniej niż  $2^\circ$ , co pozwala przypuszczać, że miejsce podstawienia grup metylowych w heterocyklach wpływa w nieznaczny sposób na geometrię zoptymalizowanych układów zarówno neutralnych jak i zjonizowanych. W przypadku oligomerów podstawionych grupami karboksylowymi zaobserwowano, że największe wypłaszczenie jest dla  $[A(PyMCA)_{16}]^q$  oraz  $[B(PyMCA)_{16}]^q$  w funkcji jonizacji zawiera się w zakresie  $178,23^\circ$ – $179,25^\circ$ . Z tego powodu możliwe jest największe przykrycie orbitali  $\pi$ , które wpływa na własności przewodzące. Pokazano, że podstawienie dwóch grup karboksylowych przy jednym pierścieniu utrudnia w procesie optymalizacji otrzymanie struktury planarnej. Podobny efekt wpływu grup funkcyjnych na wartość kąta skręcenia dla układów neutralnych zaobserwowano dla układów pirolowych podstawianych m.in. grupami  $SCH_3$  ( $177,7^\circ$ ),  $S(CH_2)_2S$  ( $156,6^\circ$ ) bądź  $OCH_3$  ( $174,0^\circ$ ) [174]. Ponadto w pracy Toufik i inni [174] pokazano, że dla układów oligomerów pirolowych sfunkcjonalizowanych grupami  $O(CH_2)_2O$  bądź  $O(CH_2)O$  wartości kąta skręcenia wynoszą odpowiednio  $179,6^\circ$  oraz  $177,6^\circ$ . Wpływ stopnia jonizacji na wartość kąta skręcenia również obserwowano dla układów pirolowych, gdzie wartość kąta skręcenia dla układu zjonizowanego jednokrotnie dodatnio wynoszą  $168,0^\circ$ , układu jednokrotnie zjonizowanego ujemnie  $167,5^\circ$  w stosunku do układu neutralnego, gdzie kąt skręcenia wynosi  $157,6^\circ$  [263]. Również w pracy Wasim i inni [79], sprawdzono wpływ grupy  $NO_3^-$  na strukturę cząsteczkową układów pirolowych (w funkcji jonizacji oraz wielkości układu) co wskazało na podobne tendencje zmian wartości kąta dwuściennego.

Obliczono również rozkład przestrzenny gęstości elektronowej dla badanych układów oligomerowych. Otrzymane rezultaty wskazują, że zarówno rozkład przestrzenny gęstości elektronowej HOMO oraz LUMO dla układów sfunkcjonalizowanych grupami  $CH_3$  jest bardzo podobny do rozkładów w układzie pirolowym. Natomiast w przypadku układów oligomerowych z grupami karboksylowymi, rozkład ładunku zarówno na poziomie HOMO jak i LUMO nie jest jednorodny w całej długości oligomeru. Wpływ grup podstawnikowych na rozkład gęstości elektronowej HOMO oraz LUMO również zaobserwowano dla

pochodnych polipirolu [72, 174], pochodnych polianiliny sfunkcjonalizowanych w mostku azotowym [264], polianiliny funkcjonalizowanej w pierścieniu [261] bądź pochodnych polifuranu [265]. W przypadku oligomeru pirolowego, dla którego rozkład ładunku jest na całości oligomeru, podstawienie grup  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$  bądź  $\text{OH}$  powoduje przesunięcie ładunku z jednej strony oligomeru na drugą w przypadku przejść HOMO oraz LUMO [72]. Inną sytuację zaobserwowano dla oligomeru furanowego, gdzie wykorzystanie podstawników  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$  bądź  $\text{OH}$  nie powoduje znacznych zmian w rozkładzie gęstości elektronowej [265]. Warto tutaj zaznaczyć, że zarówno dla oligomerów pirolowych jak i furanowych oraz polianilinowych wpływ grupy  $\text{CH}_3$  na przestrzenny rozkład ładunku jest nieznaczny. Ponadto trzeba wspomnieć, że wpływ na rozkład ładunku elektronowego ma wielkość układu, co pokazano m.in. w pracy Ullaha [262]. W przypadku badanych oligomerów, wielkość układu pozwalała na poprawne przewidywanie rozkładu gęstości ładunku.

Otrzymane wyniki obliczeń teoretycznych pokazują, że w przypadku układów z grupami metylowymi, wartości zarówno  $IP$  oraz  $EA$  są bardzo zbliżone do układu pirolowego. Energie jonizacji  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_N]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_N]^0$  oraz  $[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_N]^0$  wynoszą odpowiednio 5,47, 5,44 oraz 5,63 eV. Powinowactwo elektronowe wynosi 0,08, 0,09 oraz -0,07 eV dla  $[\text{A}(\text{PyCH}_3)_N]^0$ ,  $[\text{B}(\text{PyCH}_3)_N]^0$  oraz  $[[\text{Py}(\text{CH}_3)_2]_N]^0$ . Istnieje niewielka różnica zmniejszenia ich wartości w stosunku do układu referencyjnego (dla  $[(\text{Py})_N]^0$   $IP_{16} = 5,69$  eV,  $EA_{16} = 0,15$  eV). Natomiast w przypadku układów z grupami karboksylowymi zaobserwowano, że wartości energii jonizacji oraz powinowactwa elektronowego ulegają zwiększeniu w stosunku do oligomeru pirolowego. W przypadku energii jonizacji zakres energii wynosi od 6,18 do 7,59 eV dla układów 16 pierścieniowych. Natomiast energie powinowactwa wynoszą od 0,50 do 1,09 eV. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że grupy metylowe nieznacznie wpływają na strukturę elektronową układu pirolowego, natomiast grupy karboksylowe wpływają w większym stopniu. Zmiana wartości  $IP$  oraz  $EA$  w funkcji wielkości układu również została zaobserwowana dla m.in. POTOC, POT oraz POC [169], układów pirolowych (neutralnych) oraz układów pirolowych pod wpływem amoniaku [77] lub dwutlenku tytanu ( $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ) [266] bądź układów donorowo-akceptorowych zbudowanych z wykorzystaniem m.in. rodziny benzotiazoli, tienopirazyń lub tienopirazyntiadiazol [255].

W przypadku otrzymanych wartości elektroujemności oraz twardości metylopirole wykazują zbliżone wartości w stosunku do układu pirolowego ( $\chi_{16} = 2,82$  eV,  $\eta_{16} = 6,56$  eV). Wartości elektroujemności dla układów z  $\text{COOH}$  są większe niż układów



metylopirolowych oraz pirolu. Natomiast wartości twardości, obliczone dla tych układów, są mniejsze niż układu referencyjnego. Zaobserwowano również, że wraz ze zwiększaniem się liczby grup karboksylowych w układach, wartość elektroujemności rośnie. Ponadto otrzymane wartości dla całej grupy badanych układów wskazują, że są to układy miękkie tzn. łatwo mogą wchodzić w reakcje m.in. redox. Powinowactwo elektronowe ( $EA_{\text{ukł}}$ ) obliczone z wykorzystaniem równania 2.7 dla pierwszego oraz drugiego stopnia jonizacji dla układów z grupami  $\text{CH}_3$  ulega zmniejszeniu w stosunku do zjonizowanych układów pirolowych. Ponadto zaobserwowano, że różnice energii powinowactwa elektronowego pomiędzy dwoma układami (A i B) z jedną grupą metylową wynoszą ok. 0,01 eV dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji. Zaobserwowano, że dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji układów z grupami  $\text{COOH}$ ,  $EA_{\text{ukł}}$  wzrasta w stosunku do układów pirolowych oraz metylopirolowych. Dla pierwszego stopnia jonizacji energie średnio wzrastają o 0,6 – 1 eV. Natomiast w przypadku drugiego stopnia jonizacji wzrost jest o 1,5 – 2 eV. Energie powinowactwa elektronowego również zmieniają się wraz ze wzrostem liczby grup karboksylowych w merze od 3,21 do 3,96 eV (pierwszy stopień jonizacji) oraz od 2,50 do 3,99 eV (drugi stopień jonizacji). Ponadto w przypadku, gdy mamy do czynienia z różnym podstawianiem takiej samej liczby grup karboksylowych w merze, zaobserwowano różne wartości energii powinowactwa elektronowego.

Przeprowadzone obliczenia metodami TD-DFT dla układów neutralnych wykazały, że oligomery z jedną grupą metylową wykazują przejścia elektronowe oraz charakter teoretycznego widma UV-Vis jest bardzo zbliżony do oligomeru pirolowego. Natomiast w przypadku układów z grupami  $\text{COOH}$ , zaobserwowano przesunięcie się przejść elektronowych w widmie UV-Vis w stronę niższych energii. Położenia pierwszych przejść  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  dla układów neutralnych obserwowane są w zakresie 398 – 541 nm, gdzie przejście dla oligomeru pirolowego znajduje się przy 452 nm. Wpływ rodzaju podstawionej grupy funkcyjnej na zmianę położenia maksimum pasma zaobserwowano dla układów pilorowych [72], pochodnych polifuranu [265], pochodnych politiofenu [267], polianiliny podstawianej w mostku azotowym [264], polianiliny modyfikowanej w pierścieniu [261] bądź układów kooligomerowych zbudowanych z pierścieni aniliny oraz pirolu w różnych konformerach [170]. W przypadku układów pirolowych zaobserwowano przesunięcie w stronę niższych energii dla podstawników  $\text{CCH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ , natomiast przesunięcie w stronę wyższych energii dla podstawników  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$  oraz  $\text{NH}_2$  [72]. W przypadku układów polianiliny modyfikowanej grupami  $\text{COOH}$  obserwuje się znaczne przesunięcie maksimum pasma w stronę niższych energii [261],

podobne jak w badanych układach. Nie obserwuje się wpływu grupy  $\text{CH}_3$  na widma UV-Vis w przypadku układu polifuranowego [265], bądź jest on nieznaczny jak w przypadku układów toluenowych [267].

Dla zjonizowanych układów z grupami metylowymi zaobserwowano, że wartości energii przy jakich występują przejścia elektronowe dla pierwszego i drugiego stopnia jonizacji są bardzo zbliżone do układu referencyjnego. Przejścia elektronowe dla pierwszego stopnia jonizacji znajdują się w zakresie 0,26 – 0,29 eV, natomiast dla drugiego stopnia 0,39 – 0,42 eV. Różnice w wartościach energii przejść nie wynoszą więcej niż ok. 0,03 eV. Wskazuje to na zbliżone właściwości układów metylopirolowych do układu pirolowego. W przypadku zjonizowanych układów z grupami karboksylowymi, przejścia H-L dla pierwszego stopnia zjonizowania mieszczą się w zakresie 0,02 – 0,36 eV. Natomiast w przypadku drugiego stopnia zjonizowania w zakresie 0,07 – 0,36 eV. W przypadku układów sfunkcjonalizowanych  $\text{COOH}$  położenia przejść H-L znajdują się przy niższych energiach niż w przypadku układów z grupami  $\text{CH}_3$  bądź pirolowych. Występowanie przejść  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  przy niższych energiach dla układów zjonizowanych również zaobserwowano dla oligomeru pirolowego o wielkości 9 merów, gdzie przejścia występują dla  $9\text{Py}^+$  przy 0,6488 eV oraz dla  $9\text{Py}^-$  przy 0,5781 eV [263]. Podobne wyniki otrzymane zostały również dla zjonizowanych jednokrotnie dodatnio układów pirolowych, na które dodatkowo oddziałują cząsteczki gazów (m.in.  $\text{NH}_3$  bądź  $\text{CO}_2$ ) [73].

## Podsumowanie rozdziału

Rozważania dotyczące wpływu grup funkcyjnych  $\text{CH}_3$  oraz  $\text{COOH}$  na strukturę elektronową układów pirolowych dostarczyły interesujących wniosków. W przypadku układów z grupami metylowymi, nie zaobserwowano dużych zmian struktury elektronowej w stosunku do układów pirolowych. Wykazują one podobną tendencję zmian zarówno w funkcji jonizowania układu (kąt skręcenia, zmiana długości wiązań), rozkładu gęstości elektronowej, wartości przerw energetycznych wraz z położeniami energetycznymi poziomów HOMO oraz LUMO. Ponadto zarówno wartości powinowactwa elektronowego, jonizacji, elektroujemności oraz twardości kwasu według Lewisa wskazują na podobne właściwości jak układu pirolowego. W przypadku widm UV-Vis zauważono, że układy z jedną grupą metylową mają prawie identyczne kształty teoretycznych widm, natomiast w przypadku  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)]^0$  przejścia elektronowe są przesunięte w stronę większych energii. Z tego powodu możemy przyjąć, że wpływ grup metylowych na strukturę oligomeru

pirolowego jest nieznaczny, przez co takie układy mogą być uznawane za mogące pełnić rolę przewidzianą dla polipirolu.

Układy z grupami karboksylowymi wykazują zmiany w strukturze elektronowej w porównaniu z układem pirolowym. W przypadku poziomów HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{H-L}$  zauważono zmiany zarówno położenia energetycznych poziomów elektronowych jak i zmniejszanie się wartości przerwy energetycznej w funkcji zwiększania się liczby grup karboksylowych w układzie. W przypadku zmian geometrii układu w funkcji zmiany stopnia jonizacji,  $[A(PyMCA)_{16}]^q$  oraz  $[(Py-PyMCA)_8]^q$  wykazują tendencje zmian w stosunku do pozostałych układów. Wartości kąta skręcenia wynoszą w przybliżeniu  $180^\circ$  dla układów  $[A(PyMCA)_{16}]^q$  oraz  $[B(PyMCA)_{16}]^q$ . Układy kooligomerowe wykazują zmiany wartości kąta skręcenia; najbardziej zbliżone wartości do  $180^\circ$  otrzymano dla  $[(Py-PyMCA)_8]^q$ . Analiza przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej układów oligomerowych może wskazywać na występowanie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku. Natomiast w przypadku teoretycznych widm UV-Vis zaobserwowano, że największe przesunięcie w stronę niższych energii jest dla  $[A(PyMCA)_{16}]^q$  oraz  $[(Py-PyMCA)_8]^q$ . Ponadto przejścia HOMO→LUMO występują przy niższych energiach niż odpowiednie przejście w przypadku układu pirolowego.

Otrzymane wyniki wskazują, że najbardziej obiecującymi układami, które mogłyby być wybrane do syntezy to PyMCA, PyDCA oraz Py-PyMCA. Argumentami przemawiającymi za takim wyborem są rezultaty dotyczące m.in. wartości kąta skręcenia,  $\Delta E_{H-L}$ , widma UV-Vis. Do projektowania polimerów donorowo-akceptorowych jako układy donorowe wybrano  $[A(PyCH_3)]$  oraz  $[(Py(CH_3)_2)]$ . Powyższy wybór był podyktowany faktem, że układy nieznacznie się różnią od pirolu. Podstawienie pojedynczej grupy metylowej w podstawienie 3 bądź 4 nie wpływa znacząco na strukturę elektronową (bardzo małe różnice w otrzymanych wynikach). Z drugiej strony grupy metylowe wykazują charakter elektrodonorowy. Natomiast jako układ akceptorowy, wybrano  $[A(PyMCA)]$ . Argumentami przemawiającymi za takim wyborem były wyniki dotyczące m.in. rozkładu przestrzennego gęstości elektronowej, teoretyczne widma UV-Vis oraz otrzymana geometria układu.

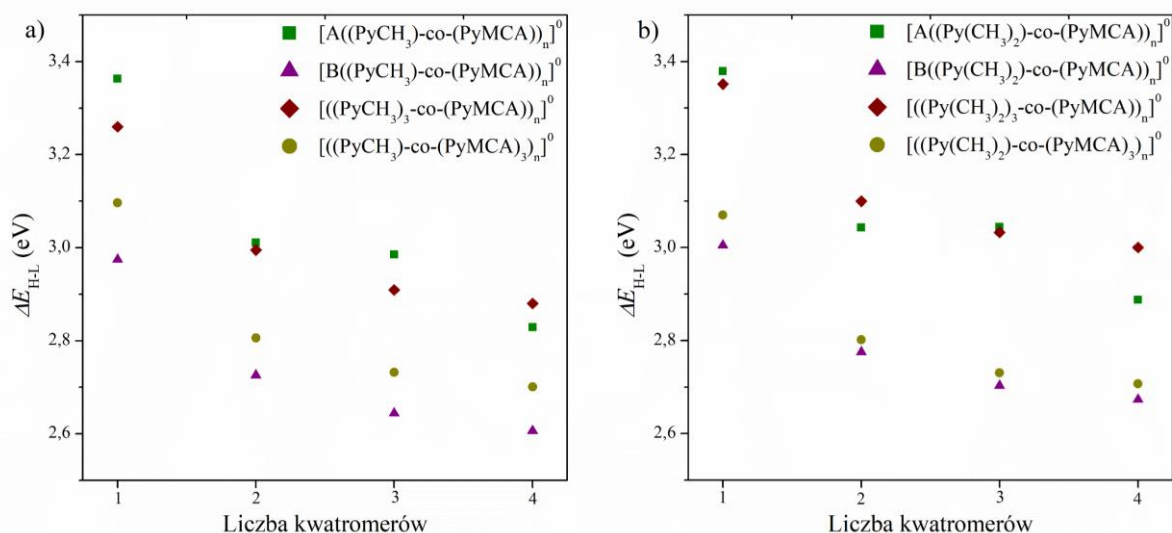
## 8.2. Struktura elektronowa kooligomerów donorowo – akceptorowych

Wyniki badań struktury elektronowej układów donorowo-akceptorowych mogą dostarczyć informacji na temat czy istnieje potencjalna możliwość ich praktycznego zastosowania np. w układach fotowoltaicznych [164, 268, 269]. Bazując na wynikach otrzymanych

w rozdziale 8.1 do badań teoretycznych wybrano układy, w których rolę donora pełnią pierścienie pirolowe podstawione jedną bądź dwiema grupami metylowymi  $\text{CH}_3$  w pozycji 3 oraz 4 pierścienia. Natomiast akceptorem były pierścienie pirolowe podstawione grupą karboksylową  $\text{COOH}$  w pozycji 3. Względne ułożenie donorów i akceptorów w łańcuchu omówiono w rozdziale 6.2. Na początku rozdziału przedstawiono wyniki dotyczące poziomów HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla badanych układów w funkcji liczby pierścieni w oligomerze. Następnie poddano analizie przestrzenny rozkład gęstości elektronowej badanych układów. W kolejnej części zaprezentowano wyniki dotyczące teoretycznych obliczeń przejść elektronowych oraz omówiono widma UV-Vis. W następnym podrozdziale zaprezentowano wyniki dotyczące poziomów HOMO, LUMO,  $\Delta E_{\text{H-L}}$ , przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej oraz teoretyczne obliczenia przejść elektronowych wraz widmami UV-Vis dotyczące blokowych układów donorowo – akceptorowych (przedstawionych w rozdz. 6.2), wybrane na podstawie otrzymanych wcześniej kryteriów. Na zakończenie rozdziału podsumowano otrzymane wyniki badań oligomerów donorowo-akceptorowych.

#### 8.2.1. Analiza fundamentalnej przerwy energetycznej kooligomerów donorowo – akceptorowych

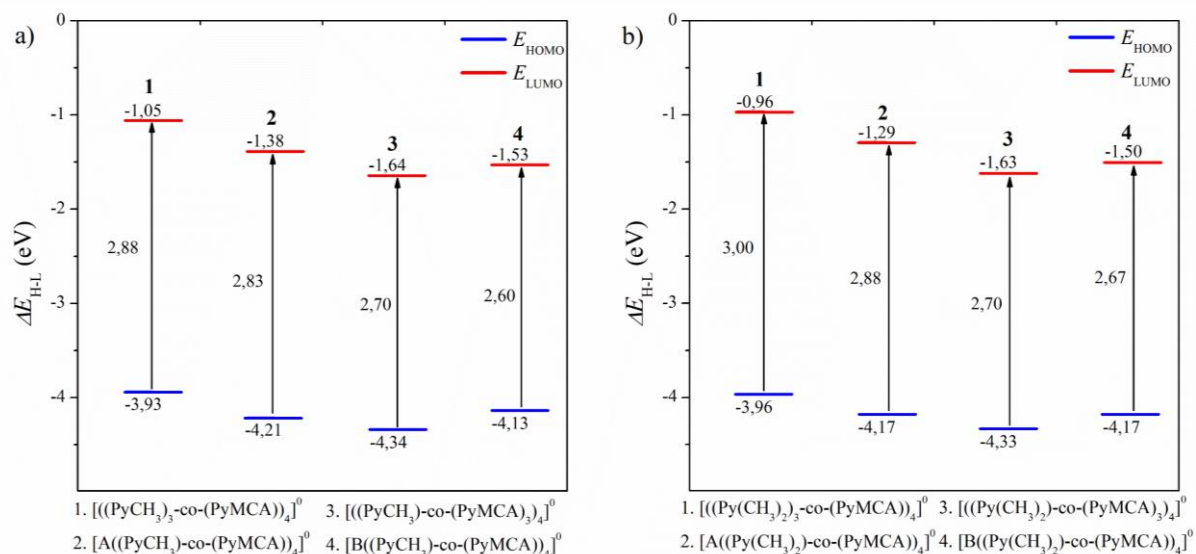
Na rysunku 8.19 przedstawiono wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  w zależności od liczby pierścieni w oligomerze. Badane układy składały się z 1, 2, 3 oraz 4 kwatromerów (4 do 16 pierścieni). Po lewej stronie rysunku 8.19a przedstawiono wyniki obliczeń dla różnych wariantów ułożeń pierścieni donorowych z jedną grupą metylową oraz akceptorowych z grupą karboksylową. Natomiast po prawej przedstawiono wyniki dla kooligomerów składających się z donorów podstawionych dwoma grupami  $\text{CH}_3$  oraz akceptorów podstawionych jedną grupą  $\text{COOH}$ . Zaobserwowano, że zmiana szerokości fundamentalnej przerwy energetycznej w przypadku układów przedstawionych na rysunku 8.19a zawiera się w zakresie od 0,36 do 0,51 eV. Natomiast dla układów na rysunku 8.19b zmiana  $\Delta E_{\text{H-L}}$ , w zależności od liczby pierścieni, wynosi od 0,33 do 0,49 eV. Wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla obu badanych grup są do siebie zbliżone. Ponadto trend zmian wartości  $\Delta E_{\text{H-L}}$  pokazuje, że układy o wielkości 4 kwatromerów (16 pierścieni) mogą być wykorzystane jako układy modelowe w dalszych badaniach.



Rys. 8.19. Zmiana  $\Delta E_{H-L}$  w funkcji liczby kwatromerów dla układów donorowo-akceptorowych z różnymi wariantami ułożeń pierścieni donorowych oraz akceptorowych: układy, w których kwatromery składają się z pierścieni  $\text{PyCH}_3$  (donor) oraz  $\text{PyMCA}$  (akceptor) (a), układy w których kwatromery składają się z pierścieni  $\text{Py}(\text{CH}_3)_2$  (donor) oraz  $\text{PyMCA}$  (akceptor) (b).

Na rysunku 8.20 zestawiono wartości  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla układów o wielkości czterech kwatromerów z różnymi wariantami ułożeń pierścieni donorowych oraz akceptorowych. Na rysunku 8.20a przedstawiono układy 4 kwatromerowe z różnymi wariantami ułożeń pierścieni pirolowych podstawionych  $\text{CH}_3$  bądź  $\text{COOH}$ . Natomiast na rysunku 8.20b zaprezentowano wyniki dla układów składających się z pierścieni  $\text{Py}(\text{CH}_3)_2$  oraz  $\text{PyMCA}$ . Wartości przerw energetycznych dla układów przedstawionych na rysunku 8.20a zawierają się w przedziale 2,60 – 2,88 eV. Natomiast dla układów przedstawionych na rysunku 8.20b zawierają się w przedziale 2,67 – 3,00 eV. Wartości otrzymanych przerw są mniejsze niż dla układów metylopirolowych, lecz zbliżone do układów z grupami karboksylowymi. Otrzymane rezultaty wskazują, że sekwencja ułożeń pierścieni donorowych oraz akceptorowych w kwatromerze wpływa na otrzymane wartości poziomów HOMO, LUMO oraz przerwy fundamentalnej. Położenie na skali energii poziomów HOMO oraz LUMO ulega obniżeniu wraz ze zwiększaniem się liczby grup karboksylowych w kwatromerze. Efekt ten jest podobny do zachowania układów oligomerowych oraz kooligomerowych sfunkcjonalizowanych grupami  $\text{COOH}$  (rozdz. 8.1.2). Podobną zależność (rysunku 8.20a i 8.20b) zauważono dla zmiany szerokości  $\Delta E_{H-L}$  w zależności od liczby grup karboksylowych. Jednakże w przypadkach, kiedy w danym kwatromerze znajdują się obok siebie dwa donory oraz dwa akceptory, wartość  $\Delta E_{H-L}$  ulega zmniejszeniu w stosunku do układów, w których jest przewaga w kwatromerze akceptorów w stosunku do donorów (3:1). Otrzymane rezultaty wskazują, że poprzez odpowiednie wzajemne ułożenie pierścieni

donorowych oraz akceptorowych można wpłynąć na zmniejszanie się wartości przerwy fundamentalnej.

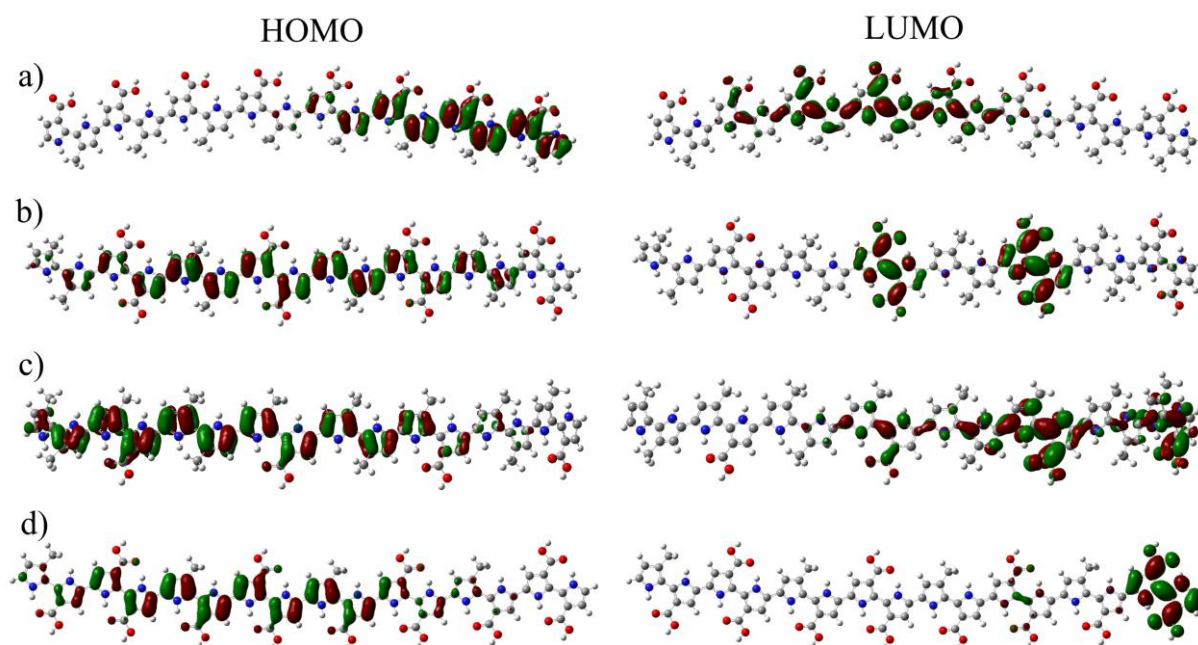


Rys. 8.20. Wartości  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla układów o wielkości czterech kwatermerów z różnymi wariantami ułożenia pierścieni donorowych oraz akceptorowych: składających się z pierścieni PyCH<sub>3</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) a), składających się z pierścieni Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) b).

### 8.2.2. Analiza przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej kooligomerów donorowo – akceptorowych

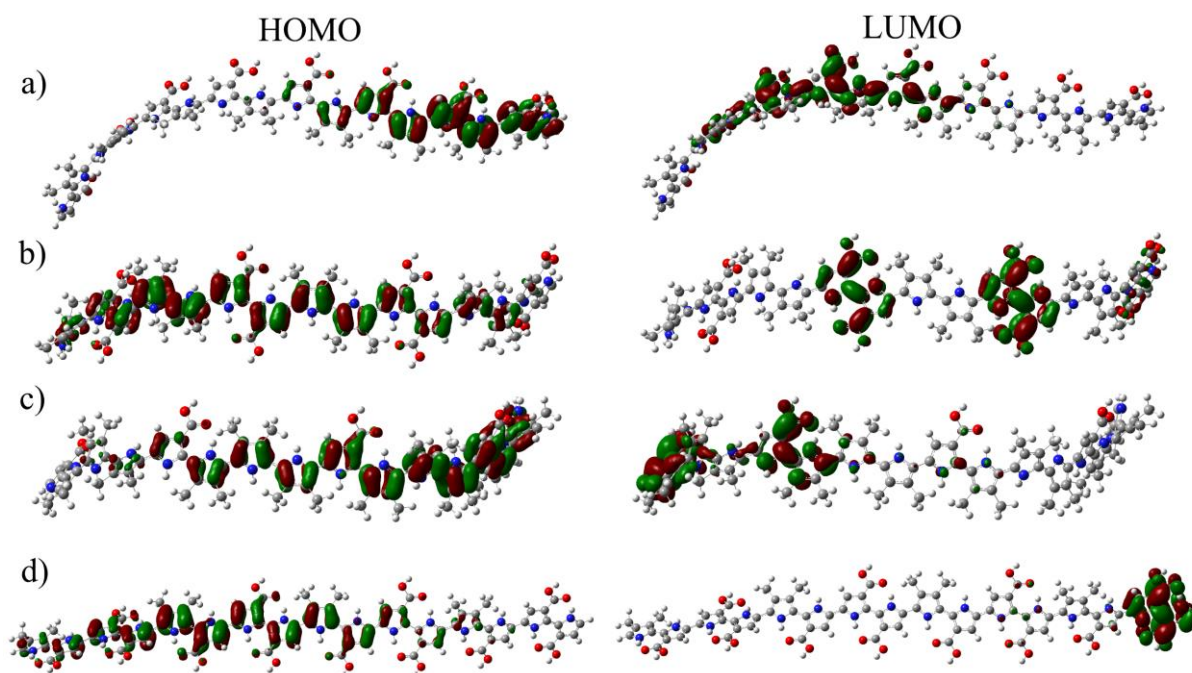
Znajomość przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej pozwala na stwierdzenie, czy istnieje możliwość występowania wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku [163, 270, 271]. Jest to bardzo istotne patrząc ze strony projektowania układów donorowo – akceptorowych wykorzystywanych w fotowoltaice [164, 268, 269]. Na rysunku 8.21 przedstawiono rozkład gęstości elektronowej dla układów złożonych z PyCH<sub>3</sub> oraz PyMCA. Natomiast na rysunku 8.22 przedstawiono rozkład gęstości elektronowej dla układów złożonych z Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz PyMCA. Dla układów przedstawionych na rysunkach 8.21a oraz 8.22a, w których ułożone są naprzemiennie mery donorowe oraz akceptorowe, rozkład gęstości elektronowej na orbitalu molekularnym HOMO znajduje się w części łańcucha kooligomeru. Gęstość elektronowa jest największa na wiązaniach C–C w pierścieniach pirolowych, pomiędzy grupą COOH a pierścieniem oraz na atomie tlenu. Natomiast w przypadku orbitalu molekularnego LUMO cała gęstość elektronowa ulega przesunięciu w stronę środka kooligomeru. Ponadto rozkład gęstości elektronowej dla tego orbitalu molekularnego w głównej mierze zlokalizowany jest na wiązaniach C–C pomiędzy poszczególnymi merami, pomiędzy grupą funkcyjną a merem oraz na atomie tlenu. Dla układów  $[B((PyCH_3)_3-co-(PyMCA))_4]^0$  oraz  $[B((Py(CH_3)_2)_3-co-(PyMCA))_4]^0$

zaobserwowano, że gęstość elektronowa HOMO znajduje się w centralnej części kooligomerów na merach donorowych oraz akceptorowych. W przypadku orbitalu molekularnego LUMO gęstość elektronowa jest głównie na merach akceptorowych w centralnej części cząsteczki. Rozkład gęstości elektronowej zaobserwowano zarówno na grupach karboksylowych (atomy tlenu oraz wiązanie C–C między grupą funkcyjną a pierścieniem) oraz pierścieniach (wiązania C–C wewnątrz- i między-pierścieniowe oraz atomy azotu). Dla układów przedstawionych na rysunkach 8.21c oraz 8.22c otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku HOMO gęstość elektronowa rozkłada się w jednej części cząsteczki na tych samych wiązaniach co w poprzednich przypadkach:  $[A((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$ ,  $[A((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$ ,  $[B((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  oraz  $[B((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$ . Natomiast dla LUMO gęstość elektronowa znajduje się w drugiej części cząsteczki, lecz w tym przypadku większość gęstości elektronowej rozkłada się na merach akceptorowych. W przypadku układów  $[((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_3]_4]^0$  oraz  $[((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_3]_4]^0$  zauważono, że dla orbitalu molekularnego HOMO rozkład gęstości elektronowej zlokalizowany jest na większości pierścieni w rdzeniu kooligomerów zarówno na wiązaniach C–C w pierścieniach, jak i między pierścieniami oraz na atomach tlenu. Natomiast dla LUMO zaobserwowano, że gęstość elektronowa w przeważającej większości występuje na skrajnych pierścieniach akceptorowych.



Rys. 8.21. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla:  $[A((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  a),  $[B((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  b),  $[((\text{PyCH}_3)_3\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  c) oraz  $[((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_3]_4]^0$  d).





Rys. 8.22. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla:  $[A((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  a),  $[B((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  b),  $[((\text{Py}(\text{CH}_3)_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  c) oraz  $[((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_3)_4]^0$  d).

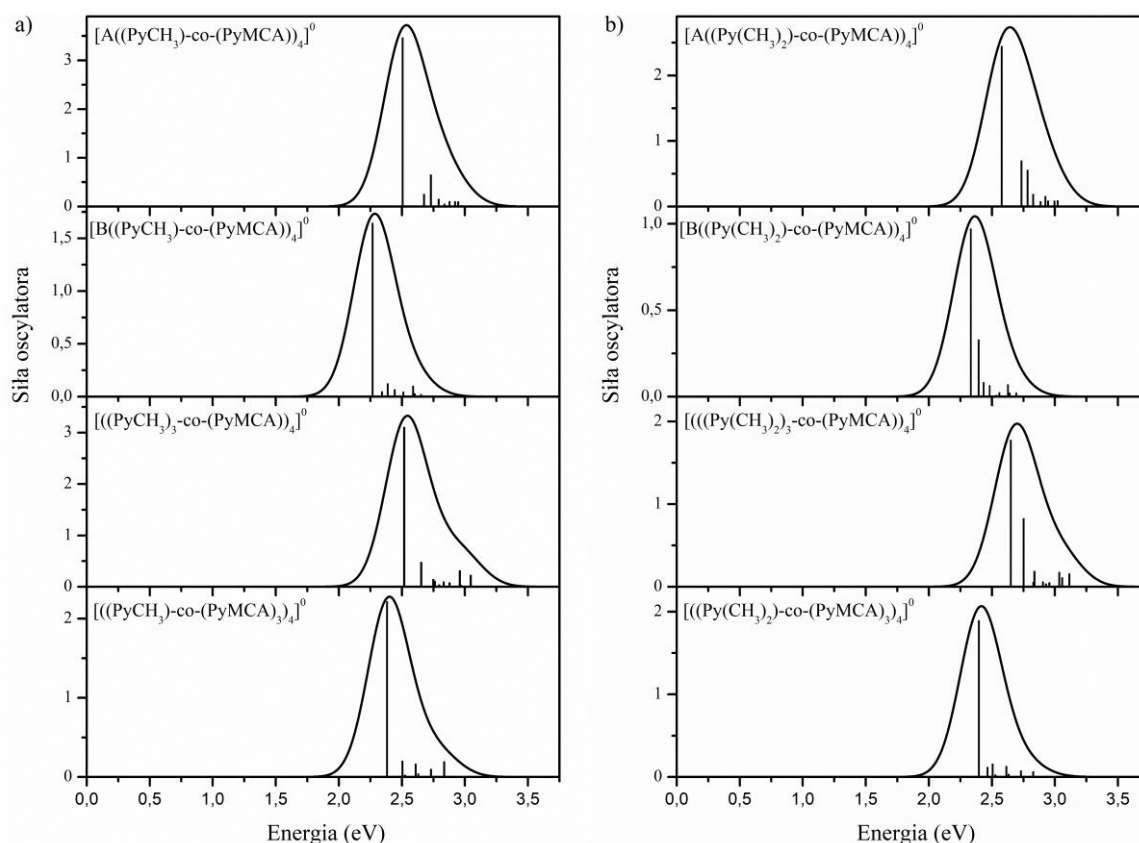
Otrzymane rezultaty wskazują, że możliwe jest wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku dla wszystkich badanych układów, jeśli będą występować dla nich przejścia  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ . Najbardziej widoczna zmiana rozkładu gęstości elektronowej z merów donorowych na akceptorowe (dla przejścia  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ) jest dla  $[B((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  oraz  $[B((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$ .

### 8.2.3. Przejścia elektronowe oraz widma UV-Vis układów donorowo – akceptorowych

Przeprowadzono obliczenia metodami TD-DFT na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31(d) dla układów donorowo – akceptorowych. Na rysunku 8.23a przedstawiono teoretyczne widma UV-Vis dla układów składających się z pierścieni  $\text{PyCH}_3$  oraz  $\text{PyMCA}$  w różnych konfiguracjach. Natomiast na rysunku 8.23 b) przedstawiono teoretyczne widma UV-Vis dla układów składających się z pierścieni  $\text{Py}(\text{CH}_3)_2$  oraz  $\text{PyMCA}$ . W tabeli 8.7 przedstawiono wybrane przejścia elektronowe dla badanych układów. Otrzymane teoretyczne widma UV-Vis dla badanych kooligomerów (lewy oraz prawy panel) znajdują się w zakresie spektralnym od 1,75 do 3,5 eV. Zaobserwowano, że największe przesunięcie wzbudzeń elektronowych w widmie w stronę większych energii jest dla  $[((\text{PyCH}_3)_3\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$  oraz  $[((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)_3\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$ . Pierwsze przejście elektronowe oznaczone jako  $\Delta E_{\text{TD}}$  związane z przejściem  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  dla  $[((\text{PyCH}_3)_3\text{-co-(PyMCA)})_4]^0$



$\text{co-(PyMCA)}_4]^0$  wynosi 2,52 eV; siła oscylatora 3,106 (prawdopodobieństwo 52%). Dla  $[(\text{PyCH}_3)_3\text{-co-(PyMCA)}_4]^0$  energia pierwszego przejścia wynosi 2,65 eV; siła oscylatora 1,774 (prawdopodobieństwo 29%). Natomiast największe przesunięcie batochromowe energii obserwujemy dla układów  $[\text{B}((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$  oraz  $[\text{B}((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$ . W przypadku  $[\text{B}((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$  energia  $\Delta E_{\text{TD}}$  wynosi 2,27 eV (siła oscylatora 1,644, prawdopodobieństwo przejścia H-L 75%). Dla  $[\text{B}((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$  energia  $\Delta E_{\text{TD}}$  wynosi 2,33 eV (siła oscylatora 0,971, prawdopodobieństwo przejścia H-L 71%). Otrzymane wyniki wskazują, że układy donorowo-akceptorowe ( $[\text{B}((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$  oraz  $[\text{B}((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$ ) posiadają mniejszą przerwę energetyczną  $\Delta E_{\text{TD}}$  niż oligomer  $[\text{A(PyMCA)}_{16}]^0$  (2,43 eV). Różnice wynoszą odpowiednio 0,16 oraz 0,10 eV dla  $[\text{B}((\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$  oraz  $[\text{B}((\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_4)]^0$ . Ponadto otrzymana wartość  $\Delta E_{\text{TD}}$  dla układów z przewagą merów akceptorowych w kwatromerze również jest mniejsza. Jednakże różnice są nieznacznie, ponieważ wynoszą odpowiednio 0,05 oraz 0,03 eV dla  $[(\text{PyCH}_3)\text{-co-(PyMCA)}_3]_4]^0$  oraz  $[(\text{Py}(\text{CH}_3)_2)\text{-co-(PyMCA)}_3]_4]^0$ . Dodatkowo zaobserwowano, że wartości przerwy energetycznej otrzymanej z badań TD-DFT dla wszystkich układów donorowo-akceptorowych są mniejsze, niż najmniejsza wartość przerwy dla układów donorowych (2,70 eV dla  $[\text{B(PyCH}_3)_{16}]^0$ ).



Rys. 8.23. Teoretyczne widma absorpcyjne układów składających się z pierścieni PyCH<sub>3</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) a), składających się z pierścieni Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połowkową 3000 cm<sup>-1</sup>; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.7. Wybrane przejścia elektronowe (TD-B3LYP/6-31G(d)), dla neutralnych układów donorowo-akceptorowych; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.

Układ	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$E_{TD}$ (eV)	Siła oscylatora	Przypisanie
[A((PyCH <sub>3</sub> )-co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	20205	495	2,50	3,466	<b>HOMO→LUMO (44%)</b> , H-1→LUMO (22%), HOMO→L+1 (17%)
[B((PyCH <sub>3</sub> )-co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	22013	454	2,73	0,651	<b>HOMO→LUMO (49%)</b> , H-1→LUMO (26%)
	18285	547	2,27	1,644	<b>HOMO→LUMO (75%)</b>
	18890	529	2,34	0,048	HOMO→L+1 (70%), H-1→LUMO (16%), <b>HOMO→LUMO (4%)</b>
	20250	490	2,51	0,045	H-1→L+1 (47%), H-2→LUMO (17%), <b>HOMO→LUMO (9%)</b>
[((PyCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	21390	467	2,65	0,030	H-2→LUMO (49%), H-2→L+1 (12%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	20307	492	2,52	3,106	<b>HOMO→LUMO (52%)</b> , HOMO→L+1 (18%), H-1→LUMO (12%)
	21400	467	2,65	0,480	HOMO→L+2 (34%), HOMO→L+1 (26%), H-1→LUMO (22%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b>
	22544	444	2,80	0,039	H-1→LUMO (49%), <b>HOMO→LUMO (24%)</b> , H-1→L+1 (11%)
	22831	438	2,83	0,097	H-1→L+2 (40%), H-1→L+1 (36%), <b>HOMO→LUMO (9%)</b>
[((PyCH <sub>3</sub> )-co-(PyMCA) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	23211	431	2,88	0,081	H-1→L+2 (35%), H-1→L+1 (21%), HOMO→L+1 (18%), HOMO→L+2 (11%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
	23873	419	2,96	0,317	H-1→L+3 (42%), H-2→LUMO (24%), H-2→L+3 (11%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	19212	521	2,38	2,218	HOMO→L+2 (39%), HOMO→L+1 (30%), H-1→L+1 (11%), H-1→L+1 (11%), <b>HOMO→LUMO (4%)</b>
	19820	505	2,46	0,004	HOMO→L+2 (37%), HOMO→L+1 (21%), H-

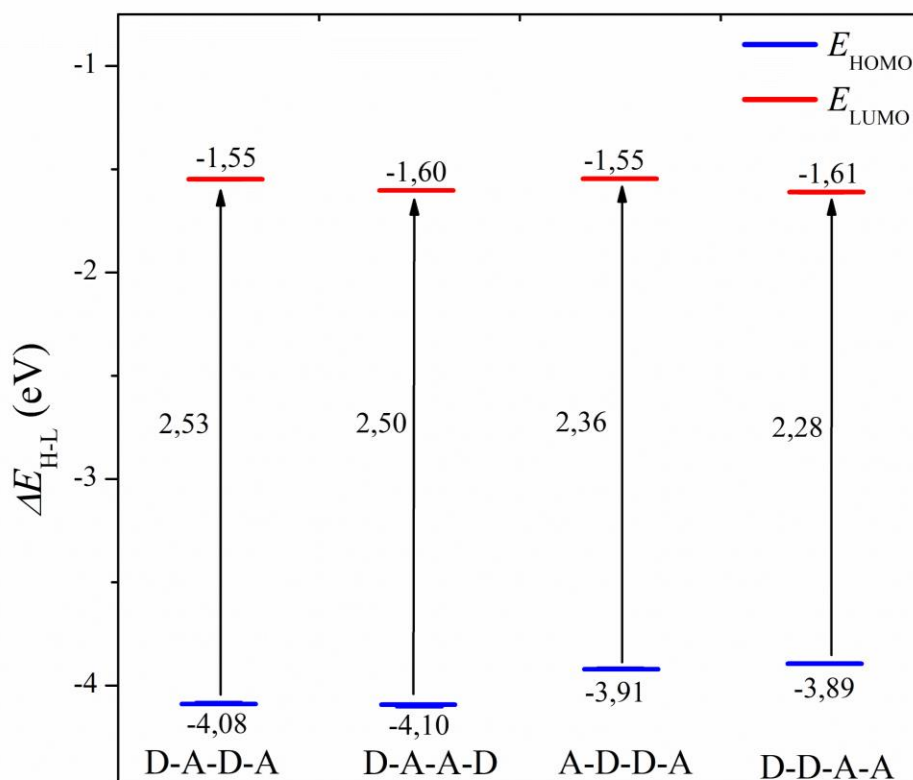
	20355	491	2,52	0,025	1→L+1 (16%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b> <b>HOMO→LUMO (36%)</b> , H-1→LUMO (33%), HOMO→L+1 (14%)
	21041	475	2,61	0,165	H-1→L+1 (31%), H-1→L+2 (30%), HOMO→L+1 (13%), <b>HOMO→LUMO (7%)</b>
	21208	472	2,63	0,041	H-1→L+2 (57%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
	21429	467	2,66	0,002	<b>HOMO→LUMO (38%)</b> , H-1→LUMO (28%), H- 1→L+1 (12%)
[A((Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )-co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	20782	481	2,58	2,446	<b>HOMO→LUMO (43%)</b> , HOMO→L+1 (20%), H- 1→LUMO (19%)
	22047	454	2,73	0,698	HOMO→L+1 (34%), H-1→LUMO (31%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
	22447	445	2,78	0,556	<b>HOMO→LUMO (46%)</b> , H-1→LUMO (26%), HOMO→L+3 (11%)
	22789	439	2,83	0,190	HOMO→L+3 (40%), HOMO→L+1 (26%), HOMO→L+4 (21%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
	23276	430	2,89	0,078	HOMO→L+2 (58%), H-1→L+1 (12%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
[B((Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )-co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	24378	410	3,02	0,091	H-2→LUMO (70%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	18812	532	2,33	0,971	<b>HOMO→LUMO (71%)</b> , HOMO→L+1 (11%)
	19316	518	2,39	0,329	HOMO→L+1 (60%), H-1→LUMO (18%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	20641	484	2,56	0,009	H-1→L+1 (34%), H-2→LUMO (19%), <b>HOMO→LUMO (10%)</b>
	21300	469	2,64	0,022	HOMO→L+2 (38%), H-1→L+2 (34%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
[((Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -co-(PyMCA)) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	21718	460	2,69	0,022	H-2→LUMO (45%), <b>HOMO→LUMO (6%)</b>
	21365	468	2,65	1,774	HOMO→L+1 (30%), <b>HOMO→LUMO (29%)</b> , HOMO→L+2 (13%), H-1→LUMO (12%),
	22188	451	2,75	0,826	HOMO→L+2 (51%), H-1→LUMO (21%), <b>HOMO→LUMO (12%)</b>
	22880	437	2,84	0,190	HOMO→L+1 (23%), HOMO→L+2 (23%), HOMO→L+3 (16%), H-1→L+1 (14%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	23430	427	2,90	0,060	H-1→LUMO (32%), H-1→L+1 (24%), <b>HOMO→LUMO (28%)</b>
[((Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )-co-(PyMCA)) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	23620	423	2,93	0,036	H-1→L+2 (62%), <b>HOMO→LUMO (12%)</b> , H- 1→L+1 (12%)
	23840	419	2,96	0,050	H-1→L+1 (28%), HOMO→L+1 (23%), H-1→L+2 (18%), <b>HOMO→LUMO (10%)</b>
	24662	405	3,06	0,110	H-2→LUMO (42%), H-2→L+1 (30%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	19323	518	2,40	1,893	HOMO→L+2 (40%), HOMO→L+1 (29%), H- 1→L+1 (12%), <b>HOMO→LUMO (2%)</b>
	19882	503	2,47	0,118	HOMO→L+2 (33%), HOMO→L+1 (21%), H- 1→L+1 (19%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	20388	490	2,53	0,027	H-1→LUMO (36%), <b>HOMO→LUMO (35%)</b> , HOMO→L+1 (11%)
	21089	474	2,61	0,129	H-1→L+2 (30%), H-1→L+1 (29%), HOMO→L+1 (15%), <b>HOMO→LUMO (6%)</b>
	21234	471	2,63	0,034	H-1→L+2 (55%), H-2→L+1 (11%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
	21430	467	2,66	0,003	<b>HOMO→LUMO (42%)</b> , H-1→LUMO (27%)

Otrzymane rezultaty wskazują, że kooligomery donorowo – akceptorowe cechują się wartościami przerw  $\Delta E_{TD}$  mniejszymi niż monoooligomery bądź kooligomery sfunkcjonalizowane CH<sub>3</sub> lub COOH. Wyniki wskazują, że największą zmianę wartości przerwy energetycznej otrzymujemy dla układów składających się z dwóch merów akceptorowych oraz donorowych położonych w danym kwartomerze (układy B). Ponadto największą zmianę  $\Delta E_{TD}$  zaobserwowano dla [B((PyCH<sub>3</sub>)-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup>. Z tego powodu do dalszych badań dotyczących wpływu ułożenia wzajemnego donorów oraz akceptorów na właściwości elektronowe oligomeru, wybrane zostały mery PyCH<sub>3</sub> oraz PyMCA.

