

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی آنیلین-آمینوآنتراکینون به
عنوان واحد سازنده کوپلیمر رسانا

نگارنده: حدیث نوروزی جویی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

شهریور ۱۳۹۵

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خود 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 بی‌کران پروردگار یکتا را که هستیم بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونم شد و

به همنشینی رهروان علم مفتخرم نمود و فوشه‌چینی از علم و معرفت را روزیج سافت.

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 بی

دریغ و بردباری بی نظیرشان و نیز راهنمایی‌های ایشان در پیمودن این مسیر ابراز می‌کنم.

از دوستان عزیزم، به ویژه فانم ناهید صوفیوند و همه‌ی دوستانم در آزمایشگاه شیمی

فیزیک صمیمانه سپاسگزارم و برای این عزیزان آرزوی موفقیت دارم.

تعهد نامه

اینجانب **حدیث نوروزی جویی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی آنیلین-آمینوآنتراکینون به عنوان واحد سازنده کوپلیمر رسانا** 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 تحقیق، خواص ساختاری و الکترونی کوالیگومر تهیه شده از مونومر آنیلین و ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون (ANI-co-AAQ) مورد محاسبه و بررسی قرار گرفته است. کوالیگومرهای مورد مطالعه شامل دایمر، تترامر، هگزامر و اکتامر به فرم پرنیگرآنیلین (PNB) هستند. برای انجام محاسبات کوانتومی از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ بررسی ویژگی‌های ساختاری کوالیگومر نشان می‌دهد که میانگین انحراف زوایای پیچشی با افزایش طول زنجیر الیگومری برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کوچکتر می‌شود و به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. در حالت‌های تقویت شده کوالیگومر به‌ویژه در حالت دوپه شده نوع p، طول پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی C-C و C-N در سیستم π -مزدوج به هم نزدیک‌تر می‌شوند. نتایج به دست آمده از محاسبه اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد شکاف انرژی بین HOMO و LUMO با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش می‌یابد که بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی در این دسته از مولکول‌ها است. علاوه بر این، مقدار شکاف انرژی برای هر دو حالت دوپه شده (n و p)، به ویژه حالت دوپه شده نوع p از کاهش بیشتری نسبت به حالت خنثی برخوردار است. مقایسه مقادیر شکاف انرژی نشان می‌دهد که در حالت خنثی و تقویت شده نوع p، جابجایی حامل‌های بار الکتریکی در کوالیگومر بهتر از هموالیگومرها می‌باشد. نتایج طیف‌های UV-Vis شبیه سازی شده برای کوالیگومر حاکی از، روند افزایشی در λ_{max} و روند کاهشی در انرژی‌های جذب با افزایش طول زنجیر کوالیگومر است. جابجایی قرمز مشاهده شده در طیف مرئی این دسته از مولکول‌ها همراه با افزایش طول زنجیر و تقویت کوالیگومر موجب تسهیل سرعت تزریق حفره (بار مثبت) در این ترکیبات می‌گردد. توزیع چگالی بار الکتریکی بر روی حلقه‌های آنیلینی در کوالیگومر نسبت به هموالیگومرها بهتر صورت گرفته است و با افزایش طول زنجیر الیگومری، بار الکتریکی از توزیع یکنواخت‌تری برخوردار است.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، پلیمرهای رسانا، کوالیگومر، آنیلین، ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون.

پیشگفتار

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 مونومری^۲ می‌گویند. این واحدهای مونومری به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طولیل خطی یا با 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. پلیمرها به عنوان مواد عایق شناخته شده‌اند و یکی از پر مصرف‌ترین مواد دنیای مدرن هستند. معرفی شاخه‌ای از آن‌ها که دارای هدایت الکتریکی هستند، انقلابی در این دسته از مواد به وجود آورد. خصوصیت کلیدی پلیمرهای هادی داشتن ساختاری با پیوندهای دوگانه مزدوج است که بین اتم‌های کربن آن‌ها به طور یک در میان پیوندهای دوگانه و یگانه وجود دارد. موادی که امروزه در شاخه پلیمرهای هادی قرار دارند از مدت‌ها قبل شناخته شده‌اند. اولین سنتز الکتروشیمیایی آن‌ها و شناسایی محصول به عنوان یک ماده نامحلول در حدود ۱۵۰ سال پیش اتفاق افتاد. اولین بار در سال ۱۸۶۲ لدبای^۳، اکسایش آندی آنیلین را در محلول سولفوریک اسیدی رقیق گزارش کرد [۲].

توسعه مدرن پلیمرهای هادی در حقیقت از سال ۱۹۷۷ آغاز شد. در آن زمان دانشمندان آمریکایی هیگر^۴ و مک دیارمید^۵ به اتفاق همکار ژاپنی خود شیرکاوا^۶ کشف کردند که با دوپه شدن^۷ پلی استیلن زنجیری با ید، محصولی با خصوصیات فلزی به دست خواهند آورد [۳و۴]. این خصوصیات نامعمول در یک ماده آلی، تلاش جهانی را به سوی یافتن کاربردهایی برای این دسته از مواد مثلاً در باطری‌ها، ابزار

^۱Polymers

^۲Monomer

^۳Letheby

^۴Heeger

^۵Macdiarmid

^۶H.Shirkawa

^۷Doping

الکترونیکی و حسگرها و زیست حسگرها سوق داد، به هر حال پلی استیلن پایدار نبود و به سادگی در اثر اکسایش تخریب می‌شد. از آن رو، تعداد زیادی پلیمرهای هادی دیگر با خصوصیات مشابه با پلی استیلن سنتز شدند. امروزه تعداد وسیعی مونومرهای مختلف وجود دارند که پلیمرهای هادی را تشکیل می‌دهند [۵].

در اواخر قرن بیستم، جذابیت پلیمرهای هادی تا حد زیادی از بین رفت. اما وقتی در سال ۲۰۰۰، هیگر و مک دیارمید و شیرکاو موفق به کسب جایزه نوبل برای تلاش‌های پیشگام خود در زمینه پلیمرهای هادی شدند [۶]، این امر انگیزه دوباره ایجاد کرد و بار دیگر تمرکز بر روی کاربردهای این دسته از مواد قرار گرفت. بین سال‌های ۲۰۰۰ و ۲۰۰۹، تعداد مقالات چاپ شده در این زمینه دو برابر شد و از ۱۸۰۰۰ به بیش از ۴۲۰۰۰ مقاله رسید [۷]. بنابراین بسیار باعث تعجب است که بر خلاف پیشرفت‌های اساسی در زمینه‌های کاربردی، برخی پدیده‌های اصلی در پلیمرهای هادی هنوز در حاله ای از ابهام هستند. پدیده‌هایی مانند مکانیسم الکترو پلیمریزاسیون، رفتار باردارشدن/بارزدایی^۸ و حتی تفسیر هدایت الکتریکی پس از دوپه شدن از این دسته می‌باشد. 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 بی نظیر پلیمرهای رسانا در مقایسه با نیمه‌رساناهای تجارتي و فلزات این است که با عمل تقویت 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^۹ها، روش‌های سنتزی متفاوت و تاثیر

^۸Charging/discharging

^۹ Dopant

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 [۸]. در این تحقیق هدف ما بررسی خواص ساختاری و الکترونی سیستم دوتایی آنیلین-۱-آمینو و ۱۰-آنتراکینون به عنوان واحد سازنده کوپلیمر رسانا است، که این کار با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی انجام می‌گیرد. به دلیل فقدان گزارش‌های مربوط به بررسی و مطالعه این دسته از کوپلیمرها به صورت نظری، ما در این تحقیق به بررسی نظری این کوپلیمر می‌پردازیم.

محاسبات با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و سطح نظری B3LYP/6-31G**

انجام شد، چرا که این روش هم‌اکنون متداول‌ترین روش مورد استفاده در محاسبات شیمی کوانتومی می‌باشد [۹]. تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ و تحت سیستم عامل لینوکس انجام شد. این مطالعه با بررسی یک‌سری از الیگومرهای آنیلین-۱-آمینو و ۱۰-آنتراکینون شامل دimer، trimer، هگزامر و اکتامر و سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی انجام شد.

مقالات مستخرج از پایان نامه:

مطالعه DFT خواص ساختاری و الکترونی الیگو-آمینو ۹ و ۱۰-آنتراکینون برای مدل

پرنیگر آنیلین

(هجدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، کیش، اسفند ۹۴)

مطالعه تئوری اثر طول زنجیره بر سیستم مزدوج الیگو آنیلین

(هجدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، کیش، اسفند ۹۴)

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ آنیلین ۶
- ۳-۱ ۱-آمینو و ۱۰-آنتراکینون ۱۰
- ۴-۱ کوپلیمر آنیلین-۱-آمینو و ۱۰-آنتراکینون ۱۳
- ۵-۱ شیمی محاسباتی ۱۳
- ۶-۱ مکانیک کوانتومی ۱۶
- ۷-۱ روش‌های آغازین (ab initio) ۱۷
- ۸-۱ روش‌های نیمه تجربی ۱۸
- ۹-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) ۱۹
- ۱۰-۱ روش‌های مکانیک مولکولی ۲۰
- ۱۱-۱ مجموعه‌ی پایه ۲۰
- ۱۲-۱ افزودن توابع قطبش‌پذیر ۲۱
- ۱۳-۱ افزودن توابع نفوذی ۲۲

فصل دوم: روش محاسبات

- ۱-۲ روش محاسبات ۲۴

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۰	۱-۳ بهینه سازی ساختار هندسی کوالیگوآنیلین-آمینوآنتراکینون
۳۰	۱-۱-۳ مسطح بودن زنجیر کوالیگوANI-AAQ
۳۵	۲-۱-۳ پارامتر تناوب پیوند
۳۷	۳-۱-۳ ضریب کینوئیدی
۳۹	۴-۱-۳ خمیدگی زنجیر الیگومری d _{end-end}
۴۰	۲-۳ خواص الکترونی کوالیگوANI-AAQ
۴۰	۱-۲-۳ اوربیتال های پیشانی
۴۳	۲-۲-۳ طیف UV-Vis کوالیگوANI-AAQ
۴۶	۳-۲-۳ انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی
۴۸	۴-۲-۳ سرعت تزریق حامل بار
۵۲	۵-۲-۳ توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه های آنیلینی
۵۴۴	۳-۳ نتیجه گیری
۵۶	۴-۳ آینده نگری
۵۷	پیوست
۷۰	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) همپوشانی اوربیتال pz منجر به پیوند پای مزدوج و هدایت الکتریکی ۳
- شکل (۲-۱) ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول ۴
- شکل (۳-۱) ساختار لکوآمرالدین ۸
- شکل (۴-۱) ساختار امرالدین بازی ۸
- شکل (۵-۱) ساختار پرنیگرآنیلین بازی ۹
- شکل (۶-۱) ساختار ۹-۱۰ آنتراکینون ۱۱
- شکل (۷-۱) ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ: (a) جفت شدن C-C (b) C-C (c) N-N .. ۱۱
- شکل (۸-۱) ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) NH⁺ در موقعیت ۱ (ب) CH⁺ در موقعیت ۴ ۱۲
- شکل (۱-۲) نمایش ساختار مولکولی الیگوآنیلین‌ها ۲۵
- شکل (۲-۲) نمایش ساختار مولکولی الیگوآنتراکینون ۲۶
- شکل (۳-۲) نمایش ساختار مولکولی کوالیگوآنیلین-۱-آمینو ۹ و ۱۰-آنتراکینون ۲۷
- شکل (۱-۳) نمایش میانگین زوایای پیچشی ($\bar{\alpha}$) بین حلقه‌های بنزوئیدی در اکتامر 8ANI-CO- AAQ ۳۰
- شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندها و شماره گذاری اتم‌ها در 8ANI-CO-AAQ ۳۶
- شکل (۳-۳) نمایش اتم نیتروژن ابتدایی و اتم کربن انتهایی در تترامر ANI-CO-AAQ ۳۹
- شکل (۴-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای هگزامر و اکتامر ANI-CO-AAQ ۴۵
- شکل (۵-۳) مقدار سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی ۵۰

شکل (۳-۶) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها الف) اکتامر کوالیگوآنیلین-آنتراکینون،
الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون ب) هگزامر کوالیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو
آنتراکینون ۵۳

فهرست جدول ها

- جدول (۱-۲) نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه ۲۵
- جدول (۲-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات کوالیگو-ANI-AAQ 2 با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت (بر حسب هارتری) ۲۸
- جدول (۱-۳) مقادیر زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه) ۳۲
- جدول (۲-۳) مقادیر زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه) ۳۳
- جدول (۳-۳) مقادیر میانگین زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه) ۳۴
- جدول (۴-۳) مقادیر متوسط زوایای پلی $\bar{\theta}$ (بر حسب درجه) ۳۵
- جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند δ (بر حسب آنگستروم) ۳۶
- جدول (۶-۳) مقادیر ضریب کینوئیدی، F_n ، برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی. ۳۸
- جدول (۷-۳) در مقادیر فاصله dend-to-end برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی ۴۰
- جدول (۸-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و Δ ، برای کوالیگو-ANI-AAQ، الیگوآنیلین، الیگوآنتراکینون (بر حسب الکترون ولت) ۴۲
- جدول (۹-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی و E_g برای کوالیگو-ANI-AAQ ۴۴
- جدول (۱۰-۳) مقادیر انرژی‌های الکترونی ANI-AAQ، ANI-CO-AAQ و ANI-AAQ در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی ۴۷
- جدول (۱۱-۳) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای ANI-AAQ، ANI-CO-AAQ و ANI-AAQ ۴۸

جدول (۳-۱۲) مقادیر سرعت تزریق حامل‌های بار در کوالیگومر نسبت به الیگوانتراکینون و

الیگوانیلین متناظر..... ۵۱

فصل اول

مبانی نظری

پلیمرها^۱ ترکیباتی هستند با وزن مولکولی بسیار بالا که از به هم پیوستن واحدهای کوچک تکرار شونده که تکپار یا مونومر نامیده می‌شود، ساخته شده‌اند. وقتی برای تشکیل مولکول پلیمر تنها یک نوع مونومر به کار رود، آن را "هموپلیمر"^۲ و وقتی که زنجیرهای پلیمری مرکب از دو نوع واحد مونومری متفاوت باشند، "کوپلیمر"^۳ و اگر سه نوع مونومر مختلف در زنجیر پلیمری وجود داشته باشد یک "ترپلیمر"^۴ می‌گویند [۱۰]. این واحدها به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طویل خطی با شاخه‌های جانبی به وجود می‌آورند [۱۱]. پلیمرها هم در طبیعت وجود دارند و هم به صورت مصنوعی تهیه می‌شوند. پلیمرهای طبیعی و مصنوعی مانند، پلی اتیلن، پلی استایرن، پلی آمیدها، فنل - فرم آلدهیدها و بسیاری از سایر پلیمرها، نقش بسیار مهمی در تکنولوژی جدید به‌عنوان پلاستیک‌ها، الیاف و لاستیک‌ها دارند و به دلیل همین قابلیت‌های فراوان و کاربردهای گسترده در صنایع، بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش می‌دهند [۱۰]. دسته‌ای از پلیمرها، پلیمرهای مزدوج^۵ 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 نارسانا بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور جریان الکتریسته از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل از مواد پلیمری در صنایع الکترونیکی به‌عنوان عایق استفاده می‌شود. برای مثال از آن‌ها برای عایق‌کاری کابل‌های انتقال الکتریسته، صفحات انتقال الکتریسته و روکش باطری‌ها استفاده می‌شود [۱۱]. از اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی که پلیمرهای مزدوج تولید شدند این تصورات نیز تغییر

^۱Polymers

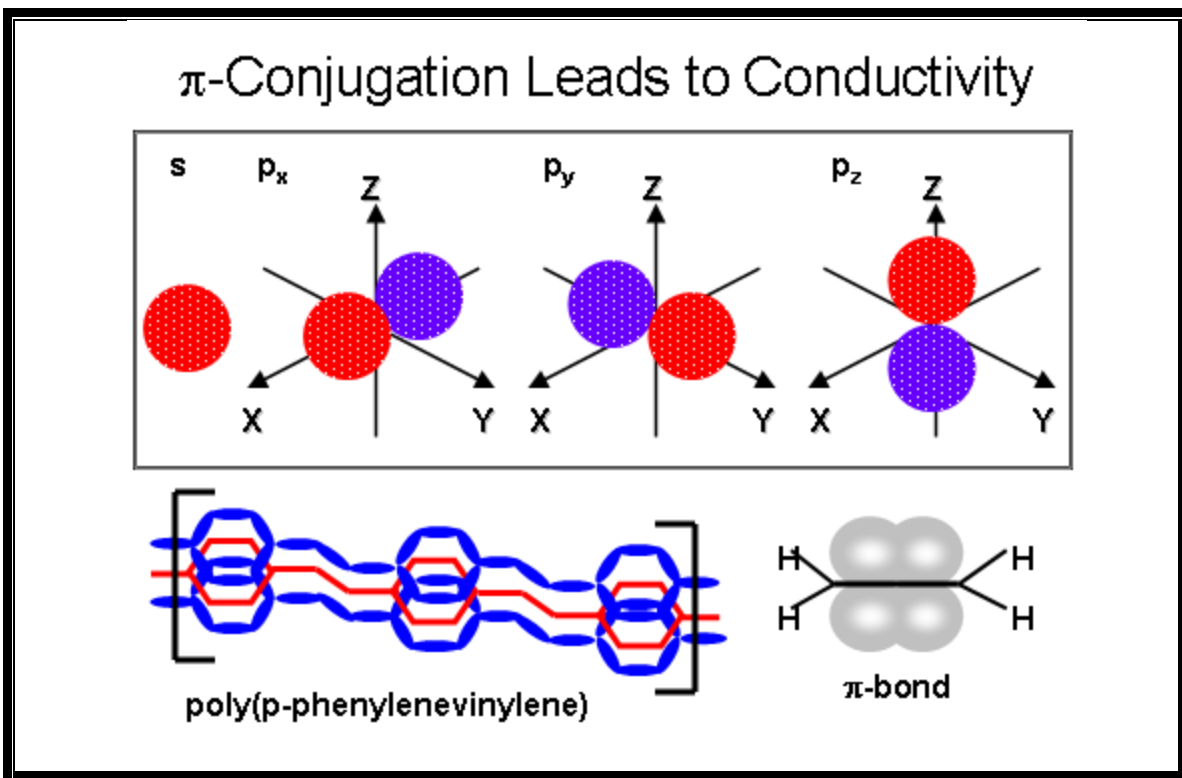
^۲Homopolymer

^۳Copolymer

^۴Terpolymer

^۵Conjugated polymer

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^۱ را در دانش پلیمر ایجاد نمود که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرد. پلیمرهای رسانا در ساختارهای مولکولی خود، دارای پیوندهای دوگانه مزدوج می‌باشند و الکتریسیته را بر مبنای حرکت الکترون‌ها در طول زنجیر پلیمری هدایت می‌کنند. همان گونه که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است در پلیمرهای رسانا اوربیتال‌های p_z اتم‌های زنجیر با همپوشانی مزدوج درگیر شده‌اند و همین همپوشانی منجر به هدایت جریان الکتریسیته در آنها می‌شود [۱۲].



شکل (۱-۱) همپوشانی اوربیتال p_z منجر به پیوند پای مزدوج و هدایت الکتریکی می‌شود [۱۲].

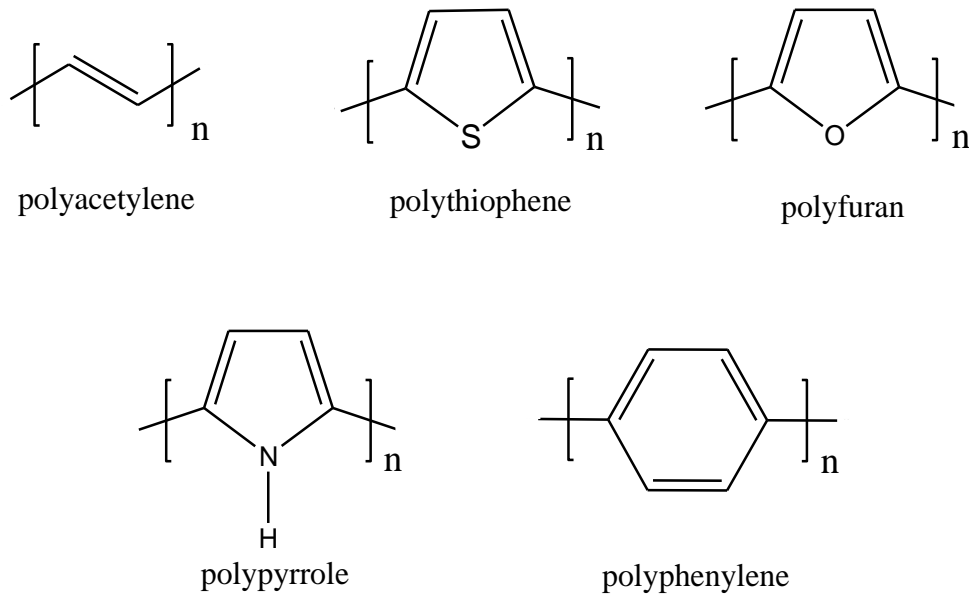
اولین پلیمر هادی در سال ۱۹۷۷ هنگامی کشف شد که آلن مک دیارمید^۲ و آلن هیگر^۳ متوجه شدند که هدایت الکتریکی پلی استیلن هنگامی که در معرض بخار ید قرار گرفته حدود ۱۱ برابر

^۱Electrically conductive polymers

^۲Alan Macdiarmid

^۳Alan Heeger

افزایش پیدا کرده است. هیگر، مک دیارمید و هیدکی شیراکاوا^۱ در سال ۲۰۰۰ جایزه نوبل را به خاطر این کشف و همکاری در زمینه پلیمرهای هادی به خود اختصاص دادند [۱۲]. ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. کشف پلیمرهای هادی در جهت جایگزینی آنها با نیمه رساناها و رساناهای فلزی یک اکتشاف منحصر به فرد محسوب می‌شود.



