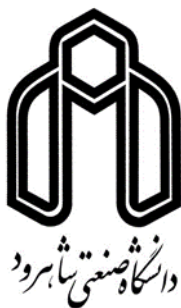


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی ۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن و
الیگومرهای آن در گستره دمایی ۳۲۰-۵۰ کلوین

نگارنده: مبینا حسینی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

دی ۱۳۹۶

شماره: ۱۷۱۷ د س
تاریخ: ۳۰/۱۱/۹۶

باسمه تعالی

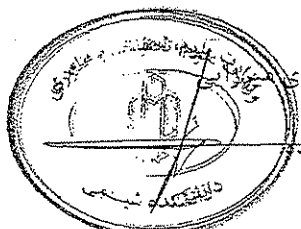


مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد تخریم / آقای مینا حسینی با شماره دانشجویی ۹۴۰۶۰۳۴ رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک تحت عنوان عنوان پایان نامه: مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی و ۴۳-۴۰۳ اتیلن دی اکسی تیوفن و الیگومرهای آن در گستره دمایی ۵۰-۳۲۰ کلوین. که در تاریخ ۱۳۹۶/۱۰/۳۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود <input type="checkbox"/> قبول (با درجه: ...)			
نوع تحقیق: <input checked="" type="checkbox"/> نظری <input type="checkbox"/> عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین نیکوفرد	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر زهرا کلانتر کهدمی	استاد یار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محسن سرگلزایی	استاد یار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: مهدی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به مہربانترین آفریدہ ہائی پروردگار

پدر و مادرم

آنان کہ فروغِ نگاہشان، گرمیِ کلامشان و روشنائیِ روششان سرمایہ ہائی جاودانی زندگی ام است. فرشتگانی کہ نگاہ ہائی

محبت آمیز و نفس ہمیشہ کریشان در تمام مراحل زندگی ام مراقبت قلب

بودہ است...

سپاس و تقدیر

سپاس خداوند بزرگ و بی‌همتایی که اندیشه‌های بلند اندیشمندان و بهوش سرشار هوشمندان را بر عرش کبریایی و ذات خداوندیش راه

نیست. پروردگاری که ابتدا و انتهایش بی‌پایان است. اندیشه آدمی مسیر عرش می‌پساید و مسیرش را بر پهنای فرش روشنی می‌نخشد.

ابتدا مراتب امتنان و قدردانی خود را نشاناستاد راه‌های بزرگوار و فرزانه ام‌جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد می‌نمایم. استاد ارزشمندی

که ثنیه‌های گرانبایشان را با من قسمت کردند و دیدیم‌بودن این مسیر با صبر و بردباری به‌التم را نادیده انگاشتند. رهنمودهای ارزنده علمی

و اخلاقی ایشان از آغاز تا پایان این دوره، همواره چراغ راه من بود.

به رسم ادب از دوستان عزیزم به ویژه خانم حدیث نوروزی که مراد مراحل مختلف این پایان‌نامه یاری کردند، تقدیر و تشکر می‌کنم و

برای این عزیزان آرزوی موفقیت دارم.

تعهد نامه

اینجانب **مبینا حسینی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی ۴و۳- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن و الیگومرهای آن در گستره دمایی ۳۲۰-۵۰ کلوین**

تحت راهنمایی **دکتر حسین نیکوفرد** متعهد می‌شوم.

- 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 می‌باشد 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 می‌گردد.
- 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

با توجه به کاربرد پلیمرهای رسانا به عنوان جزء اصلی دیودهای نشر نور آلی (OLED)، بررسی عوامل موثر بر خواص این نوع پلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق، خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی الیگومرهای ۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن (EDOT) محاسبه و مورد بررسی قرار گرفته است. برای انجام محاسبات کوانتومی از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-311++G** و B3LYP/6-311G** استفاده گردید. نتایج محاسبات ساختاری الیگومرهای EDOT نشان می‌دهد که میانگین زوایای پیچشی در سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی نزدیک به 180° است و دارای ساختار مسطح می‌باشند. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری، طول پیوندهای یگانه و دوگانه مزدوج به هم نزدیک‌تر شده که نشان‌گر افزایش خاصیت مزدوج شدن سیستم الکترون-های π می‌باشد. این نتیجه برای حالت‌های دوپه شده بهتر مشاهده می‌شود. شکاف انرژی بین HOMO و LUMO با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومر کاهش می‌یابد در نتیجه موجب افزایش رسانایی در زنجیره‌های بزرگ‌تر می‌گردد که این مقدار برای حالت‌های دوپه شده (n و p) از کاهش بیشتری برخوردار است. نتایج نشان می‌دهد در این الیگومرها تزریق حفره و الکترون با سهولت صورت می‌گیرد که در بهبود خواص گونه‌های دوپه شده n و p موثر است. همچنین با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومر بار الکتریکی به صورت یکنواخت بین حلقه‌های EDOT توزیع شده است. طیف UV/Vis شبیه سازی شده برای الیگومرها، بیان‌گر این است که جابجایی قرمز مشاهده شده در اثر افزایش طول زنجیر و عامل تقویت الیگومرها، مطابق با بهبود خاصیت رسانایی در پلی (۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) PEDOT است. بررسی اثرات دمایی بر روی خواص ترموشیمی این دسته از مولکول‌ها نیز نشان می‌دهد که الیگومرهای بزرگ‌تر از پایداری بیشتری برخوردار هستند. پیش‌بینی رسانایی PEDOT در فاز گازی در گستره ۴۰۰-۵۰۰ کلوین نشان می‌دهد که با افزایش دما رسانایی پلیمر افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: ۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن، پلیمرهای رسانا، نظریه تابعی چگالی، ترموشیمی

مقالات مستخرج از پایان نامه:

محاسبات نظریه تابعی چگالی خواص ساختاری و الکترونی الیگو (۳ و ۴- اتیلن دی اکسی- تیوفن)

(چهاردهمین همایش ملی شیمی دانشگاه پیام نور، ایلام، شهریور ۹۶)

پیش بینی خواص ترمودینامیکی مشتقات ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن به روش نظریه ی تابعی چگالی

(چهاردهمین همایش ملی شیمی دانشگاه پیام نور، ایلام، شهریور ۹۶)

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی نظری

- ۱-۱- پلیمرهای رسانای الکتریکی ۲
- ۱-۱-۱- فرایند تقویت (Doping) ۴
- ۱-۲- روش‌های تهیه ۵
- ۱-۳- رسانایی الکتریکی ۶
- ۱-۴- کاربردها ۸
- ۱-۴-۱- لوازم الکتروکرومیک (رنگزای الکترونی) ۸
- ۱-۴-۲- حسگرها ۹
- ۱-۴-۳- کاربردهای پزشکی ۹
- ۱-۴-۴- دیودهای نشر نوری (LED) ۹
- ۱-۴-۵- مواد هوشمند ۱۰
- ۱-۴-۶- الکترودهای پلیمری ۱۰
- ۲-۱- پلی (۳و۴-تیلن دی‌اکسی تیوفن) PEDOT ۱۱
- ۲-۱-۱- سنتز مونومر EDOT ۱۴
- ۲-۲- اثر دما بر رسانایی الکتریکی فیلم PEDOT ۱۵
- ۳-۱- شیمی محاسباتی ۱۶
- ۳-۱-۱- مکانیک کوانتومی ۱۸
- ۳-۱-۱-۱- روش‌های آغازین ۱۹

- ۲۰-۱-۳-۱-۲- روش های نیمه تجربی ۲۰
- ۲۱-۱-۳-۱-۳- نظریه ی تابعی چگالی (DFT) ۲۱
- ۲۲-۱-۳-۲- روش های مکانیک مولکولی ۲۲
- ۲۲-۱-۳-۳- مجموعه ی پایه ۲۲

فصل دوم: روش محاسبات

- ۲۶-۱-۲- مولکول های مورد مطالعه ۲۶
- ۲۷-۲-۲- روش محاسبات ۲۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۰-۱-۳- خواص ساختار هندسی بهینه شده EDOT و الیگومرهای آن ۳۰
- ۳۰-۱-۱-۳- مسطح بودن ۳۰
- ۳۱-۲-۱-۳- پارامتر تناوب پیوند ۳۱
- ۳۳-۳-۱-۳- ضریب کینویدی ۳۳
- ۳۴-۴-۱-۳- فاصله بین حلقه های ۳۴
- ۳۶-۲-۳- خواص الکترونی EDOT و الیگومرهای آن ۳۶
- ۳۶-۱-۲-۳- اوربیتال های پیشانی ۳۶
- ۳۹-۲-۲-۳- انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی ۳۹
- ۴۱-۳-۲-۳- توزیع بار الکتریکی روی حلقه ها ۴۱
- ۴۲-۴-۳- خواص طیف مرئی-فرا بنفش EDOT و الیگومرهای آن ۴۲
- ۴۵-۵-۳- خواص ترموشیمی EDOT و الیگومرهای آن ۴۵

۳-۵-۱- آنتالپی استاندارد تشکیل در دمای ۴۰۰-۵۰ کلوین ۴۶

۳-۵-۲- تاثیر دما بر رسانایی الکتریکی ۴۷

۳-۶- نتیجه گیری ۵۱

۳-۷- آینده نگری ۵۳

پیوست ۵۴

منابع ۶۲

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) ساختار مولکولی برخی از پلیمرهای رسانای متداول ۳
- شکل (۲-۱) ایجاد نوارهای حدواسط در شکاف نواری پلیمرهای رسانا ۸
- شکل (۳-۱) شکل (۳-۱) ساختار مولکولی پلی (۳و۴-اتیلن-دی-اکسی-تیوفن)..... ۱۱
- شکل (۴-۱) ساختار آروماتیکی (a) و کینوئیدی (b) PEDOT ۱۲
- شکل (۵-۱) مراحل سنتز ۳و۴-اتیلن-دی-اکسی-تیوفن (EDOT) ۱۴
- شکل (۶-۱) واکنش تهیه دی ۳و۴-اتیلن-دی-اکسی-تیوفن (a) و تری ۳و۴-اتیلن-دی-اکسی-تیوفن (b) از EDOT ۱۵
- شکل (۱-۲) نمایش ساختار مولکول‌های مورد مطالعه ۲۶
- شکل (۱-۳) نمایش زوایای پیچشی α_1 ، α_2 و α_3 بین حلقه‌های EDOT در تترامر 4EDOT ۳۰
- شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندهای $r_{\alpha\alpha}$ ، $r_{\alpha\beta}$ ، $r_{\beta\beta}$ و شماره گذاری اتم‌ها در تترامر 4EDOT ۳۲
- شکل (۳-۳) نمایش طول پیوند C-C بین حلقه‌ای و فاصله‌ی S...O در تترامر 4EDOT ۳۴
- شکل (۴-۳) دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی الیگومرهای EDOT (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)..... ۳۹
- شکل (۵-۳) نمایش طیف‌های UV/Vis شبه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای الیگومرهای 5EDOT و 8EDOT در حالت (a) خنثی، (b) کاتیونی و (c) آنیونی ۴۴
- شکل (۶-۳) نمودار مقادیر محاسبه شده سد انرژی HOMO و LUMO مشتقات الیگومر..... ۴۸
- شکل (۷-۳) نمودار $\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}$ محاسبه شده برای PEDOT در دماهای مختلف..... ۵۰
- شکل (۸-۳) مقایسه مقادیر تجربی و محاسبه شده رسانایی الکتریکی پلیمر PEDOT بر حسب $(kT)^{-1}$ ۵۰

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲) نماد به کار رفته برای نشان دادن مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه ۲۷
- جدول (۲-۲) محاسبه انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای EDOT با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت ۲۸
- جدول (۱-۳) میانگین زوایای دو وجهی (برحسب درجه) برای حالت‌های خنثی و باردار الیگو EDOT. ۳۱
- جدول (۲-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند $\bar{\delta}$ (بر حسب آنگستروم) ۳۲
- جدول (۳-۳) مقادیر ضریب کینوئیدی f_n برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون ۳۳
- جدول (۴-۳) مقادیر متوسط طول پیوندهای کربن-کربن بین حلقه‌ای (\bar{r}) و فاصله‌ی S...O (\bar{d}) برای الیگو EDOT (بر حسب آنگستروم) ۳۵
- جدول (۵-۳) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO و HLG (بر حسب eV) برای (۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) ۳۶
- جدول (۶-۳) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای EDOT و الیگومرهای آن ۴۰
- جدول (۷-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها در حالت خنثی ۴۱
- جدول (۸-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها در حالت کاتیونی ۴۱
- جدول (۹-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها در حالت آنیونی ۴۲
- جدول (۱۰-۳) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم (بر حسب nm) و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g (بر حسب eV) ۴۳
- جدول (۱۱-۳) مقادیر خواص ترموشیمی اوکتا ۳و۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p) ۴۵

جدول (۳-۱۲) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمای

۳۵۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p)..... ۴۶

جدول (۳-۱۳) مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل (بر حسب کیلو کالری بر مول) برای ۳و۴- اتیلن دی-

اکسی تیوفن و الیگومرهای آن در سطح B3LYP/6-311G(d,p)..... ۴۷

جدول (۳-۱۴) مقادیر محاسبه شده رسانایی الکتریکی پلی (۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن) در سطح

نظری B3LYP/6-311G++(d,p)..... ۴۹

۱ - فصل اول

مبانی نظری

۱-۱ - پلیمرهای رسانای الکتریکی

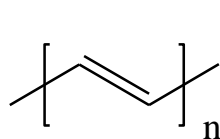
پلیمرها ترکیباتی هستند که از به هم پیوستن واحدهای کوچک تکرار شونده که تکپار یا مونومر نامیده می‌شوند، ساخته شده و دارای وزن مولکولی بسیار بالایی هستند [۱]. این واحدها به وسیله‌ی پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طویل خطی با شاخه‌های جانبی به وجود می‌آورند [۲].

پلیمرها انواع زیاد و کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارند و بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش داده‌اند. از این رو علم پلیمر به صورت یک علم جذاب درآمده و محققان فراوانی سرتاسر جهان در مورد روش‌های تولید ساده‌تر، اقتصادی‌تر، و همچنین تولید پلیمرهای جدید با خواص بهتر و کاربردهای به روزتر و بهینه‌تر در تلاش هستند. دسته‌ای از این گروه مواد، پلیمرهای مزدوج^۱ هستند. یک پلیمر مزدوج در زنجیر خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارد و در حقیقت از یک مونومر غیر اشباع پدید آمده است. تا حدود ۴۰ سال پیش کسی تصور نمی‌کرد که یک پلیمر یا پلاستیک بتواند رسانای جریان الکتریسیته باشد. اساساً پلیمرها جزء مواد عایق^۲ هستند و حتی به عنوان پوشش‌های عایق الکتریکی کاربرد دارند [۲]. اما از اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی که پلیمرهای مزدوج تولید شدند این تصور تغییر کرد. پلیمرهای مزدوج می‌توانند رسانا باشند و الکترون‌ها را در طول زنجیر خود جابجا کنند. این کشف شگفت‌انگیز شاخه جدیدی به نام پلیمرهای رسانای الکتریکی^۳ ایجاد کرده است که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. ساختار برخی از پلیمرهای رسانای متداول در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

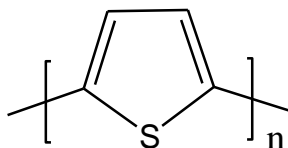
^۱ Conjugated polymers

^۲ Insulator

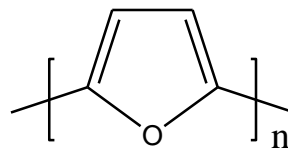
^۳Electrically conductive polymers



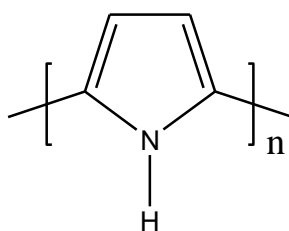
polyacetylene



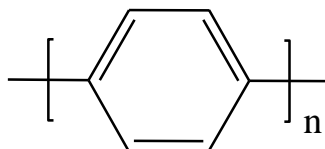
polythiophene



polyfuran



polypyrrole



polyphenylene

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

اگرچه 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 کرده است. پلیمر-های مزدوج در کنار مجموعه‌ای از خواص الکتریکی، خصوصیات پلیمری نظیر انعطاف‌پذیری، چگالی کم، بهبود پذیری آسان ساختار، خواص نوری و دیگر ویژگی‌های جالب توجه را نیز دارا هستند [۴]. چنین ویژگی‌هایی است که محققان را بر آن داشته است که در جهت رفع برخی عیوب این مواد نظیر حلالیت کم و یا بهبود خواص مفید آن‌ها تلاش گسترده‌ای انجام دهند. امروزه به دلیل آن که پلیمر-های 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 به اندازه‌ای است که به آن‌ها مواد قرن بیست و یکم گفته می‌شود [۵]. پلی استیلن^۳ اولین پلیمر مزدوجی بود که رسانایی آن مورد توجه قرار گرفت و تحقیقات درباره آن آغاز شد. پژوهش‌هایی که در مورد این پلیمر صورت

^۱ Organic metals

^۲ Synthetic metals

^۳ Polyacetylene

گرفت نشان داد که سنتز آن به شکل فیلم پلیمری و همچنین تقویت^۱ آن با عوامل اکسنده و کاهنده- ای نظیر هالوزن‌ها و ترکیباتی مثل FeCl_3 و I_2 تاثیر بسیار زیادی بر افزایش رسانایی این پلیمر دارد. این بررسی‌ها نشان داد که رسانایی پلیمرهای رسانا ثابت نبوده و بسته به شرایط سنتزی و نوع تقویتی که روی آن‌ها انجام می‌گیرد می‌تواند متغیر باشد. این رسانایی متغیر گستره وسیعی از رسانایی شامل نیمه‌رساناها تا محدوده‌ی فلزاتی مثل مس و آهن را دربر می‌گیرد که امتیاز دیگری برای این دسته از مواد است. پلی‌استیلن ساده‌ترین پلیمر رسانا می‌باشد که شامل یک زنجیر کربنی با پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب است. بررسی‌های انجام شده روی این پلیمر نشان داده است که پلی‌استیلن به رطوبت و هوا حساس است. تلاش برای رفع این نواقص، پژوهشگران را به سمت پلیمرهایی که حاوی هترو اتم‌ها^۲ هستند راهنمایی کرد. مثل پلی‌پیرول^۳، پلی‌فوران^۴، پلی‌تیوفن^۵ و پلی‌آنیلین^۶.

