

УДК 544.6 + 541.138.3 : 539.2 : 539.216

В.В. Ткач, О.А. Боштан, В.В. Нечипорук

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ТА ПОТЕНЦІАЛУ ПРИ ЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ П'ЯТИЧЛЕННИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Досліджено причини електрохімічних осциляцій у системах з електрополімеризацією фурану, піролу, тіофену та їх похідних. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу вивчено умови виникнення множинності стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною їх виникнення може бути притягуюча адсорбат—адсорбат взаємодія включно із взаємодією між молекулами утвореного полімеру, і/або анодне окиснення сильних відновників, які утворюються на протязі всієї полімеризації. Множинність стаціонарних станів може відбутися у випадку повного перетворення на полімер кількості молекул гетероциклічної сполуки, що адсорбувалася на даний момент.

Цікавість дослідників до провідних полімерних матеріалів швидко зростає [1—3] і вони інтенсивно вивчаються через своє потенційно широке технологічне застосування та набувають важливості в нанотехнології [1—3]. Нанорозмірні провідні полімери можуть бути використані в якості біосенсорів, елементів електрохімічних приладів та схем, одноелектронних транзисторів, нанорозмірних наконечників для відображення емісії поля та хімічних сенсорів.

Серед численних провідних полімерів похідні п'ятичленних ароматичних гетероциклів, наприклад політіофен та поліпірол, стали предметом виключного інтересу. Хоча їх можна отримати двома способами — хімічно та електрохімічно, саме електрохімічне приготування спряжених полімерів є корисним методом для отримання якісних полімерів високої провідності. Реакція полімеризації є по суті реакцією електрофільного заміщення із збереженням ароматичності, протікає через проміжний катіон-радикал (сигма-комплекс, або сигма-радикал [2]). Огляд про синтез, механізм, структуру та властивості політіофену детально представлено в роботі [4].

Поліпірол застосовується як провідний полімер, а також для захисту від корозії [2, 5, 6]. Політіофен так само використовується для побудови біосенсорів та для захисту від корозії. Електропровідність плівок політіофену в борфторидному бензонітрильному розчині сягає металічного значення 100 См/см і падає в 10^{10} разів при хімічному або електрохімічному андопінгу із переходом у

напівпровідний режим [3], що є дуже важливим фактом. Політіофен може бути також осадженим на мікроелектрод для отримання пластинок високоемних конденсаторів. Ємність мікроконденсаторної пластинки, на яку осаджено політіофен із 0.5 М розчину тіофену в бензонітрилі, в присутності перхлорату натрію складає 1.3 Ф/г, а при полімеризації для аналогічних цілей 2-метилтіофену із 0.2 М розчину — 6.35 мФ/г [7]. Плівки полікарбазолу, отримані електрохімічно, каталітично активні та чутливі в реакції окиснення допаміну, що сприяє його виявленню [8].

Хоча наявність осциляцій та структурування в хімічних та електрохімічних системах відома вже тривалий час, таке явище при електрополімеризації спряжених систем різної природи маловідоме [1]. Останнім часом було знайдено значну кількість систем із електрополімеризацією п'ятичленних гетероциклічних сполук (як ізольованих, так і конденсованих), в яких відбувалися осциляції струму в потенціостатичному та потенціалу в гальваностатичному режимах. Авторами роботи [1] в гальваностатичному режимі було знайдено залежність амплітуди осциляцій анодного потенціалу від природи допоміжного комплексоутворювача з окисними властивостями, а також залежність морфології кристалів політіофену від відстані термодинамічного стану цих кристалів від стану термодинамічної рівноваги, що вказує на наявність поверхневої нестійкості в цьому процесі. У роботі [9] для поліпіролу знайдено залежність амплітуди осциляцій від середовища та показано, що в кислому

© В.В. Ткач, О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, 2010

середовищі амплітуда осциляцій вища, ніж у нейтральному. Проте опис даних осциляцій був феноменологічним і математичної моделі, яка б адекватно відобразила осциляторну поведінку в таких системах, ще не побудовано.