#### 8.2.4. Analiza wpływu uporządkowania donorów i akceptorów na strukturę elektronową kooligomerów

Do obliczeń teoretycznych parametrów struktury elektronowej blokowych układów donorowo – akceptorowych wykorzystano kooligomery składające się z czterech kwatromerów. Każdy z kwatromerów składa się z czterech pierścieni donorowych (ozn. D) bądź akceptorowych (ozn. A). Do badań wybrano następujące kwatromery: D-A-D-A, A-D-D-A, D-A-A-D oraz D-D-A-A. Na rysunku Rys. 8.24 przedstawiono wyniki obliczeń dotyczące wartości  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla badanych układów. Zaobserwowano, że energia poziomu HOMO nie ulega znaczącej zmianie w zależności od sposobu ułożenia pierścieni obu typów w kwatromerze. Zmiany wartości energii są w zakresach od -4,10 do -3,89 eV, czyli wynoszą ok. 0,21 eV. Podobna sytuacja jest dla poziomów LUMO, gdzie zmiany są w zakresie od -1,61 do -1,55 eV, a różnica wynosi 0,06 eV. W przypadku wartości przerw fundamentalnych zaobserwowano, że w zależności od ułożenia wzajemnego merów donorowych oraz akceptorowych, zmienia się jej wartość. Największa wartość  $\Delta E_{\text{H-L}}$  jest dla układu D-A-D-A i wynosi 2,53 eV. Natomiast najmniejsza wartość posiada układ D-D-A-A i wynosi ona 2,28 eV. Zauważono, że w przypadku układów, w których na zewnętrznych częściach kooligomerów znajdują się kwatromery donorowe bądź akceptorowe, wartości przerwy  $\Delta E_{\text{H-L}}$  różnią się o 0,14 eV pomiędzy D-A-A-D (2,50 eV) a A-D-D-A (2,36 eV).

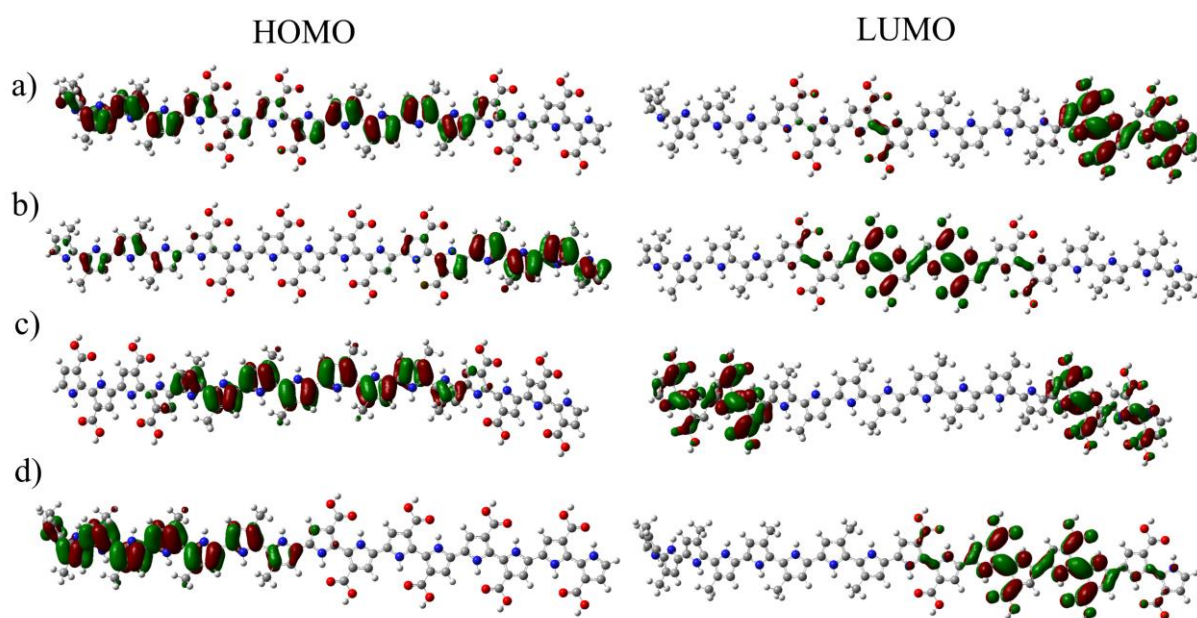
Otrzymane rezultaty wskazują, że ułożenie kwatromerów donorowych oraz akceptorowych, w strukturze oligomerów blokowych, nie wpływa znacząco na położenie energetyczne poziomu LUMO. W nieznacznie większym stopniu ułożenie kwatromerów wpływa na położenie poziomów HOMO. Natomiast sekwencja kwatromerów w kooligomerze ma wpływ na szerokość przerwy fundamentalnej.



Rys. 8.24. Wartości  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  oraz  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla układów o wielkości czterech merów, z różnymi wariantami ułożeń merów donorowych (D) oraz akceptorowych (A).

Na rysunku 8.25 przedstawiono rozkład gęstości elektronowej na HOMO oraz LUMO dla badanych blokowych układów donorowo – akceptorowych. Zaobserwowano, że w przypadku wszystkich układów, w przeważającej większości rozkład gęstości elektronowej na HOMO znajduje się na kwatromerach donorowych. W przypadku układu D-A-A-D rozkład gęstości elektronowej HOMO dodatkowo w większości znajduje się na jednym kwatromerze donorowym, w przeciwieństwie do pozostałych układów, gdzie rozkład gęstości elektronowej prawie równomiernie zlokalizowany jest na kwatromerach donorowych. Gęstość elektronowa, dla badanych układów, w przeważającej części rozkłada się na wiązańach C–C znajdujących się w pierścieniach (wiązania 2, 3 oraz 4, 5). W przypadku LUMO dla D-A-D-A większość gęstości elektronowej znajduje się w zewnętrznej części kwatromeru akceptorowego. Gęstość elektronowa rozkłada się w głównej mierze na wiązańach C–C międzypierścieniami, między pierścieniem a grupą karboksylową oraz na atomach tlenu. W przypadku A-D-D-A zaobserwowano, że rozkład gęstości elektronowej jest równomierny na kwatromerach akceptorowych i znajduje się na wiązańach C–C międzypierścieniowych oraz między pierścieniem a grupą karboksylową oraz na atomach tlenu. Natomiast dla układów D-A-A-D, D-D-A-A zauważono, że większość gęstości elektronowej LUMO znajduje na pierścieniach akceptorowych będących w miejscu

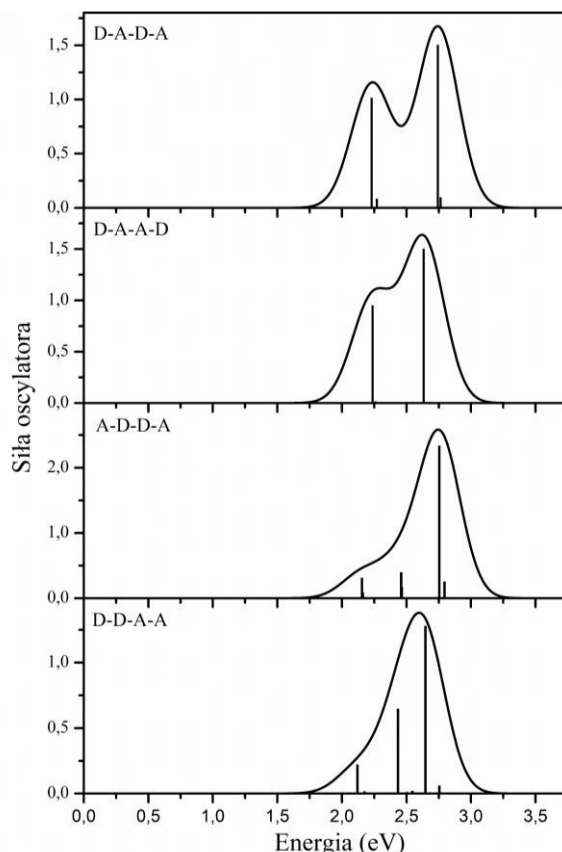
łączenia się dwóch kwatromerów. Z tego powodu nie zaobserwowano równomiernego rozkładu gęstości elektronowej na wszystkich pierścieniach akceptorowych w danych kwatromerach. Z otrzymanych wyników obliczeń teoretycznych wynika, że może dojść w wyniku przejścia HOMO→LUMO do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w obrębie badanych układów.



Rys. 8.25. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla układów: D-A-D-A a), D-A-A-D b), A-D-D-A c) oraz D-D-A-A d).

Na rysunku 8.26 przedstawiono teoretyczne widma UV-Vis, natomiast w tabeli 8.8 przedstawiono wzbudzenia, dla których prawdopodobieństwo przejścia jest większe niż 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO. Obliczenia były przeprowadzane dla 10 stanów elektronowych. Natomiast teoretyczne widma UV-Vis zostały wykreślone w programie GaussSum 3.0 [177] z szerokością połówkową wynoszącą  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; wykorzystaną funkcją do symulacji widma była funkcja Gaussa. Zaobserwowano, że w przypadku układu D-A-D-A pierwsze przejście HOMO→LUMO jest przy energii 2,23 eV z prawdopodobieństwem wynoszącym 26% oraz siłą oscylatora 1,013. Natomiast kształt teoretycznego widma UV-Vis wskazuje na istnienie dwóch intensywnych pasm. Dla D-A-A-D  $\Delta E_{TD}$  wynosi 2,24 eV, gdzie prawdopodobieństwo przejścia wynosi 31%, a siła oscylatora 0,950. W przypadku teoretycznego widma zaobserwowano, że dochodzi do połączenia dwóch pasm w jeden masyw; przy założeniu szerokości połówkowej pasma na poziomie  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Dla A-D-D-A pierwsze przejście HOMO→LUMO jest przy energii wynoszącej 2,15 eV i zachodzi z prawdopodobieństwem 80%. Natomiast dla D-D-A-A  $\Delta E_{TD}$  wynosi 2,12 eV, a prawdopodobieństwo przejścia wynosi 37%. Dla układów A-D-D-A oraz D-D-A-A

zaobserwowano, że teoretyczne widma UV-Vis nie posiadają wyraźnych dwóch pasm absorpcyjnych takich jak w pierwszych dwóch układach. Otrzymany rezultat jest związany z faktem, że siły oscylatora dla tych przejść wynoszą odpowiednio 0,311 (A-D-D-A) oraz 0,221 (D-D-A-A).



Rys. 8.26. Teoretyczne widma absorpcyjne blokowych układów donorowo – akceptorowych. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.8. Wybrane przejścia elektronowe neutralnych blokowych układów donorowo – akceptorowych; przedstawiono wzbudzenia, dla których prawdopodobieństwo przejścia jest większe niż 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.

Układ	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda\text{ (nm)}$	$E_{\text{TD}}\text{ (eV)}$	Siła oscylatora	Przypisanie
D-A-D-A	17981	556	2,23	1,013	HOMO→L+1 (52%), <b>HOMO→LUMO (26%)</b> , H-1→L+3 (11%)
	18311	546	2,27	0,083	<b>HOMO→LUMO (32%)</b> , H-1→LUMO (27%), HOMO→L+1 (24%)
	19326	517	2,40	0,002	HOMO→L+2 (60%), H-1→L+2 (25%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
	19988	500	2,48	0,011	H-1→LUMO (57%), <b>HOMO→LUMO (31%)</b>
D-A-A-D	18046	554	2,24	0,950	<b>HOMO→LUMO (31%)</b> , HOMO→L+2 (22%), H-1→L+1 (21%),
	18793	532	2,33	0,001	<b>HOMO→LUMO (46%)</b> , HOMO→L+2 (30%), H-1→L+3 (13%)
	19359	517	2,40	0,0003	HOMO→L+1 (60%), HOMO→L+3 (14%), H-1→LUMO (13%),
					<b>HOMO→LUMO (10%)</b>
A-D-D-A	19416	515	2,41	0,002	H-1→L+1 (66%), H-1→L+3 (15%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
	21236	471	2,63	1,499	H-2→LUMO (85%), <b>HOMO→LUMO (3%)</b>
	17380	575	2,15	0,311	<b>HOMO→LUMO (80%)</b>
	18257	548	2,26	0,0004	HOMO→L+2 (83%), <b>HOMO→LUMO (8%)</b>
D-D-A-A	18275	547	2,27	0,0004	HOMO→L+3 (83%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	19829	504	2,46	0,395	H-1→L+1 (72%), <b>HOMO→LUMO (5%)</b>
	17098	585	2,12	0,221	<b>HOMO→LUMO (37%)</b> , HOMO→L+1 (30%), HOMO→L+2 (23%)
	17545	570	2,18	0,016	<b>HOMO→LUMO (52%)</b> , HOMO→L+2 (34%)
	17901	559	2,22	0,001	HOMO→L+1 (65%), HOMO→L+2 (14%), HOMO→L+3 (11%),
					<b>HOMO→LUMO (9%)</b>

Otrzymane wyniki wskazują, że pierwsze możliwe przejścia HOMO→LUMO dla układów blokowych znajdują się w zakresie 2,12 – 2,24 eV. Wskazuje to na energetyczne przesunięcie batochromowe tych przejść w stosunku do układu  $[A(PyMCA)_{16}]^0$ , dla którego energia  $\Delta E_{TD} = 2,43$  eV. Z tego powodu największe przesunięcie zaobserwowano dla układu D-D-A-A i różnica pomiędzy nim a  $[A(PyMCA)_{16}]^0$  wynosi 0,31 eV. Rozpatrując przesunięcie w jednostce długości fali, przesunięcie wynosi 76 nm (z 509 do 585 nm). Ponadto zauważono, że układ A-D-D-A wykazuje energię przejścia bardzo zbliżoną do układu D-D-A-A, gdzie różnica wynosi 0,03 eV. Porównując układy  $[B((PyCH_3)-(PyMCA))_4]^0$  (powtarzane po dwa pierścienie donorowe oraz akceptorowe,  $\Delta E_{TD} = 2,27$  eV), D-A-D-A (po cztery pierścienie donorowe i akceptorowe,  $\Delta E_{TD} = 2,23$ ) oraz D-D-A-A (po osiem pierścieni obok siebie,  $\Delta E_{TD} = 2,12$ ), zaobserwowano zmniejszanie się wartości przerwy wraz ze wzrostem liczby powtarzanych pierścieni.

### 8.2.5. Interpretacja otrzymanych wyników

Obliczenia teoretyczne parametrów opisujących strukturę elektronową kooligomerów donorowo – akceptorowych dostarczyły szeregu interesujących wyników. W pierwszej kolejności zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem liczby kwatromerów w układzie zmienia się położenie w skali energii poziomów HOMO i LUMO oraz zmniejszeniu ulega wartość przerwy energetycznej. Powyższy wynik zaobserwowano dla wszystkich układów składających się z kwatromerów zawierających pierścienie donorowe oraz akceptorowe. Literatura przedmiotu dostarcza informacji o podobnych zmianach wartości HOMO, LUMO oraz  $\Delta E_{H-L}$  w funkcji odwrotności wielkości układu dla polimerów donorowo – akceptorowych [163, 164, 272-275]. Ponadto pokazano, że odpowiednie wzajemne ułożenie pierścieni donorowych oraz akceptorowych w danym kwatromerze może spowodować zmniejszanie się szerokości przerwy fundamentalnej.

Układy donorowe–akceptorowe powinny się charakteryzować wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku pomiędzy donorem a akceptorem [164, 268, 270, 271, 276-279]. Analiza rozkładu gęstości elektronowej badanych kooligomerów wskazuje, że możliwe jest wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku dla wszystkich badanych układów. Szczególnie widoczne jest to dla układów  $[B((PyCH_3)-co-(PyMCA))_4]^0$  oraz  $[B((Py(CH_3)_2)-co-(PyMCA))_4]^0$ . W przypadku układów blokowych zaobserwowano wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku dla wszystkich analizowanych kwatromerów.

Polimery donorowo–akceptorowe powinny cechować się mniejszą przerwą energetyczną niż układy, z których zostały utworzone [93, 255, 268, 279]. Analiza wartości



szerokości przerwy fundamentalnej wskazuje, że kooligomery donorowo – akceptorowe (z różnymi ustawieniami donorów oraz akceptorów w kwatromerze) cechują się wartościami przerw  $\Delta E_{TD}$  mniejszymi niż oligomery złożone z pierścieni sfunkcjonalizowanych  $CH_3$  lub  $COOH$ . Otrzymane wyniki obliczeń wskazują, że największą zmianę wartości przerwy energetycznej w stosunku do grupy oligomerów z  $COOH$ , otrzymujemy dla układów składających się z dwóch merów akceptorowych oraz donorowych w danym kwatromerze (układy B). Ponadto największą zmianę  $\Delta E_{TD}$  zaobserwowano dla  $[B((PyCH_3)-co-(PyMCA))_4]^0$ . Powyższe wnioski wskazały, że do dalszych badań dotyczących wpływu ułożenia wzajemnego donorów oraz akceptorów na właściwości elektronowe, wykorzystać należy mery  $PyCH_3$  oraz  $PyMCA$ .

W przypadku układów donorowo – akceptorowych, w momencie kiedy obok układu donorowego bądź akceptorowego podstawiony zostanie inny układ D lub A, dochodzi do zmiany położenia w skali energii poziomów HOMO, LUMO bądź wartości  $\Delta E_{H-L}$  [269, 280-282]. Jednakże zmiany te nie muszą być rzędu 1-2 eV, lecz mogą wynosić ok. 0,1 eV i być w przybliżeniu stałe [283, 284]. Otrzymane rezultaty wskazują, że ułożenie kwatromerów donorowych oraz akceptorowych w strukturze oligomerów blokowych nie wpływa znacząco na położenie energetyczne poziomu LUMO. W większym stopniu ułożenie kwatromerów wpływa na położenie poziomów HOMO. Natomiast sekwencja kwatromerów D oraz A w kooligomerze wpływa znacząco na szerokość przerwy fundamentalnej.

W zależności od rodzaju merów, grup funkcyjnych oraz ułożenia, które zostały wykorzystane do utworzenia kooligomeru D-A może dochodzić do zmian położenia w skali energii przejść  $\Delta E_{TD}$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) [164, 169, 170, 172, 268, 285]. Otrzymane rezultaty badań teoretycznych wskazują, że pierwsze możliwe przejścia HOMO→LUMO ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) dla układów blokowych znajdują się w zakresie 2,12 – 2,24 eV. Wskazuje to na przesunięcie energetyczne tych przejść w stronę niższych energii w stosunku do układu  $[A(PyMCA)_{16}]^0$ , dla którego energia  $\Delta E_{TD} = 2,43$  eV. Z tego powodu największe przesunięcie zaobserwowano dla D-D-A-A i różnica pomiędzy tym oligomerem a  $[A(PyMCA)_{16}]^0$  wynosi 0,31 eV. Rozpatrując przesunięcie w jednostce długości fali (nm), przesunięcie wynosi 76 nm (z 509 do 585 nm). Ponadto zauważono, że układ A-D-D-A wykazuje energie przejścia bardzo zbliżoną do układu D-D-A-A, gdzie różnica wynosi 0,03 eV. Porównując układy  $[B((PyCH_3)-co-(PyMCA))_4]^0$  (powtarzane po dwa pierścienie donorowe oraz akceptorowe,  $\Delta E_{TD} = 2,27$  eV), D-A-D-A (po cztery pierścienie donorowe i akceptorowe,  $\Delta E_{TD} = 2,23$ ) oraz D-D-A-A (po osiem pierścieni obok siebie,  $\Delta E_{TD} = 2,12$ ), zaobserwowano zmniejszanie się wartości

przerwy wraz ze wzrostem liczby powtarzalnych pierścieni. Otrzymane rezultaty wskazują, że najbardziej obiecującymi sekwencjami ułożeń kwatromerów donorowych oraz akceptorowych, w celu jak największego przesunięcia przejścia HOMO→LUMO w stronę niższych energii, są układy w których występują jak najdłuższe fragmenty donorowe oraz akceptorowe. Ponadto wpływ na energię wzbudzeń może mieć również umiejscowienie bloków w szkielecie polimeru.

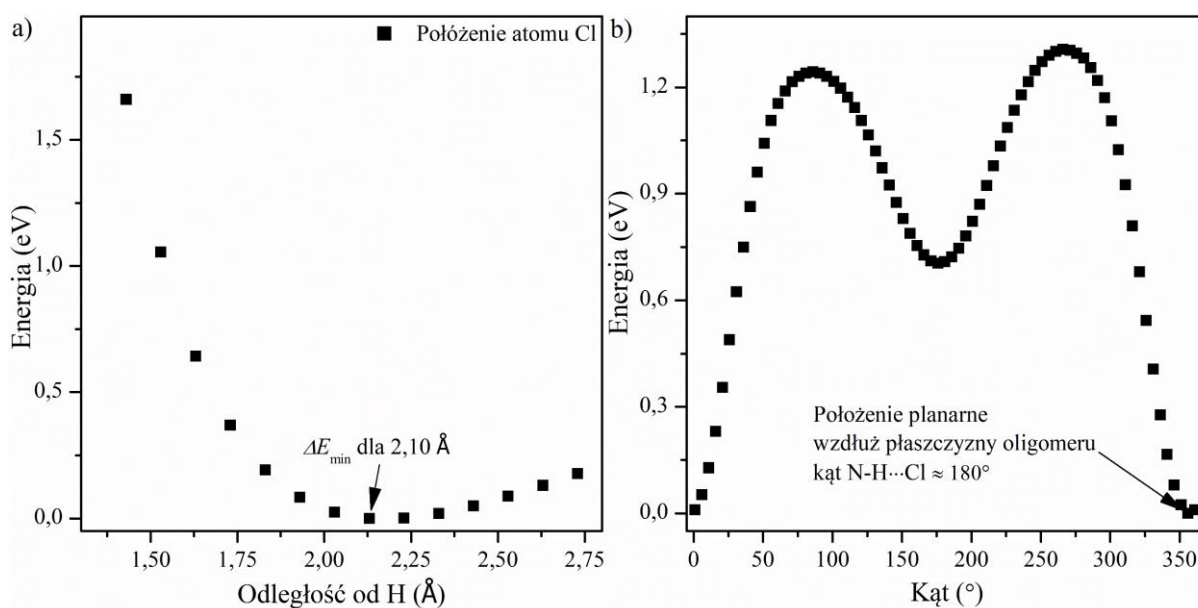
### 8.3. Analiza wpływu domieszek na strukturę elektronową oraz oscylacyjną oligomerów pirołowych oraz pirolo-3-karboksylowych

#### 8.3.1. Struktura elektronowa – poziomy HOMO, LUMO oraz przerwa energetyczna.

Przeprowadzono obliczenia teoretyczne struktury elektronowej oraz oscylacyjnej domieszkowanych układów oligomerowych Py oraz PyMCA metodami DFT oraz TD-DFT na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d). W tym celu wykorzystane zostały teoretyczne układy opisane w podrozdziale 6.3. W pierwszej kolejności przeprowadzono obliczenia optymalnego, pod względem energii, położenia domieszki względem danego łańcucha oligomeru (Py bądź PyMCA). W tym celu analizowano układ złożony z oligomeru (Py)<sub>5</sub> oraz atomu Cl. Obliczenia podzielono na dwa etapy: pierwszy był związany z określeniem optymalnej odległości chloru od oligomeru, natomiast drugi związany był z określeniem położenia chloru względem płaszczyzny oligomeru. Obliczenia polegały na obliczeniu energii całkowitej dla każdego położenia atomu chloru względem łańcucha polipirołu. W celu wyznaczenia odległości domieszki od łańcucha, atom chloru przemieszczano wzdłuż kierunku wyznaczonego przez oś wiązania N–H w środkowym pierścieniu (pierścień nr 3). Kąt N–H⋯Cl wynosił 180°, co oznacza że chlor znajdował się w płaszczyźnie pierścienia pirołowego. Odległość początkowa atomu chloru od wodoru wynosiła 0,8 Å. Krok przesuwania położenia chloru względem atomu wodoru w osi wiązania N–H⋯Cl wynosił 0,1 Å. Po znalezieniu położenia atomu chloru odpowiadającego minimum energetycznemu rozpoczęto etap drugi obliczeń. Jako płaszczyznę względem której zmieniano położenie chloru wybrano płaszczyznę jednego z pierścieni w oligomerze. Chlor w punkcie startowym znajdował się w minimum energetycznym otrzymanym z pierwszego etapu obliczeń, a zmiana położenia względem płaszczyzny była definiowana jako zmiana kąta N–H⋯Cl dla środkowego pierścienia. Kąt N–H⋯Cl dla początkowego ustawienia wynosił 180°. Krok zmiany kąta wynosił 5°. Na rysunku 8.27 przedstawiono wyniki dotyczące optymalnej

odległości chloru od oligomeru (minimum energetyczne) (rysunek 8.27a) oraz położenia względem płaszczyzny oligomeru (rysunek 8.27b).

Zauważono, że minimum energetyczne dla położenia chloru względem oligomeru znajduje się w odległości 2,10 Å od atomu wodoru. Natomiast minimum energetyczne związane z położeniem chloru względem płaszczyzny oligomeru osiąga układ, gdy kąt N-H...Cl przyjmuje wartość 180°. Zaobserwowano również, że w przypadku zmiany kąta o ok. 180°, dla położenia równoległego do płaszczyzny oligomeru występuje również lokalne minimum energetyczne. Otrzymane rezultaty obliczeń wskazały, że początkowe ustawienie atomu domieszki powinno znajdować się w odległości ok. 2,10 Å od środkowego pierścienia danego oligomeru a kąt N-H...Cl powinien wynosić w przybliżeniu 180°. Z tego powodu przyjęto, że pozostałe analizowane domieszki można umieścić w analogicznym ułożeniu względem łańcucha; był to punkt startowy w procesie optymalizacji układu składającego się z oligomeru i domieszki. Oczywiście na tym wstępnym etapie zaniedbujemy rozmiar i kształt samej domieszki w procesie ustalania punktu startowego; przyjęto, że sam proces optymalizacji układu jako całości zawiera w sobie optymalizację położenia domieszki względem oligomeru.

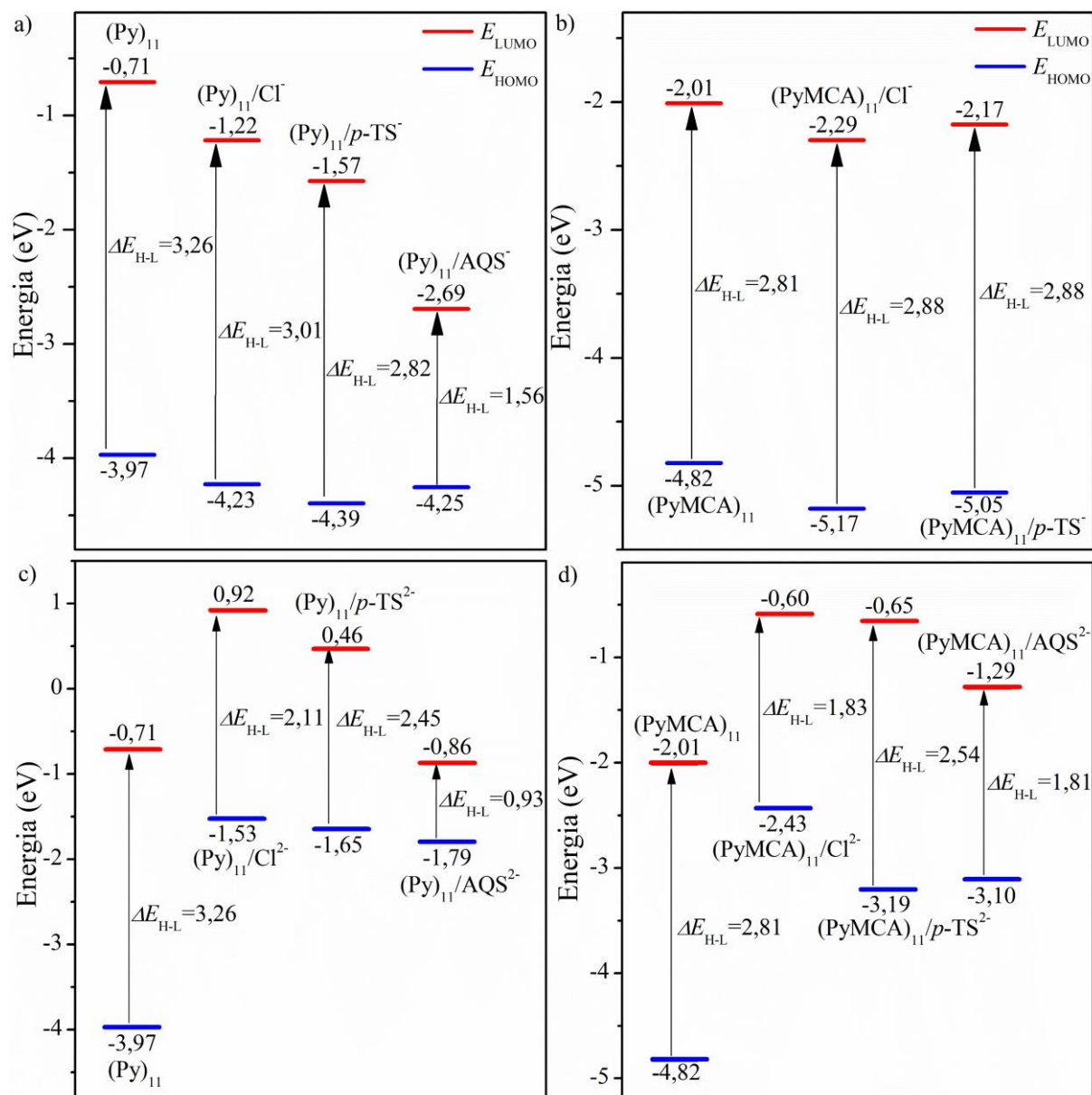


Rys. 8.27. Wyniki obliczeń energii całkowitej dla układu (Py)<sub>5</sub>/Cl w funkcji zmiany odległości N-H...Cl dla środkowego pierścienia a) oraz zmiany kąta N-H...Cl względem płaszczyzny oligomeru b); obliczenia przeprowadzono na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d).

Przeprowadzono obliczenia energii HOMO oraz LUMO oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla różnych domieszek. Jako układy referencyjne wykorzystano oligomery (Py)<sub>11</sub> oraz (PyMCA)<sub>11</sub>. Obliczenia przeprowadzono dla oligomerów neutralnych oraz na pierwszym stopniu jonizacji.

Badane układy składały się z oligomeru oraz domieszki. Układ składający się z oligomeru neutralnego i domieszki posiadał jeden niesparowany elektron (stan dubletowy), z tego powodu został oznaczony minusem w indeksie górnym. Stan dubletowy wynikał z niesparowania elektronu, związanego z brakiem wodoru przy grupie sulfonowej w domieszce, przez co w dalszych rozważaniach oznaczamy jako układ pojedynczo zjonizowany. Natomiast układy składające się ze zjonizowanego oligomeru i domieszki oznaczono 2- w indeksie górnym. Do takich układów został wprowadzony dodatkowy elektron powodujący jonizację; stan singletowy (zamkniętopowłokowy), oznaczany będzie jako podwójnie zjonizowany. Na rysunku 8.28 przedstawiono położenia poziomów HOMO, LUMO oraz wartość  $\Delta E_{H-L}$  dla: (Py)<sub>11</sub>, (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup> a); (PyMCA)<sub>11</sub>, (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> b); (Py)<sub>11</sub>, (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup> c); (PyMCA)<sub>11</sub>, (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup> d). Zauważono, że w przypadku układów pojedynczo zjonizowanych (rysunek 8.28a oraz rysunek 8.28b) dochodzi do obniżenia energetycznego poziomów HOMO oraz LUMO. W przypadku układów pirolowych energie orbitali HOMO i LUMO wynoszą -4,23 i -1,22 eV, -4,39 i -1,57 eV oraz -4,25 i -2,69 eV dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> oraz (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>. Natomiast w przypadku układów PyMCA zaobserwowano, że energie HOMO i LUMO wynoszą odpowiednio -5,17 i -2,29 eV oraz -5,05 i -2,17 eV dla (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup> oraz (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>. Ponadto zauważono, że wartość  $\Delta E_{H-L}$  ulega zmniejszeniu w przypadku układów pirolowych z domieszkami w stosunku do odpowiedniej wartości dla niedomieszkowanego oligomeru pirolowego. Zaobserwowano, że dla układów pirolowych wartości  $\Delta E_{H-L}$  wynoszą odpowiednio 3,01 eV ((Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>), 2,82 eV ((Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>) oraz 1,56 eV ((Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>). Natomiast w przypadku układów PyMCA zaobserwowano, że wartość  $\Delta E_{H-L}$  ulega zwiększeniu i wynosi 2,88 eV dla (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup> oraz (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>. W przypadku układów podwójnie zjonizowanych (rysunek 8.28c oraz rysunek 8.28d) zaobserwowano, że jonizacja układu wpływa na przesunięcie energetyczne orbitali HOMO i LUMO. W przypadku polioli energie HOMO i LUMO wynoszą odpowiednio -1,53 i 0,92 eV ((Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>), -1,65 i 0,46 eV ((Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>) oraz -1,79 u -0,86 eV ((Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>). Natomiast dla układów PyMCA energie HOMO i LUMO wynoszą -2,43 i -0,60 eV, -3,19 i -0,65 eV oraz -3,10 i -1,29 eV dla (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>. Zauważono również, że dla układów podwójnie zjonizowanych dochodzi do zmniejszenia wartości przerwy energetycznej w stosunku do oligomeru referencyjnego. Wartości  $\Delta E_{H-L}$

wynoszą 2,11 eV, 2,45 eV i 0,93 eV dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  i  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  oraz 1,83 eV, 2,54 eV i 1,81 eV dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$ .

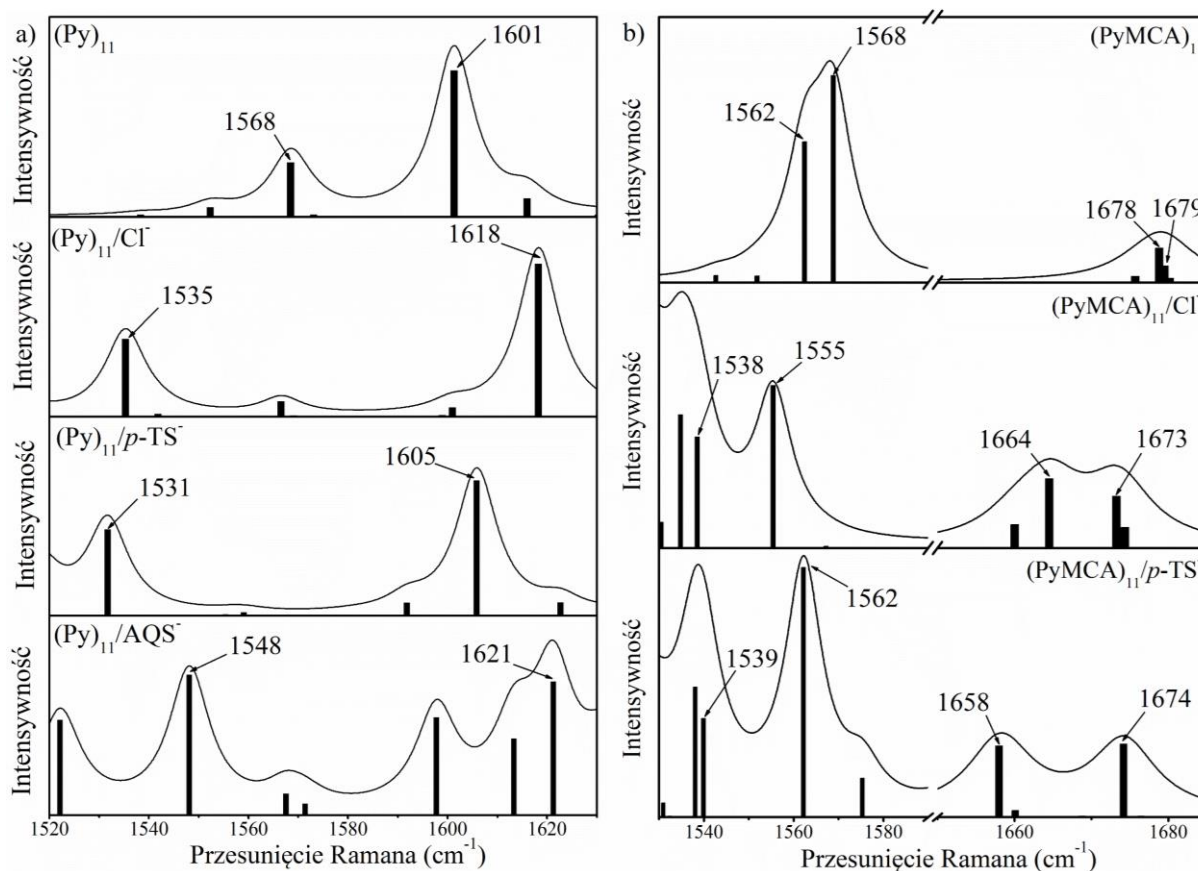


Rys. 8.28. Położenia poziomów HOMO, LUMO oraz wartość  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  (b);  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (c);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (d).

### 8.3.2. Widma Ramana oligomerów domieszkowanych

Przeprowadzono obliczenia teoretyczne struktury osylacyjnej badanych układów oligomerowych z domieszkami. Na rysunku 8.29 przedstawiono teoretyczne widma Ramana w zakresie  $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  dla układów  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^-$  (b), gdzie obserwuje się pasma oscylacyjne związane z rozciąganiem wiązania C–C. W przypadku badanych układów

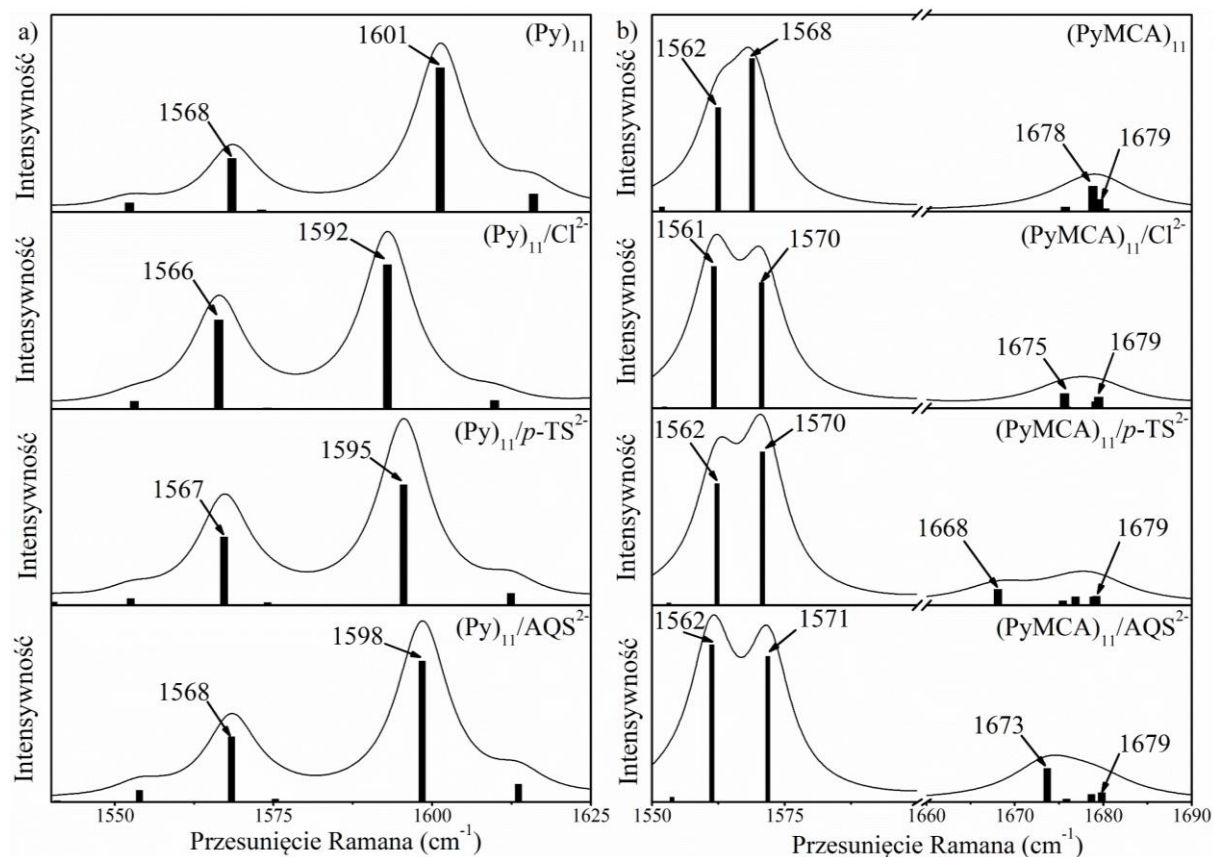
poddano analizie pasma związane z drganiami rozciągającymi  $\nu(\text{C}-\text{C})$  międzypierścieniowymi oraz  $\nu(\text{C}=\text{C})$  w pierścieniu pirolowym. W przypadku układów pirolowych, do analizy wpływu domieszki na położenie pasma wybrano pasma referencyjne 1569 oraz 1601  $\text{cm}^{-1}$  dla  $(\text{Py})_{11}$ . Zauważono, że położenia pasm zmieniają się i znajdują się przy 1535 i 1618  $\text{cm}^{-1}$ , 1531 i 1605  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1548 i 1621  $\text{cm}^{-1}$  dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$  oraz  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$ . Natomiast dla  $(\text{PyMCA})_{11}$  wybrano do analizy pasma 1562 i 1658  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1678 i 1679  $\text{cm}^{-1}$ . Zaobserwowano, że dla układu  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$  pasma występują przy 1538 i 1555  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1664 i 1673  $\text{cm}^{-1}$ . Natomiast dla  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  zaobserwowano, że położenia tych pasm są przy 1539 i 1562  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1658 i 1674  $\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 8.29. Teoretyczne widma Ramana oligomerów oraz układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  (b). Widma obliczono na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 10  $\text{cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Na rysunku 8.30 przedstawiono teoretyczne widma Ramana w zakresie 1500 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  dla neutralnych oligomerów referencyjnych  $(\text{Py})_{11}$  (a) i  $(\text{PyMCA})_{11}$  (b) oraz zjonizowanych układów  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (b), gdzie obserwuje się pasma oscylacyjne związane z rozciąganiem wiązania C–C. Zaobserwowano, że dla układów pirolowych pasma

są położone przy 1566 i 1592  $\text{cm}^{-1}$   $((\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-})$ , 1567 i 1595  $\text{cm}^{-1}$   $((\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-})$  oraz 1568 i 1598  $\text{cm}^{-1}$   $((\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-})$ . W przypadku  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$  zauważono, że pasma znajdują się przy położeniach 1561 i 1570  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1675 i 1679  $\text{cm}^{-1}$ . Dla  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  pasma położone są przy 1562 i 1570  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1668 i 1679  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  przy 1562 i 1571  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1673 i 1679  $\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 8.30. Teoretyczne widma Ramana neutralnych oligomerów oraz zjonizowanych układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (b). Widma obliczono na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 10  $\text{cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Otrzymane wyniki wskazują, że dochodzi do przesunięcia pasm Ramana w wyniku domieszkowania w stosunku do układów neutralnych. Przesunięcia dotyczące pasma 1568  $\text{cm}^{-1}$  dla neutralnego oligomeru pirolowego wynoszą od 20 do 37  $\text{cm}^{-1}$  w momencie dołożenia domieszki. Natomiast w przypadku jonizowania układów z domieszkami przesunięcia pasma 1568  $\text{cm}^{-1}$  dla  $(\text{Py})_{11}$  nie przekraczają 2  $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku pasma 1601  $\text{cm}^{-1}$  dla  $(\text{Py})_{11}$  przesunięcia związane zarówno z domieszkowaniem jak i jonizacją układów domieszkowanych nie przekraczają 20  $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku pasm 1562 i 1568  $\text{cm}^{-1}$  dla  $(\text{PyMCA})_{11}$  w wyniku domieszkowania oraz jonizowania układów domieszkowych zaobserwowano przesunięcia nie większe niż 30  $\text{cm}^{-1}$ . Podobną sytuację zauważono dla pasm

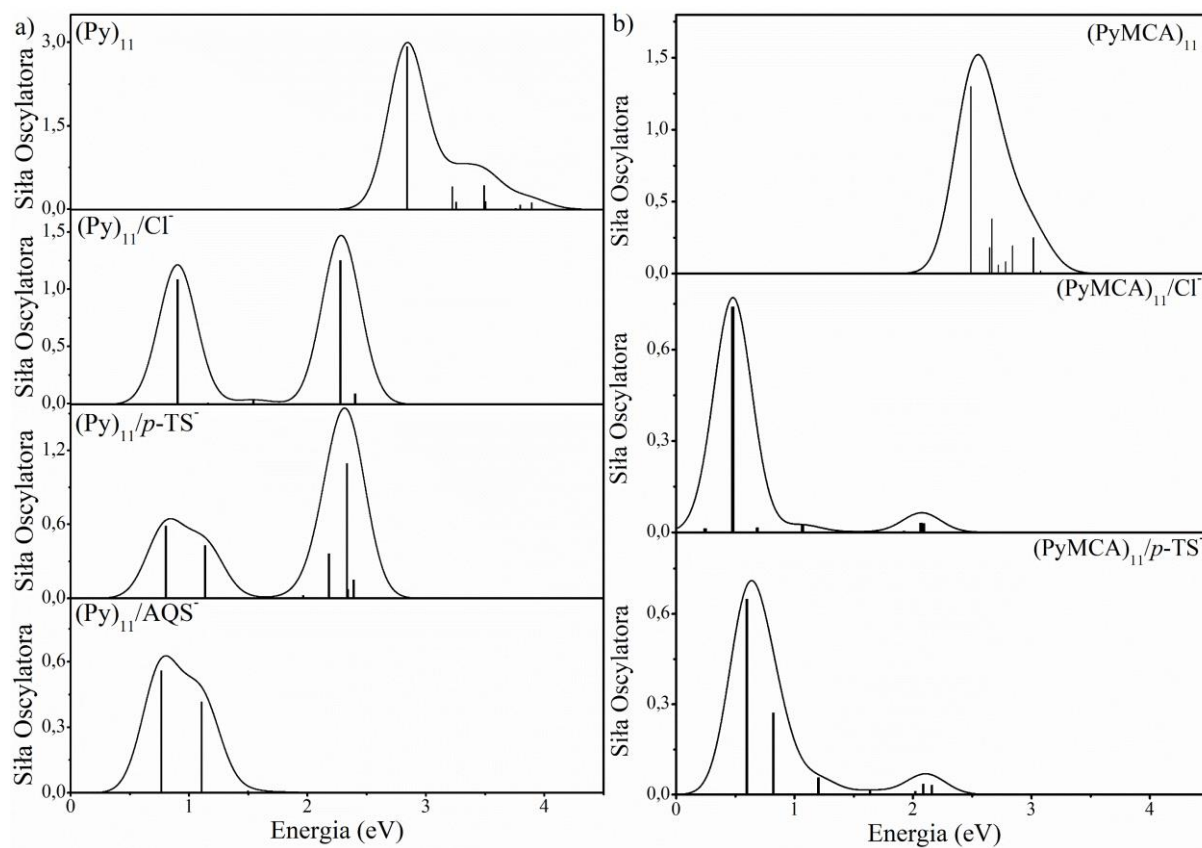


1678 i 1679  $\text{cm}^{-1}$ , gdzie przesunięcia nie wynoszą więcej niż 20  $\text{cm}^{-1}$ . Wielkość przesunięcia w widmach teoretycznych może się różnić od obserwowanych w eksperymencie. W obliczeniach, z wykorzystaniem pakietu Gaussian, nie mamy wpływu na to, w jaki sposób rozłożony jest ładunek pomiędzy domieszką a oligomerem, co ma kluczowe znaczenie na wielkość ładunku na wiązaniach, które związane są z analizowanym drganiem normalnym. Niemniej jednak obliczenia widm teoretycznych dostarczają informacji na jakie pasma powinno się zwracać uwagę w analizie eksperymentalnych danych. Pokazano w pracy, że czułe na przesunięcia są pasma, na których jest duża gęstość ładunku (rozdział 9.5), z tego względu do analizy układów domieszkowanych nadają się pasma związane z rozciąganiem wiązań C–C.

### 8.3.3. Widma UV-Vis oligomerów domieszkowanych

Przeprowadzono obliczenia TD-DFT pozwalające na określenie teoretycznych przejść elektronowych oraz widm absorpcyjnych w zakresie wzbudzeń elektronowych. Na rysunku 8.31 przedstawiono teoretyczne widma absorpcyjne dla oligomerów oraz układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d); pasma wykreślono z wykorzystaniem funkcji Gaussa z szerokością połówkową 3000  $\text{cm}^{-1}$ . W tabeli 8.9 przedstawiono wybrane przejścia elektronowe dla oligomerów i układów oligomerowych Py oraz PyMCA z domieszkami. Zaobserwowano, że dla układów pirolowych z domieszkami dochodzi do przesunięcia położenia w skali energii przejścia HOMO→LUMO w stosunku do układu referencyjnego. Wzbudzenia elektronowe w widmach UV-Vis dla układów z domieszkami znajdują się poniżej 3 eV, gdzie dla  $(\text{Py})_{11}$  energia wzbudzenia przyjmuje wartość 2,5 – 4 eV. Zauważono, że dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$  przejście HOMO→LUMO jest przy 0,902 eV oraz 2,278 eV. W przypadku  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$  najsilniejsze przejścia elektronowe związane z HOMO→LUMO są obserwowane przy 0,803 eV (siła oscylatora 0,5887), 2,181 eV (siła oscylatora 0,3629) oraz 2,333 eV (siła oscylatora 1,095). Natomiast dla  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  przejścia HOMO→LUMO znajdują się przy 0,776 oraz 1,225 eV. W przypadku układów PyMCA również zaobserwowano, że dla układów z domieszkami teoretyczne widma UV-Vis znajdują się w zakresie poniżej 3 eV, gdzie dla  $(\text{PyMCA})_{11}$  przejście zaobserwowano w zakresie ok. 2 – 3,5 eV. Zauważono, że dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$  przejścia HOMO→LUMO znajdują się przy 0,245 eV, 2,069 eV oraz 2,091 eV. Natomiast dla  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  zaobserwowano przejścia elektronowe przy 0,597 eV, 2,087 eV oraz 2,159 eV.



