





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی نظری خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده
با فنیل و مشتقات آن

دانشجو:

محمد غلامی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زینب موسوی تکیه

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم به مادر

که سرودن از عشق بدون او بدر دادن واژه است و بس

تقدیر و تشکر:

حال که به یاری پروردگار، این دوره از تحصیلات خود را به پایان رساندم، بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌شائبه‌ی پدر و مادر عزیز و خواهر و برادر

نازنینم که بهواره مشوق و پشتیبان من بوده‌اند و ادامه این راه را برایم هموار نمودند، تشکر کنم.

از جناب آقای دکتر حسین نیکوفر که راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند سپاسگذاری می‌نمایم.

بچنین از زحمات تمامی دوستان و همه کسانی که مراد انجام این پروژه یاری کردند، به ویژه دوستان عزیزم امین پور بهرامیان، مختار کجغلی، احسان

عظیم فرد، احمد قوچانی مقدم، حسن دانش‌نژاد، مهدی محسنی، محسن پویان، لیلیا حاجی اشرفی، کامران ولدی، سلمان فتحی و ابو فضل سعودی صمیمانه

قدردانی می‌کنم و بهترین سرنوشت‌ها را برای آنان آرزو دارم.

چکیده:

در این پایان‌نامه به الیگوتیوفن‌ها به عنوان یکی از پلیمرهای رسانا توجه شده است و تاثیر بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با استخلاف فنیل، بر خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها بررسی شده است. ساختار کلیه الیگومرهای مورد مطالعه در سطح نظری $DFT-B3LYP/6-31G^{**}$ بهینه گردیده است. نتایج محاسبات روی ساختار الیگوتیوفن‌ها نشان می‌دهد که الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل زوایای پیچشی کوچکتری داشته و ساختار آن‌ها به مسطح نزدیک می‌شود. طول پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی سیستم مزدوج الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل به هم نزدیک‌تر بوده و از نظر ساختاری شرایط مناسب‌تری را برای عدم استقرار بار الکتریکی نشان می‌دهند. شکاف انرژی در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل در مقایسه با الیگومرهای متناظر کاهش نشان می‌دهد که موجب تسهیل انتقال بار در زنجیره‌ی الیگومری می‌گردد. نتایج سرعت تزریق حامل بار نشان می‌دهد که سرعت تزریق الکترون و حفره در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل بیشتر از الیگوتیوفن‌های متناظر می‌باشد. توزیع چگالی اسپین در طول زنجیره‌ی مزدوج الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل تغییرات کمتری دارد که منجر به عدم استقرار بهتر بار در طول زنجیره‌ی مزدوج می‌گردد. مطالعات روی خصوصیات الکترونی الیگومرها نشان داد که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری، ویژگی‌های مربوط به رسانایی این دسته از مواد بهبود می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد تاثیر بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومرها با فنیل، با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: پلیمرهای رسانا، الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل، نظریه‌ی تابعی چگالی، خواص ساختاری، خواص الکترونی

مقالات مستخرج از پایان نامه:

A DFT study on structural properties of phenyl-capped oligothiophenes

(پانزدهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، تهران، شهریور ۹۱)

Theoretical investigation of phenyl group effect as an end-substitution on electronic properties of oligothiophenes

(پانزدهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، تهران، شهریور ۹۱)

فهرست مطالب

فصل اول: پلیمرهای رسانا

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	تاریخچه	۵
۳-۱	انواع پلیمرهای رسانا	۷
۴-۱	تقویت (دوپه کردن) پلیمرهای رسانا	۹
۱-۴-۱	مفهوم تقویت (دوپه کردن)	۹
۲-۴-۱	ماهیت مواد تقویت کننده	۱۰
۳-۴-۱	تقویت شیمیایی	۱۱
۴-۴-۱	تقویت الکتروشیمیایی	۱۳
۵-۴-۱	برگشت پذیری	۱۴
۶-۴-۱	تخریب پلیمرهای رسانای تقویت شده	۱۴
۵-۱	روش های تهیه پلیمرهای رسانا	۱۵
۱-۵-۱	پلیمر شدن شیمیایی	۱۵
۲-۵-۱	پلیمر شدن الکتروشیمیایی	۱۶
۶-۱	رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا	۱۸
۱-۶-۱	نظریه ی نوار	۲۰
۲-۶-۱	مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا	۲۴
۳-۶-۱	مکانیزم پرش	۲۵
۷-۱	کاربردهای پلیمرهای رسانا	۲۷
۸-۱	مزایا و معایب پلیمرهای رسانا	۳۲

۳۳ ۹-۱ تیوفن
۳۴ ۱۰-۱ پلی تیوفن
۳۵ ۱۱-۱ استخلاف کردن الیگوتیوفن‌ها

فصل دوم: روش‌های محاسباتی

۳۷ ۱-۲ شیمی محاسباتی
۳۹ ۲-۲ مکانیک کوانتومی
۴۲ ۳-۲ روش‌های آغازین (Ab Initio)
۴۴ ۱-۳-۲ روش هارتری-فاک (HF)
۴۸ ۴-۲ روش‌های نیمه تجربی
۵۱ ۵-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)
۵۲ ۱-۵-۲ روش کوهن-شام (KS)
۵۵ ۲-۵-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۵۷ ۳-۵-۲ تقریب اصلاحی گرادیان (GGA)
۵۸ ۶-۲ روش‌های مکانیک مولکولی
۶۱ ۷-۲ توابع پایه
۶۱ ۱-۷-۲ توابع نوع اسلیتر (STO)
۶۲ ۲-۷-۲ توابع نوع گوسی (GTO)
۶۳ ۸-۲ مجموعه‌های پایه
۶۴ ۱-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی کمینه
۶۵ ۲-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته
۶۵ ۱-۲-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی زتا-چندگانه
۶۶ ۲-۲-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی والانس-شکافته شده
۶۶ ۳-۲-۸-۲ توابع قطبش
۶۷ ۴-۲-۸-۲ توابع نفوذی

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ بهینه سازی ساختار هندسی الیگوتیوفن ها..... ۷۰
- ۲-۳ بررسی ساختاری الیگوتیوفن ها..... ۷۲
- ۱-۲-۳ مسطح بودن زنجیره ی الیگوتیوفن ها..... ۷۲
- ۲-۲-۳ پارامتر تناوب پیوند..... ۷۵
- ۳-۲-۳ ضریب کینوئیدی..... ۷۸
- ۴-۲-۳ طول پیوندهای سیستم مزدوج..... ۸۰
- ۳-۳ بررسی خصوصیات الکترونی الیگوتیوفن ها..... ۸۴
- ۱-۳-۳ اوربیتال های پیشانی..... ۸۴
- ۲-۳-۳ طیف UV/Vis الیگوتیوفن ها..... ۹۱
- ۳-۳-۳ انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی..... ۹۴
- ۴-۳-۳ سرعت تزریق حامل بار..... ۹۷
- ۵-۳-۳ توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه ها..... ۱۰۰
- ۴-۳ نتیجه گیری..... ۱۰۸
- ۵-۳ آینده نگری..... ۱۰۹
- منابع..... ۱۱۰

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) الف : سیس-پلی‌استیلن ، ب : ترانس-پلی‌استیلن..... ۶
- شکل (۲-۱) اثر غلظت تقویت‌کننده بر رسانایی پلیمر (تقویت پلی‌استیلن در محلول اسید سولفوریک آبی)..... ۱۳
- شکل (۳-۱) اثر دما بر رسانایی فلز نقره و پلیمر رسانای پلی‌استیلن..... ۱۹
- شکل (۴-۱) مقایسه رسانایی مواد مختلف و پلیمرهای رسانا (بر حسب زیمنس بر سانتی‌متر)..... ۲۰
- شکل (۵-۱) نوارهای انرژی در رساناها، نیمه‌رساناها و نارساناها..... ۲۱
- شکل (۶-۱) تغییرات زنجیره‌ی پلیمری در اثر تقویت..... ۲۲
- شکل (۷-۱) اثر تقویت (دوپه کردن) بر شکاف انرژی در پلیمرهای رسانا..... ۲۳
- شکل (۸-۱) ایجاد نوارهای حد واسط در شکاف نواری پلیمرهای رسانا..... ۲۵
- شکل (۹-۱) انتقال حامل‌های بار در پلیمرهای رسانا..... ۲۶
- شکل (۱۰-۱) کاربردهای صنعتی پلیمرهای رسانا..... ۲۸
- شکل (۱۱-۱) تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن..... ۳۳
- شکل (۱-۳) نمایش و نام اختصاری الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه شامل دی‌تیوفن (2T)، تری‌تیوفن (3T)، تترا تیوفن (4T)، پنتاتیوفن (5T)، هگزاتیوفن (6T)، دی‌تیوفن بسته شده با فنیل (P2TP)، تری‌تیوفن بسته شده با فنیل (P3TP)، تترا تیوفن بسته شده با فنیل (P4TP)، پنتاتیوفن بسته شده با فنیل (P5TP)، هگزاتیوفن بسته شده با فنیل (P6TP)..... ۷۱
- شکل (۲-۳) نمایش زوایای پیچشی $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ و α_5 بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن و زوایای پیچشی α' و α'' بین حلقه‌های فنیل-تیوفن در P6TP..... ۷۲
- شکل (۳-۳) نمایش طول پیوندهای $\Gamma_{\alpha\alpha}$ و $\Gamma_{\alpha\beta}$ و شماره‌گذاری اتم‌ها در P6TP..... ۷۶
- شکل (۴-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 2T و P2TP..... ۸۱
- شکل (۵-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 3T و P3TP..... ۸۲
- شکل (۶-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 4T و P4TP..... ۸۲
- شکل (۷-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 5T و P5TP..... ۸۳

- شکل (۸-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 6T و P6TP..... ۸۳
- شکل (۹-۳) نمایش اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف HOMO-LUMO، Δ ، برای nTها و PnTPها در حالت خنثی..... ۸۵
- شکل (۱۰-۳) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در nTها و PnTPها (شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)..... ۹۱
- شکل (۱۱-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای nTها و PnTPها..... ۹۴
- شکل (۱۲-۳) نمودار تغییرات λ_{max} بر حسب n برای nTها و PnTPها..... ۹۴
- شکل (۱۳-۳) سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی..... ۹۸
- شکل (۱۴-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 2T(+) و P2TP(+). ۱۰۱
- شکل (۱۵-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(+) و P3TP(+). ۱۰۲
- شکل (۱۶-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(+) و P4TP(+). ۱۰۲
- شکل (۱۷-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(+) و P5TP(+). ۱۰۳
- شکل (۱۸-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(+) و P6TP(+). ۱۰۳
- شکل (۱۹-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 2T(-) و P2TP(-). ۱۰۴
- شکل (۲۰-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(-) و P3TP(-). ۱۰۴
- شکل (۲۱-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(-) و P4TP(-). ۱۰۵
- شکل (۲۲-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(-) و P5TP(-). ۱۰۵
- شکل (۲۳-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(-) و P6TP(-). ۱۰۶

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) اصطلاح شیمیایی، بار و اسپین سولیتون‌ها، پلارون‌ها و بای‌پلارون‌ها در پلیمرهای رسانا..... ۲۴
- جدول (۱-۲) تعداد توابع پایه‌ی کمینه برای عناصر بخش اول جدول تناوبی..... ۶۴
- جدول (۱-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی (بر حسب درجه)..... ۷۴
- جدول (۲-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT ها و $PnTP$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب درجه)..... ۷۴
- جدول (۳-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT ها و $PnTP$ ها در حالت آنیونی (بر حسب درجه)..... ۷۵
- جدول (۴-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی (بر حسب آنگستروم)..... ۷۷
- جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nT ها و $PnTP$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب آنگستروم)..... ۷۷
- جدول (۶-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nT ها و $PnTP$ ها در حالت آنیونی (بر حسب آنگستروم)..... ۷۸
- جدول (۷-۳) مقادیر $\bar{R}_{Singlet}$ ، $\bar{R}_{Doublet}$ (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی..... ۷۹
- جدول (۸-۳) مقادیر $\bar{R}_{Singlet}$ ، $\bar{R}_{Doublet}$ (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت کاتیونی..... ۷۹
- جدول (۹-۳) مقادیر $\bar{R}_{Singlet}$ ، $\bar{R}_{Doublet}$ (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت آنیونی..... ۸۰
- جدول (۱۰-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی (بر حسب الکترون ولت)..... ۸۴
- جدول (۱۱-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g ، و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nT ها و $PnTP$ ها..... ۹۲
- جدول (۱۲-۳) مقادیر انرژی‌های الکترونی nT ها و $PnTP$ ها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی..... ۹۶
- جدول (۱۳-۳) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای nT ها و $PnTP$ ها..... ۹۶
- جدول (۱۴-۳) مقادیر سرعت تزریق حامل‌های بار در $PnTP$ ها نسبت به nT های متناظر..... ۹۹
- جدول (۱۵-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nT ها و $PnTP$ ها، در حالت خنثی..... ۱۰۶

جدول (۱۶-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nTPها و TPnها، در حالت کاتیونی.....۱۰۷

جدول (۱۷-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nTPها و TPnها، در حالت آنیونی.....۱۰۷

فصل اول

پلیمرهای رسانا

۱-۱ مقدمه

پلیمرها^۱ مولکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی واحد تکراری کوچک‌تر به نام مونومر^۲ تشکیل شده‌اند و دارای وزن مولکولی بالایی می‌باشند [۱]. پلیمرها انواع و کاربردهای زیادی داشته و استفاده از این مواد در زندگی روزمره، ابزار و صنایع گوناگون به وفور به چشم می‌خورد. دسته‌ای از پلیمرها، پلیمرهای مزدوج^۳ هستند که در زنجیره‌ی خود پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی متناوب دارند و در حقیقت از یک مونومر غیراشباع پدید آمده‌اند. شاید تا حدود ۴۰ سال پیش کسی تصور نمی‌کرد که یک پلیمر یا پلاستیک بتواند رسانای جریان الکتریسته باشد. اساساً پلیمرها جزء مواد نارسانا یا عایق محسوب می‌شوند و حتی به عنوان پوشش‌های عایق الکتریکی کاربرد دارند. اما از اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی که پلیمرهای مزدوج تولید شدند، این تصورات تغییر کرد. این پلیمرها می‌توانند رسانا باشند و الکترون‌ها را در طول زنجیر خود جابه‌جا کنند. این کشف شگفت‌انگیز شاخه‌ی جدیدی را در دانش پلیمر به نام پلیمرهای رسانای الکتریکی^۴ ایجاد نمود که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است.

اگر چه رسانایی پلیمرهای مزدوج در حد فلزاتی چون نقره، مس و حتی آهن نیست، اما تلفیقی از خواص فلزی (رسانایی) و پلیمری، این مواد را هم از فلزات و هم از پلیمرها متمایز و ممتاز کرده است. در حقیقت هر چند این مواد به عنوان پلیمرهای رسانا شناخته می‌شوند، اما تنها خاصیت رسانایی آن‌ها نیست که مورد توجه قرار دارد. به عنوان مثال گفته می‌شود که هزینه‌ی محافظت از خوردگی پل گلدن گیت^۵ در سانفرانسیسکو سالانه ۲۷ میلیارد دلار است. چنین هزینه‌های گزافی، توجه به روش‌های نوین، کم هزینه و کارآمدتر به جای روش‌های سنتی محافظت از خوردگی را بیشتر

¹ Polymer

² Monomer

³ Conjugated Polymers

⁴ Electrically Conductive Polymers

⁵ Golden Gate Bridge

کرده است. یکی از این روش‌ها پوشش دهی فولاد با پلیمرهای رسانا برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی است [۲]. پلیمرهای مزدوج مجموعه‌ای از خواص الکتریکی، خصوصیات پلیمری نظیر انعطاف‌پذیری، چگالی کم، بهبودپذیری آسان ساختار، خواص نوری و دیگر ویژگی‌های جالب توجه را دارا هستند [۳]. چنین ویژگی‌هایی است که محققان را بر آن داشته است که در جهت رفع برخی عیوب این مواد نظیر حلالیت کم و . . . و یا بهبود خواص مفید آن‌ها تلاش گسترده‌ای را انجام دهند. امروزه به دلیل آن‌که پلیمرهای مزدوج رسانایی قابل ملاحظه‌ای دارند به آن‌ها فلزات آلی^۱ یا فلزات سنتزی^۲ نیز گفته می‌شود. نقش این پلیمرها در صنایع، پزشکی و سایر امور زندگی غیر قابل انکار است. اهمیت این مواد تا اندازه‌ای است که به آن‌ها مواد قرن بیست و یکم گفته می‌شود [۴].

مطالعه روی پلیمرهای رسانا در سال ۱۹۷۷ با کشف تغییر در رسانایی الکتریکی پلی‌استیلن در اثر تقویت (دوپه کردن^۳) با I_2 ، Br_2 و AsF_5 گسترش یافت [۵]. در پی آن سایر پلیمرهای مزدوج با خصوصیات الکتریکی و الکتروشیمیایی جالب توجه، کشف و تقویت روی آن‌ها صورت گرفت. رسانایی الکتریکی این پلیمرها از طریق اکسید کردن شیمیایی یا الکتروشیمیایی (تقویت نوع p) و گاهی از طریق کاهش شیمیایی یا الکتروشیمیایی (تقویت نوع n) افزایش می‌یابد. اگرچه اولین نمونه‌ی پلیمرهای رسانا، پلی‌استیلن، در اثر تقویت، بیشترین میزان رسانایی را در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا نشان می‌دهد، اما ناپایداری گرمایی و ذاتی، نامحلول بودن، غیر قابل ذوب بودن و عدم فرایندپذیری، مانع کاربردهای صنعتی آن شده است. پس از آن پلیمرهای دارای واحدهای هتروسیکل در زنجیره‌ی پلیمری با رسانایی الکتریکی قابل توجه تولید شدند که پایداری و فرایندپذیری زیادی در هر دو حالت خنثی و تقویت شده در مقایسه با پلی‌استیلن داشتند [۶].

در بررسی پلیمرهای رسانا مشخص گردید که رسانایی این پلیمرها ثابت نیست و بسته به شرایط سنتزی و نوع تقویتی که روی آن‌ها انجام می‌گیرد می‌تواند متغیر باشد. این رسانایی متغیر

¹ Organic Metals

² Synthetic Metals

³ Doping

گستره‌ی وسیعی از رسانایی شامل نیمه رساناها تا محدوده‌ی فلزاتی مثل مس و آهن را دربر می‌گیرد که امتیاز دیگری برای این دسته از مواد است. این پدیده، دریچه‌ی جدیدی را برای فعالیت‌ها و پژوهش‌های دانشمندان در زمینه‌ی پلیمرهای مزدوج باز کرده است. امروزه اثر استخلاف‌های گوناگون بر خواص پلیمرهای مزدوج، اثر حلال، اثر نوع و میزان تقویت‌کننده‌ها^۱، روش‌های سنتزی متفاوت و تاثیر گونه‌های مسدود کننده‌ی زنجیره‌ی پلیمری بر پلیمرهای رسانا، زمینه‌ساز تحقیقات وسیع در این علم شده است.

امروزه یکی از متداول‌ترین روش‌های انجام مطالعات در شیمی، استفاده از روش‌های شیمی محاسباتی است. با به کارگیری این روش‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای رایانه‌ای مناسب، می‌توان مسائل شیمیایی را با بررسی ساختار و خواص مولکول‌ها، به صورت نظری مورد مطالعه قرار داد. مطالعات محاسباتی می‌تواند نقطه‌ی شروعی برای سنتزهای آزمایشگاهی باشد و یا به عنوان روش کمکی جهت درک داده‌های تجربی مثل موقعیت و منشاء نوارهای طیف‌سنجی عمل نماید. همچنین این مطالعات می‌تواند امکان وجود مولکول‌های ناشناخته را پیش‌بینی کرده و یا مکانیزم واکنش‌هایی را که به آسانی امکان مطالعه‌ی آن‌ها وجود ندارد ارائه دهد. بنابراین روش‌های محاسباتی می‌توانند به عنوان روش‌های مکمل در کنار روش‌های تجربی مورد توجه قرار گیرد. امروزه با پیشرفت سریع در فن‌آوری رایانه‌ها و افزایش نرم‌افزارهای مربوط به روش‌های محاسباتی، انجام مطالعات نظری با استفاده از روش‌های شیمی محاسباتی، گسترش زیادی یافته است. در این پایان‌نامه قصد داریم با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۲، اثر بسته شدن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها^۳ (موقعیت‌های α و α') توسط استخلاف فنیل^۴ را بر خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها، از دیدگاه شیمی کوانتومی مورد بررسی قرار دهیم.

¹ Dopants

² Density Functional Theory

³ Oligothiophenes

⁴ Phenyl Substituent

۱-۲ تاریخچه

پلیمرها مولکول‌های بزرگ یا ماکرومولکول‌هایی^۱ هستند که از اتصال تعداد زیادی مونومر (۱۰۶-۱۰^۲) یا واحدهای تکراری کوچکتر ساخته شده‌اند. واژه‌ی پلیمر از کلمات یونانی پلی^۲ به معنی بسیار و مروس^۳ به معنی قسمت، قطعه یا پاره گرفته شده است. به همین دلیل در واژه‌نامه‌های فارسی در بسیاری مواقع بسیار نامیده می‌شود. از اتصال تعداد کمی از مونومرها به یکدیگر پلیمری با وزن مولکولی کم حاصل می‌گردد که الیگومر نامیده می‌شود. واژه‌ی الیگومر از کلمه یونانی الیگوس^۴ یعنی کم گرفته شده است [۱]. به‌طور کلی محصولات ساخته شده از پلیمرها نارسا بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور جریان الکتریسیته از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل از مواد پلیمری در صنایع الکترونیک و الکتروتکنیک برای عایق کاری کابل‌های انتقال الکتریسته، صفحات انتقال الکتریسته و روکش باطری‌ها استفاده می‌شود. شاید تا حدود ۴۰ سال پیش کسی تصور نمی‌کرد که یک پلیمر یا پلاستیک بتواند رسانای جریان الکتریسته باشد. اما با کشف اثر دوپه کردن به روی پلی‌استیلن در سال ۱۹۷۷، توجه موسسات تحقیقاتی و مراکز علمی بسیاری به این نوع پلیمرها معطوف گردید [۵].

تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانای الکتریکی به سال ۱۸۶۲ باز می‌گردد. در آن سال لدبای^۵ در کالج بیمارستان لندن با اکسایش آندی آنیلین در اسید سولفوریک ماده‌ی رسانایی بدست آورد که شاید پلی‌آنیلین بود. در اوایل دهه‌ی ۱۸۷۰ مشخص شد که پلیمر غیر آلی قابل انفجار پلی‌نیتريدگوگرد [(SN)_x] در دماهای بسیار پایین یک ابر رساناست. اما ماده‌ای که باعث تحقیقات فراوان در زمینه پلیمرهای رسانا شد، پلی‌استیلن بود.

¹ Macromolecules

² Poly

³ Meros

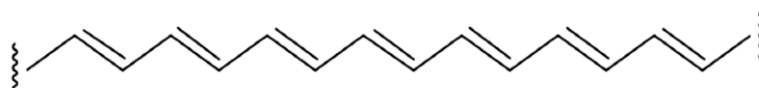
⁴ Oligos

⁵ H. Letheby

پلی‌استیلین برای اولین بار در سال ۱۹۵۸ در آزمایشگاه ناتا^۱ به طور مستقیم از پلیمر شدن استیلین به دست آمد [۷]. به علت حساسیت پودر سیاه رنگ حاصل در مقابل اکسایش و فقدان فناوری مناسب جهت بهره برداری از آن، آزمایش‌های بیشتر روی آن انجام نشد و حتی در این مورد مطلبی هم نوشته نشد. چند سال بعد، در سال ۱۹۷۰ در اثر یک اتفاق ساده، یکی از دانشجویان شیراکاوا^۲ در انستیتو تکنولوژی توکیو پلی‌استیلینی را به دست آورد که رنگ و شکل دیگری داشت. ایتو^۳ طی فرایند پلیمر کردن استیلین، که مقدار کاتالیزور را اشتباهاً هزار برابر مقدار لازم افزوده بود و فراموش کرده بود مخلوط واکنش را به هم بزند، پلی‌استیلین را به صورت یک فیلم مسی رنگ روی سطح کاتالیزور به دست آورد [۸،۹]. این فیلم بعدها به نام شیراکاوا معروف شد. این فیلم مسی رنگ سیس-پلی‌استیلین بود و رسانایی در حدود 10^{-8} - 10^{-7} S cm⁻¹ داشت. شیراکاوا بعداً ترانس-پلی‌استیلین را به صورت فیلم نقره‌ای رنگ با رسانایی در حدود 10^{-3} - 10^{-2} S cm⁻¹ به دست آورد.



all-cis-polyacetylene الف
(copper coloured)



all-trans-polyacetylene ب
(silver coloured)

شکل (۱-۱) الف : سیس-پلی‌استیلین ، ب : ترانس-پلی‌استیلین [۱۰]

در سال ۱۹۷۵ هیگ^۴ و مک دایارمید^۵ که در حال مطالعه‌ی خواص فلزی پلیمر غیر آلی کووالانسی [(SN)x] بودند، شیراکاوا را در توکیو ملاقات کردند و با یکدیگر در دانشگاه پنسیلوانیا روی پلیمر کردن استیلین کار کردند و توسط عمل دوپه کردن، توانستند برای اولین بار رسانایی الکتریکی پلی‌استیلین را

¹ G. Natta

² H. Shirakawa

³ T. Ito

⁴ A. J. Heeger

⁵ A. G. Mac Dairmid

تا تقریباً 10^{10} برابر رسانایی پلی استیلین اولیه افزایش دهند [۵]. هیگر، مک‌دایارمید و شیراکاوا به خاطر این کشف مهم، موفق به دریافت جایزه نوبل در سال ۲۰۰۰ میلادی شدند. در اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ گروه نارمان^۱ موفق به ساخت پلی استیلینی با رسانایی بالا (100000 S cm^{-1}) با استفاده از روغن سیلیکون به عنوان حلال برای تهیه کاتالیزور شدند [۱۱]. به زودی گروه‌های مختلفی از سراسر جهان شروع به تحقیق برای یافتن پلیمرهای رسانای جدید نمودند. با شروع دهه‌ی ۱۹۹۰ پلیمرهای رسانای جدیدی مانند پلی پیرول^۲ (PPy)، پلی تیوفن^۳ (PT)، پلی پارافنیلن^۴ (PPP)، پلی فنیلین وینیلن^۵ (PPV) معرفی و اصلاح شیمیایی آن‌ها به سرعت توسعه یافت.

اگر چه پلی استیلین همچنان بیشترین رسانایی را در میان پلیمرهای رسانا داراست، اما به دلیل سهولت اکسایش در برابر هوا و حساسیت به رطوبت کاربرد تجاری چندانی پیدا نکرده است. پلیمرهایی که رسانایی آن‌ها بین $10^2 - 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ است، از پایین‌ترین حد رسانایی رساناهای فلزی برخوردارند. به همین دلیل جایگزین کردن این پلیمرها به جای فلزاتی مانند مس یا آلومینیوم غیر عملی و غیر معقول به نظر می‌رسد؛ ولی با توسعه علوم و تکنولوژی، موارد کاربرد بسیاری برای این نوع پلیمرها، و حتی پلیمرهایی با رسانایی بسیار کمتر پیدا شده است. امروزه تحقیقات گسترده‌ای در زمینه پلیمرهای رسانا، در جهت بهبود و کنترل خواص الکتریکی و مکانیکی آن‌ها در حال انجام است.

۱-۳ انواع پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از: پلیمرهای مرکب، پلیمرهای

رسانای یونی، پلیمرهای اکسایشی و کاهش‌ی، پلیمرهای رسانای الکتریکی [۱۲].

¹ H. Narmaan

² Polypyrrole

³ Polythiophene

⁴ Polyparaphenylene

⁵ Polyphenylenevinylene

۱. پلیمرهای مرکب

در این دسته از مواد، یک ماده‌ی زمینه‌ی غیررسانا توسط یک ماده‌ی رسانا نظیر فلز یا کربن به اشکال مختلف آن مثل پودر، پولک، الیاف و ... به منظور افزایش رسانایی پر می‌شود. شرط رسانایی در این پلیمرها یکنواختی و تماس مواد رسانا با یکدیگر در کل زمینه‌ی رسانا است. از این پلیمرها به عنوان پوشش‌های ضد بار ساکن و جایگزین لحیم در خودروها و ... استفاده می‌شود [۱۲].

۲. پلیمرهای رسانای یونی

این پلیمرها از نوع پلیمرهای آلی هستند که در آن‌ها بار الکتریکی توسط یون‌ها منتقل می‌شود. پلی(اتیلن‌اکساید) مثالی از این دسته پلیمرهاست. این پلیمرها در صنعت باتری اهمیت دارند [۱۲].

۳. پلیمرهای اکسایشی و کاهش‌ی

این پلیمرها دارای مراکز فعال الکتریکی ثابت^۱ (مراکز اکسند و کاهنده^۲) هستند و با این‌که این مراکز با یکدیگر در تماس نیستند، الکترون‌ها را با مکانیزم پرش^۳ انتقال می‌دهند [۱۲].

۴. پلیمرهای رسانای الکتریکی

این گروه دارای پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب هستند. این پیوندهای متناوب یک شبکه π وسیع و گسترده تشکیل می‌دهند و جابه‌جایی الکترون در این شبکه π منبع رسانایی است. در پلیمرهای رسانای الکتریکی، رسانایی در یک زنجیره‌ی پلیمری بر اساس ماهیت مزدوج مولکول‌های پلیمر و در نتیجه‌ی تحرک الکترون‌های π است، در حالی که در پلیمرهای اکسایشی و کاهش‌ی، این رسانایی بر اساس مراکز اکسند و کاهنده‌ی ثابت است [۱۲].

¹ Immobilized Electroactive Centers

² Redox Centers

³ Hopping

در بین پلیمرهای رسانای ذکر شده در بالا، پلیمرهای رسانای الکتریکی خواص بهتر و کاربردهای بیشتری دارند و تحقیقات وسیع‌تری به منظور بهینه‌سازی خواص و کاربردهای آن‌ها در مراکز علمی و پژوهشی سراسر جهان صورت گرفته است. در این تحقیق، منظور از پلیمرهای رسانا، پلیمرهای رسانای الکتریکی یا پلیمرهای مزدوج است.

۴-۱ تقویت (دوپه کردن) پلیمرهای رسانا

۱-۴-۱ مفهوم تقویت (دوپه کردن)

اصطلاح "دوپه کردن" از لغت نامه اجسام نیمه‌رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده‌ی الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهایی با سیستم π مزدوج شوند. بنابراین عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده یک ناخالصی در پلیمر است و دوپه کردن می‌تواند به عنوان یک واکنش اکسایش-کاهش مورد توجه قرار گیرد. یکی از ویژگی‌های بی نظیر پلیمرهای رسانا در مقایسه با نیمه‌رساناهای تجارتي و فلزات این است که با عمل تقویت یا دوپه کردن توسط معرف‌های اکسنده یا کاهنده، می‌توان رسانایی آن‌ها را از محدوده عایق تا فلز کنترل کرد [۱۳]. همان‌طور که گفته شد، تقویت یا دوپه کردن به معنی افزایش رسانایی پلیمر با استفاده از عناصر اکسنده و کاهنده است. اکسایش پلیمر را تقویت نوع p و کاهش آن را تقویت نوع n می‌گویند. تقویت پلیمرهای رسانا عبارت از پخش تصادفی عوامل تقویت‌کننده در ساختار منظم یک زنجیره‌ی پلیمری است. تقویت باعث تشکیل عیوب مزدوج مثل سولیتون‌ها^۱، پلارون‌ها^۲ یا بای‌پلارون‌ها^۳ می‌شود (که در بخش‌های آتی با آن‌ها بیشتر آشنا می‌شویم) و حضور این عیوب باعث کاهش شکاف نواری پلیمر اولیه شده و امکان انتقال الکترون را افزایش می‌دهد. به طور کلی پلیمرهای رسانا را به روش‌های شیمیایی،

¹ Solitons

² Polarons

³ Bipolarons

الکتروشیمیایی، تقویت خود به خودی^۱، تقویت ناشی از تابش^۲ و تقویت ناشی از تبادل یونی می‌تواند تقویت کرد [۱۴]. دو روش اول به علت سهولت روش و هزینه‌ی کم کاربرد بیشتری دارند. البته تقویت ناشی از هر روش، خواص و کاربردهای مخصوص خود را دارد. به عنوان مثال کنترل پتانسیل شیمیایی از مزایای روش الکتروشیمیایی است ولی در روش شیمیایی می‌توان رسانایی را به نزدیکی رسانایی مس رساند. تقویت الکتروشیمیایی در کاربردهایی نظیر باتری‌های الکتروشیمیایی و پنجره‌های الکتروکرومیک و هوشمند و سلول‌های الکتروشیمیایی نوردهنده کاربرد دارد و کاربرد تقویت شیمیایی در الکترودهای شفاف و محافظ الکترومغناطیس است. تقویت علاوه بر این که موجب افزایش رسانایی می‌شود، با وارد شدن یون مخالف تعادل بار را نیز تامین می‌کند [۱۵].

۱-۴-۲ ماهیت مواد تقویت کننده

مواد تقویت کننده یا دوپانت‌ها اساساً عوامل اکسیدکننده یا احیاکننده‌ی قوی هستند. این مواد می‌توانند مولکول‌های خنثی، ترکیبات و یا نمک‌هایی باشند که به راحتی مواد تقویت کننده‌ی یونی، آلی یا پلیمری تشکیل می‌دهند. ماهیت مواد تقویت کننده نقش مهمی را در پایداری پلیمر رسانا بر عهده دارد. برای مثال پلی‌استیلن تقویت شده با پرکلریک اسید به آب و اکسیژن حساس نیست، و یا تقویت پلی‌استیلن با سدیم فلوراید به روش الکتروشیمیایی، این پلیمر را نسبت به اکسیژن بسیار مقاوم می‌سازد [۱۴]. بنابراین انتخاب ماده‌ی تقویت کننده‌ی مناسب تاثیر به سزایی در خواص و کاربرد پلیمر حاصل خواهد داشت. تقویت کننده‌ی خوب ماده‌ی است که علاوه بر ایجاد پایداری شیمیایی خوب، رسانایی را در حد ممکن بالا ببرد. از جمله مواد تقویت کننده‌ی پلیمرهای مزدوج می‌توان به برخی مواد پذیرنده‌ی الکترون نظیر FeCl_3 ، AsF_5 ، I_2 و یا برخی مواد دهنده‌ی الکترون نظیر سدیم و لیتیم اشاره کرد. خواص یون تقویت کننده نظیر اندازه، هندسه و بار آن به شدت بر خواص پلیمر

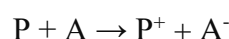
¹ Self Doping

² Radiation Induced Doping

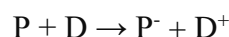
حاصل تاثیرگذار است. میزان یون مخالف در زنجیره‌ی پلیمر شدیداً وابسته به شرایط واکنش است [۱۲،۱۴].

