

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با گروه‌های آلکیل آمین به
روش نظریه‌ی تابعی چگالی و هارتری-فاک

بهنوش کیا

استاد راهنما :
دکتر حسین نیکوفرد

بهمن ماه ۱۳۹۳

پیوست شماره ۲

تقدیم به پدر و مادر و برادر عزیزه

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از فود گذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین

پشتیبان است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت

می‌گراید

و به پاس محبت‌های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند

سپاس بی‌گران پروردگار یکتا را که هستیم بفشید و به طریق علم و دانش رهنمون شد و به همنشینی رهروان علم مفتخر نمود و فوشه‌چینی از علم و معرفت را روزیم ساخت.

به مقتضای ربوبیتش مرا در دامن پر مهر پدر و مادری دلسوز پرورش داد و روح و فکر مرا در مسیر کمال رشد داد. و دوستانی فراهم کرد که در کنارشان نشاط و تازگی را احساس کرده و در پیمودن مسیر احساس تنهایی نکنم. پس زبندهی هر ممد و ستایش اوست.

بر خود واجب می‌دانم از همه عزیزانی که مرا در مراحل مختلف این پایان‌نامه یاری کردند، قدردانی نمایم.

مراتب سپاس خود را از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مسین نیکوفرد به پاس زحمات بی‌دریغ و بردباری بی‌نظیرشان و نیز راهنمایی‌های ایشان در پیمودن این مسیر ابراز می‌کنم. همچنین از خانم دکتر زهرا کلانتر که زحمت مشاوره پایان‌نامه را بر عهده داشتند و همواره مرا مورد حمایت و راهنمایی فویش قرار دادند کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم، به ویژه خانم‌ها یکتا قاهری و لیلا حاجی اشرفی صمیمانه سپاسگزارم و برای این عزیزان آرزوی موفقیت دارم.

تعهد نامه

اینجانب بهنوش کیا دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با گروه‌های آلکیل آمین به روش نظریه تابعی چگالی و هارتری-فاک تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « University of Shahrood » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه، مولکول‌های الیگوتیوفن شامل دی‌مر، تری‌مر، تترامر، پنتامر، هگزامر، هپتامر و اکتامر که انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها توسط گروه‌های آلکیل آمین شامل متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین بسته شده‌اند مورد بررسی قرار گرفتند. محاسبات کوانتومی به منظور بررسی خواص ساختاری و الکترونی الیگومرهای مورد مطالعه با استفاده از دو روش نظریه‌ی تابعی چگالی و هارتری-فاک انجام گرفت که روش نظریه‌ی تابعی چگالی (در سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$) به عنوان بهترین روش انتخاب گردید. بررسی ساختار الیگوتیوفن‌ها نشان می‌دهد که الیگوتیوفن‌های بسته شده با گروه‌های آلکیل آمین در موقعیت‌های انتهایی زنجیره‌ی الیگومری، زوایای پیچشی کوچکتری نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی دارند و به ساختار مسطح نزدیک‌تر هستند. هم‌چنین طول پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن در سیستم π -مزدوج الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین به هم نزدیک‌تر شده‌اند که این موضوع نشان دهنده‌ی بهبود سیستم π -مزدوج زنجیره‌ی الیگومری می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که شکاف انرژی پس از بسته شدن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین کاهش یافته است. انجام محاسبات TD-DFT و بررسی طیف UV-Vis الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، کاهش در انرژی برانگیختگی را نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف نشان می‌دهد. هم‌چنین بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین موجب تسهیل سرعت تزریق حفره می‌گردد. انرژی انتقال بار در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف افزایش یافته که بیان‌گر غیرمستقر شدن بار در زنجیره‌ی الیگومری الیگوتیوفن‌ها می‌باشد. بررسی توزیع دانسیته‌ی اسپین در طول زنجیره‌ی مزدوج الیگوتیوفن‌ها و هم‌چنین بار الکتریکی حلقه‌های تیوفن زنجیره‌ی الیگومری پس از بسته شدن توسط آلکیل آمین، تسهیل در انتقال بار را نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف نشان می‌دهد. بررسی نتایج گونه‌های الیگومری باردار نشان می‌دهد که رادیکال-کاتیون‌ها و رادیکال-آنیون‌ها نسبت به

گونه‌های خنثی، رسانایی بهتری از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، پلی‌تیوفن‌های بسته شده با گروه‌های آلکیل آمین در حالت تقویت شده می‌توانند از رسانایی بیشتری برخوردار باشند.

کلمات کلیدی: پلیمرهای رسانا، الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، نظریه تابعی چگالی، روش هارتری فاک.

مقالات مستخرج از پایان نامه:

بررسی اثر استخلاف های آلکیل آمین به عنوان گروه های انتهایی بر سیستم مزدوج

الیگوتیوفن ها

(یازدهمین همایش ملی شیمی پیام نور، اصفهان، اردیبهشت ۹۳)

مطالعه اثر طول زنجیره الیگومری بر خواص الکترونی الیگوتیوفن های بسته شده با گروه

متیل آمین به روش نظریه تابعی چگالی

(یازدهمین همایش ملی شیمی پیام نور، اصفهان، اردیبهشت ۹۳)

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ مقدمه ۳
- ۲-۱ تیوفن ۶
- ۳-۱ پلی تیوفن ۷
- ۴-۱ الیگوتیوفن های دارای استخلاف ۸
- ۵-۱ آمین ها ۹
- ۶-۱ شیمی محاسباتی ۹
- ۷-۱ مکانیک کوانتومی ۱۰
- ۸-۱ روش های آغازین (ab initio) ۱۲
- ۹-۱ روش های نیمه تجربی ۱۳
- ۱۰-۱ نظریه ی تابعی چگالی (DFT) ۱۳
- ۱۱-۱ روش های مکانیک مولکولی ۱۴
- ۱۲-۱ مجموعه ی پایه ۱۴
- ۱۳-۱ افزودن توابع قطبش پذیر ۱۵
- ۱۴-۱ افزودن توابع نفوذی ۱۶

فصل دوم: روش های محاسباتی

- ۱-۲ روش محاسبات ۱۹

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ بهینه سازی ساختار هندسی الیگوتیوفن‌ها ۲۵
- ۲-۳ بررسی ساختاری الیگوتیوفن‌ها ۲۵
- ۱-۲-۳ مسطح بودن زنجیر الیگوتیوفن‌ها ۲۵
- ۲-۲-۳ پارامتر تناوب پیوند ۳۰
- ۳-۲-۳ ضریب کینوئیدی ۳۴
- ۴-۲-۳ طول پیوندهای سیستم مزدوج ۳۶
- ۳-۳ بررسی خصوصیات الکترونی الیگوتیوفن‌ها ۳۹
- ۱-۳-۳ اوربیتال‌های پیشانی ۳۹
- ۲-۳-۳ طیف UV-Vis الیگوتیوفن‌ها ۴۶
- ۳-۳-۳ انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون خواهی ۵۲
- ۴-۳-۳ سرعت تزریق حامل بار ۵۶
- ۵-۳-۳ انرژی انتقال بار ۶۰
- ۶-۳-۳ توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه‌ها ۶۲
- ۴-۳ نتیجه گیری ۶۹
- ۵-۳ آینده نگری ۷۱
- پیوست ۷۳
- منابع ۱۰۲

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول ۴
- شکل (۲-۱) تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن ۶
- شکل (۱-۲) نمایش الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه ۲۰
- شکل (۱-۳) نمایش زوایای پیچشی $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ و α_7 بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن در اکتامر BR8T ۲۵
- شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندهای $r_{\alpha\alpha}$ و $r_{\alpha\beta}$ و $r_{\beta\beta}$ و شماره‌گذاری اتم‌ها در اکتامر BR8T ۳۰
- شکل (۳-۳) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در (الف): تریمر 3T و BR3T، (ب): اکتامر 8T و BR8T ۳۸
- شکل (۴-۳) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در (الف): تریمر 3T، (ب): اکتامر 8T (شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین) ۴۵
- شکل (۵-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای تریمر 3T و BR3T و هپتامر 7T و BR7T ۵۱
- شکل (۶-۳) مقدار سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی ۵۷
- شکل (۷-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در (الف): دیمر 2T(+) و BR2T(+) اکتامر 8T(+) و BR8T(+) ۶۴
- شکل (۸-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در (الف): دیمر 2T(-) و BR2T(-) اکتامر 8T(-) و BR8T(-) ۶۵

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲) نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه ۱۹
- جدول (۲-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی مجموعه مولکول‌های دیمر با گروه‌های استخلافی متفاوت (بر حسب هارتری) ۲۱
- جدول (۳-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با متیل آمین (بر حسب هارتری) ۲۱
- جدول (۴-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با متیل آمین با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت (بر حسب هارتری) ۲۲
- جدول (۱-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT و $BRnT$ ها در حالت خنثی (بر حسب درجه) ۲۷
- جدول (۲-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT و $BRnT$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب درجه) ۲۸
- جدول (۳-۳) مقادیر زوایای پیچشی nT و $BRnT$ ها در حالت آنیونی (بر حسب درجه) ۲۹
- جدول (۴-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nT و $BRnT$ ها در حالت خنثی (بر حسب آنگستروم) ۳۱
- جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند در nT و $BRnT$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب آنگستروم) ۳۲
- جدول (۶-۳) مقادیر ضریب کینوئیدی، F_n ، برای nT و $BRnT$ ها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی ۳۵
- جدول (۷-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nT ها و $BRnT$ ها در حالت خنثی (بر حسب الکترون ولت) ۴۱
- جدول (۸-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nT ها و $BRnT$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب الکترون ولت) ۴۲

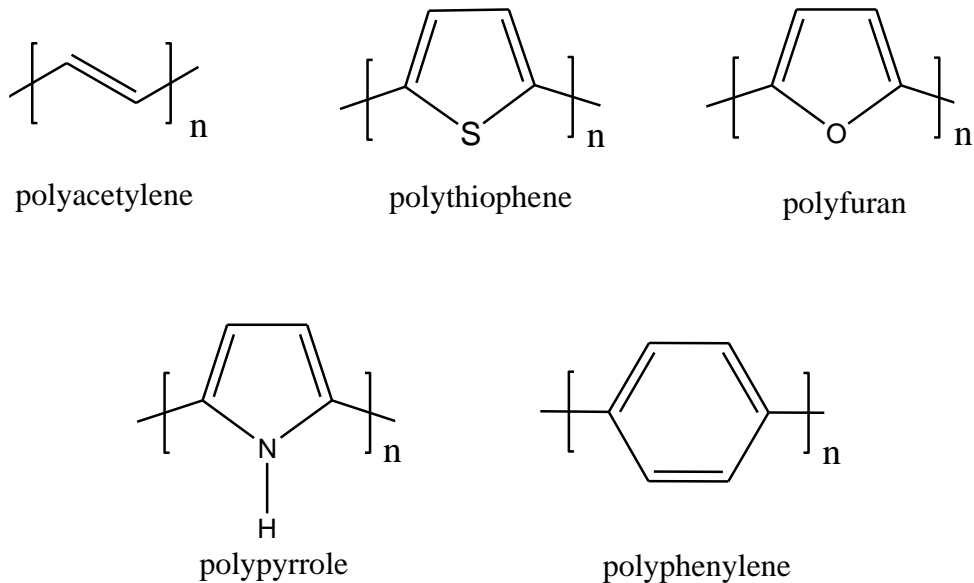
- جدول (۹-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nTها و
 BRnTها در حالت آنیونی (بر حسب الکترون ولت) ۴۳
- جدول (۱۰-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g ،
 و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت خنثی ۴۷
- جدول (۱۱-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g ،
 و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت کاتیونی ۴۸
- جدول (۱۲-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g ،
 و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت آنیونی ۴۹
- جدول (۱۳-۳) مقادیر انرژی‌های الکترونی nTها و BRnTها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی ۵۴
- جدول (۱۴-۳) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای nTها و BRnTها ۵۵
- جدول (۱۵-۳) مقادیر سرعت تزریق حامل‌های بار در BRnTها نسبت به nTهای متناظر ۵۹
- جدول (۱۶-۳) مقادیر انرژی انتقال بار بین اوربیتال‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده برای nTها
 و BRnTها (بر حسب کیلو کالری بر مول) ۶۱
- جدول (۱۷-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nTها و BRnTها
 (حالت خنثی) ۶۶
- جدول (۱۸-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nTها و BRnTها
 (حالت کاتیونی) ۶۷
- جدول (۱۹-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nTها و BRnTها
 (حالت آنیونی) ۶۸

فصل اول

مقدمه

پلیمرها^۱ ترکیباتی هستند که از تکرار کم و بیش منظم تعداد زیادی از گروه‌های اتمی یکسان و غیریکسان به وجود می‌آیند. گروه‌های اتمی تکرار شونده را واحدهای تکرار شونده می‌گویند. این واحدهای مونومری به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طویل خطی یا شاخه‌های جانبی به وجود می‌آورند [۱]. امروزه پلیمرها با قابلیت‌های فراوان و کاربردهای گسترده‌ای که در صنایع گوناگون دارند، بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش داده‌اند. دسته‌ای از پلیمرها، پلیمرهای مزدوج^۲ نامیده می‌شوند. یک پلیمر مزدوج در زنجیره‌ی خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارد و در حقیقت از یک مونومر غیراشباع پدید آمده است. شاید تا حدود ۴۰ سال پیش کسی تصور نمی‌کرد که یک پلیمر یا پلاستیک بتواند رسانای جریان الکتریسته باشد زیرا محصولات ساخته شده از پلیمرها رسانا بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور جریان الکتریسته از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل از مواد پلیمری در صنایع الکترونیکی استفاده می‌شود. برای مثال از آن‌ها برای عایق‌کاری کابل‌های انتقال الکتریسته، صفحات انتقال الکتریسته و روکش باطری‌ها استفاده می‌شود [۲]. از اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی که پلیمرهای مزدوج تولید شدند، این تصورات نیز تغییر کرد. پلیمرهای مزدوج می‌توانند رسانا باشند و الکترون‌ها را در طول زنجیر خود جابه‌جا کنند. این کشف شگفت‌انگیز شاخه‌ی جدیدی به نام پلیمرهای رسانای الکتریکی^۳ را در دانش پلیمر ایجاد نمود که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرد. ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

1-Polymers
2-Conjugated polymers
3-Electrically Conductive Polymers



شکل (۱-۱) ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول

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. پلیمرهای مزدوج علاوه بر 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 یا بهبود خواص مفید آنها تلاش گسترده‌ای انجام دهند. امروزه به دلیل آن که پلیمرهای مزدوج، رسانایی قابل ملاحظه‌ای دارند به آنها فلزات آلی^۱ یا فلزات سنتزی^۲ گفته می‌شود و نقش آنها 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 نیز گفته می‌شود [۴].

1-Organic Metals
2-Synthetic Metals

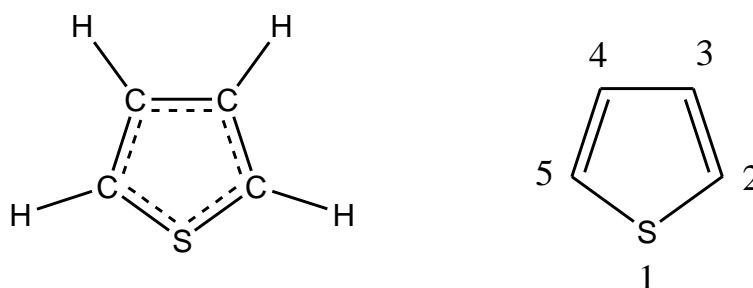
در بررسی پلیمرهای رسانا مشخص گردید که رسانایی این پلیمرها ثابت نبوده و بسته به شرایط سنتزی و نوع تقویتی که روی آنها انجام می‌گیرد می‌تواند متغیر باشد. یکی از ویژگی‌های بی‌نظیر پلیمرهای رسانا در مقایسه با نیمه‌رساناهای تجارتي و فلزات این است که با عمل تقویت^۱ توسط معرف‌های اکسنده و یا کاهنده، می‌توان رسانایی آنها را از محدوده‌ی عایق تا فلز کنترل کرد. این رسانایی متغیر، گستره‌ی وسیعی از رسانایی شامل نیمه رساناها تا محدوده‌ی فلزاتی مثل مس و آهن را در بر 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 بررسی اثر استخلاف‌های گوناگون بر خواص پلیمرهای مزدوج، اثر حلال، اثر نوع و میزان تقویت‌کننده^۲ها، روش‌های سنتزی متفاوت و تاثیر گونه‌های مسدود کننده زنجیره پلیمری بر پلیمرهای رسانا، زمینه‌ساز تحقیقات وسیع در این علم شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌های انجام مطالعات در این زمینه، استفاده از روش‌های شیمی محاسباتی است. با به کارگیری این روش‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای مناسب، می‌توان مسائل شیمیایی را با بررسی ساختار و خواص مولکول‌ها، به صورت نظری مورد مطالعه قرار داد. مطالعات محاسباتی می‌توانند به منظور یافتن نقطه‌ی شروعی برای سنتزهای آزمایشگاهی باشند و یا به عنوان روش کمکی جهت درک داده‌های تجربی مثل موقعیت و منشا نوارهای طیفی عمل نمایند. همچنین این روش‌ها می‌توانند امکان وجود مولکول‌های ناشناخته را پیش‌بینی کرده و یا مکانیزم واکنش‌هایی را که به آسانی امکان مطالعه‌ی آنها وجود ندارد ارائه دهند. بنابراین روش‌های محاسباتی می‌توانند به عنوان روش‌های مکمل در کنار روش‌های تجربی مورد توجه قرار گیرند. با پیشرفت سریع در فن‌آوری کامپیوترها و افزایش نرم‌افزارهای محاسباتی، انجام مطالعات نظری با استفاده از روش‌های شیمی محاسباتی گسترش زیادی یافته است [۵]. هدف این پایان‌نامه

1-Dopping
2-Dopant

بررسی خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن^۱ های بسته شده با استخلاف آلکیل آمین در موقعیت های α و α' زنجیر الیگوتیوفن به کمک شیمی محاسباتی است.

۲-۱ تیوفن

تیوفن یا تیوفوران یا تیاسیکلوپنتادیان با فرمول C_4H_4S یک ترکیب هتروسیکل آروماتیک است. این ترکیب 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 [۶]. تیوفن دارای ویسکوزیته‌ی 0.8712 سانتی پواز در دمای $0.2^\circ C$ و ویسکوزیته‌ی 0.6432 سانتی پواز در دمای $22/4^\circ C$ است. تیوفن یک ترکیب حلقوی آروماتیک با یک حلقه‌ی پنج‌ضلعی 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 پیوند CC متصل به گوگرد 1.34 \AA و طول پیوند CC دیگر، 1.41 \AA است [۷].



شکل (۲-۱) تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن

تیوفن در شرایط عادی پایدار است. این ماده در آب نامحلول و در بسیاری از حلال‌های آلی قابل حل است. تیوفن اشتعال پذیر، تا حدی سمی و محرک پوست و چشم است. اولین بار ویکتور میر^۲ در سال ۱۸۸۲ وجود آن را به صورت ناخالصی در بنزن حاصل از قطران زغال سنگ کشف کرد و برای نشان

1-Oligothiophene
2-Victor Meyer

دادن تشابه ظاهری آن به بنزن به آن نام تیوفن داد [۸]. محاسبات تئوری نشان داده است که میزان آروماتیسیته‌ی تیوفن کمتر از بنزن بوده و جفت الکترون‌های روی گوگرد به‌طور قابل توجهی در سیستم الکترونی π غیر مستقر هستند. تیوفن یک ترکیب غنی از الکترون است و اگرچه اتم گوگرد در تیوفن به‌طور نسبی غیر فعال است اما مراکز کربنی مجاور آن، یعنی موقعیتهای ۲ و ۵، نسبت به حمله‌ی الکترون‌دوست‌ها^۱ به شدت حساس و مستعد هستند. هالوژن‌ها (X) به سرعت با تیوفن ترکیب می‌شوند و C_4X_4S را می‌دهند [۷].

تیوفن به صورت طبیعی در بعضی فرآورده‌های گیاهی، تخم مرغ و مخمر وجود دارد؛ اما به عنوان جزئی از فرآورده‌های دارویی، مصنوعی و مواد رنگی اهمیت بیشتری دارد. هم اکنون 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 $200-700^\circ C$ است. روش دیگر ساخت تیوفن با استفاده از استیلن، وینیل کلراید و هیدروژن سولفید است [۹].

۳-۱ پلی تیوفن

از پلیمریزاسیون تیوفن، پلی تیوفن به دست می‌آید. پلی تیوفن به عنوان یکی از پلیمرهای رسانا به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که در دستگاه‌های مختلف از جمله اپتیک غیر خطی^۲، دیودهای شاتکی^۳، دیودهای نشر نور آلی^۴ (OLEDs)، فیلم نازک ترانزیستورهای میدان موثر^۵ (FETs) و... دارد توجه بسیاری از مراکز تحقیقاتی و پژوهشی را به خود جلب کرده است [۱۰، ۱۱].

1-Electrophile

2-Nonlinear optics

3-Schottky diodes

4-Organic light-emitting diodes

5-Thin-film field-effect transistors

پلی تیوفن‌ها نسبت به پلیمرهای رسانایی مثل پلی‌استیلن‌ها پایداری محیطی بالاتری نشان می‌دهند اما از نظر حلالیت، تاکنون فقط حلالیت آن‌ها در حلال‌های آلی و مخلوط‌هایی مثل آرسنیک‌تری‌فلوراید و آرسنیک‌پنتا‌فلوراید گزارش شده است [۱۲،۱۳]. اتصال گروه‌های آلکیل به پلی تیوفن این پلیمر را از نظر حلالیت ارتقا می‌دهد. پلیمرشدن تیوفن از موقعیت α و α' (کربن‌های مجاور اتم گوگرد در حلقه تیوفن یا به عبارتی موقعیت‌های ۲ و ۵) صورت می‌گیرد و استخلاف حلقه در موقعیت β و β' (کربن‌های دورتر از گوگرد یا موقعیت ۳ و ۴) انجام می‌گیرد [۵].

۴-۱ الیگوتیوفن‌های دارای استخلاف

هرچند استفاده از الیگوتیوفن‌ها به عنوان تجهیزات مولکولی با کارایی بالا مانند نیمه‌رساناهای آلی امکان پذیر است ولی مشکل پایداری شیمیایی این مواد وجود دارد. در واقع بزرگ‌ترین اندازه‌ی الیگوتیوفن‌های بدون زنجیر جانبی که تا کنون شناخته شده شامل اکتامر ($n=8$)، که n تعداد حلقه‌های تیوفن می‌باشد) است. یکی از روش‌های مورد استفاده برای تهیه الیگوتیوفن‌هایی با پایداری بالا و خواص شیمیایی و الکترونی بهتر، استفاده از گروه‌های استخلافی در ساختار الیگوتیوفن‌هاست که به دو صورت انجام می‌شود. روش اول استخلاف کردن موقعیت‌های ۳ و ۴ حلقه‌های تیوفن (موقعیت β) است. الیگوتیوفن دارای استخلاف آلکیل در موقعیت β بیشترین تعداد 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 دوم بستن انتهای الیگومرها (موقعیت‌های α و α') با یک گروه استخلافی می‌باشد [۱۴].

۱-۵ آمین‌ها

آمین‌ها از جمله ترکیب‌های آلی هستند که خصلت بازی قابل ملاحظه‌ای دارند. آمین‌ها به صورت گسترده‌ای در بافت سلولی گیاهان و جانوران وجود دارند. مثلاً تری متیل آمین در بافت‌های حیوانی وجود دارد [۱۵]. آمین‌ها دارای فرمول کلی R_3N ، R_2NH ، RNH_2 یا R_3N هستند که در آن‌ها R یک گروه آلکیل یا آریل می‌باشد. بر حسب شمار گروه‌های متصل به نیتروژن، آمین‌ها به سه دسته‌ی نوع اول، نوع دوم و نوع سوم تقسیم می‌شوند. آمین‌ها ترکیبات قطبی هستند و به استثنای آمین‌های نوع سوم، می‌توانند پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی تشکیل دهند. دمای جوش آمین‌ها بالاتر از دمای جوش ترکیب‌های غیرقطبی با وزن مولکولی یکسان است اما از دمای جوش الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک پایین‌تر است. همه‌ی آمین‌ها می‌توانند با آب پیوند هیدروژنی تشکیل دهند در نتیجه آمین‌های کوچک‌تر کاملاً در آب محلول‌اند. مرز این انحلال‌پذیری، ترکیب‌های شش کربنی است. آمین‌ها در حلال‌هایی با قطبیت کم مانند اتر، الکل، بنزن و ... حل می‌شوند. متیل آمین‌ها و اتیل آمین‌ها بویی شبیه آمونیاک دارند و آلکیل آمین‌های بالاتر بوی ماهی می‌دهند [۱۶].

۱-۶ شیمی محاسباتی

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 نویی 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 چند هزار ذره به دست آورد [۱۷].

نظریه‌ها، مدل‌ها و تقریب‌ها ابزارهای بسیار قوی در درک و دریافت مبانی شیمی محسوب می‌شوند، بنابراین دنیای شیمی محاسباتی ابزاری بسیار مهم و قدرتمند برای درک دنیای شیمی و رسیدن به نتایج ارزشمند خواهد بود [۱۸]. دو حوزه‌ی وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آن‌ها اختصاص دارد: مکانیک مولکولی^۱ و نظریه‌ی ساختار الکترونی^۲ (مکانیک کوانتومی^۳).

روش‌های مکانیک مولکولی برای پیش‌بینی ساختار و خواص مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک بهره می‌برند و محاسباتی را انجام می‌دهند که به برهم‌کنش‌های بین هسته‌ای مربوط می‌شود و صریحاً در مورد الکترون‌های یک سیستم مولکولی بحث نمی‌کنند. در حالی که روش‌های ساختار الکترونی بر مبنای روابط بنیادی فیزیک کوانتومی بنا نهاده شده‌اند. مکانیک کوانتومی بنیادی‌تر از مکانیک نیوتونی و الکترومغناطیس کلاسیک است زیرا در مقیاس‌های اتمی و زیر اتمی که این نظریه‌ها با شکست مواجه می‌شوند، می‌تواند با دقت زیادی بسیاری از پدیده‌ها را توصیف کند. بسیاری از شاخه‌های علمی مانند فیزیک ماده‌ی چگال، فیزیک اتمی، شیمی کوانتومی، شیمی محاسباتی و ... از مکانیک کوانتومی به عنوان چارچوب خود استفاده می‌کنند [۱۹].

۷-۱ مکانیک کوانتومی

مکانیک کوانتومی شاخه‌ای بنیادی از فیزیک نظری است که با پدیده‌های فیزیکی در مقیاس میکروسکوپی سرو کار دارد. در این مقیاس، گُنش‌های فیزیکی در حد و اندازه‌های ثابت پلانک هستند. بنیادی‌ترین تفاوت مکانیک کوانتومی با مکانیک کلاسیک در قلمرو کوانتومی است که به ذرات در اندازه‌های اتمی و زیراتمی می‌پردازد [۲۰]. در این روش، حالت یک سیستم به وسیله‌ی تابعی (Ψ) از مختصات و زمان توصیف می‌شود. این تابع، که تابع حالت یا تابع موج نامیده می‌شود، تمام اطلاعاتی

1-Molecular Mechanics

2-Electronic Structure Theory

3-Quantum Mechanics

را که بتوان درباره سیستم تعیین کرد، شامل می‌شود. بعلاوه فرض می‌شود که Ψ تک مقدار، پیوسته و بطور مربعی انتگرال پذیر است [۲۱]. برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، به معادله‌ای نیاز داریم 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^۱ فیزیکدان اتریشی کشف شد. فرم کلی این معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

که در این معادله \hat{H} عملگر هامیلتونی^۲، و E انرژی است. به زبان ریاضی معادله‌ای به این شکل یک ویژه معادله^۳ نامیده می‌شود، و در آن Ψ ویژه تابع^۴ و E ویژه مقدار^۵ است.

معادله‌ی شرودینگر برای اتم یک الکترونی به طور دقیق قابل حل است. به هر حال، این معادله برای اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها، به علت وجود جمله‌های دافعه‌ی بین الکترونی در هامیلتونی، در هیچ یک از دستگاه‌های مختصاتی جدایی پذیر نیست و نمی‌توان آن را به طور دقیق حل کرد. بنابراین باید از روش‌های تقریبی برای حل این معادله استفاده نمود. یکی از تقریب‌هایی که برای سادگی محاسبات و امکان حل معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های بزرگ به کار گرفته می‌شود، تقریب بورن-اپنهایمر^۶ است. در این تقریب از حرکت هسته‌ها، به دلیل جرم بیشتر نسبت به الکترون‌ها، صرف نظر می‌شود. در نتیجه الکترون‌ها در یک پتانسیل ناشی از هسته‌های ثابت حرکت می‌کنند.

1-E. Schrödinger
 2-Hamiltonian Operator
 3-Eigenequation
 4-Eigenfunction
 5-Eigenvalue
 6-Born-Oppenheimer

به طور کلی چهار روش اصلی برای محاسبه خواص مولکولی وجود دارد که عبارتند از: روش‌های آغازین، روش‌های نیمه تجربی، روش تابعی چگالی و روش مکانیک مولکولی [۲۲، ۲۳]. در ادامه توضیح مختصری درباره‌ی هریک از این روش‌ها خواهیم داد.

۸-۱ روش‌های آغازین (ab initio)

عبارت ab initio یک عبارت لاتین به معنی از آغاز است. در این روش، یک الگو برای تابع موج الکترونی انتخاب می‌شود و خواص شیمی کوانتومی سیستم‌ها با استفاده از حل معادله‌ی شرودینگر و بدون به کارگیری پارامترهای تجربی و یا نیمه تجربی بررسی می‌شوند و نتیجه کلی این محاسبات حل صریح معادله شرودینگر است.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_{in}e^2}{r_{in}} \right] \Psi = E\Psi \quad (۲-۱)$$

که در آن n شماره مربوط به هسته‌ها و i و j به الکترون‌ها مربوط است. در معادله‌ی (۳-۱) اولین جمله عبارت است از عملگر انرژی مربوط به انرژی سننتیکی یا جنبشی الکترون‌ها و m_e جرم الکترون است. جمله‌ی دوم بیانگر دافعه‌ی بین الکترون‌هایی است که فاصله‌شان r_{ij} است، و 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 [۶].