شکل (۲-۱) 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 [۱۳]. 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

^۱H. Shirakawa

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 [۱۴].

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^۳ توسط معرف‌های اکسند 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 در پیچه‌ی 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^۴ها، 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

^۱ Organic metals

^۲ Synthetic metals

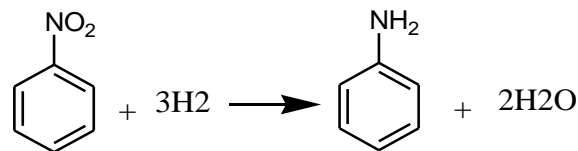
^۳ Dopping

^۴ Dopant

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 [۶]. هدف این پایان‌نامه بررسی خواص ساختاری و الکترونی آنیلین-آمینو آنتراکینون به عنوان واحد سازنده کوپلیمر رسانا به کمک شیمی محاسباتی است.

۲-۱ آنیلین

آنیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_5NH_2$ یک ترکیب شیمیایی با جرم مولی $93/12 \text{ g/mol}$ می‌باشد. شکل ظاهری این ترکیب روغن مانند، مایع بی‌رنگ است. برای تولید این ماده ابتدا بنزن به نیترو بنزن تبدیل می‌شود، سپس نیترو بنزن هیدروژنه می‌شود.

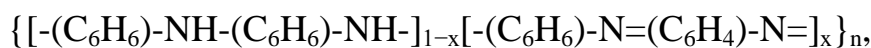


آنیلین پیش‌ماده‌ای پر مصرف در ساخت مواد شیمیایی لاستیکی، پلی‌یورتان، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، مواد منفجره و مواد دارویی است. نقطه ذوب آن $6/3^\circ\text{C}$ و نقطه جوش آن $184/13^\circ\text{C}$ است. چگالی آن $1/0217 \text{ gr/ml}$ است. آنیلین دارای ویسکوزیته‌ی $3/71$ پواز در دمای 25°C است. آنیلین ماده‌ای است که در مجاورت هوا و نور قهوه‌ای رنگ می‌شود، محلول در الکل و اتر می‌باشد و در آب حلالیت اندکی دارد. از جمله کاربردهای آنیلین می‌توان به استفاده گسترده از آن در ساخت رنگ‌های نساجی و مواد میانی رنگ‌های نساجی، و همچنین در صنایع لاستیک‌سازی، از مشتقات آن به عنوان تسریع کننده و تقویت کننده و استحکام دهنده لاستیک و ضد اکسید شدن اشاره کرد. همچنین از روش‌های ساخت آنیلین می‌توان به استفاده از نیترو بنزن به وسیله احیاء، استفاده از کلرو بنزن به

وسيله آمونوليز و استفاده از نيترو بنزن به وسيله هيدروژن دار کردن کاتاليسستی فاز بخار اشاره کرد [۱۵].

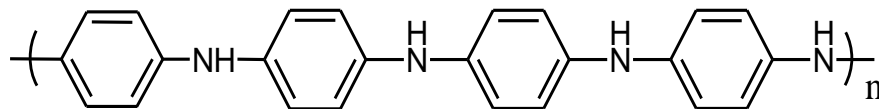
پلی آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ با عنوان آنیلین سیاه گزارش شد. در میان پلیمرهای هادی پلی آنیلین بسیار مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات وسیعی بر روی آن انجام شده است [۱۶]. دلیل عمده این توجه پایداری شیمیایی و محیطی بالا، هدایت الکتریکی قابل توجه در حالت دوپه شده و تهیه آسان و کم هزینه آن است [۱۷]. این پلیمر بسیار مهم، کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف زندگی ما دارد مانند، ذخیره سازی انرژی [۱۹ و ۱۸]، مواد الکتروود باتری [۲۰]، سنسورها [۲۱]، سلول های خورشیدی و سوختی [۲۲ و ۲۳]، خازن های فوق العاده [۲۴]، مواد الکتروکرومیک [۲۵] و به عنوان یک ماده آلاینده آب حائز اهمیت است.

برای پلی آنیلین ها با در نظر گرفتن دو پارامتر زیر می توان چندین فرم برای آن ها در نظر گرفت، (۱) میانگین حالت اکسایش (۲) درجه پروتونه شدن [۲۶ و ۲۷]. پلی آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانا دارای ساختار متفاوتی است که علت این تفاوت ناشی از خواص الکترونی آن است که مربوط به اتم های نیتروژن ما بین حلقه های فنیل در زنجیره اصلی است، که همین موضوع منجر به انعطاف پذیری شیمیایی آن برای دسترسی به چند حالت اکسایشی می شود. فرمول کلی زنجیره پلی آنیلین به صورت زیر بیان می شود.



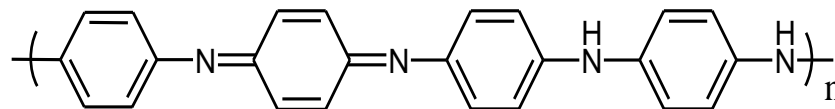
که در آن X میانگین درجه اکسایش است. به همین ترتیب سه فرم پایدار برای پلی آنیلین وجود دارد، جایی که $x=0$ باشد لکوآمرا لدین بازی^۱ (LB)، و $X=0.5$ امرا لدین بازی^۲ (EB) و $X=1$ پرنیگر آنیلین بازی^۳ (PNB) است [۲۸]، در اینجا به توضیح این سه فرم می‌پردازیم.

۱- لکوآمرا لدین: شکل کاملاً احیا شده پلی آنیلین است. تمام نیتروژن‌های آن از نوع آمینی بوده و واحد تکرار شونده آن شامل دو حلقه بنزنوئیدی است. ساختار لکوآمرا لدین در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) ساختار لکوآمرا لدین [۲۹]

۲- امرا لدین بازی: حالت نیمه اکسید شده پلی آنیلین می‌باشد که در محیط‌های قلیایی مشاهده می‌شود. این فرم دارای دو نوع نیتروژن آمینی و ایمینی است و واحد تکرار شونده آن شامل یک حلقه بنزنوئیدی و یک حلقه کوئینوئیدی است. ساختار امرا لدین بازی در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) ساختار امرا لدین بازی [۲۹]

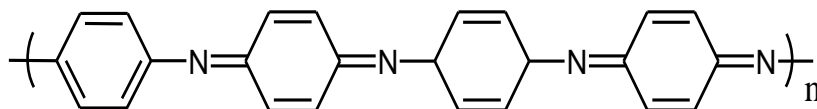
۳- پرنیگر آنیلین: این پلیمر فرم کاملاً اکسید شده پلی آنیلین است که از اکسایش امرا لدین یا نمک آن ایجاد می‌شود. در پرنیگر آنیلین تمام نیتروژن‌ها در حالت اکسید شده ایمینی هستند و واحد تکرار شونده آن شامل دو حلقه کوئینوئیدی است.

^۱ Leucoemeraldine Base

^۲ Emeraldine Base

^۳ Pernigraniline Base

این پلیمر در حالت عادی عایق بوده و در حالت دوپه شده (نمک پرنیگرآنیلین) رسانایی نسبتاً کمتری نسبت به نمک امرالدین دارد، با این وجود این پلیمر الکترو فعال بوده و در واکنش‌های اکسایش و کاهش شرکت می‌کند. ساختار این پلیمر در شکل (۵-۱) نشان داده شده است.



شکل (۵-۱) ساختار پرنیگرآنیلین بازی [۲۹]

در بین این سه فرم، PNB جذابیت قابل توجهی در بین محققان را دارد چرا که تنها پلیمر شناخته شده علاوه بر پلی استیلن است که چندگانگی حالت پایه آن دوگانه است [۲۸]. با این حال محدودیت‌هایی برای استفاده از پلی آنیلین‌ها وجود دارد به عنوان مثال وقتی به صورت شیمیایی تهیه می‌شود، به صورت پودر نامحلول است، و وقتی که به صورت الکتروشیمیایی تهیه می‌شود، به صورت فیلم نازک شکننده است. پلی آنیلین‌ها سخت و سفت هستند و زنجیره اصلی آن‌ها مسطح است و همین امر منجر به رسانندگی خوبی برای آن‌ها می‌شود اما همین ویژگی باعث می‌شود که در حلال‌های آلی معمولی نامحلول و ناسازگار با سایر پلیمرهای معمولی دیگر باشد [۳۰]. بسیاری از تحقیقاتی که در چند سال گذشته انجام شده، روی اصلاح زنجیر پلی آنیلین به وسیله اصلاح واحد سازنده پلی آنیلین برای رسیدن به فرآیندپذیری بهتر صورت گرفته است [۳۱-۳۳]. همچنین به وسیله سنتز پلیمر ترکیبی و کامپوزیت [۳۴-۳۵]، و جانشین کردن با پلی آنیلین‌های محلول [۳۶-۳۷] و تهیه کopolymerهایی از آنیلین با آنیلین‌های محلول جانشین شده انجام می‌شود. در میان روش‌های ارائه شده، اخیراً تهیه کopolymerها بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. کopolymerیزاسیون هم از طریق روش شیمیایی و هم روش الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد [۳۸].

۳-۱- آمینو-۱۰-۹-آنتراکینون

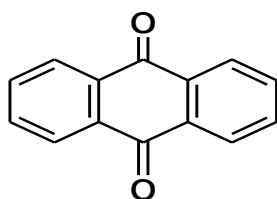
آنتراکینون ها دسته ایی از ترکیبات آلی به نام کینون ها را تشکیل می دهند. کینون ها کاربرد های فراوانی در علوم زیستی و شیمی دارند [۳۹]. آنتراکینون ها به شکل پودرهای کریستالی به رنگ های زرد، خاکستری روشن و خاکستری-سبز وجود دارند. آنتراکینون ها که به نام های آنتراسن دی اون^۱، آنترا دی اون^۲، آنتراسن-۱۰ و ۹-کینون^۳، ۹ و ۱۰-دی هیدرو-۱۰ و ۹-دی اکسوآنتراسن^۴ نیز نامیده می شوند، دارای ساختار آروماتیکی با فرمول $C_{14}H_8O_2$ می باشند [۳۹ و ۴۰]. نام آنتراکینون تقریباً به طور مطلق مربوط به یک ایزومر خاص یعنی ۹ و ۱۰-آنتراکینون می باشد که گروه های کربونیل روی حلقه ی مرکزی قرار دارند (شکل ۱-۶). آنتراکینون ها یکی از اصلی ترین پایه های ساخت رنگ می باشند و به همین علت آنتراکینون ها و مشتقات آن مانند ۱-آمینو-۱۰ و ۹-آنتراکینون و غیره در صنایع رنگ سازی و داروسازی کاربرد زیادی دارند. علت اهمیت ۱-آمینوآنتراکینون ها، استفاده از آن ها به عنوان حد واسط در آماده سازی رنگ ها و پیگمنت ها می باشد که از سایر مواد شیمیایی خاص برای تهیه رنگ ها مناسب ترند. ۱-آمینو-۱۰ و ۹-آنتراکینون می تواند به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شود. مطابق با نتایج الکتروشیمی به دست آمده و اسپکتروسکوپی زیر قرمز مشخص شده است که الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۱۰ و ۹-آنتراکینون)، (PAAQ)، ناشی از پیوندهای C-N و C-NH=C یا به عبارت دیگر ناشی از پیوند C-N که غالب تر است می باشد [۴۱].

^۱Anthracendione

^۲Anthradion

^۳Anthracene-9,10-quinone

^۴9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracene

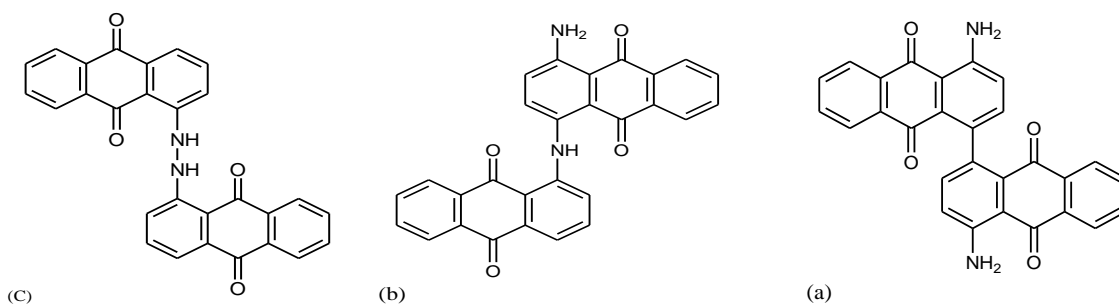


شکل (۶-۱) ساختار ۹ و ۱۰-آنتراکینون

مکانیسم پیشنهادی برای تهیه پلی (۱-آمینو ۹ و ۱۰-آنتراکینون) از نوع $E(CE)_n$ ^۱ برای هر دو محیط آبی و آلی می‌باشد. برطبق معادله‌ی (۱-۱)، مونومر M با از دست دادن یک الکترون به رادیکال - کاتیون M^+ تبدیل می‌شود، که این گونه سریعاً به یک دایمر D_i تبدیل می‌شود دایمر تولید شده در ادامه به دی کاتیون D_i^{2+} اکسید می‌شود:



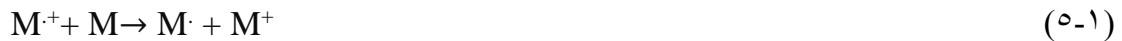
دایمر D_i همان‌طور که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است ساختارهای متفاوتی دارد که ناشی از مدل‌های مختلف زوج شدن است.



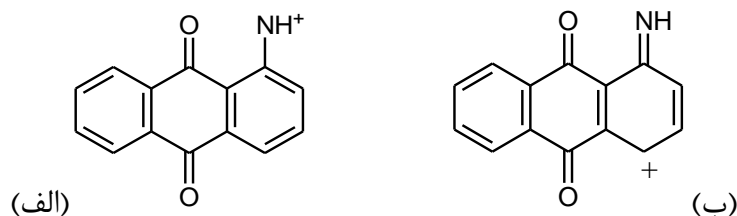
شکل (۷-۱) ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ: (a) جفت شدن C-C (b) N-C (c) N-N [۴۱]

^۱ E:Electrochemical ,C:Chemical

مطابق ساختار دیمرهای نشان داده شده در شکل (۷-۱)، پلی (۱-آمینو۹و۱۰-آنتراکینون) با جفت شدن C-N، N-N، و یا C-C تهیه می‌شود که محتمل‌ترین جفت شدن C-N می‌باشد. فرآیند پلیمریزاسیون را می‌توان به صورت واکنش‌های (۴-۱) تا (۸-۱) نشان داد.



طی این مکانیسم، ۱-آمینو۹و۱۰-آنتراکینون (M) در پتانسیل مناسب به رادیکال کاتیون (M^+) تبدیل می‌شود (مرحله اول). در مرحله دوم رادیکال-کاتیون واسطه سریعاً به رادیکال مونومر M^{\cdot} و کاتیون مونومر M^+ تبدیل می‌گردد. وجود رادیکال ایمین (M^{\cdot}) با رزونانس اسپین الکترون^۱ (ESR) مشخص شده است. رادیکال مونومر (M^{\cdot}) در پتانسیل مناسب الکترون از دست می‌دهد و به M^+ (کاتیون مونومر) تبدیل می‌شود (مرحله سوم). دو مرکز برای اتصال M^+ وجود دارد، یکی از طرف NH^+ در موقعیت ۱ و دیگری از طرف CH^+ در موقعیت ۴ که در شکل (۸-۱) نشان داده شده است [۴۱].



شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) NH^+ در موقعیت ۱ (ب) CH^+ در موقعیت ۴ [۴۱].

^۱ Electron Spin Resonance

کاتیون مونومر با یک مونومر واکنش می‌دهد و دایمر تشکیل می‌شود (مرحله‌ی چهارم). دایمر حاصل پس از پروتون زدایی سریعاً با مولکول‌های مونومر در پتانسیل مناسب تریمر شده و به پلیمر تبدیل می‌شود (مرحله پنجم) [۴۱]. البته همان‌طور که قبلاً اشاره گردید برای بهبود خواص پلیمریهای تهیه شده، مقداری مواد افزودنی به آن اضافه می‌کنند.

۴-۱ کوپلیمر آنیلین - ۱-آمینو ۹ و ۱۰-آمینو آنترآکینون

در سال ۲۰۱۱ این پلیمر برای اولین بار به روش کوپلیمریزاسیون الکتروشیمیایی در اسیدسولفوریک ۴ مولار و به وسیله پتانسیل چرخه ایی در محدوده ۰/۱- تا ۱/۳ ولت به منظور رفع محدودیت‌های پلی آنیلین سنتز شد. فیلم کوپلیمر به نسبت‌های (۰/۸ : ۰/۲ ، ۰/۶ : ۰/۴ ، ۰/۵ : ۰/۵) ، (۰/۶ : ۰/۴ ، ۰/۸ : ۰/۲) آنیلین به ۱-آمینو ۹ و ۱۰-آنترآکینون روی الکتروود کربن شیشه رشد پیدا کرد که در این میان با بررسی طیف FTIR مشخص شد، که جفت شدن مونومرهای کوپلیمر از طریق پیوند C-N صورت می‌گیرد. همچنین بررسی رفتار ولتاموگرام پلیمرهای به دست آمده با نسبت‌های مختلف نشان داد، که استفاده از نسبت‌های یکسان، بهترین فیلم کوپلیمر را در میان ترکیبات متفاوت تست شده برای پلیمریزاسیون دارد [۳۸]. به دلیل فقدان گزارش‌های مربوط به بررسی و مطالعه این دسته از کوپلیمرها از لحاظ نظری، ما در این تحقیق به بررسی نظری این کوپلیمر می‌پردازیم. لذا جهت انجام آن نیاز به آشنایی مقدماتی از شیمی محاسباتی داریم که در بخش بعد به توضیح مختصر آن می‌پردازیم.

۵-۱ شیمی محاسباتی

شیمی علمی است که با ساختار، تبدیل و خصوصیات مولکول‌ها در ارتباط است. شیمی نظری زیر مجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه روابط شیمیایی با هم آمیخته شده‌اند [۴۲].

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

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

تنها سیستم‌های به طور دقیق قابل محاسبه‌اند که از یک ذره، و یا دو ذره که می‌تواند به دو مسأله تک ذره ای کاذب با وارد کردن سیستم مختصات "مرکز جرم" تفکیک شوند، تشکیل شده باشند. راه حل‌های عددی تا دقت معینی (که می‌تواند خیلی بالا باشد از آن‌جا که راه حل‌هایی ضرورتاً دقیق هستند) می‌تواند برای بسیاری از سیستم‌ها، با استفاده از تعداد زیادی از عملیات ریاضی تعمیم داده شوند. پیش از ظهور کامپیوترهای الکترونیکی (پیش از سال ۱۹۵۰)، تعداد سیستم‌هایی که می‌توانستند با دقت بالایی مورد بررسی قرار بگیرند بسیار محدود بودند. در طول دهه‌های شصت و

^۱ Coulomb Interaction

^۲ Conformation

هفتاد، کامپیوترهای الکترونیکی ظهور یافتند که اندکی گران قیمت و کار با آنها مشکل بود. ماشین‌هایی که می‌شد به طور عموم مورد استفاده محققان در سراسر جهان قرار گیرد. کارایی این نوع کامپیوترها به طور پیوسته تا کنون در حال افزایش است و استفاده از آنها در بسیاری از شاخه‌های علوم فراگیر شده است. این مسأله موجب ایجاد شاخه‌ی جدیدی در شیمی به نام شیمی محاسباتی شده است که در آن کامپیوتر به عنوان یک ابزار تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۲].

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 [۴۲].

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 [۴۳]. 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

^۱Molecular Mechanics

^۲Electronic Structure Theory

^۳Quantum Mechanics

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 [۴۴].

۶-۱ 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 [۴۵]. 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 را که بتوان درباره سیستم تعیین کرد، شامل می‌شود. بعلاوه فرض می‌شود که Ψ تک مقدار، پیوسته و بطور مربعی انتگرال‌پذیر است [۴۶]. 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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (9-1)$$

^۱E. Schrödinger

که در این معادله \hat{H} عملگر هامیلتونی^۱، و E انرژی است. به زبان ریاضی معادله‌ای به این شکل یک ویژه معادله^۲ نامیده می‌شود، و در آن Ψ ویژه تابع^۳ و E ویژه مقدار^۴ 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^۵ 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.

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 [۴۷ و ۴۸]. در ادامه توضیح مختصری درباره‌ی هر یک از این روش‌ها خواهیم داد.

