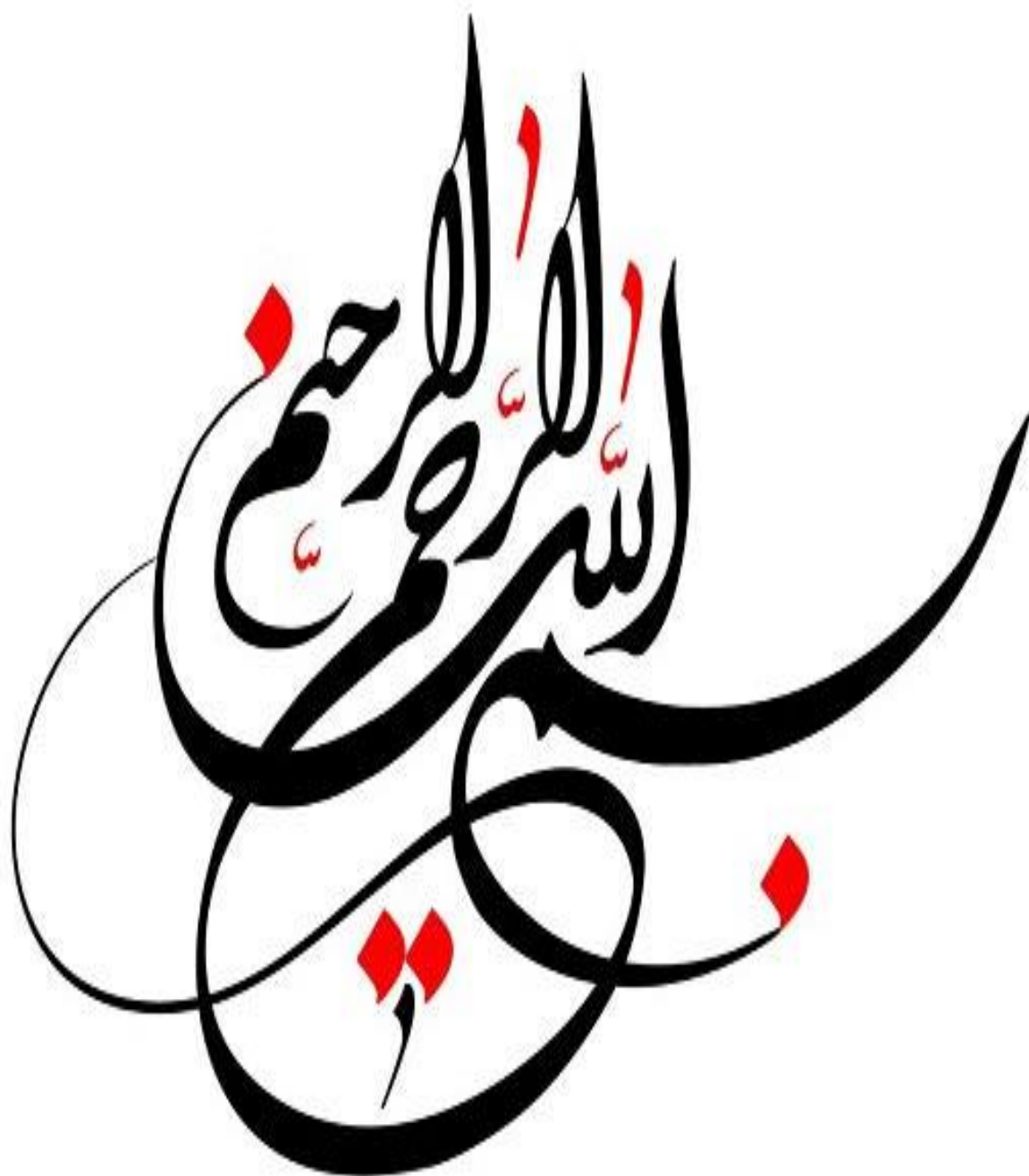






دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

پیش بینی پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول با استفاده از

روش محاسبات مکانیک کوانتومی

نگارنده: زینب اشرفی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکو فرد

شهریور ۱۴۰۰

شماره: ۸، ۵ - ۱، ۴
تاریخ:
ویرایش:

باسمه تعالی

فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد

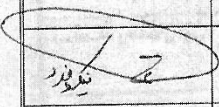


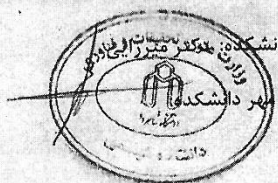
مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (3) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای زینب اشرفی..... با شماره دانشجویی..... 9702564..... رشته..... شیمی..... گرایش..... شیمی فیزیک..... تحت عنوان : پیش بینی پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول با استفاده از روش محاسبات مکانیک کوانتومی که در تاریخ 1400/06/31..... با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می-گردد:

الف) درجه عالی: نمره 19-20 ☐ (ب) درجه خیلی خوب: نمره 18/99 - 18 ☒
ج) درجه خوب: نمره 17/99 - 16 ☐ (د) درجه متوسط: نمره 15/99 - 14 ☐
ه) کمتر از 14 غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
نوع تحقیق: نظری ☒ عملی ☐

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
1- استاد راهنمای اول	دکتر حسین نیکوفره	دانشیار	
2- استاد راهنمای دوم			
3- استاد مشاور			
4- استاد داور اول	دکتر زهرا کلانتر	استادیار	
5- استاد داور دوم	دکتر محسن سرگلزایی	استادیار	
6- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر فاطمه مصدر الامور	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: 

تشکر و قدر دانی

سپاس خدای بزرگ را که مرا یاری رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بر دارم.

از استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر نیکوفرد که وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون شک انجام این پایانامه بدون کمک و راهنمایی‌های ارزنده آنها امکان پذیر نبوده است، کمال تشکر را دارم. از سرکار خانم دکتر کلانتر و جناب آقای دکتر سرگلزایی که زحمت داوری این رساله را به عهده داشتند سپاس فراوان دارم. این پایان نامه را تقدیم می‌کنم به مهربانترین همراهان زندگیم، پدر، مادر و همسر عزیزم که حضورشان همیشه گرما بخش روح من بوده است.

در پایان از کلیه دوستان خوبم که مطالب زیادی را به من آموختند تشکر کرده و برایشان آرزوی موفقیت و سربلندی می‌کنم..

تعهد نامه

اینجانب **زینب اشرفی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پیش‌بینی پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی 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 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 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پایان نامه، خواص ساختاری، اکترونی، UV-Vis و همچنین مقادیر پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول شامل دی پیرول، تری پیرول، تترا پیرول، پنتا پیرول، هگزا پیرول، هپتا پیرول و اوکتا پیرول با استفاده از روش مکانیک کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت. برای این هدف، از روش نظریه تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) همراه با مدل پیوستار قطبش پذیر در حلال های آب و تتراهیدرو فوران استفاده گردید. نتایج محاسبات ساختاری نشان داد که افزودن مونومر پیرول به زنجیره الیگومری سبب کاهش مقدار تناوب پیوند می شود که این کمیت در حالت اکسید شده نسبت به خنثی کمتر است. مقادیر زوایای دووجهی بین حلقه های پیرول در طول زنجیره الیگومر خنثی با افزوده شدن مونومر پیرول کاهش می یابد به طوری که در حالت دوپه شده به صفر نزدیک می شود. با بررسی اثر حلال، کمترین انحراف از حالت مسطح به ترتیب در حلال آب، حلال THF و محیط گازی مشاهده گردید. بررسی اوربیتال های پیشانی نشان داد که شکاف انرژی بین HOMO و LUMO برای حالت های اکسید شده نسبت به حالت خنثی به مقدار زیاد کاهش یافته است و این کاهش گپ انرژی با افزوده شدن مونومر پیرول به زنجیره الیگومر بیشتر می شود. از این رو مزدوج شدن الکترون های π بهتر صورت می گیرد که موجب تسهیل فرایند انتقال بار الکتریکی و افزایش خاصیت رسانایی این الیگومرها می گردد. علاوه براین، با افزایش طول زنجیره الیگومری، انرژی یونیزاسیون کاهش یافته که موجب تسهیل در فرایند اکسیداسیون می شود. نتایج طیف UV/Vis شبیه سازی شده بیان گر این است که مقادیر طول موج ماکزیمم در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی از افزایش بیشتری برخوردار است. همچنین اثر افزایش مونومر پیرول به زنجیره الیگومری هم دارای همین روند است. مقادیر پتانسیل اکسایش پیش بینی شده برای مولکول های مورد نظر با مقادیر تجربی آنها از توافق خوبی برخوردار است علاوه براین، افزایش طول زنجیره الیگومری نیز موجب کاهش پتانسیل اکسایش شده است که با نتایج حاصل از خواص الکترونی آنها تطابق دارد. روند تغییرات پتانسیل اکسایش نمونه های مورد مطالعه از همبستگی بسیار خوبی با انرژی یونیزاسیون و بالاترین اوربیتال پر شده برخوردار بودند.

کلمات کلیدی: پلیمررسانا، الیگو پیرول، پتانسیل اکسایش، نظریه تابعی چگالی، مدل پیوستار قطبش پذیر

فهرست مطالب

فصل اول : مبانی نظری.....	۱
۱-۱-مقدمه	۲
۲-۱- پلیمرهای رسانا	۳
۱-۲-۱-تاریخچه	۴
۲-۲-۱-روش های تهیه پلیمرهای رسانا.....	۴
۳-۲-۱-عامل رسانایی در پلیمرهای رسانا	۵
۴-۲-۱- کاربرد پلیمرهای رسانا.....	۷
۳-۱- پلی پیرول	۸
۱-۳-۱- مکانیسم تهیه پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی	۹
۴-۱- شیمی محاسباتی	۱۱
۱-۴-۱-روش های آغازین	۱۳
۲-۴-۱-نظریه ی تابعی چگالی (DFT).....	۱۴
۳-۴-۱-مجموعه پایه	۱۵
۵-۱- مروری بر کارهای گذشته	۱۷
۶-۱-هدف از انجام کار	۱۸
فصل ۲:روش محاسبه	۲۱
۱-۲- مولکول های مورد مطالعه	۲۲
۲-۲- انتخاب سطح نظری محاسبات	۲۴
۳-۲- روش محاسبه ی پتانسیل اکسایش	۲۵
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	۲۷
۱-۳- بررسی خواص ساختاری الیگومرهای پیرول	۲۸
۱-۱-۳- پارامتر تناوب طول پیوند	۲۸

۳۰	۳-۱-۲-مسطح بودن الیگومرها
۳۳	۳-۲- بررسی خواص الکترونی
۳۳	۳-۲-۱- اوربیتال های پیشانی
۳۷	۳-۲-۲- انرژی یونیزاسیون
۴۰	۳-۳- بررسی نظری خواص طیف UV-Vis
۴۳	۳-۴- پتانسیل اکسایش استاندارد
۵۰	۳-۵- نتیجه گیری
۵۱	۳-۶- آینده نگری
۵۲	پیوست ها
۵۸	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): نمایش شکاف انرژی در مواد نارسانا، نیمه رسانا و رسانا ۶
- شکل (۲-۱): فرمول ساختاری مونومر پیرول ۸
- شکل (۳-۱) مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون الیگوپیرول ۱۰
- شکل (۱-۲): چرخه ی ترمودینامیکی واکنش اکسایش در فاز گازی و محلول ۲۵
- شکل (۱-۳): زوایای سطح بررسی شده در الیگومرهای پیرول ۳۲
- شکل (۲-۳): دیگرام اوربیتال های پیشانی شبیه سازی برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حالت خنثی ۳۵
- شکل (۳-۳): دیگرام اوربیتال های پیشانی شبیه سازی شده برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حالت کاتیونی ۳۶
- شکل (۴-۳): نمودار مقادیر انرژی یونیزاسیون محاسبه شده بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO) برای الیگومرهای مورد مطالعه ۳۹
- شکل (۵-۳): طیف UV-VIS برای پنتاپیرول در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی ۴۲
- شکل (۶-۳): طیف UV-VIS برای پنتاپیرول در حالت خنثی در محیط گازی و حلالهای آب و THF ۴۳
- شکل (۷-۳): نمودار همبستگی مقادیر پتانسیل اکسایش (V) محاسباتی و تجربی الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال THF ۴۵
- شکل (۸-۳): نمودار همبستگی مقادیر محاسبه شدهی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی یونیزاسیون برای الیگومرهای پیرول مطالعه شده در حلال THF ۴۶
- شکل (۹-۳): نمودار مقادیر محاسبه شده ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده برای الیگومرهای پیرول مطالعه شده در حلال THF ۴۸
- شکل (۱۰-۳): نمودار مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده ی بر حسب $(1/n)$ ۴۹

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲): مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان نامه ۲۲
- جدول (۲-۲): شکل مولکول‌های مورد مطالعه ۲۳
- جدول (۱-۳): مقادیر تناوب پیوند مولکول‌های مورد مطالعه (بر حسب آنگستروم) در محیط آبی ۲۹
- جدول (۲-۳): مقادیر میانگین زاوایای دو وجهی در طول زنجیره الیگومرهای پیرول در محیط آبی ۳۰
- جدول (۳-۳): مقادیر میانگین زاوایای دو وجهی در طول زنجیره الیگومرهای پیرول در محیط گازی (بر حسب درجه) ۳۱
- جدول (۴-۳): مقدار میانگین زاوایای دو وجهی پنتا پیرول‌های خنثی (بر حسب درجه) در محیط گازی ۳۲
- جدول (۵-۳): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) در فاز گازی ۳۳
- جدول (۶-۳): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپیرول‌های مورد مطالعه (بر حسب eV) ۳۷
- جدول (۷-۳): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای پنتا پیرول در محیط گاز و حلال‌های آب و THF (بر حسب eV) ۳۸
- جدول (۸-۳): مقادیر $\lambda_{\max}$ مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایینترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگوپیرول‌های مورد مطالعه در فاز گازی ۴۱
- جدول (۹-۳): مقادیر تانسیل اکسایش محاسبه شده (بر حسب V) برای الیگومرهای پیرول در حلال آب ۴۴
- جدول (۱۰-۳): مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده (بر حسب V) همراه با مقادیر تجربی [۳۷ و ۳۸] برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال آب ۴۵

فصل اول : مبانی نظری

۱-۱- مقدمه

به موادی که توانایی عبور جریان الکتریکی را از خود دارند رسانای الکتریکی گفته می شود. توانایی عبور الکترون ها ، علت رسانایی در این مواد می باشد. رسانایی الکتریکی مواد مختلف باهم متفاوت است. از نظر رسانایی الکتریکی، مواد به چهار گروه ابررسانا ، رسانا ، نیمه رسانا و نارسانا تقسیم می شوند. مواد نیمه رسانا موادی هستند که میزان هدایت آن ها بین مواد رسانا و نارسانا قرار دارد طوری که می توانند هم به جریان الکتریکی اجازه عبور دهند و هم از شارش آن جلوگیری کنند. این مواد می توانند تحت شرایطی ، به طور کامل عایق^۱ شوند و یا رسانای جریان الکتریکی باشند و از این رو کنترل کننده جریان الکتریکی هستند. اکثر مواد نیمه رسانا با افزودن ناخالصی های و با انجام فرایند تقویت دارای خاصیت رسانایی می شوند. هدایت الکتریکی در مواد نیمه رسانا ناشی از حرکت الکترون ها و حفره ها است. نیمه رساناها به دو نوع نیمه رساناهای ذاتی (خالص) و نیمه رساناهای غیرذاتی (دارای ناخالصی) تقسیم می شوند. در نیمه رساناهای ذاتی تعداد حفره و الکترون برابر است ، در صورتی که در نیمه رساناهای غیرذاتی تعداد حفره و الکترون برابر نیست. زمانی که تعداد الکترون از حفره بیشتر شود نیمه رسانای غیرذاتی را نوع N^2 یا دهنده الکترون آزاد می نامند و اگر تعداد حفره از الکترون بیشتر شود نیمه رسانای غیرذاتی از نوع P^3 یا پذیرنده الکترون آزاد می نامند. دسته ی مهمی از مواد نیمه رسانا شامل پلیمرهای رسانا هستند که در بخش های بعدی به معرفی آن می پردازیم.

¹ Insulator

² Negetiv(N)

³ Positive(P)

۱-۲- پلیمرهای رسانا

با اتصال واحدهای کوچک تکراری به نام مونومر^۱ ترکیبات بزرگ پلیمر به وجود می‌آید. پلیمرها دارای وزن مولکولی بسیار بالایی هستند. نام پلیمر از دو کلمه‌ی یونانی پلی^۲ به معنای چندتا و مر^۳ به معنی قسمت یا قطعه، گرفته شده است. اگر مولکول پلیمر تنها از یک نوع مونومر ساخته شده باشد آن را هموپلیمر^۴ و اگر از دونوع متفاوت مونومر ساخته شده باشد کوپلیمر^۵ نامیده می‌شود. در صورتی که سه نوع متفاوتی از مونومر در زنجیره‌ی پلیمری وجود داشته باشد به آن ترپلیمر^۶ می‌گویند [۱]. پلیمرها انواع گوناگون و کاربردهای زیادی در زندگی ما دارند به این سبب علم پلیمر به صورت یک علم جذاب در آمده است. محققان فراوانی در کل دنیا برای تولید پلیمرهای جدید با روش‌های ساده‌تر و در عین حال اقتصادی‌تر، با خواص بهتر و کاربردهای بهینه‌تر و به‌روزتر در تلاش هستند [۲]. دسته‌ای از پلیمرها در زنجیره‌ی خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارند که آن‌ها را پلیمر مزدوج می‌نامند [۲]. سال‌های زیادی پلیمرها با خاصیت عایق بودن شناخته شده بودند. این خاصیت باعث تمایز آن‌ها از فلزات می‌شد از این رو کسی تصور نمی‌کرد، روزی برخی از پلیمرها به عنوان مواد رسانای جریان الکتریسیته به دنیا معرفی شوند [۳]. پلیمرها چون اساساً در دسته‌ی مواد نارسانا تلقی می‌شوند آن‌ها را برای پوشش‌های عایق الکتریکی به کار می‌برند. اما رسانایی قابل ملاحظه در پلیمرهای مزدوج باعث نام‌گذاری آن‌ها به نام فلزات آلی یا فلزات سنتزی شده است و نقش پررنگی در صنایع، پزشکی و سایر امور زندگی دارند [۴].