۱-۴-۳ تقویت شیمیایی

در این روش پلیمر (P) خنثی می‌تواند با یک الکترون پذیرنده^۱ (A) وارد واکنش اکسایش شود:



و یا این که توسط یک الکترون دهنده^۲ (D) کاهش یابد:



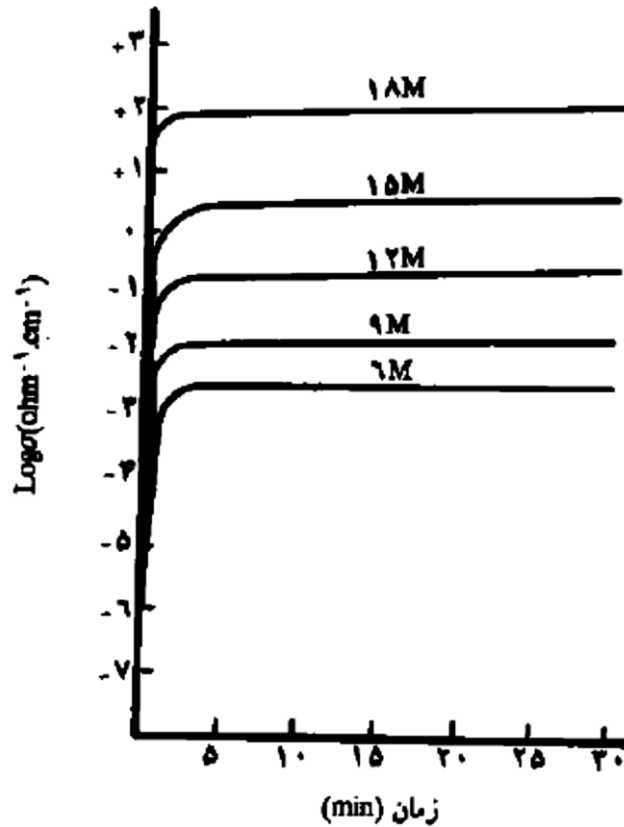
فرآیند تقویت پلیمرها به روش شیمیایی، هم در محیط گازی و هم محیط محلول صورت می‌پذیرد. دوپه شدن با بخار یکی از قدیمی‌ترین روش‌ها است، دوپه شدن در این حالت وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکول‌های خنثی بوده و فشار بخار که با تنظیم دما قابل کنترل است به قدر کافی بالا باشد. اما عمومی‌ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپه‌کننده است. تمام مشتقات شناخته شده‌ی عوامل دوپه‌کننده می‌توانند با انتخاب حلال آلی مناسب تهیه شوند. حلال‌های غیرقطبی برای حل کردن مولکول‌های خنثی مورد استفاده قرار می‌گیرند (برای نمونه، ید در پنتان)، در صورتی که حلال‌های قطبی برای مولکول‌های قطبی و نمک‌ها به کار می‌روند (برای نمونه، $FeCl_3$ در نیترومتان). قابل توجه است که حلال‌های آبی به ندرت به کار گرفته شده‌اند. اگرچه امکان تقویت در محلول‌های آبی مورد بررسی و تایید قرار گرفته است، اما با این وجود پژوهشگران حلال‌های آلی خشک را ترجیح می‌دهند. در فرآیند تقویت در محیط محلول، ماهیت حلال نیز می‌تواند نقش داشته باشد. زیرا چنانچه انرژی حلال‌پوشی بین کاتیون‌ها و مولکول‌های حلال به اندازه‌ی

¹ Electron Acceptor

² Electron Donor

کافی بالا باشد، ممکن است پدیده جایگیری هم‌زمان^۱ رخ دهد. غلظت تقویت‌کننده نیز در جریان فرآیند تقویت باید مورد توجه قرار گیرد. سرعت تقویت و حداکثر مقدار تقویت‌کننده را می‌توان به وسیله‌ی غلظت تقویت‌کننده به هنگام استفاده از منبع مایع و یا فشار جزیی در صورت استفاده از منبع گازی کنترل کرد. شکل (۱-۲) رسانایی را نسبت به زمان نشان می‌دهد، که فیلم سیس-پلی-استیلن در محلول آبی اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف غوطه‌ور می‌شود. همین رفتار برای تمام تقویت‌کننده‌ها و در تمام پلیمرهای رسانای دوپه شده به روش شیمیایی مشاهده می‌شود، که مقدار تقویت شدن با افزایش غلظت تقویت‌کننده افزایش می‌یابد. با این وجود هنوز مشخص نشده است که آیا تقویت شدن به سمت یک مقدار حداکثر میل می‌کند یا این‌که دائماً به طور آهسته و پیوسته ولی یکنواخت، به دلیل واکنش‌های شیمیایی ناخواسته، افزایش می‌یابد [۱۳]. اگرچه تقویت شیمیایی یکی از فرآیندهای موثر و ساده برای تقویت پلیمرهای رسانا به شمار می‌آید، اما کنترل این روش بسیار مشکل است. انجام فرآیند تقویت به طور کامل باعث دستیابی به کیفیت بالای پلیمر رسانا می‌شود، اما در صورتی که کنترل کاملی بر این فرآیند اعمال نگردد، امکان دستیابی به تقویت کامل و در نتیجه خواص مورد نظر نخواهد بود [۳].

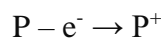
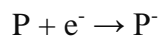
^۱ Co-insertion



شکل (۲-۱) اثر غلظت تقویت کننده بر رسانایی پلیمر (تقویت پلی استیلن در محلول اسید سولفوریک آبی) [۱۳]

۴-۴-۱ تقویت الکتروشیمیایی

در تقویت الکتروشیمیایی، الکترون های الکترودها عوامل اکسنده و کاهنده اند:



در این جا باید به این نکته اشاره کرد که تقویت با استفاده از الکترودها صورت می گیرد، اما عوامل تقویت کننده به عنوان یون مخالف، خنثی بودن الکتریکی پلیمر را تامین می کنند. تقویت الکتروشیمیایی هم با استفاده از الکترولیت مایع و هم با استفاده از الکترولیت جامد انجام می پذیرد و به ولتاژ حساس می باشد و با کنترل این عوامل می توان به رسانایی دلخواه در پلیمر رسید [۱۲، ۱۳].

۱-۴-۵ برگشت پذیری

در مورد این که آیا تقویت یا دوپه شدن پلیمرهای رسانا یک فرآیند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر پاسخ های ضد و نقیضی داده شده است. امروزه پس از بررسی های دقیق و فراوان مشخص شده است که تقویت یک فرآیند برگشت پذیر می باشد، مگر آن که روی پلیمر واکنش های افزایشی انجام گیرد یا پیوندهای عرضی ایجاد شود. انجام این واکنش های فرعی زمینه ی تخریب پلیمر را فراهم می آورد که با کنترل غلظت تقویت کننده و نوع آن می توان از آن جلوگیری کرد [۱۳].

۱-۴-۶ تخریب پلیمرهای رسانای تقویت شده

همان طور که پیش از این اشاره شد، تقویت پلیمرهای رسانا توسط عوامل اکسنده و یا کاهنده می تواند رسانایی الکتریکی این پلیمرها را از حالت عایق به حالت رسانا برساند، در مقابل تخریب پلیمرهای رسانا و به عبارت دیگر کاهش رسانایی الکتریکی موضوع مهمی است که باید بررسی شود تا در مواردی از این پدیده جلوگیری شود یا در حالت های ویژه مورد استفاده قرار گیرد. تخریب پلیمر یا به عبارتی کاهش رسانایی در پلیمرهای مزدوج می تواند به چندین عامل مربوط باشد. وقتی رسانایی در پلیمر با به کارگیری یک عامل اکسنده (تقویت نوع p) ایجاد می شود، کربوکاتیون ها (سولیتون ها، پلارون ها و بای پلارون ها) تشکیل می گردند. این مناطق کاملاً فعالند و نه تنها با عوامل محیطی بلکه با یون های مخالف و سایر زنجیره های پلیمری نیز واکنش می دهند، که این واکنش پذیری به ساختار پلیمر ارتباط دارد. واکنش های متعددی با کربوکاتیون ها وجود دارد که در نهایت به کاهش رسانایی منجر می گردد، سه مورد از این واکنش ها عبارتند از:

۱- انتقال الکترون یا واکنش های اکسایش-کاهش

۲- انتقال پروتون یا واکنش های اسید-باز

۳- واکنش‌هایی که به تشکیل پیوند کووالانسی منجر می‌شوند

در این جا حالت تقویت نوع p مورد بحث قرار گرفت، اما این بحث می‌تواند برای تقویت نوع n نیز بسط داده شود [۱۳].

۱-۵ روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا

روش ثابتی برای تهیه پلیمرهای آلی که می‌توانند به پلیمرهای رسانا تبدیل شوند نمی‌توان پیشنهاد کرد. به طور کلی پلیمرهای رسانا را می‌توان با هر یک از روش‌های پلیمر شدن شیمیایی، پلیمر شدن الکتروشیمیایی، پلیمر شدن فوتوشیمیایی، پلیمر شدن امولسیون تغلیظ شده، پلیمر شدن حالت جامد، پلیمر شدن پلاسمایی و پیرولیز تهیه نمود [۱۲]. از میان روش‌های مذکور، پلیمر شدن شیمیایی و پلیمر شدن الکتروشیمیایی بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است.

۱-۵-۱ پلیمر شدن شیمیایی

پلیمر شدن شیمیایی مونومرهای پلیمرهای رسانا توسط اکسیدان‌های شیمیایی نسبتاً قوی نظیر آمونیومپرسولفات (APS)، یون‌های فریک، آنیون‌های پرمنگنات یا بی‌کرومات و یا هیدروژن-پراکساید صورت می‌گیرد. این اکسیدان‌ها، توانایی اکسید کردن مونومرهای مورد استفاده را دارند. رادیکال کاتیون تشکیل شده، با مولکول‌های مونومر واکنش داده و تشکیل الیگومرها و یا پلیمرهای نامحلول می‌دهند. پلیمر شدن شیمیایی در کل محلول رخ می‌دهد و پلیمرهای حاصل به صورت جامدات نامحلول رسوب می‌کنند. البته برخی از پلیمرهای رسانای الکتریکی را می‌توان به روش پلیمر شدن شیمیایی بر روی سطح مواد مختلف که در محلول فرو برده شده‌اند نشان داد که در این حالت نیز مقداری پلیمر در خود محلول رسوب می‌کند. لذا در حالتی که نیاز به پوشش‌دهی است، باید میزان پلیمر رسوب‌کننده در خود محلول را کاهش داد. با تنظیم غلظت محلول و اجزای آن، نسبت غلظت

اکسیدان به مونومر، دمای واکنش و عملیات مناسب روی سطح مورد نظر برای پوشش، می‌توان به این مهم دست یافت. با این حال در این حالت نیز پلیمر شدن در کل محلول به طور کامل متوقف نخواهد شد. پلیمر شدن شیمیایی را مستقیماً نیز می‌توان بر روی سطح مورد نظر انجام داد. برای این کار سطح مورد نظر برای پوشش‌دهی توسط مونومر و یا ماده اکسیدان غنی می‌شود [۱۶]. سپس به ترتیب با محلول اکسیدان و مونومر واکنش داده می‌شود. مزیت این روش انجام پلیمر شدن به طور کامل بر روی سطح مورد نظر است و در درون خود محلول پلیمر شدنی صورت نمی‌گیرد. در این روش سطح مورد نظر توسط مونومر به وسیله‌ی جذب از محلول و یا توسط اکسیدان به وسیله‌ی مکانیزم تبادل یونی و یا با لایه نشانی یک لایه‌ی نامحلول اکسیدان پوشیده می‌شود. عیب این روش محدودیت موادی است که می‌توان با لایه‌ای از مونومر یا اکسیدان در مرحله‌ای جداگانه پیش از پلیمر شدن پوشش داد یا غنی کرد. علاوه بر این، پوشش تهیه شده در این روش، یکنواخت و با ضخامت یکسان در تمامی نقاط نخواهد بود. لذا روش کنترل شده‌تری برای تهیه پوشش مورد نیاز است [۱۷]. پلیمرهایی که با روش شیمیایی تهیه می‌گردند به صورت پودر بسیار ریز با رسانایی پایین می‌باشند. مطالعه‌ی ریخت‌شناسی^۱ پلیمرهایی که با این روش تهیه شده‌اند نشان می‌دهد که بر خلاف فشردگی پودر پلیمری، تخلخل بین ذرات نسبتاً زیاد است [۱۷].

۱-۵-۲ پلیمر شدن الکتروشیمیایی

پلیمر شدن الکتروشیمیایی یکی از روش‌های اساسی در تهیه پلیمرهای رسانای الکتریکی است. اولین گزارش در زمینه الکتروپلیمر شدن، اکسید شدن پیرول در سطح الکتروود پلاتین در حضور الکترولیت کمکی و تهیه یک فیلم رسانای الکتریکی در سال ۱۹۶۸ ارائه شده است. پس از آن بسیاری از پلیمرهای دیگر سیستم‌های آروماتیک به طور مشابه الکتروپلیمریزه شدند که از آن جمله می‌توان به تیوفن، فوران، کربازول، آنیلین، فنول و ... اشاره کرد [۱۸]. تفاوت روش الکتروپلیمر شدن با پلیمر

^۱ Morphology

شدن شیمیایی در استفاده از الکتروود و جریان الکتریکی برای فرآیند پلیمر شدن است. در این روش با عبور جریان الکتریکی بین دو الکتروود که درون محلول مونومر و یک الکتروولیت کمکی به عنوان ماده-ی تقویت کننده قرار دارد، پلیمر بر روی سطح الکتروود تشکیل می‌شود. الکتروپلیمر شدن را می‌توان در سلول‌های تک قسمتی^۱ یا دو قسمتی و با استفاده از دو الکتروود و یا سیستم سه الکتروودی انجام داد. الکتروپلیمر شدن را با تکنیک‌های مختلفی نظیر گالوانواستاتیک^۲ (با جریان ثابت)، پتانسیواستاتیک^۳ (با ولتاژ ثابت)، روش‌های پالسی (نظیر پتانسیواستاتیک پالسی)، ولتامتری چرخه‌ای و ... می‌توان انجام داد. شرایط پتانسیواستاتیک برای تهیه فیلم‌های نازک و شرایط گالوانواستاتیک برای تهیه فیلم‌های ضخیم پیشنهاد می‌شود [۱۴]. این در حالی است که از ولتامتری چرخه‌ای، بیشتر برای بررسی مکانیزم پلیمر شدن و ارزیابی مشخصات فیلم پلیمری حاصل استفاده می‌شود. علت توجه زیاد به روش الکتروپلیمر شدن را می‌توان مواردی نظیر سادگی روش، تهیه پوشش یکنواخت و پیوسته، انجام فرایند تقویت پلیمر هم‌زمان با فرایند ایجاد پلیمر، انتخاب گسترده‌ی کاتیون‌ها و آنیون‌ها به عنوان یون‌های تقویت کننده دانست. همچنین ایجاد ضخامت مورد نیاز پوشش و یا فیلم، تغییر و کنترل خواص پلیمر تشکیل شده با کنترل پارامترهایی نظیر چگالی جریان، غلظت و نوع مونومر، امکان آنالیز و دیده‌بانی فرایند تهیه پلیمر به طور هم‌زمان از دیگر ویژگی‌های جالب الکتروپلیمر شدن است. در نهایت به انجام فرایند پلیمر شدن و پوشش‌دهی در یک مرحله و در نتیجه صرفه‌جویی در انرژی و امکان اتوماسیون فرایند، امکان استفاده از محلول‌های آبی و در نتیجه سهولت و کاهش هزینه‌های دفع مواد زاید می‌توان اشاره کرد [۱۹]. پلیمرهای تهیه شده به روش الکتروشیمیایی بر خلاف روش شیمیایی، شامل فیلمی با فشردگی بالا و میزان تخلخل کم و در نتیجه‌ی رسانایی بیشتر است [۲۰].

¹ One Compartment

² Galvanostatic

³ Potentiostatic

۱-۶ رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا

رسانایی توسط قانون اهم^۱ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V = R I \quad (1-1)$$

که I جریان عبوری بر حسب آمپر از میان مقاومت و V افت پتانسیل بر حسب ولت بین دو سر آن است. ثابت تناسب R که "مقاومت"^۲ نامیده می‌شود، بر حسب اهم (Ω) اندازه‌گیری می‌گردد. R با به کار بردن یک ولتاژ معلوم بین دو سر مقاومت و اندازه‌گیری جریان عبوری از آن اندازه‌گیری می‌شود. عکس مقدار مقاومت (R^{-1})، رسانش یا هدایت^۳ نامیده می‌شود، که رسانش یک جز به معنی اندازه-گیری میزان راحتی جاری شدن جریان در آن جز است. باید توجه کرد که رسانش الکتریکی خصوصیت خود آن جز می‌باشد و به ابعاد رسانا بستگی دارد. همه‌ی مواد از قانون اهم پیروی نمی‌کنند. تخلیه‌های گازی، لوله‌های خلاء، نیم‌رساناها و رساناهای یک بعدی مانند زنجیره‌های پلی‌ان خطی^۴ عموماً از قانون اهم انحراف دارند. در مواد اهمی یا به عبارتی موادی که از قانون اهم پیروی می‌کنند، مقاومت متناسب با طول نمونه (l) و به طور عکس متناسب با سطح مقطع نمونه (A) است:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2-1)$$

که ρ مقاومت ویژه است که مستقل از ولتاژ، جریان یا شکل رسانا است و به جنس خود ماده بستگی دارد و بر حسب اهم اندازه‌گیری می‌شود. عکس مقاومت ویژه $\sigma = \rho^{-1}$ رسانایی ماده‌ی مورد نظر است. باید توجه کرد که رسانایی خصوصیت خود ماده است و به جنس ماده بستگی دارد. واحد رسانش زیمنس ($S = \Omega^{-1}$) است و واحد رسانایی زیمنس بر متر ($S \text{ m}^{-1}$) می‌باشد.

¹ Ohm's Law

² Resistance

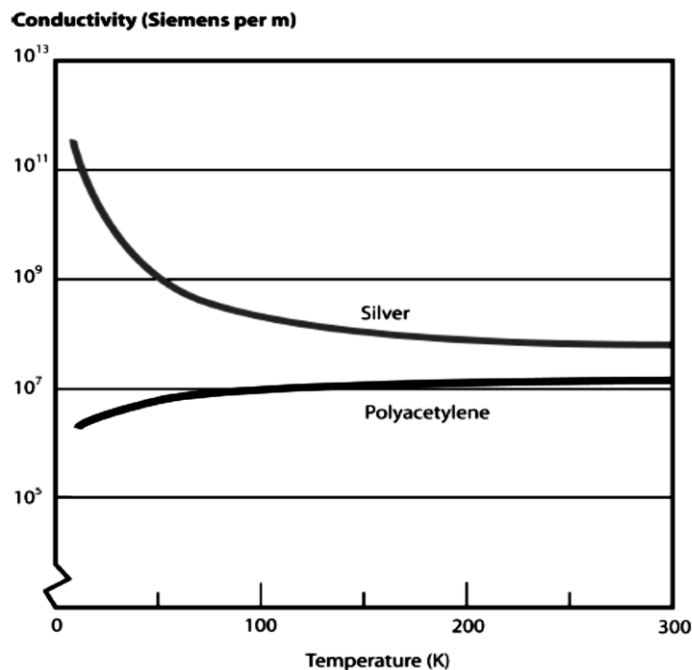
³ Conductance

⁴ Linear Polyene Chains

رسانایی به میزان چگالی حامل‌های بار (تعداد الکترون‌ها n) و این‌که با چه سرعتی در ماده می‌توانند حرکت کنند (تحرک μ) وابسته است:

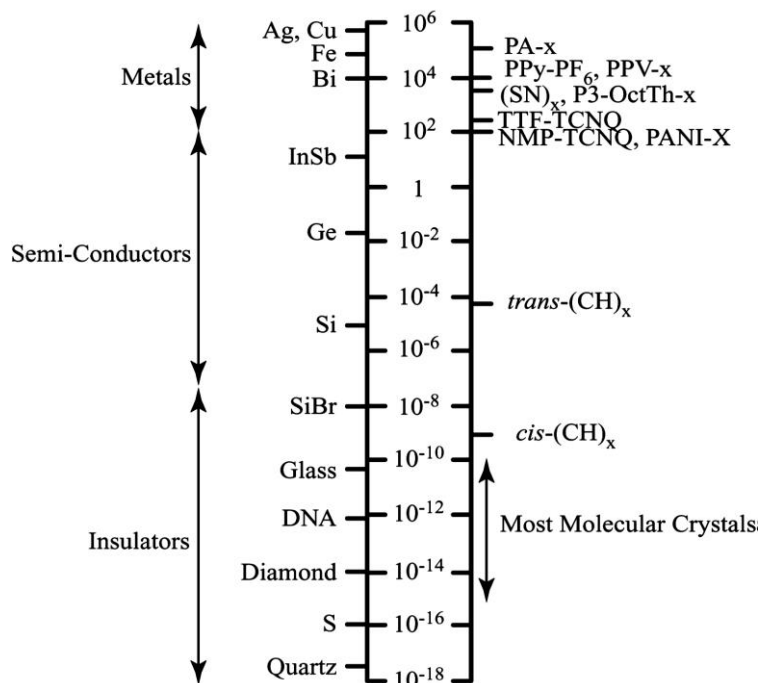
$$\sigma = n \mu e \quad (3-1)$$

که e بار الکترون است. در نیمه‌رساناها و سولیتون‌های الکترولیت، به معادله‌ی بالا عدد یک نیز اضافه می‌گردد. جمله‌ای اضافی به خاطر حامل‌های بار مثبت (حفره‌ها یا کاتیون‌ها) است. رسانایی به دما نیز وابسته است و عموماً برای مواد فلزی با کاهش دما رسانایی افزایش می‌یابد، در حالی که برای نیمه-رساناها و مواد عایق یا نارسانا عموماً با کاهش دما رسانایی کاهش می‌یابد [۸۰].



شکل (۳-۱) اثر دما بر رسانایی فلز نقره و پلیمر رسانای پلی‌استیلین [۸۰]

مواد از نظر رسانایی به سه دسته تقسیم می‌شوند: مواد عایق یا نارسانا ($\sigma < 10^{-8}$ S/cm)، مواد رسانا (10^3 S/cm $< \sigma < 10^8$ S/cm) و مواد نیمه‌رسانا (10^{-8} S/cm $< \sigma < 10^3$ S/cm). در شکل (۴-۱) رسانایی مواد مختلف و پلیمرهای رسانا با هم مقایسه شده است.



شکل (۴-۱) مقایسه رسانایی مواد مختلف و پلیمرهای رسانا (بر حسب زیمنس بر سانتی‌متر) [۲۱]

رسانایی الکتریکی بر اساس نظریه‌ی کلاسیک نوار توضیح داده می‌شود. این نظریه رفتار فلزات، نیمه‌رساناها و مواد نارسانا را توجیه می‌کند. پرسشی که در این جا مطرح است، این است که آیا این نظریه توانایی توضیح رسانایی در پلیمرهای رسانا را دارد یا خیر؟ برای پاسخ به این پرسش به بررسی اجمالی این نظریه پرداخته خواهد شد.

۱-۶-۱ نظریه‌ی نوار^۱

بر اساس نظریه‌ی نوار در همه‌ی مولکول‌ها بر اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی دو نوار انرژی^۲ به وجود می‌آید، که به آن‌ها نوار ظرفیت^۳ یا نوار والانس، و نوار هدایت^۴ یا رسانش می‌گویند. نوار ظرفیت در اثر تداخل اوربیتال‌های پر شده و نوار هدایت در اثر تداخل اوربیتال‌های پر نشده به وجود می‌آید. به اختلاف انرژی که بین نوار ظرفیت و نوار هدایت وجود دارد، شکاف

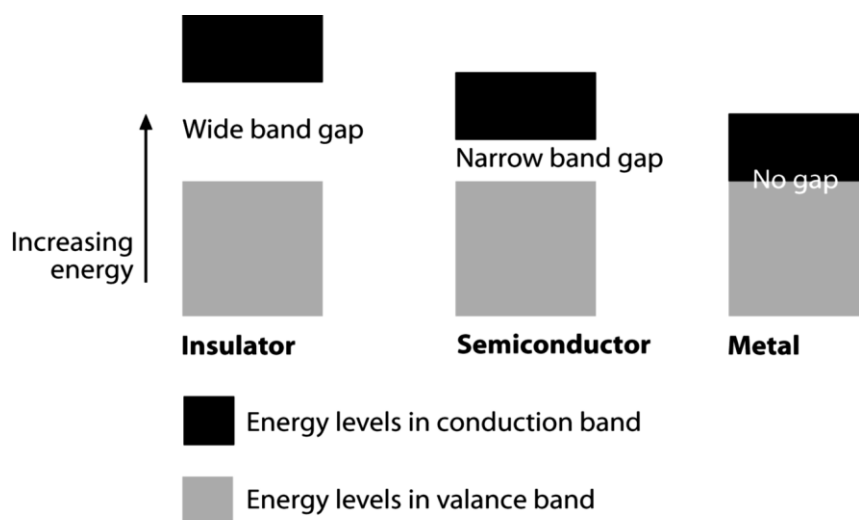
^۱ Band Theory

^۲ Energy Band

^۳ Valance Band

^۴ Conduction Band

انرژی^۱ یا شکاف نواری^۲ می‌گویند [۱۲]. خصوصیات الکتریکی مواد متعارف به نحوه پر شدن این نوارها بستگی دارد. هنگامی که نوارها به‌طور کامل پر یا خالی باشد هیچ هدایتی دیده نمی‌شود. اگر شکاف نواری کوچک باشد، در دمای اتاق، برانگیختگی گرمایی الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت باعث افزایش رسانایی می‌گردد. این همان اتفاقی است که برای نیمه‌رساناهای کلاسیک رخ می‌دهد. وقتی شکاف نواری پهن باشد، انرژی گرمایی در دمای اتاق برای برانگیختگی الکترون‌ها و پیمودن شکاف نواری کافی نیست و جامد نارسا است. در رساناها شکاف نواری وجود ندارد، زیرا نوار ظرفیت در مجاورت نوار هدایت قرار می‌گیرد و موجب رسانایی بالای آن‌ها می‌گردد [۲۲].



شکل (۱-۵) نوارهای انرژی در رساناها، نیمه‌رساناها و نارساها [۱۰]

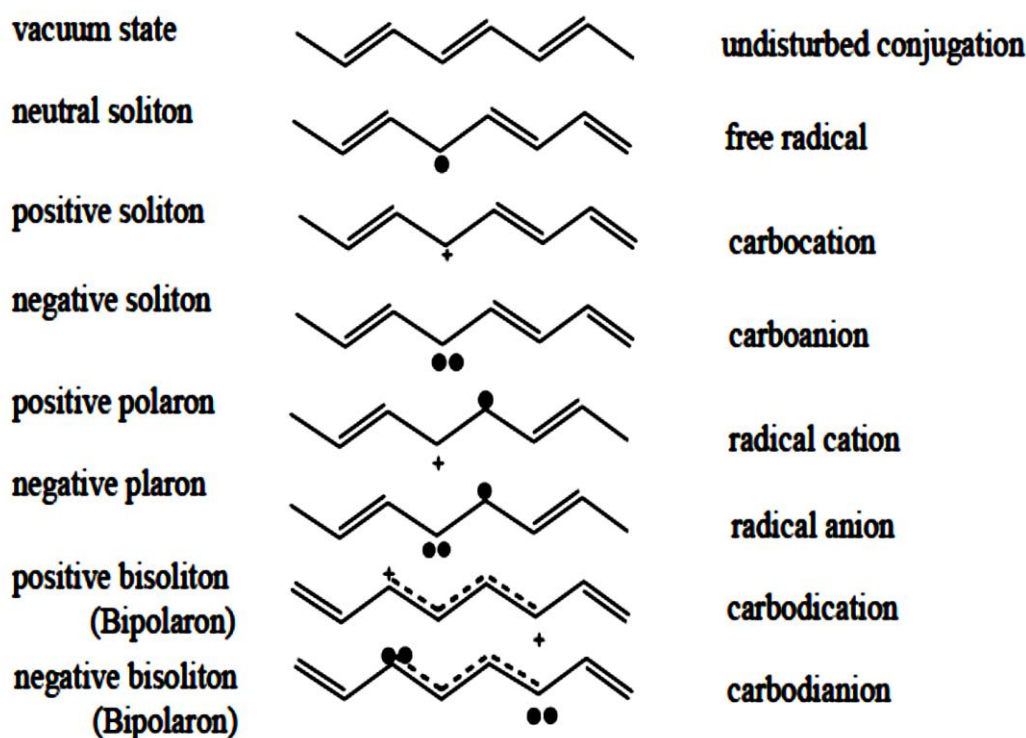
پلیمرهای رسانا، الکترون‌ها را از طریق مکانیسمی که برای نیمه‌رساناهای کلاسیکی توضیح داده شد هدایت نمی‌کنند و به این دلیل خصوصیات الکترونی آن‌ها توسط نظریه‌ی نوار استاندارد به خوبی قابل توضیح نیست. رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا در نتیجه‌ی تحرک حامل‌های بار وارد شده به درون سیستم π مزدوج از طریق دوپه کردن به وجود می‌آید. برای توضیح پدیده‌های الکترونی در این پلیمرهای رسانای آلی، مفاهیم جدیدی شامل سولیتون‌ها، پلارون‌ها و بای‌پلارون‌ها توسط

¹ Energy Gap

² Band Gap

فیزیکدانان حالت جامد پیشنهاد شده است [۲۲]. در ادامه به توضیح این مفاهیم و بررسی رسانایی پلیمرهای رسانا از دیدگاه نظریه‌ی نوار خواهیم پرداخت.

در شکل (۶-۱)، شکل اول یک زنجیره‌ی خنثی را نشان می‌دهد و در شکل دوم یک سولیتون خنثی (یک زنجیره‌ی پلیمر رادیکالی) مشاهده می‌شود. چنان‌که دیده می‌شود در زنجیره‌ی خنثی، همه‌ی پیوندهای دوگانه در یک جهت قرار دارند، اما در سولیتون خنثی که یک رادیکال است جهت پیوندها در دو سمت تک الکترون متفاوت است. سولیتون‌ها به علل متفاوتی به وجود می‌آیند که از آن جمله می‌توان به وجود نقص در زنجیره‌ی پلیمری و یا اتصال زنجیره از دو سمت به یکدیگر اشاره کرد و گاهی نیز سولیتون‌ها خود ناشی از عمل تقویت هستند [۱۲].

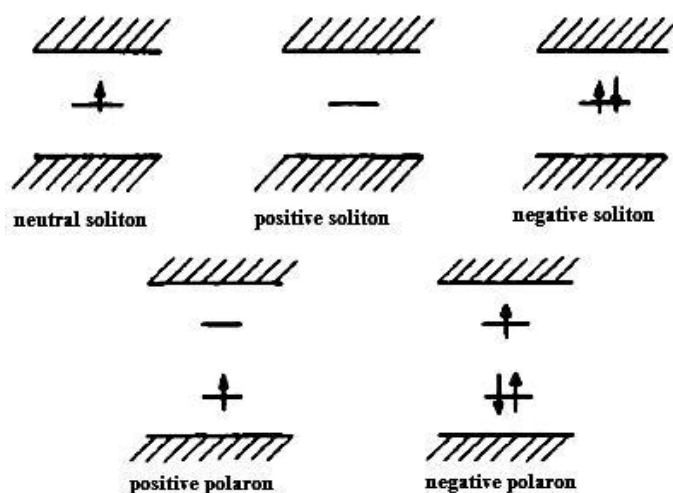


شکل (۶-۱) تغییرات زنجیره‌ی پلیمری در اثر تقویت [۲۳]

در شکل سوم بر اثر اکسایش، یک الکترون از سولیتون جدا می‌شود، این الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده^۱ (HOMO) جدا می‌شود و این اوربیتال خالی می‌شود در نتیجه نوار هدایت کمی

^۱ Highest Occupied Molecular Orbital

پهن تر می شود، که جابه جایی الکترون در شکاف نواری را کمی ساده تر می کند. در شکل چهارم بر اثر کاهش یک الکترون به سولیتون داده می شود و این الکترون در اوربیتال نیمه پر قبلی قرار می گیرد، این اوربیتال تکمیل می شود و نوار ظرفیت را کمی پهن تر می کند یا شکاف نواری کوچک تر می گردد. در شکل پنجم زنجیر خنثی در اثر اکسایش الکترون خود را از دست می دهد و یک الکترون از HOMO خارج می شود و در شکل ششم یک الکترون در اولین اوربیتال اشغال نشده^۱ (LUMO) قرار می گیرد و این بار نوار ظرفیت پهن تر می شود [۱۲]. شکل (۷-۱) این رخدادها را از دیدگاه شکاف های نواری بررسی می کند. در جدول (۱-۱) اصطلاح شیمیایی، بار و اسپین این حامل های بار در پلیمرهای رسانا آورده شده است.



شکل (۷-۱) اثر تقویت (دوپه کردن) بر شکاف انرژی در پلیمرهای رسانا [۱۲]

بنابراین اکسایش و کاهش زنجیره ی پلیمر، شکاف نواری را باریک تر می کند و یا یک شکاف حد واسط^۲ ایجاد می کند که جابه جایی الکترون را آسان تر می کند. این نظریه مسائلی از این دست که چرا تقویت باعث افزایش رسانایی می شود را به خوبی توجیه می کند، اما نقص هایی هم دارد.

^۱ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

^۲ Midgap

در نظریه نوار، اجزای انتقال بار دارای اسپین هستند، اما در مواد آلی رسانا نظیر پلی‌استیلن و پلی‌پیروول نظریه نوار نمی‌تواند علت نداشتن اسپین اجزای انتقال بار (الکترون‌ها یا حفره‌ها) را توجیه کند. برای توضیح انتقال بار نظریه جدیدی در این زمینه به وجود آمد.

Carrier nature	Chemical term	Charge	Spin
Positive soliton	Cation	+e	0
Negative soliton	Anion	-e	0
Neutral soliton	Neutral radical	0	1/2
Positive polaron (hole polaron)	Radical cation	+e	1/2
Negative polaron (electron polaron)	Radical anion	-e	1/2
Positive bipolaron	Dication	+2e	0
Negative bipolaron	Dianion	-2e	0

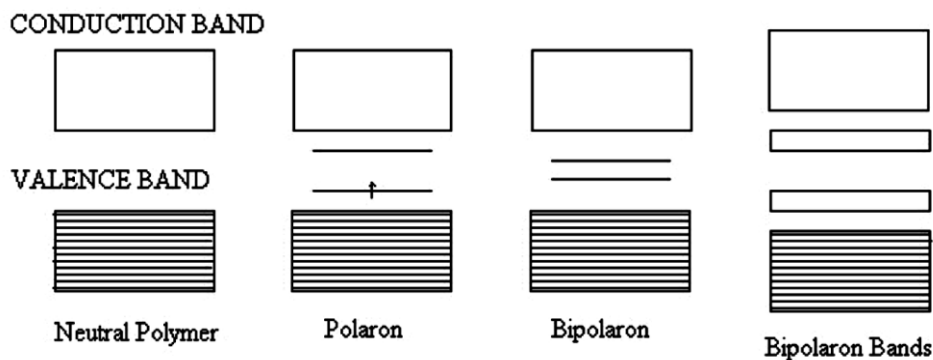
جدول (۱-۱) اصطلاح شیمیایی، بار و اسپین سولیتون‌ها، پلارون‌ها و بای‌پلارون‌ها در پلیمرهای رسانا [۲۴]

۱-۶-۲ مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا

هنگامی که در فرایند تقویت کردن پلیمر، یک الکترون از زنجیره‌ی پلیمری جدا می‌شود، یک رادیکال کاتیون ایجاد می‌شود که دارای اسپین $\frac{1}{2}$ است و پلارون نام دارد. پلارون قابلیت حرکت بر روی تعدادی مونومر را دارد. علت نامگذاری پلارون پلاریزه شدن محیط اطراف این رادیکال کاتیون به منظور پایداری است. این پلاریزه شدن باعث ایجاد یک سطح تهییج شده الکترونیکی می‌گردد و لذا سطح انرژی موضعی را از میزان نوار ظرفیت افزایش داده و به درون شکاف نوازی می‌رساند. حال چنانچه الکترون دیگری از پلیمر توسط فرایند تقویت کردن خارج شود، می‌تواند یک پلارون دیگر ایجاد کند و یا اگر از پلارون قبلی الکترون دیگری گرفته شود، یک بای‌پلارون ایجاد می‌شود. بای-پلارون یک عامل بدون اسپین است. تشکیل این عامل انتقال بار بدون اسپین می‌تواند فقدان اسپین مشاهده شده در نیمه‌رساناها را نیز توضیح دهد. پلارون‌ها نسبت به بای‌پلارون‌ها ناپایدارترند و لذا تمایل به سطوح تقویت بالاتر برای ادغام شدن با یکدیگر و تشکیل بای‌پلارون دارند. با وجود این

برخی از خواص ناشی از حضور اسپین هنوز در پلیمر باقی می‌ماند که علت آن حضور پلارون‌های به دام افتاده در عیوب شبکه و یا تجزیه گرمایی بای پلارون‌هاست. با افزایش میزان تقویت، سطوح انرژی بای پلارون می‌تواند نوارهایی درون شکاف نواری تشکیل دهند و لذا رسانایی تسهیل می‌شود [۱۲].

