

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

پایان نامه کارشناسی ارشد

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

بررسی اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن با
استفاده از روش‌های آغازین و نظریه تابعی چگالی

دانشجو:

منیره خرمی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۸۹

نقدیر و تشکر

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 بی شک بدون وجود کمک و راهنمایی ایشان که در تمامی مراحل پایان‌نامه حامی و راهنمای صبور من بودند، تمام پروژه امکان‌پذیر نبود. همچنین لازم می‌دانم از استاد مشاورم سرکار خانم دکتر کلانتر که پیشبرد این پایان‌نامه مدیون همکاری این عزیز بوده است، کمال تشکر را داشته باشم. از خداوند متعال برای کلیه کسانی که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری نمودند موفقیت و سربلندی همراه با آرامش در تمام مراحل زندگی خواستارم.

چکیده

امروزه پلیمرها با قابلیت‌های فراوان و کاربرد گسترده‌ای که دارند بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش داده‌اند. یک دسته از این مواد، پلیمرهای رسانا هستند. در دهه‌های اخیر تحقیقات وسیعی در کشف قابلیت‌های جدید این پلیمرها، بهینه کردن خواص و کاربردهای نوین آن‌ها صورت گرفته است. در این پایان‌نامه به پلی‌تیوفن که یکی از پلیمرهای رساناست توجه شده و اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری و الکترونی این پلیمر بررسی شده است. ما بررسی‌های خود را با استفاده از روش‌های آغازین و نظریه تابعی چگالی انجام داده‌ایم. ساختار کلیه مونومرها و الیگومرهای مورد مطالعه توسط مجموعه پایه $6-31G^{**}$ بهینه گردید. نتایج محاسبات روی مونومرها نشان داده است که با اتصال آلکیل به تیوفن، طول پیوندها تغییر می‌کند اما با افزایش طول استخلاف آلکیل تغییری در هندسه مولکول ایجاد نمی‌شود. همچنین در اثر استخلاف، تساوی بار در موقعیت‌های α و α' و همچنین β و β' حلقه مونومر از بین می‌رود و چگالی بار در موقعیت‌های نزدیک به استخلاف کاهش و در موقعیت‌های دورتر افزایش می‌یابد. بررسی شکاف انرژی در مونومرها نشان داده است که با اتصال گروه آلکیل به تیوفن، شکاف انرژی کوچک می‌شود و با افزایش طول استخلاف، این شکاف کوچک‌تر می‌شود اما برای آلکیل‌های بزرگ‌تر از پروپیل تغییر چندانی در شکاف انرژی به وجود نمی‌آید. لذا استخلاف‌های متیل، اتیل و پروپیل برای بررسی الیگومرها انتخاب شده‌اند. ما با مطالعاتی که روی ساختار الیگومرهای ۳- آلکیل تیوفن انجام داده‌ایم، پیکربندی $HT - HT$ را برای محاسبات الیگومرها انتخاب کردیم. محاسبات انجام گرفته روی الیگومرهای خنثی و رادیکال کاتیون نشان داد که الیگومر-های رادیکال کاتیون ویژگی‌های بسیار بهتری دارند. سیستم مزدوج در آن‌ها همگن است و پیچش ندارد که این لازمه رسانایی در یک پلیمر مزدوج است. همچنین مطالعات روی شکاف انرژی نشان داد که با افزایش طول زنجیر الیگومر، شکاف کوچک‌تر می‌شود. بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با وجود اختلافاتی که در روند شکاف انرژی در الیگومرهای کوچک‌تر دیده می‌شود با بزرگ‌تر شدن طول زنجیر پلیمری و سیستم مزدوج، این تفاوت‌ها کمتر می‌شود و به نظر می‌رسد برای الیگومرهای

طویل‌تر، نوع استخلاف آلکیل اثر چندانی بر شکاف انرژی ندارد. همچنین مطالعات روی پتانسیل یونش الیگومرهای ۳- آلکیل تیوفن نشان از کاهش پتانسیل یونش با افزایش طول زنجیر دارد.

کلمات کلیدی: پلیمرهای رسانا، آلکیل تیوفن، اثرات استخلاف، روش‌های آغازین، نظریه تابعی چگالی، خواص الکترونی

مقالات مستخرج از پایان نامه

A theoretical investigation structure and electronic characteristics of the thiophene and 3-propyle thiophene oligomers

(سیزدهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه شیراز و دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، فروردین ۸۹)

Ab initio and DFT study of alkyle substituent effects on the electronic and structural properties of thiophene derivatives

(سیزدهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه شیراز و دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، فروردین ۸۹)

A theoretical investigation structure and electronic characteristics of 3- propyle thiophene oligomers

(همایش ملی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اردیبهشت ۸۹)

DFT study of electronic properties of β - alkyl thiophene oligomers

(هفدهمین سمینار شیمی آلی ایران، دانشگاه مازندران، بابلسر، مهر ۸۹)

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه ۱

فصل دوم : پلیمرهای رسانا

۱-۲- تعریف ۵

۲-۲- تاریخچه ۶

۳-۲- تقویت پلیمرهای رسانا ۸

۲-۳-۱- مفهوم تقویت ۸

۲-۳-۲- ماهیت مواد تقویت کننده ۹

۲-۳-۳- تقویت شیمیایی ۹

۲-۳-۴- تقویت الکتروشیمیایی ۱۱

۲-۳-۵- برگشت پذیری ۱۱

۲-۴- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا ۱۲

۲-۴-۱- پلیمر شدن شیمیایی ۱۲

۲-۴-۲- پلیمر شدن الکتروشیمیایی ۱۳

۲-۵- رسانایی پلیمرهای رسانا ۱۴

۲-۵-۱- نظریه نوار ۱۶

- ۱۹ ۲-۵-۲- مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا
- ۲۰ ۲-۶-۶- کاربردها
- ۲۱ ۲-۶-۱- باتری‌های با قابلیت شارژ مجدد
- ۲۱ ۲-۶-۲- وسایل الکتروکرومیک
- ۲۱ ۲-۶-۳- کاربردهای پزشکی
- ۲۱ ۲-۶-۴- حسگرها
- ۲۱ ۲-۶-۵- الکترودهای پلیمری
- ۲۲ ۲-۶-۶- انواع مواد هوشمند
- ۲۲ ۲-۶-۷- معایب و مزایا

فصل سوم : پلی(آلکیل تیوفن)

- ۲۴ ۳-۱- تیوفن
- ۲۵ ۳-۲- پلی تیوفن
- ۲۵ ۳-۳- پیکربندی پلی آلکیل تیوفن‌ها
- ۲۷ ۳-۴- مکانیزم الکتروپلیمر شدن
- ۲۷ ۳-۴-۱- روش شیمیایی
- ۲۸ ۳-۴-۱-۱- روش مک کالو
- ۲۸ ۳-۴-۱-۲- روش ریک

۲۹ ۳-۴-۱-۳- روش پلیمر شدن اکسایشی

۳۰ ۳-۴-۲- روش الکتروشیمیایی

۳۱ ۳-۴-۲-۱- مکانیزم الکتروپلیمر شدن

۳۳ ۳-۴-۲-۲- اثر عوامل مختلف بر الکتروپلیمر شدن تیوفن

فصل چهارم: روش های محاسباتی

۳۶ ۴-۱- شیمی محاسباتی

۳۷ ۴-۲- روش های آغازین

۳۷ تقریب بورن اوپنهاইمر

۳۸ تقریب LCAO

۳۸ تقریب هارتری - فاک

۳۸ روش میدان خود سازگار

۴۰ برهم کنش آرایشی

۴۹ افزودن توابع قطبش پذیر

۵۰ افزودن توابع پخشی

۴۱ ۴-۳ نظریه تابعی چگالی

۴۵ ۴-۴-مجموعه پایه

۵۰ نرم افزارها ۴-۵
۵۱ هایپرکم ۴-۵-۱
۵۱ گوس ویو ۴-۵-۲
۵۲ گوسین ۴-۵-۳

فصل پنجم: محاسبات و نتایج

۵۴ بهینه سازی هندسه مولکولها ۵-۱
۵۶ محاسبات مونومرها ۵-۲
۶۰ محاسبات الیگومرها ۵-۳
۶۲ محاسبات ساختاری ۵-۳-۱
۶۹ محاسبات چگالی بار الکتریکی و چگالی اسپین ۵-۳-۲
۷۰ محاسبات الکترونی ۵-۳-۳