¹ Monomer

² Poly

³ Mer

⁴ Homopolymer

⁵ Copolymer

⁶ Terpolymer

۱-۲-۱- تاریخچه

در سال ۱۹۷۰ یکی از دانشجویان شیراکاوا^۱ به نام ایتو^۲ در موسسه تکنولوژی توکیو بر اثر یک اتفاق ساده، پلی استیلنی^۳ را که رنگ و شکل دیگری داشت تهیه کرد. ایتو در عمل پلیمر شدن این مونومر گازی با استفاده از اشتباهی از مقدار زیادی کاتالیزور و بدون هم زدن توانست فیلم نازکی از پلیمر را روی سطح کاتالیزور تهیه کند [۵]. بعدها در سال ۱۹۷۷، مطالعه رسانایی پلیمرهای مزدوج با ارائه گزارش مربوط به دوپه کردن پلی استیلن، توسط گروهی از محققین در دانشگاه پنسیلوانیا شروع شد. کارهای ابتدایی سنتز الکتروشیمیایی پیش از جنگ جهانی دوم آغاز شده بود و گزارش‌هایی هم در قرن نوزدهم ارائه شده بود، اما کمیسیون نوبل تصمیم گرفت تا جایزه نوبل شیمی را در سال ۲۰۰۰ به کار گروهی هگر^۴، مک دیارمید^۵ و شیراکاوا در این زمینه اهدا نماید [۶].

۱-۲-۲- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا از پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی مونومرها تهیه می‌شوند. در فرایند پلیمریزاسیون شیمیایی از اکسید کردن مونومرهای سازنده توسط عوامل اکسیدکننده یا کاتالیزورها برای تهیه پلیمرهای رسانا، استفاده می‌شود. قیمت مناسب، هنگام تولید انبوهی از پلیمرهای رسانا به روش سنتز شیمیایی از مزیت‌های قابل توجه این روش است [۷]. در روش الکتروشیمیایی دو الکتروود در محلول مونومر و یک الکتروولیت کمکی به منظور ماده‌ی تقویت‌کننده وجود دارد. از الکتروودها جریان الکتریکی عبور داده می‌شود. جریان الکتریکی عبوری با اکسایش و کاهش باعث پدیدار شدن آغازگرهای پلیمریزاسیون (آنیون، کاتیون، رادیکال) بر سطح الکتروود می‌شود. به سبب این عمل مونومرها پلیمریزه می‌شوند و باعث ایجاد سنتز پلیمرهای رسانا با خواص فراوانی می‌شوند. برای

¹ Shirakawa

² Ito

³ Poly acetylen

⁴ A.J.Heeger

⁵ A.G.MacDiarmid

نخستین بار پیرو^۱ل به صورت شیمیایی در سال ۱۹۱۶ تهیه شد. پیرو^۱ل تهیه شده به وسیله اکسیداسیون با هیدروژن پراکسید بی شکل و پودری مانند بود که به پیرو^۱ل سیاه معروف شد. اما پس از آن، از روش سنتز الکتروشیمیایی به جهت تولید پیرو^۱ل استفاده شد به طوری که در سال ۱۹۷۸ این روش برای تولید پلیمر با هدایت بالا به عنوان یک روش مفید شناخته شد [۸].

۱-۲-۳- عامل رسانایی در پلیمرهای رسانا

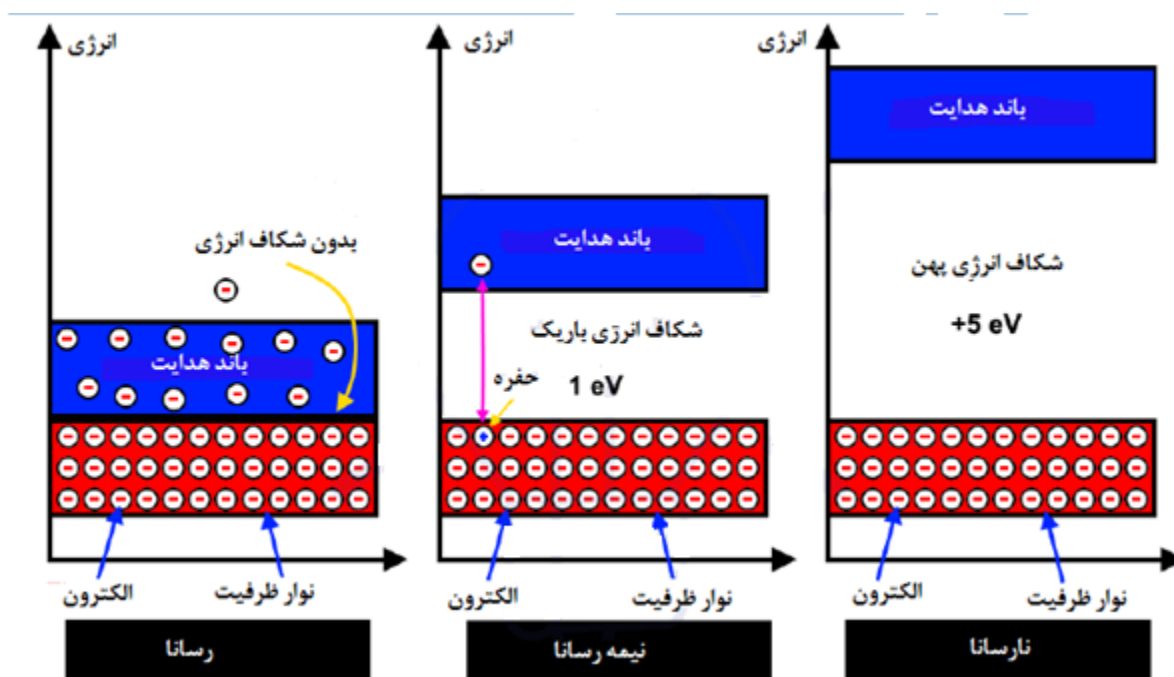
شرط اصلی برای هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا وجود تعداد بسیاری پیوند یگانه و دوگانه‌ی مزدوج است. هدایت الکتریکی به وسیله‌ی افزودن و یا برداشتن الکترون در زنجیره پلیمر مزدوج حاصل می‌شود که این عمل دوپه شدن نام دارد [۹ و ۱۰]. الکترون‌ها در جامدات در حالت‌های مجزای انرژی که نوار انرژی نام دارد، حرکت می‌کنند. هر نوار انرژی، ظرفیتی معین برای الکترون‌ها دارد و می‌تواند خالی هم باشد. تداخل اوربیتال‌های اتمی و همپوشانی اوربیتال‌های هر اتم با اتم‌های دیگر، اوربیتال‌های ملکولی را ایجاد می‌کند. اوربیتال‌های ملکولی به صورت پیوسته یا نواری ظاهر می‌شوند، که بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون به نواروالانس HOMO^۲ و نوار خالی بالای آن، به نوار هدایت LUMO^۳ معروف است. با دوپه مثبت از نواروالانس الکترون برمی‌داریم، و با دوپه منفی به نوار هدایت یا رسانایی، الکترون اضافه می‌کنیم. خاصیت الکتریکی در مواد به فاصله‌ی این نوارها و تعداد الکترون‌های موجود در این نوارها بستگی دارد. نوارهای خالی و کاملاً پر قابلیت هدایت الکتریکی ندارند و از طرفی شرط لازم برای هدایت الکتریکی فاصله‌ی نزدیک به صفر بین نوارها است. براساس میزان شکاف بین نوارها، طبقه‌بندی مواد به رسانا، نیمه‌رسانا و نارسانا انجام می‌شود. این شکاف برای فلزات بسیار کوچک یا صفر است، به همین دلیل در فلزات الکترون‌ها به راحتی از نوار هدایت به والانس یا ظرفیت می‌روند و می‌توانند رساناهای خوبی باشند [۱۱ و ۱۲]. در نیمه‌رساناها این فاصله بزرگتر می‌شود و شکافی باریک ایجاد می‌کند، اما در نارساناها فاصله

^۱ Pyrrole

^۲ High Occupied Molecular Orbital

^۳ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

بزرگتر شده و امکان این که الکترونی بتواند انرژی لازم برای جابه‌جایی بین نوارها را کسب کند، کم می‌شود. با این حال در نیمه‌رساناها تحت شرایطی مانند افزایش دما، انرژی لازم به الکترون‌ها برای پیمودن این فاصله داده می‌شود [۱۱].



شکل (۱-۱): نمایش شکاف انرژی در مواد نارسانا، نیمه‌رسانا و رسانا

جدا شدن الکترون از نوار ظرفیت باعث خالی شدن آن شده، و نوار هدایت پهن‌تر می‌شود. از این رو، جابه‌جایی الکترون در شکاف نواری ساده‌تر می‌گردد. [۱۱].

در نظریه نوار، اجزای انتقال بار دارای اسپین هستند اما در مواد آلی رسانا نظیر پلی‌استیلن و پلی‌پیرول که اجزای انتقال بار آن‌ها بدون اسپین می‌باشد، نظریه نوار قادر به توضیح هدایت الکتریکی نیست. برای توضیح انتقال بار نظریه جدیدی در این زمینه به وجود آمد. در فرایند تقویت پلیمر یک الکترون از زنجیره‌ی پلیمر جدا شده و رادیکال کاتیون ایجاد می‌شود. به این رادیکال کاتیون پلارون^۱ می‌گویند. علت این نام‌گذاری پلاریزه^۲ شدن محیط

^۱ Polaron

^۲ Polarized

اطراف این رادیکال کاتیون، برای ایجاد پایداری است. حال اگر الکترون دیگری توسط عمل تقویت از پلیمر جدا شود، یک پلارون دیگر ایجاد می‌شود. اما با کنده شدن الکترون از پلارون قبلی بای پلارون^۱ ایجاد می‌شود. بای پلارون ها بدون اسپین بوده که توضیحی برای فقدان اسپین رویت شده در نیمه‌رساناها هستند [۱۲ و ۱۳]. پلارون ها پایداری کمتری نسبت به بای پلارون ها دارند.

۱-۲-۴- کاربرد پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا نقش انکار ناپذیری در زندگی امروزی دارند و سخن از کاربردهای آن‌ها چنان گسترده است که مجال بحث در مورد یکایک آن‌ها در اینجا فراهم نیست. از این رو به معرفی تعدادی از عناوین مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها می‌پردازیم.

۱- باتری های قابل شارژ: شامل باتری‌های لیتیومی با عمر طولانی‌تر و داشتن وزن کمتر و در عین حال رسانایی بالاتر [۱۳]

۲- وسایل الکتروکرومیک: شامل نمایشگرها و تابلوها [۱۳]

۳- کاربردهای پزشکی از جمله: ماهیچه‌های مصنوعی، عصب مصنوعی، غشای زیست پزشکی و کنترل رهایش داروها [۱۴ و ۱۵]

۴- حسگرها، می‌توان حسگرهای گازی و زیست حسگرها را نام برد [۱۶ و ۱۷].

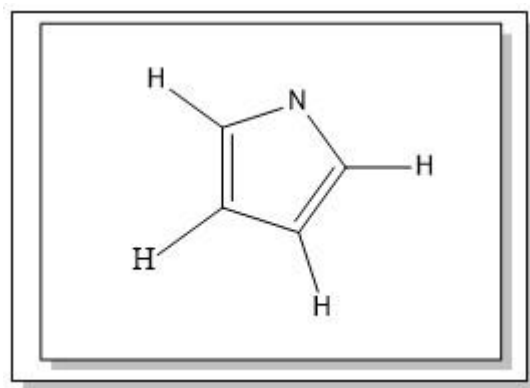
۵- الکترودهای پلیمری [۱۸ و ۱۹ و ۲۰ و ۲۱]

۶- انواع مواد هوشمند [۱۵ و ۱۹ و ۱۸]

¹ Bipolaron

۱-۳- پلی پیرول^۱

مونومر به کار رفته در تهیه پلی پیرول ها، مشتقات پیرول هستند. پیرول یک ترکیب آلی هتروسیکل است که فرمول ساختاری آن در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): فرمول ساختاری مونومر پیرول

پلی پیرول ها دارای پایداری الکتریکی طولانی مدت، سنتز آسان و هدایت بالا هستند. پلی پیرول امکان تشکیل هموپلیمر یا پلیمرهای مرکب با خواص مکانیکی عالی نسبت به سایر پلیمرها را دارد. از این رو، دارای کاربردهای تجاری بسیاری است [۲۲ و ۲۳]. اشرف و همکارانش^۲ در سال ۲۰۰۴ به مطالعه در مورد خواص هدایتی، مورفولوژیکی^۳، بی گرمایی پلی پیرول سنتز شده در محیط آبی پرداختند [۲۴]. نتایج حاصل از این مطالعه به شرح ذیل بود: پلی پیرول حاصل، دارای بافت متخلخل (اسفنجی) بود، دمای تجزیه ای پلی پیرول ۱۸۰-۲۷۳ درجه سانتی گراد و رسانایی پلی پیرول کمتر از ۳ S/cm بود. پلی پیرول در فرایند دوپه شدن خود، با حذف یک الکترون به وسیله دوپه کننده باعث ایجاد یک رادیکال آزاد و یک بار مثبت بدون اسپین می شود. همانطور که قبلا به آن

¹ Polypyrrole (ppy)

² Ashraf and et al

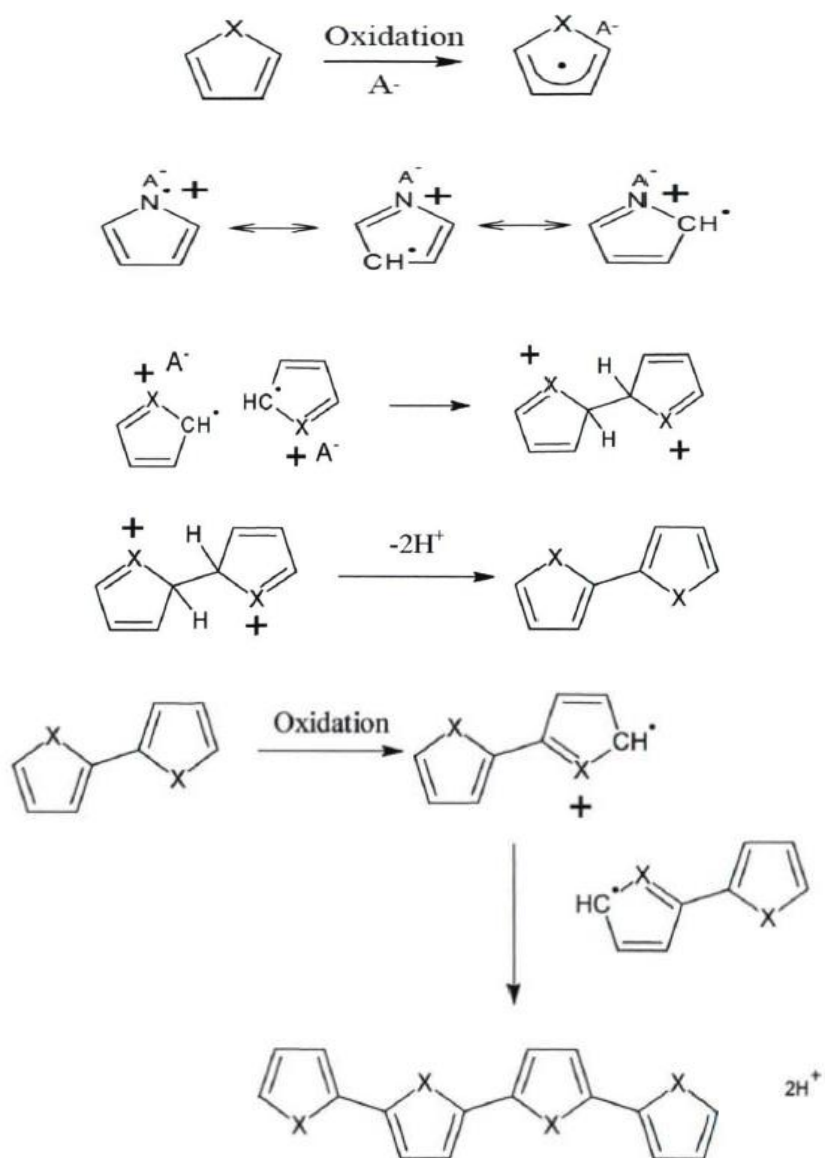
³ Morphological

اشاره شده به این ترکیب باردار و رادیکال، پلارون گفته می‌شود. پلارون می‌تواند یک آنیون رادیکال یا کاتیون رادیکال باشد. این پلارون در شکاف انرژی یا شکاف نواری، حالت الکترونی مستقرشده‌ی جدیدی را ایجاد می‌کند که به وسیله‌ی الکترون‌های جفت نشده، اشغال می‌شوند. سطوح انرژی پلارون پلی‌پیرول، به صورت متقارن در فاصله‌ی ۰.۵ الکترون‌ولت از لبه‌ی نوار ظرفیت و هدایت قرار دارد. پیشرفت اکسیداسیون و کنده شدن الکترون از پلارون باعث ایجاد بای پلارون در پلی‌پیرول می‌شود.

۱-۳-۱- مکانیسم تهیه پلی‌پیرول به روش الکتروشیمیایی

این مکانیسم همانند مکانیسم تراکمی عمل کرده و پروتون‌های موقعیت آلفای پیرول حذف می‌شوند. اتصالات پیرول‌ها به هم، از همین نقاط صورت می‌گیرد. حال اگر در موقعیت آلفای پیرول استخلاف داشته باشیم، مانع تشکیل پلیمر می‌شود، که به معنای خطی بودن پلیمریزاسیون پیرول و اتصال از نقاط آلفای آن‌ها می‌باشد. دیاز^۱ و همکارانش یک مکانیسم کلی را برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول پیشنهاد دادند. در این مکانیسم، در ابتدا، تولید با اکسیداسیون مونومر پیرول رادیکال کاتیون تولید می‌شود. در مرحله دوم، دو رادیکال کاتیون جفت شده و دو پروتون از آن‌ها حذف می‌شود و دیمر خنثی به وجود می‌آید. در مرحله بعد، دیمر ها اکسید می‌شوند، اما به سبب افزایش پایداری رادیکال کاتیون‌ها، اکسیداسیون آسان‌تر از مرحله قبل انجام می‌شوند. سپس دیمر اکسید شده با یک مونومر رادیکالی دیگر جفت شده، و به همین ترتیب باعث افزایش طول زنجیره ی پلیمری می‌شود. این زنجیره به رشد خود ادامه می‌دهد تا زمانی که رادیکال کاتیون غیرفعال شود یا در انتهای زنجیره ممانعت فضایی ایجاد شود. در این زمان پلیمر در محلول غیرقابل حل بوده و روی سطح الکتروود رسوب می‌کند. در زمان سنتز پلیمر، آنیون‌هایی از محلول الکتروولیت بین حلقه‌های مارپیچی زنجیره پلیمری قرار می‌گیرند، تا بار شبکه ی پلیمری را خنثی نگه دارند.

