

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСІВ ОЛІГОМЕРІВ 3,4-ЕТИЛЕН-ДИЕТОКСІТІОФЕНУ З ПОЛІСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

М.І. Теремінська, О.І. Ткачук, А.М. Дацюк, О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

*Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31G**) розрахована електронна структура олігомеру 3,4-етилендіоксітіофену, що містить 12 ланок, у зарядових станах 0, +1, +2, +3 та +4. Показано, що саме олігомер з 12 ланок достатній для відображення властивостей провідного полімеру. Для оцінки ймовірності переміщення електронної густини вздовж ланцюга полімеру обчислена ширина енергетичної щілини між HOMO та LUMO. Показано, що молекули олігомерів EDOT і SS не залишаються паралельними один одному після комплексоутворення, а скоріше, зі збільшенням довжини ланцюга, перша поступово вигинається навколо аніонної одиниці SS; розподіл заряду в комплексах олігомерів EDOT і SS свідчить про присутність двох розділених поляронів на двох кінцях ланцюга, а асиметрія в розподілі заряду також передбачає наявність вигнутої спіральної структури утвореного комплексу.*

Ключові слова: *метод теорії функціоналу густини, провідні полімери, полі 3,4-етилендіоксітіофен*

На сьогоднішній день провідні полімери (ПП), що відносяться до так званого класу «синтетичних металів», це полімери з вуглецевим ланцюгом. Вони мають електричні, електронні, магнітні та оптичні властивості металів, але зберігають пластичні властивості звичайних полімерів. Їх провідність, при введенні в матрицю вихідних полімерів з типовою провідністю від 10^{-10} до 10^{-5} См·см⁻¹ невеликих кількостей допантів, істотно підвищується, досягаючи провідності напівпровідників або металів від 1 до 10^5 См·см⁻¹. Допування проводиться хімічним або електрохімічним окисненням (p-допування) або відновленням (n-допування) полімеру. При цьому полімерні ланцюги набувають відповідно позитивних або негативних зарядів, які компенсуються впровадженням в полімерну матрицю з розчину електроліту іонів протилежного знаку. Регулюючи рівень допування можна змінювати електропровідність ПП в широкому діапазоні. Основне завдання щодо ПП полягає у встановленні природи та характеристик носіїв заряду. Як випливає з літературних даних [1–3], носіями заряду можуть бути полярони та/або біполярони зі спіном або без нього, забезпечуючи провідність ПП. Вирішення цього питання може суттєво полегшити розробку нових матеріалів з покращеними властивостями на основі ПП для їх використання в молекулярній електроніці. Політіофени, у тому числі і полі 3,4-етилендіоксітіофен (PEDOT), найбільш вивчений з ПП. Однак навіть для цього полімеру є суперечливі думки щодо природи носіїв заряду та її залежності від довжини полімерного ланцюга.

Погано розчинний у воді полімер PEDOT застосовується у вигляді стійкого водного розчину після поєднання *in situ* з полістиролсульфоною кислотою (PSS). Розчин (PEDOT:PSS) стійкий і має оптичні та електричні властивості PEDOT і розчинність PSS у воді. Розчин PEDOT:PSS широко використовується в оптоелектронних пристроях, таких як фотоелектричні комірки, світлодіоди, електрохромні дисплеї [4–10], як добавки до друкарських фарб струменевих принтерів [11] і так інше.

В [12] і [13] були спроби дослідити будову і з'ясувати природу взаємодії, яка формує структуру PEDOT:PSS, за допомогою спектроскопічних і морфологічних методів. Автори цих робіт зосередили свій інтерес на поліпшенні електропровідних властивостей матеріалу. В роботі [14] теоретично і експериментально досліджена природа взаємодії між ланцюгами PEDOT і PSS, яка, в кінцевому підсумку, призводить до унікальної стабільності дисперсії.

Схематичне зображення інтерполімерного комплексу PEDOT:PSS показано на рис. 1. Очевидно, що PSS в цьому комплексі є не тільки диспергантом PEDOT, але і протиполіаніоном, що компенсує заряд основного ланцюга PEDOT, і визначає первинну структуру комплексу. Вторинна, а також третинна структура цього комплексу, визначається кількістю заряджених ланок EDOT (~ 6–18 одиниць), розподілених уздовж ланцюжка PSS з високою молекулярною масою, як було запропоновано в [13].