با استفاده از این روش محاسباتی می‌توان اطلاعاتی راجع به انرژی کل مولکول و سطوح انرژی پتانسیل به دست آورد. سطوح انرژی پتانسیل می‌تواند در شناسایی شکل هندسی مولکول راه گشا باشد. سطوح انرژی پتانسیل هم‌چنین دست‌یابی به حالت‌های ایستای سطح انرژی پتانسیل برای شناخت ایزومرهای مختلف و ساختارهای گذار مربوط به تبدیل ایزومرها را امکان‌پذیر می‌سازد. از طرفی محاسبه‌ی کمیت‌های ترموشیمیایی مانند آنتالپی تشکیل نیز امکان‌پذیر می‌شود. گستره‌ی

وسیعی از روش‌های آغازین برای انجام محاسبات کوانتومی وجود دارند که پرکاربردترین آن، روش هارتری-فاک می‌باشد [۱۹].

۹-۱ روش‌های نیمه تجربی

اگرچه روش‌های نیمه تجربی در شیمی کوانتومی بر پایه‌ی اصول هارتری-فاک هستند، اما برای ساده‌سازی محاسبات بعضی از پارامترهای حاصل از داده‌های تجربی در آن‌ها وارد می‌شود. این روش‌ها در حل معادله‌ی شرودینگر با اعمال یک سری تقریب، از یک عملگر هامیلتونی ساده‌تر نسبت به هامیلتونی واقعی استفاده می‌کنند. این نوع روش‌ها بسیار با اهمیت هستند، زیرا برای مولکول‌های بزرگ، روش‌های کامل هارتری-فاک بدون این تقریب‌ها بسیار زمان‌بر می‌باشند [۲۴].

۱۰-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌ی تابعی چگالی مبتنی بر قضیه‌ای است که هوهنبرگ^۱ و کوهن^۲ در سال ۱۹۶۴ به اثبات رساندند. بر پایه‌ی این نظریه به‌جای تابع موج، تابع چگالی الکترون‌های دستگاه چند الکترونی در کلیه‌ی محاسبات به عنوان متغیر اساسی به کار گرفته می‌شود. یکی از مزایای مهم تابع چگالی احتمال این است که فقط تابعی از سه مختصه‌ی فضایی است زیرا الکترون‌ها را به صورت ابر الکترونی در نظر می‌گیرد. در حالی که تابع موج برای یک سیستم n ذره‌ای، تابعی از $4n$ مختصه می‌باشد (برای هر ذره سه مختصه‌ی فضایی و یک مختصه‌ی اسپینی) [۲۳].

در ادامه‌ی این تحقیقات، کوهن و شام^۳ در سال ۱۹۶۵ به معادله‌ای دست یافتند که انرژی الکترونی را بر حسب دانسیته‌ی احتمال الکترونی ρ ، تابعی $E_{xc}[\rho]$ و مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کهن-شم بیان می‌کند. ρ به صورت ترکیب خطی از توابع پایه که از نظر شکل ریاضی مشابه اوربیتال‌های هارتری-فاک هستند، توصیف می‌شود و درمیان حاصل از این توابع، اوربیتال‌های

1-Hohenberg
2-Kohn
3-Sham

کهن-شام نام دارند. این اوربیتال‌ها از حل معادلات تک الکترونی $F_{ks} \varphi_{ks,i} = \varepsilon_{ks,i} \varphi_{ks,i}$ حاصل می‌شوند که در آن F_{ks} ، عملگر کوهن-شام، عملگری یک الکترونی و متشکل از چندین جمله است. یکی از این جملات پتانسیل تبادل-همبستگی V_{xc} است که از روی E_{xc} محاسبه می‌شود. مشکل اساسی در به‌کارگیری معادلات کهن-شم در مورد اکثر سیستم‌ها، نامعلوم بودن نوع وابستگی تابعی انرژی تبادل-همبستگی، به دانسیته‌ی الکترونی است. بنابراین در این مرحله با استفاده از تقریب‌های مختلف، انرژی تبادل-همبستگی به صورت تابعی از دانسیته‌ی الکترونی محاسبه می‌شود [۱۷].

۱-۱۱ روش‌های مکانیک مولکولی

این روش که قوانین فیزیک کلاسیک را برای تعیین ساختار و خواص مولکولی به کار می‌گیرد، به طور صریح حرکت الکترون‌ها را در سیستم مولکولی مورد بررسی قرار نمی‌دهد و محاسبات در این روش بر اساس برهم‌کنش میان هسته‌ها انجام می‌گیرد و تاثیرات الکترونی به طور ضمنی و به طریق پارامتری در میدان‌های نیرو لحاظ می‌شوند. این تقریب، روش‌های مکانیک مولکولی را از نظر محاسباتی کم هزینه ساخته و آن‌ها را برای سیستم‌های بسیار بزرگ شامل چندین هزار اتم نیز قابل استفاده نموده است. در هر حال، نادیده انگاشتن الکترون‌ها موجب شده که این روش‌ها در رابطه با مسائلی که در آن‌ها اثرات الکترونی نقش عمده‌ای را عهده‌دار هستند و نیز محاسبه‌ی خواص مولکولی که به اطلاعات دقیق الکترونی وابسته‌اند کارایی چندانی نداشته باشد [۱۹].

۱-۱۲ مجموعه‌ی پایه^۱

استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب، شرط اصلی برای موفقیت در محاسبات مکانیک کوانتومی به شمار می‌آید. مجموعه‌های پایه، مجموعه‌ای از توابع هستند که برای توصیف شکل اوربیتال‌ها در اتم‌ها به کار می‌روند. اوربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی توابع پایه حاصل می‌شوند. مجموعه‌های پایه معمولاً ترکیب خطی از توابع مربوط به اوربیتال‌های اتمی مستقر در مرکز اتم‌ها

1-Basis Set

هستند که با ضرایب مختلف بیان می‌شوند. در محاسبات ساختار الکترونی از توابع نوع اسلیتر^۱ (STO) که دارای عامل $e^{-\alpha r}$ می‌باشد و توابع نوع گوسی^۲ (GTO) که دارای عامل $e^{-\alpha r^2}$ است، استفاده می‌شود. اوربیتال‌های اسلیتری نسبت به اوربیتال‌های گوسی توصیف بهتری از توابع موج ارائه می‌کنند اما انتگرال‌های مربوط به توابع گوسی به صورت تحلیلی قابل ارزیابی هستند؛ در حالی که ارزیابی انتگرال‌های مربوط به توابع اسلیتری تنها از طریق حل عددی امکان‌پذیر است که بسیار زمان‌بر می‌باشد. بنابراین مجموعه‌های پایه‌ی STO، گاهی تنها برای محاسبات با دقت‌های بسیار بالا به کار می‌رود اما امروزه اغلب محاسبات با مجموعه‌های پایه‌ی GTO صورت می‌گیرد [۱۷].

نمای کلی مجموعه‌های پایه ترکیبی از چند عدد مانند 3-21G می‌باشد که در این مجموعه‌ی پایه عدد ۳ معرف تعداد اوربیتال‌های اولیه است که نماینده‌ی اوربیتال‌های اتمی لایه داخلی هستند. دو عدد بعدی نماینده‌ی اوربیتال‌های والانس هستند که به ترتیب عدد اول نماینده‌ی تابع اوربیتال‌های والانس منقبض شده‌ای است که از دو تابع اوربیتال اولیه ساخته شده است و عدد دوم یک تابع اوربیتال اولیه منفرد گوسی است. اوربیتال‌های اولیه‌ی مورد استفاده در یک مجموعه‌ی پایه در یک پیش محاسبه روی اتم‌ها بهینه می‌شود و مجموعه پایه‌های به دست آمده می‌توانند با افزودن توابع قطبش پذیر و توابع نفوذی توسعه یابند که در ادامه توضیح مختصری در مورد هر کدام از این توابع خواهیم داد [۲۵].

۱-۱۳ افزودن توابع قطبش پذیر^۳

مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده با افزودن اوربیتال‌هایی با اندازه حرکت زاویه‌ای مشخص، شکل اوربیتال‌ها و توزیع آن‌ها در فضا را بهبود می‌دهند. در این صورت دانسیته‌ی بار به مناطق دور از هسته نیز منتقل شده و وارد مناطق پیوندی در مولکول مورد نظر می‌گردد. عموماً هر اوربیتال با اندازه

1-Slater Type Function
2-Gaussian Type Function
3-Polarization functions

حرکت اوربیتالی 1 توسط یک تابع اوربیتالی $l+1$ قطبیده می‌شود. به عنوان مثال برای اتم کربن که در لایه‌ی والانس دارای اوربیتال p است، توابع قطبیده‌ی نوع d اضافه می‌شود، در حالی که به اتم‌های هیدروژن، توابع p و به فلزات واسطه توابع f اضافه می‌شود. توابع قطبیده‌ی اضافه شده پس از نماد G و به صورت دو ستاره (*) نشان داده می‌شوند. علامت ستاره‌ی اول مربوط به افزودن یک دسته اوربیتال قطبیده به اتم‌های غیر هیدروژنی و علامت ستاره‌ی دوم (در صورت وجود) نشان‌گر افزودن اوربیتال قطبیده به اتم‌های هیدروژنی است. همچنین می‌توان این نمادها را به صورت نماد d, p در کنار مجموعه‌های پایه نیز نشان داد [۱۷].

۱-۱۴ افزودن توابع نفوذی^۱

نماد دیگری که ممکن است در مجموعه‌ی پایه دیده شود علامت + است که یک تابع p بزرگ‌تر به اتم‌های سنگین (به جز هیدروژن و هلیم) اضافه می‌کند. در صورتی که از دو علامت + در مجموعه‌ی پایه استفاده شود، علامت + دوم یک تابع p بزرگ‌تر به اتم‌های سنگین (به جز هیدروژن و هلیم) و یک تابع s بزرگ‌تر به اتم‌های سبک (هیدروژن و هلیم) اضافه می‌کند. به این توابع، توابع نفوذی می‌گویند که برای بررسی آنیون‌ها و حالت‌های برانگیخته مناسب‌اند [۲۵].

با اضافه شدن هر کدام از این توابع، مجموعه‌ی پایه بزرگ‌تر شده و سرعت محاسبات افزایش می‌یابد که نیاز به امکانات سخت‌افزاری بهتری می‌باشد. هر پژوهش‌گر با توجه به امکانات موجود، زمان در اختیار و سطحی از صحت نتایج که قابل قبول است باید مناسب‌ترین مجموعه‌ی پایه را برگزیند.

1-Diffuse functions

فصل دوم

روش‌های محاسباتی

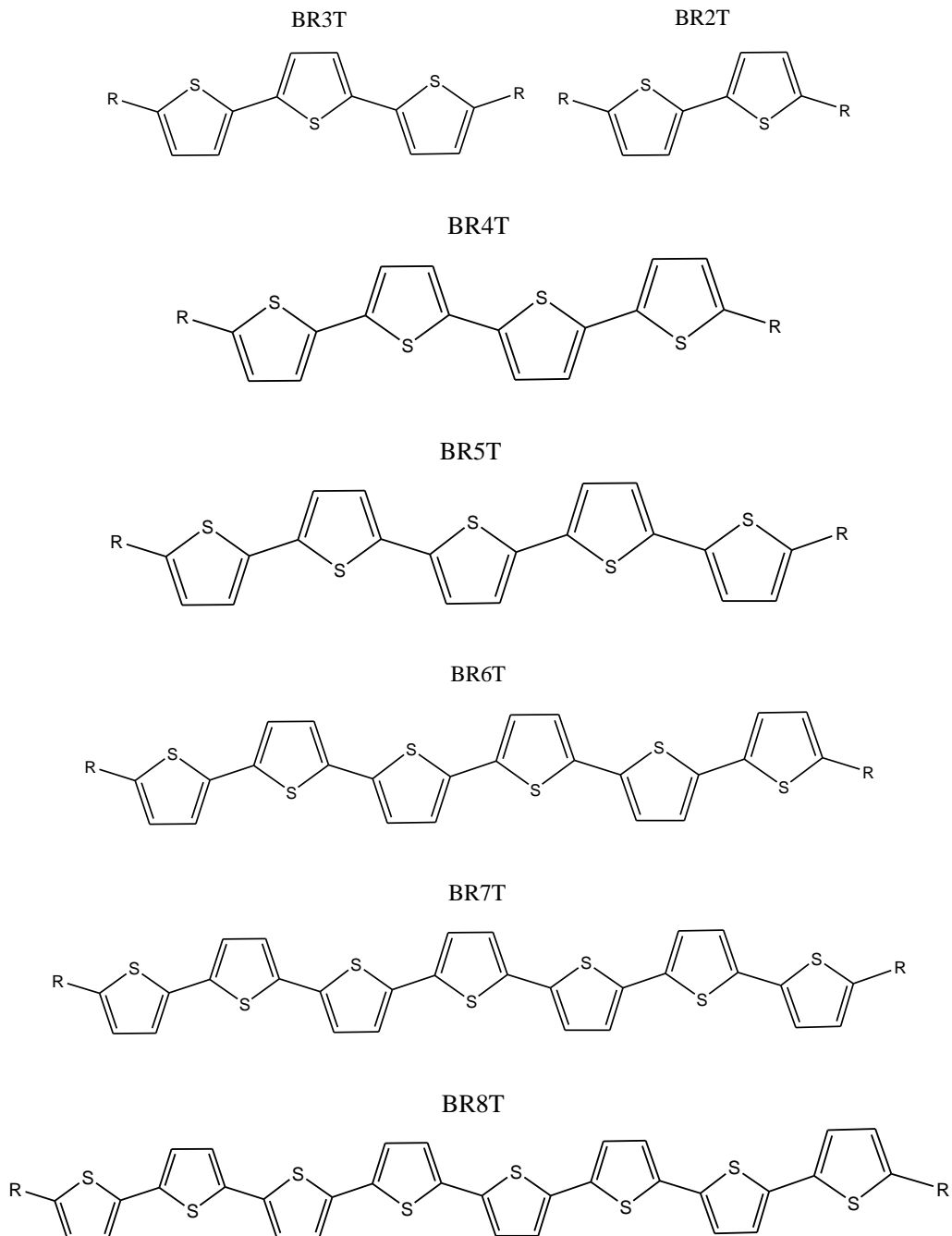
۱-۲ روش محاسبات

همان‌طور که قبلاً بیان شد، هدف ما بررسی اثرات استخلاف آلکیل آمین بر خواص ساختاری و الکترونی پلی تیوفن است که این کار با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی انجام می‌گیرد. محاسبات با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و هم‌چنین روش هارتری-فاک (HF) و با استفاده از مجموعه پایه‌های مختلف شامل 6-31G، 6-31G*، 6-31G** و 6-31+G انجام گرفته است. تمامی محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ و تحت سیستم عامل لینوکس انجام شده است. این مطالعه با بررسی مولکول‌های الیگوتیوفن شامل دی‌مر، تری‌مر، تترامر، پنتامر، هگزامر، هپتامر و اکتامر و الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین در موقعیت‌های α و α' انجام شده است که گروه‌های آلکیل آمین شامل متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین می‌باشند. نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در جدول (۱-۲) آورده شده است که در آن، B نشانگر دو استخلاف در انتهای زنجیر الیگومری، n تعداد مونومر، T حلقه‌ی تیوفن، A آمین و E، M و P به ترتیب نشان‌گر گروه‌های متیل، اتیل و پروپیل است.

جدول (۱-۲) نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه

الیگومرها	دی‌مر	تری‌مر	تترامر	پنتامر	هگزامر	هپتامر	اکتامر
تعداد حلقه	(n = 2)	(n = 3)	(n = 4)	(n = 5)	(n = 6)	(n = 7)	(n = 8)
الیگومرهای بدون استخلاف	2T	3T	4T	5T	6T	7T	8T
بیس آمینو متیل تیوفن	BAM2T	BAM3T	BAM4T	BAM5T	BAM6T	BAM7T	BAM8T
بیس آمینو اتیل تیوفن	BAE2T	BAE3T	BAE4T	BAE5T	BAE6T	BAE7T	BAE8T
بیس آمینو پروپیل تیوفن	BAP2T	BAP3T	BAP4T	BAP5T	BAP6T	BAP7T	BAP8T

همچنین ساختار کلیه‌ی الیگوتیوفن‌ها ($R=H$) و الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین ($R=CH_2NH_2, C_2H_5NH_2, C_3H_7NH_2$) در شکل (۱-۲) آورده شده است.



شکل (۱-۲) نمایش الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه

در آغاز، جهت سهولت و صرفه جویی در زمان انجام محاسبات، انرژی الکترونی مجموعه مولکول‌های دی‌مر که انتهای زنجیره‌ی آن‌ها با گروه‌های استخلافی متفاوت بسته شده است به

روش‌های DFT و HF و در سطح نظری *6-31G محاسبه گردید. نتایج محاسبات در جدول (۲-۲) نشان می‌دهد که مولکول‌های مورد مطالعه به روش DFT از پایداری بیشتری برخوردار می‌باشند [۲۶]. لذا روش DFT به عنوان یک روش بهینه انتخاب گردید.

جدول (۲-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی مجموعه مولکول‌های دی‌مر با گروه‌های استخلافی متفاوت (بر حسب هارتری)

Oligomer	E_{ele} (HF/6-31G*)	E_{ele} (B3LYP/6-31G*)
2T	-۱۱۰۱/۴۳۰	-۱۱۰۴/۸۱۷
BAM2T	-۱۲۸۹/۵۴۴	-۱۲۹۴/۱۳۲
BAE2T	-۱۳۶۷/۶۱۴	-۱۳۷۲/۷۶۰
BAP2T	-۱۴۴۵/۶۸۳	-۱۴۵۱/۳۸۷

هم‌چنین محاسبات مشابه در الیگومرهایی با زنجیره بزرگ‌تر که توسط استخلاف متیل آمین بسته شده‌اند، انجام گردید که نتایج آن در جدول (۳-۲) گزارش شده است.

جدول (۳-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با متیل آمین (بر حسب هارتری)

Oligomer	E_{ele} (HF/6-31G*)	E_{ele} (B3LYP/6-31G*)
BAM3T	-۱۸۳۹/۶۸۵	-۱۸۴۵/۹۴۸
BAM4T	-۲۳۸۹/۸۲۵	-۲۳۹۷/۷۶۳
BAM5T	-۲۹۳۹/۹۶۶	-۲۹۴۹/۵۷۸
BAM6T	-۳۴۹۰/۱۰۶	-۳۵۰۱/۳۹۴
BAM7T	-۴۰۴۰/۲۴۶	-۴۰۵۳/۲۰۹
BAM8T	-۴۵۹۰/۳۸۷	-۴۶۰۵/۰۲۴

بررسی نتایج جدول (۳-۲) نشان می‌دهد که انرژی الکترونی به دست آمده به روش DFT برای این الیگومرها نیز از پایداری بیشتری برخوردار می‌باشد.

در ادامه‌ی محاسبات، الیگوتیوفن‌های بسته شده با استخلاف متیل آمین از دی‌مر تا اکتامر، با استفاده از سطح نظری DFT/B3LYP و با استفاده از مجموعه پایه‌های 6-31G،

6-31G*، 6-31G** و 6-31+G مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج جدول (۲-۴) نشان می‌دهد که انرژی الکترونی به دست آمده برای الیگومرهای مورد مطالعه با استفاده از روش DFT و در سطح نظری B3LYP/6-31G** از پایداری بیشتری برخوردار است.

جدول (۲-۴) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با متیل آمین با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت (بر حسب هارتری)

Oligomer	E_{ele} (B3LYP/6-31G)	E_{ele} (B3LYP/6-31G*)	E_{ele} (B3LYP/6-31G**)	E_{ele} (B3LYP/6-31+G)
2T	-۱۱۰۴/۶۷۶	-۱۱۰۴/۸۱۷	-۱۱۰۴/۸۲۷	-۱۱۰۴/۶۹۰
BAM2T	-۱۲۹۳/۹۳۹	-۱۲۹۴/۱۳۲	-۱۲۹۴/۱۵۷	-۱۲۹۳/۹۶۶
BAM3T	-۱۸۴۵/۶۸۵	-۱۸۴۵/۹۴۸	-۱۸۴۵/۹۷۶	-۱۸۴۵/۷۱۸
BAM4T	-۲۳۹۷/۴۳۱	-۲۳۹۷/۷۶۳	-۲۳۹۷/۷۹۵	-۲۳۹۷/۴۶۹
BAM5T	-۲۹۴۹/۱۷۷	-۲۹۴۹/۵۷۸	-۲۹۴۹/۶۱۳	-۲۹۴۹/۲۲۱
BAM6T	-۳۵۰۰/۹۲۳	-۳۵۰۰/۳۹۴	-۳۵۰۰/۴۳۲	-۳۵۰۰/۹۷۳
BAM7T	-۴۰۵۲/۶۷۰	-۴۰۵۳/۲۰۹	-۴۰۵۳/۲۵۰	-۴۰۵۲/۷۲۴
BAM8T	-۴۶۰۴/۴۱۶	-۴۶۰۵/۰۲۴	-۴۶۰۵/۰۶۹	-۴۶۰۴/۴۷۶

با توجه به مطالب بیان شده در این فصل و همچنین بر اساس امکانات سخت افزاری در دسترس و نیز زمان در اختیار برای انجام این پایان‌نامه، روش DFT/B3LYP برای محاسبات در نظر گرفته شد. همچنین مجموعه‌ی پایه 6-31G** به عنوان یک مجموعه پایه‌ی مناسب انتخاب گردید. بعد از انتخاب سطح نظری و مجموعه‌ی پایه‌ی بهینه، خواص هندسی شامل طول پیوند، زوایای پیوندی، پارامتر تناوب پیوند و ضریب کینوئیدی و خواص الکترونی شامل شکاف انرژی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، سرعت تزریق حامل‌های بار، انرژی انتقال بار، توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه‌ها، همچنین بررسی طیف UV/VIS با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-31G** برای کلیه‌ی مولکول‌های مورد مطالعه در جدول (۲-۱) محاسبه گردید که نتایج به دست آمده در فصل سوم مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهد گرفت.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

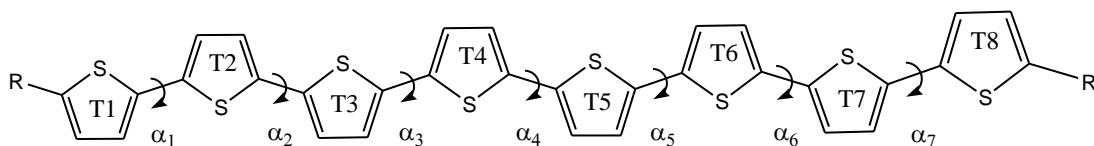
۱-۳ بهینه سازی ساختار هندسی الیگوتیوفن‌ها

با توجه به بررسی‌های اولیه انجام شده در فصل دوم جهت انتخاب مناسب‌ترین سطح نظری برای محاسبات کوانتومی، در نخستین مرحله از مطالعه خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌هایی که انتهای زنجیره‌ی آن‌ها با استخلاف آلکیل آمین بسته شده است، ساختار هندسی آن‌ها با استفاده از روش DFT در سطح نظری B3LYP/6-31G** بهینه گردید.

۲-۳ بررسی ساختاری الیگوتیوفن‌ها

۱-۲-۳ مسطح بودن زنجیر الیگوتیوفن‌ها

یکی از عوامل تاثیر گذار بر سیستم π -مزدج پلیمرهای رسانا، میزان مسطح بودن زنجیره‌های مولکولی آن‌ها است که با مقادیر زاویه دو وجهی یا پیچشی α که نشان دهنده‌ی میزان پیچش حول پیوند بین دو حلقه مجاور در زنجیره پلیمری است، مشخص می‌شود. در شکل (۱-۳) موقعیت زوایای پیچشی بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن در اکتامر BR8T نشان داده شده است. مقادیر $\alpha = 0^\circ$ و 180° نشان دهنده‌ی مسطح بودن مولکول می‌باشد. بدیهی است هرچه انحراف از ساختار مسطح کمتر باشد، قابلیت انتقال حامل‌های بار در پلیمرها افزایش می‌یابد [۲۷].



شکل (۱-۳) نمایش زوایای پیچشی $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ و α_7 بین حلقه‌های تیوفن-تیوفن در اکتامر BR8T

زوایای پیچشی الیگوتیوفن‌ها، قبل و بعد از بسته شدن با استخلاف آلکیل آمین، برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی، توسط داده‌های حاصل از بهینه‌سازی ساختار مولکول در سطح B3LYP/6-31G** به ترتیب در جدول‌های (۱-۳)، (۲-۳) و (۳-۳) گزارش شده است. بررسی زوایای

دووجهی الیگوتیوفن‌های مطالعه شده در جدول (۳-۱) نشان می‌دهد که این الیگومرها در حالت خنثی دارای زوایای پیچشی نسبتاً بزرگی در ساختار خود بوده و مولکول ساختار خمیده به خود می‌گیرد. بنابراین این الیگومرها در حالت خنثی از توانایی کمتری برای انتقال حامل‌های بار برخوردار می‌باشند. در الیگوتیوفن‌های بسته شده توسط گروه‌های آلکیل آمین، زوایای پیچشی بین حلقه‌های تیوفن نسبت به مولکول‌های بدون استخلاف انتهایی کاهش یافته و مولکول به ساختار مسطح نزدیک می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین گروه‌های استخلافی متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین در کاهش زوایای پیچشی الیگومرها، به ویژه برای مولکول‌هایی که طول زنجیره آن‌ها افزایش می‌یابد، دیده نمی‌شود. همچنین داده‌های جدول (۳-۱) نشان می‌دهد که مقادیر زوایای پیچشی در قسمت‌های میانی زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها کوچک‌تر از قسمت‌های انتهایی زنجیره‌ی الیگومری می‌باشد و هرچقدر به سمت انتهایی زنجیره‌ی الیگومری حرکت کنیم مقادیر زوایای پیچشی افزایش می‌یابد. این روند، پیش‌بینی می‌نماید که زنجیره‌های پلیمری ($n > 10^3$) حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه کاملاً مسطح می‌باشند.

با توجه به نتایج جدول‌های (۳-۲) و (۳-۳) مشاهده می‌شود که اندازه‌ی زوایای پیچشی در الیگومرهای کاتیونی و آنیونی از کاهش بیشتری نسبت به گونه‌های خنثی برخوردار هستند. در تمام موارد، گونه‌های باردار دارای ساختار مسطح‌تری نسبت به گونه‌های متناظر خنثی می‌باشند. این موضوع تایید می‌کند که با فرآیند دوپه شدن پلیمرها (حالت رسانای آن‌ها) خاصیت رسانایی در آن‌ها به وجود می‌آید. همان‌طور که قبلاً در بخش (۱-۱) بیان گردید، پلیمرهای رسانا در حالت خنثی به صورت عایق الکتریکی و در حالت دوپه شده (گونه‌ی باردار) دارای خاصیت رسانایی الکتریکی می‌باشند که بیان‌گر بهبود سیستم مزدوج در حالت تقویت شده می‌باشد.