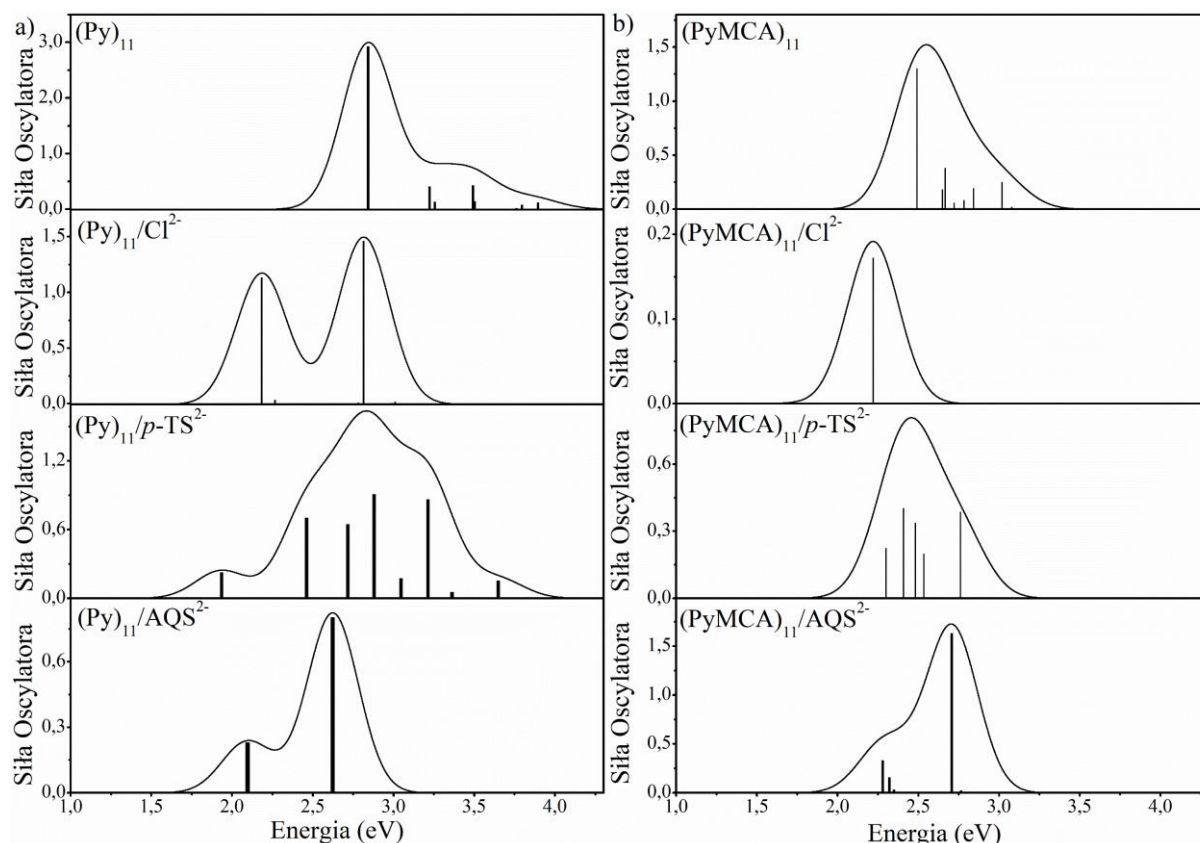


Rys. 8.31. Teoretyczne widma absorpcyjne oligomerów oraz układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.9. Wybrane przejścia elektronowe oligomerów i układów oligomerowych Py oraz PyMCA z domieszkami.

Układy	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$E_{TD}$ (eV)	Siła oscylatora	Przypisanie
(Py) <sub>11</sub>	22917	436	2,841	2,9291	HOMO→LUMO (93%)
(Py) <sub>11</sub> /Cl <sup>-</sup>	7274	1375	0,902	1,0855	HOMO(β)→LUMO(β) (99%)
	18371	544	2,278	1,2513	H-1(α)→L+1(α) (15%), HOMO(α)→LUMO(α) (62%)
(Py) <sub>11</sub> /p-TS <sup>-</sup>	6477	1544	0,803	0,5887	HOMO(β)→LUMO(β) (100%)
	17593	568	2,181	0,3629	HOMO(α)→LUMO(α) (34%), HOMO(α)→L+1(α) (13%), HOMO(β)→L+1(β) (15%)
	18820	531	2,333	1,0950	HOMO(α)→LUMO(α) (22%), H-1(α)→LUMO(α) (18%), H→7(β)→LUMO(β) (15%)
(Py) <sub>11</sub> /AQS <sup>-</sup>	6176	1619	0,766	0,5596	HOMO(B)→LUMO(B) (100%)
	9880	1012	1,225	0,0007	HOMO(A)→LUMO(A) (96%)
(PyMCA) <sub>11</sub>	20082	498	2,490	1,3014	HOMO→LUMO (79%), H-1→LUMO (7%), HOMO→L+2 (7%)
	21508	465	2,667	0,3811	HOMO→L+2 (82%), HOMO→LUMO (11%)
(PyMCA) <sub>11</sub> /Cl <sup>-</sup>	1973	5069	0,245	0,0120	HOMO(β)→LUMO(β) (99%)
	16684	599	2,069	0,0307	H-1(β)→L+1(β) (16%), HOMO(α)→LUMO(α) (14%), H-1(α)→LUMO(α) (14%), HOMO(β)→L+1(β) (11%), H-1(α)→L+1(α) (10%)
	16863	593	2,091	0,0294	HOMO(α)→L+1(α) (16%), HOMO(β)→L+2(β) (12%), HOMO(α)→LUMO(α) (9%), HOMO(α)→L+3(α) (8%)
(PyMCA) <sub>11</sub> /p-TS <sup>-</sup>	4811	2079	0,597	0,6485	HOMO(β)→LUMO(β) (99%)
	16834	594	2,087	0,035	HOMO(α)→LUMO(α) (28%), HOMO(β)→L+1(β) (21%), HOMO(α)→L+3(α) (13%)
	17414	574	2,159	0,031	HOMO(α)→L+3(α) (24%), HOMO(β)→L+4(β) (24%), HOMO(α)→LUMO(α) (14%)

Na rysunku 8.32 przedstawiono teoretyczne widma absorpcyjne dla neutralnych oligomerów oraz zjonizowanych układów oligomerowych z domieszkami: (Py)<sub>11</sub>, (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup> a); (PyMCA)<sub>11</sub>, (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup> b). W tabeli 8.10 przedstawiono wybrane przejścia elektronowe dla zjonizowanych (pierwszy stopień) układów oligomerów Py oraz PyMCA z domieszkami. Zaobserwowano, że dla zjonizowanych układów pirolowych z domieszkami teoretyczne widma UV-Vis nieznacznie przesuwają się w stronę niższych energii w stosunku do widma referencyjnego. Znajdują się one w zakresie 1,5 – 4 eV. Zauważono, że przejścia elektronowe związane z przejściem HOMO→LUMO znajdują się przy 2,182 eV, 1,934 eV oraz 0,564 eV dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup> oraz (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>. W przypadku układów PyMCA z domieszkami zaobserwowano, że przejścia elektronowe związane z przejściem HOMO→LUMO znajdują się przy 1,648 eV ((PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>), 2,299 i 2,761 eV ((PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup>) oraz 1,533 eV ((PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>).



Rys. 8.32. Teoretyczne widma absorpcyjne neutralnych oligomerów oraz zjonizowanych układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa.

Tab. 8.10. Wybrane przejścia elektronowe zjonizowanych (pierwszy stopień) układów oligomerów Py oraz PyMCA z domieszkami.

Układy	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda\text{ (nm)}$	$E_{TD}\text{ (eV)}$	Siła oscylatora	Przypisanie
$(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$	17602	568	2,182	1,1358	HOMO→LUMO (98%)
$(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$	15597	641	1,934	0,2266	HOMO→LUMO (99%)
$(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$	4546	2200	0,564	0,0005	HOMO→LUMO (99%)
$(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$	13293	752	1,648	0,0003	HOMO→LUMO (100%)
$(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$	18545	539	2,299	0,2239	HOMO→LUMO (95%)
	22272	449	2,761	0,3858	H-2→LUMO (89%), HOMO→LUMO (2%)
$(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$	12364	809	1,533	0,0002	HOMO→LUMO (100%)

#### 8.3.4. Interpretacja otrzymanych wyników

Metodami DFT oraz TD-DFT analizowano wpływ domieszek na strukturę elektronową badanych układów oligomerowych Py oraz PyMCA. Zaobserwowano, że w przypadku użycia chloru jako domieszki, ze względów energetycznych preferowane miejsce ulokowania domieszki jest wzdłuż długiej osi oligomeru. Zauważono, że w przypadku ułożenia chloru na osi prostopadłej do płaszczyzny pierścieni nie osiąga się minimum energii. Ponadto zauważono, że dla chloru położonym równoległe do płaszczyzny oligomeru, lecz od strony

pierścienia, gdzie występują wiązania C-C istnieje lokalne minimum; jest ono płytsze niż minimum przy ułożeniu atomu domieszkującego od strony wiązań N-H w danym pierścieniu. Podobne odległości pomiędzy H a atomem domieszki zaobserwowano dla domieszek SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oraz NH<sub>3</sub> w zakresie 1,930 – 2,398 Å [76], OCH<sub>2</sub> 2,015 Å [263] bądź CH ok. 2,06 Å [286].

W przypadku zmian związanych z położeniami orbitali HOMO i LUMO zauważono, że w przypadku układów pirolowych dochodzi do przesunięcia w skali energii o 0,26 i 0,51 eV ((Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>), 0,42 i 0,86 eV ((Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>) oraz 0,28 i 1,98 eV ((Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>) w stronę większych energii. Przerwa energetyczna zmniejsza się o 0,25 eV, 0,44 eV oraz 1,7 eV dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>. Natomiast w przypadku (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup> oraz (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> również zaobserwowano przesunięcie się poziomów HOMO i LUMO w stronę większych energii o 0,35 i 0,28 eV oraz 0,23 i 0,16 eV. Jednocześnie zauważono również zwiększenie się przerwy energetycznej o 0,07 eV w obydwu przypadkach. Dla układów zjonizowanych również zaobserwowano przesunięcie energetyczne poziomów HOMO oraz LUMO, jednak do wartości mniejszych energii niż to miało miejsce dla układów neutralnych. Jedynym wyjątkiem jest układ (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>, gdzie poziom LUMO uległ obniżeniu z -0,71 eV do -0,86 eV (o 0,15 eV). Zaobserwowano, że wartość  $\Delta E_{H-L}$  ulega zmniejszeniu o 1,15 eV, 0,81 eV i 2,33 eV dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup> i (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>. Natomiast w przypadku układów PyMCA, wartość  $\Delta E_{H-L}$  zmienia się o 0,98 eV, 0,27 eV oraz 2,00 eV dla (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>2-</sup>, (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>2-</sup> oraz (PyMCA)<sub>11</sub>/AQS<sup>2-</sup>. Podobną tendencję zmian położenia poziomów HOMO i LUMO wraz ze zmianą wartości przerwy energetycznej w zależności od domieszek zaobserwowano dla układów pirolowych z domieszkami CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> [73, 77], TiO<sub>2</sub> [262, 266] bądź NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [79].

Teoretyczne widma Ramana wskazują, że w przypadku układów neutralnych dochodzi do przesunięcia pasm związanych z drganiem  $\nu(C-C)$  międzypierścieniowym oraz  $\nu(C=C)$  w pierścieniu. W przypadku pasma 1601 cm<sup>-1</sup> (dla (Py)<sub>11</sub>) zaobserwowano przesunięcie wynoszące 17 cm<sup>-1</sup>, 4 cm<sup>-1</sup> oraz 20 cm<sup>-1</sup> w stronę wyższych liczb falowych dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> oraz (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>. Natomiast pasmo 1568 cm<sup>-1</sup> (dla (Py)<sub>11</sub>) przesuwa się w stronę niższych liczb falowych o 33 cm<sup>-1</sup>, 37 cm<sup>-1</sup> oraz 20 cm<sup>-1</sup> dla (Py)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>, (Py)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> oraz (Py)<sub>11</sub>/AQS<sup>-</sup>. W przypadku układów PyMCA zaobserwowano, że dla pasm 1562 i 1568 cm<sup>-1</sup> oraz 1678 i 1679 cm<sup>-1</sup> przesunięcie w stronę niższych liczb falowych wynosi 24 i 13 cm<sup>-1</sup> oraz 14 i 6 cm<sup>-1</sup> dla (PyMCA)<sub>11</sub>/Cl<sup>-</sup>. Dla (PyMCA)<sub>11</sub>/p-TS<sup>-</sup> przesunięcia położenia pasm w stronę niższych liczb falowych wynoszą odpowiednio 23 i 6 cm<sup>-1</sup> oraz 20 i 5 cm<sup>-1</sup>.

W przypadku układów zjonizowanych zaobserwowano, że w przypadku pasma  $1568\text{ cm}^{-1}$  dla pirolu przesunięcia nie wynoszą więcej niż  $2\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla pasma  $1601\text{ cm}^{-1}$  zauważono, że przesunięcia mają wartość 9, 6 oraz  $3\text{ cm}^{-1}$  dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  oraz  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$ . W przypadku układów PyMCA położenie pasma  $1562\text{ cm}^{-1}$  ulega przesunięciu tylko dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$  o  $1\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla pasma  $1568\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano przesunięcie  $2\text{ cm}^{-1}$  dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  oraz  $3\text{ cm}^{-1}$  dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$ . W przypadku pasma  $1678\text{ cm}^{-1}$  przesunięcia wynoszą 3, 10 oraz  $5\text{ cm}^{-1}$  dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  oraz  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$ . Pasma  $1679\text{ cm}^{-1}$  dla układów zjonizowanych nie ulega przesunięciu w zależności od domieszki.

Teoretyczne widma UV-Vis wskazują, że w przypadku układów neutralnych, w momencie „dołączenia” domieszki, pasma absorpcyjne przesuwają się w stronę niższych energii. Zauważono, że dla układów pirolowych pojawiają się masywy przy ok. 1 eV, natomiast dla układów PyMCA poniżej 1 eV. W przypadku oligomerów pirolu z domieszkami zaobserwowano, że pierwsze przejścia elektronowe związane z przejściem HOMO→LUMO przesunęły się w stronę niższych energii o 1,939 eV, 2,038 eV oraz 2,075 eV dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$  oraz  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  w stosunku do  $(\text{Py})_{11}$  ( $E_{\text{TD}} = 2,841\text{ eV}$ ). Podobną sytuację zauważono dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$  oraz  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$ , gdzie przesunięcia dla pierwszego przejścia wynoszą 2,245 eV oraz 1,893 eV. W przypadku układów zjonizowanych zauważono, że energie przejść elektronowych zmniejszają się w stosunku do energii przejść układów referencyjnych, lecz nie w tak znacznym stopniu jak dla układów neutralnych. Zaobserwowano, że dla  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  i  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  pierwsze przejścia HOMO→LUMO przesunęły się o 0,659 eV, 0,907 eV i 2,277 eV. Natomiast dla  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$  oraz  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  różnice w położeniu przejścia HOMO→LUMO wynoszą 0,842 eV, 0,191 eV oraz 0,957 eV. W przypadku układów neutralnych bardzo zbliżoną sytuację do obserwowanej dla badanych układów zauważono m.in. dla oligomeru pirolowego (9 merów) domieszkowanego chlorem [78], litem [287] bądź  $\text{NH}_3$  [73]. Zaobserwowano także podobne przesunięcia dla układów zjonizowanych w przypadku układów domieszkowanych  $\text{NH}_3$  [73] bądź  $\text{CH}_2\text{O}$  [263].

Otrzymane rezultaty obliczeń teoretycznych wskazują, że proces domieszkowania ma wpływ na strukturę elektronową oraz wibracyjną oligomerów Py oraz PyMCA. Domieszkowanie oraz jonizacja układów z domieszkami wpływa na położenia energetyczne poziomów HOMO oraz LUMO. Ponadto ma wpływ na szerokość przerwy energetycznej w badanym układzie. Również domieszkowanie prowadzi do zmian położenia pasm w widmach

Ramana. Zaobserwowano wpływ obecności domieszki na teoretyczne widma elektronowe oraz wartości energii przejść HOMO→LUMO. Wyniki wskazują, że wraz z domieszkowaniem powinno dochodzić do zmniejszenia się energii dla przejścia HOMO→LUMO oraz powinniśmy obserwować przesunięcie widma absorpcyjnego w stronę mniejszych energii.

## 9. Wyniki badań eksperymentalnych

### 9.1. Skład chemiczny polimerów

#### *Analiza CHNS*

Dla nowo zsyntezowanych polimerów pochodnych polipirołu przeprowadzono analizę elementarną CHNS. W tabeli 9.1 przedstawiono wyniki dotyczące zawartości procentowej pierwiastków w badanych związkach. Z otrzymanych wyników wynika, że udział procentowy węgla dla domieszkowanego polipirołu wynosi odpowiednio 40,56 %, 51,04%, 42,51% dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS. W polimerach zawartość procentowa azotu wynosi: 11,87% (PPy/Cl), 10,66% (PPy/*p*-TSA) oraz 6,40 % (PPy/AQS). Wyniki otrzymane przez nas dla polipirołu są zgodne z wynikami literaturowymi [178, 186, 288, 289]. Wyniki pomiarów składu chemicznego dla dopowanych polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego wskazują, że udział procentowy węgla wynosi odpowiednio 44,85%, 41,87%, 36,94% dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS. Natomiast udział procentowy azotu wynosi odpowiednio 12,07%, 10,84% oraz 4,31% dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS. W przypadku domieszkowanych kopolimerów, udział procentowy węgla wynosi 50,45%, 48,04%, 46,30% dla PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS. Natomiast zawartość azotu jest na poziomie: 12,94% (PPy-co-PPyMCA/Cl), 8,62% (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) oraz 9,75% (PPy-co-PPyMCA/AQS). Otrzymane wyniki z analizy elementarnej CHNS wskazują, że w procesie syntezy nastąpiło domieszkowanie kwasem *p*-TSA<sup>-</sup> o czym świadczy obecność siarki [184, 185, 289, 290]. Zawartość procentowa siarki wynosi odpowiednio 5,90, 2,55 % dla PPy/*p*-TSA i PPy/AQS. Natomiast w przypadku PPyMCA/*p*-TS oraz PPyMCA/AQS udział procentowy siarki wynosi odpowiednio 0,48 i 2,61%. W przypadku kopolimerów zawartość atomów siarki wynosi 5,54 oraz 1,75% dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. Na podstawie otrzymanych zawartości procentowej siarki, można oszacować stopień domieszkowania.

Tab. 9.1. Procentowy udział pierwiastków w badanych polimerach oraz kopolimerach otrzymany z badań składu chemicznego metodą analizy elementarnej CHNS.

Próbka	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N
PPy/Cl	40,56	2,12	11,87	–	3,42
PPy/ <i>p</i> -TSA	51,04	4,96	10,66	5,90	4,78
PPy/AQS	42,51	4,48	6,40	2,55	6,64
PPyMCA/Cl	44,85	2,19	12,07	–	3,72
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	41,87	2,82	10,84	0,48	3,86
PPyMCA/AQS	36,94	3,00	4,31	2,61	8,57
PPy-co-PPyMCA/Cl	50,46	3,78	12,94	–	3,90
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	48,04	3,32	8,62	5,54	5,57
PPy-co-PPyMCA/AQS	46,20	4,42	9,75	1,75	4,74

W celu określenia stopnia domieszkowania można posłużyć się stosunkiem zawartości procentowej pierwiastków C/N. Zmiana wartości stosunku C/N względem polimeru niedomieszkowanego oznacza większą ilość węgla pochodzącego z domieszek [187, 289]. W przypadku oligomerów polipirołu zaobserwowano wzrost wartości stosunku C/N odpowiednio 3,42, 4,78 oraz 6,64 dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS, co wskazuje, że domieszka wbudowała się w strukturę polimeru. Podobną sytuację zauważono dla polimerów z grupami karboksylowymi, gdzie wartości stosunku C/N wynoszą odpowiednio 3,72, 3,86 oraz 8,57 dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Jednakże w tym przypadku można zauważyć, że niewielka procentowa zawartość siarki dla PPyMCA/*p*-TSA (0,48%) przekłada się na nieznaczny wzrost stosunku C/N (od 3,72 do 3,86). W przypadku układów kopolimerowych współczynnik C/N wynosi odpowiednio 3,90 dla PPy-co-PPyMCA/Cl, 5,57 dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz 4,74 dla PPy-co-PPyMCA/AQS, co wskazuje, że kopolimery zostały domieszkowane.

Wykonano obliczenia stopienia domieszkowania badanych polimerów wykorzystując do tego celu zawartość procentową siarki oraz wartość stosunku C/N. W przypadku PPy/*p*-TSA cząsteczka kwasu *p*-toluenosulfonowego przypada na cztery mery pirolowe, natomiast dla PPy/AQS jedna molekula kwasu antrachinonowego przypada na sześć merów pirolowych. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku PPyMCA/AQS, gdzie jedna molekula AQS przypada na 4 mery PPyMCA. Natomiast dla PPyMCA/*p*-TSA jedna molekula *p*-TSA<sup>−</sup> przypada szacunkowo na 52 mery PPyMCA. Wynik ten wskazuje na słaby stopień domieszkowania PPyMCA/*p*-TSA w stosunku do pozostały polimerów domieszkowanych. W przypadku kopolimeru PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA jedna cząsteczka domieszki przypada na 4 mery łańcucha kopolimeru. W przypadku PPy-co-PPyMCA/AQS jedna cząsteczka domieszki przypada na 13 merów łańcucha kopolimeru. Ponadto



oszacowano stosunek merów pirolowych do pirolo-3-karboksyłowych i wynosi on 1:1 dla PPy-co-PPyMCA/Cl, 3:1 (bądź 2:2) w przypadku PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz 9:4 dla PPy-co-PPyMCA/AQS. Podobne wyniki stosunków merów w kopolimerach zaobserwowano dla grupy kopolimerów pirolo-krzemionkowych [291].

#### *Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii*

Dla badanych polimerów przeprowadzono również analizę składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX). W tabeli 9.2 przedstawiono wyniki badań dla polimerów PPy/Cl, PPyMCA/Cl oraz PPyMCA/*p*-TSA. Na podstawie otrzymanych wyników określono udział procentowy atomów chloru, żelaza oraz siarki. Procentowy udział atomowy żelaza oraz chloru wynosi 0,52% i 2,89% dla PPy/Cl. Natomiast dla PPyMCA/Cl udział procentowy żelaza oraz chloru wynosi odpowiednio 0,15% i 0,60%. W przypadku PPyMCA/*p*-TSA wyniki wskazują na zawartość domieszek w ilości 0,83% (Fe) i 7,11% (Cl).

Tab. 9.2. Procentowy udział pierwiastków w badanych polimerach otrzymanych z badań wykonanych metodą EDX, gdzie Wg oznacza procent wagowy danego pierwiastka w próbce, At oznacza procent atomowy danego pierwiastka w próbce.

Pierwiastek	PPy/Cl		PPyMCA/Cl		PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	
	Wg (%)	At (%)	Wg (%)	At (%)	Wg (%)	At (%)
Fe	2,10	0,52	0,63	0,15	2,15	0,83
Cl	7,37	2,89	1,63	0,60	12,82	7,11
C	57,57	66,87	61,07	66,92	39,48	63,91
N	21,48	21,39	19,48	18,29	6,04	8,62
O			17,02	14,03	12,79	16,13
S					2,40	0,97

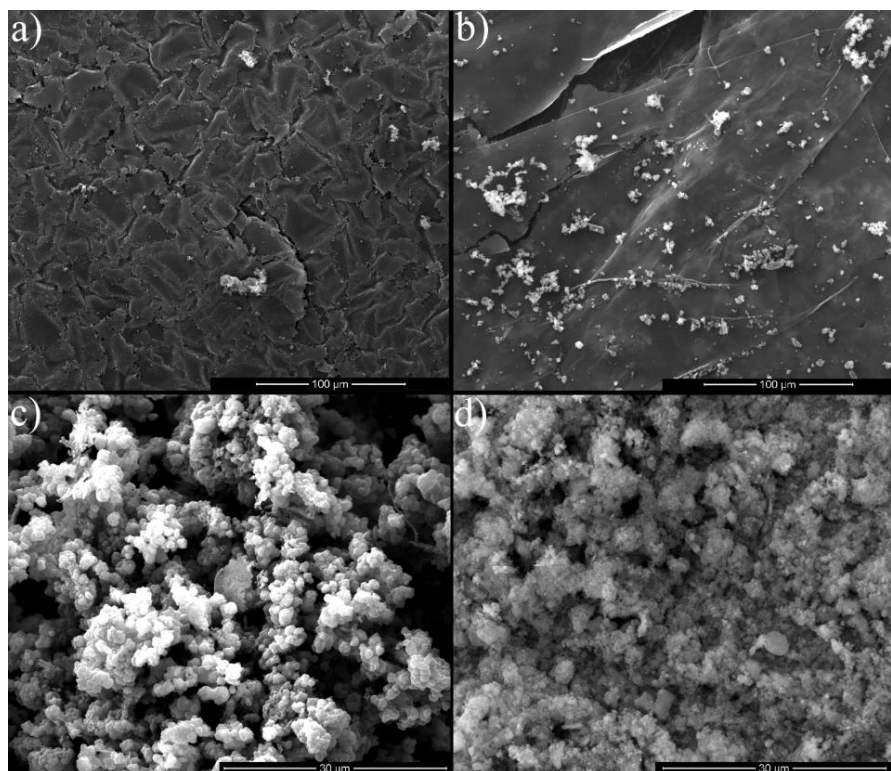
Występowanie chloru jak i żelaza jest związane z wykorzystaniem do procesu katalizy  $\text{FeCl}_3$ , który nie jest całkowicie usuwany po procesie oczyszczania polimeru. Podobny efekt zaobserwowano dla kompozytów polipirołu/kobalt-nikiel, w których pozostawały jony kwasu siarkowego z  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [189]. Obecność jonów chloru, jako pozostałość po procesie katalizy zaobserwowano również dla układów krzemionkowo-polipirołowych [190]. W literaturze przedmiotu dostępne są informacje pokazujące, że dla układów pirolowych są wprowadzane domieszki (źródło – rozpuszczalnik, katalizator) [181, 191]. Podobną sytuację obserwujemy w przypadku chloru, ilość tego pierwiastka w PPy/Cl jest większa ponad trzy krotnie niż dla PPyMCA/Cl. Większe domieszkowanie jonami chlorkowymi użytymi w reakcji syntezy

będzie wpływało na własności przewodzące; jony chlorkowe należy traktować jako domieszki w polimerze [190].

W badanych przez nas związkach procentowa zawartość siarki wynosi 0,97%. Otrzymany wynik, podobnie jak wyniki CHNS, potwierdza domieszkowanie polimeru PPyMCA anionami kwasu  $p\text{-TSA}^-$ . Porównując wyniki dla PPy/Cl oraz PPyMCA/Cl zaobserwowano, że dla polipirolu zawartość procentowa żelaza jest ponad czterokrotnie większa niż dla PPyMCA/Cl.

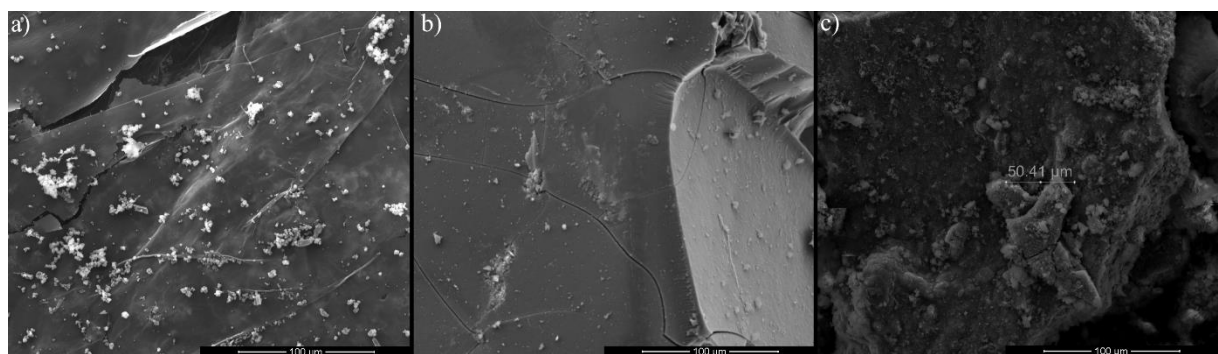
## 9.2. Badania morfologii powierzchni polimerów.

Przeprowadzono badania morfologii powierzchni zsyntezowanych polimerów oraz kopolimerów. Na rysunku 9.1 przedstawiono zdjęcia SEM dla PPy/Cl (a) oraz PPyMCA/Cl (b) przy powiększeniu  $\times 1000$  oraz dla PPyMCA/Cl (c) i PPyDCA (d) przy powiększeniu  $\times 5000$ . W przypadku PPy/Cl (rysunek 9.1a) powierzchnia jest niejednorodna oraz występują na niej charakterystyczne agregaty nanocząsteczek polipirolu [206]. Podobną sytuację zaobserwowano dla PPyMCA/Cl, gdzie na powierzchni polimeru występują zagregowane cząsteczki. Dla PPyMCA/Cl zagregowane cząsteczki pojawiają się w postaci połączonych ze sobą kuleczek. Taka postać otrzymanego polimeru jest podobna do tzw. „kwiata kalafioru” często obserwowanego dla polipirolu [207, 216, 292]. Podobne formy zagregowanych cząsteczek zaobserwowano dla PPyDCA, który został osadzony po chemicznej elektropolimeryzacji na elektrodzie. W tym przypadku nie mamy wyraźnie zarysowanych kuleczek polimeru, które byłyby ze sobą połączone. Postać polimeru po syntezie jest zbliżona do układów pirolowych w mniejszym stopniu niż w przypadku PPyMCA/Cl. Odstępstwo od typowej postaci „kwiata kalafioru” zaobserwowano również dla układów pirolowych m.in. domieszkowanych  $\text{FeCl}_3$  oraz  $p\text{-TSA}$  [220], co wpływa na wielkość skupisk, dla kompozytów PPy/Aq@BN [209] bądź nanokompozytów polipirolu i siarczku miedzi [213].



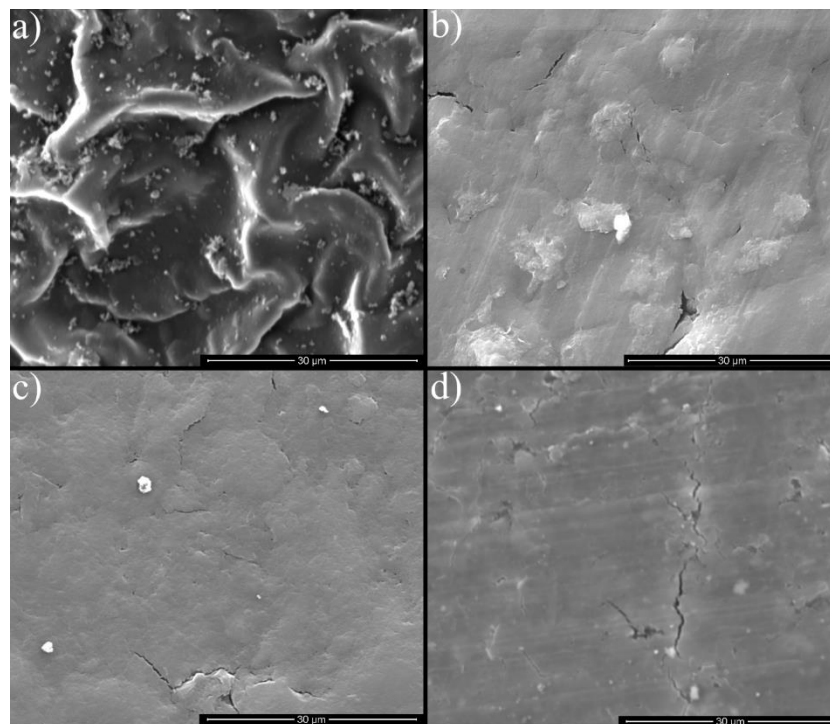
Rys. 9.1. Zdjęcia SEM badanych w pracy polimerów przewodzących: PPy/Cl powiększenie  $\times 1000$  a); PPyMCA/Cl powiększenie  $\times 1000$  b); PPyMCA/Cl powiększenie  $\times 5000$  c) oraz PPyDCA powiększenie  $\times 5000$  d).

Na rysunku 9.2 przedstawiono zdjęcia SEM dla powierzchni otrzymanych płatków polimerów pirolo-pirol-3-karboksylowych przy powiększeniu  $\times 1000$ . Zaobserwowano, że zarówno dla niedomieszkowanego układu jak i domieszkowanych, polimery mają postaci proszku z płatkami, na których występują niewielkie granulki. Powierzchnia płatku wydaje się spójna z miejscowo występującymi granulkami. Wpływ domieszek na morfologię powierzchni został zaobserwowany dla warstw polipirołu domieszkowanego  $\text{Cl}^-$ ,  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  [222]. Podobny efekt jest również obserwowany dla polipirołu domieszkowanego DBSA, gdzie w zależności od stężenia molowego domieszki [187] bądź rodzaju dodawanych domieszek np.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz  $\text{DBS}^-$  [217] zmieniają się rozmiary granulek.



Rys. 9.2. Zdjęcia SEM przy powiększeniu  $\times 1000$  dla polimerów: PPyMCA/Cl (a), PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  (b) oraz PPyMCA/AQS (c).

Na rysunku 9.3 przedstawiono obrazy SEM powierzchni dla przykładowych polimerów, z których utworzono pastylki (substancja w postaci proszku została sprasowana w pastylkarce). W przypadku PPy/Cl zauważono, że powierzchnia nie jest idealnie gładka. Dla PPy/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/Cl oraz PPyDCA powierzchnie charakteryzują się większą planarnością. W każdym przypadku nie zaobserwowano spękań pastylek. Powierzchnia pastylek jest jednorodna, co pozwala przypuszczać, że również w objętości materiał jest jednorodny. W badaniach właściwości optycznych metodą widm odbicia zwierciadlanego można przyjąć, że powierzchnia odbijająca promieniowanie elektromagnetyczne jest gładka oraz dobrej jakości (rozproszenie promieniowania od niedoskonałości można zaniedbać). W badaniach właściwości elektrycznych polimerów można założyć, że próbki są jednorodne oraz efekty międzyziarnowe w analizie przewodności elektrycznej właściwej są do zaniedbania.

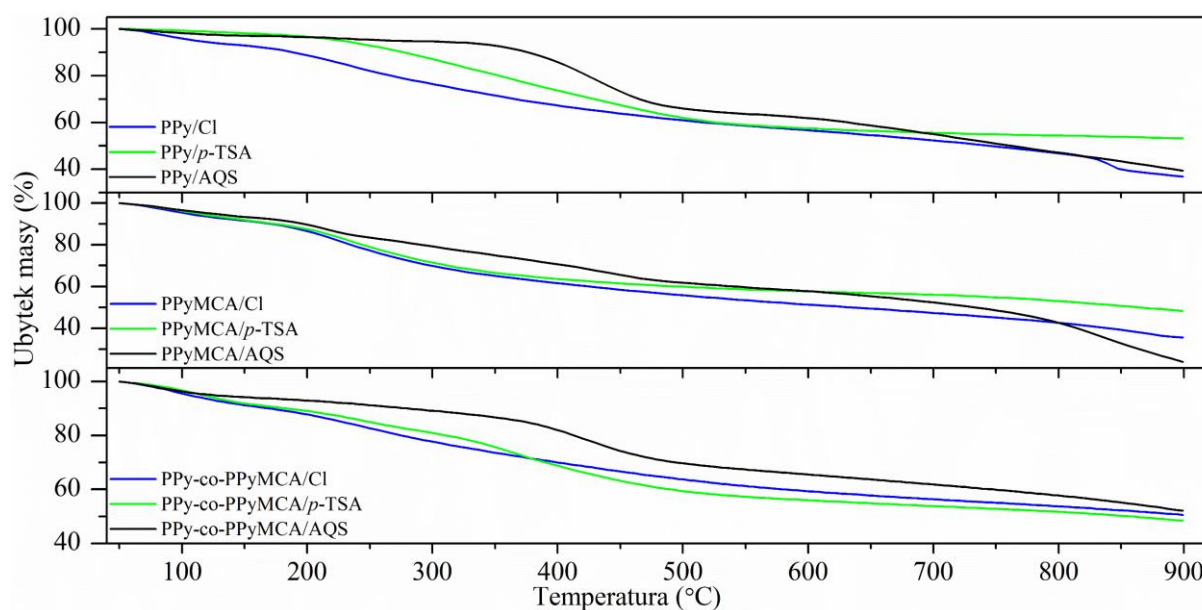


Rys. 9.3. Zdjęcia SEM powierzchni pastylek polimerów przewodzących: PPy/Cl a); PPy/*p*-TSA b); PPy-co-PPyMCA/Cl c) oraz PPyDCA d). Zdjęcia zostały wykonane przy powiększeniu  $\times 5000$ .

### 9.3. Badania właściwości termicznych polimerów i kopolimerów

Przeprowadzono badania właściwości termicznych metodami DSC oraz TG dla zsyntezowanych polimerów we współpracy z dr Karoliną H. Markiewicz na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Na rysunku 9.4 przedstawiono wyniki pomiarów termogravimetrycznych, w zakresie temperatur 50 – 900°C, otrzymanych dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. Ubytek masy 50% występuje w

temperaturze 752°C dla PPy/Cl, oraz w 769°C dla PPy/AQS. Natomiast ubytek masy w 900°C wynosi 63%, 47% oraz 61% odpowiednio dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. W przypadku polimerów pirolo-3-karboksylowych zaobserwowano, że 50% ubytek masy występuje w temperaturze ok. 639°C, 864°C oraz 734°C dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Natomiast w temperaturze 900°C ubytek masy wynosi odpowiednio 64%, 52% oraz 76% dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Dla układów kopolimerowych w temperaturze 900°C zaobserwowano ubytek masy na poziomie 50%, 52% oraz 48 % dla PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS.



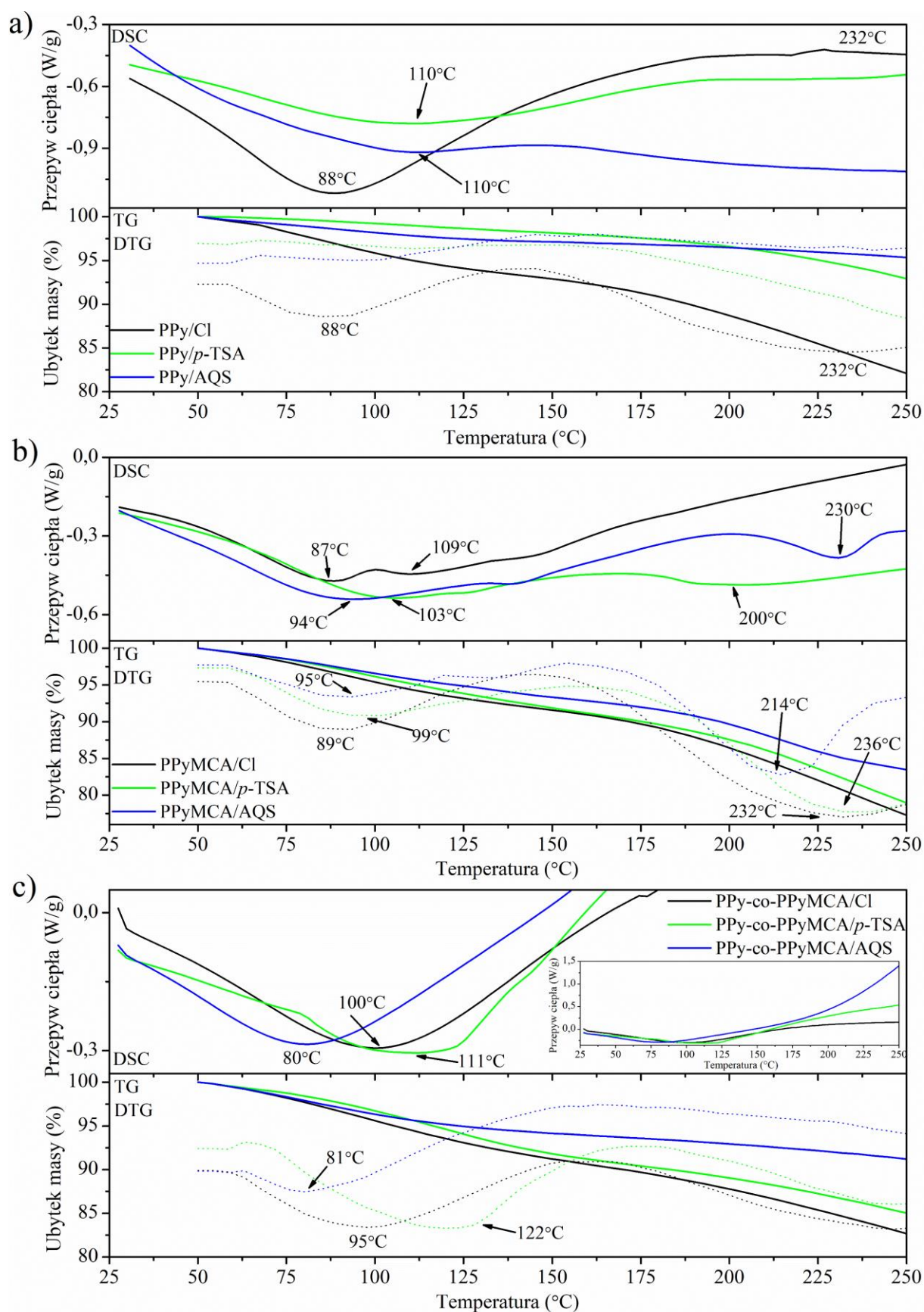
Rys. 9.4. Wyniki pomiarów termograwimetrycznych dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS.

Na rysunku 9.5 przedstawiono wyniki metodą pomiarów DSC (górny panel) oraz TG i DTG (dolny panel) w zakresie do 250°C dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c). Dla PPy/Cl wyniki DSC oraz DTG wskazują na występowanie dwóch pików przy ok. 88°C oraz 232°C (rys. 9.5a). W przypadku PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS zaobserwowano w pomiarach DSC przegięcia w zakresie 70 – 120°C. W przypadku PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS analizując wyniki DSC oraz DTG można stwierdzić obecność pików w okolicy 110°C.

Na krzywej DTG (rys. 9.5b) dla PPyMCA/Cl zaobserwowano dwa przegięcia położone przy 89°C oraz 232°C. Podobne przegięcia zauważono w przypadku PPyMCA/*p*-TSA, przy 99°C oraz 236°C oraz dla PPyMCA/AQS przy 95°C oraz 214°C. W wynikach badań DSC dla PPyMCA/Cl zaobserwowano piki przy 87°C oraz 109°C. W przypadku

PPyMCA/*p*-TSA zauważono pik przy 103°C oraz 200°C. Natomiast dla PPyMCA/AQS zaobserwowano pik przy 94°C oraz 230°C.

W wynikach DTG (rys. 9.5c) dla PPy-co-PPyMCA/Cl zaobserwowano przegięcie przy 95°C. Podobne przegięcia zauważono dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, w którym występuje przegięcie przy ok 122°C, natomiast dla PPy-co-PPyMCA/AQS zaobserwowano je przy 81°C. W przypadku DSC dla układu PPy-co-PPyMCA/Cl zauważono pik przy 100°C. Z podobną sytuacją mamy do czynienia dla kopolimeru domieszkowanego *p*-TSA, gdzie pik występuje przy 111°C. W przypadku PPy-co-PPyMCA/AQS zauważono, że maksimum piku występuje przy 80°C.



Rys. 9.5. Wyniki DSC (górny panel) oraz TG (dolny panel, linia ciągła) i DTG (dolny panel, linia przerywana) w zakresie do 250°C dla: PPy/Cl, PPy/p-TSA, PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA, PPyMCA/AQS b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/p-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS c).



Ubytek masy (TG, DTG) w badanych układach polimerowych oraz kopolimerowych poniżej temperatury 150°C związany jest z odparowywaniem zaabsorbowanej powierzchniowo wody oraz pozostałości po rozpuszczalnikach i innych zanieczyszczeniach [178, 182, 194, 203, 204, 206, 209]. Zaobserwowane efekty termiczne powyżej 150°C do ok. 250°C związane są z dalszym usuwaniem pozostałości po syntezie [208, 209]. W temperaturze powyżej 200 - 250°C rozpoczyna się proces depolimeryzacji oraz rozkład domieszek [178, 187, 201, 203, 293]. W przypadku polipirołu zaobserwowano przegięcia związane z rozkładem w temperaturze 230°C [197] bądź 250°C [207]. Z tego powodu przegięcia widoczne przy 214°C, 232°C i 236°C dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS mogą być związane z rozpoczęciem procesu utleniania szkieletu polimeru, co może być spowodowane obecnością grup karboksylowych.

Wyniki DSC wskazują, że w przypadku układów polipirolowych oraz kopolimerowych w zakresach temperatur 80 – 111°C może zachodzić proces zeszklenia  $T_g$  [203, 205, 215, 219]. W przypadku układów polipirolowych domieszkowanych nanocząsteczkami SiC zaobserwowano przemianę w temperaturze zeszklenia  $T_g = 120,7^\circ\text{C}$  [204]. Podobne rezultaty zaobserwowano dla warstw polipirolowych, gdzie  $T_g$  wynosiło ok. 100°C [199]. Ponadto zaobserwowano zmiany wartości  $T_g$  dla układów polipirolowych zsyntezowanych przy wykorzystaniu różnych utleniaczy, gdzie temperatury zeszklenia wynosiły 93°C ( $\text{FeCl}_3$ ) oraz 87°C ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) [206]. W przypadku badanego w pracy polimeru PPyMCA/Cl występują dwa piki w temperaturze 87°C oraz 109°C, które mogą być związane zarówno z przemianą szklistą jak i również z przemianą konformacyjną. Podobna sytuacja może mieć miejsce w przypadku układów PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS.

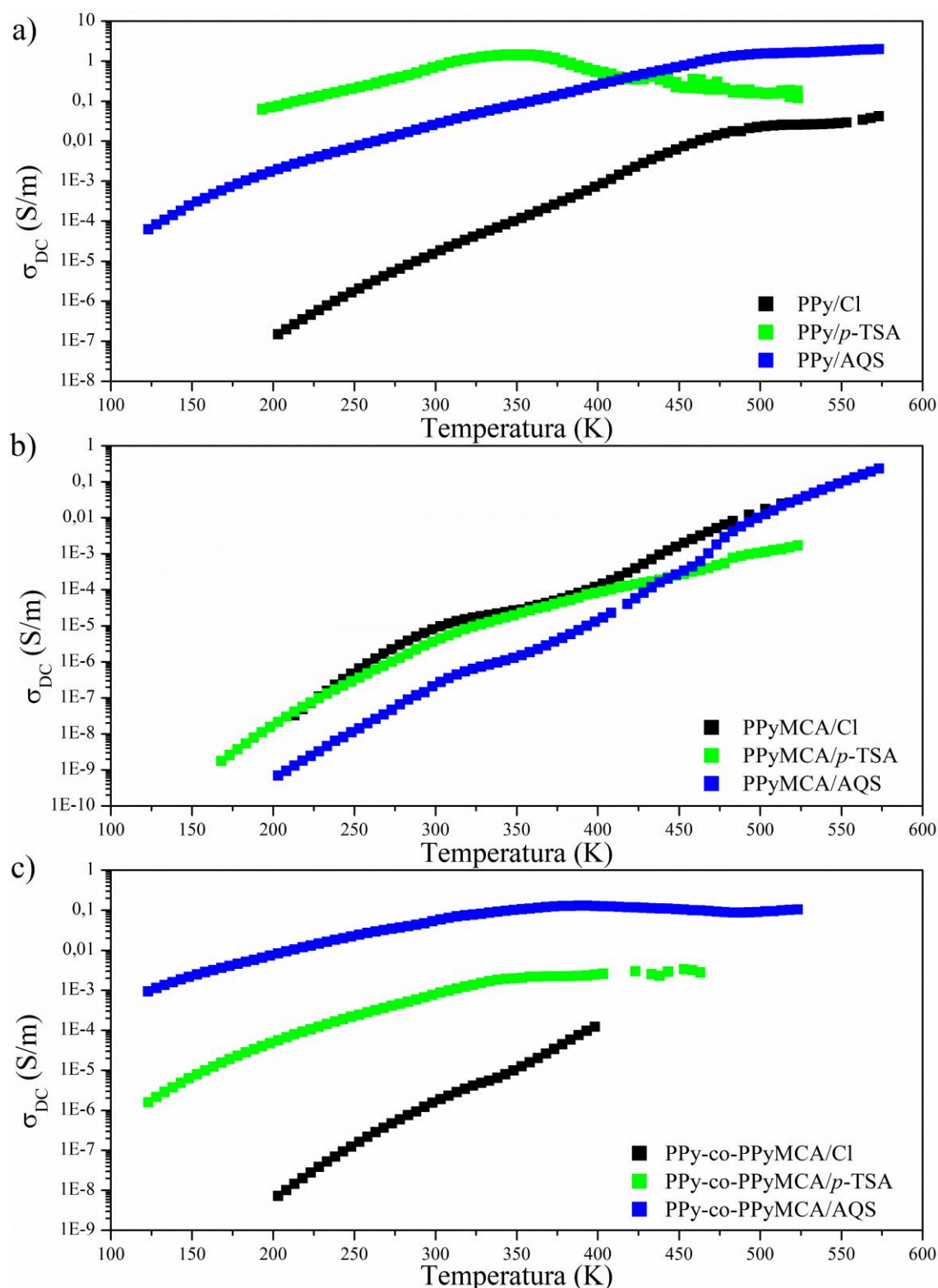


#### 9.4. Właściwości elektryczne polimerów i kopolimerów

W celu opisu właściwości elektrycznych nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu wykonano pomiary przewodności elektrycznej z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej. Badania przeprowadzono we współpracy z dr. inż. Pawłem Ławniczakiem z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Na rysunku 9.6 przedstawiono wyznaczone wartości przewodności elektrycznej właściwej w funkcji temperatury dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c). Zaobserwowano, że dla wszystkich badanych układów wartość przewodności elektrycznej właściwej stałoprądowej ( $\sigma_{DC}$ ) maleje wraz z obniżaniem temperatury. Fenomenologicznie zmiany  $\sigma_{DC}$  w funkcji temperatury wskazują, że badane układy polimerów charakteryzują się przewodnictwem półprzewodnikowym. Podobne obserwacje zostały przeprowadzone dla wielu związków organicznych m.in. dla polianiliny bądź polipiroli [294-296].