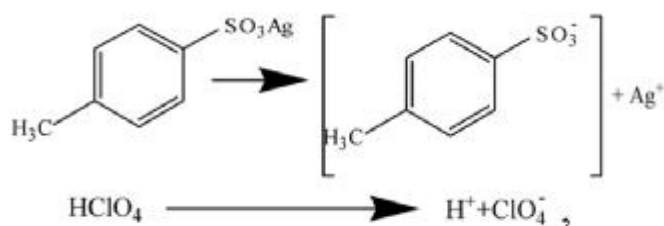
Щоб теоретично вивчити можливість існування осциляцій та причину їх виникнення у даній системі, необхідно побудувати та дослідити її адекватну математичну модель.

Оскільки фуран, пірол і тіофен є відносно стійкими ароматичними системами, потенціал їх полімеризації є доволі високим і щоби його понизити, до системи додають різного роду допоміжні аніони-комплексоутворювачі, бажано із власними окисними властивостями, які стабілізують катіон-радикал, виконуючи роль протийону.

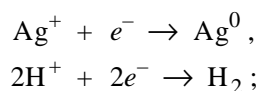
На даний час запропоновано 4 механізми протікання реакції електрополімеризації п'ятичленних гетероциклічних сполук у присутності комплексоутворювачів (наприклад, 4-толуенсульфобібла (4-ТСС) та перхлоратної кислоти). Однією із принципів складності встановлення точного механізму реакції полімеризації є сильна залежність швидкості полімеризації від параметрів процесу [2]. Нерозчинність поліфурану, поліпролу та політіофену у багатьох розчинниках разом із некристалічною природою електрохімічно осаджених гетероциклічних полімерів у деяких середовищах робить аналіз структур та фізичних властивостей таких полімерів складним.

У літературі найбільше дотримуються модифікованого механізму Діаса, підтверженому більшістю досліджень. Останній представляється наступними стадіями [1, 2, 6, 9]:

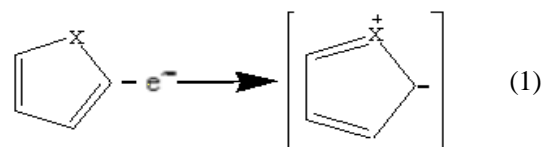
– дисоціація електроліту, що містить аніон-комплексоутворювач (протийон):



катіон електроліту розряджається на катоді:

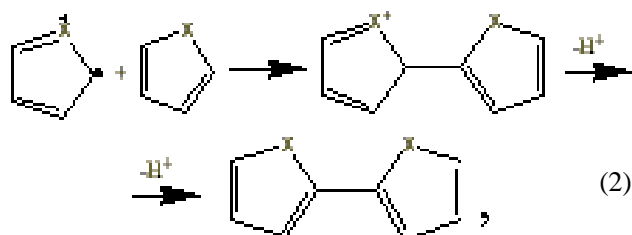


– окиснення гетероциклу електричним струмом з утворенням катіон-радикалу:

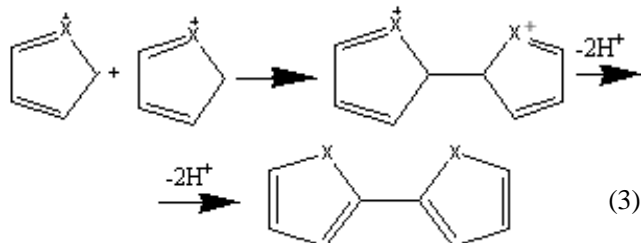


(для катіон-радикалу мономера в положенні 2 існують три резонансні структури проти двох для положення 3, тому електрон відщеплюється переважно із цього положення);

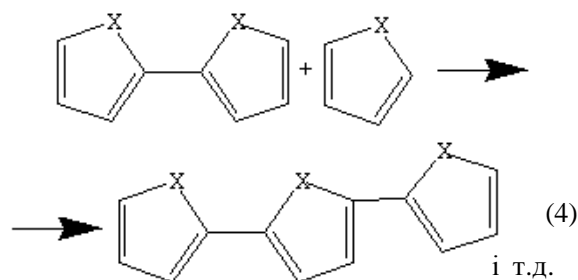
– утворення димеру із катіон-радикалу відбувається двома способами: взаємодією катіон-радикалу з мономером (електрофільне заміщення):



взаємодією катіон-радикалів між собою (рекомбінація):