۱-۱-۱- فرآیند تقویت (Doping)

یکی از ویژگی‌های پلیمرهای رسانا این است که با عمل تقویت، رسانایی آن‌ها از محدوده عایق تا فلز قابل کنترل است [۶]. تقویت به معنی افزایش رسانایی پلیمر با استفاده از عناصر اکسنده و کاهنده است. اکسایش پلیمر را تقویت نوع p و کاهش آن را تقویت نوع n می‌گویند. تقویت باعث ایجاد عیوب مزدوج مثل سولیتون‌ها^۷، پلارون‌ها^۸ یا بای‌پلارون‌ها^۹ می‌شود و حضور این عیوب باعث کاهش شکاف نواری پلیمر اولیه شده و امکان انتقال الکترون را افزایش می‌دهد [۷].

^۱ Doping

^۲ Hetroatoms

^۳ Polypyrrole

^۴ Polyfuran

^۵ Polythiophene

^۶ Polyaniline

^۷ Solitons

^۸ Polarons

^۹ Bipolarons

مواد تقویت کننده یا دوپانت‌ها اساساً عوامل اکسید کننده و احیا کننده قوی هستند. این مواد می‌توانند مولکول‌های خنثی، ترکیبات و یا نمک‌هایی باشند که به راحتی مواد تقویت کننده یونی، آلی یا پلیمری تشکیل دهند. ماهیت مواد تقویت کننده نقش مهمی در پایداری پلیمر رسانا بر عهده دارد. به عنوان مثال پلی‌استیلن تقویت شده با پرکلریک‌اسید (HClO_4) به آب و اکسیژن حساس نیست، و یا تقویت پلی‌استیلن با سدیم فلوراید (NaF)، این پلیمر را نسبت به اکسیژن بسیار مقاوم می‌سازد [۷]. لذا انتخاب ماده‌ی تقویت کننده مناسب تاثیر به سزایی در خواص و کاربرد پلیمر به دست آمده خواهد داشت. از جمله مواد تقویت کننده‌ی پلیمرهای مزدوج می‌توان به برخی مواد پذیرنده‌ی الکترون نظیر I_2 ، AsF_5 ، FeCl_3 و یا برخی مواد دهنده الکترون مثل سدیم و لیتیم اشاره کرد. خواص یون تقویت کننده نظیر اندازه، هندسه و بار آن به شدت بر خواص پلیمر حاصل تاثیر گذار است [۸،۷].

۱-۱-۲- روش‌های تهیه

پلیمرهای رسانا از طریق فرآیندهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند. در پلیمر شدن شیمیایی، مونومرها توسط اکسیدان‌های شیمیایی نسبتاً قوی نظیر آمونیوم‌پرسولفات (APS)، یون‌های فریک، پرمنگنات یا بی‌کرومات و یا هیدرژن‌پراکساید صورت می‌گیرد. این اکسیدان‌ها، توانایی اکسید کردن مونومرهای مورد استفاده را دارند. رادیکال کاتیون تشکیل شده، با مولکول‌های مونومر واکنش داده و تشکیل الیگومرها و یا پلیمرهای نامحلول می‌دهند. پلیمر شدن شیمیایی در کل محلول رخ می‌دهد و پلیمرهای حاصل به صورت جامدات نامحلول رسوب می‌کنند [۹]. پلیمرهایی که به روش شیمیایی تهیه می‌گردند به صورت پودر بسیار ریز با رسانایی پایین می‌باشند. مطالعه ریخت‌شناسی^۱ پلیمرهایی که با این روش تهیه شده‌اند نشان می‌دهد که بر خلاف فشردگی پودر پلیمری، تخلخل بین ذرات بسیار زیاد است [۱۰].

^۱ Morphology

پلیمر شدن الکتروشیمیایی یکی از روش‌های اساسی در تهیه‌ی پلیمرهای رسانای الکتریکی است. تفاوت روش الکترو پلیمر شدن با پلیمر شدن شیمیایی در استفاده از الکتروود و جریان الکتریکی برای فرآیند پلیمر شدن است. در این روش با عبور جریان الکتریکی بین دو الکتروود که درون محلول مونومر و یک الکتروولیت کمکی به عنوان ماده‌ی تقویت کننده قرار دارد، پلیمر بر روی سطح الکتروود تشکیل می‌شود. الکترو پلیمر شدن را با تکنیک‌های مختلفی نظیر گالوانواستاتیک^۱ (با جریان ثابت)، پتانسیواستاتیک^۲ (با ولتاژ ثابت)، روش‌های پالسی (نظیر پتانسیواستاتیک پالسی) و ... می‌توان انجام داد. شرایط پتانسیواستاتیک برای تهیه‌ی فیلم‌های نازک و شرایط گالوانواستاتیک برای تهیه‌ی فیلم‌های ضخیم پیشنهاد می‌شود [۷]. علت توجه زیاد به روش الکترو پلیمر شدن را می‌توان مواردی نظیر سادگی روش، تهیه پوشش یکنواخت و پیوسته، انجام فرآیند تقویت پلیمر هم‌زمان با فرآیند ایجاد پلیمر، انتخاب گسترده‌ی کاتیون‌ها و آنیون‌ها به عنوان یون‌های تقویت کننده دانست [۱۱]. پلیمرهای تهیه شده به روش الکتروشیمیایی بر خلاف روش شیمیایی، شامل فیلمی با فشردگی بالا و میزان تخلخل کم و در نتیجه رسانایی بیشتر است [۱۲].

۱-۱-۳- رسانایی الکتریکی

رسانایی توسط قانون اهم^۳ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V = RI \quad (1-1)$$

که I جریان عبوری بر حسب آمپر و V اختلاف پتانسیل بین دو سر مقاومت بر حسب ولت می‌باشد. ثابت تناسب R که مقاومت^۴ نامیده می‌شود بر حسب اهم (Ω) اندازه‌گیری می‌گردد. R با به کار

^۱ Galvanostatic

^۲ Potentiostatic

^۳ Ohm's law

^۴ Resistance

بردن یک ولتاژ معلوم بین دو سر مقاومت و اندازه‌گیری جریان عبوری از آن اندازه‌گیری می‌شود. عکس مقدار مقاومت (R^{-1})، رسانش یا هدایت^۱ (L) نامیده می‌شود که رسانش یک جزء به معنی اندازه‌گیری میزان راحتی جاری شدن جریان در آن جزء است. باید توجه کرد که رسانش الکتریکی خصوصیت خود آن جزء می‌باشد و به ابعاد رسانا بستگی دارد. در موادی که از قانون اهم پیروی می‌کنند، مقاومت متناسب با طول نمونه (l) و به طور عکس متناسب با سطح مقطع نمونه (A) است:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (۲-۱)$$

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

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

$$\sigma = n \mu e \quad (۳-۱)$$

که در معادله فوق e بار الکترون است. مواد از نظر رسانایی به سه دسته تقسیم می‌شوند: مواد عایق یا

$$\text{نارسانا } (\sigma < 10^{-8} \frac{S}{cm}), \text{ مواد رسانا } (10^3 \frac{S}{cm} < \sigma), \text{ و مواد نیمه رسانا } (10^{-8} \frac{S}{cm} < \sigma < 10^3 \frac{S}{cm}).$$

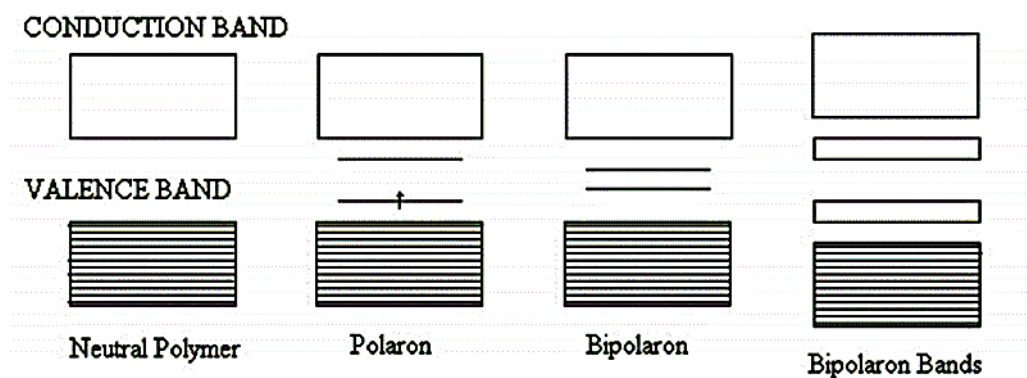
هنگامی که در فرآیند تقویت کردن پلیمر، یک الکترون از زنجیره‌ی پلیمری جدا می‌شود، یک

رادیکال کاتیون ایجاد می‌شود که دارای اسپین $\frac{1}{2}$ است و پلارون نام دارد. پلارون قابلیت حرکت بر

روی تعدادی از واحدهای مونومری تشکیل دهنده پلیمر را دارد. علت نامگذاری پلارون، پلاریزه شدن

^۱ Conductance

محیط اطراف این رادیکال کاتیون به منظور پایداری است. این پلاریزه شدن همان طور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده باعث ایجاد یک سطح تهییج شده الکترونیکی می‌گردد که نتیجه‌ی آن افزایش سطح انرژی موضعی از نوار ظرفیت به درون شکاف نواری است. حال چنان‌چه الکترون دیگری از پلیمر توسط فرآیند تقویت کردن خارج شود، می‌تواند یک پلارون دیگر ایجاد کند و یا اگر از پلارون قبلی الکترون دیگری گرفته شود، یک بای‌پلارون ایجاد می‌شود. بای‌پلارون یک عامل بدون اسپین است. پلارون‌ها نسبت به بای‌پلارون‌ها ناپایدارترند و لذا تمایل به سطوح تقویت بالاتر برای ادغام شدن با یکدیگر و تشکیل بای‌پلارون دارند. با افزایش میزان تقویت، سطوح انرژی بای‌پلارون می‌تواند نوارهایی درون شکاف نواری تشکیل داده و رسانایی را تسهیل می‌کند [۸].



شکل (۲-۱) ایجاد نوارهای حدواسط در شکاف نواری پلیمرهای رسانا [۸].

۱-۴-۱-۱- کاربردها

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

۱-۴-۱-۱- لوازم الکتروکرومیک (رنگزای الکترونی)

یکی از کاربردهای بسیار جالب پلیمرهای رسانا استفاده از آنها در ساخت تجهیزات الکتروکرومیک می‌باشد. به عنوان مثال پلی تیوفن می‌تواند در حالت اکسید به رنگ قرمز و در حالت احیا به رنگ آبی درآید. و یا پلی آنیلین قابلیت تولید طیف وسیعی از رنگ‌ها را داراست. این ویژگی، کاربرد نمایشی این پلیمرها در تابلوهای اعلام در فرودگاه‌ها، ایستگاه‌های راه‌آهن و آگهی‌های تبلیغاتی را دربر دارد [۱۳].

۱-۱-۴-۲- حسگرها

با توجه به این که پلیمرهای رسانا نسبت به اکسایش و گازهای دوپه کننده حساس هستند، با به کارگیری این پلیمرها به عنوان حسگرهای شیمیایی، طبیعی به نظر می‌رسد. به عنوان مثال پلی استیلن در تماس با اکسیژن به سهولت دوپه شده و برای مدت کوتاهی افزایش محسوسی در رسانایی آن مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای از یک زیست حسگر از قابلیت تری‌دید (I_3^-) در اکسایش پلی استیلن، به عنوان وسیله‌ای برای اندازه‌گیری غلظت گلوکز در محلول‌ها استفاده شده است [۱۳].

۱-۱-۴-۳- کاربردهای پزشکی

استفاده از پلیمرهای مزدوج در پزشکی بسیار گسترده و رو به افزایش می‌باشد. از این دسته کاربردها می‌توان به ماهیچه‌های مصنوعی، عصب مصنوعی و کنترل رهایش دارو اشاره کرد [۱۴].

۱-۱-۴-۴- دیودهای نشر نوری^۱ (LED)

یکی دیگر از کاربردهای پلیمرهای رسانا در دیودهای نشر نوری (LED) است که در صفحه نمایشگرها به کار می‌روند و باعث نشر نور به صورت یکنواخت از صفحه نمایشگر می‌گردد. از

^۱ Light-Emitting Diodes

ویژگی‌های این دیودها می‌توان به کاهش انرژی، وزن سبک، افزایش استحکام، ایجاد زاویه‌ی دید بهتر و افزایش روشنایی تصویر اشاره کرد [۱۵].

۱-۱-۴-۵- مواد هوشمند^۱

مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. در مواد هوشمند، هم‌زمان با تاثیر محرک بیرونی شاهد پاسخ‌دهی به آن هستیم. اکثر این مواد از توانایی پاسخ به بیش از یک شرایط محیطی برخوردار هستند و پاسخ آن‌ها قابل پیش‌بینی است. مکانیزم هوشمندی در این مواد، عکس‌العمل در برابر تحریکات خارجی است. این عکس‌العمل تغییر در ابعاد و هندسه‌ی ماده را شامل می‌شود. از جمله این مواد می‌توان به پنجره‌های هوشمند ساخته شده از پلیمرهای مزدوج اشاره کرد، که در برابر تابش خورشید تاریکی تدریجی به وجود می‌آورند [۸].

۱-۱-۴-۶- الکترودهای پلیمری

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

^۱ Smart Materials

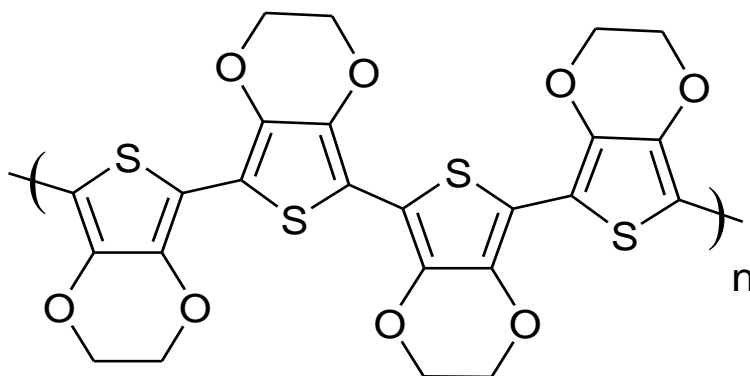
^۲ Modifier Specie

گردد. روش‌های مختلفی برای تهیه الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی به کار گرفته می‌شود. یکی از این روش‌ها تشکیل لایه‌ی نازک پلیمر مزدوج در سطح الکتروود است [۸].

۲-۱- پلی (۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) PEDOT^۱

اواخر دهه ۱۹۷۰ تعدادی از محققان مطالعه‌ی خود را بر روی پلیمرهای رسانایی مانند پلی-استیلن، پلی‌پیرول و پلی‌انیلین متمرکز کردند چون روش سنتز آن‌ها، ویژگی‌های بارز و کاربرد آن‌ها در تکنولوژی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بود. یکی از این پلیمرهای رسانا، که مطالعات گسترده‌ای بر روی آن انجام گرفته است، پلی (۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) است.

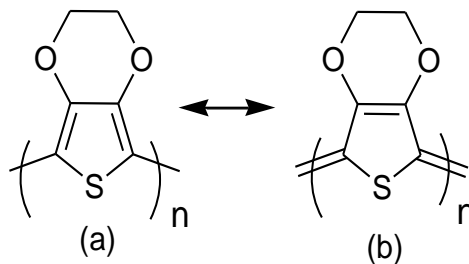
سال ۱۹۸۰ دانشمندان در آزمایشگاه تحقیقاتی در آلمان مشتق جدیدی از پلی‌تیوفن تحت عنوان، پلی (۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) را سنتز کردند، که مزیت‌های بیشتری نسبت به دیگر مشتقات آن دارا بود. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۱۶]. این پلیمر یک پلیمر رسانای شفاف بر پایه مونومر اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن یا EDOT می‌باشد که اغلب به صورت PEDOT یا PEDT خلاصه نویسی می‌شود [۱۶].



شکل (۳-۱) ساختار مولکولی پلی (۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن).

^۱ Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)

ساختار مولکولی PEDOT به طور نظری در سال ۲۰۰۲ به وسیله‌ی دخیسی^۱ و همکارانش تعیین شد. در واقع دخیسی نشان داد که الیگومرهای EDOT خنثی می‌توانند هر دو ساختار پایدار کینوئیدی^۲ و آروماتیکی^۳ را مطابق شکل (۴-۱) داشته باشند. با این حال مطالعات نظری نشان داده است که PEDOT در طول فرآیند دوپینگ می‌تواند از ساختار آروماتیکی به ساختار کینوئیدی تغییر پیدا کند [۱۷].



شکل (۴-۱) ساختار آروماتیکی (a) و کینوئیدی (b) PEDOT.