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

گونه‌ها	Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
۱	2T	-۲۲/۰	-	-	-	-	-	-
۲	3T	-۱۸/۰	۱۸/۲	-	-	-	-	-
۳	4T	-۱۷/۰	۱۴/۷	-۱۷/۱	-	-	-	-
۴	5T	-۱۶/۴	۹/۸۱	۹/۷	-۱۶/۳	-	-	-
۵	6T	-۱۶/۳	۱۰/۳	-۰/۳	-۱۰/۷	۱۶/۶	-	-
۶	7T	-۱۵/۴	۱۳/۰	-۱۲/۲	۱۱/۸	-۱۳/۶	۱۶/۰	-
۷	8T	-۱۵/۱	۱۳/۵	-۱۱/۶	۱۱/۷	-۱۱/۸	۱۳/۷	-۱۵/۱
۸	BAM2T	۱۷/۳	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T	-۱۶/۴	-۶/۱	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T	-۱۴/۲	۱۴/۸	-۱۴/۲	-	-	-	-
۱۱	BAM5T	-۱۵/۱	۱۲/۵	-۱۲/۵	۱۲/۷	-	-	-
۱۲	BAM6T	-۱۴/۳	۱۳/۲	-۱۱/۰	۱۳/۳	-۱۴/۲	-	-
۱۳	BAM7T	-۱۳/۴	۹/۶	۱/۶	-۶/۸	۱۲/۲	-۱۴/۰	-
۱۴	BAM8T	-۱۴/۸	۱۳/۴	-۱۰/۸	۱۱/۵	-۱۱/۰	۱۳/۳	-۱۴/۶
۱۵	BAE2T	۱۵/۹	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T	-۱۶/۵	۱۵/۵	-	-	-	-	-
۱۷	BAE4T	-۱۴/۴	۱۴/۷	-۱۳/۳	-	-	-	-
۱۸	BAE5T	-۱۳/۷	۱۳/۲	-۱۴/۲	۱۲/۳	-	-	-
۱۹	BAE6T	-۱۳/۸	۱۳/۴	-۱۱/۵	۱۳/۰	-۱۴/۸	-	-
۲۰	BAE7T	۱۳/۵	-۰/۱	۰/۳	-۲/۲	۶/۵	-۱۱/۰	-
۲۱	BAE8T	۱۳/۶	-۱۲/۸	۱۰/۶	-۱۱/۳	۱۰/۶	-۱۲/۷	۱۳/۶
۲۲	BAP2T	-۱۹/۴	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T	-۱۵/۹	۱۳/۶	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T	-۱۳/۹	۱۴/۲	-۱۴/۲	-	-	-	-
۲۵	BAP5T	۱۴/۶	-۱۲/۰	۱۳/۴	-۱۲/۹	-	-	-
۲۶	BAP6T	-۱۱/۶	۱۵/۶	-۹/۰	۱۵/۶	-۱۲/۸	-	-
۲۷	BAP7T	۱۴/۸	-۱۲/۰	۱۲/۱	-۱۱/۲	۱۲/۶	-۱۳/۸	-
۲۸	BAP8T	-۱۴/۰	۱۲/۶	-۱۱/۸	۱۰/۸	-۱۲/۱	۱۱/۷	-۱۴/۵

جدول (۲-۳) مقادیر زوایای پیچشی $\alpha_n T$ و $\alpha_n BRnT$ ها در حالت کاتیونی (بر حسب درجه)

گونه‌ها	Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
۱	2T(+)	۰/۰	-	-	-	-	-	-
۲	3T(+)	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-	-
۳	4T(+)	۰/۰	-۰/۱	۰/۰	-	-	-	-
۴	5T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-
۵	6T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-
۶	7T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-
۷	8T(+)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۸	BAM2T(+)	-۰/۸	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T(+)	-۰/۵	-۰/۶	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T(+)	-۰/۵	۰/۲	۰/۲	-	-	-	-
۱۱	BAM5T(+)	۰/۲	۰/۳	۰/۰	۰/۷	-	-	-
۱۲	BAM6T(+)	-۱/۳	۰/۱	-۰/۱	۰/۱	-۰/۳	-	-
۱۳	BAM7T(+)	۱/۰	۱/۰	۰/۵	۰/۳	۰/۰	۱/۹	-
۱۴	BAM8T(+)	-۲/۰	۰/۲	-۰/۱	-۰/۰	-۰/۱	۰/۲	-۰/۸
۱۵	BAE2T(+)	۰/۰	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T(+)	-۰/۷	-۰/۵	-	-	-	-	-
۱۷	BAE4T(+)	-۱/۲	-۰/۱	-۰/۳	-	-	-	-
۱۸	BAE5T(+)	-۰/۴	-۰/۱	-۰/۱	-۰/۴	-	-	-
۱۹	BAE6T(+)	-۴/۲	-۱/۱	-۰/۷	-۰/۷	۰/۴	-	-
۲۰	BAE7T(+)	-۰/۳	-۰/۱	-۰/۱	-۰/۱	۰/۰	-۰/۳	-
۲۱	BAE8T(+)	-۴/۵	-۰/۹	-۰/۹	-۰/۵	-۰/۴	-۰/۳	-۰/۲
۲۲	BAP2T(+)	-۰/۶	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T(+)	-۰/۹	-۰/۲	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T(+)	-۰/۲	-۰/۱	-۰/۳	-	-	-	-
۲۵	BAP5T(+)	۱/۵	۰/۴	۰/۴	۰/۷	-	-	-
۲۶	BAP6T(+)	۰/۱	-۰/۲	۰/۰	-۰/۲	۰/۰	-	-
۲۷	BAP7T(+)	۱/۱	۰/۵	۰/۳	۰/۳	۰/۵	۱/۲	-
۲۸	BAP8T(+)	۰/۹	۰/۵	۰/۳	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۸

جدول (۳-۳) مقادیر زوایای پیچشی nTها و BRnTها در حالت آنیونی (بر حسب درجه)

گونه‌ها	Oligomer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
۱	2T(-)	۰/۱	-	-	-	-	-	-
۲	3T(-)	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-	-
۳	4T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-	-
۴	5T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-	-
۵	6T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-	-
۶	7T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-
۷	8T(-)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۸	BAM2T(-)	-۰/۹	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T(-)	-۱/۱	-۰/۴	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T(-)	-۲/۷	۰/۲	-۱/۶	-	-	-	-
۱۱	BAM5T(-)	-۱/۱	۰/۸	۰/۴	۳/۴	-	-	-
۱۲	BAM6T(-)	-۴/۴	۰/۳	-۰/۱	۰/۳	-۳/۰	-	-
۱۳	BAM7T(-)	-۴/۶	۰/۰	۰/۰	-۰/۲	۰/۵	-۵/۱	-
۱۴	BAM8T(-)	۰/۴	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۱	۰/۶
۱۵	BAE2T(-)	-۱/۵	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T(-)	-۰/۲	-۰/۹	-	-	-	-	-
۱۷	BAE4T(-)	-۰/۷	-۰/۴	۰/۰	-	-	-	-
۱۸	BAE5T(-)	-۱/۰	-۰/۴	-۰/۲	-۰/۵	-	-	-
۱۹	BAE6T(-)	۰/۰	۰/۰	-۰/۱	-۰/۱	۰/۱	-	-
۲۰	BAE7T(-)	-۰/۴	-۰/۲	-۰/۱	-۰/۱	-۰/۳	-۰/۵	-
۲۱	BAE8T(-)	۸/۱	۱/۹	۱/۳	۰/۷	۰/۴	۰/۷	-۰/۴
۲۲	BAP2T(-)	۰/۴	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T(-)	۰/۸	۰/۴	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T(-)	۰/۲	-۱/۰	۰/۲	-	-	-	-
۲۵	BAP5T(-)	۲/۲	۰/۶	۰/۵	۰/۴	-	-	-
۲۶	BAP6T(-)	-۰/۵	۰/۱	-۰/۱	۰/۱	-۰/۴	-	-
۲۷	BAP7T(-)	۰/۳	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۲	-۰/۳	-
۲۸	BAP8T(-)	۳/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۲	۰/۲	-۰/۲

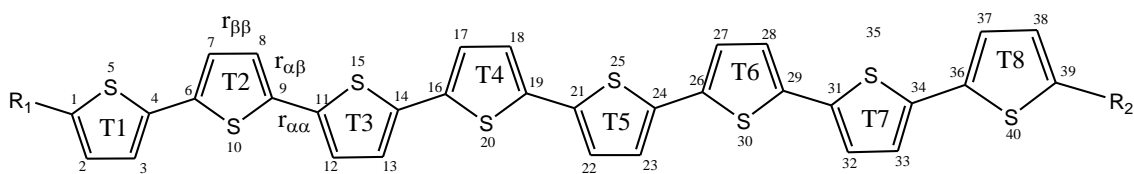
۲-۲-۳ پارامتر تناوب پیوند

پارامتر دیگری که نقش مهمی در ارتباط با سیستم مزدج π پلیمرهای رسانا دارد، پارامتر تناوب پیوند، δ ، است. این پارامتر به صورت تفاضل طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن همجوار تعریف می‌شود [۲۸]. هرچه مقدار δ کوچک‌تر باشد نشان‌گر مزدوج شدن بهتر سیستم π است. در این جا دو پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای، δ_{intra} و بین حلقه‌ای، δ_{inter} ، به صورت زیر تعریف می‌گردد:

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

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

که $r_{\beta\beta}$ و $r_{\alpha\beta}$ به ترتیب طول پیوندهای دوگانه $C=C$ و یگانه $C-C$ درون حلقه‌ای و $r_{\alpha\alpha}$ طول پیوند $C-C$ بین حلقه‌ای است که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. میانگین پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{intra}$ و بین حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{inter}$ ، برای حالت‌های خنثی و کاتیونی به ترتیب در جدول‌های (۴-۳) و (۵-۳) گزارش شده است.



شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندهای $r_{\beta\beta}$ ، $r_{\alpha\beta}$ و $r_{\alpha\alpha}$ و شماره‌گذاری اتم‌ها در اکتامر BR8T

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

گونه‌ها	Oligomer	$\bar{\delta}_{intra}$	$\bar{\delta}_{inter}$
۱	2T	۰/۰۵۲	۰/۰۷۹
۲	3T	۰/۰۴۶	۰/۰۷۲
۳	4T	۰/۰۴۲	۰/۰۶۹
۴	5T	۰/۰۴۰	۰/۰۶۶
۵	6T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۴
۶	7T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۴
۷	8T	۰/۰۳۷	۰/۰۶۴
۸	BAM2T	۰/۰۵۱	۰/۰۷۶
۹	BAM3T	۰/۰۴۵	۰/۰۷۰
۱۰	BAM4T	۰/۰۴۲	۰/۰۶۸
۱۱	BAM5T	۰/۰۴۰	۰/۰۶۶
۱۲	BAM6T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۴
۱۳	BAM7T	۰/۰۳۷	۰/۰۶۴
۱۴	BAM8T	۰/۰۳۶	۰/۰۶۳
۱۵	BAE2T	۰/۰۵۰	۰/۰۷۶
۱۶	BAE3T	۰/۰۴۶	۰/۰۷۰
۱۷	BAE4T	۰/۰۴۲	۰/۰۶۸
۱۸	BAE5T	۰/۰۳۹	۰/۰۶۵
۱۹	BAE6T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۴
۲۰	BAE7T	۰/۰۳۶	۰/۰۶۲
۲۱	BAE8T	۰/۰۳۶	۰/۰۶۲
۲۲	BAP2T	۰/۰۵۲	۰/۰۷۶
۲۳	BAP3T	۰/۰۴۶	۰/۰۷۱
۲۴	BAP4T	۰/۰۴۳	۰/۰۶۸
۲۵	BAP5T	۰/۰۴۰	۰/۰۶۶
۲۶	BAP6T	۰/۰۳۹	۰/۰۶۵
۲۷	BAP7T	۰/۰۳۸	۰/۰۶۴
۲۸	BAP8T	۰/۰۳۶	۰/۰۶۳

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

گونه‌ها	Oligomer	$\bar{\delta}_{intra}$	$\bar{\delta}_{inter}$
۱	2T(+)	۰/۰۱۵	۰/۰۰۰
۲	3T(+)	-۰/۰۰۶	۰/۰۱۴
۳	4T(+)	-۰/۰۰۱	۰/۰۲۰
۴	5T(+)	۰/۰۰۲	۰/۰۲۵
۵	6T(+)	۰/۰۰۵	۰/۰۲۸
۶	7T(+)	۰/۰۰۷	۰/۰۳۱
۷	8T(+)	۰/۰۰۹	۰/۰۳۴
۸	BAM2T(+)	-۰/۰۱۶	۰/۰۰۰
۹	BAM3T(+)	-۰/۰۰۸	۰/۰۱۱
۱۰	BAM4T(+)	-۰/۰۰۳	۰/۰۱۸
۱۱	BAM5T(+)	۰/۰۰۰	۰/۰۲۲
۱۲	BAM6T(+)	۰/۰۰۳	۰/۰۲۶
۱۳	BAM7T(+)	۰/۰۰۵	۰/۰۲۹
۱۴	BAM8T(+)	۰/۰۰۸	۰/۰۳۲
۱۵	BAE2T(+)	-۰/۰۱۷	۰/۰۰۰
۱۶	BAE3T(+)	-۰/۰۰۹	۰/۰۱۰
۱۷	BAE4T(+)	-۰/۰۰۴	۰/۰۱۷
۱۸	BAE5T(+)	-۰/۰۰۱	۰/۰۲۱
۱۹	BAE6T(+)	۰/۰۰۳	۰/۰۲۶
۲۰	BAE7T(+)	۰/۰۰۴	۰/۰۲۸
۲۱	BAE8T(+)	۰/۰۰۸	۰/۰۳۲
۲۲	BAP2T(+)	-۰/۰۱۴	۰/۰۰۳
۲۳	BAP3T(+)	-۰/۰۰۹	۰/۰۱۰
۲۴	BAP4T(+)	-۰/۰۰۳	۰/۰۱۷
۲۵	BAP5T(+)	۰/۰۰۰	۰/۰۲۲
۲۶	BAP6T(+)	۰/۰۰۴	۰/۰۲۶
۲۷	BAP7T(+)	۰/۰۰۶	۰/۰۲۹
۲۸	BAP8T(+)	۰/۰۰۸	۰/۰۳۲

با توجه به داده‌های جدول (۳-۴)، مقادیر پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای برای

الیگوتیوفن‌های خنثی، تغییر محسوسی پس از بسته شدن انتهای زنجیره‌ی الیگومری با

گروه‌های آلکیل آمین از خود نشان نمی‌دهند. فقط در زنجیره‌های الیگومری کوچک‌تر شامل دی‌مر و تری‌مر، مقادیر $\bar{\delta}_{intra}$ در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر بدون استخلاف کاهش یافته است. اما مقادیر پارامتر تناوب پیوند بین حلقه‌ای در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین رفتاری کاهشی را از خود نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری توسط گروه‌های آلکیل آمین، پیوندهای کربن-کربن بین حلقه‌ای را بیشتر تحت تاثیر قرار داده است. هم‌چنین نتایج جدول (۳-۴) نشان می‌دهد که افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری به طور نسبی موجب کاهش مقادیر پارامتر تناوب پیوند شده است که بیان‌گر بهبود خواص مربوط به رسانایی در پلیمرهای حاصل از الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه می‌باشد. رفتار پارامتر تناوب پیوند برای الیگوتیوفن‌های کاتیونی در جدول (۳-۵) نشان می‌دهد که بستن زنجیره‌ی الیگومری با آلکیل آمین، باعث کاهش مقادیر پارامتر تناوب پیوند شده است. این بدان معناست که طول پیوندهای یگانه و دوگانه در سیستم مزدوج π در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین در حالت کاتیونی به هم نزدیک‌تر است. بنابراین، مولکول‌های بسته شده با آلکیل آمین، مزدوج شدن بهتری از خود نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین استخلاف‌های متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین در کاهش پارامتر تناوب پیوند، به ویژه در زنجیره‌های الیگومری بلندتر مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین مشاهده می‌گردد که مقدار $\bar{\delta}_{intra}$ برای هریک از الیگومرها کوچک‌تر از مقدار $\bar{\delta}_{inter}$ در آن الیگومر است که علت آن را می‌توان به آروماتیسسته خود حلقه‌های تیوفن و هم‌چنین خاصیت اوربیتال‌های HOMO¹ و LUMO² نسبت داد که در بخش‌های بعدی به بررسی آن خواهیم پرداخت.

در حالت کاتیونی، با توجه به اثر تقویت در الیگوتیوفن‌ها، انتظار بهبود در ساختار و خواص الکترونی وجود دارد. از این رو، کاهش در پارامتر تناوب پیوند در حالت کاتیونی نسبت به مولکول‌های

1-Highest Occupied Molecular Orbital
2-Lowest Unoccupied Molecular Orbital

متناظر در حالت خنثی مشاهده می‌گردد که نشان دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار در طول زنجیر الیگومری و در نتیجه، بهبود خاصیت رسانایی الیگومرهای مورد نظر پس از تقویت می‌باشد.

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 [۲۶]:

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

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 محاسبه شده به عدد یک نزدیک‌تر باشد مزدوج شدن بهتر صورت می‌گیرد. مقادیر F_n برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۶) گزارش شده است و مقادیر \bar{R}_{Singlet} و \bar{R}_{Doublet} در جدول (۱) پیوست موجود می‌باشد.

نتایج جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که ضریب F_n در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر کوچک‌تر می‌باشد اما با افزایش طول زنجیر الیگومری تغییر چندانی نمی‌کند. به عبارت دیگر در الیگومرهای با زنجیره‌ی کوتاه‌تر، مقادیر \bar{R}_{Singlet} در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی کوچک‌تر و مقادیر \bar{R}_{Doublet} بزرگ‌تر می‌گردد که این موضوع نشان دهنده‌ی مزدوج شدن بهتر این الیگوتیوفن‌ها می‌باشد. در الیگوتیوفن‌های آنیونی نیز مانند حالت خنثی، ضریب کینوئیدی تغییر محسوسی از خود نشان نداده است و فقط در الیگوتیوفن‌های بسته شده با متیل آمین، مقدار این پارامتر نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر کاهش یافته است. در الیگوتیوفن‌های کاتیونی نیز 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 آلکیل آمین به ویژه در حالت کاتیونی دارد. لازم به ذکر است مکانیزم پلیمریزاسیون این ترکیبات شامل محصولات کاتیونی است [۲۹،۳۰] و پایداری و بهبود خواص مشتقات کاتیونی منجر به بهبود خواص پلیمرهای حاصل از آن‌ها دارد

جدول (۳-۶) مقادیر ضریب کینوئیدی، F_n ، برای nT ها و $BRnT$ ها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

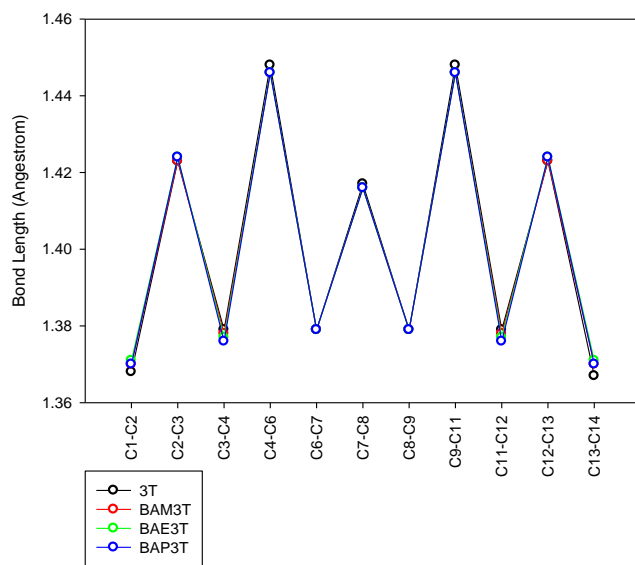
گونه‌ها	Oligomer	F_n (neutral form)	F_n (radical cation)	F_n (radical anion)
۱	2T	۱/۰۴۴	۰/۹۹۳	۱/۰۰۷
۲	3T	۱/۰۴۱	۱/۰۰۱	۱/۰۱۲
۳	4T	۱/۰۳۹	۱/۰۰۶	۱/۰۱۴
۴	5T	۱/۰۳۸	۱/۰۰۹	۱/۰۱۶
۵	6T	۱/۰۳۷	۱/۰۱۱	۱/۰۱۷
۶	7T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۳	۱/۰۱۸
۷	8T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۴	۱/۰۱۹
۸	BAM2T	۱/۰۴۳	۰/۹۹۲	۱/۰۰۵
۹	BAM3T	۱/۰۴۰	۱/۰۰۰	۱/۰۱۰
۱۰	BAM4T	۱/۰۳۸	۱/۰۰۴	۱/۰۱۳
۱۱	BAM5T	۱/۰۳۷	۱/۰۰۷	۱/۰۱۵
۱۲	BAM6T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۰	۱/۰۱۶
۱۳	BAM7T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۲	۱/۰۱۸
۱۴	BAM8T	۱/۰۳۵	۱/۰۱۴	۱/۰۱۹
۱۵	BAE2T	۱/۰۴۲	۰/۹۹۲	۱/۰۰۷
۱۶	BAE3T	۱/۰۴۰	۰/۹۹۹	۱/۰۱۲
۱۷	BAE4T	۱/۰۳۹	۱/۰۰۴	۱/۰۱۴
۱۸	BAE5T	۱/۰۳۷	۱/۰۰۶	۱/۰۱۶
۱۹	BAE6T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۰	۱/۰۱۷
۲۰	BAE7T	۱/۰۳۵	۱/۰۱۱	۰/۰۱۸
۲۱	BAE8T	۱/۰۳۴	۱/۰۱۴	۱/۰۱۹
۲۲	BAP2T	۱/۰۴۴	۰/۹۹۴	۱/۰۰۸
۲۳	BAP3T	۱/۰۴۱	۰/۹۹۹	۱/۰۱۲
۲۴	BAP4T	۱/۰۳۹	۱/۰۰۴	۱/۰۱۴
۲۵	BAP5T	۱/۰۳۷	۱/۰۰۷	۱/۰۱۶
۲۶	BAP6T	۱/۰۳۷	۱/۰۱۰	۱/۰۱۷
۲۷	BAP7T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۲	۱/۰۱۹
۲۸	BAP8T	۱/۰۳۶	۱/۰۱۴	۱/۰۲۰

۳-۲-۴ طول پیوندهای سیستم مزدوج

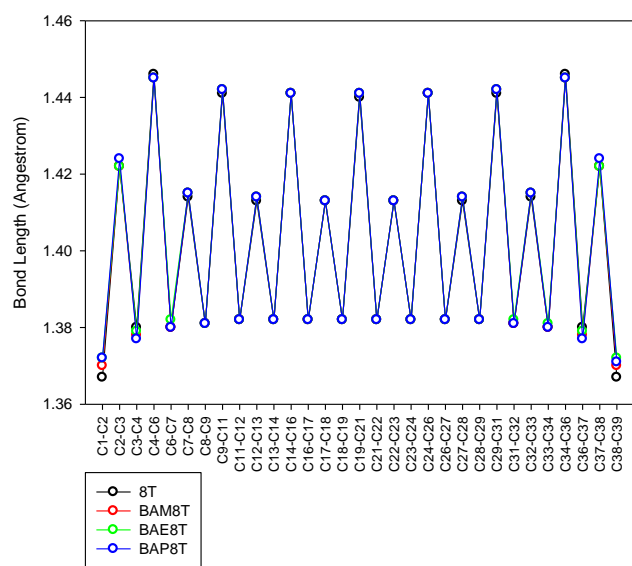
با توجه به اهمیت ساختار و طول سیستم مزدوج در زنجیره‌ی الیگومرهای مورد مطالعه و نیز رسانایی الکتریکی پلیمرهای تشکیل شده از آنها، طول پیوند کربن-کربن در ساختار بهینه‌ی این ترکیبات در سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ مورد بررسی قرار گرفت. در تمام موارد، طول پیوند کربن-کربن در یک زنجیره‌ی الیگومری مورد مقایسه قرار گرفت که جهت سهولت، فقط نتایج گونه‌های تری‌مر و اکتامر در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. سایر نتایج حاصل به صورت ترسیمی در شکل‌های (۱) تا (۵) پیوست آمده است. همان‌طور که از شکل (۳-۳) مشخص است 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 طول سیستم مزدوج الیگومرهای مورد بررسی می‌باشد.

نتایج نشان می‌دهد که در الیگوتیوفن‌های خنثی پس از بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری توسط گروه‌های آلکیل آمین نسبت به گونه‌های بدون استخلاف انتهایی، مقادیر طول پیوندهای کربن-کربن دوگانه در دو انتهای زنجیره‌ی الیگومری افزایش و طول پیوندهای کربن-کربن یگانه‌ی بین حلقه‌ای به طور نسبی کاهش یافته است، اما تغییر قابل ملاحظه‌ای در سایر طول پیوندهای کربن-کربن مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که از شکل (۳-۳) ملاحظه می‌شود، هرچه به سمت پیوندهای میانی در طول یک سیستم مزدوج نزدیک می‌شویم تفاوت بین طول پیوندهای کربن-کربن پس از بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی کم‌تر می‌شود. علت این کاهش تفاوت را می‌توان به اثر الکترون‌دهندگی گروه‌های آلکیل آمین در دو انتهای زنجیره‌ی الیگومری نسبت داد که باعث افزایش ابر الکترونی روی پیوندهای انتهایی می‌گردد. به همین دلیل تغییرات طول پیوند در حلقه‌های تیوفن ابتدا و انتهای زنجیره‌ی الیگومری که به گروه‌های آلکیل آمین نزدیک‌تر می‌باشند،

محسوس تر است. به نظر می‌رسد که گروه‌های آلکیل آمین، پیوندهای کربن-کربن بین حلقه‌ای را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهند که این موضوع با نتایج حاصل از بررسی پارامتر تناوب پیوند در توافق می‌باشد. به عبارت دیگر، پیش‌بینی می‌گردد با بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی الیگومرها و نهایتاً تشکیل پلیمرها، مقادیر اندازه‌ی طول پیوند C-C و C=C به یکدیگر نزدیک‌تر شده و خاصیت مزدوج سیستم زنجیرهای پلیمری افزایش یابد.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۳) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در (الف): تریمر 3T و BR3T، (ب): اکتامر 8T و BR8T

۳-۳ بررسی خصوصیات الکترونی الیگوتیوفن‌ها

۱-۳-۳ اوربیتال‌های پیشانی

در همه‌ی مولکول‌ها، بر اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی دو نوار^۱ انرژی به وجود می‌آید، که به آن‌ها نوار ظرفیت^۲ و نوار هدایت^۳ می‌گویند [۳۱]. نوار ظرفیت حاصل هم‌پوشانی یا تداخل اوربیتال‌های پر شده و نوار هدایت حاصل تداخل اوربیتال‌های پر نشده هستند. اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت، که از آن به عنوان شکاف انرژی^۴ (Δ) نام می‌برند یکی از مهم‌ترین خصوصیات رسانایی در پلیمرهای هادی می‌باشد [۳۱]. به عبارت دیگر، انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، HOMO، به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده، LUMO، نقش مهمی را در رسانایی الیگومرهای مورد بررسی ایفا می‌کند. از این رو، بررسی شکاف انرژی در مطالعه پلیمرهای رسانا اهمیت خاصی دارد زیرا هر اندازه این شکاف کوچک‌تر باشد جابه‌جایی الکترون در آن راحت‌تر بوده و در نتیجه میزان رسانایی افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های پیشانی HOMO و LUMO و اختلاف انرژی بین این اوربیتال‌ها، شکاف انرژی، برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جدول‌های (۷-۳)، (۸-۳) و (۹-۳) گزارش داده شده است.

نتایج حاصل از بررسی سطح انرژی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که پس از بستن انتهای الیگوتیوفن‌ها با گروه‌های آلکیل آمین در حالت‌های خنثی و کاتیونی، سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی به صورت غیرمتمقارن افزایش می‌یابد. به این معنا که سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد و در نتیجه Δ کاهش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری نیز شکاف انرژی کاهش یافته، که

1-Energy Band
2-Valance Band
3-Conduction Band
4-Energy Gap

بیان گر بهبود خاصیت رسانایی می باشد. در الیگوتیوفن های آنیونی نیز سطح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO پس از بسته شدن انتهای زنجیره با آلکیل آمین در دی-مر، تری-مر و تترامر به صورت غیرمتقارن کاهش و در سایر الیگومرها افزایش یافته است. بنابراین، در این مولکول ها نیز شکاف انرژی روندی کاهشی را از خود نشان می دهد. به این ترتیب بستن انتهای زنجیره ی الیگومری توسط گروه های آلکیل آمین باعث بهبود خاصیت رسانایی در پلیمرهایی می شود که به روش آنیونی تقویت می شوند (نوع n).

جدول (۷-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nTها و BRnTها در حالت خنثی (بر حسب الکترون ولت)

گونه‌ها	Oligomer	HOMO	LUMO	Δ
۱	2T	-۵/۵۵	-۱/۲۰	۴/۳۵
۲	3T	-۵/۲۰	-۱/۶۴	۳/۵۶
۳	4T	-۵/۰۲	-۱/۸۹	۳/۱۳
۴	5T	-۴/۹۰	-۲/۰۵	۲/۸۵
۵	6T	-۴/۸۳	-۲/۱۶	۲/۶۷
۶	7T	-۴/۸۰	-۲/۲۲	۲/۵۸
۷	8T	-۴/۷۷	-۲/۲۷	۲/۴۹
۸	BAM2T	-۵/۱۳	-۱/۰۲	۴/۱۱
۹	BAM3T	-۴/۹۱	-۱/۴۸	۳/۴۳
۱۰	BAM4T	-۴/۸۰	-۱/۷۵	۳/۰۵
۱۱	BAM5T	-۴/۷۴	-۱/۹۳	۲/۸۱
۱۲	BAM6T	-۴/۷۰	-۲/۰۴	۲/۶۶
۱۳	BAM7T	-۴/۶۷	-۲/۱۵	۲/۵۲
۱۴	BAM8T	-۴/۶۷	-۲/۲۰	۲/۴۷
۱۵	BAE2T	-۵/۲۲	-۱/۰۸	۴/۱۴
۱۶	BAE3T	-۴/۹۶	-۱/۵۰	۳/۴۶
۱۷	BAE4T	-۴/۸۳	-۱/۷۷	۳/۰۶
۱۸	BAE5T	-۴/۷۷	-۱/۹۸	۲/۷۸
۱۹	BAE6T	-۴/۷۳	-۲/۰۷	۲/۶۶
۲۰	BAE7T	-۴/۵۶	-۲/۰۸	۲/۴۹
۲۱	BAE8T	-۴/۵۸	-۲/۱۳	۲/۴۵
۲۲	BAP2T	-۵/۱۶	-۱/۰۰	۴/۱۷
۲۳	BAP3T	-۴/۹۲	-۱/۴۸	۳/۴۴
۲۴	BAP4T	-۴/۸۱	-۱/۷۵	۳/۰۶
۲۵	BAP5T	-۴/۶۷	-۱/۸۵	۲/۸۱
۲۶	BAP6T	-۴/۷۱	-۲/۰۴	۲/۶۷
۲۷	BAP7T	-۴/۶۳	-۲/۰۸	۲/۵۴
۲۸	BAP8T	-۴/۶۷	-۲/۲۰	۲/۴۷

جدول (۸-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nTها و BRnTها در حالت کاتیونی (بر حسب الکترون ولت)

گونه‌ها	Oligomer	HOMO	LUMO	Δ
۱	2T(+)	-۱۰/۵۲	-۶/۶۲	۳/۹۰
۲	3T(+)	-۹/۲۵	-۶/۱۳	۳/۱۲
۳	4T(+)	-۸/۵۰	-۵/۷۸	۲/۷۱
۴	5T(+)	-۷/۹۸	-۵/۵۲	۲/۴۶
۵	6T(+)	-۷/۶۱	-۵/۳۰	۲/۳۰
۶	7T(+)	-۷/۳۲	-۵/۱۲	۲/۱۹
۷	8T(+)	-۷/۴۴	-۴/۹۷	۲/۴۶
۸	BAM2T(+)	-۹/۵۴	-۵/۸۸	۳/۶۶
۹	BAM3T(+)	-۸/۶۴	-۵/۶۴	۳/۰۰
۱۰	BAM4T(+)	-۷/۹۵	-۵/۳۱	۲/۶۴
۱۱	BAM5T(+)	-۷/۵۶	-۵/۱۵	۲/۴۱
۱۲	BAM6T(+)	-۷/۲۷	-۵/۰۰	۲/۲۶
۱۳	BAM7T(+)	-۷/۰۴	-۴/۸۷	۲/۱۶
۱۴	BAM8T(+)	-۶/۸۵	-۴/۷۵	۲/۱۰
۱۵	BAE2T(+)	-۹/۱۶	-۵/۷۷	۳/۳۹
۱۶	BAE3T(+)	-۸/۶۲	-۵/۶۶	۲/۹۶
۱۷	BAE4T(+)	-۸/۰۷	-۵/۴۵	۲/۶۲
۱۸	BAE5T(+)	-۷/۴۹	-۵/۰۹	۲/۴۰
۱۹	BAE6T(+)	-۷/۳۶	-۵/۱۰	۲/۲۶
۲۰	BAE7T(+)	-۶/۹۷	-۴/۸۲	۲/۱۶
۲۱	BAE8T(+)	-۶/۹۲	-۴/۸۲	۲/۱۰
۲۲	BAP2T(+)	-۸/۸۲	-۵/۵۹	۳/۲۲
۲۳	BAP3T(+)	-۸/۲۸	-۵/۵۱	۲/۷۷
۲۴	BAP4T(+)	-۷/۹۰	-۵/۲۹	۲/۶۱
۲۵	BAP5T(+)	-۷/۵۳	-۵/۱۳	۲/۴۰
۲۶	BAP6T(+)	-۷/۳۴	-۵/۰۷	۲/۲۶
۲۷	BAP7T(+)	-۷/۰۲	-۴/۸۶	۲/۱۶
۲۸	BAP8T(+)	-۶/۸۷	-۴/۷۸	۲/۰۹

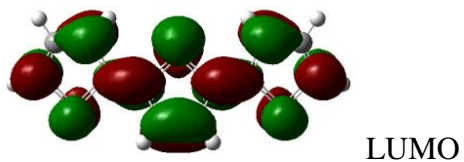
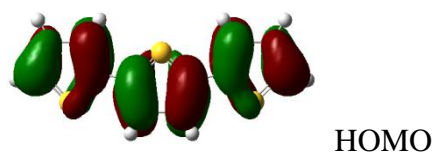
جدول (۹-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و گاف انرژی، Δ ، برای nTها و BRnTها در حالت آنیونی (بر حسب الکترون ولت)

گونه‌ها	Oligomer	HOMO	LUMO	Δ
۱	2T(-)	۱/۹۲	۴/۸۳	۲/۹۲
۲	3T(-)	۰/۹۶	۳/۱۱	۲/۱۶
۳	4T(-)	۰/۳۶	۲/۰۷	۱/۷۰
۴	5T(-)	-۰/۰۴	۱/۳۵	۱/۳۹
۵	6T(-)	-۰/۳۳	۰/۸۳	۱/۱۶
۶	7T(-)	-۰/۵۵	۰/۴۳	-۰/۹۸
۷	8T(-)	-۰/۷۲	۰/۱۱	-۰/۸۳
۸	BAM2T(-)	۱/۴۵	۴/۲۶	۲/۸۱
۹	BAM3T(-)	۰/۸۰	۲/۸۸	۲/۰۸
۱۰	BAM4T(-)	۰/۳۳	۱/۹۹	۱/۶۵
۱۱	BAM5T(-)	-۰/۰۳	۱/۳۳	۱/۳۶
۱۲	BAM6T(-)	-۰/۳۰	۰/۸۴	۱/۱۴
۱۳	BAM7T(-)	-۰/۵۱	۰/۴۶	-۰/۹۷
۱۴	BAM8T(-)	-۰/۶۸	۰/۱۵	-۰/۸۳
۱۵	BAE2T(-)	۱/۷۴	۴/۵۴	۲/۸۰
۱۶	BAE3T(-)	۰/۸۷	۲/۹۹	۲/۱۲
۱۷	BAE4T(-)	۰/۳۴	۲/۰۲	۱/۶۸
۱۸	BAE5T(-)	-۰/۰۵	۱/۳۲	۱/۳۷
۱۹	BAE6T(-)	-۰/۲۷	۰/۸۹	۱/۱۶
۲۰	BAE7T(-)	-۰/۴۹	۰/۴۹	-۰/۹۸
۲۱	BAE8T(-)	-۰/۷۰	۰/۱۳	-۰/۸۳
۲۲	BAP2T(-)	۱/۷۴	۴/۲۹	۲/۵۵
۲۳	BAP3T(-)	۱/۰۰	۳/۱۳	۲/۱۳
۲۴	BAP4T(-)	۰/۳۶	۲/۰۵	۱/۶۸
۲۵	BAP5T(-)	-۰/۰۲	۱/۳۷	۱/۳۹
۲۶	BAP6T(-)	-۰/۳۰	۰/۸۶	۱/۱۶
۲۷	BAP7T(-)	-۰/۴۶	۰/۵۴	۱/۰۰
۲۸	BAP8T(-)	-۰/۶۳	۰/۲۲	-۰/۸۵

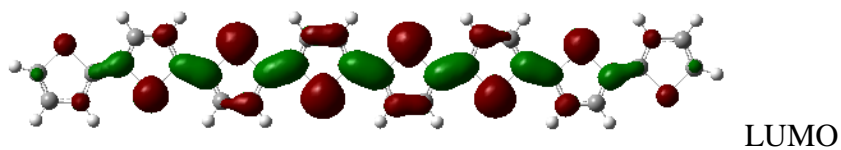
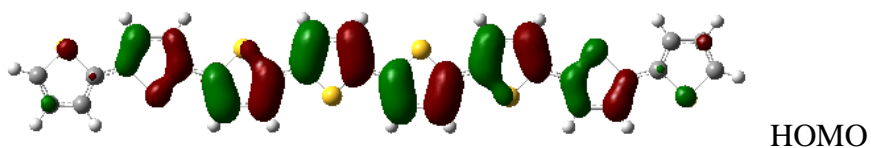
با توجه به شکل (۳-۴) و بررسی شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO مشخص می‌شود که برای الیگومرهای خنثی، اوربیتال‌های HOMO از برهم‌کنش‌های اوربیتال‌های ضدپیوندی بین اتم‌های متصل به هم در حلقه‌ها تشکیل شده است. بنابراین بر اساس شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل (۳-۲)، برهم‌کنش اوربیتالی پیوندهای C₄-C₆، C₉-C₁₁، C₁₄-C₁₆، C₁₉-C₂₁، C₂₄-C₂₆، C₂₉-C₃₁، C₃₄-C₃₆ و C_{R1}-C_T و C_{R2}-C_T دارای مشخصه‌ی ضدپیوندی هستند. 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. در نتیجه ساختار الیگومرهای کاتیونی به حالت مسطح نزدیک‌تر است [۳۲].