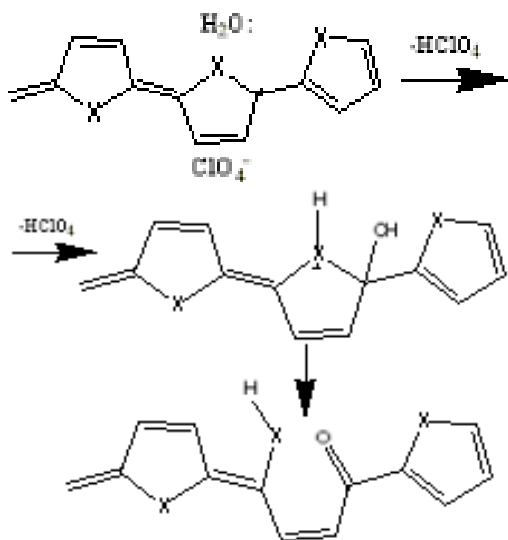


Ланцюг збільшується через покрокове анодне окиснення макромолекули, що зростає аналогічно (1)–(3):

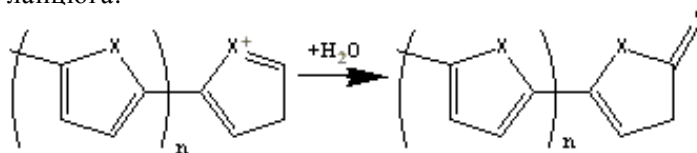


Протийон бере участь у реакції трояко [6]. Він входить у склад електроліту (або одного з них), який підвищує провідність розчину [6]. Це важливо, оскільки реакцію електрополімеризації гетероциклічних сполук ефективніше проводити у неводних середовищах. Адже у водному середовищі здійснюється гідроліз проміжного комплексу з ак-

тивним центром, внаслідок чого в деяких кільцях (аж до більшості кілець) полімеру з'являється піролінова структура, а кільце, що містить активний центр, взагалі розірветься. Продукти такої реакції реагуватимуть із катіон-радикалами на поверхні електрода, оскільки вони краще окиснюються, ніж мономер, через розірваність спряженої системи та її більший розмір. А це спричиняє псування структури полімеру аж до обриву ланцюга при взаємодії із водою катіона після рекомбінації, що зростає:

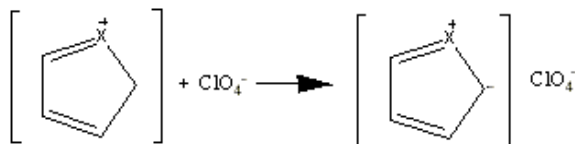


або, якщо активний центр розміщено на краю ланцюга:



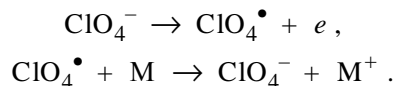
Ще однією причиною проти такого проведення реакції є низька провідність одержаного полімеру в водних середовищах через його гідрофобність [7].

Протийон стабілізує катіон-радикал мономера гетероциклічної природи:



Він впроваджується в структуру осадженого полімеру, займаючи до 30% його маси, підвищуючи його провідність.

Протийон сприяє зародженню нового ланцюга полімеризації:



Щоб відбулася електрохімічна полімеризація через утворення катіон-радикалу, мономерам-родоначальникам ланцюга необхідно адсорбуватись на поверхні електрода. Проте із збільшенням розміру молекул-продуктів реакції швидкість їх десорбції зменшується. Макромолекули блокують значні ділянки поверхні. Також вони можуть вступати у притягуючу адсорбат-адсорбат взаємодію із непрореагованими молекулами гетероциклу, а також із сусідніми макромолекулами.

Утворення полімеру відбувається на поверхні електрода, вже зайнятій молекулами гетероциклічної сполуки (мономеру). Тож збільшення ступеня заповнення поверхні електрода полімером супроводжується одночасним зменшенням ступеня заповнення електрода молекулою самої гетероциклічної сполуки і ступінь заповнення поверхні молекулами полімеру фізично не може бути більшим за ступінь заповнення поверхні електрода всіма молекулами гетероциклу, які її досягли в процесі полімеризації до даного моменту часу.

Для математичного опису процесу електрополімеризації гетероциклічних сполук введемо наступні змінні: c_h — концентрація гетероциклічної сполуки біля поверхні електрода; θ_p — ступінь заповнення поверхні електрода полімером з найдовшим за даних умов ланцюгом; q — густина заряду металічної обкладки електрода, на якому відбувається полімеризація.