۷-۱ 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

^۱Hamiltonian Operator

^۲Eigenequation

^۳Eigenfunction

^۴Eigenvalue

^۵Born-Oppenheimer

بدون به کارگیری پارامترهای تجربی و یا نیمه تجربی بررسی می‌شوند و نتیجه کلی این محاسبات حل صریح معادله شرودینگر است.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_{in}e^2}{r_{in}} \right] \Psi = E\Psi \quad (10-1)$$

که در آن n شماره مربوط به هسته‌ها و i و j به الکترون‌ها مربوط است. در معادله‌ی (۱۰-۱) اولین جمله عبارت است از عملگر انرژی مربوط به انرژی سنیتیکی 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 [۴۹].

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 [۴۴].

۸-۱ 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 [۵۰].

۹-۱ 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 دستگانه 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) [۴۷].

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 کوهن-شام بیان می‌کند. ρ به صورت ترکیب خطی از توابع پایه که از نظر شکل ریاضی مشابه اوربیتال‌های هارتری-فاک هستند، توصیف می‌شود و دترمینان حاصل از این توابع، اوربیتال‌های کهن-شام نام دارند. این اوربیتال‌ها از حل معادلات تک الکترونی $\epsilon_{ks,i} \varphi_{ks,i} = F_{ks} \varphi_{ks,i}$ 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 کوهن-شام در مورد اکثر سیستم‌ها، نامعلوم بودن نوع وابستگی تابعی انرژی

^۱Hohenberg

^۲Kohn

^۳Sham

تبادلی-هم‌بستگی، به دانسیته‌ی الکترونی است. بنابراین در این مرحله با استفاده از تقریب‌های مختلف، انرژی تبادلی-هم‌بستگی به صورت تابعی از دانسیته‌ی الکترونی محاسبه می‌شود [۴۲].

۱-۱۰ 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 [۴۴].

۱-۱۱ 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 هستند که با ضرایب مختلف بیان می‌شوند. در محاسبات ساختار الکترونی از توابع نوع اسلیتر^۲ (STO) که دارای عامل $e^{-\alpha r}$ می‌باشد و توابع نوع گوسی^۳ (GTO) که دارای عامل $e^{-\alpha r^2}$ است، استفاده می‌شود. اوربیتال‌های اسلیتری نسبت به اوربیتال‌های گوسی توصیف بهتری از توابع موج ارائه می‌کنند

^۱Basis Set

^۲Slater Type Function

^۳Gaussian Type Function

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 [۴۲].

نمای کلی مجموعه‌های پایه ترکیبی از چند عدد مانند 21G-3 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 اولیه‌ی منفرد گوسی است. اوربیتال‌های اولیه‌ی مورد استفاده در یک مجموعه‌ی پایه در یک پیش‌محاسبه روی اتم‌ها بهینه می‌شود و مجموعه پایه‌های به دست آمده می‌توانند با افزودن توابع قطبش‌پذیر و توابع نفوذی توسعه یابند که در ادامه توضیح مختصری در مورد هر کدام از این توابع خواهیم داد [۴۶].

۱-۱۲ افزودن توابع قطبش‌پذیر^۱

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 حرکت اوربیتالی 1 توسط یک تابع اوربیتالی 1+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

¹Polarization functions

اوربیتال قطبیده به اتم های 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 p ، d در کنار مجموعه‌های پایه نیز نشان داد [۴۲].

۱-۱۳ 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 [۵۱].

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.

با توجه به مطالب ارائه شده در بخش ۲ الی ۴، تهیه کوپلیمرها به عنوان یکی از روش‌های به‌کار رفته برای بهبود بسیاری از خواص هموپلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق، خواص ساختاری و الکترونی کوالیگومر تهیه شده از مونومر آنیلین و ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون (ANI-co-AAQ) مورد محاسبه و بررسی قرار گرفته است. از این‌رو، در فصل بعدی روش انجام محاسبات توضیح داده می‌شود.

^۱Diffuse functions

فصل دوم

روش محاسبات

۱-۲ روش محاسبات

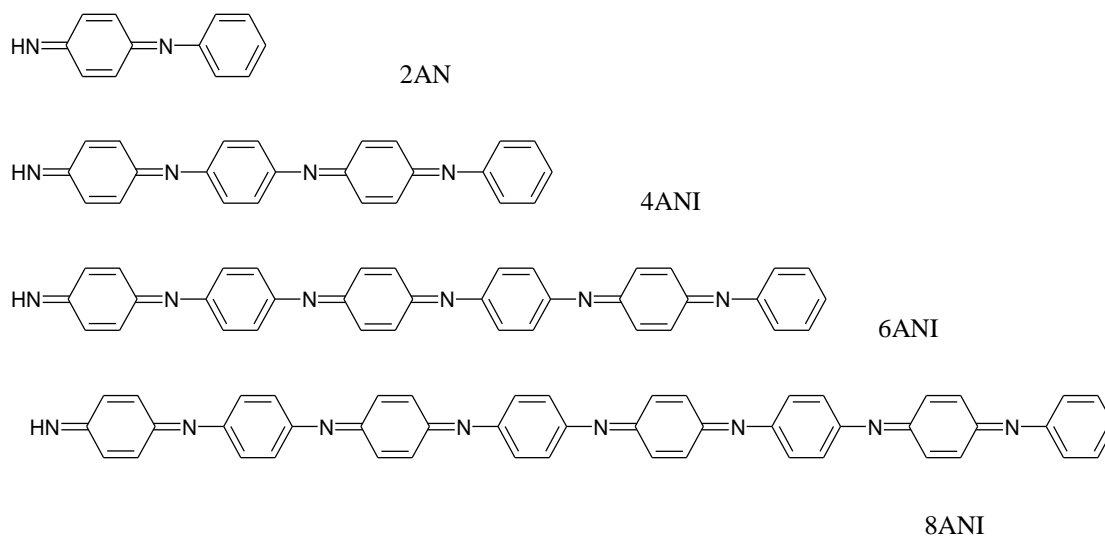
با توجه به مطالبی که در فصل قبل بیان شد، هدف ما بررسی خواص ساختاری و الکترونی سیستم آنیلین-۱-آمینو-۱۰-آنتراکینون به عنوان واحد سازنده کوپلیمر رسانا است، که این کار با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی انجام می‌گیرد. محاسبات با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) انجام شد، زیرا این روش هم‌اکنون متداول‌ترین روش مورد استفاده در محاسبات شیمی کوانتومی می‌باشد [۴۷]. همچنین، به دلیل اینکه در بررسی‌های انجام شده برای سیستم‌های کانژوگه نتایج خوب و قابل قبولی مشاهده شده است در نتیجه این روش برای انجام محاسبات انتخاب شد. در ادامه محاسبات با استفاده از مجموعه پایه‌های مختلف شامل 6-31G، 6-31G*، 6-31G** و 6-31+G انجام گرفت. تمامی محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ و تحت سیستم عامل لینوکس انجام شد. مطالعه خواص ساختاری و الکترونی بر روی یک‌سری از الیگومرهای آنیلین-۱-آمینو-۱۰-آنتراکینون شامل دایمر، تترامر، هگزامر و اکتامر با سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی انجام شد. علت انتخاب الیگومرهای زوج، متفاوت بودن ساختارهای الیگومرهای زوج با فرد است که مانع از مقایسه منطقی بین داده‌های حاصل از محاسبات در این الیگومرها می‌شود. همچنین برای بررسی بیشتر، این محاسبات برای الیگو آنیلین و الیگو-۱-آمینو-۱۰-آنتراکینون نیز انجام گرفته است. نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در جدول (۱-۲) آورده شده است. که در آن، n تعداد مونومر، (ANI) آنیلین، (AAQ) ۱-آمینو-۱۰-آنتراکینون، (ANI-CO-AAQ) آنیلین-۱-آمینو-۱۰-آنتراکینون است.

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

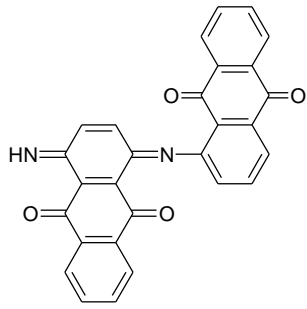
اکتامر	هگزامر	تترامر	دایمر	الیگومرها
8	6	4	2	طول زنجیر (n)
8ANI	6ANI	4ANI	2ANI	الیگومر آنیلین
8AAQ	6AAQ	4AAQ	2AAQ	الیگومر آنتراکینون
8ANI-co-AAQ	6ANI-co-AAQ	4ANI-co-AAQ	2ANI-co-AAQ	الیگومر آنیلین- ۱۰ و ۹-آنتراکینون

هم‌چنین ساختارهای الیگومرهای نام برده در جدول (۱-۲) به ترتیب در شکل (۱-۲)، (۲-۲)،

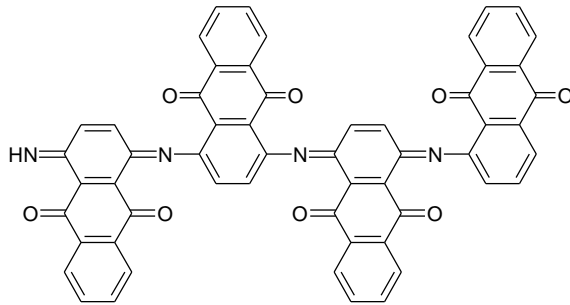
(۳-۲) آورده شده است.



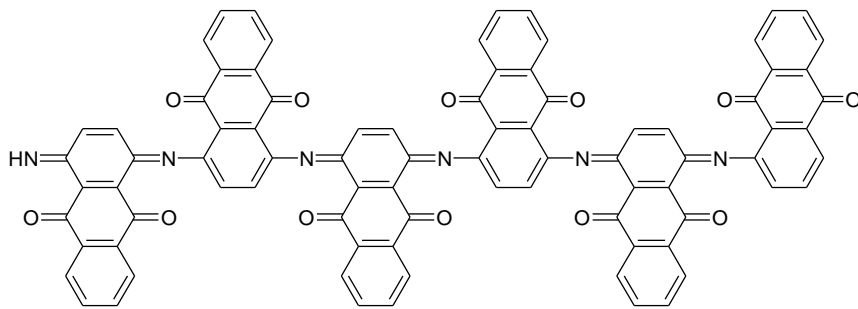
(۱-۲) نمایش ساختار مولکولی الیگومر آنیلین‌ها



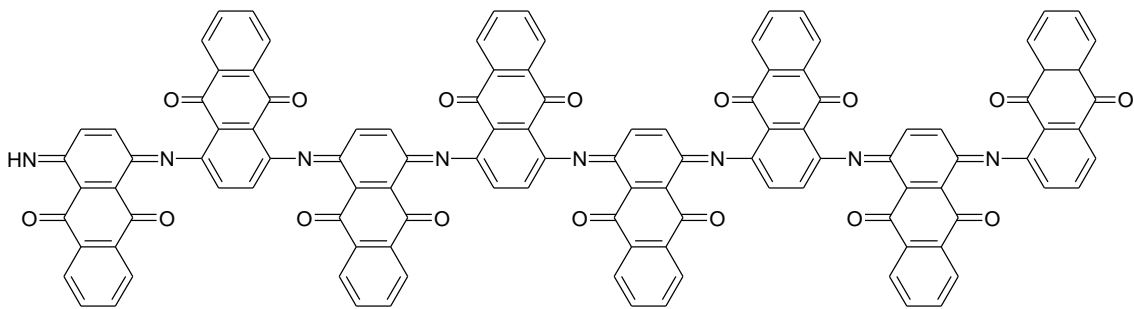
2AAQ



4AAQ

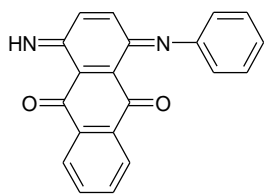


6AAQ

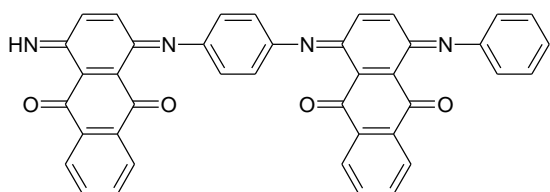


8AAQ

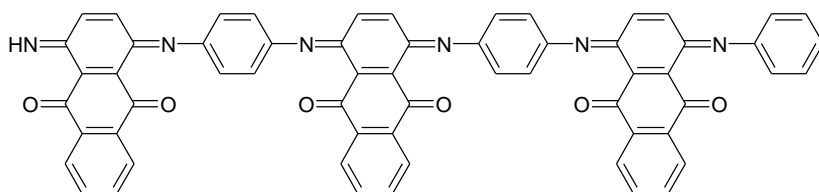
(۲-۲) نمایش ساختار مولکولی الیگوآنتراکینون



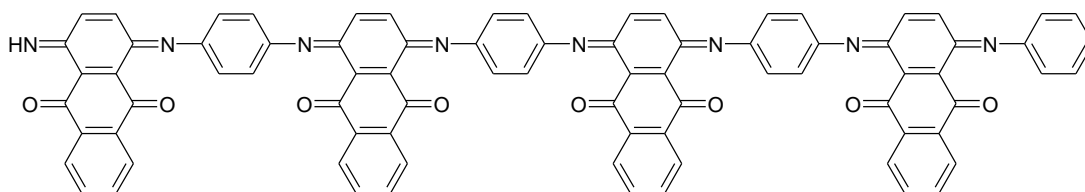
2ANI-co-AAQ



4ANI-co-AAQ



6ANI-co-AAQ



8ANI-co-AAQ

(۳-۲) نمایش ساختار مولکولی الیگوآنیلین-۱ آمینو ۹ و ۱۰-آنتراکینون

در آغاز محاسبات، جهت انتخاب بهترین مجموعه پایه از نظر دقت مقادیر انرژی الکترونی و سهولت در زمان انجام محاسبات، مقادیر انرژی الکترونی مولکول های دimer کوالیگوآنیلین-۱- آمینو ۹ و ۱۰-آنتراکینون محاسبه گردید و نتایج آن در جدول (۲-۲) گزارش گردید. بررسی نتایج جدول (۲-۲) نشان می دهد که انرژی الکترونی به دست آمده برای مجموعه پایه 6-31G** نسبت به سایر مجموعه پایه ها داری پایداری بیشتری است، و از نظر زمانی در مدت مناسب تری انجام شده است.

جدول (۲-۲) محاسبه انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات کوالیگو 2ANI-AAQ با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت (بر حسب هارتری)

مجموعه پایه	انرژی الکترونی(هارتری فاک)	زمان محاسبه(دقیقه)
B3LYP/6-31G	-۱۰۲۸/۹۷۲	۵۱
B3LYP/6-31G*	-۱۰۲۹/۲۵۲	۶۴
B3LYP/6-31G**	-۱۰۲۹/۲۷۴	۷۰
B3LYP/6-31+G	-۱۰۲۹/۰۰۸	۲۵۵

همچنین جهت اطمینان از پایداری ساختارهای بهینه شده، محاسبات فرکانس بر روی تمام گونه‌های مورد مطالعه انجام شد. نتایج به دست آمده برای مقادیر فرکانس‌های حقیقی نشان‌دهنده ساختار بهینه به دست آمده برای مولکولهای مورد مطالعه می‌باشند. با توجه به نتایج به دست آمده و همچنین بر اساس امکانات سخت افزاری در دسترس و نیز زمان محاسبات، روش DFT و سطح نظری B3LYP/6-31G** برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد. در ادامه خواص هندسی شامل طول پیوند، زوایای پیوندی، پارامتر تناوب پیوند و ضریب کینوئیدی و خواص الکترونی شامل شکاف انرژی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون خواهی، سرعت تزریق حامل‌های بار، توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها و همچنین خواص طیف UV/VIS با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-31G** برای مولکول‌های مورد مطالعه محاسبه گردید که نتایج به دست آمده در فصل سوم مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهند گرفت.

فصل سوم

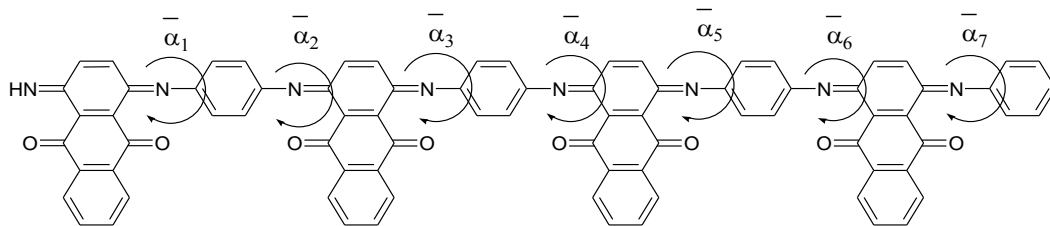
بحث و نتیجه گیری

۱-۳ بهینه سازی ساختار هندسی کوالیگوآنیلین-آمینوآنتراکینون

با توجه به بررسی‌های اولیه انجام شده در فصل دو برای انتخاب بهترین مجموعه پایه جهت انجام محاسبات کوانتومی، در این بخش به بررسی خواص ساختاری و الکترونی کوالیگوآنیلین-آمینوآنتراکینون می‌پردازیم. در نخستین مرحله ساختار هندسی آن‌ها با استفاده از روش DFT در سطح نظری B3LYP/6-31G** مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۱-۳-۱ مسطح بودن زنجیر کوالیگوآنی-ANI

یکی از عوامل تاثیر گذار بر سیستم π -مزدوج پلیمرهای رسانا، میزان مسطح بودن زنجیرهای مولکولی آن‌ها است که با مقادیر زاویه دو وجهی یا پیچشی α که نشان دهنده‌ی میزان پیچش حول دو صفحه مجاور در زنجیره پلیمری است، مشخص می‌شود. در این بخش، تمامی زوایای پیچشی بین حلقه‌های بنزوئیدی در طول سیستم کانژوگه که شامل زوایای C-C-N-C, C-N-C-C, C-C-N-C و N-C-C-C می‌باشد محاسبه شده است. میانگین این زوایا به صورت $\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \bar{\alpha}_3, \bar{\alpha}_4, \dots, \bar{\alpha}_7$ در شکل (۱-۳) نمایش داده شده است. بدیهی است مقادیر $\alpha = 0^\circ$ و $\alpha = 180^\circ$ نشان دهنده‌ی مسطح بودن حلقه‌های بنزوئیدی با پیوندهای بین حلقه ای در مولکول می‌باشد و هرچه انحراف از ساختار مسطح کمتر باشد قابلیت انتقال حامل‌های بار در پلیمرها افزایش می‌یابد [۵۳].



شکل (۱-۳) نمایش میانگین زوایای پیچشی ($\bar{\alpha}$) بین حلقه‌های بنزوئیدی در اکتامر 8ANI-CO-AAQ

¹Torsional angle

مقادیر زاویه α برای کوالیگو ANI-AAQ در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی توسط داده‌های حاصل از بهینه‌سازی ساختار مولکول در سطح B3LYP/6-31G** در جدول (۱-۳) و (۲-۳) گزارش شده است. برای مقایسه‌ی بهتر و سریع‌تر زوایای پیچشی، در کوالیگو ANI-AAQ میانگین مقادیر زوایای پیچشی ($\bar{\alpha}$) در جدول (۳-۳) آورده شده است. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول (۳-۳) مشاهده می‌کنیم که برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی با افزایش طول زنجیر الیگومری مقدار $\bar{\alpha}$ افزایش می‌یابد و مولکول‌ها به ساختار مسطح 180° نزدیک‌تر می‌شوند. این روند، پیش‌بینی می‌نماید که زنجیرهای پلیمری ($n > 10^3$) حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه تقریباً مسطح می‌باشند. همچنین نتایج ارائه شده در جدول (۳-۳) نشان می‌دهد که اندازه‌ی زوایای پیچشی در الیگومرهای باردار از افزایش بیشتری نسبت به گونه‌های خنثی برخوردار هستند. این موضوع تایید می‌کند که با فرآیند دوپه شدن پلیمرها (حالت رسانای آن‌ها) خاصیت رسانایی در آن‌ها تقویت می‌شود. 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 دوپه شده می‌باشد.