¹ Diaz



شكل (٣-١) مكنيسم الكتروليمريزاسيون اليگوپيرول

۱-۴- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی زیرمجموعه‌ای از دانش شیمی است که از تلفیق علوم کامپیوتری و روش‌های ریاضی به همراه مفاهیم بنیادی شیمی به وجود آمده است. برای مطالعه روابط شیمیایی و تفسیر پدیده‌های شیمی می‌توان از شیمی محاسباتی استفاده کرد. شیمی محاسباتی همچون یک آزمایشگاه مجازی، ولی با کمک رایانه‌ها برای پیش بینی ساختار و خواص ملکول‌ها و واکنش‌های شیمیایی عمل می‌کند. به این سبب شیمی محاسباتی می‌تواند با شیمی آزمایشگاهی برای دستیابی به موضوعات جدید به رقابت بپردازد [۲۵]. در سال‌های اخیر افزایش توان محاسباتی کامپیوترها و همین‌طور ادامه ارائه نرم افزارهای شیمی محاسباتی جدید انجام محاسبات با توان بالاتری را امکان‌پذیر کرده است. از این رو، یک محقق شیمی می‌تواند مولکول‌های بزرگ‌تر و پیچیده‌تری را مدل‌سازی کرده و بررسی نماید. به این ترتیب، که پس از انتخاب مولکول مورد نظر خود، به محاسبه انرژی کمینه برای آرایش‌های مختلف بپردازد و پایدارترین ساختار را انتخاب نماید تا بتواند خواص مولکول را محاسبه کند [۲۵]. از توانایی‌های شیمی محاسباتی می‌توان به مدل‌سازی مولکولی، طراحی مولکول و روش‌های محاسباتی گسترده توسط کامپیوتر و همچنین داده‌های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی اشاره نمود. این علم استفاده وسیعی برای طراحی دارو، کاتالیست‌ها و مواد جدید دارد. روش‌های محاسباتی به دو گروه کلی تقسیم می‌شوند: الف) مکانیک مولکولی، که روش‌های محاسباتی مورد نظر در آن با استفاده از قوانین فیزیک کلاسیک صورت گرفته است. ب) ساختار الکترونی، که روش‌های محاسباتی آن بر اساس مکانیک کوانتومی است.

برای یک ساختار مولکولی خاص (آرایش فضایی اتم‌ها، الکترون‌ها و هسته‌ها)، محاسبات انرژی و بهینه‌سازی شکل مولکول و سپس محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی ملکول‌ها، برای هر دو دسته ذکر شده از یک اصول محاسباتی، یکسان می‌باشد. در روش‌های ساختار الکترونی، اساس کار، مکانیک کوانتوم است، یعنی استفاده مستقیم از قوانین کوانتوم از جمله معادله شرودینگر و حل آن با تقریب‌های گوناگون ریاضی [۲۶]. قسمت گسترده‌ای از مکانیک نظری را مکانیک کوانتومی دربردارد. مکانیک کوانتومی با پدیده‌های فیزیکی در مقیاس

میکروسکوپی سروکار دارد. در این مقیاس، کنش‌های فیزیکی در حد و اندازه‌های ثابت پلانک هستند. بنیادی‌ترین تفاوت مکانیک کلاسیک با مکانیک کوانتومی را می‌توان در رفتار ذرات آن‌ها در اندازه‌های اتمی و زیر اتمی در نظر گرفت. محدوده اتمی و زیراتمی در محدوده‌ی مکانیک کوانتومی است و توصیفی سازگار با این ابعاد در اختیار ما قرار می‌دهد. در مکانیک کوانتومی بوسیله‌ی تابعی از مختصات و زمان، حالت یک سیستم توصیف می‌شود. این تابع، تابع موج یا تابع حالت نام دارد و با علامت Ψ نشان داده می‌شود و تمام اطلاعات تعیین شده درباره‌ی سیستم را در بر می‌گیرد. به علاوه فرض می‌شود که تابع موج تک مقدار، پیوسته و همچنین به طور مربعی انتگرال‌پذیر باشد [۲۶]. چگونگی تغییر حالت کوانتومی یک سامانه فیزیکی با زمان توسط معادله‌ای شرح داده می‌شود و از این معادله برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات موجود در حالت فعلی آن، استفاده می‌شود. در سال ۱۹۲۶، فرمول بندی معادله‌ای که مفهوم تابع موج و تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد، توسط فیزیکدان اتریشی به نام اروین شرودینگر^۱ مطرح شد. صورت کلی معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به فرم $\hat{H}\Psi = E\Psi$ است که در این معادله $\hat{H}$ نماد، عملگر هامیلتونی^۲ و E نماد، انرژی است. در علم ریاضی معادله‌ای به این صورت یک ویژه معادله^۳ نام دارد، که در آن معادله Ψ یک ویژه تابع^۴ و E ویژه مقدار^۵ است [۲۷]. معادله شرودینگر می‌تواند به طور دقیقی برای اتم‌های تک الکترونی قابل حل باشد. اما وجود دافعه‌های بین الکترونی در اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها باعث ایجاد جملاتی در هامیلتونی می‌شود، که در هیچ دستگاه مختصاتی جدایی‌پذیر نیست و باعث غیرقابل حل شدن معادله شرودینگر می‌شود، از این رو از روش‌های تقریبی در حل این معادله استفاده می‌شود. یکی از تقریب‌های مورد استفاده برای سیستم‌های بزرگ تقریب بورن-اپنهاایمر است. از این تقریب برای سادگی محاسبات و امکان حل معادله شرودینگر برای سیستم‌های بیش از یک ذره استفاده می‌شود. در تقریب یاد شده با صرف نظر کردن از حرکت هسته‌ها، به دلیل جرم

¹ Schrödinger

² Hamiltonian Operator

³ Eigenequation

⁴ Eigenfunction

⁵ Eigenvalue

بیشتر نسبت به الکترون ها، الکترون ها در میدان پتانسیل ناشی از هسته های ثابت حرکت می کنند. برای حل مسائل سیستم های ریز و محاسبه تابع موج و انرژی این سیستم ها، از روش های تقریبی که شامل روش های نیمه تجربی^۱، روش های تابعی چگالی^۲ و آغازین^۳ استفاده می شود. در بخش های بعدی به اختصار، روش های آغازین و نظریه ی تابعی چگالی آورده شده است و در رفرنس [۲۸] روش نیمه تجربی توضیح داده شده است. در روش های تقریبی یاد شده از تعدادی مجموعه پایه به عنوان تابع اولیه استفاده می شود [۲۷].

۱-۴-۱- روش های آغازین

در روش های آغازین هم مانند سایر روش ها به بررسی و محاسبه ی خواص سیستم ها می پردازیم. معادله ی شرودینگر برای تک ذره ای ها مانند هیروژن قابل حل می باشد و از حل این سیستم های تک ذره ای، انرژی محاسبه می شود. زمانی که سیستم چند ذره ای و پیچیده شود، معادله غیر قابل حل می شود. تقریب هایی برای ساده سازی معادله و حل آن وارد محاسبات می شود. با بالا رفتن سطح تقریب به کار رفته در محاسبات آغازین، نتیجه ی به دست آمده مطلوب تر خواهد شد. محاسبات آغازین در چارچوب نظریه مکانیک کوانتوم انجام می گیرد. سرعت محاسبات در این روش ها نسبتاً کند است. روش های آغازین شامل چند دسته تقریب می باشد که روش های متداول آن عبارتند از: روش میدان خودسازگار هارتری-فاک^۴ (HF) که از تقریب وردشی^۵ برای آن استفاده می شود و نظریه ی اختلال مولر-پلست^۶ (MP_n) که از به کار گرفتن تقریب اختلال برای پیدا کردن تابع موج و انرژی استفاده می شود [۲۹ و ۳۰].

¹ Semiempirical

² Slater Type Orbital

³ Ab initio

⁴ Hartree-Fock Method

⁵ Wardish approximation

⁶ Moller-Plesset Theory

۱-۴-۲- نظریه ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه ی تابعی چگالی بر مبنای مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم های تک ذره ای است. این نظریه از محبوب ترین و فراگیرترین روش ها در فیزیک حالت جامد، شیمی کوانتومی و مکانیک کوانتومی است. به دلیل محدودیت های روش های آغازین این روش هنگام افزایش اتم ها دچار سختی محاسبات و دستیابی به نتایج نادرست می شود. همچنین این روش اثرات همبستگی الکترونی را در نظر نمی گیرد، از این رو تاثیر قابل توجهی بر نتایج وارد می شود. در سال های اخیر برای محاسبات نظری ساختار الکترونی و ویژگی های الکترونی، نظریه ی جدیدی ارائه شده است. بر خلاف نظریه های قبلی، محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) از چگالی احتمال الکترون آغاز می شود. در این نظریه محاسبات کوتاه تر شده و همبستگی الکترون هم در نظر گرفته می شود، که این موضوع به گسترش این نظریه کمک کرده است. همچنین نتایج به دست آمده از این روش برای مولکول های با اتم های زیاد نتایجی نزدیک به نتایج تجربی دارد. ایده ی اصلی نظریه ی تابعی چگالی این است که انرژی یک سیستم الکترونی را می توان در جمله هایی بر اساس چگالی احتمال مطرح نمود [۲۶]. نظریه ی تابعی چگالی پیش از این مبنای تعدادی از مدل های تقریبی کارآمد مثل توماس - فرمی و هارتری- فاک اسلیر بود. نظریه ی تابعی چگالی بر قضایای هوهنبرگ- کوهن استوار است که نشان می دهد از روی چگالی حالت پایه می توان تمام خواص حالت پایه یک دستگاه n الکترونی را به دست آورد [۳۱]. یکی از مزایای مورد توجه در نظریه تابعی چگالی، احتمال این است که فقط تابعی از سه مختصه ی فضایی است و دلیل این موضوع در نظر گرفتن الکترون ها به صورت ابر الکترونی است. در حالی که تابع موج برای یک سیستم n ذره ای تابعی از $4n$ مختصه است که هر ذره ی آن تابعی از 4 مختصه شامل سه مختصه فضایی و یک مختصه اسپینی است [۲۷]. از این رو کارکردن با چگالی نسبت به تابع موج ساده تر بوده و سبب کارایی بیشتر این نظریه خواهد شد [۳۱]. تا اینجا دریافتیم که انرژی حالت پایه در نظریه ی تابعی چگالی بر اساس چگالی الکترونی تعیین می شود. گام بعدی برای توسعه ی نظریه ی تابعی چگالی

انشقاق مجموعه‌ای از معادلات تک الکترونی بر اساس چگالی الکترونی می‌باشد. شم^۱ و کوهن توانستند انرژی الکترونی حالت پایه‌ی یک سیستم n الکترونی را به صورت زیر به نمایش درآوردند:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (1-1)$$

در معادله‌ی (۱-۱) اولین جمله نشانگر انرژی جنبشی الکترون‌ها، دومین جمله نشانگر جاذبه‌ی الکترون و هسته و سومین جمله مربوط به برهم‌کنش کولنی بین توزیع بار کل در I_1 و I_2 و آخرین جمله انرژی همبستگی تبادلی سیستم را نشان می‌دهد. انرژی همبستگی تبادلی تابعی از چگالی است و برهم‌کنش الکترون الکترون را نشان می‌دهد. از میان چهار جمله‌ی فرمول (۱-۱) طریقه‌ی محاسبه‌ی جمله‌ی آخر دقیقاً مشخص نیست. اگرچه در قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن بیان می‌شود که E و بنابراین E_{xc} باید تابع چگالی الکترونی باشد اما شکل تحلیلی آن را به طور دقیق مشخص نمی‌کند بنابراین برای محاسبه E_{xc} باید از محاسبات تقریبی استفاده کرد [۳۲و۲۵]. روش‌های استفاده شده در نظریه DFT برای محاسبات کوانتومی، پیچیده، گوناگون و بسیار زیادند. محققانی که پژوهش‌های خود را روی توسعه‌ی روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی متمرکز کرده‌اند، دائماً در حال بهینه‌سازی روش‌های قدیمی‌تر و ارائه‌ی روش‌های جدیدتر و کارآمدتری هستند تا با کمترین خطا، نزدیک‌ترین نتایج به نتایج واقعی را دارا به دست آورند. هر چند هنوز روشی که بتواند حل دقیق و کاملی برای معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های چند الکترونی ارائه کند وجود ندارد اما کماکان تلاش‌ها ادامه دارد [۳۱].

۱-۴-۳- مجموعه پایه

محاسبات کوانتومی در ابتدا با استفاده از روش‌های آغازین و به کمک روش‌های عددی برای حل معادلات دیفرانسیل هارتری-فاک انجام می‌شد و اوربیتال‌های حاصل به صورت جدول‌هایی شامل توابع شعاعی به ازای مقادیر مختلف ارائه شد. بعد ها به پیشنهاد روتان، اوربیتال‌های هارتری-فاک به صورت ترکیب خطی از توابع شناخته شده نوشته شد، که به آن مجموعه توابع پایه می‌گویند. شرط اساسی در موفقیت محاسبات مکانیک

¹L. J. Sham

کوانتومی، استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب است. مجموعه‌های پایه، مجموعه‌ای از توابع هستند که برای توصیف شکل اوربیتال‌ها در اتم‌ها و مولکول‌ها به کار می‌روند. مجموعه‌های پایه معمولاً ترکیب خطی از توابع مربوط به اوربیتال‌های اتمی هستند که با ضرایب مختلف بیان می‌شوند. در محاسبات ساختار الکترونی از توابع نوع اسلیتر^۱ (STO) که دارای عامل $e^{-\alpha r}$ می‌باشد و مجموعه پایه موثرتر از نوع اسلیتر، مجموعه توابع نوع گوسی^۲ (GTO) که دارای عامل $e^{-\alpha r^2}$ می‌باشد، استفاده می‌شود. اوربیتال‌های اسلیتری نسبت به اوربیتال‌های گوسی توصیف بهتری از توابع موج ارائه می‌کنند. انتگرال‌های مربوط به توابع اسلیتری به صورت عددی ارزیابی می‌شوند اما ارزیابی انتگرال‌های توابع گوسی به صورت تحلیلی است، که باعث صرفه جویی در زمان می‌شود. 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 [۲۵]. به طور کلی مجموعه‌های پایه، ترکیبی از چند عدد (Z, X, Y) می‌باشد، و به صورت Z-XYG نوشته می‌شود که در این مجموعه‌ی پایه، عدد Z نشان دهنده ی تعداد اوربیتال‌های اولیه می‌باشد که نماینده‌ی اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی درونی است. دو عدد بعدی $(Y و X)$ نماینده‌ی اوربیتال‌های والانس هستند که به عنوان مثال در نمایش 6-31 G عدد ۶ معرف تعداد تابع گوسین اولیه در اوربیتال‌های درونی آن می‌باشد، و عدد ۳، نشانگر تابع گوسین اولیه در قسمت داخلی اوربیتال‌های ظرفیت است، و عدد ۱ یا همان Y، یک تابع (Y) اوربیتال اولیه‌ی منفرد گوسی می‌باشد. اوربیتال‌های اولیه‌ی مورد استفاده در یک مجموعه‌ی پایه در یک پیش محاسبه روی اتم‌ها بهینه می‌شود و مجموعه پایه‌ی به دست آمده را می‌توان با افزودن توابع قطبش‌پذیر و توابع نفوذی توسعه داد [۳۳]. مجموعه‌های پایه به طور کلی به دو گروه تقسیم می‌شوند: مجموعه‌ی توابع ساده (یا مجموعه‌های پایه‌ی مستقر)^۳ و مجموعه‌ی توابع پیشرفته (یا مجموعه‌های پایه‌ی گسترده)^۴. مجموعه‌ی توابع ساده شامل مجموعه‌های پایه‌ی کمینه، مجموعه‌های پایه‌ی با لایه‌ی

¹ Sliter Type Orbital

² Gaussian Type Orbital

³ Simple Classification (Localized basis set)

⁴ Advance Classification (high more extended basis set)

والانس شکافته^۱، مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده^۲ و توابع بخشی^۳ می‌باشد. توضیحات مربوط به هر مجموعه پایه در رفرنس [۲۵] آورده شده است.

۱-۵- مروری بر کارهای گذشته

آندریوکس^۴ در سال ۱۹۹۷ به بررسی اثرات جانشینی بر خصوصیات الکتروشیمیایی پیرول‌ها و الیگوپیرول‌های کوچک پرداخت. در این تحقیق، اکسیداسیون الکتروشیمیایی برخی از الیگومرهای پیرول که انتهای زنجیره‌ی آن‌ها مسدوده شده بود در حلال استونیتریل و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه تجربی، پتانسیل زوج‌های گونه خنثی و رادیکال کاتیون و طول عمر رادیکال کاتیون‌ها تخمین زده شد. در نهایت، پایداری رادیکال کاتیون‌ها از آن‌ها به عنوان تابعی از طول زنجیرالیگومر و ماهیت استخلاف‌ها مورد مطالعه قرار گرفت [۳۴].

رابرت تکسیدو^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به تحقیق و بررسی سنتز ۲،۲-بای پیرول^۶ در موقعیت‌های ۵،۵ با گروه‌های پیرولیل، N^- متیل-پیرولیل و تینیل و کاربرد آن‌ها در تهیه پلیمرهای رسانا پرداختند. این مونومرها به دلیل داشتن طول سیستم مزدوج گسترده‌تر در مقایسه با پیرول، پتانسیل اکسایش کمی از خود نشان دادند. مونومرهای حاصل را از طریق الکتروپلیمریزاسیون پلیمریزه کردند و خاصیت هدایت الکتریکی و الکتروکرومیک فیلم‌های پلیمری رسوب یافته با استفاده از دستگاه ۴-پروب و ولتامتری برای بررسی کاربرد آن‌ها در تجهیزات الکترونیکی مورد ارزیابی قرار گرفت [۳۵].

در دهه‌های گذشته محققین زیادی سعی کردند با استفاده از روش‌های محاسباتی خواص مونومر و مشتقات الیگومری این دسته از پلیمرهای رسانا را مورد بررسی قرار دهند. به عنوان مثال نمازیان و همکارانش در سال

¹ Split Valence Basis set

² Polarized Basis set

³ Diffused Basis set

⁴ Andrieux, c.p.

⁵ Robert Texodo

⁶ bipyrrroles

۲۰۰۴، به بررسی پتانسیل‌های الکتروود با استفاده از تئوری تابعی چگالی برای کینون‌ها در محلول آبی پرداختند. محاسبات در سطح DFT-B3LYP با درج اصلاحات آنتروپیک و ترموشیمیایی برای تولید انرژی آزاد انجام شد. برای توصیف حلال واکنش‌های اکسیداسیون از مدل پیوستار قطبی استفاده شد. میانگین خطای محاسبه پتانسیل الکتروودها کمتر از ۰.۰۵ ولت بود و در مقایسه با میانگین خطای روش‌های قبلی ارائه شده کاهش یافته بود. در نهایت به این نتیجه رسیدند که چنین اصول اولیه پیش‌بینی پتانسیل الکتروود باید برای پیش‌بینی و تفسیر پتانسیل الکتروود برای سایر سیستم‌ها مفید باشد [۳۶].

