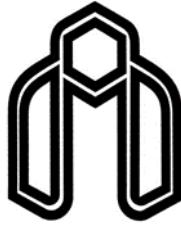


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

محاسبات نظریه تابعی چگالی برای الیگومرهای (آنیلین-کو- هالوآنیلین) به
عنوان واحد سازندهی کوپلیمر رسانای (آنیلین- هالوآنیلین)

نگارنده: گلی کریمی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

خرداد ۱۳۹۸

به بهانه‌ی بوسیدن دست‌های خسته‌شان که عمری به پای بالندگی‌ام چروک شد

و به شکرانه‌ی هستی‌شان که بار سنگین زندگی‌ام را کشیدند

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

سپاس و تقدیر

سپاس خداوند بزرگ و بی‌همتایی که اندیشه‌های بلند اندیشمندان و هوش سرشار هوشمندان را بر عرش کبریایی و ذات خداوندیش راه نیست. پروردگاری که ابتدا و انتهایش بی‌پایان است. اندیشه آدمی مسیر عرش می‌پیماید و مسیرش را بر پهنای فرش روشنی می‌بخشد.

خدای یکتا را سپاس‌گزارم که در دو سال اخیر، فرصت شاگردی در کلاس علم و ادب استادان فرهیخته‌ای را داشته‌ام. به ویژه از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر نیکوفرد تشکر می‌کنم که بی‌شک بدون وجود کمک و راهنمایی ایشان که در تمامی مراحل پایان‌نامه حامی و راهنمای صبور من بودند، اتمام پروژه امکان‌پذیر نبود.

از خداوند متعال برای کلیه کسانی که که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری نمودند موفقیت و سربلندی همراه با آرامش در تمام مراحل زندگی خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب گلی کریمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه محاسبات نظریه تابعی چگالی برای الیگومرهای (آنیلین-کو-هالوآنیلین) به عنوان واحد سازندهی کوپلیمر رسانای (آنیلین-هالوآنیلین) تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی همو-الیگوانیلین و کو-الیگومرهای آنیلین-فلوئوروانیلین و آنیلین-کلروآنیلین به روش نظری مورد بررسی قرار گرفته است. همو-الیگومر و کو-الیگومرهای مورد مطالعه شامل زنجیره‌های دیمر، تترامر، هگزامر و اکتامر هستند. برای انجام محاسبات مکانیک کوانتومی از نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری *B3LYP/6-311G استفاده گردید. نتایج محاسبات ساختاری نشان می‌دهد که میانگین زوایای پیچشی بین مونومرهای مجاور در یک الیگومر با افزایش طول زنجیره‌ی الیگومری برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کوچکتر می‌شود و ملکول‌ها به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. میانگین زوایای پلی بین مونومرهای مجاور در طول زنجیره کو-الیگومرها در حالت باردار نسبت به کو-الیگومرهای متناظرشان در حالت خنثی افزایش نشان می‌دهد. همچنین طول پیوندهای یگانه و دوگانه در سیستم π -مزدوج در حالت‌های دوپه شده نسبت به حالت خنثی به هم نزدیک‌تر می‌شوند و در نتیجه انتظار بهبود فرآیند انتقال بار الکتریکی و رسانایی در گونه‌های دوپه شده بیشتر است. نتایج به دست آمده از محاسبه اوربیتال‌های پیشانی حاکی از کاهش شکاف انرژی بین HOMO و LUMO با افزایش طول زنجیره الیگومری می‌باشد که بیانگر بهبود خاصیت رسانایی در این دسته از مولکول‌ها است. در این خصوص، مقدار شکاف انرژی برای هر دو حالت دوپه شده (p و n)، از کاهش بیشتری نسبت به حالت خنثی برخوردار است. با افزایش طول زنجیره‌ی کوالیگومر تزریق حفره و الکترون با سهولت صورت می‌گیرد. بررسی خواص ترموشیمی ملکول‌ها نیز نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومر، پایداری آنها بیشتر می‌شود.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، پلیمر رسانا، آنیلین (A)، فلوئوروانیلین (FA)، کلروآنیلین (CA).

مقاله مستخرج از پایان نامه

مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکترونی مشتقات آنیلین-کو-فلوروآنیلین به روش مکانیک

کوانتومی تابعی چگالی

(کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، شهریور ۱۳۹۷)

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی نظری

- ۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر پلیمرهای رسانای الکتریکی ۲
- ۱-۱-۱-۱- فرآیند تقویت پلیمرها (Doping) ۳
- ۱-۱-۲- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا ۴
- ۱-۳-۱- کاربردهای پلیمرهای رسانا ۵
- ۲-۱- پلی‌آنیلین ۵
- ۳-۱- کوپلیمریزاسیون ۸
- ۱-۳-۱- انواع کوپلیمرها ۹
- ۴-۱- کوپلیمرهای آنیلین ۱۰
- ۵-۱- شیمی محاسباتی ۱۰
- ۱-۵-۱- مکانیک کوانتومی ۱۱
- ۱-۱-۵-۱- روش‌های آغازین ۱۱
- ۲-۱-۵-۱- روش‌های نیمه تجربی ۱۳
- ۳-۱-۵-۱- نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) ۱۳
- ۲-۵-۱- روش‌های مکانیک ملکولی ۱۵
- ۳-۵-۱- مجموعه پایه ۱۶
- ۶-۱- مروری بر کارهای گذشته ۱۸

فصل دوم: روش محاسبات

۲۲ ۱-۲- روش محاسبات

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۲۸ ۱-۳- بررسی خواص ساختار هندسی بهینه شده

۲۸ ۱-۱-۳- مسطح بودن

۳۲ ۲-۱-۳- پارامتر تناوب پیوند

۳۴ ۳-۱-۳- ضریب کینوئیدی

۳۶ ۴-۱-۳- خمیدگی زنجیره‌های الیگومری ($d_{\text{end-to-end}}$)

۳۷ ۲-۳- بررسی خواص الکترونی

۳۷ ۱-۲-۳- اوربیتال‌های پیشانی

۴۲ ۲-۲-۳- انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون خواهی

۴۵ ۳-۲-۳- سرعت تزریق حامل‌های بار

۴۷ ۴-۲-۳- توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها

۴۸ ۳-۳- بررسی خواص طیف UV-Vis

۵۰ ۴-۳- بررسی خواص ترموشیمی

۵۴ ۵-۳- نتیجه‌گیری

۵۶ ۶-۳- آینده نگری

۵۷ پیوست

۷۰ منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) ساختار لکوامرالدین ۶
- شکل (۲-۱) ساختار امرالدین بازی ۶
- شکل (۳-۱) ساختار پرنیگر آنیلین بازی ۷
- شکل (۱-۲) نمایش ساختار ملکولی الیگوانیلین ۲۳
- شکل (۲-۲) نمایش ساختار ملکولی کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین ۲۴
- شکل (۳-۲) نمایش ساختار ملکولی کوالیگوانیلین-کلروآنیلین ۲۴
- شکل (۱-۳) نمایش میانگین زوایای پیچشی (α) بین حلقه‌ها در تترامر آنیلین-فلوئوروانیلین ۲۸
- شکل (۲-۳) نمایش ساختار تترامر آنیلین-فلوئوروانیلین که در آن پیوندهای یگانه و دوگانه مزدوج مشاهده می‌شود ۳۳
- شکل (۳-۳) دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی الیگومر A و کوالیگومرهای A-co-CA و A-co-FA (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین) ۴۰
- شکل (۴-۳) مقادیر پتانسیل یونش برای گونه‌های الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین و کوالیگوانیلین-کلروآنیلین ۴۴
- شکل (۵-۳) مقادیر الکترون‌خواهی برای گونه‌های الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-کلروآنیلین و کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین ۴۴
- شکل (۶-۳) مقدار سد تزریق نوع شاتکی بین یک الکتروود و یک نیمه هادی آلی ۴۶
- شکل (۷-۳) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت خنثی برای اکتامر A، A-co-FA و A-co-CA ۴۸
- شکل (۸-۳) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین در حالت خنثی ۵۰

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲) نمادهای به کار رفته برای نشان دادن مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه ۲۳
- جدول (۲-۲) محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای دیمر آنیلین با استفاده از مجموعه‌های توابع پایه‌ی متفاوت (بر حسب هارتری) ۲۵
- جدول (۱-۳) میانگین زوایای پیچشی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۲۹
- جدول (۲-۳) میانگین زوایای پیچشی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش HF/6-311G* ۳۰
- جدول (۳-۳) میانگین زوایای پلی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۳۱
- جدول (۴-۳) میانگین زوایای پلی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش HF/6-311G* ۳۲
- جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند $\bar{\delta}$ (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۳۳
- جدول (۶-۳) مقادیر محاسبه شده ضریب کینوئیدی F_n برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۳۵
- جدول (۷-۳) مقادیر dend-to-end (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۳۶
- جدول (۸-۳) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G* ۳۸
- جدول (۹-۳) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش HF/6-311G* ۳۹

جدول (۳-۱۰) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی گزارش شده برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*	۴۳
جدول (۳-۱۱) مقادیر سرعت نسبی تزریق حامل‌های بار در کوالیگومرها نسبت به هموالیگوانیلین به روش DFT/6-311G*	۴۷
جدول (۳-۱۲) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگومرهای مورد مطالعه	۴۹
جدول (۳-۱۳) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*	۵۱
جدول (۳-۱۴) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای مورد مطالعه به روش HF/6-311G*	۵۲
جدول (۳-۱۵) مقدار انرژی لازم برای افزایش یک مونومر به زنجیره‌های الیگومری مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*	۵۳

فصل اول

مبانی نظری

۱-۱- مقدمه‌ای بر پلیمرهای رسانای الکتریکی

پلیمرها^۱ ملکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی واحد تکراری کوچکتر به نام مونومر تشکیل شده‌اند و دارای وزن ملکولی بالایی می‌باشند [۱]. وقتی برای تشکیل مولکول پلیمر تنها یک نوع مونومر به کار رود آن را "هموپلیمر"^۲ و وقتی که زنجیرهای پلیمری مرکب از دو نوع واحد مونومری متفاوت باشند "کوپلیمر"^۳ و اگر سه نوع مونومر مختلف در زنجیر پلیمری وجود داشته باشد یک "ترپلیمر"^۴ می‌گویند [۲]. این واحدها به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طویل خطی با شاخه‌های جانبی به وجود می‌آورند [۳]. دسته‌ای از این گروه مواد، پلیمرهای مزدوج^۵ هستند. یک پلیمر مزدوج در زنجیر خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارد و می‌تواند رسانای جریان الکتریسیته باشد.

تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانای الکتریکی به سال ۱۸۶۲ باز می‌گردد [۴]. در آن سال لدبای^۶ در کالج بیمارستان لندن با اکسایش آندی آنیلین در در اسیدسولفوریک، ماده‌ی رسانایی به دست آورد که احتمال می‌دادند پلی‌آنیلین باشد. اما ماده‌ای که باعث تحقیقات فراوان در زمینه پلیمرهای رسانا شد پلی‌استیلین بود. پلی‌استیلین برای اولین بار در آزمایشگاه توسط ناتا^۷ و همکارانش به طور مستقیم از پلیمر شدن استیلین به دست آمد [۵]. به علت حساسیت پودر سیاه رنگ حاصل در مقابل اکسایش و فقدان فناوری مناسب جهت بهره برداری از آن، آزمایش‌های بیشتری روی آن انجام نشد و حتی در این مورد مطلبی هم نوشته نشد. چند سال بعد در سال ۱۹۷۰ در اثر یک اتفاق ساده یکی از دانشجویان

^۱Polymers

^۲Homopolymer

^۳Copolymer

^۴Terpolymer

^۵Conjugated polymers

^۶H. Letheby

^۷G. Natta

شیراکاوا^۱، پلی‌استیلنی را به دست آورد که رنگ و شکل دیگری داشت [۶]. ایتو^۲ طی فرآیند پلیمر کردن استیلن، که مقدار کاتالیزور را به طور اشتباه هزار برابر مقدار لازم افزوده بود و فراموش کرده بود مخلوط واکنش را به هم بزند، پلی‌استیلن را به صورت یک فیلم مسی رنگ روی سطح کاتالیزور به دست آورد [۷]. این فیلم بعدها به نام شیراکاوا معروف شد.

در سال ۱۹۷۵ هیگر^۳ و مک‌دایارمید^۴ که در حال مطالعه‌ی خواص فلزی پلیمر معدنی پلی‌نیتریدگوگرد بودند، شیراکاوا را در توکیو ملاقات کردند و با هم روی پلیمر کردن استیلن کار کردند و با عمل دوپه کردن توانستند، برای اولین بار رسانایی الکتریکی پلی‌استیلن را تا حدود ۱۰^{۱۰} برابر رسانایی پلی‌استیلن اولیه افزایش دهند [۸]. هیگر، مک‌دایارمید و شیراکاوا به خاطر این کشف مهم، موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ میلادی شدند. اگر چه پلی‌استیلن همچنان بیشترین رسانایی را در بین پلیمرهای رسانا داراست اما به دلیل سهولت اکسایش در برابر هوا و حساسیت به رطوبت کاربرد تجاری چندانی پیدا نکرده است. تلاش برای رفع این نواقص، پژوهشگران را به سمت پلیمرهایی که حاوی هترو اتم‌ها^۵ هستند مثل پلی‌پیرول^۶، پلی‌فوران^۷، پلی‌تیوفن^۸ و پلی‌آنیلین^۹ راهنمایی کرد.

۱-۱-۱- فرآیند تقویت پلیمرها (Doping)

یکی از ویژگی‌های پلیمرهای رسانا این است که با عمل تقویت، رسانایی آنها از محدوده عایق تا فلز قابل کنترل است [۹]. تقویت به معنی افزایش رسانایی پلیمر با استفاده از عناصر اکسنده و کاهنده

^۱H. Shirakawa

^۲T. Ito

^۳A. J. Heeger

^۴A. G. Mac Dairmid

^۵Hetroatoms

^۶Polypyrrole

^۷Polyfuran

^۸Polythiophene

^۹Polyaniline

است. اکسایش پلیمر را تقویت نوع p و کاهش آن را تقویت نوع n می‌گویند. مواد تقویت کننده یا دوپانت‌ها اساساً عوامل اکسید کننده و احیا کننده قوی هستند. ماهیت مواد تقویت کننده نقش مهمی در پایداری پلیمر رسانا بر عهده دارد. به عنوان مثال پلی‌استیلن تقویت شده با پرکلریک اسید (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 [۱۰]. لذا انتخاب ماده‌ی تقویت کننده مناسب تاثیر زیادی در خواص و کاربرد پلیمر به دست آمده خواهد داشت.

۱-۱-۲- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا از طریق فرآیندهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند. پلیمر شدن شیمیایی، توسط اکسیدان‌های شیمیایی نسبتاً قوی نظیر آمونیوم پرسولفات، یون‌های فریک، پرمنگنات یا بی‌کرومات و یا هیدروژن پراکساید صورت می‌گیرد. این اکسیدان‌ها، توانایی اکسید کردن مونومرهای مورد استفاده را دارند. در ادامه رادیکال کاتیون‌های تشکیل شده می‌توانند با مولکول‌های مونومر واکنش داده و تشکیل الیگومر و یا پلیمر نامحلول دهند. پلیمر شدن شیمیایی در کل محلول رخ می‌دهد و پلیمرهای حاصل به صورت جامد نامحلول رسوب می‌کنند. پلیمرهایی که به روش شیمیایی تهیه می‌گردند به صورت پودر بسیار ریز با رسانایی پایین می‌باشند [۱۱].

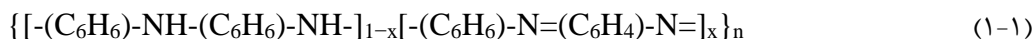
پلیمر شدن الکتروشیمیایی یکی از روش‌های اساسی در تهیه‌ی پلیمرهای رسانا است. در این روش با عبور جریان الکتریکی بین دو الکترود که درون محلول مونومر و یک الکترولیت کمکی که به عنوان ماده‌ی تقویت کننده قرار دارد، پلیمر بر روی سطح الکترود تشکیل می‌شود [۱۰]. علت توجه زیاد به روش الکترو پلیمر شدن را می‌توان مواردی نظیر سادگی روش، تهیه پوشش یکنواخت و پیوسته و انتخاب گسترده‌ی کاتیون‌ها و آنیون‌ها به عنوان یون‌های تقویت کننده دانست [۱۲].

۱-۱-۳- کاربردهای پلیمرهای رسانا

امروزه به دلیل آن که پلیمرهای مزدوج رسانایی زیادی از خود نشان داده‌اند به آنها فلزات آلی^۱ یا فلزات سنتزی^۲ گفته می‌شود و نقش غیر قابل انکاری در صنایع، پزشکی و سایر امور زندگی دارند. برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا عبارتند از: لوازم الکتروکرومیک (رنگزای الکترونی) [۱۳]، حسگرها [۱۳]، کاربردهای پزشکی [۱۴]، دیودهای نشر نوری^۳ (LED) [۱۵]، مواد هوشمند [۱۶] و الکترودهای پلیمری [۱۶]. از آنجایی که پلی‌آنیلین یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین پلیمرهای رسانا در صنعت است در بخش بعدی به توضیح ساختار و ویژگی‌های آن می‌پردازیم.

۱-۲- پلی‌آنیلین

پلی‌آنیلین به خاطر خواص بی‌همتای نوری، راندمان بالای پلیمریزه شدن، تهیه آسان و کم‌هزینه و ظرفیت تخلیه زیاد، مورد توجه دانشمندان زیادی قرار گرفته است. از طرفی پلی‌آنیلین اولین پلیمر هادی است که به عنوان باطری قابل شارژ در صنعت به کار برده شد [۱۷]. برای پلی‌آنیلین با در نظر گرفتن دو پارامتر میانگین حالت اکسایش و درجه پروتونه شدن [۱۸، ۱۹]، می‌توان چندین ساختار در نظر گرفت. پلی‌آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانا ساختار متفاوتی دارد که علت این تفاوت ناشی از خواص الکترونی آن است که مربوط به اتم‌های نیتروژن بین حلقه‌های فنیل در زنجیره اصلی است. فرمول کلی زنجیره پلی‌آنیلین به صورت زیر بیان می‌شود:

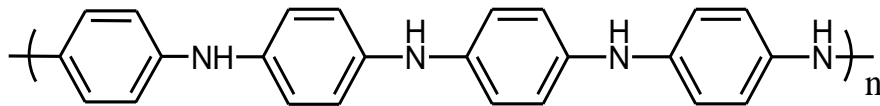


^۱Organic metals

^۲Synthetic metals

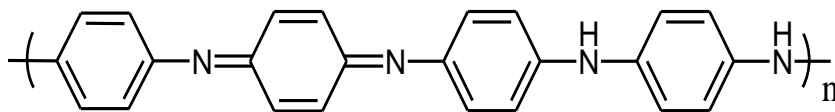
^۳Light-Emitting Diodes

که در آن X میانگین درجه اکسایش است. به همین ترتیب سه فرم پایدار برای پلی‌آنیلین وجود دارد، جایی که $X=0$ باشد لکوامرالدین بازی^۱ (LB)، $X=0.5$ امرالدین بازی^۲ (EB) و $X=1$ پرنیگرآنیلین بازی^۳ (PNB) است [۲۰]. لکوامرالدین شکل کاملاً احیا شده پلی‌آنیلین است و تمام نیتروژن‌های آن از نوع آمینی هستند. ساختار لکوامرالدین در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) ساختار لکوامرالدین [۲۱]

امرالدین بازی حالت نیمه اکسید شده پلی‌آنیلین می‌باشد که در محیط‌های قلیایی مشاهده می‌شود. این فرم دارای دو نوع نیتروژن آمینی و ایمینی است. ساختار امرالدین بازی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



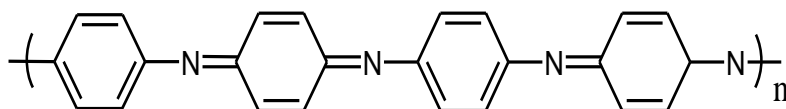
شکل (۲-۱) ساختار امرالدین بازی [۲۱]

پرنیگرآنیلین حالت کاملاً اکسید شده پلی‌آنیلین است که از اکسایش امرالدین یا نمک آن ایجاد می‌شود. در پرنیگرآنیلین تمام نیتروژن‌ها در حالت اکسید شده ایمینی هستند. این پلیمر در حالت عادی عایق بوده و در حالت دوپه شده (نمک پرنیگرآنیلین) رسانایی نسبتاً کمتری نسبت به نمک امرالدین دارد، با این وجود در واکنش‌های اکسایش و کاهش شرکت می‌کند. ساختار این پلیمر در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

^۱Leucoemeraldine Base

^۲Emeraldine Base

^۳Pernigraniline Base



شکل (۱-۳) ساختار پرنیگر آنیلین بازی [۲۱]

در بین این سه فرم PNB جذابیت قابل توجهی در بین محققان دارد چرا که تنها پلیمر شناخته شده علاوه بر پلی استیلن است که چندگانگی حالت پایه آن دوگانه است [۲۰].