کلیه شکل‌های اوربیتال‌های پیشانی مربوط به الیگومرهای مورد مطالعه، به دست آمده. اما جهت سهولت تنها نمایش اوربیتال‌های HOMO و LUMO مربوط به گونه‌های تری‌مر و اکتامر در شکل (۳-۴) آورده شده است و نتایج مربوط به سایر گونه‌های خنثی در شکل (۶) تا (۱۲) پیوست موجود می‌باشد. با توجه به شکل (۳-۴)، اوربیتال‌های LUMO از اتم‌های به هم پیوسته ناشی از برهم‌کنش پیوندی بین اوربیتال‌های اتم‌های متصل به هم در حلقه‌ها تشکیل شده است. در الیگومرهای آنیونی، الکترون اضافی وارد اوربیتال LUMO می‌شود. بنابراین فاز اوربیتال برای پیوندهای C-C در موقعیت اتصال هم‌فاز و دارای خاصیت پیوندی است، از این رو ساختار آنیون نیز به حالت مسطح نزدیک است [۳۲]. هم‌چنین طول پیوندهای بین حلقه‌ای تیوفن-تیوفن و آلکیل آمین-تیوفن در حالت کاتیونی و آنیونی کاهش یافته است. برای حالت کاتیونی کاهش یک الکترون از اوربیتال‌های ضد پیوندی باعث کاهش طول پیوند می‌شود. کاهش طول پیوند در الیگومرهای آنیونی به این علت است که الکترون اضافه شده، وارد اوربیتال LUMO که دارای خاصیت پیوندی است می‌گردد. به طور کلی وجود الکترون در اوربیتال‌های ضد پیوندی باعث ایجاد ناپایداری و وجود الکترون در اوربیتال‌های پیوندی باعث ایجاد پایداری در ساختار مولکول می‌گردد. به همین دلیل در

الیگومرهای خنثی به دلیل پر بودن اوربیتال HOMO و خالی بودن اوربیتال LUMO، جهت رسیدن به پایداری بیشتر، زوایای پیچشی و طول پیوندهای بین حلقه‌ای بزرگ‌تر است.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۴) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در (الف): تریمر 3T، (ب): اکتامر 8T (شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار

گوسین)

۳-۳-۲ طیف UV-Vis الیگوتیوفن‌ها

به منظور درک انتقالات الکترونی و بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه، انجام محاسبات TD-DFT روشی موثر می‌باشد. انجام این محاسبات طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده مولکول و اطلاعاتی از قبیل بیشینه انرژی برانگیخته شدن و در پی آن قدرت نوسان^۱ را در اختیار ما قرار می‌دهد. لازم به ذکر است که حالت‌های برانگیخته‌ی الیگومرها با رسانایی الکترون و حفره در ارتباط است. به ویژه اولین حالت برانگیخته که مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO می‌باشد [۳۲].

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 مولکول‌های مورد مطالعه انجام شد. مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر انرژی جذب، پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) و مقادیر شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم هر یک از الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جداول (۳-۱۰)، (۳-۱۱) و (۳-۱۲) آورده شده است.

1-Oscillator Strength

جدول (۳-۱۰) مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت خنثی

گونه‌ها	Oligomer	λ_{\max}/nm	E_g/eV	Oscillator Strength
۱	2T	۳۰۱/۴۴	۴/۱۱	۰/۴۱
۲	3T	۳۶۹/۸۶	۳/۳۵	۰/۸۰
۳	4T	۴۲۴/۷۵	۲/۹۲	۱/۲۰
۴	5T	۴۷۲/۶۶	۲/۶۲	۱/۵۸
۵	6T	۵۱۱/۲۰	۲/۴۲	۱/۹۶
۶	7T	۵۳۵/۷۶	۲/۳۱	۲/۳۱
۷	8T	۵۵۴/۷۶	۲/۲۷	۲/۷۳
۸	BAM2T	۳۲۱/۳۹	۳/۸۶	۰/۵۹
۹	BAM3T	۳۸۶/۳۷	۳/۲۱	۰/۹۹
۱۰	BAM4T	۴۳۸/۷۱	۲/۸۳	۱/۳۸
۱۱	BAM5T	۴۸۲/۵۸	۲/۵۷	۱/۷۶
۱۲	BAM6T	۵۱۶/۸۳	۲/۴۰	۲/۱۲
۱۳	BAM7T	۵۵۱/۳۸	۲/۲۵	۲/۴۸
۱۴	BAM8T	۵۶۸/۹۰	۲/۱۸	۲/۸۰
۱۵	BAE2T	۳۱۹/۳۳	۳/۸۸	۰/۶۳
۱۶	BAE3T	۳۸۴/۲۹	۳/۲۳	۱/۰۳
۱۷	BAE4T	۴۳۸/۲۸	۲/۸۳	۱/۴۲
۱۸	BAE5T	۴۸۷/۳۹	۲/۵۴	۱/۸۰
۱۹	BAE6T	۵۱۶/۴۴	۲/۴۰	۲/۱۶
۲۰	BAE7T	۵۵۷/۸۵	۲/۲۲	۲/۵۲
۲۱	BAE8T	۵۷۲/۱۵	۲/۱۷	۲/۸۳
۲۲	BAP2T	۳۱۷/۵۲	۳/۹۰	۰/۶۵
۲۳	BAP3T	۳۸۵/۹۲	۳/۲۱	۱/۰۶
۲۴	BAP4T	۴۳۸/۸۲	۲/۸۳	۱/۴۵
۲۵	BAP5T	۴۸۲/۸۸	۲/۵۷	۱/۸۳
۲۶	BAP6T	۵۱۶/۰۲	۲/۴۰	۲/۱۸
۲۷	BAP7T	۵۴۶/۶۴	۲/۲۷	۲/۵۲
۲۸	BAP8T	۵۶۹/۳۴	۲/۱۸	۲/۸۶

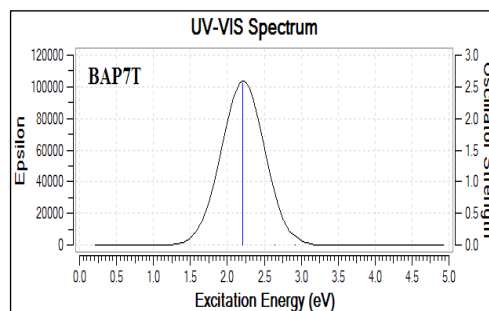
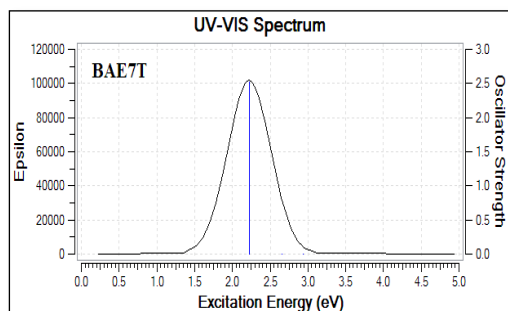
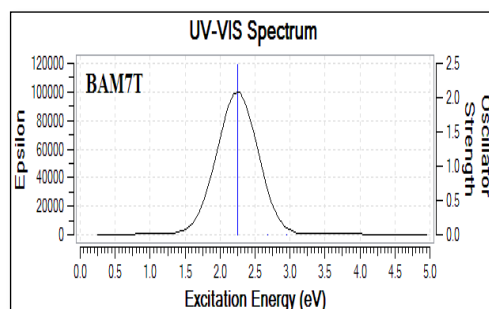
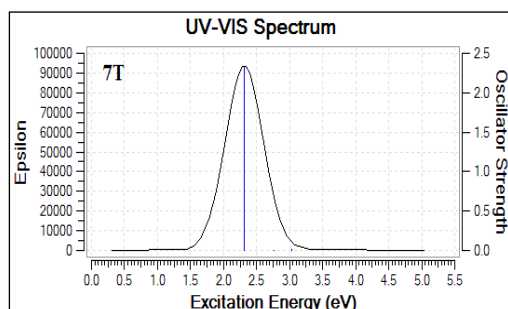
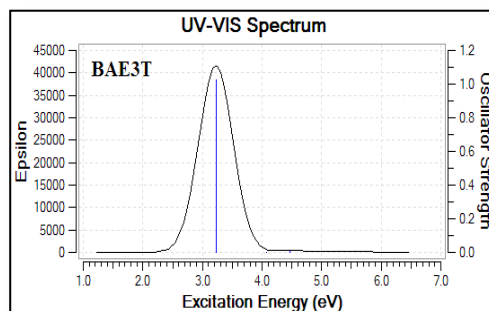
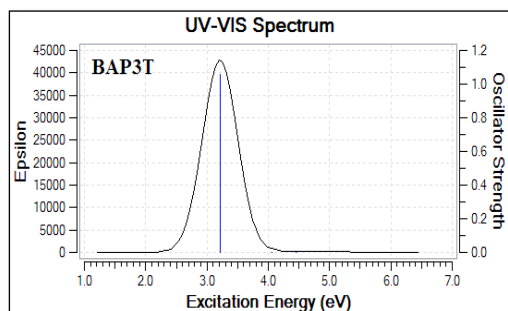
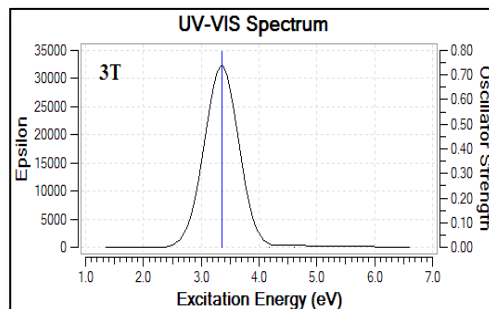
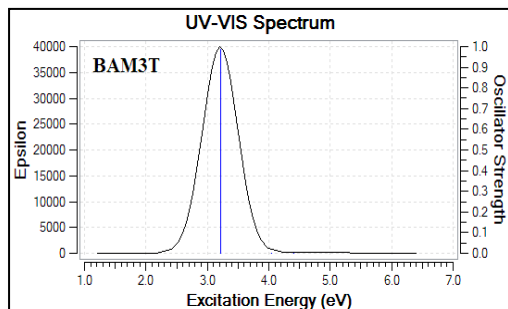
جدول (۱۱-۳) مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت کاتیونی

گونه‌ها	Oligomer	λ_{\max}/nm	E_g/eV	Oscillator Strength
۱	2T(+)	۶۸۵/۷۴	۱/۸۱	۰/۰۰
۲	3T(+)	۷۵۳/۸۴	۱/۶۴	۰/۰۷
۳	4T(+)	۹۴۴/۳۴	۱/۳۱	۰/۱۵
۴	5T(+)	۱۱۳۰/۷۷	۱/۱۰	۰/۲۷
۵	6T(+)	۱۳۱۴/۸۸	۰/۹۴	۰/۴۳
۶	7T(+)	۱۵۰۰/۸۱	۰/۸۳	۰/۶۲
۷	8T(+)	۱۶۹۲/۵۶	۰/۷۳	۰/۸۲
۸	BAM2T(+)	۹۰۴/۴۹	۱/۳۷	۰/۰۴
۹	BAM3T(+)	۸۴۴/۷۱	۱/۴۷	۰/۱۲
۱۰	BAM4T(+)	۱۰۰۱/۳۲	۱/۲۴	۰/۲۱
۱۱	BAM5T(+)	۱۱۹۸/۲۹	۱/۰۳	۰/۳۴
۱۲	BAM6T(+)	۱۳۱۴/۷۹	۰/۸۹	۰/۵۲
۱۳	BAM7T(+)	۱۶۰۲/۷۴	۰/۷۷	۰/۷۱
۱۴	BAM8T(+)	۱۸۱۱/۴۰	۰/۶۸	۰/۹۲
۱۵	BAE2T(+)	۱۴۳۱/۳۱	۰/۸۷	۰/۰۸
۱۶	BAE3T(+)	۱۲۰۳/۸۲	۱/۰۳	۰/۰۵
۱۷	BAE4T(+)	۱۰۷۹/۳۱	۱/۱۵	۰/۱۸
۱۸	BAE5T(+)	۱۲۰۱/۴۶	۱/۰۳	۰/۳۵
۱۹	BAE6T(+)	۱۴۰۳/۴۴	۰/۸۸	۰/۵۶
۲۰	BAE7T(+)	۱۵۹۳/۴۴	۰/۷۸	۰/۷۳
۲۱	BAE8T(+)	۱۷۹۰/۸۸	۰/۶۹	۰/۹۴
۲۲	BAP2T(+)	۱۷۴۱/۲۷	۰/۷۱	۰/۱۴
۲۳	BAP3T(+)	۱۵۵۷/۱۱	۰/۸۰	۰/۰۲
۲۴	BAP4T(+)	۱۰۹۲/۸۴	۱/۱۳	۰/۲۷
۲۵	BAP5T(+)	۱۲۰۴/۳۲	۱/۰۳	۰/۳۶
۲۶	BAP6T(+)	۱۳۹۷/۵۹	۰/۸۹	۰/۵۴
۲۷	BAP7T(+)	۱۵۹۸/۳۹	۰/۷۸	۰/۷۴
۲۸	BAP8T(+)	۱۸۰۵/۰۲	۰/۶۹	۰/۹۵

جدول (۱۲-۳) مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی، E_g و شدت نوسان پیک‌های جذب ماکزیمم برای nTها و BRnTها در حالت آنیونی

گونه‌ها	Oligomer	λ_{\max}/nm	E_g/eV	Oscillator Strength
۱	2T(-)	۶۲۴/۷۸	۱/۹۸	۰/۰۰
۲	3T(-)	۸۲۶/۲۹	۱/۵۰	۰/۰۹
۳	4T(-)	۱۰۲۱/۷۹	۱/۲۱	۰/۱۷
۴	5T(-)	۱۲۰۸/۳۳	۱/۰۳	۰/۲۸
۵	6T(-)	۱۳۹۰/۹۷	۰/۸۹	۰/۴۲
۶	7T(-)	۱۵۷۴/۸۰	۰/۷۹	۰/۵۹
۷	8T(-)	۱۷۶۴/۰۶	۰/۷۰	۰/۷۷
۸	BAM2T(-)	۶۵۶/۶۸	۱/۸۹	۰/۰۰
۹	BAM3T(-)	۸۵۲/۶۵	۱/۴۵	۰/۱۳
۱۰	BAM4T(-)	۱۰۴۵/۸۸	۱/۱۹	۰/۲۲
۱۱	BAM5T(-)	۱۲۳۱/۹۶	۱/۰۱	۰/۳۳
۱۲	BAM6T(-)	۱۴۱۲/۲۰	۰/۸۸	۰/۴۸
۱۳	BAM7T(-)	۱۵۷۲/۴۲	۰/۷۹	۰/۶۳
۱۴	BAM8T(-)	۱۷۷۶/۳۲	۰/۷۰	۰/۸۲
۱۵	BAE2T(-)	۶۵۷/۲۱	۱/۸۹	۰/۰۲
۱۶	BAE3T(-)	۸۴۲/۳۰	۱/۴۷	۰/۱۳
۱۷	BAE4T(-)	۱۲۲۶/۷۲	۱/۰۱	۰/۳۳
۱۸	BAE5T(-)	۱۲۲۶/۷۲	۱/۰۱	۰/۳۳
۱۹	BAE6T(-)	۱۳۹۹/۳۰	۰/۸۹	۰/۴۷
۲۰	BAE7T(-)	۱۵۸۰/۴۹	۰/۷۸	۰/۶۴
۲۱	BAE8T(-)	۱۷۷۹/۰۴	۰/۷۰	۰/۸۴
۲۲	BAP2T(-)	۶۵۰/۳۳	۱/۹۱	۰/۰۱
۲۳	BAP3T(-)	۸۳۹/۱۸	۱/۴۸	۰/۱۳
۲۴	BAP4T(-)	۱۰۳۷/۵۷	۱/۱۹	۰/۲۲
۲۵	BAP5T(-)	۱۲۲۳/۹۲	۱/۰۱	۰/۳۴
۲۶	BAP6T(-)	۱۴۰۵/۵۸	۰/۸۸	۰/۴۸
۲۷	BAP7T(-)	۱۵۸۲/۴۸	۰/۷۸	۰/۶۵
۲۸	BAP8T(-)	۱۷۷۴/۹۵	۰/۷۰	۰/۸۴

نتایج حاصل از مقایسه‌ی مقادیر خواص طیفی جدول‌های (۳-۱۰) تا (۳-۱۲) نشان می‌دهد که در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی، انرژی‌های برانگیختگی در الیگومرهای بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف کاهش یافته است. بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری موجب افزایش λ_{\max} و جابه‌جایی قرمز می‌شود. نمودار طیف UV-Vis شبیه سازی شده نیز برای گونه‌های تری‌مر و هپتامر در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر الیگومرها در شکل (۳-۱۳) تا (۳-۱۵) پیوست موجود می‌باشند. در تمام موارد، انرژی‌های جذب که اساساً مربوط به انتقالات HOMO به LUMO هستند کاهش می‌یابند. با کاهش انرژی‌های جذب، افزایش در شدت انتقالات نیز دیده می‌شود. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری روند افزایشی در λ_{\max} و هم‌چنین روند کاهش‌ی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌گردد که این موضوع، نتایج حاصل از خواص ساختاری در خصوص افزایش سیستم π -مزدوج در الیگومرهای بزرگ‌تر را تایید می‌کند و بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی در زنجیره‌های پلیمری حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه است. هم‌چنین مقادیر انرژی جذب برای الیگومرها در حالت کاتیونی و آنیونی نسبت به الیگومرهای متناظر در حالت خنثی، کاهش داشته است که نشان از بهبود خاصیت رسانایی الیگومرها پس از تقویت می‌باشد. هم‌چنین نتایج بررسی طیف‌های UV-Vis شبیه سازی شده‌ی الیگومرها، نشان از کاهش شکاف انرژی در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین دارد که این نتایج در توافق با نتایج بررسی انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO الیگومرها می‌باشد.

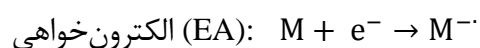
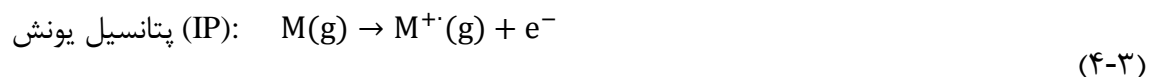


شکل (۵-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای تری‌مر 3T و BR3T و هپتامر 7T و BR7T

۳-۳-۳ انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی

مشخص شده است که تزریق الکترون و ایجاد حفره در پلیمرهای رسانا باعث بهبود سیستم مزدوج π و هم‌چنین تمایل مولکول به مسطح‌تر شدن نسبت به مولکول‌های متناظر در حالت خنثی می‌شود [۳۳]. در این بخش با بررسی پتانسیل یونش (IP) و الکترون‌خواهی (EA)، سد انرژی برای تزریق حفره‌ها و الکترون‌ها در الیگوتیوفن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی 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 [۲۶].

در این تحقیق، انرژی یونیزاسیون به صورت تفاوت انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر کاتیونی و انرژی الکترون‌خواهی به صورت تفاوت انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر آنیونی محاسبه شده است:



که M ، $M^{+\cdot}$ و $M^{-\cdot}$ به ترتیب نماد مونومر، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون هستند. مقادیر انرژی‌های الکترونی الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۱۳) و مقادیر پتانسیل یونش (IP) و الکترون‌خواهی (EA) در جدول (۳-۱۴) گزارش شده است.

با توجه به داده‌های جدول (۳-۱۳) سطح انرژی الکترونی الیگومرها در حالت کاتیونی نسبت به حالت خنثی مقداری افزایش یافته و ناپایدار شده است که این ناپایداری با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری کاهش می‌یابد. هم‌چنین بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین نیز موجب کاهش ناپایداری الیگومر کاتیونی می‌گردد. در الیگومرهای آنیونی سطح انرژی الکترونی کاهش یافته و

پایدار شده است که این پایداری با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری بیشتر شده است. در این حالت نیز بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری توسط آلکیل آمین باعث افزایش پایداری الیگومرهای آنیونی گردیده است. داده‌های جدول (۳-۱۴) نشان می‌دهد که بسته شدن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها توسط گروه‌های آلکیل آمین موجب کاهش انرژی پتانسیل یونش می‌شود که این امر باعث سهولت تزریق حفره می‌گردد. بررسی انرژی‌های الکترون‌خواهی نشان می‌دهد که پس از بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری با آلکیل آمین، این انرژی کاهش یافته است اما با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری انرژی الکترون‌خواهی روند افزایشی را از خود نشان داده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها توسط گروه‌های آلکیل آمین باعث سهولت تزریق حفره می‌گردد که در بهبود تقویت نوع p موثر می‌باشد.

جدول (۳-۱۳) مقادیر انرژی‌های الکترونی nT و $BRnT$ ها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

گونه‌ها	Oligomer	$E_{Neutral}/Hartree$	$E_{Cationic}/Hartree$	$E_{Anionic}/Hartree$
۱	2T	-۱۱۰۴/۸۲۶۷۲	-۱۱۰۴/۵۶۵۲۵	-۱۱۰۴/۸۱۴۲۴
۲	3T	-۱۶۵۶/۶۴۵۰۹	-۱۶۵۶/۴۰۶۴۰	-۱۶۵۶/۶۵۸۳۶
۳	4T	-۲۲۰۸/۴۶۳۶۳	-۲۲۰۸/۲۳۸۰۷	-۲۲۰۸/۴۹۲۱۵
۴	5T	-۲۷۶۰/۲۸۲۱۳	-۲۷۶۰/۰۶۵۱۸	-۲۷۶۰/۳۲۰۸۱
۵	6T	-۳۳۱۲/۱۰۰۷۳	-۳۳۱۱/۸۸۹۷۲	-۳۳۱۲/۱۴۶۵۰
۶	7T	-۳۸۶۳/۹۱۹۳۶	-۳۸۶۳/۷۱۲۶۸	-۳۸۶۳/۹۷۰۴۳
۷	8T	-۴۴۱۵/۷۳۷۹۵	-۴۴۱۵/۵۳۴۶۰	-۴۴۱۵/۷۹۳۰۹
۸	BAM2T	-۱۲۹۴/۱۵۷۲۲۹	-۱۲۹۳/۹۱۸۵۵	-۱۲۹۴/۱۵۸۶۶
۹	BAM3T	-۱۸۴۵/۹۷۵۹۷	-۱۸۴۵/۷۵۲۴۱	-۱۸۴۵/۹۸۸۰۷
۱۰	BAM4T	-۲۳۹۷/۷۹۴۶۷	-۲۳۹۷/۵۸۵۴۵	-۲۳۹۷/۸۲۳۳۲
۱۱	BAM5T	-۲۹۴۹/۶۱۳۲۵	-۲۹۴۹/۴۰۹۷۳	-۲۹۴۹/۶۵۱۷۴
۱۲	BAM6T	-۳۵۰۱/۴۳۱۹۱	-۳۵۰۱/۲۳۲۳۳	-۳۵۰۱/۴۷۷۵۷
۱۳	BAM7T	-۴۰۵۳/۲۵۰۴۶	-۴۰۵۳/۰۵۳۸۸	-۴۰۵۳/۳۰۱۶۱
۱۴	BAM8T	-۴۶۰۵/۰۶۹۱۰	-۴۶۰۴/۸۷۴۷۸	-۴۶۰۵/۱۲۲۰۲
۱۵	BAE2T	-۱۳۷۲/۷۹۲۶۹	-۱۳۷۲/۵۵۱۴۹	-۱۳۷۲/۷۷۷۰۶
۱۶	BAE3T	-۱۹۲۴/۶۰۹۵۱	-۱۲۹۴/۳۸۵۲۴	-۱۹۲۴/۶۲۲۱۶
۱۷	BAE4T	-۲۴۷۶/۴۲۸۲۱	-۲۴۷۶/۲۱۳۵۰	-۲۴۷۶/۴۵۵۴۴
۱۸	BAE5T	-۳۰۲۸/۲۴۶۹۸	-۳۰۲۸/۰۴۳۴۶	-۳۰۲۸/۲۸۵۹۷
۱۹	BAE6T	-۳۵۸۰/۰۶۵۶۲	-۳۵۷۹/۸۶۱۶۹	-۳۵۸۰/۱۰۴۹۴
۲۰	BAE7T	-۴۱۳۱/۸۸۴۲۰	-۴۱۳۱/۶۸۷۰۲	-۴۱۳۱/۹۲۹۶۲
۲۱	BAE8T	-۴۶۸۳/۷۰۲۹۰	-۴۶۸۳/۵۰۳۴۳	-۴۶۸۳/۷۵۸۲۷
۲۲	BAP2T	-۱۴۵۱/۴۲۲۹۷	-۱۴۵۱/۱۸۶۵۴	-۱۴۵۱/۴۰۹۷۵
۲۳	BAP3T	-۲۰۰۳/۲۴۱۵۸	-۲۰۰۳/۰۲۱۷۱	-۲۰۰۳/۲۵۰۱۸
۲۴	BAP4T	-۲۵۵۵/۰۶۰۲۶	-۲۵۵۴/۸۵۰۹۲	-۲۵۵۵/۰۸۶۱۱
۲۵	BAP5T	-۳۱۰۶/۸۸۰۴۵	-۳۱۰۶/۶۷۴۹۹	-۳۱۰۶/۹۱۴۷۹
۲۶	BAP6T	-۳۶۵۸/۶۹۷۴۳	-۳۶۵۸/۴۹۳۱۲	-۳۶۵۸/۷۴۰۷۴
۲۷	BAP7T	-۴۲۱۰/۵۱۷۷۴	-۴۲۱۰/۳۱۹۰۲	-۴۲۱۰/۵۶۴۴۷
۲۸	BAP8T	-۴۷۶۲/۳۳۴۶۷	-۴۷۶۲/۱۳۱۵۹	-۴۷۶۲/۳۸۷۵۷

جدول (۳-۱۴) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون خواهی محاسبه شده برای nT ها و BRnT ها

گونه‌ها	Oligomer	IP/Hartree (eV)	EA/Hartree (eV)
۱	2T	۰/۲۶۱۴۷ (۷/۱۱)	۰/۰۱۲۴۸ (۰/۳۴)
۲	3T	۰/۲۳۸۶۹ (۶/۴۹)	-۰/۰۱۳۲۷ (-۰/۳۶)
۳	4T	۰/۲۲۵۵۶ (۶/۱۴)	-۰/۰۲۸۵۲ (-۰/۷۸)
۴	5T	۰/۲۱۶۸۷ (۵/۹۰)	-۰/۰۳۸۷۶ (-۱/۰۵)
۵	6T	۰/۲۱۰۹۰ (۵/۷۴)	-۰/۰۴۵۸۸ (-۱/۲۵)
۶	7T	۰/۲۰۶۶۹ (۵/۶۲)	-۰/۰۵۱۰۶ (-۱/۳۹)
۷	8T	۰/۲۰۳۳۵ (۵/۵۳)	-۰/۰۵۵۱۴ (-۱/۵۰)
۸	BAM2T	۰/۲۳۸۷۴ (۶/۵۰)	-۰/۰۰۱۳۶ (-۰/۰۴)
۹	BAM3T	۰/۲۲۳۵۶ (۶/۰۸)	-۰/۰۱۲۱۰ (-۰/۳۳)
۱۰	BAM4T	۰/۲۰۹۲۱ (۵/۶۹)	-۰/۰۲۸۶۵ (-۰/۷۸)
۱۱	BAM5T	۰/۲۰۳۵۲ (۵/۵۴)	-۰/۰۳۸۴۹ (-۱/۰۵)
۱۲	BAM6T	۰/۱۹۹۵۸ (۵/۴۳)	-۰/۰۴۵۶۶ (-۱/۲۴)
۱۳	BAM7T	۰/۱۹۶۵۸ (۵/۳۵)	-۰/۰۵۱۱۵ (-۱/۳۹)
۱۴	BAM8T	۰/۱۹۴۳۲ (۵/۲۹)	-۰/۰۵۲۹۱ (-۱/۴۴)
۱۵	BAE2T	۰/۲۴۱۲۰ (۶/۵۶)	-۰/۰۱۵۶۴ (۰/۴۳)
۱۶	BAE3T	۰/۲۲۳۰۹ (۶/۰۷)	-۰/۰۱۳۸۲ (-۰/۳۸)
۱۷	BAE4T	۰/۲۱۳۴۸ (۵/۸۱)	-۰/۰۲۸۴۶ (-۰/۷۷)
۱۸	BAE5T	۰/۲۰۳۵۲ (۵/۵۴)	-۰/۰۳۳۷۴ (-۰/۹۲)
۱۹	BAE6T	۰/۲۰۴۰۵ (۵/۵۵)	-۰/۰۳۹۲۸ (-۱/۰۷)
۲۰	BAE7T	۰/۱۹۷۱۷ (۵/۳۶)	-۰/۰۴۵۴۲ (-۱/۲۴)
۲۱	BAE8T	۰/۱۹۹۴۶ (۵/۴۳)	-۰/۰۶۱۷۳ (-۱/۶۸)
۲۲	BAP2T	۰/۲۳۶۴۳ (۶/۴۳)	-۰/۰۱۳۲۲ (۰/۳۶)
۲۳	BAP3T	۰/۲۱۹۸۷ (۵/۹۸)	-۰/۰۰۸۶۰ (-۰/۲۳)
۲۴	BAP4T	۰/۲۰۹۳۴ (۵/۷۰)	-۰/۰۲۵۸۵ (-۰/۷۰)
۲۵	BAP5T	۰/۲۰۵۴۶ (۵/۵۹)	-۰/۰۴۱۴۴ (-۱/۱۳)
۲۶	BAP6T	۰/۲۰۴۳۱ (۵/۵۶)	-۰/۰۴۳۳۱ (-۱/۱۸)
۲۷	BAP7T	۰/۱۹۸۷۲ (۵/۴۱)	-۰/۰۴۶۷۳ (-۱/۲۷)
۲۸	BAP8T	۰/۲۰۳۰۸ (۵/۵۳)	-۰/۰۵۲۹۰ (-۱/۴۴)

۳-۳-۴ سرعت تزریق حامل بار

فرآیند تقویت در نیمه رساناها باعث وارد شدن سطوح انرژی الکترونی اضافی درون شکاف نواری می‌گردد که با توجه به شرایط محیطی از جمله دما می‌تواند توسط الکترون‌ها اشغال شود. این موضوع باعث جابه‌جایی تراز فرمی^۱، E_F ، در نیمه‌رسانا می‌گردد. بالاترین تراز انرژی اشغال شده توسط یک الکترون در دمای صفر کلویین را تراز فرمی گویند که با پتانسیل شیمیایی الکترون برابر است. تراز فرمی ذاتی^۲، 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، تقارن تراکم حامل‌های بار وجود داشته باشد. لذا مرکز فاصله‌ی بین دو باند هدایت و ظرفیت، محل قرارگیری تراز فرمی است [۶].