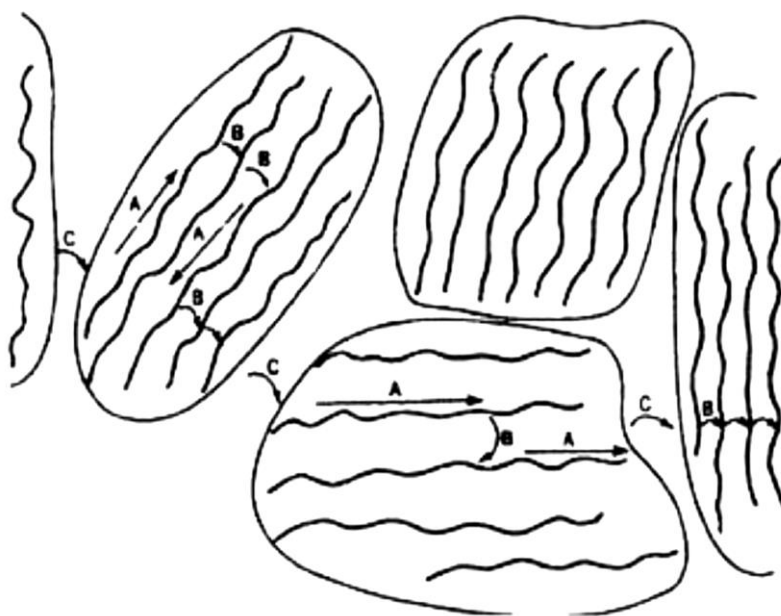
(شکل ۱-۸).



شکل (۱-۸) ایجاد نوارهای حد واسط در شکاف نواری پلیمرهای رسانا [۱۲]

۱-۶-۳ مکانیزم پرش

تلاش‌های زیادی برای مشخص کردن و فهمیدن انتقالات الکتریکی در پلیمرهای رسانا صورت گرفته است. یکی از فاکتورهای اصلی محدود کننده رسانایی، تحرک حامل‌های بار است و نه غلظت آن‌ها. در طی فرایند تقویت منبع بزرگی از حامل‌های بالقوه یا دارای پتانسیل تولید می‌شود، اما برای آن‌که در رسانایی شرکت کنند، باید متحرک باشند [۲۵].



شکل (۹-۱) انتقالات حامل‌های بار در پلیمرهای رسانا [۲۵]

حرکت بارهای الکتریکی در طول زنجیره‌ی پلیمری حرکت درون زنجیری^۱ نامیده می‌شود که در شکل (۹-۱) توسط بردار A نشان داده شده است، همچنین جهش از یک زنجیره به زنجیره‌ی دیگر، حرکت بین زنجیری^۲ نامیده می‌شود که در شکل (۹-۱) توسط بردار B نشان داده شده است. حرکت درون زنجیری به مزدوج شدن موثر پلیمر وابسته است، در حالی که جهش بین زنجیری توسط توده ملکول‌های پلیمر تعیین می‌شود. رسانایی تنها در نتیجه‌ی انتقال بار در طول زنجیره نیست، بلکه رسانایی به علت پرش الکترون بین نواحی یا بخش‌های مزدوج با زنجیره‌ی مشابه نیز می‌باشد که در شکل (۹-۱) توسط بردار C نشان داده شده است [۲۵].

بنابراین کل تحرک بارها مربوط به تحرکات درون زنجیری، بین زنجیری و بین بخشی^۳ است. این سه عنصر شامل یک شبکه پیچیده مقاومتی است که تحرک موثر حامل‌ها را تعیین می‌کند.

¹ Intra-chain Movement

² Inter-chain Movement

³ Inter-particle Movement

بنابراین، تحرک μ و در نتیجه رسانایی در هر دو سطح میکروسکوپی^۱ (درون زنجیری و بین زنجیری) و ماکروسکوپی^۲ (بین بخشی) تعیین می‌شود [۲۵].

۷-۱ کاربردهای پلیمرهای رسانا

پلیمرها نقش مهمی در زندگی بشر داشته و دارند. پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، نشاسته و پروتئین‌ها از مواد اولیه و تشکیل دهنده‌ی غذا، لباس و بدن موجودات زنده می‌باشند. پلیمرهای مصنوعی مانند پلی‌اتیلن^۳، پلی‌استایرن^۴، پلی‌آمیدها^۵ و بسیاری از سایر پلیمرها نقش بسیار مهمی در تکنولوژی پلاستیک‌ها، الیاف و لاستیک‌ها دارند. با تولید پلیمرهای مزدوج و کشف توانایی رسانایی آن‌ها، شاخه جدیدی در دانش پلیمر به نام "پلیمرهای رسانای الکتریکی" ایجاد شد که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است.

همان‌طور که پیش از این نیز گفته شد، امروزه به دلیل آن‌که پلیمرهای مزدوج رسانایی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان داده‌اند به آن‌ها فلزات آلی یا فلزات سنتزی گفته می‌شود و نقش غیر قابل انکاری را در صنایع، پزشکی و سایر امور زندگی دارا می‌باشند، و از این رو به آن‌ها مواد قرن بیست و یکم اطلاق می‌گردد. در ادامه با معرفی برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا، به اهمیت و نقش این مواد در صنایع مختلف خواهیم پرداخت.

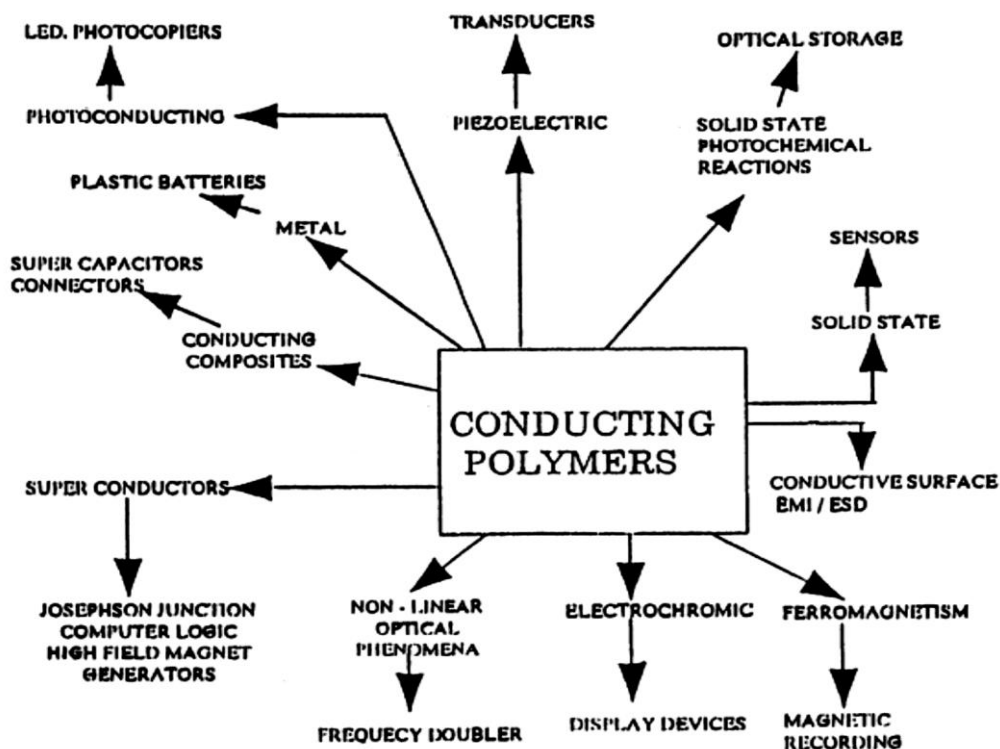
¹ Microscopic

² Macroscopic

³ Polyethylene

⁴ Polystyrene

⁵ Polyamides



شکل (۱-۱۰) کاربردهای صنعتی پلیمرهای رسانا [۱۴]

۱. لوازم الکتروکرومیک^۱ (رنگزای الکترونی)

یکی از کاربردهای بسیار جالب پلیمرهای رسانا استفاده در ساخت تجهیزات الکتروکرومیک می‌باشد. به عنوان مثال پلی تیوفن که می‌تواند در حالت‌های مختلف رنگ‌های مختلفی داشته باشد؛ یعنی در حالت اکسید به رنگ قرمز و در حالت احیا به رنگ آبی در آید. مثالی دیگر پلی آنیلین می‌باشد که قابلیت تولید طیف وسیعی از رنگ‌ها را داراست. این ویژگی، کاربرد نمایشی این پلیمرها در تابلوهای اعلام در فرودگاه‌ها، ایستگاه‌های راه‌آهن و آگهی‌های تبلیغاتی را در بر دارد [۲۶].

۲. حسگرها

با توجه به این‌که پلیمرهای رسانا نسبت به اکسایش و گازهای دوپه کننده حساس هستند، به کارگیری این پلیمرها به عنوان حسگرهای شیمیایی، طبیعی به نظر می‌رسد. به عنوان مثال پلی-استیلن در تماس با اکسیژن به سهولت دوپه شده و برای مدت کوتاهی افزایش محسوسی در رسانایی

^۱ Electrochromic

آن مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای از یک زیست حسگر از قابلیت تری‌یدید (I_3^-) در اکسایش پلی-استیلن، به عنوان وسیله‌ای برای اندازه‌گیری غلظت گلوکز در محلول‌ها استفاده می‌شود [۲۶].

۳. کاربردهای پزشکی

استفاده از پلیمرهای مزدوج در پزشکی بسیار گسترده و رو به افزایش می‌باشد. از این دسته کاربردها می‌توان به ماهیچه‌های مصنوعی، عصب مصنوعی، غشای زیستی و کنترل رهایش دارو اشاره کرد [۲۷].

۴. کاتالیزورها

به کارگیری پلیمرهای اصلاح شده در نقش الکترودهای کاتالیزوری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به عنوان مثال با وارد کردن RuO_2 و فتالوسیانین‌ها در پلی‌پیرول به ترتیب فوتواکسایش آب و کاهش O_2 به H_2O_2 کاتالیز می‌گردد. پلی‌تیوفنی که با ذرات نقره یا پلاتین آمیخته شده برای کاتالیز کردن کاهش H^+ به کار گرفته شده است [۲۶].

۵. محافظت فوتو آندهای نیمه‌رسانا

ناپایداری فوتو آندهای نیمه‌رسانا با شکاف پیوندی کوچک در مقابل خوردگی ناشی از نور^۲ درون محلول‌های آبی، کم خرج بودن و در عین حال موثر بودن سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی را برای تبدیل و ذخیره انرژی خورشیدی تحت تاثیر قرار داده است. به علت رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی پلیمرهای رسانا، از این پلیمرها به عنوان حفاظ پوششی در شکل فیلمی نازک روی فوتوآندها استفاده می‌شود [۲۶].

¹ Phthalocyanine

² Photocorrosion

۶. باتری‌های پرشدنی و خازن‌ها

یکی از کاربردهای مهم پلیمرهای رسانا در ساخت باتری‌ها و خازن‌هایی است که یکی از الکترودها یا هر دوی آن‌ها از جنس پلیمر رسانا می‌باشد. به عنوان مثال نارمان باتری پلی‌پیرول-لیتیم که ولتاژ اولیه آن ۳,۵ ولت و در طی خالی شدن به ۲,۵ ولت افت می‌کند را مورد مطالعه قرار داد [۲۶]. همچنین باتری پلی‌تیوفن-پلی‌تیوفن و نیز پلی‌آنیلین به عنوان کاتد باتری برای کار در یک الکترولیت آبی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸].

۷. دیودهای نشر نوری^۱ (LED)

یکی دیگر از کاربردهای پلیمرهای رسانا در دیودهای نشر نوری (LED) است که در صفحه نمایشگرها به کار می‌روند و باعث نشر نور به صورت یکنواخت از صفحه نمایشگر می‌گردد. از ویژگی‌های این دیودها می‌توان به کاهش انرژی، وزن سبک، افزایش استحکام، ایجاد زاویه‌ی دید بهتر و افزایش روشنایی تصویر اشاره کرد [۲۹].

۸. جلوگیری از ایجاد بار ساکن

تخلیه بار الکترواستاتیک یک مشکل بزرگ در لوازم الکترونیک می‌باشد، به گونه‌ای که ولتاژ کوچکی در حد ۵۰ ولت می‌تواند به راحتی به اجزای الکترونیکی حساس آسیب بزند، و این مقدار ولتاژ به طور گسترده‌ای در تجهیزات مورد استفاده قرار می‌گیرد، و افرادی که با این تجهیزات در حال کار هستند ایمن نمی‌باشند. امروزه در تجهیزات الکترونیکی، برای محافظت از تخلیه بار ساکن به‌طور معمول از پلیمرهایی که تا حدی دارای رسانایی هستند، به صورت پر شده یا بافته شده با فلز یا رشته‌های کربنی استفاده می‌شود. چون این پلیمرها به طور ذاتی نارسانا هستند، برای اطمینان از این‌که خصوصیات رسانایی خود را حفظ کرده‌اند، باید به طور منظم تست شوند، که استفاده از

^۱ Light-Emitting Diodes

پلیمرهای رسانا در این لوازم این مشکل را رفع خواهد کرد. از پلیمرهای رسانا برای خنثی کردن بار ساکن روی صفحه نمایش رایانه‌ها، روی فیلم‌ها، و همچنین در پنجره‌ها استفاده می‌گردد [۲۹].

۹. مواد هوشمند^۱

مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. در مواد هوشمند، هم‌زمان با تاثیر محرک بیرونی شاهد پاسخدهی به آن هستیم. در اکثر موارد این مواد از توانایی پاسخ به بیش از یک شرایط محیطی برخوردار هستند و پاسخ آن‌ها قابل پیش بینی است. مکانیزم هوشمندی در این مواد، عکس‌العمل در برابر تحریکات خارجی است. این عکس‌العمل تغییر در ابعاد و هندسه‌ی ماده را شامل می‌شود. از جمله‌ی این مواد می‌توان به پنجره‌های هوشمند ساخته شده از پلیمرهای مزدوج اشاره کرد، که در برابر تابش خورشید تاریکی تدریجی به وجود می‌آورند [۱۲].

۱۰. الکترودهای پلیمری

شرط اصلی برای استفاده از آشکارسازهای الکتروشیمیایی در روش‌های تجزیه‌ای، قابلیت اکسایش یا کاهش گونه مورد نظر در پتانسیل نسبتاً پایین می‌باشد. اکثر واکنش‌ها از اضافه ولتاژ بالایی برخوردار می‌باشند. این مسأله منجر به کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد. یک روش معقول برای کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از گونه اصلاح‌گر^۲ در سطح الکتروود است. گونه‌های اصلاح‌گر یا واسطه اکسایش یا کاهش، ترکیبات فعال الکتروشیمیایی هستند که انتقال الکترون بین گونه مورد اندازه‌گیری و الکتروود را تسریع می‌نمایند. حضور گونه اصلاح‌گر در سطح الکتروود، باعث بهبود قابل توجه حساسیت و گزینش‌پذیری و نیز کاهش حد تشخیص روش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد. روش‌های

¹ Smart Materials

² Modifier Specie

مختلفی برای تهیه الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی به کار گرفته می‌شود. یکی از این روش‌ها تشکیل لایه نازک پلیمر مزدوج در سطح الکتروده است [۱۲].

۸-۱ مزایا و معایب پلیمرهای رسانا

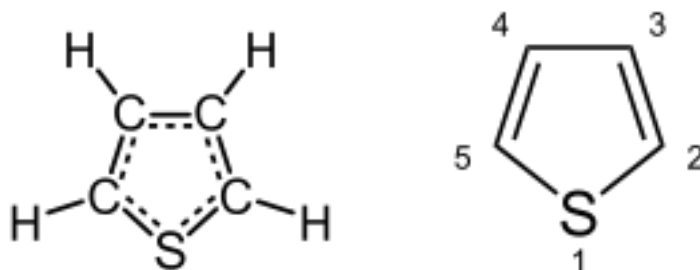
ویژگی‌های پلیمرهای رسانا با فلزات قابل مقایسه است. رسانایی پلیمرهای رسانا به رسانایی فلزاتی مثل مس و آهن نمی‌رسد این مسلماً مزیتی برای فلزات نسبت به پلیمرهای رساناست. از دیگر ویژگی‌های فلزات که پلیمرهای رسانا فاقد آن هستند، استحکام، قابلیت ذوب شدن و انحلال است. پس با این وجود چرا از پلیمرهای رسانا استفاده می‌شود؟

رسانایی فلزات ثابت است، اما رسانایی پلیمرهای رسانا متغیر و قابل کنترل است. این رسانایی با توجه به شرایط سنتز و تقویت متغیر است. بنابراین می‌توان رسانایی را با توجه به استفاده و کاربرد پلیمر تنظیم کرد. اما این تنها حسن این مواد نیست؛ چگالی کم، شفافیت، قابلیت فرایند شدن، ارزان بودن و خواص نوری برجسته از دیگر ویژگی‌های ممتاز پلیمرهای مزدوج است. اما پلیمرهای رسانا معایب و محدودیت‌هایی نیز دارند. محدودیت ذوب شدن، استحکام پایین، تجزیه با آب و هوا، و نامحلول بودن در حلال‌های معمولی از نقایص مهم این مواد هستند. امروزه تحقیقات پژوهشگران در جهت رفع این کاستی‌ها و بهینه کردن خواص و کاربردهای پلیمرهای رسانا است. استفاده از پلیمرهای آروماتیک یا پلی‌هتروسیکل‌ها یکی از این راهکارهاست که پایداری پلیمرهای رسانا را در برابر عوامل محیطی افزایش می‌دهد و همچنین به دلیل رزونانسی که هترواتم در سیستم مزدوج ایجاد می‌کند، جابه‌جایی الکترون و رسانایی را افزایش می‌دهد. با افزودن استخلاف‌های مناسب به هتروسیکل‌ها می‌توان خواص جدیدی به پلیمرها اضافه کرد. به عنوان مثال استخلاف گروه‌های آلکیل روی هتروسیکل‌هایی مثل پیروول و تیوفن حلالیت آن‌ها را افزایش می‌دهد. اتصال استخلاف به حلقه می‌تواند وضعیت مولکول را از نظر قطبش‌پذیری، بار الکتریکی، انرژی پایداری و ... تغییر دهد و حتی

الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بودن و قوت و ضعف این خاصیت در استخلاف، و همچنین موقعیت اتصال استخلاف بر رسانایی نیز تاثیر می‌گذارد [۱۲].

۹-۱ تیوفن

تیوفن یا تیوفوران یا تیاسیکلوپنتادیان با فرمول C_4H_4S یک مایع بی‌رنگ یا زرد بسیار کم‌رنگ با بویی شبیه بوی کهنگی، کپک‌زدگی و پوسیدگی است. نقطه‌ی ذوب آن $38^\circ C$ - و نقطه‌ی جوش آن $84^\circ C$ است. چگالی آن 1.05 g/ml است [۳۰]. تیوفن دارای ویسکوزیته‌ی 0.8712 سانتی پواز در $2^\circ C$ و ویسکوزیته‌ی 0.6432 سانتی پواز در دمای $22/4^\circ C$ است. تیوفن یک ترکیب حلقوی آروماتیک با یک حلقه پنج ضلعی مسطح است که زاویه‌ی پیوند در CSC برابر 93° و در CCS برابر 109° و در CCC برابر 114° است. طول پیوند C-S 1.7 \AA و طول پیوندهای C=C متصل به گوگرد 1.34 \AA و طول پیوند C-C دیگر 1.41 \AA است [۳۱].



شکل (۱۱-۱) تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن [۳۱]

تیوفن در شرایط عادی پایدار است؛ در آب نامحلول و در بسیاری از حلال‌های آلی قابل حل است. تیوفن اشتعال‌پذیر، تا حدی سمی و محرک پوست و چشم است. اولین بار ویکتور میر^۱ در سال ۱۸۸۲ وجود آن را به صورت ناخالصی در بنزن حاصل از قطران زغال سنگ کشف کرد و نام تیوفن را برای نشان دادن تشابه ظاهری آن به بنزن به آن داد [۳۲]. محاسبات تئوری نشان داده است که میزان آروماتیسیته تیوفن کمتر از بنزن بوده و جفت الکترون‌های روی گوگرد به‌طور قابل توجهی در سیستم

^۱ Victor Meyer

الکترونی π غیر مستقر هستند. تیوفن یک ترکیب غنی از الکترون است و اگر چه اتم گوگرد در تیوفن به طور نسبی غیر فعال است اما مراکز کربنی مجاور آن یعنی موقعیت‌های ۲ و ۵ نسبت به حمله‌ی الکترون دوست‌ها^۱ به شدت حساس و مستعد است. هالوژن‌ها (X) به سرعت با تیوفن ترکیب می‌شوند و C_4X_4S را می‌دهند [۳۱]. تیوفن به صورت طبیعی در بعضی فراورده‌های گیاهی، تخم مرغ و مخمر وجود دارد؛ اما به عنوان جزیی از فراورده‌های دارویی، مصنوعی و مواد رنگی اهمیت بیشتری دارد. هم‌اکنون روش‌های صنعتی و تجاری مناسبی برای تولید تیوفن از مواد اولیه آلیفاتیک وجود دارد. یک روش مهم شامل ترکیب یک ماده آلیفاتیک دارای یک واحد خطی چهار کربنی با یک منبع گوگرد عنصری مثل گوگرد یا دی‌سولفید کربن در سطح یک کاتالیزور در دمای $700-200^\circ C$ است. روش دیگر ساخت تیوفن با استفاده از استیلن و وینیل کلراید و هیدروژن سولفید است [۳۳].

۱-۱۰ پلی تیوفن

از پلیمریزاسیون تیوفن، پلی تیوفن به دست می‌آید. مطالعه بر روی این پلیمر مزدوج از چند دهه‌ی قبل آغاز شده است. رونکالی^۲ در سال ۱۹۹۲ تحقیقاتی روی سنتز الکتروشیمیایی پلی-تیوفن [۳۴] و همچنین مطالعاتی روی ویژگی‌های الکترونیکی [۳۵] این پلیمر انجام داد. مک‌کالو^۳ در سال ۱۹۹۸ بر سنتز شیمیایی پلی تیوفن تمرکز کرد [۳۶]. تحقیقاتی که در سال‌های اخیر صورت گرفته است نشان داده است که سیستم‌های الیگوتیوفن که دو انتهای زنجیره با گونه‌های متفاوت مولکولی مثل فلورن، اترهای تاجی و ... بسته شده است، فلئورسانس و جذب بالایی نشان می‌دهند. چنان‌که پیش از این بیان شد، پلی تیوفن‌ها نسبت به پلیمرهای رسانایی مثل پلی استیلن پایداری محیطی بالاتری نشان می‌دهند اما از نظر حلالیت، تاکنون فقط حلالیت آن‌ها در حلال‌های آلی و مخلوط حلال‌هایی مثل آرسنیک‌تری‌فلوراید و آرسنیک‌پنتا‌فلوراید گزارش شده است [۳۷].

¹ Electrophiles

² J. Roncali

³ McCullough

استخلاف شدن گروه‌های آلکیل به پلی‌تیوفن این پلیمر را از نظر حلالیت ارتقا می‌دهد. پلیمر شدن تیوفن از موقعیت α و α' (کربن‌های مجاور به گوگرد یا به عبارتی موقعیت‌های ۲ و ۵) صورت می‌گیرد و در نتیجه استخلاف در موقعیت β و β' (کربن‌های دورتر از گوگرد یا موقعیت ۳ و ۴) قرار می‌گیرد [۱۲].

۱-۱۱ استخلاف کردن الیگوتیوفن‌ها

استفاده از الیگوتیوفن‌ها به عنوان لوازم مولکولی با کارایی بالا مانند نیمه‌رساناهای آلی امکان‌پذیر است؛ اگر چه مشکل پایداری شیمیایی این مواد وجود دارد. در واقع بزرگ‌ترین اندازه‌ی الیگوتیوفن‌ها بدون زنجیره جانبی که تا کنون شناخته شده، اکتامر ($n = 8$) که n تعداد حلقه‌های تیوفن می‌باشد) است. یکی از روش‌های مورد استفاده برای تهیه الیگوتیوفن‌هایی با پایداری بالاتر و خواص شیمیایی و الکترونی بهتر، استفاده از استخلاف‌ها در ساختار الیگوتیوفن‌ها است که به دو صورت انجام می‌شود [۳۸]. یک روش استخلاف کردن موقعیت جانبی حلقه‌های تیوفن (موقعیت β) است. الیگوتیوفن اکتیل- β -استخلافی بزرگترین اندازه‌ی حلقه‌های تیوفن ($n = 48$) را در میان مشتقات β -استخلافی دارد و از نظر شیمیایی پایدار است. اتصال گروه اکتیل در موقعیت β حلقه تیوفن، باعث پایداری پیوندهای C-C بین حلقه‌های تیوفن می‌گردد. روش دیگر بستن انتهای الیگومرها (موقعیت‌های α و α') با یک گروه استخلافی است.

نوع استخلاف‌ها (الکترون‌کشنده یا الکترون‌دهنده) می‌تواند در تعیین نوع تقویت یا دوپه کردن (نوع n یا نوع p) موثر باشد. استخلاف‌های الکترون‌کشنده تمایل به تقویت نوع n و استخلاف‌های الکترون‌دهنده تمایل به تقویت نوع p دارند [۳۹]. به طور کلی نوع استخلاف، توانایی استخلاف در کشش یا دفع الکترون و موقعیت قرارگیری استخلاف می‌تواند موجب خواص جالب و متفاوتی در الیگوتیوفن‌ها گردد.

فصل دوم

روش‌های محاسباتی

۱-۲ شیمی محاسباتی

شیمی علمی است که با ساختار، تبدیل و خصوصیات مولکول‌ها در ارتباط است. شیمی نظری زیرمجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه‌ی روابط شیمیایی با هم آمیخته شده‌اند [۴۰].

مولکول‌ها بر اساس تعاریف قدیمی ترکیبی از اتم‌ها هستند، اما بر اساس تعاریف متداول، مولکول‌ها مجموعه‌ای از ذرات باردار، هسته‌های مثبت و الکترون‌های منفی می‌باشند. تنها نیروی فیزیکی مهم برای پدیده‌های شیمیایی، برهم‌کنش‌های کولنی^۱ بین ذرات باردار است. تفاوت مولکول‌ها به این علت است که دارای هسته‌ها و تعداد الکترون‌های متفاوتی می‌باشند و یا مراکز هسته‌ای در آن‌ها در موقعیت‌های هندسی متفاوتی قرار دارند. تعریف اخیر تفاوت شیمیایی مولکول‌هایی مانند اتانول و دی‌متیل‌تر، یا صورتبندی‌های^۲ متفاوت مولکول‌هایی مثل بوتان می‌باشد. با یک مجموعه از هسته‌ها و الکترون‌های معین، شیمی نظری می‌تواند به محاسبه‌ی مواردی مانند آن‌چه در زیر آمده است بپردازد:

- چه نظم هندسی از هسته‌ها منجر به ایجاد یک مولکول پایدار می‌گردد؟
- انرژی نسبی آن‌ها چگونه است؟
- خصوصیات آن‌ها (مانند دوقطبی، قطبش پذیری، ثابت‌های جفت شدگی NMR، ...) چیست؟
- سرعت تبدیل یک مولکول پایدار به مولکول پایدار دیگر چقدر است؟
- وابستگی زمانی ساختارها و خصوصیات مولکولی چقدر است؟
- چگونه مولکول‌های متفاوت برهم‌کنش می‌کنند؟

¹ Coulomb Interactions

² Conformations

تنها سیستم‌هایی به طور دقیق قابل محاسبه‌اند که از یک ذره، و یا دو ذره که می‌تواند به دو مسأله‌ی تک ذره‌ای تفکیک شود، تشکیل شده باشند. این اتفاق با وارد کردن سیستم مختصات "مرکز جرم" و "مختصات نسبی" روی می‌دهد. راه حل‌های عددی تا دقت معینی (که می‌تواند خیلی بالا باشد از آن‌جا که راه حل‌هایی ضرورتاً دقیق هستند) می‌تواند برای بسیاری از سیستم‌ها، با استفاده از تعداد زیادی از عملیات ریاضی تعمیم داده شوند. پیش از ظهور رایانه‌های الکترونیکی (پیش از سال ۱۹۵۰)، تعداد سیستم‌هایی که می‌توانستند با دقت بالایی مورد بررسی قرار گیرند بسیار محدود بودند. در طول دهه‌های شصت و هفتاد، رایانه‌های الکترونیکی ظهور یافتند که اندکی گران قیمت و کار با آن‌ها مشکل بود. ماشین‌هایی که می‌شد به طور عموم مورد استفاده محققان در سراسر جهان قرار گیرد. از آن زمان تا کنون کارایی این نوع رایانه‌ها به طور پیوسته در حال افزایش است و استفاده از آن‌ها در بسیاری از شاخه‌های علوم فراگیر شده است. این مسأله موجب ایجاد شاخه‌ی جدیدی در شیمی به نام شیمی محاسباتی شده است که در آن رایانه به عنوان یک ابزار تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۰].

شیمی محاسباتی بر استخراج نتایج مرتبط با مسائل شیمیایی متمرکز است و به طور مستقیم در توسعه‌ی روش‌های تئوری جدید تاثیرگذار نیست. البته یک اثر متقابل بین شیمی نظری سنتی و شیمی محاسباتی وجود دارد. توسعه‌ی مدل‌های تئوری جدید ممکن است مسائل جالب و جدیدی را برای مطالعه فراهم سازد و نتایج حاصل از محاسبات ممکن است محدودیت‌ها را آشکار ساخته و اصلاحاتی را در تئوری‌های اساسی در ذهن ایجاد کند. با توجه به دقت دلخواه و طبیعت سیستم مورد مطالعه، یک شخص امروزه می‌تواند اطلاعات مفیدی درباره‌ی سیستم‌هایی شامل بیش از هزاران ذره به دست آورد. یکی از مشکلات اصلی در شیمی محاسباتی انتخاب سطح نظری مناسب برای مسائل داده شده و این‌که بتوان کیفیت نتایج به دست آمده را ارزیابی نمود، می‌باشد [۴۰].

۲-۲ مکانیک کوانتومی^۱

مکانیک کوانتومی توصیف ریاضی درستی از رفتار الکترون‌ها و رفتار شیمیایی مولکول‌ها است. به صورت نظری، مکانیک کوانتومی می‌تواند برخی از ویژگی‌های یک اتم یا مولکول منفرد را به طور دقیق پیشگویی کند. در عمل معادلات مکانیک کوانتومی فقط برای اتم هیدروژن به طور دقیق قابل حل است. به همین دلیل مجموعه‌ای از روش‌های مختلف برای حل تقریبی معادلات کوانتومی برای سیستم‌های چند الکترونی توسعه پیدا کرده است. اگر چه این تقریب‌ها می‌توانند بسیار مفید باشند، اما برای استفاده به مهارت زیاد محققان نیاز دارند که بدانند چه زمان مجاز به استفاده از هر تقریب هستند و دقت نتایج چگونه خواهد بود [۴۱].

روش مکانیک کوانتومی عبارت است از فرض کردن اصول اولیه و استفاده از این اصول برای استنتاج پیامدهایی که به طور تجربی آزمون پذیرند: مانند ترازهای انرژی اتم‌ها. برای توصیف حالت یک سیستم در مکانیک کوانتومی از تابع موج یا تابع حالت Ψ استفاده می‌شود که تابعی از مختصات سیستم است. از آنجا که عموماً حالت سیستم با زمان تغییر می‌کند، Ψ تابعی از زمان نیز می‌باشد. تابع موج تمام اطلاعات ممکن درباره‌ی یک سیستم را داراست. بنابراین به جای استفاده از "حالتی که با تابع موج Ψ توصیف می‌شود" می‌گوییم: "حالت Ψ ". برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، به معادله‌ای نیاز است که چگونگی تغییر تابع موج با زمان را ارائه دهد. مفهوم تابع موج و معادله‌ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد در سال ۱۹۲۶ توسط اروین شرودینگر^۲ فیزیکدان اتریشی کشف شد [۴۲]. فرم کلی این معادله به صورت زیر است:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-2)$$

¹ Quantum Mechanics

² E. Schrödinger

که در این معادله H عملگر هامیلتونی^۱ و E انرژی است. به زبان ریاضی معادله‌ای به این شکل یک ویژه معادله^۲ نامیده می‌شود، و بنابراین Ψ ویژه تابع^۳ و E ویژه مقدار^۴ نامیده می‌گردد [۴۱]. تابع موج Ψ ، تابعی از موقعیت الکترون‌ها و هسته‌ها است. همان‌طور که از نام آن مشخص است، این یک توصیف از الکترون همانند یک موج است. این توصیف، یک توصیف احتمالی از رفتار الکترون می‌باشد. همین‌طور آن می‌تواند احتمال وجود الکترون‌ها را در مکان‌های معین شرح دهد، اما دقیقاً نمی‌تواند پیش‌گویی کند که الکترون در چه مکانی قرار دارد. تابع موج را دامنه‌ی احتمال هم می‌نامند زیرا مربع تابع موج برابر با احتمال است. به منظور به دست آوردن حل مناسب فیزیکی معادله‌ی شرودینگر، تابع موج باید پیوسته، تک مقداری، قابل نرمال شدن، و نسبت به تعویض الکترون‌ها پادمتقارن باشد [۴۱]. فرم کلی اپراتور هامیلتونی به صورت زیر است:

$$H = - \sum_i^{\text{particles}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^{\text{particles}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (۲-۲)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (۳-۲)$$

که ∇_i^2 اپراتور لاپلاسی عمل کننده روی ذره‌ی i است و ذرات نیز الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. همچنین m_i و q_i به ترتیب جرم و بار ذره‌ی i و r_{ij} فاصله‌ی بین ذرات است. جمله‌ی اول انرژی سینتیکی ذره را مطابق فرمول موج می‌دهد. جمله‌ی دوم انرژی در نتیجه‌ی جاذبه و دافعه‌ی ذرات است. این فرمول، معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان غیرنسبیتی^۵ است. جملات اضافی زمانی که نسبت یا برهم‌کنش‌ها با تابش الکترومغناطیس یا میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی مورد بررسی قرار گیرد، در هامیلتونی ظاهر می‌گردد [۴۱].

¹ Hamiltonian Operator

² Eigenequation

³ Eigenfunction

⁴ Eigenvalue

⁵ Nonrelativistic

در نرم‌افزارهای رایج در دسترس، هامیلتونی بالا تقریباً هرگز استفاده نمی‌شود. این مشکل با جداکردن حرکت‌های الکترون و هسته تسهیل می‌گردد که آن را تقریب بورن-اپنهایمر^۱ گویند. این تقریب براین واقعیت که هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند ($m_\alpha \gg m_e$) که m_α جرم هسته و m_e جرم الکترون است)، استوار است. بنابراین، الکترون‌ها بسیار سریع‌تر از هسته‌ها حرکت می‌کنند و با یک تقریب خوب می‌توان هسته‌ها را در طول حرکت‌های الکترونی، ساکن در نظر گرفت. به طور کلاسیکی، در طول یک چرخه حرکت الکترونی، تغییر در آرایش هسته‌ای قابل چشم‌پوشی است. بنابراین با ساکن در نظر گرفتن هسته‌ها، جمله‌های مربوط به انرژی سینتیکی هسته‌ای حذف می‌گردد [۴۳]. هامیلتونی یک مولکول با هسته‌ی ثابت به صورت زیر است:

$$H = - \sum_i^{\text{electrons}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{nuclei}} \sum_j^{\text{electrons}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{\text{electrons}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (۴-۲)$$

در این جا جمله‌ی اول تنها انرژی سینتیکی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها و جمله‌ی سوم دافعه‌ی بین الکترون‌ها می‌باشد. دافعه‌ی بین هسته‌ها در پایان محاسبات به انرژی افزوده می‌شود. حرکت هسته‌ها با توجه به این فرمول کامل می‌تواند به صورت سطح انرژی پتانسیل روی هسته‌هایی که حرکت می‌کنند، توصیف شود [۴۱].