W przypadku badanych w pracy układów polipirołowych zaobserwowano, że wartości przewodności elektrycznej właściwej stałoprądowej w temperaturze pokojowej ( $\sigma_{298}$ ) wynoszą odpowiednio  $1,51 \cdot 10^{-5}$  S/m,  $6,86 \cdot 10^{-1}$  S/m oraz  $2,5 \cdot 10^{-2}$  S/m dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. W przypadku polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego wartości  $\sigma_{298}$  wynoszą  $7,85 \cdot 10^{-6}$  S/m,  $3,55 \cdot 10^{-6}$  S/m oraz  $2,80 \cdot 10^{-7}$  S/m dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS. Natomiast w przypadku kopolimerów  $\sigma_{298}$  wynosi  $1,53 \cdot 10^{-6}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/Cl),  $\sigma_{298} = 7,61 \cdot 10^{-4}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) oraz  $\sigma_{298} = 5,3 \cdot 10^{-2}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/AQS). Zauważono, że w przypadku układów pirolowych oraz kopolimerów domieszki powodują zwiększenie  $\sigma_{298}$  w temperaturze pokojowej. Odmienne zachowanie zaobserwowano dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego, w których następowało zmniejszenia wartości  $\sigma_{298}$  na skutek domieszkowania. Dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/AQS oraz kopolimeru PPy-co-PPyMCA/Cl zaobserwowano, w przedziale 325 – 400°C, lokalne wypłaszczenie zależności  $\sigma_{DC}$  od temperatury. Ponadto zauważono, że w wyższych temperaturach (powyżej 350 – 400 K) dla domieszkowanych polipiroli oraz kopolimerów dochodzi do zmiany nachylenia przebiegu wartości  $\sigma_{DC}$  w funkcji temperatury. Nie zaobserwowano takiego zachowania dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego. Ponadto w temperaturze ok. 350 K dla PPy/*p*-TSA zaobserwowano zmianę charakteru przebiegu funkcji z rosnącą na malejącą.

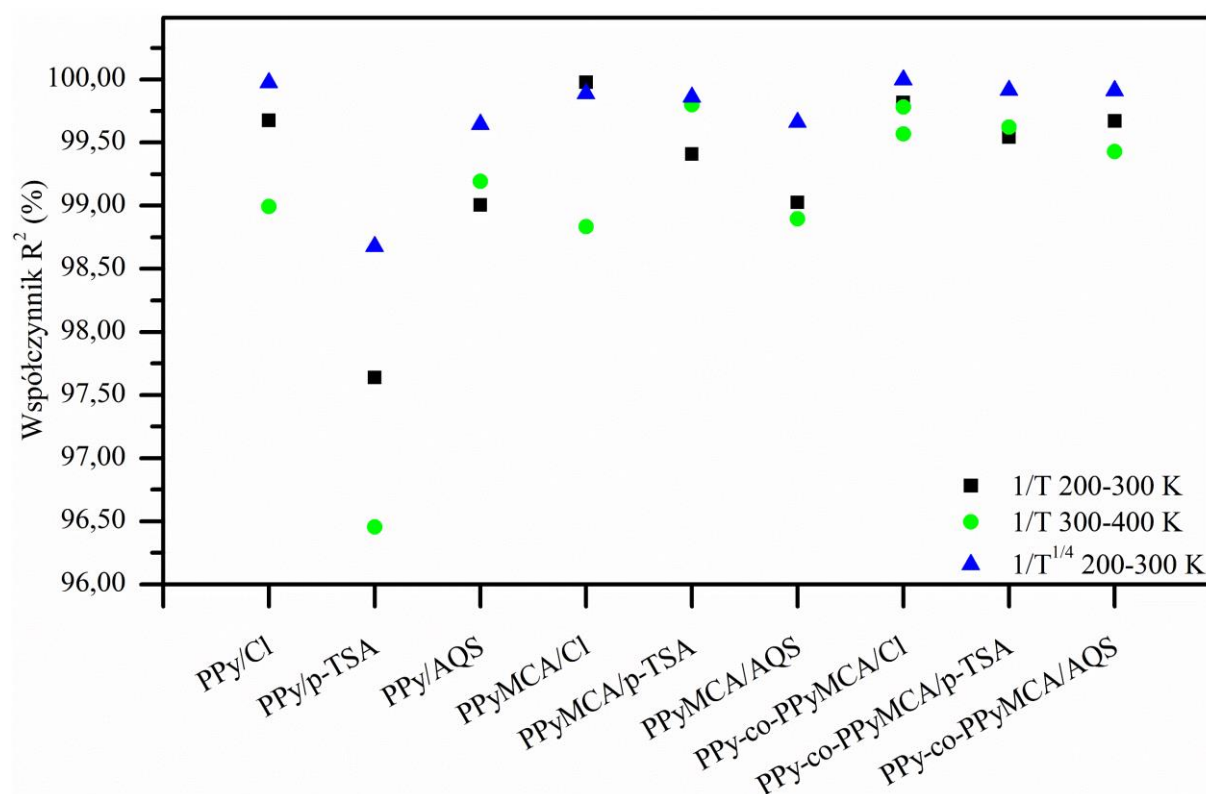
W analizie wyników pomiarów przewodności elektrycznej z wykorzystaniem modeli teoretycznych wykorzystano następujące zakresy temperaturowe: 363 – 403 K dla PPyMCA/Cl, 348 – 403 K dla PPyMCA/AQS oraz 303 – 343 K i 343 – 398 K dla kopolimeru PPy-co-PPyMCA/Cl. Z powodu zmiany nachylenia krzywej w wyższych temperaturach wybrano do analizy zakresy: 303 – 338 K dla PPy/*p*-TSA, 303 – 343 K dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, 303 – 383 K dla PPy-co-PPyMCA/AQS. Natomiast w przypadku niższych temperatur, jako granice stosowalności modelu, wybrano temperaturę 200 K.



Rys. 9.6. Zależności temperaturowe przewodności elektrycznej właściwej stałoprądowej wyznaczonej z pomiarów wykonanych metodą spektroskopii impedancyjnej dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/p-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/p-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c).

Do analizy właściwości przewodzących wykorzystano model VRH opisany w podrozdziale 2.3. Na rysunku 9.7 przedstawiono wartości współczynnika determinacji  $R^2$

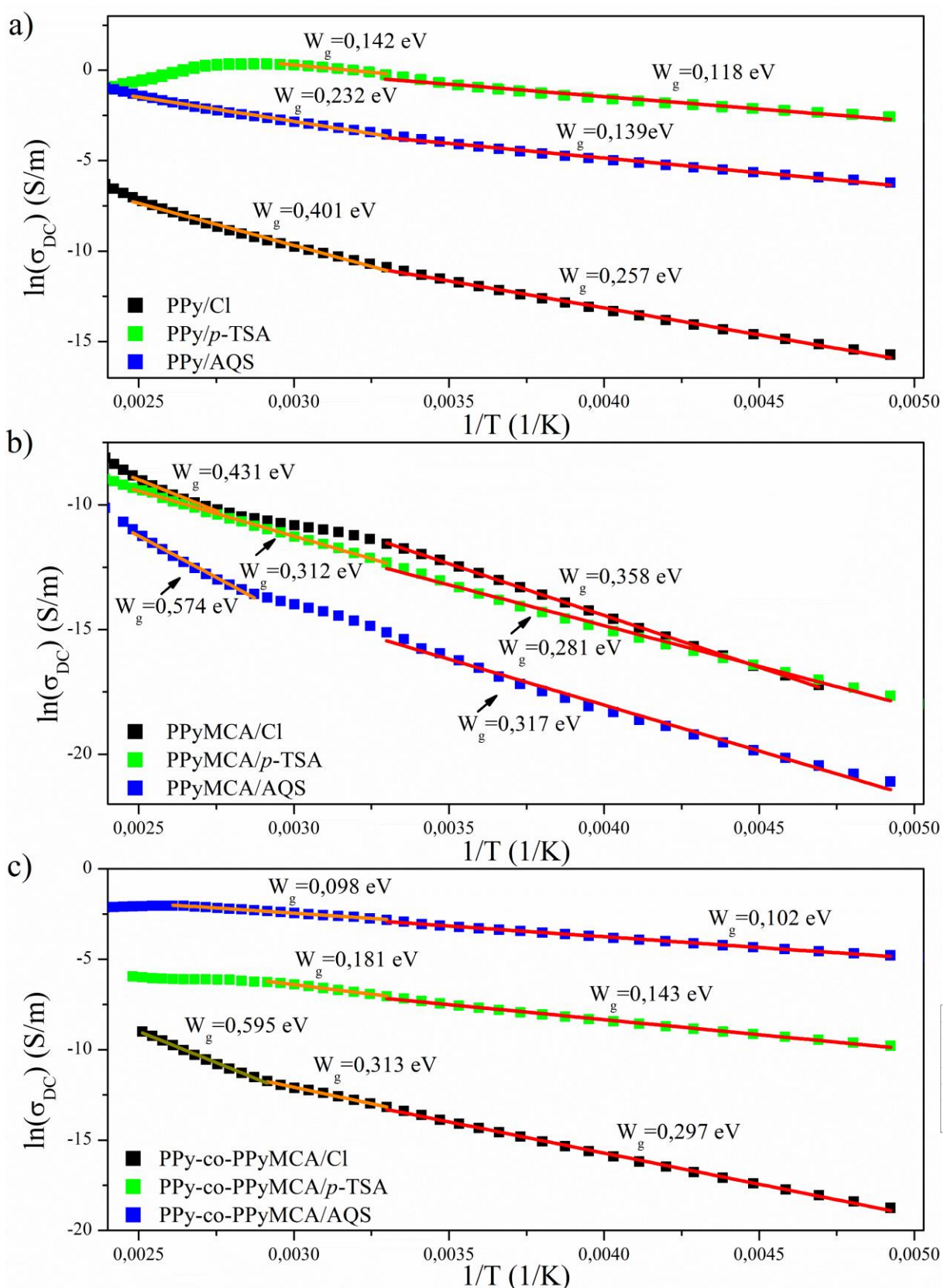
otrzymanego dla dopasowania funkcją liniową dla  $\ln(\sigma_{DC})$  w zależności od  $1/T$  oraz  $1/T^{1/4}$ . W przeważającej większości współczynnik dopasowania wynosi więcej niż 99%, wyjątkiem jest układ PPy/*p*-TSA, dla którego współczynniki  $R^2$  są większe niż 96%. Ponadto zaobserwowano, że dla prawie każdego układu w zakresie temperatur 200 – 300 K (za wyjątkiem PPyMCA/Cl) współczynnik  $R^2$  ma większą wartość w przypadku zastosowania dopasowania zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$  niż dla zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$ . Jednakże różnice w wartościach współczynnika  $R^2$  wynoszą maksymalnie ok. 1%.



Rys. 9.7. Współczynniki determinacji  $R^2$  otrzymane dla dopasowania funkcją liniową dla zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$  oraz  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$  dla badanych układów w zakresach temperatur 200 – 300 K oraz 300 – 400 K.

Na rysunku 9.8 przedstawiono wykresy zależności  $\ln(\sigma_{DC}) \approx 1/T$  wraz z zaznaczonymi dopasowaniami (linia czerwona zakres 200 – 300 K, linia pomarańczowa i zielona zakres 300 – 400 K) dla badanych polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS c). W tabeli 9.3 zestawiono wartości przewodnictwa  $\sigma_{298}$ , obliczonych parametrów  $T_0$ ,  $\sigma_0$  oraz energii aktywacji  $W_g$  przy wykorzystaniu modelu VRH, dla zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$  oraz  $1/T^{1/4}$ . Dla wszystkich badanych układów zaobserwowano liniowe zależności zmian  $f(1/T)$  oraz  $f(1/T^{1/4})$  w badanych zakresach temperatur.

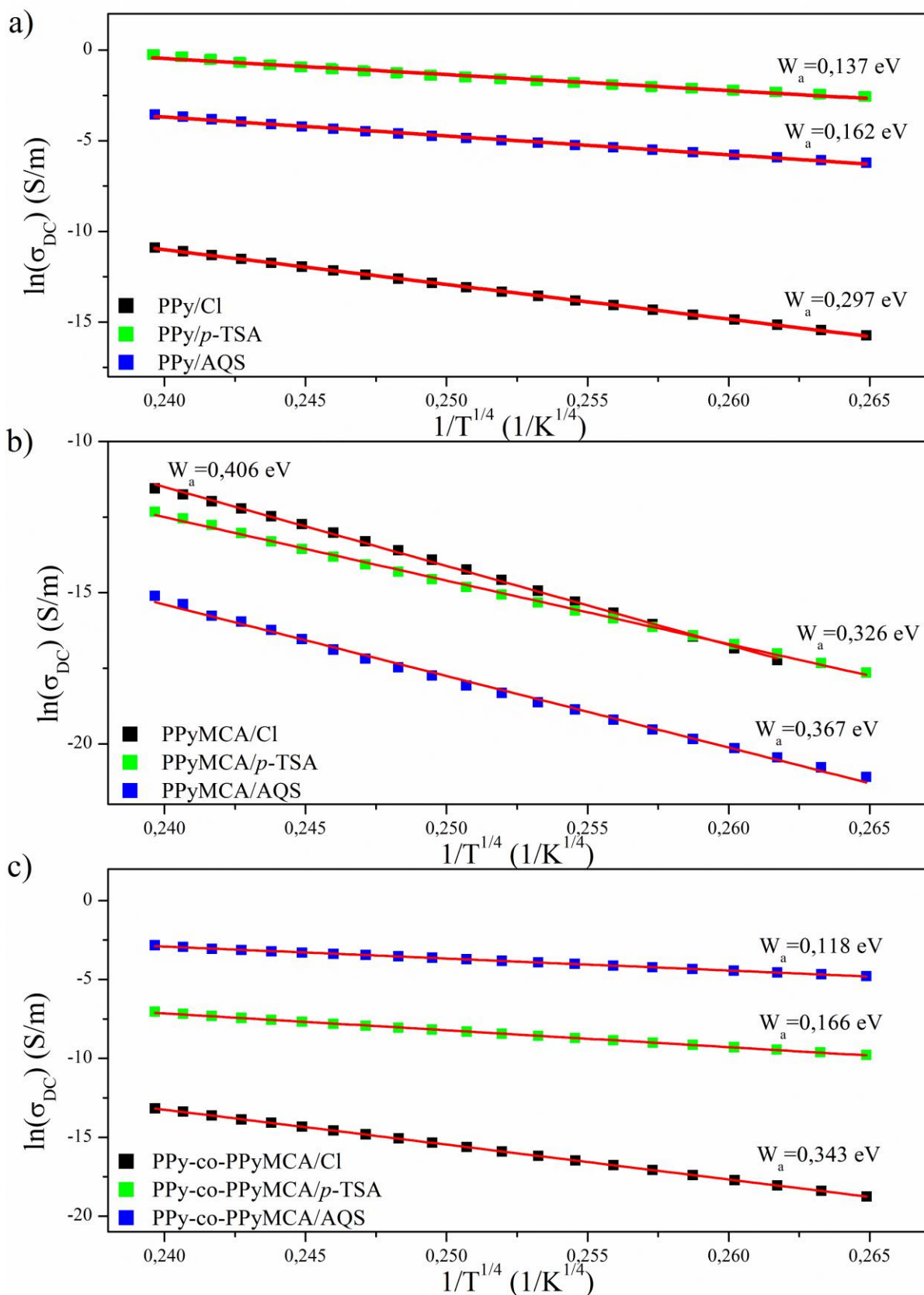
Przeprowadzono obliczenia energii aktywacji przeskoków ładunków w badanych polimerach przewodzących w wykorzystaniu zależności 2.16 przedstawionej w podrozdziale 2.3. Zauważono, że dla zakresu temperatur 200 – 300 K, układy domieszkowane posiadają mniejszą wartość energii aktywacji niż układy domieszkowane tylko chlorem. Zmiany  $W_g$  w porównaniu do PPy/Cl dla układów pirolowych wynoszą odpowiednio 0,139 eV oraz 0,118 eV dla PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. W przypadku polimerów kwasu pirolo-3-karboksyłowego zmiany wynoszą ok. 0,077 eV i 0,041 eV dla PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Natomiast dla kopolimerów różnice wynoszą ok. 0,154 eV (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) i 0,195 eV (PPy-co-PPyMCA/AQS). Zauważono, że wpływ domieszek na wartości energii aktywacji jest znacznie większy dla układów pirolowych oraz ich kopolimerów niż dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksyłowego. Wartość  $W_g$  dla polipiroli i kopolimerów zmniejsza się dwu bądź trzykrotnie w stosunku do układu domieszkowanego tylko  $Cl^-$ . Natomiast dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksyłowego zmiany  $W_g$  pod wpływem domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wynoszą nie więcej niż 20 %. W zakresie temperatur 300 – 400 K zaobserwowano, że w większości przypadków wartości energii aktywacji rosną w stosunku do wyznaczonych  $W_g$  w zakresie 200 – 300 K. Wyjątkiem jest PPy-co-PPyMCA/AQS, gdzie wartość zmienia się z  $W_g = 0,102$  eV (200 – 300 K) do  $W_g = 0,098$  eV (300 – 400 K). Jest to zmiana nieznaczna wynosząca 0,004 eV. Zauważono, że dla układów polipirolowych oraz kopolimerowych wartości energii aktywacji układów domieszkowanych są mniejsze, niż układów domieszkowanych chlorem, podobnie jak dla zakresu 200 – 300 K. Zmiany dla układów pirolowych wynoszą odpowiednio 0,259 eV oraz 0,169 eV dla PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. Inną sytuację zaobserwowano dla układów polimerów kwasu pirolo-3-karboksyłowego. Dla PPyMCA/*p*-TSA wartość  $W_g$  zmniejsza się o 0,119 eV. Natomiast dla PPyMCA/AQS  $W_g = 0,574$  eV, co wskazuje na wzrost jej wartości o 0,143 eV w stosunku do PPy-co-PPyMCA/Cl. W przypadku układów kopolimerowych wartości  $W_g$  wynoszą odpowiednio 0,132 eV i 0,215 eV dla PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS. Ponadto dla PPy-co-PPyMCA/Cl zaobserwowano, że istnieje przegięcie w temperaturowej zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  przy ok. 343 K. Wykorzystując przegięcie jako punkt dzielący zakresy otrzymano, że w zakresie 300 – 343 K  $W_g = 0,313$  eV, natomiast powyżej  $W_g = 0,595$  eV. Zaobserwowano, że domieszkowanie *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wpływa na zmniejszenie się wartości przerwy energetycznej dwu bądź trzykrotnie dla polipiroli oraz kopolimerów w zakresie 300 – 400 K w stosunku do układów domieszkowanych jonami chloru.



Rys. 9.8. Wykres zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$  wraz z zaznaczonymi zakresami, dla których wyznaczono energie aktywacji dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c).

Na rysunku 9.9 przedstawiono zależności przewodności elektrycznej od  $1/T^{1/4}$  wraz z zaznaczonymi liniowymi zależnościami dla badanych polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS c). Wykorzystując model VRH (parametr  $p = \frac{1}{4}$ ) zaobserwowano, że wykres funkcji  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$  jest funkcją liniową. Zostały wyznaczone parametry  $T_0$  oraz  $\sigma_0$  w badanym zakresie temperatur i przedstawione w tabeli 9.3. Wykorzystując zależność 2.15 określającą wartość parametru  $p$  można przypuszczać, że badane układy w zakresie temperatur 200 – 300 K wykazują się przewodnictwem 3D oraz stałą wartością gęstości nośników w pobliżu energii Fermiego. Przy wykorzystaniu równań 2.10, 2.11, 2.12 i 2.13 oraz parametrów  $T_0$  oraz  $\sigma_0$  obliczono energie aktywacji przeskoku ładunku. Zaobserwowano, że układy domieszkowane *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wykazują mniejszą energię aktywacji przeskoku ładunku w niższych temperaturach niż układy domieszkowane tylko Cl<sup>-</sup>. W przypadku układów polipirolowych zmiana wartości  $W_a$  (energii aktywacji obliczanej z zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$ ) wynosi 0,160 eV i 0,135 eV dla PPy/*p*-TSA i PPy/AQS. Dla układów pirolo-3-karboksylowych zmiany wynoszą odpowiednio 0,080 eV i 0,039 eV dla PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS. Dla układów kopolimerowych zaobserwowano, że zmiany  $W_a$  wynoszą odpowiednio 0,177 eV i 0,225 eV dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS. Zauważono, że dla polipiroli oraz kopolimerów pod wpływem domieszkowania *p*-TSA oraz AQS dochodzi do zmniejszenia się wartości  $W_a$  dwu bądź prawie trzykrotnie. Natomiast dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego zmniejszenie się wartości  $W_a$  nie jest większe niż 20 %. Obliczone wartości  $T_0$  wynoszą od  $3,35 \cdot 10^7$  K do  $4,65 \cdot 10^9$  K. Natomiast wartości współczynnika przedeksponencjalnego  $\sigma_0$  wynoszą od  $4,64 \cdot 10^6$  S/m do  $1,68 \cdot 10^{22}$  S/m.





Rys. 9.9. Wykresy zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$  dla których wyznaczono energie aktywacji dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS c).

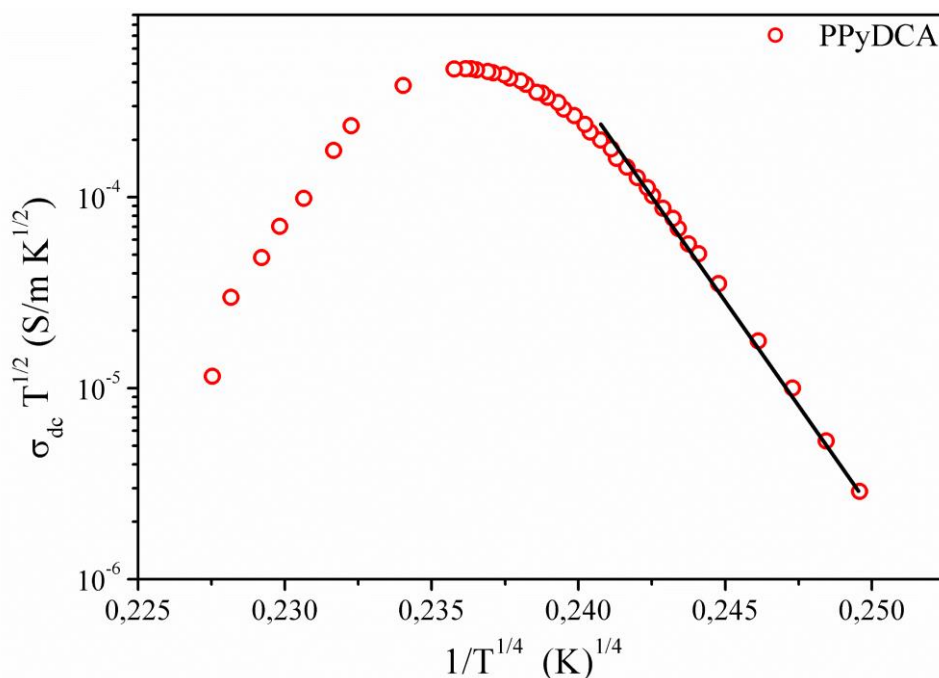


Tab. 9.3. Zestawienie wartości przewodnictwa  $\sigma_{298}$ , parametrów  $T_0$ ,  $\sigma_0$  oraz wartości energii aktywacji  $W_g$  i energii aktywacji przeskoku  $W_a$  dla modelu VRH; wyniki otrzymano metodami spektroskopii impedancyjnej.

	1/T					1/T <sup>1/4</sup>		
	200 – 300 K			300 – 400 K		200 – 300 K		
	$\sigma_{298}$ (S/m)	$\sigma_0$ (S/m)	$W_g$ (eV)	$\sigma_0$ (S/m)	$W_g$ (eV)	$T_0$ (K)	$\sigma_0$ (S/m)	$W_a$ (eV)
PPy/Cl	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,29	0,257	71,81	0,401	$1,34 \cdot 10^9$	$1,47 \cdot 10^{15}$	0,297
PPy/p-TSA	$6,86 \cdot 10^{-1}$	55,86	0,118	189,01	0,142	$6,11 \cdot 10^7$	$1,03 \cdot 10^9$	0,137
PPy/AQS	$2,5 \cdot 10^{-2}$	5,03	0,139	192,60	0,232	$1,17 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^9$	0,162
PPyMCA/Cl	$7,85 \cdot 10^{-6}$	8,68	0,358	33,12	0,431	$4,65 \cdot 10^9$	$1,68 \cdot 10^{22}$	0,406
PPyMCA/p-TSA	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,17	0,281	0,68	0,312	$1,94 \cdot 10^9$	$2,75 \cdot 10^{16}$	0,326
PPyMCA/AQS	$2,80 \cdot 10^{-7}$	0,04	0,317	220,42	0,574	$3,13 \cdot 10^9$	$9,21 \cdot 10^{17}$	0,367
a)PPy-co-PPyMCA/Cl	$1,53 \cdot 10^{-6}$	0,14	0,297	0,31	0,313	$2,39 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^{17}$	0,343
b)PPy-co-PPyMCA/Cl				4015,03	0,595			
PPy-co-PPyMCA/p-TSA	$7,61 \cdot 10^{-4}$	0,19	0,143	0,90	0,181	$1,30 \cdot 10^8$	$1,07 \cdot 10^8$	0,166
PPy-co-PPyMCA/AQS	$5,3 \cdot 10^{-2}$	2,67	0,102	2,63	0,098	$3,35 \cdot 10^7$	$4,64 \cdot 10^6$	0,118

Uwaga: zakresy temperatur: 303 – 343 K a), 343 – 398 K b)

Na rysunku 9.10 przedstawiono temperaturową zależność przewodności elektrycznej dla poli(kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego) w funkcji  $1/T^{1/4}$ . Zaobserwowano, że wartość  $\sigma_{298} = 1 \cdot 10^{-5}$  S/m oraz, że właściwości przewodzące poniżej temperatury pokojowej można opisać z wykorzystaniem modelu VRH. Za pomocą równania 2.13 obliczono wartość energii aktywacji, która wynosi 0,71 eV.



Rys. 9.10. Temperaturowa zależność przewodności elektrycznej właściwej dla poli(kwasu pirolo-3,4-dikarboksylowego) w funkcji  $1/T^{1/4}$ .

#### 9.4.1. Interpretacja otrzymanych wyników

Badania właściwości przewodzących polimerów i kopolimerów pokazały, że w przypadku wartości przewodności elektrycznej właściwej stałoprądowej w temperaturze 298 K największa wartość charakteryzuje układ PPy/*p*-TSA (0,686 S/m), natomiast najmniejszą wartość zaobserwowano dla PPyMCA/AQS wynoszącą  $2,80 \cdot 10^{-7}$  S/m. Rozpatrując wartości  $\sigma_{298}$  dla polipiroli, poli-kwasów pirolo-3-karboksylowych oraz kopolimerów w przypadku układów z identycznymi domieszkami zauważono, że PPy/Cl ( $1,51 \cdot 10^{-5}$  S/m) wykazuje większą wartość przewodności niż PPyMCA/Cl ( $7,85 \cdot 10^{-6}$  S/m) bądź PPy-co-PPyMCA/Cl ( $1,53 \cdot 10^{-6}$  S/m), gdzie różnica wynosi nie więcej niż rząd wielkości. W przypadku domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> wyższą wartość  $\sigma_{298}$  zaobserwowano dla PPy/*p*-TSA (0,686 S/m) niż dla PPyMCA/*p*-TSA ( $3,55 \cdot 10^{-6}$  S/m) bądź PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA ( $7,61 \cdot 10^{-4}$  S/m). Natomiast w przypadku domieszki AQS<sup>-</sup> zauważono, że dla PPy/AQS (0,025 S/m) oraz PPy-co-PPyMCA/AQS (0,053 S/m) wartość  $\sigma_{298}$  jest na podobnym poziomie, w przeciwieństwie do PPyMCA/AQS ( $2,86 \cdot 10^{-7}$  S/m), gdzie różnica wynosi 5 rzędów wielkości. Różnice pomiędzy wartościami  $\sigma_{298}$  w przypadku różnych pochodnych polipirołu przy wykorzystaniu identycznej domieszki opisane zostały w literaturze. Dla pochodnych polipirołu (poli(metylo)pirołu (PMPy-DS) oraz poli(etylo)pirołu (PEPy-DS) domieszkowanych laurylosiarczanem sodu (SDS)) zauważono, że wartość przewodnictwa dla pochodnych zmniejsza się z 3,19 S/cm dla PPy-DS, do  $1,34 \cdot 10^{-4}$  S/cm (PMPy-DS.) oraz  $3,55 \cdot 10^{-5}$  S/cm (PEPy-DS) [297]. Zauważono również wpływ domieszkowania na wartość  $\sigma_{298}$ , gdzie w przypadku układów pirolowych oraz kopolimerowych dochodzi do zwiększenia się wartości przewodności elektrycznej właściwej, natomiast dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowych dochodzi do zmniejszenia się wartości  $\sigma_{298}$  w momencie domieszkowania. Dla układów polipirolowych podobną tendencję zmian zaobserwowano dla warstw polipirołu (gr. 83 – 100 nm) nanoszonych na szkło, gdzie wzrost wartości przewodności elektrycznej wynosił odpowiednio 0,64 S/cm (PPy:Cl<sup>-</sup>), 7,1 S/cm (PPy:*p*-TS<sup>-</sup>) oraz 120 S/cm (PPy:AQS<sup>-</sup>) [222]. Również podobne obserwacje zmiany wartości przewodności elektrycznej właściwej zostały przeprowadzone dla polipiroli oraz polianiliny domieszkowanych m.in. AOT, DBSA, DBSNa bądź SDS [185]. Jednakże, dla polipirołu domieszkowane DBSA w różnym stężeniu (od 0,1 do 0,4 stosunku molowego) zauważono, że wraz z zwiększaniem się ilości domieszki wartość przewodnictwa maleje [187].

Otrzymane wartości energii aktywacji  $W_g$ , (zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$ ) dla temperatur 200 – 300 K, zawierają się w zakresie 0,102 – 0,358 eV. Natomiast dla zakresu 300 – 400 K

wartości energii aktywacji  $W_g$  znajdują się w zakresie od 0,098 eV do 0,595 eV. Wartość energii aktywacji zależy od rodzaju domieszki bądź stężenia; takie zachowanie zaobserwowano dla układów pirolowych [298]. Przykładowo, dla kompozytów polipirolu i tlenku grafenu, obserwowane są zmiany energii aktywacji w zależności od proporcji tlenku grafenu w polipirolu oraz zakresu temp., gdzie zmiany dla 403 – 453 K wynoszą 2,76 kcal/mol $\cdot$ 10<sup>-3</sup> (czysty PPy) do 3,13 kcal/mol $\cdot$ 10<sup>-3</sup> (PPy-GO 50%) [299]. W przypadku PPy-co-PPyMCA/Cl zaobserwowano przegięcie w zależności temperaturowej zmian  $\ln(\sigma_{DC})$  w ok. 343 K, która dzieli na dwa regiony o innej wartości energii aktywacji (0,313 eV i 0,595 eV). Podobne zmiany zaobserwowano dla polipirolu domieszkowanego kwasem borowym, gdzie występuje ona w temperaturze ok. 340 K; energie aktywacji wynoszą odpowiednio 0,0899 eV (pierwszy region) oraz 0,2346 eV (drugi region) [300].

Zauważono, że wpływ domieszek na wartości energii aktywacji wyznaczonej z zależności  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T$  jest znacznie większy dla układów pirolowych oraz kopolimerów niż dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego. W przybliżeniu dla polipirolu i jego kopolimerów wartość  $W_g$  zmniejsza się dwu bądź trzykrotnie w stosunku do układu domieszkowanego tylko Cl<sup>-</sup> dla temperatur 200 – 300 K. Natomiast dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego zmiany  $W_g$  pod wpływem domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wynoszą nie więcej niż 20 %. Podobną tendencję zaobserwowano również dla temperatur 300 – 400 K, gdzie domieszkowanie *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wpływa na zmniejszenie się wartości przerwy energetycznej dwu bądź trzykrotnie dla polipirolu oraz kopolimerów w stosunku do układów domieszkowanych Cl<sup>-</sup>. Inaczej wygląda sytuacja dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego, gdzie domieszkowanie *p*-TSA<sup>-</sup> powoduje zmniejszenie wartości  $W_g$ , natomiast domieszkowanie AQS<sup>-</sup> powoduje zwiększenie wartości  $W_g$  w stosunku do układu domieszkowanego Cl<sup>-</sup>. Zmiany wartości energii aktywacji w zależności od rodzaju domieszki zaobserwowano również dla polipirolu domieszkowanego w procesie elektrosyntezy jonami ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TsO<sup>-</sup> bądź NS<sup>-</sup>, gdzie energie aktywacji zmieniały się od 13 do 60 meV [301]. Również dla układów domieszkowanych innymi jonami obserwuje się zmiany energii aktywacji [302-304]. Zaobserwowano, że zależność  $\ln(\sigma_{DC})$  od  $1/T^{1/4}$  jest funkcją liniową dla badanych układów przy wykorzystaniu parametru  $p = \frac{1}{4}$ . Wykorzystując zależność 2.15 określającą wartość parametru  $p$ , można przypuszczać, że badane układy w zakresie temperatur 200 – 300 K wykazują się przewodnictwem 3D według modelu VRH oraz stałą wartość gęstości nośników w pobliżu energii Fermiego. Podobne rezultaty zaobserwowano dla układów nanokompozytów PPy – CuS, gdzie występuje

przewodnictwo 3D w zakresie 35 – 300 K [305]. Zaobserwowano również przewodnictwo 3D w zakresie 77 – 150 K oraz 150 – 300 K (inne nachylenia zmian) dla kompozytów polipirołu z nanorurkami wielościennymi w poli(alkoholu winylowym) [306]. Obliczone z wykorzystaniem modelu VRH wartości  $W_a$ , zawierają się w zakresie 0,118 – 0,406 eV,  $T_0$  w  $3,35 \cdot 10^7$  –  $4,65 \cdot 10^9$  K oraz  $\sigma_0$  w  $4,64 \cdot 10^6$  –  $1,68 \cdot 10^{22}$  S/m. W przypadku układów polipirołowych wartości parametrów Motta są zbliżone do wartości literaturowych. Podobne wartości energii aktywacji w zakresie niskich temperatur zaobserwowano dla polipirołu domieszkowanego różnymi stężeniami  $\text{BF}_4^-$ , gdzie przeprowadzono pomiary w zakresie 77 – 300 K, otrzymano wartości  $W_a$  wynoszące 0,01 – 0,104 eV,  $T_0$  od  $0,761 \cdot 10^7$  K do  $1,987 \cdot 10^7$  K oraz  $\sigma_0$  od  $3,993 \cdot 10^3$  S/m do  $9,735 \cdot 10^6$  S/m [228, 229]. Zbliżone wyniki zaobserwowano także dla polipirołu domieszkowanego różnymi zawartościami molowymi *p*-TSA od 0,006 do 0,03, gdzie  $T_0$  zawierało się w  $6,6 \cdot 10^5$  –  $1,0 \cdot 10^8$  K,  $\sigma_0$   $8,4 \cdot 10^5$  –  $2,5 \cdot 10^7$  S/m, natomiast  $W_a$  od 0,0089 do 0,629 eV [230, 231]. Zauważono, że dla układów polipirołowych oraz kopolimerowych pod wpływem domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> dochodzi do zmniejszenia się wartości  $W_a$  dwu bądź prawie trzykrotnie. Natomiast dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowych zmniejszenie się wartości  $W_a$  nie jest większe niż o ok. 20 %. Podobny efekt zmniejszenia wartości energii aktywacji w wyniku domieszkowania polipirołu zaobserwowano dla polipirołu domieszkowanego DBSA (kwas dodecylobenzenosulfonowy), gdzie  $W_a$  obliczona dla 300 K zmieniła się z 0,194 eV (niedomieszkowany polipiroł) do 0,084 eV (domieszkowany polipiroł DBSA) [307]. W przypadku polipirołu przepłukiwanego ciekłym amoniakiem po syntezie (30 min płukania, następnie suszenie) również zaobserwowano zmianę energii aktywacji przeskoku z 0,060 eV (niepłukany polipiroł) do 0,154 eV (płukany polipiroł w amoniaku) [308].

## Podsumowanie rozdziału

Przeprowadzono badania właściwości elektrycznych z wykorzystaniem metod spektroskopii impedancyjnej. Przedstawione badania dotyczące wpływu grup karboksylowych w szkieletcie polimeru oraz domieszek ( $\text{Cl}^-$ , *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup>) na właściwości przewodzące dostarczyły cennych wskazówek w poszukiwaniu nowych, obiecujących układów polimerowych. Dla każdego badanego układu zmiany wartości przewodności elektrycznej właściwej w funkcji temperatury wskazują, że badane polimery cechują się właściwościami półprzewodzącymi.

Otrzymane wyniki wskazały, że polimery oraz kopolimery domieszkowane  $\text{Cl}^-$  wykazują się przewodnością elektryczną właściwą w temperaturze pokojowej na poziomie

$10^{-5} - 10^{-6}$  S/m. Zaobserwowano, że domieszkowanie  $p$ -TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wpływa na zwiększenie się wartości  $\sigma_{298}$  w przypadku układów pirolowych oraz kopolimerów pirolo-co-kwasu pirolo-3-karboksylowego. Dla polimerów kwasu pirolo-3-karboksylowego domieszkowanie nie wpływa znacząco na zmiany wartości  $\sigma_{298}$ . Wartości energii aktywacji  $W_g$  dla zakresów temperatur 200 – 300 K oraz 300 – 400 K są poniżej 0,6 eV. Wskazuje to na występowanie przerw energetycznych charakterystycznych dla układów półprzewodnikowych. Rozpatrując własności przewodzące z wykorzystaniem modelu VRH w zakresie 200 – 300 K zauważono, że układy cechują się przewodnictwem 3D. Energie aktywacji przeskoku zawierają się poniżej 0,5 eV.

## 9.5. Rodzaje nośników ładunku w badanych polimerach

### *Spektroskopia Ramana*

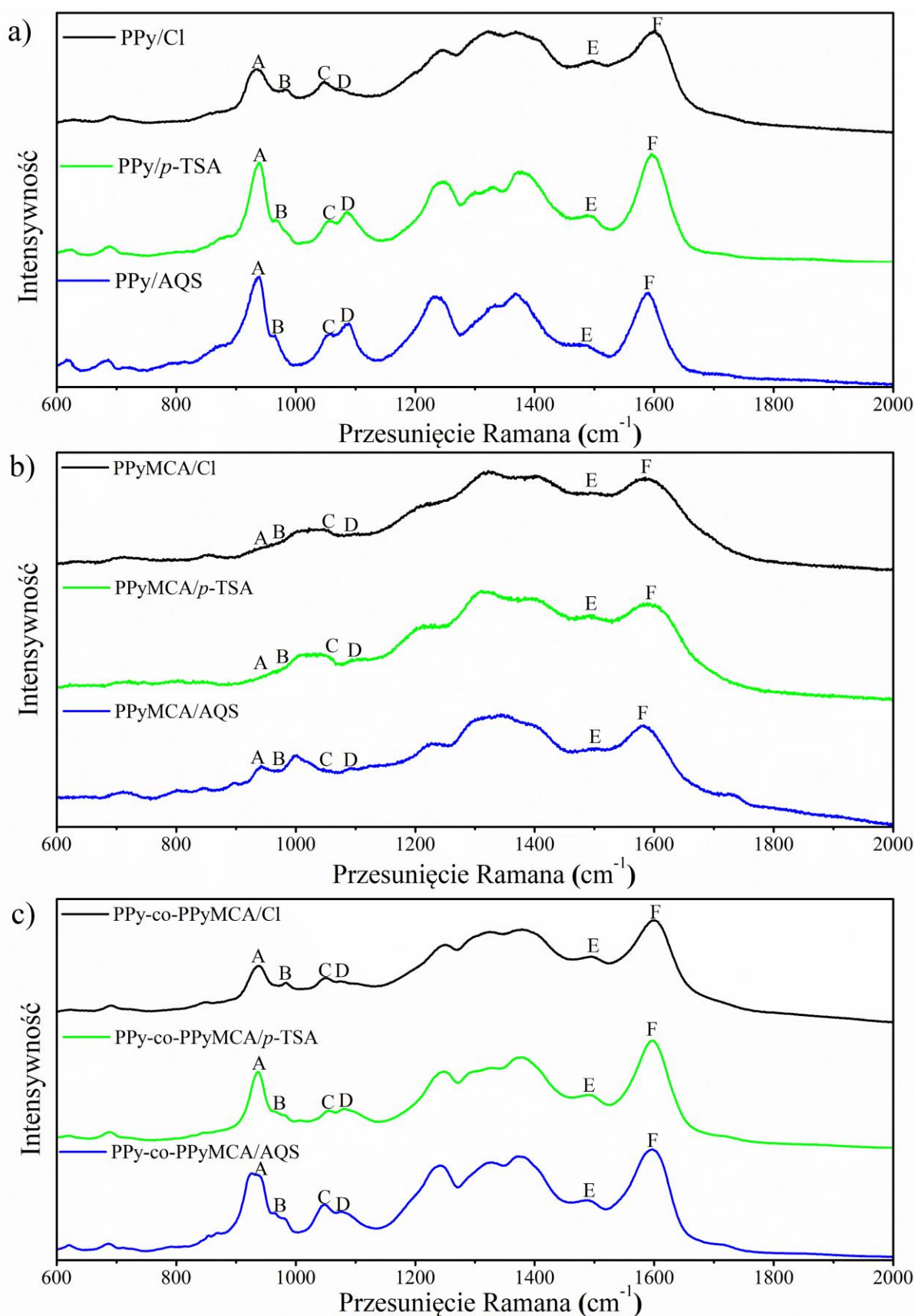
W celu analizy rodzajów oraz koncentracji nośników ładunku w badanych polimerach przewodzących wykorzystano spektroskopię Ramana. Na rysunku 9.11 przedstawiono zarejestrowane widma Ramana dla linii wzbudzającej 785 nm w zakresie od 600 do 2000 cm<sup>-1</sup> dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/ $p$ -TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/ $p$ -TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/ $p$ -TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c). W tabeli 9.4 przedstawiono pozycje wybranych pasm wraz z ich interpretacją. Na widmach zaznaczono literami A – F charakterystyczne pasma, które dostarczają informacji dotyczących struktury molekularnej (m.in. zmian długości wiązań chemicznych, delokalizacji elektronów  $\pi$ , sprzężeń występujących w rdzeniu polimeru) [197, 238, 244-246]. Pasma A oraz D są związane z występowaniem kwazicząstki bipolaronu, natomiast pasma B oraz C z występowaniem polaronu [222, 246-249]. Pasma E oraz F są związane z drganiem rozciągającym wiązań wielokrotnych szkieletu polimeru i pozwalają na określenie stopnia skoniugowania pierścieni pirolowych polimeru [222, 246-248].

Pasma związane z występowaniem polaronów w badanych układach polipirolowych leżą w zakresach 969 – 982 cm<sup>-1</sup> (B) oraz 1047 – 1057 cm<sup>-1</sup> (C). Pasma związane z drganiem bipolaronów występują w obszarze 934 – 938 cm<sup>-1</sup> (A) i 1086 – 1089 cm<sup>-1</sup> (D). Pasma drgań rozciągających pierścieni pirolowych E pojawiają się w zakresie 1482 – 1492 cm<sup>-1</sup>. Natomiast pasma związane z drganiami rozciągającymi C=C w pierścieniu oraz między pierścieniami (F) obecne są w obszarze 1587 – 1608 cm<sup>-1</sup>.

Dla układów poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego) zaobserwowano, że pasma A i B występują odpowiednio w zakresach 945 – 955 cm<sup>-1</sup> i 997 – 1000 cm<sup>-1</sup>. Natomiast pasma C

i D występują w zakresach  $1030 - 1039\text{ cm}^{-1}$  i  $1091 - 1097\text{ cm}^{-1}$ . W przypadku pasm E i F zauważono, że pojawiają się one w zakresach  $1495 - 1499\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1586 - 1597\text{ cm}^{-1}$ .

W przypadku układów kopolimerowych poli(pirolo-co-kwas pirolo-3 karboksylowy) zauważono, że pasma A i B są w zakresach  $930 - 937\text{ cm}^{-1}$  i  $997 - 1000\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast pasma C i D obserwowane są od  $1047 - 1051\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1077 - 1086\text{ cm}^{-1}$ , a pasma E i F są położone w zakresach  $1490 - 1494\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1595 - 1599\text{ cm}^{-1}$ .



Rys. 9.11. Widma Ramana badanych polimerów przewodzących w zakresie 600 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ : PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c). Długości fali światła wzbudzającego: 785 nm.

Tab. 9.4. Położenia pasm Ramana dla PPy/Cl, PPy/p-TSA, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA, PPyMCA/AQ, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/p-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. wraz z ich przypisaniem. Skróty oznaczają odpowiednio:  $\nu$  – rozciąganie;  $\delta$  – zginanie w płaszczyźnie;

pasmo	PPy/Cl	PPy/p-TSA	PPy/AQS	PPyMCA/Cl	PPyMCA/p-TSA	PPyMCA/AQS	PPy-co-PPyMCA/Cl	PPy-co-PPyMCA/p-TSA	PPy-co-PPyMCA/AQS	Przypisanie
A	626	622	617							$\gamma$ (C-C) w pierścieniu [62]
	691	687	685							$\gamma$ (C-C) w pierścieniu [62]
	934	938	936	945	955	945	937	936	930	$\gamma$ (C-C-C) w pierścieniu (bipolaron) [62, 309, 310]
B	982	975	969	997	997	1000	984	976	977	$\delta$ (C-C-C) w pierścieniu (polaron) [62, 310, 311]
C	1047	1053	1057	1039	1036	1030	1018	1051	1047	symetryczne $\delta$ (C-H), $\delta$ (N-H) (polaron) [62, 309, 310, 311, 312]
D	1088	1089	1086	1097	1091	1095	1077	1086	1082	symetryczne $\delta$ (C-H), $\delta$ (N-H) (bipolaron) [62, 309, 310, 311, 312]
	1243	1243	1239	1226	1226	1229				asymetryczne $\delta$ (C-H), $\delta$ (N-H) [62, 309, 312]
	1321	1328	1330	1321	1321	1345				$\nu$ (C-C) w pierścieniu [62, 232, 309, 312]
E	1369	1375	1369	1399	1399	1396				$\nu$ (C-C), $\nu$ (C-N) [232, 309, 311]
	1494	1488	1482	1495	1499	1495	1494	1490	1491	$\nu$ (C-C), $\nu$ (C-N) w szkieletie polimeru [62, 309, 311, 312]
F	1608	1597	1587	1596	1597	1586	1599	1597	1595	$\nu$ (C=C) w pierścieniu, $\nu$ (C-C) między pierścieniowe w szkieletie polimeru [62, 309, 310, 312]



Obliczono stosunki intensywności pasm charakterystycznych (A/B, D/C oraz E/F). Otrzymane rezultaty zostały przedstawione w tabeli 9.5. Sposób wyznaczenia intensywności pasm w zarejestrowanych widmach jest opisany w rozdziale 5. Zaobserwowano, że obliczone stosunki intensywności pasm  $I_A/I_B$  i  $I_D/I_C$  wynoszą odpowiednio 2,71 i 0,66, 5,95 i 1,76 oraz 8,23 i 1,45 dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. Natomiast stosunki pasm  $I_F/I_E$  wynoszą odpowiednio 1,73, 4,26 i 5,20 dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS. W przypadku układów poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego) obliczone stosunki intensywności pasm  $I_A/I_B$  i  $I_D/I_C$  wynoszą 0,26 i 0,38, 0,22 i 0,29 oraz 0,73 i 0,98 dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS. W przypadku pasm  $I_F/I_E$  otrzymano wartości 2,86, 1,92 oraz 2,86 dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Dla grupy kopolimerów poli(pirolo-co-kwas pirolo-3-karboksylowy) obliczono stosunki pasm  $I_A/I_B$  i  $I_D/I_C$ , których wartości wynoszą 3,16 i 0,69, 6,48 i 2,08 oraz 7,79 i 0,85 dla PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. W przypadku obliczeń dotyczących  $I_F/I_E$ , otrzymano wyniki 2,82, 3,45 oraz 3,14 dla PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS.