جدول (۱-۳) مقادیر زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه)

الگور	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	α_8	α_9	α_{10}	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{14}
2ANI-CO-AAQ	-۱۷۰/۱۹۳	۱۶۷/۵۴۳	۱۳۷/۵۴۳	-۱۷۵/۱۷۵										
4ANI-CO-AAQ	-۱۷۰/۸۰۹	۱۶۵/۴۹۴	۱۳۳/۹۹۵	-۱۷۴/۳۴۰	۱۷۸/۴۸۲	۱۴۰/۲۶۷	۱۶۶/۲۸۳	-۱۶۹/۰۸۸	-۱۶۸/۲۶۷	۱۶۴/۲۷۸	۱۳۳/۸۵۴	۱۷۷/۰۸۹		
6ANI-CO-AAQ	-۱۷۱/۰۷۰	۱۶۵/۰۵۸	۱۳۴/۴۹۴	-۱۷۴/۳۷۷	۱۷۸/۴۶۹	۱۴۱/۱۷۱	۱۶۵/۲۵۷	-۱۶۸/۵۱۲	-۱۶۹/۳۴۲	۱۶۴/۴۰۶	۱۴۲/۹۵۲	۱۷۸/۵۳۳	-۱۷۳/۹۴۸	۱۳۳/۷۶۸
8ANI-CO-AAQ	-۱۷۱/۶۹۴	۱۶۵/۳۲۳	۱۳۵/۱۹۶	-۱۷۴/۶۵۷	۱۷۸/۷۷۶	۱۴۲/۰۲۳	۱۶۵/۴۷۰	-۱۶۹/۰۵۴	-۱۶۹/۱۲۱	۱۶۴/۵۷۰	۱۴۳/۳۰۷	۱۷۹/۱۳۱	-۱۷۴/۵۵۸	۱۳۵/۱۶۴
2ANI-CO-AAQ(+)	-۱۷۸/۹۲۲	۱۶۳/۱۲۸	۱۱۷/۶۸۴	-۱۷۷/۶۷۵										
4ANI-CO-AAQ(+)	-۱۷۶/۰۰۸	۱۵۹/۷۰۸	۱۳۷/۶۳۰	-۱۷۳/۹۰۷	-۱۷۹/۵۸۵	۱۶۰/۲۱۷	۱۴۴/۹۵۸	-۱۶۹/۷۹۴	-۱۶۸/۵۱۷	۱۴۸/۰۸۰	۱۵۳/۳۶۷	۱۷۸/۹۰۴		
6ANI-CO-AAQ(+)	-۱۷۵/۴۸۵	۱۶۰/۳۱۳	۱۳۷/۶۹۳	-۱۷۴/۱۰۲	-۱۷۹/۰۱۱	۱۶۳/۰۵۷	۱۴۳/۵۳۵	-۱۶۹/۴۲۸	-۱۷۱/۵۷۵	۱۴۹/۷۹۸	۱۶۵/۰۹۷	۱۶۵/۶۶۶	-۱۷۹/۳۳۸	۱۶۴/۶۹۶
8ANI-CO-AAQ(+)	-۱۷۳/۶۳۰	۱۴۷/۴۰۴	۱۴۴/۳۶۶	-۱۷۵/۸۶۰	-۱۷۸/۹۶۳	۱۶۸/۱۱۵	۱۴۳/۶۴۴	-۱۷۰/۶۱۷	-۱۷۱/۷۲۷	۱۵۱/۰۵۰	۱۷۱/۷۲۶	۱۷۹/۳۲۰	۱۷۹/۹۶۱	۱۶۹/۹۶۸
2ANI-CO-AAQ(-)	-۱۶۸/۵۲۷	۱۶۳/۴۹۱	۱۲۶/۰۰۷	-۱۷۴/۳۹۵										
4ANI-CO-AAQ(-)	-۱۶۸/۹۶۵	۱۵۲/۸۷۱	۱۵۰/۹۰۷	-۱۷۶/۸۵۵	-۱۷۹/۵۱۷	۱۵۷/۰۰۷	۱۵۱/۰۲۱	-۱۷۱/۶۵۰	-۱۷۰/۶۱۸	۱۶۵/۶۴۲	۱۳۳/۷۸۸	۱۷۵/۹۹۶		
6ANI-CO-AAQ(-)	-۱۶۸/۷۷۰	۱۵۳/۹۹۶	۱۵۳/۰۴۲	-۱۷۷/۷۵۷	-۱۷۹/۴۹۵	۱۵۹/۴۶۱	۱۴۲/۸۰۸	-۱۷۰/۷۹۰	-۱۷۱/۲۶۲	۱۴۸/۰۰۱	۱۶۵/۷۰۴	-۱۷۷/۸۰۹	-۱۷۸/۵۵۲	۱۵۹/۵۴
8ANI-CO-AAQ(-)	-۱۶۹/۳۱۹	۱۴۹/۵۰۹	۱۵۶/۱۴۵	-۱۷۸/۹۶۳	-۱۷۸/۱۴۴	۱۶۶/۴۴۰	۱۲۹/۵۱۱	-۱۷۰/۸۵۴	-۱۷۲/۵۲۰	۱۵۴/۰۰۳	۱۷۰/۴۸۲	-۱۷۷/۸۳۲	-۱۷۹/۳۷۲	۱۶۸/۹۴۰

جدول (۳-۲) مفاد زیر زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه)

الیکتر	α_{15}	α_{16}	α_{17}	α_{18}	α_{19}	α_{20}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_{24}	α_{25}	α_{26}	α_{27}	α_{28}
2ANI-CO-AAQ														
4ANI-CO-AAQ														
6ANI-CO-AAQ	۱۶۵/۴۳۶	-۱۶۹/۳۷۲	-۱۶۸/۱۲۶	۱۶۸/۰۵۹	۱۳۴/۰۴۸	۱۷۷/۰۳۹								
8ANI-CO-AAQ	۱۶۴/۹۷۷	-۱۶۸/۳۵۷	-۱۶۹/۹۷۰	۱۶۴/۴۶۱	۱۴۴/۱۰۴	۱۷۸/۸۰۴	-۱۷۴/۲۸۹	۱۳۵/۰۵۲	۱۶۵/۲۶۰	-۱۷۰/۳۱۱	-۱۶۷/۳۹۷	۱۶۸/۵۱۸	۱۳۷/۱۱۸	-۱۷۵/۱۸۲
2ANI-CO-AAQ(+)	-۱۷۸/۹۲۲	۱۱۷/۶۸۴												
4ANI-CO-AAQ(+)														
6ANI-CO-AAQ(+)	۱۳۰/۶۰۴	-۱۷۱/۰۵۹	-۱۶۹/۱۷۷	۱۳۷/۲۲۰	۱۵۹/۲۷۶	۱۷۹/۰۷۷								
8ANI-CO-AAQ(+)	۱۱۶/۱۹۷	-۱۷۲/۳۲۷	-۱۷۱/۶۴۸	۱۳۹/۲۰۴	۱۷۱/۷۴۹	-۱۷۹/۱۱۱	-۱۷۸/۹۵۴	۱۲۱/۹۱۱	۱۶۵/۲۶۰	-۱۷۲/۳۶۱	-۱۶۸/۸۹۱	۱۴۴/۸۲۷	۱۵۲/۱۹۴	-۱۷۷/۴۹۹
2ANI-CO-AAQ(-)														
4ANI-CO-AAQ(-)														
6ANI-CO-AAQ(-)	۱۳۵/۹۶۳	-۱۷۱/۵۶۵	-۱۷۰/۰۷۶	۱۵۳/۴۶۰	۱۴۷/۱۲۷	۱۷۷/۴۴۹								
8ANI-CO-AAQ(-)	۱۱۸/۸۸۵	-۱۷۲/۳۱۸	-۱۷۲/۰۹۰	۱۵۳/۱۹۲	۱۷۰/۹۴۱	-۱۷۷/۵۰۰	۱۷۹/۲۵۹	۱۶۴/۸۵۰	۶۱۷/۱۳۰	-۱۷۲/۰۶۰	-۱۶۹/۸۲۴	۱۴۸/۹۵۷	۱۴۵/۶۰۰	-۱۷۶/۲۳۸

جدول (۳-۳) مقادیر میانگین زوایای پیچشی ANI-CO-AAQ (بر حسب درجه)

الیگومر	خنثی	کاتیون	آنیون
دیمر	۱۶۰/۱۸۶	۱۵۹/۳۵۲	۱۵۸/۱۰۵
تترامر	۱۶۱/۸۳۷	۱۶۱/۷۱۴	۱۶۲/۸۱۹
هگزامر	۱۶۲/۱۶۱	۱۶۲/۴۵۵	۱۶۳/۱۳۱
اکتامر	۱۶۲/۲۰۵	۱۶۲/۸۰۱	۱۶۳/۳۷۷

در ادامه اندازه زاویه پلی بین دو حلقه بنزوئیدی مجاور C-N-C، (θ) محاسبه گردید. برای سهولت در بررسی زوایای پلی، میانگین آن‌ها $\bar{\theta}$ محاسبه و در جدول (۳-۴) آورده شده است. این محاسبات برای الیگومرهای آنیلین و الیگومرهای آنتراکینون نیز انجام شد و نتایج آن‌ها نیز در جدول (۳-۴) آورده شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳-۴) مشاهده می‌کنیم که مقدار $\bar{\theta}$ برای کوالیگومرهای ANI-AAQ در حالت باردار نسبت به کوالیگومرهای متناظرشان در حالت خنثی افزایش یافته است و حاکی از خطی بودن بیشتر می‌باشد که نشان‌دهنده بهبود خاصیت رسانایی در حالت تقویت شده خصوصا در حالت دوپه شده نوع p می‌باشد. این نتیجه برای الیگوانیلین و الیگوانتراکینون نیز مشاهده می‌شود. با مقایسه نتایج مربوط به این سه الیگومر مختلف می‌بینیم که مقادیر $\bar{\theta}$ برای آن‌ها به این ترتیب تغییر می‌کند: آنیلین > آنیلین-کو-آنتراکینون > آنتراکینون، که این یک نتیجه بدیهی است زیرا ترتیب افزایش ازدحام فضایی مولکول‌های مورد بررسی نیز به صورت فوق می‌باشد.

جدول (۳-۴) مقادیر متوسط زوایای پلی $\bar{\theta}$ (بر حسب درجه)

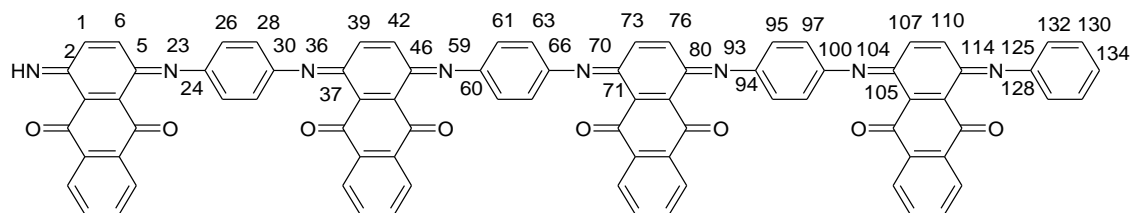
الیگومر	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2ANI- co -AAQ	۱۲۴/۰۲۰	۱۴۲/۵۳۵	۱۲۴/۵۰۷
4ANI- co -AAQ	۱۲۴/۷۹۶	۱۲۹/۱۰۸	۱۲۵/۲۹۶
6ANI- co -AAQ	۱۲۵/۰۳۸	۱۲۷/۴۷۱	۱۲۵/۲۹۴
8ANI- co -AAQ	۱۲۵/۲۱۷	۱۲۶/۱۹۴	۱۲۵/۶۵۷
2ANI	۱۲۳/۵۴۸	۱۳۸/۳۶۳	۱۲۴/۱۱۷
4ANI	۱۲۳/۹۳۵	۱۲۷/۴۶۲	۱۲۵/۰۶۸
6ANI	۱۲۴/۰۷۸	۱۲۵/۱۶۹	۱۲۵/۱۶۹
8ANI	۱۲۴/۱۳۷	۱۲۶/۰۴۵	۱۲۵/۱۷۳
2AAQ	۱۲۵/۲۲۵	۱۴۶/۳۲۲	۱۲۷/۵۲۸
4AAQ	۱۲۵/۱۹۸	۱۳۵/۵۳۳	۱۲۶/۴۱۷
6AAQ	۱۲۵/۱۰۸	۱۳۰/۱۲۸	۱۲۶/۴۲۱
8AAQ	۱۲۵/۱۳۸	۱۲۸/۹۰۶	۱۲۶/۲۷۰

۳-۱-۲ پارامتر تناوب پیوند

پارامتر مهم دیگر در ارتباط با سیستم π -مزدوج پلیمرهای رسانا، پارامتر تناوب پیوند، δ ، است. این پارامتر به صورت اختلاف طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن همجوار تعریف می‌شود [۵۴]. هرچه مقدار δ کوچک‌تر باشد نشان‌دهنده مزدوج شدن بهتر سیستم الکترون‌های π است. در این جا پارامتر تناوب پیوند به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\bar{\delta} = \bar{R}_{Singlet} - \bar{R}_{Doublet} \quad (۳-۱)$$

که $\bar{R}_{Doublet}$ و $\bar{R}_{Singlet}$ به ترتیب میانگین طول پیوندهای یگانه C-N و C-C و دوگانه C=N و C=C در طول زنجیر مزدوج است که در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. میانگین پارامتر تناوب پیوند برای ANI- co -AAQ, ANI و AAQ برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۳) (۵) گزارش شده است.



شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندها و شماره گذاری آنها در 8ANI-co-AAQ

جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند δ (بر حسب آنگستروم)

الیگومر	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2ANI-co-AAQ	۰/۰۶۸	۰/۰۵۰	۰/۰۵۴
4ANI-co-AAQ	۰/۰۶۱	۰/۰۲۳	۰/۰۲۷
6ANI-co-AAQ	۰/۰۵۷	۰/۰۰۸	۰/۰۲۱
8ANI-co-AAQ	۰/۰۵۵	۰/۰۰۶	۰/۰۱۵
2ANI	۰/۰۶۹	۰/۰۳۳	۰/۰۲۲
4ANI	۰/۰۶۴	۰/۰۳۱	۰/۰۲۵
6ANI	۰/۰۶۲	۰/۰۳۰	۰/۰۲۷
8ANI	۰/۰۶۱	۰/۰۳۰	۰/۰۲۴
2AAQ	۰/۰۷۶	۰/۰۵۰	۰/۰۴۸
4AAQ	۰/۰۷۱	۰/۰۴۹	۰/۰۴۱
6AAQ	۰/۰۷۰	۰/۰۴۲	۰/۰۴۱
8AAQ	۰/۰۶۳	۰/۰۴۰	۰/۰۳۹

با توجه به داده‌های جدول (۵-۳)، مشاهده می‌شود، که با افزایش طول زنجیر الیگومری ANI-co-AAQ مقدار δ ، کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده مزدوج شدن بهتر الکترون‌های π در طول زنجیر و در نتیجه بهبود خواص مربوط به رسانایی در این کوپلیمر است. همچنین برای کوالیگومرهای کاتیونی و آنیونی مقادیر δ ، نسبت به کوالیگومرهای خنثی از کاهش بیشتری برخوردار هستند این بدان معناست که طول پیوندهای یگانه و دوگانه در سیستم π -مزدوج در حالت دوپه شده به هم نزدیک‌تر هستند و در نتیجه انتظار بهبود در ساختار و خواص الکترونی آنها وجود دارد. از این رو، کاهش در

پارامتر تناوب پیوند در حالت باردار خصوصاً برای حالت دوپه شده نوع p، نسبت به مولکول‌های متناظر در حالت خنثی نشان دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار الکتریکی در طول زنجیر الیگومری است که به دنبال آن خاصیت رسانایی کوالیگومرهای مورد نظر پس از فرآیند تقویت بهبود می‌یابد. بنابراین، مولکول‌های دوپه شده، مزدوج شدن بهتری از خود نشان می‌دهند. با توجه به جدول (۳-۵) این نتایج برای الیگوانیلین و الیگوانتراکینون نیز مشاهده می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که مقدار $\bar{\delta}$ برای کوالیگوانیلین در مقایسه با الیگوانیلین و الیگوانتراکینون کمتر است که این حاکی از مزدوج شدن بهتر کوپلیمر نسبت به هومو پلیمرهای مذکور است.

۳-۱-۳ ضریب کینوئیدی

پارامتر دیگر مرتبط با سیستم مزدوج پیوندهای کربن-کربن در الیگومرهای مورد مطالعه، ضریب کینوئیدی، F_n می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌گردد [۵۵]:

$$F_n = \frac{\bar{R}_{\text{Singlet}}}{\bar{R}_{\text{Doublet}}} \quad (۲-۳)$$

که \bar{R}_{Singlet} متوسط طول پیوندهای یگانه کربن-کربن و کربن-نیتروژن در زنجیره‌ی مزدوج و \bar{R}_{Doublet} متوسط طول پیوندهای دوگانه کربن-کربن و کربن-نیتروژن در زنجیره‌ی مزدوج می‌باشد. هرچه میزان ضریب F_n محاسبه شده به عدد یک نزدیک‌تر باشد مزدوج شدن بهتر صورت می‌گیرد. مقادیر F_n برای کوالیگوانیلین، الیگوانیلین و الیگوانتراکینون 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 کوالیگوانیلین با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش یافته و به یک نزدیک‌تر می‌شود به عبارت دیگر در کوالیگومرهایی با زنجیر بزرگ‌تر مقادیر \bar{R}_{Singlet} نسبت به مقادیر \bar{R}_{Doublet} کوچک‌تر می‌گردد که این موضوع نشان دهنده‌ی مزدوج

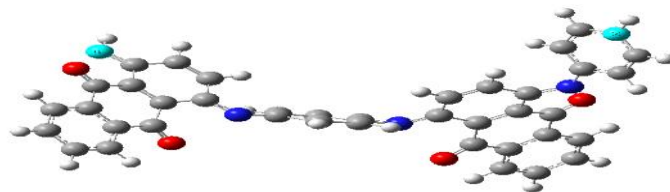
شدن بهتر این کوالیگومرها می باشد. همچنین در حالت دوپه شده نسبت به حالت خنثی نیز مقدار F_n کوچک تر می شود و این کاهش در حالت کاتیونی بیشتر نمایان است که این موضوع تایید می کند که فرآیند دوپه شدن باعث ایجاد خاصیت رسانندگی در پلیمرها می شود. با توجه به داده ها در جدول (۳-۶) همین نتایج نیز برای الیگوانیلین و الیگوانتراکینون مشاهده می شود. با مقایسه نتایج گزارش شده برای کوالیگو ANI-AAQ، الیگوانیلین و الیگوانتراکینون می بینیم که مقدار F_n برای کوالیگو ANI-AAQ نتیجه بهتری دارد. نتایج حاصل از بررسی ضریب کینوئیدی با نتایج بررسی پارامترهای تناوب پیوند مطابقت داشته و روند هر دو پارامتر نشان از بهبود سیستم مزدوج در کوالیگو ANI-AAQ در حالت دوپه شده به ویژه در حالت دوپه شده نوع p دارد.

جدول (۶-۳) مقادیر ضریب کینوئیدی، F_n ، برای الیگومرها در حالت های خنثی، کاتیونی و آنیونی

Oligomer	F_n (neutral form)	F_n (radical cation)	F_n (radical anion)
2ANI- co -AAQ	۱/۰۶۱	۱/۰۴۸	۱/۰۴۸
4ANI- co -AAQ	۱/۰۵۰	۱/۰۲۳	۱/۰۲۵
6ANI- co -AAQ	۱/۰۴۵	۱/۰۱۶	۱/۰۱۹
8ANI- co -AAQ	۱/۰۴۰	۱/۰۰۷	۱/۰۱۴
2ANI	۱/۰۶۲	۱/۰۳۷	۱/۰۲۴
4ANI	۱/۰۵۳	۱/۰۲۸	۱/۰۲۲
6ANI	۱/۰۴۸	۱/۰۲۶	۱/۰۲۲
8ANI	۱/۰۴۷	۱/۰۲۵	۱/۰۲۳
2AAQ	۱/۰۶۴	۱/۰۵۰	۱/۰۳۶
4AAQ	۱/۰۵۳	۱/۰۳۹	۱/۰۲۹
6AAQ	۱/۰۵۱	۱/۰۳۳	۱/۰۳۰
8AAQ	۱/۰۴۹	۱/۰۳۳	۱/۰۳۱

۳-۱-۴ خمیدگی زنجیر الیگومری (d_{end-to-end})

یکی دیگر از پارامترهای مهم تاثیر گذار بر سیستم π -مزدوج پلیمرهای رسانا، خمیدگی زنجیر الیگومری است که با استفاده از پارامتر d_{end-to-end} مشخص می‌شود و به صورت فاصله‌ی بین اولین اتم تا آخرین اتم سیستم π -مزدوج بیان می‌شود [۵۶]. به عنوان مثال در شکل (۳-۳) اتم‌های مورد نظر در تترامر ANI-co-AAQ به رنگ سبز مشخص شده است. در این بخش خمیدگی زنجیر الیگومری سیستم π -مزدوج کوالیگومرهای ANI-AAQ، الیگومرهای آنیلین و الیگومرهای آنتراکینون را برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۷-۳) مشاهده می‌کنیم. این فاصله مربوط به فاصله‌ی بین اتم نیتروژن ابتدایی سیستم کانژوگه تا اتم کربن انتهایی سیستم کانژوگه است و آن را با d_{end-to-end} نمایش می‌دهند. با توجه به نتایج موجود در جدول (۷-۳) مشاهده می‌کنیم که مقدار d_{end-to-end} برای کوالیگومرها در حالت باردار نسبت به کوالیگومرهای متناظرشان در حالت خنثی افزایش یافته و به حالت مسطح نزدیک‌تر می‌شوند و این نتیجه در توفیق با نتایج حاصل از بررسی زوایای پیچشی و زوایای پلی است، چرا که هرچه این فاصله d_{end-to-end} افزایش یابد در واقع زنجیر الیگومری مسطح‌تر شده است و این نشان دهنده بهبود خاصیت رسانندگی در حالت تقویت شده خصوصاً در حالت دوپه شده نوع p می‌باشد. این نتیجه برای الیگومرهای آنیلین و الیگومرهای آنتراکینون نیز مشاهده می‌شود با این تفاوت که در الیگوانیلین افزایش فاصله d_{end-to-end} در حالت آنیونی نسبت به حالت کاتیونی و خنثی بیشتر است.