پلی آنیلین معمولاً از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی [۲۲] یا الکتروشیمیایی [۲۳] مونومر آنیلین در محلول اسیدی تهیه می‌شود. اکسایش آندی آنیلین روی یک الکتروود فلزی بی اثر، رایج‌ترین روش برای سنتز پلی آنیلین است. این روش به این دلیل به کار می‌رود که روش‌های الکتروشیمیایی دارای مزایایی نسبت به روش‌های شیمیایی معمول هستند. پلیمر حاصل از این روش تمیز بوده و نیازی به خارج کردن مخلوط مونومر، اکسیدانت و حلال آغازین ندارد. همچنین این روش را می‌توان با تکنیک‌های طیف‌سنجی فیزیکی از جمله: مرئی، مادون قرمز، رامان و هدایت‌سنجی به منظور شناسایی در جا^۱ همراه کرد. به طور کلی اکسایش آندی فیلم آنیلین بر روی الکتروود پلاتین انجام می‌شود [۲۳]. ولی مطالعات با دیگر الکتروودها نظیر مس [۲۴] و پالادیوم [۲۵] نیز انجام شده است.

در پلیمریزاسیون شیمیایی از یک اکسیدکننده شیمیایی که به طور هم‌زمان هم مونومر را اکسید کرده و هم ایجاد آنیون دوپانت می‌کند استفاده می‌شود. اکسیداسیون شیمیایی اغلب باعث ایجاد پلیمرهای هادی، به صورت پودری می‌شود که به طور کلی هدایت کمتری نسبت به پلیمرهای هادی تهیه شده به روش الکتروشیمیایی دارند. علت آن کاهش امکان کنترل پتانسیل در طی واکنش است که باعث اکسیداسیون بیشتر پلیمر شده و کنترل ضعیف دوپینگ را نیز در پی دارد. امروزه این روش، روش تجاری اصلی تولید پلی آنیلین است. در پلیمریزاسیون شیمیایی، نیروی اکسایش توسط اکسیدانت

^۱In-Situ

های شیمیایی در محلول فراهم می‌شود. اکسیدانت شیمیایی که بیشتر به کار می‌رود، محلول آبی آمونیوم پرسولفات $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، کلرید آهن FeCl_3 می‌باشد. واکنش اساساً در محیط اسیدی انجام می‌شود [۲۷، ۲۶]. از آنجا که پلی‌آنیلین دارای معایب و محدودیت‌هایی از جمله نامحلول بودن در حلال‌های معمولی، ناپایداری الکتریکی و عدم فرآیند پذیری در حالت مذاب است که خواص و کاربردهای آن را محدود می‌کند بنابراین تحقیقات در جهت رفع این کاستی‌ها و بهینه کردن خواص و توسعه‌ی کاربرد آنها ادامه دارد. اخیراً محققین برای افزایش حلالیت، افزایش رسانایی، بهینه کردن خواص ساختاری و الکترونی و کاربرد وسیع‌تر پلی‌آنیلین از روش تهیه کopolymerیزاسیون آنیلین با یک مونومر مناسب استفاده می‌کنند. از جمله این مونومرها؛ استفاده از آنیلین هالوژنه شده شامل کلر و فلوئور در موقعیت‌های ارتو و متا می‌باشد [۲۸، ۲۹].

۱-۳- کوپلیمریزاسیون

همان‌طور که اشاره شد وقتی برای تشکیل ملکول پلیمر دو نوع مونومر مختلف به کار رود، به آن کوپلیمر می‌گویند. اگر مونومرهای A و B با هم واکنش بدهند و یک کوپلیمر به وجود بیاورند این کوپلیمر خواص متفاوتی نسبت به مخلوط دو هموپلیمر جداگانه A و B خواهد داشت. خواص یک کوپلیمر بستگی به نحوه‌ی توزیع واحدهای مونومری در زنجیر کوپلیمر دارد. توزیع مونومرها حتماً نباید برابر نسبت غلظت مونومرهای موجود در مخلوط اولیه باشد. به‌طور کلی در یک کوپلیمر متشکل از مونومر A و B، در صورتی که مونومر A فعال‌تر باشد کوپلیمری که در مراحل اولیه تشکیل می‌شود از A نسبت به B غنی‌تر خواهد بود ولی در مراحل بعدی واکنش از آنجا که غلظت مونومر A کم می‌شود، کوپلیمر تشکیل شده بیشتر شامل B خواهد بود. این موضوع که ترکیب کوپلیمر در ضمن پلیمریزاسیون تغییر می‌کند را می‌توان با افزایش تدریجی مونومر فعال‌تر تا حدودی کاهش داد. از مزیت‌های کوپلیمریزاسیون این است که کیفیت‌های خوب و دلخواهی که هر یک از هموپلیمرها دارند می‌توانند با

هم در یک کوپلیمر جمع شده و خواص دلخواه را به یک کوپلیمر بدهند. خواص فیزیکی و شیمیایی کوپلیمرها معمولاً حد واسط خواص فیزیکی و شیمیایی مونومرهای تشکیل دهنده‌ی آن است [۳۰].

۱-۳-۱- انواع کوپلیمرها

کوپلیمرهای تصادفی یا بی‌نظم^۱: این کوپلیمرها به وسیله‌ی پلیمریزاسیون مخلوط مناسبی از دو نوع مونومر مختلف که به طور تصادفی در زنجیرهای پلیمر مرتب شده‌اند، تهیه می‌شوند و مونومرها بدون نظم و ترتیب خاصی کنار هم قرار می‌گیرند. در این دسته از کوپلیمرها توزیع مونومرها در زنجیره‌ی کوپلیمر از چند قانون از جمله نوع واکنش دهنده‌ها و روش سنتز کوپلیمر پیروی می‌کند [۳۰].

کوپلیمرهای متناوب^۲: در این نوع کوپلیمرها مونومرهای A و B به صورت یک در میان، درون زنجیر پلیمری قرار گرفته‌اند. در واقع وقتی که نسبت واکنش‌پذیری دو مونومر صفر باشد، مونومرها اصلاً با زنجیرهای پلیمر در حال رشد که دارای واحد انتهایی مشابه با آنها باشد وارد واکنش نمی‌شوند [۳۰].

کوپلیمرهای بلوکی^۳: این کوپلیمرها، توسط پلیمریزاسیون واحدهای هموپلیمر با جرم ملکولی کم به صورت دسته-دسته که با یکدیگر واکنش داده و کوپلیمر را تشکیل می‌دهند، تهیه می‌شوند. آرایش یک کوپلیمر بلوکی به دو صورت خطی یا شعاعی متشکل از دو نوع مونومر مختلف با نسبت اجزای تشکیل دهنده‌ی مختلف است [۳۱].

^۱Random Copolymers

^۲Alternate Copolymers

^۳Block Copolymers

کوپلیمرهای پیوندی^۱: در این نوع کوپلیمرها یک یا چند دسته از هموپلیمرها به صورت شاخه‌ای بر روی یک هموپلیمر دیگر که زنجیر اصلی کوپلیمر است، قرار می‌گیرند. این دسته از کوپلیمرها به خاطر سنتز دشوار کمتر بررسی می‌شوند [۳۲].

۴-۱- کوپلیمرهای آنیلین

در سال ۲۰۰۰ کوپلیمر آنیلین-کلروآنیلین برای رفع محدودیت‌های پلی‌آنیلین توسط پالانی^۲ آپان^۳ به روش کوپلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین با ارتو-کلروآنیلین سنتز شد. نمونه‌های کوپلیمر تهیه شده در ۴ دمای مختلف گرما داده شدند. رسانایی کوپلیمر در طیف وسیعی از رسانایی هموپلیمر آنیلین (10^{-4} s/cm) تا هموپلیمر ارتوکلروآنیلین (10^{-4} s/cm) می‌توانست تغییر کند [۳۳].

در سال ۲۰۱۶ کوپلیمر آنیلین-فلوئوروآنیلین توسط ویور^۳ و همکارانش به روش شیمیایی سنتز گردید. مطالعات اسپکتروسکوپی نشان داد که واحدهای آنیلین و فلوئوروآنیلین به طور یکنواخت در طول زنجیر پلیمر توزیع شده‌اند و خواص فیزیکی کوپلیمرها می‌تواند متناسب با نسبت مونومرها در طی واکنش کوپلیمریزاسیون تغییر کند. مطالعات گرماسنجی نشان داد که پلی‌فلوئوروآنیلین پایداری گرمایی بیشتری از پلی‌آنیلین دارد که احتمالاً ناشی از اتصال اتم فلوئور به پلیمر است [۳۴]. به دلیل فقدان گزارش‌های مربوط به مطالعات نظری کوپلیمرهای آنیلین-هالوآنیلین، در بخش بعدی به معرفی اجمالی روش شیمی محاسباتی جهت مطالعات نظری این دسته از ملکول‌ها می‌پردازیم.

۵-۱- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی در واقع به کارگیری مدل‌ها و نظریه‌ها و استفاده از علوم و فناوری کامپیوتر

^۱Graft Copolymers

^۲S. Palaniappan

^۳U. S. Wawer

برای پیش‌بینی خواص شیمیایی ملکول‌ها است. دو حوزه‌ی وسیع و پرکاربرد در شیمی محاسباتی به نام‌های مکانیک ملکولی^۱ و مکانیک کوانتومی^۲ وجود دارد.

۱-۵-۱- مکانیک کوانتومی

در این روش برای مطالعات نظری سیستم‌های ملکولی، از محاسبات مبتنی بر قوانین مکانیک کوانتومی استفاده می‌شود. این محاسبات با تکیه بر حل معادله‌ی شرودینگر به تشریح مولکول با در نظر گرفتن رفتار صریح ساختار الکترونی آن می‌پردازند. عموماً این محاسبات به سه دسته‌ی روش‌های آغازین^۳، روش‌های نیمه تجربی^۴ و نظریه‌ی تابعی چگالی^۵ (DFT) تقسیم می‌شوند [۳۵].

۱-۱-۵-۱- روش‌های آغازین

ab initio یک اصطلاح لاتین به معنی از آغاز و از ابتدا است که از دو کلمه‌ی ab به معنی از و initio به معنی آغاز و شروع مشتق شده است. در روش‌های آغازین که روش کاملاً نظری است، هامیلتونی صحیح مولکولی را جهت محاسبات مکانیک کوانتومی به کار می‌برند. در محاسبات این روش که تمام الکترون‌های اتم‌های تشکیل دهنده مولکول در محاسبات شرکت دارند، سعی می‌شود تا بدون استفاده از داده‌های تجربی جوابی را به دست آورند. این روش یک روش محاسباتی تقریبی مکانیک کوانتومی است که از دو تقریب اصلی تغییر و اختلال برای حل معادله شرودینگر استفاده می‌نماید [۳۶]. روش‌های آغازین متداول عبارتند از:

^۱Molecular Mechanics

^۲Quantum Mechanics

^۳Ab initio

^۴Experimental half

^۵Density Functional Theory

الف) روش هارتری-فاک^۱ (HF) که از تقریب وردشی استفاده می‌شود.

ب) روش مولر-پلست^۲ (MPn) که از تقریب اختلال برای پیدا کردن تابع موج و انرژی سود می‌جویند.

روش هارتری-فاک (HF): در شیمی محاسباتی روش هارتری-فاک یک روش تقریبی برای تعیین تابع موج و انرژی حالت پایه‌ی یک سیستم چند ذره‌ای می‌باشد. بهترین تابع موج ممکن که الکترون‌ها را به اوربیتال‌ها اختصاص می‌دهد، تابع موج هارتری-فاک است. هر تابع موجی که از حل معادلات هارتری-فاک پیدا شود، یک تابع موج میدان خود سازگار^۳ (SCF) نامیده می‌شود. اگر مجموعه پایه بسیار بزرگ باشد، آن گاه تابع موج SCF دقیقاً با تابع موج هارتری-فاک یکسان می‌شود. تابع موج SCF تابعی است که در آن هر الکترون به یک اسپین-اوربیتال اختصاص داده می‌شود. بخش فضایی هر اسپین-اوربیتال به صورت یک ترکیب خطی از توابع پایه نوشته می‌شود و ضرایب در این ترکیب خطی از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. تابع موج SCF یک حاصل ضرب پادمقارن از اسپین-اوربیتال‌هاست. به طور کلی در روش هارتری-فاک برای حل معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان برای یک ملکول یا اتم چند الکترونی، از هامیلتونی مولکولی الکترونی استفاده می‌شود. به دلیل پیچیدگی معادلات دیفرانسیلی، حتی برای کوچکترین سیستم‌ها نیز حل دقیق معمولاً غیر ممکن بوده و بنابراین از تکنیک تکرار عددی استفاده می‌شود [۳۷].

روش مولر-پلست (MPn): روش دیگری که به منظور تصحیح روش هارتری-فاک به کار می‌رود روش مولر-پلست (MPn) است که با استفاده از تئوری اختلال و تصحیحات انرژی محاسبات مربوط به همبستگی الکترونی اعمال می‌شود. اگر فقط تصحیح مرتبه اول انرژی را

^۱Hartree-Fock Method

^۲Moller-Plesset Approximation

^۳Self-Consistent Field

در نظر بگیریم روش MP1 را خواهیم داشت. برای تصحیحات مرتبه بالاتر روش‌های MP2، MP3 و MP4 معرفی شده‌اند [۳۸].

۱-۵-۱-۲- روش‌های نیمه تجربی

این روش‌ها از داده‌های تجربی یا نتایج ab initio برای انجام محاسبات استفاده می‌کنند. روش‌های نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌کنند، به این ترتیب که در آنها بعضی تقریب‌های روش‌های آغازین به کار می‌رود با این تفاوت که برخی از انتگرال‌ها حذف شده و یا با داده‌های تجربی جایگزین می‌شوند [۳۷].

۱-۵-۱-۳- نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

از محدودیت‌های روش‌های آغازین، دشواری محاسبات و یا عدم نتایج صحیح برای ملکول‌های با تعداد اتم زیاد و یا استفاده از مجموعه پایه‌های بزرگ است. همچنین در نظر نگرفتن اثرات همبستگی الکترونی که تاثیر قابل توجهی بر نتایج حاصل دارد و روشن است که همبستگی الکترونی قابل چشم پوشی نیست. لذا نظریه‌ی جدیدی در شیمی کوانتومی برای محاسبات نظری ساختار الکترونی و ویژگی‌های الکترونی اتم پدید آمده است که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی بوده است. نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) بر خلاف نظریه‌های قبلی با چگالی احتمال الکترون آغاز شد. یک دلیل برای گسترش نظریه‌ی تابعی چگالی نیاز به محاسبات کمتر و از طرفی لحاظ کردن همبستگی الکترونی است. همچنین این روش برای ملکول‌های با اتم‌های بسیار زیاد توافق بسیار بالاتری با تجربه دارد. ایده‌ی اصلی نظریه‌ی تابعی چگالی این است که انرژی یک سیستم الکترونی می‌تواند در جمله‌هایی بر اساس چگالی احتمال الکترونی نوشته شود. نظریه‌ی تابعی چگالی پیش از این اساس تعدادی از مدل‌های تقریبی مفید مثل

روش توماس-فرمی^۱ و هارتری-فاک اسلیتر^۲ بود. نظریه‌ی تابعی چگالی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن^۳ استوار است که نشان می‌دهد تمام خواص حالت پایه‌ی یک دستگاه n الکترونی را می‌توان از روی چگالی حالت پایه‌ی آن به دست آورد. 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 ۴n مختصه می‌باشد (برای هر ذره سه مختصه‌ی فضایی و یک مختصه‌ی اسپینی). پس کار کردن با چگالی به مراتب ساده‌تر از تابع موج است و این نظریه کارآیی بیشتری خواهد داشت [۳۹].

تا اینجا مشخص شد که در نظریه‌ی تابعی چگالی انرژی حالت پایه بر اساس چگالی الکترونی تعیین می‌گردد. گام بعدی در توسعه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی انشقاق مجموعه‌ای از معادلات تک الکترونی بر اساس چگالی الکترونی است. شم^۴ و کوهن نشان دادند که انرژی الکترونی حالت پایه‌ی یک سیستم n الکترونی می‌تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (۲-۱)$$

در معادله‌ی (۲-۱) اولین جمله انرژی جنبشی الکترون‌ها است، دومین جمله جاذبه‌ی الکترون و هسته، سومین جمله برهم‌کنش کولنی بین توزیع بار در r_1 و r_2 و آخرین جمله انرژی همبستگی تبادلی سیستم که تابعی از چگالی است و برهم‌کنش الکترون-الکترون را در بر می‌گیرد. از میان چهار جمله، جمله‌ی آخر دقیقاً مشخص نیست که چگونه باید حساب شود. هر چند که قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن بیان می‌کند که E و بنابراین E_{xc} باید تابع چگالی الکترونی باشد اما شکل تحلیلی دقیق آن را مشخص نمی‌کند و بنابراین باید از اشکال تقریبی برای آن استفاده کرد [۴۰].

^۱Thomas-Fermi

^۲Slater

^۳Hohenberg-Kohn

^۴L. J. Sham

منبع اصلی خطا در DFT در تقریبی است که برای محاسبه E_{xc} به کار می‌بریم. به عنوان مثال یکی از تقریب‌هایی که در این مواقع به کار می‌رود؛ تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) است [۴۰]. در این تقریب انرژی همبستگی تبدالی برای هر الکترون در یک محیط همگن از الکترون‌ها با دانسیته‌ی ثابت است. چنین فضایی به این معنی است که یک تعداد نامتناهی الکترون در یک فضای نامتناهی در توزیع یکنواخت و پیوسته‌ای از بار مثبت حرکت می‌کنند. واضح است که چنین چیزی فرضی و یک تقریب است، چون نه بار مثبت و نه الکترون‌ها توزیع یکنواخت در ملکول‌های واقعی ندارند. برای این ناهمگنی چگالی الکترون، یک تصحیح غیر موضعی شامل گرادیان چگالی به انرژی همبستگی تبدالی اضافه می‌شود [۴۰].

LDA هنوز یکی از بهترین تقریب‌هایی است که در محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی به کار می‌رود و پیش‌بینی‌های آن در مورد ساختار، فرکانس‌های ارتعاشی و پایداری بسیار نزدیک به واقعیت است، هر چند خطاها در محاسبه‌ی انرژی پیوندی و انرژی حالت‌های گذار با اهمیت‌تر می‌شوند. با این وجود حقیقت این است که LDA توانسته است تابع انرژی را به یک تابع موضعی ساده کاهش دهد و این باعث شده است که این تقریب همچنان استفاده شود [۳۷]. روش‌های DFT که در محاسبات کوانتومی استفاده می‌شود، بسیار زیادند. در واقع آن دسته از پژوهشگران که تحقیقات خود را روی توسعه‌ی روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی متمرکز کرده‌اند، دائماً در حال بهینه‌سازی روش‌های قدیمی‌تر و ارائه‌ی روش‌های جدیدتر و کارآمدتر هستند که کمترین خطا را داشته باشد و نتایج حاصل از محاسبات آنها به نتایج واقعی نزدیک‌تر باشد. هر چند هنوز روشی که بتواند حل دقیق و کاملی برای معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های چند الکترونی ارائه کند وجود ندارد اما تلاش‌ها هنوز ادامه دارد.

۱-۵-۲- روش‌های مکانیک ملکولی

^۱Local Density Approximation

مکانیک مولکولی قوانین فیزیک کلاسیک را برای هسته‌ی مولکول‌ها بدون ملاحظه‌ی صریح الکترون‌ها به کار می‌بندد. مکانیک مولکولی یک مولکول را به صورت آرایشی از اتم‌ها در نظر می‌گیرد که به وسیله پیوندها گرد هم جمع شده‌اند این روش غیر مکانیک کوانتومی است و از اپراتور هامیلتونی یا تابع موج استفاده نمی‌کند. این روش‌ها انرژی پتانسیل کل در مولکول را به صورت مجموع برخی انرژی‌ها در نظر می‌گیرند [۳۷].

۱-۵-۳- مجموعه پایه

در بیشتر روش‌های مکانیک کوانتومی ملکولی، محاسبه با انتخاب یک مجموعه از توابع پایه شروع می‌شود که این توابع برای نمایش اوربیتال‌های ملکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از یک مجموعه پایه‌ی مناسب شرط اصلی برای موفقیت محاسبه است. در محاسبات ساختار الکترونی از توابع نوع اسلیتر^۱ (STO) که دارای عامل $e^{-\alpha r}$ می‌باشد و توابع نوع گوسی^۲ (GTO) که دارای عامل $e^{-\alpha r^2}$ است استفاده می‌شود. اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) اغلب به عنوان توابع پایه در محاسبات اتمی به کار می‌روند، اما کاربرد آنها به عنوان توابع پایه در محاسبات مربوط به مولکول‌های چند اتمی، انتگرال‌هایی را به وجود می‌آورد که ارزیابی آنها به وسیله‌ی یک رایانه به زمان بسیار زیاد نیاز دارد در حالی که انتگرال‌های ملکولی با توابع پایه‌ی گوسی، بسیار سریع‌تر به وسیله‌ی رایانه ارزیابی می‌شوند [۳۷]. مجموعه‌های پایه به دو بخش عمده و اساسی تقسیم می‌شوند که عبارتند از: مجموعه‌های پایه‌ی کمینه و مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته^۳.