پلی (۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) به راحتی سنتز شده و در حلال‌های آلی قابل حل می‌باشد. علاوه بر آن دیگر مزیت‌های این پلیمر شفافیت نوری در حالت رسانا، شکاف نواری مناسب، پتانسیل اکسیداسیون پایین، پایداری خوب در حالت اکسیداسیون، و رسانایی بالا $\frac{s}{cm}$ ۳۴۰۰ می‌باشد. مهم‌ترین نقطه‌ی ضعف این پلیمر نامحلول بودن آن در حالت غیر دوپه است ولی با این حال کشف شده که PEDOT در حالت دوپه شده محلول در آب است. بنابراین مشکل نامحلول بودن پلیمر مورد نظر تا حدودی توسط تهیه‌ی کامپوزیت‌هایی نظیر PEDOT:PSS و PEDOT:TMA برطرف شده است، که برای تولید صنعتی بسیار ضروری است. عوامل بهبود کننده که برای PEDOT شناخته شده است شامل پلی‌استایرن‌سولفونات (PSS)^۴، توسیلات (TOS) و تترامتاکریلات (TMA)^۵ می‌باشد، که از میان این‌ها، PSS از همه بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۷]. همچنین به تازگی کشف شده

^۱ Dkhissi

^۲ Quinoid

^۳ Aromatic

^۴ Poly(styrenesulfonate)

^۵ Tetramethacrylate

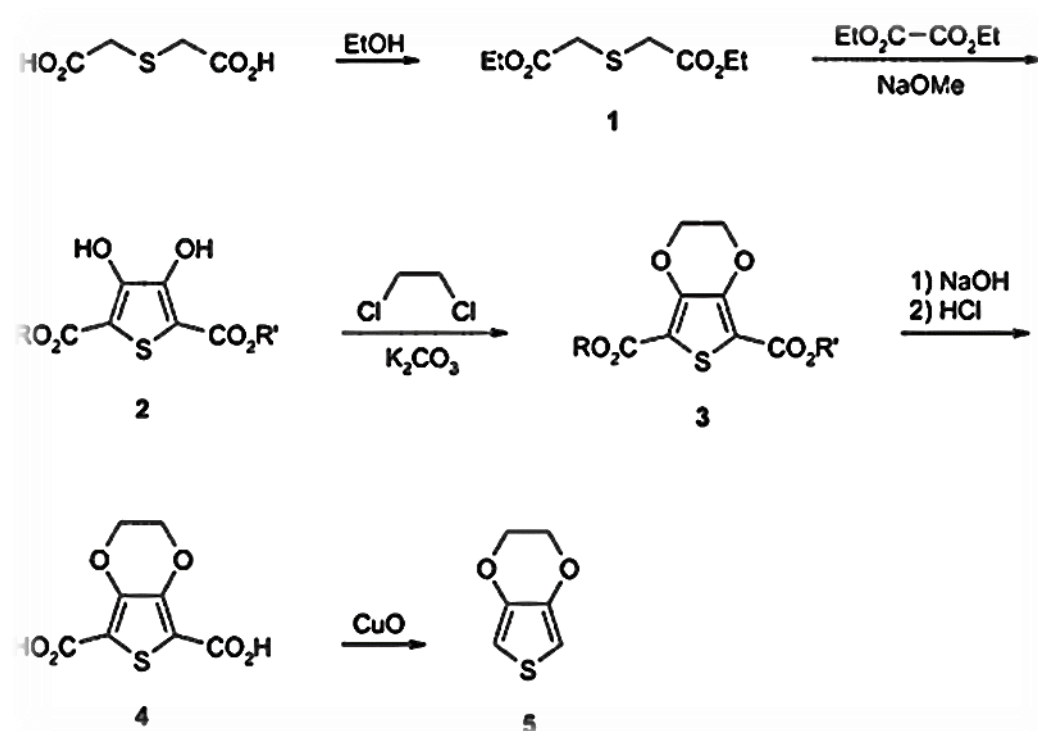
است که اگر یک مایع یا ترکیب جامد آلی از قبیل دی‌متیل سولفوکساید، اتیلن گلیکول، N,N-دی-متیل فرمامید، گلیسرول یا سوربیتول به محلول آبی پلیمر پلی (۳و۴- اتیلن دی‌اکسی تیوفن) اضافه شود رسانایی این پلیمر به بیش از ۱۰۰ برابر افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. به دلیل آنکه PEDOT یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رساناست این کشفی بسیار مهم برای مطالعه اساسی و خواص کاربردی این پلیمر است. فیلم‌هایی با کیفیت بالا، پایداری حرارتی و شفافیت این پلیمر در گستره نور مرئی موجب می‌شود که کاربرد آن در دستگاه‌های الکترونیکی مانند الکترودهای انعطاف‌پذیر، لایه‌ی بافر در OLEDs، نمایشگرهای الکتروکرومیک، ابرخازن‌ها و ترانزیستورها مناسب باشد. علاوه بر آن، می‌توان از PEDOT به عنوان پوشش آنتی‌استاتیک برای لامپ‌های اشعه کاتدی برای جلوگیری از جذب غبار، پنجره‌های الکتروکرومیک، حفاظت از خوردگی و وسایل فتوولتائیک استفاده کرد [۱۷و۱۸].

همان‌طور که قبلاً بیان شده است هدایت فیلم (۳و۴- اتیلن دی‌اکسی تیوفن) با اضافه کردن اتیلن-گلیکول به محلول آبی فیلم PEDOT افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شده بعد از غوطه‌ور ساختن فیلم PEDOT خشک شده در اتیلن گلیکول برای مدت زمان کوتاه نیز رسانایی افزایش یافته است. که این افزایش رسانایی از $0.4 \frac{S}{cm}$ تا $200 \frac{S}{cm}$ می‌باشد. برای فیلم EG-PEDOT: PSS که در خلأ یا به وسیله‌ی حرارت ۸۰-۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شده است نیز افزایش رسانایی مشاهده شده است. از این‌رو، این مساله نشان می‌دهد که فرآیند پس از تشکیل نقشی در افزایش هدایت ندارد [۱۸].

امروزه تحقیقات تجربی به طور عمده روی بهبود خاصیت رسانایی PEDOT متمرکز شده‌اند که این کارها با استفاده از روش‌های سنتز جدید مانند: پلیمریزاسیون فاز بخار، سنتز آنزیمی، کوپلیمریزاسیون، کریستاله شدن و استفاده از حلال‌های قطبی برای سنتز امکان‌پذیر است [۱۷].

۱-۲-۱- سنتز مونومر EDOT

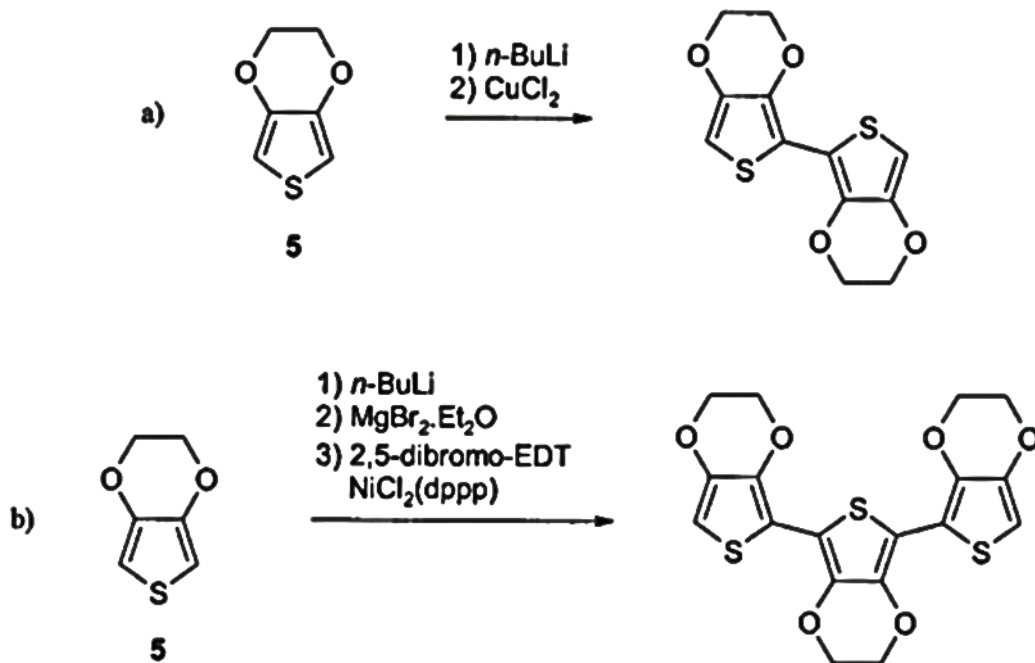
اگرچه چندین روش برای تهیه EDOT وجود دارد ولی مراحل یک روش سنتز استراتژیک، در شکل (۱-۴) نشان داده شده است که از تیودی گلیکولیک اسید برای سنتز ۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن شروع شده و تا مرحله ۵ پیش برده شده است. EDOT دارای نقطه جوش 225°C می باشد [۱۶].



شکل (۱-۵) مراحل سنتز ۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن (EDOT) [۱۶].

برای تهیه ی پلیمر PEDOT، ابتدا مونومر EDOT اکسید شده و به رادیکال کاتیون تبدیل می-شود. سپس در مرحله ی دوم رادیکال کاتیون واسطه سریعاً به رادیکال مونومر و کاتیون مونومر تبدیل می گردد. رادیکال مونومر در پتانسیل مناسب الکترون از دست داده و به کاتیون مونومر تبدیل می شود . کاتیون مونومر ایجاد شده با یک مونومر واکنش می دهد و دایمر تشکیل می شود. دایمر حاصل از پروتون زدایی سریعاً با مولکول های مونومر در پتانسیل مناسب تریمر شده و تشکیل الیگومرها و یا پلیمرهای نامحلول را می دهد [۱۹]. همچنین برای بهبود خواص پلیمرهای تهیه شده، مقداری مواد

افزودنی به آن اضافه می‌کنند. در شکل (۵-۱) واکنش تشکیل الیگومرهای EDOT نشان داده شده است.



شکل (۶-۱). واکنش تهیه (a) دی ۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن [۱۶] و (b) تری ۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن از مونومر EDOT [۱۶].

۱-۲-۲- اثر دما بر رسانایی الکتریکی فیلم PEDOT

طبق آزمایشات انجام شده مشخص گردیده است که رسانایی الکتریکی فیلم PEDOT بسته به شرایط دمایی تغییر می‌کند. به طوری که قابلیت رسانایی بالا برای این پلیمر در دماهای بالا به دست می‌آید. به طور مثال، بر اساس آزمایشاتی که محققان انجام داده‌اند مشخص شده است که همزمان با فرآیند سرد سازی فیلم PEDOT از 21°C تا 150°C - رسانایی این مولکول نیز از $0.32 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ به $0.65 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ کاهش یافته است، زیرا در دماهای پایین بعضی از الکترون‌های موضعی انرژی حرارتی کافی برای غلبه بر سد هایی که توسط چاه پتانسیل به وجود آمده‌اند را ندارند لذا پرش به سایت همسایه کمتر صورت می‌گیرد. بنابراین از آنجا که فرآیند هدایت در دماهای پایین شامل غلبه بر

سدهای بین الکترون‌های موضعی می‌باشد در نتیجه رسانایی الکتریکی فیلم PEDOT در دماهای پایین کاهش می‌یابد [۲۰].

۱-۳- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی زیر مجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن با بهره‌مندی از علوم کامپیوتری، روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه روابط شیمیایی با هم آمیخته شده- اند [۲۱]. بر اساس تعریف رایج، مولکول‌ها ترکیبی از اتم‌ها هستند اما در واقع 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 متفاوت هستند، 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 موارد زیر را محاسبه کند.

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

^۱ Coulomb Interaction

^۲ Conformation

در شیمی محاسباتی تنها سیستم‌هایی به طور دقیق قابل محاسبه‌اند که از یک ذره، و یا دو ذره که با وارد کردن سیستم مختصات " مرکز جرم " و مختصات نسبی می‌تواند به دو مسأله تک ذره ای کاذب تفکیک شوند، تشکیل شده باشند. راه حل‌های عددی تا دقت معینی (که می‌تواند خیلی بالا باشد از آن جا 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 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 دسته از 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 [۲۱].

شیمی محاسباتی بر استخراج نتایج مرتبط با مسائل شیمیایی متمرکز است و به طور مستقیم در توسعه‌ی روش‌های تئوری جدید تاثیرگذار نیست. البته یک اثر متقابل بین شیمی نظری سنتی و شیمی محاسباتی وجود دارد. توسعه‌ی مدل‌های تئوری جدید ممکن است مسائل جالب و جدیدی را برای مطالعه فراهم سازد و نتایج حاصل از محاسبات ممکن است محدودیت‌ها را آشکار ساخته و اصلاحاتی را در تئوری‌های اساسی در ذهن ایجاد کند. با توجه به دقت دلخواه و طبیعت سیستم مورد مطالعه، یک شخص امروزه می‌تواند اطلاعات مفیدی درباره‌ی سیستم‌هایی شامل بیش از چند هزار ذره به دست آورد [۲۱].

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 [۲۲]. دو حوزه‌ی وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آن‌ها اختصاص دارد: مکانیک مولکولی^۱ و نظریه‌ی ساختار الکترونی^۲ (مکانیک کوانتومی^۳).

روش‌های مکانیک مولکولی برای پیش‌بینی ساختار و خواص مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک بهره می‌برند و محاسباتی را انجام می‌دهند که به برهم‌کنش‌های بین هسته‌ای مربوط می‌شود و صریحاً در مورد الکترون‌های یک سیستم مولکولی بحث نمی‌کند. 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 [۲۳].

۱-۳-۱- 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 [۲۴]. 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 [۲۵]. برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با

^۱ Molecular Mechanics

^۲ Electronic Structure Theory

^۳ Quantum Mechanics

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:

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad (۴-۱)$$

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

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

۱-۳-۱-۱- روش‌های آغازین^۷

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

^۱ E. Schrodinger

^۲ Hamiltonian Operator

^۳ Eigenequation

^۴ Eigenfunction

^۵ Eigenvalue

^۶ Born-Oppenheimer

^۷ Ab initio

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_{in}e^2}{r_{in}} \right] \Psi = E\Psi \quad (5-1)$$

که در آن n شماره مربوط به هسته‌ها و i و j به الکترون‌ها مربوط است. در معادله‌ی (5-1) اولین جمله عبارت است از عملگر انرژی مربوط به انرژی سنتیکی 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 [26].

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 هارتزی-فاک می‌باشد [23].

۱-۳-۱-۲- روش‌های نیمه تجربی^۱

اگرچه روش‌های نیمه تجربی در شیمی کوانتومی بر پایه‌ی اصول هارتزی-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

^۱Experimental half

هامیلتونی واقعی استفاده می‌کنند. این نوع روش‌ها بسیار بااهمیت هستند، زیرا برای مولکول‌های بزرگ، روش‌های کامل هارتری-فاک بدون این تقریب‌ها بسیار زمان‌بر می‌باشند [۲۷].

۱-۳-۱-۳- نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)^۱

نظریه‌ی تابعی چگالی مبتنی بر قضیه‌ای است که هوهنبرگ^۲ و کوهن^۳ در سال ۱۹۶۴ به اثبات رساندند. بر پایه‌ی این نظریه به‌جای تابع موج، تابع چگالی الکترون‌های دستگاه چند الکترونی در کلیه‌ی محاسبات به‌عنوان 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) [۲۸].

در ادامه‌ی این تحقیقات، کوهن و شام^۴ 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 درمینان حاصل از این توابع، اوربیتال‌های کوهن-شام نام دارند. این اوربیتال‌ها از حل معادلات تک الکترونی $F_{ks} \varphi_{ks,i} = \epsilon_{ks,i} \varphi_{ks,i}$ حاصل می‌شوند که در آن F_{ks} ، عملگر کوهن-شام، عملگری یک الکترونی و متشکل از چندین جمله است. یکی از این جملات پتانسیل تبادلی-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 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 [۲۱].

^۱ Density Functional Theory

^۲ Hohenberg

^۳ Kohn

^۴ Sham

۱-۳-۲- 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 تأثیرات 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 [۲۳].

۱-۳-۳- 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، از طرف دیگر 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 زمان-

^۱ Basis Set

^۲ Slater Type Function

^۳ Gaussian Type Function

بر 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 [۲۱].

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

مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده با اضافه کردن 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. معمولاً 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 قطبیده نوع d اضافه می‌شود، در حالی که به اتم-های هیدروژن، توابع p و به فلزات واسطه توابع f اضافه می‌شود. توابع قطبیده‌ی اضافه شده پس از نماد G و به صورت دو (*) نشان داده می‌شوند. علامت ستاره‌ی اول مربوط به افزودن یک دسته اوربیتال قطبیده به اتم‌های غیر هیدروژنی و علامت ستاره‌ی دوم بیان‌گر افزودن اوربیتال قطبیده به اتم‌های هیدروژنی است. همچنین می‌توان این نمادها را به صورت نماد d، P در کنار مجموعه‌های پایه نیز نشان داد [۲۱].

نماد دیگری که ممکن است در مجموعه‌ی پایه دیده شود علامت + است که یک تابع p بزرگ-تر 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 [۲۹].

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 خواص مناسب و کاربردهای فراوان ارائه شده برای پلی (۴و۳- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) و همچنین با توجه به توسعه‌ی روز افزون استفاده از دیودهای نشر نور آلی (OLED) و کاربرد پلیمرهای رسانا با شفافیت بالا و پایداری حرارتی مناسب به عنوان جزء اصلی این تجهیزات، انجام محاسبات نظری برای بررسی عوامل موثر بر خواص این نوع پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق خواص EDOT و الیگومرهای متشکل از آن تا زنجیره‌های هشت‌تایی مورد محاسبه قرار گرفته است. این محاسبات شامل محاسبات ژئومتری، خواص الکترونی، خواص ترموشیمیایی، خواص طیف مرئی و فرابنفش و همچنین اثر دما بر رسانایی الکتریکی و آنتالپی استاندارد تشکیل (ΔH°_f) در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین برای این دسته از مولکول‌ها می‌باشد. از این‌رو در فصل بعدی روش انجام محاسبات توضیح داده می‌شود.

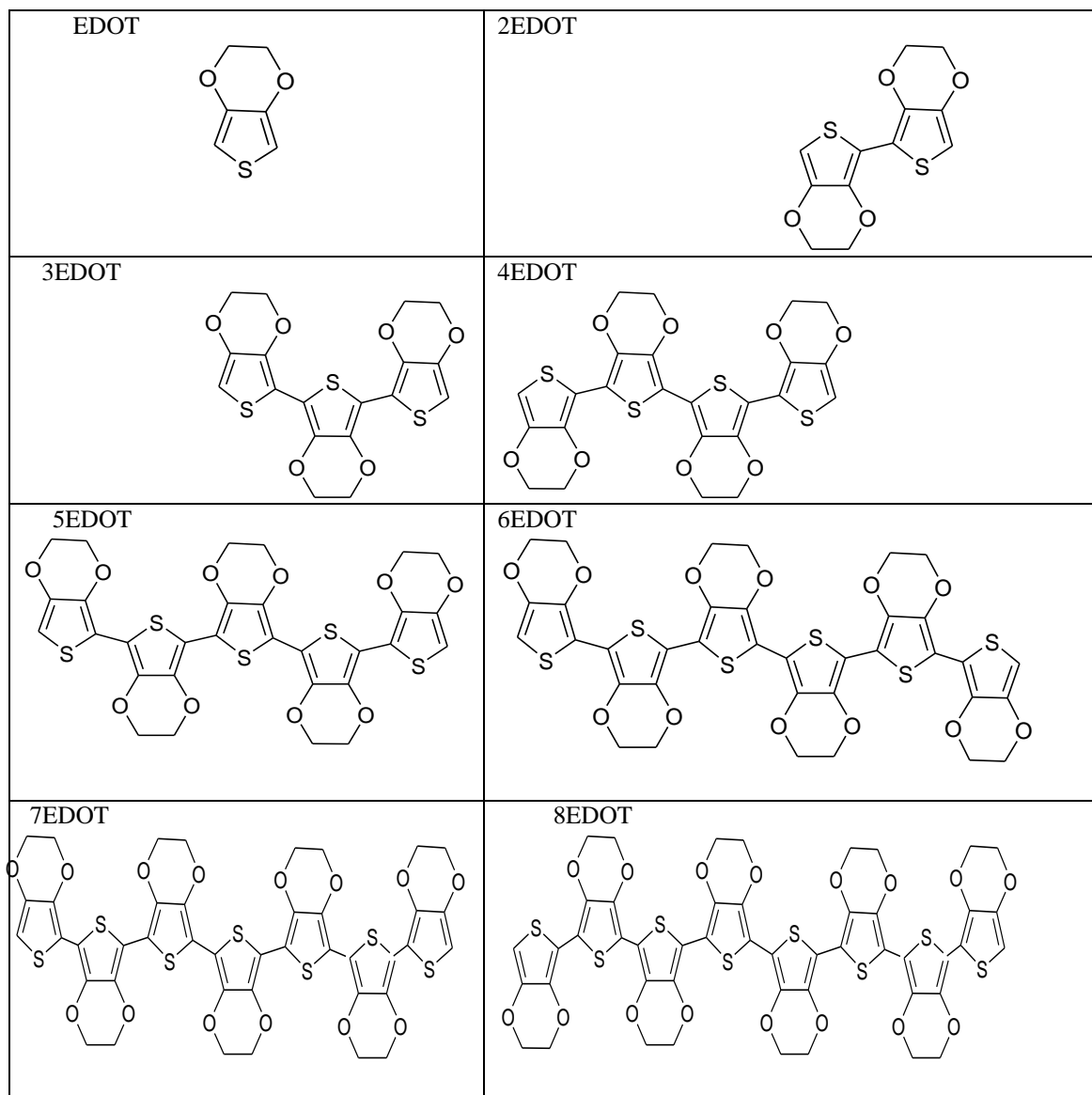
۲- فصل دوم

روش محاسبات

۱-۲- مولکول‌های مورد مطالعه

ساختار شیمیایی مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در شکل (۱-۲) نشان داده شده

است.