شکل (۳-۳) نمایش اتم نیتروژن ابتدایی و اتم کربن انتهایی در تترامر ANI-co-AAQ

جدول (۷-۳) مقادیر فاصله $d_{\text{end-to-end}}$ برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی (برحسب انگستروم)

الیگومر	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2ANI- <i>co</i> -AAQ	۸/۷۷۷	۹/۰۷۸	۸/۷۷۷
4ANI- <i>co</i> -AAQ	۱۵/۱۲۵	۱۶/۳۴۳	۱۵/۸۳۳
6ANI- <i>co</i> -AAQ	۱۹/۴۶۶	۲۲/۴۴۳	۲۱/۶۴۱
8ANI- <i>co</i> -AAQ	۲۶/۵۳۹	۲۹/۳۲۰	۲۹/۰۴۴
2ANI	۸/۷۷۹	۹/۰۳۲	۸/۹۷۶
4ANI	۱۸/۲۵۶	۱۸/۶۱۶	۱۸/۹۷۱
6ANI	۲۷/۲۰۴	۲۸/۳۶۴	۲۸/۸۴۷
8ANI	۳۷/۳۵۴	۳۸/۲۱۱	۳۸/۶۸۶
2AAQ	۸/۸۱۹	۹/۱۷۵	۸/۸۹۸
4AAQ	۱۳/۶۰۴	۱۵/۷۵۷	۱۴/۰۴۹
6AAQ	۲۱/۸۸۱	۲۳/۵۹۸	۲۱/۶۴۵
8AAQ	۳۰/۳۰۳	۳۱/۴۳۴	۳۰/۰۶۳

۲-۳ بررسی خصوصیات الکترونی ANI-*co* -AAQ

۱-۲-۳ 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. 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 [۵۷]. به عبارت دیگر، انتقال الکترون از

^۱Energy Band

^۲Valance Band

^۳Conduction Band

^۴Energy Gap

بالترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، HOMO، به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده، LUMO، نقش مهمی را در رسانایی الیگومرهای مورد بررسی ایفا می کند. از این رو، بررسی شکاف انرژی در مطالعه پلیمرهای رسانا اهمیت خاصی دارد زیرا هر اندازه این شکاف کوچک تر باشد جابه جایی الکترون در آن راحت تر بوده و در نتیجه میزان رسانایی افزایش می یابد. مقادیر انرژی اوربیتال های پیشانی HOMO و LUMO و اختلاف انرژی بین این اوربیتال ها، شکاف انرژی، برای کوالیگومر، الیگوانیلین و الیگوانتراکینون برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۸) گزارش شده است.

نتایج حاصل از بررسی سطح انرژی اوربیتال های پیشانی نشان می دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری در حالت های خنثی و کاتیونی سطح انرژی اوربیتال های HOMO افزایش می یابد و در مقابل سطح انرژی اوربیتال های LUMO برای حالت خنثی کاهش و برای حالت کاتیونی افزایش می یابد. برای حالت آنیونی نیز سطح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO کاهش یافته است.

با توجه به جدول (۳-۸) مشاهده می شود که با افزایش طول زنجیر الیگومری مقدار شکاف انرژی برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کاهش می یابد، که بیان گر بهبود خاصیت رسانایی می باشد. همچنین مشاهده می شود که مقدار Δ برای حالت دوپه شده (گونه ی باردار)، به ویژه برای حالت کاتیونی کاهش بیشتری دارد که نشان دهنده رسانندگی بیشتر این کوالیگومرها در حالت تقویت شده است. برای الیگوانیلین و الیگوانتراکینون نیز این نتایج مشاهده می شوند. با مقایسه مقادیر مربوط به Δ برای این سه الیگومر مشاهده می کنیم که شکاف انرژی برای کوالیگومر ANI-AAQ در حالت خنثی و کاتیونی کاهش بیشتری نسبت به الیگوانیلین و الیگوانتراکینون دارد در نتیجه جابه جایی الکترون در آن ها راحت تر انجام می گیرد و میزان رسانایی افزایش می یابد.

جدول (۸-۳) مقادیر سطح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO و Δ برای کوآلیگوس ANI-AAQ، الیگوانیلین، الیگوانتراکینون (بر حسب الکترون ولت)

الیگومر	خنثی			رادیکال کاتیون			رادیکال آنیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
2ANI- co -AAQ	-۵/۸۶۳	-۳/۲۹۵	۲/۵۶۸	-۹/۷۹۹	-۷/۲۰۴	۲/۵۹۴	-۰/۸۷۰	۱/۱۹۹	۲/۰۷۰
4ANI- co -AAQ	-۵/۳۹۸	-۳/۵۴۲	۱/۸۵۶	-۷/۹۳۴	-۶/۵۲۴	۱/۴۰۹	-۲/۱۵۱	-۰/۷۹۱	۱/۳۶۰
6ANI- co -AAQ	-۵/۲۱۶	-۳/۶۷۹	۱/۵۳۶	-۶/۸۷۸	-۶/۴۵۰	-۰/۴۲۷	-۲/۶۴۳	-۱/۳۱۶	۱/۳۲۶
8ANI- co -AAQ	-۵/۱۲۷	-۳/۷۵۷	۱/۳۷۰	-۶/۵۴۸	-۶/۴۲۰	-۰/۱۲۷	-۲/۹۱۰	-۱/۶۴۵	۱/۲۶۵
2ANI	-۵/۹۵۹	-۲/۶۹۵	۳/۲۶۴	-۱۰/۴۸۴	-۷/۲۸۱	۳/۲۰۲	۰/۱۵۸	۳/۶۱۹	۰/۱۲۷
4ANI	-۵/۴۸۳	-۳/۰۱۹	۲/۴۶۳	-۸/۴۴۲	-۶/۴۲۶	۲/۰۱۶	-۱/۲۶۹	۰/۲۳۶	۰/۰۵۵
6ANI	-۵/۳۱۶	-۳/۱۶۲	۲/۱۵۴	-۷/۵۸۱	-۵/۹۸۳	۱/۵۹۷	-۱/۸۹۷	-۷/۰۲	۰/۰۴۳
8ANI	-۵/۲۴۲	-۳/۲۳۲	۲/۰۱۰	-۷/۰۸۷	-۵/۷۱۴	۱/۳۷۲	-۲/۲۵۶	-۱/۲۳۸	۰/۰۳۷
2AAQ	-۶/۱۵۲	-۳/۳۵۵	۲/۷۹۶	-۹/۷۰۰	-۶/۹۹۰	۲/۷۱۰	-۱/۲۶۸	-۰/۰۹۴	۱/۱۷۳
4AAQ	-۵/۷۲۱	-۳/۴۵۰	۲/۲۷۰	-۸/۱۴۴	-۶/۰۵۶	۲/۰۸۸	-۲/۱۸۵	-۱/۳۱۹	۰/۸۶۶
6AAQ	-۵/۶۱۲	-۳/۴۵۸	۲/۱۵۴	-۷/۴۵۲	-۵/۸۵۳	۱/۵۹۹	-۲/۵۳۳	-۱/۷۹۸	۰/۷۳۴
8AAQ	-۵/۵۵۱	-۳/۴۵۳	۲/۰۹۸	-۷/۱۲۳	-۵/۶۴۸	۱/۴۷۵	-۲/۶۹۰	-۲/۰۸۰	۰/۶۱۰

۲-۲-۳ طیف UV-Vis کوالیگو ANI-AAQ

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 پیک جذب ماکزیمم را در اختیار ما قرار می‌دهد. لازم به ذکر است که حالت‌های برانگیخته‌ی الیگومرها با رسانایی الکترون و حفره در ارتباط است به‌ویژه اولین حالت برانگیختگی که مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO می‌باشد [۵۸].

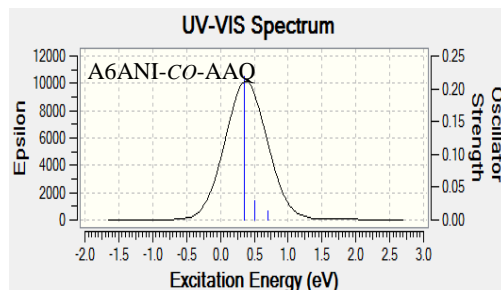
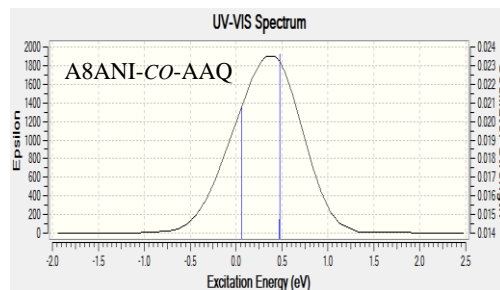
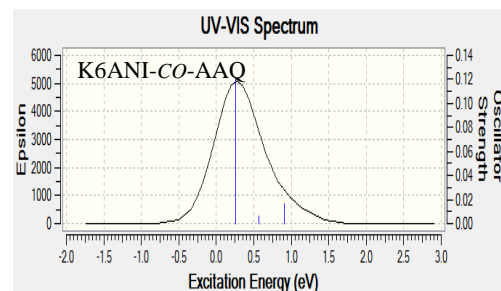
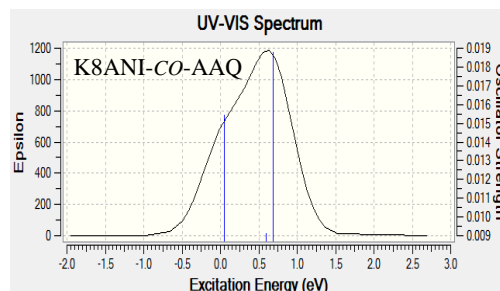
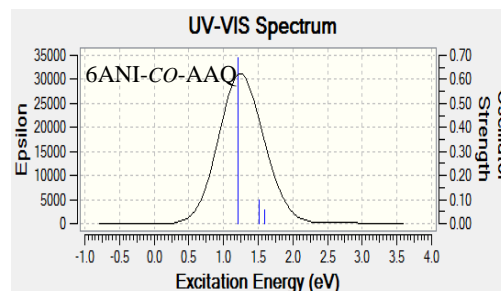
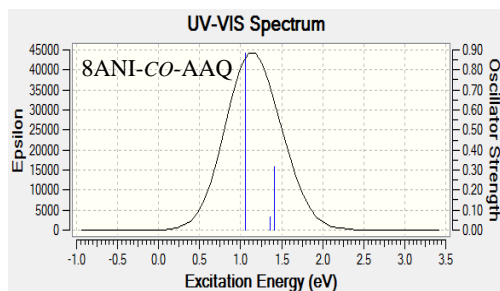
طیف الکترونی مولکول‌ها، شامل انتقالات الکترون لایه‌ی والانس، در ناحیه‌ی UV-Vis رخ می‌دهد. انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به این ناحیه است. در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ هر گاه سطح انرژی π^* پایدارتر از سطح انرژی π باشد فاصله بین ترازهای انرژی کمتر شده و انرژی کمتری برای انجام این انتقالات لازم است در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی و فرکانس‌های کمتر) می‌رود که به این حالت انتقال قرمز می‌گویند. 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 و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) هر یک از الیگومرهای ANI-AAQ، ANI-co-AAQ و ANI و AAQ برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی محاسبه شد و در جدول (۳-۹)، آورده شده است.

جدول (۳-۹) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر پایین ترین انرژی برانگیختگی و E_g

الیگومر	خنثی		رادیکال کاتیون		رادیکال آنیون	
	λ_{max}/nm	E_g/eV	λ_{max}/nm	E_g/eV	λ_{max}/nm	E_g/eV
2ANI-CO-AAQ	۶۶۷/۶۷	۱/۸۵۷	۸۲۹/۵۸	۱/۴۹۴	۸۵۱/۷۰	۱/۴۵۵
4ANI-CO-AAQ	۸۵۷/۹۸	۱/۴۴۵	۱۷۸۹/۰۰	۰/۶۹۳	۱۷۲۴/۴۹	۰/۷۱۹
6ANI-CO-AAQ	۱۰۲۸/۸۸	۱/۲۰۵	۴۷۷۵/۱۱	۰/۲۵۹	۳۵۵۱/۵۳	۰/۳۴۹
8ANI-CO-AAQ	۱۱۶۸/۰۲	۱/۰۶۱	۲۴۰۵۰/۶۱	۰/۰۵۱	۲۰۲۰۱/۶۴	۰/۰۶۱
2ANI	۴۶۱/۱۵	۲/۶۸۸	۸۲۹/۵۸	۱/۴۹۴	۵۷۴/۶۲	۲/۱۵۷
4ANI	۵۷۷/۵۲	۲/۱۴۶	۱۳۷۵/۸۳	۰/۹۰۱	۱۳۳۳/۳۹	۰/۹۲۹
6ANI	۶۶۹/۷۵	۱/۸۵۱	۱۶۷۴/۵۲	۰/۷۴۰	۱۷۱۸/۵۸	۰/۷۲۱
8ANI	۷۳۳/۴۰	۱/۶۹۰	۱۹۶۹/۵۶	۰/۶۲۹	۲۶۷۹/۹۵	۰/۴۶۲
2AAQ	۶۳۸/۵۰	۱/۹۴۱	۱۰۴۵/۰۲	۱/۱۸۶	۱۸۳۳/۲۲	۰/۶۷۶
4AAQ	۷۶۴/۳۶	۱/۶۲۲	۱۲۷۳/۸۹	۰/۹۷۳	۲۲۷۵/۱۸	۰/۵۴۴
6AAQ	۸۰۷/۲۲	۱/۵۳۵	۲۱۰۱/۵۹	۰/۵۹۰	۲۸۷۹/۱۹	۰/۴۳۰
8AAQ	۸۲۷/۴۸	۱/۴۹۸	۲۳۳۶/۷۷	۰/۵۳۰	۳۶۲۸/۹۱	۰/۳۴۱

نتایج حاصل از مقایسه‌ی مقادیر خواص طیفی جدول (۳-۹) نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی، روند افزایشی در λ_{max} و هم‌چنین روند کاهش‌ی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌گردد و موجب جابه‌جایی قرمز می‌شود 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. نمودار طیف UV-Vis شبیه سازی شده نیز برای گونه‌های هگزامر و اکتامر کوالیگومر در شکل (۳-۴) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر الیگومرها در شکل (۱) تا (۳) پیوست موجود می‌باشند. در تمام موارد، انرژی‌های جذب که اساساً مربوط به انتقال HOMO به LUMO هستند کاهش می‌یابند. هم‌چنین مقادیر انرژی جذب برای کوالیگومرها در حالت باردار خصوصاً حالت کاتیونی

نسبت به الیگومرهای متناظر در حالت خنثی، کاهش داشته است که نشان از بهبود خاصیت رسانایی کوالیگومرها پس از تقویت می‌باشد. همچنین نتایج بررسی طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده‌ی الیگومرها، نشان از کاهش شکاف انرژی در کوالیگومر نسبت به الیگوانیلین و الیگوانتراکینون دارد که این نتایج در توافق با نتایج بررسی انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO الیگومرها می‌باشد.



شکل (۴-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای هگزامر و اکتامر ANI-CO-AAQ

۳-۲-۳ انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی

مشخص شده است که تزریق الکترون و ایجاد حفره در پلیمرهای رسانا باعث بهبود سیستم π -مزدوج و هم‌چنین تمایل مولکول به مسطح‌تر شدن نسبت به مولکول‌های متناظر در حالت خنثی می‌شود [۵۸]. در این بخش با بررسی پتانسیل یونش (IP) و الکترون‌خواهی (EA)، سد انرژی برای تزریق حفره‌ها و الکترون‌ها در کوالیگومرها و الیگومرهای ANI و AAQ 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 [۵۳].

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



که M ، M^{+} و M^{-} به ترتیب نماد مونومر، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون هستند. مقادیر انرژی‌های الکترونی کوالیگومر و الیگومرهای ANI و AAQ در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۳-۳) (۱۰) و مقادیر پتانسیل یونش (IP) و الکترون‌خواهی (EA) در جدول (۳-۱۱) گزارش شده است.

با توجه به داده‌های جدول (۳-۱۰) سطح انرژی الکترونی کوالیگومرها، در حالت آنیونی نسبت به حالت خنثی مقداری کاهش پیدا کرده است و پایدارتر شده است، در مقابل در حالت کاتیونی سطح انرژی الکترونی نسبت به حالت خنثی مقداری افزایش یافته و ناپایدار شده است که این ناپایداری با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش می‌یابد. داده‌های جدول (۳-۱۱) نشان می‌دهد که افزایش طول

زنجیر الیگومری موجب کاهش انرژی پتانسیل یونش می‌شود که این امر باعث سهولت تزریق حفره می‌گردد. همچنین بررسی انرژی‌های الکترون خواهی نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری، انرژی الکترون خواهی روند افزایشی را از خود نشان داده است. همین نتایج برای الیگوANI و الیگوAAQ نیز وجود دارد. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که در این کوالیگومرها سهولت در تزریق حفره داریم که در بهبود تقویت نوع P موثر می‌باشد.

جدول (۳-۱۰) مقادیر انرژی‌های الکترونی ANI، ANI-CO-AAQ و AAQ در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

الیگومر	$E_{Neutral}/Hartree$	$E_{Cationic}/Hartree$	$E_{Anionic}/Hartree$
2ANI-CO-AAQ	-۱۰۲۹/۲۷۳	-۱۰۲۹/۰۱۹	-۱۰۲۹/۳۵۰
4ANI-CO-AAQ	-۲۰۵۷/۳۴۹	-۲۰۵۷/۱۲۶	-۲۰۵۷/۴۵۴
6ANI-CO-AAQ	-۳۰۸۵/۴۲۶	-۳۰۸۵/۲۲۰	-۳۰۸۵/۵۴۶
8ANI-CO-AAQ	-۴۱۱۳/۵۰۲	-۴۱۱۳/۳۱۷	-۴۱۱۳/۶۴۲
2ANI	-۵۷۲/۷۷۲	-۵۷۲/۵۰۵	-۵۷۲/۸۱۸
4ANI	-۱۱۴۴/۳۵۰	-۱۱۴۴/۱۱۴	-۱۱۴۴/۴۲۶
6ANI	-۱۷۱۵/۹۲۰	-۱۷۱۵/۷۰۴	-۱۷۱۶/۰۱۶
8ANI	-۲۲۸۷/۵۰۰	-۲۲۸۷/۲۸۸	-۲۲۸۷/۵۹۹۲
2AAQ	-۱۴۸۵/۸۰۲	-۱۴۸۵/-۵۴۶	-۱۴۸۵/۸۸۶
4AAQ	-۲۹۷۰/۳۹۹	-۲۹۷۰/۱۶۹	-۲۹۷۰/۵۰۲
6AAQ	-۴۴۵۴/۹۹۸	-۴۴۵۴/۷۷۵	-۴۴۵۵/۱۰۵
8AAQ	-۵۹۳۹/۵۹۶۸	-۵۹۳۹/۳۷۷	-۵۹۳۹/۷۰۵

جدول (۳-۱۱) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون خواهی محاسبه شده برای ANI، ANI-CO-AAQ و AAQ

الیگومر	IP/Hartree (eV)	EA/Hartree (eV)
2ANI- co -AAQ	۶/۸۹۸	-۲/۰۸۱
4ANI- co -AAQ	۶/۰۷۴	-۲/۸۴۰
6ANI- co -AAQ	۵/۶۰۲	-۳/۲۶۲
8ANI- co -AAQ	۵/۰۳۴	-۳/۷۹۶
2ANI	۷/۲۷۰	-۱/۲۴۶
4ANI	۶/۳۷۰	-۲/۱۲۷
6ANI	۵/۹۷۸	-۲/۴۹۸
8ANI	۵/۷۷۴	-۲/۶۹۳
2AAQ	۶/۹۶۸	-۲/۲۹۶
4AAQ	۶/۲۷۷	-۲/۷۹۷
6AAQ	۶/۰۶۲	-۲/۹۰۸
8AAQ	۵/۹۵۶	-۲/۹۶۳

۳-۲-۴ سرعت تزریق حامل بار

فرآیند تقویت در نیمه رساناها باعث وارد شدن سطوح انرژی الکترونی اضافی درون شکاف نواری می‌گردد که در نتیجه سبب جابه‌جایی تراز فرمی^۱، E_F ، در نیمه‌رسانا می‌گردد. بالاترین تراز انرژی اشغال شده توسط یک الکترون در دمای صفر کلوین را تراز فرمی می‌گویند 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 [۵۰].