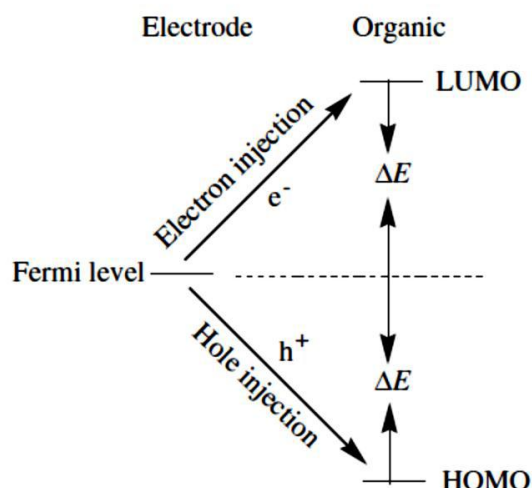
هنگامی که یک فلز و یک نیمه‌رسانا در تماس با یکدیگر قرار داده شوند (مانند آنچه در دویپه کردن الکتروشیمیایی رخ می‌دهد)، یک سد پتانسیل الکترواستاتیک در سطح مشترک این دو ماده ایجاد می‌گردد که سد شاتکی^۳ نامیده می‌شود. وقتی فلز و نیمه‌رسانا در تماس نزدیک با یکدیگر قرار می‌گیرند، الکترون‌ها شروع به جاری شدن از سمت ماده‌ی با انرژی فرمی بالاتر به سمت ماده‌ی با انرژی فرمی پایین‌تر کرده تا اینکه حالت تعادل برقرار گردد [۶]. تصویری ساده برای سد تزریق نوع شاتکی، برای انتقال حامل‌های نوع جهشی می‌تواند با توزیع شبه بولتزمن که به صورت شماتیک در شکل (۳-۶) نشان داده شده است، توصیف شود [۲۶].

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

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

1-Fermi Level
2-Intrinsic Fermi Level
3-Schottky Barrier

بررسی‌ها نشان داده است که معادله‌ی (۳-۵) می‌تواند به طور رضایت بخشی خصوصیات تزریق بار لایه مشترک الکترو-آلی را توصیف کند. بنابراین برای یک الکتروود معین، سرعت تزریق الکترون و حفره اساساً به وسیله‌ی ترازهای HOMO و LUMO تعیین می‌شود [۲۶].



شکل (۳-۶) مقدار سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی

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

زیر بیان شود:

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

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

که در روابط فوق، v_e ، E_L و v_h و E_H به ترتیب سرعت تزریق الکترون، انرژی اوربیتال‌های LUMO، سرعت تزریق حفره و انرژی اوربیتال‌های HOMO و بالوندهای sub و unsub به ترتیب به مولکول‌های استخلافی و غیر استخلافی اشاره دارد [۲۷]. نتایج بررسی سرعت تزریق حامل بار در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف متناظر در جدول (۳-۱۷) گزارش شده است. سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای الیگومرهای بدون

استخلاف به طور قراردادی صفر در نظر گرفته شده بنابراین، سرعت تزریق حامل‌های بار برای الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف برابر یک می‌باشد.

بررسی نتایج جدول (۳-۱۷) نشان می‌دهد که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری توسط گروه‌های آلکیل آمین موجب افزایش سرعت تزریق حفره نسبت به گونه‌های بدون استخلاف انتهایی و در نتیجه موجب تقویت بیشتر رسانایی نوع p می‌شود. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری به دلیل کاهش تفاوت انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های متناظر بدون استخلاف، سرعت نسبی تزریق حفره برای BRnTها افزایش کمتری نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است سرعت تزریق الکترون پس از بستن الیگوتیوفن‌ها با گروه‌های آلکیل آمین کاهش یافته است. به طور کلی می‌توان گفت که در این الیگومرها تقویت نوع p بهتر صورت می‌گیرد که این نتایج در توافق با نتایج بررسی پتانسیل یونش و انرژی الکترون‌خواهی در این الیگومرها می‌باشد.

جدول (۳-۱۵) مقادیر سرعت تزریق حامل‌های بار در BRnTها نسبت به nTهای متناظر

گونه‌ها	Oligomer	$\frac{U_h^{sub}}{U_h^{unsub}}$	$\frac{U_e^{sub}}{U_e^{unsub}}$
۱	BAM2T	$1/0.573 \times 10^7$	$9/0.331 \times 10^{-4}$
۲	BAM3T	$8/0.257 \times 10^4$	$1/9682 \times 10^{-3}$
۳	BAM4T	$5/2558 \times 10^3$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۴	BAM5T	$1/5797 \times 10^2$	$1/9682 \times 10^{-3}$
۵	BAM6T	$7/2497 \times 10$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۶	BAM7T	$1/5796 \times 10^2$	$0/6549 \times 10^{-1}$
۷	BAM8T	$4/9114 \times 10$	$0/6549 \times 10^{-1}$
۸	BAE2T	$3/8103 \times 10^5$	$9/3446 \times 10^{-3}$
۹	BAE3T	$1/1452 \times 10^4$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۱۰	BAE4T	$1/6341 \times 10^3$	$9/3446 \times 10^{-3}$
۱۱	BAE5T	$4/9114 \times 10$	$0/6549 \times 10^{-1}$
۱۲	BAE6T	$3/3272 \times 10$	$9/3446 \times 10^{-3}$
۱۳	BAE7T	$1/1452 \times 10^4$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۱۴	BAE8T	$1/6341 \times 10^3$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۱۵	BAP2T	$3/9417 \times 10^6$	$4/1457 \times 10^{-4}$
۱۶	BAP3T	$1/6833 \times 10^4$	$1/9682 \times 10^{-3}$
۱۷	BAP4T	$3/5606 \times 10^3$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۱۸	BAP5T	$2/4121 \times 10^3$	$1/9682 \times 10^{-3}$
۱۹	BAP6T	$5/1655 \times 10^9$	$2/9054 \times 10^{-3}$
۲۰	BAP7T	$7/4997 \times 10^2$	$4/2886 \times 10^{-3}$
۲۱	BAP8T	$1/6341 \times 10^3$	$0/6549 \times 10^{-1}$

۳-۳-۵ انرژی انتقال بار

یکی از پارامترهای موثری که می‌توان به وسیله‌ی آن سیستم π -مزدوج پلیمرهای رسانا را مورد بررسی قرار داد، انرژی انتقال بار، $E^{(2)}$ ، می‌باشد که به صورت انرژی انتقال بار بین یک اوربیتال پیوندی دهنده و یک اوربیتال ضدپیوندی گیرنده تعریف می‌شود و مقادیر آن با استفاده از محاسبات آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی^۱ (NBO) به دست می‌آید. هرچقدر مقدار $E^{(2)}$ بزرگ‌تر باشد، مزدوج شدن قوی‌تری بین دو پیوند صورت می‌گیرد. $E_{A \rightarrow B}^{(2)}$ نشان می‌دهد که الکترون از A به سمت B غیرمستقر شده است [۲۶]. مقادیر متوسط انرژی انتقال بار بین پیوندهای π شرکت کننده در سیستم مزدوج الیگوتیوفن‌ها به روش DFT و در سطح B3LYP/6-31G** محاسبه شده و مقادیر آن در جدول (۳-۱۸) آورده شده است. نماد $\pi(\text{outer}) \rightarrow \pi^*(\text{inner})$ بیانگر این موضوع است که یک پیوند C=C بیرونی‌تر به عنوان یک پیوند دهنده و یک پیوند C=C درونی‌تر به عنوان یک پیوند گیرنده عمل می‌کند.

نتایج جدول (۳-۱۶) نشان می‌دهد که مقادیر انرژی الکترونی از پیوندهای π بیرونی‌تر به سمت پیوندهای π درونی‌تر، $E_{\pi(\text{outer}) \rightarrow \pi^*(\text{inner})}^{(2)}$ ، پس از بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف افزایش یافته است که این موضوع نشان دهنده‌ی غیرمستقر شدن بهتر الکترون‌ها از پیوندهای π بیرونی‌تر به سمت پیوندهای π درونی‌تر و در نتیجه بهبود سیستم مزدوج π در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین می‌باشد و علت آن را می‌توان اثر الکترون‌دهندگی گروه‌های آلکیل آمین دانست. این نتایج در تطابق کامل با نتایج حاصل از مطالعات خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌هایی که انتهای زنجیره‌ی آن‌ها با گروه‌های آلکیل آمین بسته شده است، می‌باشد.

1-Natural Bond Orbital Analysis

جدول (۳-۱۶) مقادیر انرژی انتقال بار بین اوربیتال‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده برای nTها و BBRnTها (بر حسب کیلو کالری بر مول)

گونه‌ها	Oligomer	$\bar{E}_{\pi(\text{outer}) \rightarrow \pi^*(\text{inner})}^{(2)}$	$\bar{E}_{\pi(\text{inner}) \rightarrow \pi^*(\text{outer})}^{(2)}$
۱	2T	۱۳/۷۵	۱۴/۶۲
۲	3T	۱۴/۸۵	۱۵/۴۶
۳	4T	۱۴/۸۵	۱۵/۲۸
۴	5T	۱۵/۳۰	۱۵/۹۷
۵	6T	۱۵/۳۸	۱۵/۸۹
۶	7T	۱۵/۳۹	۱۵/۵۸
۷	8T	۱۵/۴۱	۱۵/۵۴
۸	BAM2T	۱۴/۴۵	۱۴/۵۱
۹	BAM3T	۱۵/۳۰	۱۵/۱۹
۱۰	BAM4T	۱۵/۲۵	۱۵/۰۴
۱۱	BAM5T	۱۵/۶۰	۱۵/۳۵
۱۲	BAM6T	۱۵/۵۲	۱۵/۲۵
۱۳	BAM7T	۱۵/۸۰	۱۵/۵۳
۱۴	BAM8T	۱۵/۶۱	۱۵/۳۳
۱۵	BAE2T	۱۴/۵۸	۱۴/۶۲
۱۶	BAE3T	۱۵/۲۲	۱۵/۱۴
۱۷	BAE4T	۱۵/۲۰	۱۵/۰۲
۱۸	BAE5T	۱۵/۷۱	۱۵/۵۲
۱۹	BAE6T	۱۵/۴۸	۱۵/۲۵
۲۰	BAE7T	۱۵/۹۸	۱۵/۵۶
۲۱	BAE8T	۱۵/۷۵	۱۵/۲۹
۲۲	BAP2T	۱۴/۳۰	۱۴/۲۶
۲۳	BAP3T	۱۵/۲۷	۱۵/۱۸
۲۴	BAP4T	۱۵/۲۱	۱۵/۰۲
۲۵	BAP5T	۱۵/۶۲	۱۵/۲۵
۲۶	BAP6T	۱۵/۴۹	۱۵/۲۴
۲۷	BAP7T	۱۵/۷۲	۱۵/۳۳
۲۸	BAP8T	۱۵/۶۱	۱۵/۳۳

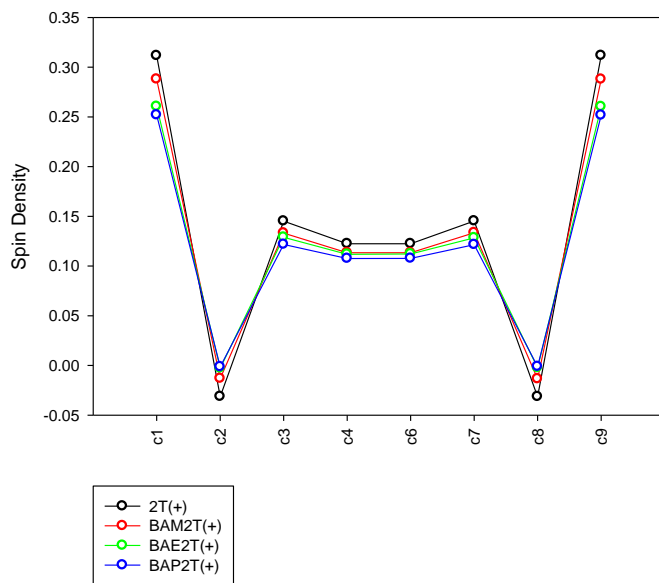
۳-۳-۶ توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه‌ها

مطالعات قبلی نشان داده است که توزیع یکنواخت چگالی اسپین در طول سیستم مزدوج، باعث غیرمستقر شدن بهتر بار در طول زنجیر و بهبود رسانایی می‌گردد [۳۴]. همچنین مشخص شده است که توزیع بار الکتریکی حلقه‌های مونومر در ایجاد جدایی بار و افزایش ممان دوقطبی که موجب تسهیل انتقال بار می‌گردد موثر است [۳۳]. در این بخش دانسیته‌ی اسپین و توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

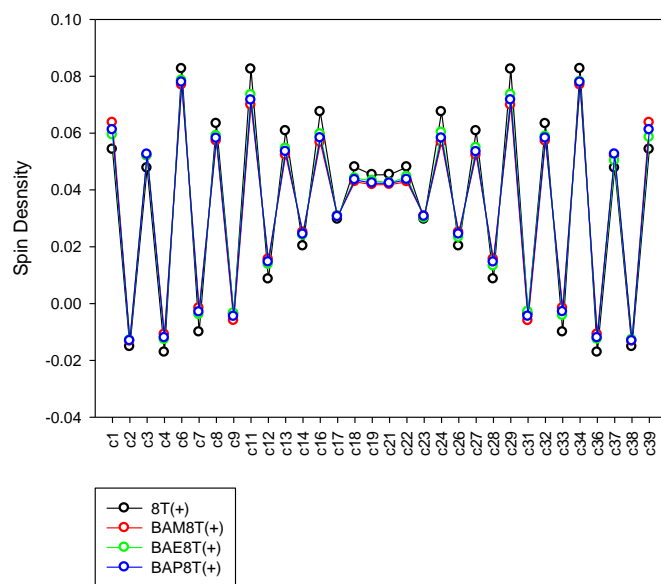
توزیع چگالی اسپین روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج برای تمامی الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه رسم شده که در شکل (۳-۷) فقط نمودار مربوط به دی‌مر و اکتامر برای حالت‌های کاتیونی و در شکل (۳-۸) نمودار دی‌مر و اکتامر برای حالت‌های آنیونی نشان داده شده است. نمودار مربوط به سایر گونه‌ها در شکل (۱۶) تا (۲۵) پیوست موجود می‌باشد. بررسی نمودارهای رسم شده نشان می‌دهد که چگالی اسپین به صورت متقارن روی کربن‌های زنجیر مزدوج در الیگومرها تقسیم شده است. بستن انتهای زنجیره‌ی الیگومری با گروه‌های آلکیل آمین نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی موجب یکنواخت‌تر شدن توزیع چگالی اسپین در طول زنجیره‌ی کربنی شده که این موضوع نشان دهنده‌ی بهبود در غیر مستقر شدن بار و در نتیجه بهبود رسانایی در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، در مقایسه با الیگوتیوفن‌های متناظر بدون استخلاف است. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری، چگالی حضور اسپین بر روی کربن‌های زنجیر کاهش می‌یابد؛ زیرا تعداد کربن‌های زنجیر مزدوج افزایش یافته و اسپین روی تعداد کربن‌های بیشتری توزیع می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که تغییرات چگالی اسپین در نمودارها به صورت زیگزاگی است که علت آن را به رزونانس اسپین در طول زنجیر مزدوج می‌توان نسبت داد.

توزیع بار الکتریکی روی هر یک از حلقه‌ها نیز برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جدول‌های (۳-۱۷)، (۳-۱۸) و (۳-۱۹) گزارش 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 گروه‌های آلکیل آمین 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 الیگوتیوفن‌ها با آلکیل آمین جدایی بار بیشتر می‌شود. به طور کلی مشاهده می‌شود که در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین جدایی بار بهتر صورت می‌گیرد که علت آن اثر الکترون دهنده‌گی گروه‌های آلکیل آمین در دو انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها است.

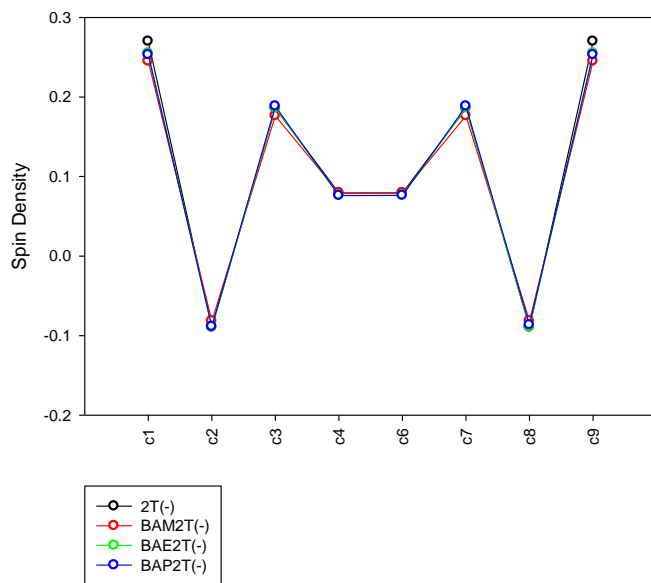


(الف)

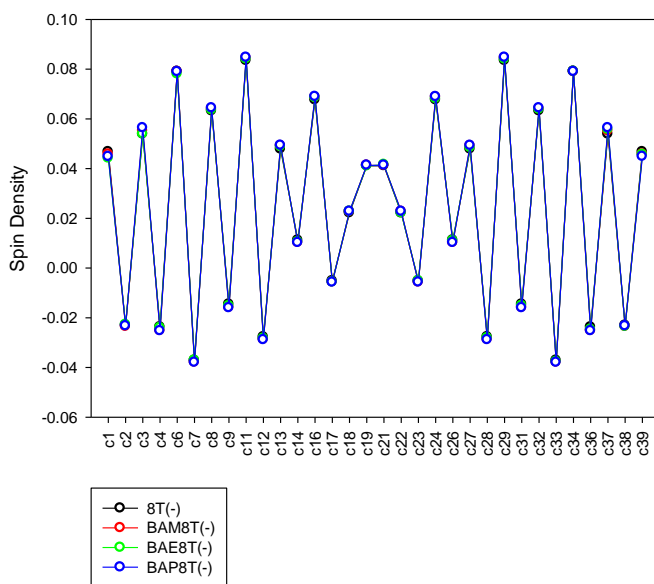


(ب)

شکل (۷-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در (الف): دی‌مر 2T(+) و BR2T(+); (ب): اکتامر 8T(+) و BR8T(+)



(الف)



(ب)

شکل (۸-۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج در (الف): دی‌مر 2T(-) و 2T(-) و (ب): اکتامر 8T(-) و 8T(-)

جدول (۳-۱۷) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nT و BRnTها

گونه‌ها	Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
۱	2T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	-	-	-	-	-	-
۲	3T	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۹	-۰/۰۰۴	-	-	-	-	-
۳	4T	-۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	-	-	-	-
۴	5T	-۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	-۰/۰۰۱	-	-	-
۵	6T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۰	-	-
۶	7T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	-۰/۰۰۳	-۰/۰۰۳	-۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۰	-
۷	8T	۰/۰۰۰	۰/۰۰۵	-۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۰
۸	BAM2T	-۰/۰۳۰	-۰/۰۳۰	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T	-۰/۰۲۵	-۰/۰۱۵	-۰/۰۲۵	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T	-۰/۰۲۱	-۰/۰۱۳	-۰/۰۱۳	-۰/۰۲۱	-	-	-	-
۱۱	BAM5T	-۰/۰۱۹	-۰/۰۱۰	-۰/۰۱۱	-۰/۰۱۰	-۰/۰۱۹	-	-	-
۱۲	BAM6T	-۰/۰۱۸	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۱۸	-	-
۱۳	BAM7T	-۰/۰۱۷	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۸	-۰/۰۱۷	-
۱۴	BAM8T	-۰/۰۱۷	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۶	-۰/۰۰۷	-۰/۰۱۷
۱۵	BAE2T	-۰/۰۳۲	-۰/۰۳۲	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T	-۰/۰۲۵	-۰/۰۲۴	-۰/۰۲۵	-	-	-	-	-
۱۷	BAE4T	-۰/۰۲۵	-۰/۰۲۴	-۰/۰۲۵	-۰/۰۲۵	-	-	-	-
۱۸	BAE5T	-۰/۰۱۷	-۰/۰۱۶	-۰/۰۱۶	-۰/۰۱۶	-۰/۰۱۷	-	-	-
۱۹	BAE6T	-۰/۰۱۵	-۰/۰۱۴	-۰/۰۱۳	-۰/۰۱۳	-۰/۰۱۴	-۰/۰۱۵	-	-
۲۰	BAE7T	-۰/۰۴۲	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۹	-۰/۰۴۲	-
۲۱	BAE8T	-۰/۰۴۲	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۶	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۹	-۰/۰۴۲
۲۲	BAP2T	-۰/۰۴۶	-۰/۰۴۶	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T	-۰/۰۴۰	-۰/۰۱۷	-۰/۰۴۰	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T	-۰/۰۳۶	-۰/۰۱۴	-۰/۰۱۴	-۰/۰۳۶	-	-	-	-
۲۵	BAP5T	-۰/۰۴۴	-۰/۰۱۳	-۰/۰۱۵	-۰/۰۱۳	-۰/۰۴۴	-	-	-
۲۶	BAP6T	-۰/۰۳۳	-۰/۰۱۱	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۳۳	-	-
۲۷	BAP7T	-۰/۰۳۱	-۰/۰۱۰	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۸	-۰/۰۱۰	-۰/۰۳۱	-
۲۸	BAP8T	۰/۰۳۲	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۶	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۸	-۰/۰۳۲

جدول (۳-۱۸) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nTها و BRnTها (حالت

کاتیونی)

گونه‌ها	Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
۱	2T(+)	۰/۵۰۰	۰/۵۰۰	-	-	-	-	-	-
۲	3T(+)	۰/۳۴۱	۰/۳۱۸	۰/۳۴۱	-	-	-	-	-
۳	4T(+)	۰/۲۶۰	۰/۲۴۰	۰/۲۴۰	۰/۲۶۰	-	-	-	-
۴	5T(+)	۰/۲۰۸	۰/۱۹۵	۰/۱۹۴	۰/۱۹۵	۰/۲۰۸	-	-	-
۵	6T(+)	۰/۱۷۲	۰/۱۶۳	۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	۰/۱۶۳	۰/۱۷۲	-	-
۶	7T(+)	۰/۱۴۶	۰/۱۳۹	۰/۱۴۲	۰/۱۴۶	۰/۱۴۲	۰/۱۳۹	۰/۱۴۶	-
۷	8T(+)	۰/۱۲۶	۰/۱۲۰	۰/۱۲۴	۰/۱۳۰	۰/۱۳۰	۰/۱۲۴	۰/۱۲۰	۰/۱۲۶
۸	BAM2T(+)	۰/۳۴۱	۰/۳۴۲	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T(+)	۰/۲۴۱	۰/۲۵۹	۰/۲۴۱	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T(+)	۰/۱۸۳	۰/۱۹۷	۰/۱۹۹	۰/۱۸۳	-	-	-	-
۱۱	BAM5T(+)	۰/۱۴۸	۰/۱۶۴	۰/۱۶۷	۰/۱۶۴	۰/۱۴۸	-	-	-
۱۲	BAM6T(+)	۰/۱۲۴	۰/۱۳۸	۰/۱۴۵	۰/۱۴۴	۰/۱۳۹	۰/۱۲۳	-	-
۱۳	BAM7T(+)	۰/۱۱۲	۰/۱۱۹	۰/۱۲۶	۰/۱۲۹	۰/۱۲۶	۰/۱۱۹	۰/۱۱۲	-
۱۴	BAM8T(+)	۰/۰۹۸	۰/۱۰۳	۰/۱۱۱	۰/۱۱۵	۰/۱۱۵	۰/۱۱۱	۰/۱۰۳	۰/۰۹۷
۱۵	BAE2T(+)	۰/۳۱۱	۰/۳۱۱	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T(+)	۰/۱۷۳	۰/۲۰۴	۰/۲۰۶	۰/۱۷۱	-	-	-	-
۱۷	BAE4T(+)	۰/۱۷۳	۰/۲۰۴	۰/۲۰۶	۰/۱۷۱	-	-	-	-
۱۸	BAE5T(+)	۰/۱۱۹	۰/۱۶۷	۰/۱۷۱	۰/۱۶۷	۰/۱۱۹	-	-	-
۱۹	BAE6T(+)	۰/۱۱۰	۰/۱۴۱	۰/۱۴۹	۰/۱۴۸	۰/۱۴۲	۰/۱۱۰	-	-
۲۰	BAE7T(+)	۰/۰۷۳	۰/۱۲۰	۰/۱۲۹	۰/۱۳۲	۰/۱۲۹	۰/۱۲۰	۰/۰۷۳	-
۲۱	BAE8T(+)	۰/۰۶۵	۰/۱۰۵	۰/۱۱۵	۰/۱۲۰	۰/۱۲۰	۰/۱۱۴	۰/۱۰۷	۰/۰۷۶
۲۲	BAP2T(+)	۰/۳۰۲	۰/۳۰۲	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T(+)	۰/۲۲۳	۰/۲۴۸	۰/۲۰۹	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T(+)	۰/۱۵۵	۰/۱۹۴	۰/۱۹۵	۰/۱۵۵	-	-	-	-
۲۵	BAP5T(+)	۰/۱۳۰	۰/۱۶۶	۰/۱۷۰	۰/۱۶۶	۰/۱۳۰	-	-	-
۲۶	BAP6T(+)	۰/۱۰۲	۰/۱۴۱	۰/۱۴۸	۰/۱۴۸	۰/۱۴۱	۰/۱۰۳	-	-
۲۷	BAP7T(+)	۰/۰۸۵	۰/۱۱۹	۰/۱۲۸	۰/۱۳۱	۰/۱۲۸	۰/۱۱۹	۰/۰۸۵	-
۲۸	BAP8T(+)	۰/۰۶۹	۰/۱۰۴	۰/۱۱۲	۰/۱۱۸	۰/۱۱۷	۰/۱۱۳	۰/۱۰۳	۰/۰۷۰

جدول (۱۹-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌های مونومر nT و BRnTها (حالت آنیونی)