همچنین در سال ۲۰۲۰ کردنژاد به صورت نظری به تحقیق درباره‌ی خواص ساختاری الکترونی ترموشیمی و همچنین مقادیر پتانسیل اکسایش برای مولکول‌های ۳-فنیل تیوفن، ۳-(۴-متیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-اتیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیوفن، ۳-(۴-فلورو فنیل) تیوفن و ۳-(۴-کلرو فنیل) تیوفن به عنوان مونومرهای سازنده پلیمرهای رسانا پرداخت. در این تحقیق از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G (d,p) و از حلال استونیتریل وبا استفاده از مدل قطبش پذیر PCM استفاده شده است. خواص الکترونی این ترکیبات توسط طیف UV-Vis به همراه ولتامتری چرخه ای و همچنین محاسبات DFT و TD-DFT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی آن نشان داد اثر استخلاف موجب افزایش مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد نظر نسبت به ترکیب بدون استخلاف آن شده است. بنابراین افزودن استخلاف تاثیر مثبتی بر پایداری ترکیبات مورد مطالعه داشته است [۳۷]. B3LYP/6-31G

در این پایان نامه برای تحقیق درباره‌ی خواص ساختاری الکترونی ترموشیمی و محاسبه پتانسیل اکسایش، روش مقاله های تحقیقاتی نظری بالا مورد استفاده قرار گرفته است.

۱-۶-هدف از انجام کار

هدف ما در این پایان نامه ، بررسی خواص ساختاری، الکترونی، ترموشیمی و پیش بینی پتانسیل اکسایش الیگومر های پیرول است. همچنین با محاسبه پتانسیل اکسایش الیگومر های پیرول می توان مقدار آن را برای پلی پیرول محاسبه نمود. برای این منظور ، از نرم افزار گوسین که بر مبنای محاسبات مکانیک کوانتومی بنا شده است، استفاده شده است. در این پایان نامه، برای انجام محاسبات از روش نظریه ی تابعی چگالی (DFT) استفاده شد. مقادیر E_{ox} گونه های مورد مطالعه برای دو فاز گازی و محلول محاسبه گردید. در نهایت، سعی شد که مقادیر پیش بینی شده پتانسیل اکسایش با مقادیر تجربی قابل دسترس در مراجع مقایسه گردد.

فصل ۲: روش محاسبه

۱-۲- مولکول های مورد مطالعه

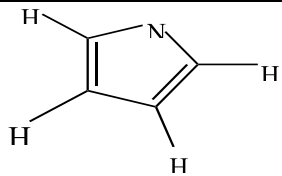
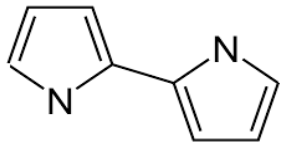
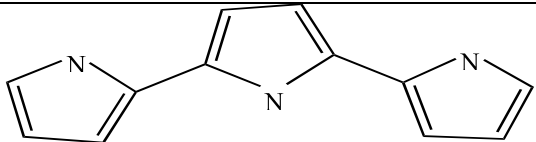
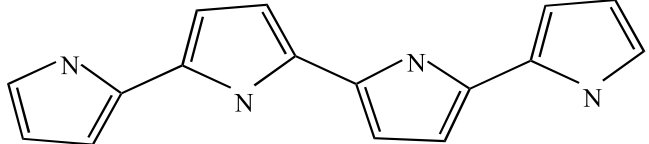
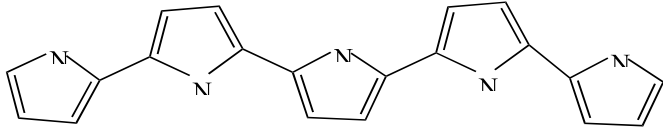
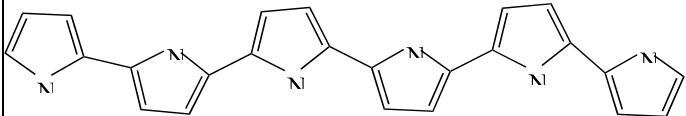
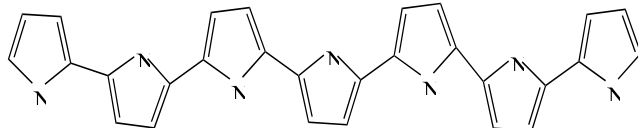
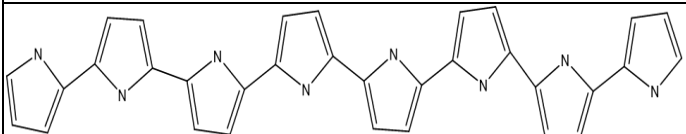
نمادهای به کار رفته برای سهولت در شناسایی گونه های مورد مطالعه در این پایان نامه در جدول (۱-۲) خلاصه شده است.

جدول (۱-۲): مولکول های مورد مطالعه در این پایان نامه

نماد کاتیون	نماد خنثی	گونه ها
Py^+	Py	پیرول (pyrrole)
D-py^+	D-py	دی پیرول (Di-Pyrrole)
Tri-Py^+	Tri-Py	تری پیرول (Tri-Pyrrole)
Tet-Py^+	Tet-Py	تترا پیرول (Tetra-Pyrrole)
Pen-Py^+	Pen-Py	پنتا پیرول (Penta-Pyrrole)
Hex-Py^+	Hex-Py	هگزا پیرول (Hexa-pyrrole)
Hep-Py^+	Hep-Py	هپتاپیرول (Hepta-pyrrole)
Oct-Py^+	Oct-Py	اوکتا پیرول (Octa-pyrrole)

ساختار شیمیایی مولکول های مورد مطالعه در جدول (۲-۲) نمایش داده شده است.

جدول (۲-۲): شکل مولکول‌های مورد مطالعه

گونه‌ها	ساختار
پیرول	
دی پیرول	
تری پیرول	
تترا پیرول	
پنتا پیرول	
هگزا پیرول	
هپتا پیرول	
اوکتا پیرول	

۲-۲- انتخاب سطح نظری محاسبات

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد هدف این پایان‌نامه بررسی خواص ساختاری، الکترونی، ترموشیمی و همچنین پیش‌بینی پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول شامل: زنجیره‌های دی،تری، تترا، پنتا، هگزا، هپتا و اوکتاپیرول با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی است. جهت انجام محاسبات از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) همراه با مدل پیوستار قطبش‌پذیر^۱ PCM در حلال آب و تتراهیدروفوران (THF) استفاده شد. مدل پیوستار قطبش‌پذیر (PCM) یک روش رایج در شیمی محاسباتی برای مدل‌سازی اثرات حلال است [۴۳]. اگر لازم بود که هر مولکول حلال به عنوان یک مولکول جداگانه در نظر گرفته شود، هزینه محاسباتی مدل‌سازی واکنش شیمیایی با حلال به طرز غیرقابل‌تحملی بالا می‌رفت. مدل‌سازی حلال به عنوان یک پیوستار قطبش‌پذیر، به‌جای مولکول‌های جداگانه، انجام محاسبه اولیه را ممکن می‌سازد. دو نوع PCM به طور متداول مورد استفاده قرار گرفته است: PCM دی‌الکتریک (D-PCM) و PCM شبیه‌رسانا (C-PCM) که برای مواد شبه‌رسانا استفاده می‌شود. در این پایان‌نامه هم از روش C-PCM استفاده شده است. تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ انجام شده است. مطالعه‌ی انجام شده بر روی ترکیبات مورد نظر در دو حالت خنثی و کاتیونی و در حضور و در غیاب حلال انجام گردید.

^۱Polarizable-Continuum Model

۲-۳- روش محاسبه‌ی پتانسیل اکسایش

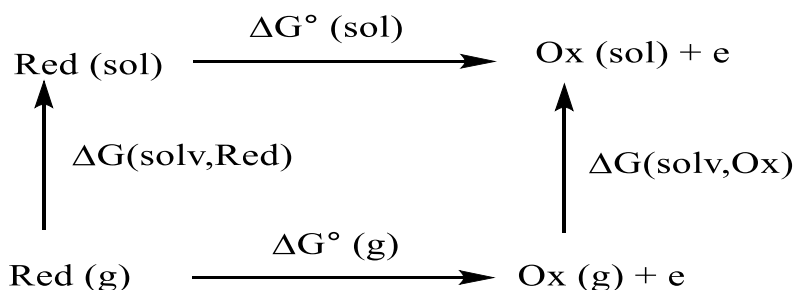
روش محاسبه‌ی پتانسیل ردوکس مطلق ترکیبات مورد نظر در محلول (آب و THF) در زیر توضیح داده شده است. برای به دست آوردن پتانسیل ردوکس، باید تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) برای واکنش (۱-۲) محاسبه گردد.



درواکنش (۱-۲)، گونه اکسیدشده در محلول و Red (sol) گونه کاهش یافته در محلول را نشان می‌دهد. با توجه به رابطه‌ی ترمودینامیکی زیر پتانسیل ردوکس مطلق با ΔG° در ارتباط است:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (2-2)$$

برای واکنش (۱-۲) n (تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش) برابر با ۱ بوده و F ثابت فارادی است (23.061 kcal. mol⁻¹V⁻¹). برای محاسبه‌ی ΔG° ، می‌توان از چرخه ترمودینامیکی زیر برای انتقال از فاز گازی به فاز محلول برای گونه‌های شرکت کننده در واکنش (۲-۲) استفاده کرد. [۳۳]. چرخه ترمودینامیکی شکل (۲-۲) برای به دست آوردن $\Delta G^\circ(\text{sol})$ واکنش در فاز محلول با استفاده از $\Delta G^\circ(\text{g})$ واکنش در فاز گازی به کار می‌رود.



شکل (۱-۲): چرخه ی ترمودینامیکی واکنش اکسایش در فاز گازی و محلول

$\Delta G^{\circ}(\text{solv})$ یا $\Delta G^{\circ}(\text{total})$ را بر اساس چرخه‌ی ترمودینامیکی شکل (۲-۱)، می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\Delta G^{\circ}(\text{total}) = \Delta G^{\circ}(\text{g}) + \Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Ox}) - \Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Red}) \quad (2-3)$$

در فرمول بالا $\Delta G^{\circ}(\text{g})$ تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (۲-۱) در فاز گاز را نشان می‌دهد. $\Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Ox})$ و $\Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Red})$ به ترتیب انرژی‌های حلال‌پوشی برای گونه‌های Ox و Red هستند. برای محاسبه‌ی $\Delta G^{\circ}(\text{g})$ ، انرژی آزاد استاندارد گونه‌های Ox و Red در فاز گاز در سطح تئوری DFT-B3LYP و با استفاده از مجموعه پایه‌ی 6-31 G(d,p) انجام شد. برای این کار، بهینه‌سازی ساختار مولکولی گونه‌های Ox و Red هر کدام به طور جداگانه در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) انجام شد. به منظور تأیید اینکه ساختارهای بهینه‌سازی شده در حالت مینیمم واقعی^۱ هستند و نیز به منظور به دست آوردن انرژی آزاد استاندارد گونه‌های Ox و Red، محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی در همان سطح تئوری و مجموعه‌ی پایه ذکر شده در فاز گاز انجام شد. برای به دست آوردن انرژی آزاد استاندارد الکترون در دمای 298 K از مرجع [۳۸] استفاده شده است. برای محاسبه‌ی انرژی حلال‌پوشی گونه‌های Ox و Red، مدل حلال‌پوشی PCM مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مولکولی گونه‌های Ox و Red در حلال آب و THF با استفاده از مدل PCM در سطح تئوری و مجموعه‌ی پایه یکسان با محاسبات در فاز گاز، بهینه شدند. سپس برای به دست آوردن انرژی آزاد گیبس برای گونه‌های Ox و Red در فاز محلول، محاسبات فرکانس ارتعاشی انجام شد. از تفریق انرژی آزاد گیبس استاندارد هر ترکیب در محلول از مقدار آن در فاز گاز، $\Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Ox})$ و $\Delta G^{\circ}(\text{solv}, \text{Red})$ به دست می‌آید. محاسبه‌ی پتانسیل اکسایش استاندارد مطلق برای ترکیبات مورد نظر با استفاده از مقدار $\Delta G^{\circ}(\text{total})$ و معادله (۲-۲)، انجام شد و در نهایت، پتانسیل اکسایش استاندارد نسبت به الکتروود کالومل^۲ (4.522V) به دست آمد.

¹ Global minimum

² Saturated calomel electrode(SCE)

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی خواص ساختاری الیگومرهای پیرو

در آغاز این فصل، پارامترهای ساختاری مولکول‌های مورد مطالعه که ساختار آن‌ها در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) بهینه شده‌اند، مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳-۱-۱- پارامتر تناوب طول پیوند

یکی از پارامترهای ساختاری مهم در سیستم π مزدوج پلیمرهای رسانا، تناوب پیوند (δ) می‌باشد. این پارامتر ساختاری طبق رابطه (۳-۱)، از تفاضل طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی مجاور در طول یک زنجیر مولکولی به‌دست می‌آید [۳۹]:

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

که در معادله (۳-۱) $\bar{r}_{\text{Singlet}}$ میانگین طول پیوندهای یگانه C-C و $\bar{r}_{\text{Doublet}}$ میانگین طول پیوندهای دوگانه C=C در زنجیره‌های الیگوپیرو می‌باشد. هر چه مقدار δ کوچکتر باشد نشان دهنده‌ی مزدوج شدن بهتر سیستم الکترون‌های π در مولکول است به نحوی که اگر δ صفر باشد مزدوج شدن کامل شکل گرفته است و اختلافی بین طول پیوندهای یگانه و دوگانه مجاور هم مشاهده نمی‌شود. آن‌چه در این‌جا دارای اهمیت می‌باشد بررسی اثر افزایش مونومر پیرو به زنجیره‌ی پلیمری و تاثیر آن بر روی طول پیوندها در ساختار الیگومرهای پیرو است. مقادیر تناوب محاسبه شده در سطح B3LYP/6-31G(d,p) در جدول (۳-۱) آورده شده است. پیوند های یگانه و دوگانه در جدول (۳-۱)، حاصل میانگینی از پیوند های یگانه و دوگانه در طول زنجیره الیگومرهای پیرو در محیط آبی می‌باشد.

جدول (۱-۳): مقادیر تناوب پیوند مولکول های مورد مطالعه (بر حسب آنگستروم) در محیط آبی

گونه‌های خنثی				گونه‌های رادیکال کاتیونی		
Species	$\bar{r}_{\text{Doublet}}$	$\bar{r}_{\text{Singlet}}$	δ	$\bar{r}_{\text{Doublet}}$	$\bar{r}_{\text{Singlet}}$	δ
Di-Py	1.3853	1.4321	0.0467	1.4164	1.3925	-0.0239
Tri-Py	1.3877	1.4316	0.0438	1.4108	1.4014	-0.0094
Tet-Py	1.3889	1.4312	0.0423	1.4074	1.4066	-0.0008
Pen-Py	1.3896	1.4309	0.0413	1.4053	1.4101	0.0047
Hex-Py	1.3901	1.4308	0.0406	1.4037	1.4127	0.0090
Hep-Py	1.3904	1.4307	0.0403	1.4024	1.4148	0.0123
Oct-Py	1.3907	1.4306	0.0399	1.4013	1.4176	0.0162

مقایسه مقادیر δ گونه های خنثی و رادیکال کاتیون (حالت اکسید شده) در جدول (۱-۳) نشان می دهد که طول پیوندهای یگانه و دوگانه مزدوج در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی به هم نزدیک تر شده اند (کاهش مقادیر δ) این موضوع نشان دهنده ی مزدوج شدن بهتر الکترون های π در طول زنجیره ی پلیمری دوپه شده (حالت اکسایش) می باشد. با مزدوج شدن الکترون های π فرایند انتقال بار الکتریکی و در نهایت رسانایی راحت تر صورت می گیرد. برای مثال با توجه به جدول بالا مولکول پنتا پیرول در حالت خنثی دارای طول باند یگانه ۱/۴۳ (آنگستروم) و طول باند دوگانه ۱/۳۹ (آنگستروم) است در حالی که در حالت اکسید شده همان مولکول دارای طول باند یگانه ۱/۴۱ (آنگستروم) و طول باند دوگانه ۱/۴۰ (آنگستروم) است که می توان فهمید در حالت اکسید شده کاهش اختلاف طول باند های یگانه و دوگانه و در نهایت کاهش δ را نسبت به حالت خنثی داریم. در برخی از الیگومرهای کوتاه زنجیر مقادیر δ در حالت کاتیونی منفی می باشد که نشان از مزدوج شدن کینونی است. در مزدوج کینونی مکان پیوندهای دوگانه نسبت به مزدوج شدن بنزنی تغییر می کند و ماهیت پیوند بین حلقه های بنزنی از یگانه به دوگانه تغییر می کند.

محاسبات مشابهی با سطح نظری یکسان برای گونه های مورد مطالعه در محیط گازی و حلال THF انجام شد و نتایج مشابهی به دست آمد که در جدول ۱- پیوست آورده شده است.

۳-۱-۲- مسطح بودن الیگومرها

یکی دیگر از عوامل ساختاری موثر بر رسانایی پلیمرهای مزدوج، مسطح بودن سیستم مزدوج زنجیره های آنها می باشد. هر چه زاویه ی بین دو صفحه مونومرهای مجاور به سمت صفر (180° یا 360°) میل کند زنجیره الیگومری انحراف کمتری از حالت مسطح دارد و حرکت حامل های بار در پلیمرهای متشکل از این الیگومرها با سهولت بیشتری انجام می پذیرد [۴۰] و در نتیجه باعث افزایش رسانایی می شود. مقادیر میانگین زاویه ی دووجهی مولکول های مورد مطالعه که در سطح B3LYP/6-31G(d,p) در جدول (۲-۳) و (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۲-۳): مقادیر میانگین زاویه ی دووجهی در طول زنجیره الیگومرهای پیرول در محیط آبی

Species	خنثی	رادی کال کاتیونی
D-py	19.5	0.0
Tri-Py	15.6	0.0
Tet-Py	16.1	0.0
Pen-Py	15.1	0.0
Hex-Py	15.6	0.0
Hep-Py	15.7	1.3
Oct-Py	15.4	4.3

جدول (۳-۳): مقادیر میانگین زاوایای دووجهی در طول زنجیره الیگومرهای پیرول در محیط گازی (برحسب درجه)

Species	خنثی	رادیکال کاتیونی
D-py	26.8	0.0
Tri-Py	24.5	0.0
Tet-Py	23.3	0.0
Pen-Py	21.9	0.0
Hex-Py	22.8	0.0
Hep-Py	22.5	9.2
Oct-Py	22.7	11.6

با توجه به نتایج جداول (۲-۳) و (۳-۳)، گونه های رادیکال کاتیونی از ساختار مسطح تری نسبت به حالت خنثای خود برخوردار هستند و در نهایت حرکت حامل های بار در حالت رادیکال کاتیونی با سهولت بیشتری صورت می گیرد و رسانایی افزایش می یابد. این اختلاف و تغییر در حالت خنثی با کاتیونی در اندازه زاویه دووجهی در محیط گازی و حلال THF هم مشاهده می شود. به عبارت دیگر در سایر محیط ها، گونه های مورد مطالعه اکسید شده به حالت مسطح نزدیک تر هستند و رسانایی بهتری دارند.