Процес полімеризації може бути представлений наступними трьома стадіями: дифузія молекул гетероциклічної сполуки до приелектродного шару; адсорбція-десорбція молекул гетероциклічної сполуки на поверхні електрода або на активний центр полімеризації; реакція електрохімічної полімеризації гетероциклічної сполуки (1)–(4).

Розглянемо випадок, коли в системі здійснюється активне перемішування розчину, тож конвективний потік у дифузійному шарі відсутній. Через надлишок фонового електроліту міграційний потік можна не враховувати. Розподіл концентрації гетероциклу в дифузійному шарі вважаємо лінійним, а товщину дифузійного шару постійною і рівною δ . Швидкістю десорбції полімеру нех-

туємо через доволі сильну притягуючу взаємодію між полімером та поверхнею електрода. Також припускається, що енергія активації полімеризації нижча за енергію активації побічних реакцій, можливих за даних умов, тобто реакція полімеризації проходить в основному за головним маршрутом. Динаміка системи в гальваностатичному режимі може бути представлена наступними рівняннями:

$$\begin{aligned} F_1 &\equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right) \\ F_2 &\equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p) \\ F_3 &\equiv \frac{dq}{dt} = i - i_{пол}, \end{aligned} \quad (5)$$

де w_1, w_{-1} — швидкості адсорбції та десорбції процесів (2); w_2 — швидкість електрохімічної полімеризації гетероциклічної сполуки; D — коефіцієнт дифузії гетероциклічної сполуки в даному середовищі; $c_{h,об}$ — концентрації гетероциклу в об'ємі розчину; $i_{пол} = \sum_{i=1}^n i_{Fi}$ — густина струму полімеризації, що дорівнює сумі густин фарадєвських струмів кожної із електрохімічних стадій полімеризації; θ_h — ступінь заповнення поверхні електрода гетероциклом, включно з молекулами, що вже прийняли участь у полімеризації;

$$\begin{aligned} q &= K_0\phi_0(1 - \phi_h) + K_1(\phi_0 - \phi_1)\theta_p + \\ &+ K_2(\phi_0 - \phi_2)(\theta_h - \theta_p), \end{aligned} \quad (6)$$

де K_0, K_1, K_2 — інтегральні ємності щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) відповідно при $\theta_{p,h}=0, \theta_p=1$ та при $\theta_h=1$ і $\theta_p=0$ одночасно; ϕ_0 — потенціал нульового заряду на початку даної електрохімічної стадії; ϕ_1 — стрибок потенціалу в щільній частині ПЕШ електрода при переході від $\theta=0$ до $\theta_p=1$; ϕ_2 — при переході від $\theta=0$ до $\theta_h=1$ і $\theta_p=0$ одночасно.

Розглядаючи нашу систему у гальваностатичному режимі та враховуючи, що електрохімічні стадії полімеризації відбуваються на аноді, можна записати:

$$\begin{aligned} i &= i_0; \quad i_{пол} = \sum_{i=1}^n i_{Fi} \quad \sum_{i=1}^n i_{ан_n} = \sum_{i=1}^n zFw_{ел.ст} = \\ &= \sum_{i=1}^n zFk_{ел.ст}(\theta_h - \theta_p)\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0\right), \end{aligned} \quad (7)$$

де n — кількість електрохімічних стадій, що пройшли станом на даний момент часу (кількість ланок полімеру, якщо на нанорозмірному елект-

роді утворюється тільки одна макромолекула); $w_{ел.ст}$ та $k_{ел.ст}$ — відповідно швидкість та константа швидкості кожної з електрохімічних стадій.

Приймаючи до уваги основний постулат хімічної кінетики, можна записати рівняння для загальної швидкості електрополімеризації з урахуванням хімічних та електрохімічних стадій [6]:

$$w_2 = \frac{k_2 c^x c^y}{\Gamma_{max2}}, \quad (8)$$

де k_2 — константа швидкості електрополімеризації; x та y — порядок загальної реакції полімеризації, включаючи електрохімічні стадії, по гетероциклу та по комплексоутворювачу, вони не однакові в різних розчинниках, при різних напруженнях електричного поля, замісниках у положеннях 3 та 4 кожного кільця, загальних густинах струму, температурі, рН та ін. Наприклад, у ДМФА, де поліпірол утворюється у вигляді щільної товстої плівки, $x=0.5, y=1.3$ [6]; Γ_{max2} — максимальна поверхнева концентрація полімеру.