گونه‌ها	Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
۱	2T(-)	-۰/۵۰۰	-۰/۵۰۰	-	-	-	-	-	-
۲	3T(-)	-۰/۳۵۳	-۰/۲۹۴	-۰/۳۵۳	-	-	-	-	-
۳	4T(-)	-۰/۲۶۵	-۰/۲۳۵	-۰/۲۳۵	-۰/۲۶۵	-	-	-	-
۴	5T(-)	-۰/۲۰۹	-۰/۱۸۸	-۰/۲۰۶	-۰/۱۸۸	-۰/۲۰۹	-	-	-
۵	6T(-)	-۰/۱۷۰	-۰/۱۵۴	-۰/۱۷۶	-۰/۱۷۶	-۰/۱۵۴	-۰/۱۷۰	-	-
۶	7T(-)	-۰/۱۲۱	-۰/۱۲۸	-۰/۱۵۲	-۰/۱۵۷	-۰/۱۵۲	-۰/۱۲۸	-۰/۱۴۲	-
۷	8T(-)	-۰/۱۲۱	-۰/۱۰۸	-۰/۱۳۱	-۰/۱۴۰	-۰/۱۴۰	-۰/۱۳۲	-۰/۱۰۸	-۰/۱۲۱
۸	BAM2T(-)	-۰/۳۸۶	-۰/۳۸۶	-	-	-	-	-	-
۹	BAM3T(-)	-۰/۲۷۶	-۰/۲۹۰	-۰/۲۷۷	-	-	-	-	-
۱۰	BAM4T(-)	-۰/۱۹۵	-۰/۲۳۵	-۰/۲۳۴	-۰/۱۹۶	-	-	-	-
۱۱	BAM5T(-)	-۰/۱۵۴	-۰/۱۹۲	۰/۲۰۴	-۰/۱۹۲	-۰/۱۵۴	-	-	-
۱۲	BAM6T(-)	-۰/۱۲۵	-۰/۱۶۰	-۰/۱۷۶	-۰/۱۷۶	-۰/۱۵۹	-۰/۱۲۵	-	-
۱۳	BAM7T(-)	-۰/۱۰۴	-۰/۱۳۹	-۰/۱۵۸	-۰/۱۶۳	-۰/۱۵۸	-۰/۱۳۹	-۰/۱۰۴	-
۱۴	BAM8T(-)	-۰/۱۰۶	-۰/۱۱۶	-۰/۱۳۴	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲	-۰/۱۳۴	-۰/۱۱۶	-۰/۱۰۶
۱۵	BAE2T(-)	-۰/۴۱۳	-۰/۴۱۳	-	-	-	-	-	-
۱۶	BAE3T(-)	-۰/۲۹۶	-۰/۳۰۱	-۰/۲۹۶	-	-	-	-	-
۱۷	BAE4T(-)	-۰/۲۱۹	-۰/۲۴۰	-۰/۲۴۰	-۰/۲۱۹	-	-	-	-
۱۸	BAE5T(-)	-۰/۱۷۶	-۰/۱۹۳	-۰/۲۰۶	-۰/۱۹۳	-۰/۱۷۶	-	-	-
۱۹	BAE6T(-)	-۰/۱۶۷	-۰/۱۶۳	-۰/۱۸۰	-۰/۱۸۰	-۰/۱۶۴	-۰/۱۶۷	-	-
۲۰	BAE7T(-)	-۰/۱۴۵	-۰/۱۳۸	-۰/۱۵۵	-۰/۱۶۱	-۰/۱۵۵	-۰/۱۳۸	-۰/۱۴۵	-
۲۱	BAE8T(-)	-۰/۱۰۷	-۰/۱۱۶	-۰/۱۳۴	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲	-۰/۱۳۴	-۰/۱۱۶	-۰/۱۰۶
۲۲	BAP2T(-)	-۰/۴۱۲	-۰/۴۱۲	-	-	-	-	-	-
۲۳	BAP3T(-)	-۰/۳۰۷	-۰/۳۱۰	-۰/۳۰۷	-	-	-	-	-
۲۴	BAP4T(-)	-۰/۲۳۱	-۰/۲۴۱	-۰/۲۴۱	-۰/۲۳۱	-	-	-	-
۲۵	BAP5T(-)	-۰/۱۸۷	-۰/۱۹۶	-۰/۲۰۸	-۰/۱۹۶	-۰/۱۸۷	-	-	-
۲۶	BAP6T(-)	-۰/۱۵۸	-۰/۱۶۳	-۰/۱۷۸	-۰/۱۷۸	-۰/۱۶۳	-۰/۱۵۸	-	-
۲۷	BAP7T(-)	-۰/۱۳۴	-۰/۱۳۹	-۰/۱۵۵	-۰/۱۶۱	-۰/۱۵۵	-۰/۱۳۹	-۰/۱۳۴	-
۲۸	BAP8T(-)	-۰/۱۱۹	-۰/۱۱۸	-۰/۱۳۴	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲	-۰/۱۳۴	-۰/۱۱۸	-۰/۱۲۰

۴-۳ نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین شامل متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی پارامترهای ساختاری الیگوتیوفن‌های مورد مطالعه شامل زوایای پیچشی، پارامتر تناوب پیوند، ضریب کینوئیدی و طول پیوندهای کربن-کربن زنجیره‌ی الیگومری نشان می‌دهد که الیگوتیوفن‌های بسته شده با گروه‌های آلکیل آمین در موقعیت‌های انتهایی زنجیره‌ی الیگومری، زوایای پیچشی کوچکتری نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف انتهایی دارند و شامل ساختار مسطح مولکولی می‌باشند. در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، اندازه‌ی طول پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن زنجیره‌ی π -مزدوج به هم نزدیک‌تر شده‌اند که این موضوع نشان دهنده‌ی مزدوج شدن بهتر این الیگوتیوفن‌ها می‌باشد. خصوصیات الکترونی الیگوتیوفن‌ها، اوربیتال‌های پیشانی، طیف UV-Vis الیگوتیوفن‌ها، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، سرعت تزریق حامل‌های بار، انرژی انتقال بار، توزیع چگالی اسپین و بار الکتریکی روی حلقه‌های تیوفن زنجیره‌ی الیگومری نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، شکاف انرژی کاهش می‌یابد. با بررسی طیف UV-Vis الیگوتیوفن‌ها مشاهده می‌شود که پس از بستن زنجیره‌ی الیگومری با آلکیل آمین، λ_{max} افزایش یافته و جابه‌جایی قرمز اتفاق می‌افتد و بنابراین انرژی‌های جذب نسبت به الیگوتیوفن‌های بدون استخلاف کاهش می‌یابند. نتایج حاصل از بررسی انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی و سرعت تزریق حامل‌های بار نشان می‌دهد که در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین، تزریق حفره بهتر انجام می‌گردد و در نتیجه موجب بهبود در تقویت نوع p در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین می‌شود. انرژی‌های انتقال بار نشان می‌دهد که بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها موجب غیر مستقر شدن بهتر بار می‌گردد. توزیع چگالی اسپین در طول زنجیره‌ی مزدوج الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین یکنواخت‌تر می‌باشد و استخلاف‌های انتهایی موجب جدایی بار بین حلقه‌های تیوفن موجود در زنجیره‌ی الیگومری و در

نتیجه انتقال بهتر بار می‌گردد. بررسی الیگوتیوفن‌های کاتیونی نشان می‌دهد که خصوصیات ساختاری و الکترونی این الیگومرها در حالت باردار نسبت به الیگوتیوفن‌های خنثی بهبود یافته است که این موضوع تایید می‌کند که با فرایند دوپه شدن پلیمرها، خاصیت رسانایی در آن‌ها به وجود می‌آید. به نظر می‌رسد که اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین گروه‌های استخلافی متیل آمین، اتیل آمین و پروپیل آمین و تاثیر آن‌ها بر رسانایی الیگوتیوفن‌ها دیده نمی‌شود و بستن انتهای زنجیره‌ی الیگوتیوفن‌ها با گروه‌های آلکیل آمین باعث بهبود خصوصیات ساختاری و الکترونی مرتبط با رسانایی این الیگومرها می‌گردد. هم‌چنین افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری در الیگوتیوفن‌های بسته شده با آلکیل آمین نیز تاثیر مثبتی در خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن‌های مورد نظر دارد. نتایج حاصل از این تحقیق پیش‌بینی می‌نماید که پلیمرهای رسانای الکتریکی حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه به دلیل بستن انتهای زنجیره‌های مولکولی با استخلاف‌های آلکیل آمین، از خواص رسانایی و مکانیکی بهتری نسبت به پلیمرهای مشابه بدون اثر بسته شدن انتهای زنجیره‌های مولکولی می‌باشد.

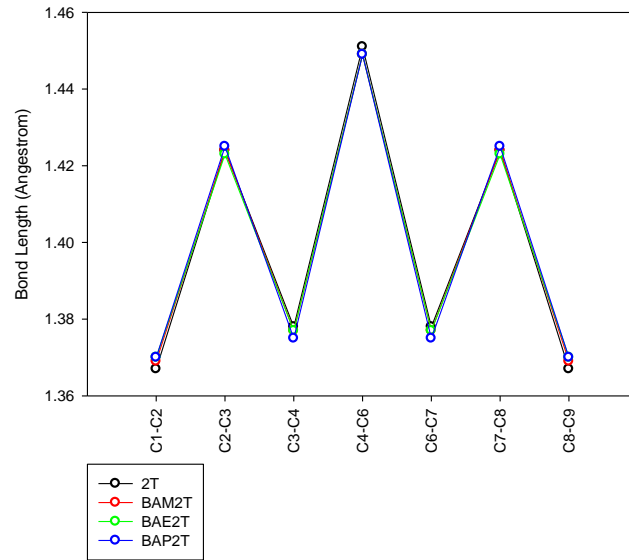
۵-۳ آینده نگری

- مطالعه اثر سایر استخلاف‌ها نظیر نیتریل، آمینو فنیل، ... بر خواص ساختاری و الکترونی پلی تیوفن‌ها.
- بررسی موقعیت‌های مختلف قرار گیری گروه‌های استخلافی در بهبود خاصیت رسانایی پلیمرهای رسانا.
- بهره‌گیری از روش‌های نظری توسعه یافته و مجموعه پایه‌های گسترده‌تر جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر در صورت در اختیار داشتن امکانات سخت‌افزاری مناسب و زمان کافی.
- مطالعه اثر استخلافی در سایر پلیمرهای رسانا.
- مطالعه اثر حلال در روش‌های محاسباتی آتی.

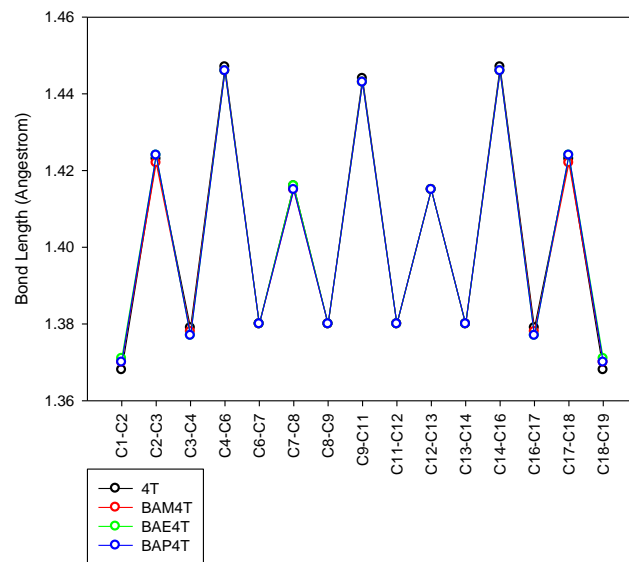
پیوست‌ها

جدول (۱) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) برای nTها و BRnTها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

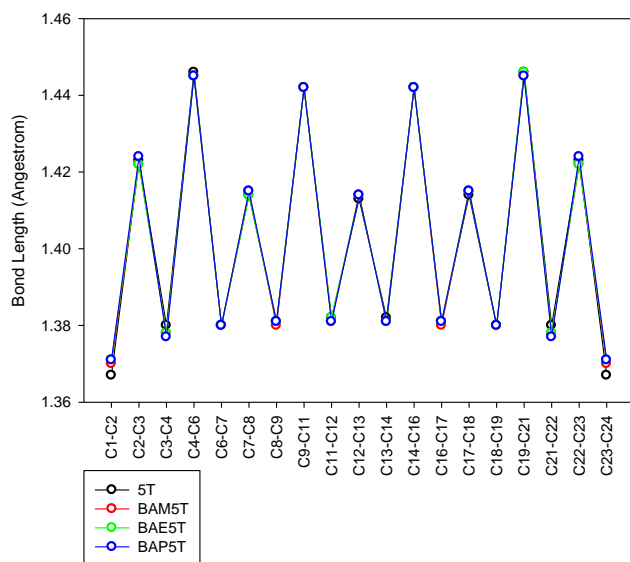
Oligomer	\bar{R}_{Singlet} (neutral)	\bar{R}_{Doublet} (neutral)	\bar{R}_{Singlet} (radical cation)	\bar{R}_{Doublet} (radical cation)	\bar{R}_{Singlet} (radical anion)	\bar{R}_{Doublet} (radical anion)
2T	۱/۴۳۳	۱/۳۷۲	۱/۳۹۶	۱/۴۰۶	۱/۴۰۷	۱/۳۹۷
3T	۱/۴۳۲	۱/۳۷۵	۱/۴۰۲	۱/۴۰۰	۱/۴۱۰	۱/۳۹۳
4T	۱/۴۳۱	۱/۳۷۷	۱/۴۰۶	۱/۳۹۸	۱/۴۱۱	۱/۳۹۲
5T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۸	۱/۴۰۸	۱/۳۹۶	۱/۴۱۳	۱/۳۹۱
6T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۱۰	۱/۳۹۵	۱/۴۱۴	۱/۳۹۰
7T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۱۱	۱/۳۹۳	۱/۴۱۵	۱/۳۹۰
8T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۱۳	۱/۳۹۲	۱/۴۱۶	۱/۳۸۹
BAM2T	۱/۴۳۲	۱/۳۷۳	۱/۳۹۵	۱/۴۰۶	۱/۴۰۵	۱/۳۹۹
BAM3T	۱/۴۳۱	۱/۳۷۶	۱/۴۰۱	۱/۴۰۱	۱/۴۰۸	۱/۳۹۴
BAM4T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۷	۱/۴۰۴	۱/۳۹۹	۱/۴۱۰	۱/۳۹۳
BAM5T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۸	۱/۴۰۷	۱/۳۹۷	۱/۴۱۲	۱/۳۹۲
BAM6T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۰۹	۱/۳۹۵	۱/۴۱۴	۱/۳۹۰
BAM7T	۱/۴۲۸	۱/۳۷۹	۱/۴۱۱	۱/۳۹۴	۱/۴۱۵	۱/۳۹۰
BAM8T	۱/۴۲۸	۱/۳۸۰	۱/۴۱۲	۱/۳۹۳	۱/۴۱۶	۱/۳۸۹
BAE2T	۱/۴۳۲	۱/۳۷۳	۱/۳۹۶	۱/۴۰۷	۱/۴۰۷	۱/۳۹۷
BAE3T	۱/۴۳۱	۱/۳۷۶	۱/۴۰۱	۱/۴۰۲	۱/۴۱۰	۱/۳۹۳
BAE4T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۷	۱/۴۰۴	۱/۳۹۹	۱/۴۱۱	۱/۳۹۲
BAE5T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۸	۱/۴۰۶	۱/۳۹۸	۱/۴۱۲	۱/۳۹۱
BAE6T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۰۹	۱/۳۹۵	۱/۴۱۴	۱/۳۹۰
BAE7T	۱/۴۲۸	۱/۳۸۰	۱/۴۱۰	۱/۳۹۴	۱/۴۱۵	۱/۳۹۰
BAE8T	۱/۴۲۶	۱/۳۸۰	۱/۴۱۲	۱/۳۹۳	۰/۰۱۸	۰/۰۳۶
BAP2T	۱/۴۳۳	۱/۳۷۲	۱/۳۹۷	۱/۴۰۵	۱/۴۰۷	۱/۳۹۶
BAP3T	۱/۴۳۱	۱/۳۷۵	۱/۴۰۱	۱/۴۰۲	۱/۴۱۰	۱/۳۹۳
BAP4T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۷	۱/۴۰۴	۱/۳۹۹	۱/۴۱۲	۱/۳۹۲
BAP5T	۱/۴۳۰	۱/۳۷۸	۱/۴۰۷	۱/۳۹۷	۱/۴۱۳	۱/۳۹۱
BAP6T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۰۹	۱/۳۹۵	۱/۴۱۴	۱/۳۹۰
BAP7T	۱/۴۲۹	۱/۳۷۹	۱/۴۱۱	۱/۳۹۴	۱/۴۱۵	۱/۳۸۹
BAP8T	۱/۴۲۹	۱/۳۸۰	۱/۴۱۲	۱/۳۹۳	۱/۴۱۶	۱/۳۸۹



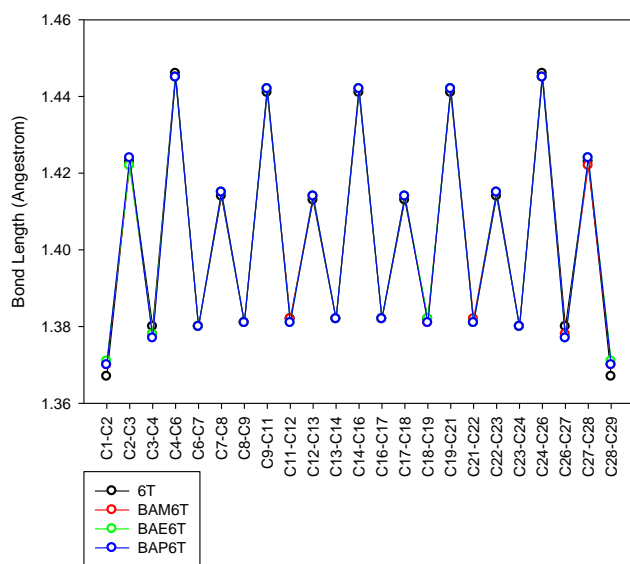
شکل (۱) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در دی مر 2T و BR2T



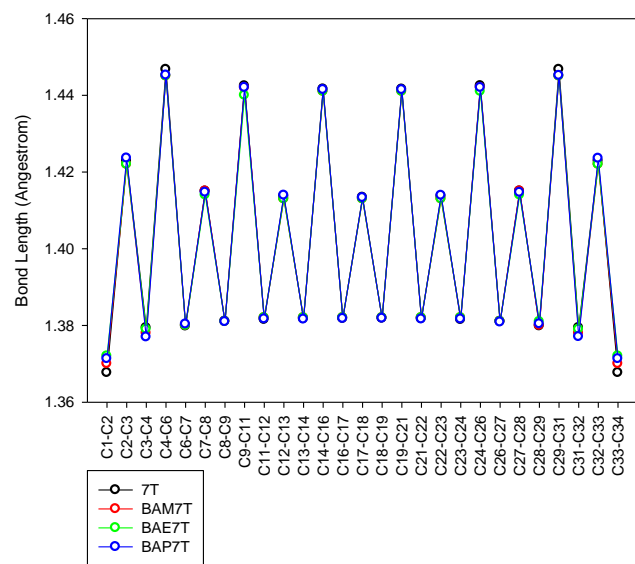
شکل (۲) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در تترا مر 4T و BR4T



شکل (۳) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در پنتامر 5T و BR5T



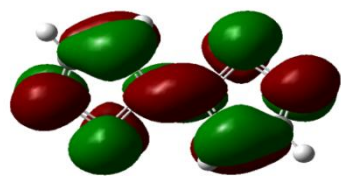
شکل (۴) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در هگزامر 6T و BR6T



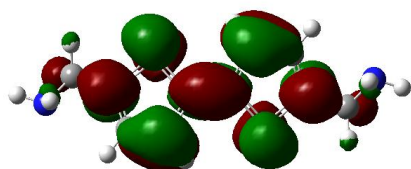
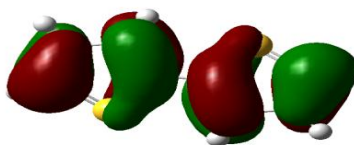
شکل (۵) تغییر طول پیوندهای کربن-کربن در هیپتامر 7T و BR7T

LUMO

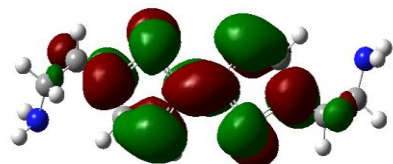
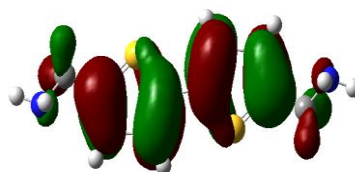
HOMO



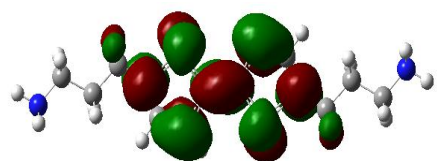
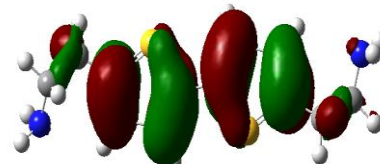
2T



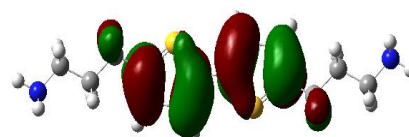
BAM2T



BAE2T

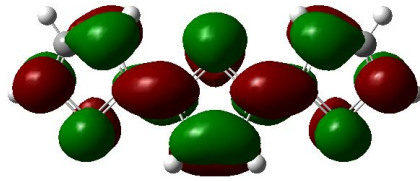


BAP2T

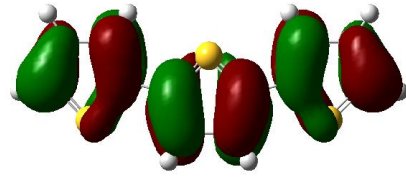


شکل (۶) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در دی‌مر 2T و BR2T (شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

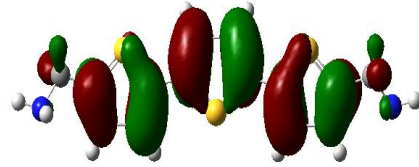
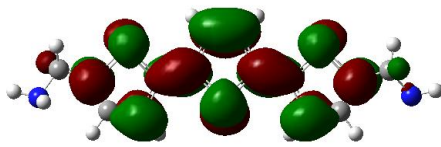
LUMO



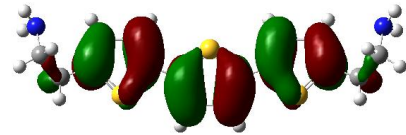
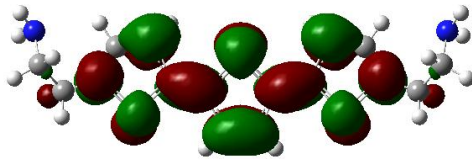
HOMO



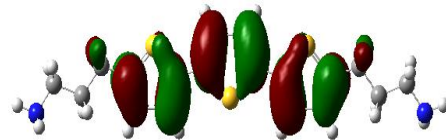
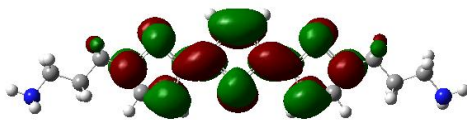
3T



BAM3T



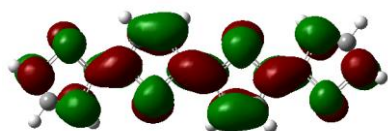
BAE3T



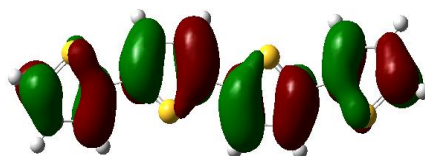
BAP3T

شکل (۷) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در تری‌مر 3T و BR3T (شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

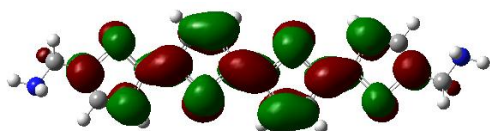
LUMO



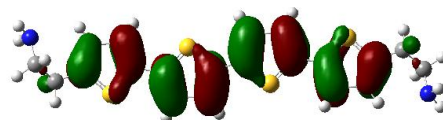
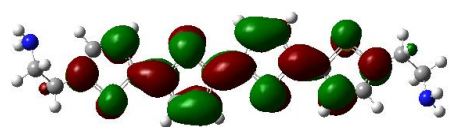
HOMO



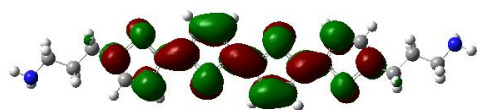
4T



BAM4T



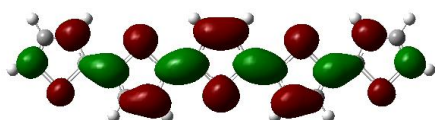
BAE4T



BAP4T

شکل (۸) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در تترامر 4T و BR4T (شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

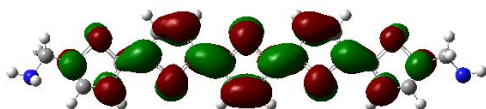
LUMO



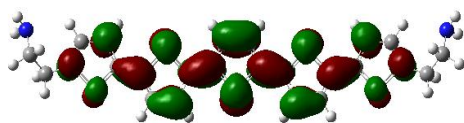
HOMO



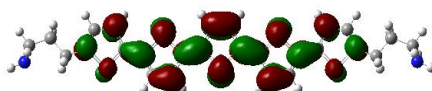
5T



BAM5T



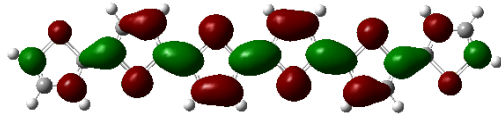
BAE5T



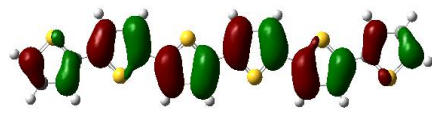
BAP5T

شکل (۹) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در پنتامر 5T و BR5T (شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

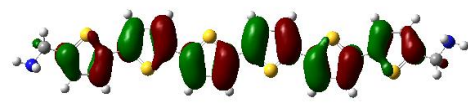
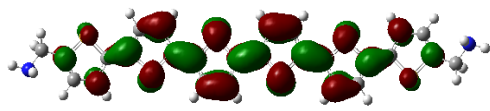
LUMO



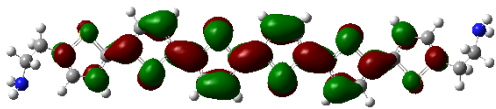
HOMO



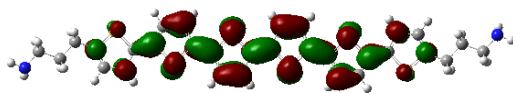
6T



BAM6T



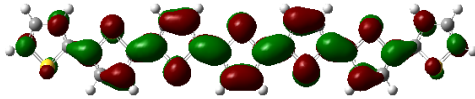
BAE6T



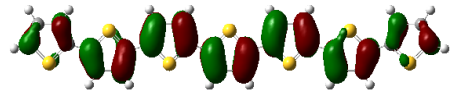
BAP6T

شکل (۱۰) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در هم‌گزار 6T و BR6T (شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

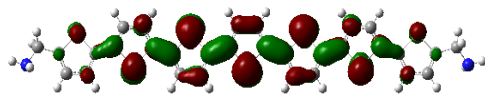
LUM



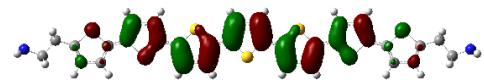
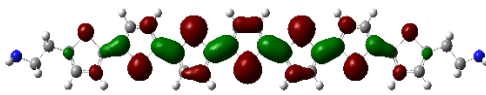
HOMO



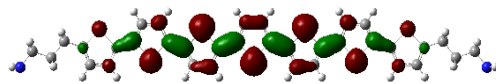
7T



BAM7T



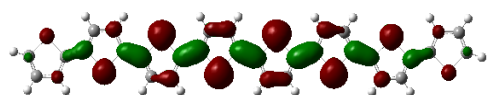
BAE7T



BAP7T

شکل (۱۱) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در هپتامر 7T و BR7T (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

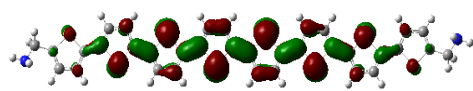
LUMO



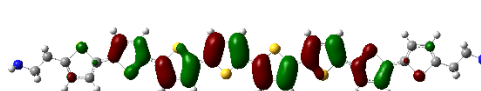
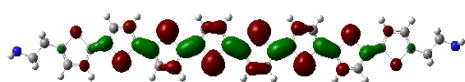
HOMO



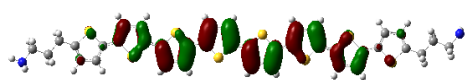
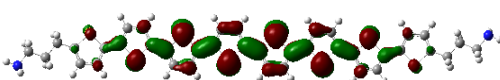
8T