وقتی که تابع موج معین شده باشد، هر خاصیتی از مولکول منفرد می‌تواند تعیین گردد. این اتفاق با به دست آوردن مقدار مورد انتظار عملگر برای آن خاصیت که با براکت زاویه‌ای () نشان داده می‌شود، انجام می‌شود. مثلاً، انرژی مقدار مورد انتظار برای اپراتور هامیلتونی است که به صورت زیر مشخص می‌گردد:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi \quad (۵-۲)$$

^۱ Born-Oppenheimer

برای یک حل دقیق، این درست همان انرژی پیش‌بینی شده توسط معادله‌ی شرودینگر است. برای تابع موج تقریبی، این رابطه یک انرژی تقریبی را می‌دهد که اساس بسیاری از روش‌هاست. این انرژی را انرژی دارای انحراف می‌گویند، زیرا همیشه بزرگ‌تر و یا برابر با انرژی دقیق است. با تعویض عملگرهای مختلف، امکان به دست آوردن خصوصیات مورد توجه متفاوتی، مانند ممان دوقطبی یا چگالی الکترونی فراهم می‌گردد. خصوصیات دیگر به غیر از انرژی دارای انحراف نیستند، زیرا تنها از هامیلتونی برای به دست آوردن تابع موج در روش‌های شیمی محاسباتی که زیاد به کار گرفته می‌شوند، استفاده می‌گردد [۴۱].

تابع موج الکترونی یک مولکول چند اتمی به چندین پارامتر: فاصله‌های پیوندی، زاویه‌های پیوندی و زاویه‌های دووجهی^۱ پیچش حول پیوند یگانه (این زاویه‌ها صورتبندی مولکولی را تعیین می‌کنند)، بستگی دارد. بررسی نظری کامل مولکول چند اتمی، شامل محاسبه‌ی تابع موج الکترونی برای گستره‌ای از هر کدام از این پارامترهاست. بنابراین، فاصله‌ها، زاویه‌های پیوندی و زاویه‌های دووجهی تعادلی مقادیری هستند که انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه‌ی هسته‌ای را حداقل می‌کنند [۴۳].

به طور کلی چهار روش اصلی برای محاسبه‌ی خواص مولکولی وجود دارد که عبارتند از: روش‌های آغازین^۲، روش‌های نیمه‌تجربی، روش تابعی چگالی و روش مکانیک مولکولی. در ادامه توضیح مختصری درباره‌ی هریک از این روش‌ها خواهیم داد.

۲-۳ روش‌های آغازین (Ab Initio)

عبارت ab initio یک عبارت لاتین به معنی "از آغاز" است. این عبارت به محاسباتی اطلاق می‌گردد که به طور مستقیم از اصول نظری و بدون دخالت داده‌های تجربی مشتق می‌گردد. این روش

¹ Dihedral

² Ab Initio

یک روش محاسباتی مکانیک کوانتومی تقریبی است. تقریب‌های مورد استفاده، تقریب‌های ریاضی هستند، مانند استفاده از شکل تابعی ساده‌تر برای یک تابع یا حل تقریبی برای یک معادله دیفرانسیلی [۴۱]. در این روش‌ها، انرژی‌های حالت الکترونی و سایر خواص فیزیکی به صورت تابعی از مکان‌های هسته‌ای و از روی اصول اولیه و بدون استفاده از داده‌های تجربی، محاسبه می‌شوند. در این روش با استفاده از هندسه‌ی مولکول معادله‌ی شرودینگر حل می‌شود و هیچ گونه تقریبی اعمال نمی‌گردد. بنابراین نتیجه‌ی کلی این محاسبات، حل صریح معادله‌ی شرودینگر است.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum \frac{Z_{in}e^2}{r_{in}} \right] \psi = E\psi \quad (6-2)$$

که در آن n به هسته‌ها و i و j به الکترون‌ها مربوط است. اولین جمله عبارت است از عملگر انرژی مربوط به انرژی سینتیکی یا جنبشی الکترون‌ها و m_e جرم الکترون است. جمله‌ی دوم بیانگر دافعه‌ی بین الکترون‌هایی می‌باشد که فاصله‌شان r_{ij} است. جمله‌ی سوم نشانگر جاذبه‌ی بین هسته‌ها و الکترون‌هاست که Z_{in} عدد اتمی و r_{in} فاصله‌ی بین الکترون i و هسته‌ی n را نشان می‌دهد [۴۴].

در روش‌های آغازین تنها تقریب به کار رفته تقریب بورن-اپنهایمر است که برای جدایی حرکات هسته و الکترون (صرف نظر از اثرات نسبیتی) استفاده می‌شود. در سیستم‌هایی که حالات الکترونی به‌طور خیلی قوی با ارتعاشات هسته جفت شده‌اند، این تقریب باعث ایجاد خطای بزرگ در محاسبات می‌شود. از سوی دیگر توابع موج به کار رفته نیز تقریبی می‌باشند. بنابراین معادلات شرودینگر الکترونی و هسته‌ای حاصل، به‌طور دقیق و عددی قابل حل نیستند. اما چون اساس این روش‌ها بسط تابع موجی بر حسب سری تیلور است با اختیار نمودن پارامترهای کافی می‌توان به نتایج واقعی نزدیک‌تر شد [۴۴]. محاسبات آغازین، اطلاعات زیادی درباره‌ی سطوح انرژی پتانسیل در اختیار می‌گذارند. صحت نتایج محاسبه شده توسط تعداد توابع پایه^۱، که به تعداد الکترون‌ها در سیستم مولکولی بستگی دارد، تعیین می‌شود. برای بسیاری از واکنش‌ها، ساختمان‌های محاسبه شده برای کمینه‌های انرژی

^۱ Basis Function

پتانسیل به اندازه‌ی ساختمان‌های تجربی صحیح هستند [۴۴]. معمولاً با کاهش تعداد کل الکترون‌ها، توافق میان محاسبه و تجربه بیشتر می‌شود. با استفاده از حل تقریبی معادله‌ی شرودینگر می‌توان انرژی‌ها و اوربیتال‌های الکترونی را به دست آورد. انرژی‌های به دست آمده می‌توانند برای ساختار بهینه، انرژی‌های فعال سازی سینتیک و پیش‌بینی جذب UV/Vis استفاده شوند. برای انجام یک محاسبه‌ی آغازین می‌بایست روش مناسب و مجموعه‌ی پایه^۱ انتخاب گردد. گستره‌ی وسیعی از روش‌های آغازین برای انجام محاسبات کوانتومی وجود دارند. پرکاربردترین روش آغازین، روش هارتری-فاک^۲ است که در ادامه به معرفی مختصری در مورد این روش خواهیم پرداخت.

۲-۳-۱ روش هارتری-فاک (HF)

در شیمی محاسباتی روش هارتری-فاک یک روش تقریبی برای تعیین تابع موج و انرژی حالت پایه‌ی یک سیستم چند ذره‌ای می‌باشد. کاربرد روش هارتری-فاک در حل معادله‌ی شرودینگر نه تنها در مورد اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات، بلکه در فیزیک هسته‌ای نیز قابل توجه است. بهترین تابع موج ممکن، که الکترون‌ها را به اوربیتال‌ها اختصاص می‌دهد، تابع موج هارتری-فاک است. با شروع دهه‌ی ۱۹۶۰ با استفاده از رایانه‌های الکترونیکی، توابع موج هارتری-فاک برای بسیاری از مولکول‌ها محاسبه شدند. هر تابع موجی که از حل معادلات هارتری-فاک پیدا شود، یک تابع موج میدان خود سازگار^۳ (SCF) نامیده می‌شود. تنها اگر مجموعه‌ی پایه بسیار بزرگ باشد، آن‌گاه تابع موج SCF دقیقاً با تابع موج هارتری-فاک یکسان می‌شود. تابع موج SCF تابعی است که در آن هر الکترون به یک اسپین-اوربیتال اختصاص داده می‌شود. بخش فضایی هر اسپین-اوربیتال به صورت یک ترکیب خطی از توابع پایه نوشته می‌شود و ضرایب در این ترکیب خطی از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. تابع موج SCF یک حاصل ضرب پادمتقارن (یک دترمینان اسلیتر) از اسپین-اوربیتال‌هاست. به طور کلی در

¹ Basis Set

² Hartree-Fock Method

³ Self-Consistent Field

روش هارتری-فاک برای حل معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان برای یک مولکول یا اتم چند الکترونی، از هامیلتونی مولکولی الکترونی استفاده می‌شود. به دلیل پیچیدگی معادلات دیفرانسیلی، حتی برای کوچکترین سیستم‌ها نیز حل دقیق معمولاً غیر ممکن بوده و بنابراین از تکنیک تکرار عددی استفاده می‌شود [۴۴]. این روش بر پایه‌ی اصول زیر است:

۱- تقریب بورن-اپنهایمر تقریب اساسی در این روش است. معادله‌ی موج واقعی تابع مختصات هر هسته به اضافه الکترون‌های سیستم است.

۲- از اثرات نسبیتی کاملاً صرف نظر می‌شود. به طور مثال عملگر تکانه کاملاً غیر نسبیتی فرض می‌شود.

۳- مجموعه‌ی پایه، حاصل ترکیب شمار محدودی از توابع متعامد^۱ است.

۴- توابع ویژه انرژی به صورت ترکیب خطی پادمقارن از توابع موج تک الکترون فرض می‌شوند و از اثرات همبستگی الکترونی کاملاً صرف نظر می‌گردد.

برای دقیق نشان دادن یک اوربیتال مولکولی، لازم است که اوربیتال مولکولی به صورت ترکیب خطی از یک مجموعه‌ی کامل از توابع بیان شود. این بدان معنی است که تمام اوربیتال‌های اتمی یک اتم خاص، اشغال شده و اشغال نشده در حالت اتم آزاد، در اوربیتال‌های مولکولی سهمیم باشند. برای ساده کردن محاسبات، اغلب معادلات هارتری-فاک با به کار بردن مجموعه‌ی پایه‌ای متشکل از اوربیتال‌های اتمی هر اتم که عدد کوانتومی اصلی آن‌ها از عدد کوانتومی اصلی الکترون‌های ظرفیت آن اتم تجاوز نکند، حل می‌شوند. به عنوان مثال در مورد مولکول HF الکترون ظرفیت هیدروژن دارای $n = 1$ است. بنابراین تنها اوربیتال اتمی $1s$ هیدروژن به کار می‌رود. الکترون‌های ظرفیت در فلوئور دارای $n = 2$ هستند و بنابراین اوربیتال‌های اتمی $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ برای اتم فلوئور به کار می‌-

¹ Orthogonal Functions

روند. چنین مجموعه‌ی پایه‌ای که محدود به اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی درونی و لایه‌ی ظرفیت است، مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه^۱ نامیده می‌شود. کاربرد این مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه تنها منجر به یک تقریب برای اوربیتال‌های مولکولی هارتری-فاک می‌شود [۴۴].

نقطه‌ی شروع در محاسبات هارتری-فاک، مجموعه‌ی تقریبی از اوربیتال‌های تک الکترونی است. برای محاسبه‌ی اتمی این اوربیتال‌ها، اوربیتال‌های هیدروژنی (دارای تنها یک الکترون با بار هسته‌ی خاص اتم) و برای یک محاسبه‌ی مولکولی یا کریستالی، توابع موج تک الکترونی تقریبی، ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی هستند. این توابع موج مجموعه‌ای از اوربیتال‌های تک الکترونی می‌دهند که بنا به طبیعت فرمیونی الکترون‌ها باید پادمتقارن باشند. این خاصیت با استفاده از دترمینان اسلیتر مشخص می‌شود.

$$D = |S_1 \quad S_2 \quad \dots \quad S_N| \quad (7-2)$$

$$S_i(\mu) = \psi_i(\mu) \omega(\mu) \quad (8-2)$$

$\psi_i(\mu)$ تابع اوربیتالی سه بعدی و $\omega(\mu)$ تابع اسپینی هستند.

$$\psi_i(\mu) = \sum_{p=1}^m \varphi_p(\mu) C_{p,i} \quad (9-2)$$

$\varphi_p(\mu)$ اوربیتال‌های اتمی و $C_{p,i}$ ضرایب تغییری هستند [۴۴].

در مرحله‌ی بعد یک عملگر هامیلتونی تقریبی جدید که عملگر فاک نام دارد، ساخته می‌شود.

$$F(i) = H^{\text{core}}(i) + \sum_{j=1}^n [2J_j(i) - K_j(i)]$$

(۱۰-۲)

¹ Minimal Basis Set

که $F(i)$ عملگر فاک برای آمین الکترون، $H^{\text{core}}(i)$ هامیلتونی هسته برای آمین الکترون و n تعداد اوربیتال‌ها (برابر با نصف تعداد الکترون‌ها) در سیستم است. $J_z(i)$ نیز معرف عملگر کولنی است که دافعه‌ی بین الکترون‌های i و j را در نظر می‌گیرد و $K_j(i)$ هم عملگر تبدالی است که نشانگر اثر تعویض دو الکترون می‌باشد. فرم کلی معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان با عملگر فاک به صورت زیر است:

$$F\psi = E\psi \quad (11-2)$$

حل معادله‌ی اخیر مجموعه‌ای از اوربیتال‌های تک الکترونی جدید را می‌دهد. این مجموعه‌ی اوربیتالی برای تولید یک عملگر فاک جدید استفاده می‌شود و مجدداً معادله‌ی شرودینگر حل می‌گردد. این چرخه تا زمانی که اختلاف انرژی الکترونی بین دو تکرار بسیار ناچیز باشد ادامه دارد [۴۴].

خطای انرژی تابع موج هارتری-فاک را انرژی همبستگی می‌نامند. این خطا از این واقعیت نتیجه می‌شود که تابع موج هارتری-فاک از همبستگی‌های لحظه‌ای در حرکت الکترون‌ها چشم‌پوشی می‌کند. الکترون‌ها یکدیگر را دفع می‌کنند و جهت اجتناب از نزدیک شدن به یکدیگر، حرکت آن‌ها وابسته به هم وابسته است. برای حل معادله‌ی (۱۱-۲) و به دست آوردن اوربیتال‌های هارتری-فاک یک اتم یا یک مولکول با تعداد زیادی الکترون، به تعداد زیادی محاسبه نیاز است و تا اختراع رایانه‌های بزرگ و با سرعت بالا در دهه‌ی ۱۹۶۰، عملی شدن چنین محاسباتی به تاخیر افتاد. توابع موج هارتری-فاک برای حالت‌های پایه و بعضی از حالت‌های برانگیخته‌ی ۵۴ اتم نخست جدول تناوبی محاسبه شده است [۴۵].

در ابتدا اوربیتال‌های هارتری-فاک به طور عددی محاسبه می‌شدند و نتایج به صورت جدولی از مقادیر ϕ_i در نقاط مختلف فضا نشان داده می‌شد. روتان^۱ در سال ۱۹۵۱ نشان داد که مناسب‌ترین طریق برای نشان دادن اوربیتال‌های هارتری-فاک، استفاده از ترکیب‌های خطی مجموعه‌ای از توابع به نام توابع پایه است. اگر هر تابع خوش‌رفتار را بتوان به صورت ترکیب خطی از اعضای آن مجموعه

^۱ C. C. J. Roothaan

نوشت، آن مجموعه یک مجموعه‌ی کامل خواهد بود. حال اگر توابع g_1, g_2, g_3, \dots یک مجموعه‌ی کامل را تشکیل دهند، آن‌گاه هر تابع خوش‌رفتار f را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

$$f = \sum_k C_k g_k \quad (12-2)$$

که در آن C_k ثابت‌هایی هستند که مقادیرشان به نوع تابع f بستگی دارد. برای آن که مجموعه‌ی کامل باشد، معمولاً به بی‌نهایت توابع g_1, g_2, g_3, \dots نیاز است. توابع پایه که برای نشان دادن اوربیتال‌های هارتری-فاک ψ_i به کار می‌روند باید یک مجموعه‌ی کامل باشند، یعنی:

$$\psi_i = \sum_p C_p \phi_p \quad (13-2)$$

هر اوربیتال ψ_i بر حسب مجموعه توابع پایه‌ی ϕ_p و ضرایب C_p مشخص می‌شود. روتان نشان داد که چگونه می‌توان C_p ‌هایی که منجر به بهترین اوربیتال‌های ممکن می‌شوند را محاسبه کرد [۴۵].

۲-۴ روش‌های نیمه تجربی

روش‌های نیمه تجربی، از داده‌های تجربی یا نتایج *ab initio* برای انجام محاسبات استفاده می‌کنند. علت به کارگیری از روش‌های نیمه تجربی این است که، محاسبات *ab initio* دقیق روی مولکول‌های نسبتاً بزرگ امکان پذیر نیست. یک محاسبه‌ی *ab initio*، هامیلتونی واقعی مولکول را به کار می‌برد و از داده‌های تجربی در محاسبات استفاده نمی‌کند و منتهی به تابع موج واقعی نمی‌شود. یک روش نیمه تجربی از هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌کند و از داده‌های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به برخی از انتگرال‌هایی که در محاسبه حاصل می‌شود استفاده کرده و از برخی انتگرال‌ها نیز صرف نظر می‌کند. روش‌های نیمه تجربی معمولاً چندین مرتبه سریع‌تر از روش‌های *ab initio* بوده و نتایج آن‌ها برای برخی از مولکول‌ها خوب و حتی بهتر از روش‌های *ab initio* است. عملگر هامیلتونی روش‌های نیمه تجربی به صورت زیر است:

$$H_{\text{val}} = \sum_{i=1}^{N_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N_v} H_{\text{val}}^{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (14-2)$$

که در آن N_v تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در مولکول، $V(i)$ انرژی پتانسیل آمین الکترون در میدان هسته و الکترون‌های داخلی است. در این گونه روش‌ها تنها الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته می‌شوند و انتگرال‌های چند مرکزی J_{ij} و K_{ij} روش هارتری-فاک حذف می‌شوند [۴۴].

مزیت روش‌های نیمه تجربی نسبت به روش‌های *ab initio* همان طور که پیش از این گفته شد، سرعت بیشتر محاسبات آن است. اما ضعف این روش آن است که نتایج می‌توانند غیرمعقول بوده و همچنین خصوصیات کمتری به طور قابل اعتماد، می‌تواند پیش‌بینی شود. اگر مولکول مورد محاسبه، مشابه با مولکول‌های موجود در منبع داده‌هایی که پارامترهای لازم را در اختیار می‌گذارد باشد، نتایج بسیار خوب خواهد بود. اما اگر مولکول مورد محاسبه به طور مشخصی متفاوت با مولکول‌های موجود در منبع داده‌های پارامتری کردن باشد، جواب ممکن است بسیار ضعیف باشد. به عنوان مثال، اتم‌های کربن در سیکلوپروپان و کوبان به طور قابل ملاحظه‌ای دارای زوایای پیوندی متفاوت با بسیاری از ترکیب‌ها می‌باشند، بنابراین این مولکول‌ها قابل پیش‌بینی نیستند، مگر آن‌که در منبع داده‌های پارامتری کردن موجود باشند. اگرچه روش‌های نیمه تجربی به اندازه‌ی روش‌های مکانیک مولکولی به داده‌های پارامتری کردن حساس نمی‌باشند [۴۱].

روش‌های نیمه تجربی در ابتدا برای مولکول‌های مزدوج آلی توسعه یافتند و بعدها گسترش داده شدند تا تمام مولکول‌ها را در بر گیرند. روش‌های نیمه تجربی را به دو دسته مشخص می‌توان تقسیم نمود که در این‌جا، فقط به ذکر نام آن‌ها اکتفا می‌شود. دسته‌ی اول روش‌هایی هستند که جهت بررسی سیستم‌های الکترونی π ارائه شده‌اند، که عبارتند از:

۱- روش اوربیتال مولکولی هوکل^۱ (HMO)

¹ Huckel Molecular Orbital

۲- روش پاریز-پار-پاپل^۱ (PPP)

۳- روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد^۲ (FEMO)

دسته‌ی دوم روش‌هایی هستند که قادر به بررسی تمام سیستم‌های الکترونی مولکولی اعم از σ و π می‌باشند. این روش‌ها عبارتند از:

۱- روش هوکل توسعه یافته^۳ (EHMO)

۲- روش چشم‌پوشی کامل همپوشانی دیفرانسیلی^۴ (CNDO)

۳- روش چشم‌پوشی متوسط همپوشانی دیفرانسیلی^۵ (INDO)

۴- روش اصلاح شده‌ی چشم‌پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی^۶ (MNDO)

۵- روش چشم‌پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی دو اتمی^۷ (NDDO)

۶- AM1^۸

۷- PM3^۹

از شگردهای نیمه‌تجربی در محاسبات ابتدایی، برای ساختار، انرژی و ترموشیمی استفاده می‌شود. روش‌های MNDO، AM1 و PM3 منجر به دقت نسبتاً خوبی در محاسبه‌ی بسیاری از خواص مولکولی می‌شود و می‌تواند برای مولکول‌هایی که برای روش‌های ab initio بسیار بزرگ است به کار برده شود.

¹ Pariser-Parr-Pople

² Free Electron Molecular Orbital

³ Extended Huckel Molecular Orbital

⁴ Complete Neglect of Differential Overlap

⁵ Intermediate Neglect of Differential Overlap

⁶ Modified Neglect of Differential Overlap

⁷ Neglect of Differential Diatomic Overlap

⁸ Austin Model 1

⁹ Parameteric Model 3

۵-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌ی تابعی چگالی یک روش مکانیک کوانتومی است که در شیمی و فیزیک جهت انجام محاسبات ساختاری الکترونی سیستم‌های چند ذره‌ای، به خصوص در مولکول‌ها و فازهای مترکم استفاده می‌شود. این روش، یک روش تقریبی بسیار موفق برای توصیف خواص حالت پایه‌ی فلزات، نیمه‌هادی‌ها و عایق‌هاست. در DFT محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های فرمیون‌ها به جای استفاده از تابع موج چند ذره‌ای، از طریق چگالی احتمال الکترونی بررسی می‌شود. تابع موج هر سیستم N الکترونی، شامل $4N$ متغیر است، $3N$ مختصه‌ی فضایی و N مختصه‌ی اسپینی، در حالی که چگالی احتمال الکترونی تنها دارای سه متغیر x ، y و z است و کار کردن با آن به مراتب ساده‌تر از تابع موج بوده و کارایی بیشتری دارد. نظریه‌ی تابعی چگالی بر پایه‌ی تقریب‌هایی است که اصطلاحاً پتانسیل تبدلی-همبستگی نامیده می‌شود. پتانسیل تبدلی-همبستگی، اثرات اصل پائولی^۱ و پتانسیل کولنی یک برهم‌کنش الکترواستاتیکی خالص الکترون است [۴۴]. در روش DFT کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود، بلکه این روش مبتنی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن^۲ است که در سال ۱۹۶۴ اثبات شده است و به موجب آن انرژی مولکولی حالت پایه، تابع موج و دیگر خواص الکترونی مولکولی در حالت پایه منحصرأ به وسیله‌ی چگالی احتمال الکترونی $\rho(x,y,z)$ که تابعی از تنها سه متغیر است تعیین می‌شوند. اولین قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن اثبات وجود یک رابطه بین چگالی الکترونی حالت پایه و تابع موج حالت پایه‌ی یک سیستم چند ذره‌ای است. در دومین قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن، نشان داده شده است که برای یک پتانسیل داده شده‌ی $V(r)$ ، که مربوط به حالت پایه‌ی $\Psi_0[\rho]$ (زیروند صفر حالت پایه را نشان می‌دهد) با انرژی حالت پایه‌ی

¹ Pauli Principle

² Hohenberg-Kohn

$E_0[\rho]$ می‌باشد، انرژی تابعی $E_v[\rho]$ (زیروند v بر وابستگی $E_0[\rho]$ به پتانسیل $V(r)$ تاکید دارد) کمینه مقدارش را با $E_0[\rho]$ در چگالی حالت پایه دارد.

$$\langle \psi[\rho] | H | \psi[\rho] \rangle = \int V(r) \rho(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_v[\rho] \geq E_0[\rho] \quad (15-2)$$

که $T[\rho]$ تابعی انرژی سینتیک الکترونی و V_{ee} تابعی انرژی برهم‌کنش الکترون-الکترون است. $\rho(r)$ نیز چگالی الکترونی است، که مربع تابع موج می‌باشد و با استفاده از توابع موج دقیق N الکترونی $\psi(1,2,3, \dots, N)$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho(r) = N \int |\psi|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (16-2)$$

انتگرال‌گیری روی $N-1$ مختصه‌ی الکترونی صورت می‌گیرد، و هر چگالی اسپین، مستقل از تعداد الکترون‌ها، تنها به سه مختصه‌ی فضایی بستگی دارد [۴۴].

حال به توضیح مفهوم دو واژه‌ی تابع^۱ و تابعی^۲، و تفاوت این دو واژه‌ی مورد استفاده در این مبحث می‌پردازیم. یک تابع، دستورالعملی است که برای تولید یک عدد از یک مجموعه از متغیرها به کار می‌رود. یک تابعی، دستورالعملی است که برای تولید یک عدد از یک تابع، که به نوبه‌ی خود وابسته به متغیرهاست، به کار می‌رود. معمولاً تابع را که وابسته به یک مجموعه از متغیرهاست با پرانتز، $f(x)$ نشان می‌دهند، در حالی که تابعی را که وابسته به یک تابع است با براکت، $F[f]$ نشان می‌دهند [۴۰].

۲-۵-۱ روش کوهن-شام^۳ (KS)

کاربردی‌ترین روش در نظریه‌ی تابعی چگالی، روش کوهن-شام است. متأسفانه در قضیه‌ی

هوهنبرگ-کوهن چگونگی محاسبه‌ی E_{gs} از روی ρ ، یا چگونگی پیدا کردن ρ بدون یافتن تابع موج

¹ Function

² Functional

³ Kohn-Sham

الکترونی ارائه نمی‌شود. کوهن و شام در سال ۱۹۶۵ معادله‌ای را به دست آوردند که E_{gs} را بر حسب سه کمیت چگالی احتمال حالت پایه ρ ، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کوهن-شام ϕ_i^{KS} و تابعی $E_{xc}[\rho]$ که انرژی تبادلی-همبستگی نامیده می‌شود، بیان می‌کند [۴۴]. روش کوهن-شام از یک سیستم مرجع فرضی (معمولاً با زیروند s نشان داده می‌شود) استفاده می‌کند که شامل n الکترون مشابه مولکول مورد نظر است. در این سیستم الکترون‌ها روی یکدیگر نیرویی وارد نمی‌کنند و هر الکترون i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) در سیستم مرجع، یک انرژی پتانسیل $V_s(x_i, y_i, z_i)$ را تجربه می‌کند که V_s تابع مشابه برای هر الکترون است و چگالی در این سیستم دقیقاً برابر با چگالی در مولکول واقعی است، یعنی $\rho = \rho_s$. شکل واقعی V_s نامعلوم است (در مولکول واقعی، الکترون‌ها از سوی هسته جاذبه‌ای را احساس می‌کنند، در حالی که در سیستم مرجع این حالت وجود ندارد). چون الکترون‌ها در سیستم مرجع با یکدیگر برهم‌کنشی ندارند، هامیلتونی، H_s ، سیستم مرجع مجموع هامیلتونی‌های تک الکترون‌هاست.

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_s(x_i, y_i, z_i) \equiv \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (17-2)$$

$$h_i^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(x_i, y_i, z_i) \quad (18-2)$$

یک هامیلتونی کوهن-شام تک الکترونی است. کوهن و شام معادله‌ی انرژی را به صورت زیر تعریف کردند:

$$E_e = \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc}[\rho] \quad (19-2)$$

$\langle K_{e,s} \rangle$ متوسط انرژی سینتیکی الکترونی در سیستم مرجع است. هر چند تابع چگالی سیستم مرجع مشابه تابع چگالی مولکول است، اما در مورد E_e این حالت صادق نیست. مقدار این انرژی از اوربیتال-های کوهن-شام، ϕ_i^{KS} سیستم مرجع با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\langle K_{e,s} \rangle = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^{KS}(l)^* \nabla_l^2 \phi_i^{KS}(l) dx_l dy_l dz_l \quad (20-2)$$

$\langle V_{Ne} \rangle$ متوسط انرژی پتانسیل جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته در مولکول است و مقدار آن از چگالی احتمال $\rho(x, y, z)$ به دست می‌آید. $\rho(x, y, z)$ برای مولکول، مشابه احتمال در سیستم مرجع است و با استفاده از اوربیتال‌های کوهن-شام طبق رابطه‌ی زیر می‌تواند محاسبه شود:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 \quad (21-2)$$

$$\langle V_{Ne} \rangle = - \sum \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x, y, z)}{r_\alpha} dx dy dz \quad (22-2)$$

که در معادله‌ی فوق $r_\alpha = \left[(x - x_\alpha)^2 + (y - y_\alpha)^2 + (z - z_\alpha)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ ، فاصله‌ی نقطه‌ای است با مختصات (x, y, z) از هسته‌ی α ، که در موقعیت $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ قرار دارد. J در معادله‌ی (۲-۱۹) انرژی کلاسیکی دافعه‌ی الکترونی است و طبق رابطه‌ی زیر با استفاده از تابع چگالی محاسبه می‌شود:

$$J = \frac{1}{2} e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x_1, y_1, z_1) \rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (23-2)$$

انرژی دافعه‌ی هسته، V_{NN} ، یک ثابت است که بستگی به بارهای هسته‌ای و فواصل بین هسته‌ای دارد و از طریق هندسه‌ی مولکولی محاسبه می‌شود.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (24-2)$$

$E_{xc}[\rho]$ در معادله‌ی (۲-۱۹) انرژی تبادلی-همبستگی نامیده می‌شود که تابعی از ρ است.

$$E_{xc}[\rho] \equiv \langle K_e \rangle - \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - J \quad (2-25)$$

از آنجایی که مقادیر $\langle K_e \rangle$ و $\langle K_{e,s} \rangle$ مشابه یکدیگر هستند و همچنین مقادیر $\langle V_{ee} \rangle$ و J نیز مشابه هستند، بنابراین دو عبارت تفاضلی در معادله‌ی (۲-۲۵) به طور نسبی مقادیر کوچکی خواهند داشت. این دو اختلاف هیچ‌گاه صفر نمی‌شوند به خاطر شرط پادمتقارن بودن تابع موج، که طبق اصل پائولی یک اثر تعویض، اثرات تبادلی روی انرژی دارد و به دلیل وابستگی بین حرکات الکترون‌ها، اثرات همبستگی روی الکترون‌ها اعمال می‌شود [۴۴]. با جایگذاری معادله‌ی (۲-۲۵) در معادله‌ی (۲-۱۹)، خواهیم داشت:

$$E_e = \langle K_e \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{NN} \quad (2-26)$$

یکی از مزیت‌های عمده‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی، در نظر گرفتن چگالی کل می‌باشد، بنابراین انرژی جنبشی به طور دقیق محاسبه می‌شود، هر چند برخی از اوربیتال‌ها دوباره محاسبه شده‌اند. ارزش محاسباتی روش DFT مشابه روش HF است، با این تفاوت که صحت نتایج به دست آمده نسبت به نظریه‌ی هارتری-فاک بسیار بهتر است. تنها محدودیت روش‌های DFT، انتخاب یک تابعی می‌باشد و در حال حاضر روش معینی برای این منظور وجود ندارد. بنابراین تفاوت روش‌های DFT به انتخاب شکل تابعی انرژی تبادلی-همبستگی برمی‌گردد [۴۴]. عموماً در محاسبات DFT از دو تقریب برای محاسبه‌ی انرژی تبادلی-همبستگی استفاده می‌شود:

۱- تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)

۲- تقریب اصلاحی گرادیان^۲ (GGA)

۲-۵-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)

¹ Local Density Approximation

² Generalized Gradient Approximation

روش چگالی موضعی ساده‌ترین تقریب روش تابعی چگالی می‌باشد. این تقریب شامل اثرات تبدیلی و همبستگی است، که اساس آن نظریه‌ی فرمی-توماس^۱ می‌باشد. فرمی و توماس انرژی یک اتم را توسط انرژی جنبشی به عنوان یک تابعی چگالی الکترونی و ترکیب آن با عبارت‌های کلاسیکی مربوط به برهم‌کنش‌های الکترون-هسته و الکترون-الکترون محاسبه نمودند، که این مدل جزو مراحل اولیه شکل‌گیری نظریه‌ی DFT بود. ابتدا از تقریب چگالی موضعی برای محاسبه‌ی انرژی‌های تبدیلی و همبستگی به ازای هر ذره، $\epsilon_x(\rho(\vec{r}))$ و $\epsilon_c(\rho(\vec{r}))$ ، برای سیستم الکترونی همگن به عنوان تابعی چگالی استفاده شده است. سپس این توابع در سیستم‌های ناهمگن نیز جهت محاسبه‌ی انرژی تبدیلی و همبستگی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int (\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27-2)$$

اولین تقریب چگالی موضعی برای انرژی تبدیلی توسط دیراک^۲ در اوایل ۱۹۳۰ پیشنهاد شد [۴۴].

$$E_{x,Dirac}^{LDA}[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (28-2)$$

ثابت C_x طبق رابطه‌ی زیر برابر است با:

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (29-2)$$

¹ Fermi-Thomas

² P. A. M. Dirac

تقریب موضعی چگالی معمولاً از صحت مناسبی در تعیین خواص ساختاری و انرژی‌های تفکیک مولکول برخوردار نمی‌باشد. در سال ۱۹۵۱ اسلیتر^۱ به جای انرژی LDA، پتانسیل تبدالی LDA را محاسبه کرد.

$$V_{x,Slater}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (30-2)$$

این عبارت در معادله‌ی هاتری-فاک به جای عملگر تبدالی HF استفاده شد. پتانسیل تبدالی اسلیتر مشابه پتانسیل تبدالی دیراک، که از مشتق‌گیری انرژی تبدالی به دست می‌آمد، نبود.

$$V_{x,Dirac}^{LDA}[\rho] = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (31-2)$$

اسلیتر با قرار دادن پارامتر α در معادله‌ی (30-2) روش X_α را ارائه کرد.

$$V_x^{X_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (32-2)$$

که به ازای $\alpha = \frac{2}{3}$ معادله‌ی فوق با رابطه‌ی دیراک برابری می‌کند. روش LDA برای سیستم‌هایی مانند فلزات واسطه که از چگالی الکترونی بالایی برخوردارند مناسب می‌باشد [44].

۲-۵-۳ تقریب اصلاحی گرادیان (GGA)

بک^۲ در سال ۱۹۸۰ نشان داد که با در نظر گرفتن E_{xc} به عنوان انتگرال تابع ویژه ρ و مشتقات

(این مشتقات، گرادیان ρ را تشکیل می‌دهند) نتایج برای انرژی‌های اتمی شدن بهبود می‌-

یابد. این گونه تابعی، یک تابعی اصلاحی گرادیان نامیده می‌شود. روش LDA، چگالی واقعی و ثابتی را

¹ J. C. Slater

² A. D. Becke

توسط چگالی ثابت موضعی تقریب می‌زند، اما این روش در مواردی که چگالی متحمل تغییرات سریعی می‌شود، موفق نیست. تقریب اصلاحی گرادیان با در نظر گرفتن گرادیان چگالی نتایج مطلوبی می‌دهد [۴۴].