مجموعه پایه‌ای که امروزه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک نوع مجموعه پایه‌ی توسعه یافته به نام مجموعه پایه‌ی والانس-شکافته^۴ شده است. از متداول‌ترین مجموعه‌های پایه‌ی والانس-شکافته

^۱Slater Type Functions

^۲Gaussian Type Functions

^۳Extended Basic Set

^۴Split-Valence Basic Sets

شده، مجموعه‌های پایه‌ی $6-31G$ ، $4-31G$ ، $3-21G$ و $6-311G$ را می‌توان نام برد. در یک مجموعه پایه‌ی والانس - شکافته شده، اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی درونی توسط یک تابع پایه و اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی والانس توسط دو یا تعداد بیشتری تابع پایه معرفی می‌شوند. برای مثال در مجموعه پایه‌ی $6-31G$ هر اوربیتال اتمی لایه‌ی درونی توسط یک تابع گوسی انقباضی نمایش داده می‌شود که یک ترکیب خطی از شش تابع گوسی اولیه می‌باشد. هر اوربیتال اتمی لایه‌ی والانس توسط دو تابع گوسی انقباضی نمایش داده می‌شود که یکی متشکل از سه گوسی اولیه و دیگری متشکل از یک گوسی اولیه است. نتایج به دست آمده از مجموعه پایه‌ی والانس - شکافته شده بهبود قابل توجهی روی نتایج حاصل از مجموعه پایه‌ی کمینه داشته 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 قطبش‌پذیر و توابع نفوذی توسعه یابند که در ادامه توضیح مختصری در مورد هر کدام از این توابع خواهیم داد [۳۷].

توابع قطبش^۱: توابع قطبش، توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه‌ای (l) آنها یک واحد بیش از آن چیزی است که در فضای اوربیتالی والانس اتمی ظاهر می‌شود (برای مثال توابع d برای C ، N و O و توابع P برای H). بر اساس این روش به محض این‌که اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، توزیع بارشان باعث به وجود آمدن اثر قطبش می‌شود، که در این حالت شکل طبیعی اوربیتال به هم می‌خورد و اوربیتال‌های s کمی خاصیت p و اوربیتال‌های p هم اندکی شبیه d خواهند شد. یک علامت* یا (d) انتهای هر مجموعه‌ی پایه دلالت بر انجام قطبش روی اوربیتال‌های p دارد و نشان‌گر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های غیر از هیدروژن است و علامت** یا (d,p) نشان‌گر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های p به هیدروژن و یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های غیر از هیدروژن

^۱Polarization Functions

است. هدف اصلی از به کار بردن توابع قطبش این است که به فرآیند ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی والانس، انعطاف‌پذیری بیشتری بدهد. توابع قطبش برای ترکیبات تحت کشش الزامی هستند، زیرا این توابع انعطاف‌پذیری زاویه‌ای که برای هدایت چگالی الکترونی به سمت نواحی بین اتم‌های متصل به هم لازم است را فراهم می‌کند [۳۷].

توابع نفوذی^۱: در گونه‌هایی که چگالی الکترونی در آنها به صورتی خاص و معمولاً خارج از ملکول توزیع می‌شوند (آنیون‌ها، ملکول‌های دارای جفت الکترون غیر پیوندی و حالت‌های برانگیخته)، از بعضی توابع اصلی که بیشتر به سمت خارج توزیع شده‌اند استفاده می‌شود که این به معنای استفاده از GTO اولیه با نماهای کوچک می‌باشد. این توابع اصلی افزودنی، توابع نفوذی نامیده می‌شوند که به طور طبیعی به صورت GTO اولیه و نه انقباضی اضافه می‌شوند. سری‌های اساسی نفوذی معمولاً برای محاسبات الکترون‌خواهی، هسته‌خواهی و سد انرژی‌های چرخش در آنیون‌ها استفاده می‌شوند. اضافه شدن توابع نفوذی از نوع s و p به اتم‌های سنگین‌تر از هیدروژن با علامت + که به مجموعه‌ی پایه اضافه می‌گردد نشان داده می‌شود، مثل $3-21+G$ [۴۱]. توابع نفوذی و توابع قطبش می‌توانند به طور هم‌زمان به مجموعه‌های پایه اضافه شوند، مثل مجموعه پایه‌ی $6-31+G^*$. با اضافه شدن هر کدام از این توابع مجموعه‌ی پایه بزرگتر شده و زمان مورد نیاز برای انجام محاسبات رایانه‌ای و پاسخ‌گویی طولانی‌تر می‌گردد و سرعت محاسبات کاهش می‌یابد که نیاز به امکانات سخت افزاری بهتری می‌باشد.

۱-۶- مروری بر کارهای گذشته

در سال ۱۹۹۰ تان^۲ و همکارانش کوپلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین با ۲-کلروآنیلین و ۲-یدوآنیلین را انجام دادند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که با افزایش کسر آنیلین‌های دارای استخلاف در کوپلیمر، رسانایی الکتریکی کاهش می‌یابد [۴۲]. در سال ۲۰۰۵ پلی(ارتوتولوئیدین-کو-ارتوکلروآنیلین)

^۱Diffuse Functions

^۲K. L. Tan

به روش شیمیایی توسط ساویدا^۱ و سادیانارایانا^۲ سنتز گردید. نتایج بررسی‌های آنها نشان داد که رسانایی کوپلیمر دو تا پنج مرتبه بالاتر از هموپلیمرهای ارتوتولوئیدین و ارتوکلروآنیلین است. خواص این کوپلیمر تحت تأثیر موقعیت استخلاف‌ها و غلظت مونومرها بود. این کوپلیمر در حلال‌های قطبی کاملاً محلول بود [۴۳]. در سال ۲۰۱۳ کوپلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین با فلوئوروآنیلین توسط شرما^۳ و همکارانش انجام شد. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که ساختار پلی‌آنیلین در طول تبخیر حرارتی حفظ می‌شود. تغییر در مقاومت فیلم‌های کوپلیمر نسبت به تغییر غلظت آمونیاک نشان دهنده‌ی کارایی آنها به عنوان یک ماده‌ی سنسور بود. این فیلم‌ها واکنش خوبی به آمونیاک نشان می‌دادند [۴۴].

با توجه به این که تهیه‌ی کوپلیمرها یکی از بهترین روش‌های به کار رفته برای بهبود بسیاری از خواص پلیمرها است، لذا انجام محاسبات نظری برای بررسی عوامل موثر بر خواص کوپلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق خواص کوالیگومرهای آنیلین-فلوئوروآنیلین و آنیلین-کلروآنیلین مورد محاسبه قرار گرفته است. این محاسبات شامل خواص ساختاری، خواص الکترونی، خواص ترموشیمی، خواص طیف مرئی و فرابنفش برای این دسته از ملکول‌ها می‌باشد. از این رو در فصل بعدی روش انجام محاسبات توضیح داده می‌شود.

^۱P. Savitha

^۲D. N. Sathyanarayana

^۳A. L. Sharma

فصل دوم

روش محاسبات

۲-۱- روش محاسبات

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد هدف این پایان‌نامه بررسی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی کوالیگومرهای آنیلین-فلوئوروآنیلین و آنیلین-کلروآنیلین به عنوان واحدهای سازنده کوپلیمرهای رسانا با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی می‌باشد. جهت انجام محاسبات از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و نیز روش هارتری-فاک (HF) همراه با مجموعه پایه‌ی *6-311G استفاده گردید. تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ و تحت سیستم عامل لینوکس انجام شده است. مطالعه‌ی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی بر روی کوالیگومرهای آنیلین-فلوئوروآنیلین و آنیلین-کلروآنیلین شامل دایمر، تترامر، هگزامر و اکتامر در حالات خنثی، کاتیونی و آنیونی انجام شد. علت انتخاب کوالیگومرهای زوج، متفاوت بودن ساختار کوالیگومرهای زوج با فرد است که مانع از مقایسه منطقی بین داده‌های حاصل از محاسبات در آنها می‌شود. به منظور بررسی بیشتر، محاسبات برای هموالیگومر آنیلین نیز انجام شده است.

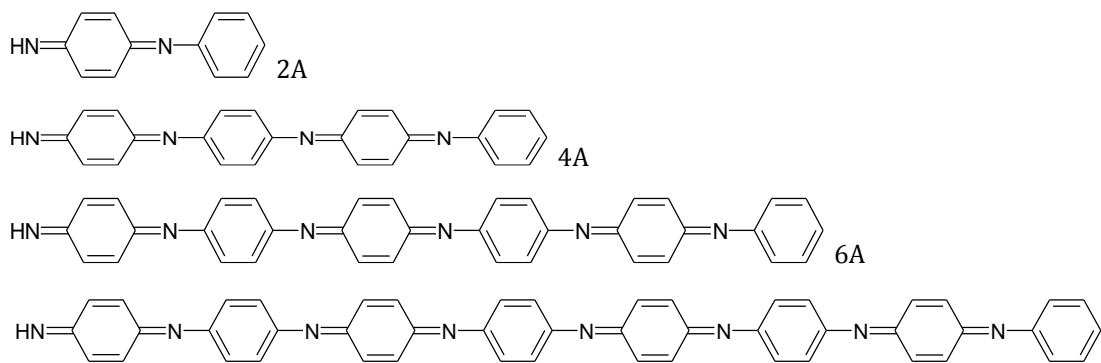
جهت سهولت، نماد به کار رفته برای ملکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در جدول (۲-۱) آورده شده است که در آن، n تعداد مونومر، A نماد آنیلین، $A\text{-CO-FA}$ نماد آنیلین-فلوئوروآنیلین و $A\text{-CO-CA}$ نماد آنیلین-کلروآنیلین می‌باشد.

جدول (۱-۲) نمادهای به کار رفته برای نشان دادن ملکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه

الیگومرها	دایمر	تترامر	هگزامر	اکتامر
طول زنجیره (n)	2	4	6	8
هموالیگومر آنیلین	2A	4A	6A	8A
کوالیگومر آنیلین-فلوئوروآنیلین	2A-co-FA	4A-co-FA	6A-co-FA	8A-co-FA
کوالیگومر آنیلین-کلروآنیلین	2A-co-CA	4A-co-CA	6A-co-CA	8A-co-CA

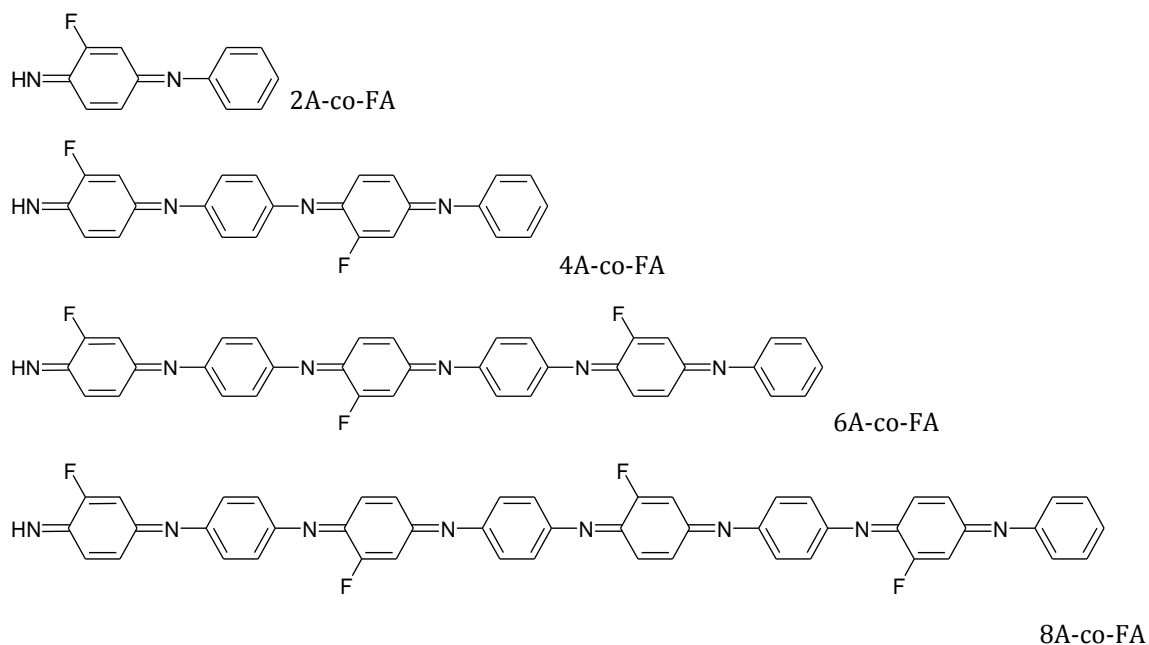
همچنین ساختار شیمیایی ملکول‌های نام‌برده در جدول (۱-۲) به ترتیب در شکل‌های

(۱-۲)، (۲-۲) و (۳-۲) آورده شده است.

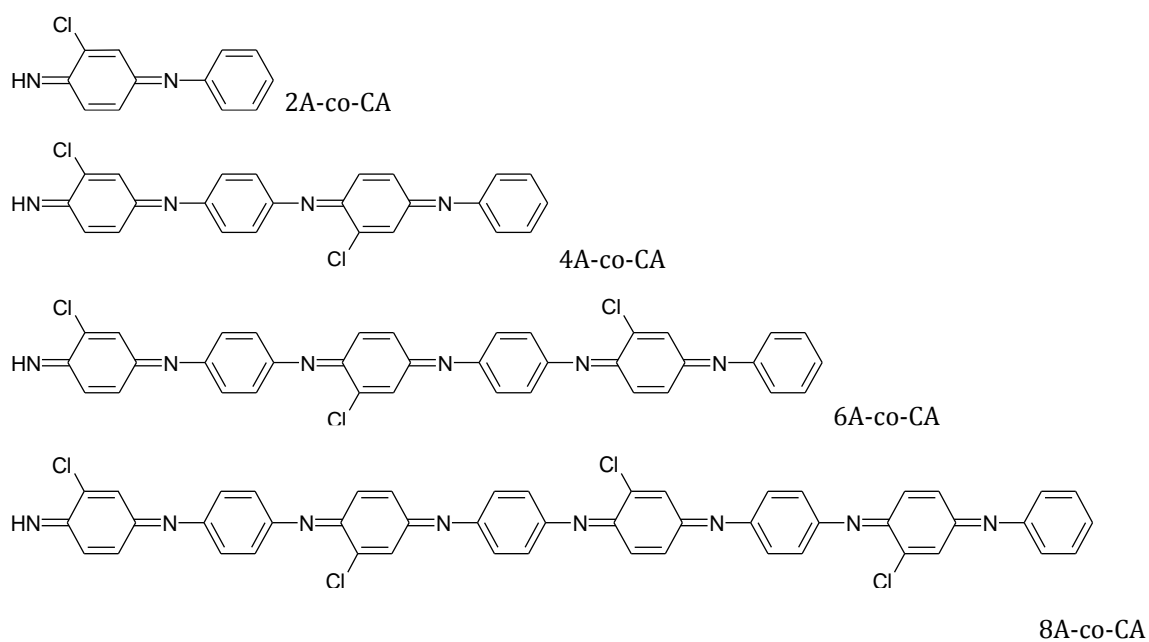


8A

شکل (۱-۲) نمایش ساختار ملکولی الیگوانیلین



شکل (۲-۲) نمایش ساختار مولکولی کوالیگوانیلین-فلوئوروآنیلین



شکل (۳-۲) نمایش ساختار مولکولی کوالیگوانیلین-کلروآنیلین

در ابتدا، به دلیل تسریع و صرفه‌جویی در زمان انجام محاسبات، انرژی الکترونی دایمر آنیلین و مدت زمان انجام محاسبات آن به منظور انتخاب بهترین مجموعه‌ی پایه انجام شد که نتایج آن در جدول (۲-۲) گزارش شده است. بررسی نتایج جدول (۲-۲) نشان می‌دهد که انرژی الکترونی به دست آمده

برای مجموعه‌ی پایه *6-311G نسبت به سایر مجموعه پایه‌ها از پایداری بیشتری برخوردار است و از نظر زمانی در مدت مناسب‌تری انجام شده است.

جدول (۲-۲) محاسبه انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای دimer آنیلین با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه متفاوت (بر حسب هارتری)

مجموعه پایه	انرژی الکترونی (هارتری)	زمان محاسبه (دقیقه)
B3LYP/6-311G	-۵۷۲/۷۲۲۸۳۸	۵۸:۱۵
B3LYP/6-311G*	-۵۷۲/۸۶۹۴۸۰	۱۴۲:۱۴
B3LYP/6-311G**	-۵۷۲/۸۸۸۵۹۷	۱۷۲:۵۴
B3LYP/6-311+G	-۵۷۲/۷۳۱۳۱۱	۱۶۷:۱۶
B3LYP/6-311+G*	-۵۷۲/۸۷۸۳۹۱	۳۵۵:۲
B3LYP/6-31G	-۵۷۲/۶۰۴۴۴۰	۱۱:۳۷
B3LYP/6-31G*	-۵۷۲/۷۵۵۳۱۲	۳۳:۲۵
B3LYP/6-31G**	-۵۷۲/۷۷۲۸۹۳	۴۰:۲۵

علاوه بر این جهت اطمینان از پایداری ساختارهای بهینه شده، محاسبات فرکانس بر روی تمام گونه‌های مورد مطالعه انجام شد. نتایج به دست آمده برای مقادیر فرکانس‌های حقیقی نشان‌دهنده‌ی ساختار بهینه به دست آمده برای ملکول‌های مورد مطالعه می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده و بر اساس امکانات سخت‌افزاری در دسترس و نیز زمان انجام محاسبات، روش‌های HF و DFT در سطح نظری *B3LYP/6-311G برای انجام محاسبات در نظر گرفته شدند.

بعد از انتخاب سطح نظری و مجموعه پایه‌ی بهینه *B3LYP/6-311G، خواص هندسی شامل طول پیوند، زوایای پیوندی، پارامتر تناوب پیوند، ضریب کینوئیدی و خمیدگی زنجیره‌های الیگومری و خواص الکترونی شامل شکاف انرژی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، سرعت تزریق حامل‌های

بار، توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها و خواص ترموشیمی و نیز بررسی طیف UV-Vis در سطح نظری *B3LYP/6-311G برای تمامی ملکول‌های مورد مطالعه محاسبه شد که نتایج به دست آمده در فصل سوم مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهد گرفت.

فصل سوم

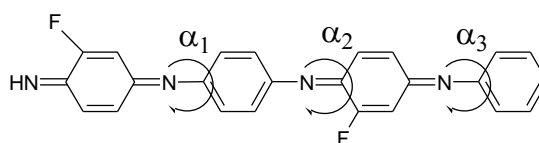
بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی خواص ساختار هندسی بهینه شده

همان طور که در فصل دوم اشاره شد برای بررسی ویژگی‌های ساختاری الیگومرهای مورد مطالعه از سطح نظری *B3LYP/6-311G استفاده شد که در بخش‌های زیر به جزئیات آن می‌پردازیم.

۳-۱-۱- مسطح بودن^۱

یکی از عوامل موثر بر رسانایی کopolymerهای آنیلین-کلروآنیلین و آنیلین-فلوئوروآنیلین مسطح بودن زنجیره‌های سیستم مزدوج آنهاست که با مقادیر زاویه‌ی دو وجهی یا پیچشی^۲ α در طول زنجیر پلیمری نشان داده می‌شود. مقادیر زوایای دو وجهی نشان‌دهنده‌ی میزان پیچش دو صفحه مجاور مونومرهای تشکیل دهنده زنجیر پلیمری است. در این بخش، تمامی زوایای پیچشی بین حلقه‌های مونومری در طول یک زنجیره الیگومری محاسبه شده است. میانگین این زوایا برای اتصالات حلقه‌های مجاور به صورت $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ در شکل (۳-۱) برای تترامر آنیلین-فلوئوروآنیلین نشان داده شده است. مقادیر $\alpha = 0^\circ$ یا $\alpha = \pm 180^\circ$ نشان‌دهنده‌ی مسطح بودن ملکول می‌باشد. هر چه زوایای پیچشی به سمت 0° یا $\pm 180^\circ$ درجه متمایل شود، انحراف از ساختار مسطح کمتر می‌شود و انتقال حامل‌های بار در پلیمرها با سهولت بیشتری صورت می‌گیرد [۴۵].



شکل (۳-۱) نمایش میانگین زوایای پیچشی (α) بین حلقه‌ها در تترامر آنیلین-فلوئوروآنیلین

برای مقایسه‌ی مسطح بودن زنجیره‌های الیگومری با اندازه متفاوت از میانگین مقادیر α_i به

صورت زیر استفاده می‌کنیم:

^۱Planarity

^۲Torsional angle

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i}{n} \quad (1-3)$$

که n تعداد زوایای پیچشی در طول یک زنجیره الیگومری است. مقادیر محاسبه شده میانگین زوایای پیچشی در طول یک زنجیره الیگومری ($\bar{\alpha}$) به روش DFT/6-311G* در جدول (1-3) نشان داده شده است.

جدول (1-3) میانگین زوایای پیچشی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2A-co-FA	۶۲/۰۴	۵۴/۱۲	۶۵/۴۹
4A-co-FA	۲۰/۸۷	۲۰/۷۹	۲۱/۲۷
6A-co-FA	۱۲/۵۷	۱۲/۶۳	۱۲/۹۴
8A-co-FA	۸/۹۷	۸/۹۳	۹/۲۴
2A-co-CA	۶۲/۵۸	۵۴/۷۰	۶۵/۴۰
4A-co-CA	۲۱/۳۴	۲۱/۳۱	۲۲/۲۴
6A-co-CA	۱۴/۰۴	۱۴/۲۶	۱۸/۳۶
8A-co-CA	۱۰/۴۹	۱۰/۶۷	۱۰/۸۹
2A	۶۱/۹۵	۵۳/۸۳	۶۵/۸۷
4A	۲۰/۷۸	۲۰/۶۵	۲۱/۴۴
6A	۱۲/۴۹	۱۲/۱۶	۱۲/۶۲
8A	۸/۹۳	۸/۶۹	۸/۹۹

با توجه به مقادیر جدول (1-3)، مشاهده می‌شود که برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی هم برای هموالیگومر و هم کوالیگومرها با افزایش طول زنجیره الیگومری، مقادیر زوایای پیچشی کاهش می‌یابد و ملکول‌ها به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. روند مشاهده شده در جدول پیش‌بینی

می‌نماید که زنجیره‌های پلی‌آنیلین، پلی‌آنیلین-کلروآنیلین و پلی‌آنیلین-فلوئوروآنیلین ساختار مسطح دارند. همچنین نتایج جدول (۱-۳) نشان می‌دهد که کوالیگومر حاوی اتم فلوئور نسبت به کوالیگومر دارای استخلاف کلر دارای میانگین زوایای پیچشی کمتری می‌باشد.