Швидкості адсорбції та десорбції гетероциклічної сполуки становлять:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_2)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\Gamma_{max1}} \gamma\right) \cdot \\ &\cdot \exp(\alpha(\theta_h - \theta_p)) \cdot c_h(1 - \theta_h); \\ w_{-1} &= k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_2)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\Gamma_{max1}} (1 - \gamma)\right) \cdot \\ &\cdot \exp(-\alpha(\theta_h - \theta_p)) \cdot (\theta_h - \theta_p), \end{aligned}$$

де $0 \leq \gamma \leq 1$ — константа; Γ_{max1} — максимальна поверхнева концентрація гетероциклічної сполуки.

Поведінку в електрохімічній системі будемо досліджувати за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Обчислимо функціональну матрицю Якобі для системи (5):

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Елементи функціональної матриці Якобі, враховані в стаціонарному стані, мають наступний вигляд:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} =$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = -\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}; \\
& a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + \\
& + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial q}; \\
& a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_h} = 0; \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\sum_n \left[-zFk_{\text{ел.ст}} \right. \\
& \cdot \exp\left(\alpha_n \cdot \frac{zF}{RT} \Phi_{0n}\right) + zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \\
& \cdot \left. \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta_p} \right]; \quad a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\sum_{i=1}^n zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \cdot \\
& \cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \cdot \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial q}.
\end{aligned}$$

Відомо, що автоколивання в системі через біфуркацію Хопфа наступають при умові наявності в елементах головної діагоналі матриці Якобі позитивних складових (позитивного зворотного зв'язку), оскільки негативні складові (негативний зворотний зв'язок) притаманні всім системам. Виявивши ці позитивні доданки, можна говорити про причини виникнення позитивного зворотного зв'язку. Останній буде приводити до осциляційної поведінки.

Якщо врахувати, що $\theta_h - \theta_p \geq 0$, то елемент

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}$$

буде позитивним у випадку притягуючої адсорбат—адсорбат взаємодії і взаємодії адсорбат—поверхня. Причому ця взаємодія може відбуватися не лише між молекулами гетероциклу, а і між молекулами гетероциклу та полімеру, а також між молекулами полімеру. У роботі [5] вказано, що осциляції в даній системі відбуваються при температурі 25 °С та вище. Згідно з цією моделлю, причину появи осциляцій саме при цій температурі слід шукати в критичному посиленні притягуючої адсорбат—адсорбат взаємодії та взаємодії адсорбат—поверхня.

Другу область осциляцій можна знайти із наступних міркувань. Оскільки вираз для w_2 враховує і хімічні, і електрохімічні стадії полімеризації, то w_2 залежить від Φ_0 , що визначає самоприскорення процесу зміни ступеня заповнення спершу гетероциклічною сполукою, а потім і полімером. Осциляційна поведінка трапляється при негативних значеннях Φ_0 , що звичайно має місце для си-

стем, де електроактивна специфічно адсорбована на аноді речовина є сильним відновником [10]. Це можна показати для однієї електрохімічної стадії процесу.

У даній системі $\Phi_0 < 0$ і стає все меншим від стадії до стадії через покрокове подовження спряженої системи зв'язків у молекулі, що росте (і її електронної густини на б електронів шокроку), а звідси і збільшенням енергії резонансу катіон-радикалу, а, отже, і його стабілізації. Молекулі оліго- чи полігетероциклу стає легше віддати електрон, ніж мономеру, для катіон-радикалу якого існують всього три резонансні структури, а енергія резонансу знаходиться в межах всього 92—120 кДж/моль. Стабілізація катіон-радикалу із зростанням кількості ланок підвищує швидкість відповідної електрохімічної стадії, що позитивно відображається на значенні w_2 . Так само позитивно на ньому відображається послаблення десорбції із подовженням ланцюга полімеру. Це трапляється в процесі полімеризації шокроку, причому циклічно, і це пояснює постійність осциляцій, що спостерігалася на кривих $E-t$, отриманих у роботі [1] для політіюфену, а також в роботах [5, 9] для поліпіролу.