BAM8T

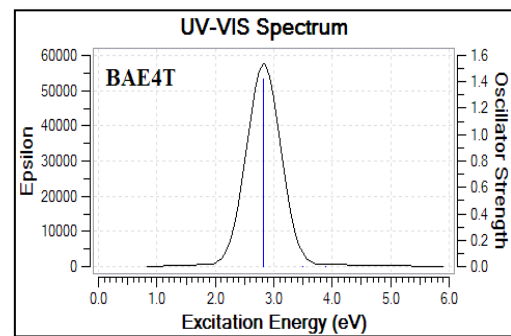
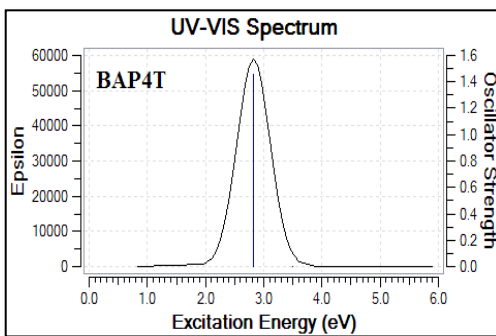
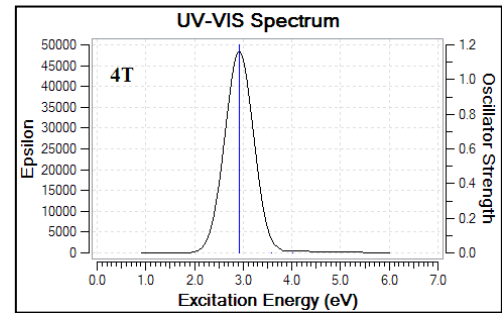
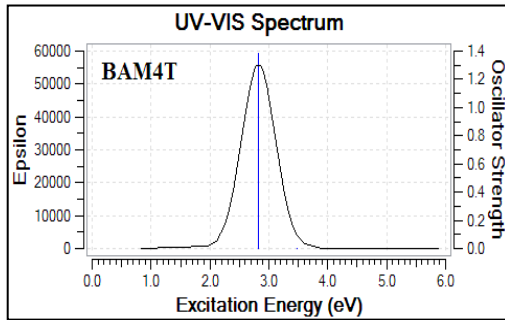
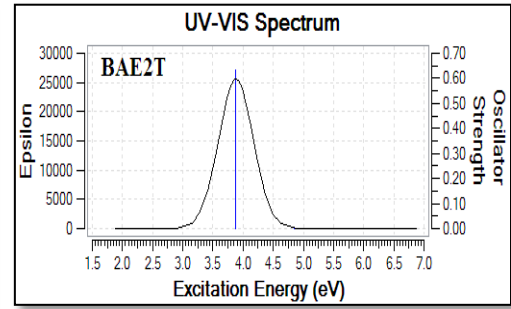
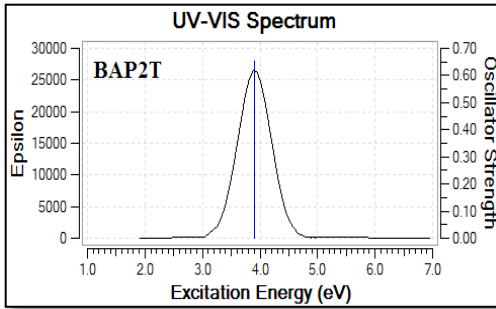
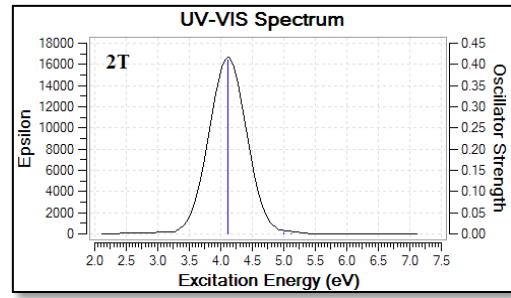
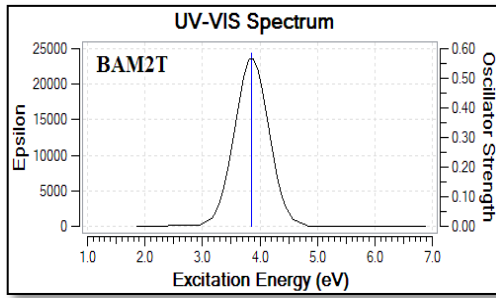


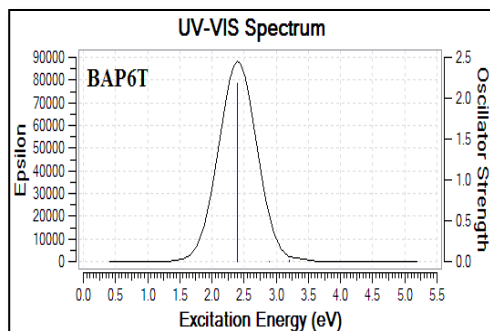
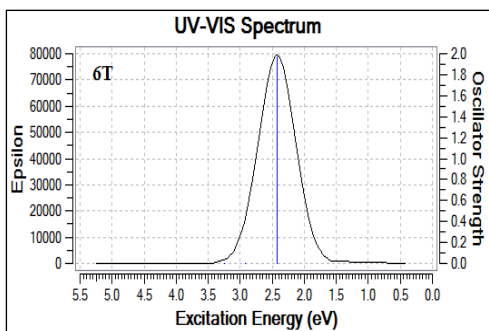
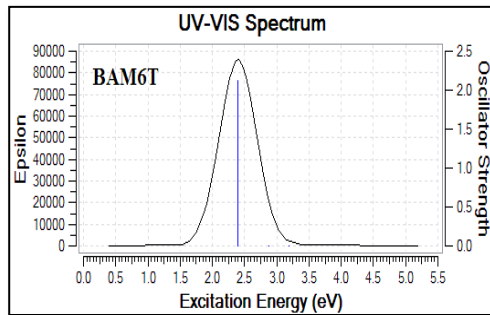
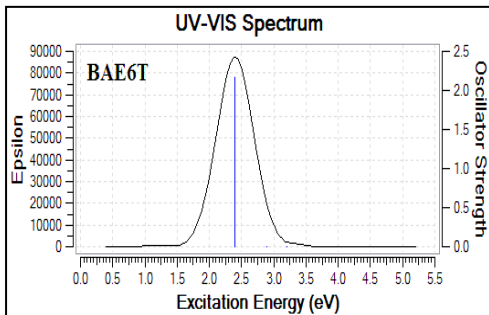
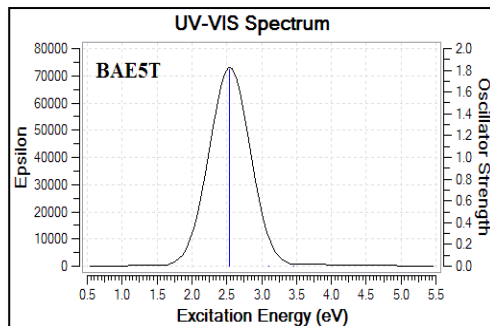
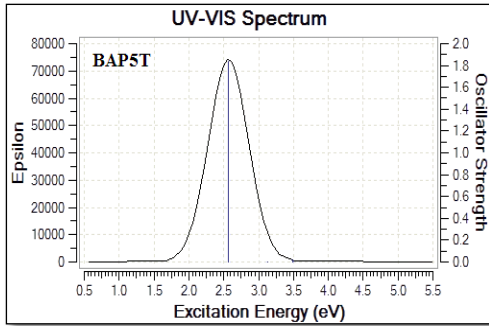
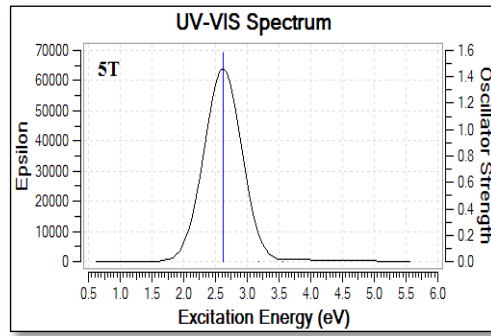
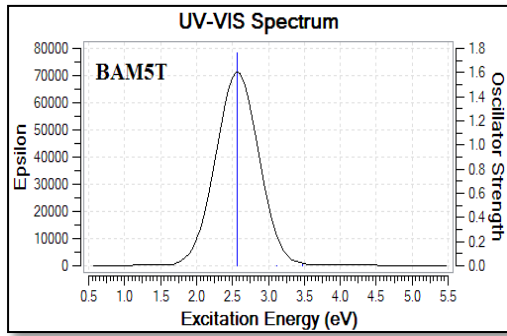
BAE8T

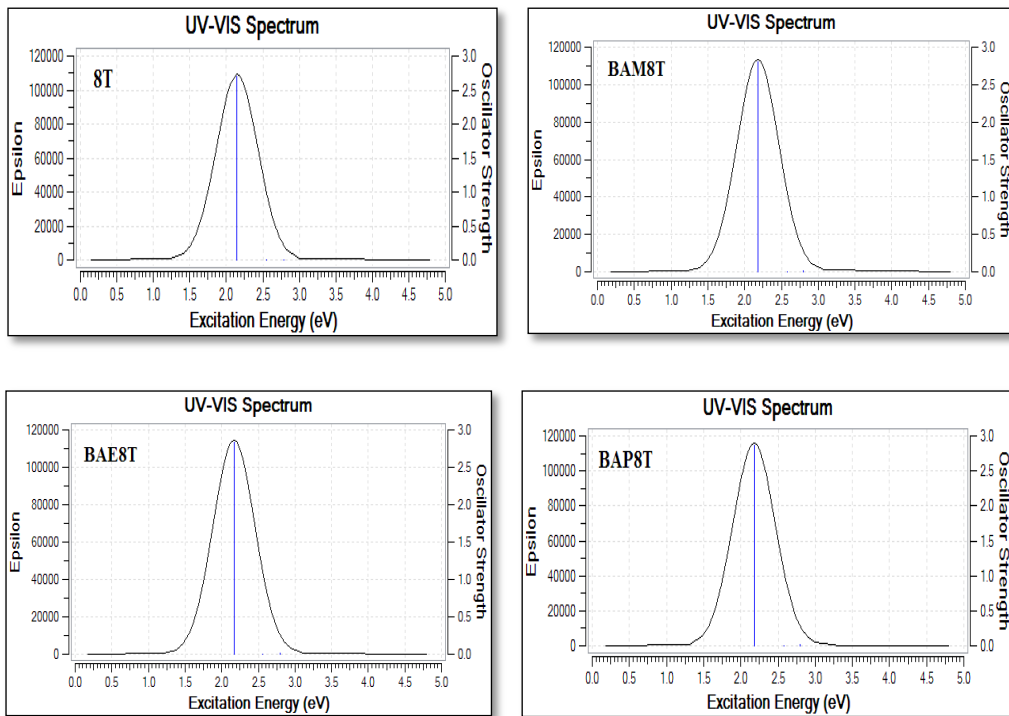


BAP8T

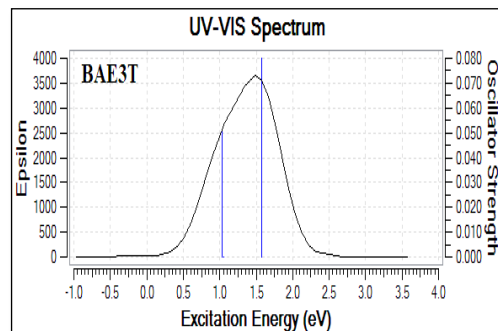
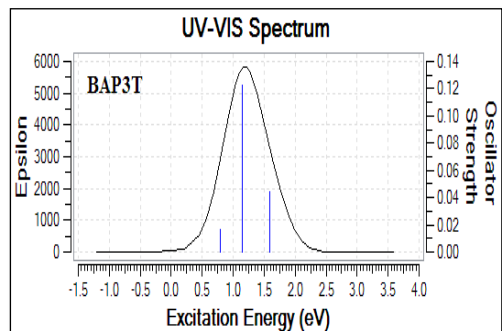
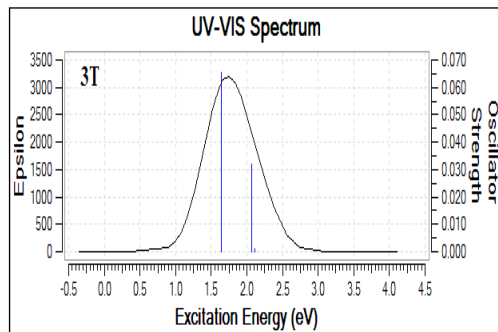
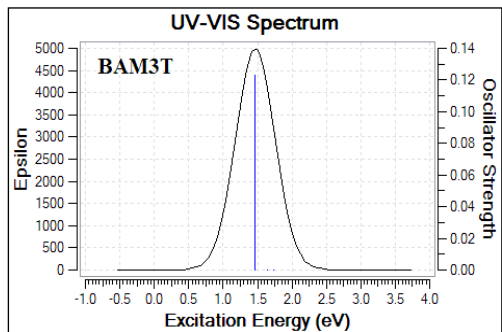
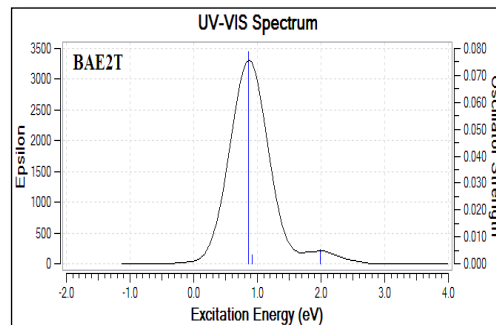
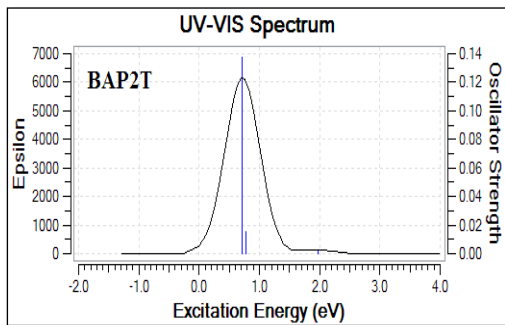
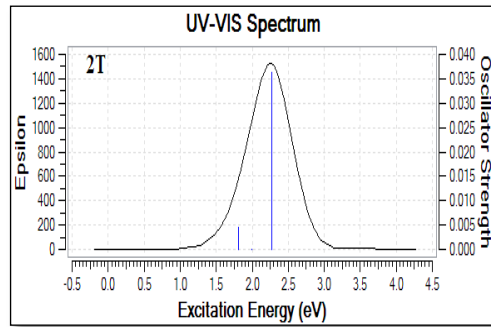
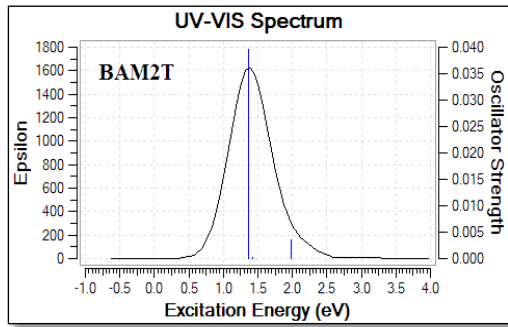
شکل (۱۲) تصویر اوربیتال‌های پیشانی در اکتامر 8T و BR8T (شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

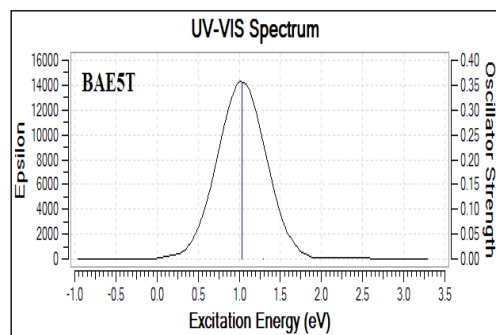
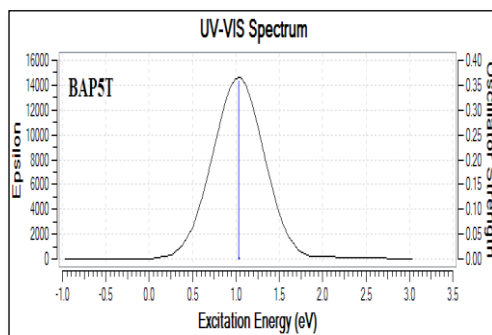
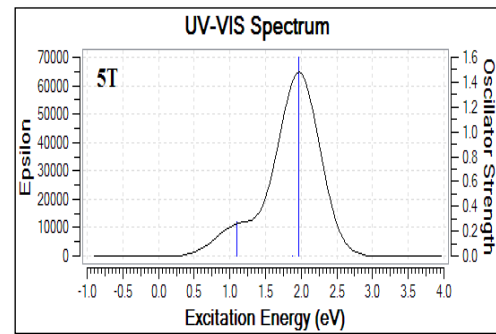
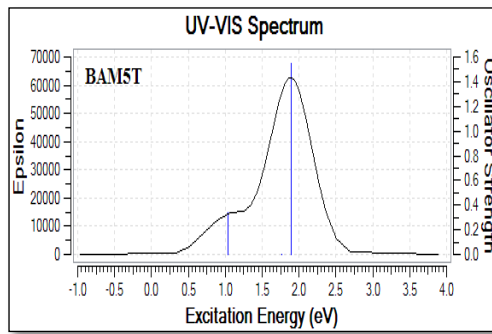
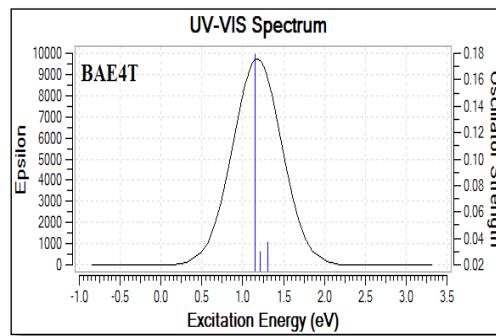
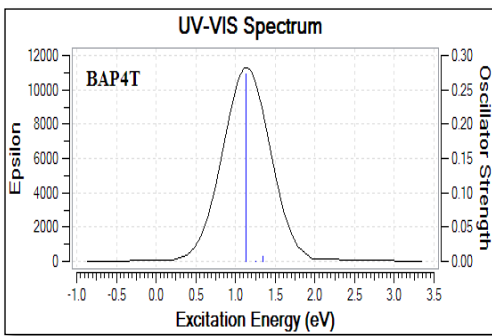
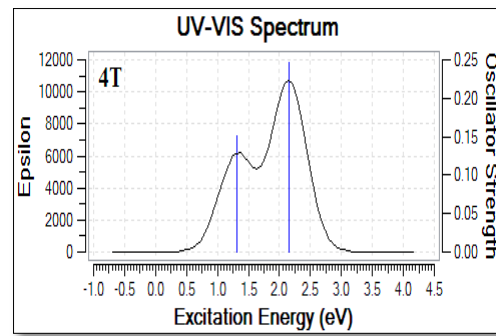
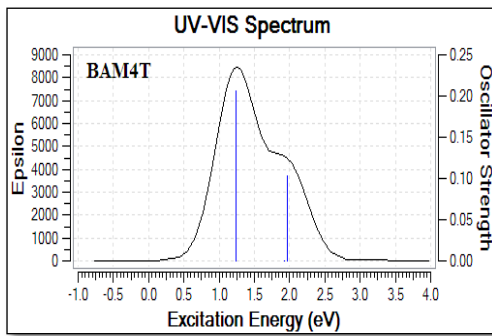


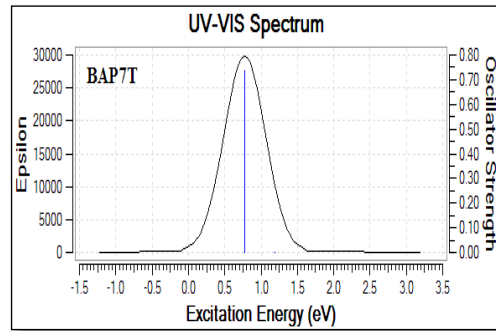
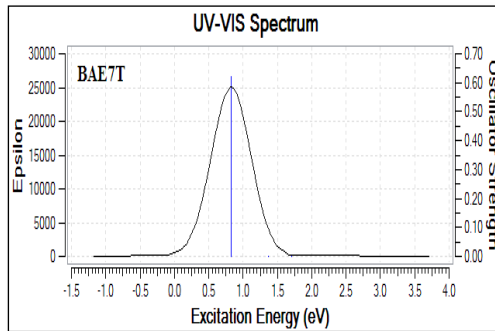
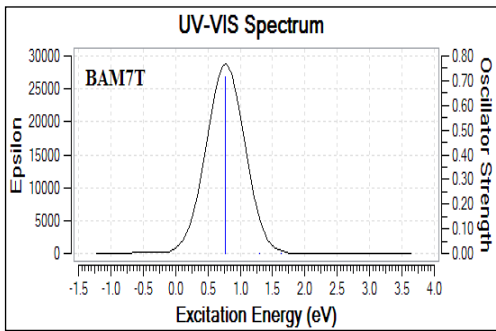
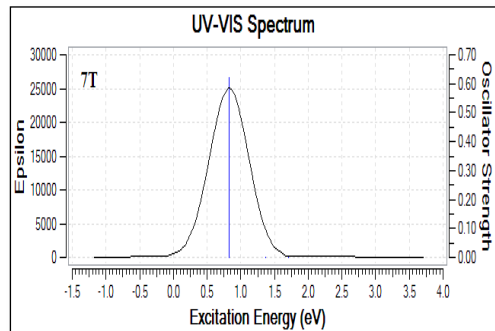
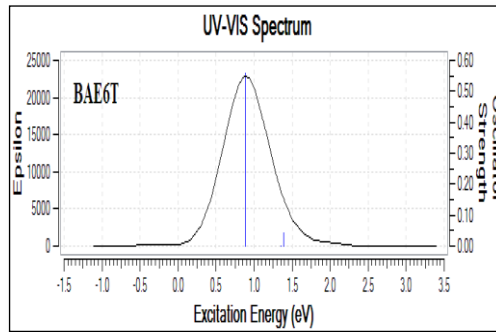
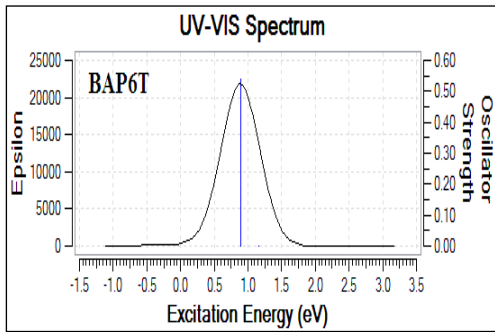
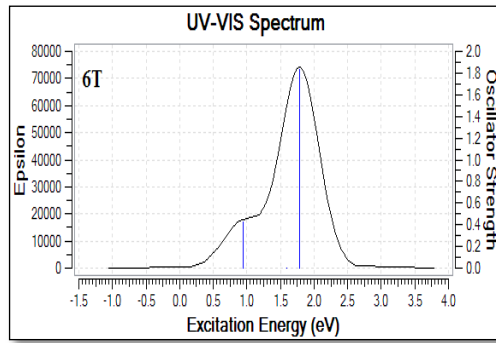
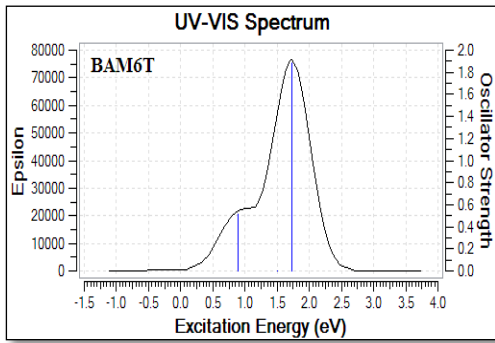


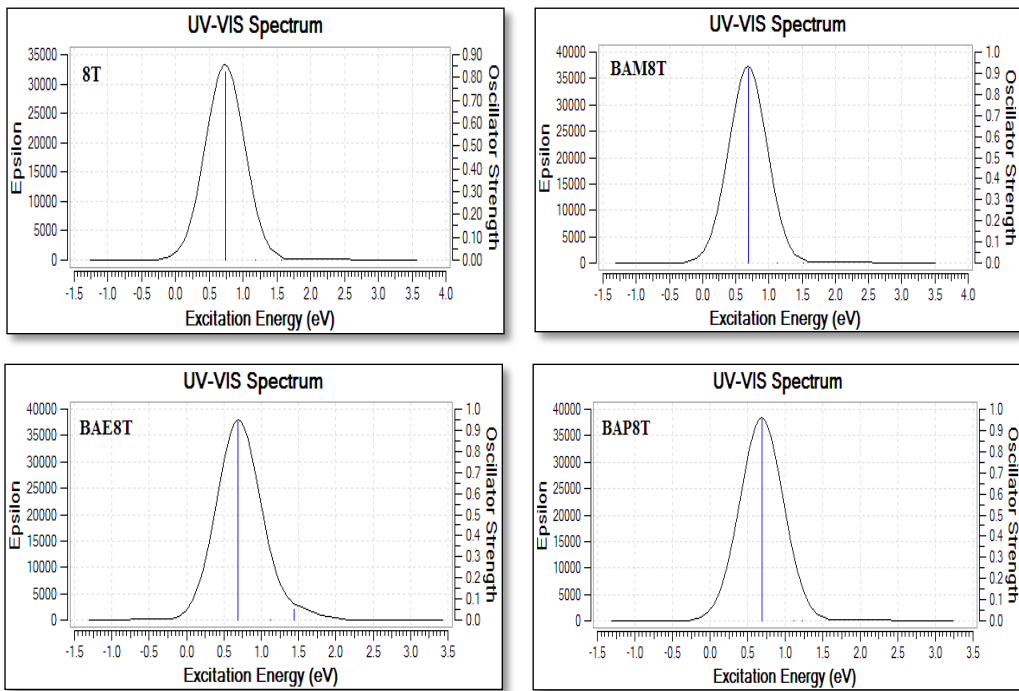


شکل (۱۳) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای nTها و BRnTها در حالت خنثی

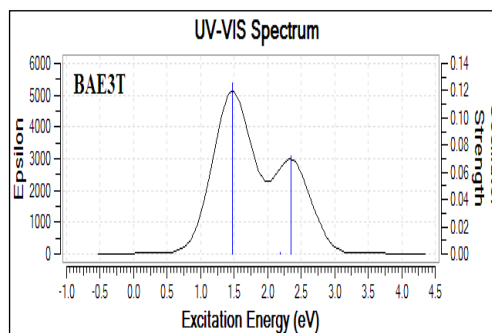
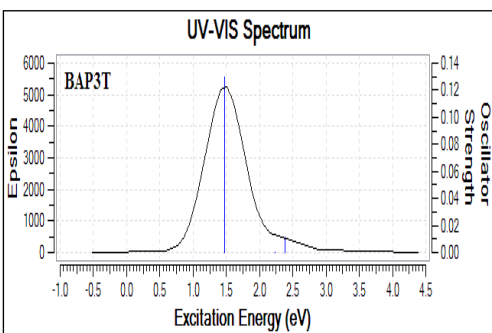
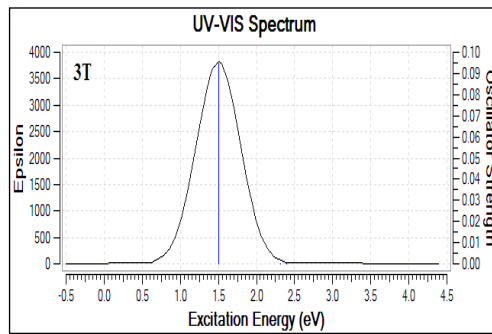
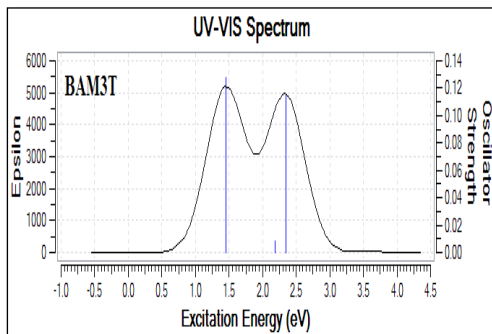
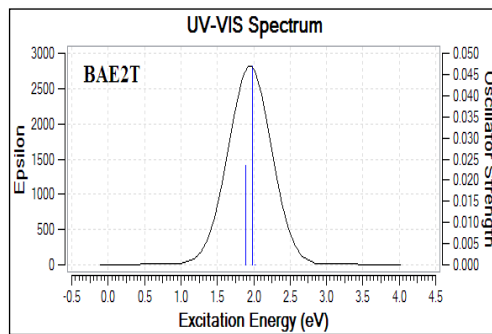
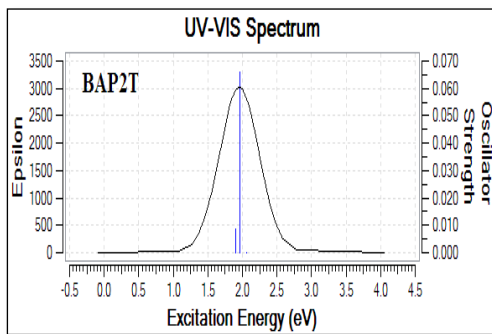
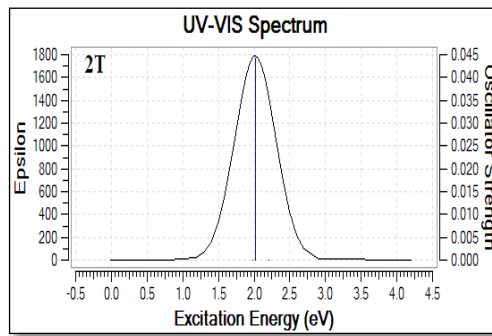
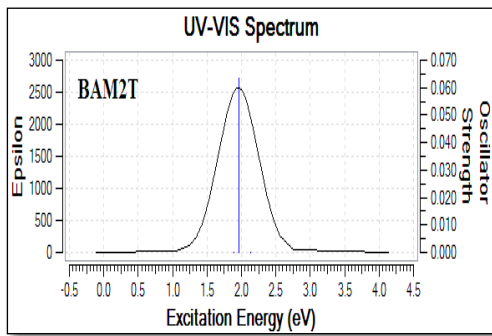


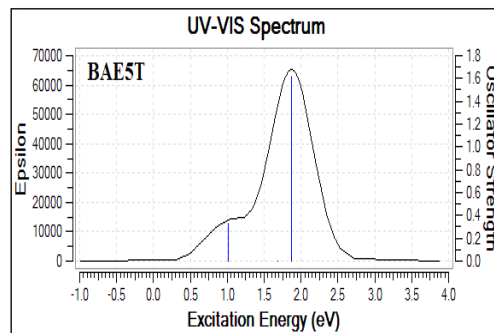
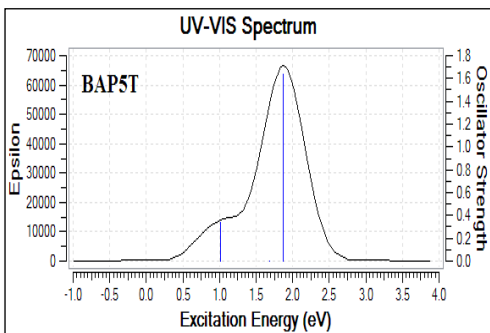
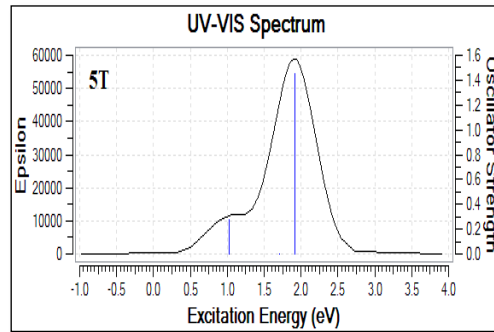
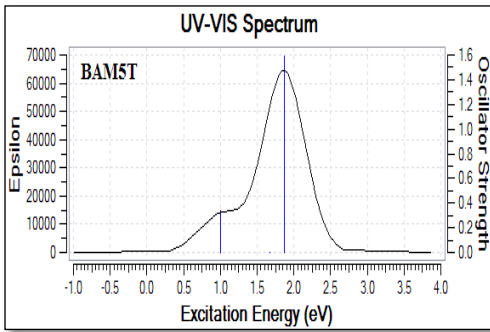
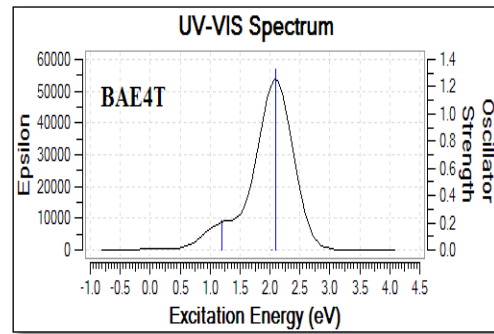
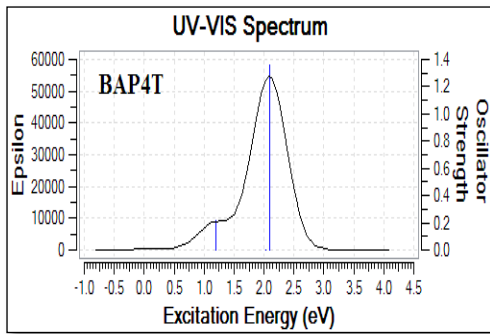
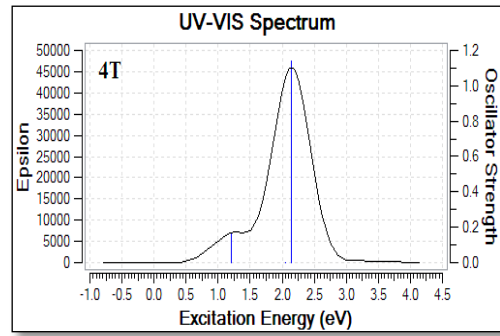
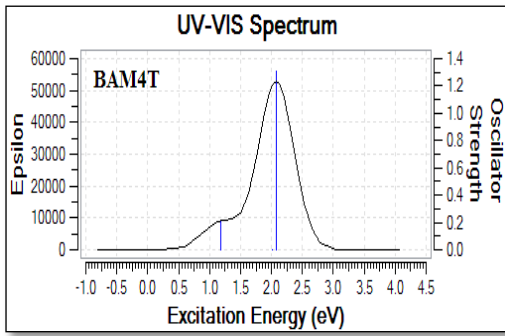