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (۳۳-۲)$$

روش GGA غالباً به روش‌های غیر موضعی اشاره دارند. در سال ۱۹۹۳، بک با اضافه کردن جمله‌ی aE_x^{HF} در معادله‌ی مربوط به E_{xc}^{GGA} ، نتایج را بهبود بخشید. E_x^{HF} انرژی تبادل‌ی در محاسبات هارتری-فاک است، ولی با استفاده از اوربیتال‌های KS تخمین زده می‌شود، و a نیز یک پارامتر تجربی است که با بهینه‌سازی E_{xc} یک سری مولکول تعیین می‌شود. یک E_x^{GGA} که شامل E_x^{HF} نیز می‌باشد، یک تابعی هیبریدی^۱ نامیده می‌شود. از جمله تابعی‌های هیبریدی که به طور گسترده در محاسبات DFT استفاده می‌شود، تابعی‌های B3LYP هستند که B نشان دهنده‌ی وجود عبارت E_x^{GGA} است که توسط بک پیشنهاد شد. LYP نمایانگر جمله‌ی E_c^{GGA} است توسط لی^۲، یانگ^۳ و پار^۴ ارائه شد. 3 نیز نشانگر وجود سه پارامتر تجربی است که مقادیرشان با بهینه‌سازی به دست می‌آید. تابعی هیبریدی دیگر B3PW91 که مشابه BELYP است جز این‌که، در این تابعی هیبریدی به جای E_c^{GGA} فرمول LYP، از عبارت پردیو-وانگ^۵ که در سال ۱۹۹۱ ارائه شد استفاده می‌شود. در سال ۱۹۹۷ بک E_{xc} هیبریدی به نام B97 معرفی کرد که شامل ۱۰ پارامتر تجربی است [۴۴]. روش‌های محاسباتی DFT برای سیستم‌های نسبتاً بزرگ قابل اجرا بوده و توصیف درستی از خواص ساختاری و الکترونی جامدات ارائه می‌دهند. اکنون به طور عمومی توافق شده است که نظریه‌ی تابعی چگالی امیدبخش‌ترین روش برای محاسبات دقیق شیمی کوانتومی روی سیستم‌های بزرگ است [۴۵].

¹ Hybrid Functional

² C. Lee

³ W. Yang

⁴ R. G. Parr

⁵ Perdew-Wang

۲-۶ روش‌های مکانیک مولکولی

این روش‌ها با توجه به این که کاری با تابع موج و هامیلتونی الکترونی ندارند، روش‌های مکانیک کوانتومی واقعی نیستند. روش‌های مکانیک مولکولی کاملاً تجربی بوده و قادرند مولکول‌های بسیار بزرگ آلی و آلی‌فلزی (شامل چندین هزار اتم) را مورد بررسی قرار دهند. برای تعیین آرایش‌های هندسی پایدار مولکول‌های بزرگی که از واحدهای شیمیایی معمولی نظیر پیوندهای کربن-کربن، کربن-هیدروژن، کربن-اکسیژن و . . . تشکیل شده‌اند، روش‌های میدان نیروی تجربی به طور معمول کاملاً قابل اعتماد و از نظر محاسبات رایانه‌ای بسیار سریع هستند. آرایش‌های هندسی پایدار و پایداری نسبی (از نظر انرژی) انواع صورتبندی‌های ماکرومولکول‌ها و بیوپلیمرهای بزرگ را می‌توان به طور عادی با استفاده از این قبیل ابزارها پیش‌بینی کرد، به شرط آن که سیستم تنها دارای پیوندها و واحدهای ساختار شیمیایی معمولی باشد [۴۴].

روش‌های مکانیک مولکولی بر اصول زیر پایه‌گذاری شده‌اند:

- ۱- هسته و الکترون‌ها به صورت مجموعه‌ای از ذرات شبه اتم هستند.
 - ۲- ذرات شبه اتم، کروی و دارای بار خاص می‌باشند.
 - ۳- برهم‌کنش‌ها بر اساس حالت فنری و دارای پتانسیل کلاسیکی هستند.
 - ۴- برهم‌کنش‌ها باید برای سری خاصی از اتم‌ها تعیین شده باشند.
 - ۵- برهم‌کنش‌ها تعیین‌کننده‌ی توزیع فضایی ذرات شبه اتم و انرژی‌هایشان هستند.
- این روش‌ها به مولکول به صورت اتم‌هایی می‌نگرد که از طریق پیوندها در کنار هم هستند و با نوشتن انرژی الکترونی مولکولی، E_e ، به صورت مجموع برخی از انواع انرژی، آن را به صورت تابعی از

مختصات هسته‌ای بیان می‌کنند. یک معادله‌ی ساده انرژی مکانیک مولکولی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{انرژی} = \text{انرژی کششی} + \text{انرژی خمشی} + \text{انرژی پیچشی} + \text{انرژی برهم‌کنش‌های غیرپیوندی}$$

این معادله که می‌تواند رفتار انواع اتم‌ها و پیوندها را توصیف کند، میدان نیرو^۱ نامیده می‌شود. اشکال مختلف زیادی از میدان‌های نیرو در طی سالیان اخیر گسترش یافته‌اند که برخی از آن‌ها شامل جملات انرژی اضافی هستند، که بیان‌کننده‌ی تغییر شکل‌های دیگری است و برخی دیگر نیز شامل جفت شدن کشش و خمش در پیوندهای مجاور به منظور افزایش دقت مدل مکانیکی می‌باشند [۴۴]. با استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای طول پیوندهای مولکولی، زوایا و صورتبندی‌ها به طور سیستماتیک تغییر می‌کنند تا ساختاری که عبارت انرژی مکانیک مولکولی را کمینه می‌سازد، پیدا شود. مولکول‌های بسیار بزرگ ممکن است دارای تعداد بسیار زیادی از صورتبندی‌ها باشند. بنابراین امکان دارد که بررسی هر صورتبندی برای به دست آوردن ساختار واقعی با انرژی کمینه فراهم نشود. به عنوان مثال، هر اسیدآمین در یک زنجیره‌ی پلی‌پپتید دارای دو زاویه‌ی بین صفحه‌ای^۲ است و هر زاویه دارای سه کمینه انرژی پتانسیل احتمالی است. پس برای یک پلی‌پپتید با ۴۰ اسید آمینه حداقل $10^{38} \approx 3^{2(40)}$ صورتبندی امکان‌پذیر است. مکانیک مولکولی ابزار با ارزشی برای شیمی‌دان‌های تجربی است. به عنوان مثال به کمک این نوع محاسبات روش جدیدی برای سنتز دی‌سولفیدهای حلقوی آلی که به عنوان ضد باکتری مفید هستند، فراهم شد [۴۵]. یک محاسبه‌ی مکانیک مولکولی، علاوه بر پارامترهای هندسی، مقدار $\Delta H_{f,298}^\circ$ در فاز گازی را نیز به دست می‌دهد که این کمیت از طریق ترکیب انرژی مکانیک مولکولی با انرژی‌های پیوند تجربی پیدا می‌شود. گرمای تشکیلی که به وسیله‌ی مکانیک مولکولی محاسبه می‌شوند در مقایسه با روش‌های محاسباتی دیگر دقیق‌ترند. این توانایی‌های تجربی

¹ Force Field

² Dihedral Angle

معمولاً انعطاف‌پذیری کافی ندارند تا فرایندهایی را که مستلزم نوآرایی آرایش‌های الکترونی هستند را مشخص کنند. به عنوان مثال موارد زیر را نمی‌توان بررسی کرد:

۱- جهش‌های الکترونی، زیرا اطلاعات درباره قدرت‌های نوسانگر نوری و انرژی حالت‌های برانگیخته در اغلب این روش‌ها وجود ندارد.

۲- واکنش‌های شیمیایی که هم‌زمان مستلزم شکستن و تشکیل پیوند هستند، زیرا برای انجام آن نیاز به پارامتر میدان نیرویی است که با پیشرفت واکنش از پیوند واکنش‌دهنده به پیوند محصول متغیر باشند.

۳- خواص مولکولی نظیر ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری، اگرچه در برخی از مدل‌های کاملاً تجربی، سهم دوقطبی‌های پیوند و زوج الکترون آزاد مشخص شده‌اند.

۲-۷ توابع پایه

در بیشتر روش‌های مکانیک کوانتومی مولکولی، محاسبه با انتخاب یک مجموعه از توابع پایه شروع می‌شود که این توابع برای نمایش اوربیتال‌های مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب شرط اصلی برای موفقیت محاسبه است [۴۳].

۲-۷-۱ توابع نوع اسلیتر^۱ (STO)

مجموعه‌ی توابعی که در محاسبات کوانتومی بیشتر کاربرد دارند، اوربیتال‌های اتمی اسلیتر هستند.

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2-34)$$

¹ Slater Type Functions

که N ثابت نرمالیزاسیون، $Y_{l,m}$ تابع هارمونیک کروی و ξ نمای اوربیتالی نامیده می‌شوند. این توابع به وسیله‌ی اعداد کوانتومی n ، l و m مشخص می‌گردند.

$$\xi = \frac{Z - S}{n} \quad (۳۵-۲)$$

که Z عدد اتمی و S ثابت پوششی است. قسمت نمایی، به فاصله‌ی بین هسته‌ای و حضور دقیق الکترون در اوربیتال‌های اتم هیدروژن بستگی دارد. در مولکول‌های دو اتمی، معمولاً توابع پایه به صورت اوربیتال‌های اتمی انتخاب می‌شوند که بعضی از آن‌ها روی یک اتم و بقیه روی اتم دیگر متمرکز شده‌اند، در حالی که هر اوربیتال اتمی به صورت ترکیب خطی از یک یا چند اوربیتال نوع اسلیتر بیان می‌شود [۴۶]. اوربیتال‌های نوع اسلیتر نشانگر موقعیت واقعی چگالی الکترون در ناحیه‌ی ظرفیتی اطراف آن‌ها است اما فواصل نزدیک‌تر به هسته را خوب نشان نمی‌دهد. در مورد مولکول‌های غیرخطی از شکل واقعی اوربیتال‌های نوع اسلیتر استفاده می‌شود و برای مولکول‌های چند اتمی روش LC-STO شامل یک و یا چند اوربیتال نوع اسلیتر متمرکز روی هر یک از اتم‌ها است. اگر چه اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) اغلب به عنوان توابع پایه در محاسبات اتمی به کار می‌روند، اما کاربرد STOها به عنوان توابع پایه در محاسبات مربوط به مولکول‌های چند اتمی، انتگرال‌هایی را به وجود می‌آورد که ارزیابی آن‌ها به وسیله‌ی یک رایانه به زمان بسیار زیاد نیاز دارد. به عنوان مثال در مورد مولکول‌ها سه اتمی، علاوه بر انتگرال‌های یک مرکزی و دو مرکزی، درگیر انتگرال‌های سه مرکزی نیز می‌باشیم. بنابراین برای ساده‌سازی ارزیابی انتگرال‌های مولکولی، بویز^۱ در سال ۱۹۵۰ از توابع نوع گوسی^۲ (GTF) استفاده نمود [۴۴].

۲-۷-۲ توابع نوع گوسی (GTO)

¹ S. F. Boys

² Gaussian Type Functions

در یک تابع نوع گوسی به جای نمای $\exp(-\xi r)$ از $\exp(-\xi r^2)$ استفاده می‌شود. اوربیتال‌های نوع گوسی بر حسب مختصات دکارتی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g_{a,b,c}(x,y,z) = N x^a y^b z^c \exp(-\xi r^2) \quad (36-2)$$

این اوربیتال‌ها توسط اعداد کوانتومی a ، b و c مشخص می‌شوند. این اعداد کوانتومی، شکل زاویه‌ای و راستای اوربیتال را نشان می‌دهند. زمانی که $a + b + c = 0$ باشد تابع گوسی از نوع s خواهد بود و اگر $a + b + c = 1$ باشد تابع گوسی از نوع p و اگر $a + b + c = 2$ باشد تابع گوسی از نوع d است. به عنوان مثال، اوربیتال‌هایی با a ، b و c برابر مقدار $1, 0, 0$ یا $0, 1, 0$ یا $0, 0, 1$ اوربیتال‌های p_x ، p_y و p_z هستند. نمای اوربیتالی ξ ، اندازه‌ی شعاعی تابع پایه را تعیین می‌کند و x ، y و z مختصات دکارتی هستند. انتگرال‌های مولکولی با توابع پایه‌ی گوسی، بسیار سریع‌تر به وسیله‌ی رایانه ارزیابی می‌شوند. به هر حال، عامل $\exp(-\xi r^2)$ به اندازه‌ی عامل $\exp(-\xi r)$ نمی‌تواند برای نمایش رفتار واقعی یک اوربیتال اتمی دقیق باشد. لذا می‌بایست از یک ترکیب خطی از چند تابع گوسی برای نمایش یک اوربیتال اتمی استفاده کرد.

$$\chi_y = \sum_{w=1}^b d_{wy} g_w \quad (37-2)$$

g_w توابع گوسی دکارتی می‌باشند. این توابع بر روی همان اتم متمرکز بوده و فقط در مقدار ξ با یکدیگر اختلاف دارند. ضرایب انقباض d_{wy} مقادیر ثابتی دارند و گستره‌ی مقادیر b نیز از ۱ تا ۷ است. توابع جدیدی که حاصل می‌شوند GTOهای منقبض^۱ یا CGTF نامیده می‌شوند. به توابع g_w ، گوسی-های اولیه^۲ یا PGTF اطلاق می‌شود. مقادیر ضرایب انقباض d_{wy} و نمای اوربیتال ξ را توسط برازش^۳ یک تابع گوسی انقباضی به یک STO یا پیدا کردن توابع گوسی انقباضی که انرژی میدان خودسازگار (SCF) را کمینه می‌کند، به دست می‌آورند. این مقادیر بهینه d_{wy} و ξ در نرم‌افزارهای رایانه‌ای به

¹ Contracted Gaussian Type Function

² Primitive Gaussian Type Function

³ Fit

عنوان ثوابتی ذخیره شده و در انجام محاسباتی که از تابع گوسی انقباضی استفاده می‌شود، از این ثوابت کمک گرفته می‌شود [۴۴]. برای دستیابی به یک دقت کافی و معین استفاده از مجموعه‌های پایه‌ی GTO مناسب‌تر می‌باشد. معمولاً از مجموعه‌های پایه‌ی STO در کارهایی که نیاز به دقت بالا دارد استفاده می‌شود، اما در بیشتر محاسبات به خاطر سرعت بیشتر و دقت کافی، از مجموعه‌های پایه‌ی GTO استفاده می‌گردد.

۲-۸ مجموعه‌های پایه

مجموعه‌های پایه به دو بخش عمده و اساسی تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- ۱- مجموعه‌های پایه‌ی کمینه: این مجموعه‌ی پایه تنها جنبه‌های اصلی اوربیتال‌ها را توصیف می‌کند.
- ۲- مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته^۱: این مجموعه‌ی پایه به شرح جزئیات اوربیتال‌ها می‌پردازد و به چند مجموعه‌ی پایه‌ی اساسی تقسیم می‌شود.

۳-۸-۱ مجموعه‌های پایه‌ی کمینه

مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه شامل کمترین تعداد توابع پایه‌ی (نوع اسلیتری یا STO) مورد نیاز برای توصیف حالات پایه‌ی اتم موجود در مولکول است. برای مثال مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه برای H_2O شامل یک اوربیتال اسلیتری $1s$ برای هر اتم هیدروژن و اوربیتال‌های اسلیتری $1s$ ، $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ برای اتم اکسیژن می‌باشد. عقیده‌ی اساسی در مورد این مجموعه‌ی پایه، انتخاب یک تابع پایه برای اوربیتال اتمی به منظور توصیف اتم آزاد می‌باشد. بنابراین برای هیدروژن، مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه منحصراً یک اوربیتال اسلیتری $1s$ و برای اتم کربن شامل یک اوربیتال اسلیتری $1s$ ، یک اوربیتال اسلیتری $2s$ و مجموعه‌ی کاملی از سه اوربیتال اسلیتری $2p$ می‌باشد. مجموعه‌ی پایه‌ی

^۱ Extended Basis Set

کمینه برای مولکول متان شامل چهار اوربیتال اسلیتری $1s$ ، که یکی به ازای هر اتم هیدروژن و پنج اوربیتال اسلیتری $1s$ ، $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ به ازای اتم کربن می‌باشد. پس در مجموعه‌ی پایه‌ی کلی متان از ۹ تابع پایه استفاده می‌شود [۴۴].

H, He	Li-Ne	Na-Ar	K, Ca	Sc-Kr
1	5	9	13	18

جدول (۱-۲) تعداد توابع پایه‌ی کمینه برای عناصر بخش اول جدول تناوبی [۴۳]

از جمله مجموعه‌های پایه‌ی کمینه که به طور متداول مورد استفاده قرار می‌گیرند، مجموعه‌های پایه‌ی STO-nG ($n = 2-6$) می‌باشند که توسط جان پاپل^۱ و همکارانش پایه‌گذاری شده‌اند و متداولترین آن‌ها STO-3G است که ترکیب خطی از سه اوربیتال گوسی (GTO) تطبیق داده شده با یک اوربیتال اسلیتری (STO) است. GTOهای تک، اوربیتال‌های اولیه نامیده می‌شوند، در حالی که توابع ترکیبی، توابع انقباضی هستند. بنابراین مجموعه‌ی پایه‌ی STO-3G برای متان شامل ۹ تابع منقبض شده از ۲۷ تابع اولیه است. مجموعه‌های پایه‌ی STO-nG تقریباً برای همه‌ی عناصر جدول تناوبی در دسترس هستند.

۲-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته

۲-۸-۲-۱ مجموعه‌های پایه‌ی زتا-چندگانه^۲

در مجموعه‌های پایه‌ی کمینه، شکل همه‌ی اوربیتال‌ها به صورت تقریبی مشابه در نظر گرفته می‌شود. مجموعه‌های پایه‌ی زتا-چندگانه از این نظر دارای اهمیت است، که برای محاسبات هارتری-فاک هر اوربیتال، رفتار متفاوتی نسبت به اوربیتال‌های دیگر نشان می‌دهند. این مجموعه‌های پایه باعث ایجاد نتایج دقیق‌تری می‌گردند. در این مجموعه‌های پایه، هر اوربیتال اتمی به صورت مجموع

¹ John Pople

² Multiple-Zeta Basis Set

چند اوربیتال اسلیتر (STO) بیان می‌شود، که این اوربیتال‌های اسلیتر جز در مقدار ξ (زتا)، کاملاً مشابه می‌باشند. مقدار زتا در اوربیتال اسلیتر نشانگر میزان پخش هر اوربیتال است. برای مثال برای اوربیتال $2s$ با استفاده از مجموعه‌ی پایه‌ی زتا-دوگانه، هر اوربیتال اتمی به صورت مجموع دو اوربیتال اسلیتری بیان می‌گردد.

$$\varphi_{2s}(r) = \varphi_{2s}^{\text{STO}}(r, \xi_1) + d\varphi_{2s}^{\text{STO}}(r, \xi_2) \quad (38-2)$$

ثابت d سهم هر اوربیتال اسلیتر را در اوربیتال نهایی تعیین می‌نماید. بنابراین اندازه‌ی هر اوربیتال اتمی می‌تواند بین مقادیر دو اوربیتال اسلیتر تغییر کند. در این حالت، هر اوربیتال اسلیتری به دلیل ξ متفاوت، شکل اوربیتالی ویژه‌ای دارد [44].

در مجموعه‌های پایه‌ی زتا-سه‌گانه و زتا-چهارگانه به ترتیب از سه و چهار اوربیتال اسلیتری به ازای هر اوربیتال اتمی استفاده می‌شود. مجموعه‌ی پایه‌ی زتا-دوگانه برای مولکول آب شامل دو اوربیتال اسلیتر $1s$ به ازای هر اتم هیدروژن و دو اوربیتال اسلیتر $1s$ ، دو اوربیتال اسلیتر $2s$ ، دو اوربیتال اسلیتر $2p_x$ ، دو اوربیتال اسلیتر $2p_y$ و دو اوربیتال اسلیتر $2p_z$ به ازای اتم اکسیژن است.

۲-۲-۸-۲ مجموعه‌های پایه‌ی والانس-شکافته شده^۱

پایل و همکارانش با محاسبه‌ی یک مجموعه‌ی پایه‌ی زتا-دوگانه فقط برای اوربیتال‌های ظرفیتی محاسبات را ساده‌تر کردند. از آنجایی که الکترون‌های لایه‌ی داخلی برای محاسبات، لازم و ضروری نیستند، از الکترون‌های ظرفیتی جدا می‌شوند. این مجموعه‌ی پایه را مجموعه‌ی پایه‌ی والانس-شکافته شده می‌نامند. از متداول‌ترین مجموعه‌های پایه‌ی والانس-شکافته شده، مجموعه‌های پایه‌ی $3-21G$ ، $4-31G$ ، $6-31G$ و $6-311G$ را می‌توان نام برد. در یک مجموعه‌ی پایه‌ی والانس-شکافته شده، اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی درونی توسط یک تابع پایه و اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی والانس

^۱ Split-Valence Basis Set

توسط دو یا تعداد بیشتری تابع پایه معرفی می‌شوند [۴۴]. برای مثال، مجموعه‌ی پایه‌ی 6-31G هر اوربیتال اتمی لایه‌ی درونی توسط یک تابع گوسی انقباضی نمایش داده می‌شود که یک ترکیب خطی از شش تابع گوسی اولیه می‌باشد. هر اوربیتال اتمی لایه‌ی والانس توسط دو تابع گوسی انقباضی نمایش داده می‌شود که یکی متشکل از سه گوسی اولیه و دیگری متشکل از یک گوسی اولیه است [۴۱]. نتایج به دست آمده از مجموعه‌ی پایه‌ی والانس-شکافته شده بهبود قابل توجهی روی نتایج حاصل از مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه داشته است.

۲-۸-۲-۳ توابع قطبش^۱

توابع قطبش، توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه‌ای (l) آن‌ها یک واحد بیش از آن چیزی است که در فضای اوربیتالی والانس اتمی ظاهر می‌شود (برای مثال، توابع d برای C، N و O و توابع p برای H). نمای ζ این توابع قطبشی به میزانی است که اندازه‌های شعاعی این توابع مشابه با اندازه‌های اوربیتال‌های والانس اولیه می‌شود. بنابراین آن‌ها اوربیتال‌هایی نیستند که توصیفی از اوربیتال‌های والانس با یک واحد (مقدار l) بالاتر را فراهم کنند، این قبیل اوربیتال‌های والانس (با l بالاتر) از نظر شعاعی پخشیده‌تر هستند و بنابراین، به استفاده از STOها و یا GTOها با نماهای کوچک‌تر نیاز دارند. بر اساس این روش به محض این‌که اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، توزیع بارشان باعث به وجود آمدن اثر قطبش می‌شود (بار مثبت به یک طرف کشیده می‌شود و بار منفی به طرف دیگر می‌رود)، که در این حالت شکل طبیعی اوربیتال به هم می‌خورد و اوربیتال‌های s کمی خاصیت p و اوربیتال‌های p هم اندکی شبیه d خواهند شد. یک علامت * یا (d) انتهای هر مجموعه‌ی پایه دلالت بر انجام قطبش روی اوربیتال‌های p دارد و نشانگر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های غیر از هیدروژن است و علامت ** یا (d, p) نشانگر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های p به هیدروژن و یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های غیر هیدروژن است. هدف اصلی از به کار بردن توابع قطبش

¹ Polarization Functions

این است که به فرآیند ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی والانس، انعطاف‌پذیری بیشتری بدهد. توابع قطبش برای ترکیبات تحت کشش الزامی هستند، زیرا این توابع انعطاف‌پذیری زاویه‌ای را که برای هدایت چگالی الکترونی به سمت نواحی بین اتم‌های متصل به هم لازم است را فراهم می‌کند [۴۴].

۲-۸-۲-۴ توابع نفوذی^۱

در گونه‌هایی که چگالی الکترونی در آن‌ها به صورتی خاص و معمولاً خارج از مولکول توزیع می‌شوند (آنیون‌ها، مولکول‌های دارای جفت الکترون غیرپیوندی و حالت‌های برانگیخته)، از بعضی توابع اصلی که بیشتر به سمت خارج توزیع شده‌اند استفاده می‌شود که این به معنای استفاده از GTO اولیه با نماهای کوچک می‌باشد. این توابع اصلی افزودنی، توابع نفوذی نامیده می‌شوند که به طور طبیعی به صورت GTO اولیه و نه انقباضی اضافه می‌شوند. سری‌های اساسی نفوذی معمولاً برای محاسبات الکترون‌خواهی، هسته‌خواهی و سد انرژی‌های چرخش در آنیون‌ها استفاده می‌شوند. اضافه شدن توابع نفوذی از نوع s و p به اتم‌های سنگین‌تر از هیدروژن با علامت + که به مجموعه‌ی پایه اضافه می‌گردد نشان داده می‌شود، مثل 3-21+G. افزودن توابع نفوذی s به اتم هیدروژن، علاوه بر توابع نفوذی s و p به اتم‌های سنگین‌تر از هیدروژن با علامت ++ که به مجموعه‌ی پایه اضافه می‌گردد نشان داده می‌شود، مثل 3-21++G [۴۷].

همچنین توابع نفوذی و توابع قطبش می‌توانند به طور هم‌زمان به مجموعه‌های پایه اضافه شوند، مثل مجموعه‌های پایه‌ی $6-31+G^*$ ، $6-31++G^*$ ، $6-31+G^{**}$ ، $6-31++G^{**}$. با اضافه شدن هر کدام از این توابع، مجموعه‌ی پایه‌ی بزرگ‌تر شده و زمان مورد نیاز برای انجام محاسبات رایانه‌ای و پاسخ‌گویی طولانی‌تر می‌گردد و سرعت محاسبات کاهش می‌یابد که نیاز به امکانات سخت افزاری بهتری می‌باشد.

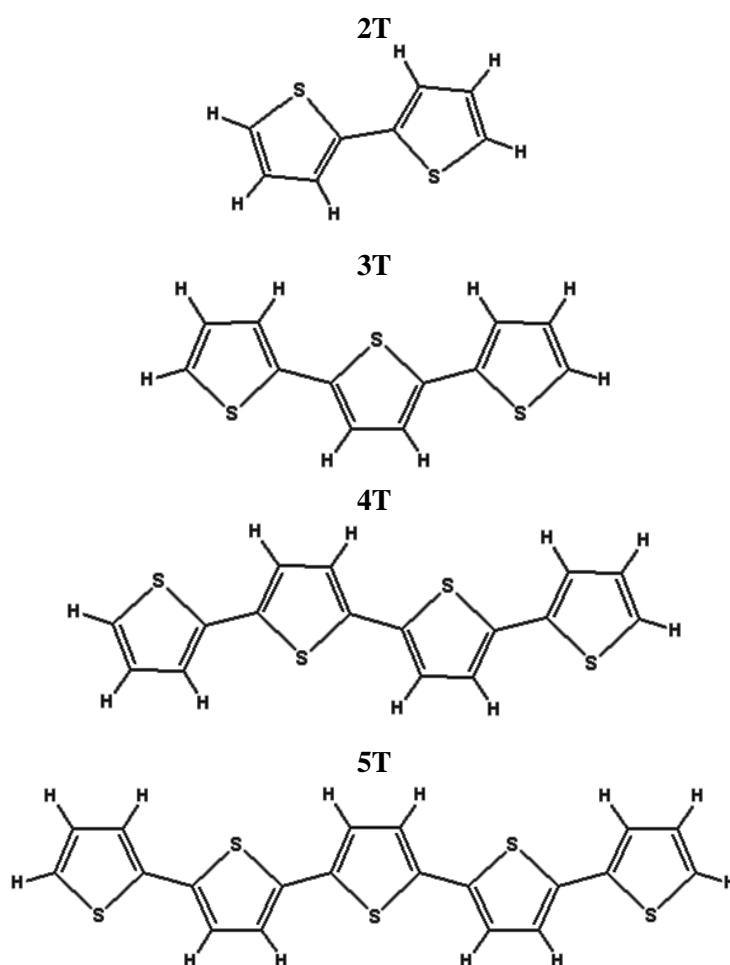
¹ Diffuse Functions

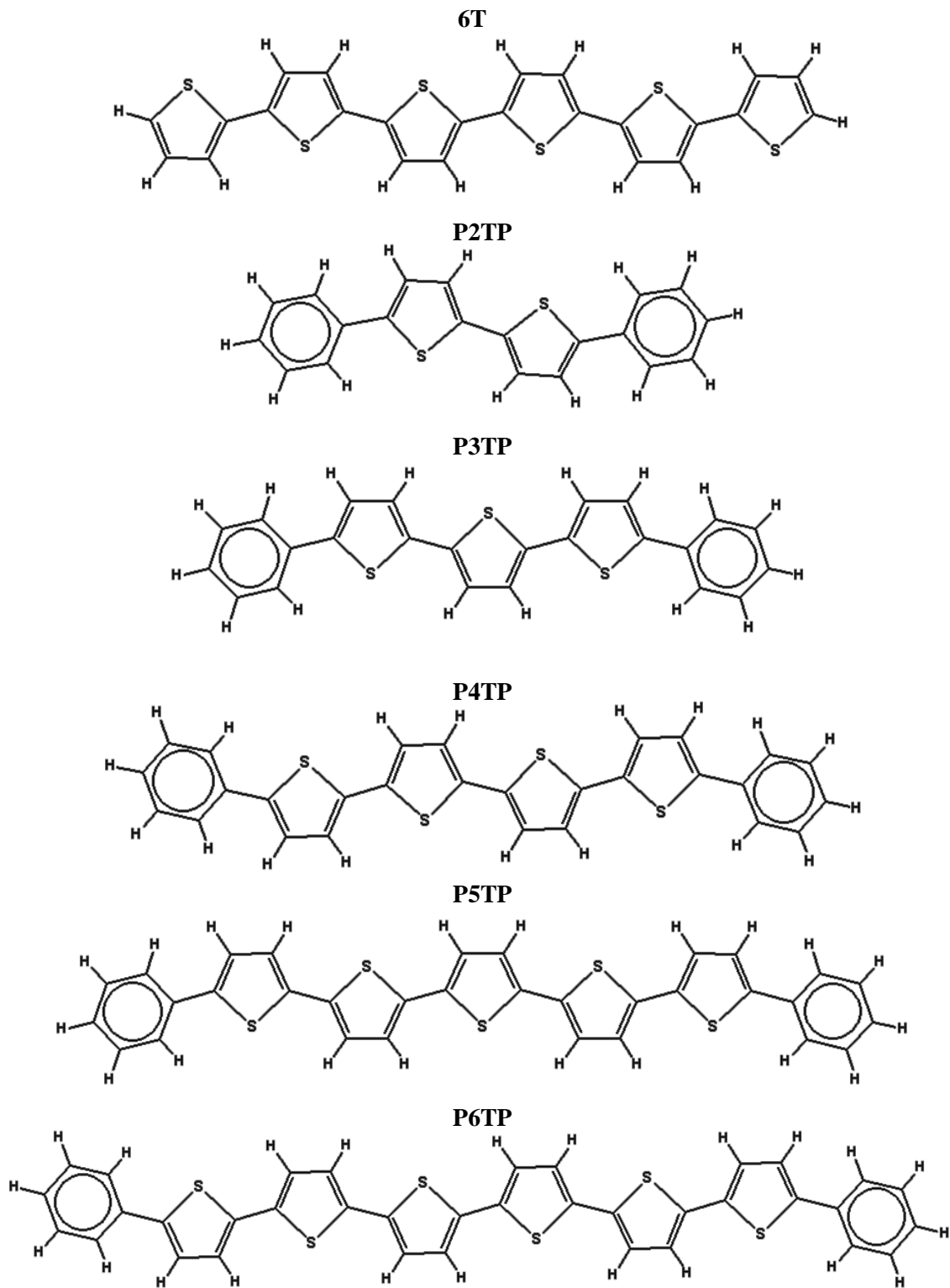
فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۳ بهینه‌سازی ساختار هندسی الیگوتیوفن‌ها

در اولین مرحله از محاسبات کوانتومی به منظور مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌هایی که انتهای زنجیره‌ی آن‌ها با استخلاف فنیل بسته شده است، ساختار هندسی آن‌ها بهینه گردید. کلیه الیگومرهای مورد بررسی در این پایان‌نامه توسط نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ [۴۸] و با روش DFT در سطح B3LYP/6-31G** بهینه گردید. ساختار الیگوتیوفن‌ها (nT) و الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل (PnTP) در شکل (۱-۳) آورده شده است (n تعداد مونومر، T حلقه‌ی تیوفن و P حلقه‌ی فنیل است).





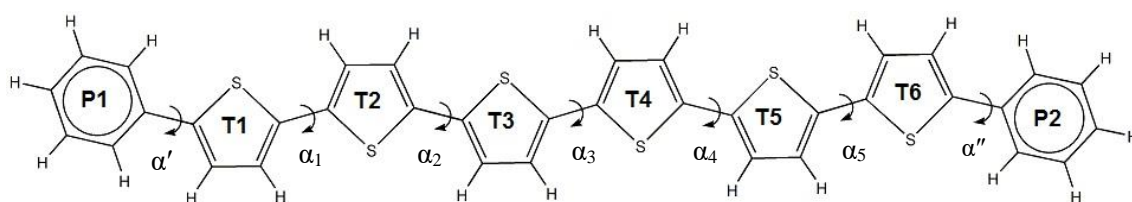
شکل (۱-۳) نمایش و نام اختصاری الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه شامل دی‌تیوفن (2T)، تری‌تیوفن (3T)، تترا‌تیوفن (4T)، پنتاتیوفن (5T)، هگزاتیوفن (6T)، دی‌تیوفن بسته شده با فنیل (P2TP)، تری‌تیوفن بسته شده با فنیل (P3TP)، تترا‌تیوفن بسته شده با فنیل (P4TP)، پنتاتیوفن بسته شده با فنیل (P5TP)، هگزاتیوفن بسته شده با فنیل (P6TP)

۲-۳ بررسی ساختاری الیگوتیوفن‌ها

۱-۲-۳ مسطح بودن زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها

یکی از پارامترهای موثر بر سیستم مزدوج، مسطح بودن زنجیره‌ی الیگومری است که با مقادیر زاویه‌ی دو وجهی یا پیچشی α^1 که نشان دهنده‌ی میزان پیچش حول پیوند بین دو حلقه‌ی مجاور در زنجیره‌ی الیگومری است، مشخص می‌شود. در شکل (۲-۳) زوایای پیچشی بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن و فنیل-تیوفن در الیگومر P6TP نشان داده شده است. مقادیر $\alpha = 0^\circ$ و $\alpha = \pm 180^\circ$ نشان دهنده‌ی مسطح بودن مولکول می‌باشد. هر چه قدر زوایای پیچشی کوچک‌تر باشد، انحراف از ساختار مسطح کمتر شده، قابلیت انتقال حامل‌های بار در الیگومر افزایش می‌یابد [۳۹].

زوایای پیچشی الیگوتیوفن‌ها، قبل و بعد از بسته شدن با استخلاف فنیل، برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی، توسط داده‌های حاصل از بهینه کردن مولکول در سطح B3LYP/6-31G** به ترتیب در جداول (۱-۳)، (۲-۳) و (۳-۳) گزارش شده است. مقادیر $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ و α_5 زوایای پیچشی بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن در طول زنجیره‌ی الیگومری، α' و α'' زوایای پیچشی بین حلقه‌های فنیل-تیوفن در دو انتهای زنجیره‌ی الیگومری می‌باشد.