شکل (۱-۲) نمایش مولکول‌های مورد مطالعه

۲-۲- روش محاسبات

همان‌طور که در فصل یک اشاره شد هدف این پایان‌نامه بررسی خواص ساختاری و الکترونی و همچنین خواص ترموشیمی مولکول ۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن و الیگومرهای آن از دایمر تا اوکتامر در گستره دمایی ۵۰ تا ۴۰۰ کلوین است که این موضوع با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی انجام می‌گیرد. جهت انجام محاسبات از روش نظریه‌ی تابعی چگالی همراه با مجموعه پایه‌های 6-311G(d,p) و 6-311++G(d,p) استفاده گردید. برای این منظور از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ تحت سیستم عامل لینوکس استفاده گردید.

جهت سهولت، نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در جدول

(۱-۲) آورده شده است که در آن، EDOT مخفف ۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن می‌باشد.

جدول (۱-۲) نماد به کار رفته برای نشان دادن مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه		
نماد	تعریف	گونه
EDOT	EDOT	مونومر
2EDOT	di-EDOT	دایمر
3EDOT	tri-EDOT	تریمر
4EDOT	tetra-EDOT	تترامر
5EDOT	penta-EDOT	پنتامر
6EDOT	hexa-EDOT	هگزامر
7EDOT	hepta-EDOT	هپتامر
8EDOT	octa-EDOT	اوکتامر

در ابتدا، به دلیل تسریع و صرفه‌جویی در زمان انجام محاسبات، انرژی الکترونی مونومر و مدت

زمان انجام محاسبات آن جهت انتخاب بهترین مجموع تابع پایه محاسبه گردید که نتایج آن در جدول

(۲-۲) گزارش شده است. بررسی نتایج جدول (۲-۲) نشان می‌دهد که انرژی الکترونی به دست آمده

برای مجموع تابع $6-311++G^{**}$ نسبت به سایر مجموعه پایه‌ها دارای پایداری بیشتری است.

جدول (۲-۲) محاسبه انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای EDOT با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت.

مجموعه پایه	انرژی الکترونی (هارتری)	زمان محاسبه (دقیقه)
B3LYP/3-21+G	-۷۷۶/۸۰۸۵	۱:۵۱
B3LYP/6-31G**	-۷۸۰/۸۲۰۴	۲:۲۸
B3LYP/6-31+G**	-۷۸۰/۸۳۶۳	۴:۵۰
B3LYP/6-31++G**	-۷۸۰/۸۴۶۴	۵:۱۶
B3LYP/6-311G	-۷۸۰/۷۸۱۶	۱:۳۰
B3LYP/6-311G*	-۷۸۰/۹۲۵۶	۳:۷
B3LYP/6-311G**	-۷۸۰/۹۳۴۷	۳:۴۰
B3LYP/6-311+G**	-۷۸۰/۹۴۴۲	۷:۴۰
B3LYP/6-311++G**	-۷۸۰/۹۴۴۵	۷:۴۸

علاوه بر این، جهت اطمینان از پایداری ساختارهای بهینه شده، محاسبات فرکانس ارتعاشی بر روی تمام گونه‌های مورد مطالعه انجام شد. نتایج به دست آمده برای مقادیر فرکانس‌های حقیقی نشان دهنده ساختار بهینه به دست آمده برای مولکول‌های مورد مطالعه می‌باشند. همچنین برای به دست آوردن اطلاعات ترموشیمی مولکول‌های مورد نظر در گستره دمایی متفاوت از محاسبات فرکانس ارتعاشی استفاده شد که با توجه به نتایج به دست آمده و همچنین بر اساس امکانات سخت افزاری در دسترس و نیز زمان انجام محاسبات، روش DFT و سطح نظری $B3LYP/6-311G^{**}$ برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد.

یکی از خواص ترموشیمی که در این پایان‌نامه مورد بررسی قرار گرفته است آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد مطالعه در گستره دمایی ذکر شده می‌باشد که برای EDOT و الیگومرهای آن در فاز گازی بر اساس واکنش ایزودسمیک^۱ محاسبه شده است که جزئیات روش آن در صفحه‌ی ۶۱ پیوست آورده شده است. در ادامه، خواص هندسی و خواص الکترونی و همچنین خواص طیف UV/vis با استفاده از روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای مولکول‌های مورد مطالعه محاسبه گردید که نتایج به دست آمده در فصل سوم مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهند گرفت.

^۱ Isodesmic

۳ - فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- خواص ساختار هندسی بهینه شده EDOT و الیگومرهای آن

بعد از انتخاب روش و مشخص شدن بهترین مجموعه پایه، در این بخش به بررسی ویژگی‌های

ساختاری مولکول‌های مورد مطالعه در سطح نظری $B3LYP/6-311++G^{**}$ می‌پردازیم.

۳-۱-۱- مسطح بودن

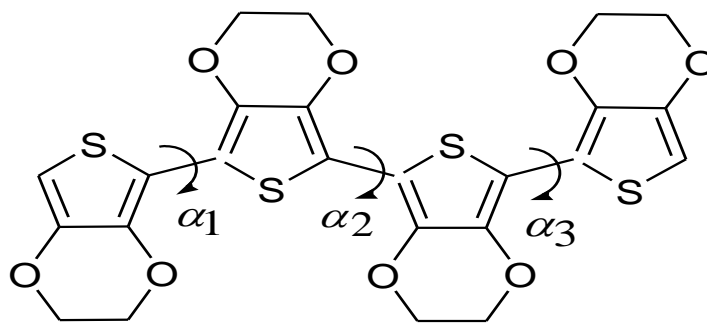
یکی از عوامل تاثیر گذار بر رسانایی سیستم‌های الکترونی π -مزدوج، مسطح بودن زنجیره‌های

مولکولی آنها است که با مقادیر زاویه‌ی دو وجهی یا پیچشی α^1 نشان داده می‌شود. مقادیر زاویه‌ی

α نشان دهنده‌ی میزان پیچش دو صفحه مجاور مونومرهای تشکیل دهنده زنجیره پلیمری است. در

شکل (۳-۱) موقعیت زاویه‌ی پیچشی بین حلقه‌های EDOT در تترامر ۳و۴-تیلن دی‌اکسی تیوفن

(4EDOT) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) نمایش زاویه‌ی پیچشی α_1 ، α_2 و α_3 بین حلقه‌های EDOT در تترامر 4EDOT

برای سهولت در مقایسه‌ی زاویه‌ی پیچشی در طول یک زنجیره‌ی الیگو (۳و۴-تیلن دی‌اکسی-

تیوفن)، مقادیر میانگین زاویه‌ی پیچشی ($\bar{\alpha}$) دایمر تا اوکتامر در جدول (۳-۱) آورده شده است.

¹Torsional angle

جدول (۱-۳) میانگین زوایای دو وجهی (برحسب درجه) برای حالت‌های خنثی و باردار الیگو EDOT.

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
دیمر	۱۷۹/۸۲	۱۷۹/۰۰	۱۷۹/۶۳
تریمر	۱۷۹/۹۰	۱۷۹/۷۹	۱۷۹/۹۸
تترامر	۱۷۹/۳۱	۱۷۹/۰۶	۱۷۹/۵۸
پنتامر	۱۷۹/۷۴	۱۷۹/۶۹	۱۷۹/۵۷
هگزامر	۱۷۹/۷۴	۱۷۹/۵۳	۱۷۹/۶۱
هپتامر	۱۷۹/۶۶	۱۷۹/۸۳	۱۷۹/۲۳
اوکتامر	۱۷۹/۱۲	۱۷۹/۹۱	۱۷۹/۰۳

با توجه به مقادیر جدول (۱-۳) مشاهده می‌شود پیچشی در ساختار الیگومرهای EDOT خنثی و همچنین نوع دوپه شده (رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون) وجود ندارد لذا پیش‌بینی می‌شود پلیمر ۳و۴- اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن از ساختار مسطحی برخوردار باشد.

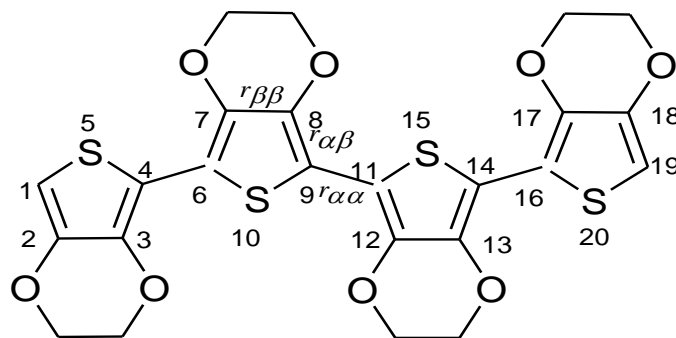
۳-۱-۲- پارامتر تناوب پیوند

پارامتر مهم دیگر در ارتباط با ساختار مولکولی سیستم‌های π -مزدوج، پارامتر تناوب پیوند δ است که به صورت اختلاف طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن همجوار در طول زنجیره پلیمری تعریف می‌شود [۳۰]. هر چه مقدار δ کوچک‌تر باشد متناظر با مزدوج شدن بهتر سیستم الکترون‌های π در الیگومرهای مورد مطالعه است. در اینجا دو پارامتر تناوب پیوند درون حلقه-ای δ_{intra} و بین حلقه‌ای δ_{inter} به صورت زیر تعریف می‌گردد:

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

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

که $r_{\alpha\beta}$ طول پیوند C=C و $r_{\beta\beta}$ طول پیوند C-C درون حلقه‌ای و $r_{\alpha\alpha}$ طول پیوند C-C بین حلقه‌ای است که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) نمایش طول پیوندهای $r_{\beta\beta}$ ، $r_{\alpha\beta}$ و $r_{\alpha\alpha}$ و شماره گذاری اتم‌ها در تترامر 4EDOT

میانگین پارامتر تناوب پیوند درون حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{intra}$ ، و بین حلقه‌ای، $\bar{\delta}_{inter}$ ، الیگومرهای مورد مطالعه برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۲-۳) گزارش شده است.

جدول (۲-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند $\bar{\delta}$ (بر حسب آنگستروم) در طول یک زنجیره‌ی الیگومری.

رادیکال آنیون		رادیکال کاتیون		خنثی		حالت
$\bar{\delta}_{inter}$	$\bar{\delta}_{intra}$	$\bar{\delta}_{inter}$	$\bar{\delta}_{intra}$	$\bar{\delta}_{inter}$	$\bar{\delta}_{intra}$	گونه
-۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۶۷	-۰/۰۱۸۷	۰/۰۱۱۱	۰/۰۷۱۸	۰/۰۵۶۸	دایمر
۰/۰۰۹۲	۰/۰۱۵۶	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۹۹	۰/۰۶۰۶	۰/۰۴۹۹	تریمر
۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۶۸	۰/۰۰۹۶	۰/۰۱۲۵	۰/۰۵۸۲	۰/۰۴۵۹	تترامر
۰/۰۲۰۸	۰/۰۱۷۶	۰/۰۱۵۴	۰/۰۱۳۶	۰/۰۵۶۲	۰/۰۴۳۴	پنتامر
۰/۰۲۴۰	۰/۰۱۸۱	۰/۰۱۹۳	۰/۰۱۴۳	۰/۰۵۳۶	۰/۰۴۱۴	هگزامر
۰/۰۲۶۸	۰/۰۱۹۰	۰/۰۲۲۷	۰/۰۱۵۹	۰/۰۵۲۴	۰/۰۴۰۶	هپتامر
۰/۰۲۹۵	۰/۰۲۰۹	۰/۰۲۵۸	۰/۰۱۷۵	۰/۰۴۰۴	۰/۰۴۰۲	اوکتامر

نتایج جدول (۲-۳) نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومر مقدار $\bar{\delta}_{inter}$ و $\bar{\delta}_{intra}$ برای الیگومرهای خنثی کاهش می‌یابد که بیان‌گر افزایش خاصیت مزدوج شدن سیستم π و بهبود خواص مربوط به رسانایی در این مولکول‌ها است. همچنین در حالت‌های دوپه شده (حالت‌های کاتیونی و آنیونی) نسبت به حالت خنثی نیز مقادیر $\bar{\delta}_{inter}$ و $\bar{\delta}_{intra}$ کوچک‌تر می‌شود که به معنی آن است که طول پیوندهای یگانه و دوگانه در سیستم π -مزدوج حالت دوپه شده به هم نزدیک‌تر هستند و انتظار افزایش رسانایی و بهبود در ساختار و خواص الکترونی آن‌ها وجود دارد.

۳-۱-۳- ضریب کینوئیدی

پارامتر دیگری که مرتبط با سیستم مزدوج پیوندهای کربن-کربن در الیگومرهای مورد مطالعه می‌باشد ضریب کینوئیدی f_n است که به صورت زیر تعریف می‌گردد [۳۱]:

$$f_n = \frac{\bar{R}_{\text{Singlet}}}{\bar{R}_{\text{Doublet}}} \quad (3-3)$$

که در معادله‌ی بالا \bar{R}_{Singlet} ، متوسط طول پیوندهای یگانه کربن-کربن در زنجیره‌ی مزدوج و \bar{R}_{Doublet} ، متوسط طول پیوندهای دوگانه کربن-کربن در طول یک زنجیره‌ی مزدوج می‌باشد. هرچه میزان ضریب کینوئیدی f_n ، محاسبه شده به عدد یک نزدیک‌تر باشد مزدوج شدن بهتر صورت می‌گیرد. مقادیر پارامتر f_n برای الیگومرهای EDOT در سه حالت خنثی، تقویت شده‌ی نوع p (رادیکال کاتیون) و نوع n (رادیکال آنیون) در جدول (۳-۳) گزارش شده است و مقادیر \bar{R}_{Singlet} و \bar{R}_{Doublet} در جدول (۱) پیوست موجود می‌باشد.

جدول (۳-۳) مقادیر ضریب کینوئیدی f_n برای الیگومرها در حالت‌های خنثی، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون الیگو (۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن).

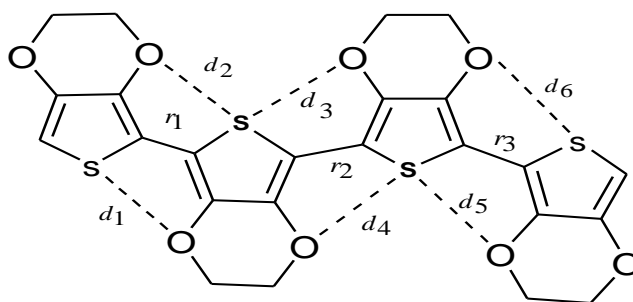
گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
دیمر	۱/۰۴۵۱	۱/۰۰۵	۱/۰۱۰۸
تریمر	۱/۰۴۱۰	۱/۰۰۸۳	۱/۰۱۲۴
تترامر	۱/۰۳۸۵	۱/۰۱۰۵	۱/۰۱۴۲
پنتامر	۱/۰۳۷۰	۱/۰۱۱۸	۱/۰۱۵۶
هگزامر	۱/۰۳۵۸	۱/۰۱۳۶	۱/۰۱۶۶
هپتامر	۱/۰۳۵۱	۱/۰۱۴۹	۱/۰۱۷۶
اوکتامر	۱/۰۳۵۰	۱/۰۱۶۵	۱/۰۱۹۱

نتایج جدول (۳-۳) نشان می‌دهد که ضریب f_n در الیگو (۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) خنثی با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش یافته و به واحد نزدیک‌تر می‌شود. همچنین در حالت دوپه شده نسبت به حالت خنثی نیز مقدار f_n کوچک‌تر می‌شود که این موضوع تایید می‌کند که فرآیند دوپه

شدن باعث بهبود خاصیت رسانایی الکتریکی در پلیمرها می‌شود. نتایج به دست آمده از بررسی ضریب کینوئیدی با نتایج بررسی پارامتر تناوب پیوند مطابقت داشته و روند هر دو پارامتر بهبود سیستم مزدوج در الیگومرهای دوپه شده به ویژه در حالت دوپه شده نوع p را نشان می‌دهد.

۳-۱-۴- فاصله‌ی بین حلقه‌ای

با توجه به اهمیت ساختار این دسته از مولکول‌ها، فاصله‌ی بین واحدهای تکرار شونده الیگومر به وسیله طول پیوندهای بین حلقه‌ای^۱ در سیستم π -مزدوج زنجیره‌ی الیگومرهای مورد مطالعه قرار گرفت. طول پیوند کربن-کربن بین حلقه‌ای (r_i) در ساختار بهینه شده‌ی این ترکیبات در سطح نظری B3LYP/6-311++G** در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳) نمایش طول پیوند C-C بین حلقه‌ای و فاصله‌ی S...O در تترامر 4EDOT.