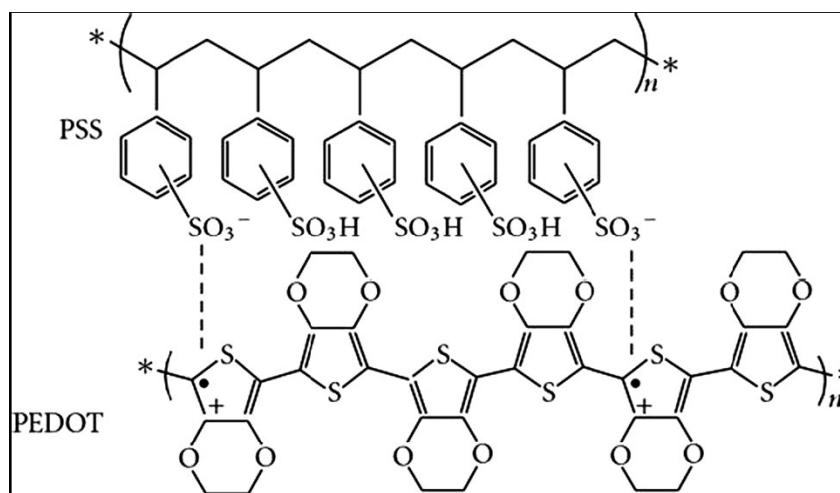


Рис. 1. Схема одного з варіантів взаємодії між полімерами PEDOT і PSS

У [15–18] з використанням методу теорії функціонала електронної густини виконані квантовохімічні дослідження олігомерних політіофенів, але щодо комплексів PEDOT:PSS таких фундаментальних робіт мало. Взаємодія між поодинокими ланками стирол сульфонату з невеликими олігомерними одиницями EDOT розглянута в [19, 20]. Ці дослідження тільки схематичні, бо взаємодія між двома олігомерними одиницями не обов'язково передає взаємодію у великих полімерних системах.

Однак, незважаючи на велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень, недостатнє розуміння процесів у провідних полімерах в цілому, і в PEDOT зокрема, актуалізують квантовохімічні дослідження його властивостей як в чистому вигляді, так і в складі відповідних комплексів. Зокрема, природа взаємодії між двома полімерами, а саме, причина, яка визначає сольобілізацію PEDOT в комбінації з PSS, залишилися до теперішнього часу мало дослідженими.

Методи дослідження.

Усі розрахунки виконані в наближенні теорії функціонала густини [21, 22] з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [23, 24] в базисі 6-31 G**. Рівноважні просторові структури всіх розглянутих систем були знайдені мінімізацією норми вектора градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, які відповідають мінімумам енергії оптимізованих структур, доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе.

Обговорення результатів.

У роботі наведено результати дослідження електронної та просторової будови олігомерів 3,4-етилендіокситіофену, які містять від одної до 12 ланок у рядових станах

0, +1, +2, +3 і +4. Збільшення заряду імітує зростання ступеня допування. Також розраховувались електронні властивості інтерполімерного комплексу в олігомерних формах PEDOT:PSS. Спочатку визначалась оптимальна структура олігомерів, що, насправді, і було основним завданням всього дослідження. Далі обчислювався розподіл заряду по спряженій ланці олігомеру (EDOT)₁₂, що мало вирішальне значення для визначення електростатичної взаємодії, яка визначає формування супрамолекулярної структури комплексу PEDOT:PSS. І, нарешті, обчислювалася ширина енергетичної щілини (E_g) між енергіями вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), як важливий фактор, що дає уявлення щодо легкості, з якою електронна густина може переміщуватися уздовж полімерного ланцюга. Ширина щілини між ВЗМО і НВМО розраховувалася окремо для олігомерів EDOT і SS, і їх комплексів PEDOT:PSS, в легованій і нелегованій формах. Замість великих довголанцюжкових полімерних систем розглядалися олігомери EDOT і SS з невеликою кількістю структурних ланок.

На рис. 2 наведено залежність E_g від кількості елементарних ланок в олігомерах з різним ступенем окиснення, з якого видно, що зі збільшенням кількості кілець ширина зони прямує до сталого значення. Це дозволяє стверджувати, що олігомер з 12 ланок достатній для відтворення властивостей таких об'єктів.