Tab. 9.5. Zestawienie stosunków intensywności pasm A/B ( $I_A/I_B$ ), D/C ( $I_D/I_C$ ) oraz F/E ( $I_F/I_E$ ).

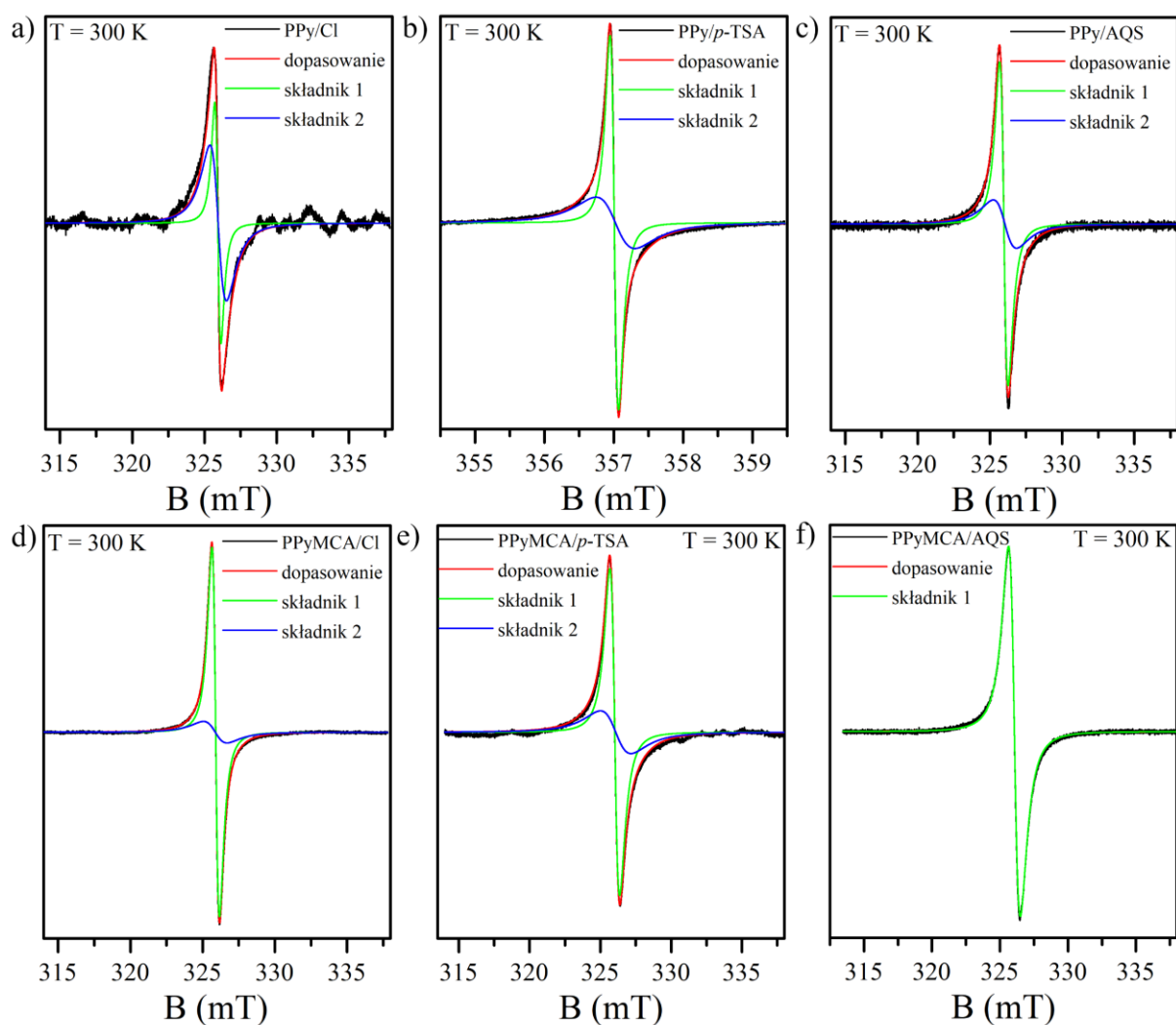
Próbka	$I_A/I_B$	$I_D/I_C$	$I_F/I_E$
PPy/Cl	2,71	0,66	1,73
PPy/ <i>p</i> -TSA	5,95	1,76	4,26
PPy/AQS	8,23	1,45	5,20
PPyMCA/Cl	0,26	0,38	2,86
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	0,22	0,29	1,92
PPyMCA/AQS	0,73	0,98	2,86
PPy-co-PPyMCA/Cl	3,16	0,69	2,82
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	6,48	2,08	3,45
PPy-co-PPyMCA/AQS	7,79	0,85	3,14

### Spektroskopia EPR

Spektroskopia rezonansu paramagnetycznego (EPR) jest powszechnie stosowaną metodą umożliwiającą określenie rodzaju nośników ładunku w polimerach przewodzących. Pomiar EPR dla zsyntezowanych polimerów przewodzących przeprowadzono we współpracy z dr. inż. Adamem Ostrowskim z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Na rysunku 9.12 przedstawiono otrzymane widma EPR dla: PPy/Cl a); PPy/*p*-TSA b); PPy/AQS c); PPyMCA/Cl d); PPyMCA/*p*-TSA e) oraz PPyMCA/AQS f). Ponadto na rysunku 9.12 przedstawiono również rozkłady otrzymanych widm EPR wraz z linią dopasowania (kolor czerwony) oraz liniami składowymi (kolor zielony oraz niebieski). W tabeli 9.6 przedstawiono parametry dopasowania dla zarejestrowanych widm EPR badanych

polimerów ( $g$  – faktory,  $\Delta H_{pp}$  1,2– szerokość linii rezonansowych 1 oraz 2,  $N_s$  – liczbę spinów w gramie badanej próbki oraz  $W_{1,2}$  oznaczające odpowiednie udziały (1 i 2) wkładu do linii dopasowania znormalizowane do 1).

Zaobserwowano, że w prawie wszystkich przypadkach rozkład otrzymanego widma EPR dopasować można było dwoma składowymi liniami Lorentza. Wyjątkiem jest układ PPyMCA/AQS, dla którego wykorzystano tylko jedną linię dopasowującą. Zauważono, że współczynniki  $g$  dla badanych związków dla pierwszej składowej zawierają się w przedziale 2,0027(5) – 2,0030(5), natomiast w przypadku drugiej składowej są w zakresie 2,0021(5) – 2,0029(5). Szerokości poszczególnych linii rezonansowych dla pierwszej składowej wynoszą odpowiednio od 0,12 mT do 0,87 mT. Natomiast dla drugiej składowej wynoszą powyżej 1 mT (1,14 – 2,16), gdzie wyjątkiem jest układ PPy/*p*-TSA, dla którego  $\Delta H_{pp}$  2 wynosi 0,56 mT. Zauważono, że pierwsza składowa ma mniejszy wkład do dopasowania niż druga składowa dla układów PPy/Cl (0,20:0,80), PPy/*p*-TSA (0,30:0,70), PPyMCA/Cl (0,34:0,66) oraz PPyMCA/*p*-TSA (0,48:0,52). W przypadku układu PPy/AQS obydwie składowe mają taki sam wkład (0,50:0,50), natomiast dla PPyMCA/AQS występuje tylko jedna składowa. Zaobserwowano, że prawie wszystkie układy wykazują liczbę spinów w gramie badanego polimeru w zakresie od  $1,87 \cdot 10^{17}$  do  $8,18 \cdot 10^{17}$  (spin/g). Inną sytuację zauważono dla PPy/*p*-TSA, gdzie wartość liczby spinów w gramie polimeru wynosi ok.  $6,90 \cdot 10^{19}$  (spin/g).



Rys. 9.12. Widma EPR badanych polimerów przewodzących wraz z dopasowaniem oraz liniami składowymi dla: PPy/Cl (a); PPy/p-TSA (b); PPy/AQS (c); PPyMCA/Cl (d); PPyMCA/p-TSA (e) oraz PPyMCA/AQS (f).

Tab. 9.6. Parametry zarejestrowanych widm EPR dla badanych polimerów, gdzie:  $g_1$  oraz  $g_2$  oznaczają faktor g,  $\Delta H_{pp} 1$  oraz  $\Delta H_{pp} 2$  oznaczają szerokość połówkową linii rezonansowych;  $W_1$  i  $W_2$  oznaczają wagę dopasowania w linii rezonansowej normalizowanej do 1 oraz  $Ns$  oznacza liczbę spinów w gramie badanej próbki.

Związek	$g_1$	$g_2$	$\Delta H_{pp} 1$ (mT)	$\Delta H_{pp} 2$ (mT)	$W_1$	$W_2$	$Ns$ (spin/g)
PPy/Cl	2,0029(5)	2,0021(5)	0,42	1,14	0,20	0,80	$2,5 \cdot 10^{17}$
PPy/p-TSA	2,0027(5)	2,0023(5)	0,12	0,56	0,30	0,70	$6,90 \cdot 10^{19}$
PPy/AQS	2,0028(5)	2,0021(5)	0,59	1,61	0,50	0,50	$8,18 \cdot 10^{17}$
PPyMCA/Cl	2,0029(5)	2,0029(5)	0,53	1,63	0,34	0,66	$9,98 \cdot 10^{17}$
PPyMCA/p-TSA	2,0028(5)	2,0024(5)	0,69	2,16	0,48	0,52	$1,87 \cdot 10^{17}$
PPyMCA/AQS	2,0030(5)	-	0,87	-	1	-	$7,90 \cdot 10^{17}$

### 9.5.1. Interpretacja otrzymanych wyników

Przeprowadzono badania dotyczące występowania rodzaju nośników ładunku w rozpatrywanych układach polimerowych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana oraz EPR. Analiza otrzymanych widm Ramana skupiała się w głównej mierze na pasmach związanych z występowaniem polaronów i bipolaronów (pasma A – D) oraz stopniem domieszkowania (pasma E i F). Pasmo A jest związane z drganiem zginającym pozapłaszczyznowym, natomiast pasmo B jest związane z drganiem zginającym w płaszczyźnie [197, 222, 232, 238, 245, 310]. Pasmo oznaczone jako C oraz D są odpowiednio związane z symetrycznym zginaniem wiązań C-H w płaszczyźnie związanym z występowaniem polaronu oraz bipolaronu [207, 222, 246, 232, 310, 313]. Pasmo E jest związane z drganiami rozciągającymi pierścieni oraz szkieletowymi [232, 244, 247, 248]. Natomiast pasmo F jest związane z rozciąganiem C=C w szkielecie polimeru, które ma związek m.in. ze stopniem utlenienia polimeru [232, 244, 247, 249, 310, 313].

Zauważono, że pasmo A w przypadku polipiroli przesuwa się odpowiednio o  $4\text{ cm}^{-1}$  (dla PPy/*p*-TSA) oraz  $2\text{ cm}^{-1}$  (PPy/AQS) w stronę wyższych energii w stosunku do PPy/Cl (pozycja  $934\text{ cm}^{-1}$ ). Dla polimerów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) zaobserwowano przesunięcie tylko w przypadku PPyMCA/*p*-TSA wynoszące  $10\text{ cm}^{-1}$  w stronę wyższych energii. W przypadku PPyMCA/AQS pasmo ma taką samą pozycję jak w przypadku PPyMCA/Cl. Natomiast dla układów kopolimerowych zaobserwowano przesunięcia położenia pasma wynoszące odpowiednio  $1\text{ cm}^{-1}$  (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) oraz  $7\text{ cm}^{-1}$  w stosunku do PPy-co-PPyMCA/Cl (pozycja  $937\text{ cm}^{-1}$ )).

W przypadku położenia pasma B zauważono, że układy polipirołowe oraz kopolimerowe wykazują przesunięcie w stronę mniejszych liczb falowych odpowiednio o  $7\text{ cm}^{-1}$  (PPy/*p*-TSA) i  $13\text{ cm}^{-1}$  (PPy/AQS) oraz  $8\text{ cm}^{-1}$  (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) i  $7\text{ cm}^{-1}$  (PPy-co-PPyMCA/AQS) w stosunku do PPy/Cl (pozycja pasma  $982\text{ cm}^{-1}$ ) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl (pozycja pasma  $984\text{ cm}^{-1}$ ). Inną tendencję zaobserwowano dla PPyMCA/*p*-TSA, gdzie pozycja pasma jest taka sama jak w przypadku PPyMCA/Cl ( $997\text{ cm}^{-1}$ ) oraz PPyMCA/AQS, dla którego przesunięcie wynosi  $3\text{ cm}^{-1}$  w stronę większych liczb falowych.

Pasmo C (w przypadku polipiroli oraz kopolimerów) przesuwa się w stronę wyższych liczb falowych odpowiednio o  $6\text{ cm}^{-1}$  i  $10\text{ cm}^{-1}$  dla PPy/*p*-TSA i PPy/AQS oraz  $33\text{ cm}^{-1}$  i  $29\text{ cm}^{-1}$  dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS. W przypadku polimerów PPyMCA zauważono, że dochodzi do przesunięcia pasma C w stronę niższych liczb falowych o  $3\text{ cm}^{-1}$  i  $9\text{ cm}^{-1}$  dla PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS.

Dla pasma D zaobserwowano, że dla PPy/*p*-TSA dochodzi do przesunięcia położenia o 1 cm<sup>-1</sup> w stronę większych liczb falowych, natomiast dla PPy/AQS przesunięcie wynosi 2 cm<sup>-1</sup> w stronę niższych liczb falowych w stosunku do PPy/Cl (położenie pasma 1088 cm<sup>-1</sup>). W przypadku polimerów poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego) dochodzi do przesunięcia pozycji pasma w stronę niższych liczb falowych o 6 cm<sup>-1</sup> i 2 cm<sup>-1</sup> dla PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS. Dla kopolimerów zauważono przesunięcia położenia pasma D w stronę wyższych liczb falowych o 9 cm<sup>-1</sup> i 5 cm<sup>-1</sup> dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS. Przesunięcia pasm są związane z pojawianiem się coraz większej liczby nośników ładunków (stanów polaronowych i bipolaronowych) w badanych polimerach, co również jest związane ze zmieniającym się stanem utlenienia [312, 314, 315]. Podobne zachowanie obserwowane jest dla układów polipirolowych domieszkowanych *p*-TSA<sup>-</sup> oraz DDS [316]. Ponadto różne położenie pasm jest związane z występowaniem grupy funkcyjnej (karboksylowej) [62, 311].

Dla pasma E zauważono, że dla polipiroli oraz kopolimerów dochodzi do przesunięcia w stronę mniejszych liczb falowych o 6 cm<sup>-1</sup> (PPy/*p*-TSA) i 12 cm<sup>-1</sup> (PPy/AQS) oraz 4 cm<sup>-1</sup> (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) i 3 cm<sup>-1</sup> (PPy-co-PPyMCA/AQS) w stosunku do układów PPy/Cl i PPy-co-PPyMCA/Cl. Dla PPyMCA/*p*-TSA zaobserwowano przesunięcie pasma E wynoszące 4 cm<sup>-1</sup> w stronę wyższych liczb falowych, a w przypadku PPyMCA/AQS pasmo E nie ulega przesunięciu w stosunku do PPyMCA/Cl.

W przypadku pasma F zaobserwowano, że dla układów polipirolowych dochodzi do przesunięcia położenia pasma w stronę niższych liczb falowych w stosunku do układu domieszkowanego Cl<sup>-</sup> o 11 cm<sup>-1</sup> oraz 21 cm<sup>-1</sup> dla PPy/*p*-TSA oraz PPy/AQS. Dla układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) zauważono, że w przypadku PPyMCA/AQS dochodzi do przesunięcia o 10 cm<sup>-1</sup> w stronę niższych liczb falowych, natomiast dla PPyMCA/*p*-TSA przesunięcie w stronę wyższych liczb falowych jest o 1 cm<sup>-1</sup>. Układy kopolimerowe, podobnie jak układy polipirolowe, charakteryzują się przesunięciem pozycji pasma w stronę niższych liczb falowych o 2 cm<sup>-1</sup> i 4 cm<sup>-1</sup> dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. Efekt związany z przesunięciem się pozycji pasma drgań szkieletowych F w stronę mniejszych liczb falowych dla układów polipirolowych jest związany ze zwiększonym stopniem utlenienia, przez co zwiększa się delokalizacja elektronów związana z procesem utlenienia [312]. Również podobna tendencja zmian położenia pasm związanych z drganiami C=C w szkielecie polimeru jest obserwowana zarówno dla układów polipirolowych domieszkowanych m.in. barwnikami [317] bądź kopolimerów złożonych z polipirołu oraz nanorurek węglowych [318].

Zaobserwowano, że w przypadku układów polipirolowych dochodzi do zwiększenia wartości stosunków intensywności pasm  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$ . Wskazuje to, że wraz z domieszkowaniem układów pirolowych  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  dochodzi do wzrostu intensywności pasm A oraz D, które są związane z pojawianiem się bipolaronów. Oznacza to, że proces domieszkowania powoduje zwiększenie ilości stanów bipolaronowych, co przekłada się na większą liczbę dostępnych nośników ładunku. Zauważono również, że dla układu domieszkowanego tylko jonem chlorkowym stosunek pasm  $I_A/I_B$  wskazuje na większą ilość stanów bipolaronowych (stosunek pasm wynosi 2,71), lecz dla  $I_D/I_C$  wartość wynosi 0,66 co wskazuje na przewagę stanów polaronowych. Zaobserwowano również, że w przypadku pasm  $I_F/I_E$  dochodzi do zwiększenia wartości po domieszkowaniu  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$ . Wskazuje to na wzrost stopnia utlenienia polipirolu pod wpływem domieszek. W przypadku układów poli(kwas pirolu-3-karboksylowych) zauważono, że stosunek intensywności pasm  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$  jest mniejszy niż jeden, co wskazuje na większą liczbę polanów niż bipolaronów. Zaobserwowano również że wartości stosunków intensywności pasm dla PPyMCA/Cl i PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  mają zbliżone wartości (0,26 i 0,22 pasmo  $I_A/I_B$ ) oraz (0,38 i 0,29 pasmo  $I_D/I_C$ ). Dla PPyMCA/AQS zauważono wzrost wartości stosunków pasm do 0,73 oraz 0,98 dla pasm  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$ . Otrzymany rezultat może wskazywać, że domieszkowanie  $\text{AQS}^-$  wpływa w wydajniejszy sposób na zwiększenie się liczby bipolaronów w układzie. W przypadku pasm  $I_F/I_E$  otrzymano takie same wartości dla PPyMCA/Cl oraz PPyMCA/AQS (2,86) oraz mniejszą wartość dla PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  (1,92) co może wskazywać na mniejszy stopień utlenienia układu domieszkowanego  $p\text{-TSA}^-$ . W przypadku układów kopolimerowych zaobserwowano zwiększenie stosunków pasm  $I_A/I_B$  w przypadku domieszkowania  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  w stosunku do układu domieszkowanego  $\text{Cl}^-$ . Pasma  $I_D/I_C$  również wskazują na zwiększenie się liczby bipolaronów w układach. Jednakże w przypadku PPy-co-PPyMCA/AQS wartość 0,85 może wskazywać na większą liczbę polaronów niż bipolaronów. Dla  $I_F/I_E$  również zauważono wzrost wartości w przypadku domieszkowania  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  w stosunku do układu domieszkowanego  $\text{Cl}^-$ , co może wskazywać na większy stopień utlenienia układu. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku zwiększania grubości warstw polipirolowych, gdzie wartości stosunku pasm zwiększały się w zakresie 1,27 – 4,42 ( $I_A/I_B$ ), 0,39 – 1,21 ( $I_D/I_C$ ) oraz 2,22 – 9,71 ( $I_F/I_E$ ) dla zmian grubości warstw od 25 nm do 400 nm [309]. Również obserwowane są zmiany wartości stosunków  $I_F/I_E$  dla polipirolu domieszkowanego odpowiednio  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{DS}^-$  (laurylosiarczan sodu),  $p\text{-TSA}^-$  (sól sodowa kwasy  $p$ -toluenosulfonowego),

PSS (poli(4-styrenosulfonian sodu)) bądź  $\beta$ -NSA ( $\beta$  – kwas nastalenosulfonowy) [247, 248]. Obserwowane są także zmiany dla układów kompozytowych m.in. kompozytów polipirołu z nanorurkami monościennymi oraz wielościennymi [310].

Otrzymane rezultaty badań z wykorzystaniem spektroskopii Ramana wskazują, że wraz z domieszkowaniem  $p$ -TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup>, w przypadku układów polipirołowych oraz kopolimerowych, dochodzi do zwiększenia liczby nośników ładunku, na co wskazują pasma związane z bipolaronami. Dla układów poli(pirolo-3-karboksylowych) zauważono, że  $p$ -TSA<sup>-</sup> nie wpływa w znaczący sposób na zwiększenie się liczby nośników ładunku, na co wskazują mniejsze wartości stosunków intensywności pasm  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$  (poniżej jedności). Natomiast w przypadku domieszkowania AQS<sup>-</sup> zauważono wzrost wartości stosunków pasm, co wskazuje na zwiększanie się liczby stanów bipolaronowych, jednak bez ich przewagi w stosunku do liczby stanów polaronowych.

W przypadku widm EPR dla układów polipirołowych zaobserwowano, że współczynnik  $g$  – faktor pierwszej składowej zmniejsza swoją wartość odpowiednio o 0,0002 i 0,0001 dla domieszek  $p$ -TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup>, natomiast  $g$  – faktor drugiej składowej zmienia się tylko dla PPy/ $p$ -TSA o 0,0002 w stosunku do PPy/Cl ( $g_1 = 2,0029(5)$  i  $g_2 = 2,0021(5)$ ). Dla układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) w przypadku PPyMCA/Cl  $g$  – faktory dla pierwszej oraz drugiej składowej są sobie równe (2,0029(5)). Dla pierwszej składowej zaobserwowano, że wartości  $g$  – faktora zmieniają się o 0,0001 oraz 0,0002 dla układów domieszkowanych  $p$ -TSA (2,0028(5)) oraz AQS (2,0030(5)). W przypadku drugiej składowej zmiana dotyczy tylko układu domieszkowanego  $p$ -TSA<sup>-</sup> i wynosi 0,0005.

W przypadku szerokości linii w widmie EPR zauważono, że dla polipirołu domieszkowanego  $p$ -TSA dochodzi do zmniejszenia się szerokości zarówno dla pierwszej (o 0,30 mT) jak i drugiej (o 0,58 mT) składowej w stosunku do układu PPy/Cl. Inną sytuację zaobserwowano dla pozostałych układów, w których dochodzi do poszerzenia linii po domieszkowaniu  $p$ -TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup>. Dla PPy/AQS poszerzenia wynoszą odpowiednio 0,17 mT (pierwsza składowa) oraz 0,47 mT (druga składowa). W przypadku PPyMCA/ $p$ -TSA poszerzenia wynoszą odpowiednio 0,16 mT oraz 0,53 mT. Natomiast dla PPyMCA/AQS poszerzenie linii wynosi 0,34 mT dla pierwszej składowej w stosunku do PPyMCA/Cl.

W przypadku wszystkich układów wartość  $g$ -faktora, przyjmująca wartości z przedziału 2,0027(5) – 2,0030(5) dla pierwszej składowej, wskazuje na występowanie elektronu w pobliżu wiązania C–H oraz rozmycia elektronu na kilku atomach węgla w szkieletie polimeru [222, 252]. Podobna sytuacja została zaobserwowana dla układów

kompozytowych polipirołu z grafenem, gdzie wartości  $g$  – faktora są w zakresie 2,00259 – 2,00276 [319]. W przypadku  $g$  – faktora dla drugiej składowej, wartości wskazują na występowanie polaronu, którego właściwości są zbliżone do swobodnego elektronu [320, 321].

Dla układów pirolowych zaobserwowano, że wartości  $\Delta H_{pp}$  1 oraz  $\Delta H_{pp}$  2 ulegają zmniejszeniu w przypadku domieszkowania  $p\text{-TSA}^-$ , natomiast dla domieszkowania  $\text{AQS}^-$  zwiększają się w stosunku wartości otrzymanych dla układu PPy/Cl. Oznacza to, że w PPy/ $p\text{-TSA}$  dochodzi do zwiększenia się stopnia delokalizacji elektronu na szkielet polimeru. Natomiast w przypadku domieszkowania  $\text{AQS}^-$  dochodzi do zmniejszenia się stopnia delokalizacji elektronu na szkielet polimeru w stosunku do układu PPy/Cl. Podobną sytuację zaobserwowano dla folii polipirołowych domieszkowanych  $p\text{-TSA}^-$  i  $\text{AQS}^-$ , jednakże w tym przypadku zwiększenie się wartości  $\Delta H_{pp}$  zostało zaobserwowane dla domieszkowania  $p\text{-TSA}^-$ , natomiast zmniejszanie się wartości  $\Delta H_{pp}$  dla układu domieszkowanego  $\text{AQS}^-$  [222]. W przypadku układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowanych  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  zauważono, że  $\Delta H_{pp}$  1 ulega zwiększeniu w stosunku do tej wartości dla układu PPyMCA/Cl. Podobną tendencję zmian zaobserwowano dla  $\Delta H_{pp}$  2 w układzie PPyMCA/ $p\text{-TSA}$ . Zbliżoną sytuację zaobserwowano dla kompozytów polipirołu a nanorurkami węglowymi [252] bądź grafenem [319], w których zmieniana była wartość utleniacza PSS (sól sodowa sulfonianu polistyrenu), gdzie wraz ze wzrostem PSS w układzie dochodziło do wzrostu wartości  $\Delta H_{pp}$  co wskazywało na zmniejszenie się delokalizacji elektronu w układzie. Autorzy wskazują, że może mieć to związek ze zmianą liczby wiązań wodorowych w łańcuchach polimerowych, która wpływa na mobilność polaronu [322]. Taka interpretacja jest możliwa w przypadku badanych przez nas polimerach, biorąc pod uwagę występowanie grup karboksylowych w badanych układach.

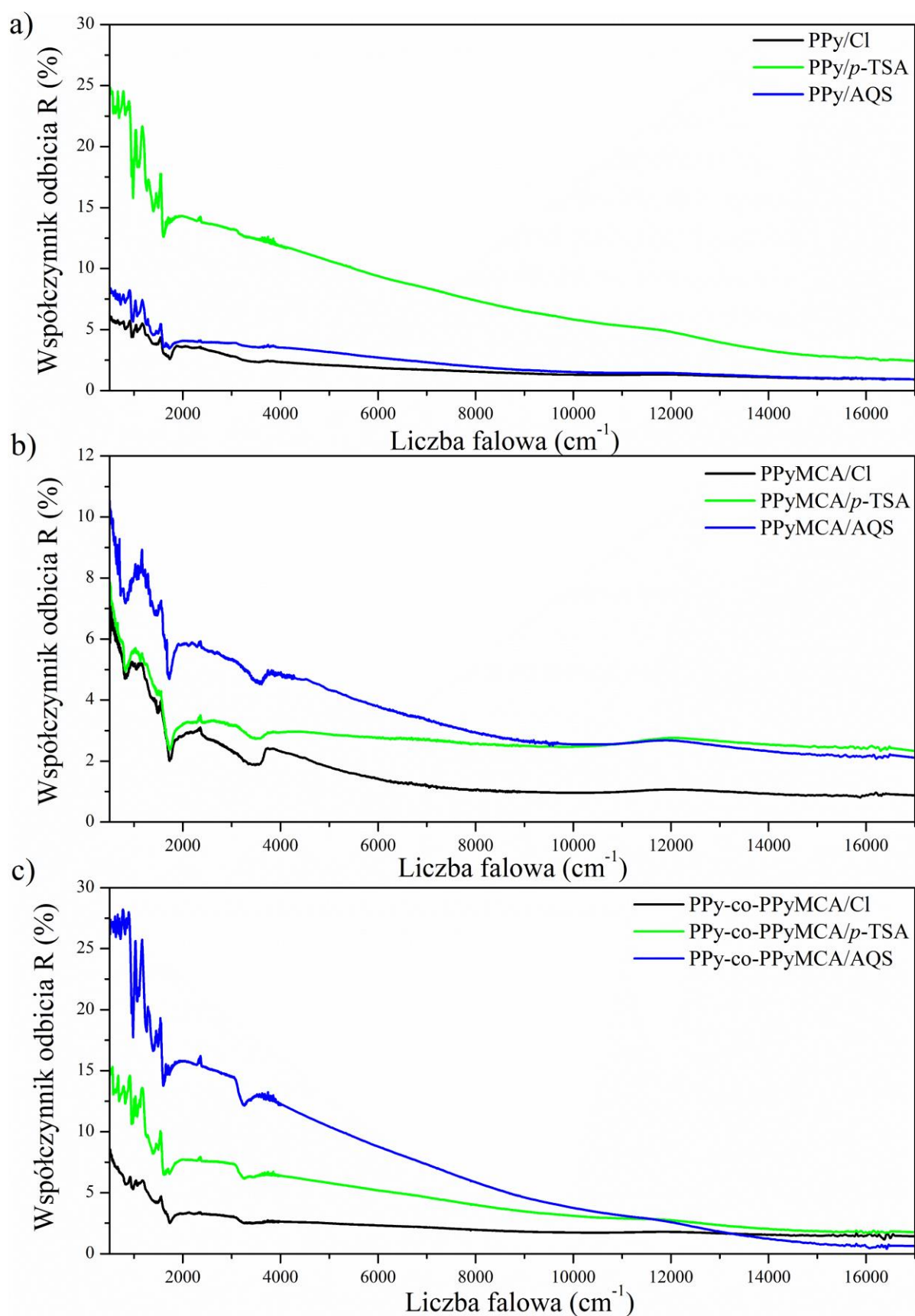
Wyniki otrzymane z badań EPR wskazują, że w przypadku układów polipirołowych również zaobserwowano zwiększenie się liczby nośników ładunku po domieszkowaniu  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$ . Natomiast w przypadku układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszkowanie  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  nie powodują znaczącego zwiększenia ilości polaronów. Ponadto zmiany  $\Delta H_{pp}$  wskazują na zmniejszenie się delokalizacji polaronu w układach PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  oraz PPyMCA/ $\text{AQS}$  w stosunku do PPyMCA/Cl. Obserwowane tendencje mogą mieć związek z występowaniem wiązań wodorowych w układach z grupą karboksylową (PPyMCA).



## 9.6. Analiza właściwości optycznych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu

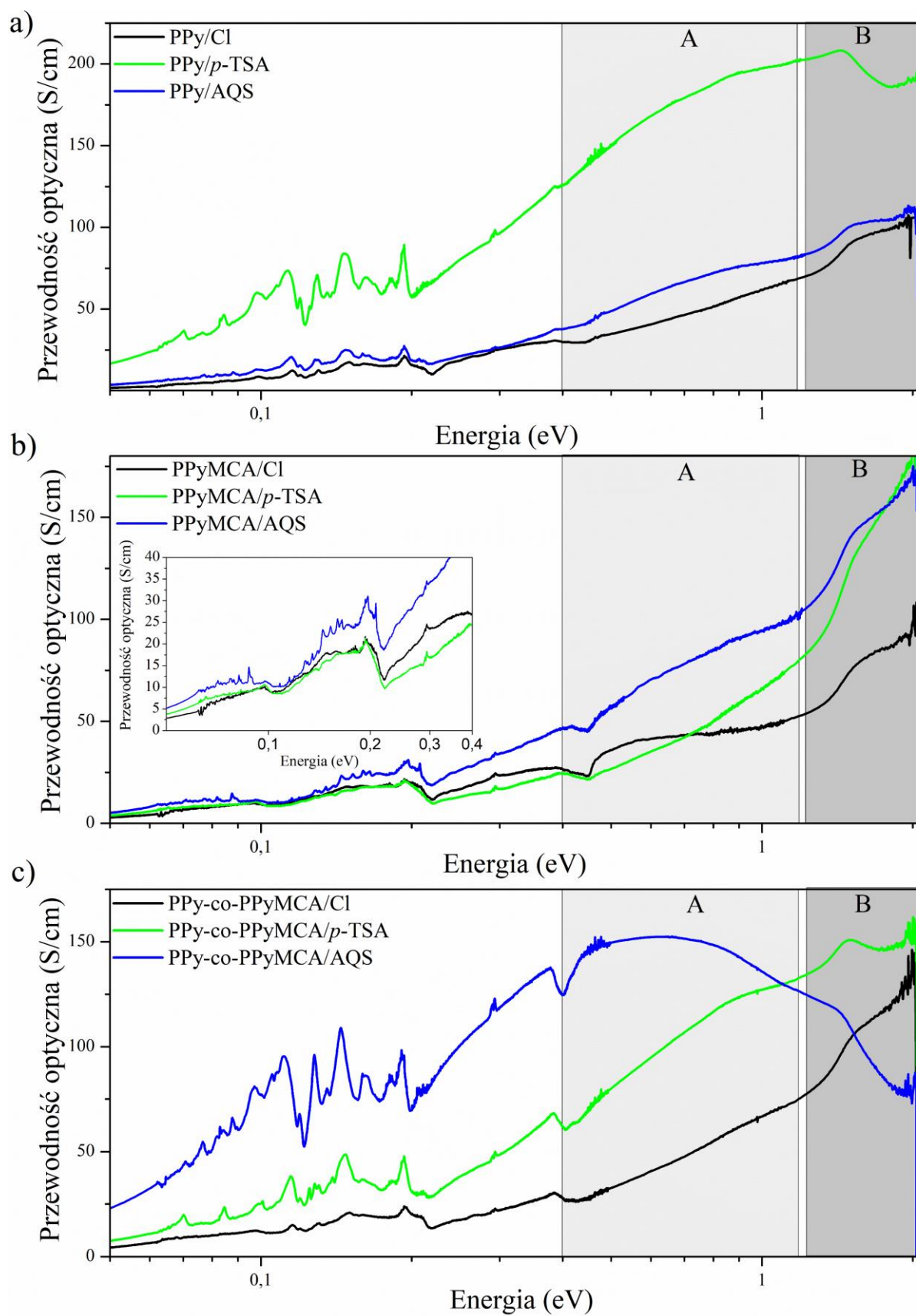
### *Spektroskopia w podczerwieni w świetle niespolaryzowanym*

Przeprowadzono pomiary widm odbiciowych w świetle niespolaryzowanym w zakresie od  $500\text{ cm}^{-1}$  do  $16500\text{ cm}^{-1}$  dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (rys. 9.13a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (rys. 9.13b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (rys. 9.13c). Zaobserwowano, że dla PPy/Cl oraz PPy/AQS wartość energetycznego współczynnika odbicia (*R*) odpowiednio nie przekracza 6% oraz 8,5%. Natomiast w przypadku PPy/*p*-TSA współczynnik *R* nie przekracza 25%. W przypadku PPyMCA/Cl oraz PPyMCA/*p*-TSA nie przekracza on 6,5% oraz 7,5%. Dla PPyMCA/AQS nie zaobserwowano odbicia większego niż 11%. W przypadku kopolimerów dla PPy-co-PPyMCA/Cl wartość współczynnika *R* nie jest większa niż 8,5%, natomiast dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA nie przekracza 15%. W przypadku PPy-co-PPyMCA/AQS wartość energetycznego współczynnika odbicia nie jest większa niż 28,5%. W przypadku wszystkich układów wartość odbicia jest większa w zakresie mniejszych liczb falowych. Zaobserwowano, że w zakresie wyższych liczb falowych (powyżej  $5000\text{ cm}^{-1}$ ), dla PPy/Cl, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS oraz PPy-co-PPyMCA/Cl wartość refleksyjności wynosi mniej niż 5%. Jednakże powyżej  $10000\text{ cm}^{-1}$  dla wszystkich układów (wyjątkiem jest PPy/*p*-TSA) wartość energetycznego współczynnika odbicia wynosi poniżej 5%.



Rys. 9.13. Widma odbiciowe w zakresie od 500  $\text{cm}^{-1}$  do 16500  $\text{cm}^{-1}$  zarejestrowane dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c).

Przeprowadzono obliczenia przewodności optycznej z wykorzystaniem relacji Kramersa – Kröniga dla zarejestrowanych widm odbiciowych badanych polimerów oraz kopolimerów. Na rysunku 9.14 przedstawiono obliczone widma przewodności optycznej dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c). Zaznaczono obszary A oraz B, w obrębie których przeprowadzono dopasowania pasm związanych z przejściami elektronowymi. W tabeli 9.7 zestawiono otrzymane wartości przejść elektronowych obserwowanych w zakresach spektralnych A oraz B oraz wartość przewodności optycznej ekstrapolowanej do częstotliwości wynoszącej zero. Zaobserwowano, że wartości przewodności optycznej dla częstotliwości wynoszącej 0 w przypadku układów polipirolowych wynoszą odpowiednio  $4,103 \cdot 10^{-4}$  S/m,  $3,702 \cdot 10^{-3}$  S/m oraz  $7,869 \cdot 10^{-4}$  S/m dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS. Dla PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS przewodność  $\sigma_{op}$  wynosi odpowiednio  $6,276 \cdot 10^{-4}$  S/m,  $7,812 \cdot 10^{-4}$  S/m oraz  $1,059 \cdot 10^{-3}$  S/m. Natomiast dla kopolimerów otrzymano wartości  $\sigma_{op}$  wynoszące  $9,159 \cdot 10^{-4}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/Cl),  $1,620 \cdot 10^{-3}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA) oraz  $5,338 \cdot 10^{-3}$  S/m (PPy-co-PPyMCA/AQS). Położenia pasm związanych z przejściami elektronowymi zostały wyznaczone przy wykorzystaniu programu Fityk. Dla polipiroli wyznaczono położenie pasm A i B przy energiach wynoszących 0,887 i 1,683 eV, 0,641 i 1,496 eV oraz 0,701 i 1,777 eV dla PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS. W przypadku PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS pasma A i B i wynoszą one odpowiednio 0,815 i 1,749 eV, 0,961 i 1,857 eV oraz 0,729 i 1,748 eV. Natomiast dla układów kopolimerowych pasm A i B położone są przy 0,918 i 1,673 eV, 0,715 i 1,553 eV oraz 0,678 i 1,503 eV dla PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS.

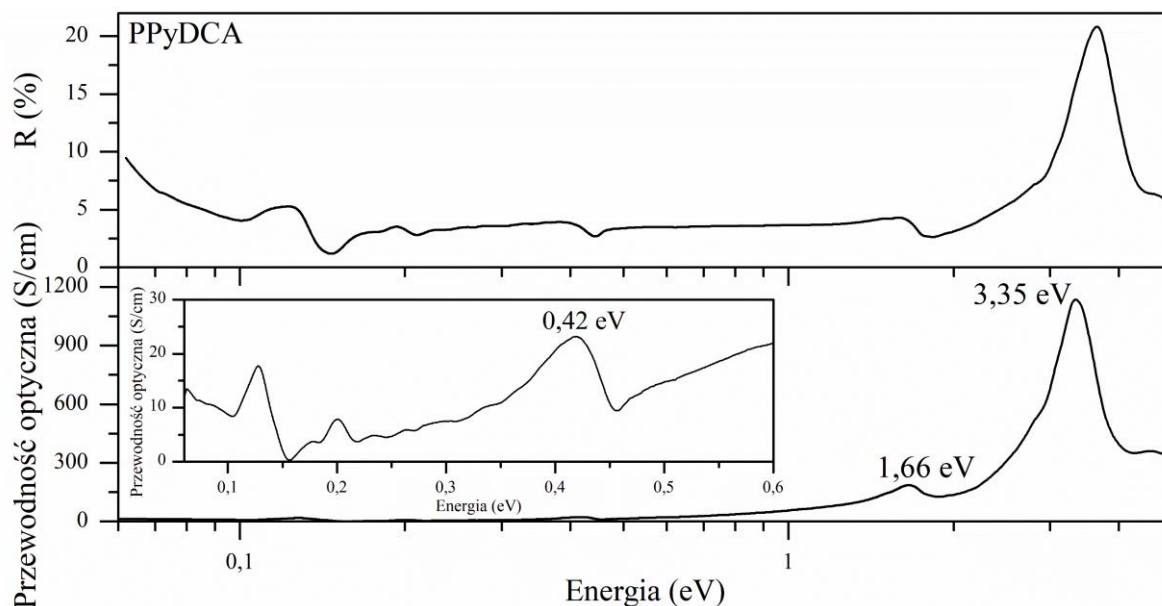


Rys. 9.14. Obliczone widma przewodności optycznej wraz z zaznaczonymi obszarami związanymi z przejściami elektronowymi (A i B) dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c).

Tab. 9.7. Zestawienie otrzymanych wartości przejść elektronowych odczytanych z pozycji pasm A i B oraz aproksymowanych wartości przewodności stałoprądowej.

Związek	$\sigma_{op}$ (S/m)	pasmo A (eV)	pasmo B (eV)
PPy/Cl	$4,103 \cdot 10^{-4}$	0,887	1,683
PPy/ <i>p</i> -TSA	$3,702 \cdot 10^{-3}$	0,641	1,496
PPy/AQS	$7,869 \cdot 10^{-4}$	0,701	1,777
PPyMCA/Cl	$6,276 \cdot 10^{-4}$	0,815	1,749
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	$7,812 \cdot 10^{-4}$	0,961	1,857
PPyMCA/AQS	$1,059 \cdot 10^{-3}$	0,729	1,748
PPy-co-PPyMCA/Cl	$9,159 \cdot 10^{-4}$	0,918	1,673
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	$1,620 \cdot 10^{-3}$	0,715	1,553
PPy-co-PPyMCA/AQS	$5,338 \cdot 10^{-3}$	0,678	1,503

Na rysunku 9.15 przedstawiono zarejestrowane widma energetycznego współczynnika odbicia (górny panel) oraz obliczone widmo przewodności optycznej z wykorzystaniem relacji Kramersa – Kröniga dla PPyDCA. Pomiary przeprowadzono w zakresie spektralnym 500 – 50000 cm<sup>-1</sup>. Zauważono, że energetyczny współczynnik odbicia nie przekracza 21% (zakres światła widzialnego), natomiast w zakresie podczerwieni wynosi mniej niż 10%. Dla PPyDCA w zakresie spektralnym pasma A zaobserwowano przejście elektronowe przy 1,66 eV. Zauważono również przejścia elektronowe przy 3,35 oraz 0,42 eV.

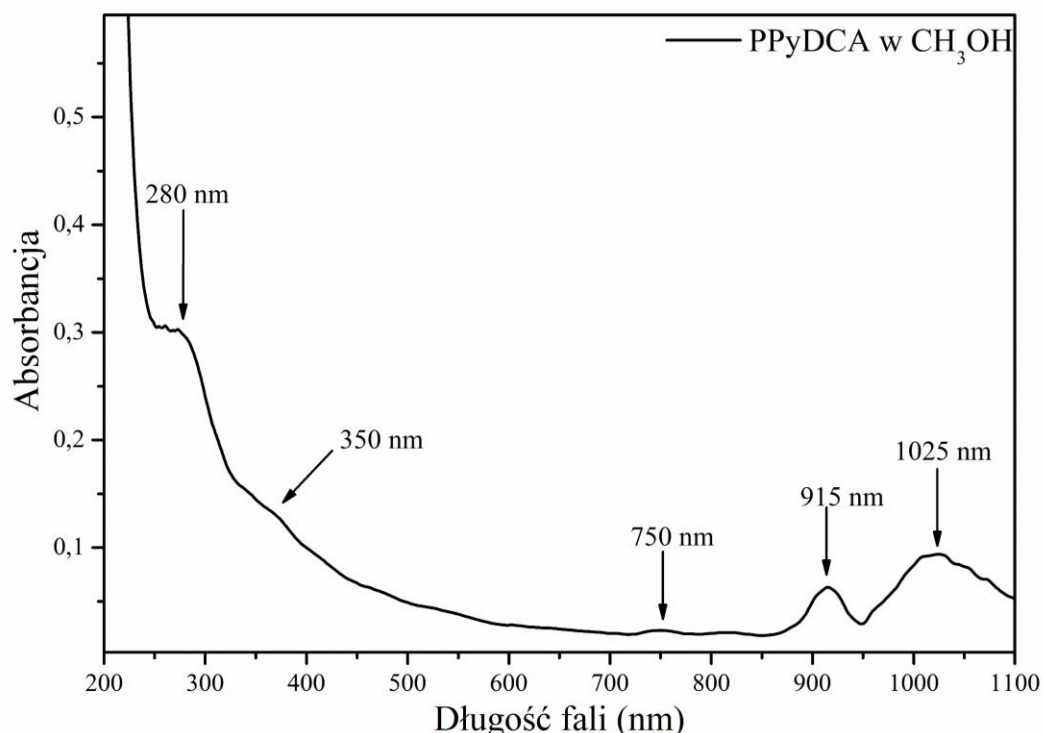


Rys. 9.15. Zarejestrowane widma energetycznego współczynnika odbicia (górny panel) oraz obliczone widmo przewodności optycznej dla PPyDCA.

#### *Pomiary absorpcyjne oraz fluorescencyjne*

Przeprowadzono pomiary widm absorpcyjnych oraz fluorescencyjnych dla roztworu metanolowego PPyDCA. Stężenie próbki w badania widm absorpcyjnych wynosiło  $5,44 \cdot 10^{-8}$  M. W przypadku badań fluorescencji stężenia badanych próbek były w zakresach  $5,44 \cdot 10^{-8}$  –  $10^{-11}$  M. Rozpuszczenie PPyDCA zostało przeprowadzone z wykorzystaniem

sonifikacji przez czas 10 min. Na rysunku 9.16 przedstawione zostało otrzymane widmo absorpcyjne UV-Vis w zakresie 200 – 1100 nm. Zaobserwowano charakterystyczne pasma położone przy 280 nm, 350 nm, 750 nm, 915 nm oraz 1025 nm. Zauważono dwa dodatkowe pasma położone przy 915 nm oraz 1025 nm niewystępujące w widmach odbiciowych zarejestrowanych dla ciała stałego.



Rys. 9.16. Widma absorpcyjne PPyDCA rozpuszczonej w metanolu.

W celu określenia wartości przerw energetycznych wykorzystano zarejestrowane widma UV-Vis. Przejścia elektronowe między najwyższym zajęтым pasmem walencyjnym a najniższym niezajętym pasmem można obserwować na krawędzi widma absorpcyjnego. Do wyznaczenia wartości przerw optycznych wykorzystano równania Tauc'a [323]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - \Delta^{\text{opt}})^n \quad (9.1)$$

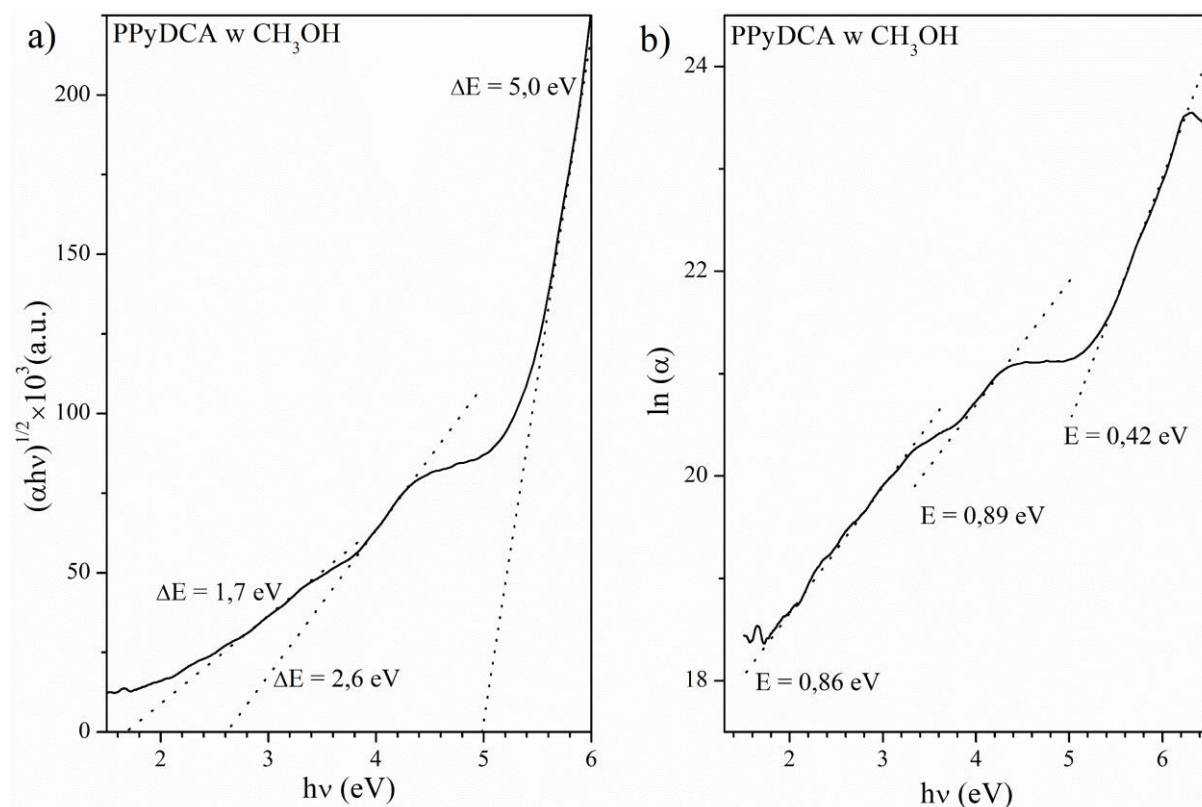
gdzie  $h\nu$  – oznacza energię fotonu,  $h$  – stała Plancka,  $\alpha$  – współczynnik absorpcji,  $A$  – stała,  $\Delta^{\text{opt}}$  – przerwa optyczna,  $n$  – współczynnik decydujący o charakterystyce przejścia elektronowego w półprzewodniku, gdzie  $n = 1/2$  jest dla dozwolonego bezpośrednio przejścia międzypasmowego,  $n = 2$  jest dla pośredniego przejścia międzypasmowego [324, 325]. Natomiast w przypadku wyznaczenia energii stanów zlokalizowanych wykorzystano empiryczną regułę Urbacha. Można ją wykorzystywać dla układów nieuporządkowanych i amorficznych, w których mogą występować stany zlokalizowane w pasmie wzbronionym.