فصل ششم: بحث و نتیجه گیری

۷۴ بررسی مونومرها ۶-۱
۸۱ بررسی الیگومرها ۶-۲
۸۳ آنالیز ساختاری ۶-۲-۱
۹۰ توزیع بار و چگالی اسپین ۶-۲-۲

٩٣٣-٢-٦- خواص الکترونی

٩٩ آینه‌نگری

١٠١ منابع

فهرست شکل‌ها

- ۷-۱) الف: سیس-پلی‌استیلن، ب: ترانس-پلی‌استیلن ۷
- ۱۱-۲) اثر غلظت تقویت کننده بر رسانایی پلیمر ۱۱
- ۱۵-۳) مقایسه رسانایی مواد مختلف ۱۵
- ۱۶-۴) رسانایی پلیمرهای رسانای مختلف با مس مقایسه شده است ۱۶
- ۱۷-۵) نوارهای انرژی در رساناها، نیمه‌رساناها و نارساناها ۱۷
- ۱۸-۶) تغییرات زنجیر پلیمر در اثر تقویت ۱۸
- ۱۹-۷) در اثر تقویت شکاف نواری باریک‌تر می‌شود ۱۹
- ۲۰-۸) ایجاد نوارهای حد واسط در شکاف نواری پلیمرها ۲۰
- ۲۶-۱-۳) انواع دیمرهای احتمالی ۲۶
- ۲۶-۲-۳) انواع آرایش تری‌مرها در تشکیل تری(آلکیل تیوفن) ۲۶
- ۲۸-۳-۳) مکانیزم تولید پلی(آلکیل تیوفن) ۲۸
- ۲۹-۴-۳) مکانیزم تولید پلی(آلکیل تیوفن) ۲۹
- ۳۰-۵-۳) مکانیزم روش پلیمر شدن اکسایشی در تولید پلی(آلکیل تیوفن) ۳۰
- ۵۴-۱-۵) نمایش و نامگذاری ایزومرهای ۳- بوتیل تیوفن ۵۴
- ۵۶-۲-۵) نمایش نامگذاری ۳-آلکیل تیوفن ۵۶
- ۶۲-۳-۵) نامگذاری شده هگزا آلکیل تیوفن ۶۲
- ۶۷-۴-۵) نامگذاری پیوندهای تریمر ۳-آلکیل تیوفن ۶۷

- (۱-۶) نمایش طول پیوندهای استخلاف حلقه (R_{48}) در مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G** ۷۵
- (۲-۶) نمایش تغییرات بار الکتریکی در موقعیت اتم C_3 (α') و اتم C_2 (α) رادیکال کاتیون مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G** ۷۷
- (۳-۶) نمایش شکاف نواری مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح HF/6-31G** ۷۸
- (۴-۶) نمایش تغییرات پتانسیل یونش مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G** ۷۹
- (۵-۶) ساختار تریمر ۳ - متیل تیوفن (الف) رادیکال کاتیون (ب) الیگومر خنثی ۸۱
- (۶-۶) اندازه طول پیوندهای مزدوج در دیمرهای تیوفن، ۳- متیل تیوفن، ۳ - اتیل تیوفن و ۳- پروپیل تیوفن ۸۴
- (۷-۶) اندازه طول پیوندهای مزدوج در تریمرهای تیوفن، ۳- متیل تیوفن، ۳ - اتیل تیوفن، و ۳- پروپیل تیوفن ۸۵
- (۸-۶) اندازه طول پیوندهای مزدوج در تترامرهای تیوفن، ۳- متیل تیوفن، ۳ - اتیل تیوفن، و ۳- پروپیل تیوفن ۸۶
- (۹-۶) اندازه طول پیوندهای مزدوج در پنتامرهای تیوفن، ۳- متیل تیوفن، ۳ - اتیل تیوفن و ۳- پروپیل تیوفن ۸۷
- (۱۰-۶) اندازه طول پیوندهای مزدوج در هگزامرهای تیوفن، ۳- متیل تیوفن، ۳ - اتیل تیوفن و ۳- پروپیل تیوفن ۸۹
- (۱۱-۶) نمایش تغییرات بار الکتریکی اتم C_1 بر اساس افزایش طول زنجیر در الیگومرهای ۳- آلکیل تیوفن ۹۲

(۱۲-۶) نمایش تغییرات شکاف نواری الیگومرها برحسب افزایش طول زنجیر الیگومر در سطح

۹۶..... B3LYP/6-31G**

(۱۳-۶) نمایش تغییرات IP الیگومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G**..... ۹۸

فهرست جداول

- ۴۵.....نام، نوع و مخفف تعدادی از روش‌های نظریه تابعی چگالی
- ۵۵.....(۱-۵) مقایسه خواص ایزومرهای بوتیل تیوفن
- ۵۵.....(۲-۵) مقایسه خواص ایزومرهای بوتیل تیوفن
- ۵۷(۳-۵) برخی از پارامترهای ساختاری مونومرها در سطح B3LYP/6-31G**
- ۵۸جدول ۴-۵- بار الکتریکی (چگالی اسپین) ۳- آلکیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
- ۵۹(۵-۵) انرژی‌های اوربیتالی و شکاف نواری در سطح B3LYP/6-31G**
- ۶۰.....(۶-۵) محاسبه انرژی الکترونی ۳- آلکیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
- ۶۱.....(۷-۵) محاسبه انرژی‌های الکترونی سه ساختار متفاوت دایمرهای ۳- متیل تیوفن
- ۶۱.....(۸-۵) انرژی‌های الکترونی دو ساختار متفاوت تریمرهای- آلکیل تیوفن
- ۶۳.....(۹-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
- B3LYP/6-31G** (۱۰-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح
- ۶۴.....
- ۶۵.....(۱۲-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
- ۶۶.....(۱۳-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
- ۶۷.....(۱۴-۵) مقادیر زوایای دووجهی در الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

- ۶۸..... B3LYP/6-31** سطح در الیگومتیل تیوفن ها در سطح (۱۵-۵)
- ۶۸..... B3LYP/6-31** سطح در الیگواتیل تیوفن ها در سطح (۱۶-۵)
- ۶۸..... B3LYP/6-31** سطح در الیگوپروپیل تیوفن ها در سطح (۱۶-۵)
- ۶۹..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو (چگالی اسپین) الیگو تیوفن ها در سطح (۱۷-۵) مقادیر بار الکتریکی
- ۶۹..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو متیل تیوفن ها در سطح (۱۸-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین)
- ۷۰..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو اتیل تیوفن ها در سطح (۱۹-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین)
- ۷۰..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو پروپیل تیوفن ها در سطح (۲۰-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین)
- ۷۱..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو تیوفن ها در سطح (۲۱-۵) انرژی اوربیتال های پیشانی الیگو تیوفن ها در سطح
- ۷۱..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو متیل تیوفن ها در سطح (۲۲-۵) انرژی اوربیتال های پیشانی الیگو متیل تیوفن ها در سطح
- ۷۱..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو اتیل تیوفن ها در سطح (۲۳-۵) انرژی اوربیتال های پیشانی الیگو اتیل تیوفن ها در سطح
- ۷۲..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو پروپیل تیوفن ها در سطح (۲۴-۵) انرژی اوربیتال های پیشانی الیگو پروپیل تیوفن ها در سطح
- ۷۲..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگو تیوفن ها در سطح (۲۵-۵) انرژی الکترونی الیگو تیوفن ها در سطح
- ۷۲..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگومتیل تیوفن ها در سطح (۲۶-۵) انرژی الکترونی الیگومتیل تیوفن ها در سطح
- ۷۳..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگواتیل تیوفن ها در سطح (۲۷-۵) انرژی الکترونی الیگواتیل تیوفن ها در سطح
- ۷۳..... B3LYP/6-31G** سطح در الیگوپروپیل تیوفن ها در سطح (۲۸-۵) انرژی الکترونی الیگوپروپیل تیوفن ها در سطح

(۱-۶) مقایسه شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح

۷۷.....B3LYP/6-31G**

(۲-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

۹۴.....