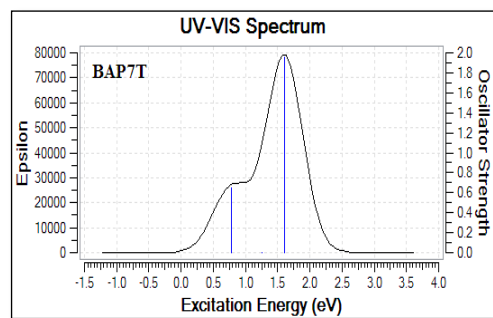
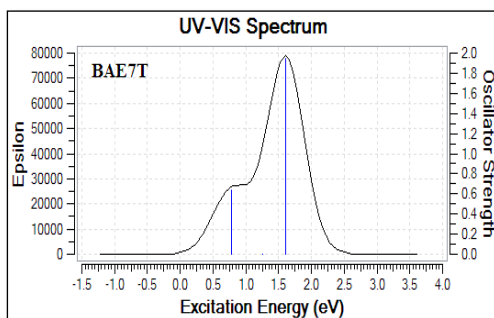
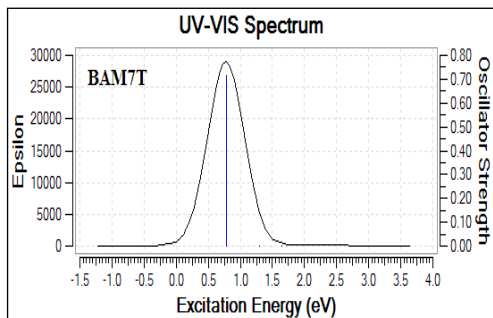
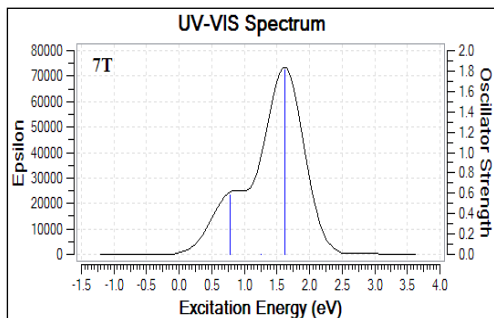
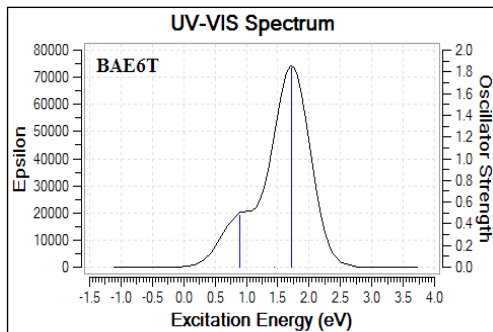
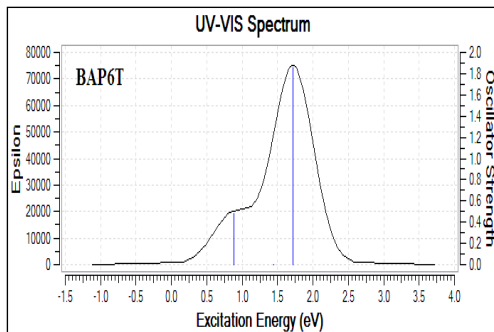
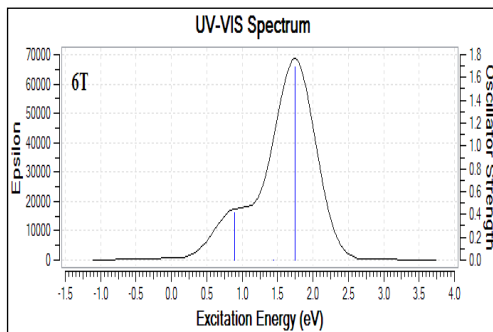
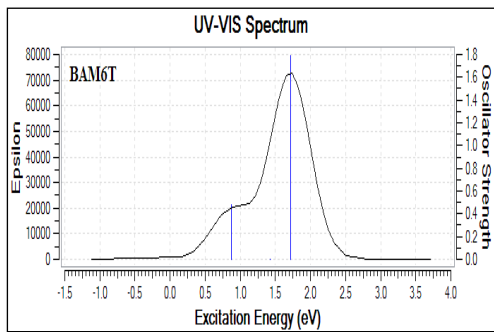


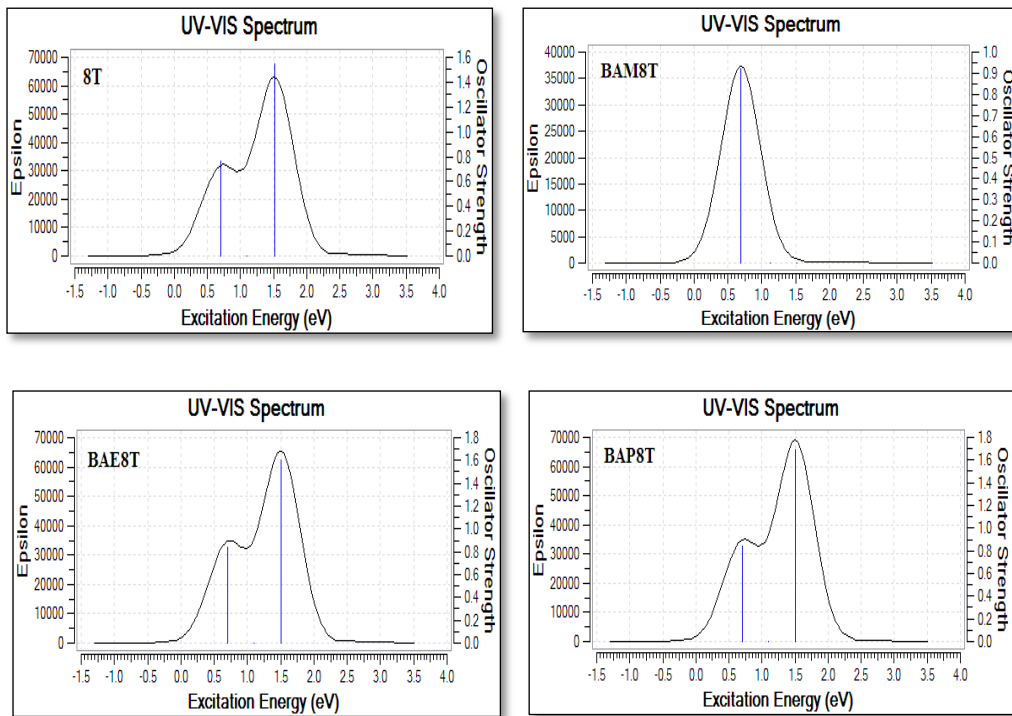


شکل (۱۴) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای $h\nu$ و $BRnT$ ها در حالت کاتیونی

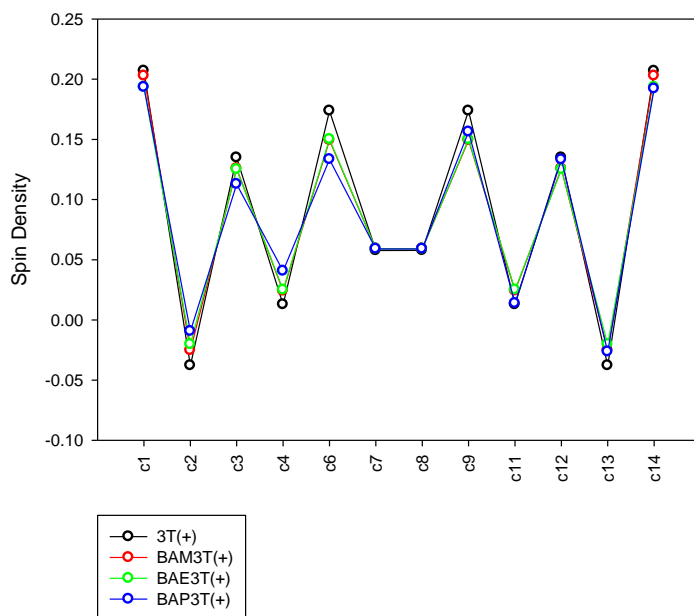




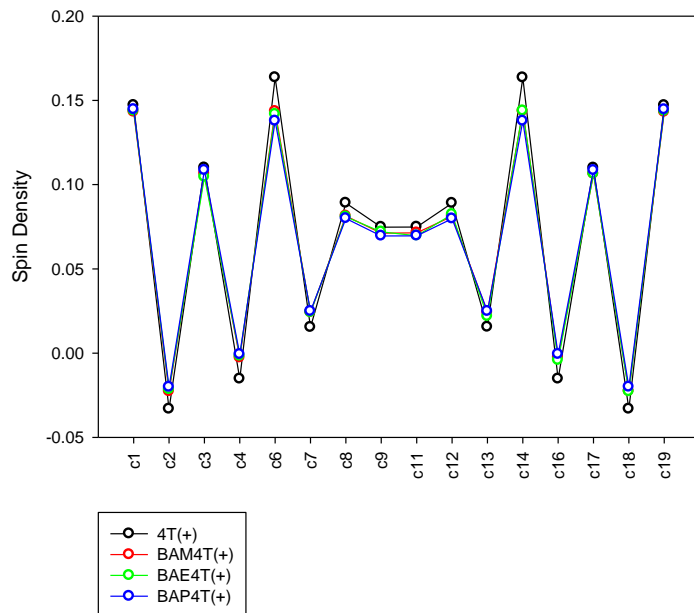




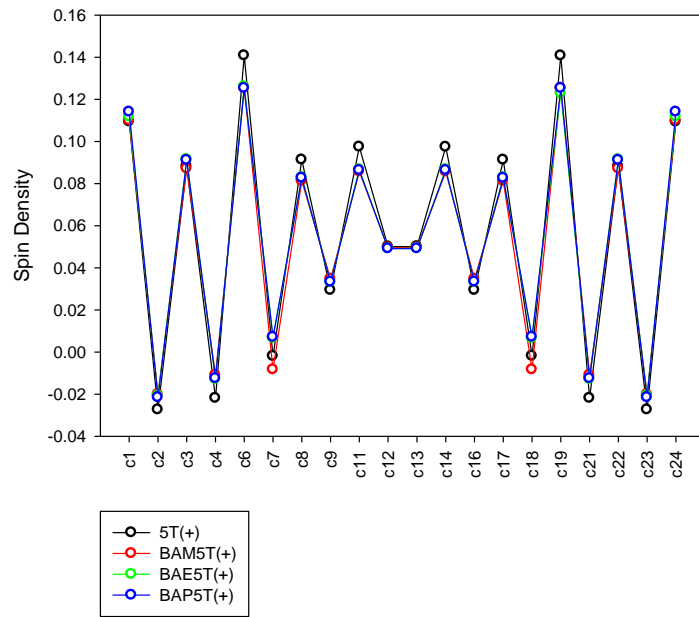
شکل (۱۵) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای $8T$ و $BAP8T$ در حالت آنیونی



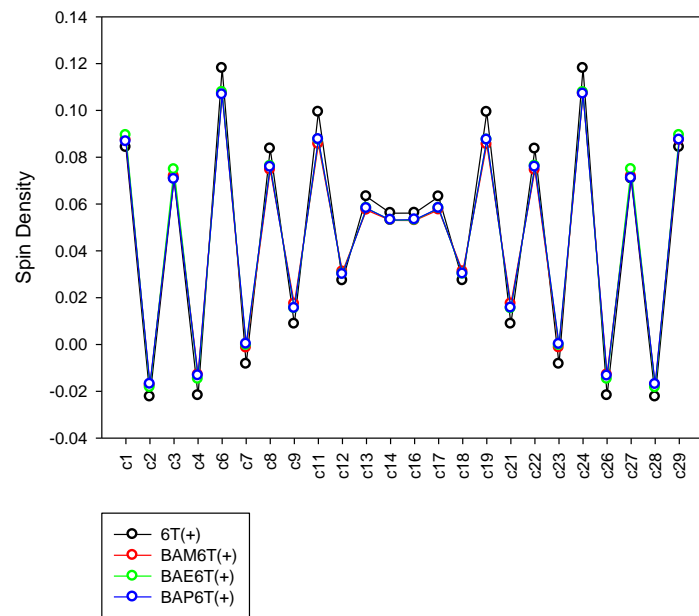
شکل (۱۶) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(+) و BR3T(+)



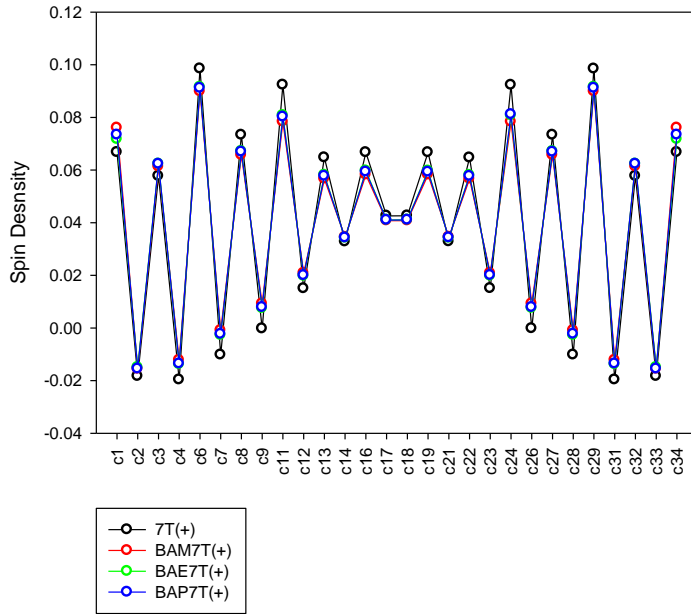
شکل (۱۷) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(+) و BR4T(+)



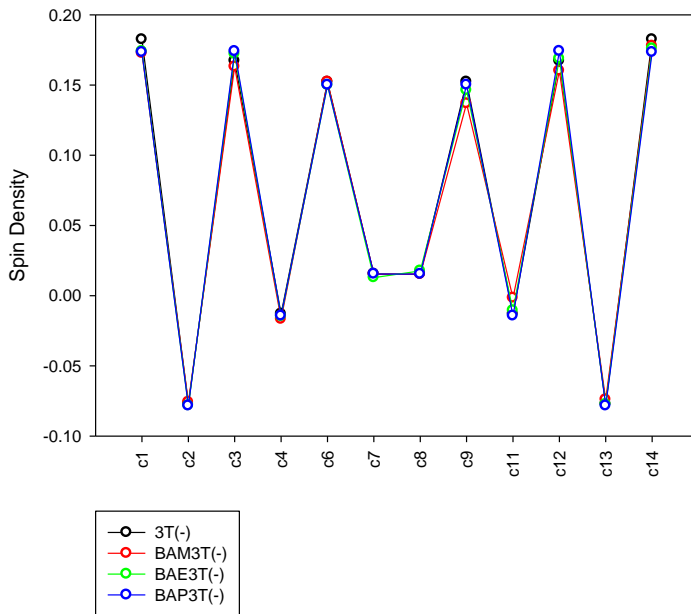
شکل (۱۸) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(+) و BR5T(+)



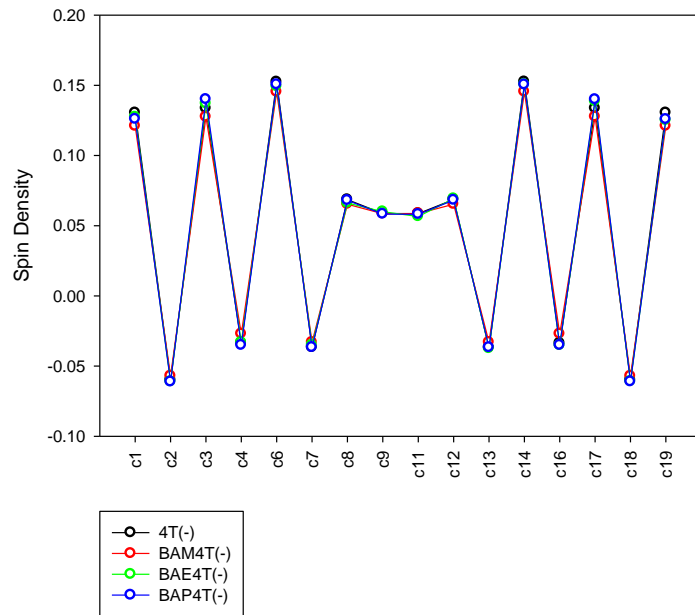
شکل (۱۹) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(+ و BR6T(+)



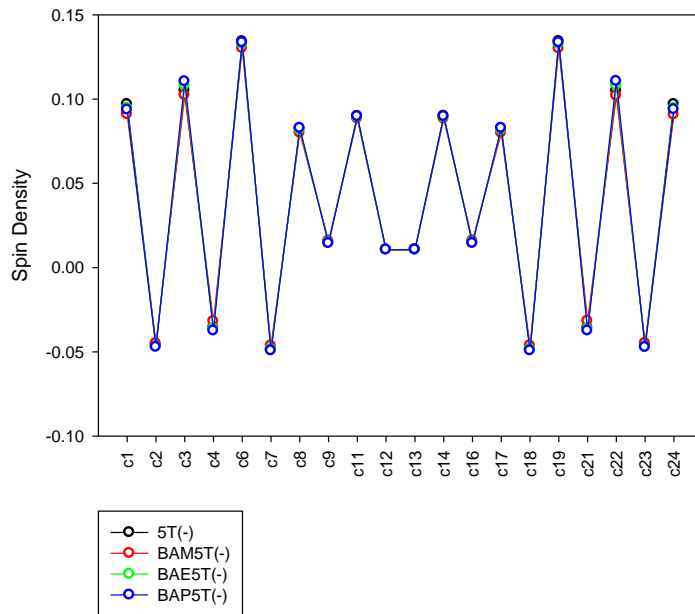
شکل (۲۰) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 7T(+) و BR7T(+)



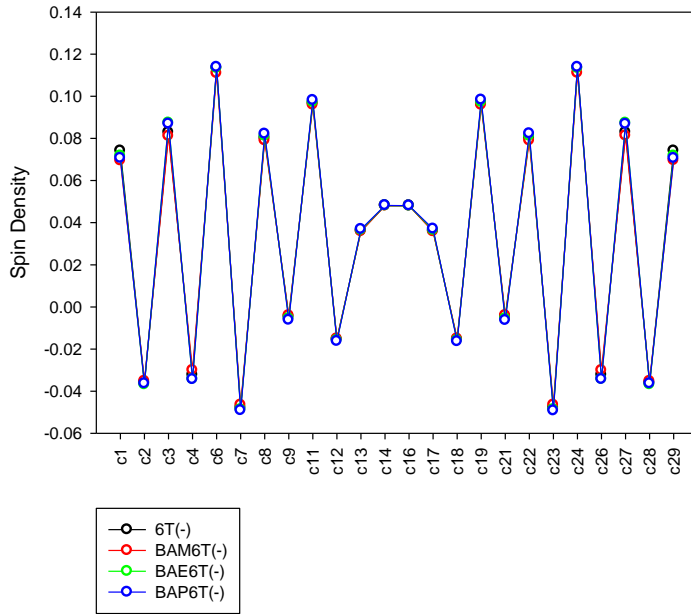
شکل (۲۱) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 3T(-) و BR3T(-)



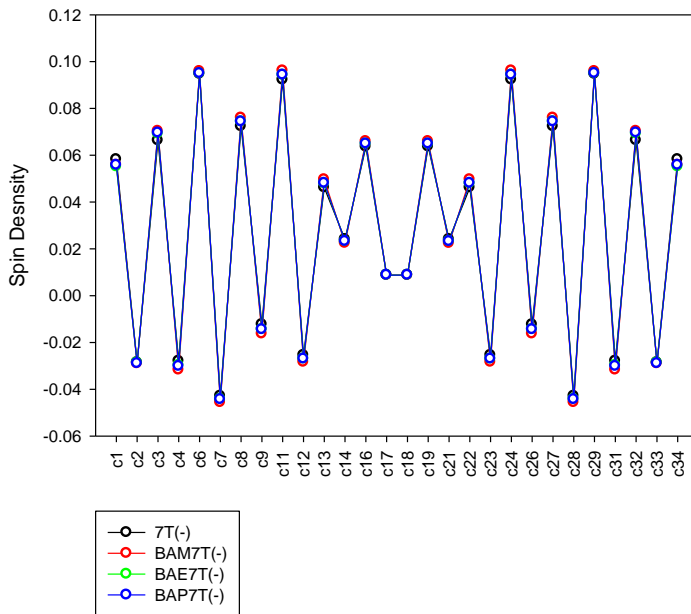
شکل (۲۲) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 4T(-) و BR4T(-)



شکل (۲۳) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 5T(-) و BR5T(-)



شکل (۲۴) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 6T(-) و BR6T(-)



شکل (۲۵) نمودار توزیع چگالی اسپین بر روی کربن‌های زنجیره‌ی مزدوج 7T(-) و BR7T(-)

منابع

- [۱] تاگرا، (۱۳۷۱) " شیمی فیزیک پلی مرها " قائمی م. و رستمی ع.، چاپ اول، انتشارات دانشگاه مازندران، مازندران، صفحه ۱۷-۲۱
- [۲] بیرجندی ب، (۱۳۷۱) " پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته " مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۳، دوره ۳: ص ۱۶۴
- [۳] Skotheim T. A. (2002), " *Handbook of conducting polymers*", Third Edition, CRC press, Arizona, pp 1-3
- [۴] Bakhshi A. K. and Bhalla G. (2004) "Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century" *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, pp 715-728.
- [۵] غلامی م، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " بررسی نظری خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن های بسته شده با فنیل و مشتقات آن"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۶] Mishra R., Jha K. K., Kumar S. and Tomer I. (2011) "Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review" *Der Pharma Chemica*, 3, 4, pp 38-54.
- [۷] Available at "www.wikipedia.com"
- [۸] Sumpter W. C. (1944) "The Chemistry of Isatin" *Chemical Reviews*, 34, 3, pp 393-434.
- [۹] گیل کریست تی، (۱۳۸۰) " شیمی هتروسیکل " شفیعی ع.، فرزام فر ب.، حامدی فر ه. و هادی زاده ف.، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.
- [۱۰] Zgou H., Bouzzine S. M., Bouzakraoui S., Hamidi M. and Bouachrine M. (2008) "Theoretical study of structural and electronic properties of oligo (thiophene-phenylene)

s in comparison with oligothiophenes and oligophenylenes” *Chinese Chemical Letters*, 19, 1, pp 123-126.

[۱۱] Casado J., Ortiz R. P., Ruiz Delgado M. C., Azumi R., Oakley R. T., Hernández V. and López Navarrete J. T. (2005) “Multidisciplinary physicochemical analysis of oligothiophenes end-capped by nitriles: Electrochemistry, UV-Vis-near-IR, IR, and Raman spectroscopies and quantum chemistry” *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 20, pp 10115-10125.

[۱۲] Hernandez V., Muguruma H., Hotta S., Casado J. and Lopez Navarrete J. T. (2000) “A combined spectroscopic and theoretical study of a series of aminomethyl end-capped oligothiophenes with potential applications in thin film devices” *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 4, pp 735-740.

[۱۳] Frommer J. E. (1986) “Conducting polymer solutions” *Accounts of chemical Research*, 19, 1, pp 2-9.

[۱۴] 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” *Journal of organometallic chemistry*, 690, 12, pp 2895-2904.

[۱۵] جان ام. ام.، (۱۳۸۲) "شیمی آلی ۳" یآوری ع.، چاپ اول، انتشارات نوپردازان، تهران، صفحه ۹۳-۹۹

[۱۶] موریسون تی.، بوید ان.، (۱۳۸۹) "شیمی آلی ۲" سیدی اصفهانی ع.، یآوری ع. و میرشکرائی ا.، چاپ پنجم، انتشارات علوم دانشگاهی، تهران، صفحه ۱۰۱۵-۱۰۲۶

[۱۷] غریبی م. و مطلبی پور م.، (۱۳۹۱) "مبانی و کاربردهای شیمی محاسباتی" چاپ اول، انتشارات اندیشه سرا، تهران، ص ۱-۵۰

[۱۸] Cramer C. J. (2013), “*Essentials of computational chemistry: theories and models*” second edition, John Wiley & Sons, university of Minnesota, USA, pp 1-10

[۱۹] شکری ع، (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "مطالعه اولین کلاسترهای کاتیون-کاتیون به روش محاسباتی DFT و بررسی واکنش ترانس آلکیلاسیون S-آکیل دی تیوکاربامات‌ها"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.

[۲۰] Simons J. and Nichols J. A. (1997), "*Quantum mechanics in chemistry*" Oxford University Press, New York, pp 412-417

[۲۱] لواین آی. ان، (۱۳۹۰) "شیمی کوانتومی" جلد اول، اسلامپور غ. و جلیلی س، چاپ چهارم، انتشارات علمی و فنی، تهران، صفحه ۲۱۳

[۲۲] Young D. C. (2001) "Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems" *John Wiley & Sons*, New York.

[۲۳] Ramachandran K. I., Deepa G. and Namboori K. (2008), "*Computational chemistry and molecular modeling*". Springer. pp 171-193.

[۲۴] Rogers D. W. (2003) "*Computational chemistry using the PC*", Third Edition, John Wiley & Sons, pp 263-279

[۲۵] خرمی م، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن با استفاده از روش‌های آغازین و نظریه تابعی چگالی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۲۶] 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" *Theoretical Chemistry Accounts*, 121, 3-4, pp 109-122.

[۲۷] Ocampo C., Casanovas J., Liesa F. and Alemán C. (2006) "Polymers and oligomers derived from pyrrole and N-hydroxymethylpyrrole: A theoretical analysis of the structural and electronic properties" *Polymer*, 47, 9, pp 3257-3262.

[۲۸] Nikoofard H., Amin A. H. and Khorrami M. (2013) "Molecular structure and electronic properties of a series of oligoalkylthiophenes: A theoretical investigation" *Comptes Rendus Chimie*, 16, 12, pp 1147-1152.

[۲۹] Roncali J., Garnier F., Lemaire M. and Garreau R. (1986) "Poly mono-, bi-and trithiophene: Effect of oligomer chain length on the polymer properties" *Synthetic metals*, 15, 4, pp 323-331.

[۳۰] Kohn W., Becke A. D. and Parr R. G. (1996) "Density functional theory of electronic structure" *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 31, pp 12974-12980.

[۳۱] آقابزرگ ح.، (۱۳۸۲) "مبانی شیمی معدنی" جلد اول، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، تهران، ص ۵۰۹.

[۳۲] Nikoofard H. and Gholami M. (2014) "Theoretical investigation of structures and electronic states of a series of phenyl-capped oligothiophenes" *Comptes Rendus Chimie*, 17, 10, pp 1034-1040.

[۳۳] Hlel A., Mabrouk A., Chemek M. and Alimi K. (2012) "Theoretical study of phenylene–thiophene oligomers: Structure–properties relationship" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, pp 126-135.

[۳۴] Waltman R. J., Diaz A. F. and Bargon J. (1984) "Substituent effects in the electropolymerization of aromatic heterocyclic compounds" *The Journal of Physical Chemistry*, 88, 19, pp 4343-4346.

Abstract

Today, polythiophene, as one of the conducting polymers, received great attention in the research and investigation centers due to use in a variety of devices, including nonlinear optics, Schottky diodes, organic light-emitting diodes (OLEDs), thin-film field-effect transistors (FETs), and etc. In this thesis, a series of oligothiophenes including mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- and octamers that terminated with alkyl amines group at the end-side of the chain, are investigated. The quantum calculations were used to study the structural and electronic properties of studied oligomers with two different methods including the density functional theory and Hartree-Fock methods in which the density functional theory in B3LYP/6-31G** level of theory was selected as the best method. Investigation of structural properties of oligothiophenes shows that the torsional angles of (amino alkyl end-capped oligothiophenes) are smaller than non-substituted oligothiophenes and they are closer to planar structure. Also in amino alkyl end-capped oligothiophenes, the length of single bond (C-C) and double bond (C=C) in π -conjugated system are closer to each other which represents an improvement in π -conjugated oligomeric chain. Results show that energy gap in alkyl amine-capped oligothiophenes decreases. TD-DFT calculations and the study of the UV-Vis spectra of oligothiophenes that closed with alkyl amine groups, indicate a decrease in the excitation energy respect to the non-substituted oligothiophenes. Furthermore, closing the end-side of oligothiophenes chain by alkyl amine groups cause to ease the hole injection. The energy of charge transition in closed oligothiophene with alkyl amine substituent, increased than non-substituted oligothiophenes which represents the charge delocalization in the oligomeric chain. The study of spin density distribution along the conjugated chain of alkyl amine-capped oligothiophenes and also Mullikan charge distribution on each thiophene ring of oligomer, indicate an improvement in charge transition. The study of the charged oligomeric species show that both radical cation and radical anion show better conductivity than the neutral species. In the other word, the amino alkyl end-capped polythiophenes at the doped state could have higher conductivity.

Key words: Conducting polymers, amino alkyl end-capped oligothiophenes, Density functional theory, Hartree-Fock methods.



University of Shahrood

Faculty of chemistry

**Study of structure and electronic properties of oligothiophenes
terminated with alkyl amine groups using DFT and HF calculation**

behnoush kia

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

February 2015