Wyrażenie na empiryczną zależność Urbacha między współczynnikiem absorpcji  $\alpha$  a energią padającego fotonu  $h\nu$  wyrażamy w sposób następujący:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_U}} \quad (9.2)$$

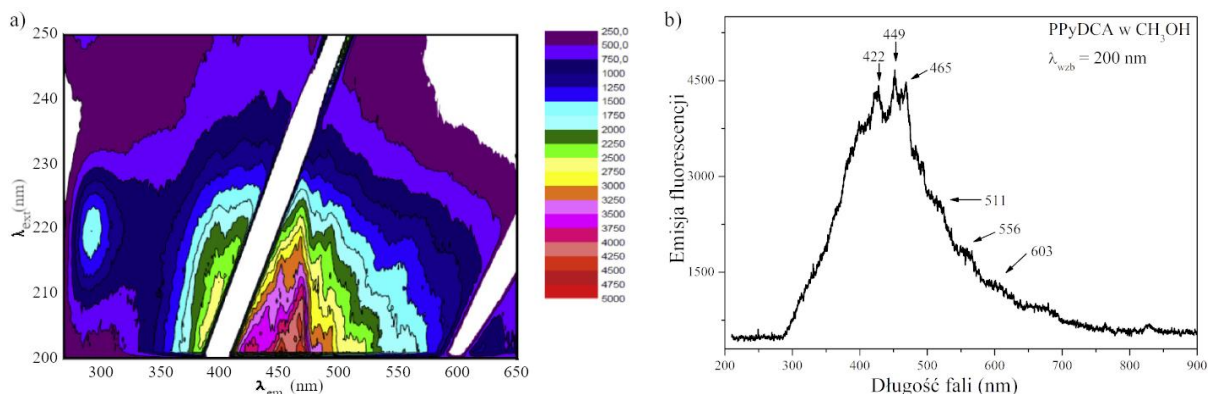
gdzie  $\alpha_0$  – stała,  $E_U$  – energia danego stanu wyznaczonego z zależności Urbacha. Na rysunku 9.17a przedstawiono wykresy zależności  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  w funkcji energii fotonu dla PPyDCA w metanolu. Natomiast na rysunku 9.18b przedstawiono wykresy dla zależności Urbacha. Wyznaczono wartość przerwy optycznej, która wynosi ok. 1,7 eV. Dodatkowo zostały wyznaczone przerwy energetyczne związane z przejściami międzypasmowymi wynoszące odpowiednio 2,6 oraz 5,0 eV. Wyznaczono również energie poziomów domieszkowych, które wynoszą odpowiednio 0,86, 0,89 oraz 0,42 eV.



Rys. 9.17. Analiza Tauc'a wykonana dla widma UV-Vis PPyDCA rozpuszczonego w metanolu z zaznaczonymi dopasowaniami liniowymi wykorzystanymi do wyznaczenia przerw energetycznych.

Na rysunku 9.18a oraz 9.18b przedstawiono zarejestrowaną mapę fluorescencji dla roztworu metanolowego PPyDCA w zakresie wzbudzenia 200 – 250 nm, emisji 275 – 650 nm oraz widmo fluorescencji dla linii wzbudzenia 200 nm. Zaobserwowano, że dla wzbudzenia przy 200 nm najsilniejsza fluorescencja występuje przy około 450 nm. Najintensywniejsze piki emisji obserwuje się przy około 422 nm (2,9 eV), 449 nm (2,8 eV) i 465 nm (2,7 eV). Zaobserwowano również pasma na zboczu masywu fluorescencyjnego przy 511 nm

(2,43 eV), 556 nm (2,23 eV) oraz 603 nm (2,05 eV). Widmo fluorescencyjne ulega wygaszeniu przy ok. 750 nm.



Rys. 9.18. Zależność emisji od wzbudzenia zarejestrowana dla roztworu PPyDCA w metanolu dla zakresu wzbudzenia 200 – 250 nm, emisji 275 – 650 nm a), widmo fluorescencyjne PPyDCA w metanolu dla wzbudzenia 200 nm.

### 9.6.1. Interpretacja otrzymanych wyników

Badania właściwości optycznych polimerów i kopolimerów w zakresie od 500 do 50000  $\text{cm}^{-1}$  dostarczyły następujących informacji. W przypadku polipirolu domieszkowanie  $p\text{-TSA}^-$  wpływa w znaczący sposób na wzrost wartości energetycznego współczynnika odbicia w całym badanym zakresie spektralnym w porównaniu z PPy/Cl. Natomiast w przypadku domieszkowania  $\text{AQS}^-$  zauważono nieznaczny wzrost wartości współczynnika R w zakresie poniżej 8000  $\text{cm}^{-1}$  w stosunku do PPy/Cl. Natomiast powyżej 9000  $\text{cm}^{-1}$ , wartości R są bardzo zbliżone do PPy/Cl. W przypadku PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  zaobserwowano, że w zakresie do 2000  $\text{cm}^{-1}$  wartość energetycznego współczynnika odbicia jest bardzo zbliżona do PPyMCA/Cl. Jednakże powyżej ok. 2000  $\text{cm}^{-1}$  utrzymuje stałą wartość wynoszącą ok. 3%. W przypadku PPyMCA/ $\text{AQS}$  zaobserwowano wzrost wartości energetycznego współczynnika odbicia w stosunku do PPyMCA/Cl w całym zakresie spektralnym. Ponadto od ok. 9000  $\text{cm}^{-1}$  wartość współczynnika R dla PPyMCA/ $\text{AQS}$  jest bardzo zbliżona do wartości dla PPyMCA/ $p\text{-TSA}$ . Dla PPy-co-PPyMCA/ $p\text{-TSA}$  oraz PPy-co-PPyMCA/ $\text{AQS}$  zaobserwowano wzrost wartości energetycznego współczynnika odbicia w stosunku do PPy-co-PPyMCA/Cl. W przypadku domieszkowania  $p\text{-TSA}^-$  wzrost wartości R jest w przybliżeniu dwukrotny, natomiast w przypadku domieszkowania  $\text{AQS}^-$  jest prawie czterokrotny. Zauważono również, że powyżej ok 13000  $\text{cm}^{-1}$  wartości współczynnika R dla wszystkich kopolimerów są na zbliżonym poziomie.

Otrzymane wyniki wskazują, że domieszkowanie powoduje wzrost wartości energetycznego współczynnika odbicia badanych polimerów. W przypadku otrzymanych układów, domieszkowanie  $p\text{-TSA}^-$  wpływa również na zmianę wartości współczynnika



odbicia. Natomiast domieszkowanie  $\text{AQS}^-$  wpływa na zwiększenie się energetycznego współczynnika odbicia w przypadku PPyMCA/AQS oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. Podobną zależność poziomu współczynnika odbicia od właściwości przewodzących zaobserwowano dla układów folii polipirolowych, gdzie zmianie ulegał elektrolit ( $\text{NaTSO}$ ,  $\text{ATSO}$  oraz  $\text{LiClO}_4$ ) oraz zawartość wody, gdzie autorzy wskazują na fakt zmiany chropowatości pod wpływem elektrolitu i wody [326]. Ponadto autorzy zauważyli, że nie można bezpośrednio porównać wartości przewodności elektrycznej z odbiciem zwierciadlanym, ponieważ wpływ na współczynnik  $R$  ma również chropowatość powierzchni [327]. Jednakże z drugiej strony zaobserwowano korelacje wartości odbicia oraz przewodności elektrycznej dla folii polianilinowych domieszkowanych różnymi układami organicznymi [328] bądź układów polipirolowych domieszkowanych  $\text{TSO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  oraz  $\text{ClO}_4^-$  [327].

Wyniki dotyczące wartości przewodności optycznej wskazują, że dla układów polipirolowych w przypadku położenia pasma A dochodzi do jego przesunięcia w stronę niższych energii o 0,246 eV i 0,186 eV dla PPy/*p*-TSA i PPy/AQS w stosunku do PPy/Cl. Natomiast dla pasma B zaobserwowano przesunięcie w stronę niższych energii dla PPy/*p*-TSA wynoszące 0,187 eV, natomiast dla PPy/AQS przesunięcie jest w stronę wyższych energii i wynosi 0,094 eV w stosunku do PPy/Cl. Dla PPyMCA/*p*-TSA zauważono, że pasma A oraz B przesuwają się w stronę wyższych energii o wartości 0,146 eV oraz 0,108 eV w stosunku do PPyMCA/Cl. Natomiast w przypadku PPyMCA/AQS zaobserwowano, że pasmo A przesuwają się w stronę niższych energii o 0,232 eV, natomiast pasmo B jest prawie w tym samym położeniu (różnica 0,001 eV) co pasma A i B dla PPyMCA/Cl. W przypadku układów kopolimerowych zauważono, że pasma A i B dla PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS przesuwają się w stronę niższych energii o 0,203 i 0,120 eV oraz 0,240 i 0,170 eV.

W przypadku układów polipirolowych oraz kopolimerowych w efekcie domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> pasmo A przesuwają się w stronę niższych energii. Dla układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) domieszka *p*-TSA<sup>-</sup> powoduje zwiększenie się energii położenia pasma A, natomiast w przypadku domieszki AQS<sup>-</sup> dochodzi do przesunięcia pasma w stronę niższych energii. W przypadku pasma B, przesunięcie w stronę niższych energii obserwuje się głównie w przypadku układów kopolimerowych oraz PPy/*p*-TSA. W przypadku PPyMCA/*p*-TSA pasmo B ulega przesunięciu w stronę wyższych energii podobnie jak dla PPy/AQS. Natomiast dla PPyMCA/AQS nie obserwuje się znaczących przesunięć położenia pasma. Podobne przejścia wewnątrzpasmoste zaobserwowano dla polipirołu domieszkowanego  $\text{BF}_6^-$ ,  $\text{TSO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  oraz  $\text{ClO}_4^-$ , gdzie przejścia

występują poniżej 2 eV [327, 329]. Pasma A oraz B mogą być związane z przejściami w stanach polaronowych oraz bipolaronowych [166, 197, 239, 330]. Przejścia wewnątrzpasemowe zaobserwowano również dla polipirołu domieszkowanego jonami  $\text{ClO}_4^-$ , gdzie pojawiły się również pasma w zakresie 0,7 – 2,1 eV [26, 40, 41]. Pasma związane z przejściami elektronowymi w tym zakresie są obserwowane również dla układów funkcjonalizowanych grupami metylowymi ( $-\text{CH}_3$ ) bądź metoksyłowymi ( $-\text{OCH}_3$ ) i metylowymi ( $-\text{CH}_3$ ) [331].

Dla otrzymanego widma absorpcyjnego UV-Vis dla PPyDCA rozpuszczonego w metanolu zaobserwowano występowanie szeregu pasm. Pasma o małej intensywności znajdujące się przy 750 nm wskazuje, że może dochodzić do absorpcji wolnego nośnika ładunku. Może to oznaczać, że PPyDCA znajdujący się w rozpuszczalniku ma strukturę elektronową niekorzystną dla wystąpienia wewnątrz-łańcuchowego przeniesienia ładunku. Pasma przy 915 nm (1,4 eV) oraz 1025 (1,2 eV) mogą być związane ze stanami polaronowymi oraz bipolaronowymi. Podobną zależność zaobserwowano dla polipirołu domieszkowanego jonami  $\text{ClO}_4^-$ , gdzie pojawiły się również pasma w tym zakresie [26, 40, 41]. Natomiast pasma znajdujące się przy 280 nm oraz 350 nm mogą być związane z przejściami  $\pi \rightarrow \pi^*$  [332, 333]. W przypadku wyznaczonej energii przejścia optycznego przy 1,7 eV zaobserwowano również przejścia przy 2,6 oraz 5,0 eV. Otrzymane wartości wskazują, że przerwa optyczna powinna mieć mniejszą energię niż 1,7 eV. Podobne wartości zaobserwowano dla polipirołu domieszkowanego DBSA, gdzie obliczona wartość przerwy optycznej wynosiła 2,21 eV [225]. Energie przerw związanych ze stanami zlokalizowanymi mogą mieć związek z występowaniem sprzężenia ekscyton-fonon [334, 335]. Z położenia pasm absorpcyjnych z widm odbiciowych (pasmo 371 nm) oraz pasm emisyjnych (422 nm, 449 nm i 465 nm) oszacowano, że energia wiązania ekscytonów wynosi ok. 0,5 eV. Może to wskazywać, że w przypadku PPyDCA, który jest rozpuszczony w metanolu, występują ekscytony związane. Na podstawie przesunięcia Stokesa [336] oszacowano energię ekscytonowej lokalizacji polaronu, która wynosi ok. 0,7 eV.

## 10. Kompleksowa dyskusja wyników eksperymentalnych i teoretycznych

W powyższych rozdziałach przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych oraz teoretycznych. Metodami eksperymentalnymi analizowano skład chemiczny, morfologię, właściwości termiczne, przewodzące oraz optyczne. Wyciągnięto wnioski dotyczące wpływu domieszkowania na właściwości przewodzące, korelacji obliczeń teoretycznych z otrzymanymi wynikami eksperymentalnymi.

W tabeli 10.1 zestawiono stosunki C/N (pomiar CHNS), udział procentowy jonów chloru (EDX), obliczone stosunki liczby merów na domieszkę, wartości  $\sigma_{298}$  oraz energie  $W_g$  i  $W_a$  dla badanych układów PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/ASQ, PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS.

Zaobserwowano, że proces domieszkowania wpływa na zwiększenie się wartości przewodności elektrycznej w układach pirolowych oraz kopolimerowych. Domieszkowanie *p*-TSA<sup>-</sup> oraz AQS<sup>-</sup> wpływa również na obniżenie wartości energii aktywacji w układach polipirolowych i kopolimerowych w stosunku do układów domieszkowanych jonem chloru. W przypadku układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) zaobserwowano odmienną tendencję niż w układach pirolowych, tzn. wraz z wzrostem stopnia domieszkowania, dochodzi do zmniejszenia się wartości przewodności elektrycznej właściwej. W przypadku układu PPyMCA/*p*-TSA, gdzie liczba domieszek w stosunku do liczby merów 1:52 obniża  $\sigma_{298}$  do  $3,55 \cdot 10^{-6}$  S/m z  $7,85 \cdot 10^{-6}$  S/m (przewodnictwo dla PPyMCA/Cl). Dla PPyMCA/AQS, gdzie stosunek domieszkowania wynosi 1:4 wartość  $\sigma_{298}$  wynosi  $2,80 \cdot 10^{-7}$  S/m. Zaobserwowano, że zmiana wartości  $^aW_g$  i  $^aW_a$  dla PPyMCA/*p*-TSA oraz PPyMCA/AQS nie wynosi więcej niż 0,8 eV w stosunku do PPyMCA/Cl, natomiast dla  $^bW_g$  nie więcej niż 1,4 eV. Wskazuje to, że domieszkowanie wpływa na zmianę wartości energii aktywacji, lecz nie w takim stopniu jak w przypadku polipirolu.

Tab. 10.1. Stosunki C/N (analiza spaleniowa), udział atomowy Cl (%) (EDX), obliczone stosunki liczby merów na domieszkę (D:M), wartości  $\sigma_{298}$  oraz energie  $W_g$  i  $W_a$ .

Próbka	C/N	Cl (%)	D:M	$\sigma_{298}$ (S/m)	$^aW_g$ (eV)	$^bW_g$ (eV)	$^aW_a$ (eV)
PPy/Cl	3,42	2,89	-	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,257	0,401	0,297
PPy/ <i>p</i> -TSA	4,78		1:4	$6,86 \cdot 10^{-1}$	0,118	0,142	0,137
PPy/AQS	6,64		1:6	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,139	0,232	0,162
PPyMCA/Cl	3,72	0,60	-	$7,85 \cdot 10^{-6}$	0,358	0,431	0,406
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	3,86	7,11	1:52	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,281	0,312	0,326
PPyMCA/AQS	8,57		1:4	$2,80 \cdot 10^{-7}$	0,317	0,574	0,367
PPy-co-PPyMCA/Cl	3,90		-	$1,53 \cdot 10^{-6}$	0,297	0,313, 0,595	0,343
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	5,57		1:4	$7,61 \cdot 10^{-4}$	0,143	0,181	0,166
PPy-co-PPyMC/AQS	4,74		1:13	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,102	0,098	0,118

<sup>a</sup>200 – 300 K; <sup>b</sup>300 – 400 K.

Otrzymane rezultaty pozwalają przypuszczać, że wprowadzenie grup karboksylowych do szkieletu polimeru powoduje: po pierwsze zmniejszenie się wartości  $\sigma_{298}$  w stosunku do układów pirolowych, po drugie domieszkowanie układów z grupami karboksylowymi nie wpływa w znaczący sposób na poprawę wartości przewodności elektrycznej w temperaturze pokojowej. Ponadto zaobserwowano, że wprowadzenie grup karboksylowych do szkieletu polimeru powoduje zwiększenie się energii aktywacji w stosunku do układów pirolowych. Układy kopolimerowe wskazują, że wprowadzenie grup karboksylowych nie do każdego meru, pozwala na zmianę wartości  $\sigma_{298}$ ,  $^aW_g$ ,  $W_a$  oraz  $^bW_g$  poprzez domieszkowanie, w podobny sposób jak w układach polipirolowych.

W tabeli 10.2 zestawiono wyniki badań dotyczące stopnia domieszkowania, przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej, stosunku pasm  $I_A/I_B$ ,  $I_D/I_C$ ,  $I_F/I_E$ , szerokości połówkowych  $\Delta H_{pp1}$ ,  $\Delta H_{pp2}$  oraz położenia pasm A i B wzbudzeń elektronowych. W przypadku układów pirolowych, zaobserwowano wpływ procesu domieszkowania na właściwości elektryczne i optyczne. W przypadku domieszkowania *p*-TSA<sup>-</sup> zauważono, że zwiększają się wartości stosunków pasm Ramana, zmniejszają się szerokości połówkowe dla badań EPR oraz przesuwają się położenia pasm A i B w stronę niższych energii w stosunku do PPy/Cl. Otrzymane wyniki mogą wskazywać, że domieszkowanie wpływa na zwiększenie się liczby stanów bipolaronowych, co wpływa na polepszenie właściwości elektrycznych badanego układu. W przypadku PPy/AQS dochodzi do zwiększenia wartości stosunków pasm Ramana, natomiast nie dochodzi do zwężenia się  $\Delta H_{pp}$  oraz przesunięcia batochromowego pasm A i B w stosunku do PPy/Cl. Otrzymane wyniki mogą wskazywać, że domieszkowanie AQS<sup>-</sup> powoduje zwiększenie się liczby nośników ładunku, zwiększa wartość  $\sigma_{298}$  oraz zmniejsza wartość energetyczną przejścia

wewnątrzpasem A, jednakże nie wpływa na zwiększenie się stopnia delokalizacji ładunku i powoduje wzrost wartości przerwy energetycznej B w stosunku do PPy/Cl.

W przypadku PPyMCA/Cl sfunkcjonalizowanie grupami karboksylowymi powoduje obniżenie wartości  $\sigma_{298}$ , zmniejszenie się wartości stosunków  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$ , zwiększenie szerokości połówkowej  $\Delta H_{pp}$  oraz przesunięcia hipsochromowego pasma B w stosunku do PPy/Cl. Zauważono wzrost wartości  $I_F/I_E$  oraz przesunięcie batochromowe pasma A w stosunku do PPy/Cl. Wskazuje to, że sfunkcjonalizowanie szkieletu polimeru grupami karboksylowymi nie wpływa na znaczące polepszenie właściwości elektrycznych oraz optycznych. Domieszkowanie układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy), oprócz negatywnego wpływu na wartość  $\sigma_{298}$ , powoduje również zmniejszenie się wartości stosunków pasm Ramana w przypadku domieszki  $p\text{-TSA}^-$ , bądź nieznaczny wzrost w przypadku domieszki  $\text{AQS}^-$  w stosunku do PPyMCA/Cl. Wartość stosunków pasm  $I_A/I_B$  oraz  $I_D/I_C$  nie przekraczają 1 dla polimerów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy). Wartości  $\Delta H_{pp}$  układów domieszkowanych ulegają zwiększeniu w stosunku do PPyMCA/Cl, co może oznaczać mniejszą delokalizację ładunku po procesie domieszkowania. Położenia pasm A i B nie ulegają przesunięciu batochromowemu dla polimerów domieszkowanych  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  (wyjątek stanowi pasmo A dla PPyMCA/AQS).

W przypadku układu PPy-co-PPyMCA/Cl, wprowadzenie grup karboksylowych do merów w szkielecie powoduje zmniejszenie wartości  $\sigma_{298}$  w stosunku do PPy/Cl. Dochodzi do zwiększenia się wartości stosunku pasm Ramana  $I_A/I_B$  i  $I_F/I_E$  oraz przesunięcia hipsochromowego pasma A w porównaniu do PPy/Cl. W przypadku stosunku pasm  $I_D/I_C$  oraz położenia energetycznego pasma B zmiany wartości są minimalne. W przypadku układów kopolimerowych domieszkowanych  $p\text{-TSA}^-$  oraz  $\text{AQS}^-$  zaobserwowano, że następuje wzrost wartości stosunków pasm Ramana oraz dochodzi do przesunięcia batochromowego położenia pasm A i B w stosunku do PPy-co-PPyMCA/Cl. Wskazuje to, że proces domieszkowania wpływa na poprawę właściwości elektrycznych oraz optycznych.

Tab. 10.2. Przedstawienie następujących parametrów: domieszka:mer (D:M),  $\sigma_{298}$ ,  $I_A/I_B$ ,  $I_D/I_C$ ,  $I_F/I_E$ , szerokości połówkowych  $\Delta H_{pp1}$ ,  $\Delta H_{pp2}$  oraz położenia pasm A i B dla badanych polimerów i kopolimerów.

Próbka	D:M	$\sigma_{298}$ (S/m)	$I_A/I_B$	$I_D/I_C$	$I_F/I_E$	$\Delta H_{pp1}$ (mT)	$\Delta H_{pp2}$ (mT)	A (eV)	B (eV)
PPy/Cl	-	$1,51 \cdot 10^{-5}$	2,71	0,66	1,73	0,42	1,14	0,887	1,683
PPy/ <i>p</i> -TSA	1:4	$6,86 \cdot 10^{-1}$	5,95	1,76	4,26	0,12	0,56	0,641	1,496
PPy/AQS	1:6	$2,5 \cdot 10^{-2}$	8,23	1,45	5,20	0,59	1,61	0,701	1,777
PPyMCA/Cl	-	$7,85 \cdot 10^{-6}$	0,26	0,38	2,86	0,53	1,63	0,815	1,749
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	1:52	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,22	0,29	1,92	0,69	2,16	0,961	1,857
PPyMCA/AQS	1:4	$2,80 \cdot 10^{-7}$	0,73	0,98	2,86	0,87	-	0,729	1,748
PPy-co-PPyMCA/Cl	-	$1,53 \cdot 10^{-6}$	3,16	0,69	2,82			0,918	1,673
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	1:4	$7,61 \cdot 10^{-4}$	6,48	2,08	3,45			0,715	1,553
PPy-co-PPyMC/AQS	1:13	$5,3 \cdot 10^{-2}$	7,79	0,85	3,14			0,678	1,503

Otrzymane rezultaty wskazują, że sfunkcjonalizowanie całego szkieletu grupami karboksylowymi nie wpływa na znaczącą poprawę właściwości elektrycznych oraz optycznych polimerów przewodzących w porównaniu do układów pirolowych. Wprowadzenie grup karboksylowych tylko do części merów w szkielecie polimeru wpływa na poprawę właściwości elektrycznych i optycznych w stosunku do układów poli(kwasu pirolo-3-karboksylowego). Spowodowane to może być tym, że wprowadzenie dużej liczby grup karboksylowych do szkieletu polimeru utrudnia uzyskanie planarności polimeru. Ponadto w przypadku PPyDCA zaobserwowano wraz z zwiększaniem temperatury spadek wartości przewodności elektrycznej, co może mieć związek ze zwiększaniem się efektów rozproszeniowych np. oddziaływań z fononami. Z tego powodu wprowadzenie grup karboksylowych do części merów w szkielecie polimeru (przypadek kopolimerów) może wpłynąć na poprawę właściwości elektrycznych oraz optycznych. Domieszkowanie wpływa negatywnie na właściwości elektryczne i optyczne polimerów w całości sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi. Inna sytuacja jest w przypadku kopolimerów, gdzie dochodzi do poprawy właściwości elektrycznych i optycznych.

W tabeli 10.3 zestawiono analizowane parametry takie jak: stosunek liczby domieszek do liczby merów (D:M), wartości przewodności elektrycznej właściwej otrzymanych z badań z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej i aproksymowanych z badań spektroskopii w podczerwieni oraz maksymalnego energetycznego współczynnika odbicia. Zaobserwowano, że występują różnice w otrzymanych wartościach przewodności elektrycznej z eksperymentu oraz aproksymacji. Przyczyn tego stanu rzeczy mogą być związane z różnymi warunkami pomiaru oraz ograniczonym zakresem pomiarowym w przypadku pomiarów spektroskopowych. Na otrzymaną wartość przewodności optycznej

z obliczeń ma wpływ m.in. zakres spektralny zarejestrowanych widm, stosunek sygnału do szumu, ekstrapolacja niskoczęstotliwościowa wzięta do obliczeń Kramersa-Kröniga. Pomiar spektroskopii impedancyjnej są wykonywane w całej objętości próbki, natomiast pomiary energetycznego współczynnika odbicia z objętości zdefiniowanej głębokością wnikania oraz polem powierzchni wiązki próbującej.

Wraz ze wzrostem  $\sigma_{298}$  dochodzi do zwiększenia się wartości maksymalnego współczynnika odbicia w przypadku układów pirolowych oraz kopolimerowych. Inna zależność jest dla układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy), gdzie dla PPyMCA/AQS zauważono najwyższą wartość  $R_{\max}$ , natomiast układ charakteryzuje się mniejszą wartością  $\sigma_{298}$  niż PPyMCA/Cl i PPyMCA/*p*-TSA.

Otrzymane wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem przewodności elektrycznej, wzrasta wartość maksymalnego energetycznego współczynnika odbicia. Wartość współczynnika  $R_{\max}$  nie przekracza 30% w grupie badanych układów.

Tab. 10.3. Zestawienie parametrów: stosunek liczby domieszek do liczby merów (D:M), wartość  $\sigma_{298}$  oraz  $\sigma_{op}$ , wartość maksymalnego energetycznego współczynnika odbicia  $R_{\max}$  wyznaczonych dla badanych polimerów i kopolimerów.

Próbka	D:M	$\sigma_{298}$ (S/m)	$\sigma_{op}$ (S/m)	Współczynnik $R_{\max}$ (%)
PPy/Cl	-	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$4,103 \cdot 10^{-4}$	6,5
PPy/ <i>p</i> -TSA	1:4	$6,86 \cdot 10^{-1}$	$3,702 \cdot 10^{-3}$	25,0
PPy/AQS	1:6	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$7,869 \cdot 10^{-4}$	8,5
PPyMCA/Cl	-	$7,85 \cdot 10^{-6}$	$6,276 \cdot 10^{-4}$	6,5
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	1:52	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$7,812 \cdot 10^{-4}$	7,5
PPyMCA/AQS	1:4	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,059 \cdot 10^{-3}$	11,0
PPyDCA	-	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	10,0, 21,0
PPy-co-PPyMCA/Cl	-	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$9,159 \cdot 10^{-4}$	8,5
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	1:4	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$1,620 \cdot 10^{-3}$	15,0
PPy-co-PPyMC/AQS	1:13	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$5,338 \cdot 10^{-3}$	28,5

W tabeli 10.4 zestawiono wartości energii dla pierwszych dwóch przejść HOMO→LUMO otrzymane dla układów domieszkowanych (łańcuch oligomeru wraz z domieszką) dla jedno i dwukrotnego zjonizowania oraz położenia energetyczne pasm A i B otrzymane z widm przewodnictwa optycznego. W przypadku układów jednokrotnie zjonizowanych zaobserwowano pierwsze przejście HOMO→LUMO w zakresie 0,2 – 0,9 eV, natomiast drugie przejście HOMO→LUMO w zakresie 1,2 – 2,3 eV. W przypadku układów podwójnie zjonizowanych przejścia HOMO→LUMO znajdują się w zakresie 0,5 – 2,8 eV. W przypadku wyników eksperymentalnych położenia pasma A są w zakresie energii 0,6 – 1,0 eV, natomiast pasma B 1,45 – 1,86 eV.

Porównując wyniki otrzymane teoretycznie oraz eksperymentalnie zauważono, że w przypadku układów teoretycznych dochodzi do zmniejszenia się wartości energii przejścia HOMO→LUMO w momencie utworzenia układów z domieszkami w stosunku do oligomerów niedomieszkowanych. Wpływ na wartość położenia przejść HOMO→LUMO ma również wybór danej domieszki w układach teoretycznych. Ponadto w układach pierwsze dwa przejścia HOMO→LUMO występują w znacznej odległości od siebie w skali energii od siebie (0,5 – 1,0 eV).

W przypadku układów pirolowych, wartości energii otrzymane dla pierwszego przejścia w układach jednokrotnie zjonizowanych zgadzają się w przybliżeniu z wynikami eksperymentalnymi dla pasma A. Różnice energii pomiędzy układami teoretycznymi a wynikami eksperymentalnymi nie przekraczają 0,2 eV. W porównaniu energii drugiego przejścia HOMO→LUMO układów jednokrotnie zjonizowanych oraz przejść w układach dwukrotnie zjonizowanych i położenia pasma B, różnice są mniejsze niż 0,7 eV.

W przypadku układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowych) różnice pomiędzy wartościami pierwszego przejścia HOMO→LUMO a wynikami dla pasm A wynoszą nie więcej niż 0,6 eV. Natomiast różnice energii, w przypadku drugiego przejścia HOMO→LUMO dla układu jednokrotnie zjonizowanego oraz przejść HOMO→LUMO dla układów dwukrotnie zjonizowanych i wyników dla pasma B, wynoszą nie więcej niż 0,5 eV.

Tab. 10.4. Wartości energii dwóch pierwszych przejść HOMO→LUMO oraz położenia energetycznych pasm A i B otrzymanych metodami spektroskopii w podczerwieni.

Badane układy	Teoretyczny układ jednokrotnie zjonizowany		Teoretyczny układ dwukrotnie zjonizowany		Wyniki eksperymentalne	
	$E_{TD}$ (eV)	$E_{TD}$ (eV)	$E_{TD}$ (eV)	$E_{TD}$ (eV)	A (eV)	B (eV)
(Py) <sub>11</sub>	-	2,841	-	-	-	-
PPy/Cl	0,902	2,278	2,182	-	0,887	1,683
PPy/p-TSA	0,803	2,181	1,934	-	0,641	1,496
PPy/AQS	0,766	1,225	0,564	-	0,701	1,777
(PyMCA) <sub>11</sub>	2,490	2,667	-	-	-	-
PPyMCA/Cl	0,245	2,069	1,648	-	0,815	1,749
PPyMCA/p-TSA	0,597	2,087	2,299	2,761	0,961	1,857
PPyMCA/AQS	-	-	1,533	-	0,729	1,748

Otrzymane wyniki wskazują, że istnieją różnice pomiędzy otrzymanymi wartościami przejść energetycznych otrzymanych metodami teoretycznymi i eksperymentalnymi. Zmiany energii przejść HOMO→LUMO w układach teoretycznych wykazują podobne zachowanie jak zmiany położenia pasm A i B. Z tego powodu wykorzystanie metod teoretycznych w celu określenia wpływu domieszki na wartości przerw energetycznych w układach polimerowych



może dostarczać informacji dotyczącej tendencji zmian. Pozwala w przybliżeniu odpowiedzieć, jakich przesunięć w położeniach pasm możemy się spodziewać przeprowadzając badania eksperymentalne polimerów przewodzących. Natomiast teoretyczne przewidywanie wartości przerw energetycznych obarczone jest błędem w przybliżeniu wynoszącym 0,5 – 1 eV.

W tabeli 10.5 zestawiono wyniki energii aktywacji  ${}^aW_g$  oraz  $W_a$  dla zakresu temperatur 200 – 300 K dla badanych polimerów i kopolimerów oraz wartości przerwy HOMO→LUMO oraz wszystkich przejść HOMO→LUMO dla układów zjonizowanych. Oznaczenie (A) dotyczy wyników teoretycznych dla układu [A(PyMCA)<sub>16</sub>], natomiast (B) dla [B(PyMCA)<sub>16</sub>]. W celu porównania wyników teoretycznych oraz eksperymentalnych przyjęto kilka przybliżeń. Założono, że energię aktywacji wyznaczoną eksperymentalnie można przybliżyć do energii, którą trzeba dostarczyć do układu aby dany nośnik ładunku wzbudzić. Oczywiście w tym przybliżeniu nie mówimy konkretnie o przeskoku ładunku (model VRH), czy wzbudzeniu ładunku do pasma przewodzenia itp. Zakładamy, że ładunek musi zostać wzbudzony aby mogło dojść do przewodnictwa elektrycznego. Z tego powodu założono, że energia przejścia HOMO→LUMO dla układów jedno oraz dwukrotnie zjonizowanych może zostać wykorzystana jako przybliżenie energii aktywacji.

Dla otrzymanych wyników zaobserwowano, że energie  $\Delta E_{H-L}$  znajdują się w zakresie 0,1 – 0,2 eV dla badanych układów teoretycznych. Natomiast obliczone przejścia  $E_{TD}$  znajdują się odpowiednio w zakresach 0,28 – 0,41 eV, 0,09 – 0,24 eV oraz 0,17 – 0,25 eV dla zjonizowanych oligomerów pirolowych, pirolo-3-karboksylowych oraz kooligomerów pirolo-co-pirolo-3-karboksylowych. W przypadku układów pirolowych wartości otrzymane teoretycznie ( $\Delta E_{H-L}$  i  $E_{TD}$ ) oraz eksperymentalnie są zbliżone do siebie, gdzie różnice nie wynoszą więcej niż 0,05 eV. Dla układów poli(kwas pirolo-3-karboksylowych) zauważono, że wartości energii aktywacji wynoszą od 0,281 eV do 0,406 eV, natomiast teoretyczne wartości od 0,09 do 0,24 eV. Wskazuje to, że teoretyczne przewidywania wartości energii są mniejsze, jednakże różnice nie przekraczają 0,2 eV. W przypadku układów kopolimerowych zaobserwowano, że otrzymane wartości eksperymentalnie znajdują się w zakresie 0,102 – 0,343 eV, natomiast teoretyczne w zakresie 0,12 – 0,25 eV. Wskazuje to, że różnice pomiędzy wartościami eksperymentalnymi oraz teoretycznymi nie wynoszą więcej niż 0,1 eV.

Tab. 10.5. Energie  ${}^aW_g$  oraz  $W_a$  dla zakresu temperatur 200 – 300 K dla badanych polimerów i kopolimerów oraz wartości  $\Delta E_{H-L}$  oraz wszystkich  $E_{TD}$  dla układów zjonizowanych; oznaczenie (A) dla układu [A(PyMCA)16], (B) dla [B(PyMCA)16].

Próbka	${}^aW_g$ (eV)	$W_a$ (eV)	$\Delta E_{H-L}$ (eV)		$E_{TD}$ (eV)	
			q = -	q = 2-	q = -	q = 2-
PPy/Cl	0,257	0,297				
PPy/ <i>p</i> -TSA	0,118	0,137	0,20	0,17	0,28	0,41
PPy/AQS	0,139	0,162				
PPyMCA/Cl	0,358	0,406				
PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	0,281	0,326	0,13 (A), 0,12 (B)	0,12 (A), 0,10 (B)	0,09 (A), 0,12 (A), 0,17 (A), 0,21 (A), 0,10 (B), 0,15 (B), 0,20 (B), 0,22 (B)	0,12 (A), 0,20 (A), 0,23 (A), 0,10 (b), 0,12 (B), 0,18 (B), 0,20 (B), 0,21 (B), 0,24 (B)
PPyMCA/AQS	0,317	0,367				
PPy-co-PPyMCA/Cl	0,297	0,343				
PPy-co-PPyMCA/ <i>p</i> -TSA	0,143	0,166	0,16	0,12	0,17, 0,20, 0,25	0,18, 0,24
PPy-co-PPyMC/AQS	0,102	0,118				

<sup>a</sup>200 – 300 K

Otrzymane rezultaty wskazują, że wyniki teoretyczne oraz eksperymentalne, nie różnią się o więcej niż 0,2 – 0.5 eV, co pozwala na wykorzystanie ich w teoretycznym projektowaniu układów polimerowych. Z drugiej strony warto zaznaczyć, że otrzymane teoretyczne wartości przejść  $E_{TD}$  charakteryzują się różnym prawdopodobieństwem wystąpienia przejścia. Trzeba również pamiętać o wykorzystanych przybliżeniach. Z tego powodu otrzymane wyniki teoretyczne mogą pomagać w poszukiwaniu korelacji np. wpływu domieszkowania na wartość energii aktywacji.

## 11. Podsumowanie

W ramach powyższej rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania dotyczące opisu właściwości optycznych i elektrycznych nowych polimerów i kopolimerów będących pochodnymi polipirołu. W pracy wykorzystano podejście teoretyczne oraz eksperymentalne. Przeprowadzone badania teoretyczne miały na celu dostarczenie informacji dotyczących:

- Znalezienia odpowiedzi, w jaki sposób podstawienie grup elektronodonorowych oraz elektronoakceptorowych wpływa na właściwości optyczne i elektryczne układów oligomerowych i kooligomerowych.
- Które układy, według otrzymanych wyników badań teoretycznych, posiadają odpowiednie właściwości elektryczne i optyczne, aby przeprowadzić ich syntezę.
- Które oligomery elektronodonorowe oraz elektronoakceptorowe powinny zostać wybrane do projektowania układów donorowo-akceptorowych.
- Określenie wpływu położenia merów donorowych oraz akceptorowych w szkielecie kooligomeru na strukturę elektronową w układach donorowo – akceptorowych
- Określenie wpływu domieszek na strukturę elektronową badanych oligomerów sfunkcjonalizowanych grupami elektronoakceptorowymi.

W badaniach eksperymentalnych prowadzone analizy miały na celu znalezienie odpowiedzi na następujące pytania:

- Jakie będą różnice we właściwościach fizykochemicznych nowych polimerów i kopolimerów w porównaniu z obecnie znanymi polimerami?
- Jaki wpływ ma podstawienie grupami elektronoakceptorowymi na właściwości elektryczne i optyczne badanych układów?
- W jakim stopniu przewidywania właściwości elektrycznych i optycznych na drodze teoretycznej są zgodne z wynikami eksperymentalnymi?

Wyniki otrzymane w niniejszej rozprawie pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- Wpływ wprowadzenia grup  $\text{CH}_3$  na strukturę elektronową jest nieznaczny, przez co takie układy mogą być uznawane za mogące pełnić rolę przewidzianą dla polipirołu w projektowanych układach.
- Wprowadzenie do szkieletu oligomeru grup karboksylowych powoduje zmiany w strukturze elektronowej.

- W przypadku poziomów HOMO oraz LUMO dochodzi do zmiany ich położenia w skali energii. Ponadto w przypadku przerwy  $\Delta E_{H-L}$  dochodzi do zmniejszania się jej wartości w funkcji zwiększania się liczby grup karboksylowych w układzie.
- Równomierne rozłożenie grup karboksylowych w szkielet oligomeru powoduje jego wypłaszczenie, co powinno mieć wpływ na właściwości przewodzące.
- Otrzymane wyniki badań teoretycznych wskazują, że najbardziej obiecującymi układami, które mogłyby być wybrane do syntezy to PyMCA, PyDCA oraz Py-PyMCA. Głównymi argumentami są m. in. wartości kąta skręcenia,  $\Delta E_{H-L}$ , widma UV-Vis.
- Do projektowania układów donorowo – akceptorowych wybrano układy  $[A(PyCH_3)]$ ,  $[(Py(CH_3)_2)]$  oraz  $[A(PyMCA)]$ . Argumentem za wybraniem powyższych układów było w przypadku elektronodonorowych niezbyt duże różnice w strukturze elektronowej w stosunku do pirolu. Natomiast w przypadku wyboru  $[A(PyMCA)]$  argumentami za takim wyborem było m.in. rozkład przestrzenny gęstości elektronowej, teoretyczne widma UV-Vis oraz otrzymana geometria układu.
- Otrzymane rezultaty badań układów donorowo – akceptorowych wykazały, że najbardziej obiecującymi sekwencjami ułożeń kwatromerów donorowych oraz akceptorowych, w celu jak największego przesunięcia przejścia HOMO→LUMO w stronę niższych energii są układy, w których występują jak najdłuższe fragmenty donorowe oraz akceptorowe. Ponadto wpływ na energię wzbudzeń może mieć również umiejscowienie bloków w szkielecie polimeru.
- Otrzymane wyniki obliczeń teoretycznych wskazują, że domieszkowanie ma wpływ na strukturę elektronową oligomerów Py oraz PyMCA. Domieszkowanie oraz jonizacja układów z domieszkami wpływa na położenia energetyczne poziomów HOMO oraz LUMO. Ponadto ma wpływ na szerokość przerwy energetycznej w badanym układzie. Domieszkowanie prowadzi do zmian położenia pasm w widmach Ramana. Obecności domieszki ma wpływ na teoretyczne widma elektronowe oraz wartości energii przejść HOMO→LUMO. Wraz z domieszkowaniem powinno dochodzić do zmniejszenia się energii przejścia HOMO→LUMO oraz powinniśmy obserwować przesunięcie pasm absorpcyjnych w stronę mniejszych energii.

- Przeprowadzono analizę właściwości elektrycznych oraz optycznych zsyntezowanych polimerów oraz kopolimerów. Wybrane wyniki opublikowano w pracach Polymer 255 (2022) 125127 oraz Polymer 164 (2019) 142-153. Cały materiał badawczy przedyskutowano w odniesieniu do najnowszej literatury.
- Otrzymane wyniki badań właściwości elektrycznych wskazują, że w przypadku polimerów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) wartości przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej są rzędu  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  S/m. Wartości energii aktywacji przeskoku w przewodnictwie stałoprądowym są poniżej 0,5 eV, natomiast materiały charakteryzują się przewodnictwem 3D. Wyniki badań optycznych wskazują, że dominującymi kwazicząstkami odpowiedzialnymi za transport ładunku są polarony, które charakteryzują się małą delokalizacją związaną prawdopodobnie z występowaniem wiązań wodorowych. Wartości przerw energetycznych związanych z przejściami międzypasmowymi znajdują się w zakresach 0,73 – 0,96 eV i 1,74 – 1,86 eV.
- W przypadku układów kopolimerowych wartości przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej są rzędu  $10^{-6}$  –  $10^{-2}$  S/m. Wartości energii aktywacji przeskoku ładunku wyznaczone dla przewodnictwa stałoprądowego są poniżej 0,5 eV. Materiały kopolimerowe charakteryzują się przewodnictwem 3D. Głównymi nośnikami ładunku w tych materiałach są polarony oraz bipolarony, gdzie wraz z procesem domieszkowania zwiększa się stosunek bipolaronów do polaronów. Wartości przerw energetycznych związanych z przejściami międzypasmowymi znajdują się w zakresach 0,67 – 0,92 eV i 1,50 – 1,67 eV.
- Układ PPyDCA (poli(kwas pirolo-3,4-dikarboksylowy)) charakteryzuje się przewodnością elektryczną wynoszącą  $10^{-5}$  S/m, wartość energii aktywacji wynosi 0,71 eV, natomiast przewodnictwo elektryczne jest 3D. Dla układu w ciele stałym wyznaczono przerwy energetyczne wynoszące 0,42, 1,66 oraz 3,55 eV. W przypadku PPyDCA rozpuszczonego w metanolu wyznaczono przerwy energetyczne wynoszące 0,86, 0,89 oraz 0,42 eV.
- Otrzymane rezultaty badań wskazują, że podstawienie grupami karboksylowymi szkieletu polimeru utrudnia proces domieszkowania. Ponadto, w przypadku polimerów poli(kwas pirolo-3-karboksylowy) zaobserwowano, że proces domieszkowania negatywnie wpływa na właściwości elektryczne. Wyniki otrzymane dla układów kopolimerowych wskazują jednak, że nieznaczne sfunkcjonalizowanie

polimeru grupami karboksylowymi nie wpływa negatywnie na właściwości elektryczne oraz optyczne w stosunku do układów polipirolowych.

- Istnieje korelacja pomiędzy przewidywanymi energiami wzbudzeń elektronowych w przypadku układów teoretycznych oraz eksperymentalnych. Wyniki otrzymane dla grupy układów domieszkowanych obliczonych metodami DFT pozwalają na przewidywanie położenia przejść energetycznych z błędem w przybliżeniu wynoszącym 0,5 – 1,0 eV. Podejście teoretyczne pozwala na przewidywanie zmian w układach eksperymentalnych zachodzących poprzez domieszkowanie.
- Istnieje możliwość przewidywania wartości energii aktywacji procesu w badanych układach eksperymentalnych. Jednakże mogą być obarczone błędem, przez co otrzymane wyniki teoretyczne należy interpretować z ostrożnością i rozważą.

Podsumowując, można stwierdzić, że cele postawione w pracy zostały zrealizowane. Autor rozprawy zdaje jednak sobie sprawę, że sytuacja realna występująca w eksperymencie jest daleko bardziej skomplikowana i złożona niż rozpatruje się ją w modelach teoretycznych. Należy w tym miejscu podkreślić, że głównym celem pracy był cel poznawczy. Podczas studiowania literatury przedmiotu poświęconej pochodnym polipirolu autor rozprawy zauważył duży rozrzut wyników eksperymentalnych oraz problemy interpretacyjne. Z tego powodu, autor ma nadzieję, że uzyskane wyniki w rozprawie doktorskiej poszerzą wiedzę na temat fizyki polimerów przewodzących.

## Bibliografia

- [1] S. Inal, J. Rivnay, A. O. Suiu, G. G. Malliaras i I. McCulloch, „Conjugated Polymers in Bioelectronics,” *Acc. Chem. Res.*, 51, 1368-1376, 2018.
- [2] D. Ji, T. Li, W. Hu i H. Fuchs, „Recent Progress in Aromatic Polyimide Dielectrics,” *Adv. Mater.*, 31, 1806070, 2019.
- [3] J. Sworakowski, „How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?,” *Synth. Met.*, 235, 125-130, 2018.
- [4] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, W. Blom i B. De Boer, „Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years),” *Polym. Rev.*, 48, 531-582, 2008.
- [5] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang i A. J. Heeger, „Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>,” *J. C. S. Chem. Comm.*, 474, 578-580, 1977.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., W. Y. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau i A. G. MacDiarmid, „Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098-1101, 1977.
- [7] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park i H. Shirakawa, „Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>,” *J. Am. Chem. Cos.*, 100, 1013-1015, 1978.
- [8] C. W. Tang, „Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183-185, 1986.
- [9] C. W. Tang i S. A. VanSlyke, „Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913-915, 1987.
- [10] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard i M. Jørgensen, „25th Anniversary Article: Rise to Power – OPV-Based Solar Parks,” *Adv. Mater.*, 26, 29-39, 2014.
- [11] J. W. Park, D. C. Shin i S. H. Park, „Large-area OLED lightings and their applications,” *Semicond. Sci. Technol.*, 26, 034002 (9pp), 2011.
- [12] K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi i Y. Y. Noh, „Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors,” *Adv. Mater.*, 25, 4267-4295, 2013.

- [13] K. Horie, N. Barón, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E. S. Wilks i W. J. Work, „Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003),” *Pure Appl. Chem.*, 76, 889-906, 2004.
- [14] M. Hess, R. G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, Kratochvíl, Kubisa, W. Mormann, R. F. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal i E. S. Wilks, „Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006),” *Pure Appl. Chem.*, 78, 2067-2074, 2006.
- [15] M. Asyraf, M. Anwar, L. M. Sheng i M. K. Danquah, „Recent Development of Nanomaterial-Doped Conductive Polymers,” *JOM*, 69, 2515-2523, 2017.
- [16] J. Stejskal, „Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition,” *Chem.*, 74, 1-54, 2020.
- [17] M. E. Abdelhamid, A. O'Mullane i G. A. Snook, „Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage,” *RSC Adv.*, 5, 11611-11626, 2015.
- [18] A. K. Poddar, S. S. Patel i H. D. Patel, „Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review,” *Polym. Adv. Technol.*, 32, 4616-4641, 2021.
- [19] L. J. Gómez, M. V. Sulleiro, D. Mantione i N. Alegret, „Carbon Nanomaterials Embedded in Conductive Polymers: A State of the Art,” *Polymers*, 13, 745, 2021.
- [20] S. Yu, J. Frisch, A. Opitz, E. Cohen, M. Bednikov, N. Koch i I. Salzmann, „Effect of molecular electrical doping on polyfuran based photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, 106, 203301, 2015.
- [21] J. L. Brédas, R. R. Chance i R. Silbey, „Theoretical Study of Charge Transfer and Bond Alternation in Doped Polyacetylene,” *J. Phys. Chem.*, 85, 756-758, 1981.
- [22] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. H. Baughman i R. Silbey, „Nonempirical Studies of the Electronic Properties of Highly Conducting Polymers,” *Int. j. quantum chem., Quantum chem. symp.*, 15, 231-241, 1981.
- [23] J. L. Brédas, R. R. Chance i S. R., „Theoretical studies of charged defect states in doped polyacetylene and polyparaphenylene,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 77, 319-332, 1981.
- [24] J. L. Brédas, R. R. Chance i R. Silbey, „Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene,” *Phys. Rev. B*, 26, 5843-5854, 1982.
- [25] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André i R. R. Chance, „Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping,” *Phys. Rev. B*, 29, 6762-6773, 1984.