جدول (۲-۳) میانگین زوایای پیچشی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش

HF/6-311G*

الیگومر	A	A-co-FA	A-co-CA
دیمر	۵۶/۵۶	۵۶/۳۲	۵۷/۲۴
تترامر	۱۸/۸۳	۱۸/۵۳	۱۹/۴۷
هگزامر	۱۱/۳۰	۱۱/۲۱	۳۴/۸۲
اکتامر	۸/۰۷	۷/۸۶	۲۵/۰۷

مقادیر محاسبه شده میانگین زوایای پیچشی الیگومرهای مورد مطالعه به روش HF/6-311G* برای حالت خنثی در جدول (۲-۳) آورده شده است. در این روش نیز با افزایش طول زنجیره الیگومری هم برای هموالیگومر و هم کوالیگومرها مقادیر زوایای دو وجهی کاهش می‌یابد (به استثنای گونه‌ی هگزامر A-co-CA) و ملکول‌ها به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. همچنین نتایج جدول (۲-۳) نشان می‌دهد که کوالیگوانیلین-فلوئوروآنیلین زوایای پیچشی کمتری نسبت به کوالیگوانیلین-کلروآنیلین دارد.

در ادامه اندازه زاویه پلی (θ) بین دو حلقه مجاور ($C - N - C$) محاسبه شد. برای سهولت در بررسی زوایای پلی، میانگین آنها ($\bar{\theta}$) در جدول (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۳) میانگین زوایای پلی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش *DFT/6-311G

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2A-co-FA	۱۲۳/۷۶	۱۳۹/۷۵	۱۲۴/۳۳
4A-co-FA	۱۲۴/۱۷	۱۲۸/۰۰	۱۲۵/۳۳
6A-co-FA	۱۲۵/۰۷	۱۲۷/۵۰	۱۲۶/۱۶
8A-co-FA	۱۲۴/۹۲	۱۲۶/۸۵	۱۲۵/۸۷
2A-co-CA	۱۲۳/۷۳	۱۳۸/۷۴	۱۲۴/۲۲
4A-co-CA	۱۲۴/۳۹	۱۲۸/۱۸	۱۲۵/۴۹
6A-co-CA	۱۲۵/۴۰	۱۲۸/۳۶	۱۲۶/۰۲
8A-co-CA	۱۲۵/۲۶	۱۲۷/۱۵	۱۲۵/۹۸
2A	۱۲۳/۷۱	۱۴۰/۴۶	۱۲۴/۵۵
4A	۱۲۴/۱۶	۱۲۷/۹۶	۱۲۵/۵۲
6A	۱۲۴/۲۹	۱۲۶/۸۱	۱۲۵/۵۸
8A	۱۲۴/۳۵	۱۲۶/۳۷	۱۲۵/۵۴

با توجه به مقادیر جدول (۳-۳) مشاهده می‌شود که مقدار میانگین زوایای پلی برای کوالیگومرها در حالت‌های آنیونی و کاتیونی نسبت به حالت خنثی افزایش یافته است و حاکی از کاهش خمیدگی زنجیره‌های الیگومری است که نشان‌گر بهبود خاصیت رسانایی در حالت تقویت شده می‌باشد. این نتیجه برای الیگومر آنیلین نیز مشاهده می‌شود. همچنین نتایج جدول (۳-۳) حاکی از آن است که کوالیگومرهای A-co-FA و A-co-CA دارای $\bar{\theta}$ نسبتاً بزرگتری نسبت به الیگومر آنیلین هستند که نشان دهنده‌ی کاهش خمیدگی زنجیره‌های آنها می‌باشد.

جدول (۴-۳) میانگین زوایای پلی (بر حسب درجه) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش

HF/6-311G*

الیگومر	A	A-co-FA	A-co-CA
دیمر	۱۲۲/۹۳	۱۲۲/۹۵	۱۲۲/۹۲
تترامر	۱۲۳/۰۳	۱۲۳/۰۷	۱۲۳/۲۷
هگزامر	۱۲۳/۰۵	۱۲۳/۸۹	۱۲۴/۲۶
اکتامر	۱۲۳/۰۶	۱۲۳/۶۸	۱۲۴/۰۲

مقادیر محاسبه شده میانگین زوایای پلی برای حالت خنثی به روش HF/6-311G* در جدول (۴-۳) نشان داده شده است. داده‌های جدول (۴-۳) نشان می‌دهد که مقدار $\bar{\theta}$ برای کوالیگومرهای آنیلین-کلروآنیلین و آنیلین-فلوئوروآنیلین با افزایش طول زنجیره الیگومری به مقدار کم افزایش می‌یابد. برای الیگوآنیلین نیز با افزایش طول زنجیره الیگومری مقدار $\bar{\theta}$ افزایش می‌یابد.

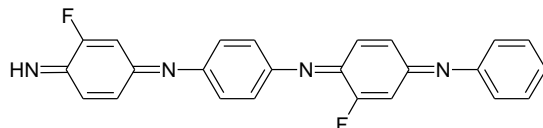
۳-۱-۲- پارامتر تناوب پیوند

پارامتر ساختاری دیگری که نقش مهمی در ارتباط با سیستم π - مزدوج پلیمرهای رسانا دارد تناوب پیوند δ است. این پارامتر به صورت تفاضل طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی مجاور در یک زنجیر تعریف می‌شود [۴۶]. هرچه مقدار δ کوچکتر باشد نشان‌دهنده مزدوج شدن بهتر سیستم الکترون‌های π است به طوری که اگر $\delta = 0$ باشد رزونانس کامل وجود دارد و تفاوتی بین طول پیوندهای یگانه و دوگانه مجاور مشاهده نمی‌شود. در اینجا میانگین پارامتر تناوب پیوند به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

که \bar{R}_{Doublet} و \bar{R}_{Singlet} به ترتیب میانگین طول پیوندهای یگانه C-N و C-C و پیوندهای دوگانه C=N و C=C در طول زنجیر مزدوج پلیمر یا الیگومر است که در شکل (۲-۳) برای تترامر آنیلین-فلوئوروآنیلین

نشان داده شده است. میانگین پارامتر تناوب پیوند برای حالات خنثی، کاتیونی و آنیونی در جدول (۵-۳) آورده شده است.



شکل (۲-۳) نمایش ساختار تترامر آنیلین-فلوئوروآنیلین که در آن پیوندهای یگانه و دوگانه مزدوج مشاهده می‌شود

جدول (۵-۳) مقادیر متوسط پارامتر تناوب پیوند $\bar{\delta}$ (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش

DFT/6-311G*

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2A-co-FA	۰/۰۷۲	۰/۰۳۵	۰/۰۲۶
4A-co-FA	۰/۰۶۹	۰/۰۳۱	۰/۰۲۷
6A-co-FA	۰/۰۶۷	۰/۰۳۴	۰/۰۲۹
8A-co-FA	۰/۰۶۶	۰/۰۳۳	۰/۰۳۱
2A-co-CA	۰/۰۷۴	۰/۰۳۷	۰/۰۲۵
4A-co-CA	۰/۰۶۹	۰/۰۳۳	۰/۰۲۸
6A-co-CA	۰/۰۶۷	۰/۰۳۵	۰/۰۲۶
8A-co-CA	۰/۰۶۶	۰/۰۳۳	۰/۰۲۹
2A	۰/۰۷۱	۰/۰۳۷	۰/۰۲۲
4A	۰/۰۶۷	۰/۰۳۲	۰/۰۲۵
6A	۰/۰۶۶	۰/۰۳۲	۰/۰۲۸
8A	۰/۰۶۴	۰/۰۳۳	۰/۰۳۱

نتایج جدول (۵-۳) نشان می‌دهند که مقادیر $\bar{\delta}$ برای کوالیگومرهای کاتیونی و آنیونی نسبت

به حالت خنثی کمتر می‌باشند. این بدان معناست که طول پیوندهای یگانه و دو گانه در سیستم π -

مزدوج در حالت دوپه شده به هم نزدیک تر می شوند و در نتیجه انتظار بهبود فرآیند انتقال بار الکتریکی و رسانایی در گونه های دوپه شده بیشتر است. به عبارت دیگر، کاهش مقادیر پارامتر تناوب پیوند در حالت دوپه شده نسبت به ملکول های متناظر در حالت خنثی نشان دهنده ی غیر مستقر شدن بهتر بار الکتریکی در طول زنجیره الیگومری است که به دنبال آن خاصیت رسانایی کوالیگومرهای مورد نظر پس از فرآیند تقویت بهبود می یابد. رفتار مشاهده شده برای نمونه های کوالیگومر برای نمونه های هموالیگومر نیز دیده می شود.

۳-۱-۳- ضریب کینوئیدی

پارامتر ساختاری مهم دیگر در ارتباط با سیستم الکترونی π - مزدوج در الیگومرهای مورد مطالعه، ضریب کینوئیدی، F_n ، می باشد که به صورت زیر تعریف می گردد [۴۷]:

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

که \bar{R}_{Singlet} متوسط طول پیوندهای یگانه کربن-کربن و کربن-نیتروژن در طول زنجیر مزدوج الیگومر یا پلیمر و \bar{R}_{Doublet} متوسط طول پیوندهای دوگانه کربن-کربن و کربن-نیتروژن در طول زنجیر مزدوج الیگومر یا پلیمر می باشد. اگر ضریب $F_n = 1$ باشد نشان دهنده برابری طول پیوندهای یگانه و دوگانه مجاور هم می باشد که سبب سهولت در مزدوج شدن کامل پیوندها در طول زنجیر پلیمری می شود. مقادیر پارامتر ضریب کینوئیدی برای حالت خنثی و حالت های تقویت شده در جدول (۳-۶) گزارش شده است (مقادیر \bar{R}_{Singlet} و \bar{R}_{Doublet} در جدول (۱) پیوست آورده شده است).

جدول (۳-۶) مقادیر محاسبه شده ضریب کینوئیدی F_n برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2A-co-FA	۱/۰۵۳	۱/۰۲۵	۱/۰۱۹
4A-co-FA	۱/۰۵۱	۱/۰۲۳	۱/۰۲۰
6A-co-FA	۱/۰۴۹	۱/۰۲۵	۱/۰۲۱
8A-co-FA	۱/۰۴۹	۱/۰۲۴	۱/۰۲۳
2A-co-CA	۱/۰۵۴	۱/۰۲۷	۱/۰۱۸
4A-co-CA	۱/۰۵۱	۱/۰۲۴	۱/۰۲۰
6A-co-CA	۱/۰۴۹	۱/۰۲۶	۱/۰۱۹
8A-co-CA	۱/۰۴۹	۱/۰۲۴	۱/۰۲۱
2A	۱/۰۵۲	۱/۰۲۷	۱/۰۱۶
4A	۱/۰۴۹	۱/۰۲۳	۱/۰۱۸
6A	۱/۰۴۹	۱/۰۲۳	۱/۰۲۰
8A	۱/۰۴۷	۱/۰۲۴	۱/۰۲۳

نتایج جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که ضریب F_n در کوالیگومرهای A-FA و A-CA در حالت دوپه شده نسبت به حالت خنثی کوچکتر شده و به واحد نزدیک‌تر می‌شود. این موضوع تأیید می‌کند که فرآیند تقویت در کوالیگومرها موجب بهبود خاصیت رسانایی الکتریکی در آنها می‌شود. با توجه به داده‌های به دست آمده در جدول (۳-۶)، رفتار مشابه برای هموالیگوانیلین نیز مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از بررسی ضریب کینوئیدی با نتایج بررسی پارامتر تناوب پیوند مطابقت داشته و روند هر دو پارامتر نشان از بهبود سیستم مزدوج در الیگومرهای دوپه شده را نشان می‌دهد. این موضوع بیان‌گر توانایی انتقال بار در این دسته از ملکول‌های مورد مطالعه در دو حالت تقویت شده‌ی n و p می‌باشد.

مقادیر محاسبه شده ضرایب $\bar{\delta}$ و F_n برای کوالیگومرهای مختلف نشان می‌دهد که تغییر استخلاف فلوئور به کلر تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی نتایج به دست آمده ندارد.

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

یکی دیگر از پارامترهای ساختاری تاثیر گذار بر سیستم π - مزدوج پلیمرهای رسانا، خمیدگی زنجیره الیگومری است که با استفاده از پارامتر d_{end-to-end} سنجیده می‌شود و به صورت فاصله‌ی بین دو انتهای سیستم π - مزدوج بیان می‌شود [۴۸]. این پارامتر معادل فاصله‌ی بین اتم نیتروژن ابتدایی سیستم مزدوج و اتم کربن انتهایی سیستم مزدوج می‌باشد که آن را با d_{end-to-end} نمایش می‌دهند. افزایش این پارامتر به معنی کشیدگی و مسطح شدن بیشتر زنجیره‌های الیگومری می‌باشد. در جدول (۷-۳) مقادیر محاسبه شده خمیدگی زنجیره کوالیگومرهای آنیلین-فلوئوروآنیلین، آنیلین-کلروآنیلین و هموالیگومر آنیلین مشاهده می‌شود.

جدول (۷-۳) مقادیر d_{end-to-end} (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
2A-co-FA	۸/۷۷	۹/۰۵	۸/۹۸
4A-co-FA	۱۸/۸۰	۱۸/۹۰	۱۹/۰۷
6A-co-FA	۲۸/۸۲	۲۸/۹۵	۲۹/۱۰
8A-co-FA	۳۸/۸۸	۳۸/۹۵	۳۹/۱۹
2A-co-CA	۸/۷۷	۹/۰۳	۸/۹۶
4A-co-CA	۱۸/۸۰	۱۸/۸۹	۱۹/۰۸
6A-co-CA	۲۸/۸۱	۲۸/۹۲	۲۹/۰۱
8A-co-CA	۳۸/۸۹	۳۸/۸۵	۳۹/۱۳
2A	۸/۷۶	۹/۰۶	۸/۹۷
4A	۱۸/۷۹	۱۸/۸۸	۱۹/۰۷

ادامه‌ی جدول (۷-۳) مقادیر $d_{\text{end-to-end}}$ (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش *DFT/6-311G

گونه	خنثی	رادیکال کاتیون	رادیکال آنیون
6A	۲۸/۸۲	۲۸/۹۰	۲۹/۱۵
8A	۳۸/۸۶	۳۸/۹۳	۳۹/۲۳

با توجه به جدول (۷-۳) اگرچه تغییرات $d_{\text{end-to-end}}$ محسوس و قابل ملاحظه نمی‌باشد اما مقدار $d_{\text{end-to-end}}$ کوالیگومرهای A-FA و A-CA در حالت‌های تقویت شده نسبت به حالت خنثی به مقدار کم افزایش یافته و زنجیره‌های کوالیگومری به ساختار خطی نزدیک‌تر می‌شوند. این نتیجه در توافق با نتایج حاصل از بررسی ضریب کینوئیدی و تناوب پیوند است، چرا که هرچه این فاصله بیشتر شود طول سیستم مزدوج افزایش می‌یابد و زنجیره الیگومری خطی‌تر می‌شود و این نشان‌دهنده بهبود خاصیت رسانایی در حالت‌های تقویت شده می‌باشد. رفتار مشاهده شده برای کوالیگومرها برای هموالیگوانیلین نیز مشاهده می‌شود. همچنین نتایج جدول (۷-۳) نشان داد که در حالت‌های باردار، کوالیگومر A-FA مقادیر $d_{\text{end-to-end}}$ بزرگتری نسبت به کوالیگومر A-CA دارد و بنابراین دارای ساختار خطی‌تری می‌باشد.

۲-۳- بررسی خواص الکترونی

۱-۲-۳- اوربیتال‌های پیشانی

در همه‌ی مولکول‌ها، بر اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های ملکولی، دو نوار انرژی^۱ به وجود می‌آید که به آنها نوار ظرفیت^۲ و نوار هدایت^۳ می‌گویند. نوار ظرفیت حاصل هم‌پوشانی

^۱Energy Band

^۲Valance Band

^۳Conduction Band

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^۱ (Δ) نام می‌برند یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا می‌باشد [۴۹]. از این رو، انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال ملکولی اشغال شده^۲ (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال ملکولی اشغال نشده^۳ (LUMO) نقش مهمی در رسانایی الیگومرهای مورد بررسی ایفا می‌کند. هرچه شکاف انرژی یا فاصله بین HOMO و LUMO کوچکتر باشد جابه‌جایی الکترون بین اوربیتال‌های پیشانی راحت‌تر بوده و در نتیجه میزان رسانایی افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و شکاف انرژی برای گونه‌های هموالیگومر و کوالیگومر دارای استخلاف فلئور و کلر با استفاده از روش DFT/6-311G* در جدول (۸-۳) گزارش شده است.

جدول (۸-۳) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO و Δ (بر حسب eV) برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*

الیگومر	خنثی			رادیکال کاتیون			رادیکال آنیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
2A-co-FA	-۰/۲۳۱	-۰/۱۱۲	۰/۱۱۹	-۰/۳۹۵	-۰/۳۱۸	۰/۰۷۷	-۰/۰۱۰	۰/۰۵۶	۰/۰۶۶
4A-co-FA	-۰/۲۱۶	-۰/۱۲۴	۰/۰۹۲	-۰/۳۲۳	-۰/۲۷۷	۰/۰۴۶	-۰/۰۶۲	-۰/۰۱۷	۰/۰۴۵
6A-co-FA	-۰/۲۰۸	-۰/۱۲۹	۰/۰۷۹	-۰/۲۹۰	-۰/۲۵۳	۰/۰۳۷	-۰/۰۸۶	-۰/۰۴۹	۰/۰۳۷
8A-co-FA	-۰/۲۰۷	-۰/۱۳۲	۰/۰۷۵	-۰/۲۷۳	-۰/۲۴۰	۰/۰۳۳	-۰/۰۹۹	-۰/۰۶۷	۰/۰۳۲
2A-co-CA	-۰/۲۳۴	-۰/۱۱۵	۰/۱۱۹	-۰/۳۹۴	-۰/۳۱۸	۰/۰۷۶	-۰/۰۱۶	۰/۰۴۹	۰/۰۶۵
4A-co-CA	-۰/۲۱۸	-۰/۱۲۷	۰/۰۹۱	-۰/۳۲۳	-۰/۲۷۷	۰/۰۴۶	-۰/۰۶۸	-۰/۰۲۳	۰/۰۴۵
6A-co-CA	-۰/۲۰۹	-۰/۱۳۱	۰/۰۷۸	-۰/۲۹۰	-۰/۲۵۱	۰/۰۳۹	-۰/۰۹۲	-۰/۰۵۴	۰/۰۳۸
8A-co-CA	-۰/۲۰۷	-۰/۱۳۴	۰/۰۷۳	-۰/۲۷۳	-۰/۲۳۹	۰/۰۳۴	-۰/۱۰۵	-۰/۰۷۲	۰/۰۳۳
2A	-۰/۲۲۷	-۰/۱۰۶	۰/۱۲۱	-۰/۳۹۲	-۰/۳۱۵	۰/۰۷۷	-۰/۰۰۴	۰/۰۶۱	۰/۰۶۵
4A	-۰/۲۱۰	-۰/۱۱۷	۰/۰۹۳	-۰/۳۱۸	-۰/۲۷۲	۰/۰۴۶	-۰/۰۵۶	-۰/۰۱۱	۰/۰۴۵
6A	-۰/۲۰۵	-۰/۱۲۲	۰/۰۸۳	-۰/۲۸۷	-۰/۲۴۹	۰/۰۳۸	-۰/۰۷۹	-۰/۰۴۳	۰/۰۳۶
8A	-۰/۲۰۲	-۰/۱۲۵	۰/۰۷۷	-۰/۲۶۹	-۰/۲۳۶	۰/۰۳۳	-۰/۰۹۱	-۰/۰۶۰	۰/۰۳۱

^۱Energy Gap

^۲Highest Occupied Molecular Orbital

^۳Lowest Unoccupied Molecular Orbital


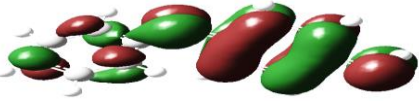
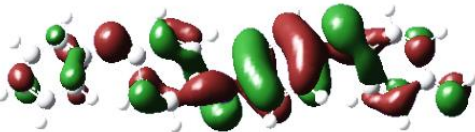









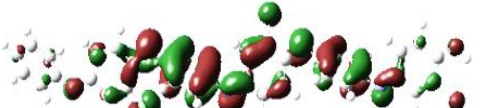

با توجه به جدول (۳-۸) مشاهده می‌شود که با افزایش طول زنجیره الیگومری برای نمونه‌های کوالیگومر مقدار شکاف انرژی در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کاهش پیدا می‌کند که بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که مقدار Δ برای حالت‌های دوپه شده n و p نسبت به گونه‌های خنثی کاهش بیشتری دارد که نشان‌دهنده قابلیت رسانایی بیشتر این کوالیگومرها در حالت‌های تقویت شده است. برای الیگوآنیلین نیز همین نتایج مشاهده می‌شود. مقادیر Δ برای گونه‌های همو و کوالیگومر در حالت خنثی به روش HF/6-311G* نیز محاسبه شد که مقادیر به دست آمده در جدول (۳-۹) آورده شده است.