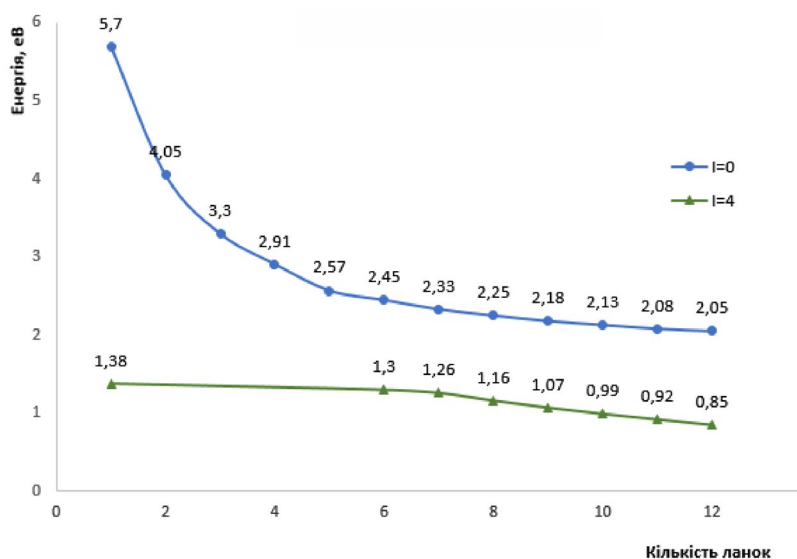


Рис. 2 Ширина забороненої зони олігомерів, які містять від однієї до 12 ланок EDOT зі ступенем окиснення 0 та +4

Для електронейтрального стану олігомеру E12 розраховані довжини зв'язків С-С між сусідніми мономерними ланками становлять 1,433 Å, що типово для бензоїдної фази (див. рис. 3). Проте вже за незначною мірою допування, тобто для катіона E12⁺ довжини цих зв'язків монотонно зменшуються від кінців ланцюга до його центру, досягаючи мінімального значення 1,417 на зв'язку 6, характерного для хіноїдної фази систем. Для дикатіона E12²⁺ спостерігається аналогічна залежність довжин міжмономерних зв'язків. Однак вони все ще відчутно менші порівняно з аналогічними довжинами зв'язків у катіоні E12⁺, визначаючи зростання внеску хіноїдної фази. При більш високих ступенях окиснення (+3 та +4) на відповідних кривих залежності заряду від номера міжмономерних зв'язків з'являються два мінімуми в областях зв'язків 2 і 3, а також 9 і 10, що свідчить про подальше збільшення вкладу фази хіноїдної і про формування на кінцях ланцюга олігомеру двох розділених поляронів.

При появі позитивного заряду в олігомері E12, в щілині між ВЗМО і НВМО катіона E12⁺ з'являється поляронний рівень, віддалений від верхньої межі валентної зони

на 0. Для нейтрального олігомеру E12 ширина цієї щілини становить 2,06 еВ. При подальшому підвищенні ступеня допування в дикатіоні E12²⁺ з'являються два поляронних рівня, віддалені від верхньої межі валентної зони і зони провідності на 0,50 еВ.

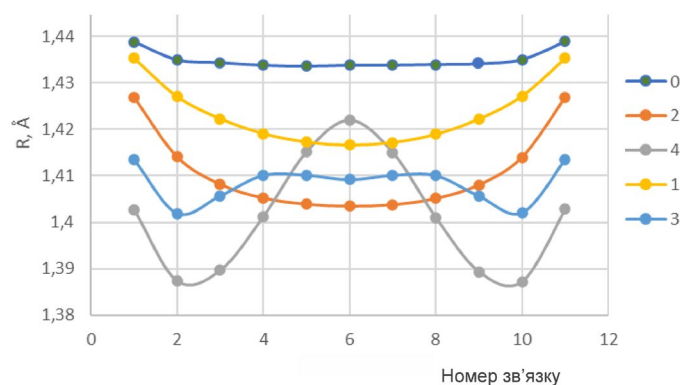


Рис. 3. Залежність довжини міжмономерних зв'язків від зарядового стану олігомеру E12. Нумерація зв'язків починається зі зв'язку між першою та другою мономерними ланками

У катіоні E12³⁺ таких рівнів 3, два з яких лежать на віддаленні 0,8 еВ від верхньої межі валентної зони, а один від дна зони провідності на 0,90 еВ. Для катіону E12⁴⁺ таких рівнів вже чотири, які попарно дають початок формування поляронної зони в енергетичному проміжку між рівнями ВЗМО та НВМО. Структура молекулярної орбіталі, що відповідає одному з таких рівнів, наведена на рис. 4, яка наочно демонструє утворення двох поляронів на кінцях олігомеру E12.