(۳-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-

۹۴.....31G**

(۴-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-

۹۵.....31G**

(۵-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-

31G**

فصل اول

مقدمه

پلیمرها مولکول‌های بزرگی هستند که از واحدهای تکراری ساده تشکیل شده‌اند. این نام از یک نام یونانی به نام پلی^۱ که به معنی چند تا و مر^۲ که به معنی قسمت می باشد مشتق شده است. ماکرومولکول^۳ مترادف با پلیمر می باشد پلیمرها از مولکول‌های ساده‌ای به نام مونومر^۴ به معنی قسمت واحد ساخته شده‌اند. اگر تعداد کمی از مونومرها به هم متصل شوند پلیمری با وزن مولکولی کم حاصل شده که الیگومر^۵ (کلمه یونانی oligos یعنی کم) نامیده می شود [۱].

پلیمرها انواع زیاد و کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارند و بسیاری از جنبه های زندگی ما را پوشش داده‌اند. از این رو علم پلیمر به صورت یک علم جذاب درآمده است و محققان فراوانی در سرتاسر جهان در مورد روشهای تولید ساده‌تر و اقتصادی‌تر و تولید پلیمرهای جدیدتر با خواص بهتر و کاربردهای به روزتر و بهینه‌تر در تلاش هستند. دسته‌ای از این گروه مواد، پلیمرهای مزدوج^۶ هستند. یک پلیمر مزدوج در زنجیر خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارد و در حقیقت از یک مونومر غیراشباع پدید آمده است. تا حدود ۴۰ سال پیش کسی تصور نمی‌کرد که یک پلیمر یا پلاستیک بتواند رسانای جریان الکتریسته باشد و اساساً پلیمرها جزء مواد نارسانا یا عایق^۷ اند و حتی به عنوان پوشش های عایق الکتریکی کاربرد دارند. اما از اوایل دهه‌ی هفتاد میلادی که پلیمرهای مزدوج تولید شدند، این تصورات تغییر کرد. پلیمرهای مزدوج می‌توانند رسانا باشند و الکترون‌ها را در طول زنجیر خود جا به جا کنند. این کشف شگفت انگیز شاخه جدیدی را در دانش پلیمر به نام پلیمرهای رسانای الکتریکی^۸ ایجاد کرده است که توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است.

¹ Poly

² mer

³ macromolecule

⁴ monomer

⁵ Oligomer

⁶ Conjugated Polymers

⁷ Insulator

⁸ Electrically Conductive Polymers

اگر چه رسانایی پلیمرهای مزدوج در حد فلزاتی چون نقره، مس و حتی آهن نیست، اما تلفیقی از خواص فلزی (رسانایی) و پلیمری، این مواد را هم از فلزات و هم از پلیمرها متمایز و ممتاز کرده است. در حقیقت هر چند این مواد به عنوان پلیمرهای رسانا شناخته می‌شوند اما تنها خاصیت رسانایی آنها نیست که آنها را مورد توجه قرار داده است. به عنوان مثال گفته می‌شود که هزینه محافظت از خوردگی پل گلدن گیت^۱ در سانفرانسیسکو سالانه ۲۷ میلیارد دلار است. چنین هزینه‌های گزافی توجه به روش‌های نوین، کم‌هزینه و کارآمدتر به جای روش‌های سنتی محافظت از خوردگی را بیشتر کرده است. یکی از این روش‌ها پوشش دهی فولاد با پلیمرهای رسانا برای بهبود مقاومت به خوردگی است [۲]. پلیمرهای مزدوج مجموعه‌ای از خواص الکتریکی، خصوصیات پلیمری نظیر انعطاف پذیری، چگالی کم، بهبود پذیری آسان ساختار و خواص نوری و دیگر ویژگی‌های جالب توجه را دارا هستند [۳]. چنین ویژگی‌هایی است که محققان را بر آن داشته است که در جهت رفع برخی عیوب این مواد نظیر حلالیت کم و... و یا بهبود خواص مفید آنها تلاش گسترده‌ای انجام دهند. امروزه به دلیل آن که پلیمرهای مزدوج رسانایی قابل ملاحظه‌ای دارند به آنها فلزات آلی^۲ یا فلزات سنتزی^۳ گفته می‌شود و نقش آن‌ها در صنایع، پزشکی و سایر امور زندگی غیر قابل انکار است. اهمیت این مواد تا اندازه‌ای است که به آنها مواد قرن بیست و یکم گفته می‌شود [۴].

پلی‌استیلن^۴ اولین پلیمر مزدوجی بود که رسانایی آن مورد توجه قرار گرفت و تحقیقات درباره آن آغاز شد. پژوهش‌هایی که در مورد این پلیمر صورت گرفت نشان داد که سنتز آن به شکل فیلم پلیمری و همچنین تقویت^۵ آن با عوامل اکسنده و کاهنده‌ای چون هالوژن‌ها و ترکیباتی مثل $FeCl_3$ ، I_2 تاثیر بسیار زیادی بر افزایش رسانایی این پلیمر دارد. در واقع این مطلب مشخص گردید که رسانایی پلیمرهای رسانا ثابت نیست و بسته به شرایط سنتزی و نوع تقویتی که روی آنها انجام

¹ Golden Gate Bridge

² Organic Metals

³ Synthetic Metals

⁴ Poly acetylene

⁵ Doping

می‌گیرد می‌تواند متغیر باشد. این رسانایی متغیر گستره وسیعی از رسانایی شامل نیمه رساناها تا محدوده فلزاتی مثل مس و آهن را دربر می‌گیرد که امتیاز دیگری برای این دسته از مواد است. پلی‌استیلن ساده‌ترین پلیمر رساناست که شامل یک زنجیر کربنی با پیوندهای یگانه و دوگانه یک در میان است. بررسی‌های انجام شده روی این پلیمر نشان داده است که پلی‌استیلن به رطوبت و هوا حساس است. تلاش برای رفع این نقص، پژوهشگران را به پلیمرهای مزدوجی رسانده است که شامل هترواتمها^۱ هستند. همچنین پلی‌پیرول^۲، پلی‌فوران^۳، پلی‌تیوفن^۴ و پلی‌آنیلین^۵ از این گروه‌اند. کاربرد پلی‌هتروسیکل^۶ ها از پلی‌استیلن به عنوان اولین پلیمر رسانا فزونی گرفته است. هتروسیکل ها از دو موقعیت خود در حلقه (α و α') می‌توانند به پلیمر تبدیل شوند و موقعیت‌های دیگر (β و β') خالی می‌ماند. قرار گرفتن استخلاف در برخی موقعیت‌های هتروسیکل‌ها می‌تواند هم بر رسانایی آن‌ها موثر باشد و هم بر سایر خواص از جمله حلالیت، استحکام، خواص مکانیکی، خواص نوری و... تاثیر بگذارند زیرا استخلاف‌های آلی از لحاظ الکترون دهنده^۷ و الکترون کشنده^۸ بودن و قدرت و ضعف این خاصیت متفاوت‌اند.

این پدیده دریچه جدیدی را برای فعالیت‌ها و پژوهش‌های دانشمندان در زمینه پلیمرهای مزدوج باز کرده است؛ فعالیت‌هایی که همچنان ادامه دارد. امروزه اثر استخلاف‌های گوناگون بر خواص پلیمرهای مزدوج، اثر حلال، اثر نوع و میزان تقویت کننده‌ها^۹، روش‌های سنتزی متفاوت، تاثیر گونه‌های مسدود کننده زنجیر پلیمری بر پلیمرهای رسانا، زمینه‌ساز تحقیقات وسیع در این علم شده است.