در تمام موارد، طول پیوند کربن-کربن بین حلقه‌ای در یک زنجیره‌ی الیگومری مورد محاسبه قرار گرفت که جهت سهولت فقط میانگین طول پیوند کربن-کربن بین حلقه‌ای برای حالت‌های خنثی و کاتیونی در جدول (۴-۳) آورده شده است. همچنین فاصله‌ی بین هریک از اتم‌های اکسیژن و گوگرد (d) در ساختار بهینه‌ی الیگومرهای مورد مطالعه محاسبه گردید که برای بررسی بهتر مقدار میانگین این پارامتر در جدول (۴-۳) گزارش شده است.

^۱ Inter-ring Bond

جدول (۳-۴) مقادیر متوسط طول پیوندهای کربن-کربن بین حلقه‌های (\bar{r}_i) و فاصله‌ی S...O (\bar{d}) برای الیگو EDOT (بر حسب آنگستروم).

حالت	خنثی	رادیکال کاتیون		گونه
		\bar{d}	\bar{r}	
دیمر	۱/۴۴۲۰	۲/۹۵۴۳	۱/۳۹۷۷	۲/۹۱۴۳
تریمر	۱/۴۳۹۴	۲/۹۵۰۵	۱/۴۰۶۶	۲/۹۱۰۷
تترامر	۱/۴۳۷۷	۲/۹۴۷۷	۱/۴۱۰۹	۲/۹۱۲۲
پنتامر	۱/۴۳۶۹	۲/۹۴۷۳	۱/۴۱۳۹	۲/۹۱۵۵
هگزامر	۱/۴۳۶۲	۲/۹۴۷۲	۱/۴۱۵۸	۲/۹۱۷۶
هپتامر	۱/۴۳۵۸	۲/۹۴۶۰	۱/۴۱۷۵	۲/۹۲۰۳
اوکتامر	۱/۴۳۵۲	۲/۹۴۲۷	۱/۴۱۸۵	۲/۹۱۸۷

نتایج جدول (۳-۴) حاکی از آن است که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری برای مولکول‌های خنثی میانگین فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن و گوگرد نشان داده شده در شکل (۳-۳) کاهش یافته است که این کاهش، ناشی از فشردگی حلقه‌های تیوفنی الیگومرهای مورد مطالعه می‌باشد. اما برای گونه‌های باردار مشاهده می‌شود که با بزرگ شدن الیگومر میانگین فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن و گوگرد به خاطر افزایش متوسط فاصله‌ی بین حلقه‌های تیوفنی افزایش یافته است. بنابراین در گونه‌های باردار با بزرگ شدن الیگومر، طول زنجیر مزدوج افزایش یافته است که این موضوع نشان‌دهنده‌ی آن می‌باشد که انتقال بار با سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد. همچنین داده‌های جدول (۳-۴) حاکی از آن است که گونه‌های خنثی به خاطر کاهش و گونه‌های باردار به خاطر افزایش میانگین فاصله‌ی بین حلقه‌های تیوفنی در طول زنجیره‌ی الیگومری به ترتیب دارای فرم کینوئیدی و بنزوئیدی می‌باشند.

۳-۲- خواص الکترونی EDOT والیگومرهای آن

۳-۲-۱- اوربیتال‌های پیشانی

همان طور که مشخص شده است بر اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی، دو نوار انرژی^۱ 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 اتمی هستند. اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت که از آن به عنوان شکاف انرژی (HLG=ELUMO- EHOMO) نام می‌برند یکی از مهم‌ترین خصوصیات در پلیمرهای رسانا می‌باشد [۳۲]. به عبارت دیگر انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) نقش مهمی در رسانایی والیگومرهای مورد بررسی ایفا می‌کند. به همین جهت، بررسی شکاف انرژی در مطالعه پلیمرهای رسانا اهمیت خاصی دارد زیرا هر اندازه این شکاف کوچک‌تر باشد جا به جایی الکترون در آن راحت‌تر بوده و در نتیجه میزان رسانایی افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های پیشانی HOMO و LUMO و شکاف انرژی برای سه حالت خنثی، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون مولکول‌های مورد نظر در جدول (۳-۵) گزارش شده است.

جدول (۳-۵) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و HLG (بر حسب eV) برای الیگو (۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن).

گونه	خنثی			رادیکال کاتیون			رادیکال آنیون		
	HOMO	LUMO	HLG	HOMO	LUMO	HLG	HOMO	LUMO	HLG
دایمر	-۰/۱۹۰۴	-۰/۰۴۲۹	۰/۱۴۷۵	-۰/۳۵۱۶	-۰/۲۱۱۶	۰/۱۳۸۹	۰/۰۴۶۹	۰/۰۷۰۵	۰/۰۲۳۵
تریمر	-۰/۱۷۳۹	-۰/۰۵۳۴	۰/۱۲۰۶	-۰/۳۰۵۶	-۰/۱۹۳۹	۰/۱۱۱۷	۰/۰۲۵۴	۰/۰۶۴۴	۰/۰۳۸۹
تترامر	-۰/۱۶۴۷	-۰/۰۵۸۹	۰/۱۰۵۷	-۰/۲۷۷۹	-۰/۱۸۱۵	۰/۰۹۶۴	۰/۰۱۰۱	۰/۰۵۷۷	۰/۰۴۷۶
پنتامر	-۰/۱۵۸۹	-۰/۰۶۲۴	۰/۰۹۶۴	-۰/۲۵۹۲	-۰/۱۷۲۲	۰/۰۸۷۰	-۰/۰۰۰۶	۰/۰۴۹۶	۰/۰۵۰۲
هگزامر	-۰/۱۵۴۸	-۰/۰۶۴۷	۰/۰۹۰۱	-۰/۲۴۵۵	-۰/۱۶۴۹	۰/۰۸۰۶	-۰/۰۰۸۳	۰/۰۳۴۳	۰/۰۴۲۷
هپتامر	-۰/۱۵۲۰	-۰/۰۶۶۲	۰/۰۸۵۸	-۰/۲۳۵۱	-۰/۱۵۸۸	۰/۰۷۶۳	-۰/۰۱۴۲	۰/۰۲۲۲	۰/۰۳۶۴
اوکتامر	-۰/۱۴۶۸	-۰/۰۶۳۵	۰/۰۸۳۳	-۰/۲۲۴۵	-۰/۱۵۰۸	۰/۰۷۳۷	-۰/۰۱۴۴	۰/۰۱۷۱	۰/۰۳۱۵

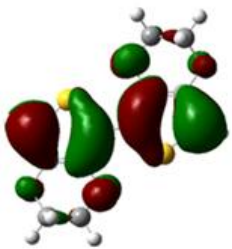
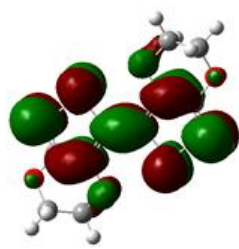
^۱ Energy Band

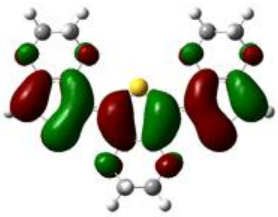
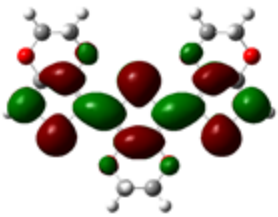
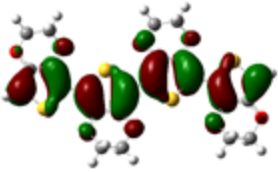
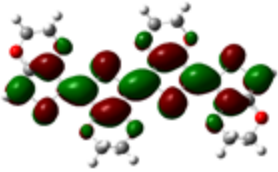
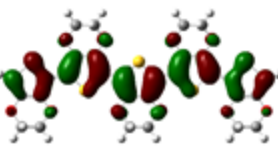
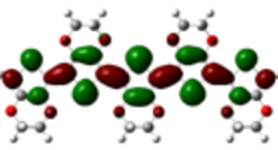
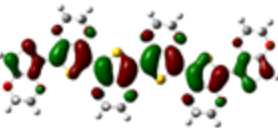
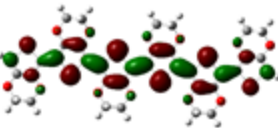
^۲ Valance Band

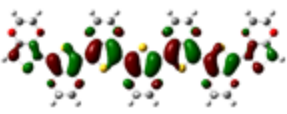
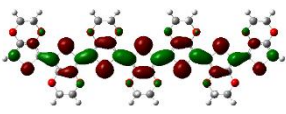
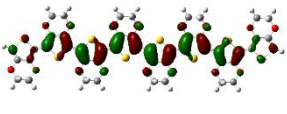
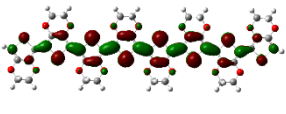
^۳ Conduction Band

با توجه به مقادیر محاسبه شده در جدول (۳-۵) مشاهده می‌شود که در حالت خنثی انرژی HOMO با افزایش طول زنجیر الیگومری افزایش و انرژی LUMO کاهش می‌یابد و همچنین مقدار شکاف انرژی با افزایش طول زنجیره الیگومر کاهش می‌یابد در نتیجه جابه‌جایی الکترون در آن‌ها راحت‌تر صورت می‌گیرد که این امر موجب افزایش رسانایی در زنجیره‌های بزرگ‌تر می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که مقدار HLG برای حالت‌های دوپه شده (گونه‌ی باردار) نسبت به حالت دوپه نشده کاهش بیشتری دارد که نشان دهنده‌ی رسانایی بیشتر این الیگومرها در حالت تقویت شده است.

در شکل (۳-۴) دیاگرام چگالی بار اوربیتال‌های پیشانی نشان داده شده است. با بررسی شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای الیگومرهای خنثی مشاهده می‌کنیم که HOMO خاصیت اوربیتال‌های π -پیوندی و LUMO خاصیت اوربیتال‌های π^* -ضد پیوندی را نمایش می‌دهند. همچنین در شکل (۳-۴) دیده می‌شود که چگالی بار HOMO بیشتر روی جزء‌های دهنده الکترون ساختار الیگومر یعنی پیوندهای دوگانه و اتم‌های اکسیژن و چگالی بار LUMO بیشتر بر روی پیوندهای اتصالی بین واحدهای مونومری متراکم شده است. از طرفی استقرار قوی چگالی بار اوربیتال‌های HOMO و LUMO به ترتیب بر روی جزء‌های دهنده و پیوندهای اتصالی بین واحدهای مونومری، بیان‌گر تجمع متقارن اوربیتال‌های پیشانی در ساختار الیگومرهای مورد مطالعه می‌باشد که این موضوع هم‌صفحه بودن واحدهای تشکیل دهنده‌ی پلیمر مورد نظر را نشان می‌دهد.

گونه	اوربیتال‌های HOMO	اوربیتال‌های LUMO
2EDOT		

3EDOT		
4EDOT		
5EDOT		
6EDOT		

7EDOT		
8EDOT		

شکل (۳-۴) دباگرام اوربیتال‌های پیشانی الیگومرهای EDOT (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین).

۳-۲-۲- انرژی های یونیزاسیون و الکترون خواهی

در فرایند تقویت پلیمرهای رسانا، مشخص شده است تزریق الکترون و ایجاد حفره در ساختار پلیمرها باعث بهبود سیستم π -مزدوج و همچنین تمایل به مسطح‌تر شدن نسبت به حالت خنثی می‌شود [۳۳]. در این بخش با بررسی پتانسیل یونش (IP) و الکترون خواهی (EA) سد انرژی برای تزریق حفره‌ها و الکترون‌ها در EDOT و الیگومرهای آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. پتانسیل یونش و الکترون خواهی به طور قابل توجهی با میزان خارج کردن یا استخراج الکترون (وارد کردن یا تزریق حفره) برای تشکیل نیمه رساناهای نوع p و وارد کردن یا تزریق الکترون (خارج کردن یا استخراج حفره) برای تشکیل نیمه رساناهای نوع n ارتباط دارد [۳۴].

در این بررسی، انرژی یونیزاسیون به صورت اختلاف انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر کاتیونی (واکنش ۳-۴) و انرژی الکترون خواهی به صورت اختلاف انرژی بین الیگومر خنثی و الیگومر آنیونی (واکنش ۳-۵) محاسبه شده است.



که M ، M^{+} و M^{-} به ترتیب نماد گونه خنثی، رادیکال کاتیون و رادیکال آنیون هستند. مقادیر IP و EA برای EDOT و الیگومرهای آن در جدول (۳-۶) گزارش شده است.

جدول (۳-۶) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون خواهی محاسبه شده برای EDOT و الیگومرهای آن.

EA/Hartree	IP/Hartree	گونه
۰/۰۱۸۸	۰/۲۹۰۵	مونومر
۰/۰۰۳۵	۰/۲۳۹۲	دیمر
-۰/۰۱۳۷	۰/۲۱۴۵	تریمر
-۰/۰۲۴۱	۰/۱۹۹۹	تترامر
-۰/۰۳۱۲	۰/۱۹۰۲	پنتامر
-۰/۰۳۶۲	۰/۱۸۳۳	هگزامر
-۰/۰۳۳۹	۰/۱۷۸۳	هپتامر
-۰/۰۳۸۶	۰/۱۷۲۴	اوکتامر

مقادیر پتانسیل یونش گزارش شده در جدول (۳-۶) حاکی از آن است که افزایش طول زنجیره الیگومری موجب کاهش پتانسیل یونش می شود که این امر باعث سهولت تزریق حفره می گردد. همچنین بررسی انرژی الکترون خواهی نشان می دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری، انرژی الکترون خواهی روند افزایشی نشان می دهد که متناسب با سهولت انتقال الکترون (بار منفی) است. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که در این الیگومرها سهولت تزریق حفره و الکترون داریم که در بهبود تقویت نوع p و n موثر می باشد.

۳-۲-۳- توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌ها

توزیع یکنواخت بار الکتریکی روی حلقه‌های مونومر در طول زنجیره الیگومر در ایجاد جدایی بار و افزایش ممان دوقطبی که موجب تسهیل انتقال بار می‌گردد موثر است [۳۵]. در این بخش توزیع بار الکتریکی روی هر یک از واحدهای تکرار شونده در طول زنجیره‌های الیگومری برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی مورد بررسی قرار گرفته است، که به ترتیب در جداول (۷-۳)، (۸-۳) و (۹-۳) گزارش شده است.

جدول (۷-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌ها در حالت خنثی.

گونه	EDOT ₁	EDOT ₂	EDOT ₃	EDOT ₄	EDOT ₅	EDOT ₆	EDOT ₇	EDOT ₈
دیمر	-۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۰۲						
تریمر	-۰/۲۴۴	۰/۴۸۷	-۰/۲۴۴					
تترامر	-۰/۲۴۸	۰/۲۴۸	۰/۲۴۸	-۰/۲۴۸				
پنتامر	-۰/۲۱۸	۰/۱۸۷	۰/۰۶۱	۰/۱۸۷	-۰/۲۱۸			
هگزامر	-۰/۱۹۴	۰/۱۶۶	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۱۶۵	-۰/۱۹۳		
هپتامر	-۰/۱۹۵	۰/۱۶۹	۰/۰۳۲	-۰/۰۱۲	۰/۰۳۲	۰/۱۶۹	-۰/۱۹۵	
اوکتامر	-۰/۰۲۶	۰/۰۱۹	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۱۹	-۰/۰۲۶

جدول (۸-۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هر یک از حلقه‌ها در حالت کاتیونی.

گونه	EDOT ₁	EDOT ₂	EDOT ₃	EDOT ₄	EDOT ₅	EDOT ₆	EDOT ₇	EDOT ₈
دیمر	۰/۵۰۰	۰/۵۰۰						
تریمر	۰/۱۰۷	۰/۷۸۵	۰/۱۰۷					
تترامر	۰/۰۱۷	۰/۴۸۳	۰/۴۸۳	۰/۰۱۷				
پنتامر	-۰/۰۰۷	۰/۳۶۷	۰/۲۸۰	۰/۳۶۷	-۰/۰۰۷			
هگزامر	-۰/۰۲۲	۰/۳۰۸	۰/۲۱۵	۰/۲۱۵	۰/۳۰۸	-۰/۰۲۲		
هپتامر	-۰/۰۵۳	۰/۲۹۲	۰/۱۸۸	۰/۱۴۵	۰/۱۸۸	۰/۲۹۲	-۰/۰۵۳	
اوکتامر	۰/۰۹۴	۰/۱۳۲	۰/۱۳۳	۰/۱۴۱	۰/۱۴۱	۰/۱۳۳	۰/۱۳۲	۰/۰۹۴

جدول (۳-۹) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها در حالت آنیونی.

گروه	EDOT ₁	EDOT ₂	EDOT ₃	EDOT ₄	EDOT ₅	EDOT ₆	EDOT ₇	EDOT ₈
دیمر	-۰/۵۰۰	-۰/۵۰۰						
تریمر	-۰/۵۷۰	۰/۱۴۰	-۰/۵۷۰					
تترامر	-۰/۴۹۹	-۰/۰۰۱	-۰/۰۰۱	-۰/۴۹۹				
پنتامر	-۰/۴۱۹	-۰/۰۰۱	-۰/۱۶۳	-۰/۰۰۱	-۰/۴۱۹			
هگزامر	-۰/۳۶۲	-۰/۰۱۱	-۰/۱۴۹	-۰/۱۴۹	۰/۰۱۱	-۰/۳۶۲		
هپتامر	-۰/۳۳۸	۰/۰۳۱	-۰/۱۱۸	-۰/۱۵۱	-۰/۱۱۸	۰/۰۳۱	-۰/۳۳۸	
اوکتامر	-۰/۱۵۲	-۰/۰۹۶	-۰/۱۲۲	-۰/۱۳۰	-۰/۱۳۰	-۰/۱۲۲	-۰/۰۹۶	-۰/۱۵۲

نتایج حاصل از بررسی داده‌های موجود در جداول فوق نشان‌گر آن است که در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی توزیع بار یکنواخت بر روی حلقه‌های میانی مشتقات الیگومری صورت گرفته است. همچنین مشاهده می‌کنیم که با افزایش طول زنجیره الیگومری توزیع بار بر روی واحدهای تکرار شونده یکنواخت‌تر است که نشان‌دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار در زنجیره الیگومری است. در نتیجه می‌توان پیش‌بینی کرد که با تشکیل پلی (۳ و ۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ($n > 10^3$)، توزیع بار در طول زنجیره‌های پلیمری از یکنواختی بیشتری برخوردارند.