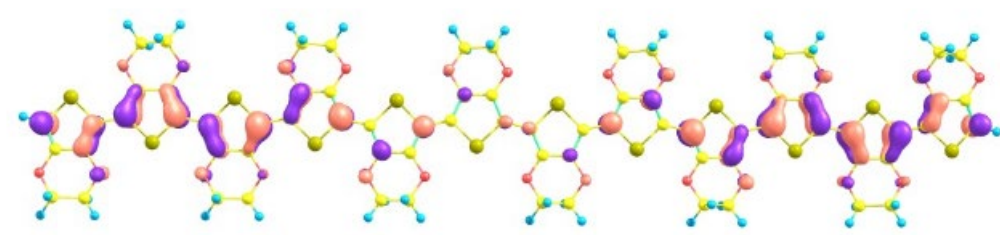


Рис. 4. Структура молекулярної орбіталі, локалізованої на поляронному рівні в щілині між енергіями ВЗМО та НВМО олігомеру E12⁴⁺

Таким чином, отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що в окисленому олігомері 3,4-етилендіоксітіофена, який містить 12 мономерних ланок, при високому ступені допування провідність забезпечується формуванням двох поляронів на кінцях ланцюга. Для олігомерів з іншою кількістю ланок та полі 3,4-етилендіоксітіофену носіями заряду можуть бути більш складні поляронні структури.

Рівноважні структури 12EDOT²⁺ і 12EDOT⁴⁺ мають пласку будову. Релаксована структура 12EDOT⁴⁺ показана на рис. 5 а разом з аналогічними структурами 2SS²⁻ і 4SS⁴⁻ (рис. 5 б і в). Встановлено, що, якщо аніони 2SS²⁻ або 4SS⁴⁻ утворюють комплекс з ланцюгом 12EDOT, то останній більше не залишається пласким, а згинається, щоб максимізувати взаємодію катіона з аніоном (рис. 5 г і е). Це вказує на те, що олігомери EDOT і SS не залишаються паралельними один одному з формуванням структури типу молекулярного дроту або трубки; скоріше, зі збільшенням довжини полімерного ланцюга і густини заряду, ланцюг поступово закручується або згортається, як це видно з TEM або SEM зображень [25].