¹ Hetroatoms

² Polypyrrole

³ Polyfuran

⁴ Polythiophene

⁵ Polyaniline

⁶ Poly heterocycle

⁷ Electron-donating

⁸ Electron-drawing

⁹ Dopants

این پایان نامه با هدف بررسی اثر استخلاف آلکیل بر ویژگی‌های پلی‌تیوفن به عنوان یکی از مهم‌ترین و پر کاربردترین پلیمرهای رسانا طراحی شده است. این پایان نامه یک پژوهش نظری بر روی خواص ساختاری، الکتریکی و الکترونی پلی(۳-آلکیل تیوفن) از دیدگاه شیمی کوانتومی است.

ما در این پایان‌نامه پس از مقدمه ای که در فصل اول ارائه می‌شود؛ در فصل دوم به بررسی انواع پلیمرهای رسانا، تاریخچه، تقویت، روشهای تولید، رسانایی و کاربردها و مزایا و معایب این مواد می‌پردازیم. در فصل سوم بحث اختصاصی‌تری در مورد پلی‌تیوفن و پلی(آلکیل تیوفن) ویژگی‌ها، پیکربندی و مکانیزم الکترو پلیمر شدن^۱ و سایر مباحث مربوط به این ماده بیان خواهد شد. در فصل چهارم با توجه به اینکه روش‌های مکانیک کوانتومی برای تحقیقات عملی این پروژه به کار گرفته شده است توضیح مختصری در باره روش‌های آغازین^۲ و نظریه تابعی چگالی^۳، دو روش به کار گرفته شده در محاسبات ارائه می‌گردد. فصل پنجم شامل محاسبات بهینه‌سازی ساختار و خواص مولکول‌های مورد مطالعه است. در فصل ششم به بحث و تحلیل نتایج بدست آمده، جمع بندی نهایی و راهبردهای آینده در مورد پلی(۳-آلکیل تیوفن) ها می‌پردازیم.

¹ Electro polymerization

² *Ab initio* methods

³ Density Functional Theory

فصل دوم

پلیمرهای رسانا

۲-۱- تعریف

پلیمرهای رسانا به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از: پلیمرهای مرکب، پلیمرهای رسانای یونی، پلیمرهای اکسایشی و کاهشی، پلیمرهای رسانای الکتریکی.

پلیمرهای مرکب^۱

در این دسته از مواد، یک ماده زمینه غیررسانا توسط یک ماده‌ی رسانا نظیر یک فلز و یا کربن به اشکال مختلف آن مثل پودر، پولک، الیاف و... به منظور افزایش رسانایی پر می‌شود. شرط رسانایی در این پلیمرها یکنواختی و تماس مواد رسانا با یکدیگر در کل زمینه‌ی نارسانا است. از این پلیمرها به عنوان پوشش‌های ضد بار ساکن و جایگزین لحیم در خودروها و... استفاده می‌شود.

پلیمرهای رسانای یونی^۲

این پلیمرها از نوع پلیمرهای آلی هستند که در آنها بار الکتریکی توسط یون‌ها منتقل می‌شود. پلی(اتیلن‌اکساید) مثالی از این دسته پلیمرهاست. این پلیمرها در صنعت باتری اهمیت دارند.

پلیمرهای اکسایشی و کاهشی^۳

این پلیمرها دارای مراکز فعال الکتریکی ثابت^۴ (مراکز اکسند و کاهشنده)^۵ هستند و با این‌که این مراکز با یکدیگر در تماس نیستند، الکترون‌ها را با مکانیزم پرش^۶ انتقال می‌دهند.

پلیمرهای رسانای الکتریکی

این گروه دارای پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب هستند. این پیوندهای متناوب یک شبکه π وسیع و گسترده تشکیل می‌دهند. جابه‌جایی الکترون در این شبکه π منبع رسانایی است. در پلیمرهای رسانای الکتریکی، رسانایی در یک زنجیر پلیمری بر اساس ماهیت مزدوج مولکول‌های پلیمر

¹ Composites

² Ionically Conducting Polymers

³ Redox Polymers

⁴ Immoilized Electroactive Centers

⁵ Redox Centers

⁶ Hopping

و در نتیجه تحرک الکترون‌های π است، در حالی که در پلیمرهای اکسایشی و کاهش‌ی، این رسانایی بر اساس مراکز اکسند و کاهشنده ثابت است [۵].

در بین پلیمرهای رسانای فوق‌الذکر، دسته چهارم خواص بهتر و کاربردهای بیشتری دارند و تحقیقات وسیع‌تری به منظور بهینه‌سازی خواص و کاربردهای آنها در مراکز علمی و پژوهشی سراسر جهان صورت گرفته است. در این تحقیق، منظور از پلیمرهای رسانا، پلیمرهای رسانای الکتریکی یا پلیمرهای مزدوج است.

۲-۲- تاریخچه

تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانای الکتریکی به سال ۱۸۶۲ باز می‌گردد. در آن سال لدبای^۱ در کالج بیمارستان لندن با اکسایش آندی آنیلین در اسید سولفوریک ماده رسانایی بدست آورد که شاید پلی‌آنیلین بوده است. در اوایل دهه ۱۸۷۰، مشخص شد که پلیمر غیر آلی قابل انفجار پلی‌نیتريدگوگرد ((SN)_x) در دماهای بسیار پایین $T_c = 0.26^\circ \text{K}$ یک ابر رساناست. اما ماده‌ای که باعث تحقیقات فراوان در این زمینه شد، پلی‌استیلین است. در سال ۱۹۵۸ ناتا^۲ و همکارانش از پلیمر کردن استیلین در هگزان با استفاده از کاتالیزور $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{Opr})_4$ (نوعی کاتالیزور زیگلر ناتا^۳) یک پودر سیاه رنگ به شدت بلوری و با ساختار منظم، حساس به هوا، غیر قابل ذوب و نامحلول بدست آوردند؛ این ماده پلی‌استیلین بود [۶].

این پودر سیاه رنگ که فناوری مناسبی برای بهره‌برداری از آن وجود نداشت به فراموشی سپرده شد. در اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی شیراکاوا^۴ دانشمند ژاپنی پلی‌استیلین را به صورت یک فیلم سیاه‌رنگ بدست آورد. اما آنچه امروزه به عنوان پلیمر رسانا شناخته می‌شود در اثر یک اتفاق ساده به وجود آمد. ایتو^۵ یکی از دانشجویان شیراکاوا در انستیتو تکنولوژی توکیو وقتی می‌خواست پلی‌استیلین

¹ H. Letheby

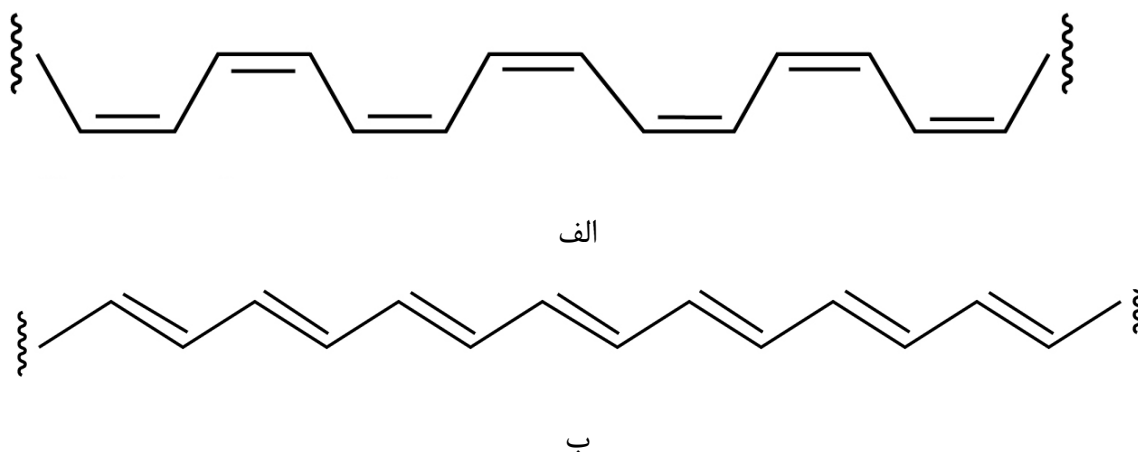
² Natta

³ Ziegler-Natta

⁴ H. Shirakawa

⁵ Ito

تهیه کند در اثر یک اشتباه مقدار کاتالیزور را خیلی بیشتر از حد معمول استفاده کرد و علاوه بر این فراموش کرد که مخلوط را هم بزند. در نتیجه پلی‌استیلن به صورت یک فیلم مسی رنگ به دست آمد. این فیلم مسی سیس پلی‌استیلن بود و رسانایی در حدود $10^{-8} - 10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$ داشت. شیراکاوا بعداً ترانس- پلی‌استیلن را به صورت یک فیلم نقره‌ای رنگ با رسانایی در حدود $10^{-2} - 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ بدست آورد [۷].