شکل (۲-۳) نمایش زوایای پیچشی $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن و زوایای پیچشی α' و α'' بین حلقه‌های فنیل-تیوفن در P6TP

بررسی زوایای پیچشی الیگوتیوفن‌ها نشان می‌دهد که این الیگومرها در حالت خنثی دارای زوایای پیچشی نسبتاً بزرگی در ساختار خود می‌باشند و مولکول ساختار خمیده به خود می‌گیرد. به

¹ Torsional angle

همین دلیل، این الیگومرها در حالت خنثی توانایی کمتری برای انتقال حامل‌های بار دارند. در الیگوتیوفن‌های بسته شده توسط فنیل زوایای پیچشی متناظر نسبت به مولکول اولیه کاهش یافته است و مولکول خمیدگی کمتری در ساختار خود نشان می‌دهد. زوایای پیچشی α' و α'' که زاویه‌ی پیچشی بین حلقه فنیل و تیوفن هستند در تمام الیگومرهای بسته شده در حالت خنثی تقریباً بزرگ و نزدیک به 26° است.

بر اساس جدول (۱-۳) مشاهده می‌گردد که در زنجیره‌های الیگومری اندازه‌ی زوایای چرخشی در قسمت‌های میانی زنجیره نسبت به انتهای آن کوچک‌تر هستند و هر چه به سمت انتهای زنجیره می‌رویم اندازه‌ی زوایای پیچشی افزایش می‌یابد.

در الیگوتیوفن‌های کاتیونی و آنیونی زوایای پیچشی تقریباً نزدیک به 0° می‌باشد و الیگومرها ساختار مسطح دارند؛ هر چند، در الیگوتیوفن‌های کاتیونی و آنیونی پس از بسته شدن انتهای زنجیره توسط گروه فنیل انحراف قابل اغمازی بر اثر کاهش تقارن مولکول دیده می‌شود. زوایای پیچشی α' و α'' نیز در حالت‌های کاتیونی و آنیونی نسبت به حالت خنثی کاهش یافته است و اندازه‌ی آن‌ها در حالت آنیونی بسیار کوچک‌تر است. همچنین مشاهده می‌شود بر خلاف حالت خنثی که زوایای پیچشی α' و α'' با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری تغییر چندانی نمی‌کنند، در الیگوتیوفن‌های کاتیونی و آنیونی بسته شده با فنیل، با افزایش طول زنجیره، اندازه‌ی زوایای پیچشی α' و α'' افزایش می‌یابند و در با این وجود مقادیر زوایای پیچشی متناظر در الیگومرهای باردار کمتر از الیگومرهای خنثی می‌باشد.

جدول (۱-۳) مقادیر زوایای پیچشی nTها و PnTPها در حالت خنثی (بر حسب درجه)

Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α'	α''
2T	۲۱/۹	-	-	-	-	-	-
3T	-۱۸/۱	۱۸/۲	-	-	-	-	-
4T	-۱۷/۱	۱۴/۷	-۱۷/۰	-	-	-	-
5T	-۱۶/۴	۹/۸	۹/۷	-۱۶/۳	-	-	-
6T	-۱۶/۴	۱۰/۳	-۰/۳	-۱۰/۷	۱۶/۶	-	-
P2TP	-۱۳/۸	-	-	-	-	-۲۵/۳	۲۵/۵
P3TP	۱۲/۸	۱۲/۹	-	-	-	-۲۵/۹	-۲۵/۸
P4TP	-۱۵/۳	۱۳/۹	-۱۵/۴	-	-	۲۶/۴	۲۵/۸
P5TP	۱۵/۵	-۱۲/۶	۱۲/۷	-۱۵/۶	-	-۲۵/۵	۲۵/۵
P6TP	-۱۵/۶	۱۲/۵	-۱۲/۶	۱۲/۵	-۱۵/۵	۲۶/۳	۲۵/۶

جدول (۲-۳) مقادیر زوایای پیچشی nTها و PnTPها در حالت کاتیونی (بر حسب درجه)

Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α'	α''
2T(+)	۰/۱	-	-	-	-	-	-
3T(+)	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-	-
4T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-
5T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-
6T(+)	۰/۱	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-
P2TP(+)	۰/۱	-	-	-	-	۷/۷	-۷/۵
P3TP(+)	۱/۰	۱/۰	-	-	-	-۱۶/۷	-۱۶/۶
P4TP(+)	-۱/۵	۰/۶	-۱/۷	-	-	۱۹/۸	۱۹/۵
P5TP(+)	۲/۸	-۰/۵	۰/۶	-۲/۹	-	-۲۱/۲	۲۰/۸
P6TP(+)	۳/۲	-۰/۴	۰/۰	۰/۴	-۳/۲	-۲۲/۱	۲۲/۶

جدول (۳-۳) مقادیر زوایای پیچشی $\alpha_n T$ و $\alpha_n PnTP$ ها در حالت آنیونی (بر حسب درجه)

Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α'	α''
2T(-)	۰/۱	-	-	-	-	-	-
3T(-)	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-	-
4T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-
5T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۱	-	-	-
6T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-
P2TP(-)	۰/۰	-	-	-	-	۰/۰	۰/۰
P3TP(-)	۰/۰	۰/۰	-	-	-	۰/۱	-۰/۱
P4TP(-)	۰/۰	۰/۰	-۰/۱	-	-	-۰/۱	۰/۳
P5TP(-)	۱/۳	-۰/۱	۰/۲	-۱/۴	-	-۶/۸	۷/۰
P6TP(-)	۲/۳	-۰/۱	۰/۰	۰/۱	-۲/۴	-۱۱/۴	۱۱/۳

۳-۲-۲ پارامتر تناوب پیوند

پارامتر مهم دیگر در ارتباط با سیستم مزدوج π ، پارامتر تناوب پیوند، δ ، است. پارامتر تناوب

پیوند به صورت تفاوت طول بین دو پیوند یگانه و دوگانه کربن-کربن همجوار تعریف می‌شود [۳۹]. δ

کوچکتر، متناظر با مزدوج شدن بهتر سیستم π است. در اینجا دو پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای،

δ_{intra} و بین حلقه‌ای، δ_{inter} ، به ترتیب به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\delta_{intra} = \Gamma_{\beta\beta} - \Gamma_{\alpha\beta} \quad (۱-۳)$$

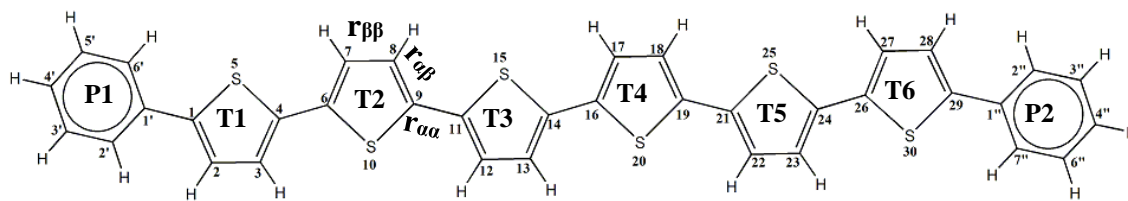
$$\delta_{inter} = \Gamma_{\alpha\alpha} - \Gamma_{\alpha\beta} \quad (۲-۳)$$

که $\Gamma_{\alpha\beta}$ و $\Gamma_{\beta\beta}$ به ترتیب طول پیوندهای $C=C$ و $C-C$ درون حلقه‌ای، و $\Gamma_{\alpha\alpha}$ طول پیوند $C-C$ بین حلقه-

ای است که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. میانگین پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{intra}$ ،

و بین حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{inter}$ ، برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جداول (۳-۴)، (۳-۵) و

(۳-۶) گزارش شده است.



شکل (۳-۳) نمایش طول پیوندهای $r_{\alpha\alpha}$ ، $r_{\alpha\beta}$ و $r_{\beta\beta}$ و شماره‌گذاری اتم‌ها در P6TP

همان‌طور که در جدول (۳-۴) آورده شده است، رفتار پارامتر تناوب پیوند برای الیگوتیوفن‌های خنثی حاکی از کاهش مقادیر $\bar{\delta}_{inter}$ و $\bar{\delta}_{intera}$ در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل است. این بدان معناست که طول پیوندهای یگانه و دوگانه در سیستم مزدوج π در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل به هم نزدیک‌تر است. بنابراین مولکول‌های بسته شده با فنیل، مزدوج شدن بهتری از خود نشان می‌دهند. همچنین مطابق جدول (۳-۴) مشاهده می‌گردد که مقدار $\bar{\delta}_{intera}$ برای هر یک از الیگومرها کوچکتر از مقدار $\bar{\delta}_{inter}$ در آن الیگومر است. علت آن را می‌توان به آروماتیسیته خود حلقه‌های تیوفن و همچنین ذات اوربیتال‌های HOMO و LUMO نسبت داد که در ادامه به بررسی آن خواهیم پرداخت. در حالت‌های کاتیونی و آنیونی با توجه به اثر تقویت در الیگوتیوفن‌ها انتظار بهبود در ساختار و خواص الکترونی آن‌ها را داریم. طبق انتظار کاهش در پارامتر تناوب پیوند در حالت‌های کاتیونی و آنیونی نسبت به مولکول‌های متناظر در حالت خنثی مشاهده می‌گردد که نشان دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار در طول زنجیره‌ی الیگومری پس از تقویت می‌باشد.

جدول (۴-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nTها و PnTPها در حالت خنثی (بر حسب آنگستروم)

Oligomer	$\bar{\delta}_{\text{intera}}$	$\bar{\delta}_{\text{inter}}$
2T	۰/۰۵۲	۰/۰۷۳
3T	۰/۰۴۶	۰/۰۶۹
4T	۰/۰۴۲	۰/۰۶۶
5T	۰/۰۴۰	۰/۰۶۴
6T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۳
P2TP	۰/۰۳۸	۰/۰۶۶
P3TP	۰/۰۳۶	۰/۰۶۴
P4TP	۰/۰۳۵	۰/۰۶۲
P5TP	۰/۰۳۴	۰/۰۶۲
P6TP	۰/۰۳۴	۰/۰۶۱

جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nTها و PnTPها در حالت کاتیونی (بر حسب آنگستروم)

Oligomer	$\bar{\delta}_{\text{intera}}$	$\bar{\delta}_{\text{inter}}$
2T(+)	-۰/۰۱۵	-۰/۰۱۰
3T(+)	-۰/۰۰۶	۰/۰۰۶
4T(+)	-۰/۰۰۱	۰/۰۱۴
5T(+)	۰/۰۰۲	۰/۰۲۰
6T(+)	۰/۰۰۵	۰/۰۲۴
P2TP(+)	-۰/۰۲۱	۰/۰۰۰
P3TP(+)	-۰/۰۱۳	۰/۰۰۸
P4TP(+)	-۰/۰۰۸	۰/۰۱۴
P5TP(+)	-۰/۰۰۳	۰/۰۱۹
P6TP(+)	۰/۰۰۰	۰/۰۲۳

جدول (۳-۶) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nTPها و PnTPها در حالت آنیونی (بر حسب آنگستروم)

Oligomer	$\bar{\delta}_{\text{intera}}$	$\bar{\delta}_{\text{inter}}$
2T(-)	۰/۰۱۱	-۰/۰۰۸
3T(-)	۰/۰۱۵	۰/۰۰۹
4T(-)	۰/۰۱۶	۰/۰۱۸
5T(-)	۰/۰۱۶	۰/۰۲۴
6T(-)	۰/۰۱۷	۰/۰۲۸
P2TP(-)	-۰/۰۰۶	۰/۰۰۲
P3TP(-)	۰/۰۰۰	۰/۰۱۰
P4TP(-)	۰/۰۰۴	۰/۰۱۶
P5TP(-)	۰/۰۰۷	۰/۰۲۱
P6TP(-)	۰/۰۰۹	۰/۰۲۶

۳-۲-۳ ضریب کینوئیدی

پارامتر دیگر مرتبط با سیستم مزدوج پیوندهای کربن-کربن در الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه،

ضریب کینوئیدی، F_n ، می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌گردد [۴۹]:

$$F_n = \frac{\bar{R}_{\text{Singlet}}}{\bar{R}_{\text{Doublet}}} \quad (۳-۳)$$

که \bar{R}_{Singlet} متوسط طول پیوندهای یگانه کربن-کربن در زنجیره‌ی مزدوج و \bar{R}_{Doublet} متوسط طول پیوندهای دوگانه کربن-کربن در زنجیره‌ی مزدوج می‌باشد. هر میزان ضریب F_n به یک نزدیکتر باشد مزدوج شدن بهتر صورت می‌گیرد. مقادیر F_n محاسبه شده برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جداول (۳-۷)، (۳-۸) و (۳-۹) گزارش شده است.

نتایج جدول (۳-۷) نشان می‌دهد که ضریب F_n در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر کوچک‌تر می‌باشد. به عبارت دیگر مقادیر \bar{R}_{Singlet} در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر کوچک‌تر و مقادیر \bar{R}_{Doublet} بزرگتر می‌گردد که این

موضوع نشان دهنده‌ی مزدوج شدن بهتر این الیگوتیوفن‌ها است. در الیگوتیوفن‌های کاتیونی و آنیونی نیز طبق انتظار کاهش در ضریب F_n دیده می‌شود و مقدار آن به یک نزدیک‌تر است. نتایج حاصل از بررسی ضریب کینوئیدی با نتایج بررسی پارامترهای تناوب پیوند مطابقت داشته و هر دوی این پارامترها نشان از بهبود سیستم مزدوج در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل دارد.

جدول (۷-۳) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی

Oligomer	\bar{R}_{Singlet}	\bar{R}_{Doublet}	F_n
2T	۱/۴۳۳	۱/۳۷۲	۱/۰۴۴
3T	۱/۴۳۲	۱/۳۷۵	۱/۰۴۱
4T	۱/۴۳۱	۱/۳۷۷	۱/۰۳۹
5T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۸	۱/۰۳۸
6T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۰۳۷
P2TP	۱/۴۲۷	۱/۳۷۹	۱/۰۳۵
P3TP	۱/۴۲۷	۱/۳۸۰	۱/۰۳۴
P4TP	۱/۴۲۷	۱/۳۸۰	۱/۰۳۴
P5TP	۱/۴۲۷	۱/۳۸۱	۱/۰۳۴
P6TP	۱/۴۲۷	۱/۳۸۱	۱/۰۳۴

جدول (۸-۳) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت کاتیونی

Oligomer	\bar{R}_{Singlet}	\bar{R}_{Doublet}	F_n
2T(+)	۱/۳۹۶	۱/۴۰۶	۰/۹۹۳
3T(+)	۱/۴۰۲	۱/۴۰۰	۱/۰۰۱
4T(+)	۱/۴۰۶	۱/۳۹۸	۱/۰۰۶
5T(+)	۱/۴۰۸	۱/۳۹۶	۱/۰۰۹
6T(+)	۱/۴۱۰	۱/۳۹۴	۱/۰۱۱
P2TP(+)	۱/۳۹۴	۱/۴۰۸	۰/۹۹۰
P3TP(+)	۱/۳۹۹	۱/۴۰۴	۰/۹۹۷
P4TP(+)	۱/۴۰۳	۱/۴۰۱	۱/۰۰۲
P5TP(+)	۱/۴۰۶	۱/۳۹۹	۱/۰۰۵
P6TP(+)	۱/۴۰۸	۱/۳۹۷	۱/۰۰۸

جدول (۳-۹) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) و ضریب F_n برای nT ها و PnTP ها در حالت آیونی

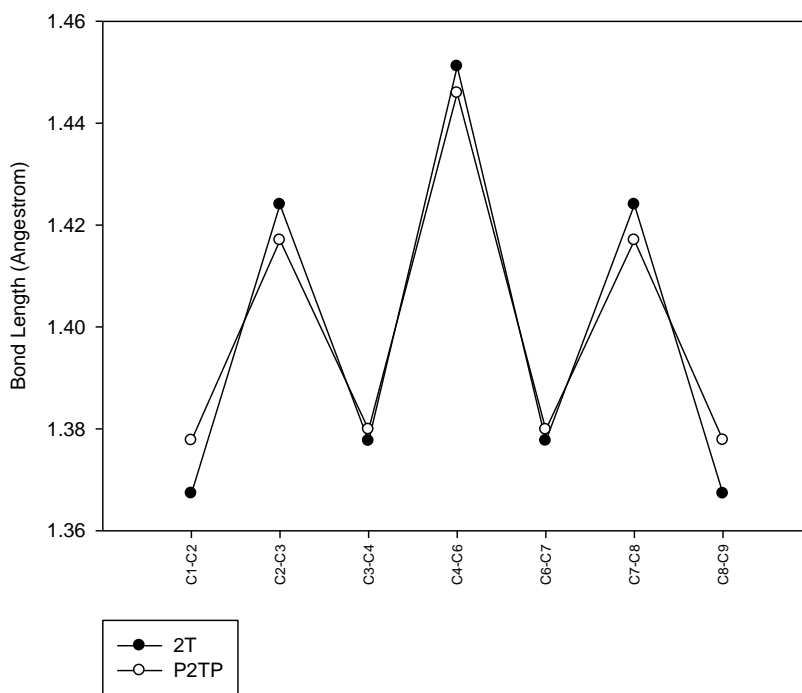
Oligomer	\bar{R}_{Singlet}	\bar{R}_{Doublet}	F_n
2T(-)	۱/۴۰۷	۱/۳۹۷	۱/۰۰۸
3T(-)	۱/۴۱۰	۱/۳۹۳	۱/۰۱۲
4T(-)	۱/۴۱۲	۱/۳۹۲	۱/۰۱۴
5T(-)	۱/۴۱۳	۱/۳۹۱	۱/۰۱۶
6T(-)	۱/۴۱۴	۱/۳۹۰	۱/۰۱۷
P2TP(-)	۱/۴۰۰	۱/۴۰۲	۰/۹۹۹
P3TP(-)	۱/۴۰۴	۱/۳۹۹	۱/۰۰۴
P4TP(-)	۱/۴۰۷	۱/۳۹۶	۱/۰۰۷
P5TP(-)	۱/۴۰۹	۱/۳۹۵	۱/۰۱۰
P6TP(-)	۱/۴۱۱	۱/۳۹۳	۱/۰۱۳

۳-۲-۴ طول پیوندهای سیستم مزدوج

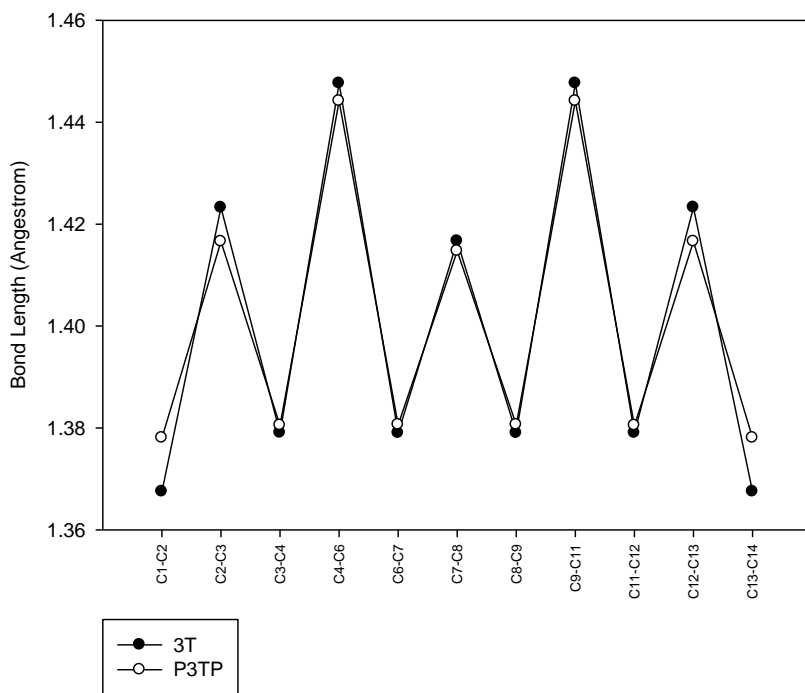
تغییرات طول پیوندهای کربن-کربن در سیستم مزدوج الیگومرهای nT و PnTP به صورت شماتیک در شکل‌های (۳-۴)، (۳-۵)، (۳-۶)، (۳-۷) و (۳-۸) آورده شده است. مقادیر طول پیوندهای کربن-کربن در زنجیره‌ی کربنی الیگوتیوفن‌های خنثی نشان می‌دهد که پس از بسته شدن الیگوتیوفن‌ها با فنیل، طول پیوندهای کربن-کربن یگانه و دوگانه به یکدیگر نزدیک می‌شوند. پیوندهای یگانه کوتاه‌تر و پیوندهای دوگانه بلندتر از پیوندهای متناظر در الیگوتیوفن اولیه می‌گردند، که پیش از این در پارامتر تناوب پیوند و ضریب کینوئیدی نیز نشان داده شد. در نمودارهای ذکر شده، قله‌های بلندتر مربوط به طول پیوندهای کربن-کربن یگانه‌ی بین حلقه‌ای، قله‌های کوتاه‌تر مربوط به طول پیوندهای کربن-کربن یگانه‌ی درون حلقه‌ای و دره‌ها مربوط به طول پیوندهای کربن-کربن دوگانه در سیستم مزدوج الیگومرهای مشخص شده می‌باشد.

بررسی نمودارها نشان می‌دهد که طول پیوندهای کربن-کربن دوگانه‌ی ابتدایی و انتهایی الیگومرها کوتاه‌تر از سایر پیوندها است و طول این پیوندها پس از بسته شدن الیگوتیوفن‌ها با فنیل

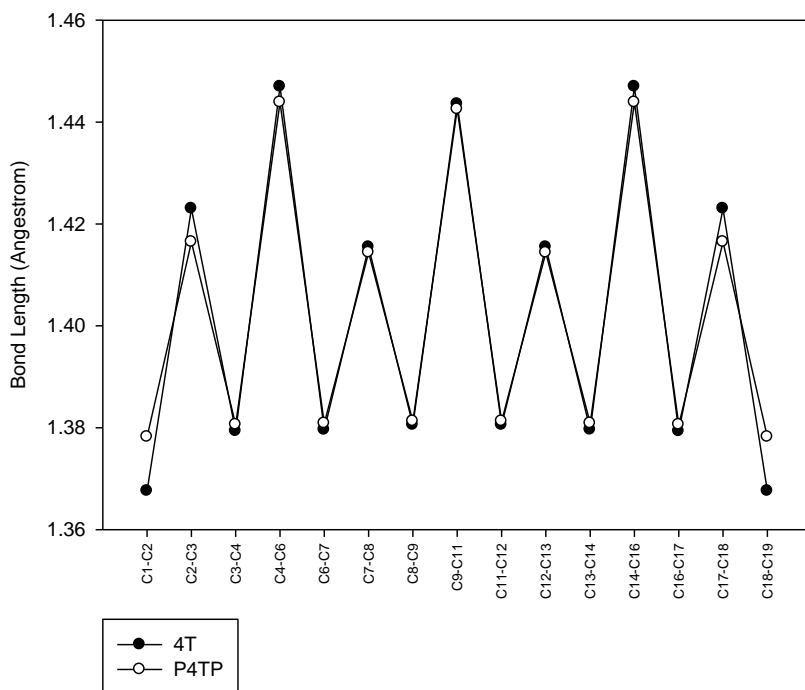
تغییر محسوسی نشان می‌دهد. در سایر پیوندهای زنجیره‌ی کربنی، تفاوت طول پیوندهای متناظر پس از بسته شدن انتهای الیگوتیوفن‌ها با گروه فنیل کاهش می‌یابد و هر چه به سمت پیوندهای میانی نزدیک می‌شویم این تفاوت کمتر می‌شود. علت این کاهش را می‌توان به اثر الکترون کشندگی گروه-های فنیل در دو انتهای الیگومرها نسبت داد که باعث کاهش ابر الکترونی روی پیوندهای انتهایی می‌گردد. به همین دلیل تغییرات طول پیوند در ابتدا و انتهای زنجیره که مجاور به گروه فنیل است محسوس‌تر می‌باشد. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری تفاوت طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی الیگومرها به غیر از پیوندهای ابتدایی و انتهایی، نامحسوس و قابل اغماض است.



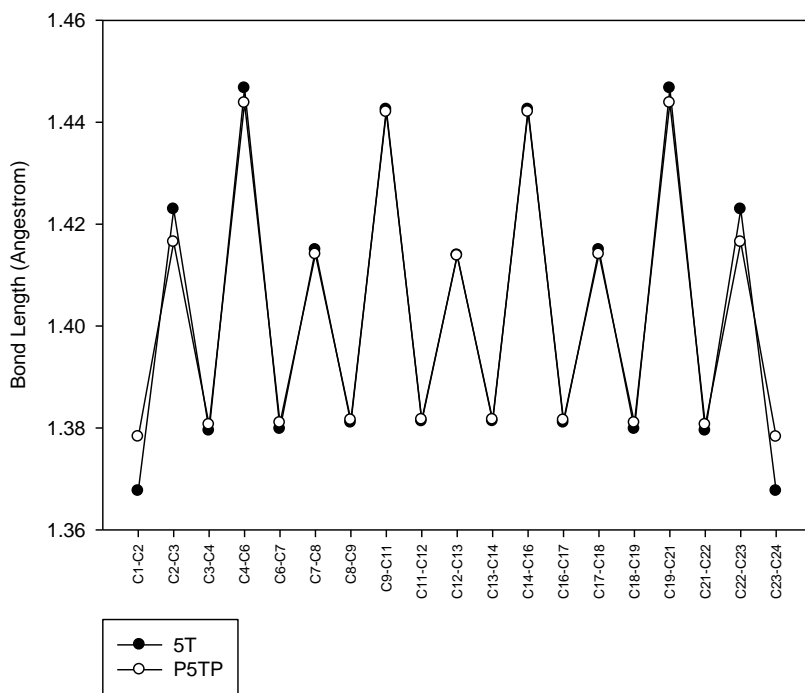
شکل (۳-۴) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 2T و P2TP



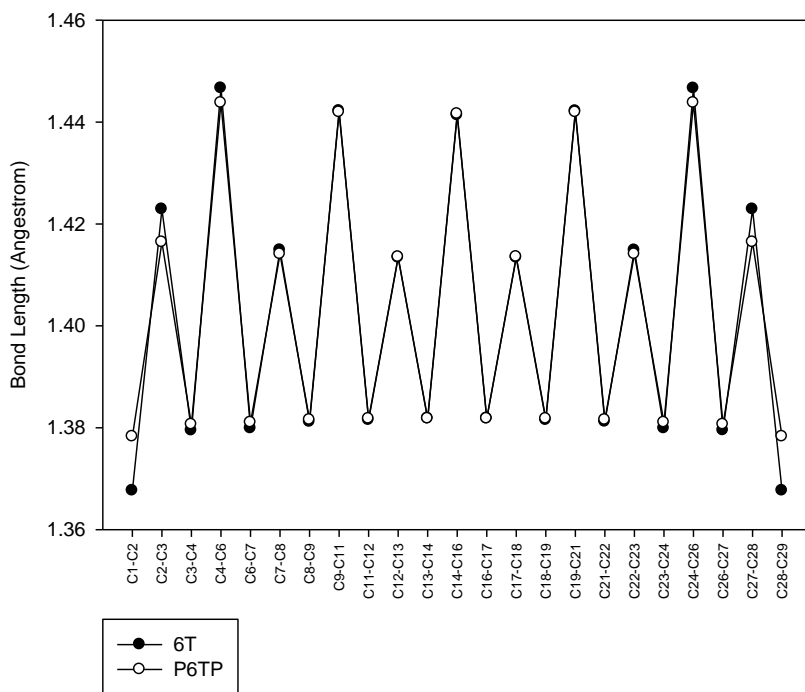
شکل (۵-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 3T و P3TP



شکل (۶-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 4T و P4TP



شکل (۷-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 5T و P5TP



شکل (۸-۳) تغییرات طول پیوندهای زنجیره‌ی کربنی در 6T و P6TP

۳-۳ بررسی خصوصیات الکترونی الیگوتیوفن‌ها

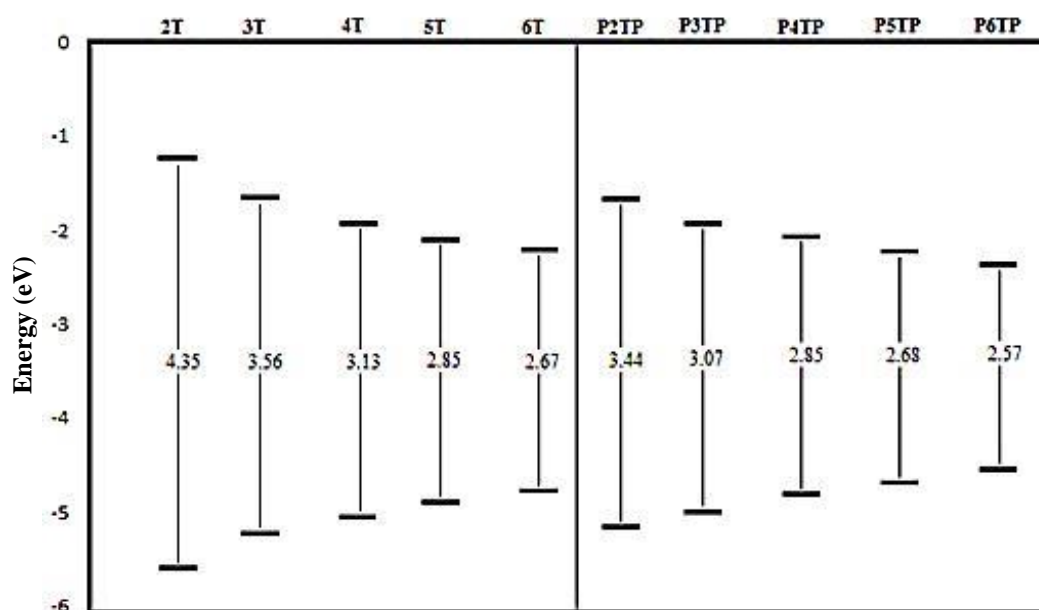
۳-۳-۱ اوربیتال‌های پیشانی

بررسی شکاف نواری یا شکاف انرژی در مطالعه‌ی پلیمرهای رسانا اهمیت خاصی دارد زیرا هر اندازه این شکاف کوچک‌تر باشد جابه‌جایی الکترون در آن راحت‌تر بوده و در نتیجه قابلیت رسانایی افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های پیشانی HOMO و LUMO و اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO-LUMO یا گاف انرژی، Δ ، در جدول (۳-۱۰) گزارش و به صورت شماتیک در شکل (۳-۹) نمایش داده شده است.

نتایج بررسی سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO نشان می‌دهد که پس از بستن انتهای الیگوتیوفن‌ها با گروه فنیل، سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO به هم نزدیک‌تر شده و Δ کاهش می‌یابد. در اثر بستن انتهای الیگوتیوفن‌ها با فنیل، سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO افزایش و سطح انرژی اوربیتال‌های LUMO کاهش می‌یابد. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری نیز نزدیک شدن سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO به یکدیگر و کاهش در Δ دیده می‌شود.

جدول (۳-۱۰) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nT ها و $PnTP$ ها در حالت خنثی (بر حسب الکترون ولت)

Oligomer	HOMO	LUMO	Δ
2T	-۵/۵۵	-۱/۲۰	۴/۳۵
3T	-۵/۲۰	-۱/۶۴	۳/۵۶
4T	-۵/۰۲	-۱/۸۹	۳/۱۳
5T	-۴/۹۰	-۲/۰۵	۲/۸۵
6T	-۴/۸۳	-۲/۱۶	۲/۶۷
P2TP	-۵/۱۳	-۱/۶۹	۳/۴۴
P3TP	-۴/۹۷	-۱/۹۰	۳/۰۷
P4TP	-۴/۸۸	-۲/۰۳	۲/۸۵
P5TP	-۴/۸۲	-۲/۱۴	۲/۶۸
P6TP	-۴/۷۸	-۲/۲۱	۲/۵۷



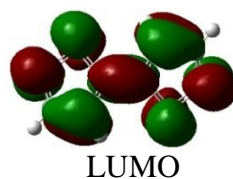
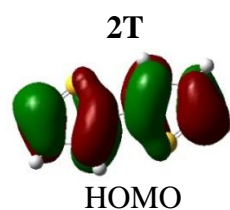
شکل (۳-۹) نمایش اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف HOMO-LUMO، Δ ، برای nTها و PnTPها در حالت خنثی

به منظور بررسی انتقالات نوری و توانایی انتقال حفره و الکترون در این دسته مولکول‌ها و ارتباط آن با ساختار الیگوتیوفن‌ها، نمایش اوربیتال‌های پیشانی در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است.

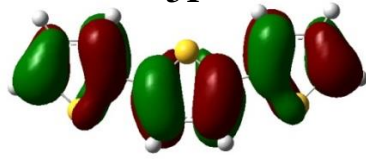
با بررسی شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای الیگومرهای خنثی مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های HOMO از برهم‌کنش‌های ضدپیوندی بین اتم‌های متصل به هم در حلقه‌ها تشکیل شده است. بنابراین بر اساس شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل (۳-۳)، برهم‌کنش اوربیتالی پیوندهای C₄-C₆، C₉-C₁₁، C₁₄-C₁₆، C₁₉-C₂₁، C₂₄-C₂₆، C_{P1}-C_T و C_{P2}-C_T دارای مشخصه ضدپیوندی است. از آنجا که اوربیتال HOMO توسط دو الکترون اشغال شده است بنابراین زوایای چرخشی بین حلقه‌ها در الیگومرهای خنثی بزرگ است. در الیگومرهای کاتیونی یک الکترون از اوربیتال HOMO خارج شده و برهم‌کنش دافعه‌ی الکترونی ضعیف‌تر می‌شود و ساختار آن‌ها به حالت مسطح نزدیک‌تر می‌گردد [۳۸].

اوربیتال‌های LUMO از اتم‌های به هم پیوسته ناشی از برهم‌کنش پیوندی بین حلقه‌ها تشکیل شده است. الکترون آنیونی وارد اوربیتال LUMO می‌شود. فاز اوربیتال برای پیوندهای C-C در موقعیت اتصال هم فاز و دارای ذات پیوندی است، بنابراین ساختار آنیون مسطح می‌باشد [۳۸].

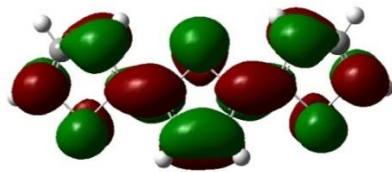
طول پیوندهای بین حلقه‌ای تیوفن-تیوفن و فنیل-تیوفن در حالت کاتیونی و آنیونی کاهش یافته است. برای حالت کاتیونی کاهش طول پیوند به این علت است که حفره در الیگومرهای کاتیونی وارد اوربیتال HOMO که دارای ذات ضدپیوندی است می‌شود. کاهش طول پیوند در الیگومرهای آنیونی به این علت است که الکترون اضافه شده، وارد اوربیتال LUMO که دارای ذات پیوندی است می‌گردد [۳۸]. به طور کلی وجود الکترون در اوربیتال‌های ضدپیوندی باعث ایجاد ناپایداری و وجود الکترون در اوربیتال‌های پیوندی باعث ایجاد پایداری در ساختار مولکول می‌گردد. به همین دلیل در الیگومرهای خنثی زوایای پیچشی و طول پیوندهای بین حلقه‌ای بزرگ‌تر است تا ناپایداری کاهش یابد.