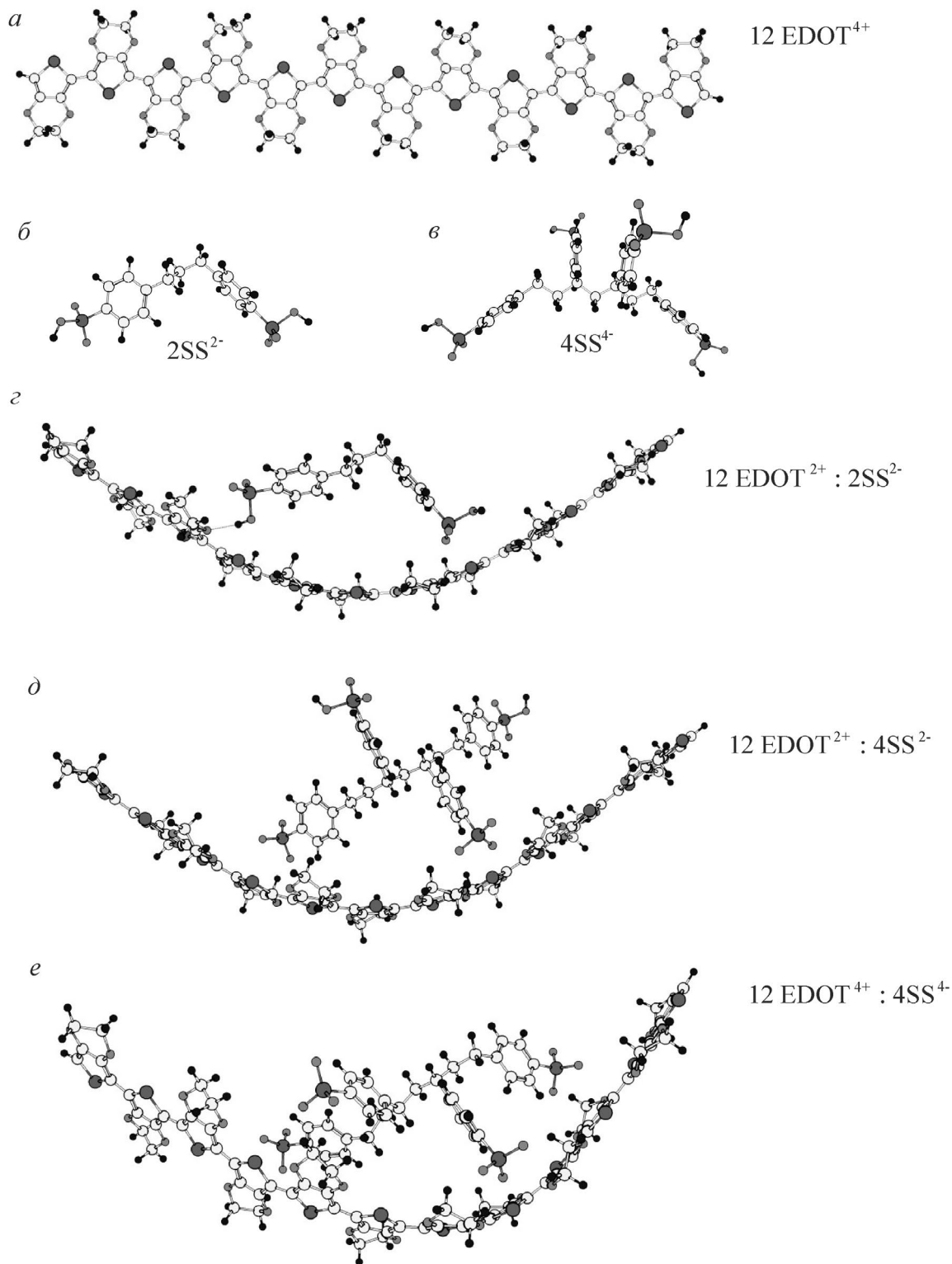


Рис. 5. Оптимізовані структури ланцюга 12EDOT^{4+} (а); двох одиниць 2SS^{2-} , для яких фенільні групи знаходяться на максимальній відстані один від одного (б); чотири одиниці 4SS^{4-} (в); комплекс між 12EDOT^{2+} і дикатіоном 2SS^{2-} ($12\text{EDOT}^{2+}:2\text{SS}^{2-}$), який, в цілому, електронейтральний (г); комплекс між дикатіоном 12EDOT^{2+} і дикатіоном 4SS^{2-} ($\text{EDOT}^{2+}:4\text{SS}^{2-}$), який, в цілому, електронейтральний (д); комплекс між тетракатіоном 12EDOT^{4+} і тетрааніоном 4SS^{4-} ($\text{EDOT}^{4+}:4\text{SS}^{4-}$), який, в цілому, електронейтральний (е)

Цей результат суперечить даним роботи [26], в якій автори провели теоретичні дослідження структури легованого PEDOT в присутності протіона PSS з використанням

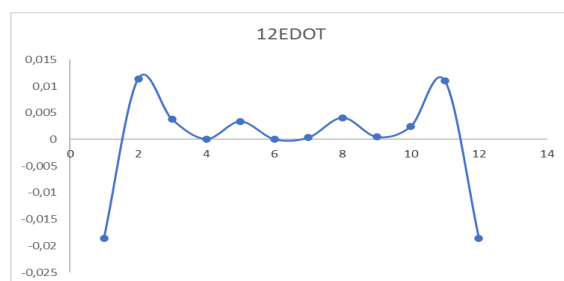
комбінації методів *ab initio* і молекулярної механіки. У згаданій роботі структура PEDOT була заморожена в пласкій конформації, що не дозволило встановити деформацію в катіонному кістяку комплексу.

У легованому комплексі $12\text{EDOT}^{2+}:2\text{SS}^{2-}$, заряджені сульфонатні групи аніона 2SS^{2-} взаємодіють з фрагментом 12EDOT^{2+} з встановленням найменших можливих відстаней між атомами кисню двох сульфонатних груп і атомами сірки тіофену, які знаходяться в інтервалі від 3,2 до 3,8 Å. Енергія зв'язку 2SS^{2-} з 12EDOT^{2+} досить велика (146.69 ккал/моль).

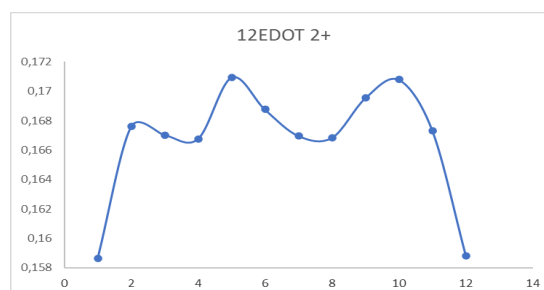
Взаємодія між зарядженими олігомерами 12EDOT^{4+} і 4SS^{4-} сильніша в порівнянні з взаємодією пари 12EDOT^{2+} і 2SS^{2-} . У комплексі 12EDOT^{4+} і 4SS^{4-} , в якому кожна з чотирьох сульфонатних груп взаємодіє з тіофеновим фрагментом, енергія зв'язку становить 524,06 ккал/моль. Для отриманих рівноважних структур комплексів характерно розташування негативно заряджених сульфонатних груп безпосередньо біля ланцюга 12EDOT , на якому накопичуються позитивні заряди і найкоротша відстань між атомом кисню групи $-\text{SO}_3\text{H}$ іона 4SS^{4-} і атомом сірки 12EDOT становить 3,2–3,6 Å.