- [26] J. L. Brédas i G. B. Street, „Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers,” *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315, 1985.
- [27] X. Hong, Y. Liu, Y. Li, X. Wang, J. Fu i X. Wang, „Application Progress of Polyaniline, Polypyrrole and Polythiophene in Lithium-Sulfur Batteries,” *Polymers*, 12, 331, 2020.
- [28] Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao i G. Yu, „Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, 44, 6684-6696, 2015.
- [29] B. Guo, Z. Ma, L. Pan i Y. Shi, „Properties of Conductive Polymer Hydrogels and Their Application in Sensors,” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 57, 1606-1621, 2019.
- [30] H. Liu, Q. Li, S. Zhang, R. Yin, X. Liu, Y. He, K. Dai, C. Shan, J. Guo, C. Liu, C. Shen, X. Wang, N. Wang, Z. Wang, R. Wei i Z. Guo, „Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review,” *J. Mater. Chem. C*, 6, 12121-12141, 2018.
- [31] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik i S. Wei, „Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices,” *J. Mater. Chem. C*, 5, 1569-1585, 2017.
- [32] D. Khokhar, S. Jadoun, R. Arif i S. Jabin, „Functionalization of conducting polymers and their applications in optoelectronics,” *Polym-Plast. Tech. Mat.*, 60, 465-487, 2020.
- [33] F. Wolfart, B. M. Hryniewicz, M. S. Góes, C. M. Corrêa, R. Torresi, M. A. Minadeo, S. I. Córdoba de Torresi, R. D. Oliveira, L. F. Marchesi i M. Vidotti, „Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition,” *J. Solid. State. Electrochem.*, 21, 2489-2515, 2017.
- [34] A. Angeli i A. Pieroni, *Qazz. Chim. Ital.*, 49, 164, 1919.
- [35] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw i D. E. Weiss, „Electronic Conduction in Polymers I. The Chemical Structure of Polypyrrole,” *Aust. J. Chem.*, 16, 1056-1075, 1963.
- [36] B. A. Bolto i D. E. Weiss, „Electronic Conductions in Polymers II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential,” *Aust. J. Chem.*, 16, 1076-1089, 1963.
- [37] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca i V. Bocche, „Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole,” *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 267, 433, 1968.
- [38] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt i G. B. Street, „'Organic Metals': Polypyrrole, a Stable Synthetic 'Metallic' Polymer,” *J.C.S. Chem. Comm.*, 489, 854-855, 1979.
- [39] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, M. Grant, G. B. Street, G. Gardini i J. F. Kwak, „Polypyrrole: an Electrochemically Synthesized Conducting Organic Polymer,”

*Synth. Met.*, 1, 329-336, 1980.

- [40] J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott i G. B. Street, „Evolution of Polaron States into Bipolarons in Polypyrrole,” *Phys. Rev. Lett.*, 53, 1005-1008, 1984.
- [41] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi i G. B. Street, „Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping,” *Phys. Rev. B*, 30, 1023-1025, 1984.
- [42] O. Inganäs, T. Skotheim i I. Lundström, „Schottky Barrier Formation Between Polypyrrole and Crystalline and Amorphous Hydrogenated Silicon,” *Phys. Scr.*, 25, 863-867, 1982.
- [43] T. Skotheim, O. Ignanäs, J. Prejza i I. Lundström, „Polypyrrole - Semiconductor Photovoltaic Devices,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 329-339, 1982.
- [44] R. B. Choudhary, S. Ansari i B. Purty, „Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PI) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review,” *J. Energy Storage*, 29, 101302, 2020.
- [45] M. Das i S. Roy, „Polypyrrole and associated hybrid nanocomposites as chemiresistive gas sensors: A comprehensive review,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 121, 105332, 2021.
- [46] J. Wang, X. Li, X. Du, J. Wang, H. Ma i X. jing, „Polypyrrole composites with carbon materials for supercapacitors,” *Chem. Pap.*, 71, 293-316, 2017.
- [47] J. Yan, Y. Huang, X. Liu, X. X. Zhao, T. Li., Y. Zhao i Liu, „Polypyrrole-Based Composite Materials for Electromagnetic Wave Absorption,” *Pol. Rev.*, 61, 646-687, 2021.
- [48] R. Jain, N. Jadon i A. Pawaiya, „Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review,” *Trends Analyt. Chem.*, 97, 363-373, 2017.
- [49] J. Stejskal i M. Trchová, „Conducting polypyrrole nanotubes: a review,” *Chem.*, 72, 1563-1595, 2018.
- [50] M. K. Zadeh, M. Yeganeh, M. T. Shoushtari i A. Esmailkhanian, „Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: A review of perspectives and recent advances,” *Synth. Met.*, 274, 116723, 2021.
- [51] A. Afzal, F. A. Abuilaiwi, A. Habib, M. Awais, S. B. Waje i M. A. Atieh, „Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges,” *J. Power Sources*, 352, 174-186, 2017.
- [52] H. Ashassi-Sorkhabi i A. Kazempour, „Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review,” *J. Mol. Liq.*, 309, 113085, 2020.

- [53] B. Alshammary, F. C. Walsh, Herrasti i C. Ponce de Leon, „Electrodeposited conductive polymers for controlled drug release: polypyrrole,” *J. Solid. State. Electrochem.*, 20, 839-859, 2016.
- [54] D. Delabouglise, „Control of the interface properties of conducting polypyrrole,” *Synth. Met.*, 51, 321-327, 1992.
- [55] T. Berthelot, C. Baudin, E. Balanzat i M. C. Clochard, „New conductive copolymer membranes via track-etched PC templates for biological media ultra-filtration,” *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, 265, 320-324, 2007.
- [56] Y. Lu, X. Wang, M. Wang, L. Kong i J. Zhao, „1,10-phenanthroline metal complex covalently bonding to poly-(pyrrole-3-carboxylic acid)-coated carbon: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction,” *Electrochim. Acta*, 180, 86-95, 2015.
- [57] C. A. Rice, I. Dauster i M. A. Suhm, „Infrared spectroscopy of pyrrole-2-carboxaldehyde and its dimer: A planar  $\beta$ -sheet peptide model?,” *J. Chem. Phys.*, 126, 134313, 2007.
- [58] S. Ko i J. Jang, „Controlled Amine Functionalization on Conducting Polypyrrole Nanotubes as Effective Transducers for Volatile Acetic Acid,” *Biomacromolecules*, 8, 182-187, 2007.
- [59] J. R. Guimarães, J. G. Amazonas, C. A. Jr. Silva, C. de Melo, B. Laks i J. del Nero, „On the fluorescence of pyrrole derivative oligomer,” *Mater. Sci. Eng. C*, 28, 1076-1081, 2008.
- [60] T. Jarosz i Ledwon, „Electrochemically Produced Copolymers of Pyrrole and Its Derivatives: A Plentitude of Material Properties Using “Simple” Heterocyclic Co-Monomers,” *Materials*, 14, 281-301, 2021.
- [61] M. C. Clochard, C. Baudin, N. Betz, A. Le Moël, C. Bittencourt, L. Houssiau, J. J. Pireaux i D. Caldemaison, „New sulfonated pyrrole and pyrrole 3-carboxylic acid copolymer membranes via track-etched templates,” *React. Funct. Polym.*, 66, 1296-1305, 2006.
- [62] E. Matysiak-Brynda, I. Siekiera, A. Królikowska, M. Donten i A. M. Nowicka, „Combination of copolymer film (PPy-PPyCOOH) and magnetic nanoparticles as an electroactive and biocompatible platform for electrochemical purposes,” *Electrochim. Acta*, 263, 454-464, 2018.
- [63] C. J. Roy, L. Leprince, A. De Boulard, J. Landoulsi, V. Callegari, A. M. Jonas i S. Demoustier-Champagne, „Electrosynthesis of pyrrole 3-carboxylic acid copolymer films and nanotubes with tunable degree of functionalization for biomedical applications,” *Electrochim. Acta*, 56, 3641-3648, 2011.
- [64] E. Sheikhzadeh, M. Chamsaz, A. F. Turner, E. W. Jager i V. Beni, „Label-free impedimetric biosensor for Salmonella Typhimurium detection based on poly[pyrrole-co-3-carboxyl-pyrrole] copolymer supported aptamer,” *Biosens. Bioelectron.*, 80, 194-

200, 2016.

- [65] Y. Cho i R. B. Borgens, „The preparation of polypyrrole surfaces in the presence of mesoporous silica nanoparticles and their biomedical applications,” *Nanotechnology*, 21, 205102, 2010.
- [66] R. Janmanee, A. Baba, S. Phanichphant, S. Sriwichai, K. Shinbo, K. Kato i F. Kaneko, „Detection of Human IgG on Poly(pyrrole-3-carboxylic acid) Thin Film by Electrochemical-Surface Plasmon Resonance Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 01BK02, 2011.
- [67] S. Ko i J. Jang, „Label-free target DNA recognition using oligonucleotide-functionalized,” *Ultramicroscopy*, 108, 1328-1333, 2008.
- [68] H. Yoon i J. Jang, „A Field-Effect-Transistor Sensor Based on Polypyrrole Nanotubes Coupled with Heparin for Thrombin Detection,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 491, 21-31, 2008.
- [69] J. S. Kim, W. J. Kim, N. Cho, S. Shukla, H. Yoon, J. Jang, N. Prasad, T. D. Kim i K. S. Lee, „Synthesis and Properties of Quantum Dot-Polypyrrole Nanotube Composites for Photovoltaic Application,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 6957-6961, 2009.
- [70] J. A. Luceño-Sánchez i A. M. Diez-Pascual, „Grafting of Polypyrrole-3-carboxylic Acid to the Surface of Hexamethylene Diisocyanate-Functionalized Graphene Oxide,” *Nanomaterials*, 9, 1095-1115, 2019.
- [71] A. Coleone, B. H. Barboza i A. Batagin-Neto, „Polypyrrole derivatives for detection of toxic gases: A theoretical study,” *Polym. Adv. Technol.*, 32, 4464-4478, 2021.
- [72] A. Coleone, L. G. Lascane i A. Batagin-Neto, „Polypyrrole derivatives for optoelectronic applications: a DFT study on the influence of side groups,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 17729-17739, 2019.
- [73] S. Bibi, H. Ullah, S. M. Ahmad, A. A. Shah, S. Bilal, A. A. Tahir i K. Ayub, „Molecular and Electronic Structure Elucidation of Polypyrrole Gas Sensors,” *J. Phys. Chem. C*, 119, 15994–16003, 2015.
- [74] M. Laabd, L. Atourki, H. Chafai, M. Bazzou, M. Elamine i A. Albourine, „A combined experimental and DFT investigation of the adsorption of humic acid by-products on polypyrrole,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, 38, 1227-1233, 2017.
- [75] P. Matunová, V. Jirásek i B. Rezek, „DFT calculations reveal pronounced HOMO–LUMO spatial separation in polypyrrole–nanodiamond systems,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 11033-11042, 2019.
- [76] A. S. Rad, N. Nasimi, M. Jafari, D. S. Shabestari i E. Gerami, „Ab-initio study of interaction of some atmospheric gases (SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) with polypyrrole (3PPy) gas sensor: DFT calculations,” *Sens. Actuators. B Chem.*, 220, 641-651, 2015.

- [77] H. Ullah, K. Ayub, Z. Ullah, M. Hanif, R. Nawaz, A. A. Shah i S. Bilal, „Theoretical insight of polypyrrole ammonia gas sensor,” *Synth. Met.*, 172, 14-20, 2013.
- [78] H. Ullah, A. A. Shah, S. Bilal i K. Ayub, „Doping and Dedoping Processes of Polypyrrole: DFT Study with Hybrid Functionals,” *J. Phys. Chem. C*, 118, 17819-17830, 2014.
- [79] F. Wasim, T. Mahmood i K. Ayub, „An accurate cost effective DFT approach to study the sensing behaviour of polypyrrole towards nitrate ions in gas and aqueous phases,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 19236-19247, 2016.
- [80] A. D. Jenkins, Kratochvil, R. F. Stepto i U. W. Suter, „Glossary of Basic Terms in Polymer Science,” *Pure & Appl. Chem*, 68, 2287-2311, 1996.
- [81] J. F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach, 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.
- [82] I. U. o. a. A. Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, Version 2.3.3 red., 2014.
- [83] G. Kaur, R. Adhikari, Cass, M. Bown i Gunatillake, „Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications,” *RSC Adv.*, 5, 37553-37567, 2015.
- [84] C. I. Idumah, E. O. Ezeani i I. C. Nwuzor, „A review: advancements in conductive polymers nanocomposites,” *Polym. -Plast. Technol. Mater.*, 60, 756-783, 2021.
- [85] D. Kumar i R. C. Sharma, „Advanced in Conductive Polymers,” *Eur. Polym. J.*, 34, 1053-1060, 1998.
- [86] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan i A. M. Seifalian, „Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications,” *Chem. Rev.*, 118, 6766-6843, 2018.
- [87] K. A. Mauritz i R. B. Moore, „State of Understanding of Nafion,” *Chem. Rev.*, 104, 4535-4585, 2004.
- [88] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [89] M. Shanmugam, A. Augustin, S. Mohan, B. Honnappa, C. Chuaicham, S. Rajendran, T. K. Hoang, K. Sasaki i K. Sekar, „Conducting polymeric nanocomposites: A review in solar fuel applications,” *Fuel*, 325, 124899, 2022.
- [90] J. L. Brédas, „Mind the gap!,” *Mater. Horiz.*, 1, 17-19, 2014.
- [91] J. Sworakowski i K. Janus, „On the reliability of determination of energies of HOMO levels in organic semiconducting polymers from electrochemical measurements,” *Org. Electron.*, 48, 46-52, 2017.
- [92] J. Sworakowski, J. Lipiński i K. Janus, „On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical

- measurements. A simple picture based on the electrostatic model,” *Org. Electron.*, 33, 300-310, 2016.
- [93] J. Cornil, I. Gueli, A. Dkhissi, J. C. Sancho-Garcia, E. Hennebicq, J. Calbert, V. Lemaire, D. Beljonne i J. L. Brédas, „Electronic and optical properties of polyfluorene and fluorene-based copolymers: A quantum-chemical characterization,” *J. Chem. Phys.*, 118, 6615-6623, 2003.
- [94] L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018.
- [95] A. Pron i Rannou, „Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors,” *Prog. Polym. Sci.*, 27, 135-190, 2002.
- [96] P. Muller, „Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry,” *Pure & Appl. Chem.*, 66, 1077-1184, 1994.
- [97] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay i K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC, 1998.
- [98] J. F. Todd, „Recommendations for Nomenclature and Symbolism for Mass Spectroscopy (including an appendic of terms used in vacuum technology),” *Pure & Appl. Chem.*, 63, 1541-1566, 1991.
- [99] T. Koopmans, „Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms,” *Atoms. Phys.*, 1, 104-113, 1933.
- [100] R. S. Mulliken, „A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities,” *J. Chem. Phys.*, 2, 782-793, 1934.
- [101] V. I. Minkin, „Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry,” *Pure Appl. Chem.*, 71, 1919-1981, 1999.
- [102] R. G. Parr i R. G. Pearson, „Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity,” *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512-7516, 1983.
- [103] R. G. Pearson, „Chemical hardness and density functional theory,” *J. Chem. Sci.*, 117, 369-377, 2005.
- [104] C. G. Zhan, J. A. Nichols i D. A. Dixon, „Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies,” *J. Phys. Chem. A*, 107, 4184-4195, 2003.
- [105] S. McKechnie, G. H. Booth, A. J. Cohen i J. M. Cole, „On the accuracy of density functional theory and wave function methods for calculating vertical ionization energies,” *J. Chem. Phys.*, 142, 194114, 2015.
- [106] G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, Pfluger, J. C. Scott i G. Weiser, „Preparation and Characterization of Neutral and Oxidized Polypyrrole films,”

*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 253-264, 1982.

- [107] S. Bhadra, N. K. Singha i D. Khastgir, „Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 1900-1904, 2007.
- [108] C. H. Choi, M. Kertesz i A. Karpfen, „The effects of electron correlation on the degree of bond alternation and electronic structure of oligomers of polyacetylene,” *J. Chem. Phys.*, 107, 6712-6721, 1997.
- [109] E. Gibas, „polimery i dodatki przewodzące,” *Przetwórstwo Tworzyw*, 6, 516-529, 2016.
- [110] M. J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca i I. Carrillo, „Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications,” *Synth. Met.*, 158, 165-189, 2008.
- [111] T. Kaloni, K. Giesbrecht, G. Schreckenbach i M. S. Freund, „Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications,” *Chem. Mater.*, 29, 10248-10283, 2017.
- [112] R. J. Waltman, J. Bargon i A. F. Diaz, „Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films,” *J. Phys. Chem.*, 87, 1459-1463, 1983.
- [113] H. Ibach i H. Lüth, *Fizyka Ciała Stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1996.
- [114] S. S. Sun, „Polymer photovoltaic optimizations from exciton level,” *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, 18, 1143–1146, 2007.
- [115] T. Tadesse, „Application of Conjugated Organic Polymers for Photovoltaic's: Review,” *J. Phys. Chem. Biophys.*, 8, 1000263.
- [116] T. Grancha, J. Ferrando-Soria, J. Cano, Amorós, B. Seoane, J. Gascon, M. Bazaga-Garcia, E. R. Losilla, A. Cabeza, D. Armentano i E. Pardo, „Insights into the Dynamics of Grotthuss Mechanism in a Proton-Conducting Chiral bioMOF,” *Chem. Mater.*, 28, 4608-4615, 2016.
- [117] I. Homna i M. Yamada, „Bio-Inspired Membranes for Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cells. Anhydrous Proton-Conducting Membrane via Molecular Self-Assembly,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 2110–2123, 2007.
- [118] K. D. Kreuer, „Proton Conductivity: Materials and Applications,” *Chem. Mater.*, 8, 610-641, 1996.
- [119] K. D. Kreuer, „On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells,” *J. Membr. Sci.*, 185, 29-39, 2001.
- [120] J. Miao, Y. Chen, Y. Li, J. Cheng, Q. Wu, K. W. Ng, X. Cheng, R. Chen, C. Cheng i Z. Tang, „Proton Conducting Polyoxometalate/Polypyrrole Films and Their Humidity Sensing Performance,” *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 564-571, 2018.
- [121] M. Sahm, A. Oprea, N. Bârsan i U. Weimar, „Water and ammonia influence on the conduction mechanisms in polyacrylic acid films,” *Sens. Actuators B Chem.*, 127, 204-

209, 2007.

- [122] M. Yamada i I. Honma, *Electrochim. Acta*, 48, 2411-2415, 2003.
- [123] H. N. Wang, X. Meng, L. Z. Dong, Y. Chen, S. L. Li i Y. Q. Lan, „Coordination polymer-based conductive materials: ionic conductivity vs. electronic conductivity,” *J. Mater. Chem. A*, 7, 24059-24091, 2019.
- [124] H. Nie, N. S. Schausser, N. D. Dolinski, J. Hu, C. J. Hawker, R. A. Segalman i J. R. de Alaniz, „Light-controllable Ionic Conductivity in a Polymeric Ionic Liquid,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 5123-5128, 2020.
- [125] D. A. Seanor, „Electronic and Ionic Conductivity in Nylon 66,” *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 6, 463-477, 1968.
- [126] J. Haber, „Manual on Catalyst Charakterization,” *Pure & App. Chem.*, 63, 1227-1246, 1991.
- [127] S. Ghosh, V. Gueskine, M. Berggren i I. V. Zozoulenko, „Electronic Structures and Optical Absorption of N-Type Conducting Polymers at Different Doping Levels,” *J. Phys. Chem. C*, 123, 15467-15476, 2019.
- [128] W. R. Salaneck, R. H. Friend i J. L. Brédas, „Electronic Structure of Conjugated Polymers: Consequences of Electron-Lattice Coupling,” *Phys. Rep.*, 319, 231-251, 1999.
- [129] W. Ozimiński i J. C. Dobrowolski, „ $\sigma$ - and  $\pi$ -electron contributions to the substituent effect: natural population analysis,” *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, 769-778, 2009.
- [130] R. W. Taft, „Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and -Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters1,” *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3120-3128, 1951.
- [131] R. W. Taft, „Linear Free Energy Relationships from Rates of Esterification and Hydrolysis of Aliphatic and Ortho-substituted Benzoate Esters,” *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2729-2732, 1952.
- [132] D. E. Markov, C. Tanase, W. Blom i J. Wildeman, „Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives,” *Phys. Rev. Lett.*, 72, 045217, 2005.
- [133] D. E. Markov, E. Amsterdam, W. Blom, A. B. Sieval i J. C. Hummelen, „Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure with a Side-Chain Cross-Linked Fullerene Layer,” *J. Phys. Chem. A*, 109, 5266-5274, 2005.
- [134] D. E. Markov, J. C. Hummelen i W. M. Blom, „Dynamics of exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene)/fullerene heterostructures,” *Phys. Rev. B*, 72, 045216, 2005.



- [135] S. Sun, Z. Fan, Y. Wang i J. Haliburton, „Organic solar cell optimizations,” *J. Mater. Sci.*, 40, 1429-1443, 2005.
- [136] T. Förster, „Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie,” *Zeitschrift für naturforschung*, 3, 321-327, 1949.
- [137] D. L. Dexter, „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids,” *J. Chem. Phys.*, 21, 836-850, 1953.
- [138] D. Wróbel i A. Graja, „Photoinduced electron transfer processes in fullerene–organic chromophore systems,” *Coord. Chem. Rev.*, 255, 2555-2577.
- [139] J. J. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D. H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Brédas i R. H. Friend, „Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study,” *Phys. Rev. B*, 60, 5721-5727, 1999.
- [140] C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci i J. C. Hummelen, „A Low-Bandgap Semiconductors Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, 12, 709-712, 2002.
- [141] N. F. Mott, „Electrons in disordered structures,” *Adv. Phys.*, 16, 49-144, 1967.
- [142] N. F. Mott, „Conduction in non-crystalline materials,” *Philos. Mag.*, 19, 835-852, 1969.
- [143] N. F. Mott i E. A. Davis, *Electronic Processes In Non-Crystalline Materials*, 2 edycja red., Oxford University Press, 1979.
- [144] V. Ambegaokar, B. I. Halperin i J. S. Langer, „Hopping Conductivity in Disordered Systems,” *Phys. Rev. B*, 2612-2620, 1971.
- [145] H. Fritzsche, „Electronic Properties of Amorphous Semiconductors,” w *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Publishing Company Ltd, 1974.
- [146] D. K. Paul i S. S. Mitra, „Evaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in Amorphous Ge, Si, and Se-Si,” *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1000-1003, 1973.
- [147] M. M. Fogler, S. Teber i B. I. Shklovskii, „Variable-range hopping in quasi-one-dimensional electron crystals,” *Phys. Rev. B*, 69, 035413, 2004.
- [148] B. I. Shklovskii i A. L. Efros, „Electronic Properties of Doped Semiconductors,” *Solid State Sci.*, 45, 1-388, 1984.
- [149] I. G. Austin i N. F. Mott, „Polarons in crystalline and non-crystalline materials,” *Adv. Phys.*, 18, 41-102, 1969.
- [150] R. Gangopadhyay, A. De i S. Das, „Transport properties of polypyrrole–ferric oxide conducting nanocomposites,” *J. Appl. Phys.*, 87, 2363-2371, 2000.

- [151] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, 1972.
- [152] P. Hohenberg i W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev. B*, 136, 864-871, 1964.
- [153] W. Kohn i L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev. A*, 140, 1133-1138, 1965.
- [154] J. Pedrew i Y. Wang, „Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, 45, 13244-13249, 1992.
- [155] A. D. Becke, „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, 38, 3098-3100, 1988.
- [156] C. Lee, W. Yang i R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, 1988.
- [157] A. D. Becke, „Exchange-Correlation Approximations in Density-Functional Theory,” w *Modern Electronic Structure Theory*, 1995, 1022-1046.
- [158] S. H. Vosko, L. Wilkand i M. Nusair, „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, 58, 1200-1211, 1980.
- [159] H. Likura, T. Tsuneda, T. Yanai i K. Hirao, „A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals,” *J. Chem. Phys.*, 115, 3540-3544, 2001.
- [160] J. D. Chai i M. Head-Gordon, „Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals,” *J. Chem. Phys.*, 128, 084106, 2008.
- [161] J. D. Chai i M. Head-Gordon, „Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6615-6620, 2008.
- [162] E. Runge i E. K. U. Gross, „Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997-1000, 1984.
- [163] N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, H. Aubert, F. Goubard, C. Chevrot i G. Sini, „Processable Star-Shaped Molecules with Triphenylamine Core as Hole-Transporting Materials: Experimental and Theoretical Approach,” *J. Phys. Chem. C*, 116, 3765-3772, 2012.
- [164] C. Risko, M. C. McGehee i J. L. Brédas, „A quantum-chemical perspective into low optical-gap polymers for highly-efficient organic solar cells,” *Chem. Sci.*, 2, 1200–1218, 2011.
- [165] U. Salzner, J. B. Lagowski, G. Pickup i R. A. Poirier, „Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and

- polytellurophene,” *Synth. Met.*, 96, 177-189, 1998.
- [166] D. Y. Kim, J. Y. Lee, D. K. Moon i C. Y. Kim, „Stability of Reduced Polypyrrole,” *Synth. Met.*, 69, 471-474, 1995.
- [167] K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke i G. B. Street, „Optical study of polypyrrole perchlorate,” *J. Chern. Phys.*, 79, 4774-4778, 1983.
- [168] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner i A. D. Schlüter, „Well-Defined Pyrrole Oligomers: Electrochemical and UV/vis Studies,” *Adv. Mater.*, 4, 798-801, 1992.
- [169] S. M. Ahmad, S. Bibi, S. Bilal, A. A. Shah i K. Ayub, „Spectral and electronic properties of p-conjugated oligomers and polymers of Poly (o-chloroaniline-co-o-toluidine) calculated with density functional theory,” *Synth. Met.*, 205, 153-163, 2015.
- [170] M. Kamran, H. Ullah, A. A. Shah, S. Bilal, A. A. Tahir i K. Ayub, „Combined experimental and theoretical study of poly(aniline-co-pyrrole) oligomer,” *Polymer*, 72, 30-39, 2015.
- [171] R. Ullah, H. Ullah, A. A. Shah, S. Bilal i K. Ali, „Oligomeric synthesis and density functional theory of leucoemeraldine base form of polyaniline,” *J. Mol. Struct.*, 1127, 734-741, 2017.
- [172] S. Hedström, Henriksson, E. Wang, M. R. Andersson i Persson, „Light-harvesting capabilities of low band gap donor–acceptor polymers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 24853-24865, 2014.
- [173] R. Ditchfield, W. J. Hehre i J. A. Pople, „Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules,” *J. Chem. Phys.*, 54, 724-728, 1971.
- [174] H. Toufik, S. M. Bouzzine, O. Ninis, F. Lamchouri, M. Aberkane, M. Hamidi i M. Bouachrine, „Opto-electronic properties and molecular design of new materials based on pyrrole studied by DFT,” *Res. Chem. Intermed.*, 38, 1375-1388, 2012.
- [175] R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, A. B. Nielsen, A. J. Holder i J. Hiscocks, *GaussView 4.1*, Gaussian, Inc..
- [176] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma,

O. Farkas, J. B. Foresman i D. J. Fox, *Gaussian 09. D.01*, Gaussian Inc..

- [177] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt i K. M. Langer, „Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms,” *J. Comp. Chem.*, 29, 839-845, 2008.
- [178] R. Agrawal, J. Shah, G. Gupta, R. Srivastava, C. Sharma i R. Kotnala, „Significantly high electromagnetic shielding effectiveness in polypyrrole synthesized by eco-friendly and cost-effective technique,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, e49566, 2020.
- [179] P. F. Fluvio, M. Jaroniec, C. Liang i S. Dai, „Polypyrrole-Based Nitrogen-Doped Carbon Replicas of SBA-15 and SBA-16 Containing Magnetic Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, 112, 13126-13133, 2008.
- [180] Y. Li, D. Ye, W. Liu, B. Shi, R. Guo, H. Pei i J. Xie, „A three-dimensional core-shell nanostructured composite of polypyrrole wrapped MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide/carbon nanotube for high performance lithium ion batteries,” *J. Colloid Interface Sci.*, 493, 241-248, 2017.
- [181] Y. Li, Y. Wang, C. Bian, J. Stejskal, Y. Zheng i X. Jing, „Azo dye aggregates and their roles in the morphology and conductivity of polypyrrole,” *Dyes Pigm.*, 177, 108329, 2020.
- [182] J. Stejskal, M. Kohl, M. Trchová, Z. Kolská, M. Pekárek, I. Křivka i J. Prokeš, „Conversion of conducting polypyrrole nanostructures to nitrogen-containing carbons and its impact on the adsorption of organic dye,” *Mater. Adv.*, 2, 706-717, 2021.
- [183] V. A. Zinovyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, D. Chaumont i J. C. Hierso, „Highly Dispersed Palladium–Polypyrrole Nanocomposites: In-Water Synthesis and Application for Catalytic Arylation of Heteroaromatics by Direct C–H Bond Activation,” *Adv. Funct. Mater.*, 21, 1064-1075, 2011.
- [184] M. Joulazadeh i A. H. Navarchian, „Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology,” *Synth. Met.*, 199, 37-44, 2015.
- [185] J. Stejskal, M. Omastová, S. Fedorova, J. Prokeš i M. Trchová, „Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study,” *Polymer*, 44, 1353-1358, 2003.
- [186] X. Tian, F. Su i X. S. Zhao, „Sulfonated polypyrrole nanospheres as a solid acid catalyst,” *Green Chem.*, 10, 951-956, 2008.
- [187] P. Jayamurgan, V. Ponnuswamy, S. Ashokan i T. Mahalingam, „The effect of dopant on structural, thermal and morphological properties of DBSA-doped polypyrrole,” *Iran Polym. J.*, 22, 219-225, 2013.
- [188] N. Patterson, B. Xiao i A. Ignaszak, „Polypyrrole decorated metal–organic frameworks for supercapacitor devices,” *RSC Adv.*, 10, 20162-20172, 2020.

- [189] A. A. Ensafi, N. Ahmadi i B. Rezaei, „Electrochemical preparation and characterization of a polypyrrole/nickel-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite for supercapacitor applications,” *RSC Adv.*, 5, 91448-91456, 2015.
- [190] M. Jafarzadeh, I. A. Rahman i C. S. Sipaut, „Synthesis of silica–polypyrrole core–shell nanocomposite using in situ  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)-modified nanosilica,” *Synth. Met.*, 162, 466-476, 2012.
- [191] N. R. Said, M. Rezayi, L. Narimani, N. N. Al-Mohammed i N. S. Manan, „A New N-Heterocyclic Carbene Ionophore in Plasticizer-free Polypyrrole Membrane for Determining  $\text{Ag}^+$  in Tap Water,” *Electrochim. Acta*, 197, 10-22, 2016.
- [192] Y. Li, B. Shi, W. Liu, R. Guo, H. Pei, D. Ye, J. Xie i J. kong, „Hollow polypyrrole @  $\text{MnO}_2$  spheres as nano-sulfur hosts for improved lithium-sulfur batteries,” *Electrochim. Acta*, 260, 912-920, 2018.
- [193] A. Yermukhambetova, Z. Bakenov, Y. Zhang, J. A. Darr i D. J. Brett, „Examining the effect of nanosized  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additives on S/ polyaniline cathodes for lithium–sulphur batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, 780, 407-415, 2016.
- [194] F. Yin, X. liu, Y. Zhang, Y. Zhao, A. Menbayeva, Z. Bakenov i X. Wang, „Well-dispersed sulfur anchored on interconnected polypyrrole nanofiber network as high performance cathode for lithium-sulfur batteries,” *Solid State Sci.*, 66, 44-49, 2017.
- [195] K. F. Babu, R. Senthilkumar, M. Noel i M. A. Kulandainathan, „Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics,” *Synth. Met.*, 159, 1353-1358, 2009.
- [196] A. Boschi, C. Arosio, I. Cucchi, F. Bertini, M. Catellani i G. Freddi, „Properties and Performance of Polypyrrole (PPy)-coated Silk Fibers,” *Fibers Polym.*, 9, 698-707, 2008.
- [197] C. Bora i S. K. Dolui, „Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties,” *Polymer*, 53, 923-932, 2012.
- [198] I. Cucchi, A. Boschi, C. Arosio, F. Bertini, G. Freddi i M. Catellani, „Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics,” *Synth. Met.*, 159, 246-253, 2009.
- [199] P. Jeeju, S. J. Varma, A. F. Xavier, A. M. Sajimol i S. Jayalekshmi, „Novel polypyrrole films with excellent crystallinity and good thermal stability,” *Mater. Chem. Phys.*, 134, 803-808, 2012.
- [200] S. M. Ashraf, S. Ahmad i U. Riaz, „Pseudothermoset Blends of Poly (methyl methacrylate) and Polypyrrole Morphological, Thermal, and Conductivity Studies,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 82-91, 2004.
- [201] S. H. Hong, B. H. Kim, J. Joo, J. W. kim i H. J. Choi, „Polypyrrole–montmorillonite

- nanocomposites synthesized by emulsion polymerization,” *Curr. Appl. Phys.*, 1, 447-450, 2001.
- [202] R. Agrawal, J. Shah, G. Gupta, R. Srivastava, C. Sharma i R. Kotnala, „Significantly high electromagnetic shielding effectiveness in polypyrrole synthesized by eco-friendly and cost-effective technique,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, e49566, 2020.
- [203] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil i S. A. Siddigi, „Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties,” *Synth. Met.*, 161, 2753-2758, 2012.
- [204] P. Mavinakuli, S. Wei., Q. Wang, A. B. Karki, S. Dhage, Z. Wang, D. Young i Z. Guo, „Polypyrrole/Silicon Carbide Nanocomposites with Tunable Electrical Conductivity,” *J. Phys. Chem. C*, 114, 3874-3882, 2010.
- [205] M. T. Ramesan i V. Santhi, „Synthesis, characterization, conductivity and sensor application study of polypyrrole/silver doped nickel oxide nanocomposites,” *Compos. Interfaces*, 25, 725-741, 2018.
- [206] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi i G. Abraham, „Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties,” *Int. J. Polym.*, 2018, 1-8, 2018.
- [207] N. Su, S. J. Li, S. J. Yuan, S. yi. i E. Q. Yin, „Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes,” *Express Polym. Lett.*, 6, 697-705, 2012.
- [208] V. B. Bueno, S. H. Takahashi, L. H. Catalani, S. I. de Torresi i D. F. Petri, „Biocompatible xanthan/polypyrrole scaffolds for tissue engineering,” *Mater. Sci. Eng. C.*, 52, 121-128, 2015.
- [209] A. Sultan i F. Mohammad, „Chemical sensing, thermal stability, electrochemistry and electrical conductivity of silver nanoparticles decorated and polypyrrole enwrapped boron nitride nanocomposite,” *Polymer*, 113, 221-232, 2017.
- [210] L. J. Buckley i M. Eashoo, „Polypyrrole-coated fibers as microwave and millimeterwave obscurants,” *Synth. Met.*, 78, 1-6, 1996.
- [211] J. C. Thiéblemont, A. Brun, J. Marty i M. F. Planche, „Thermal analysis of polypyrrole oxidation in air,” *Polymer*, 36, 1605-1610.
- [212] J. M. Yeh, C. Chin i S. Chang, „Enhanced Corrosion Protection Coatings Prepared from Soluble Electronically Conductive Polypyrrole-Clay Nanocomposite Materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 3264-3272, 2003.
- [213] M. T. Ramesan, „Synthesis, Characterization, and Conductivity Studies of Polypyrrole/Copper Sulfide Nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 128, 1540-1546, 2013.

- [214] M. Silakhori, H. S. Metselaar, T. M. I. Mahlia, H. Fauzi, S. Baradaran i M. S. Naghavi, „Palmitic acid/polypyrrole composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage,” *Energy Convers. Manag.*, 80, 491-497, 2014.
- [215] T. K. Vishnuvardhan, V. R. Kulkarni, C. Basavaraja i S. C. Raghavendra, „Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y2O3 composites,” *Bull. Mater. Sci.*, 29, 77-83, 2006.
- [216] H. S. Abdulla i A. I. Abbo, „Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 10666-10678, 2012.
- [217] N. Sangiorgi i A. Sanson, „Influence of electropolymerized polypyrrole optical properties on bifacial Dye-Sensitized Solar Cells,” *Polymer*, 125, 208-216, 2017.
- [218] B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani i N. G. Renganathan, „Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors,” *J. Power Sources*, 158, 1533-1537, 2006.
- [219] Z. Ahmad, M. A. Choudhary, A. Mehmood, R. Wakeel, T. Akhtar i M. A. Rafiq, „Synthesis of Polypyrrole Nano/Microspheres Using Cobalt(III) as an Oxidizing Agent and Its Ammonia Sensing Behavior,” *Macromol. Res.*, 24, 596-601, 2016.
- [220] H. K. Chitte, N. V. Bhat, V. E. Walunj i G. N. Shinde, „Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride (FeCl3) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors,” *J. Sens. Technol.*, 1, 47-56, 2011.
- [221] H. Wang, T. Lin i A. Kaynak, „Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties,” *Synth. Met.*, 151, 136-140, 2005.
- [222] P. C. Wang i J. Y. Yu, „Dopant-dependent variation in the distribution of polarons and bipolarons as charge-carriers in polypyrrole thin films synthesized by oxidative chemical polymerization,” *React. Funct. Polym.*, 72, 311-316, 2012.
- [223] S. Banerjee i A. Kumar, „Dielectric spectroscopy for probing the relaxation and charge transport in polypyrrole nanofibers,” *J. Appl. Phys.*, 109, 114313, 2010.
- [224] M. V. Murugendrappa i M. V. N. Ambika Prasad, „Dielectric spectroscopy of polypyrrole-γ-Fe2O3 composites,” *Mater. Res. Bull.*, 41, 1364-1369, 2006.
- [225] J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, B. Punithaveni, L. Sasikumar, K. B. Ajjan i D. Manoharan, „Study of optical, dielectric and optoelectronic properties of dodecylbenzene sulfonic acid doped polypyrrole,” *Optik*, 124, 2057-2061.
- [226] F. Yakuphanoglu, I. S. Yahia, B. F. Senkal, G. B. Sakr i W. A. Farooq, „Impedance spectroscopy properties of polypyrrole doped with boric acid,” *Synth. Met.*, 161, 817-822, 2011.
- [227] J. R. McDonald, Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems, John Wiley and Sons Inc., 1987.

- [228] R. Singh, R. Tandon i S. Chandra, „Evidence of small-polaron formation in polypyrrole,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, 5, 1313-1318, 1993.
- [229] R. Singh, R. Tandon, G. S. Singh i S. Chandra, „Evaluation of Mott's parameters in BF<sup>-</sup> doped polypyrrole films,” *Philos. mag., B*, 66, 285-291, 1992.
- [230] A. Kaynak, „Electrical Conductivity of Polypyrrole Films at a Temperature Range of 70 K to 350 K,” *Mater. Res. Bull.*, 33, 81-88, 1998.
- [231] A. Kaynak, „DC Conduction in Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films,” *Tr. J. of Chemistry*, 22, 81-85, 1998.
- [232] Z. Morávková, O. Taboubi, I. M. Minisy i Bober, „The evolution of the molecular structure of polypyrrole during chemical polymerization,” *Synth. Met.*, 271, 116608, 2021.
- [233] F. Tavoli i N. Alizadeh, „In situ UV–vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film,” *J. Electroanal. Chem.*, Tomy %1 z %2720-721, 128-133, 2014.
- [234] A. S. Sarac, i G. Sönmez, „Spectroelectrochemistry of pyrrole oligomers in the presence of acrylamide,” *Polym. Int.*, 51, 594-600, 2002.
- [235] Y. Wang, G. A. Sotzing i R. A. Weiss, „Preparation of Conductive Polypyrrole/Polyurethane Composite Foams by In situ Polymerization of Pyrrole,” *Chem. Mater.*, 20, 2574-2582, 2008.
- [236] G. F. McCann, G. J. Millar, A. Bowmaker i R. Cooney, „Formation of Polypyrrole and Polythiophene within Cu<sup>2+</sup>- and H<sup>+</sup>-Mordenite Hosts studied by EPR and UV-VIS Spectroscopy,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 4321-4328, 1995.
- [237] A. Reung-U-Rai, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon-Ouajai i S. Ouajau, „Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization,” *J. Met. Mater. Miner.*, 18, 27-31, 2008.
- [238] D. Y. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, E. T. Kang i K. L. Tan, „Difference in doping behavior between polypyrrole films and powders,” *Synth. Met.*, 72, 243-248, 1995.
- [239] E. K. Miller, K. Lee, A. J. Heeger, J. Y. Lee, D. Y. Kim i C. Y. Kim, „Reflectance Studies of Soluble Polypyrrole Doped with Dodecylbenzene Sulfonic Acid,” *Synth. Met.*, 821-822, 1997.
- [240] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. Pouget, H. Kaneko, T. Ishiguro i A. J. Epstein, „Drude Metallic Response of Polypyrrole,” *Phys. Rev. Lett.*, 74, 773-776, 1995.
- [241] X. Liu, W. Na, H. Liu i X. Su, „Fluorescence turn-off-on probe based on polypyrrole/graphene quantum composites for selective and sensitive detection of paracetamol and ascorbic acid,” *Biosens. Bioelectron.*, 98, 222-226, 2017.



- [242] S. Zhang, G. Wang, G. Lv, D. Yu i Y. Ding, „Synthesis and fluorescence properties of a soluble polypyrrole derivative based on a dipyrrole monomer,” *Synth. Met.*, 195, 185-192, 2014.
- [243] X. Zhou, Ma, A. Wang, C. Yu, T. Qian, S. Wu i J. Shen, „Dopamine fluorescent sensors based on polypyrrole/graphene quantum dots core/shell hybrids,” *Biosens. Bioelectron.*, 64, 404-410, 2015.
- [244] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii i I. Harada, „Raman Spectra of Polypyrrole and Its 2,5-C-Substituted and C-deuterated Analogues in Doped and Undoped States,” *Synth. Met.*, 24, 329-341, 1988.
- [245] K. Crowley i J. Cassidy, „In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate,” *J. Electroanal. Chem.*, 547, 75-82, 2003.
- [246] Y. C. Liu i B. J. Hwang, „Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum,” *Synth. Met.*, 113, 203-207, 2000.
- [247] S. Gupta, „Hydrogen bubble-assisted syntheses of polypyrrole micro/nanostructures using electrochemistry: structural and physical property characterization,” *J. Raman Spectrosc.*, 39, 1343-1355, 2008.
- [248] S. Demoustier-Champagne i Y. Stavaux, „Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Morphology and the Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Nanotubules,” *Chem. Mater.*, 11, 829-834, 1999.
- [249] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian i R. Santhanam, „In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: studies on the doping/undoping of polypyrrole film,” *Thin Solid Films*, 374, 85-91, 2000.
- [250] C. F. Hsu, L. Zhang, H. Peng, J. Travas-Sejdic i A. Kilmartin, „Scavenging of DPPH free radicals by polypyrrole powders of varying levels of overoxidation and/or reduction,” *Synth. Met.*, 158, 946-952, 158.
- [251] K. Kanemoto i J. Yamauchi, „ESR Broadening in Conducting Polypyrrole Because of Oxygen: Application to the Study of Oxygen Adsorption,” *J. Phys. Chem.*, 105, 2117-2121, 2001.
- [252] T. M. Wu, H. L. Chang i Y. W. Lin, „Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity,” *Compos. Sci. Technol.*, 69, 639-644, 2009.
- [253] M. Wojdyr, *Fityk ver. 1.3.1*, Copyright 2001 - 2015 Marcin Wojdyr.
- [254] S. Stoll i A. Schweiger, „EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR,” *J. Magn. Reson.*, 178, 42-55, 2006.
- [255] U. Salzner, O. Karaltu i S. Durdađi, „Does the donor–acceptor concept work for

- designing synthetic metals?," *J. Mol. Model.*, 12, 687-701, 2006.
- [256] C. R. Legler, N. R. Brown, R. A. Dunbar, M. D. Harness, K. Nguyen, O. Oyewole i W. B. Collier, „Scaled Quantum Mechanical scale factors for vibrational calculations using alternate polarized and augmented basis sets with the B3LYP density functional calculation model," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 145, 15-24, 2015.
- [257] S. Tortorella, M. M. Talamo, A. Cardone, M. Pastore i F. De Angelis, „Benchmarking DFT and semi-empirical methods for a reliable and cost-efficient computational screening of benzofulvene derivatives as donor materials for small-molecule organic solar cells," *J. Phys.: Condens. Matter*, 28, 074005, 2016.
- [258] J. B. Foresman i E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., 1996.
- [259] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux i R. R. Chance, „Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole," *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6555-6559, 1983.
- [260] S. Okur i U. Salzner, „Theoretical Modeling of the Doping Process in Polypyrrole by Calculating UV/Vis Absorption Spectra of Neutral and Charged Oligomers," *J. Phys. Chem. A*, 112, 11842-11853, 2008.
- [261] G. Oliveira, B. H. Barboza i A. Batagin-Neto, „Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups," *Comput. Theor. Chem.*, 1207, 113526, 2022.
- [262] H. Ullah, „Inter-molecular interaction in Polypyrrole/TiO<sub>2</sub>: A DFT study," *J. Alloys Compd.*, 692, 140-148, 2017.
- [263] P. Ariyageadsakul, V. Vchirawongkwin i C. Kritayakornupong, „Role and impact of differently charged polypyrrole on formaldehyde sensing behavior," *Synth. Met.*, 230, 27-38, 2017.
- [264] L. O. Mandú i A. Batagin-Neto, „Chemical sensors based on N-substituted polyaniline derivatives: reactivity and adsorption studies via electronic structure calculations," *J. Mol. Model.*, 24, 157, 2018.
- [265] L. G. Lascane, E. F. Oliveira, D. S. Galvão i A. Batagin-Neto, „Polyfuran-based chemical sensors: Identification of promising derivatives via DFT calculations and fully atomistic reactive molecular dynamics," *Eur. Polym. J.*, 141, 110085, 2020.
- [266] H. Ullah, A. A. Tahir i T. K. Mallick, „Polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites for the application of photocatalysis," *Sens. Actuators B Chem.*, 241, 1161-1169, 2017.
- [267] B. H. Barboza, O. Gomes i A. Batagin-Neto, „Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups," *J. Mol. Model.*, 27, 17, 2021.
- [268] S. Ko, R. Mondal, C. Risko, J. K. Lee, S. Hong, M. D. McGehee, J. L. Brédas i Z. Bao, „Tuning the Optoelectronic Properties of Vinylene-Linked Donor-Acceptor

- Copolymers for Organic Photovoltaics,” *Macromolecules*, 43, 6685-6698, 2010.
- [269] X. Zhang, T. T. Steckler, R. R. Dasari, S. Ohira, W. J. Potscavage, S. Tiwari, S. Coppée, S. Ellinger, S. Barlow, J. L. Brédas, B. Kippelen, J. R. Reynolds i S. R. Marder, „Dithienopyrrole-based donor–acceptor copolymers: low band-gap materials for charge transport, photovoltaics and electrochromism,” *J. Mater. Chem.*, 20, 123-134, 2010.
- [270] C. Climent i D. Casanova, „Electronic structure calculations for the study of D- $\pi$ -A organic sensitizers: Exploring polythiophene linkers,” *Chem. Phys.*, 423, 157-166, 2013.
- [271] J. M. Winfield, A. Van Vooren, M. J. Park, D. H. Hwang, J. Cornil, J. S. Kim i R. H. Friend, „Charge-transfer character of excitons in poly†2,7-,9,9-di--octylfluorene)(1-x)-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)(x)],” *J. Chem. Phys.*, 131, 035104, 2009.
- [272] L. Yang, J. K. Feng, A. M. Ren i J. Z. Sun, „The electronic structure and optical properties of carbazole-based conjugated oligomers and polymers: A theoretical investigation,” *Polymer*, 47, 1397-1404, 2006.
- [273] L. Yang, Y. Liao, J. K. Feng i A. M. Ren, „Theoretical Studies of the Modulation of Polymer Electronic and Optical Properties through the Introduction of the Electron-Donating 3,4-Ethylenedioxythiophene or Electron-Accepting Pyridine and 1,3,4-Oxadiazole Moieties,” *J. Phys. Chem. A*, 109, 7764-7774, 2005.
- [274] L. Yang, J. K. Feng, Y. Liao i A. M. Ren, „A theoretical investigation on the electronic and optical properties of  $\pi$ -conjugated copolymers with an efficient electron-accepting unit bithieno[3,2-b:2030-e]pyridine,” *Polymer*, 46, 9955-9964, 2005.
- [275] L. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, H. Yan, J. Zhang, H. Zhang i J. Gu, „Calculation of band gap in long alkyl-substituted heterocyclicthiophene-conjugated polymers with electron donor–acceptor fragment,” *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 92, 581-587, 2008.
- [276] B. Karsten, L. Viani, J. Gierschner, J. Cornil i R. A. J. Janssen, „An Oligomer Study on Small Band Gap Polymers,” *J. Phys. Chem. A*, 112, 10764-10773, 2008.
- [277] R. Mondal, N. Miyaki, H. A. Becerril, J. E. Norton, J. Parmer, A. C. Mayer, M. L. Tang, J. L. Brédas, M. D. McGehee i Z. Bao, „Synthesis of Acenaphthyl and Phenanthrene Based Fused-Aromatic Thienopyrazine Co-Polymers for Photovoltaic and Thin Film Transistor Applications,” *Chem. Mater.*, 21, 3618-3628, 2009.
- [278] L. Pandey, C. Risko, J. E. Norton i J. L. Brédas, „Donor–Acceptor Copolymers of Relevance for Organic Photovoltaics: A Theoretical Investigation of the Impact of Chemical Structure Modifications on the Electronic and Optical Properties,” *Macromolecules*, 45, 6405-6414, 2012.
- [279] L. Yang, J. K. Feng i A. M. Ren, „Theoretical study on electronic structure and optical properties of novel donor–acceptor conjugated copolymers derived from benzothiadiazole and benzoselenadiazole,” *J. Mol. Struct.*, 816, 161-170, 2007.