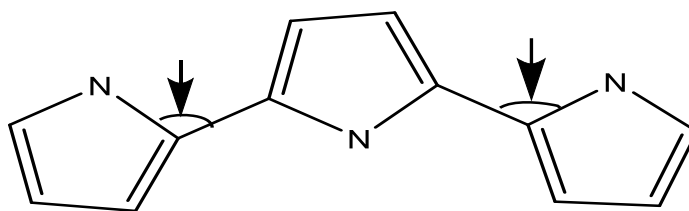
با توجه به جدول های (۲-۳) و (۳-۳) می توان دریافت که زمانی الیگومرهای پیرول در محیط آبی قرار می گیرند به نسبت محیط گازی دارای انحراف کمتری هستند. همین بررسی و برای حلال THF هم انجام شد و نتایجی مشابه محیط آبی به دست آمد که برای گونه پنتاپیرول به مقایسه آنها در جدول (۳-۴) به آن می پردازیم. در جدول (۳-۴) میانگین زوایای دووجهی پنتاپیرول در محیط های مختلف گاز و حلال آب و حلال THF برای نمونه آورده شده است.

جدول (۳-۴): مقدار میانگین زاوایای دووجهی پنتا پیرول های خنثی (برحسب درجه) در محیط گازی

محیط	زاویه دووجهی
Water	15.1
THF	16.2
Gas	21.9

می توان از نتایج جدول (۳-۴) دریافت که در حلال های ذکر شده نسبت به محیط گازی ، گونه های مورد مطالعه از حالت مسطح تری برخوردار هستند.

. یکی دیگر از پارامترهای ساختاری که در این پایان نامه مورد مطالعه قرار گرفت زاوایای مسطح است. منظور از زاویه مسطح زاویه بین دو مونومر مجاور در یک زنجیره الیگومری بین سه اتم است که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. با بررسی زاوایای مسطح مشخص شد، تمام زاوایای مسطح بین مونومرهایی که بهم متصل هستند حدود 121° تا 122° است که با افزایش طول زنجیره هم در حالت خنثی و هم در حالت اکسید شده تغییری نمی کنند یعنی زاویه مسطح تحت تاثیر طول پیوند قرار نمی گیرند.



شکل (۳-۱): زاوایای مسطح بررسی شده در الیگومرهای پیرول

۳-۲- بررسی خواص الکترونی

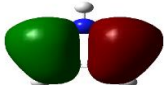
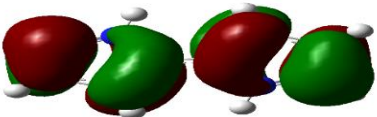
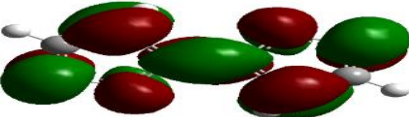
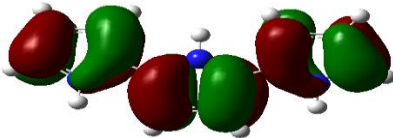
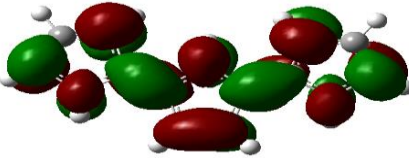
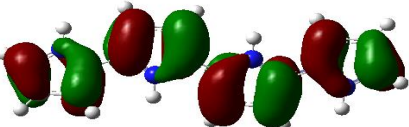
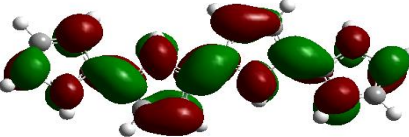
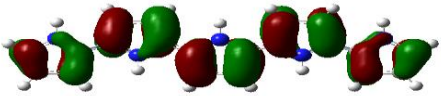
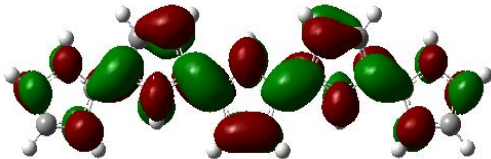
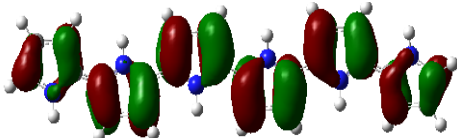
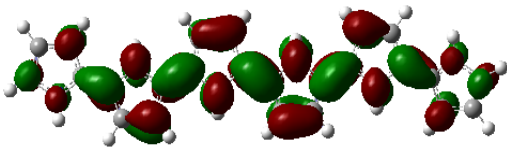
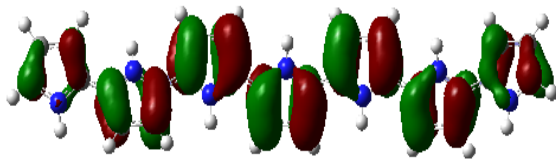
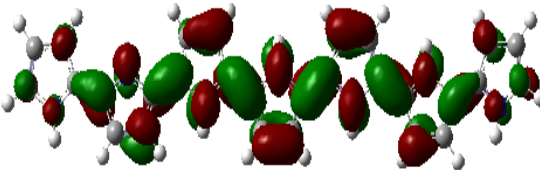
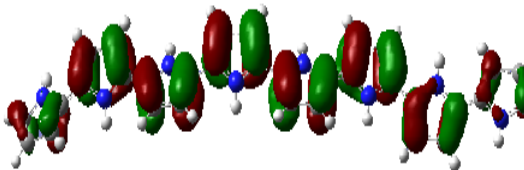
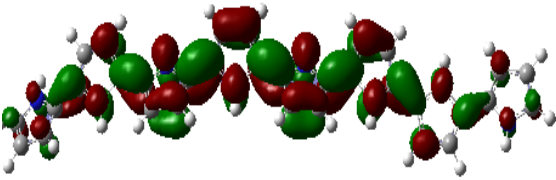
۳-۲-۱- اوربیتال های پیشانی

با توجه به آن چه در فصل اول در مورد اوربیتال های پیشانی بیان شد ، در اثر تداخل اوربیتال های اتمی و ایجاد اوربیتال های مولکولی، دو نوار انرژی تشکیل می شود که به نوار ظرفیت و نوار هدایت شناخته می شوند. اختلاف انرژی بین این دو نوار را شکاف انرژی می گویند و با علامت Δ نمایش می دهند. این پارامتر یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا است [۹]. از این رو بررسی شکاف انرژی و انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (HOMO) به پایین ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) اهمیت ویژه ای دارد. هر چه این شکاف انرژی یا فاصله ی بین اوربیتال های HOMO و LUMO کوچکتر باشد انتقال الکترون بین اوربیتال ها راحت تر صورت می گیرد که باعث افزایش رسانایی می شود. اندازه سطوح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO و شکاف انرژی برای گونه های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی در جدول (۳-۵) نشان داده شده است.

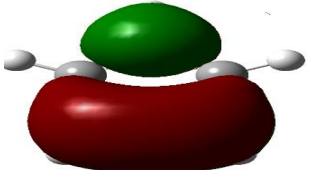
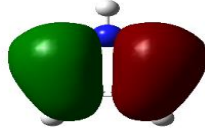
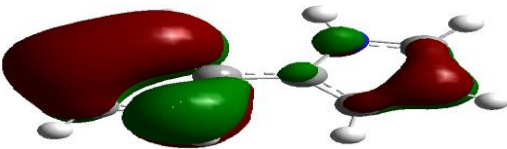
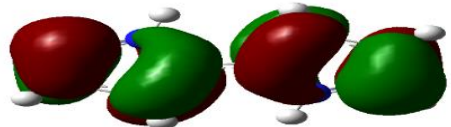
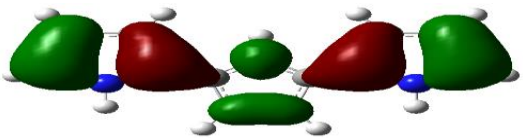
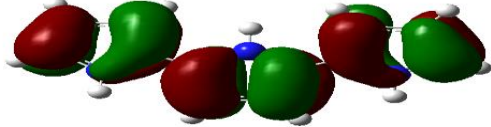
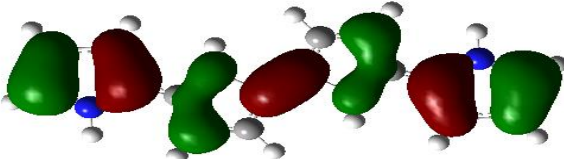
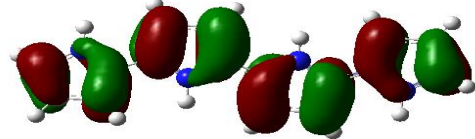
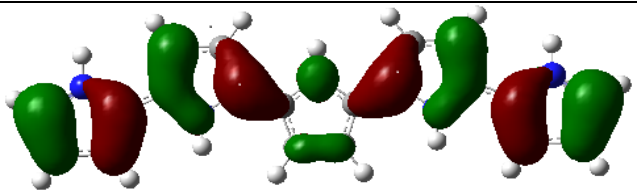
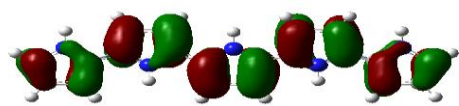
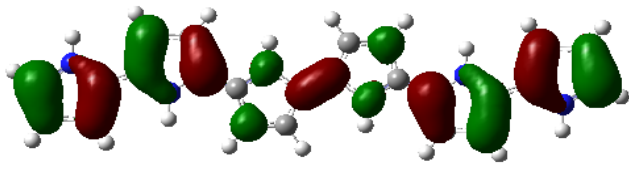
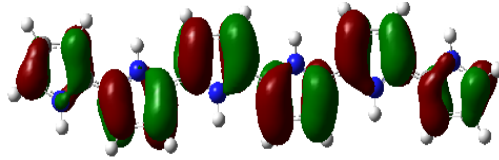
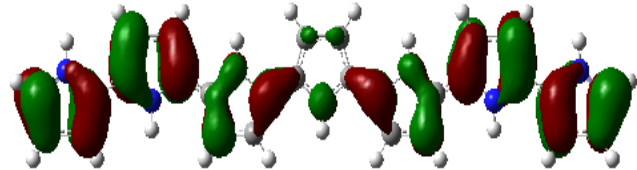
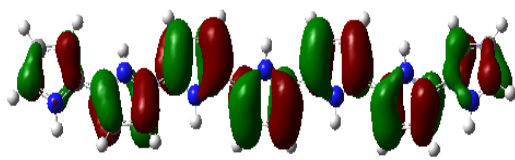
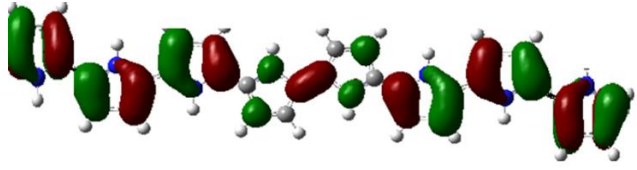
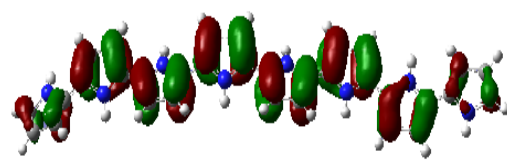
جدول (۳-۵): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) در فاز گازی

Species	خنثی			رادیکال کاتیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
Py	-0.202	0.049	0.251	-0.481	-0.370	0.141
D-py	-0.175	0.011	0.186	-0.382	-0.315	0.124
Tri-Py	-0.163	-0.002	0.161	-0.316	-0.263	0.088
Tet-Py	-0.156	-0.011	0.145	-0.288	-0.243	0.081
Pen-Py	-0.152	-0.015	0.136	-0.269	-0.230	0.078
Hex-Py	-0.150	-0.019	0.131	-0.255	-0.220	0.077
Hep-Py	-0.149	-0.021	0.127	-0.245	-0.214	0.078
Oct-Py	-0.148	-0.023	0.124	-0.237	-0.209	0.080

همان طور که در جدول (۵-۳) مشاهده می‌شود مقادیر شکاف انرژی در هر دو حالت رادیکال کاتیونی و خنثی با افزوده شدن مونومر پیرویل کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد گپ انرژی در حال کاهش است از این رو انتقال الکترون راحت تر صورت می‌گیرد. همچنین مثبت تر شدن مقادیر اوربیتال های HOMO گویای سهولت کنده شدن الکترون از این سطح می‌باشد همین روند در حضور حلال های آب و THF برای گونه های مورد مطالعه مشاهده شد که نتایج آن به ترتیب در جدول (پ2) و (پ3) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اختلاف بین اوربیتال های پیشانی در حالت دوپه شده (رادیکال کاتیونی) از حالت خنثی کمتر است همچنین نتایج اختلاف اوربیتال های پیشانی در حلال آب با اختلاف کم، از حلال THF و با اختلاف بیشتر از محیط گازی بهبود داشت. دیاگرام چگالی ابر الکترونی اوربیتال های پیشانی حالت خنثی در فاز گازی در شکل (۳-۲) نمایش داده شده است. با مشاهده و بررسی شکل اوربیتال های به دست آمده از گونه های مورد مطالعه در می‌یابیم که اوربیتال های LUMO در راستای پیوندهای σ قرار گرفته اند و خصلت اوربیتال های ضد پیوندی π^* را نشان می‌دهد. در حالی که اوربیتال های HOMO در امتداد پیوندهای π توزیع شده اند و دارای خاصیت اوربیتال های پیوندی π هستند. بار الکترونی اوربیتال پیوندی π در طول پیوند ها گسترده شده است در حالی که بار الکترونی اوربیتال های ضد پیوندی π^* بر روی اتم ها متمرکز شده است. این الگو با اضافه شدن مونومر پیرویل به زنجیره، ادامه پیدا کرده است. در محیط آب و THF برای گونه های مورد مطالعه در حالت خنثی نیز، همین الگو مشاهده شد. برای حالت کاتیونی که در شکل (۳-۳) آورده شده است توزیع بار در اوربیتال های HOMO کاهش پیدا کرده است. به دلیل کنده شدن یک الکترون از آن، به طور یکنواخت بار از مرکز زنجیره به طرف ابتدا و انتهای زنجیره کشیده می‌شود. به طوری که با بزرگتر شدن زنجیره الیگومری، بیشترین تمرکز بار روی طرفین زنجیره می‌باشد. همین الگو در حلال های دیگر نظیر آب و تترا هیدرو فوران هم مشاهده شده است.

Species	اوربیتال های HOMO	اوربیتال های LUMO
Py		
D- Py		
Tri-Py		
Tet-Py		
Pen-Py		
Hex-Py		
Hep-Py		
Oct-Py		

شکل (۳-۲): دیاگرام اوربیتال های پیشانی شبیه سازی برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حالت خنثی

Species	اوربیتال های HOMO	اوربیتال های LUMO
Py		
D- Py		
Tri-Py		
Tet-Py		
Pen-Py		
Hex-Py		
Hep-Py		
Oct-Py		

شکل (۳-۳): دیاگرام اوربیتال های پیشانی شبیه سازی شده برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حالت کاتیونی

۳-۲-۲- انرژی یونیزاسیون

انرژی یونیزاسیون پارامتر حائز اهمیت دیگری در پلیمرهای رسانا می‌باشد. با توجه به آن چه در فصل اول در مورد فرایند الکتروپلیمریزاسیون پیروول اشاره شد، مرحله ی اول آن شامل اکسیداسیون تک الکترونی مشتقات پیروول است که منجر به تشکیل گونه‌های رادیکال کاتیون می‌شود. فرایند جدا شدن یک الکترون از مشتقات پیروول و تبدیل گونه های خنثی به رادیکال کاتیون نیازمند انرژی است که این مقدار، انرژی یونیزاسیون (پتانسیل یونش) گونه مورد نظر است.

در این پایان نامه، محاسبه انرژی یونیزاسیون از اختلاف انرژی الکترونی بین گونه خنثی (X) و گونه رادیکال کاتیونی (X^{+}) محاسبه شده است که در رابطه (۳-۲) به نمایش درآمده است. مقادیر به دست آمده برای پتانسیل یونش (IP) برای الیگوپیرول های مورد مطالعه در جدول (۳-۶) گزارش شده است.