جدول (۳-۹) مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) برای الیگومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی به روش HF/6-311G*

الیگومر	خنثی		
	HOMO	LUMO	Δ
2A-co-FA	-۰/۳۱۷	۰/۰۳۶	۰/۳۵۳
4A-co-FA	-۰/۳۰۲	۰/۰۲۶	۰/۳۲۸
6A-co-FA	-۰/۲۹۴	۰/۰۲۴	۰/۳۱۸
8A-co-FA	-۰/۲۹۴	۰/۰۲۱	۰/۳۱۵
2A-co-CA	-۰/۳۱۸	۰/۰۳۲	۰/۳۵۰
4A-co-CA	-۰/۳۰۳	۰/۰۲۳	۰/۳۲۶
6A-co-CA	-۰/۲۹۵	۰/۰۲۱	۰/۳۱۶
8A-co-CA	-۰/۲۹۵	۰/۰۱۸	۰/۳۱۳
2A	-۰/۳۱۲	۰/۰۴۳	۰/۳۵۵
4A	-۰/۲۹۵	۰/۰۳۴	۰/۳۲۹
6A	-۰/۲۹۱	۰/۰۳۱	۰/۳۲۲
8A	-۰/۲۹۰	۰/۰۲۹	۰/۳۱۹

همان‌طور که در جدول (۳-۹) مشاهده می‌شود اگر چه مقادیر مطلق فواصل انرژی محاسبه شده به روش HF/6-311G* بیشتر از مقادیر به دست آمده از روش DFT/6-311G* است ولی در هر دو روش با افزایش طول زنجیره الیگومری مقدار شکاف انرژی برای کوالیگومرها کم می‌شود. برای الیگومر آنیلین نیز همین رفتار مشاهده می‌شود. نتایج جدول (۳-۹) بیان‌گر آن است که مقدار Δ برای

کوالیگومرها از کاهش بیشتری نسبت به هموالیگومر برخوردار است که نشان‌دهنده بهبود خاصیت هدایت الکتریکی در کوالیگومرها است.

گونه	اوربیتال‌های HOMO	اوربیتال‌های LUMO
2A		
4A		
6A		
8A		
2A-co-CA		
4A-co-CA		
6A-co-CA		

8A-co-CA		
2A-co-FA		
4A-co-FA		
6A-co-FA		
8A-co-FA		

شکل (۳-۳) دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی الیگومر A و کوالیگومرهای A-co-CA و A-co-CA (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین)

در شکل (۳-۳) دیاگرام چگالی بار اوربیتال‌های پیشانی نشان داده شده است. با بررسی شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای هموالیگومر و کوالیگومرها مشاهده می‌کنیم که HOMO خاصیت اوربیتال‌های پیوندی π و LUMO خاصیت اوربیتال‌های ضد پیوندی π^* را نمایش می‌دهند. همچنین در شکل (۳-۳) دیده می‌شود که توزیع بار اوربیتال‌های HOMO و LUMO روی حلقه‌های بنزوئیدی و کینوئیدی در طول یک زنجیره‌ی الیگومری یکنواخت نمی‌باشد. توزیع اوربیتال‌های HOMO بیشتر روی حلقه‌های بنزوئیدی و توزیع اوربیتال‌های LUMO بیشتر روی حلقه‌های کینوئیدی متمرکز است.

همچنین با توجه به شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود که با افزایش طول زنجیره الیگومری توزیع بار روی حلقه‌ها یکنواخت‌تر می‌شود.

۳-۲-۲- انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی

در فرآیند تقویت پلیمرهای رسانا، مشخص شده است که تزریق الکترون و ایجاد حفره در ساختار پلیمرها باعث بهبود سیستم π -مزدوج و همچنین تمایل به مسطح شدن بیشتر نسبت به حالت خنثی می‌شود [۵۰]. در این بخش پتانسیل یونش (IP) و الکترون‌خواهی (EA) برای الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-کلروآنیلین و کوالیگوانیلین-فلوئوروآنیلین مورد بررسی قرار می‌گیرد. پتانسیل یونش به طور قابل توجهی با میزان خارج کردن یا استخراج الکترون (وارد کردن یا تزریق حفره) برای تشکیل نیمه رساناهای نوع p و الکترون‌خواهی با وارد کردن یا تزریق الکترون برای تشکیل نیمه رساناهای نوع n ارتباط دارد [۴۵].

در این بررسی، انرژی یونیزاسیون به صورت اختلاف انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر کاتیونی (واکنش ۳-۴) و انرژی الکترون‌خواهی 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 پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی برای هموالیگومر و کوالیگومرهای مورد مطالعه در جدول

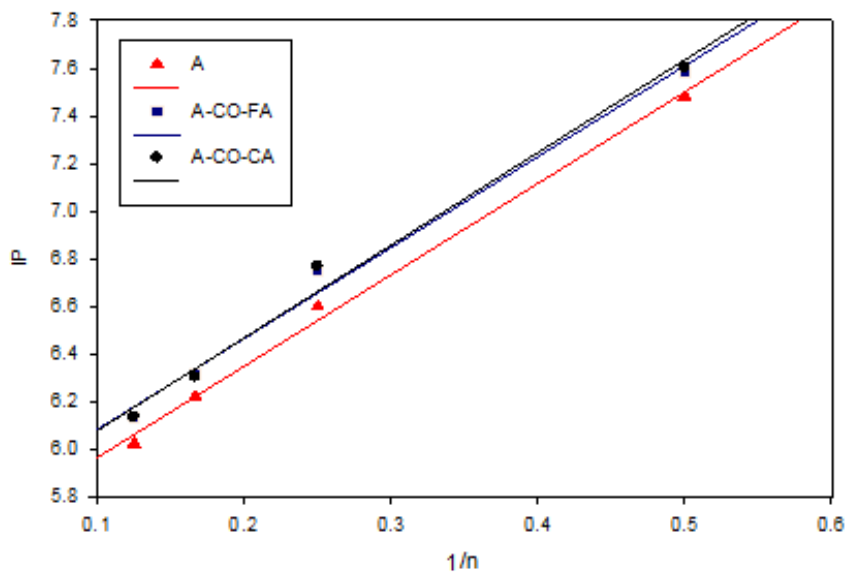
(۳-۱۰) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۰) مقادیر پتانسیل یونش و الکترون خواهی گزارش شده برای الیگومرهای مورد مطالعه به روش

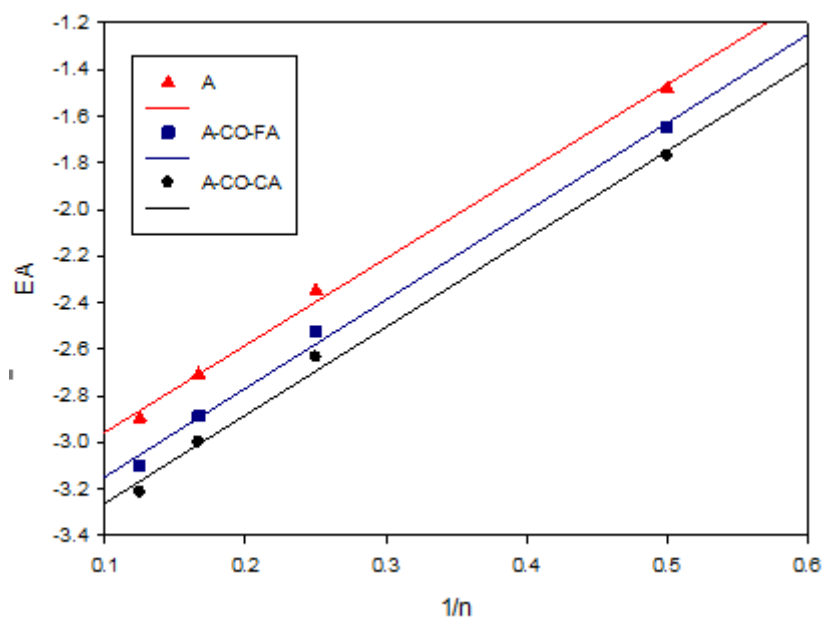
DFT/6-311G*

الیگومر	IP/eV	EA/eV
2A-co-FA	۷/۵۸	-۱/۶۵
4A-co-FA	۶/۷۵	-۲/۵۲
6A-co-FA	۶/۳۱	-۲/۸۹
8A-co-FA	۶/۱۴	-۳/۱۰
2A-co-CA	۷/۶۰	-۱/۷۷
4A-co-CA	۶/۷۷	-۲/۶۳
6A-co-CA	۶/۳۰	-۳/۰۰
8A-co-CA	۶/۱۴	-۳/۲۱
2A	۷/۴۸	-۱/۴۸
4A	۶/۶۰	-۲/۳۵
6A	۶/۲۲	-۲/۷۱
8A	۶/۰۲	-۲/۹۰

مقادیر پتانسیل یونش گزارش شده در جدول (۳-۱۰) حاکی از آن است که افزایش طول زنجیره الیگومری موجب کاهش انرژی پتانسیل یونش در کوالیگومرها می‌شود که این امر باعث سهولت ایجاد حفره می‌گردد. همچنین بررسی انرژی الکترون خواهی نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری در کوالیگومرها، انرژی الکترون خواهی روند افزایشی نشان می‌دهد که متناسب با سهولت انتقال الکترون است. برای هموالیگومر آنیلین هم همین روند مشاهده می‌شود. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزایش طول زنجیره الیگومرها موجب سهولت ایجاد حفره و تزریق الکترون در آنها می‌گردد. شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) به ترتیب مقادیر IP و EA را برای گونه‌های الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین و کوالیگوانیلین-کلروآنیلین نشان می‌دهند. از برون‌یابی منحنی‌های (۳-۴) و (۳-۵) می‌توان مقادیر IP و EA را برای پلیمرهای متناظر پیش‌بینی نمود. نتایج نشان می‌دهد که پلی‌آنیلین دارای مقادیر IP و EA کمتری نسبت به کوپلیمرها می‌باشد که این به دلیل اثر الکترون کشندگی استخلاف‌های کلر و فلوئور در کوالیگومرها می‌باشد.



شکل (۳-۴) مقادیر پتانسیل یونش برای گونه‌های الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین و کوالیگوانیلین-کلروانیلین



شکل (۳-۵) مقادیر الکترون خواهی برای گونه‌های الیگوانیلین، کوالیگوانیلین-کلروانیلین و کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین

۳-۲-۳- سرعت تزریق حامل‌های بار

فرآیند تقویت در نیمه رساناها باعث وارد شدن سطوح انرژی الکترونی اضافی درون شکاف نواری می‌گردد که در نتیجه باعث جابه‌جایی تراز فرمی^۱، E_F ، در نیمه‌رسانا می‌گردد. بالاترین تراز انرژی اشغال شده توسط یک الکترون در دمای صفر کلوین را تراز فرمی می‌گویند که با پتانسیل شیمیایی الکترون برابر است. تراز فرمی ذاتی^۲، E_i ، مربوط به ماده‌ای است که در آن تزریق حامل‌های بار صورت نگرفته است و تراکم الکترون‌ها در نوار هدایت با تراکم حفره‌ها در نوار ظرفیت یکسان است. در این حالت تراز فرمی باید در نقطه‌ای قرار گیرد که حول آن، تقارن تراکم حامل‌های بار وجود داشته باشد. لذا مرکز فاصله‌ی بین دو باند هدایت و ظرفیت، محل قرار گیری تراز فرمی است [۵۱].

هنگامی که یک فلز و یک نیمه‌رسانا در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند یک سد پتانسیل الکترواستاتیک در سطح مشترک این دو ماده ایجاد می‌شود که سد شاتکی^۳ نامیده می‌شود. وقتی فلز و نیمه‌رسانا در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، الکترون‌ها شروع به جاری شدن از سمت ماده‌ای با انرژی فرمی بالاتر به سمت ماده‌ای با انرژی فرمی پایین‌تر کرده تا این‌که حالت تعادل برقرار گردد [۵۱]. تصویری ساده برای عبور از سد شاتکی برای انتقال حامل‌های نوع جهشی می‌تواند با توزیع شبه بولتزمن که به صورت شماتیک در شکل (۳-۶) نشان داده شده است توصیف شود [۴۵]:

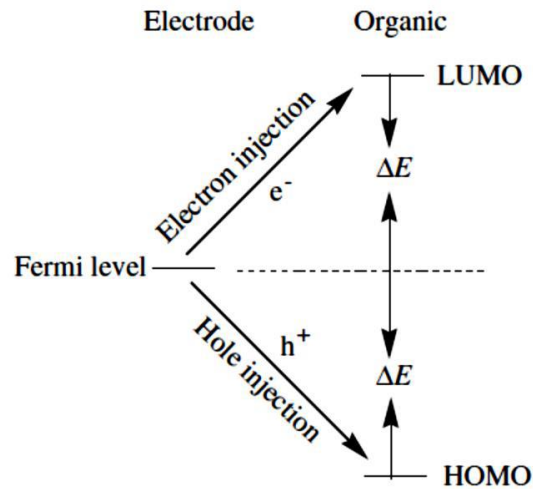
$$v \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (۳-۶)$$

که در این رابطه v سرعت تزریق حامل بار، ΔE اندازه‌ی سد تزریقی، T دمای کلوین و k ثابت بولتزمن است.

^۱Fermi Level

^۲Intrinsic Fermi Level

^۳Schottky Barrier



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

رابطه‌ی سرعت تزریق حامل‌های بار برای مشتقات A-co-FA (یا A-co-CA) و ملکول مرجع

(A) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{v_e^{A-co-FA}}{v_e^A} = \exp\left(\frac{E_L^A - E_L^{A-co-FA}}{kT}\right) \quad (۳-۷)$$

$$\frac{v_h^{A-co-FA}}{v_h^A} = \exp\left(\frac{E_H^{A-co-FA} - E_H^A}{kT}\right) \quad (۳-۸)$$

که در آن v_e ، v_h ، E_L و E_H به ترتیب سرعت تزریق الکترون، انرژی اوربیتال‌های LUMO، سرعت تزریق حفره و انرژی اوربیتال‌های HOMO است [۴۶]. سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای هموالیگومر آنیلین به طور قراردادی صفر در نظر گرفته شده است. بنابراین سرعت تزریق حامل‌های بار برای هموالیگوانیلین برابر یک می‌باشد. مقادیر محاسبه شده سرعت نسبی تزریق حامل‌های بار در کوالیگومرهای A-co-FA و A-co-CA نسبت به هموالیگوانیلین در جدول (۳-۱۱) گزارش شده است. بررسی نتایج جدول (۳-۱۱) نشان می‌دهد که سرعت ایجاد حفره در نمونه‌های کوالیگومر نسبت به هموالیگومر کاهش یافته است. همچنین در هر خانواده از کوالیگومرهای مورد مطالعه مشخص شده است که سرعت ایجاد حفره با افزایش طول زنجیره الیگومری افزایش می‌یابد. نتایج جدول (۳-۱۱) نشان می‌دهد که سرعت تزریق الکترون در کوالیگومرهای مورد مطالعه نسبت به الیگوانیلین خیلی بهتر

صورت می‌گیرد و در نتیجه تقویت نوع n موجب افزایش رسانایی نسبت به الیگوانیلین می‌گردد. به علاوه با افزایش طول زنجیره الیگومری سرعت تزریق الکترون در نمونه‌های کوالیگومری نسبت به الیگوانیلین افزایش داشته است.

جدول (۳-۱۱) مقادیر سرعت نسبی تزریق حامل‌های بار در کوالیگومرها نسبت به هموالیگوانیلین به روش

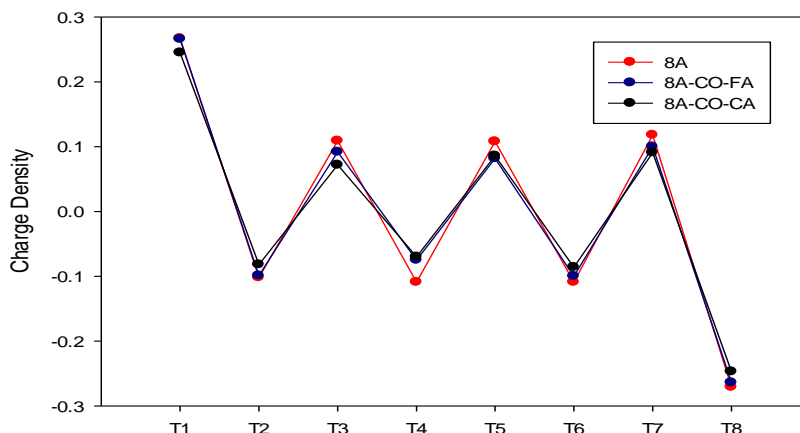
DFT/6-311G*

الیگومر	A-co-FA		ANI-co-CA	
	hole	electron	hole	electron
دیمر	$1/22 \times 10^{-4}$	۷۹/۱۴	$1/13 \times 10^{-4}$	۸۸/۳۵
تترامر	$2/21 \times 10^{-4}$	۱۲۳/۷۵	$2/07 \times 10^{-4}$	۱۳۹/۰۸
هگزامر	$3/02 \times 10^{-4}$	۱۴۸/۷۶	$2/92 \times 10^{-4}$	۱۶۴/۹۲
اکتامر	$3/23 \times 10^{-4}$	۱۶۹/۰۱	$3/13 \times 10^{-4}$	۱۸۶/۹۳

۳-۲-۴- توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها

در این بخش توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. توزیع بار الکتریکی روی هریک از حلقه‌های آنیلینی، برای کوالیگومرهای A-co-FA و A-co-CA و الیگومر آنیلین و برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب در جدول‌های (۲)، (۳) و (۴) پیوست گزارش شده است. همچنین نمودار توزیع بار الکتریکی برای کوالیگومرهای A-co-FA و A-co-CA و الیگومر آنیلین و برای حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی در شکل‌های (۱) تا (۱۱) پیوست موجودند. به عنوان مثال، نمودار توزیع بار الکتریکی بر روی حلقه‌های تکرار شونده آنیلینی در طول زنجیره اکتامر در حالت خنثی برای A-co-FA و A-co-CA در شکل (۳-۷) آورده شده است. با توجه به شکل (۳-۷) مشاهده می‌کنیم که توزیع بار الکتریکی بر روی حلقه‌های میانی نسبت به حلقه‌های انتهایی یکنواخت‌تر است و در نتیجه حرکت حامل‌های بار در طول زنجیره الیگومری با سهولت بیشتری صورت می‌گیرد. تجمع بار مشاهده شده بر روی حلقه‌های تکرار شونده انتهایی به دلیل عدم تقارن فضایی و الکترونی اطراف آنها

می‌باشد. با توجه به دیاگرام (۷-۳) همچنین درمی‌یابیم که توزیع چگالی بار الکتریکی در کوالیگومرها نسبت به هموالیگومر یکنواخت‌تر صورت گرفته است.



شکل (۷-۳) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت خنثی برای اکتامر A، A-co-FA و A-co-CA

۳-۳- بررسی خواص طیف UV-Vis

به منظور درک انتقالات الکترونی و بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی ملکول‌های مورد مطالعه انجام محاسبات TD-DFT روش موثری می‌باشد. انجام این محاسبات، طیف UV-Vis شبیه سازی شده ملکول و اطلاعاتی نظیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی و پیک جذب ماکزیمم را در اختیار ما قرار می‌دهد. طیف الکترونی ملکول شامل انتقالات الکترونی لایه‌ی والانس، در ناحیه‌ی UV-Vis رخ 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 [۵۰]. انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به این ناحیه می‌باشد. هرگاه کاهش یا پایداری سطح انرژی π^* در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ بیشتر از پایداری سطح انرژی π باشد فاصله‌ی بین ترازهای انرژی کمتر شده و برای انجام این انتقالات انرژی کمتری لازم است و در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج‌های بلندتر (متناسب با انرژی و فرکانس‌های کمتر) جابه‌جا می‌شود به عبارت دیگر یک جابه‌جایی قرمز مشاهده می‌شود.

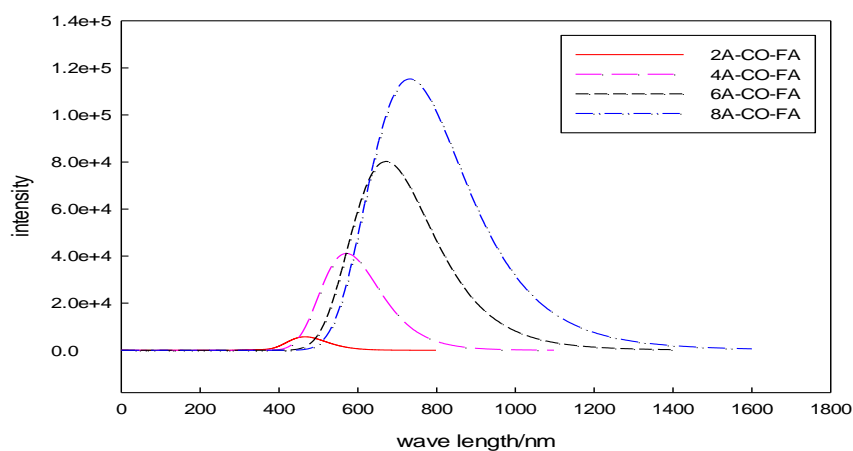
محاسبات طیف UV-Vis الیگومرهای مورد مطالعه با استفاده از روش TD-DFT در سطح نظری *B3LYP/6-311G برای تراز برانگیخته‌ی اول ملکول‌های مورد مطالعه انجام شد. مقادیر طول موج مربوط به پیک جذب ماکزیمم (λ_{max}) و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) برای هر یک از الیگومرهای A، A-co-FA و A-co-CA در حالت خنثی و حالت‌های دوپه شده محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۳-۱۲) آورده شده است.