- [280] B. Karsten, L. Viani, J. Gierschner, J. Cornil i R. A. J. Janseen, „On the Origin of Small Band Gaps in Alternating Thiophene-Thienopyrazine Oligomers,” *J. Phys. Chem. A*, 113, 10343-10350, 2009.
- [281] B. M. Medina, A. Van Vooren, Brocorens, J. Gierschner, M. Shkunov, M. Heeney, I. McCulloch, R. Lazzaroni i J. Cornil, „Electronic Structure and Charge-Transport Properties of Polythiophene Chains Containing Thienothiophene Units: A Joint Experimental and Theoretical Study,” *Chem. Mater.*, 19, 4949-4956, 2007.
- [282] C. L. Pai, C. L. Liu, W. C. Chen i S. A. Jenekhe, „Electronic structure and properties of alternating donor–acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds,” *Polymer*, 47, 699-708, 2006.
- [283] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao i M. Leclerc, „Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 732-742, 2008.
- [284] T. M. Pappenfus, J. A. Schmidt, R. E. Koehn i J. D. Alia, „PBC-DFT Applied to Donor-Acceptor Copolymers in Organic Solar Cells: Comparisons between Theoretical Methods and Experimental Data,” *Macromolecules*, 44, 2354-2357, 2011.
- [285] T. Kastinen, M. Niskanen, C. Risko, O. Cramariuc i T. I. Hukka, „Intrinsic Properties of Two Benzodithiophene-Based Donor–Acceptor Copolymers Used in Organic Solar Cells: A Quantum-Chemical Approach,” *J. Phys. Chem. A*, 120, 1051-1064, 2016.
- [286] F. C. Franco Jr., „Interaction of Several Toxic Heterocarbonyl Gases with Polypyrrole as a Potential Gas Sensor,” *Chemosensors*, 8, 84, 2020.
- [287] W. J. M. Jayasundara i G. Schreckenbach, „Theoretical Study of p- and n-Doping of Polythiophene- and Polypyrrole-Based Conjugated Polymers,” *J. Phys. Chem. C*, 124, 17528-17537, 2020.
- [288] R. Cruz-Silva, E. Amaro, A. Escamilla, M. E. Nicho, S. Sepulveda-Guzman, L. Arizmendi, J. Romero-Garcia, F. F. Castillon-Barraza i M. H. Farias, „Biocatalytic synthesis of polypyrrole powder, colloids, and films using horseradish peroxidase,” *J. Colloid Interface Sci.*, 328, 263-269, 2008.
- [289] C. B. Díaz-Arriaga, D. E. Pacheco-Catalán i J. Uribe-Calderon, „Enhanced electrochemical properties of polypyrrole upon addition of acid-treated palygorskite templates,” *Materials Chemistry and Physics*, 266, 124551, 2021.
- [290] B. T. Mekonnen, M. Ragothaman, C. Kalirajan i T. Palanisamy, „Conducting collagen-polypyrrole hybrid aerogels made from animal skin waste,” *RSC Adv.*, 6, 63071-63077, 2016.
- [291] G. McCarthy, S. Armes, S. J. Greaves i J. F. Watts, „Synthesis and Characterization of Carboxylic Acid-Functionalized Polypyrrole-Silica Microparticles Using a 3-Substituted Pyrrole Comonomer,” *Langmuir*, 13, 3686-3692, 1997.

- [292] A. Rashidzadeh, A. Olad i S. Ahmadi, „Preparation and Characterization of Polypyrrole/Clinoptilolite Nanocomposite With Enhanced Electrical Conductivity by Surface Polymerization Method,” *Polym. Eng. Sci.*, 62, 970-975, 2013.
- [293] J. M. Yeh, C. Chin i S. Chang, „Enhanced Corrosion Protection Coatings Prepared from Soluble Electronically Conductive Polypyrrole-Clay Nanocomposite Materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 3264-3272, 2003.
- [294] M. Joulazadeh, A. H. Navarchian i M. Niroomand, „A Comparative Study on Humidity Sensing Performances of Polyaniline and Polypyrrole Nanostructures,” *Adv. Polym. Technol.*, 33, 21461, 2014.
- [295] S. Ebrahim, A. H. Kashyout i M. Soliman, „Ac and Dc conductivities of polyaniline/poly vinyl formal blend films,” *Curr. Appl. Phys.*, 9, 448-454, 2009.
- [296] Z. H. Huang, L. Shi, Q. R. Zhu, J. T. Zou i T. Chen, „Fabrication of Polyaniline/Silver Nanocomposite Under Gamma-ray Irradiation,” *Chin. J. Chem. Phys.*, 23, 701-706, 2010.
- [297] M. Šišáková, Y. Asaumi, M. Uda, M. Seike, K. Oyama, S. Higashimoto, T. Hirai, Y. Nakamura i S. Fujii, „Dodecyl sulfate-doped polypyrrole derivative grains as a light-responsive liquid marble stabilizer,” *Polym. J.*, 52, 589–599, 2020.
- [298] I. Rawal i A. Kaur, „Effect of anionic surfactant concentration on the variable range hopping conduction in polypyrrole nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, 115, 043717, 2014.
- [299] C. Basavaraja, W. J. Kim, X. Thinh i D. S. Huh, „Electrical Conductivity Studies on Water-Soluble Polypyrrole–Graphene Oxide Composites,” *Polym. Compos.*, 32, 2076-2083, 2011.
- [300] F. Yakuphanoglu, I. S. Yahia, B. F. Senkal, G. B. Sakr i W. A. Farooq, „Impedance spectroscopy properties of polypyrrole doped with boric acid,” *Synth. Met.*, 161, 817-822, 2011.
- [301] T. Patois, B. Lakard, N. Martin i Fievet, „Effect of various parameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films,” *Synth. Met.*, 160, 2180-2185, 2010.
- [302] A. Dey, A. De i S. K. De, „Electrical transport and dielectric relaxation in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–polypyrrole hybrid nanocomposites,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 5895–5910, 2005.
- [303] W. S. Barde, S. V. Pakade i S. Yawale, „Ionic conductivity in polypyrrole–poly (vinyl acetate) films synthesized by chemical oxidative polymerization method,” *J. Non. Cryst. Solids.*, 353, 1460-1465, 2007.
- [304] M. D. Migahed, T. Fahmy, M. Ishra i A. Barakat, „Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films,” *Polym. Test.*, 23, 361-365, 2004.

- [305] N. Singh i M. Taunk, „In-Situ Chemical Synthesis, Microstructural, Morphological and Charge Transport Studies of Polypyrrole-CuS Hybrid Nanocomposites,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 31, 437–445, 2021.
- [306] G. Chakraborty, K. Gupta, D. Rana i A. K. Meikap, „Electrical Transport Properties of the Composite of Multiwall Carbon Nanotube–Polypyrrole–Polyvinyl Alcohol Below Room Temperature,” *Polym. Compos.*, 33, 343-352, 2012.
- [307] A. Shakoar, T. Z. Rizvi, H. U. Farooq, N. Hassan, A. Majid i M. Saeed, „A Comparative Study of Structural, Thermal and Electrical Properties of Undoped and Doped with Dodecylbenzenesulphonic Acid Polypyrrole,” *Polym. Sci. Ser. B*, 53, 540-545, 2011.
- [308] I. Rawal i K. Goyal, „Effect of Ammonia Based Deprotonation on the variable range hopping conduction in Polypyrrole Nanotubes,” *Solid State Sci.*, 99, 105984, 2020.
- [309] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu i X. Hong, „Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film,” *Synth. Met.*, 132, 125-132, 2003.
- [310] F. Inoue, R. A. Ando, C. M. Izumi i Corio, „Spectroscopic Characterization of Carbon Nanotube-Polypyrrole Composites,” *J. Phys. Chem. C*, 118, 18240-18248, 2014.
- [311] A. Domagala, M. Maksymiak, H. Janeczek, M. Musiol, R. Turczyn, Ledwon, B. Kaczmarczyk, Kurcok, G. Adamus, M. Kowalczyk i M. Lapkowski, „Oligo-3-hydroxybutyrate functionalised pyrroles for preparation of biodegradable conductive polymers,” *J. Mater. Sci.*, 49, 5227-5236, 2014.
- [312] K. M. Cheung, D. Bloor i G. C. Stevens, „Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes,” *Polymer*, 29, 1709-1717, 1988.
- [313] V. Chandra i K. S. Kim, „Highly selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> by a polypyrrole–reduced graphene oxide composite,” *Chem. Commun*, 47, 3942–3944, 2011.
- [314] A. El Guerra, Z. Aouzal, M. Bouabdallaoui, S. Ben Jadi, A. El Jaouhari, R. Wang, M. Bazzaoui i E. A. Bazzaoui, „Electrochemically roughened silver surface versus fractal leaf-shaped silver crystals for surface-enhanced Raman scattering investigation of polypyrrole,” *J. Solid. State. Electrochem.*, 23, 1811-1827, 2019.
- [315] S. J. Vigmond, V. Ghaemmagham i M. Thompson, „Raman and resonance-Raman spectra of polypyrrole with application to sensor - gas probe interactions,” *Can. J. Chem.*, 73, 1711-1718, 1995.
- [316] C. M. Jenden, R. G. Davidson i T. G. Turner, „A Fourier transform-Raman spectroscopic study of electrically conducting polypyrrole films,” *Polymer*, 34, 1649-1652, 1993.
- [317] M. Trchová i J. Stejskal, „Resonance Raman Spectroscopy of Conducting Polypyrrole Nanotubes: Disordered Surface versus Ordered Body,” *J. Phys. Chem. A*, 122,

9298–9306, 2018.

- [318] M. Varga, J. Kopecká, Z. Morávková, I. Křivka, M. Trchová, J. Stejskal i J. Prokeš, „Effect of Oxidant on Electronic Transport in Polypyrrole Nanotubes Synthesized in the Presence of Methyl Orange,” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 53, 1147-1159, 2015.
- [319] F. H. Hsu i T. M. Wu, „In situ synthesis and characterization of conductive polypyrrole/graphene composites with improved solubility and conductivity,” *Synth. Met.*, 162, 682-687, 2012.
- [320] O. A. Andreeva i L. A. Burkova, „EPR Study of the Mechanism of Chemical Dedoping of Conducting Polypyrrole,” *Phys. Solid State*, 53, 1927-1932, 2011.
- [321] E. Spain, T. E. Keyes i R. J. Forster, „Polypyrrole–gold nanoparticle composites for highly sensitive DNA detection,” *Electrochim. Acta*, 109, 102-109, 2013.
- [322] T. M. Wu, H. L. Chang i Y. W. Lin, „Synthesis and characterization of conductive polypyrrole with improved conductivity and processability,” *Polym. Int.*, 58, 1065-1070, 2009.
- [323] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A. K. Karnal, M. K. Swami, H. S. Patel i K. Gupta, „Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals,” *Phys. Status Solidi A*, 1, 176-180, 2012.
- [324] E. Rosencher i B. Vinter, Optoelectronics, Cambridge University Press, 2002.
- [325] E. A. Davis i N. F. Mott, „Conduction in Non-crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors,” *Philos. Mag.*, 22, 903-922, 1970.
- [326] R. Turcu, M. Brie, G. Leising i A. Niko, „Reflection and absorption studies on polypyrrole films electrochemically prepared with different electrolyte types,” *Synth. Met.*, 100, 217-221, 1999.
- [327] R. Turcu, M. Brie, G. Leising, V. Tosa, A. Mihut, A. Niko i A. Bot, „FTIR reflectance studies of electrochemically prepared polypyrrole films,” *Appl. Phys. A*, 67, 283-287, 1998.
- [328] A. B. Kaiser, C. J. Liu, W. Gilberd, B. Chapman, N. T. Kemp, B. Wessling, A. C. Patridge, W. T. Smith i J. S. Shapiro, „Comparison of electronic transport in polyaniline blends, polyaniline and polypyrrole,” *Synth. Met.*, 84, 699-702, 1997.
- [329] K. Lee, R. Menon, C. O. Yoou i A. J. Heeger, „Reflectance of conducting polypyrrole: Observation of the metal-insulator transition driven by disorder,” *Phys. Rev. B*, 52, 4779-4787, 1995.
- [330] H. Masusa i D. K. Asano, „Preparation and properties of polypyrrole,” *Synth. Met.*, Tomy %1 z %2135-136, 43-44, 2003.

- [331] J. M. Ribó, M. C. Anglada, J. M. Tura i N. Ferrer-Angalda, „Comparison of polypyrrole, poly(3,4-dimethylpyrrole) and poly(3-methoxy-4-methylpyrrole),” *Synth. Met.*, 72, 173-176, 1995.
- [332] J. Deng, Y. Peng, C. He, X. Long, Li i A. S. Chan, „Magnetic and conducting Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–polypyrrole nanoparticles with core-shell structure,” *Polym. Int.*, 52, 1182-1187, 2003.
- [333] S. Konwer, J. Maiti i S. K. Dolui, „Preparation and optical/electrical/electrochemical properties of expanded graphite-filled polypyrrole nanocomposite,” *Mater. Chem. Phys.*, 128, 283-290, 2011.
- [334] M. Schreiber i Y. Toyozawa, „Numerical Experiments on the Absorption Lineshape of the Excitation under Lattice Vibrations. I. The Overall Lineshape,” *J. Phys. Soc. Japan*, 51, 1528-1536, 1982.
- [335] M. Schreiber i Y. Toyozawa, „Numerical Experiments on the Absorption of the Excitation under Lattice Vibrations. III. The Urbach Rule,” *J. Phys. Soc. Japan*, 51, 1544-1550, 1982.
- [336] R. F. Mahrt i H. Bässler, „Light and heavy excitonic polarons in conjugated polymers,” *Synth. Met.*, 45, 107-117, 1991.



## Spis rysunków

Rys. 1.1. Układy wykorzystywane do tworzenia polimerów przewodzących: Poliacetylen (PA), Politiufen (PT), Polifuran (PF), Polipirol (PPy), Polianilina (PANI), Polifenylowinylen (PPV), Polifenylen (PPP) oraz Poli(3,4-etyleno-1,4- dioksytiofen) (PEDOT).	15
Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie jednostki strukturalnej złożonej z $n$ monomerów.	17
Rys. 2.2. Schematyczne przedstawienie ułożeń sekwencji bloków dla układów kopolimerowych.	18
Rys. 2.3. Schematyczne położenia energetyczne pasm walencyjnych oraz przewodzenia w ciele stałym dla przypadków izolatorów, półprzewodników oraz metali.	20
Rys. 2.4. Schemat poziomów elektronowych HOMO oraz LUMO w cząsteczkach wraz z zaznaczonymi energiami potencjału jonizacji $IP$ , powinowactwa elektronowego $EA$ oraz przerwy fundamentalnej $\Delta E_{H-L}$ .	22
Rys. 2.5. Schematyczne przedstawienie położenia poziomów energetycznych oraz przerw energetycznych w skali energii dla cząsteczek izolowanych, ciała stałego oraz cząsteczek rozpuszczonych w roztworze.	23
Rys. 2.6. Schematyczne przedstawienie tworzenia się solitonu swobodnego w szkielecie poliacetyleny.	26
Rys. 2.7. Powstanie polaronu w szkielecie polipirolu w skutek reakcji utleniania.	27
Rys. 2.8. Powstanie bipolaronu w szkielecie polipirolu w skutek reakcji utleniania.	27
Rys. 2.9. Poziomy energetyczne w układach polimerowych: polimer niedomieszkowany a); polimer domieszkowany, pojawiające się poziomy polaronowe wraz ze wzrostem domieszkowania b); polimer domieszkowany, pojawiające się poziomy bipolaronowe wraz ze znacznym domieszkowaniem c); $\Delta E_{H-L}$ oznacza przerwę fundamentalną, $\Delta^{st}$ – przejścia wewnątrzpasmowe.	29
Rys. 2.10. Schematyczne przedstawienie wpływu domieszkowania poprzez proces częściowej redukcji i utleniania na pojawianie się kwazicząsteczek polaronu i bipolaronu w szkielecie polimeru (politiofenu).	30
Rys. 2.11. Strategia doboru donora oraz akceptora do utworzenia układu donorowo-akceptorowego poprzez zmianę położenia poziomów HOMO oraz LUMO donora b) bądź poziomu LUMO akceptora c). $E_T$ oznacza energie potrzebną do transportu elektronu z poziomu LUMO donora na poziom LUMO akceptora, $\Delta E_{H-L}$ oznacza przerwę fundamentalną donora, natomiast $V_{OC}$ oznacza teoretyczne napięcie fotoogniwa utworzonego z takiego układu D-A.	31
Rys. 3.1. Zmiana położenia poziomów HOMO oraz LUMO w funkcji wielkości układu obliczone dla oligomerów pirolowych. Opracowano na podstawie [78].	42
Rys. 3.2. Widma teoretyczne UV – Vis (linia niebieska przerywana) oraz otrzymane eksperymentalnie (linia ciągła czerwona) dla badanej grupy polimerów donorowo – akceptorowych [172].	43
Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie tworzenia szkieletu oligomerów pirolowych.	44
Rys. 5.1. Schematyczny proces wytwarzania pastylek do pomiarów.	51
Rys. 5.2. Dopasowanie funkcjami Lorentza widma Ramana dla PPy/ $p$ -TS w programie Fityk. Kolorem zielonym jest zaznaczono obszar dopasowania, a czerwonym krzywe dopasowań.	53
Rys. 6.1. Schemat układu modelowego badanych oligomerów oraz metoda tworzenia ich nazwy.	55

Rys. 6.2. Przedstawienie schematyczne oligomerów pirolu oraz metylopirolowych wykorzystanych do badań teoretycznych.	57
Rys. 6.3. Przedstawienie schematyczne układów z grupami karboksylowymi wykorzystanych do badań teoretycznych.	58
Rys. 6.4. Model kwatromeru oligomerowego z zaznaczonymi pozycjami R <sub>3</sub> i R <sub>4</sub> , w miejsce których są podstawiane grupy funkcyjne COOH, CH <sub>3</sub> lub atom wodoru H.	58
Rys. 6.5. Schematyczne przedstawienie kwatromerów wykorzystanych do budowy kooligomerów donorowo – akceptorowych wraz z nazwami układów.	59
Rys. 6.6. Modelowe układy blokowych oligomerów donorowo – akceptorowych.	60
Rys. 6.7. Modelowe układy (Py) <sub>11</sub> oraz (PyMCA) <sub>11</sub> wraz z domieszkami Cl <sup>-</sup> , <i>p</i> -TS <sup>-</sup> , AQS <sup>-</sup> wykorzystane do obliczeń teoretycznej geometrii oligomerów oraz struktury oscylacyjnej.	61
Rys. 7.1. <b>PPyMCA/Cl</b> w postaci proszku otrzymany po procesie oczyszczania za pomocą wirowania i przed procesem przemywania na lejku Buchnera.	69
Rys. 8.1. Zmiana energii poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej $\Delta E_{H-L}$ w zależności od liczby pierścieni w: a) oligomerze pirolowym [(Py) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> , b) oligomerze [A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> , c) oligomerze [B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> oraz d) oligomerze [(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> .	72
Rys. 8.2. Zmiana położenia energetycznego poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej $\Delta E_{H-L}$ w zależności od liczby pierścieni w: a) oligomerze [A(PyMCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> , b) oligomerze [B(PyMCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> , c) oligomerze [(PyDCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> oraz d) kooligomerze [(Py-co-PyMCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> .	73
Rys. 8.3. Zmiana położenia energetycznego poziomów HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej $\Delta E_{H-L}$ w zależności od liczby pierścieni w: a) kooligomerze [(Py-co-PyDCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> oraz b) kooligomerze [(PyMCA-co-PyDCA) <sub>n</sub> ] <sup>0</sup> .	74
Rys. 8.4. Zmiana $\Delta E_{H-L}$ w funkcji odwrotności liczby pierścieni dla układów oligomerowych oraz kooligomerowych sfunkcjonalizowanych grupami CH <sub>3</sub> oraz COOH. Panel a) przedstawia zmiany $\Delta E_{H-L}$ w zakresie od N = 1 do N = 16 pierścieni; b) zakres, w którym zostały przeprowadzone obliczenia regresji liniowej od N = 12 do N = 16.	75
Rys. 8.5. Zmiana szerokości przerwy energetycznej wraz ze zmianą położenia poziomów HOMO oraz LUMO dla układów z grupami CH <sub>3</sub> , złożonych z ośmiu merów.	77
Rys. 8.6. Zmiana szerokości przerwy energetycznej wraz z zmianą położenia poziomów HOMO oraz LUMO dla układów sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi, złożonych z ośmiu merów.	79
Rys. 8.7. Wiązania chemiczne (zaznaczone na niebiesko) wykorzystane w analizie długości i zmian długości układów o różnym stopniu zjonizowania. Pogrubioną czcionką (kolor czerwony) zostały zaznaczone atomy węgla tworzące kąt dwuścienny pomiędzy dwoma sąsiadującymi heterocyklami.	80
Rys. 8.8. Wyznaczone długości wiązań C–N, N–C oraz C–C dla: a) [(Py) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> ; b) [A(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> ; c) [B(PyCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> oraz d) [(Py(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> .	81
Rys. 8.9. Wyznaczone długości wiązań C–N, N–C oraz C–C dla: a) [A(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> , b) [B(PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> , c) [(PyDCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> , d) [(Py-co-PyMCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> , e) [(Py-co-PyDCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> oraz f) [(PyMCA-co-PyDCA) <sub>16</sub> ] <sup>0</sup> .	83
Rys. 8.10. Różnice długości wiązań dla zjonizowanych układów z grupami metylowymi i pirolowych (pierwszy i drugi stopień jonizacji) w stosunku do odpowiednich długości wiązań dla układów neutralnych.	84
Rys. 8.11. Różnice długości wiązań dla zjonizowanych układów z grupami karboksylowymi (pierwszy i drugi stopień jonizacji) w stosunku do donorowych układów neutralnych.	86

- Rys. 8.12. Średnia wartość kąta dwuściennego pomiędzy dwoma kolejnymi pierścieniami heterocyklicznymi obliczona dla wiązań C–C–C–C (Rys. 8.7) w funkcji stopnia jonizacji układu. 88
- Rys. 8.13. Przestrzenny rozkład gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla: [(Py)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> a), [A(PyCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> b), [B(PyCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> c), [(Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> d). 90
- Rys. 8.14. Przestrzenny rozkład gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych HOMO oraz LUMO dla: [A(PyMCA)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> a), [B(PyMCA)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> b), [(PyDCA)<sub>16</sub>]<sup>0</sup> c). 91
- Rys. 8.15. Wykreślone wartości *IP* a) oraz *EA* b) w funkcji odwrotności długości oligomeru wraz z zaznaczoną aproksymacją do układu o długości nieskończonej. 95
- Rys. 8.16. Wykreślone wartości  $\chi$  a) oraz  $\eta$  b) w funkcji odwrotności liczby pierścieni w oligomerze wraz z zaznaczoną ekstrapolacją do układu o długości nieskończonej. 97
- Rys. 8.17. Teoretyczne widma absorpcyjne: a) neutralnych układów z grupami metylowymi oraz oligomeru pirolowego, b) zjonizowanych układów z grupami metylowymi oraz oligomerów pirolowych. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 3000 cm<sup>-1</sup>; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 100
- Rys. 8.18. Teoretyczne widma absorpcyjne: a) neutralnych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi, b) zjonizowanych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 3000 cm<sup>-1</sup>; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 103
- Rys. 8.19. Zmiana  $\Delta E_{H-L}$  w funkcji liczby kwatromerów dla układów donorowo-akceptorowych z różnymi wariantami ułożeń pierścieni donorowych oraz akceptorowych: układy, w których kwatromery składają się z pierścieni PyCH<sub>3</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) (a), układy w których kwatromery składają się z pierścieni Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) (b). 113
- Rys. 8.20. Wartości  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla układów o wielkości czterech kwatromerów z różnymi wariantami ułożeń pierścieni donorowych oraz akceptorowych: składających się z pierścieni PyCH<sub>3</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) a), składających się z pierścieni Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) b). 114
- Rys. 8.21. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla: [A((PyCH<sub>3</sub>)-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> a), [B((PyCH<sub>3</sub>)-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> b), [((PyCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> c) oraz [((PyCH<sub>3</sub>)-co-(PyMCA))<sub>3</sub>]<sup>0</sup> d). 115
- Rys. 8.22. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla: [A((Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> a), [B((Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> b), [((Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-co-(PyMCA))<sub>4</sub>]<sup>0</sup> c) oraz [((Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-co-(PyMCA))<sub>3</sub>]<sup>0</sup> d). 116
- Rys. 8.23. Teoretyczne widma absorpcyjne układów składających się z pierścieni PyCH<sub>3</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) a), składających się z pierścieni Py(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (donor) oraz PyMCA (akceptor) b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową 3000 cm<sup>-1</sup>; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 118
- Rys. 8.24. Wartości  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  oraz  $\Delta E_{H-L}$  dla układów o wielkości czterech merów, z różnymi wariantami ułożeń merów donorowych (D) oraz akceptorowych (A). 121
- Rys. 8.25. Rozkład przestrzenny gęstości elektronowej poziomów HOMO oraz LUMO dla układów: D-A-D-A a), D-A-A-D b), A-D-D-A c) oraz D-D-A-A d). 122

- Rys. 8.26. Teoretyczne widma absorpcyjne blokowych układów donorowo – akceptorowych. Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 123
- Rys. 8.27. Wyniki obliczeń energii całkowitej dla układu  $(\text{Py})_5/\text{Cl}$  w funkcji zmiany odległości  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  dla środkowego pierścienia a) oraz zmiany kąta  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  względem płaszczyzny oligomeru b); obliczenia przeprowadzono na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d). 127
- Rys. 8.28. Położenia poziomów HOMO, LUMO oraz wartość  $\Delta E_{\text{H-L}}$  dla:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  (b);  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (c);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (d). 129
- Rys. 8.29. Teoretyczne widma Ramana oligomerów oraz układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  (b). Widma obliczono na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $10\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 130
- Rys. 8.30. Teoretyczne widma Ramana neutralnych oligomerów oraz zjonizowanych układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  (b). Widma obliczono na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $10\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 131
- Rys. 8.31. Teoretyczne widma absorpcyjne oligomerów oraz układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^-$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^-$  a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^-$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^-$  b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 133
- Rys. 8.32. Teoretyczne widma absorpcyjne neutralnych oligomerów oraz zjonizowanych układów oligomerowych z domieszkami:  $(\text{Py})_{11}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{Py})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  a);  $(\text{PyMCA})_{11}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{Cl}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/p\text{-TS}^{2-}$ ,  $(\text{PyMCA})_{11}/\text{AQS}^{2-}$  b). Widma obliczono na poziomie teorii TD-B3LYP/6-31G(d), pasma wykreślono z szerokością połówkową  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; do symulacji widm wykorzystano funkcje Gaussa. 135
- Rys. 9.1. Zdjęcia SEM badanych w pracy polimerów przewodzących: PPy/Cl powiększenie  $\times 1000$  a); PPyMCA/Cl powiększenie  $\times 1000$  b); PPyMCA/Cl powiększenie  $\times 5000$  c) oraz PPyDCA powiększenie  $\times 5000$  d). 143
- Rys. 9.2. Zdjęcia SEM przy powiększeniu  $\times 1000$  dla polimerów: PPyMCA/Cl (a), PPyMCA/p-TSA (b) oraz PPyMCA/AQS (c). 143
- Rys. 9.3. Zdjęcia SEM powierzchni pastylek polimerów przewodzących: PPy/Cl a); PPy/p-TSA b); PPy-co-PPyMCA/Cl c) oraz PPyDCA d). Zdjęcia zostały wykonane przy powiększeniu  $\times 5000$ . 144
- Rys. 9.4. Wyniki pomiarów termogravimetrycznych dla: PPy/Cl, PPy/p-TSA, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA, PPyMCA/AQS, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/p-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. 145
- Rys. 9.5. Wyniki DSC (górny panel) oraz TG (dolny panel, linia ciągła) i DTG (dolny panel, linia przerywana) w zakresie do  $250^\circ\text{C}$  dla: PPy/Cl, PPy/p-TSA, PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA, PPyMCA/AQS b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy co PPyMCA/p-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS c). 147

- Rys. 9.6. Zależności temperaturowe przewodności elektrycznej właściwej stałoprądowej wyznaczonej z pomiarów wykonanych metodą spektroskopii impedancyjnej dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c). 151
- Rys. 9.7. Współczynniki determinacji  $R^2$  otrzymane dla dopasowania funkcją liniową dla zależności  $\ln\sigma_{DC}$  od  $1/T$  oraz  $\ln\sigma_{DC}$  od  $1/T^{1/4}$  dla badanych układów w zakresach temperatur 200 – 300 K oraz 300 – 400 K. 152
- Rys. 9.8. Wykres zależności  $\ln\sigma_{DC}$  od  $1/T$  wraz z zaznaczonymi zakresami, dla których wyznaczono energie aktywacji dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c). 154
- Rys. 9.9. Wykresy zależności  $\ln\sigma_{DC}$  od  $1/T^{1/4}$  dla których wyznaczono energie aktywacji dla polimerów przewodzących: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS c). 156
- Rys. 9.10. Temperaturowa zależność przewodności elektrycznej właściwej dla poli(kwasu pirrolo-3,4-dikarboksylowego) w funkcji  $1/T^{1/4}$ . 157
- Rys. 9.11. Widma Ramana badanych polimerów przewodzących w zakresie 600 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ : PPy/Cl, PPy/*p*-TSA i PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA i PPyMCA/AQS (b) oraz PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA i PPy-co-PPyMCA/AQS (c). Długości fali światła wzbudzającego: 785 nm. 163
- Rys. 9.12. Widma EPR badanych polimerów przewodzących wraz z dopasowaniem oraz liniami składowymi dla: PPy/Cl (a); PPy/*p*-TSA (b); PPy/AQS (c); PPyMCA/Cl (d); PPyMCA/*p*-TSA (e) oraz PPyMCA/AQS (f). 167
- Rys. 9.13. Widma odbiciowe w zakresie od 500  $\text{cm}^{-1}$  do 16500  $\text{cm}^{-1}$  zarejestrowane dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c). 174
- Rys. 9.14. Obliczone widma przewodności optycznej wraz z zaznaczonymi obszarami związanymi z przejściami elektronowymi (A i B) dla: PPy/Cl, PPy/*p*-TSA, PPy/AQS (a); PPyMCA/Cl, PPyMCA/*p*-TSA, PPyMCA/AQS (b); PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/*p*-TSA, PPy-co-PPyMCA/AQS (c). 176
- Rys. 9.15. Zarejestrowane widma energetycznego współczynnika odbicia (górny panel) oraz obliczone widmo przewodności optycznej dla PPyDCA. 177
- Rys. 9.16. Widma absorpcyjne PPyDCA rozpuszczonej w metanolu. 178
- Rys. 9.17. Analiza Tauc'a wykonana dla widma UV-Vis PPyDCA rozpuszczonego w metanolu z zaznaczonymi dopasowaniami liniowymi wykorzystanymi do wyznaczenia przerw energetycznych. 179
- Rys. 9.18. Zależność emisji od wzbudzenia zarejestrowana dla roztworu PPyDCA w metanolu dla zakresu wzbudzenia 200 – 250 nm, emisji 275 – 650 nm a), widmo fluorescencyjne PPyDCA w metanolu dla wzbudzenia 200 nm. 180

## Spis tabel

Tab. 2.1. Możliwe wartości współczynników $p$ w przypadku modelu FST-VRH (Floger, Shklovski, Efros Variable Range Hopping model).	35
Tab. 8.1. Wartości $E_{\text{HOMO}}$ , $E_{\text{LUMO}}$ oraz $\Delta E_{\text{H-L}}$ dla badanych układów o wielkości 8 merów ( $N = 16$ ) wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości. Podane wartości są w eV.	76
Tab. 8.2. Obliczone $E_{\text{HOMO}}$ , $E_{\text{LUMO}}$ , $E_{\text{całk}}$ oraz $\Delta E_{\text{H-L}}$ dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów i kooligomerów sfunkcjonalizowanych grupami $\text{CH}_3$ oraz $\text{COOH}$ . Obliczenia zostały wykonane na poziomie teorii DFT B3LYP/6-31G(d) oraz TD-DFT/TD-B3LYP/6-31G(d).	93
Tab. 8.3. Otrzymane wartości $IP$ oraz $EA$ dla badanych układów o wielkości 8 merów wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości.	95
Tab. 8.4. Otrzymane wartości $\chi$ oraz $\eta$ dla badanych układów o wielkości 8 merów wraz z obliczonymi teoretycznie wartościami dla układów o nieskończonej długości.	97
Tab. 8.5. Wybrane przejścia elektronowe dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów metylopirolowych oraz oligomerów pirolowych; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.	100
Tab. 8.6. Wybrane przejścia elektronowe dla neutralnych oraz zjonizowanych oligomerów oraz kooligomerów z grupami karboksylowymi; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.	103
Tab. 8.7. Wybrane przejścia elektronowe (TD-B3LYP/6-31G(d)), dla neutralnych układów donorowo-akceptorowych; przedstawiono przejścia powyżej prawdopodobieństwa 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.	118
Tab. 8.8. Wybrane przejścia elektronowe neutralnych blokowych układów donorowo – akceptorowych; przedstawiono wzbudzenia, dla których prawdopodobieństwo przejścia jest większe niż 10%, nie licząc przejść HOMO→LUMO.	123
Tab. 8.9. Wybrane przejścia elektronowe oligomerów i układów oligomerowych Py oraz PyMCA z domieszkami.	134
Tab. 8.10. Wybrane przejścia elektronowe zjonizowanych (pierwszy stopień) układów oligomerów Py oraz PyMCA z domieszkami.	135
Tab. 9.1. Procentowy udział pierwiastków w badanych polimerach oraz kopolimerach otrzymany z badań składu chemicznego metodą analizy elementarnej CHNS.	140
Tab. 9.2. Procentowy udział pierwiastków w badanych polimerach otrzymanych z badań wykonanych metodą EDX, gdzie Wg oznacza procent wagowy danego pierwiastka w próbce, At oznacza procent atomowy danego pierwiastka w próbce.	141
Tab. 9.3. Zestawienie wartości przewodnictwa $\sigma_{298}$ , parametrów $T_0$ , $\sigma_0$ oraz wartości energii aktywacji $W_g$ i energii aktywacji przeskoku $W_a$ dla modelu VRH; wyniki otrzymano metodami spektroskopii impedancyjnej.	157
Tab. 9.4. Położenia pasm Ramana dla PPy/Cl, PPy/p-TSA, PPy/AQS, PPyMCA/Cl, PPyMCA/p-TSA, PPyMCA/AQS, PPy-co-PPyMCA/Cl, PPy-co-PPyMCA/p-TSA oraz PPy-co-PPyMCA/AQS. wraz z ich przypisaniem. Skróty oznaczają odpowiednio: $\nu$ – rozciąganie; $\delta$ – zginanie w płaszczyźnie;	164
Tab. 9.5. Zestawienie stosunków intensywności pasm A/B ( $I_A/I_B$ ), D/C ( $I_D/I_C$ ) oraz F/E ( $I_F/I_E$ ).	165

Tab. 9.6. Parametry zarejestrowanych widm EPR dla badanych polimerów, gdzie: $g_1$ oraz $g_2$ oznaczają faktor $g$ , $\Delta H_{pp}$ 1 oraz $\Delta H_{pp}$ 2 oznaczają szerokość połówkową linii rezonansowych; $W_1$ i $W_1$ oznaczają wagę dopasowania w linii rezonansowej normalizowanej do 1 oraz $Ns$ oznacza liczbę spinów w gramie badanej próbki.	167
Tab. 9.7. Zestawienie otrzymanych wartości przejść elektronowych odczytanych z pozycji pasm A i B oraz aproksymowanych wartości przewodności stałoprądowej.	177
Tab. 10.1. Stosunki C/N (analiza spalenkowa), udział atomowy Cl (%) (EDX), obliczone stosunki liczby merów na domieszkę (D:M), wartości $\sigma_{298}$ oraz energie $W_g$ i $W_a$ .	184
Tab. 10.2. Przedstawienie następujących parametrów: domieszka:mer (D:M), $\sigma_{298}$ , $(I_A/I_B)$ , $(I_D/I_C)$ , $(I_F/I_E)$ , szerokości połówkowych $\Delta H_{pp}$ 1, $\Delta H_{pp}$ 2 oraz położenia pasm A i B dla badanych polimerów i kopolimerów.	186
Tab. 10.3. Zestawienie parametrów: stosunek liczby domieszek do liczby merów (D:M), wartość $\sigma_{298}$ oraz $\sigma_{op}$ , wartość maksymalnego energetycznego współczynnika odbicia $R_{max}$ wyznaczonych dla badanych polimerów i kopolimerów.	187
Tab. 10.4. Wartości energii dwóch pierwszych przejść HOMO→LUMO oraz położenia energetycznych pasm A i B otrzymanych metodami spektroskopii w podczerwieni.	188
Tab. 10.5. Energie $^aW_g$ oraz $W_a$ dla zakresu temperatur 200 – 300 K dla badanych polimerów i kopolimerów oraz wartości $\Delta E_{H-L}$ oraz wszystkich $E_{TD}$ dla układów zjonizowanych; oznaczenie (A) dla układu [A(PyMCA)16], (B) dla [B(PyMCA)16].	190

## Dodatek 1. Życiorys naukowy autora

### Wykształcenie:

**Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu** (10.2017 – obecnie)  
Międzynarodowe Studium Doktoranckie

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

**Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej** (04.2016 – 07.2017)

Tytuł zawodowy: magister (dyplom z wyróżnieniem)

Tytuł pracy magisterskiej: „Analiza wiązań wodorowych w przewodnikach protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

Ocena: bardzo dobry z wyróżnieniem

**Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej** (09.2012 – 02.2016)

Tytuł zawodowy: inżynier (dyplom z wyróżnieniem)

Tytuł pracy dyplomowej: „Projekt stanowiska pomiarowego do badań temperaturowych zjawiska fluorescencji”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

Ocena: dobry plus

### Udział w projektach naukowych:

**Program Operacyjny Kapitał Ludzki** (UDA-POKL-04.01.02-00-093/12-00). Temat projektu: “Fizyka Techniczna – Współczesne Laboratorium Nanotechnologa”. Projekt był realizowany na Politechnice Poznańskiej (uczestnik projektu, 09.2012 – 12.2015).

### Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Andrzej Łapiński, „*Density functional theory studies of polypyrrole and polypyrrole derivatives; substituent effect on the optical and electronic properties*”, *Polymer*, **255**, 125127 (2022)
- **Adam Mizera**, Sławomir J. Grabowski, Paweł Ławniczak, Monika Wysocka-Żołopa, Alina T. Dubis, Andrzej Łapiński, „*A study of the optical, electrical and structural properties of poly(pyrrole-3,4-dicarboxylic acid)*”, *Polymer*, **164**, 142-153 (2019)



### **Publikacje nie wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:**

- Bolesław Barszcz, Tetiana N. Starodub, **Adam Mizera**, Roman Świetlik, Karol Rytel, Viktor O. Iaroshenko, Vladimir A. Starodub, „*Structure, optical and elektro-physical properties of tetramerized anion-radical salt (N-Xy-Qn)(TCNQ)<sub>2</sub>*”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **270**, 120822 (2022)
- Sylwia Zięba, Agata Piotrowska, **Adam Mizera**, Paweł Ławniczak, Karolina H. Markiewicz, Andrzej Gzella, Alina T. Dubis, Andrzej Łapiński, „*Spectroscopic and Structural Study of a New Conducting Pyrazolium Salt*”, *Molecules*, **26**, 4657 (2021)
- Tetiana N. Starodub, Bolesław Barszcz, Waldemar Bednarski, **Adam Mizera**, Volodymyr A. Starodub, „*Optical properties of RAS (N-CH<sub>3</sub>-2-NH<sub>2</sub>-5Cl-Py)(TCNQ)(CH<sub>3</sub>CN) solvate*”, *Journal of Molecular Structure*, **1201**, 127121 (2020)
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, „*Proton conducting system (ImH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O investigated with vibrational spectroscopy*”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **180**, 224-233 (2017)

### **Otrzymane stypendia i wyróżnienia:**

**Stypendium Dyrektora** Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (11.2018, 07.2019, 07.2020, 05.2022).

**Stypendium Rektora** Politechniki Poznańskiej; przyznawane jest ono 10% najlepszym studentom na Wydziale Fizyki Technicznej (10.2015 – 02.2016, 10.2016 – 02.2017, 03.2017 – 06.2017).

**Stypendium na kierunku zamawianym**; przyznawane jest ono 30% najlepszym studentom na Wydziale Fizyki Technicznej (finansowane w ramach programu Unii Europejskiej “Fizyka Techniczna – Współczesne Laboratorium Nanotechnologia”, 2012 – 2013, 2014 – 2015).

### Wystąpienia konferencyjne (prezentacje ustne)<sup>1</sup>

- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Andrzej Łapiński, „*Badanie struktury elektronowej nowych polimerów utworzonych na bazie pochodnych polipirolu do zastosowań w fotowoltaice*”, **VI Ogólnopolska Konferencja Kryształki Molekularne 2021**, Łódź (online), 09.09 – 10.09.2021
- **Adam Mizera**, Sylwia Zięba, Katarzyna Pogorzelec – Glaser, Andrzej Łapiński, „*Badanie spektroskopowe nowych przewodników protonowych soli kwasów dikarboksylowych*”, **Ogólnopolskie Studenckie Mikrosymposium Chemików „Chemia – przyszłość zaczyna się dziś”**, Białystok, 30.03 – 02.04.2017
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Tomasz Runka, Michał Głowacki, Andrzej Łapiński, „*Badania spektroskopowe ortokrzemianów lutetu i gadolinu domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich*”, **XV Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków**, Poznań. 18.11 – 21.11.2016
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Andrzej Łapiński, Andrzej K. Gzella, Marcin Kowiel, „*Badanie zjawiska tautomerii protonowej oraz stereoizomerii w grupie pochodnych 4-tiazolidynonu metodami chemii kwantowej oraz spektroskopii oscylacyjnej*”, **VI Ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne**, Lublin 27.11 – 29.11.2015

### Prezentacje plakatu:

- Paweł Ławniczak, Sylwia Zięba, Agata Piotrowska, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Karolina Markiewicz, **Adam Mizera**, Andrzej Łapiński, „*Crystal structure and electronic properties of new proton conducting pyrazolium salt*”, **62 Konwersatorium Krystalograficzne**, Wrocław, 24.06 – 25.06.2021
- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Andrzej Łapiński, „*Electrical conductivity and electron structure investigations of the new polypyrrole derivatives*”, **Polish Scientific Networks**, Poznań, 19.09 – 21.09.2019
- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Paweł Ławniczak, Andrzej Łapiński, „*Structure and optical investigations of the new polypyrrole derivatives*”, **OPTO 2019**, Toruniu, 23.07 – 27.07.2019
- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Monika Wysocka – Żołopa, Andrzej Łapiński, „*Badania strukturalne, optyczne oraz elektryczne nowych pochodnych polipirolu*”, **III Ogólnopolska Studencka Fizyczno-Optyczna Konferencja**, Wrocław, 15.12 – 16.12.2018
- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Monika Wysocka – Żołopa, Andrzej Łapiński, „*Structure and optical investigations of the new polypyrrole derivatives*” **XII Copernican International Young Scientists Conference**, Toruń, 28.06 – 29.06.2018
- **Adam Mizera**, Alina T. Dubis, Monika Wysocka – Żołopa, Paweł Ławniczak, Andrzej Łapiński, „*Electrochemical and electrical conductivity investigations of 3,4-dicarboxylic polypyrrole*” **XII Copernican International Young Scientists Conference**, Toruń, 28.06 – 29.06.2018

---

<sup>1</sup> Podkreślone zostało imię i nazwisko osoby prezentującej wyniki.

- **Adam Mizera**, Sylwia Zięba, Andrzej Łapiński, „*Badania właściwości optycznych tlenku grafenu metodami chemii kwantowej*”, **XV Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków**, Poznań, 18 – 21.11.2016
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, „*Strukturalne i spektroskopowe badania przewodnika protonowego  $(ImH_2)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$* ”, **Kryształy Molekularne**, Kazimierz Dolny, 12 – 16.09.2016
- Andrzej Łapiński, **Adam Mizera**, Sylwia Zięba, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, „*Badania strukturalne oraz spektroskopowe uwodnionego selenianu imidazoliowego*”, **58 Konwersatorium Krystalograficzne**, Wrocław, 22 – 24.06.2016
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Andrzej Łapiński, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, „*Spectral investigations of proton conducting material  $(IMD)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$* ”, **XXII Polish-Czech Seminar**, Huścisko, 16-20.05.2016
- **Adam Mizera**, Sylwia Zięba, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Radosław Pankiewicz, Andrzej Łapiński, „*Badanie spektroskopowe i termiczne nikotynianu celulozy*”, **VI Ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne**, Lublin, 27 – 29.11.2015
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Andrzej Łapiński, Andrzej K. Gzella, Marcin Kowiel, „*Badanie właściwości fizykochemicznych izomerów pochodnych 4-Tiazolidynonu za pomocą metod spektroskopii oscylacyjnej*”, **II Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców**, Poznań, 14.11.2015
- Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Kamila Nowicka, **Adam Mizera**, Sylwia Zięba, Andrzej Łapiński, Adam Pietraszko, „*Badania strukturalne oraz spektroskopowe nowych przewodników protonowych*”, **57 Konwersatorium Krystalograficzne**, Wrocław, 24 – 26.06.2015
- Sylwia Zięba, **Adam Mizera**, Andrzej Łapiński, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, „*Badanie spektroskopowe nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych*”, **Sympozjum Młodych Naukowców Wydziału Fizyki**, Warszawa, 20.05.2015

#### **Staże naukowe i praktyki studenckie:**

- **Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku.** Zakres prowadzonych działań: przeprowadzenie syntezy nowych kopolimerów pochodnych polipirołu, wykonanie pomiarów otrzymanych polimerów metodami: analizy spalenkowej CHNS, spektroskopii UV-Vis z wykorzystaniem sfery całkującej, spektroskopii Ramana, badania morfologii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu SEM (17 – 23.11.2019).
- **Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku.** Zakres prowadzonych działań: synteza nowych polimerów przewodzących będących pochodnymi polipirołu, przeprowadzenie pomiarów składu chemicznego otrzymanych polimerów metodami EDX oraz analizy spalenkowej CHNS. Badania własności optycznych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, IR (ATR, w matrycy KBr), spektroskopii UV-Vis z wykorzystaniem sfery całkującej, badania morfologii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu SEM (03 – 14.02.2019).

- **Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku.** Zakres prowadzonych działań: zaznajomienie się z wyposażeniem oraz podstawowymi zasadami pracy w laboratorium chemicznym związanymi z syntezą polimerów. Przeprowadzenie syntezy polimerów przewodzących (m.in. polipirołu) (24.04 – 27.04.2018).
- **Praktyka w Instytucie Chemii Uniwersytetu w Białymstoku.** Zajęcia obejmowały zapoznanie się z aparaturą badawczą oraz pracą laboratoriów chemicznych (09-11.01.2017).
- **Praktyka specjalistyczna w Instytucie Fizyki Molekularnej w Poznaniu.** Zakres prowadzonych działań: zapoznanie się z metodami obliczeniowymi chemii kwantowej (metody półempiryczne, HF oraz DFT), zapoznanie się z pracą w Centrum Superkomputerowym Cyfronet w Krakowie oraz ze specjalistycznym oprogramowaniem (Gaussian 09, GaussView 4.1) (08.2016).
- **Staż dla najlepszych studentów w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki:** “Fizyka Techniczna – Nowoczesne Laboratorium Nanotechnologia”. Odbyto go w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Zakres prowadzonych działań: pomiary własności optycznych (metodami spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana) nikotynianu celulozy oraz uwodnionego selenianu imidazoliowego (materiału przewodzącego protonowo), pomiary własności optycznych w funkcji temperatury, analiza sieci wiązań wodorowych oraz krótkich kontaktów (01.07-30.09.2015).
- **Praktyka studencka w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.** Zakres prowadzonych działań: pomiary własności optycznych (metodami spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana) materiałów przewodzących protonowo: azelainianu benzimidazoliowego, sebacynianu benzimidazoliowego, glutarynianu benzimidazoliowego oraz pimelainianu benzimidazoliowego (18.08–05.09.2014).
- **Praktyka studencka w Dziale Konserwacji Muzealiów,** w Muzeum Archeologicznym w Biskupinie. Zakres prowadzonych działań: zapoznanie się ze sprzętem laboratoryjnym oraz zasadą jego użytkowania, monitoringiem warunków zalegania drewna archeologicznego na terenie półwyspu biskupińskiego oraz badaniem stopnia degradacji drewna dębowego i sosnowego przed i po procesach konserwacji (07-31.07.2014).

#### **Informacje dodatkowe:**

- Członek Komitetu organizacyjnego Nocy Naukowców 2022, organizowanego w ramach projektu „NIGHT4FUTURE” (numer projektu: 101061250, 05.2022-04.2024).
- **Przygotowanie prezentacji podczas Nocy Naukowców 2021** organizowanej w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (24.09.2021)
- **Wolontariat podczas Nocy Naukowców 2019** organizowanej w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (28.10.2018)

- **Udział w warsztatach: 12<sup>TH</sup> Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction**, Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań (14.04 – 16.04.2019).
- **Wolontariat podczas Nocy Naukowców 2018** organizowanej w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (28.10.2018).
- Udział w szkoleniu: **Analiza termiczna – innowacyjna metoda FlashDSC oraz praktyczne porównanie technik badawczych na przykładzie oznaczeń glass transition**, Mettler Toledo, Poznań (25.09.2018).
- Udział w warsztatach: **10<sup>TH</sup> Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction**, Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań (08-09.09.2017).