۳-۴- خواص طیف مرئی-فرابنفش EDOT و الیگومرهای آن

به منظور درک انتقالات الکترونی و بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه انجام محاسبات TD-DFT روش موثری می‌باشد. انجام این محاسبات طیف UV/Vis شبیه سازی شده مولکول و اطلاعاتی نظیر 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 به خصوص اولین حالت برانگیخته که مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO می‌باشد [۳۳]. طیف الکترونی مولکول، شامل انتقالات الکترون لایه‌ی والانس، در ناحیه‌ی UV/Vis رخ می‌دهد. انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به این ناحیه می‌باشد. هرگاه سطح انرژی π^* در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ پایدارتر از سطح انرژی π باشد فاصله‌ی بین ترازهای انرژی کمتر

شده و برای انجام این انتقالات انرژی کمتری لازم است در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی و فرکانس‌های کمتر) می‌رود به عبارت دیگر یک جابجایی قرمز مشاهده می‌شود. این طیف به صورت تئوری با انجام محاسبات TD-DFT قابل پیش‌بینی است.

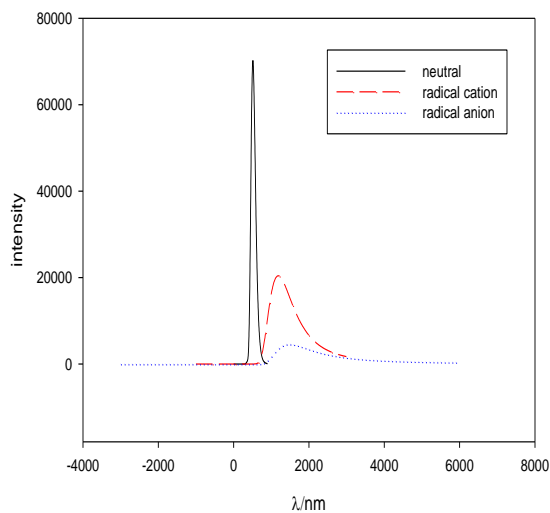
محاسبات طیف UV/Vis الیگومرهای مورد مطالعه با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-311++G** برای سه تراز برانگیخته‌ی اول مولکول‌های مورد مطالعه انجام شد. مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم، مقادیر انرژی جذب و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۳-۱۰) آورده شده است.

جدول (۳-۱۰) مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم (بر حسب nm) و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g بر حسب

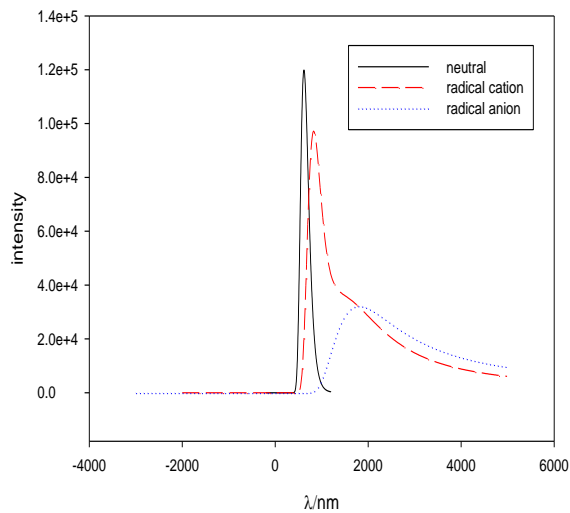
. (ev)						
آنیونی		کاتیونی		خنثی		حالت
E_g	λ_{\max}	E_g	λ_{\max}	E_g	λ_{\max}	گونه
۰/۱۸۰۶	۶۸۶۵/۱۰	۱/۱۶۷۷	۱۰۶۱/۷۷	۳/۸۰۶۴	۳۲۵/۷۳	دیمر
۰/۶۴۶۷	۱۹۱۷/۱۶	۱/۴۷۶۴	۸۳۹/۷۸	۳/۰۹۵۹	۴۰۰/۴۸	تریمر
۰/۹۲۴۹	۱۳۴۰/۵۱	۱/۲۹۴۵	۹۵۷/۷۵	۲/۶۸۹۱	۴۶۱/۰۵	تترامر
۰/۷۴۹۷	۱۶۵۳/۸۴	۱/۰۴۳۹	۱۱۸۷/۷۴	۲/۴۲۴۲	۵۱۱/۴۴	پنتامر
۰/۸۶۶۶	۱۴۳۰/۷۵	۰/۹۶۰۴	۱۲۹۰/۹۵	۲/۲۳۸۷	۵۵۳/۸۳	هگزامر
۰/۷۰۵۹	۱۷۵۶/۵۱	۰/۷۹۰۷	۱۵۶۷/۹۸	۲/۱۰۴۶	۵۸۹/۱۰	هپتامر
۰/۶۸۹۲	۱۷۹۹/۰۶	۰/۷۶۱۷	۱۶۲۷/۷۹	۲/۰۰۵۸	۶۱۸/۱۴	اوکتامر

نتایج حاصل از مقایسه مقادیر خواص طیفی جدول (۳-۱۰) نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری در حالت خنثی روند افزایشی در λ_{\max} و همچنین روند کاهش‌ی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌گردد. همچنین میزان افزایش λ_{\max} و کاهش انرژی‌های جذب در حالت‌های کاتیونی و آنیونی (دوپه شده) به ترتیب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار است که این موضوع، بهبود 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 پنتامر و اوکتامر در سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر الیگومرها در شکل (۱) پیوست موجود می‌باشند.



a)5EDOT



b)8EDOT

شکل (۳-۵) نمایش طیف‌های UV/Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای الیگومرهای 5EDOT

(a) و (b) 8EDOT در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی.

۳-۵- خواص ترموشیمی^۱ EDOT و الیگومرهای آن

یک روش موثر جهت بررسی خواص ترموشیمی در یک گستره‌ی دمایی برای مولکول‌های مورد مطالعه، محاسبه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی به همراه اعمال دستور دمایی متفاوت می‌باشد. انجام این محاسبات اطلاعات مفیدی از قبیل انرژی گرمایی، آنتالپی، آنتروپی (S)، انرژی آزاد گیبس (G)، انرژی نقطه صفر (ZPE) و... را در فشار یک اتمسفر در اختیار ما قرار می‌دهد. همچنین می‌توان سایر خواص ترمودینامیکی نظیر گرمای واکنش و آنتالپی استاندارد تشکیل مولکول‌ها را با استفاده از کمیت‌های فوق به دست آورد.

اثر دما روی خواص ترموشیمی^۳ و^۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن و الیگومرهای آن به روش B3LYP/6-311G** مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در جداول (۲) تا (۸) پیوست گزارش شده است. به عنوان نمونه، خواص ترموشیمی اوکتا^۳ و^۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن در جدول (۳-۱۱) آورده شده است. داده‌های جدول (۳-۱۱) نشان می‌دهد، که در دماهای بالا مقادیر آنتالپی و آنتروپی مثبت‌تر و مقادیر انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است، لذا با توجه به مقادیر آنتالپی انتظار می‌رود که مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل به سمت مقادیر مثبت جابجا شود.

جدول (۳-۱۱) مقادیر خواص ترموشیمی اوکتا^۳ و^۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

S° (cal/mol.K)	G° (Hartree)		$T(K)$
	H°	G°	
۱۳۴/۰۵۱	-۶۲۳۸/۶۰۹۴	-۶۲۳۸/۶۲۰۰	۵۰
۱۸۸/۴۶۳	-۶۲۳۸/۶۰۲۹	-۶۲۳۸/۶۳۳۰	۱۰۰
۲۳۵/۸۹۵	-۶۲۳۸/۵۹۳۵	-۶۲۳۸/۶۴۹۹	۱۵۰
۲۸۰/۱۸۳	-۶۲۳۸/۵۸۱۲	-۶۲۳۸/۶۷۰۵	۲۰۰
۳۲۲/۵۲۶	-۶۲۳۸/۵۶۶۰	-۶۲۳۸/۶۹۴۵	۲۵۰
۳۶۱/۹۸۵	-۶۲۳۸/۵۴۸۸	-۶۲۳۸/۷۲۰۸	۲۹۸
۴۰۳/۲۸۸	-۶۲۳۸/۵۲۷۴	-۶۲۳۸/۷۵۲۴	۳۵۰
۴۴۲/۰۰۹	-۶۲۳۸/۵۰۴۳	-۶۲۳۸/۷۸۶۱	۴۰۰

^۱ Thermochemistry Properties

همچنین اثر طول زنجیر الیگومر روی خواص ترموشیمی ۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در گستره-
 ی دمایی ۵۰ تا ۴۰۰ کلوین مورد بررسی قرار گرفت. در جدول (۳-۱۲) مقادیر داده‌های ترموشیمی
 الیگومرهای مورد مطالعه در دمای ۳۵۰ کلوین نشان داده شده است. داده‌های حاصل از محاسبات
 برای سایر دماها در جداول (۹) تا (۱۵) پیوست گزارش شده است. نتایج جدول (۳-۱۲) نشان‌گر آن
 است که با افزایش طول زنجیر الیگومری مقادیر آنتروپی و انرژی نقطه صفر به سمت مقادیر مثبت‌تر و
 مقادیر آنتالپی و انرژی آزاد گیبس به سمت مقادیر منفی‌تر جابجا شده است. بنابراین، با توجه به
 مقادیر مشاهده شده برای آنتالپی انتظار می‌رود که مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل به سمت مقادیر
 منفی‌تر جابجا شود.

جدول (۳-۱۲) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمای
 ۳۵۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۱۳۳/۶۲۹	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۱۰۶	-۱۵۶۰/۵۸۵۱	دیمر
۱۷۸/۷۹۳	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۱۷۹۸	-۲۳۴۰/۲۷۹۶	تریمر
۲۲۲/۷۴۶	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۴۹۴	-۳۱۱۹/۹۷۳۶	تترامر
۲۶۸/۱۵۵	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۱۸۹	-۳۸۹۹/۶۶۸۴	پنتامر
۳۱۴/۳۳۱	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۱۸۸۳	-۴۶۷۹/۳۶۳۶	هگزامر
۳۵۷/۲۹۳	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۸۵۸۰	-۵۴۵۹/۰۵۷۳	هپتامر
۴۰۳/۲۸۸	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۲۷۴	-۶۲۳۸/۷۵۲۴	اوکتامر

۳-۵-۱- آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی^۱ در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین

مشخص گردیده است که پایداری ترمودینامیکی ترکیبات به مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل
 آنها در فاز گازی وابسته است [۳۶]. لذا هر چه آنتالپی استاندارد تشکیل در فاز گازی $\Delta H_f^\circ(g)$ برای
 یک ترکیب منفی‌تر باشد آن ترکیب از پایداری ترمودینامیکی بیشتری برخوردار است. از اینرو، مقادیر

^۱ Gas-Phase standard enthalpy of formation

آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی الیگومرها در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین محاسبه گردید نتایج آن در جدول (۳-۱۳) آورده شده است.

جدول (۳-۱۳) مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل (بر حسب کیلو کالری بر مول) برای ۳ و ۴-تیلن دی اکسی تیوفن و الیگومرهای آن در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

T/K	مونومر	دایمر	تریمر	تترامر	پنتامر	هگزامر	هپتامر	اوکتامر
۵۰	-۱۰۵/۰۱	-۲۰۷/۳۲	-۳۱۰/۱۳	-۴۱۳/۰۷	-۵۱۶/۰۱	-۶۱۸/۸۸	-۷۲۱/۹۴	-۸۲۴/۸۲
۱۰۰	-۱۰۴/۴۳	-۲۰۵/۷۲	-۳۰۷/۵۷	-۴۰۹/۵۵	-۵۱۱/۵۳	-۶۱۳/۳۹	-۷۱۵/۵۶	-۸۲۳/۹۱
۱۵۰	-۱۰۳/۴۴	-۲۰۳/۴۹	-۳۰۳/۹۱	-۴۰۴/۵۳	-۵۰۵/۱۴	-۶۰۵/۶۹	-۷۰۶/۴۳	-۸۰۶/۹۹
۲۰۰	-۱۰۲/۶۱	-۲۰۱/۹۰	-۳۰۱/۱۲	-۴۰۰/۷۳	-۵۰۰/۲۶	-۵۹۹/۸۱	-۶۹۹/۴۷	-۷۹۹/۰۱
۲۵۰	-۱۰۱/۶۲	-۱۹۹/۰۳	-۲۹۶/۸۸	-۳۹۱/۹۰	-۴۹۲/۹۰	-۵۹۰/۸۱	-۶۸۸/۹۱	-۷۸۶/۸۹
۲۹۸	-۱۰۰/۵۵	-۱۹۶/۶۴	-۲۹۳/۱۱	-۳۸۹/۸۳	-۴۸۶/۴۲	-۵۸۳/۰۸	-۶۷۹/۸۱	-۷۷۶/۴۰
۳۵۰	-۹۹/۵۴	-۱۹۴/۱۸	-۲۸۹/۲۲	-۳۸۴/۴۸	-۴۷۹/۶۹	-۵۷۴/۸۳	-۶۷۰/۱۷	-۷۶۵/۳۱
۴۰۰	-۹۸/۳۹	-۱۹۱/۷۰	-۲۸۵/۳۲	-۳۷۶/۲۱	-۴۷۲/۹۹	-۵۶۶/۷۴	-۶۶۰/۶۸	-۷۵۴/۴۹

نتایج جدول (۳-۱۳) نشان می دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری، مقدار $\Delta H_f^\circ(g)$ منفی تر شده، لذا الیگومرهای بزرگ تر دارای پایداری بیشتری هستند بنابراین انتظار می رود پلیمر ۳ و ۴-تیلن دی اکسی تیوفن از پایداری ترمودینامیکی برخوردار باشد. همچنین مشخص شده است که با افزایش دما مقدار گرمای آزاد شده یا $\Delta H_f^\circ(g)$ مثبت تر شده، که بیان گر کاهش پایداری ترمودینامیکی مولکول های مورد مطالعه در دماهای بالاتر است.

۳-۵-۲- تاثیر دما بر رسانایی الکتریکی

با توجه به کاربرد پلی (۳ و ۴-تیلن دی اکسی تیوفن) به عنوان یک فیلم پلیمری در تجهیزات الکترونوری نظیر دیودهای نشر نوری و سنسورها، در این بخش به مطالعه تغییر رسانایی الکتریکی آن در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین می پردازیم. در سال ۲۰۱۵، گزارشی از کاربردهای فتوولتاییک فیلم کامپوزیت شامل PEDOT در حضور حلال ارائه گردید [۳۷]. در این گزارش مشخص گردید که

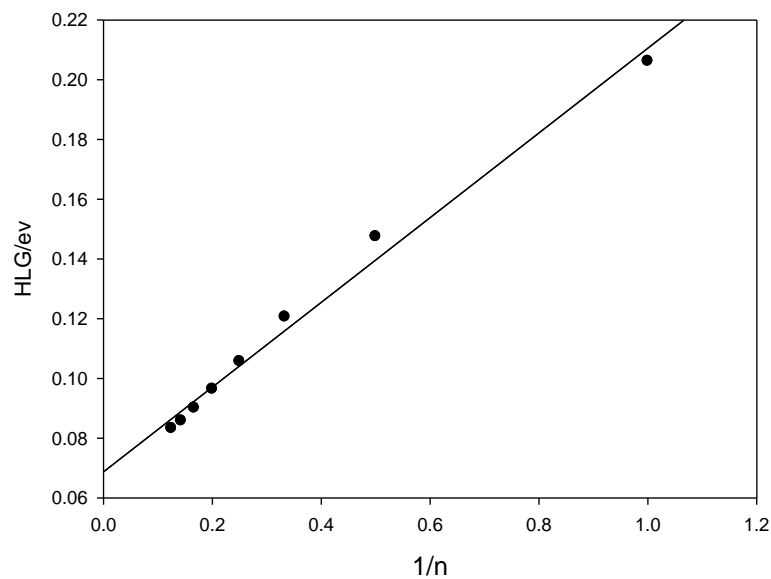
رسانایی فیلم مورد نظر به دما وابسته است و این وابستگی به صورت تجربی در دماهای بالاتر از ۳۰۰ کلوین به صورت زیر می‌باشد:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad (۶-۳)$$

که در معادله‌ی فوق، σ_0 فاکتور پیش‌نمایی، E_a انرژی فعال‌سازی گرمایی، T دما بر حسب کلوین و k ثابت بولتزمن می‌باشد [۳۷]. در این خصوص، برای پیش‌بینی رسانایی پلیمر PEDOT در دماهای مختلف از شکل لگاریتمی معادله (۶-۳) به صورت زیر استفاده شد:

$$\ln\left(\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{kT} \quad (۷-۳)$$

که در این تحقیق، E_a به عنوان سد انرژی HOMO و LUMO پلیمر PEDOT در نظر گرفته شد. مقادیر فوق‌نیز از برونیابی منحنی مقادیر محاسبه‌شده سد انرژی HOMO و LUMO مشتقات الیگومر در سطح نظری $B3LYP/6-311++G^*$ به دست آمد که در شکل (۶-۳) نشان داده شده است.

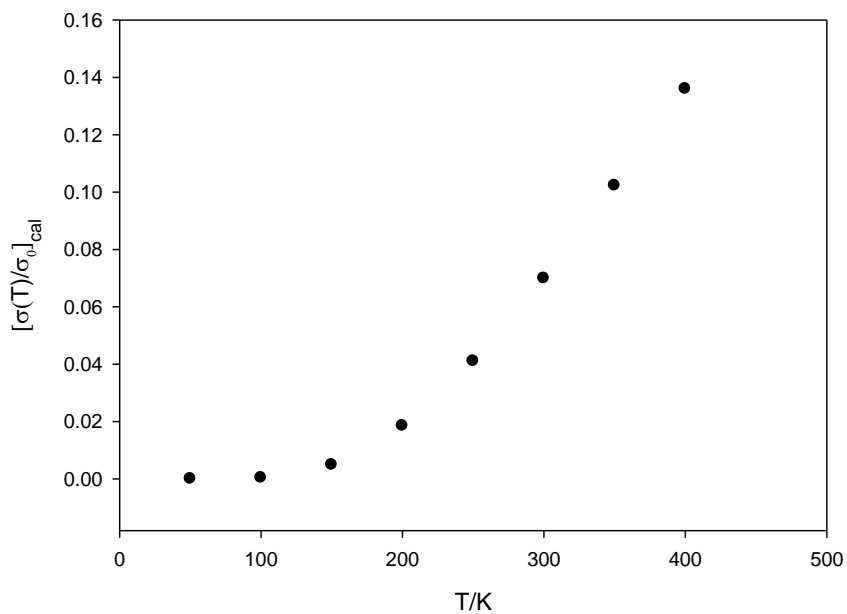


شکل (۶-۳) نمودار مقادیر محاسبه‌شده سد انرژی HOMO و LUMO مشتقات الیگومر.