جدول (۳-۶): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپیرول های مورد مطالعه (بر حسب eV)

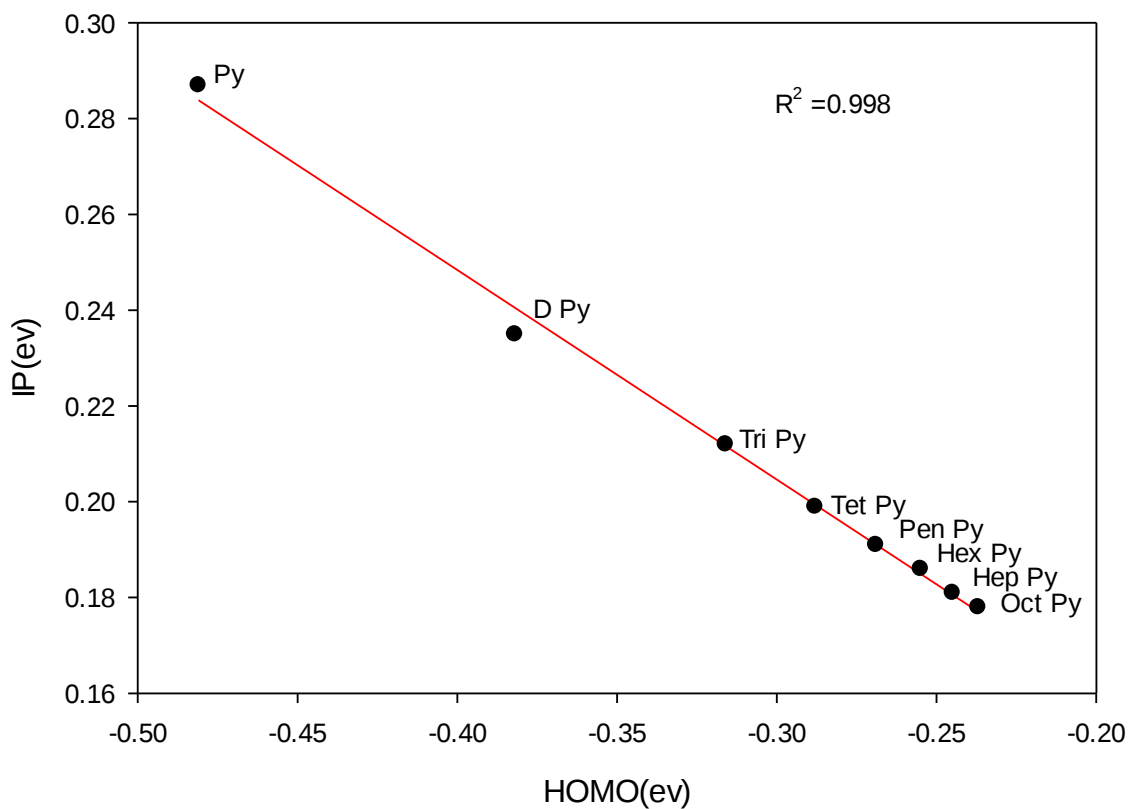
Species	IP(eV)
Py	0.287
D-py	0.235
Tri-Py	0.212
Tet-Py	0.199
Pen-Py	0.191
Hex-Py	0.186
Hep-Py	0.181
Oct-Py	0.178

با بررسی داده‌های موجود در جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود که با افزودن شدن مونومر پیروول به الیگومرهای مورد مطالعه، مقدار پتانسیل یونیزاسیون آن‌ها تغییر می‌کند. نتایج نشان داد که پتانسیل یونیزاسیون با افزایش طول زنجیره پلیمری کاهش می‌یابد. بنابراین برای از دست دادن الکترون به انرژی کمتری نیاز دارند. انرژی یونیزاسیون برای گونه‌های مورد مطالعه بر اساس واکنش (۳-۲) در محیط حلال‌های آب و THF هم محاسبه شد که برای مثال نتایج انرژی یونیزاسیون الیگومر پنتاپیرول در هر سه محیط در جدول (۳-۷) آورده شده است.

جدول (۳-۷): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای پنتاپیرول در محیط گاز و حلال‌های آب و THF (بر حسب eV)

حلال THF	حلال آب	گاز	
0.151	0.145	0.191	Pen-Py

مطابق جدول (۳-۷) مقادیر انرژی یونش بدست آمده در حضور حلال آب و THF نسبت به محیط گاز دارای مقدار کمتری هستند و بین حلال آب و THF مقادیر انرژی یونش در حلال آب کمی کمتر بدست آمده است. از این رو اختلاف انرژی الکترونی بین دوگونه خنثی و رادیکال کاتیونی در محیط آب کمتر از حلال THF است و در حلال THF هم کمتر از محیط گازی است. مقادیر کامل انرژی یونش برای گونه‌های مورد مطالعه در حلال آب و THF در (پ4) و (پ5) آورده شده است.



شکل (۳-۴): نمودار مقادیر انرژی یونیزاسیون محاسبه شده بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO) برای الیگومرهای مورد مطالعه

بررسی ضریب همبستگی ($R^2 = 0.998$) نمودار (۳-۴) گویای همبستگی بسیار خوب بین انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO) و مقادیر محاسبه شده IP می باشد. معادله منحنی همبستگی نمودار شکل (۳-۴) در زیر آورده شده است.

$$IP = -0.11 - 1.97 \text{ HOMO} \quad (۳-۳)$$

با توجه به شکل (۳-۴) با افزایش سطح انرژی HOMO، انرژی یونیزاسیون در حال کاهش است. به بیانی دیگر مثبت تر شدن سطح انرژی HOMO، باعث می شود الکترون راحت تر کنده شده و در نهایت انرژی یونیزاسیون کاهش می یابد.

۳-۳- بررسی نظری خواص طیف UV-Vis

روش TD-DFT به عنوان یک روش موثر برای فهم بهتر انتقالات الکترونی و بررسی حالت های برانگیخته‌ی گونه های مورد مطالعه شناخته شده است. با انجام محاسبات TD-DFT و طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده گونه‌های مورد مطالعه ، اطلاعات مفیدی از جمله پیک بیشترین جذب، پایین‌ترین برانگیختگی و همچنین شکل و مقدار اوربیتال های پیشانی را در اختیار ما قرار می‌دهد. اولین برانگیختگی مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO است که این برانگیختگی ها در ارتباط با رسانایی حفره و الکترون است [۴۱]. ظاهر شدن طول موج تابش جذب در ناحیه UV-Vis این ترکیبات نشان دهنده آن دسته از انتقالات الکترونی است که در آن‌ها، الکترون‌های لایه بیرونی و یا الکترون‌های پیوندی به تراز هایی با انرژی بالاتر ارتقاء می‌یابند. در ناحیه UV-Vis چهار مدل انتقال صورت می‌گیرد . طیف مرئی-فرابنفش مربوط به دو نوع از این انتقالات ($n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$) که برای جذب مواد آلی است در این ناحیه قرار داشته و مهم ترین نوع انتقالات در طیف سنجی UV-Vis می‌باشند. در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ اگر کاهش یا پایداری سطح انرژی π^* بیشتر از سطح انرژی π باشد باعث کم‌تر شدن فاصله‌ی بین ترازهای انرژی شده در نتیجه به انرژی کمتری برای انتقال نیاز دارد که باعث می‌شود پیک جذب، متناسب با انرژی به سمت طول موج های بلندتر با فرکانس های کمتری جابه جا شود به عبارتی جابه جایی قرمز خواهیم داشت [۴۲].

محاسبات طیف UV-Vis گونه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش TD-DFT در سطح نظری محاسبات B3LYP/6-31G(d,p) برای سه حالت برانگیخته‌ی اول انجام گرفت. مقادیر طول موج مربوط به پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) و پیک جذب ماکزیمم (λ_{max}) برای هریک از گونه‌های مورد نظر در دو حالت خنثی و رادیکال کاتیونی محاسبه شد که نتایج آن در جدول (۳-۸) آورده شده است.

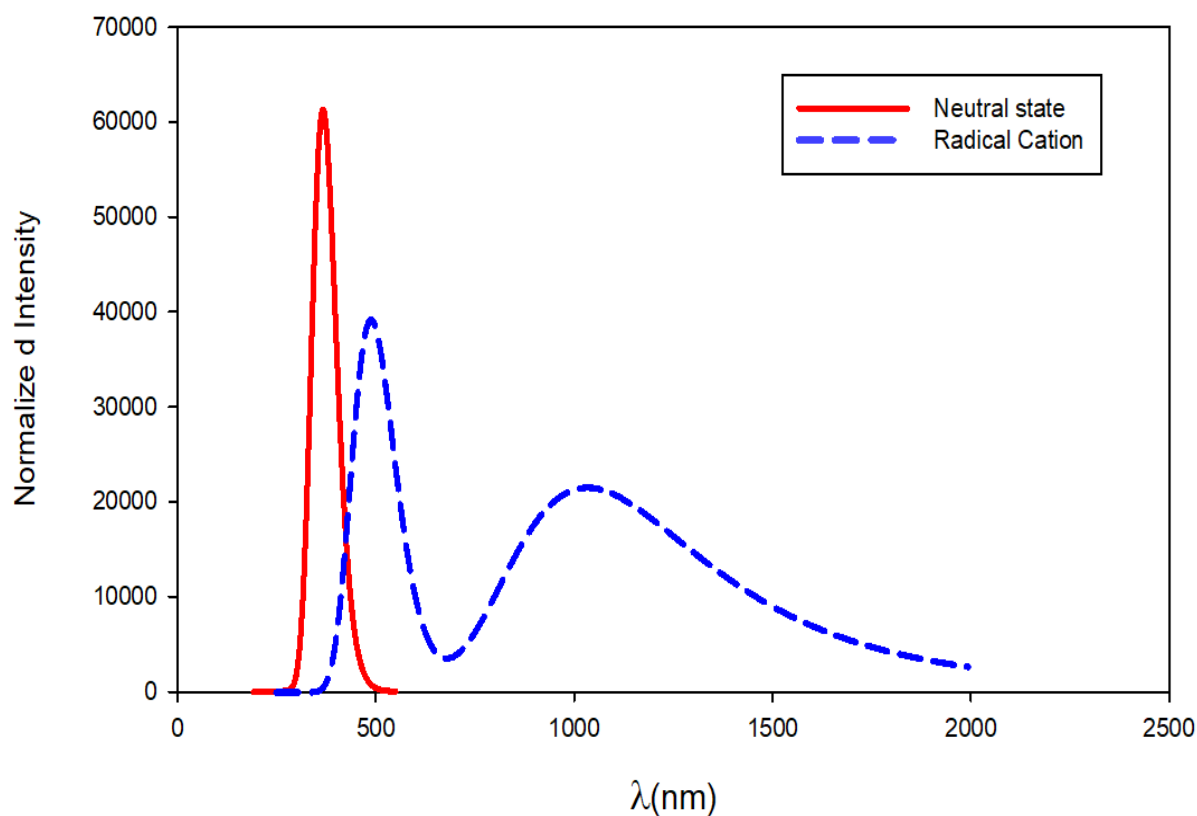
جدول (۳-۸): مقادیر $\lambda_{\max}$ مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین ترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگوپیرول های مورد مطالعه

درفاز گازی

خنثی			رادیکال کاتیون	
Species	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
D-py	4.86	254.86	1.56	900.97
Tri-Py	4.10	302.05	1.85	794.14
Tet-Py	3.65	339.58	1.46	847.89
Pen-Py	3.37	366.83	1.19	1034.71
Hex-Py	3.20	386.72	1.00	1233.11
Hep-Py	3.07	402.67	0.86	1440.31
Oct-Py	2.99	413.77	0.74	1669.17

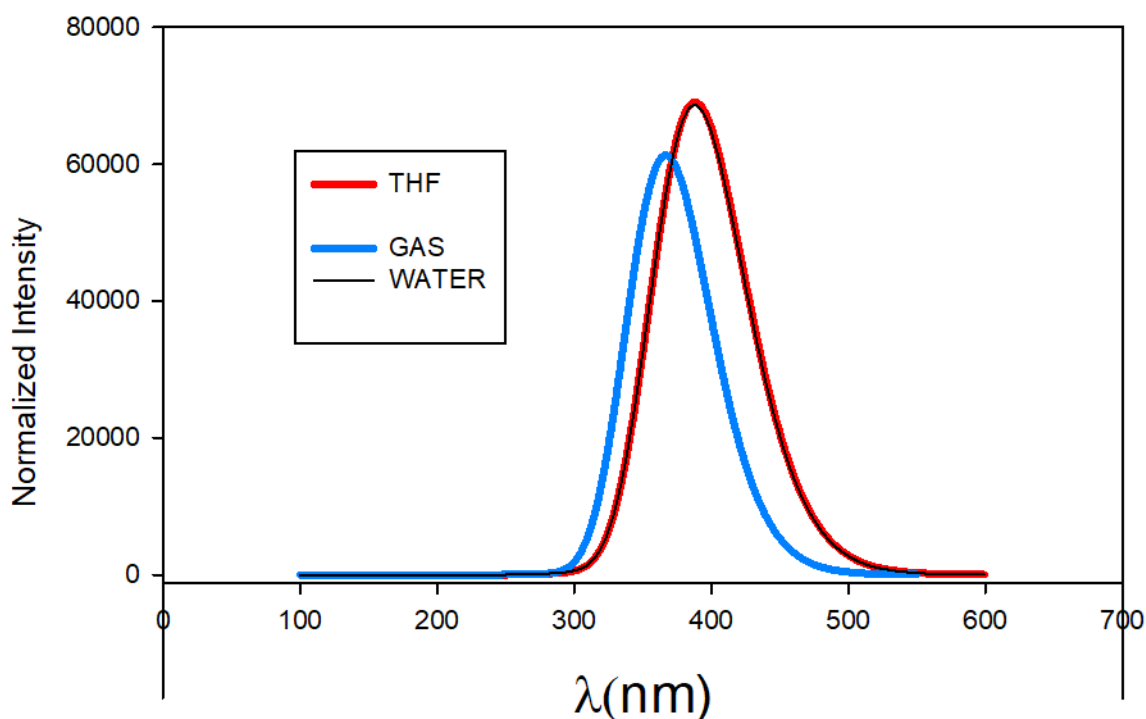
نتایج حاصل از مقایسه ی خواص محاسبه شده طیف UV-Vis گونه های مورد مطالعه جدول (۳-۸) نشان می دهد که مقادیر طول موج مربوط به پایین ترین انرژی برانگیختگی (E_g) و پیک جذب ماکزیمم ($\lambda_{\max}$) الیگومرهای پیرول با افزوده شدن مونومر پیرول به الیگومرها تحت تأثیر قرار گرفته اند. در حالت خنثی برای الیگومرهای پیرول ، روند افزایشی در $\lambda_{\max}$ و روند کاهشی در انرژی های جذب E_g مشاهده می شود. همچنین مقادیر $\lambda_{\max}$ و E_g الیگومرهای رادیکال کاتیونی پیرول مورد مطالعه به غیر از دایمر حالت اکسید شده از روند مشابه حالت خنثی برخوردارند. الیگومرهای پیرول در حالت اکسید شده ، موقعیت پیک جذب ماکزیمم های بزرگ تری از حالت خنثی دارند اما پایین ترین انرژی های برانگیختگی در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی افزایش پیدا کرده است. این موضوع با کاهش سطح گپ انرژی گونه های اکسید شده نسبت به خنثی هم خوانی دارد از این رو انتقال الکترون از اوربیتال HOMO به LUMO در گونه های اکسید شده راحت تر صورت می گیرد. این موضوع گویای بهبود خاصیت رسانایی در این دسته از الیگومرهای پیرول می باشد. برای نمونه نمودار طیف UV-Vis شبیه سازی شده برای پنتاپیرول در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر الیگومرها در شکل (1 پ) قرار دارد. همان طور که در شکل (۳-۵) مشاهده می کنید، $\lambda_{\max}$ پنتاپیرول در

حالت رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی افزایش یافته است. لذا در گونه های رادیکال کاتیونی، جابه جایی الکترون از HOMO به LOMO راحت تر صورت می گیرد. این روند در همه ی الیگومرهای پیرول بررسی شده، مشاهده می شود. شکل سایر نمودارهای UV-Vis در شکل (۱-پیوست) قرار گرفته است. اثر حلال های آب و THF هم مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر λ_{max} و E_g در جداول (پ-۶) و (پ-۷) آورده شده است.



شکل (۳-۵): طیف UV-VIS برای پنتاپیرول در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی

لازم به ذکر است طیف جذبی رادیکال کاتیون ها به دلیل چندگانگی ۲ نسبت به طیف جذبی گونه های خنثی با چندگانگی ۱ دارای دو قله هستند.



شکل (۳-۶): طیف UV-VIS برای پنتاپیرول در حالت خنثی در محیط گازی و حلال‌های آب و THF

در شکل (۳-۶) مقایسه طول موج ماکزیمم در سه محیط گاز و آب و THF به نمایش درآمده است. طول موج ماکزیمم در حلال‌ها مانند بقیه پارامترهای بررسی شده نسبت به محیط گازی، دارای مقادیر خیلی نزدیک بهم هستند و همچنین طول موج ماکزیمم در حلال‌ها نسبت به محیط گازی افزایش یافته است. لذا در حلال آب و THF جابه‌جایی الکترون از HOMO به LUMO راحت‌تر صورت می‌گیرد.

۳-۴- پتانسیل اکسایش استاندارد

تمایل گونه‌های مختلف برای از دست دادن الکترون و در نتیجه اکسید شدن را پتانسیل اکسایش می‌گویند. همه‌ی مواد پتانسیل اکسایش ذاتی مخصوص به خود را دارند که برحسب میلی‌ولت (mV) یا ولت (V) گزارش می‌شوند. با کاهش پتانسیل اکسایش میل مواد برای از دست دادن الکترون و در نهایت اکسید شدن مواد بیشتر

می‌شود و به عبارتی با کاهش پتانسیل اکسایش ، فرایند الکترواکسیداسیون با مقاومت کمتری روبه رو می‌شود لذا الکترون راحت‌تر جدا می‌شود.

مطابق روش ارائه شده در فصل دوم (بخش ۳-۲) مقادیر پتانسیل اکسایش الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال THF نسبت به الکتروود مرجع Hg_2Cl_2 در جدول (۳-۹) گزارش شده است.

جدول (۳-۹): مقادیر تانسیل اکسایش محاسبه شده (بر حسب V) برای الیگومرهای پیرول در حلال آب

Species	$E_{\text{ox}} \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{cal})$
Py	1.517
D-py	0.597
Tri-Py	0.299
Tet-Py	0.124
Pen-Py	0.043
Hex-Py	0.007
Hep-Py	-0.053
Oct-Py	-0.050

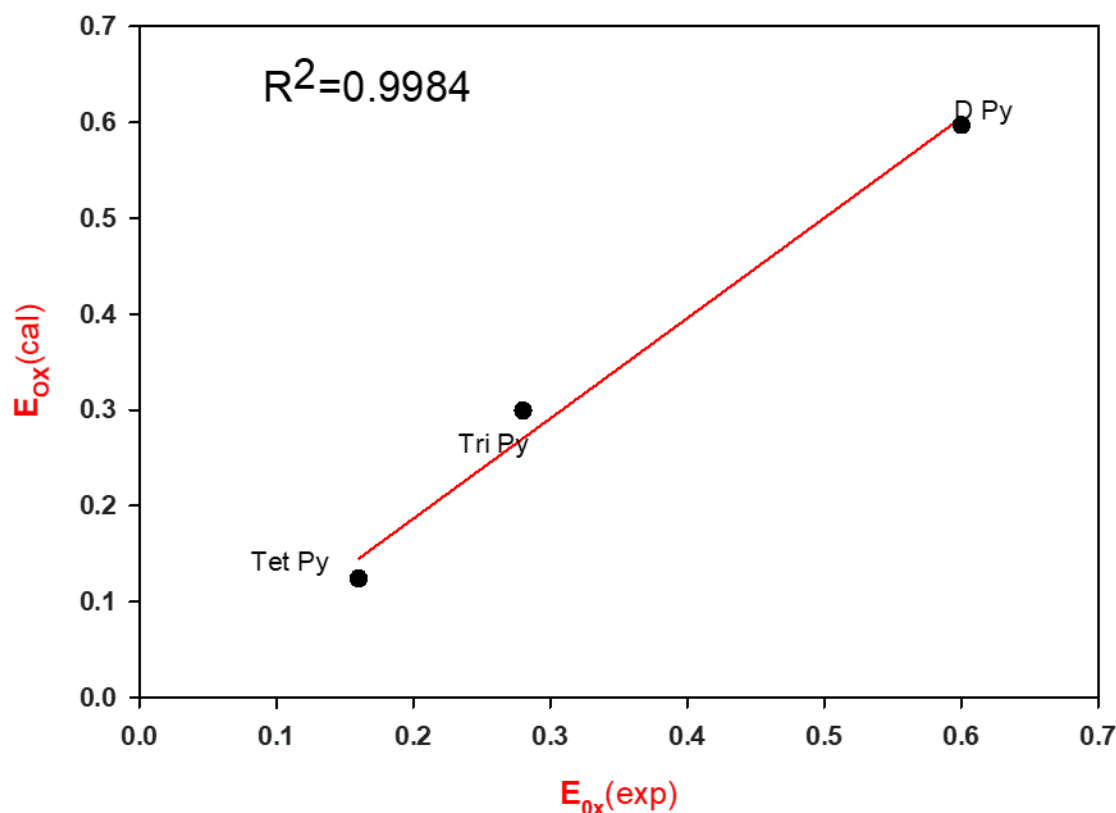
همان‌گونه که نتایج جدول (۳-۹) نشان می‌دهد، اثر اضافه شدن مونومر پیرول و افزایش طول زنجیره الیگومر موجب کاهش پتانسیل اکسایش محاسبه شده الیگومرهای پیرول شده است. به عبارتی با افزودن مونومر پیرول به زنجیره، تمایل الیگومرهای مورد مطالعه به اکسید شدن و از دست دادن الکترون بیشتر شده و می‌توان نتیجه گرفت که افزایش طول زنجیره موجب تسهیل فرآیند پلیمریزاسیون این دسته از الیگومرهای پیرول می‌شود. محاسبات فوق برای این دسته از الیگومرهای پیرول در حلال آب هم انجام شده است که نتایج آن در جدول پیوست-۸ آورده شده است.