جدول (۳-۱۲) مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگومرهای مورد مطالعه

الیگومر	خنثی		رادیکال کاتیون		رادیکال آنیون	
	λ_{max}/nm	E_g/eV	λ_{max}/nm	E_g/eV	λ_{max}/nm	E_g/eV
2A-co-FA	۴۶۵/۸۲	۲/۶۶	۷۶۹/۹۱	۱/۶۱	۵۶۹/۲۸	۲/۱۸
4A-co-FA	۵۷۱/۷۴	۲/۱۷	۱۴۲۳/۵۸	۰/۸۷	۱۳۳۳/۰۰	۰/۹۳
6A-co-FA	۶۷۱/۹۹	۱/۸۴	۱۶۱۷/۶۸	۰/۷۷	۱۷۳۲/۱۰	۰/۷۲
8A-co-FA	۷۳۱/۷۵	۱/۶۹	۱۸۸۶/۱۳	۰/۶۶	۱۹۶۳/۴۸	۰/۶۳
2A-co-CA	۴۶۷/۴۲	۲/۶۵	۷۹۵/۴۳	۱/۵۶	۵۷۵/۰۷	۲/۱۶
4A-co-CA	۵۸۴/۷۴	۲/۱۲	۱۴۴۵/۷۲	۰/۸۶	۱۳۵۹/۴۸	۰/۹۱
6A-co-CA	۶۹۶/۳۹	۱/۷۱	۱۵۶۰/۷۰	۰/۷۹	۱۷۷۷/۸۲	۰/۷۰
8A-co-CA	۷۵۸/۷۱	۱/۶۳	۱۸۹۰/۸۰	۰/۶۶	۲۰۰۱/۹۹	۰/۶۲
2A	۴۵۹/۳۵	۲/۷۰	۷۹۵/۷۱	۱/۵۶	۵۷۴/۵۲	۲/۱۶
4A	۵۶۹/۸۲	۲/۱۸	۱۳۸۹/۸۲	۰/۸۹	۱۳۳۵/۶۱	۰/۹۳
6A	۶۵۱/۵۹	۱/۹۰	۱۶۳۹/۲۱	۰/۷۶	۱۷۰۲/۷۶	۰/۷۳
8A	۷۰۷/۰۴	۱/۷۵	۱۹۱۹/۸۶	۰/۶۵	۱۹۸۳/۱۰	۰/۶۲

نتایج حاصل از مقایسه‌ی خواص طیفی جدول (۳-۱۲) نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی روند افزایشی در λ_{max} و همچنین روند کاهش‌ی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌شود و موجب جابه‌جایی قرمز پیک جذب ماکزیمم می‌شود که این موضوع، نتایج حاصل از بهبود خواص ساختاری در خصوص گستردگی سیستم π - مزدوج در طول زنجیره الیگومرهای بزرگتر را تأیید می‌کند. همچنین مقادیر λ_{max} و E_g در حالت‌های دوپه شده n و p نسبت به حالت خنثی به ترتیب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار است که بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی

گونه‌های الیگومری و کوالیگومری در حالت‌های کاتیونی و آنیونی نسبت به حالت خنثی است. برای نمونه نمودار طیف UV-Vis شبیه سازی شده برای کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین در حالت خنثی در شکل (۸-۳) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر الیگومرها در شکل‌های (۱۲) تا (۱۹) پیوست موجود می‌باشند. با توجه به شکل (۸-۳) مشاهده می‌شود که در هر خانواده متناسب با افزایش طول زنجیره الیگومری، طول موج نیز افزایش می‌یابد.



شکل (۸-۳) نمایش طیف UV-Vis شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین در حالت خنثی

۳-۴- بررسی خواص ترموشیمی^۱

یک روش موثر برای بررسی خواص ترموشیمی ملکول‌های مورد مطالعه، محاسبه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی آنها می‌باشد. انجام این محاسبات اطلاعات مفیدی از قبیل انرژی گرمایی (E_{thermal})، آنتالپی (H)، آنتروپی (S)، انرژی آزاد گیبس (G)، انرژی نقطه صفر (ZPE) و... را در اختیار ما قرار می‌دهد. مقادیر محاسبه شده خواص ترموشیمی الیگومرهای مورد مطالعه به روش $\text{DFT}/6\text{-}311\text{G}^*$ در دمای $298/18\text{K}$ و فشار 1atm در جدول (۳-۱۳) آورده شده است.

^۱Thermochemistry Properties

جدول (۳-۱۳) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای مورد مطالعه به روش DFT/6-311G*

الیگومر	S (cal/mol.K)	ZPE (Hartree)	H (Hartree)	G (Hartree)
2A-co-FA	۱۰۸/۳	۰/۱۸۲۴	-۶۷۱/۹۴۷۷	-۶۷۱/۹۹۹۱
4A-co-FA	۱۷۱/۵	۰/۳۴۴۴	-۱۳۴۲/۷۱۶۱	-۱۳۴۲/۷۹۷۶
6A-co-FA	۲۳۵/۳	۰/۵۰۵۹	-۲۰۱۳/۴۸۲۱	-۲۰۱۳/۵۹۳۹
8A-co-FA	۲۹۹/۶	۰/۶۶۷۷	-۲۶۸۴/۲۵۰۸	-۲۶۸۴/۳۹۳۲
2A-co-CA	۱۱۱/۱	۰/۱۸۰۹	-۱۰۳۲/۳۰۵۸	-۱۰۳۲/۳۵۸۶
4A-co-CA	۱۷۸/۴	۰/۳۴۱۳	-۲۰۶۳/۴۳۲۲	-۲۰۶۳/۵۱۶۹
6A-co-CA	۲۴۴/۷	۰/۵۰۱۳	-۳۰۹۴/۵۵۱۵	-۳۰۹۴/۶۶۷۸
8A-co-CA	۳۱۰/۸	۰/۶۶۱۶	-۴۱۲۵/۶۷۸۲	-۴۱۲۵/۸۲۵۸
2A	۱۰۴/۲	۰/۱۹۰۴	-۵۷۲/۶۷۴۸	-۵۷۲/۷۲۴۳
4A	۱۶۳/۲	۰/۳۶۰۶	-۱۱۴۴/۱۷۳۵	-۱۱۴۴/۲۵۱۰
6A	۲۲۲/۰	۰/۵۳۰۷	-۱۷۱۵/۶۷۲۴	-۱۷۱۵/۷۷۷۹
8A	۲۸۰/۷	۰/۷۰۰۸	-۲۲۸۷/۱۷۱۳	-۲۲۸۷/۳۰۴۶

نتایج جدول (۳-۱۳) نشان گر آن است که با بزرگتر شدن سیستم‌های ملکولی مقادیر آنتروپی و انرژی نقطه صفر به سمت مقادیر مثبت‌تر و مقادیر آنتالپی و انرژی آزاد گیبس به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شده است. خواص ترموشیمی همو و کوالیگومرها به روش HF/6-311G* نیز محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۳-۱۴) آورده شده است. از مقایسه مقادیر جدول (۳-۱۳) با نتایج جدول (۳-۱۴) نتیجه می‌گیریم که رفتار مشابهی برای کمیت‌های ترموشیمی فوق مشاهده می‌شود به عبارت دیگر با افزایش طول زنجیره الیگومری برای هموالیگوانیلین، کوالیگوانیلین-فلوئوروانیلین و کوالیگوانیلین-کلروانیلین مقادیر آنتروپی و انرژی نقطه صفر به سمت مقادیر مثبت‌تر و مقادیر آنتالپی و انرژی آزاد گیبس به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شده است.

جدول (۳-۱۴) مقادیر خواص ترموشیمی الیگومرهای مورد مطالعه به روش HF/6-311G*

الیگومر	S (cal/mol.K)	ZPE (Hartree)	H (Hartree)	G (Hartree)
2A-co-FA	۱۰۶/۸	۰/۱۹۶۳	-۶۶۷/۸۷۰۲	-۶۶۷/۹۲۰۹
4A-co-FA	۱۶۹/۳	۰/۳۷۰۸	-۱۳۳۴/۵۹۷۷	-۱۳۳۴/۶۷۸۱
6A-co-FA	۲۳۲/۷	۰/۵۴۴۹	-۲۰۰۱/۳۲۰۵	-۲۰۰۱/۴۳۱۱
8A-co-FA	۲۹۵/۳	۰/۷۱۹۳	-۲۶۶۸/۰۴۸۱	-۲۶۶۸/۱۸۸۴
2A-co-CA	۱۰۹/۳	۰/۱۹۴۸	-۱۰۲۷/۹۱۴۵	-۱۰۲۷/۹۶۶۴
4A-co-CA	۱۷۴/۸	۰/۳۶۷۶	-۲۰۵۴/۶۸۵۵	-۲۰۵۴/۷۶۸۵
6A-co-CA	۲۴۰/۰	۰/۵۴۰۱	-۳۰۸۱/۴۴۸۳	-۳۰۸۱/۵۶۲۳
8A-co-CA	۳۰۵/۵	۰/۷۱۲۹	-۴۱۰۸/۲۱۹۳	-۴۱۰۸/۳۶۴۵
2A	۱۰۲/۸	۰/۲۰۴۶	-۵۶۸/۹۸۴۱	-۵۶۹/۰۳۲۹
4A	۱۶۱/۵	۰/۳۸۷۶	-۱۱۳۶/۸۲۸۶	-۱۱۳۶/۹۰۵۳
6A	۲۲۰/۱	۰/۵۷۰۵	-۱۷۰۴/۶۷۳۲	-۱۷۰۴/۷۷۷۷
8A	۲۷۸/۷	۰/۷۵۳۴	-۲۲۷۲/۵۱۷۶	-۲۲۷۲/۶۵۰۱

در ادامه مقدار انرژی گیبس لازم برای افزایش یک مونومر به زنجیره‌های الیگومری G/n محاسبه شد که n تعداد مونومرها است و نتایج آن در جدول (۳-۱۵) موجود است. با توجه به داده‌های جدول (۳-۱۵) در می‌یابیم که با افزایش طول زنجیره الیگومری نسبت G/n کمتر می‌شود. این نتیجه بیان‌گر این امر است که اضافه کردن مونومر به زنجیره‌های طولی‌تر نیاز به انرژی گیبس کمتری دارد، پس هرچه طول زنجیره الیگومری افزایش می‌یابد ملکول پذیرنده‌ی مونومر بهتری است.

جدول (۳-۱۵) مقدار انرژی لازم برای افزایش یک مونومر به زنجیره‌های الیگومری مورد مطالعه به روش

DFT/6-311G*

الیگومر	G/n (Hartree)
2A-co-FA	-۳۳۶/۰۰۰۰
4A-co-FA	-۳۳۵/۷۰۰۰
6A-co-FA	-۳۳۵/۵۹۸۳
8A-co-FA	-۳۳۵/۵۴۸۷
2A-co-CA	-۵۱۶/۱۸۰۰
4A-co-CA	-۵۱۵/۸۸۰۰
6A-co-CA	-۵۱۵/۷۷۸۳
8A-co-CA	-۵۱۵/۷۲۸۷
2A	-۲۸۶/۳۶۰۰
4A	-۲۸۶/۰۶۲۵
6A	-۲۸۵/۹۶۳۳
8A	-۲۸۵/۹۱۲۵

۳-۵- نتیجه گیری:

در این پایان نامه به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی هموالیگومر آنیلین و کوالیگومرهای آنیلین-کلروآنیلین و آنیلین-فلوئوروآنیلین پرداخته شده است. نتایج بررسی پارامترهای ساختاری هموالیگومر و کوالیگومرهای مورد مطالعه شامل زوایای پیچشی، زوایای پلی، پارامتر تناوب پیوند، ضریب کینوئیدی و خمیدگی زنجیره‌های الیگومری نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری ملکول‌ها به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. طول پیوندهای یگانه و دو گانه در سیستم π - مزدوج در حالت دوپه شده به هم نزدیک‌تر می‌شوند و در نتیجه انتظار بهبود فرآیند انتقال بار الکتریکی و رسانایی در گونه‌های دوپه شده بیشتر است. به عبارت دیگر، مقادیر پارامتر تناوب پیوند در حالت دوپه شده نسبت به ملکول‌های متناظر در حالت خنثی کاهش بیشتری دارد که نشان‌دهنده‌ی غیر مستقر شدن بهتر بار الکتریکی در طول زنجیره الیگومری است که به دنبال آن خاصیت رسانایی کوالیگومرهای مورد نظر پس از فرآیند تقویت بهبود می‌یابد. ویژگی‌های الکترونی مورد مطالعه شامل انرژی اوربیتال‌های پیشانی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، سرعت تزریق حامل‌های بار و توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌های آنیلینی در طول زنجیره الیگومری نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که شکاف انرژی با افزایش طول زنجیره الیگومری کاهش می‌یابد و این رفتار برای حالت‌های دوپه شده کاهش بیشتری دارد. این نتیجه نشان‌دهنده‌ی سهولت جابه‌جایی حامل‌های بار الکتریکی در آنها و در نتیجه افزایش رسانایی در حالت تقویت شده می‌باشد. مقدار شکاف انرژی برای کوالیگومرها از کاهش بیشتری نسبت به هموالیگوآنیلین برخوردار است و در نتیجه جابه‌جایی الکترون در کوالیگومرها راحت‌تر صورت می‌گیرد و میزان رسانایی افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از بررسی انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی نیز نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره الیگومری ایجاد حفره و تزریق الکترون با سهولت بیشتری صورت می‌گیرد. پلی‌آنیلین دارای مقادیر انرژی یونیزاسیون و الکترون‌خواهی کمتری نسبت به کوپلیمرها می‌باشد که این به دلیل اثر الکترون‌کشندگی استخلاف‌های

فلوئور و کلر در کوپلیمرها می‌باشد. توزیع چگالی بار الکتریکی در کوالیگومرها نسبت به هموالیگومر یکنواخت‌تر صورت گرفته است. با بررسی خواص طیف UV-Vis این دسته از ملکول‌ها مشخص گردید که با افزایش طول زنجیره الیگومری در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی روند افزایشی در λ_{max} و همچنین روند کاهشی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌شود و موجب جابه‌جایی قرمز پیک جذب ماکزیمم می‌شود که این موضوع، نتایج حاصل از بهبود خواص ساختاری در خصوص گستردگی سیستم π - مزدوج در طول زنجیره الیگومرهای بزرگتر را تایید می‌کند. همچنین مقادیر E_g و λ_{max} در حالت‌های دوپه شده n و p نسبت به حالت خنثی به ترتیب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار است که بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی گونه‌های الیگومری و کوالیگومری در حالت‌های کاتیونی و آنیونی نسبت به حالت خنثی است. بررسی خواص ترموشیمی این دسته از ملکول‌ها نشان‌دهنده‌ی این است که الیگومرهای بزرگتر از پایداری بیشتری برخوردار هستند.

۳-۶- آینده‌نگری:

- مطالعه اثر سایر استخلاف‌ها بر خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی پلی‌آنیلین
- محاسبه‌ی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی کامپوزیت‌های آنیلین
- بهره‌گیری از روش‌های نظری توسعه یافته و مجموعه پایه‌های گسترده‌تر جهت دست‌یابی به نتایج دقیق‌تر

پیوست‌ها

جدول (پ ۱) مقادیر \bar{R}_{Singlet} ، \bar{R}_{Doublet} (بر حسب آنگستروم) برای الیگومرهای مورد مطالعه در

حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی

الیگومر	\bar{R}_{Singlet} (neutral)	\bar{R}_{Doublet} (neutral)	\bar{R}_{Singlet} (radical cation)	\bar{R}_{Doublet} (radical cation)	\bar{R}_{Singlet} (radical anion)	\bar{R}_{Doublet} (radical anion)
2A-co-FA	۱/۴۳۰	۱/۳۵۸	۱/۴۰۶	۱/۳۷۱	۱/۴۰۷	۱/۳۸۱
4A-co-FA	۱/۴۲۳	۱/۳۵۴	۱/۴۰۱	۱/۳۷۰	۱/۴۰۲	۱/۳۷۵
6A-co-FA	۱/۴۲۰	۱/۳۵۳	۱/۴۰۱	۱/۳۶۷	۱/۴۰۱	۱/۳۷۲
8A-co-FA	۱/۴۱۹	۱/۳۵۳	۱/۴۰۰	۱/۳۶۷	۱/۴۰۱	۱/۳۷۰
2A-co-CA	۱/۴۳۳	۱/۳۵۹	۱/۴۱۰	۱/۳۷۳	۱/۴۰۸	۱/۳۸۳
4A-co-CA	۱/۴۲۴	۱/۳۵۵	۱/۴۰۲	۱/۳۶۹	۱/۴۰۳	۱/۳۷۵
6A-co-CA	۱/۴۲۱	۱/۳۵۴	۱/۴۰۲	۱/۳۶۷	۱/۴۰۰	۱/۳۷۴
8A-co-CA	۱/۴۱۹	۱/۳۵۳	۱/۴۰۰	۱/۳۶۷	۱/۴۰۰	۱/۳۷۱
2A	۱/۴۳۰	۱/۳۵۹	۱/۴۰۷	۱/۳۷۰	۱/۴۰۷	۱/۳۸۵
4A	۱/۴۲۳	۱/۳۵۶	۱/۴۰۲	۱/۳۷۰	۱/۴۰۲	۱/۳۷۷
6A	۱/۴۲۱	۱/۳۵۵	۱/۴۰۱	۱/۳۶۹	۱/۴۰۲	۱/۳۷۴
8A	۱/۴۱۹	۱/۳۵۵	۱/۴۰۱	۱/۳۶۸	۱/۴۰۲	۱/۳۷۱

جدول (پ ۲) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها به همراه نیتروژن برای کوالیگوانیلین-

فلوئوروآنیلین

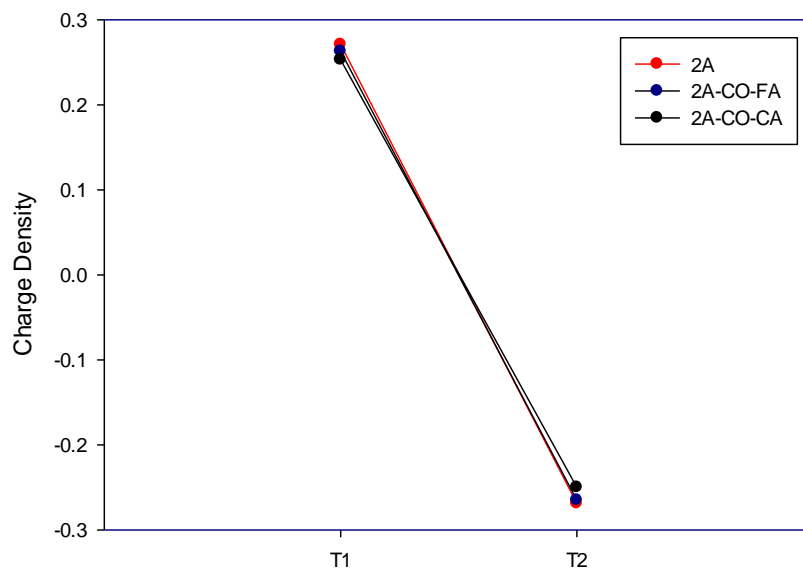
الیگومر	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
دیمر	۰/۲۶۳	-۰/۲۶۵						
تترامر	۰/۲۶۵	-۰/۱۰۱	۰/۱۰۲	-۰/۲۶۴				
هگزامر	۰/۲۶۵	-۰/۱۰۰	۰/۰۹۲	-۰/۰۷۵	۰/۰۸۸	-۰/۲۶۶		
اکتامر	۰/۲۶۶	-۰/۰۹۹	۰/۰۹۲	-۰/۰۷۵	۰/۰۸۲	-۰/۱۰۰	۰/۱۰۰	-۰/۲۶۴
دیمر(+)	۰/۶۵۰	۰/۳۴۹						
تترامر(+)	۰/۵۰۴	۰/۲۱۶	۰/۲۲۴	۰/۰۵۶				
هگزامر(+)	۰/۴۲۵	۰/۱۰۲	۰/۱۶۹	۰/۱۹۰	۰/۱۷۶	-۰/۰۶۲		
اکتامر(+)	۰/۳۸۸	۰/۰۴۳	۰/۱۶۸	۰/۱۵۱	۰/۱۰۱	۰/۱۱۶	۰/۱۵۶	-۰/۱۲۵
دیمر(-)	-۰/۳۴۹	-۰/۶۵۰						
تترامر(-)	-۰/۱۰۲	-۰/۲۰۷	-۰/۲۱۴	-۰/۴۷۸				
هگزامر(-)	۰/۰۲۵	-۰/۱۴۷	-۰/۱۸۰	-۰/۱۳۶	-۰/۱۳۹	-۰/۴۲۳		
اکتامر(-)	۰/۰۹۷	-۰/۱۳۰	-۰/۱۴۰	-۰/۰۸۶	-۰/۱۵۳	-۰/۱۶۸	-۰/۰۴۲	-۰/۳۸۰

جدول (پ ۳) مجموع بار الکتریکی محاسبه شده روی هریک از حلقه‌ها به همراه نیتروژن برای کوالیگوانیلین-کلروآنیلین