شکل ۱-۲- الف سیس-پلی‌استیلن ، ب: ترانس -پلی‌استیلن [۸].

در سال ۱۹۷۵ هیگر^۱ و مک دایارمید^۲ که در حال مطالعه خواص فلزی یک پلیمر غیر آلی کووالانس یعنی $(\text{SN})_x$ بودند، شیراکاوا را در توکیو ملاقات کردند و با یکدیگر در دانشگاه پنسیلوانیا روی پلیمر کردن استیلن کار کردند و به اصلاح ترانس- پلی‌استیلن توسط اکسایش با ید پرداختند. نتیجه این بود که رسانایی به 3000 Sm^{-1} برای ایزومر ترانس- پلی‌استیلن و 10^7 برابر پلی‌استیلن اولیه رسید. رسانایی ایزومر سیس- پلی‌استیلن نیز پس از تقویت با AsF_5 حدود 10^{11} برابر افزایش یافت. این رسانایی قابل ملاحظه که توسط هیگر و مک‌دایارمید و شیراکاوا بدست آمد، زمینه تحقیقات گسترده‌ای در زمینه پلاستیک‌های رسانا شد [۸].

¹ A.J.Heeger

² A.G.MacDiarmid

در سال ۲۰۰۰ جایزه نوبل شیمی به پروفسور هیدکی شیراکاوا از دانشگاه تسوکوبا^۱، پروفسور الان جی هیگر از دانشگاه کالیفرنیا^۲ و الان جی مک دایارمید از دانشگاه پنسیلوانیا^۳ به خاطر کشف و توسعه پلیمرهای رسانای الکتریکی اعطا شد [۸].

از اوایل دهه ۸۰ پلیمرهای دیگری شامل پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین مورد مطالعه قرار گرفتند. با این حال پلی‌استیلن، پلیمری رسانا با بیشترین درجه بلوری باقی ماند اما به دلیل سهولت اکسایش در هوا و حساسیت به رطوبت کاربرد تجاری نیافت. گرچه رسانایی پلیمرهای رسانا نسبتاً کم و در حدود 10^4 Sm^{-1} است، لیکن این میزان رسانایی برای بسیاری از کاربردهای عملی کافی است [۵]. امروزه تحقیقات در این زمینه و استفاده از مواد تقویت کننده جدید، استفاده از چندین مونومر و تهیه کوپلیمر و دستیابی به خواص بهینه الکتریکی و مکانیکی همچنان ادامه دارد.

۲-۳- تقویت پلیمرهای رسانا

۲-۳-۱- مفهوم تقویت

از ویژگی‌های پلیمرهای رسانا این است که با عمل تقویت می‌توان رسانایی آنها را از محدوده عایق تا فلز کنترل کرد. تقویت به معنی افزایش رسانایی پلیمر با استفاده از عناصر اکسند و کاهنده است. اکسایش پلیمر را تقویت نوع p و کاهش آن را تقویت نوع n می‌گویند. تقویت پلیمرهای رسانا، عبارت از پخش تصادفی عوامل تقویت کننده در ساختار منظم یک زنجیر پلیمری است [۵]. تقویت باعث تشکیل عیوب مزدوج مثل پلارون^۴ها و بای‌پلارون^۵ها می‌شود (که در بخش‌های آتی با آنها بیشتر آشنا می‌شویم) و حضور این عیوب باعث کاهش شکاف نواری پلیمر اولیه شده و امکان انتقال الکترون را افزایش می‌دهد. به طور کلی پلیمرهای رسانا را به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و تقویت خودی^۶، تقویت ناشی از تابش^۱ و تقویت ناشی از تبادل یونی می‌توان تقویت کرد [۹]. دو روش

¹ University of Tsukuba, Japan

² University of California, Santa Barbara., USA

³ University of Pennsylvania, USA

⁴ Polaron

⁵ Bipolaron

⁶ Self Doping

اول به علت سهولت روش و هزینه کم کاربرد بیشتری دارند. البته تقویت ناشی از هر روش خواص و کاربردهای مخصوص به خود را دارد. به عنوان مثال کنترل پتانسیل شیمیایی از مزایای روش الکتروشیمیایی است ولی در روش شیمیایی می‌توان رسانایی را به نزدیکی رسانایی مس رساند. تقویت الکتروشیمیایی در کاربردهایی نظیر باتری‌های الکتروشیمیایی و پنجره‌های الکتروکرومیک و هوشمند و سلول‌های الکتروشیمیایی نوردهنده کاربرد دارد و کاربرد تقویت شیمیایی در الکترودهای شفاف و محافظ‌های الکترو مغناطیس است. تقویت علاوه بر این که موجب افزایش رسانایی می‌شود، با وارد شدن یون مقابل، تعادل بار را نیز تامین می‌کند [۱۰].

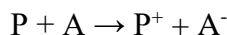
۲-۳-۲- ماهیت مواد تقویت کننده

مواد تقویت کننده اساساً عوامل احیاکننده و یا اکسیدکننده قوی هستند. این مواد می‌توانند مولکول‌های خنثی، ترکیبات و یا نمک‌هایی باشند که به راحتی مواد تقویت کننده یونی، آلی یا پلیمری تشکیل دهند. ماهیت مواد تقویت کننده نقش مهمی را در پایداری پلیمر رسانا را بر عهده دارد؛ برای مثال پلی استیلن تقویت شده با سدیم فلوراید به روش الکتروشیمیایی، این پلیمر را نسبت به اکسیژن بسیار مقاوم ساخته است [۹]. لذا انتخاب ماده تقویت کننده مناسب تاثیر به‌سزایی در خواص و کاربرد پلیمر حاصل خواهد داشت. تقویت کننده‌ی خوب ماده‌ای است که علاوه بر ایجاد پایداری شیمیایی خوب رسانایی را در حد ممکن بالا ببرد. از جمله مواد تقویت کننده پلیمرهای مزدوج می‌توان به برخی مواد پذیرنده‌ی الکترون نظیر I_2 , AsF_5 , $FeCl_3$ و یا برخی از مواد دهنده الکترون نظیر سدیم و لیتیم اشاره کرد. خواص یون تقویت کننده نظیر اندازه، هندسه و بار آن به شدت بر خواص پلیمر حاصل تاثیرگذار است. میزان یون مقابل در زنجیر پلیمر شدیداً وابسته به شرایط واکنش است [۱۳ و ۹].