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) є $\text{Tr } J < 0$ і $\text{Det } J = 0$, де

$$\begin{aligned}
\text{Tr} &= a_{11} + a_{22} + a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right) - \\
& - w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p} - \sum_{i=1}^n zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \cdot \\
& \cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta_p},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Det} &= a_{11}a_{22}a_{33} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{23}a_{32}a_{11} = \\
& = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{21}(a_{32}a_{13} - a_{12}a_{33}).
\end{aligned}$$

Для будь-якої системи майже завжди (для більшості значень параметрів) реалізується $\text{Tr } J < 0$, тому визначальною умовою буде $\text{Det } J = 0$. З аналізу отриманого виразу для якобіану можна зробити наступний висновок. У виразі для детермінанту нулю може бути рівним множник $(\theta_h - \theta_p)$, якщо весь гетероцикл, що адсорбувався на поверхні електрода з початку реакції до даного моменту часу, вступив у реакцію полімеризації. В такому випадку $a_{21} = a_{23} = a_{31} = a_{33} = M_{12} = 0$, для такого детермінанту один із мінорів є нульовим, а сам детермінант дорівнює нулю.

Окрім осциляцій потенціалу аноду в гальваностатичному режимі, останнім часом у таких системах спостерігалась осциляція струму в потенціостатичному режимі [5]. Тоді дана електрохімічна система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right); \\ F_2 \equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p). \end{cases}$$

Елементи функціональної матриці Якобі:

$$J_2 = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \text{де } b_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad b_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \\ &+ \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad b_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad b_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = \\ &= -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \end{aligned}$$

$$\text{Tr } J = b_{11} + b_{22}; \quad \text{Det } J = b_{11}b_{22} - b_{21}b_{12}.$$

Як і у розглянутій вище системі, можна побачити, що осциляції відбуваються у випадку притягуючої взаємодії адсорбат—адсорбат та адсорбат—поверхня головним чином між полімером та гетероциклом, що ще не вступив у реакцію при $\phi_0 < 0$ аналогічно попередньому випадку.

Однією з областей множинності стаціонарних станів може бути область параметрів при $(\theta_h - \theta_p) = 0$ та $w_2 = 0$ (одночасно), тобто коли весь адсорбований на даний момент гетероцикл полімеризувався, а реакція переривається на деякий час.

Наявність осциляцій у гальвано- та потенціостатичному режимі наводить на думку, що і в режимі сталої різниці потенціалів може спостерігатися аналогічна поведінка. В такому разі система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right); \\ F_2 \equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p); \\ F_3 \equiv \frac{dq}{dt} = \frac{U}{AR} - i_{пол}, \end{cases}$$

де U — різниця потенціалів; R — опір; A — площа електрода.

Функціональна матриця Якобі для даної системи виглядає наступним чином:

$$J = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix},$$

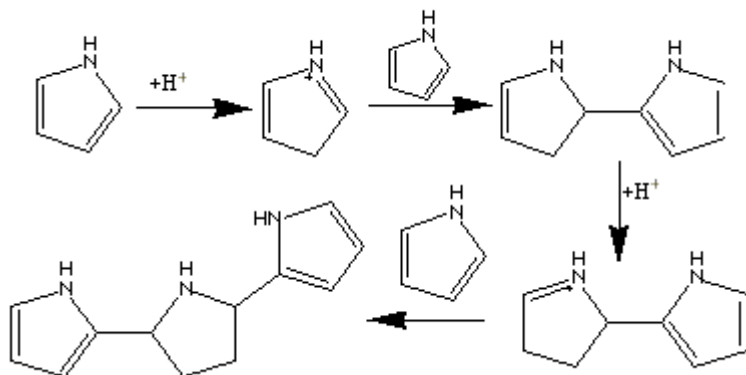
$$\begin{aligned} \text{де } g_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad g_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \\ &+ \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad g_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = -\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}; \quad g_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \\ &= \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad g_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \\ g_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial q} = (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial q}; \quad g_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_h} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial c_h}; \\ g_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial \theta} - \sum_{i=1}^n \left[-zFk_{ел.ст} \exp\left(\alpha_n \frac{zF}{RT} \phi_0\right) + \right. \\ &+ zFk_{ел.ст}(\theta_h - \theta_p) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0\right) \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi_0}{\partial \theta_p} \left. \right]; \\ g_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial q} - \sum_n zFk_{ел.ст}(\theta_h - \theta_p) \cdot \\ &\cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \cdot \phi_0\right) \cdot \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi_0}{\partial q}. \end{aligned}$$

У даному випадку знову присутні дві області осциляцій, описані вище. Третя область виникає впродовж реакції, коли одночасно падає заряд поверхні і зростає опір системи. Тоді $\frac{\partial R}{\partial q} < 0$.