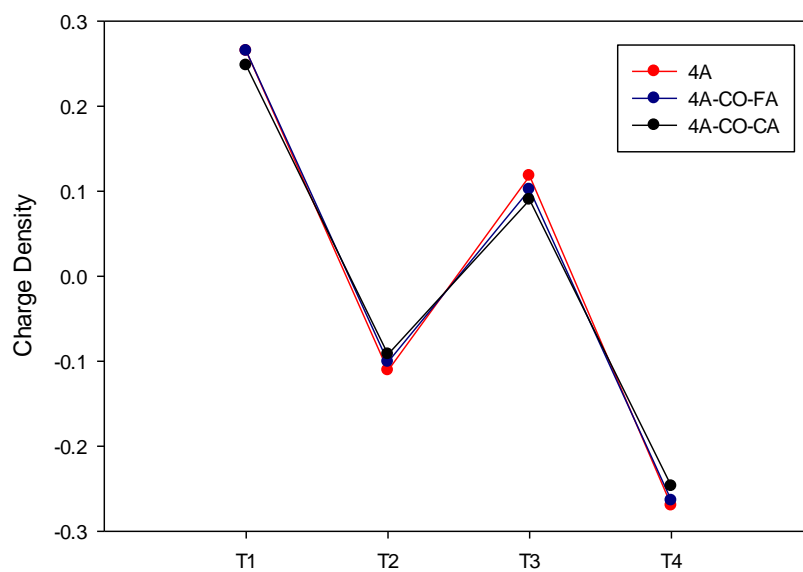
الیگومر	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
دیمر	۰/۲۵۳	-۰/۲۵۰						
تترامر	۰/۲۴۸	-۰/۰۹۲	۰/۰۹۰	-۰/۲۴۷				
هگزامر	۰/۲۴۶	-۰/۰۹۳	۰/۰۷۴	-۰/۰۷۳	۰/۰۹۲	-۰/۲۴۸		
اکتامر	۰/۲۴۵	-۰/۰۹۰	۰/۰۷۲	-۰/۰۷۰	۰/۰۸۶	-۰/۰۸۶	۰/۰۹۱	-۰/۲۴۷
دیمر(+)	۰/۶۵۲	۰/۳۴۹						
تترامر(+)	۰/۴۹۸	۰/۲۲۳	۰/۲۲۲	۰/۰۵۶				
هگزامر(+)	۰/۴۱۶	۰/۱۱۴	۰/۱۴۴	۰/۱۹۳	۰/۱۹۶	-۰/۰۶۷		
اکتامر(+)	۰/۳۸۰	۰/۰۶۱	۰/۱۳۶	۰/۱۶۶	۰/۱۰۱	۰/۱۲۴	۰/۱۴۹	-۰/۱۲۰
دیمر(-)	-۰/۳۷۲	-۰/۶۲۹						
تترامر(-)	-۰/۱۱۵	-۰/۱۸۱	-۰/۲۴۵	-۰/۴۶۲				
هگزامر(-)	-۰/۰۱۴	-۰/۱۲۶	-۰/۲۱۱	-۰/۰۹۵	-۰/۱۷۳	-۰/۴۰۷		
اکتامر(-)	-۰/۰۸۲	-۰/۱۱۶	-۰/۱۶۵	-۰/۰۵۷	-۰/۱۷۸	-۰/۱۳۲	-۰/۰۷۱	-۰/۳۶۴

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

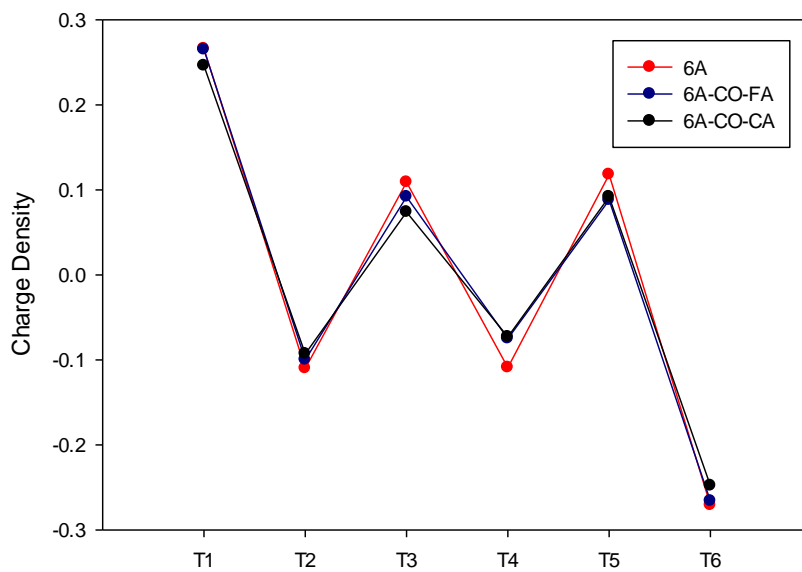
الیگومر	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
دیمر	۰/۲۷۱	-۰/۲۶۹						
تترامر	۰/۲۶۵	-۰/۱۱۱	۰/۱۱۸	-۰/۲۷۰				
هگزامر	۰/۲۶۶	-۰/۱۱۰	۰/۱۰۹	-۰/۱۰۹	۰/۱۱۸	-۰/۲۷۱		
اکتامر	۰/۲۶۷	-۰/۱۱۰	۰/۱۰۹	-۰/۱۰۹	۰/۱۰۸	-۰/۱۰۹	۰/۱۱۸	-۰/۲۷۱
دیمر(+)	۰/۶۵۱	۰/۳۴۷						
تترامر(+)	۰/۵۰۴	۰/۲۱۰	۰/۲۵۰	۰/۰۳۸				
هگزامر(+)	۰/۴۳۲	۰/۱۰۱	۰/۱۸۵	۰/۱۵۵	۰/۲۰۰	-۰/۰۷۳		
اکتامر(+)	۰/۳۹۰	۰/۰۳۶	۰/۱۷۸	۰/۱۱۰	۰/۱۳۸	۰/۱۰۶	۰/۱۷۸	-۰/۱۳۳
دیمر(-)	-۰/۳۳۹	-۰/۶۶۵						
تترامر(-)	-۰/۰۹۱	-۰/۲۱۴	-۰/۲۰۶	-۰/۴۸۹				
هگزامر(-)	-۰/۰۳۰	-۰/۱۶۰	-۰/۱۶۶	-۰/۱۸۲	-۰/۰۹۳	-۰/۴۲۷		
اکتامر(-)	-۰/۱۰۱	-۰/۱۴۲	-۰/۱۲۲	-۰/۱۳۱	-۰/۱۱۵	-۰/۱۷۶	-۰/۰۲۶	-۰/۳۸۷



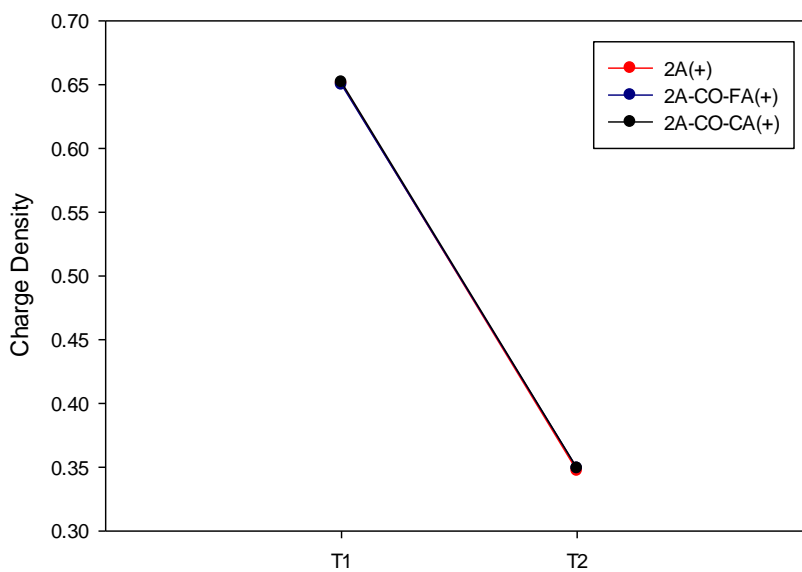
شکل (پ ۱) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت خنثی برای دایمر A، A-co-FA و A-co-CA



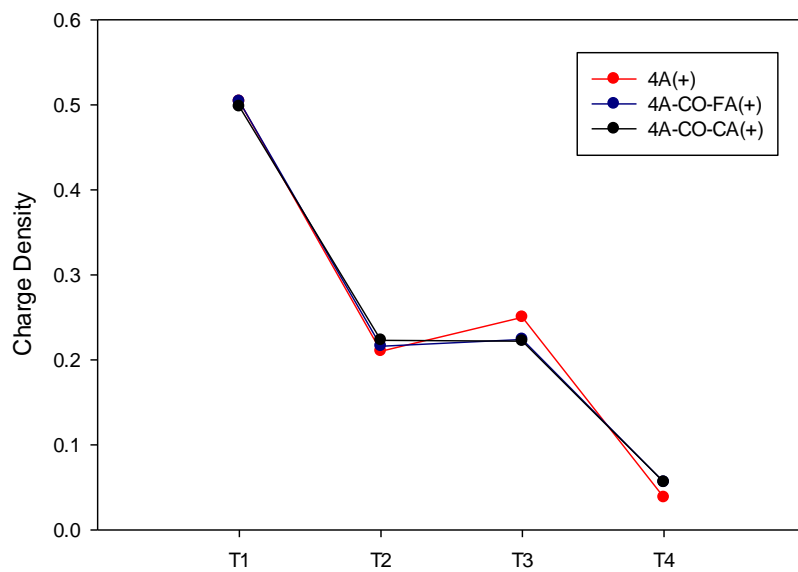
شکل (پ ۲) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت خنثی برای تترامر A، A-co-FA و A-co-CA



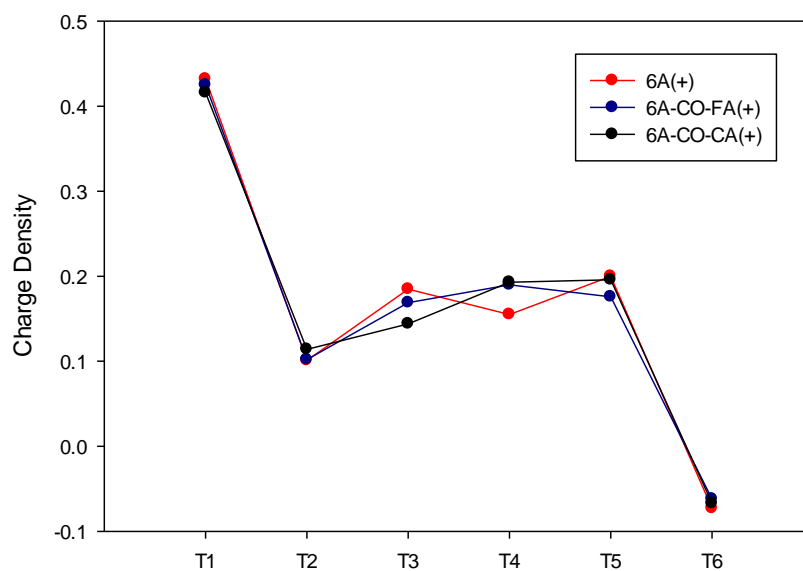
شکل (پ ۳) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت خنثی برای هگزامر A، A-co-FA و A-co-CA



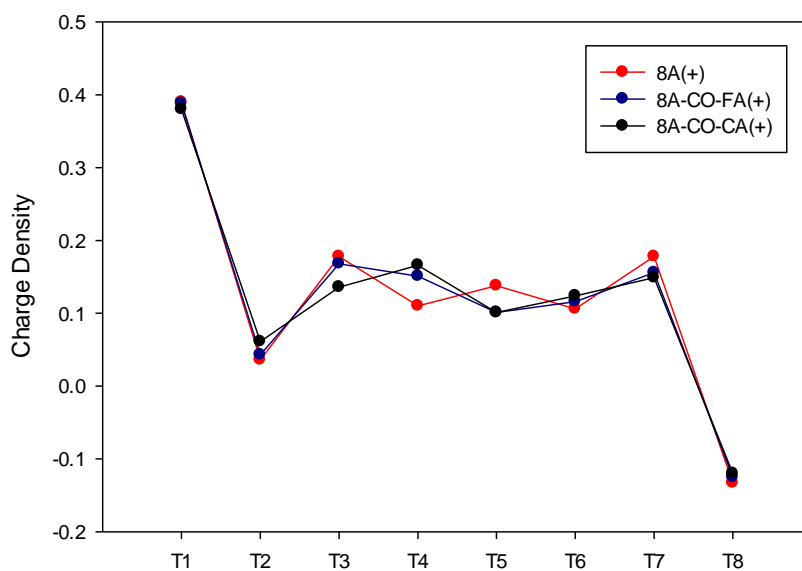
شکل (پ ۴) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت کاتیونی برای دایمر A، A-co-FA و A-co-CA



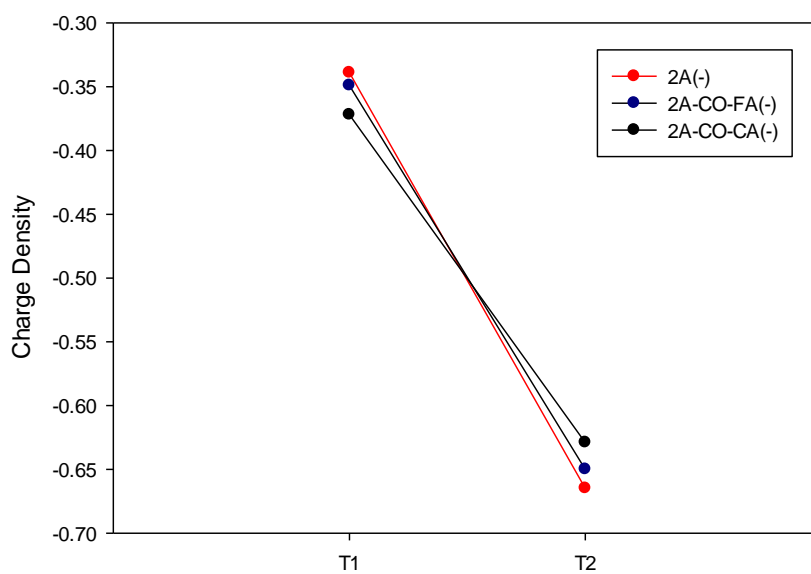
شکل (پ ۵) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت کاتیونی برای تترامر A، A-co-FA و A-co-CA



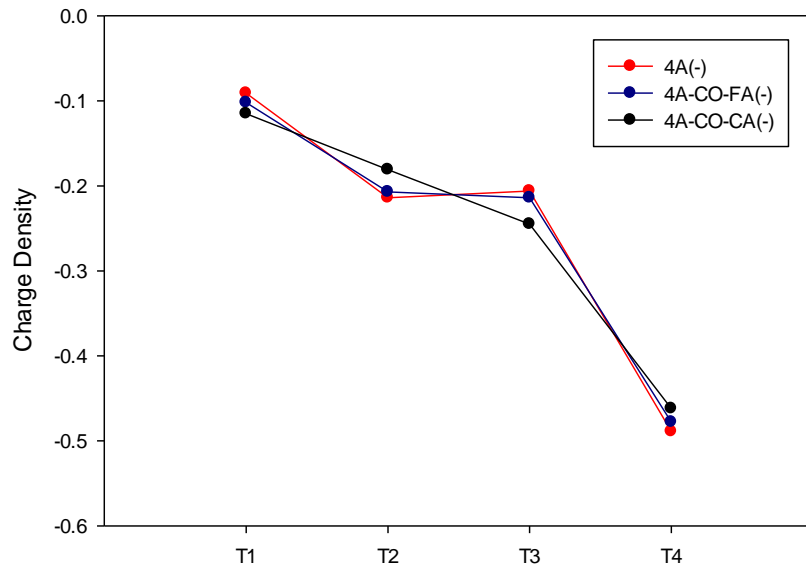
شکل (پ ۶) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت کاتیونی برای هگزامر A، A-co-FA و A-co-CA



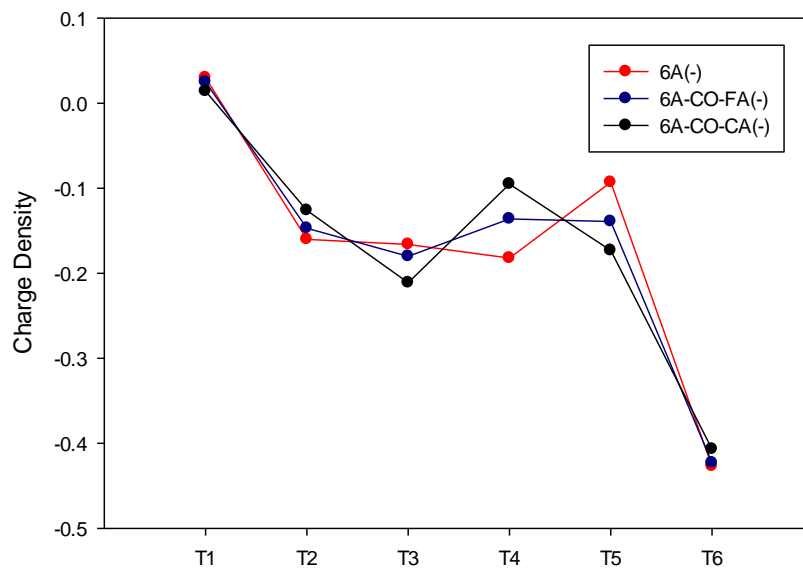
شکل (پ ۷) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت کاتیونی برای اکتامر A، A-co-FA و A-co-CA



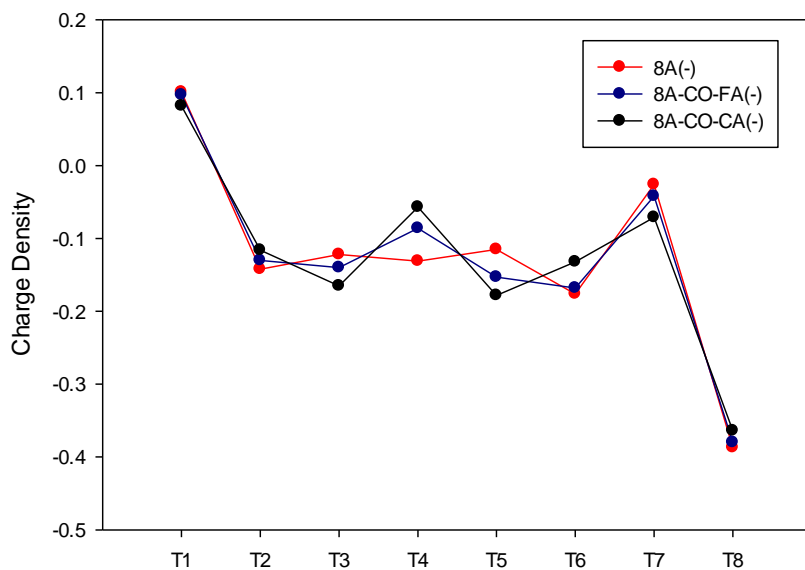
شکل (پ ۸) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت آنیونی برای دایمر A، A-co-FA و A-co-CA



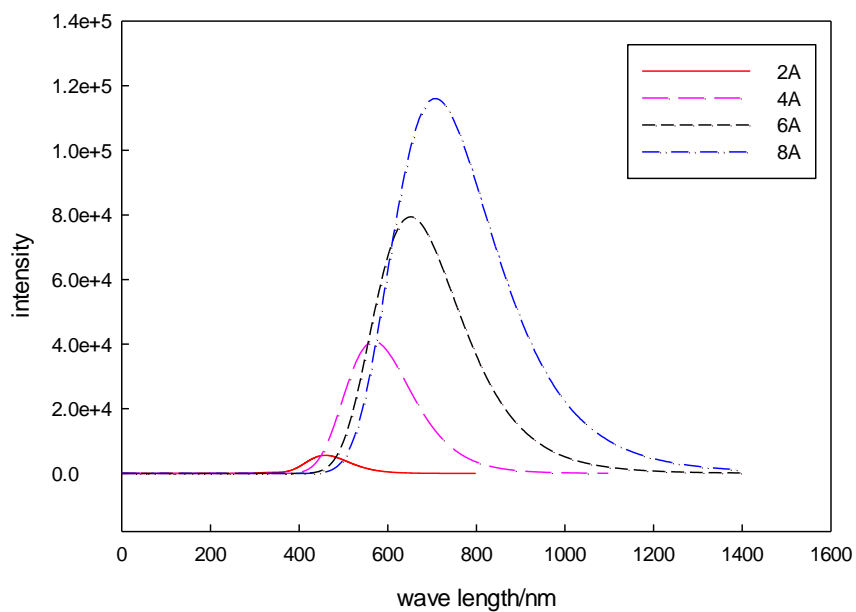
شکل (پ ۹) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت آنیونی برای تترامر A، A-co-FA و A-co-CA