برخی از مقادیر پتانسیل اکسایش‌های محاسبه شده به همراه مقادیر تجربی قابل دسترس آن‌ها [۳۷ و ۳۸] برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال THF نسبت به الکتروود مرجع Hg_2Cl_2 در جدول (۳-۱۰) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۰): مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده (بر حسب V) همراه با مقادیر تجربی [۳۷ و ۳۸] برای الیگومرهای پیرول

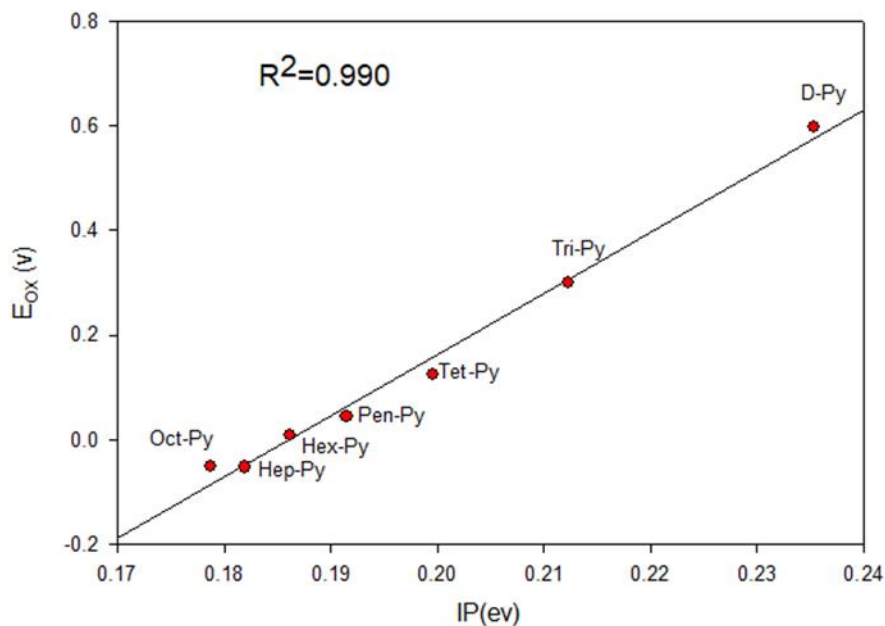
مورد مطالعه در حلال آب

Species	$E_{ox} \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 (cal)$	$E_{ox} \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 (exp)$
D-py	0.597	0.6
Tri-Py	0.299	0.28
Tet-Py	0.124	0.16



شکل (۳-۷): نمودار همبستگی مقادیر پتانسیل اکسایش (V) محاسباتی و تجربی الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال THF

با بررسی مقادیر جدول (۳-۱۰) و منحنی همبستگی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی پتانسیل اکسایش در شکل (۳-۷)، می‌توان توافق خوبی بین مقادیر محاسباتی و اندازه‌گیری شده مشاهده نمود. همانطور که مقادیر پتانسیل اکسایش و انرژی یونش با افزایش مونومر پیرول به زنجیره الیگومری کاهش می‌یابند پتانسیل اکسایش گونه‌های مورد مطالعه با افزایش سطح انرژی HOMO، کاهش می‌یابند. شکل های (۳-۸) و (۳-۹). به ترتیب همبستگی بین پتانسیل اکسیداسیون محاسبه شده با انرژی یونیزاسیون و انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده را برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه در حلال THF نشان می‌دهد که در بخش‌های بعدی به ارائه و توضیح این منحنی‌ها می‌پردازیم.



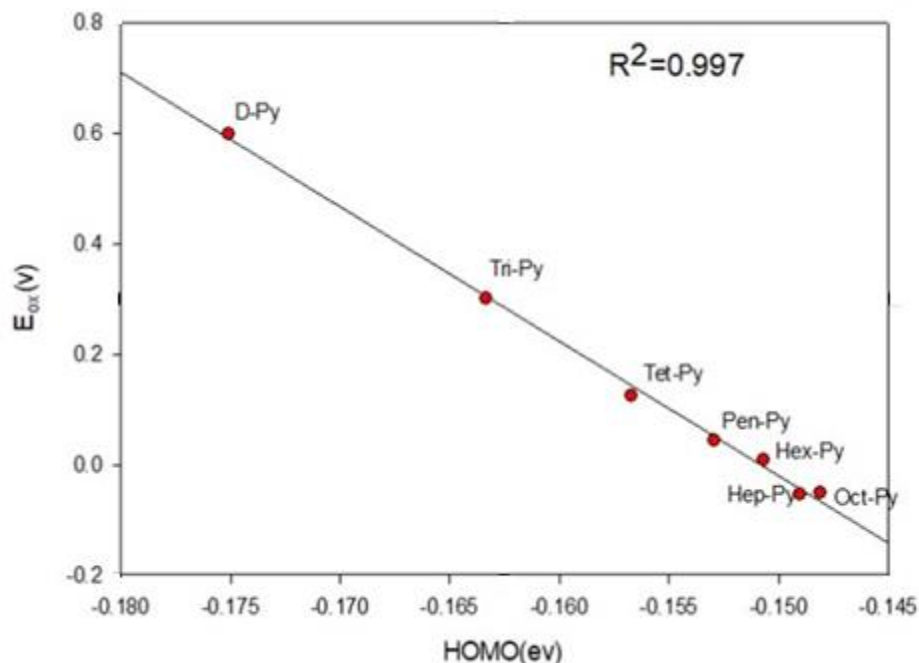
شکل (۳-۸): نمودار همبستگی مقادیر محاسبه شده ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی یونیزاسیون برای الیگومرهای پیرول

مطالعه شده در حلال THF

همان گونه که در شکل (۸-۳) مشاهده می‌شود، بین مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده برای الیگومرهای پیرول مورد مطالعه و انرژی یونیزاسیون آن‌ها همبستگی بسیار خوبی برقرار است ($R^2=0.99$). معادله خطی منحنی همبستگی نمودار (۸-۳) در زیر آورده شده است:

$$E_{Ox} = 11.73 IP - 2.18 \quad (۵-۳)$$

با توجه به شکل (۸-۳) با افزایش IP ، مقادیر E_{Ox} نیز افزایش می‌یابد. افزایش IP ، سبب افزایش انرژی مورد نیاز جهت جدا شدن الکترون می‌شود از این رو فرآیند جدا شدن الکترون دشوارتر شده و E_{Ox} نیز بیشتر می‌شود. همانطور که در شکل (۸-۳) مشاهده می‌شود، الیگومرهای پیرول کوچکتر در مقایسه با الیگومرهای بزرگتر دارای انرژی یونیزاسیون بیشتر بوده و همینطور پتانسیل اکسایش بیشتری هستند. به عبارتی با افزایش طول زنجیره الیگومری، با کاهش انرژی یونیزاسیون و درنهایت کاهش پتانسیل اکسایش روبه رو می‌شویم. در الیگومرهای مورد مطالعه، اوکتا پیرول، کمترین مقدار انرژی یونیزاسیون و کمترین مقدار پتانسیل اکسایش و دی پیرول بیشترین مقادیر را در انرژی یونیزاسیون و پتانسیل اکسایش را دارا می‌باشد.



شکل (۹-۳): نمودار مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده برای

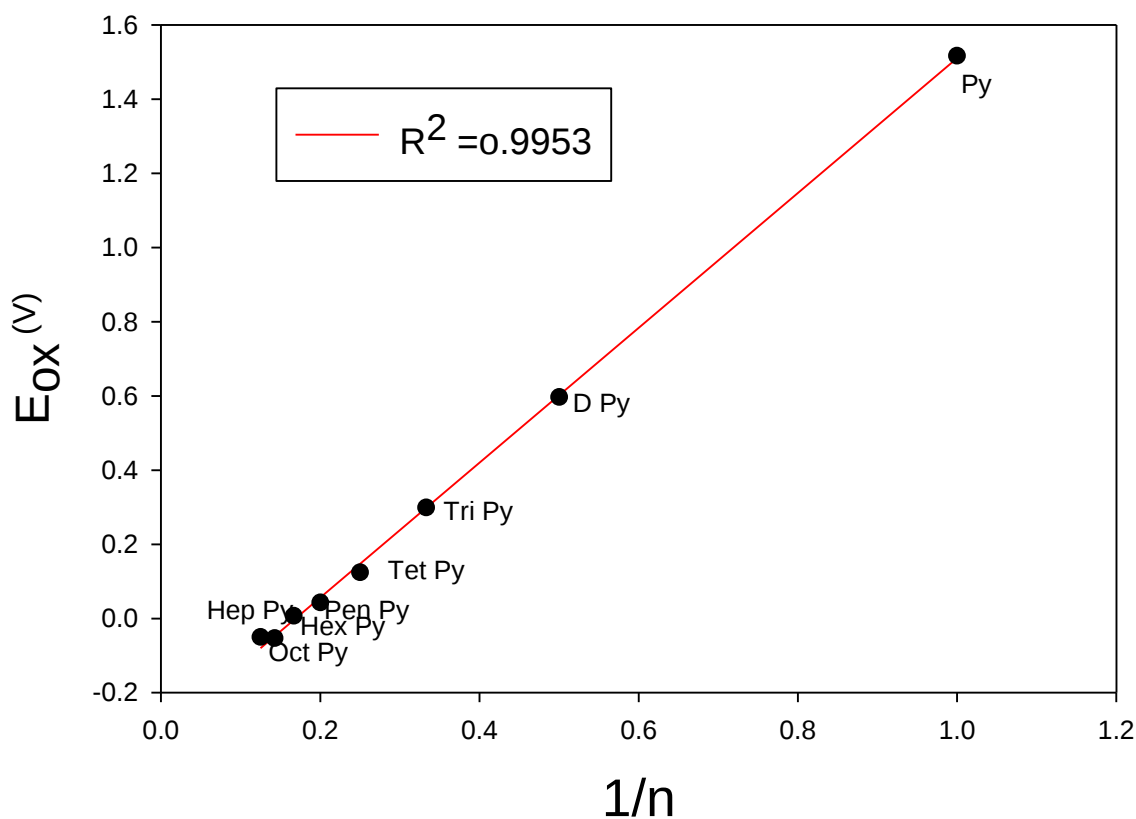
الیگومرهای پیرول مطالعه شده در حلال THF

نمودار (۹-۳) همبستگی بسیار خوب بین مقادیر محاسبه شده‌ی $E_{Ox,cal}$ و انرژی HOMO را نشان می‌دهد می‌شود. مقدار ضریب همبستگی منحنی ($R^2 = 0.997$) تایید همبستگی خوب بین $E_{Ox,cal}$ و انرژی HOMO در نمودار (۹-۳) را نشان می‌دهد. معادله منحنی همبستگی (۹-۳) در زیر آورده شده است:

$$E_{Ox} = -3.67 - 24.33 \text{ HOMO} \quad (۹-۳)$$

با توجه به نمودار (۹-۳) با افزایش سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، مقدار پتانسیل اکسایش کاهش می‌یابد بدین معنی که هرچه سطح انرژی HOMO مثبت‌تر شود، الکترون راحت‌تر جدا شده و در نتیجه پتانسیل اکسایش کاهش می‌یابد. با توجه به نمودار (۹-۳) مشاهده می‌شود که سطح انرژی HOMO برای الیگومرهای بزرگتر پیرول در مقایسه با الیگومرهای کوچکتر پیرول مثبت‌تر شده است و بنابراین پتانسیل اکسایش الیگومرهای بزرگتر کمتر شده است. در میان الیگومرهای پیرول، بالاترین سطح انرژی HOMO برای گونه هشتایی

مشاهده می‌شود در نتیجه کمترین پتانسیل اکسایش را دارد و کوچکترین الیگوپیرول (دی پیرول) دارای منفی‌ترین مقدار از سطح انرژی HOMO را دارا می‌باشد لذا بیشترین میزان پتانسیل اکسایش را دارد.



شکل (۳-۱۰): نمودار مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده بر حسب (1/n)

مقادیر محاسبه شده الیگومرهای پیرول بر اساس $1/n$ (تعداد مونومرهای تشکیل دهنده الیگومر) در شکل (۳-۱۰) آورده شده است. معادله خط نمودار شکل (۳-۱۰) به صورت زیر می‌باشد:

$$E_{ox (cal)} = -0.739 + 1.775 (1/n) \quad (۳-۷)$$

برای پیش‌بینی پتانسیل اکسایش الیگوپیرول‌ها باید تعداد مونومر پیرول الیگوپیرول مورد نظر در معادله (۳-۷) جایگذاری شود. پلی پیرول از تعداد زیادی (∞) مونومر پیرول تشکیل شده است و برای محاسبه پتانسیل اکسایش

پلی پیروول هم کافی است در معادله (۳-۷) به جای n تعداد پیروول را جایگذاری کنیم. برای پلی پیروول n به سمت ∞ می‌رود که $1/n$ صفر می‌شود. در نهایت پتانسیل پلی پیروول (eV) $0.739 -$ تخمین زده می‌شود.

۳-۵- نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه، خواص ساختاری، الکترونی، UV-Vis، ترموشیمی و همچنین مقادیر پتانسیل اکسایش الیگومرهای دی‌پیروول، تری‌پیروول، تتراپیروول، پنتاپیروول، هگزاپیروول، هپتاپیروول، اوکتاپیروول با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) در فاز گازی و در حضور حلال آب و THF مورد بررسی قرار گرفت. برای در نظر گرفتن اثر حلال از مدل پیوستار قطبش‌پذیر استفاده گردید.

نتایج حاصل از محاسبه خواص ساختاری نشان داد که افزوده شدن مونومر پیروول به زنجیره‌های الیگومر موجب بهبود مزدوج شدن الکترون‌های π در طول زنجیره‌های الیگومری می‌شود. محاسبه کمیت تناوب طول پیوند نشان داد که افزایش طول زنجیره الیگومری، اختلاف طول پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن مجاور کاهش می‌یابد. اختلاف طول پیوند های یگانه و دوگانه در حالت اکسید شده الیگومرها نسبت به حالت خنثی کاهش داشته است. بررسی مقادیر زوایای دووجهی بدست آمده برای الیگومرهای پیروول نشان می‌دهد الیگوپیروول‌ها در حالت رادیکال کاتیونی از ساختار مسطح تری نسبت به حالت خنثی برخوردار هستند. همچنین با افزایش طول زنجیره الیگومرها، انحراف از حالت مسطح، باز هم کمتر می‌شود. با بررسی نتایج حاصل از اوربیتال‌های پیشانی مشخص شد که شکاف انرژی با افزایش طول زنجیره الیگومری کاهش می‌یابد و این کمیت در الیگومرهای اکسید شده دارای کاهش چشمگیری نسبت به حالت خنثی می‌باشد. از این رو موجب سهولت جابه‌جایی حامل های بار در الیگومرهای مورد مطالعه می‌گردد. مشاهده نتایج حاصل از طیف UV-Vis موعید آن است که با بزرگ شدن طول زنجیره الیگومری طول موج افزایش داشته است علاوه براین در حالت اکسیدشده طول موج ها افزایش چشمگیری نسبت به حالت خنثی داشتند. علاوه براین، نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش طول زنجیره، انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. از این رو می‌توان به سهولت جداشدن الکترون در زنجیره‌های بلند این ترکیبات پی برد. مقادیر