3T

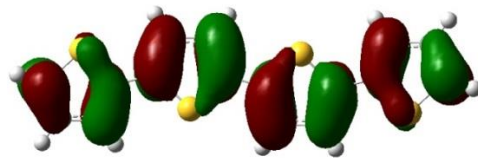


HOMO

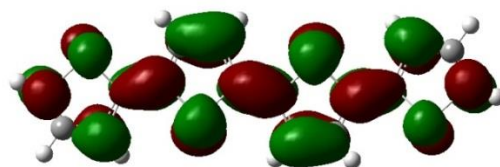


LUMO

4T

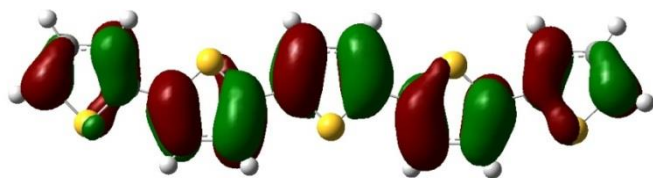


HOMO

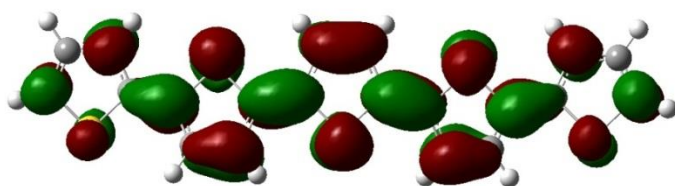


LUMO

5T

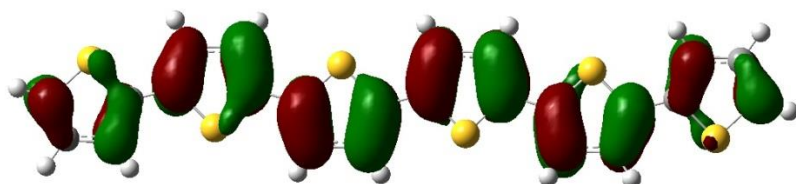


HOMO

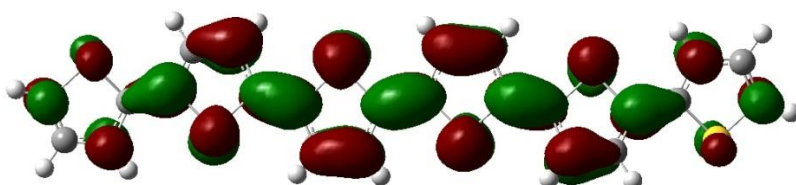


LUMO

6T

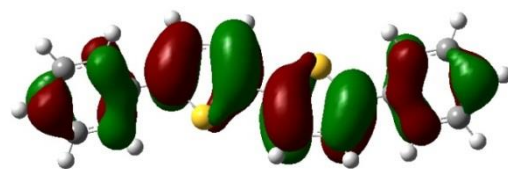


HOMO

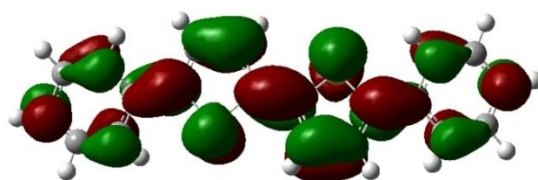


LUMO

P2TP

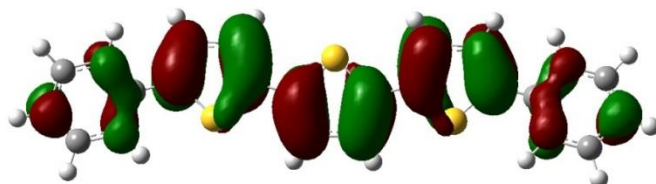


HOMO

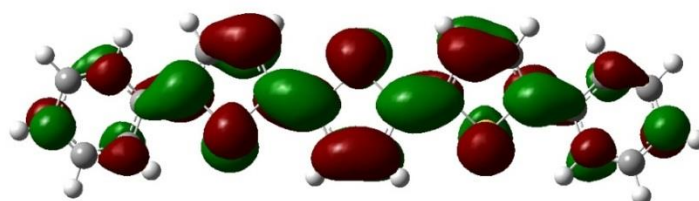


LUMO

P3TP

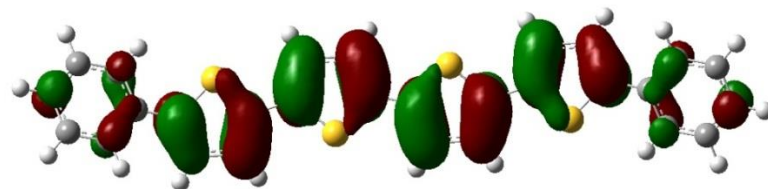


HOMO

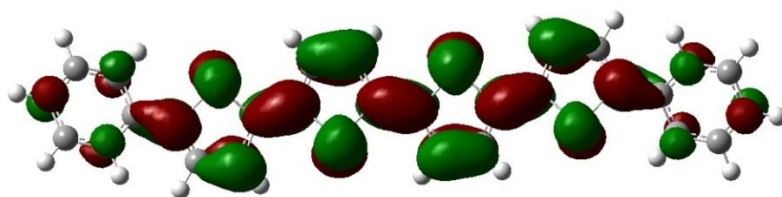


LUMO

P4TP

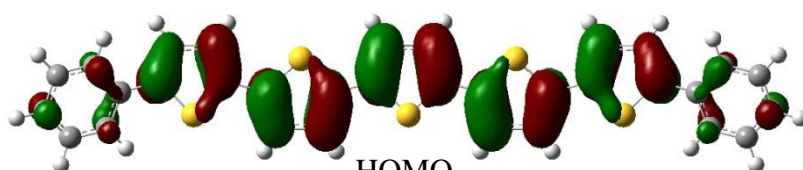


HOMO

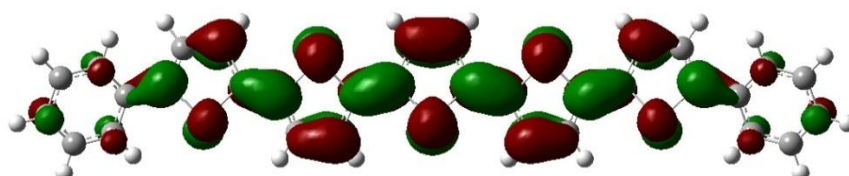


LUMO

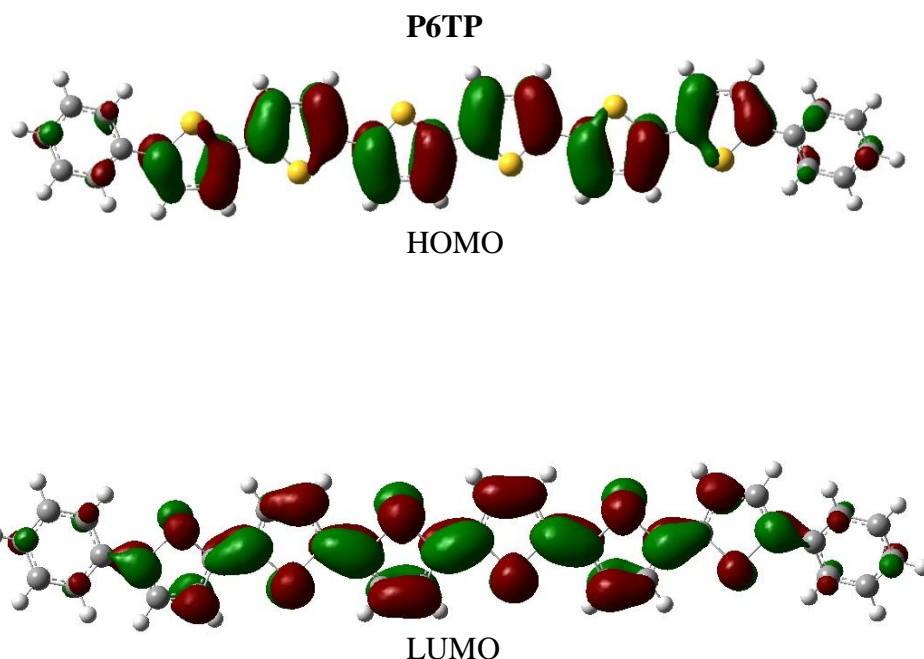
P5TP



HOMO



LUMO



شکل (۳-۱۰) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در nT و PnTPها (شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

۳-۲-۳ طیف UV/Vis الیگوتیوفن‌ها

یک روش موثر برای بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه، انجام محاسبات TD-DFT^۱ می‌باشد. انجام محاسبات TD-DFT طیف UV/Vis شبیه‌سازی شده مولکول و اطلاعاتی درباره‌ی انرژی‌های برانگیختگی و شدت آن‌ها را در اختیار ما قرار می‌دهد. حالت‌های برانگیخته‌ی الیگومرها با رسانایی الکترون و حفره در ارتباط است. به ویژه حالت برانگیخته‌ی اول که مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO می‌باشد [۳۸].

طیف الکترونی مولکول‌ها، شامل انتقالات الکترون لایه‌ی والانس، در ناحیه‌ی UV/Vis رخ می‌دهد. این طیف به صورت نظری با انجام محاسبات TD-DFT قابل پیش‌بینی می‌باشد. محاسبات با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-31G** برای سه حالت برانگیخته‌ی اول انجام شد.

^۱ Time Dependent Density Functional Theory

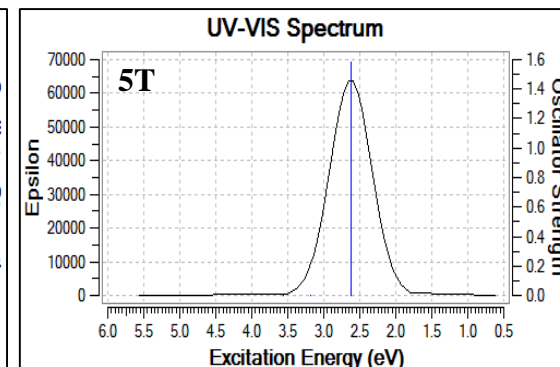
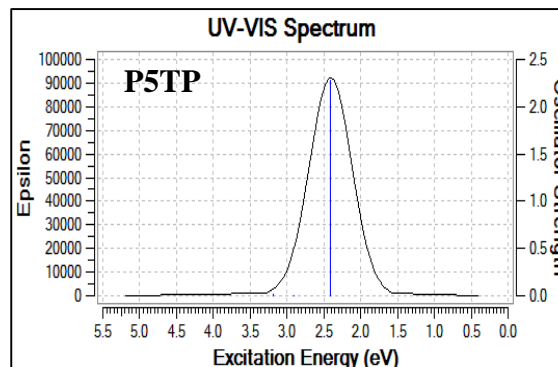
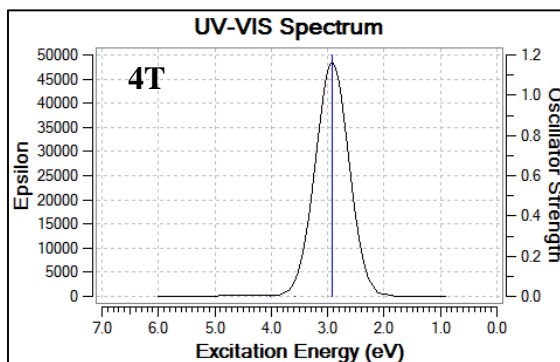
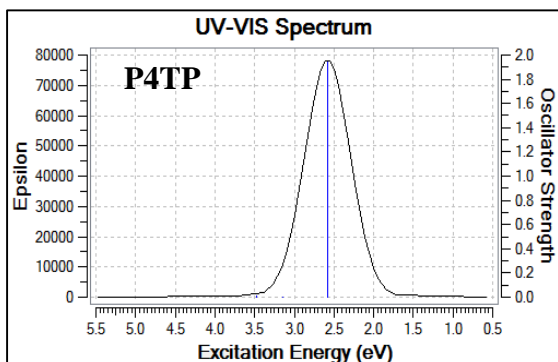
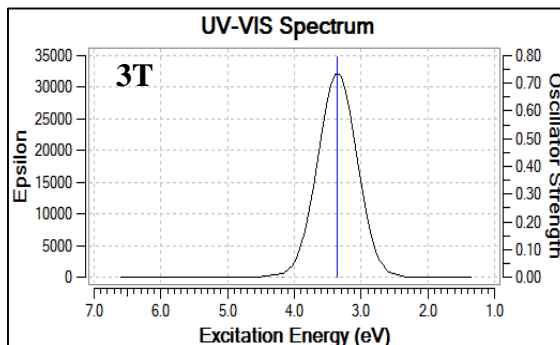
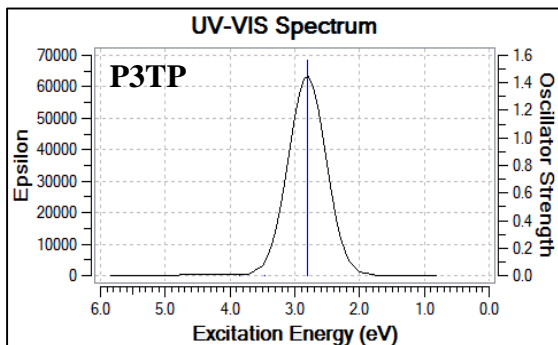
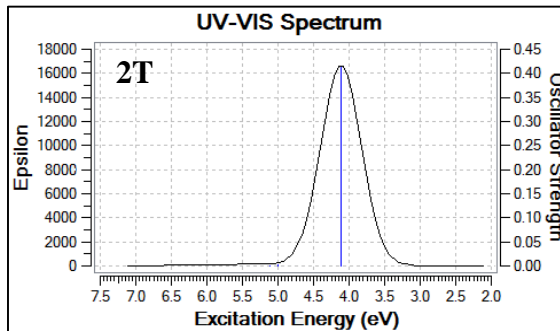
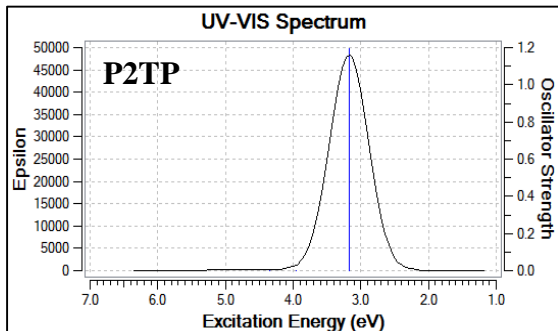
مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر انرژی جذب، E_g ، مربوط به پایین‌ترین انرژی برانگیختگی و مقادیر شدت نوسان^۱ پیک‌های جذب ماکزیمم هر یک از الیگومرها در جدول (۱۱-۳) آورده شده است. همچنین تصویر طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده در شکل (۱۱-۳) نمایش داده شده است.

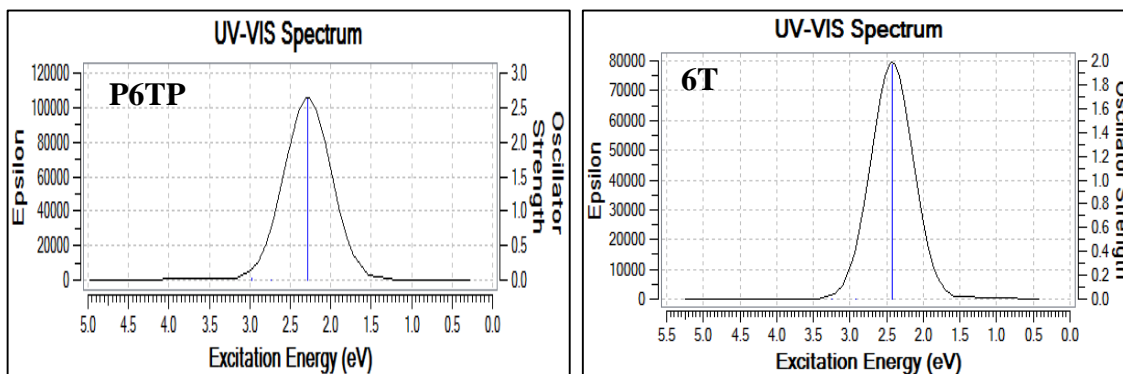
بررسی جدول (۱۱-۳) کاهش انرژی‌های برانگیختگی در الیگومرهای بسته شده با فنیل را نشان می‌دهد. بستن الیگومرها با فنیل موجب افزایش λ_{\max} و جابه‌جایی قرمز می‌شود که در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. بنابراین انرژی‌های جذب که اساساً مربوط به انتقالات HOMO به LUMO هستند کاهش می‌یابد. با کاهش انرژی‌های جذب، افزایش در شدت انتقالات دیده می‌شود. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری نیز روند کاهشی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌گردد که در شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌گردد. نتایج بررسی طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده‌ی الیگومرها نشان از کاهش شکاف انرژی در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل دارد. این نتایج در توافق با نتایج بررسی انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO الیگومرها می‌باشد.

جدول (۱۱-۳) مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g ، و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTPها و PnTPها

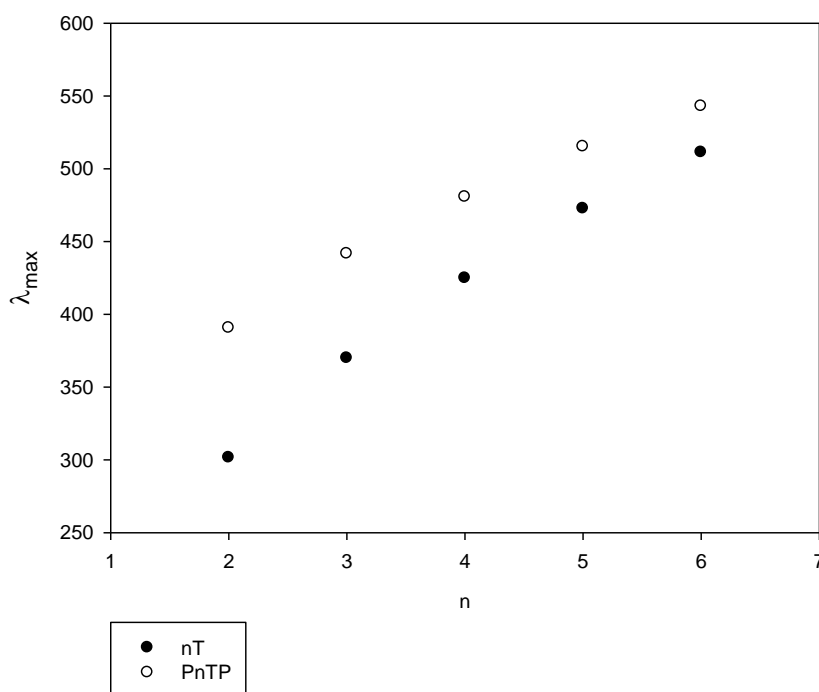
Oligomer	λ_{\max}/nm	E_g/eV	Oscillator Strength
2T	۳۰۱/۵۰	۴/۱۱	۰/۴۱
3T	۳۶۹/۸۸	۳/۳۵	۰/۸۰
4T	۴۲۴/۷۸	۲/۹۲	۱/۲۰
5T	۴۷۲/۶۶	۲/۶۲	۱/۵۸
6T	۵۱۱/۲۰	۲/۴۲	۱/۹۶
P2TP	۳۹۰/۶۶	۳/۱۷	۱/۲۰
P3TP	۴۴۱/۶۱	۲/۸۱	۱/۵۷
P4TP	۴۸۰/۶۳	۲/۵۸	۱/۹۴
P5TP	۵۱۵/۱۷	۲/۴۱	۲/۲۸
P6TP	۵۴۲/۹۶	۲/۲۸	۲/۶۲

¹ Oscillator Strength





شکل (۳-۱۱) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم افزار گوسین برای nTها و PnTPها



شکل (۳-۱۲) نمودار تغییرات λ_{max} بر حسب n برای nTها و PnTPها

۳-۳-۳ انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون خواهی

مشخص گردیده است که کارایی موثر پلیمرهای رسانا در تجهیزاتی مانند دیودهای نشر نوری آلی با ویژگی‌هایی مانند تزریق بار موثر و مفید، سرعت انتقال بار خوب و تعادل در انتقال بار مشخص می‌شود [۵۰]. لذا در این بخش با بررسی پتانسیل یونش (IP) و الکترون خواهی (EA)، سد انرژی برای تزریق حفره‌ها و الکترون‌ها در الیگوتیوفن‌ها مورد مطالعه قرار داده می‌شود. پتانسیل یونش و الکترون-

خواهی به طور قابل ملاحظه‌ای با میزان خارج کردن یا استخراج الکترون (وارد کردن یا تزریق حفره) برای تشکیل نیمه هادی‌های نوع p و وارد کردن یا تزریق الکترون (خارج کردن یا استخراج حفره) برای تشکیل نیمه هادی‌های نوع n ارتباط دارد [۳۹].

انرژی یونیزاسیون به صورت تفاوت انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر کاتیونی و انرژی الکترون خواهی به صورت تفاوت انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر آنیونی محاسبه شده است:



که M ، $M^{+\bullet}$ و $M^{\bullet-}$ به ترتیب مونومر، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون هستند. مقادیر انرژی‌های الکترونی الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۱۲) و مقادیر پتانسیل یونش (IP) و الکترون خواهی (EA) در جدول (۳-۱۳) آورده شده است.

بر اساس جدول (۳-۱۲) سطح انرژی الکترونی الیگومرها در حالت کاتیونی مقداری افزایش یافته و ناپایدار شده است که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری این ناپایداری کاهش می‌یابد. بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با فنیل موجب کاهش ناپایداری الیگومر کاتیونی می‌گردد. مقادیر پتانسیل یونش گزارش شده در جدول (۳-۱۳) نشان می‌دهد که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با فنیل باعث کاهش پتانسیل یونش می‌شود که این امر در روند الکتروپلیمریزاسیون اثر مثبتی دارد و موجب سهولت در تزریق حفره می‌گردد. بررسی جدول (۳-۱۲) همچنین نشان می‌دهد که سطح انرژی الیگومرهای آنیونی به غیر از 2T که اندکی ناپایدار شده، در سایر موارد کاهش یافته و پایدار گردیده است که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری این پایداری افزایش می‌یابد. بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با فنیل موجب پایدارتر شدن الیگومر آنیونی می‌گردد. نتایج انرژی الکترون-خواهی گزارش شده در جدول (۳-۱۳) نشان می‌دهد که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با فنیل

باعث افزایش انرژی آزاد شده و سهولت در تزریق الکترون می‌گردد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که بستن الیگوتیوفن‌ها با فنیل باعث سهولت تزریق حفره و الکترون می‌گردد که در بهبود تقویت‌های نوع p و n موثر است. به نظر می‌رسد که در الیگوتیوفن‌ها تقویت نوع n بهتر صورت می‌گیرد. زیرا با تزریق الکترون، الیگوتیوفن‌ها می‌توانند الکترون مورد نظر را پایدار کنند اما با تزریق حفره الیگوتیوفن‌ها مقداری ناپایدار می‌شوند.

جدول (۱۲-۳) مقادیر انرژی‌های الکترونی E_{nT} و E_{pT} در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

Oligomer	$E_{Neutral}/Hartree$	$E_{Cationic}/Hartree$	$E_{Anionic}/Hartree$
2T	-۱۱۰۴/۸۲۶۷۲	-۱۱۰۴/۵۶۵۲۵	-۱۱۰۴/۸۱۴۲۴
3T	-۱۶۵۶/۶۴۵۰۹	-۱۶۵۶/۴۰۶۴۰	-۱۶۵۶/۶۵۸۳۶
4T	-۲۲۰۸/۴۶۳۶۳	-۲۲۰۸/۲۳۸۰۷	-۲۲۰۸/۴۹۲۱۵
5T	-۲۷۶۰/۲۸۲۱۳	-۲۷۶۰/۰۶۵۱۸	-۲۷۶۰/۳۲۰۸۱
6T	-۳۳۱۲/۱۰۰۷۳	-۳۳۱۱/۸۸۹۷۲	-۳۳۱۲/۱۴۶۵۵
P2TP	-۱۵۶۶/۹۵۸۸۱	-۱۵۶۶/۷۲۸۰۳	-۱۵۶۶/۹۸۲۱۶
P3TP	-۲۱۱۸/۷۷۷۴۱	-۲۱۱۸/۵۵۶۹۱	-۲۱۱۸/۸۱۱۹۳
P4TP	-۲۶۷۰/۵۹۶۰۹	-۲۶۷۰/۳۸۲۵۱	-۲۶۷۰/۶۳۸۳۷
P5TP	-۳۲۲۲/۴۱۴۶۹	-۳۲۲۲/۲۰۶۱۶	-۳۲۲۲/۴۶۲۷۷
P6TP	-۳۷۷۴/۲۳۳۲۷	-۳۷۷۴/۰۲۸۵۲	-۳۷۷۴/۲۸۵۸۲

جدول (۱۳-۳) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای nT و pT ها

Oligomer	IP/Hartree (eV)	EA/Hartree (eV)
2T	۰/۲۶۱۴۷ (۷/۱۱)	۰/۰۱۲۴۸ (۰/۳۴)
3T	۰/۲۳۸۶۹ (۶/۴۹)	-۰/۰۱۳۲۷ (-۰/۳۶)
4T	۰/۲۲۵۵۶ (۶/۱۴)	-۰/۰۲۸۵۲ (-۰/۷۸)
5T	۰/۲۱۶۹۵ (۵/۹۰)	-۰/۰۳۸۶۸ (-۱/۰۵)
6T	۰/۲۱۱۰۱ (۵/۷۴)	-۰/۰۴۵۸۲ (-۱/۲۵)
P2TP	۰/۲۳۰۷۸ (۶/۲۸)	-۰/۰۲۳۳۵ (-۰/۶۳)
P3TP	۰/۲۲۰۵۰ (۶/۰۰)	-۰/۰۳۴۵۲ (-۰/۹۴)
P4TP	۰/۲۱۳۵۸ (۵/۸۱)	-۰/۰۴۲۲۸ (-۱/۱۵)
P5TP	۰/۲۰۸۵۳ (۵/۶۷)	-۰/۰۴۸۰۸ (-۱/۳۱)
P6TP	۰/۲۰۴۷۵ (۵/۵۷)	-۰/۰۵۲۵۵ (-۱/۴۳)

۳-۳-۴ سرعت تزریق حامل بار

در نیمه‌رساناها، تقویت باعث وارد شدن سطوح انرژی الکترونی اضافی درون شکاف نواری می‌گردد، که با توجه به شرایط محیط و دما می‌تواند توسط الکترون‌ها اشغال شده و یا به صورت اشغال نشده باشد. این امر باعث جابه‌جایی تراز فرمی، E_F ، در نیمه‌رسانا می‌گردد. بالاترین تراز انرژی اشغال شده توسط یک الکترون در دمای صفر کلون را تراز فرمی گویند که با پتانسیل شیمیایی الکترون برابر است. تراز فرمی ذاتی^۱، E_i ، مربوط به ماده‌ای است که در آن تزریق حامل‌های بار صورت نگرفته است و تراکم الکترون‌ها در نوار هدایت با تراکم حفره‌ها در نوار ظرفیت یکسان است. در این حالت تراز فرمی باید در نقطه‌ای قرار بگیرد که حول آن تراکم حامل‌های بار متقارن باشد. لذا وسط فاصله‌ی بین دو باند هدایت و ظرفیت محل قرارگیری تراز فرمی است [۳۱].

هنگامی که یک فلز و یک نیمه‌رسانا در تماس با یکدیگر قرار داده شوند (مانند آنچه در دوپه کردن الکتروشیمیایی رخ می‌دهد)، یک سد پتانسیل الکترواستاتیک در سطح مشترک این دو ماده ایجاد می‌گردد که سد شاتکی^۲ نامیده می‌شود. وقتی فلز و نیمه‌رسانا در تماس نزدیک با یکدیگر قرار می‌گیرند، الکترون‌ها شروع به جاری شدن از سمت ماده‌ی با انرژی فرمی بالاتر به سمت ماده‌ی با انرژی فرمی پایین‌تر کرده تا این که حالت تعادل برقرار گردد [۵۱].

تصویری ساده برای سد تزریق نوع شاتکی، برای انتقال حامل‌های نوع جهشی می‌تواند با توزیع شبه بولتزمن که به صورت شماتیک در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است، توصیف شود [۳۹]:

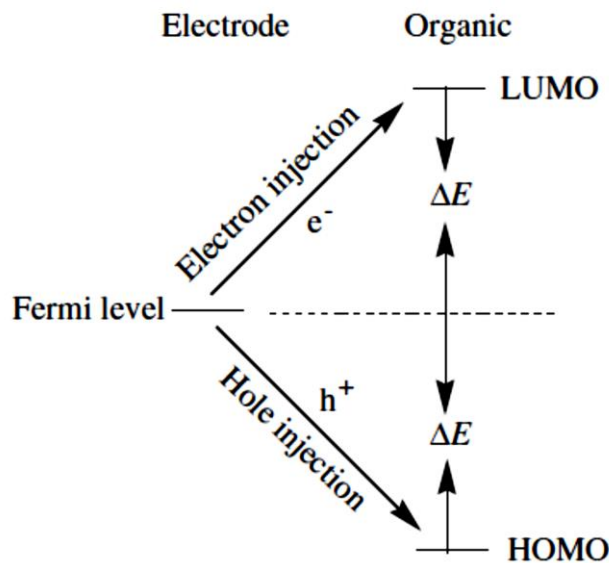
$$v \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (۵-۳)$$

که v سرعت تزریق حامل بار، ΔE اندازه‌ی سد تزریقی، $T = ۲۹۸ \text{ K}$ و k ثابت بولتزمن است.

¹ Intrinsic Fermi Level

² Schottky Barrier

آزمایش‌های ترانزیستور اثر میدانی آلی^۱ و دیود نشر نوری آلی نشان داده است که معادله‌ی (۵-۳) می‌تواند خصوصیات تزریق بار لایه‌ی مشترک الکتروود-آلی را به طور رضایت بخشی توصیف کند. بنابراین برای یک الکتروود معین، سرعت تزریق الکترون و حفره اساساً به وسیله‌ی ترازهای HOMO و LUMO تعیین می‌شود [۳۹].



شکل (۳-۱۳) سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی [۳۹]

رابطه‌ی سرعت تزریق حامل بار بین مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی می‌تواند به صورت

زیر بیان شود:

$$\frac{v_e^{\text{sub}}}{v_e^{\text{unsub}}} = \exp\left(\frac{E_L^{\text{unsub}} - E_L^{\text{sub}}}{kT}\right) \quad (۶-۳)$$

$$\frac{v_h^{\text{sub}}}{v_h^{\text{unsub}}} = \exp\left(\frac{E_H^{\text{sub}} - E_H^{\text{unsub}}}{kT}\right) \quad (۷-۳)$$

که v_e^{sub} و v_e^{unsub} سرعت تزریق الکترون به ترتیب برای مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی است. E_L^{unsub} و E_L^{sub} انرژی اوربیتال‌های LUMO به ترتیب برای مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی است. v_h^{sub} و v_h^{unsub} سرعت تزریق حفره به ترتیب برای مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی است.

¹ Organic field-effect transistor

E_H^{sub} و E_H^{unsub} انرژی اوربیتال‌های HOMO به ترتیب برای مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی است [۳۹]. نتایج بررسی سرعت تزریق حامل بار در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل نسبت به الیگوتیوفن‌های بسته نشده‌ی متناظر در جدول (۳-۱۴) آورده شده است. برای الیگوتیوفن‌های بسته نشده این مقدار برابر یک می‌باشد.

نتایج جدول (۳-۱۴) نشان می‌دهد که سرعت تزریق حامل‌های بار برای الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل نسبت به الیگوتیوفن‌های بسته نشده‌ی متناظر افزایش زیادی دارد. با توجه به وابستگی نمایی سرعت تزریق حامل‌های بار به ΔE ، تفاوت اندک ارتفاع سد می‌تواند به طور معنی داری بر سرعت تزریق تاثیر بگذارد. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری و کاهش تفاوت انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO در PnTPها نسبت به nTهای متناظر، سرعت نسبی تزریق حامل‌های بار برای PnTPها افزایش کمتری نشان می‌دهد. بررسی نسبت سرعت تزریق الکترون و حفره برای الیگومرهای بسته شده با فنیل نشان می‌دهد که در الیگومرهای با طول زنجیره کوتاه‌تر افزایش سرعت تزریق الکترون بیشتر از حفره است و موجب تقویت بیشتر رسانایی نوع n می‌گردد. با افزایش طول زنجیره سرعت نسبی تزریق حفره بیشتر از الکترون شده و موجب تقویت بیشتر رسانایی نوع P می‌شود. به طور کلی بستن انتهای الیگومرها علاوه بر تاثیر بر میزان رسانایی، در تعیین رفتار رسانایی مورد دلخواه (نوع n یا p) نیز موثر است.

جدول (۳-۱۴) مقادیر سرعت تزریق حامل‌های بار در PnTPها نسبت به nTهای متناظر

Oligomer	$\frac{u_h^{sub}}{u_h^{unsub}}$	$\frac{u_e^{sub}}{u_e^{unsub}}$
P2TP	$1/0.647 \times 10^7$	$1/7839 \times 10^8$
P3TP	$7/1099 \times 10^3$	$2/7894 \times 10^4$
P4TP	$2/0.427 \times 10^2$	$3/2907 \times 10^2$
P5TP	$2/6146 \times 10$	$2/6146 \times 10$
P6TP	$7/4093$	$5/9943$

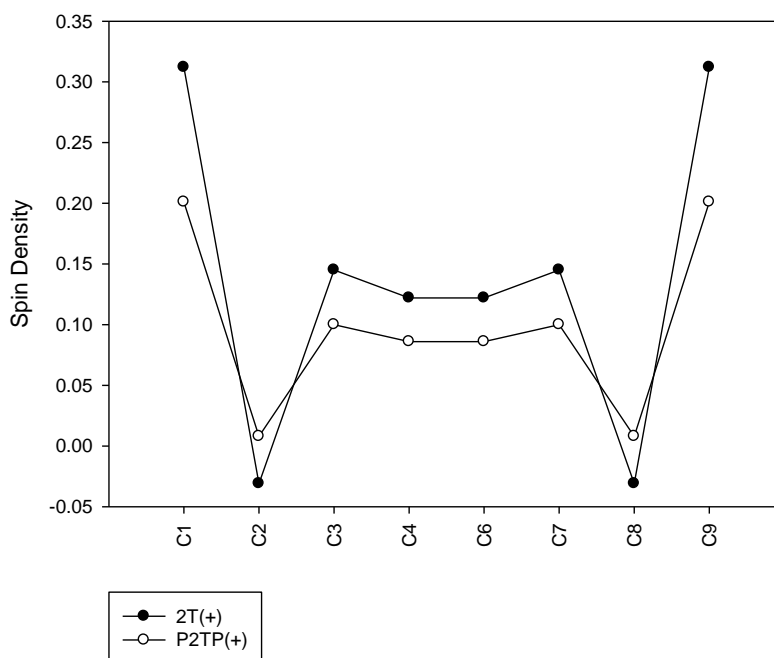
۳-۳-۵ توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه‌ها

مشخص گردیده است که توزیع یکنواخت چگالی اسپین در طول سیستم مزدوج، باعث غیر مستقر شدن بهتر بار در طول زنجیره و بهبود رسانایی می‌گردد [۵۲]. همچنین توزیع بار الکتریکی حلقه‌های مونومر در ایجاد جدایی بار و افزایش ممان دوقطبی که موجب تسهیل انتقال بار می‌گردد موثر است [۳۸]. در این بخش به بررسی چگالی اسپین و توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌ها می‌پردازیم.