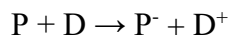
۲-۳-۳- تقویت شیمیایی

¹ Radiation Induced Doping

در این روش پلیمر (P) خنثی می‌تواند با یک الکترون پذیرنده¹ (A) وارد واکنش اکسایش شود :



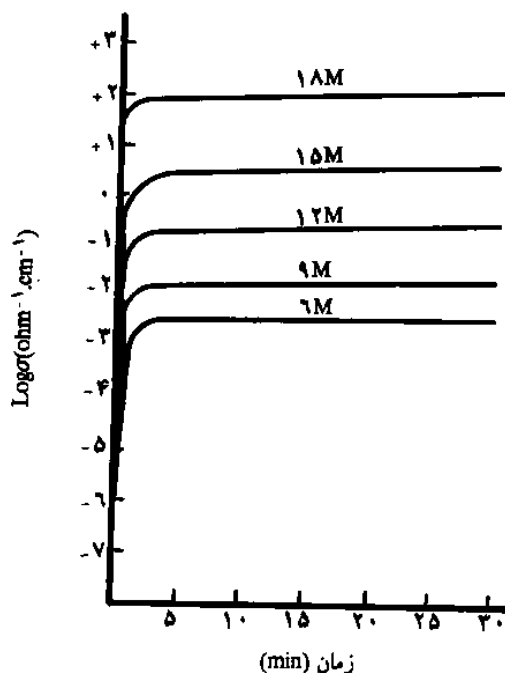
و یا این که توسط یک الکترون دهنده (D) کاهش داده شود:



فرایند تقویت می‌تواند در محیط گازی یا محلول اتفاق بیفتد. تقویت با استفاده از منبع گازی وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکول‌های خنثی باشد و فشار گاز به اندازه کافی بالا باشد. با کنترل فشار می‌توان میزان رسانایی را تا اندازه دلخواه بالا برد. اما استفاده از تقویت کننده در محلول عمومی‌تر است؛ در این روش پس از حل کردن تقویت کننده در یک حلال مناسب (بر اساس قطبی و غیر قطبی بودن، تقویت کننده قطبی در حلال قطبی و تقویت کننده غیر قطبی در حلال غیر قطبی) پلیمر در تماس با محلول حاصل قرار می‌گیرد. در تقویت با استفاده از منبع مایع نکته‌ای که باید دقت شود اثر حلال است، چون ممکن است در صورتی که انرژی حلال پوشی بین کاتیون‌ها و مولکول‌های حلال به اندازه کافی بالا باشد پدیده‌ی جایگیری هم‌زمان² اتفاق بیفتد. اثر غلظت تقویت کننده از دیگر مواردی است که باید به آن توجه کرد. با کنترل غلظت می‌توان سرعت تقویت کردن و میزان آن را تنظیم کرد (شکل ۲-۲). اگرچه تقویت شیمیایی یکی از فرایندهای موثر و ساده برای تقویت پلیمرهای رسانا به شمار می‌آید، اما کنترل این روش بسیار مشکل است. انجام فرایند تقویت به طور کامل باعث دستیابی به کیفیت بالای پلیمر رسانا می‌شود؛ اما در صورتی که کنترل کاملی بر این فرایند اعمال نگردد؛ امکان دستیابی به تقویت کامل و در نتیجه خواص مورد نظر نخواهد بود [۳].

¹Electron Accepting

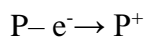
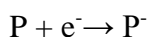
² Co insertion



شکل ۲-۲ اثر غلظت تقویت کننده بر رسانایی پلیمر (تقویت پلی استیلن در محلول اسید سولفوریک آبی) [۱۱].

۲-۳-۴- تقویت الکتروشیمیایی

در تقویت الکتروشیمیایی، الکترون‌های الکترودها عوامل اکسنده و کاهنده اند:



در این جا باید به این نکته توجه کرد که تقویت با استفاده از الکترودها صورت می‌گیرد، اما عوامل تقویت کننده به عنوان یون مخالف، خنثی بودن الکتریکی پلیمر را تامین می‌کنند.

این نوع تقویت هم با استفاده از الکترولیت مایع و هم با استفاده از الکترولیت جامد انجام می‌گیرد و به ولتاژ حساس است و با کنترل این عوامل می‌توان به رسانایی دلخواه در پلیمر رسید.

۲-۳-۵- برگشت پذیری

هرچند برگشت پذیری تقویت پلیمرهای رسانا بسیار مورد بحث بوده است و دانشمندان نظرات ضد و نقیضی در این مورد داشته‌اند، اما آنچه امروزه پس از بررسی‌های فراوان پذیرفته شده است این است که تقویت یک پدیده برگشت پذیر است. این پدیده که به عنوان تخریب پلیمرهای مزدوج تقویت شده شناخته می‌شود و به مفهوم کاهش رسانایی این پلیمرهاست موضوعی است که باید بررسی شود

تا در مواردی از آن جلوگیری و در موارد دیگر از آن استفاده کرد. برگشت پذیری به عوامل محیطی، ساختار پلیمر و ... وابسته است [۱۱].

۲-۴- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا

روش ثابتی برای تهیه پلیمرهای آلی که می‌توانند به پلیمرهای رسانا تبدیل شوند نمی‌توان پیشنهاد کرد. به طور کلی پلیمرهای رسانا را می‌توان با هر یک از روش‌های پلیمر شدن شیمیایی، پلیمر شدن فوتوشیمیایی، پلیمر شدن امولسیون تغلیظ شده، پلیمر شدن حالت جامد، پلیمر شدن پلاسمایی و پیرولیز تهیه نمود [۵]. از میان روش‌های مذکور، پلیمر شدن شیمیایی و الکتروپلیمر شدن توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است.

۲-۴-۱- پلیمر شدن شیمیایی

پلیمر شدن شیمیایی مونومرهای پلیمرهای رسانا توسط اکسیدان‌های شیمیایی نسبتاً قوی نظیر آمونیوم پرسولفات (APS) یون‌های فریک، آنیون‌های پرمنگنات یا بی‌کرومات و یا هیدروژن پراکساید صورت می‌گیرد. این اکسیدان‌ها، توانایی اکسید کردن مونومرها را در یک محلول مناسب و تشکیل رادیکال کاتیون‌های فعال شیمیایی از مونومرهای مورد استفاده را دارند. رادیکال کاتیون‌های تشکیل شده، با مولکول‌های مونومر واکنش داده و تشکیل الیگومرها و یا پلیمرهای نامحلول می‌دهند. پلیمر شدن شیمیایی در کل محلول رخ می‌دهد و پلیمرهای حاصل به صورت جامدات نامحلول رسوب می‌کنند. البته برخی از پلیمرهای رسانای الکتریکی را می‌توان به روش پلیمر شدن شیمیایی بر روی سطح مواد مختلف که در محلول فرو برده شده‌اند نشانند که در این حالت نیز مقداری پلیمر در خود محلول رسوب می‌کند. لذا در حالتی که نیاز به پوشش‌دهی است، باید میزان پلیمر رسوب کننده در خود محلول را کاهش داد. با تنظیم غلظت محلول و اجزای آن، نسبت غلظت اکسیدان به مونومر، دمای واکنش، عملیات مناسب سطح مورد نظر برای پوشش، می‌توان به این مهم دست یافت. با این حال در این حالت نیز، پلیمر شدن در کل محلول به طور کامل متوقف نخواهد شد.

پلیمر شدن شیمیایی را مستقیماً نیز می‌توان بر روی سطح مورد نظر انجام داد. برای این کار سطح مورد نظر برای پوشش‌دهی توسط مونومر و یا ماده اکسیدان غنی می‌شود [۱۲]. پس از آن به ترتیب با محلول اکسیدان و مونومر واکنش داده می‌شود. مزیت این روش انجام پلیمر شدن به طور کامل بر روی سطح مورد نظر است و در درون خود محلول پلیمر شدنی صورت نمی‌گیرد. در این روش سطح مورد نظر توسط مونومر به وسیله جذب از محلول و یا توسط اکسیدان به وسیله مکانیزم تبادل یونی و یا با لایه نشانی یک لایه نامحلول اکسیدان پوشیده می‌شود. عیب این روش محدودیت موادی است که می‌توان با لایه‌ای از مونومر یا اکسیدان در مرحله‌ای جداگانه پیش از پلیمر شدن پوشش داد یا غنی کرد. علاوه بر این، پوشش تهیه شده در این روش، یکنواخت و با ضخامت یکسان در تمامی نقاط نخواهد بود. لذا روش کنترل شده‌تری برای تهیه پوشش مورد نیاز است [۱۵].