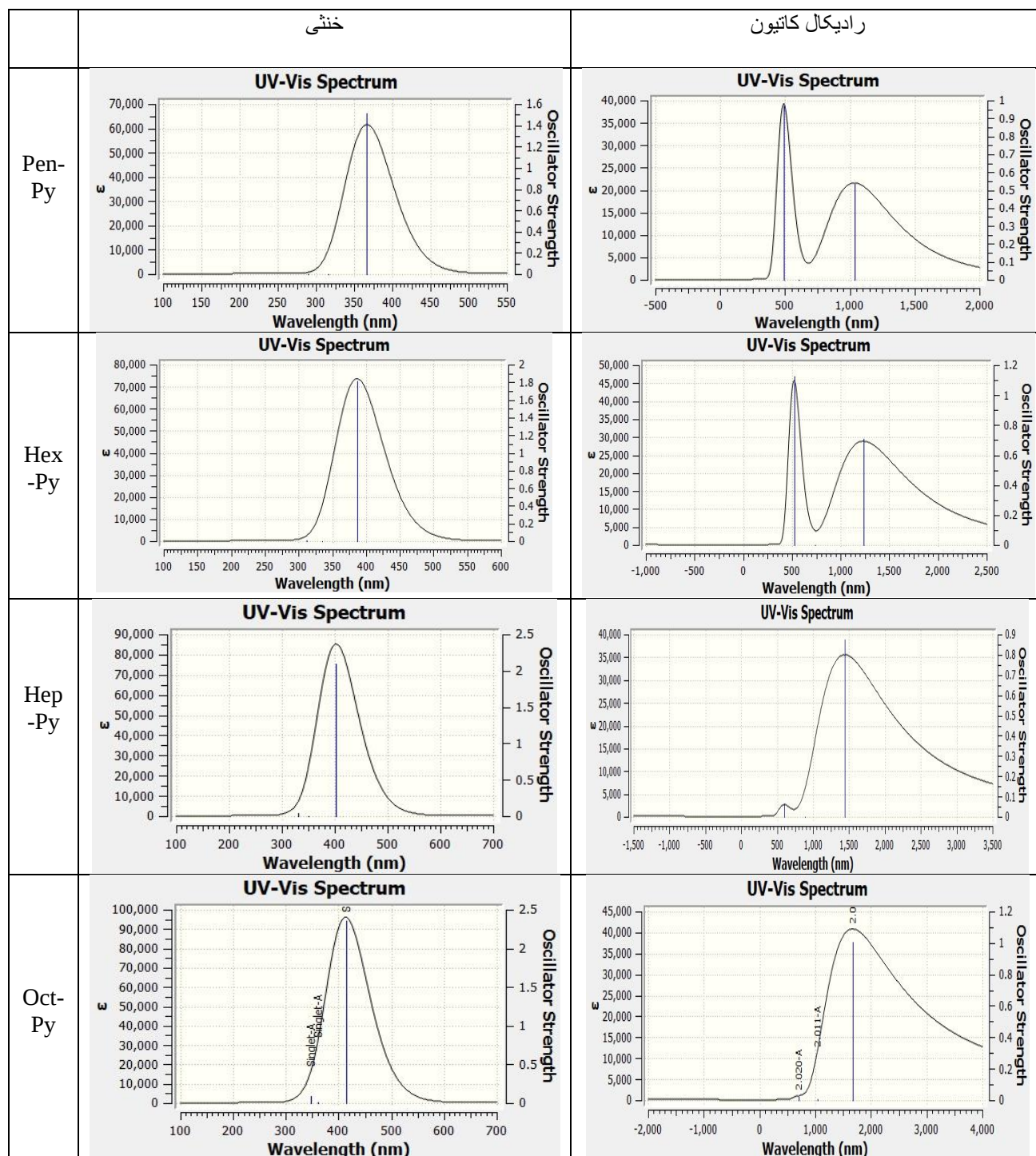
بدست آمده برای انرژی یونیزاسیون در محیط آب کمتر از حلال THF و فاز گازی است. مقادیر پتانسیل اکسایش-های پیش‌بینی شده الیگومرهای مورد نظر، نشان داد که اثر افزودن پیرول به الیگومرها، کاهش مقادیر پتانسیل اکسایش را در پی دارد از این رو با نتایج به‌دست آمده از سایر خواص ذکر شده در بالا، مطابقت دارد. در خصوص پتانسیل اکسایش پیش‌بینی شده الیگومرهای مورد مطالعه برای نمونه الیگومر دی‌پیرول نسبت به الکتروکاتود، ۰.۵۹ ولت است که در مقایسه با مقدار تجربی گزارش شده آن (۰.۶ ولت) از توافق خوبی برخوردار است. علاوه بر این‌ها بررسی‌ها نشان می‌دهد همبستگی بین پتانسیل اکسایش با انرژی یونیزاسیون ($R^2=0.990$) و انرژی HOMO ($R^2=0.997$) از مقادیر خوبی برخوردار هستند. با بزرگ‌تر شدن طول زنجیره الیگومر انرژی یونیزاسیون افزایش یافته و پتانسیل اکسایش هم افزایش داشته، ولی با افزایش سطح انرژی HOMO، انرژی پتانسیل کاهش یافته است. نتایج حاصل از موارد مطالعه شده دلالت بر این دارد که با بزرگ‌تر شدن زنجیره الیگومر، مقادیر پتانسیل اکسایش کاهش یافته و فرایند جدایش الکترون راحت‌تر صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر فرایند الکترواکسیداسیون با مقاومت کمتری روبه‌رو می‌شود و نیاز به پتانسیل اعمال شده کمتری دارد.

۳-۶- آینده‌نگری

- ❖ انجام محاسبات در سطوح نظری پیشرفته‌تر جهت رسیدن به نتایج دقیق‌تر
- ❖ استفاده از روش به‌کار رفته در این پایان‌نامه برای پیش‌بینی پتانسیل اکسایش سایر پلیمرهای هادی
- ❖ بررسی افزودن گروه‌های استخلافی به مونومر پیرول و تاثیر آن روی پتانسیل اکسایش پلیمرهای مربوطه

پیوست ها

	خنثی	رادیكال كاتیون
Py		
Di-Py		
Tri-Py		
Tet-Py		



شکل (۱-پ): نمودارهای UV-VIS برای الیگومرهای مورد مطالعه پیروول در فاز گازی

جدول (۱-پ): مقادیر تناوب پیوند مولکول های مورد مطالعه (بر حسب آنگستروم) در فاز گازی

خنثی				رادیکال کاتیونی		
Species	$\bar{r}_{\text{Doublet}}$	$\bar{r}_{\text{Singlet}}$	Δ	$\bar{r}_{\text{Doublet}}$	$\bar{r}_{\text{Singlet}}$	Δ
Di-Py	1.3833	1.43103	0.0476	1.3833	1.4310	0.0476
Tri-Py	1.3857	1.43101	0.04530	1.4098	1.4004	-0.0093
Tet-Py	1.3868	1.43073	0.0438	1.4066	1.4051	-0.0014
Pen-Py	1.3875	1.43048	0.0428	1.4044	1.4082	0.0038
Hex-Py	1.3880	1.43049	0.0424	1.4028	1.4108	0.0080
Hep-Py	1.3884	1.43042	0.0420	1.4010	1.4134	0.0123
Oct-Py	1.3886	1.42988	0.0412	1.3998	1.4153	0.0154

جدول (۲-پ): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال های HOMO, LUMO و Δ (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه در حلال آب

Species	خنثی			کاتیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
D-py	-0.179	0.005	0.184	-0.228	-0.283	0.054
Tri-Py	-0.166	-0.010	0.156	-0.200	-0.146	0.053
Tet-Py	-0.159	-0.018	0.141	-0.185	-0.144	0.041
Pen-Py	-0.155	-0.022	0.132	-0.176	-0.136	0.040
Hex-Py	-0.153	-0.025	0.127	-0.170	-0.134	0.036
Hep-Py	-0.151	-0.027	0.124	-0.166	-0.133	0.033
Oct-Py	-0.150	-0.029	0.120	-0.164	-0.132	0.031

جدول (۳-پ): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال های HOMO, LUMO و Δ (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه در حلال THF

Species	خنثی			کاتیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
D-py	-0.176	0.003	0.180	-0.245	-0.178	0.067
Tri-Py	-0.165	-0.009	0.154	-0.214	-0.161	0.053
Tet-Py	-0.159	-0.017	0.142	-0.198	-0.152	0.046
Pen-Py	-0.152	-0.021	0.134	-0.188	-0.148	0.040
Hex-Py	-0.153	-0.024	0.128	-0.181	-0.145	0.036
Hep-Py	-0.141	-0.032	0.109	-0.176	-0.143	0.033
Oct-Py	-0.140	-0.033	0.107	-0.173	-0.142	0.031

جدول (۴-پ): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپیرول های مورد مطالعه (بر حسب eV)
در حلال آب

Species	IP(eV)
Py	0.205
D-py	0.169
Tri-Py	0.155
Tet-Py	0.149
Pen-Py	0.145
Hex-Py	0.143
Hep-Py	0.142
Oct-Py	0.138

جدول (۵-پ): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپیرول های مورد مطالعه (بر حسب eV)
در حلال THF

Species	THF IP(eV)
Py	0.215
D-py	0.177
Tri-Py	0.162
Tet-Py	0.155
Pen-Py	0.151
Hex-Py	0.148
Hep-Py	0.147
Oct-Py	0.146

جدول (۶-پ): مقادیر $\lambda_{\max}$ مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگوپیرول‌های مورد مطالعه

در حلال آب

آب	رادیکال کاتیون		خنثی	
	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
Species				
D-py	2.26	547.79	4.69	264.13
Tri-Py	1.82	678.05	3.88	319.10
Tet-Py	1.43	864.94	3.46	358.05
Pen-Py	1.17	1058.93	3.19	387.87
Hex-Py	0.89	1259.04	3.03	408.52
Hep-Py	0.84	1459.74	2.92	424.28
Oct-Py	0.75	1651.31	2.84	436.36

جدول (7-پ): مقادیر $\lambda_{\max}$ مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای الیگوپیرول‌های مورد مطالعه

در حلال THF

THF	رادیکال کاتیون		خنثی	
	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
Species				
D-py	2.26	548.08	4.68	264.87
Tri-Py	1.81	684.44	3.88	319.37
Tet-Py	1.41	879.24	3.45	358.47
Pen-Py	1.14	1086.10	3.19	388.16
Hex-Py	0.95	1304.71	3.03	408.75
Hep-Py	0.81	1526.63	1.83	675.36
Oct-Py	0.70	1752.10	1.82	678.73

جدول (۸-پ): مقدار پتانسیل اکسایش های محاسبه شده (بر حسب V) برای الیگومرهای پیروول مورد مطالعه در حلال آب

Species	$E_{Ox, Hg/HgCl} (cal)$
Py	2.02
D-py	0.81
Tri-Py	0.50
Tet-Py	0.28
Pen-Py	0.20
Hex-Py	0.13
Hep-Py	0.06
Oct-Py	0.07

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: ص ۱۶۴.
- [3] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Epstein, A. A. (1987). "Polyaniline: a new concept in conducting polymers", *Syn . Metals*, 18(1-3), 285-290.
- [4] Bakhshi, A. K., Bahalla, G. (2004). "Electrically conducting polymers:Materials of the twenty first century", *Scientific Industrial Research*, 63, 715.
- [5] Heeger, A. J., (2000). "Semiconducting and Metallic polymers:The fourth Generation of polymeric Materials "Nobel lecture, Chemistry.
- [6] [https:// www.kva.se/en/startside](https://www.kva.se/en/startside)
- [7] Wan, M., (2008). "Conducting polymers with micro or nanometer structure". Beijing: Tsinghua University Press.
- [8] Campbell, T. E., Hodgson1, A. J., Wallace, G., (1999). "Incorporation of Erythrocytes into Polypyrrole to Form the Basis of a Biosensor to Screen for Rhesus", (D) Blood Groups and Rhesus (D) Antibodies, *J. Electroanal*, 11, 215-222.
- [9] Heinze, J., Frontana-Urbe, B., Ludwigs, S., (2010). "Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts" ,*J. Chem. Rev*, 110, 4724-4771
- [10] Ding, C., Qian, X., Yu, G., (2010). "Dopant effect and characterization of polypyrrole-cellulose composites prepared by in situ polymerization process," *J. Cellulose*, 17,1067-1077
- [۱۱] آقابزرگ ح .، آقابزرگ ح .ر.، (۱۳۸۲)، " مبانی شیمی معدنی"، جلد اول ، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم ، تهران ، ص ۵۰۹
- [۱۲] اشرفی حبیب آبادی ، ع ، (۱۳۸۰)، پایان نامه ارشد؛ " پوشش دهی فولاد با پلی پیرول، پلی متیل پیرول و پلی (پیرول-کومتیل پیرول) به روش پلیمر شدن الکتروشیمیایی و بررسی مقاومت خوردگی آن "، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [13] <https://gsmbattery.com/-Battery-Types-Lithum-Ion-Lithum-Polymer>.

[14] Eunt, B. L., Diaz, A. F., (1991). "Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide", Marcel Dekker, New York, 1337.

[۱۵] سعیدی ع، ۱۳۷۵، پایان نامه کارشناسی ارشد، "شیمی تهیه غشاهای پلیمری هادی و کاربرد آن در جداسازی اسیدهای معدنی"، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.

[۱۶] خانجانی س، (۱۳۹۴) "حسگرهای پلیمری برای تشخیص نیتروآروماتیک‌های منفجره" مجله کارگاه، سال هشتم، شماره ۳۱، ص ۱۰۷-۱۱۷

[17] Anferov V.P., Mozjoukhine G.V., Fisher R., "Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives", Rev. Sci. Instrum. 2000, 71, 1656–1659.

[18] Skotheim, T. A., (2002) "Handbook of Conducting Polymers (Conjugated Polymers Processing and Applications", 3rd Ed, CRC – Press, Boca Raton.

[۲۰] ارسلانی ن، دادرسی مدنی، انتظامی ع، (۱۳۷۱) "دوپه کردن پلیمرهای رسانای الکتریسیته" مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پنجم، شماره سوم ص ۱۶۴.

[20] Malinauskas, A., (2007). "Chemical Deposition of Conducting polymers", polymer, 42, 3957 .

[۲۱] زنگنه، ع، پایان نامه ارشد، "تهیه یک الکتروود اصلاح شده با پلی پیرول و کاربرد آن برای تعیین مقدار یون نقره"، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان.

[22] Tang, M., Wen, T. Y., Du, T. B., Chen, Y.P., (2003). "Synthesis of electrically conductive polypyrrole–polystyrene composites using supercritical carbon dioxide I. Effects of the blending conditions," J. Eur polym, 39, 143-149

[23] DE Paoli, M. A., Anero, S., Prosperi, P., Scrocati, B., (1990). "Study of the Electrochromism of Polypyrrole/Dodecylsulfat in Aqueous Solution", J. Electrochim Acta 35, 1145-1148.

[24] Ashraf, S. M., Sharif Ahmad., Riaz, U., (2004). "Pseudothermoset blends of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole morphological, thermal, and conductivity studies", J. Appl polym symp, 93, 83-91.

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

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

[۲۷] لواین. ا.، "شیمی کوانتومی"، جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپور غ و جلیلی س، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران (۱۳۸۴).

[28] Lewars, E., (2003). "Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics", second ed. springer, pp. 85-87.

[29] Chablo, A., Hinchliffe, A., (1980). "Ab initio calculation of the dipole polarizabilities of unsaturated hydrocarbons. Chemical Physics Letters", 72(1), pp. 149-151.

[30] Hehre, W. J., (1976). "Ab initio molecular orbital theory. Accounts of Chemical Research", 9(11). 399-406.

[31] Koch, W., Holthausen, M. C., (2001). "A Chemist's Guide to Density Functional Theory".

[32] Liu, M. M., Han, S. M., Zheng, X. W., Han, L. L., Liu, T., Yu, Z. Y., (2015). "Experimental and theoretical prediction of the redox potential of dopamine and its supramolecular complex with glycine". Int. J. Electrochem. Sci, 10(1), 235.

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

[34] Andrieux, C. P., Hapiot, P., Audebert, P., Guyard, L., Nguyen Dinh An, M., Groenendaal, L., Meijer, E. W., (1997). "Substituent effects on the electrochemical properties of pyrroles and small oligopyrroles". Chemistry of Materials, 9(3), 723-729.

[35] Robert, T., Gonzalo, A., Sergi, C., Salvador, B., David, S., (2019). "Extended 2,20 - Bipyrrroles: New Monomers for Conjugated Polymers with Tailored Processability" Polymers 11(6):1068.

[36] Namazian. M., Almodarresieh, H. A., Noorbala. M. R., Zare. H. R., (2004). "DFT calculation of electrode potentials for substituted quinones in aqueous solution" Department of Chemistry, Yazd University, P.O. Box 89195-741,

[37] Nikoofard, H., Kordnezhad. F., (2020). "An accurate prediction of oxidation potential for a series of phenylthiophene derivatives" Computational and Theoretical Chemistry, Volume 1198, 113173.

- [38] Mazloun-Ardakani., M. O. H. A. M. M. A. conference;in final form 20-22 August 2019.
- D., Beitollahi, H., Farrokhpour, H., Khoshroo, A. R., (2012). “Computational and electrochemical studies on the redox reaction of 2-(2, 3-dihydroxy phenyl)-1, 3-dithiane in aqueous solution”. Iran. J. Math. Chem, 3(2), 103-112.
- [39] Ocampo, C., Casanovas, J., Liesa, F., Alemán, C., (2006). “Polymers and oligomers derived from pyrrole and N-hydroxymethylpyrrole: A theoretical analysis of the structural and electronic properties”. Polymer, 47(9), 3257-3262.
- [40] 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. Theo. Chem. Accounts, 121(3-4), 109-122.
- [41] Nikoofard, H., Gholami, M., (2014). “Theoretical investigation of structures and electronic states of a series of phenyl-capped oligothiophenes”. Comptes Rendus Chimie, 17(10), 1034-1040.
- [42] <https://analiu.com/blog/ultraviolet-and-visible-spectroscopy/>
- [43] <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/the-polarizable-continuum-model-pcm.html>

Abstract

In this thesis, the structural, electronic, UV-Vis properties as well as the oxidation potential values of pyrrole oligomers including dipyrrole, tripyrrole, tetrapyrrole, pentapyrrole, hexapyrrole, heptapyrrole and octapyrrole were investigated using the quantum mechanical method. For this purpose, the density functional theory method in the B3LYP / 6-31G (d, p) level of theory was used with polarizable continuous model in water and tetrahydrofuran solutions. The results of structural calculations showed that the addition of pyrrole monomers to the oligomeric chain reduces the amount of bond alternating, which is less in the oxidized state with respect to the neutral form. The values of the dihedral angles between the pyrrole rings along the neutral oligomer chain decrease with the addition of the pyrrole monomers so that in the doped state it approaches zero. In the case of solvent effect, the lowest deviation from the planar structure observed in water, THF and gaseous mediums, respectively. The study of frontier orbitals showed that the energy gap between HOMO and LUMO was reduced greatly in oxidized states relative to the neutral states. This reduction in energy gap continues with the addition of the pyrrole monomer to the oligomer chain. Therefore, the π -electron conjugate was better corresponding to facilitate the charge transfer and the conductivity of these oligomers. In addition, as the length of the oligomeric chain increases, the ionization energy decreases in which facilitates the oxidation process. The results of the simulated UV/Vis spectrum indicate that λ_{max} values increase more in the oxidized state than in the neutral form. The effect of increasing the pyrrole monomer to the oligomeric chain also has the same trend. The predicted oxidation potential values for the studied molecules are in good agreement with their experimental values.

In addition, increasing the length of the oligomeric chain causes the reduction of oxidation potential, which is consistent with the results obtained from their electronic properties. The observed trend for oxidation potential of the studied

samples showed a very good correlation with ionization energy and the highest occupied molecular orbital.

Keywords: Conducting polymer, Oligopyrrole, Oxidation potential, Density functional theory, Polarizable continuous model



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

Prediction of oxidation potential for a series of oligo(pyrrole)s using quantum mechanical calculations

By: Zeinab Ashrafi

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

September 2021