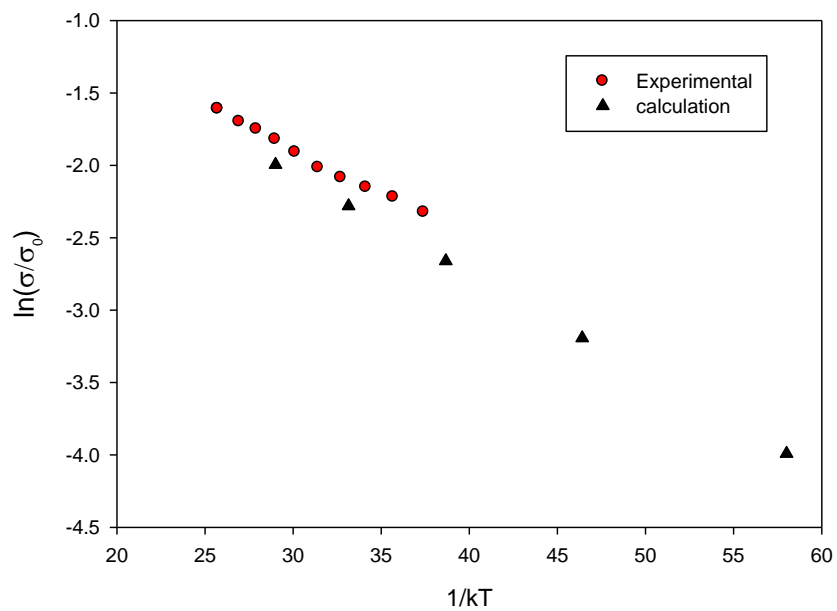
مقادیر محاسبه شده $\ln(\frac{\sigma(T)}{\sigma_0})$ و $\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}$ در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین در جدول (۱۴-۳) آورده شده است. نتایج جدول (۱۴-۳)، وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی پلیمر PEDOT را نشان می‌دهد. در واقع نتایج حاکی از آن است که تغییر دما بر رسانایی پلیمر مورد نظر تاثیرگذار است. لذا همان طور که در جدول فوق مشاهده می‌شود با افزایش دما مقدار رسانایی افزایش یافته است، که این روند افزایشی در شکل (۷-۳) نیز نشان داده شده است. همچنین، مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده آن در شکل (۸-۳) مقایسه شده است. همان طور که از شکل (۸-۳) مشاهده می‌شود مشخص است رفتار مقادیر نظری و تجربی رسانایی الکتریکی پلیمر بر حسب دما منطبق بر یکدیگر است به طوری که با افزایش دما، رسانایی افزایش می‌یابد. همچنین مقایسه صورت گرفته نشان‌گر آن است که از لحاظ عددی، مقادیر نظری به دست آمده تطابق خوبی با مقادیر تجربی آن دارد.

جدول (۱۴-۳) مقادیر محاسبه شده رسانایی الکتریکی پلی (۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) در سطح نظری B3LYP/6-311G++(d,p).

$\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}$	$\ln(\frac{\sigma(T)}{\sigma_0})$	T(K)
$1/1679 \times 10^{-5}$	-۱۵/۹۶۲۹	۵۰
$3/4175 \times 10^{-4}$	-۷/۹۸۱۴	۱۰۰
$4/8881 \times 10^{-3}$	-۵/۳۲۱۰	۱۵۰
۰/۰۱۸۵	-۳/۹۹۰۷	۲۰۰
۰/۰۴۱۱	-۳/۱۹۲۶	۲۵۰
۰/۰۶۹۹	-۲/۶۶۰۵	۳۰۰
۰/۱۰۲۲	-۲/۲۸۰۴	۳۵۰
۰/۱۳۶۰	-۱/۹۹۵۴	۴۰۰



شکل (۷-۳) نمودار $\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}$ محاسبه شده برای PEDOT در دماهای مختلف.



شکل (۸-۳) مقایسه مقادیر تجربی و محاسبه شده رسانایی الکتریکی پلیمر PEDOT بر حسب $(kT)^{-1}$.

۳-۶- نتیجه گیری

در این پایان نامه به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی الیگومرهای ۳ و ۴-اتیلن-دی اکسی تیوفن پرداخته شده است. نتایج بررسی پارامترهای ساختاری الیگومرهای مورد مطالعه شامل زوایای پیچشی، پارامتر تناوب پیوند، ضریب کینوئیدی و طول پیوند کربن-کربن بین حلقه‌های نشان می‌دهد که زوایای پیچشی برای هر سه حالت به 180° یا ساختار مسطح نزدیک می‌باشد. با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومر خنثی طول پیوندهای یگانه و دوگانه به هم نزدیک‌تر بوده که بیان‌گر افزایش خاصیت مزدوج شدن سیستم الکترون‌های π می‌باشد. این نتیجه برای حالت‌های دوپه شده بهتر مشاهده می‌شود که بهبود خواص مربوط به رسانایی در این مولکول‌ها را نشان می‌دهد. ویژگی‌های الکترونی مورد مطالعه شامل انرژی اوربیتال‌های پیشانی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌های اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن در زنجیره‌ی الیگومری می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که شکاف انرژی با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومر کاهش می‌یابد در نتیجه انتظار افزایش رسانایی در زنجیره‌های الیگومر بزرگ‌تر وجود دارد. علاوه بر این، مقدار شکاف انرژی برای هر دو حالت دوپه شده (n و p)، از کاهش بیشتری نسبت به حالت دوپه نشده برخوردار است. این رفتار نشان‌دهنده‌ی سهولت جابجایی حامل‌های بار الکتریکی در آن‌ها و در نتیجه افزایش رسانایی در حالت تقویت شده می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی نیز نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری سهولت تزریق حفره و الکترون در حالت‌های تقویت شده نوع p و n بیشتر است. مقادیر به دست آمده برای توزیع بار الکتریکی روی حلقه‌های ۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن در طول زنجیره‌های الیگومری حاکی از آن است که در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی توزیع بار الکتریکی یکنواخت صورت گرفته است. همچنین با افزایش اندازه الیگومر، توزیع بار الکتریکی بین حلقه‌ها، یکنواخت‌تر است که نشان‌دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار در زنجیره‌ی الیگومری است. با بررسی خواص طیف UV/Vis این دسته از

الیگومرها مشخص گردید که با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری مقادیر طول طول موج ماکزیمم (λ_{\max}) افزایش و مقادیر انرژی‌های جذب کاهش می‌یابد. همچنین در مقایسه با حالت خنثی، در حالت‌های دوپه شده به ترتیب λ_{\max} و انرژی‌های جذب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار هستند که این موضوع بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی در ساختارهای پلیمری حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه می‌باشد. بررسی خواص ترموشیمی این دسته از مولکول‌ها در گستره دمایی ۴۰۰-۵۰ کلوین، نشان‌دهنده‌ی آن است که الیگومرهای بزرگ‌تر از پایداری بیشتری برخوردار هستند. علاوه بر این، با افزایش دما پایداری ترمودینامیکی الیگومرهای مورد مطالعه کاهش یافته است. روند پیش‌بینی شده تغییر رسانایی پلیمر EDOT بر حسب دما در فاز گازی و در سطح نظری $B3LYP/6-311++G^{**}$ در مقایسه با روند تجربی از توافق خوبی برخوردار می‌باشد. به طور کلی، نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرآیند دوپه شدن پلیمرها، خاصیت رسانایی آن‌ها را افزایش می‌دهد به طوری که با افزایش طول زنجیر پلیمری، خواص آن‌ها بهبود می‌یابد.

۳-۷- آینده‌نگری

- ❖ مطالعه اثر استخلاف‌ها بر خواص ساختاری و الکترونی و ترموشیمی PEDOT.
- ❖ مطالعه اثر حلال در روش‌های محاسباتی آتی.
- ❖ محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی و ترموشیمی کامپوزیت‌های PEDOT.

پیوست‌ها

جدول (۱) مقادیر \bar{R}_{Doublet} و \bar{R}_{Singlet} (بر حسب آنگستروم) برای الیگو (۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) در حالت های خنثی، کاتیونی و آنیونی.

رادیکال آنیون		رادیکال کاتیون		خنثی		الیگومر
\bar{R}_{Doublet}	\bar{R}_{Singlet}	\bar{R}_{Doublet}	\bar{R}_{Singlet}	\bar{R}_{Doublet}	\bar{R}_{Singlet}	
۱/۳۹۱۵	۱/۴۰۶۵	۱/۳۹۷۳	۱/۴۰۴۹	۱/۳۷۰۲	۱/۴۳۲۰	دیمر
۱/۳۹۰۶	۱/۴۰۷۹	۱/۳۹۴۹	۱/۴۰۶۵	۱/۳۷۳۴	۱/۴۲۹۷	تریمر
۱/۳۸۹۷	۱/۴۰۹۵	۱/۳۹۳۴	۱/۴۰۸۱	۱/۳۷۵۳	۱/۴۲۸۲	تترامر
۱/۳۸۹۱	۱/۴۱۰۷	۱/۳۹۲۲	۱/۴۰۸۷	۱/۳۷۶۵	۱/۴۲۷۴	پنتامر
۱/۳۸۸۶	۱/۴۱۱۶	۱/۳۹۱۵	۱/۴۱۰۴	۱/۳۷۷۳	۱/۴۲۶۷	هگزامر
۱/۳۸۸۱	۱/۴۱۲۶	۱/۳۹۱۵	۱/۴۱۰۴	۱/۳۷۷۹	۱/۴۲۶۳	هپتامر
۱/۳۸۶۸	۱/۴۱۳۳	۱/۳۸۹۲	۱/۴۱۲۲	۱/۳۷۷۵	۱/۴۲۵۹	اوکتامر

جدول (۲) مقادیر خواص ترموشیمی هپتا ۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

S° (cal/mol.K)	H°		G° (Hartree)	$T(K)$
۱۲۱/۶۸۴	-۵۴۵۸/۹۲۹۷	-۵۴۵۸/۹۲۹۴		۵۰
۱۶۹/۳۳۵	-۵۴۵۸/۹۲۴۱	-۵۴۵۸/۹۵۱۰		۱۰۰
۲۱۰/۸۲۱	-۵۴۵۸/۹۱۵۸	-۵۴۵۸/۹۶۶۲		۱۵۰
۲۴۹/۵۵۶	-۵۴۵۸/۹۰۵۰	-۵۴۵۸/۹۸۴۶		۲۰۰
۲۸۶/۶۰۱	-۵۴۵۸/۸۹۱۷	-۵۴۵۹/۰۰۵۹		۲۵۰
۳۲۱/۱۳۵	-۵۴۵۸/۸۷۶۷	-۵۴۵۹/۰۲۹۳		۲۹۸
۳۵۷/۲۹۳	-۵۴۵۸/۸۵۸۰	-۵۴۵۹/۰۵۷۳		۳۵۰
۳۹۱/۱۹۷	-۵۴۵۸/۸۳۷۷	-۵۴۵۹/۰۸۷۱		۴۰۰

جدول (۳) مقادیر خواص ترموشیمی هگزا ۳ و ۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

S° (cal/mol.K)	H°		G° (Hartree)	$T(K)$
۱۱۲/۷۵۲	-۴۶۷۹/۲۴۹۷	-۴۶۷۹/۲۵۸۶		۵۰
۱۵۳/۴۹۵	-۴۶۷۹/۲۴۴۸	-۴۶۷۹/۲۶۹۳		۱۰۰
۱۸۸/۹۴۰	-۴۶۷۹/۲۳۷۸	-۴۶۷۹/۲۸۳۰		۱۵۰
۲۲۲/۰۶۱	-۴۶۷۹/۲۲۸۶	-۴۶۷۹/۲۹۹۳		۲۰۰
۲۵۳/۷۶۷	-۴۶۷۹/۲۱۷۲	-۴۶۷۹/۳۱۸۳		۲۵۰
۲۸۱/۳۵۰	-۴۶۷۹/۲۰۴۴	-۴۶۷۹/۳۳۸۱		۲۹۸
۳۱۴/۳۳۱	-۴۶۷۹/۱۸۸۳	-۴۶۷۹/۳۶۳۶		۳۵۰
۳۴۳/۳۹۸	-۴۶۷۹/۱۷۰۹	-۴۶۷۹/۳۸۹۸		۴۰۰

جدول (۴) مقادیر خواص ترموشیمی پنتا ۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

S° (cal/mol.K)	H°	G° (Hartree)	$T(K)$
۱۰۰/۲۸۷	-۳۸۹۹/۵۶۹۹	-۳۸۹۹/۵۷۸۰	۵۰
۱۳۴/۲۴۱	-۳۸۹۹/۵۶۵۹	-۳۸۹۹/۵۸۷۴	۱۰۰
۱۶۳/۷۲۲	-۳۸۹۹/۵۶۰۱	-۳۸۹۹/۵۹۹۲	۱۵۰
۱۹۱/۲۷۶	-۳۸۹۹/۵۵۲۴	-۳۸۹۹/۶۱۳۴	۲۰۰
۲۱۷/۶۷۴	-۳۸۹۹/۵۴۳۰	-۳۸۹۹/۶۲۹۷	۲۵۰
۲۴۲/۳۲۰	-۳۸۹۹/۵۳۲۲	-۳۸۹۹/۶۴۷۳	۲۹۸
۲۶۸/۱۵۵	-۳۸۹۹/۵۱۸۹	-۳۸۹۹/۶۶۸۴	۳۵۰
۲۹۲/۴۰۰	-۳۸۹۹/۵۰۴۴	-۳۸۹۹/۶۹۰۸	۴۰۰

جدول (۵) مقادیر خواص ترموشیمی تترا ۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

S° (cal/mol.K)	H°	G° (Hartree)	$T(K)$
۸۸/۷۷۸	-۳۱۱۹/۸۹۰۲	-۳۱۱۹/۸۹۷۳	۵۰
۱۱۵/۸۴۴	-۳۱۱۹/۸۸۷۰	-۳۱۱۹/۹۰۵۵	۱۰۰
۱۳۹/۳۲۱	-۳۱۱۹/۸۸۲۳	-۳۱۱۹/۹۱۵۶	۱۵۰
۱۶۱/۳۸۷	-۳۱۱۹/۸۷۶۲	-۳۱۱۹/۹۲۷۶	۲۰۰
۱۷۷/۲۸۹	-۳۱۱۹/۸۶۳۹	-۳۱۱۹/۹۳۴۵	۲۵۰
۲۰۲/۰۶۹	-۳۱۱۹/۸۶۰۰	-۳۱۱۹/۹۵۶۱	۲۹۸
۲۲۲/۷۴۶	-۳۱۱۹/۸۴۹۴	-۳۱۱۹/۹۷۳۶	۳۵۰
۲۳۷/۲۳۶	-۳۱۱۹/۸۳۲۹	-۳۱۱۹/۹۸۴۲	۴۰۰

جدول (۶) مقادیر خواص ترموشیمی تری ۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

S° (cal/mol.K)	H°	G° (Hartree)	$T(K)$
۷۸/۶۴۶	-۲۳۴۰/۲۱۰۴	-۲۳۴۰/۲۱۶۶	۵۰
۹۸/۹۱۷	-۲۳۴۰/۲۰۸۰	-۲۳۴۰/۲۲۳۷	۱۰۰
۱۱۶/۳۹۶	-۲۳۴۰/۲۰۴۵	-۲۳۴۰/۲۳۲۳	۱۵۰
۱۳۲/۷۷۱	-۲۳۴۰/۱۹۹۹	-۲۳۴۰/۲۴۲۲	۲۰۰
۱۴۸/۵۲۲	-۲۳۴۰/۱۹۴۳	-۲۳۴۰/۲۵۳۵	۲۵۰
۱۶۳/۲۸۱	-۲۳۴۰/۱۸۷۸	-۲۳۴۰/۲۶۵۴	۲۹۸
۱۷۸/۷۹۳	-۲۳۴۰/۱۷۹۸	-۲۳۴۰/۲۷۹۶	۳۵۰
۱۹۳/۳۷۸	-۲۳۴۰/۱۷۱۱	-۲۳۴۰/۲۹۴۴	۴۰۰

جدول (۷) مقادیر خواص ترموشیمی دی و^۳ و^۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

S° (cal/mol.K)	H°	G° (Hartree)	T(K)
۶۷/۳۲۴	-۱۵۶۰/۵۳۰۸	-۱۵۶۰/۵۳۶۲	۵۰
۸۰/۷۸۰	-۱۵۶۰/۵۲۹۲	-۱۵۶۰/۵۴۲۱	۱۰۰
۹۲/۲۵۴	-۱۵۶۰/۵۲۶۹	-۱۵۶۰/۵۴۹۰	۱۵۰
۱۰۳/۰۳۷	-۱۵۶۰/۵۲۳۹	-۱۵۶۰/۵۵۶۸	۲۰۰
۱۱۳/۴۶۵	-۱۵۶۰/۵۲۰۲	-۱۵۶۰/۵۶۵۴	۲۵۰
۱۲۳/۲۷۹	-۱۵۶۰/۵۱۵۹	-۱۵۶۰/۵۷۴۵	۲۹۸
۱۳۳/۶۲۹	-۱۵۶۰/۵۱۰۶	-۱۵۶۰/۵۸۵۱	۳۵۰
۱۴۳/۳۸۵	-۱۵۶۰/۵۰۴۸	-۱۵۶۰/۵۹۶۲	۴۰۰

جدول (۸) مقادیر خواص ترموشیمی دی و^۳ و^۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311G(d,p).