^۱Fermi Level

^۲Intrinsic Fermi Level

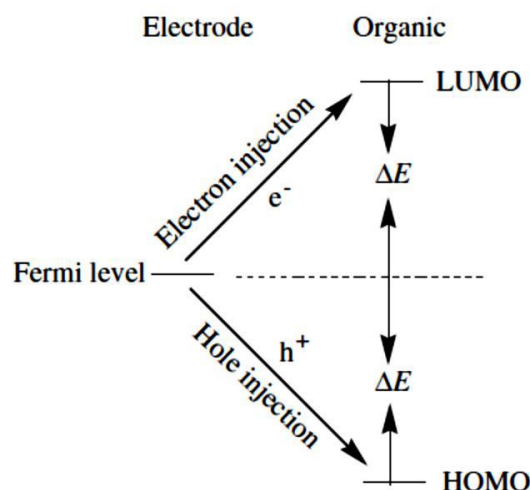
هنگامی که یک فلز و یک نیمه‌رسانا در تماس با یکدیگر قرار داده شوند (مانند آنچه در دوپه کردن الکتروشیمیایی رخ می‌دهد)، یک سد پتانسیل الکترواستاتیک در سطح مشترک این دو ماده ایجاد می‌گردد که سد شاتکی^۱ نامیده می‌شود. وقتی فلز و نیمه‌رسانا در تماس نزدیک با یکدیگر قرار می‌گیرند، الکترون‌ها شروع به جاری شدن از سمت ماده‌ی با انرژی فرمی بالاتر به سمت ماده‌ی با انرژی فرمی پایین‌تر کرده تا اینکه حالت تعادل برقرار گردد [۵۰]. تصویری ساده برای سد تزریق نوع شاتکی، برای انتقال حامل‌های نوع جهشی می‌تواند با توزیع شبه بولتزمن که به صورت شماتیک در شکل (۵-۳) نشان داده شده است، توصیف شود [۵۳].

$$v \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (۴-۳)$$

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

بررسی‌ها نشان داده است که معادله‌ی (۴-۳) می‌تواند به طور رضایت بخشی خصوصیات تزریق بار لایه مشترک الکتروود-ماده آلی را توصیف کند. بنابراین برای یک الکتروود معین، سرعت تزریق الکترون و حفره اساساً به وسیله‌ی ترازهای HOMO و LUMO تعیین می‌شود [۵۳].

^۱Schottky Barrier



شکل (۵-۳) مقدار سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکترون و یک نیمه هادی آلی

رابطه‌ی سرعت تزریق حامل بار بین مولکول‌های ANI-CO-AAQ و مولکول‌های مرجع (شامل

ANI و AAQ) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{v_e^{\text{ANI-CO-AAQ}}}{v_e^{\text{ANI}}} = \exp\left(\frac{E_L^{\text{ANI}} - E_L^{\text{ANI-CO-AAQ}}}{kT}\right) \quad (۵-۳)$$

$$\frac{v_h^{\text{ANI-CO-AAQ}}}{v_h^{\text{ANI}}} = \exp\left(\frac{E_H^{\text{ANI-CO-AAQ}} - E_H^{\text{ANI}}}{kT}\right) \quad (۶-۳)$$

که در روابط فوق، v_e ، E_L ، v_h و E_H به ترتیب سرعت تزریق الکترون، انرژی اوربیتال‌های LUMO، سرعت تزریق حفره و انرژی اوربیتال‌های HOMO است [۵۴]. این روابط برای حالتی که الیگوانتراکینون مرجع باشد نیز وجود دارد. نتایج بررسی سرعت تزریق حامل بار در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگومر ANI و الیگومر AAQ در جدول (۳-۱۲) گزارش شده است. سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای الیگومر ANI و الیگومر AAQ به طور قراردادی صفر در نظر گرفته شده بنابراین، سرعت تزریق حامل‌های بار برای الیگومر ANI و الیگومر AAQ برابر یک می‌باشد.

بررسی نتایج جدول (۳-۱۲) نشان می‌دهد که سرعت تزریق حفره در کوالیگومر ANI-AAQ

نسبت به الیگومر AAQ افزایش می‌یابد و در نتیجه موجب تقویت بیشتر رسانایی نوع P می‌شود. همچنین

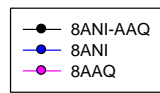
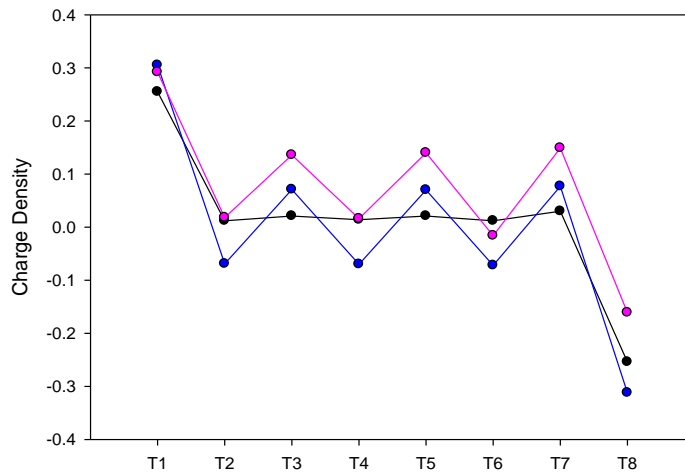
با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری به دلیل کاهش تفاوت انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO در کوالیگومر نسبت به الیگوانتراکینون، سرعت نسبی تزریق حفره افزایش یافته است. همچنین سرعت تزریق حفره در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوانیلین نیز افزایش می‌یابد و با افزایش طول زنجیر الیگومری یک روند افزایشی نشان می‌دهد. بنابراین در این کوالیگومرها تقویت نوع P بهتر صورت می‌گیرد که این نتایج در توافق با نتایج بررسی پتانسیل یونش و انرژی الکترون خواهی در این کوالیگومرها می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که سرعت تزریق الکترون در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوانتراکینون کاهش یافته است، اما در مورد اثر افزایش طول زنجیر الیگومری همانند تزریق حفره یک روند مشابه افزایشی مشاهده می‌شود. سرعت تزریق الکترون در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوانیلین خیلی بهتر صورت می‌گیرد و در نتیجه موجب تقویت بیشتر رسانایی نوع n می‌شود. همچنین با افزایش طول زنجیر الیگومری سرعت تزریق الکترون در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوانیلین افزایش داشته است.

جدول (۳-۱۲) مقادیر سرعت نسبی تزریق حامل‌های بار در کوالیگومر نسبت به الیگوانتراکینون و الیگوانیلین متناظر

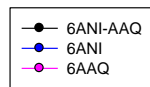
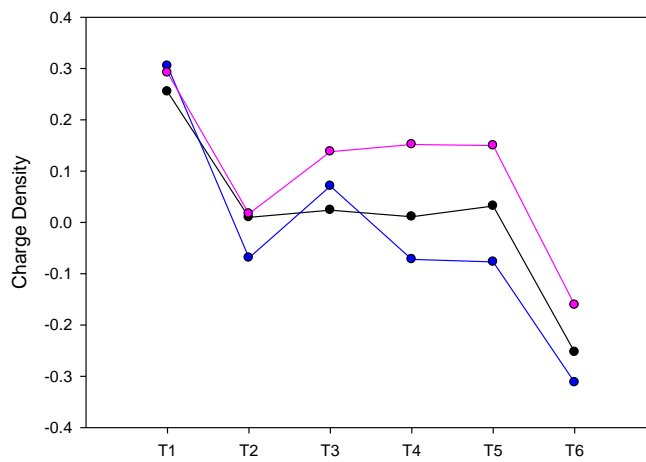
الیگومر	AAQ نسبت به ANI-co-AAQ		ANI-co-AAQ نسبت به ANI	
	$\frac{U_h^{ANI-co-AAQ}}{U_h^{AAQ}}$	$\frac{U_e^{ANI-co-AAQ}}{U_e^{AAQ}}$	$\frac{U_h^{ANI-co-AAQ}}{U_h^{ANI}}$	$\frac{U_e^{ANI-co-AAQ}}{U_e^{ANI}}$
Dimer	$1/887 \times 10^3$	$6/650 \times 10^{-12}$	$4/202 \times 10^1$	$1/403 \times 10^{10}$
Tetramer	$1/190 \times 10^4$	$6/077 \times 10^{-25}$	$2/738 \times 10^1$	$6/998 \times 10^8$
Hexamer	$1/025 \times 10^5$	$9/787 \times 10^{-6}$	$4/911 \times 10^1$	$7/564 \times 10^8$
Octamer	$1/681 \times 10^5$	$1/787 \times 10^{-4}$	$8/808 \times 10^1$	$7/565 \times 10^8$

۳-۲-۵ توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌های آنیلینی

در این بخش توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. توزیع بار الکتریکی روی هر یک از حلقه‌های آنیلینی، برای کوالیگومرهای ANI-AAQ و الیگومرهای ANI و AAQ و برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جدول‌های (۲)، (۳) و (۴) پیوست گزارش شده است. همچنین برای سهولت در بررسی بار الکتریکی روی حلقه‌ها برای الیگومرهای نام برده شده نمودار توزیع بار الکتریکی برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) پیوست آورده شده است. به‌عنوان مثال توزیع بار الکتریکی بر روی حلقه‌های آنیلینی در حالت اکتامر خنثی و هگزامر خنثی برای کوالیگومر ANI-AAQ و الیگومرهای ANI و AAQ در شکل (۳-۶) آورده شده است. با توجه به نمودار شکل (۳-۶) الف و ب مشاهده می‌کنیم که توزیع بار بین حلقه‌های آنیلینی در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوآنیلین و الیگوآنتراکینون بسیار یکنواخت‌تر صورت گرفته است که نشان دهنده‌ی غیرمستقر شدن بهتر بار بین حلقه‌ها است. در نتیجه انتقال بار بین حلقه‌ها بهتر صورت می‌گیرد و همین امر منجر به بهبود رسانایی در کوالیگومر ANI-AAQ نسبت به الیگوANI و الیگوAAQ است. همچنین با توجه به شکل (۳-۵) مشاهده می‌کنیم که با افزایش طول زنجیر الیگومری توزیع بار بر روی حلقه‌ها یکنواخت‌تر صورت گرفته است. در نتیجه می‌توان پیش‌بینی کرد که زنجیرهای پلیمری ($n > 10^3$) حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه توزیع بار یکنواخت‌تری دارند. این نتایج در توافق کامل با سایر پارامترهای ساختاری و الکترونی محاسبه شده در این پایان‌نامه است. همچنین بر روی حلقه‌های انتهایی تجمعی بار مشاهده می‌شود که ناشی از عدم تقارن حلقه‌ها برای کوالیگومر ANI-AAQ است.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۶) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها الف) اکتامر کوالیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون ب) هگزامر کوالیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون

۳-۳ نتیجه گیری

در این پایان نامه خواص ساختاری و الکترونی کوالیگو(آنیلین-۱-آمینو۹ و ۱۰-آنتراکینون)، (ANI-CO-AAQ)، به عنوان واحد سازنده کopolymer رسانا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی پارامترساختاری کوالیگومر مورد مطالعه نشان می دهد که میانگین اندازه ی زوایای پیچشی در الیگومرهای دوپه شده از افزایش بیشتری نسبت به گونه های خنثی برخوردار هستند. در تمام موارد، گونه های دوپه شده دارای ساختار مسطح تری نسبت به گونه های خنثی می باشند. در الیگومرهای دوپه شده، به ویژه نوع p، طول پیوندهای یگانه و دوگانه ی کربن-کربن و کربن-نیتروژن در سیستم π -مزدوج به هم نزدیک تر می شوند و این موضوع نشان دهنده ی بهبود سیستم π -مزدوج می باشد. این رفتار برای کوالیگومرها، در مقایسه با الیگوآنیلین و الیگوآنتراکینون بهتر مشاهده می شود. ویژگی های الکترونی کوالیگومر، شامل انرژی اوربیتال های پیشانی، انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی، سرعت تزریق حامل های بار، توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه های آنیلینی در زنجیر الیگومری نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال های پیشانی نشان می دهد که شکاف انرژی با افزایش طول زنجیر الیگومر کاهش می یابد این رفتار برای حالت های دوپه شده (گونه های باردار)، به ویژه برای حالت نوع p، کاهش بیشتری دارد که بیان گر بهبود خاصیت رسانایی آن ها می باشد. با مقایسه مقادیر مربوط به شکاف نواری سه الیگومر مورد مطالعه، مشخص گردید که شکاف انرژی برای کوالیگومر در حالت خنثی و کاتیونی کاهش بیشتری نسبت به الیگوآنیلین و الیگوآنتراکینون دارد در نتیجه جابه جایی الکترون در آن ها راحت تر انجام می گیرد و میزان رسانایی افزایش می یابد. با بررسی طیف UV-Vis کوالیگومر مشخص گردید که با افزایش طول اندازه کوالیگومر در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی، مقادیر λ_{max} افزایش و مقادیر انرژی های جذب کاهش می یابد. این اثر، موجب جابه جایی قرمز در طیف مرئی این دسته از مولکول ها می شود. نتایج حاصل از بررسی انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی و سرعت تزریق حامل های بار نشان می دهد که در کوالیگومر، تزریق حفره (دوپه شدن نوع p) نسبت به تزریق الکترون (دوپه شدن نوع n) بهتر انجام می گردد و در نتیجه

موجب بهبود رسانایی در حالت تقویت نوع p می‌شود. بررسی نتایج حاصل از توزیع چگالی بار الکتریکی بر روی حلقه‌های آنیلینی نشان می‌دهد که برای کوالیگومر توزیع بار نسبت به الیگوانیلین و الیگوانتراکینون یکنواخت‌تر صورت گرفته است. هم‌چنین با افزایش اندازه الیگومر، توزیع بار الکتریکی بین حلقه‌های آنیلینی یکنواخت‌تر می‌گردد. به طور کلی، نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرایند دوپه شدن پلیمرها، خاصیت رسانایی در آن‌ها به وجود می‌آورد. هم‌چنین افزایش طول زنجیر الیگومری در کوالیگومرها تاثیر مثبتی در خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها دارد.

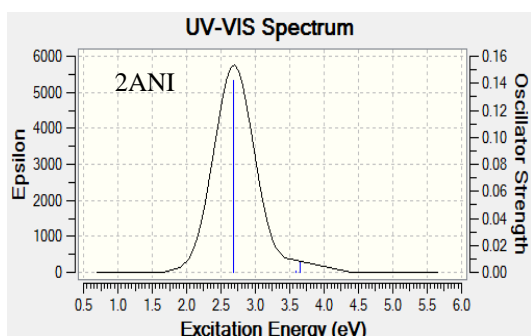
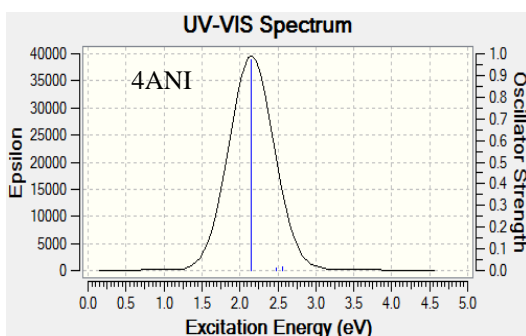
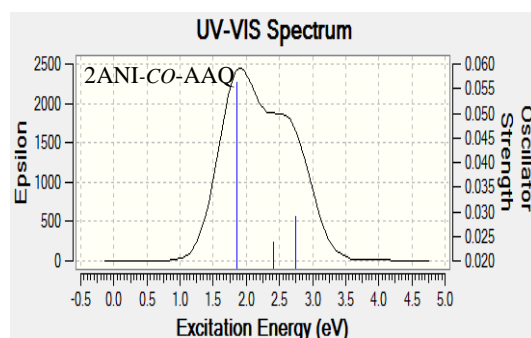
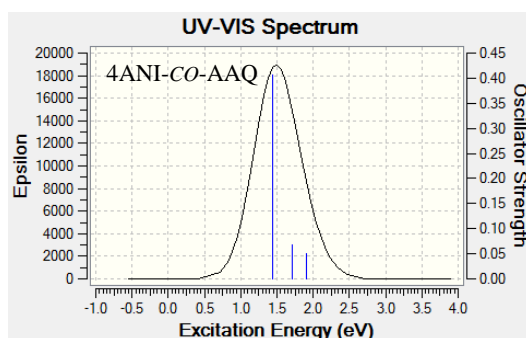
۴-۳ آینده نگری

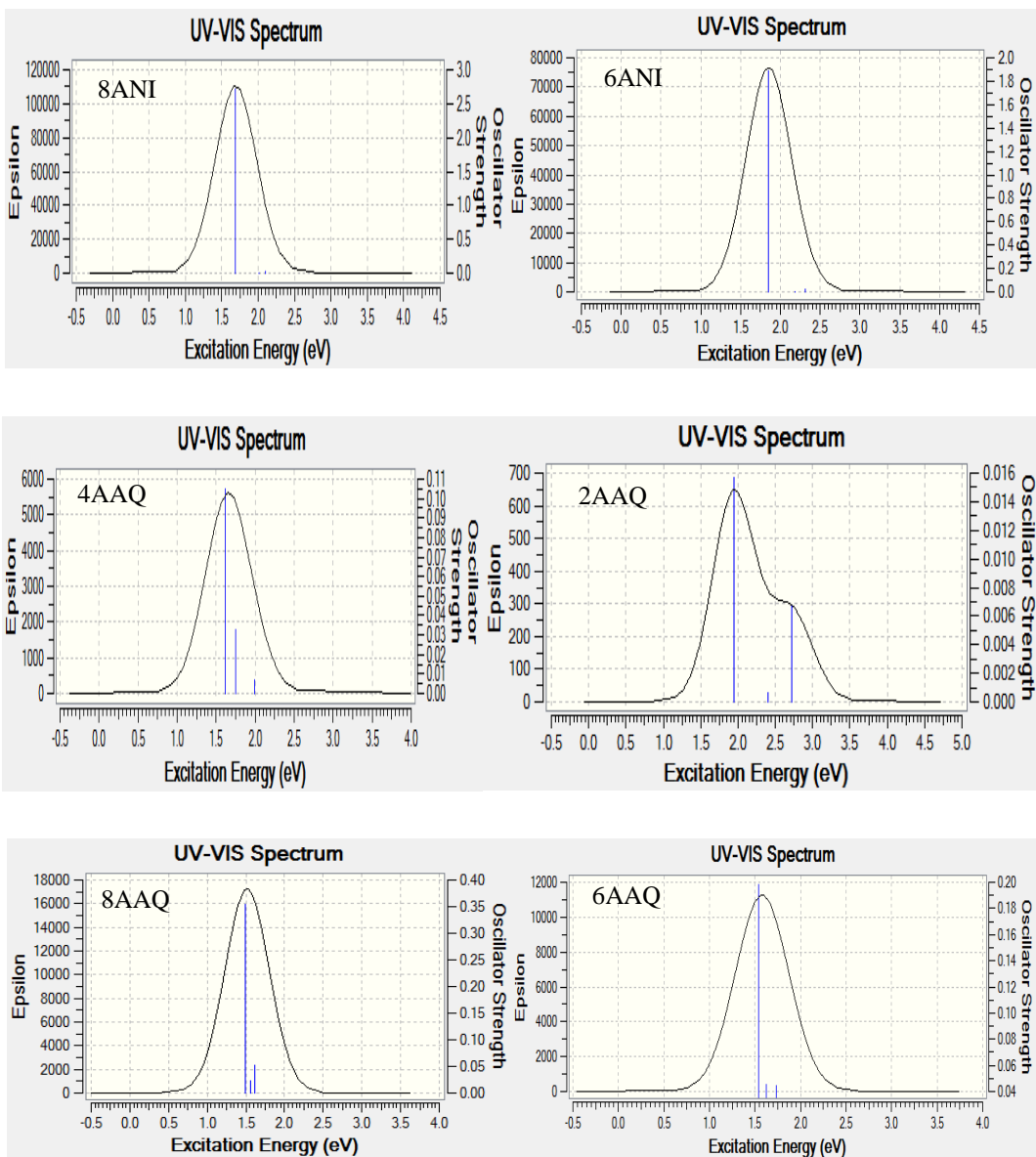
- بررسی سایر ساختارهای پلی آنیلین با درجه اکسایش بالاتر و یا پایین تر.
- بهره‌گیری از روش‌های نظری توسعه یافته و مجموعه پایه‌های گسترده‌تر جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر.
- بررسی اثر استخلافی در بهبود خواص ساختاری، الکترونی و طیفی کوالیگوانیلین-آنتراکینون.
- بررسی استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی خواص کوالیگوانیلین-آنتراکینون.
- مطالعه اثر حلال در کوالیگوانیلین-آنتراکینون.
- بررسی تاثیر گونه‌های مسدود کننده زنجیر پلیمری.