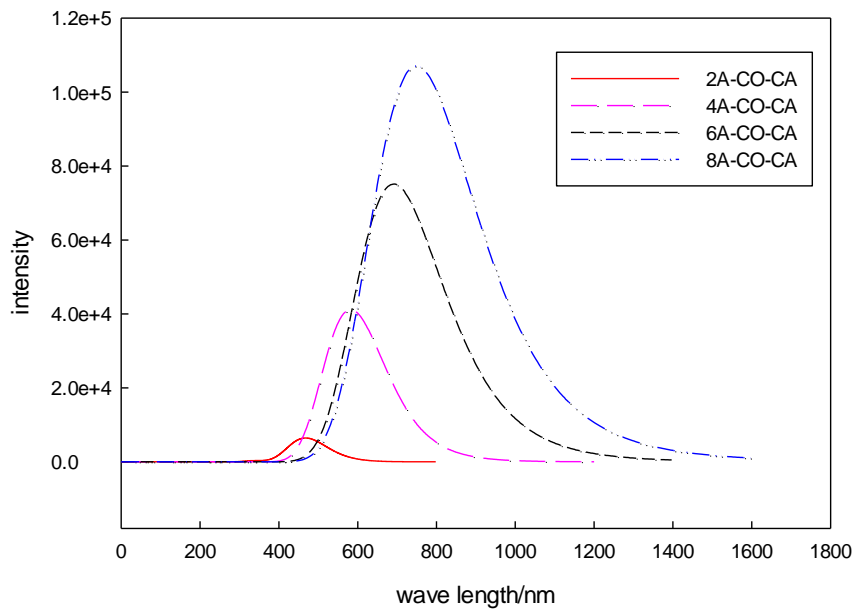
شکل (پ ۱۰) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت آنیونی برای هگزامر A، A-co-FA و A-co-CA



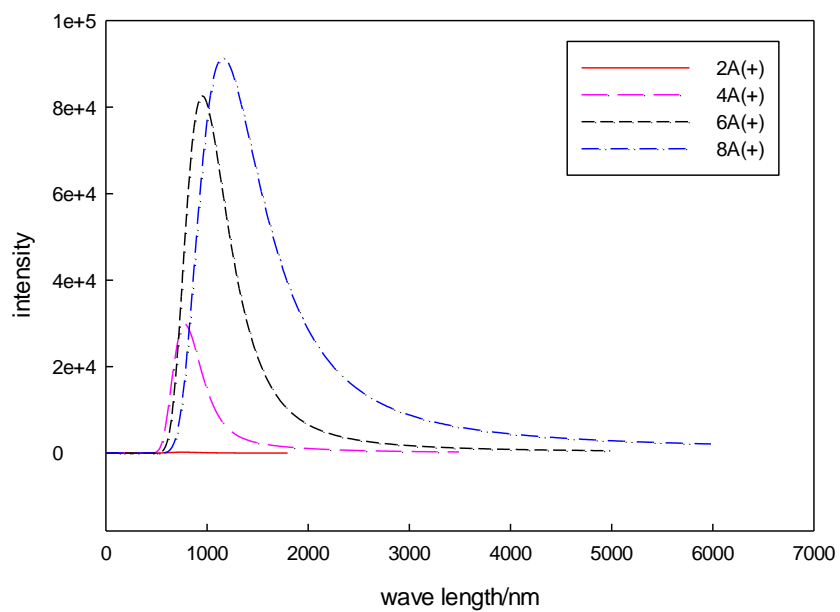
شکل (پ ۱۱) نمودار توزیع چگالی بار الکتریکی روی حلقه‌ها در حالت آنیونی برای اکتامر A، A-co-FA و A-co-CA



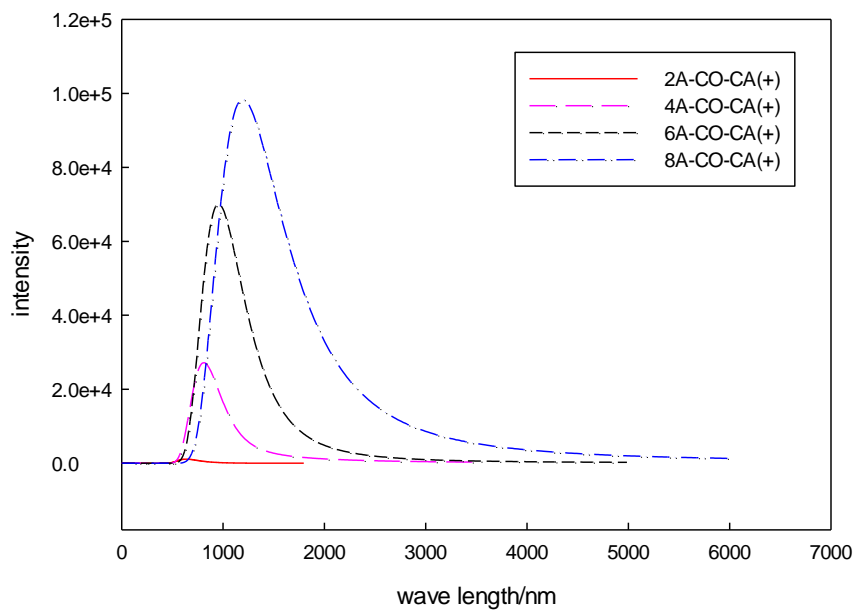
شکل (پ ۱۲) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسپین برای هموالیگوانیلین در حالت خنثی



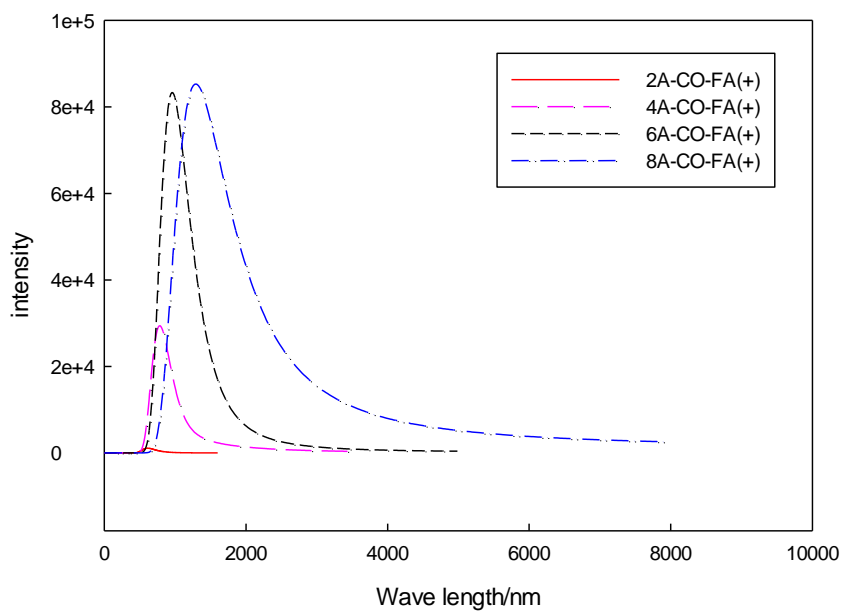
شکل (پ ۱۳) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوآنیلین-کلروآنیلین در حالت خنثی



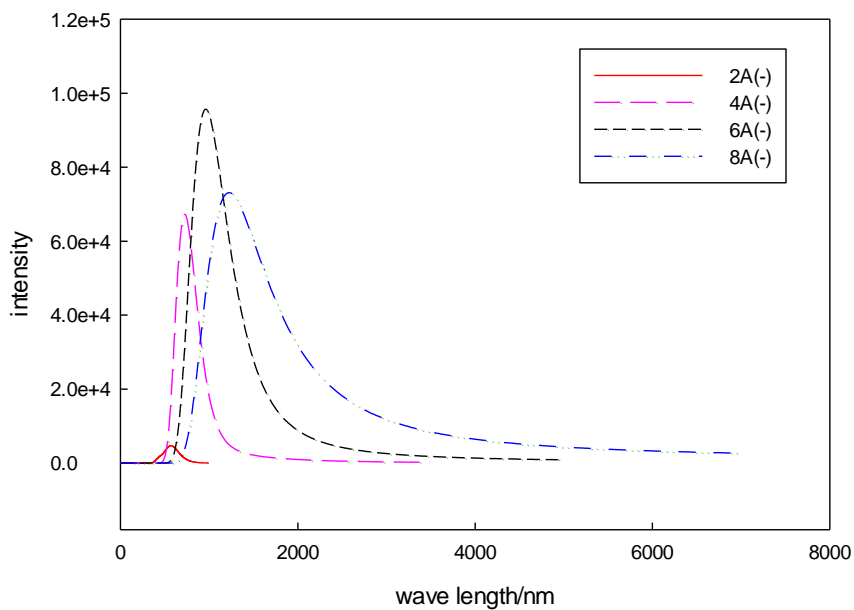
شکل (پ ۱۴) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای هموالیگوآنیلین در حالت کاتیونی



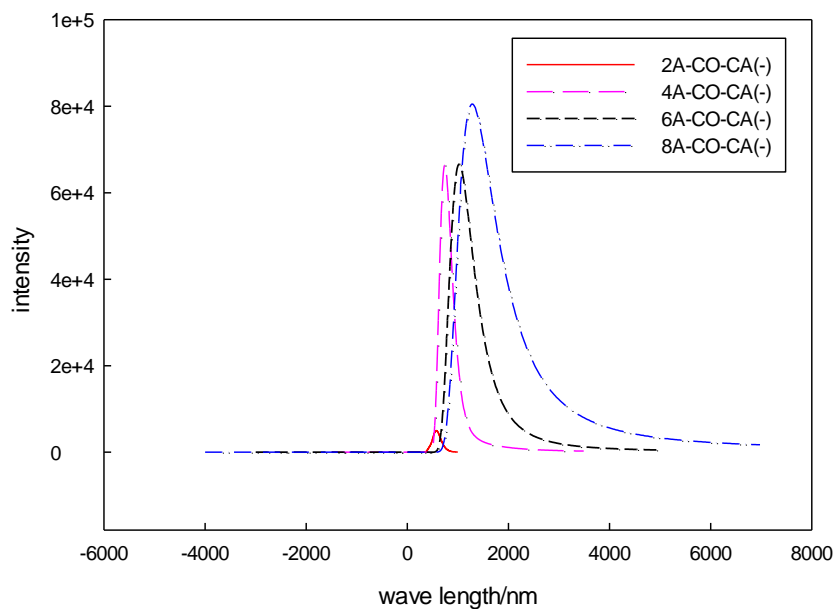
شکل (پ ۱۵) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوآنیلین-کلروآنیلین در حالت کاتیونی



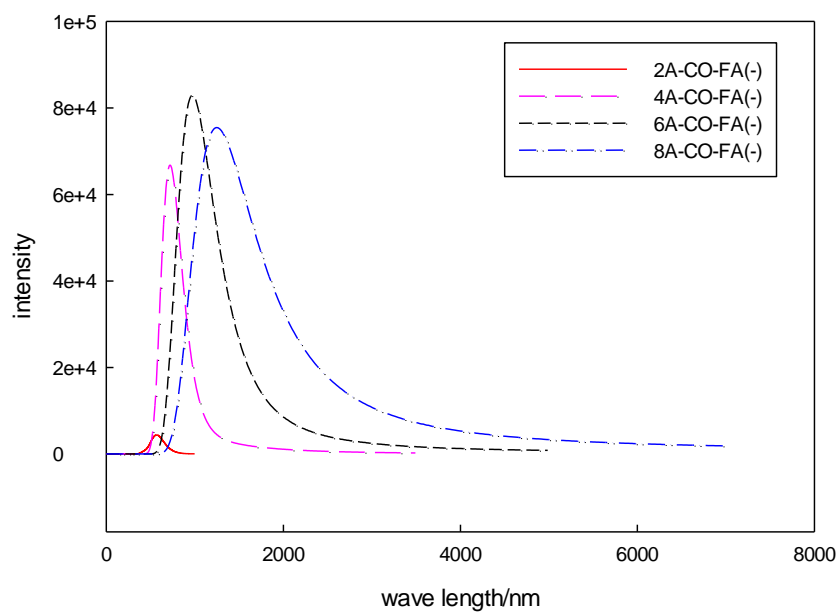
شکل (پ ۱۶) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوآنیلین-فلوئوروآنیلین در حالت کاتیونی



شکل (پ ۱۷) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای هموالیگوآنیلین در حالت آنیونی



شکل (پ ۱۸) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوآنیلین-کلروآنیلین در حالت آنیونی



شکل (پ ۱۹) نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای کوالیگوآنیلین-فلوئوروآنیلین در حالت آنیونی

منابع

- [۱] استیونز ام. پی.، (۱۳۸۵)، " شیمی پلیمر " شکروی ع. و خزایی ا.، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، تهران.
- [۲] قائمی م.، (۱۳۷۸) " مبانی شیمی پلیمر " انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، صفحه ۲۰.
- [۳] بیرجندی ب.، (۱۳۷۱) " پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته " *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، شماره ۳، دوره ۳: صفحه ۱۶۴.
- [۴] Stassen, I., Hambitzer, G. (1997). Anodic oxidation of aniline and N-alkylanilines in aqueous sulphuric acid studied by electrochemical thermospray mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.* 440, 219-228.
- [۵] Natta, G., Mazzanti, G., Corradini, P. (1967). Stereospecific polymerization of acetylene. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*. 463-465.
- [۶] Shirakawa, H., Ikeda, S. (1971). Infrared spectra of poly (acetylene). *Polym. J.* 2, 231.
- [۷] Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S. (1974). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 12, 11-20.
- [۸] Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phy. Rev Lett.* 39, 1098.
- [۹] ارسلانی ن، دادرس مدنی ا و انتظامی ع ا.، (۱۳۷۱) " دوپه کردن پلیمرهای رسانای الکتریسیته " *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، شماره ۳، دوره ۵: صفحه ۱۵۶.
- [۱۰] Kumar, D., Sharma, R. C. (1998). Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* 34, 1053-1060.
- [۱۱] Malinauskas, A. (2001). Chemical deposition of conducting polymers. *polymer*, 42, 3957-3972.
- [۱۲] Miles, M. J., Smith, W. T., Shapiro, J. S. Morphological Investigation by Atomic Forces Microscopy and Light Microscopy of Polymerized Polypyrrole Films, *Polymer*, 41, 3349-3356.

[۱۳] ارسال ن.، انتظامی ع. ا.، (۱۳۷۰)، "کاربردهای پلیمرهای رسانای الکتروسیسته"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، شماره ۲، دوره ۴: صفحه ۹۴.

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

[۱۵] Available at " [www. Appliancemagazine.com](http://www.Appliancemagazine.com) ".

[۱۶] 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.

[۱۷] Trivedi, D. C. (1999). "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Ed H. S. Nalwa, John Wiley & Son, Vol. 2, Ch. pp. 12.

[۱۸] Ray, A., Asturias, G. E., Kershner, D. L., Richter, A. F., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. (1989). Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synth. Met.* 29, 141-150.

[۱۹] Ray, A., Richter, A. F., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. (1989). Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Syn. Met.* 29, 151-156.

[۲۰] Mishra, A. K. (2015). DFT study of structural, vibrational and electronic properties of polyaniline pernigraniline model compounds. *J. Compu. Sci.* 10, 195-208.

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

[۲۲] Huang, J., Kaner, R. B. (2004). Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. *Angew. Chem.* 116, 5941-5945.

[۲۳] Wei, Y., Sun, Y., Tang, X. (1989). Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline. *J. Phys. Chem.* 93, 4878-4881.

[۲۴] Zheng, W., Angelopoulos, M., Epstein, A. J., MacDiarmid, A. G. (1997). Concentration dependence of aggregation of polyaniline in NMP solution and properties of resulting cast films. *Macromolecules*, 30, 7634-7637.

[۲۵] McCall, R. P., Ginder, J. M., Leng, J. M., Ye, H. J., Manohar, S. K., Masters, J. G., Epstein, A. J. (1990). Spectroscopy and defect states in polyaniline. *Phys. Rev. B.* 41, 5202-5204.

- [۲۶] Liang, W., Martin, C. R. (1991). Gas transport in electronically conductive polymers. *Chem. Mater.* 3, 390-391.
- [۲۷] Musiani, M. M., Mengoli, G., Furlanetto, F. (1984). Improved polyaniline coatings by in situ electropolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 4433-4438.
- [۲۸] Sharma, A. L. (2009). Electrochemical synthesis of poly (aniline-co-fluoroaniline) films and their application as humidity sensing material. *Thin Solid Films*, 517, 3350-3356.
- [۲۹] Waware, U. S., Umare, S. S. (2005). Chemical synthesis, spectral characterization and electrical properties of poly (aniline-co-m-chloroaniline). *React. Funct. Polym.* 65, 343-350.
- [۳۰] George, O. (2004). Principles of polymerization, *J. Controlled Release.* 22, 294-1992.
- [۳۱] Rao, Y., Takahashi, A., Wong, C. P. (2003). Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer-ceramic composite. *Composites A: Applied Science and Manufacturing*, 34, 1113-1116.
- [۳۲] Alfrey Jr, T., Goldfinger, G. (1944). The mechanism of copolymerization. *J. Chem. Phys.* 12, 205-209.
- [۳۳] Palaniappan, S. (2000). Chemical copolymerization of aniline with o-chloroaniline: thermal stability by spectral studies. *Polym. Int.* 49, 659-662.
- [۳۴] Waware, U. S., Rashid, M., Summers, G. J. (2016). An Overview Of Physical Properties Of Poly (Aniline-Co-2-Fluoroaniline). *J Multidiscip Eng Sci Technol*, 3.
- [۳۵] صالحی ح.، (۱۳۸۶)، " روش‌های محاسباتی در فیزیک حالت جامد "، انتشارات دانشگاه شهید چمران
- [۳۶] Young D. C., (2001), " *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* ", John Wiley & Sons, New York.
- [۳۷] لاله س.، (۱۳۸۶)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، " ۱- ساختار و خواص طیفی تیوفنول‌ها و کمپلکس جیوه آنها، ۲- بررسی پیوند هیدروژنی در تترااستیل‌اتان "، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [۳۸] I. Levine. " *Physical Chemistry* ", 4 th edition, Mc Graw-Hill.
- [۳۹] Koch, W., Holthausen, M. C. (2015). " *A chemist's guide to density functional theory* ", John Wiley & Sons.

- [۴۰] Atkins, P. W., Friedman, R. S. (1997), "*Molecular Quantum Mechanics*", 3rd Ed, oxford university press, New York.
- [۴۱] وصال شربیانی ا.، (۱۳۸۶)، "آموزش برنامه گوسین و هایپرکم با روش ساده"، چاپ اول، انتشارات اندیشه‌سرا، تهران.
- [۴۲] Neoh, K. G., Kang, E. T., Tan, K. L. (1990). Chemical copolymerization of aniline with halogen-substituted anilines. *Eur. Polym. J.* 26, 403-407.
- [۴۳] Savitha, P., Sathyanarayana, D. N. (2005). Donor–acceptor-based poly (toluidine-co-chloroaniline) s: Synthesis and characterization. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 43, 1579-1587.
- [۴۴] Sharma, A. L., Kumar, P., Deep, A. (2013). Thermally evaporated poly (Aniline-co-fluoroaniline) films for ammonia sensing. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 52, 737-742.
- [۴۵] Zhang, G. L., Zhang, H., Li, D. P., Chen, D., Yu, X. Y., Liu, B., Li, Z. S. (2008). End-substitution effect on the geometry and electronic structure of oligoheterocyclics. *Theor. Chem. Acc.* 121, 109-122.
- [۴۶] Ocampo, C., Casanovas, J., Liesa, F., Alemán, C. (2006). Polymers and oligomers derived from pyrrole and N-hydroxymethylpyrrole: A theoretical analysis of the structural and electronic properties. *Polymer*, 47, 3257-3262.
- [۴۷] Nikoofard, H., Amin, A. H., Khorrami, M. (2013). Molecular structure and electronic properties of a series of oligoalkylthiophenes: A theoretical investigation. *Comptes Rendus Chimie*, 16, 1147-1152.
- [۴۸] Dai, Y., Blaisten-Barojas, E. (2008). Energetics, structure, and charge distribution of reduced and oxidized n-pyrrole oligomers: A density functional approach. *J. Chem. Phys.* 129, 164903.
- [۴۹] آقابرگ ح.، (۱۳۸۲) "مبانی شیمی معدنی" جلد اول، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، تهران، صفحه ۵۰۹.
- [۵۰] Nikoofard, H., Gholami, M. (2014). Theoretical investigation of structures and electronic states of a series of phenyl-capped oligothiophenes. *Comptes Rendus Chimie*, 17, 1034-1040.
- [۵۱] Mishra, R., Jha, K. K., Kumar, S., Tomer, I. (2011). Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. *Der Pharma Chemica*, 3, 38-54.

Abstract

In this study, structural, electronic and thermochemical properties of homo-A and A-co-FA and A-co-CA oligomers were investigated theoretically. The chain length of oligomers includes dimer, tetramer, hexamer and octamer. To perform mechanical quantum calculations, we used the density functional theory at B3LYP/6-311G* level of theory. The results of the structural calculations indicate that the torsional angles average between adjacent monomers along an oligomer chain leads a lower value with increasing oligomer chain for all neutral, cationic, and anionic states and molecules approach to the planar structure. The bridge angles average between the adjacent monomers along the cooligomer chain in the doped states increase compared with the neutral state. In the case of doped states, the length of single and double bonds along the π -conjugate system is closer to each with respect to the neutral state, indicating an improvement in the process of electrical charge transfer and conductivity in doped species. The results obtained showed that the energy gap between HOMO and LUMO decreases with increasing the length of oligomeric chain indicating an improvement in the conductivity in these molecules. In this regard, the energy gap values for both doped states (n and p), have more reduction than neutral ones. It is found that the rate injection of hole and electron is facilitated with increasing cooligomer chain length. The thermochemical study of titled molecules was also showed that the stability of species increased as their chain length increased.

Key words: Density Functional Theory, Conducting polymer, Aniline(A), Fluoroaniline(FA), Chloroaniline(CA).



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

**DFT calculations for oligo(aniline-co-haloaniline) as the building units
of conducting co-poly(aniline-haloaniline)**

By: Goli Karimi

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

June 2019