۲-۴-۲- پلیمر شدن الکتروشیمیایی

پلیمر شدن الکتروشیمیایی و یا به عبارتی الکتروپلیمر شدن، یکی از روش‌های اساسی در تهیه پلیمرهای رسانای الکتریکی است. اولین گزارش در زمینه الکتروپلیمر شدن، اکسید شدن پیرول در سطح الکترو پلاتین در حضور الکترولیت کمکی و تهیه یک فیلم رسانای الکتریکی در سال ۱۹۶۸ ارائه شده است. پس از آن بسیاری از پلیمرهای دیگر سیستم‌های آروماتیک به طور مشابه الکتروپلیمریزه شده‌اند. از آن جمله می‌توان به تیوفن، فوران، کربازول، آنیلین، فنول و... اشاره کرد [۱۴].

تفاوت روش الکتروپلیمر شدن با پلیمر شدن شیمیایی، در استفاده از الکتروود و جریان الکتریکی برای فرایند پلیمر شدن است. در این روش با عبور جریان الکتریکی بین دو الکتروود که درون محلول مونومر و یک الکترولیت کمکی به عنوان ماده تقویت کننده قرار دارد، پلیمر بر روی سطح الکتروود تشکیل می‌شود. الکتروپلیمر شدن را می‌توان در سلول‌های تک قسمتی^۲ و یا دو قسمتی و با استفاده از دو الکتروود و یا سیستم سه الکتروودی انجام داد. الکتروپلیمر شدن را با تکنیک‌های مختلفی نظیر

^۱ Enrich

^۲ One Compartment

گالوانواستاتیک^۱ (با جریان ثابت)، پتانسیواستاتیک^۲ (با ولتاژ ثابت)، روش‌های پالسی (نظیر پتانسیو استاتیک پالسی)، ولتامتری چرخه‌ای و ... می‌توان انجام داد. شرایط پتانسیواستاتیک برای تهیه فیلم‌های نازک و شرایط گالوانواستاتیک برای تهیه فیلم‌های ضخیم پیشنهاد می‌شود [۹].

این در حالی است که از ولتامتری چرخه‌ای، بیشتر برای بررسی مکانیزم پلیمرشدن و ارزیابی مشخصات فیلم پلیمری حاصل استفاده می‌شود. علت توجه زیاد به روش الکتروپلیمرشدن را می‌توان مواردی نظیر سادگی روش، تهیه پوشش یکنواخت و پیوسته، انجام فرایند تقویت پلیمر هم‌زمان با فرایند ایجاد پلیمر، انتخاب گسترده‌تر کاتیون‌ها و آنیون‌ها به عنوان یون‌های تقویت‌کننده دانست. همچنین ایجاد ضخامت مورد نیاز پوشش و یا فیلم، تغییر و کنترل خواص پلیمر تشکیل شده با کنترل پارامترهایی نظیر چگالی جریان، غلظت و نوع مونومر، امکان آنالیز و دیده‌بانی فرایند تهیه پلیمر به طور هم‌زمان از دیگر ویژگی‌های جالب الکتروپلیمرشدن است. در نهایت به انجام فرایند پلیمرشدن و پوشش‌دهی در یک مرحله و در نتیجه صرفه‌جویی در انرژی و امکان اتوماسیون فرایند، امکان استفاده از محلول‌های آبی و در نتیجه سهولت و کاهش هزینه‌های دفع مواد اضافی می‌توان اشاره کرد [۱۵].

در فصل آینده درباره الکتروپلیمرشدن شیمیایی، مکانیزم الکتروپلیمرشدن و عوامل موثر بر آن با محوریت تیوفن به تفصیل بحث خواهد شد.

۲-۵- رسانایی پلیمرهای رسانا

رسانایی الکتریکی به انتقال بار از یک محیط الکتریکی به انتقال بار از یک محیط تحت تاثیر میدان الکتریکی و یا شیب حرارتی گفته می‌شود. این رسانایی به تعداد عوامل انتقال بار و میزان تحرک آن‌ها نیز بستگی دارد [۵ و ۸].

$$\sigma = n\mu e \quad (۱-۲)$$

^۱ Galvanostatic

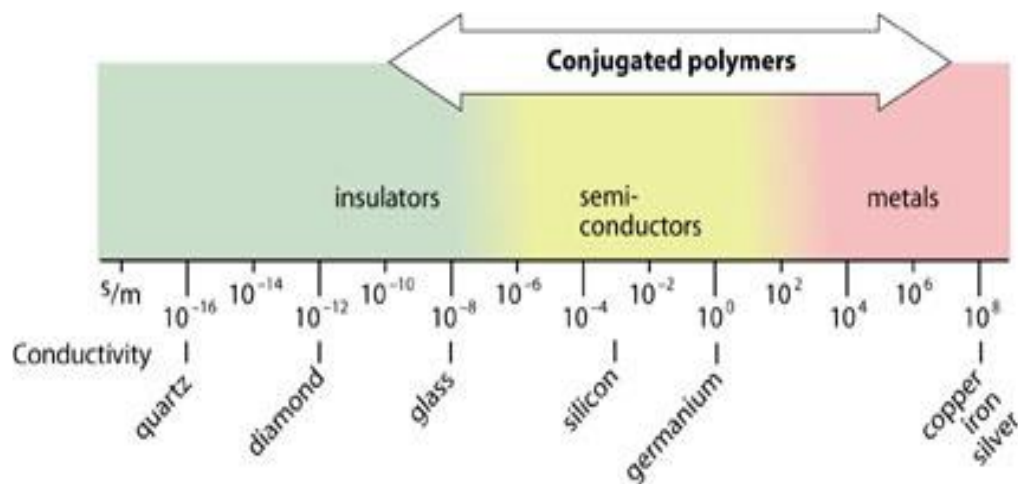
^۲ Potantiostatic

در رابطه ۱-۲ e بار الکتریکی، μ تحرک و n تعداد الکترونهاست و رسانایی با نماد σ نشان داده شده است. رسانایی به صورت عکس مقاومت ویژه ρ نیز در رابطه ۲-۲ تعریف می‌شود:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2-2)$$

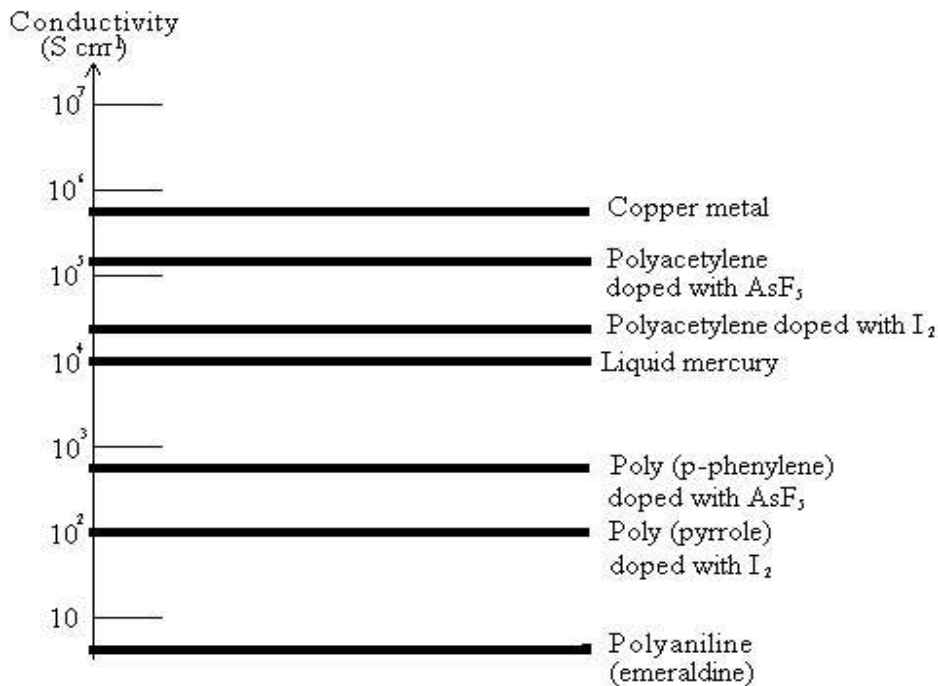
در این رابطه R مقاومت در مقابل عبور جریان الکتریکی است و l طول رسانا و A سطح مقطع آن است و ρ مقاومت ویژه است که مستقل از ولتاژ، جریان یا شکل رسانا است و تنها به جنس خود ماده بستگی دارد. ρ دارای واحد $\Omega \cdot m$ است و واحد رسانایی $\Omega^{-1} m^{-1}$ است. Ω^{-1} را با نماد S (زیمنس) نیز نشان می‌دهند، پس واحد رسانایی $S m^{-1}$ است و بر این اساس رسانایی مواد مختلف با هم مقایسه می‌شوند [۸].