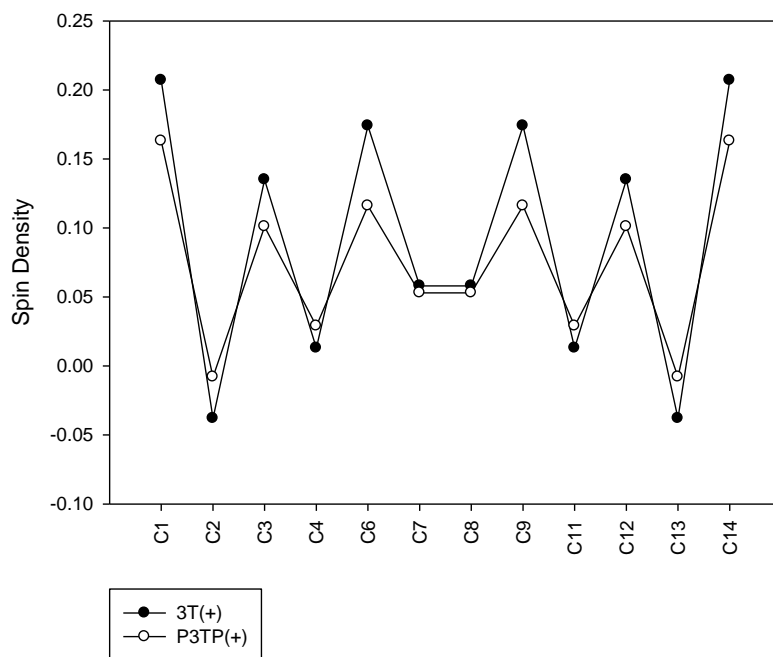
توزیع چگالی اسپین روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در nT ها و $PnTP$ ها به ترتیب در شکل-های (۳-۱۴)، (۳-۱۵)، (۳-۱۶)، (۳-۱۷) و (۳-۱۸) برای حالت کاتیونی، و شکل‌های (۳-۱۹)، (۳-۲۰)، (۳-۲۱)، (۳-۲۲) و (۳-۲۳) برای حالت آنیونی نشان داده شده است. بر اساس نمودارهای رسم شده مشاهده می‌شود که چگالی اسپین به صورت متقارن روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در الیگومرها تقسیم شده است. برای الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل چگالی اسپین به طور یکنواخت-تری در طول زنجیره‌ی کربنی توزیع شده که نشان دهنده‌ی بهبود در غیر مستقر شدن بار و در نتیجه بهبود رسانایی در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل، در مقایسه با الیگوتیوفن‌های متناظر است. با افزایش n ، چگالی حضور اسپین بر روی کربن‌های زنجیره کاهش می‌یابد زیرا تعداد کربن‌های زنجیره-ی مزدوج افزایش یافته و اسپین روی کربن‌های بیشتری غیر مستقر می‌گردد. در نمودارهای مربوط به توزیع چگالی اسپین مشاهده می‌شود که تغییرات چگالی اسپین در نمودارها به صورت زیگزاگی است که علت آن را به رزونانس اسپین در طول زنجیره‌ی مزدوج می‌توان نسبت داد. مقدار چگالی اسپین روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج تحت تاثیر عواملی مانند اتم‌های مجاور، اثر گروه‌های متصل، موقعیت فضایی کربن مورد نظر در طول زنجیره‌ی و همچنین نوع کربن مورد نظر (کربن نوع اول، دوم و یا سوم) قرار دارد.

توزیع بار الکتریکی روی هر یک از حلقه‌ها نیز برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جداول (۳-۱۵)، (۳-۱۶) و (۳-۱۷) آورده شده است. بررسی بار الکتریکی روی

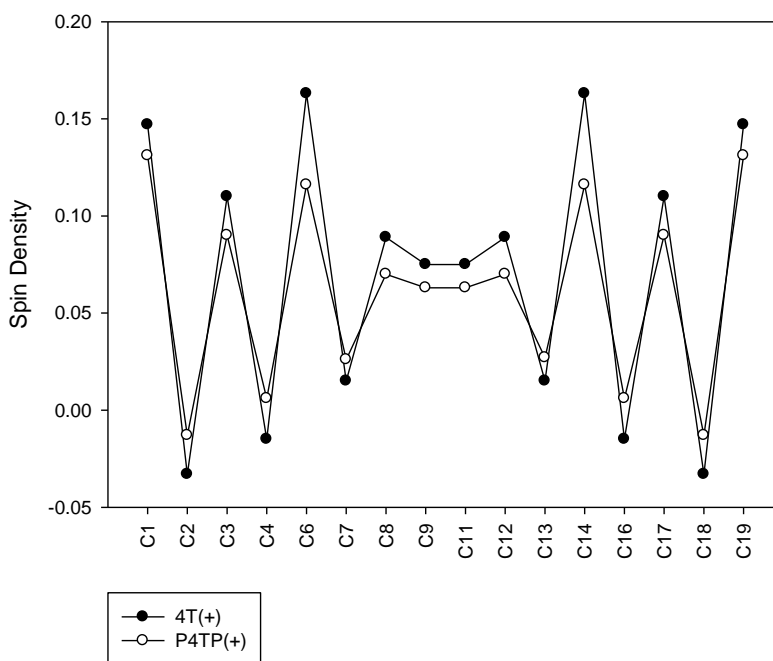
حلقه‌ها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی نشان می‌دهد که بار الکتریکی روی حلقه‌های متقارن یکسان است. بار الکتریکی روی حلقه‌های الیگوتیوفن‌ها در حالت خنثی بسیار کوچک است، جدایی بار بسیار اندک بوده و در نتیجه ممان دوقطبی کوچک می‌باشد. با بستن انتهای الیگوتیوفن‌ها با فنیل، اختلاف بار بین حلقه‌های تیوفن انتهایی با حلقه‌های تیوفن میانی بزرگ می‌شود که موجب تسهیل انتقال بار بین حلقه‌ها می‌گردد. بررسی بار الکتریکی روی حلقه‌های الیگوتیوفن‌ها در حالت‌های کاتیونی و آنیونی نشان می‌دهد که در این حالت‌ها نیز جدایی بار در الیگوتیوفن‌ها اندک است؛ اما پس از بستن الیگومر با فنیل جدایی بار بیشتر می‌شود. به طور کلی مشاهده می‌شود که در الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل جدایی بار بهتر صورت می‌گیرد که علت آن اثر الکترون کشندگی حلقه‌های فنیل در دو انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها است.



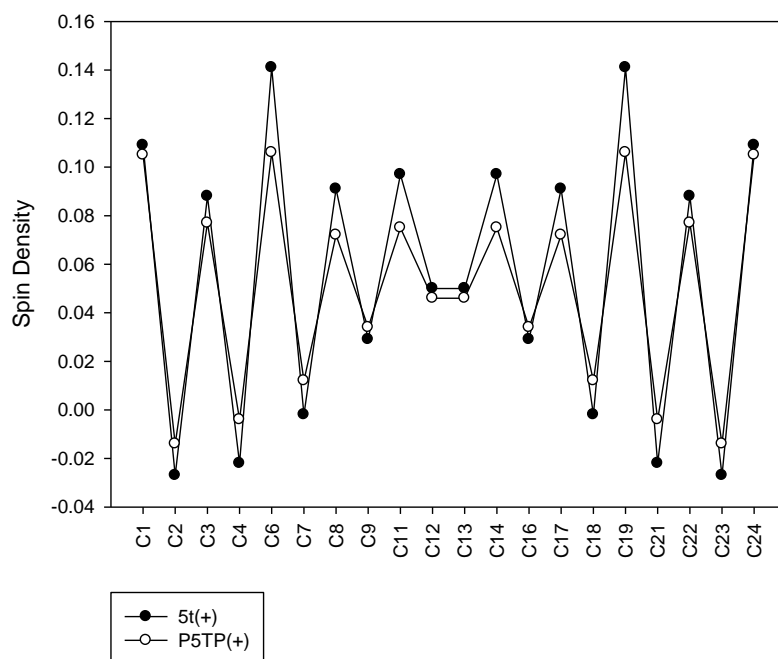
شکل (۳-۱۴) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 2T(+) و P2TP(+)



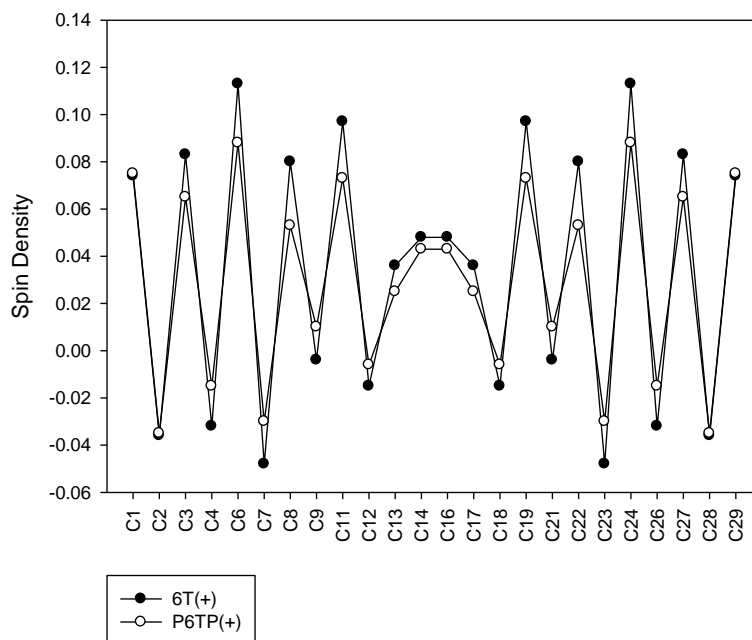
شکل (۳-۱۵) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(+) و P3TP(+)



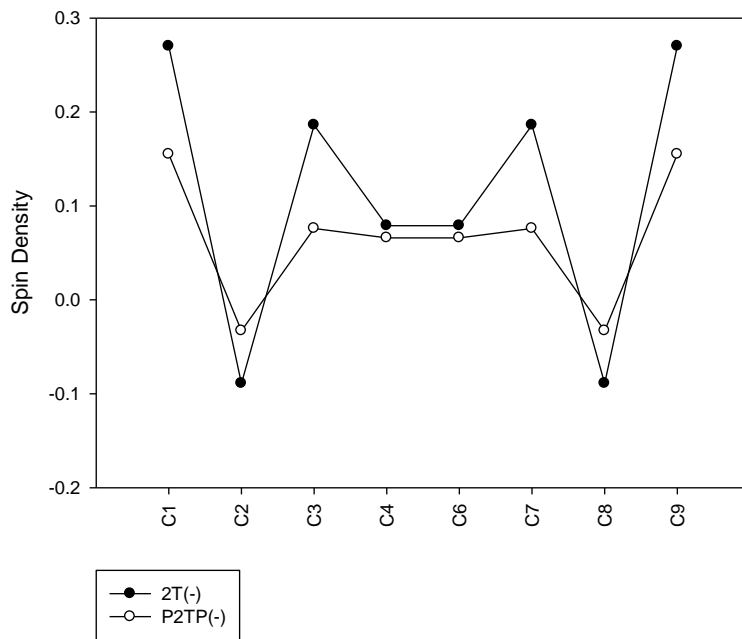
شکل (۳-۱۶) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(+) و P4TP(+)



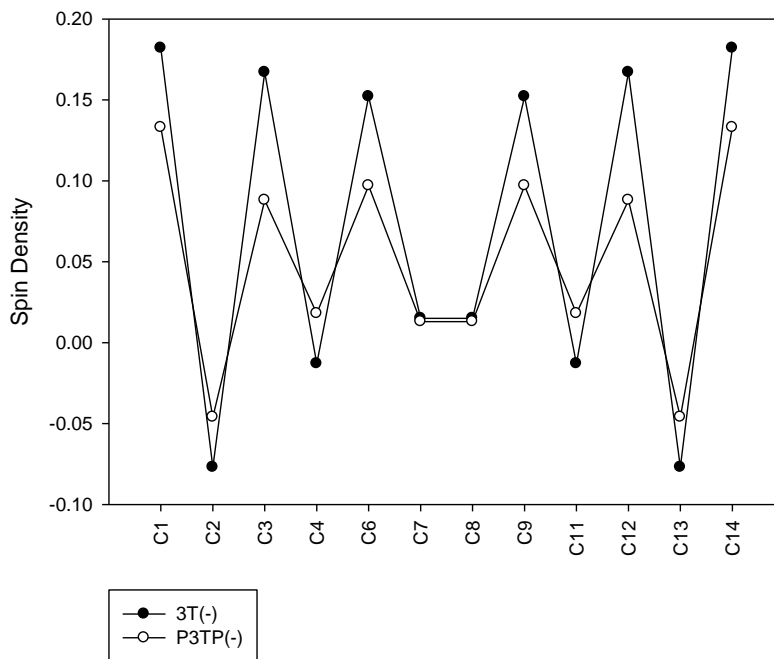
شکل (۳-۱۷) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(+) و P5TP(+)



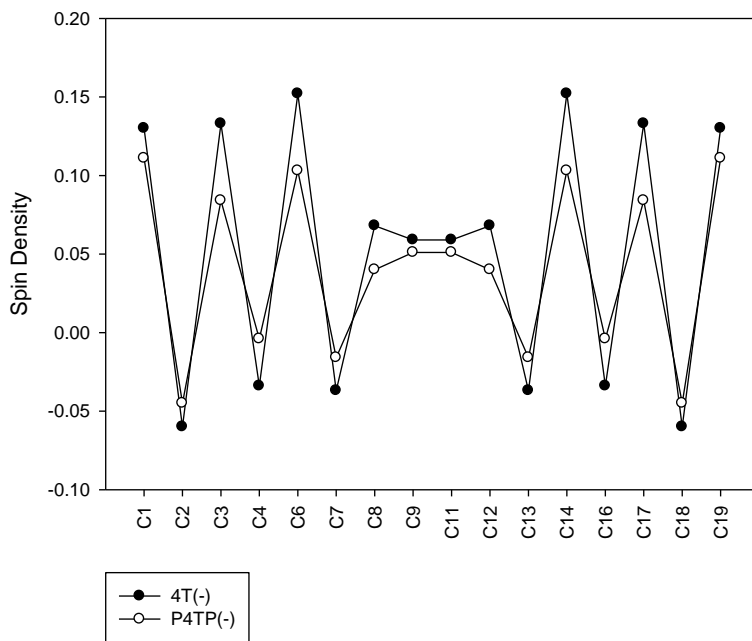
شکل (۳-۱۸) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(+) و P6TP(+)



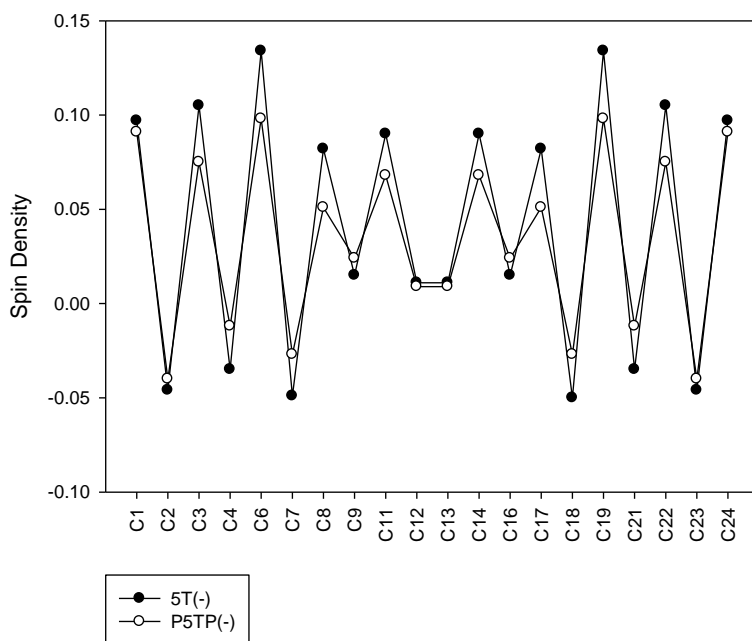
شکل (۳-۱۹) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 2T(-) و P2TP(-)



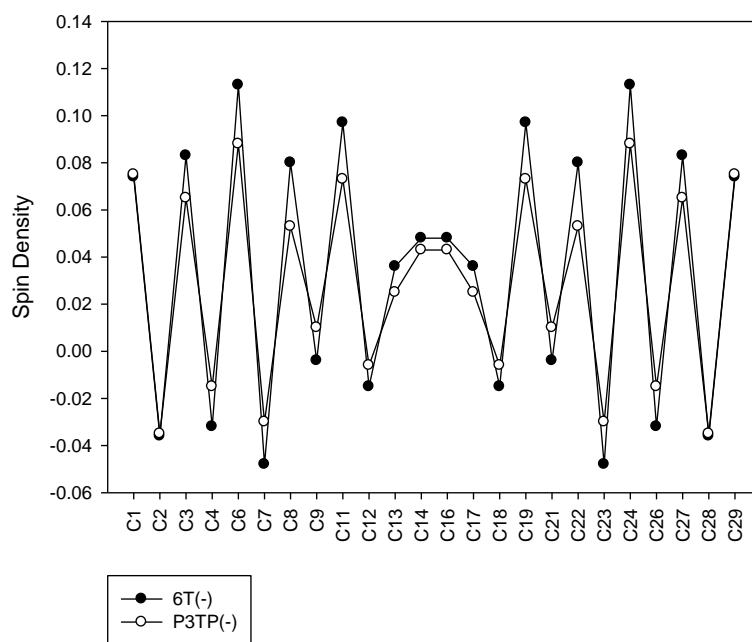
شکل (۳-۲۰) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(-) و P3TP(-)



شکل (۲۱-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(-) و P4TP(-)



شکل (۲۲-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(-) و P5TP(-)



شکل (۳-۲۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(-) و P6TP(-)

جدول (۳-۱۵) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nTها و PnTPها، در حالت خنثی

Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	P1	P2
2T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	-	-	-	-	-	-
3T	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۹	-۰/۰۰۴	-	-	-	-	-
4T	-۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	-	-	-	-
5T	-۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	-۰/۰۰۱	-	-	-
6T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۰	-	-
P2TP	-۰/۰۷۹	-۰/۰۷۹	-	-	-	-	۰/۰۷۹	۰/۰۷۹
P3TP	-۰/۰۷۶	-۰/۰۰۹	-۰/۰۷۶	-	-	-	۰/۰۸۱	۰/۰۸۱
P4TP	-۰/۰۷۵	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۷	-۰/۰۷۵	-	-	۰/۰۸۲	۰/۰۸۲
P5TP	-۰/۰۷۴	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۵	-۰/۰۷۴	-	۰/۰۸۲	۰/۰۸۲
P6TP	-۰/۰۷۴	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۵	-۰/۰۷۴	۰/۰۸۲	۰/۰۸۲

جدول (۳-۱۶) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nT و PnTPها، در حالت کاتیونی

Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	P1	P2
2T(+)	۰/۵۰۰	۰/۵۰۰	-	-	-	-	-	-
3T(+)	۰/۳۴۱	۰/۳۱۸	۰/۳۴۱	-	-	-	-	-
4T(+)	۰/۲۶۰	۰/۲۴۰	۰/۲۴۰	۰/۲۶۰	-	-	-	-
5T(+)	۰/۲۰۸	۰/۱۹۵	۰/۱۹۴	۰/۱۹۵	۰/۲۰۸	-	-	-
6T(+)	۰/۱۷۲	۰/۱۶۳	۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	۰/۱۶۳	۰/۱۷۲	-	-
P2TP(+)	۰/۱۷۷	۰/۱۷۷	-	-	-	-	۰/۳۲۳	۰/۳۲۳
P3TP(+)	۰/۱۲۷	۰/۲۱۱	۰/۱۲۷	-	-	-	۰/۲۶۷	۰/۲۶۷
P4TP(+)	۰/۰۹۱	۰/۱۷۸	۰/۱۷۸	۰/۰۹۱	-	-	۰/۲۳۱	۰/۲۳۱
P5TP(+)	۰/۰۶۴	۰/۱۵۲	۰/۱۵۶	۰/۱۵۲	۰/۰۶۴	-	۰/۲۰۶	۰/۲۰۶
P6TP(+)	۰/۰۴۴	۰/۱۳۰	۰/۱۳۸	۰/۱۳۸	۰/۱۳۰	۰/۰۴۴	۰/۱۸۷	۰/۱۸۷

جدول (۳-۱۷) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌های مونومر nT و PnTPها، در حالت آنیونی

Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	P1	P2
2T(-)	-۰/۵۰۰	-۰/۵۰۰	-	-	-	-	-	-
3T(-)	-۰/۳۵۳	-۰/۲۹۴	-۰/۳۵۳	-	-	-	-	-
4T(-)	-۰/۲۶۵	-۰/۲۳۵	-۰/۲۳۵	-۰/۲۶۵	-	-	-	-
5T(-)	-۰/۲۰۹	-۰/۱۸۸	-۰/۲۰۶	-۰/۱۸۸	-۰/۲۰۹	-	-	-
6T(-)	-۰/۱۷۰	-۰/۱۵۴	-۰/۱۷۶	-۰/۱۷۶	-۰/۱۵۴	-۰/۱۷۰	-	-
P2TP(-)	-۰/۳۳۷	-۰/۳۳۷	-	-	-	-	-۰/۱۶۳	-۰/۱۶۳
P3TP(-)	-۰/۲۸۳	-۰/۲۱۸	-۰/۲۸۳	-	-	-	-۰/۱۰۸	-۰/۱۰۸
P4TP(-)	-۰/۲۴۵	-۰/۱۸۴	-۰/۱۸۴	-۰/۲۴۵	-	-	-۰/۰۷۰	-۰/۰۷۰
P5TP(-)	-۰/۲۱۷	-۰/۱۵۸	-۰/۱۶۴	-۰/۱۵۸	-۰/۲۱۷	-	-۰/۰۴۳	-۰/۰۴۳
P6TP(-)	-۰/۱۹۴	-۰/۱۳۸	-۰/۱۴۶	-۰/۱۴۶	-۰/۱۳۸	-۰/۱۹۴	-۰/۰۲۲	-۰/۰۲۲

۳-۴ نتیجه گیری

در این پایان نامه به بررسی خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل پرداخته شده است. برای بررسی خصوصیات ساختاری، زوایای پیچشی، پارامتر تناوب پیوند، ضریب کینوئیدی و طول پیوندها مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بستن انتهای زنجیره الیگوتیوفن ها با گروه فنیل باعث کاهش زوایای پیچشی در این الیگومرها و نزدیک شدن ساختار آنها به ساختار مسطح می گردد. تفاوت طول پیوندهای یگانه و دوگانه ی زنجیره ی مزدوج در الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل کمتر شده که در غیر مستقر شدن بهتر بار موثر است. برای بررسی خصوصیات الکترونی، اوربیتال های پیشانی، طیف UV/Vis الیگومرها، انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی، سرعت تزریق حامل های بار، توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه ها مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی اوربیتال های پیشانی نشان داد که در الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل، شکاف نواری کاهش پیدا می کند. نتایج طیف های UV/Vis، جابه جایی قرمز و افزایش شدت انتقالات را برای الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل نشان می دهد. انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی، سد انرژی کمتری را برای تزریق حفره و الکترون در الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل نشان می دهند و به نظر می رسد در الیگوتیوفن ها تزریق الکترون راحت تر صورت می پذیرد. سرعت تزریق حامل های بار در الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل بسیار افزایش یافته است. توزیع چگالی اسپین در طول زنجیره ی مزدوج الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل یکنواخت تر می باشد. تفاوت بار الکتریکی روی حلقه ها در الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل افزایش یافته و باعث ایجاد ممان دوقطبی بزرگ تر و انتقال بهتر بار می گردد. به نظر می رسد بستن انتهای زنجیره ی الیگوتیوفن ها با گروه فنیل باعث بهبود خصوصیات ساختاری و الکترونی مرتبط با رسانایی این الیگومرها می گردد. همچنین نوع استخلاف (الکترون دهنده یا الکترون گیرنده) به کار برده شده در تعیین نوع رسانایی (نوع n یا p) می تواند موثر باشد. به

نظر می‌رسد این روش برای الیگومرهایی با طول زنجیره‌ی کوتاه موثر بوده اما با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری تاثیر چندانی بر خواص ساختاری و الکترونی این الیگومرها ندارد.

۳-۵ آینده‌نگری

با توجه به اهمیت پلیمرهای رسانا امروزه مطالعات فراوانی در جهت بهبود و تقویت خصوصیات مرتبط با رسانایی این پلیمرها و رفع نقایص موجود در حال انجام است. در این پایان‌نامه نیز با مطالعه بر روی الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل سعی بر بررسی روشی جهت بهبود خواص ساختاری و الکترونی این الیگومرها شده است. محاسبات ما روی ساختار و خواص الکترونی الیگوتیوفن‌ها و الیگوتیوفن‌های بسته شده با فنیل متمرکز بوده و نتایج به دست آمده به پیش‌بینی ما از رفتار این مولکول‌ها نزدیک می‌باشد. با این وجود پیشنهادهایی در خصوص بهبود نتایج و افق جدید در مطالعه‌ی این دسته از مواد وجود دارد. یکی از عوامل موثر در این خصوص استفاده از مرکز محاسبات مجهز و ابر رایانه‌ها می‌باشد که چالشی برای ما و بسیاری از پژوهشگران این حوزه می‌باشد. در حقیقت در صورت وجود امکانات سخت افزاری مناسب و زمان کافی، استفاده از روش‌های پیشرفته‌تر و دقیق‌تر و مجموعه پایه‌های گسترده‌تر احتمالاً ما را به نتایج دقیق‌تری خواهد رساند که به مقادیر واقعی نیز نزدیک‌تر است. همان‌طور که می‌دانیم، محاسبات انجام شده مربوط به فاز گازی است که برای بررسی دقیق‌تر پلیمرها باید محاسبات مربوط به اثرات محیطی و نیروهای بین مولکولی نیز در نظر گرفته شود. لذا اگر محاسبات در حلال‌هایی که پلیمر شدن تیوفن معمولاً در آن‌ها انجام می‌شود (مثل استونیتریل) تکرار شود و نتایج حاصل با نتایج به دست آمده از مطالعات تئوری در این پایان‌نامه مقایسه شود باعث بهبود نتایج خواهد شد. از دیگر زمینه‌های مرتبط با این پایان‌نامه، که می‌تواند مورد پژوهش محققان قرار گیرد، می‌توان به بررسی سایر پلیمرها و کوپلیمرهای رسانا و بررسی اثر استخلاف‌های گوناگون و موقعیت‌های مختلف قرارگیری استخلاف‌ها بر رسانایی این دسته از پلیمرها اشاره کرد که می‌تواند منجر به خواص جالب توجهی در آن‌ها گردد.

منابع

- [۱] استیونز ام. پی.، (۱۳۸۵)، "شیمی پلیمر"، شکروی ع. و خزایی ا.، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، تهران.
- [۲] عطارزاده ن.، (۱۳۸۷)، پایان نامه ارشد، "بهبود مقاومت به خوردگی پوشش های الکتروپلیمریزه پلی پیروول در حضور ساخارین و نانو ذرات مگنتینی"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۳] Skotheim T. A., (2002), "*Handbook of Conducting Polymers (Conjugated Polymers Processing and Applications)*", 3rd Ed, CRC-Press, Arizona.
- [۴] Bakhshi A. K. and Bahalla G., (2004) , "*Electrically conducting polymers: Materials of the twenty first century*", J. Sci. Ind. Res., 63, pp 715.
- [۵] Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C. and MacDiarmid A. G., (1977), "*Electrical conductivity in doped polyacetylene*", Phys. Rev. Lett., 39, pp 1098.
- [۶] Schopf G. and Kobmehl G., (1997), "*Polythiophenes – Electrically Conductive Polymers*", Springer, Berlin.
- [۷] Natta G., Mazzanti G. and Corradini P., (1958), "*Stereospecific polymerization of acetylene*", Rend. Accad. Naz. Lincei., 25, pp 3.
- [۸] Shirakawa H. and Ikeda S., (1971), "*Infrared spectra of polyacetylene*", Polym. J., 2, pp 231.
- [۹] Ito T., Shirakawa H. and Ikeda S., (1974), "*Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*", J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, pp 11.
- [۱۰] Available at "www.kva.se"
- [۱۱] Hadziioannou G. and Malliaras G. G., (2006), "*Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*", Volume 1, 2nd Ed, John Wiley & Sons, Weinheim.
- [۱۲] خرمی م.، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن با استفاده از روش های آغازین و نظریه ی تابعی چگالی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۱۳] ارسلانی ن.، دادرسی مدنی ا. و انتظامی ع. ا.، (۱۳۷۱)، "دوپه کردن پلیمرهای رسانای الکتریسیته"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پنجم، شماره سوم، صفحه ۱۵۶.

[۱۴] Kumar D. and Sharma R. C., (1998), "Advances in conductive Polymers, (Review Article)", Eur. Polym. J., 34, pp 1053.

[۱۵] Nigery P. J., MacDiarmid A. G. and Heeger A. J., (1979), "Electrochemistry of polyacetylene, $(CH)_x$: electrochemical doping of $(CH)_x$ films to the metallic state", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 96, pp 594.

[۱۶] Malinauskas A., (2001), "Chemical Deposition of Conducting Polymers", polymer., 42, pp 3957.

[۱۷] Atlas S. M., Pearce E. M. and Eirich F. R., (1993), "Polymers to the Year 2000 and Beyond: A Memorial Symposium for Herman F. Mark", J. Polym. Sci., Polym. Symp., 75, pp 238.

[۱۸] Nalwa H. S., (1997), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Volume 1, John Wiley & Sons, New York.

[۱۹] Miles M. J., Smith W. T. and Shapiro J. S., (2000), "Morphological Investigation by Atomic Forces Microscopy and Light Microscopy of Polymerized Polypyrrole Films", Polymer., 41, pp 3349.

[۲۰] مرادی مقامی ع.، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "الکتروپلیمریزاسیون فیلم‌های پلی(۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) PEDOT_h روی الکتروکد کربن شیشه‌ای و مطالعه‌ی تاثیر انتقال یون‌ها بر روی ویژگی‌های الکتروشیمیایی، مورفولوژی و ساختاری پلیمر در طی فرآیند ردوکس"، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران.

[۲۱] Dubios C. J., JR., (2003), Dissertation of Doctorate, "Donor-Acceptor Methodes For Band Gap Control In Conjugated Polymers", The Graduate School of University of Florida, University of Florida.

[۲۲] Freund M. S. and Deore B. A., (2007), "Self-Doped Conducting Polymers", John Wiley & Sons, New York.

[۲۳] Plochanski J., (1987), "Ionic Conductive Polymers", Mater. Sci. Forum., 21, pp 173.

[۲۴] Meixiang W., (2008), "Conducting Polymers with Micro Or Nanometer Structure", Springer, published with Tsinghua University Press, Beijing.

[۲۵] Tarkuc S., (2006), Thesis of Master of Science, "*Synthesis and Characterization of a New Soluble Polythiophene Derivative and Its Electrochromic Application*", The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara.

[۲۶] ارسال ن.، انتظامی ع. ا.، (۱۳۷۰)، "کاربردهای پلیمرهای رسانای الکتریسیته"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال چهارم، شماره دوم، صفحه ۹۴.

[۲۷] Funt B. L., Diaz A. F., (1991), "*Organic Electrochemistry: an Introduction and a guide*". Marcel Dekker, New York.

[۲۸] Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y., (1983), "*Characteristics of Electro-Optic Device Using Conducting Polymers, Polythiophene and Polypyrrole Films*", Jpn. J. Appl. Phys., 22, pp 412.

[۲۹] Available at "www.appliancemagazine.com"

[۳۰] Available at "www.msds.chem.ox.ac.uk"

[۳۱] Available at "www.wikipedia.com"

[۳۲] Sumpter W. C., (1944), "*The Chemistry of Isatin*", Chem. Rev., 34, pp 393.

[۳۳] گیل کریست تی.، (۱۳۸۰)، "شیمی هتروسیکل"، شفیع ع.، فرزاد فر ب.، حامدی فر ه. و هادی-زاده ف.، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.

[۳۴] Roncali J., (1992), "*Conjugated poly (thiophenes): Synthesis, Functionalization and Applications*", Chem. Rev., 92, pp 111.

[۳۵] Roncali J., (1992), "*Synthetic principles for Band gap control in linear π -Conjugated Systems*", Chem. Rev., 97, pp 173.

[۳۶] McCullough R. D., (1998), "*The Chemistry of Conducting Polythiophenes*", Adv. Mater., 10, pp 93.

[۳۷] Frommer J. E., (1986), "*Conducting polymer solutions*", Acc. Chem. Res., 19, pp 2.

[۳۸] Tachikawa H., Kawabata H., Ishida K. and Matsushige K., (2005), "*A DFT and direct MO dynamics study on the structures and electronic states of phenyl-capped terthiophene*", J. Organomet. Chem., 690, pp 2895.

- [۳۹] Zhang G. L., Zhang H., Li D. P., Chen D., Yu X. Y., Liu B. and Li Z. S., (2008), "End-substitution effect on the geometry and electronic structure of oligoheterocyclics", *Theor. Chem. Acc.*, 121, pp 109.
- [۴۰] Jensen F., (2007), "Introduction to Computational Chemistry", 2nd Ed, John Wiley & Sons, Chichester.
- [۴۱] Young D. C., (2001), "Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems", John Wiley & Sons, New York.
- [۴۲] لواین آی. ان.، (۱۳۸۴)، "شیمی کوانتومی"، جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپور غ. و جلیلی س.، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران.
- [۴۳] لواین آی. ان.، (۱۳۸۹)، "شیمی کوانتومی"، جلد دوم، ویرایش ششم، اسلامپور غ. و جلیلی س.، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران.
- [۴۴] لاله س.، (۱۳۸۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "۱- ساختار و خواص طیفی تیوفنولها و کمپلکس جیوه آنها، ۲- بررسی پیوند هیدروژنی در تترااستیل اتان (TAE)"، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [۴۵] Levine I. N., (2009), "Physical Chemistry", 6th Ed, McGraw-Hill, New York.
- [۴۶] Murrell J. N., Kettle S. F. A. and Tedder J. M., (1965), "Valence Theory", John Wiley & Sons, London.
- [۴۷] وصالی شریانی ا.، (۱۳۸۶)، "آموزش برنامه گوسین و هایپرکم با روش ساده"، چاپ اول، انتشارات اندیشه سرا، تهران.
- [۴۸] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [۴۹] Omrani A. and Sabzyan H., (2005), "Theoretical study of chloropyrroles as monomers for new conductive Polymers", *J. Phys. Chem. A.*, 109, pp 8874.

[50] Liu Y. L., Feng J. K. and Ren A. M., (2007), "*Theoretical study of optical and electronic properties of the bis-dipolar diphenylamino-encapped oligoarylfluorenes as promising light emitting materials*", J. Phys. Org. Chem., 20, pp 600.

[51] Dulal R. S., (2012), Thesis of Master of Science, "*Electrical Spin Injection into p-type Silicon using SiO₂- Cobalt Tunnel Devices: The Role of Schottky Barrier*", Department of Microtechnology and Nanoscience OF Chalmers University of Technology, Goteborg.

[52] Waltman R. J., Diaz A. F. and Bargon J., (1984), "*Substituent Effects in the Electropolymerization of Aromatic Heterocyclic Compounds*", J. Phys. Chem., 88, pp 4343.

Abstract:

In this thesis, we attended to polythiophene as a conducting polymer and investigated the influence of closing the end-side of oligothiophenes chain by phenyl group on the structural and electronic properties of oligothiophenes. The geometries of all of the studied oligomers were optimized at the DFT-B3LYP/6-31G** level of theory. Results of calculations on the structure of oligothiophenes show that, in phenyl-capped oligothiophenes, the torsional angles are smaller and their structures are close to planar. Length of single bond and double bond of conjugated system of phenyl-capped oligothiophenes are closer to each other and have a better condition for charge delocalization. Energy gap in phenyl-capped oligothiophenes is reduced in compare with corresponding oligothiophenes and cause to easy charge transfer along the oligomeric chain. Results of charge carrier injection rate show that, electron and hole injection rates of phenyl-capped oligothiophenes are more than corosponding oligothiophenes. Spin density distribution along the conjugated chain of phenyl-capped oligothiophenes have a fewer changes, which cause to better delocalization along the conjugated chain. Studies on electronic properties of oligomers show that, with increasing the length of oligomers chain, conducting properties of these materials is improved. Also the results show that, with increasing the length of the oligomers chain, the effect of phenyl-capped group is decreased.

Key words: Conducting polymers, Phenyl-capped oligothiophenes, Density functional theory, Structural properties, Electronic properties



Faculty of chemistry

**Theoretical investigation of structural and electronic
properties of phenyl end-capped oligothiophenes and its
derivatives**

Mohamad Gholami

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

Advisor:

Dr. Zeinab Moosavi Tekie

February 2013