Це визначає можливість осциляцій при утворенні частково спряженого полімеру із низькою провідністю, коли електрод пасивується, а також при утворенні низькоємного полімеру. Наприклад, у випадку полімеризації піролу в сухому ацетонітрилі з кислим електролітом, коли в утвореному на одній із проміжних стадій тримері середнє кільце піролідінове і спряжена система розірвана [2] (див. схему далі).

Знаходження області множинності стаціонарних станів для даної системи вимагає громіздких розрахунків, оскільки у виразі для детермінанту немає членів, що могли б бути рівними нулю і саме знаходження таких областей вимагає обчислення вкладу кожного із доданків різного знаку. Тому множинність стаціонарних станів обчислюється для кожної окремо взятої системи.

Таким чином, осцилятивна поведінка в сис-



темі, що являє собою часову дисипативну структуру, підтримується достатнім обсягом адсорбції гетероциклічної сполуки на поверхню електрода та наявністю достатньої кількості вакантних місць і достатнім переміщенням ряду вже полімеризованих молекул гетероциклічної сполуки вглиб полімеру. Аналіз моделі підтверджує гіпотезу наявності поверхневої нестійкості, висловлену в роботі [1].

Подібне дослідження може сприяти інтенсифікації процесу електрохімічного синтезу провідних полімерів. Воно може допомогти при вирішенні проблем електрохімічного синтезу полімерів як для потреб нанотехнології, так і у промислових цілях. Його можна застосувати для аналогічних процесів електрохімічної полімеризації одно- і багатоядерних аренів та їх похідних, ізолюваних і конденсованих шестичленних гетероциклів та їх похідних, фулеренів, алкінів, енінів.

РЕЗЮМЕ. Установлены причины электрохимических колебаний в системах с электрополимеризацией фурана, пиррола, тиофена и их производных. С использованием линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа получены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторного поведения и показано, что причиной последних может служить притягивающее адсорбат—адсорбат взаимодействие

и/или анодное окисление сильных восстановителей, которые образуются на протяжении всей полимеризации. Множественность стационарных состояний может возникнуть в случае полного превращения в полимер количества молекул гетероциклического соединения, которое адсорбировалось на электроде к данному моменту времени.

SUMMARY. The causes of the electrochemical oscillations with the electropolymerization of furan, pyrrole, thiophene and derivatives are investigated. Using the linear unstableness theory and the bifurcation analysis, we've studied the conditions of unstableness of stationary states and of the oscillatory behavior and it's shown, that it can be caused by attractive adsorptive-adsorptive co-action and the anodic oxidation of the strong reductants, forming while the polymerization process. The multiplicity of stationary states can succeed in cause of the metamorphosis of the entire amount of heterocyclic compound, adsorbed on the electrode surface by that, to a polymer.

1. Das I., Agrawal N.R., Ansari S.A., Gupta S.K. // *Ind. J. Chem.* -2008. -**47A**. -P. 1798—1803.
2. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Saboraud G. // *Chem. Soc. Rev.* -2000. -№ 29. -P. 283—293.
3. Kaneto K., Yoshino K., Iniushi Y. // *Solid State Com.* -1983. -**46**, № 5. -P. 389—391.
4. Roncali J. // *Chem. Rev.* -1992. -**92**, № 711.
5. Ba-Shammakh M.S., Rahman S.U., Abul-Hamayel M.A., Kahraman R. // *AC 1 – Organic and Bioorganic electrochemistry general session.* -Paris, 27th of April – 2nd of May 2003. -№ 2468.
6. Otero T.F., Arevalo A.H. // *J. Braz. Chem. Soc.* -1994. -**5**, № 3. -P. 183—189.
7. Ates M. // *Int. J. Electrochem. Science.* -2009. -**4**. -P. 980—992.
8. Ates M. // 4 Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konf. (NanoTr4). -Istanbul Teknik. Universit., Turkey. -9th—13th of June 2008.
9. Das I., Agrawal N.R., Gupta S.K., Rastogi R.P. // *J. Phys. Chem.* -2009. -**113**. -P. 5296—5301.
10. Ткачук М.М. Дис. ... канд. хім. наук. -Чернівці, 2008.

Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича

Надійшла 03.11.2009