Заряди на атомах структурних одиниць 12EDOT , 12EDOT^{2+} , 12EDOT^{4+} , які не приймають участі в комплексоутворенні показані на рис. 6. З розподілу заряду в незарядженому фрагменті 12EDOT (рис. 6 а) видно, що для оптимізованої структури в синглетному стані на центральних кільцях ланцюга заряди незначні в порівнянні з зарядами інших кілець, з невеликим зростанням заряду від середини, а потім з різким зменшенням на двох кінцевих кільцях.

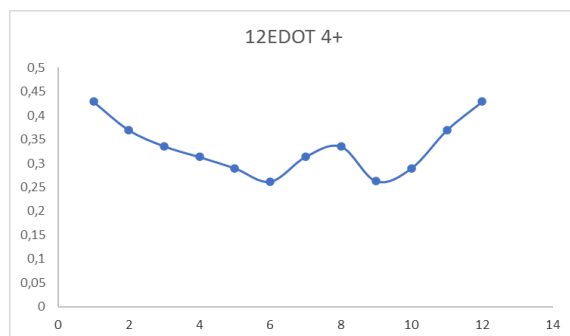
Аналогічна тенденція спостерігається для катіона 12EDOT^{2+} , хоча в цьому випадку заряди значно вищі. Наприклад, в катіоні 12EDOT^{2+} (рис. 6 б) атомні заряди становлять 0,20, 0,26, 0,27, 0,27, 0,27, 0,27, 0,26 і 0,20 ат. од. для ланцюга з дванадцяти тіофенових ланок. Це відповідає тому, що згідно з рис. 5 а, кінцеві кільця мають ароматичну природу, тоді як структура інших кілець ближча до хіноїдної. Явище збільшення заряду від середини до кінців ланцюга особливо яскраво виражено для тетракатіона 12EDOT^{4+} (рис. 6 в), для якого атомні заряди становлять 0,54, 0,49, 0,49, 0,43, 0,43, 0,49, 0,49 і 0,54 ат. од. для дванадцяти кілець відповідно.



а



б



в

Рис. 6. Заряди по Маллікену в: 12EDOT^{4+} (а); 12EDOT^{2+} (б); 12EDOT^{4+} .

Моделюванням також встановлена наявність розділених поляронів в ланцюзі 12PEDOT. Проте, в сильно легованих системах, таких як PEDOT⁴⁺:PSS⁴⁻, біполярони, швидше за все, присутні в якості носіїв струму, як це було встановлено в роботах [27, 28].

Експериментальні результати, отримані в [25] не збігаються повністю з даними теоретичних розрахунків, але слід пам'ятати, що квантовохімічні дослідження проводились з використанням дуже маленького ланцюга 12EDOT і без урахування впливу розчинника. Отже, не слід очікувати, що всі теоретично отримані дані будуть ідеально відповідати експериментальним. Проте, результати теоретичних розрахунків показали факт існування взаємодії між двома полімерами, що в кінцевому підсумку призводить до унікальної стабільності структури такої, як комплекс PEDOT і PSS.

Квантовохімічні розрахунки дозволили детально встановити геометрію і розподіл заряду в комплексах. Ці відомості були опосередковано встановлені раніше з різних, в основному експериментальних досліджень, але не з теоретичних положень.

Для з'ясування впливу катіон-аніонної взаємодії на ступінь вигину ланцюга полімерного комплексу, були розраховані спектри поглинання в ультрафіолетовому та видимому діапазонах дикатіона 12PEDOT²⁺, комплексів (12PEDOT²⁺:2SS²⁻) та 12PEDOT⁴⁺:4SS⁴⁻ [25].

При порівнянні результатів квантовохімічних розрахунків з експериментальними даними по спектрах поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях слід враховувати, що їх можна порівняти, тільки якісно тому, що, на відміну від сильно кон'югованого комплексу PEDOT:PSS високої молекулярної маси, теоретичні моделі були обмежені тільки дванадцятьма структурними одиницями. Крім того, вплив розчинника в теоретичному моделюванні не враховувався, що також може привести до деяких відхилень від експериментально отриманих спектрів. Проте, електронні переходи в вихідному полімері і в модельних комплексах EDOT:PSS в значній мірі можна порівняти.

Підводячи підсумок, відзначимо, що:

(1) молекули олігомерів EDOT і SS не залишаються паралельними один одному після полімеризації, а скоріше, зі збільшенням довжини ланцюга, остання поступово вигинається навколо аніонної одиниці SS;

(2) розподіл заряду в комплексах олігомерів EDOT і SS свідчить про присутність двох розділених поляронів на двох кінцях ланцюга, а асиметрія в розподілі заряду також передбачає наявність вигнутої спіральної структури утвореного комплексу.