پیوست‌ها

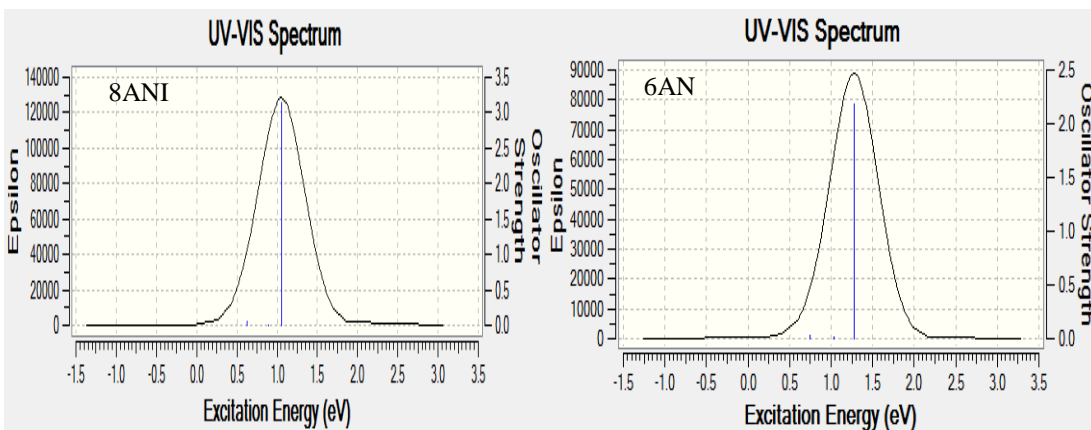
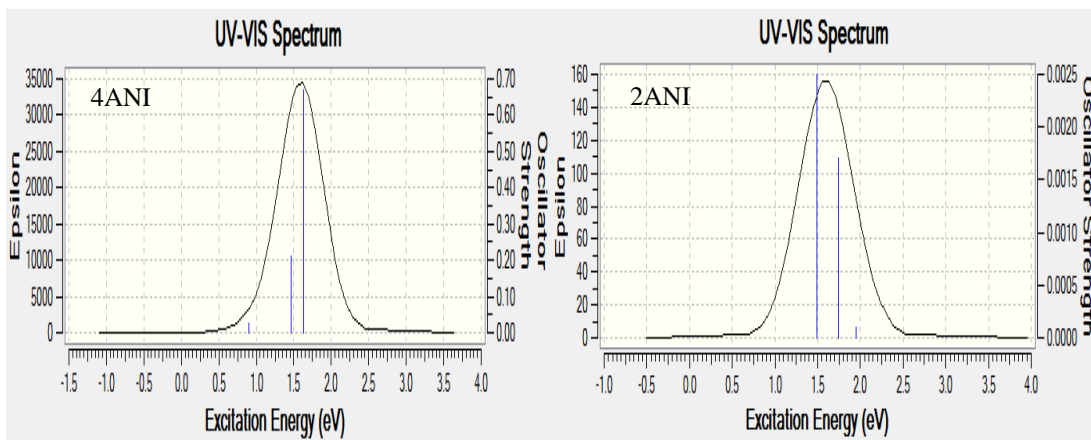
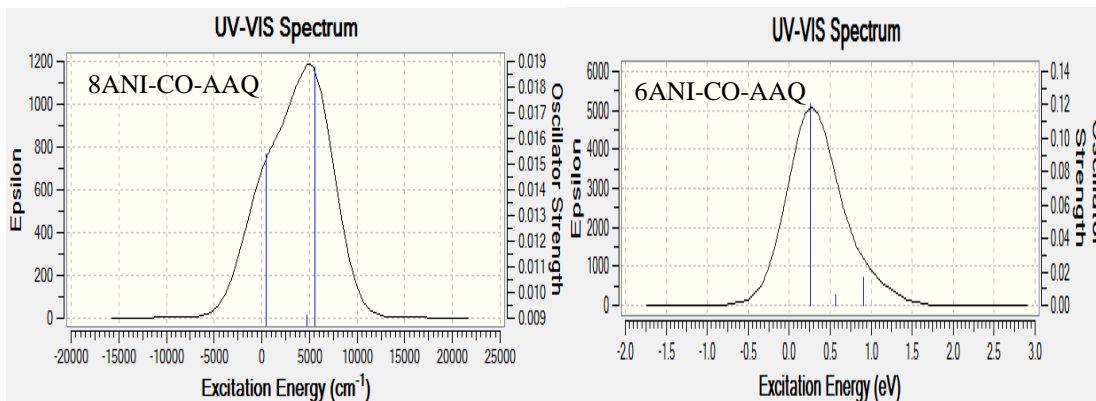
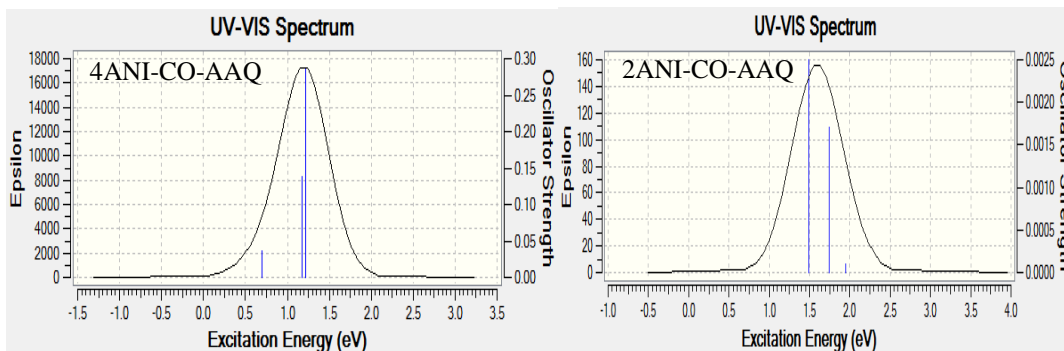
جدول (۱) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) برای کوالیگومر، الیگوآنیلین، الیگوآنتراکینون در حالت-های خنثی، کاتیونی و آنیونی

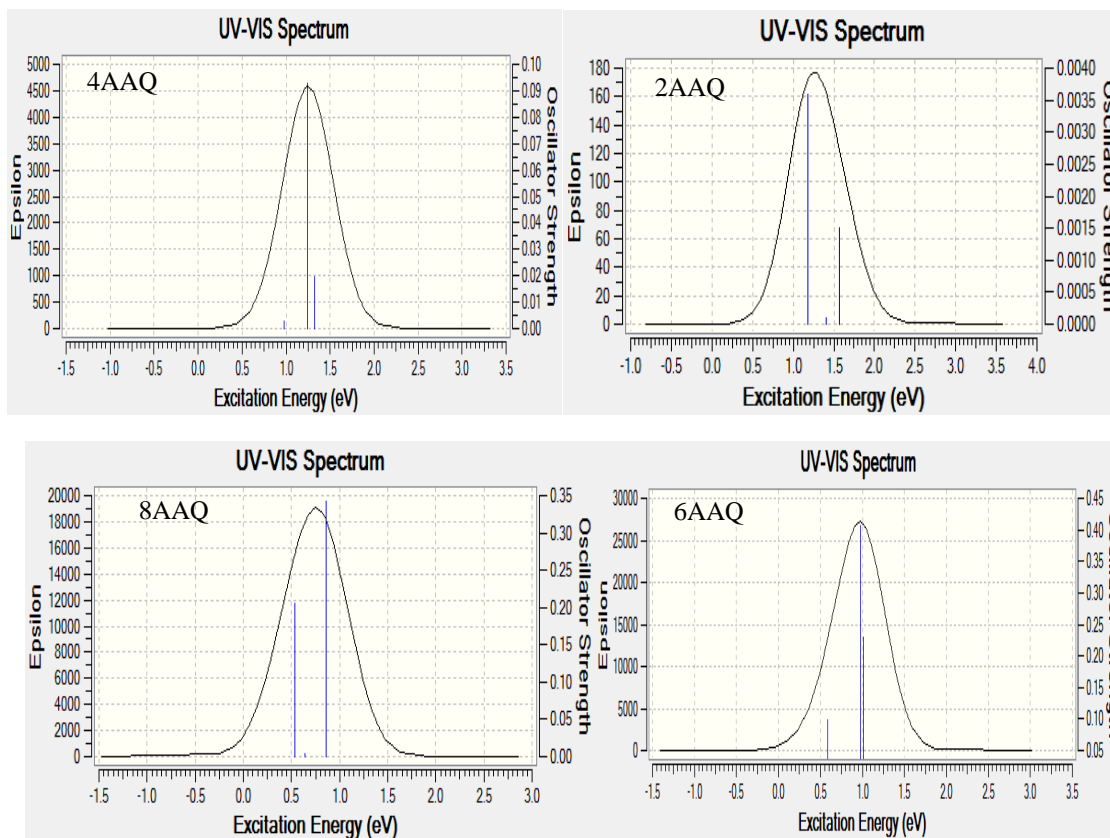
Oligomer	\bar{R}_{Singlet} (neutral)	\bar{R}_{Doublet} (neutral)	\bar{R}_{Singlet} (radical cation)	\bar{R}_{Doublet} (radical cation)	\bar{R}_{Singlet} (radical anion)	\bar{R}_{Doublet} (radical anion)
2ANI-CO-AAQ	۱/۴۲۹	۱/۳۴۶	۱/۴۱۴	۱/۳۴۸	۱/۴۲۲	۱/۳۵۶
4ANI-CO-AAQ	۱/۴۱۹	۱/۳۵۱	۱/۳۹۷	۱/۳۶۵	۱/۴۰۲	۱/۳۶۸
6ANI-CO-AAQ	۱/۴۱۵	۱/۳۵۳	۱/۳۹۲	۱/۳۶۹	۱/۳۹۶	۱/۳۶۸
8ANI-CO-AAQ	۱/۴۱۳	۱/۳۵۴	۱/۳۸۵	۱/۳۷۴	۱/۳۸۹	۱/۳۶۹
2ANI	۱/۴۳۲	۱/۳۴۸	۱/۴۰۸	۱/۳۵۷	۱/۴۰۹	۱/۳۷۵
4ANI	۱/۴۲۳	۱/۳۵۹	۱/۴۰۳	۱/۳۶۴	۱/۴۰۴	۱/۳۷۲
6ANI	۱/۴۲۰	۱/۳۵۳	۱/۴۰۲	۱/۳۶۶	۱/۴۰۳	۱/۳۷۱
8ANI	۱/۴۱۹	۱/۳۵۵	۱/۴۰۲	۱/۳۶۷	۱/۴۰۳	۱/۳۹۹
2AAQ	۱/۴۳۷	۱/۳۶۰	۱/۴۱۵	۱/۳۴۹	۱/۴۲۱	۱/۳۶۰
4AAQ	۱/۴۲۶	۱/۳۵۵	۱/۴۰۹	۱/۳۵۲	۱/۴۱۱	۱/۳۶۳
6AAQ	۱/۴۲۴	۱/۳۴۹	۱/۴۰۶	۱/۳۵۸	۱/۴۱۰	۱/۳۶۶
8AAQ	۱/۴۱۶	۱/۳۴۹	۱/۴۰۷	۱/۳۵۸	۱/۴۱۰	۱/۳۶۱



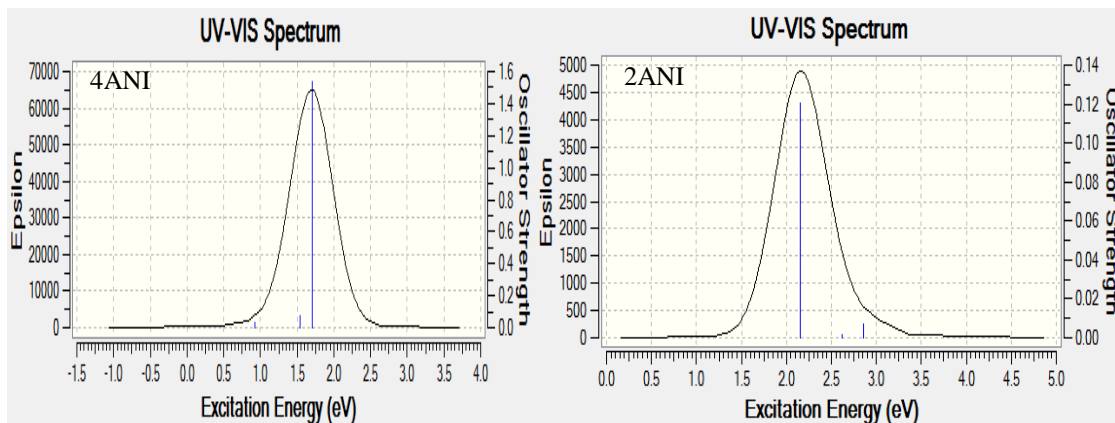
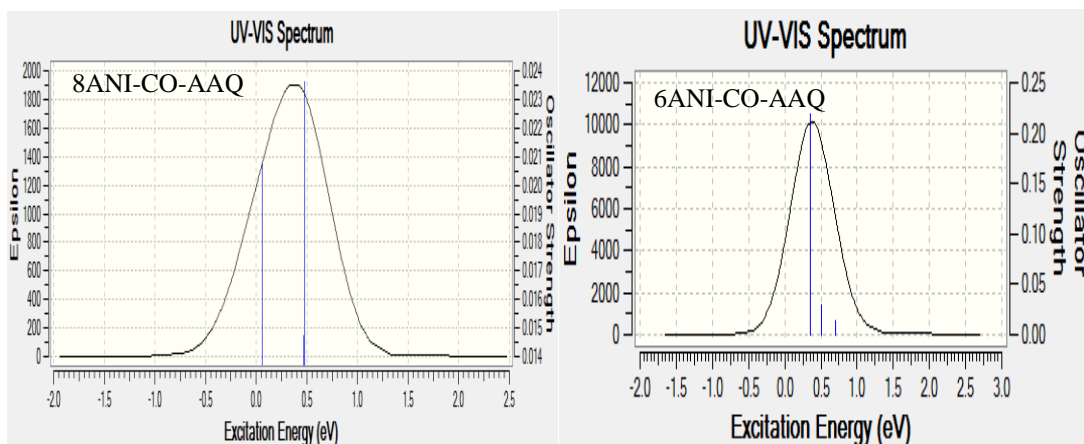
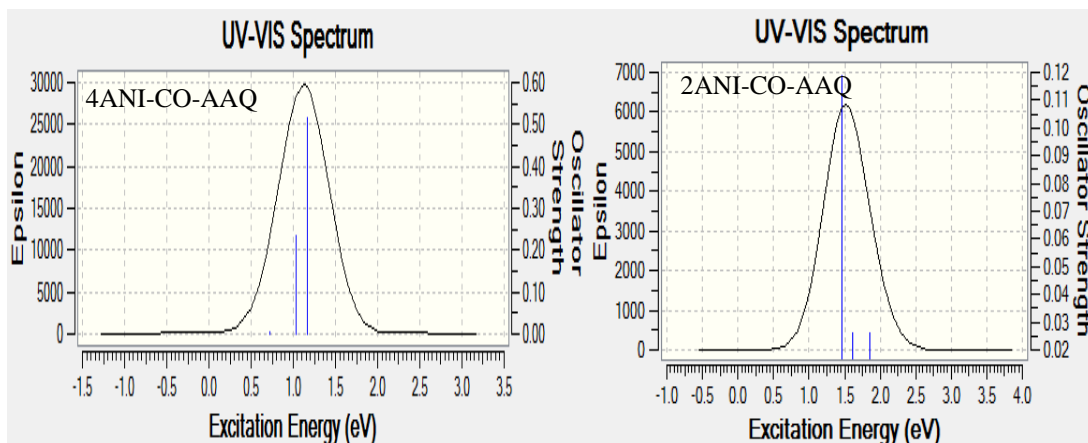


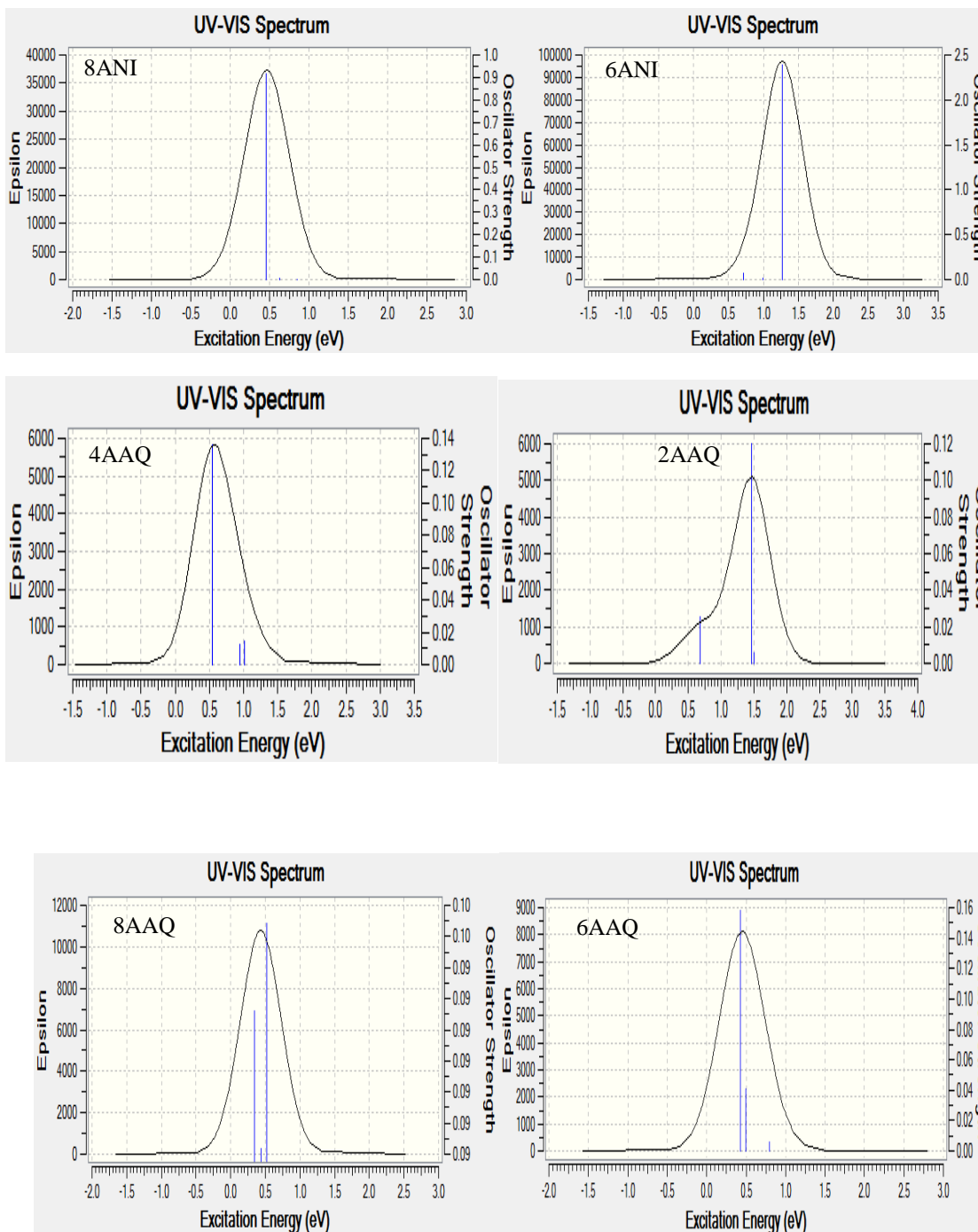
شکل (۱) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگومر، الیگوانیلین و الیگوانتراکینون در حالت خنثی





شکل (۲) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگومر، الیگوانیلین و الیگوانتراکینون در حالت کاتیونی





شکل (۳) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگومر، الیگوآنیلین و الیگوآنتراکینون در حالت آنیونی

جدول (۲) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها به همراه نیتروژن برای الیگو ANI-CO-AAQ

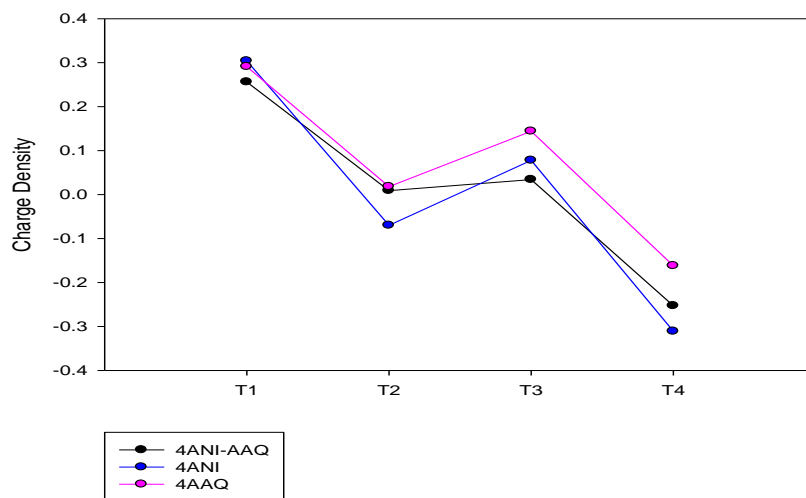
الیگومر	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Dimer	۰/۲۶۷	-۰/۲۴۸						
Tetramer	۰/۲۵۶	۰/۰۰۹	۰/۰۳۴	-۰/۲۵۳				
Hexamer	۰/۲۵۵	۰/۰۱۰	۰/۰۲۴	۰/۰۱۱	۰/۰۳۲	-۰/۲۵۳		
Octamer	۰/۲۵۵	۰/۰۱۲	۰/۰۲۱	۰/۰۱۴	۰/۰۲۱	۰/۰۱۲	۰/۰۳۰	-۰/۲۵۴
Dimer(+)	۰/۵۷۷	۰/۱۹۳						
Tetramer(+)	۰/۴۳۵	۰/۲۶۸	۰/۱۱۲	۰/۰۰۷				
Hexamer(+)	۰/۴۲۰	۰/۲۶۰	۰/۰۷۵	۰/۲۲۳	۰/۰۲۴	-۰/۰۳۲		
Octamer(+)	۰/۳۸۱	۰/۲۵۷	۰/۰۱۴	۰/۲۱۳	-۰/۰۸۶	۰/۲۳۸	۰/۰۵۰	۰/۰۴۱
Dimer(-)	-۰/۰۳۶	-۰/۴۸۵						
Tetramer(-)	۰/۰۶۸	-۰/۰۵۵	-۰/۳۰۵	-۰/۴۱۳				
Hexamer(-)	۰/۰۸۰	-۰/۰۴۰	-۰/۱۰۶	۰/۰۵۵	-۰/۰۶۸	-۰/۳۲۶		
octamer(-)	۰/۰۷۷	-۰/۰۰۱	-۰/۱۰۲	۰/۱۴۲	-۰/۰۶۴	۰/۱۱۲	-۰/۰۶۵	-۰/۳۳۳