S° (cal/mol.K)	H°	G° (Hartree)	T(K)
۵۵/۹۱۵	-۷۸۰/۸۵۲۰	-۷۸۰/۸۵۶	۵۰
۶۳/۰۴۸	-۷۸۰/۸۵۱۲	-۷۸۰/۸۶۱۲	۱۰۰
۶۸/۶۶۶	-۷۸۰/۸۵۰۱	-۷۸۰/۸۶۶۵	۱۵۰
۷۳/۹۰۶	-۷۸۰/۸۴۸۶	-۷۸۰/۸۷۲۲	۲۰۰
۷۹/۰۲۵	-۷۸۰/۸۴۶۸	-۷۸۰/۸۷۸۲	۲۵۰
۸۳/۸۹۹	-۷۸۰/۸۴۴۶	-۷۸۰/۸۸۴۵	۲۹۸
۸۹/۰۸۹	-۷۸۰/۸۴۲۰	-۷۸۰/۸۹۱۶	۳۵۰
۹۴/۰۱۵	-۷۸۰/۸۳۹۰	-۷۸۰/۸۹۸۹	۴۰۰

جدول (۹) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای دی و^۳ و^۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمای ۵۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۶۷/۳۲۴	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۳۰۸	-۱۵۶۰/۵۳۶۲	دایمر
۷۸/۶۴۶	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۲۱۰۴	-۲۳۴۰/۲۱۶۶	تریمر
۸۸/۷۷۸	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۹۰۲	-۳۱۱۹/۸۹۷۳	تترامر
۱۰۰/۲۸۷	۰/۴۷۸۹	-۳۸۹۹/۵۶۹۹	-۳۸۹۹/۵۷۷۹	پنتامر
۱۱۲/۷۵۲	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۲۴۹۷	-۴۶۷۹/۲۵۸۶	هگزامر
۱۲۱/۶۸۴	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۹۲۹۷	-۵۴۵۸/۹۳۹۴	هپتامر
۱۳۴/۰۵۱	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۶۰۹۴	-۶۲۳۸/۶۲۰۰	اوکتامر

جدول (۱۰) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۱۰۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۸۰/۷۸۰	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۲۹۲	-۱۵۶۰/۵۴۲۱	دایمر
۹۸/۹۱۷	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۲۰۸۰	-۲۳۴۰/۲۲۳۷	تریمر
۱۱۵/۸۴۴	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۸۷۰	-۳۱۱۹/۹۰۵۴	تترامر
۱۳۴/۲۴۱	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۶۶۰	-۳۸۹۹/۵۸۷۴	پنتامر
۱۵۳/۴۹۵	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۲۴۴۸	-۴۶۷۹/۲۶۹۳	هگزامر
۱۶۹/۳۳۵	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۹۲۴۱	-۵۴۵۸/۹۵۱۰	هپتامر
۱۸۸/۴۶۳	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۶۰۲۹	-۶۲۳۸/۶۳۲۹	اوکتامر

جدول (۱۱) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۱۵۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۹۲/۲۵۴	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۲۶۹	-۱۵۶۰/۵۴۹۰	دایمر
۱۱۶/۳۹۶	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۲۰۴۵	-۲۳۳۳/۲۳۴۰	تریمر
۱۳۹/۳۲۱	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۸۲۳	-۳۱۱۹/۹۱۵۶	تترامر
۱۶۳/۷۲۲	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۶۰۱	-۳۸۹۹/۵۹۹۲	پنتامر
۱۸۸/۹۴۰	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۲۳۷۸	-۴۶۷۹/۲۸۳۰	هگزامر
۲۱۰/۸۲۱	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۹۱۵۸	-۵۴۵۸/۹۶۶۲	هپتامر
۲۳۵/۸۹۵	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۹۳۵	-۶۲۳۸/۶۴۹۹	اوکتامر

جدول (۱۲) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۲۰۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۱۰۳/۰۳۷	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۲۳۹	-۱۵۶۰/۵۵۶۸	دایمر
۱۳۲/۷۷۱	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۱۹۹۹	۲۳۴۰/۲۴۲۲	تریمر
۱۶۱/۳۸۷	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۷۶۲	-۳۱۱۹/۸۷۶۲	تترامر
۱۹۱/۲۷۶	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۵۲۴	-۳۸۹۹/۶۱۳۴	پنتامر
۲۲۲/۰۶۱	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۲۲۹۲	-۴۶۷۹/۲۲۸۵	هگزامر
۲۴۹/۵۵۶	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۹۰۵۰	-۵۴۵۸/۹۸۴۶	هپتامر
۲۸۰/۱۸۳	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۸۱۲	-۶۲۳۸/۶۷۰۵	اوکتامر

جدول (۱۳) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۴ و ۳- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۲۵۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

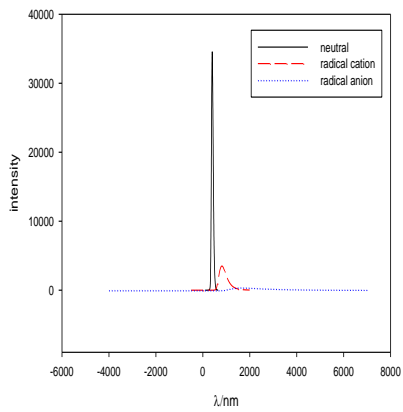
S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۱۱۳/۴۶۵	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۲۰۲	-۱۵۶۰/۵۶۵۴	دیمر
۱۴۸/۵۲۲	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۱۹۴۳	-۲۳۴۰/۲۵۳۵	تریمر
۱۷۷/۲۸۹	۰/۳۸۵۷	-۳۱۱۹/۸۶۳۹	-۳۱۱۹/۹۳۴۵	تترامر
۲۱۷/۶۷۴	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۴۳۰	-۳۸۹۹/۶۲۹۷	پنتامر
۲۵۳/۷۶۷	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۲۱۷۲	-۴۶۷۹/۳۱۸۳	هگزامر
۲۸۶/۶۰۱	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۸۹۱۷	-۵۴۵۹/۰۰۵۹	هپتامر
۳۲۲/۵۲۶	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۶۶۰	-۶۲۳۸/۶۹۴۵	اوکتامر

جدول (۱۴) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۴ و ۳- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۲۹۸ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

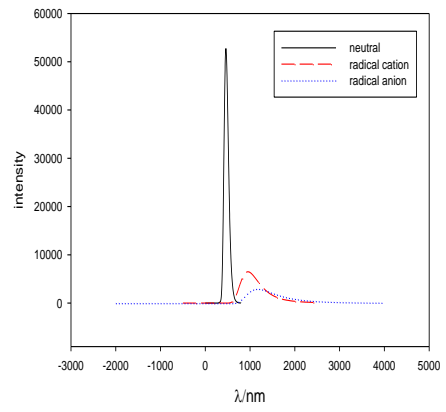
S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۱۲۳/۲۷۹	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۱۵۹	-۱۵۶۰/۵۷۴۵	دیمر
۱۶۳/۲۸۱	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۱۸۷۸	-۲۳۴۰/۲۶۵۴	تریمر
۲۰۲/۰۶۹	۰/۳۸۷۱	-۳۱۱۹/۸۶۰۰	-۳۱۱۹/۹۵۶۱	تترامر
۲۴۲/۳۲۰	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۳۲۲	-۳۸۹۹/۶۴۷۴	پنتامر
۲۸۱/۳۵۰	۰/۵۷۰۶	-۴۶۷۹/۲۰۴۴	-۴۶۷۹/۳۳۸۱	هگزامر
۳۲۱/۱۳۵	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۸۷۶۷	-۵۴۵۹/۰۲۹۲	هپتامر
۳۶۱/۹۸۵	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۴۸۸	-۶۲۳۸/۷۲۰۸	اوکتامر

جدول (۱۵) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای ۴ و ۳- اتیلن دی اکسی تیوفن در فاز گازی و دمایی ۴۰۰ کلوین در سطح B3LYP/6-311(d,p).

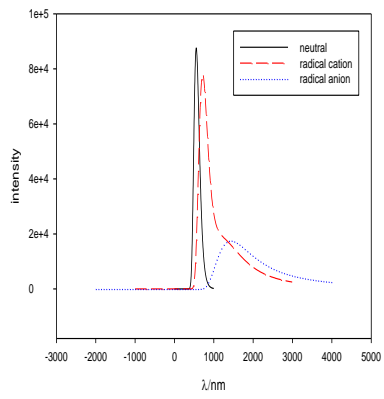
S° (cal/mol.K)	ZPE	H° (Hartree)	G°	گونه
۱۴۳/۳۸۵	۰/۲۰۳۵	-۱۵۶۰/۵۰۴۸	-۱۵۶۰/۵۹۶۲	دیمر
۱۹۳/۳۷۸	۰/۲۹۵۳	-۲۳۴۰/۱۷۱۱	-۲۳۴۰/۲۹۴۴	تریمر
۲۳۷/۲۳۶	۰/۳۸۵۷	-۳۱۱۹/۸۳۲۹	-۳۱۱۹/۹۸۴۱	تترامر
۲۹۲/۴۰۰	۰/۴۷۸۸	-۳۸۹۹/۵۰۴۴	-۳۸۹۹/۶۹۰۸	پنتامر
۳۴۳/۳۹۸	۰/۵۷۰۸	-۴۶۷۹/۱۷۰۹	-۴۶۷۹/۳۸۹۸	هگزامر
۲۶۵/۴۰۷	۰/۶۶۲۳	-۵۴۵۸/۸۳۷۷	-۵۴۵۹/۰۸۷۱	هپتامر
۴۴۲/۰۰۹	۰/۷۵۴۳	-۶۲۳۸/۵۰۴۳	-۶۲۳۸/۷۸۶۱	اوکتامر



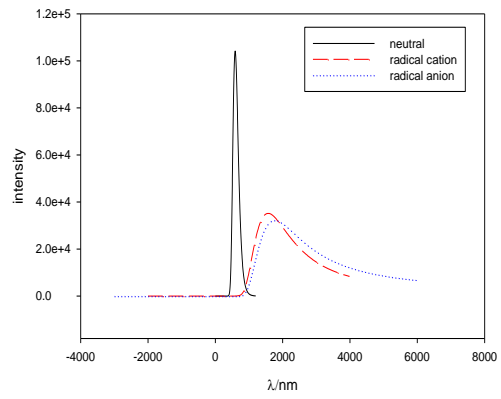
3EDOT



4EDOT



6EDOT

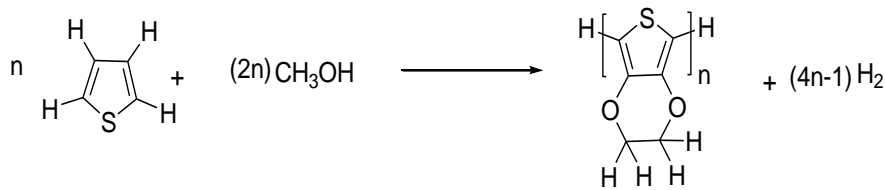


7EDOT

شکل (۱) نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای الیگومرهای EDOT در حالت-های خنثی، کاتیونی و آنیونی.

نحوهی محاسبه‌ی آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد مطالعه در گستره دمایی ۵۰-۴۰۰ کلوین

برای EDOT و الیگومرهای آن در فاز گازی بر اساس واکنش ایزودسمیک زیر:



$$\Delta H_r^\circ = [H^\circ(\text{PEDOT}) + 4n - 1 H^\circ(\text{H}_2)] - [n H^\circ(\text{T}) + 2n H^\circ(\text{MEOH})] \quad (1)$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{PEDOT}) + 4n - 1 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] - [n \Delta H_f^\circ(\text{T}) + 2n \Delta H_f^\circ(\text{MEOH})] \quad (2)$$

مقدار ΔH_r° محاسبه شده از معادله ۱ در معادله ۲ جایگزین شد، سپس ΔH_f° و ۳-۴ اتیلن-

دی‌اکسی‌تیوفن و الیگومرهای آن از دایمر تا اوکتامراز معادله‌ی (۳) محاسبه گردید که مقادیر آنتالپی

استاندارد تشکیل تیوفن و متانول با توجه به مقدارهای گزارش شده در جدول (۲-۳) در معادله‌ی (۳)

جایگذاری شده است.

$$\Delta H_f^\circ(\text{PEDOT}) = \Delta H_r^\circ + n \Delta H_f^\circ(\text{T}) + 2n \Delta H_f^\circ(\text{MEOH}) \quad (3)$$

جدول (۱۶) مقادیر محاسبه شده آنتالپی استاندارد تشکیل متانول و مقادیر تجربی آنتالپی استاندارد تشکیل تیوفن (T) [۳۸].

T / K	$\Delta H_f^\circ(\text{MEOH})$	$\Delta H_f^\circ(T)$
		(kcal/mol)
۵۰	-۸۴/۷۸	۲۹/۹۰
۱۰۰	-۸۴/۳۷	۲۹/۴۲
۱۵۰	-۸۳/۹۴	۲۸/۹۸
۲۰۰	-۸۳/۴۸	۲۸/۳۹
۲۵۰	-۸۳/۰۰	۲۷/۸۵
۲۹۸/۱۵	-۸۲/۴۹	۲۷/۳۶
۳۵۰	-۸۱/۹۱	۲۶/۶۳
۴۰۰	-۸۱/۳۰	۲۵/۹۳

منابع

- [۱] قائمی م، (۱۳۷۸) " مبانی شیمی پلیمر " انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، صفحه ۲۰.
- [۲] بیرجندی ب، (۱۳۷۱) " پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته " مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۳، دوره ۳: صفحه ۱۶۴.
- [۳] S. M Rhodes, Electrically conductive polymer composites , Doctoral dissertation, University of Akron (2007).
- [۴] T. A. Skotheim, Handbook of conducting polymers, *Third Edition CRC press Arizona*, (2002) 1-3.
- [۵] A. K. Bakhshi, G Bhalla, Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century, *Journal of Scientific and Industrial Research* ,63 (2004) 715-728.
- [۶] ارسلانی ن، دادرسی مدنی ا. و انتظامی ع. ا.، (۱۳۷۱)، "دوپه کردن پلیمرهای رسانای الکتریسیته"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پنجم، شماره سوم، صفحه ۱۵۶.
- [۷] D. Kumar, R. C. sharma, Advances in conductive Polymers, (Review Article), *Eur. Polym. J.*, 34 (1998) 1053-1060.
- [۸] 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.
- [۹] A. Malinauskas, Chemical Deposition of Conducting Polymers, *Polymer*, 42 (2001) 3957-3972
- [۱۰] S. M. Atlas, Polymers to the year 2000 and beyond: a memorial symposium for Herman F. Mark/editors Sheldon M. Atlas...[et al.], *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 75

[۱۱] M. J. Miles, W. T. Smith, J. S. Shapiro, Morphological Investigation by Atomic Forces Microscopy and Light Microscopy of Polymerized Polypyrrole Films, *Polymer*, 41 (2000) 3349-3356.

[۱۲] مرادی مقامی ع.، (۱۳۸۹)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "الکتروپلیمریزاسیون فیلم‌های پلی (۳و۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) PEDOT_h روی الکتروود کربن شیشه‌ای و مطالعه تاثیر انتقال یون‌ها بر روی ویژگی‌های الکتروشیمیایی، مورفولوژی و ساختاری پلیمر در طی فرآیند ردوکس"، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران.

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

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

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

[۱۶] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Advanced materials*, 12 (2000) 481-494.

[۱۷] A. Mirsakiyeva, Quantum Mechanical Calculations of Thermoelectrical Polymers and Organic Molecules, *Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology*, (2015).

[۱۸] J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer*, 45 (2004) (25) 8443-8450.

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

[۲۰] J, Zhou, D. H. Anjum, L. Chen, X. Xu, I. A. Ventura, L. Jiang, G. Lubineau, The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2014) 9903-9910.

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

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

[۲۳] C. J. Cramer, Essentials of computational chemistry: theories and models, second edition, John Wiley and Sons, New York (2013) 1-10.

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

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

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

[۲۷] R. Mishra, K. K., Jha, S. Kumar, I. Tomer, Synthesis properties and biological activity of thiophene: A review, *Der Pharma Chemica*, 3 (2011) 38-54.

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

[۲۹] D. W. Rogers, Computational chemistry using the PC, Third Edition, John Wiley and Sons, New York (2003) 263-279.

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

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

[۳۲] آقابزرگ ح., "مبانی شیمی معدنی" جلد اول، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، تهران، صفحه ۵۰۹.

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

[۳۴] G. L. Zhang, H. Zhang, P. Li D, D. Chen, Y. Yu X, B. Liu, Z. S. Li, End-substitution effect on the geometry and electronic structure of oligoheterocyclics. *Theoretical Chemistry Accounts*, 121 (2008) 109-122.

[۳۵] H. Tachikawa, H. Kawabata, K. Ishida, K. Matsushige, A DFT and direct MO dynamics study on the structures and electronic states of phenyl-capped terthiophene, *J. Organomet. Chem*, 690 (2005) 2895-2904.

[۳۶] H. Nikoofard, Computational thermochemical study of enthalpies of formation of B-alkylthiophenes using ab initio and DFT calculations, *Acta Chimica Slovenica*, 62 (2015) 910-916.

[۳۷] A. Olivares, I. Cosme, S. Mansurova, A. Kosarev, H. E. Martinez, Study of electrical conductivity of PEDOT: PSS at temperatures > 300 K for hybrid photovoltaic applications, In *Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*, (2015) 1-3.

[۳۸] O. V. Dorofeeva, L. V. Gurvich, Ideal Gas Thermodynamic Properties of Sulphur Heterocyclic Compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24 (1995) 1351-1375.

Abstract

According to applications of conducting polymers as the main component organic light-emitting diodes (OLED), the study of factors affecting the properties of these types of polymers has significant importance. In this study, structural, electronic and thermochemistry properties of oligo (3,4-ethylenedioxythiophene) were investigated theoretically. The DFT-B3LYP/6-311++G** and B3LYP/6-311G** level of theories were used To perform quantum calculations . The results of the structural calculations of the oligomers EDOT was shown that average of dihedral angles for three states neutral, cationic and anionic was to be nearly 180° and have planer structure. By increasing chain length of oligomer, the length of conjugated single and double bonds to be more closely which indicates an increase in the electron conjugation property. Result obtained is better for doped species. Energy gap between HOMO and LUMO decreases with growth in the oligomer chain which caused an increased conductivity in larger species. This values for of both doped states (n- and p-type) has more reduction. The results show that the ease of hole and electron injection in these oligomers according to improvement properties of the doped species (n- and p-type). Besides, by increasing the oligomer chain length, electric charge distributes uniformly between the EDOT ring during an oligomer chain. Simulated UV/Vis spectrum for oligomers, indicates that the observed red shift due to both increase of chain length and doped process is accords with improvement of conductivity in poly (EDOT). The study of the temperature effect on the thermochemistry properties of these molecules was shown that the larger oligomers have more stability . Prediction of conductivity of poly (EDOT) in gas-phase at the range of 50-400 K show, that the conductivity increases with increasing temperature.

Key words: 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), Conducting polymer, Density functional theory, thermochemistry.



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

Theoretical study of structural and electronic properties of 3,4-ethylenedioxythiophene and its oligomers over temperature 50-320 K

By: Mobina Hosseini

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

January 2018