Література

1. G.M.E. Silva, Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10777–10781.
2. S.S. Zade, M. Bendikov, Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15839–15846.
3. N. Zamoshchik, U. Salzner, M. Bendikov, Nature of charge carriers in long doped oligothiophenes: the effect of counterions, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8408–8418.
4. Yin H.-E., Huang F.-H., Chin W.-Y. Hydrophobic and flexible conductive films consisting of PEDOT:PSS-PBA/fluorine-modified silica and their performance in weather stability. *J. Mater. Chem.* 2012. 22(28): 14042.
5. Heuer R.W., Wehermann R., Kirchmeyer S. Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Adv. Funct. Mater.* 2002. 12(2): 89.
6. Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulfonate). *Synth. Met.* 1998. 94(2) 173.
7. Jonas F., Krafft W., Muys B. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties. *Macromol. Symp.* 1995. 100(1): 169.
8. De Paoli M.-A., Casalbore-Miceli G., Girotto E.M., Gazotti W.A. All polymeric solid state electrochromic devices. *Electrochim. Acta.* 1999. 44(18): 2983.

9. Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., Heeger A.J. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synth. Met.* 1997. 87(2): 171.
10. Ouyang J., Chu C.-W., Chen F.-C., Xu Q., Yang Y. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Adv. Funct. Mater.* 2005. 15(2): 203.
11. Yoshika Y., Jabbour G.E. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth. Met.* 2006. 156(11-13): 779.
12. Fan B., Mei X., Ouyang J. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution. *Macromolecules.* 2008. 41(16): 5971.
13. Dimitriev O.P., Piryatinski Y.P., Pud A.A. Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS complex via concentration changes of the complex solution. *J. Phys. Chem. B.* 2011. 115(6): 1357.
14. Casado J., Hernandez V., Ramirez F.J., Lopez Navarrete J.T. Ab initio HF and DFT calculations of geometric structures and vibrational spectra of electrically conducting doped oligothiophenes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1999. 463(1-2): 211.
15. Zade S.S., Bendikov M. Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(32): 15839.
16. Zade S.S., Bendikov M. Twisting of conjugated oligomers and polymers: case study of oligo- and polythiophene. *Chem.-Eur. J.* 2007. 13(13): 3688.
17. Alemán C., Casanovas J. Theoretical investigation of the 3,4-ethylenedioxythiophene dimer and unsubstituted heterocyclic derivatives. *J. Phys. Chem. A.* 2004. 108(8): 1440.
18. Agalya G., Lv C., Wang X., Koyama M., Kubo M., Miyamoto A. Theoretical study on the electronic and molecular properties of ground and excited states of ethylenedioxythiophene and styrenesulphonic acid. *Appl. Surf. Sci.* 2005. 244(1-4): 195.
19. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R., Louwet F., Groenendaal B. Modeling of the solid-state packing of charged chains (PEDOT) in the presence of the counterions (TSA) and the solvent (DEG). *Theor.Chem. Acc.* 2008. 119(4): 305.
20. Brédas J.L., Wudl F., Heeger A.J. Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation. *Solid State Commun.* 1987. 63(7): 577.
21. Kohn W., Sham L.S. Self-consistent equation including exchange and correlation effect // *Phys. Rev. A.* – 1965. – V. 140, N 4. – P. 1133–1138.
22. Parr R.G., Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules* // Oxford: Oxford Univ. Press. – 1989. – 333 p.
23. Becke A. D. *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. P. 5648-5652.
24. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
25. Gangopadhyay R., Das B., Molla M.R. How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. *RSC Adv.* 2014. 4(83): 43912.
26. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R. Atomic scale modeling of interfacial structure of PEDOT/PSS. *Synth. Met.* 2009. 159(5-6): 546.
27. Rumbau V., Pomposo J.A., Eleta A., Rodrigues J., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E. First enzymatic synthesis of water-soluble conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Biomacromolecules.* 2007. 8(2): 315.
28. Ouyang J. Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as Indium Tin Oxide through a treatment with mild and weak organic acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. 5(24): 13082.