جدول (۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها به همراه نیتروژن برای الیگوANI

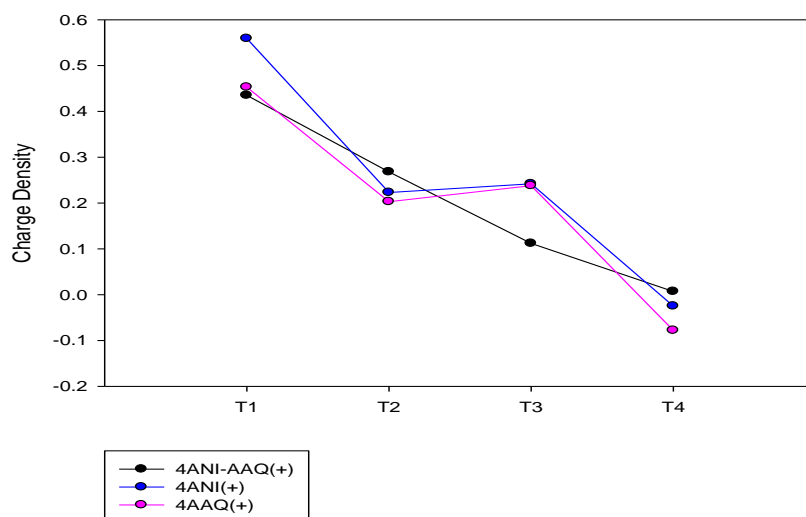
Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Dimer	۰/۳۰۸	-۰/۳۰۸						
Tetramer	۰/۳۰۴	-۰/۰۷۰	۰/۰۷۸	-۰/۳۱۱				
Hexamer	۰/۳۰۵	-۰/۰۶۹	۰/۰۷۱	-۰/۰۷۲	۰/۰۷۷	-۰/۳۱۲		
Octamer	۰/۳۰۵	-۰/۰۶۹	۰/۰۷۱	-۰/۰۷۰	۰/۰۷۰	-۰/۰۷۲	۰/۰۷۷	-۰/۳۱۲
Kdimer	۰/۷۴۸	۰/۲۵۱						
Ktetramer	۰/۵۵۹	۰/۲۲۳	۰/۲۴۲	-۰/۰۲۵				
Khexamer	۰/۴۷۷	۰/۱۳۳	۰/۱۷۰	۰/۱۵۳	۰/۱۹۰	-۰/۱۲۵		
Koctamer	۰/۴۳۲	۰/۰۷۸	۰/۱۵۱	۰/۱۱۸	۰/۱۳۳	۰/۱۰۵	۰/۱۶۰	-۰/۱۷۱
Adimer	-۰/۲۹۷	-۰/۷۰۲						
Atetramer	۰/۰۳۹	-۰/۲۱۱	-۰/۲۱۸	-۰/۵۳۰				
Ahexamer	۰/۰۷۶	-۰/۱۵۴	-۰/۱۶۴	۰/۱۶۸	-۱/۱۲۳	-۰/۴۶۵		
Aoctamer	۰/۱۴۳	-۰/۱۳۰	-۰/۱۲۲	۰/۱۲۷	-۱/۱۲۲	-۰/۱۵۰	-۰/۰۶۴	-۰/۴۲۵

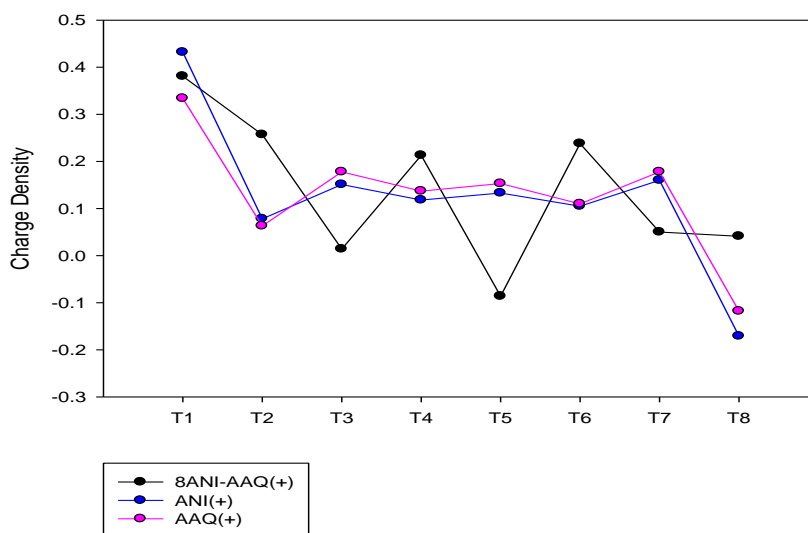
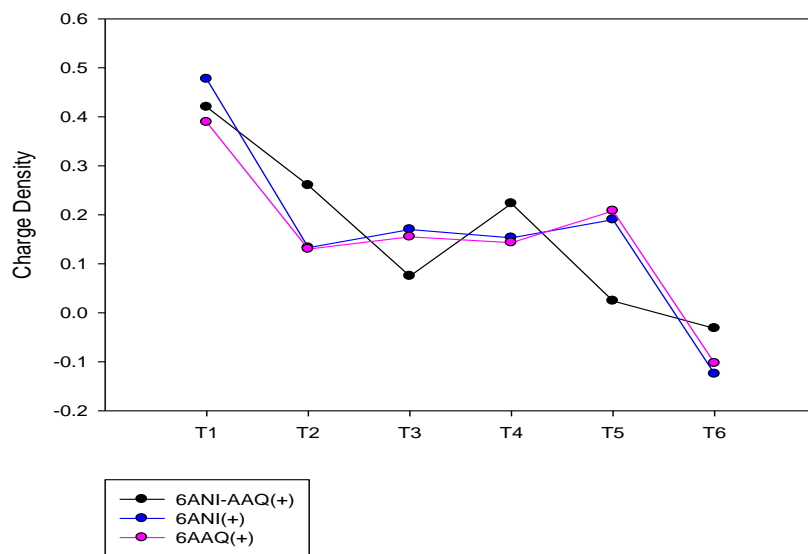
جدول (۴) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها به همراه نیتروژن برای الیگو AAQ

Oligomer	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Dimer	۰/۳۰۴	-۰/۱۶۲						
Tetramer	۰/۲۹۱	۰/۰۱۸	۰/۱۴۴	-۰/۱۶۲				
Hexamer	۰/۲۹۲	۰/۰۱۷	۰/۱۳۸	۰/۴۲۰	۰/۱۵۰	-۰/۱۶۱		
Octamer	۰/۲۹۲	۰/۰۱۸	۰/۱۳۶	۰/۰۱۶	۰/۱۴۰	-۰/۰۱۶	۰/۱۴۹	-۰/۱۶۱
Kdimer	۰/۵۶۹	۰/۱۱۶						
Ktetramer	۰/۴۵۳	۰/۲۰۳	۰/۲۳۸	-۰/۰۷۸				
Khexamer	۰/۳۸۹	۰/۱۳۰	۰/۱۵۵	۰/۱۴۳	۰/۲۰۸	-۰/۱۰۳		
Koctamer	۰/۳۳۴	۰/۰۶۳	۰/۱۷۸	۰/۱۳۷	۰/۱۵۳	۰/۱۱۰	۰/۱۸۷	-۰/۱۱۸
Adimer	۰/۰۱۳	-۰/۲۹۵						
Atetramer	۰/۱۴۷	-۰/۰۱۰	-۰/۰۲۶	-۰/۲۵۲				
Ahexamer	۰/۲۰۶	-۰/۰۰۰	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۳	۰/۰۴۲	-۰/۲۲۵		
Aoctamer	۰/۲۳۶	۰/۰۰۲	-۰/۰۱۶	۰/۰۰۹	۰/۰۱۸۶	-۰/۰۱۱	۰/۱۰۴	-۰/۱۹۷

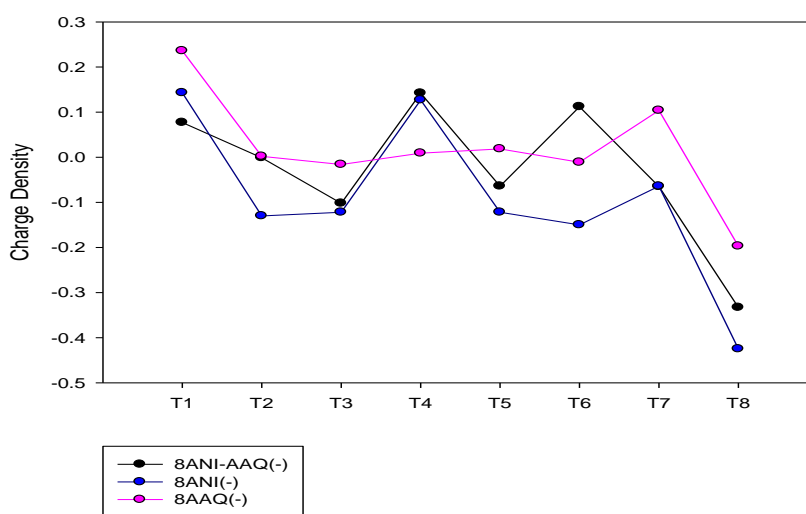
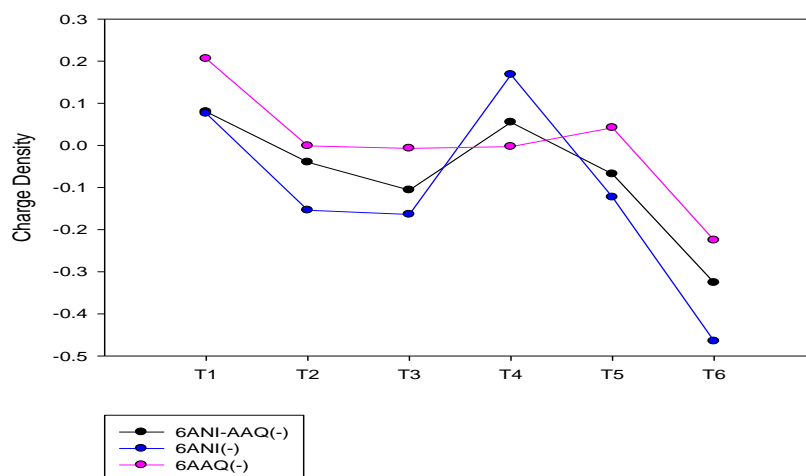
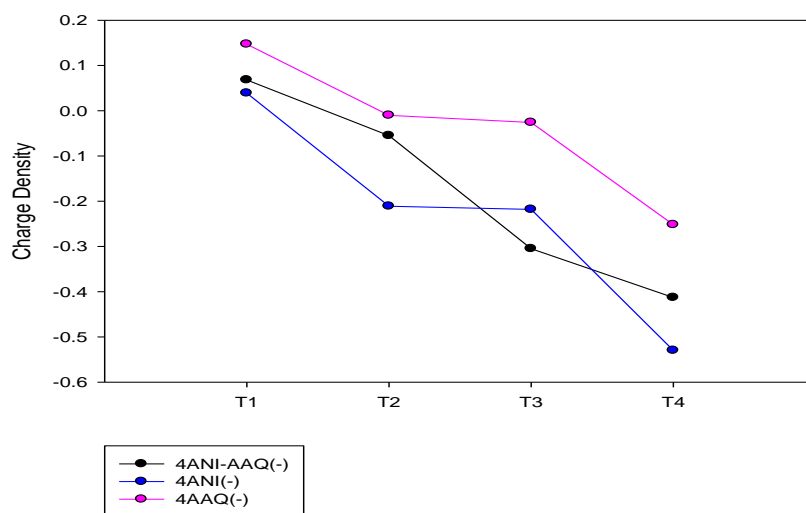


شکل (۴) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها تترامر الیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون





شکل (۵) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌های الیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون در حالت کاتیونی



شکل (۶) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌های الیگوآنیلین-آنتراکینون، الیگو آنیلین و الیگو آنتراکینون در حالت آنیونی

منابع

[۱] تاگرا، (۱۳۷۱) " شیمی فیزیک پلی مرها " قائمی م. و رستمی ع.، چاپ اول، انتشارات دانشگاه مازندران، مازندران، صفحه ۱۷-۲۱.

[۲] Stassen, I., & Hambitzer, G. (1997). Anodic oxidation of aniline and N-alkylanilines in aqueous sulphuric acid studied by electrochemical thermospray mass spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 440(1), 219-228.

[۳] Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C. and MacDiarmid A. G., (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098.

[۴] Heeger, A. J. (2001). Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 681.

[۵] MacDiarmid, A. G. (2001). Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, 125(1), 11-22.

[۶] 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.

[۷] صابری ر، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " تهیه و کاربردهای اصلاح شده شیمیایی با کامپوزیت های هادی و کاربرد الکتروود گرافیت گرماکافتی در اندازه گیری داروی لاموتریژین"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.

[۸] کیا ب، (۱۳۹۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " مطالعه ی خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن های بسته شده با گروه های آلکیل آمین به روش نظریه ی تابعی چگالی و هارتری-فاک"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۹] لواین آی. ان. (۱۳۸۹) "شیمی کوانتومی" جلد دوم، اسلامپور غ. و جلیلی س.، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران، صفحه ۳۴۹.

[۱۰] قائمی م، (۱۳۷۸) "مبانی شیمی پلیمر" انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، صفحه ۲۰.

[۱۱] بیرجندی ب، (۱۳۷۱) "پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته" مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۳، دوره ۳: صفحه ۱۶۴.

[۱۲] Rhodes, S. M. (2007). *Electrically conductive polymer composites* (Doctoral dissertation, University of Akron).

[۱۳] Skotheim T. A. (2002). *Handbook of conducting polymers. Third Edition, CRC press, Arizona, 1-3.*

[۱۴] Bakhshi, A. K., & Bhalla, G. (2004). Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 715-728.

[۱۵] Available at "www.wikipedia.com".

[۱۶] فتح الهی س، (۱۳۹۴)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "اندازه گیری الکتروکاتالیتیکی دوپامین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلیمر هادی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۱۷] Alemán, C., Ferreira, C. A., Torras, J., Meneguzzi, A., Canales, M., Rodrigues, M. A., & Casanovas, J. (2008). On the molecular properties of polyaniline: A comprehensive theoretical study. *Polymer*, 49(23), 5169-5176.

[۱۸] Silakhori, M., Naghavi, M. S., Metselaar, H. S. C., Mahlia, T. M. I., Fauzi, H., & Mehrali, M. (2013). Accelerated thermal cycling test of microencapsulated paraffin wax/polyaniline made by simple preparation method for solar thermal energy storage. *Materials*, 6(5), 1608-1620.

[۱۹] Shao, L., Jeon, J. W., & Lutkenhaus, J. L. (2013). Porous polyaniline nanofiber/vanadium pentoxide layer-by-layer electrodes for energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(26), 7648-7656.

- [۲۰] Liu, M., Miao, Y. E., Zhang, C., Tjiu, W. W., Yang, Z., Peng, H., & Liu, T. (2013). Hierarchical composites of polyaniline–graphene nanoribbons–carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. *Nanoscale*, 5(16), 7312-7320.
- [۲۱] Ates, M. (2013). A review study of (bio) sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering: C*, 33(4), 1853-1859.
- [۲۲] Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Yang, O. B., & Shin, H. S. (2010). Sulfamic acid-doped polyaniline nanofibers thin film-based counter electrode: application in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4760-4764.
- [۲۳] Zou, Y., Pisciotta, J., Billmyre, R. B., & Baskakov, I. V. (2009). Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response. *Biotechnol Bioeng*, 104(5), 939-946.
- [۲۴] Giri, S., Ghosh, D., Mandal, A., & Das, C. K. (2013, May). Preparation and Characterization of Zr (IV) Doped Polyaniline for Supercapacitor Application. In *Macromolecular Symposia*, 327(1), 54-63.
- [۲۵] Kitani, A., Yano, J., & Sasaki, K. (1986). ECD materials for the three primary colors developed by polyanilines. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 209(1), 227-232.
- [۲۶] Ray, A., Asturias, G. E., Kershner, D. L., Richter, A. F., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*, 29(1), 141-150.
- [۲۷] Ray, A., Richter, A. F., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, 29(1), 151-156.
- [۲۸] Mishra, A. K. (2015). DFT study of structural, vibrational and electronic properties of polyaniline pernigraniline model compounds. *Journal of Computational Science*, 10, 195-208.

[۲۹] حاجی زاده لجبینی. س، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد "اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

- [୪୦] Jeevananda, T., Seetharamu, S., Saravanan, S., & D'Souza, L. (2004). Synthesis and characterization of poly (aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method. *Synthetic metals*, 140(2), 247-260.
- [୪୧] Avdeev, V. V., Nalimova, V. A., & Semenenko, K. N. (1990). Sodium-graphite system at high pressures. *Synthetic metals*, 38(3), 363-369.
- [୪୨] Yue, J., Epstein, A. J., & MacDiarmid, A. G. (1990). Sulfonic acid ring-substituted polyaniline, a self-doped conducting polymer. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 189(1), 255-261.
- [୪୩] Zheng, W. Y., Levon, K., Laakso, J., & Oesterholm, J. E. (1994). Characterization and solid-state properties of processable N-alkylated polyanilines in the neutral state. *Macromolecules*, 27(26), 7754-7768.
- [୪୪] Anand, J., Palaniappan, S., & Sathyanarayana, D. N. (1998). Conducting polyaniline blends and composites. *Progress in Polymer Science*, 23(6), 993-1018.
- [୪୫] Pud, A., Ogurtsov, N., Korzhenko, A., & Shapoval, G. (2003). Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress in Polymer Science*, 28(12), 1701-1753.
- [୪୬] Cattarin, S., Doubova, L., Mengoli, G., & Zotti, G. (1988). Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyanilines. *Electrochimica Acta*, 33(8), 1077-1084.
- [୪୭] Watanabe, A., Mori, K., & Iwabuchi, A. (1989). Y. Iwasaki, Y. Nakamura and O. Ito. *Macromolecules*, 22, 3521.
- [୪୮] Palaniappan, S., & Manisankar, P. (2011). Electrochemical synthesis and characterization of poly (aniline-co-1-amino-9, 10-anthraquinone), a nanosized conducting copolymer. *Journal of polymer research*, 18(2), 311-317.
- [୪୯] Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J., Chen, R., & Wong, C. W. (2006). Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of power sources*, 156(2), 345-354.

[۴۰] Dave, H., & Ledwani, L. (2012). A review on anthraquinones isolated from Cassia species and their applications. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 3(3), 291-319.

[۴۱] Badawy, W. A., Ismail, K. M., & Shyma'a, S. M. (2006). Optimization of the electropolymerization of 1-amino-9, 10-anthraquinone conducting films from aqueous media. *Electrochimica acta*, 51(28), 6353-6360.

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

[۴۳] Jensen F., (2007). Introduction to Computational Chemistry. 2nd Ed, John Wiley & Sons, Chichester.

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

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

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

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

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

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

[۵۰] 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), 38-54.

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

[۵۲] 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.

[۵۳] 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), 109-122.

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

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

[۵۶] Dai, Y., & Blaisten-Barojas, E. (2008). Energetics, structure, and charge distribution of reduced and oxidized n-pyrrole oligomers: A density functional approach. *Journal of Chemical Physics*, 129(16), 164903.

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

[۵۸] 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), 1034-1040.

Abstract

In this study, structural and electronic properties of prepared cooligomers from couple aniline and 1-amino-9,10-anthraquinone monomers (ANI and AAQ) were investigated theoretically. These oligomers include dimer, tetramer, hexamer, and octamer in form of aniline (PNB). To perform quantum calculations the DFT-B3LYP/631G** level of theory. For all three states neutral, cationic, and anionic, the average deviation from planarity reduces by increasing chain length of co-oligomers. In doped states, particularly p-type, the length of single bonds (C-C and C-N) double bonds (C=C and C=N) along π -conjugated system take equivalent values. Results obtained from frontier orbitals calculation show that energy gap between HOMO and LUMO decreases with growth in the oligomer chain which indicates an improvement in conductivity. Furthermore, the amount of energy gap for both doped state (n, p), particular in the p-type doped, has more reduction in comparison with neutral state. Comparison of band gap values of these three oligomer shows that in neutral state and p-type doped, movement of electrical charge carriers in the co-oligomer is better than homo oligomers. Results of simulated UV/Vis spectrums for cooligomer show a growing process in λ_{max} and a decreasing process in excitation energies by increasing the oligomer chain. Observed red shift in the visible spectrum of this class of molecules with increasing chain length and doped cooligomers cause ease of hole injection speed. distribution of electric charge density on the aniline rings along oligomer chain in cooligomer is better than both homo oligomers and by increasing oligomeric chain length, electric charge distributes more uniformly.

Key words: Density functional theory, Conducting polymers, Co-oligomer, Aniline, 1-amino-9,10-anthraquinone.



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

**Theoretical study of structural and electronic properties of
aniline-aminoanthraquinon as a building block for conducting
copolymer**

By: Hadis norouzi jui

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

September 2016