References

1. G.M.E. Silva, Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 10777–10781.
2. S.S. Zade, M. Bendikov, Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15839–15846.
3. N. Zamoshchik, U. Salzner, M. Bendikov, Nature of charge carriers in long doped oligothiophenes: the effect of counterions, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8408–8418.
4. Yin H.-E., Huang F.-H., Chin W.-Y. Hydrophobic and flexible conductive films consisting of PEDOT:PSS-PBA/fluorine-modified silica and their performance in weather stability. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**(28): 14042.
5. Heuer R.W., Wehermann R., Kirchmeyer S. Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Adv. Funct. Mater.* 2002. **12**(2): 89.
6. Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulfonate). *Synth. Met.* 1998. **94**(2) 173.
7. Jonas F., Krafft W., Muys B. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties. *Macromol. Symp.* 1995. **100**(1): 169.
8. De Paoli M.-A., Casalbore-Miceli G., Giroto E.M., Gazotti W.A. All polymeric solid state electrochromic devices. *Electrochim. Acta.* 1999. **44**(18): 2983.
9. Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., Heeger A.J. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synth. Met.* 1997. **87**(2): 171.
10. Ouyang J., Chu C.-W., Chen F.-C., Xu Q., Yang Y. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Adv. Funct. Mater.* 2005. **15**(2): 203.
11. Yoshika Y., Jabbour G.E. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth. Met.* 2006. **156**(11-13): 779.
12. Fan B., Mei X., Ouyang J. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution. *Macromolecules.* 2008. **41**(16): 5971.
13. Dimitriev O.P., Piryatinski Y.P., Pud A.A. Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS complex via concentration changes of the complex solution. *J. Phys. Chem. B.* 2011. **115**(6): 1357.
14. Casado J., Hernandez V., Ramirez F.J., Lopez Navarrete J.T. Ab initio HF and DFT calculations of geometric structures and vibrational spectra of electrically conducting doped oligothiophenes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1999. **463**(1-2): 211.
15. Zade S.S., Bendikov M. Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110**(32): 15839.
16. Zade S.S., Bendikov M. Twisting of conjugated oligomers and polymers: case study of oligo- and polythiophene. *Chem.-Eur. J.* 2007. **13**(13): 3688.
17. Alemán C., Casanovas J. Theoretical investigation of the 3,4-ethylenedioxythiophene dimer and unsubstituted heterocyclic derivatives. *J. Phys. Chem. A.* 2004. **108**(8): 1440.
18. Agalya G., Lv C., Wang X., Koyama M., Kubo M., Miyamoto A. Theoretical study on the electronic and molecular properties of ground and excited states of ethylenedioxythiophene and styrenesulphonic acid. *Appl. Surf. Sci.* 2005. **244**(1-4): 195.
19. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R., Louwet F., Groenendaal B. Modeling of the solid-state packing of charged chains (PEDOT) in the presence of the counterions (TSA) and the solvent (DEG). *Theor.Chem. Acc.* 2008. **119**(4): 305.
20. Brédas J.L., Wudl F., Heeger A.J. Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation. *Solid State Commun.* 1987. **63**(7): 577.
21. Kohn W., Sham L.S. Self-consistent equation including exchange and correlation effect // *Phys. Rev. A.*, 1965., **140**(4), 1133

22. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules // Oxford: Oxford Univ. Press. – 1989. – 333 p.
23. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact *exchange* *J. Chem. Phys.* 1993. **98**. 5648.
24. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density *Phys. Rev. B.* 1988. **37.**, 785.
25. Gangopadhyay R., Das B., Molla M.R. How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. *RSC Adv.* 2014. **4**(83): 43912.
26. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R. Atomic scale modeling of interfacial structure of PEDOT/PSS. *Synth. Met.* 2009. **159**(5-6): 546.
27. Rumbau V., Pomposo J.A., Eleta A., Rodrigues J., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E. First enzymatic synthesis of water-soluble conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Biomacromolecules.* 2007. **8**(2): 315.
28. Ouyang J. Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as Indium Tin Oxide through a treatment with mild and weak organic acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. **5**(24): 13082.

ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPLEXES OF OLIGOMERS OF 3,4-ETHYLENE- DIETOXYTHIOPHENE WITH POLYSTYRLESULPHONIC ACID

M.I. Terebinska, O.I. Tkachuk, A.M. Datsyuk, O.V. Filonenko, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*By the method of density functional theory (B3LYP, 6-31G **) the electronic structures of poly 3,4-ethylenedioxythiophene containing 12 links in charge states 0, +1, +2, +3 and +4 were calculated. It is shown that the oligomer of 12 units is sufficient to reflect the properties of the conductive polymer. To estimate the probability of electron density movement along the polymer chain, the width of the energy gap between NMO and LUMO was calculated. It is shown that the molecules of oligomers EDOT and SS do not remain parallel to each other after polymerization, but rather, with increasing chain length, the latter gradually bends around the anionic unit SS; the charge distribution in the EDOT and SS oligomer complexes indicates the presence of two separated polarons at the two ends of the chain, and the asymmetry in the charge distribution also implies the presence of a curved spiral structure of the formed complex.*

Keywords: *density functional theory method, conductive polymers, poly 3,4-ethylenedioxythiophene*