مواد از نظر توانایی رسانش الکتریسته به سه دسته تقسیم می‌شوند: رساناها، نیمه‌رساناها، عایق‌ها. در شکل ۲-۳ رسانایی مواد مختلف باهم مقایسه شده است.



شکل ۲-۳ مقایسه رسانایی مواد مختلف [۸].

در شکل رسانایی مواد از عایق‌ترین مواد شناخته شده در جهان (کوارتز) تا رساناترین فلزات مقایسه شده‌اند. رسانایی کوارتز 10^{-16} زیمنس بر متر است و با حرکت به سمت راست رسانایی افزایش می‌یابد. نیمه‌رساناهایی مثل سیلیکون و ژرمانیوم در میانه این گستره قرار دارند و رسانایی نقره و مس در حدود 10^8 زیمنس بر متر است. پلیمرهای رسانا نخست در دسته عایق‌ها قرار دارند. اما با تقویت می‌توان رسانایی آن‌ها را تا نیمه‌رساناها و حتی تا محدوده فلزات بالا برد.



شکل ۲-۴ رسانایی پلیمرهای رسانای مختلف با مس مقایسه شده است [۱۶].

رسانایی الکتریکی براساس نظریه کلاسیک نوار توضیح داده می‌شود. این نظریه رفتار فلزات، نیمه رساناها و مواد نارسانا را توجیه می‌کند. پرسشی که در این جا مطرح است این است که آیا این نظریه توانایی توضیح رسانایی در پلیمرهای رسانا را دارد یا خیر. برای پاسخ به این پرسش به بررسی اجمالی این نظریه پرداخته خواهد شد.

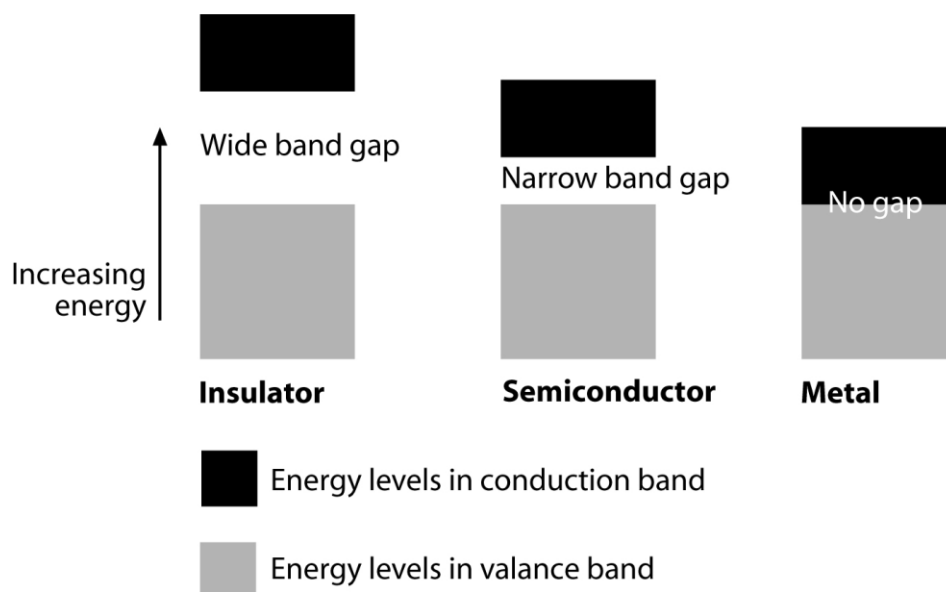
۲-۵-۱- نظریه نوار

چنان که می‌دانیم در همه مولکول‌ها در اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی دو نوار انرژی^۱ به وجود می‌آید که به آن‌ها نوار ظرفیت^۲ یا نوار والانس^۳ و نوار هدایت^۴ یا رسانایی می‌گویند. نوار ظرفیت در اثر تداخل اوربیتال‌های پر شده و نوار هدایت در اثر تداخل اوربیتال‌های پر نشده به وجود می‌آید. به اختلاف انرژی که بین نوار ظرفیت و نوار هدایت وجود دارد، شکاف انرژی^۴ یا شکاف نواری^۵ می‌گویند. این شکاف برای فلزات بسیار کوچک یا صفر است و به

¹ Energy Band
² Valance Band
³ Conduction Band
⁴ Energy Gap
⁵ Band Gap

همین دلیل در فلزات الکترون‌ها به راحتی از نوار هدایت به نوار ظرفیت می‌روند و فلزات می‌توانند رساناهای خوبی باشند [۸ و ۱۷].

در نیمه رساناها شکاف باریکی وجود دارد. رسانایی نیمه رساناها با افزایش دما افزایش می‌یابد، چون الکترون‌ها انرژی لازم برای پیمودن شکاف نواری را بدست می‌آورند. در نارساها این شکاف بسیار پهن است و امکان این‌که الکترونی انرژی لازم برای پیمودن شکاف نواری را کسب کند ضعیف است [۱۷]. این نوارها در شکل ۲-۵ نشان داده شده اند.



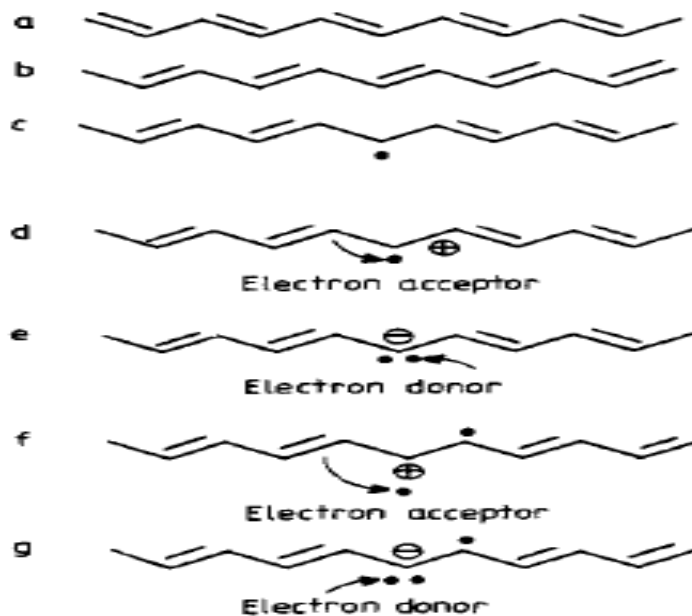
ش

کل ۲-۵ نوارهای انرژی در رساناها، نیمه‌رساناها و نارساها [۸].

اکنون پلیمرهای رسانا را از دیدگاه نظریه نوار بررسی می‌کنیم. شکل ۲-۶ a,b یک زنجیر خنثی را نشان می‌دهد و در شکل c یک سولیتون^۱ (یک زنجیر پلیمر رادیکالی) مشاهده می‌شود. چنان‌که دیده می‌شود در زنجیر خنثی همه پیوندهای دوگانه در یک جهت قرار دارند، اما در سولیتون که یک رادیکال است جهت پیوندها در دو سمت تک الکترون متفاوت است. سولیتون‌ها به علل متفاوتی به

^۱ Soliton

وجود می‌آیند که از آن جمله می‌توان به وجود نقص در زنجیر پلیمری و یا اتصال زنجیر از دو سمت به یکدیگر اشاره کرد و گاهی نیز سولیتون‌ها خود ناشی از عمل تقویت هستند [۱۸].

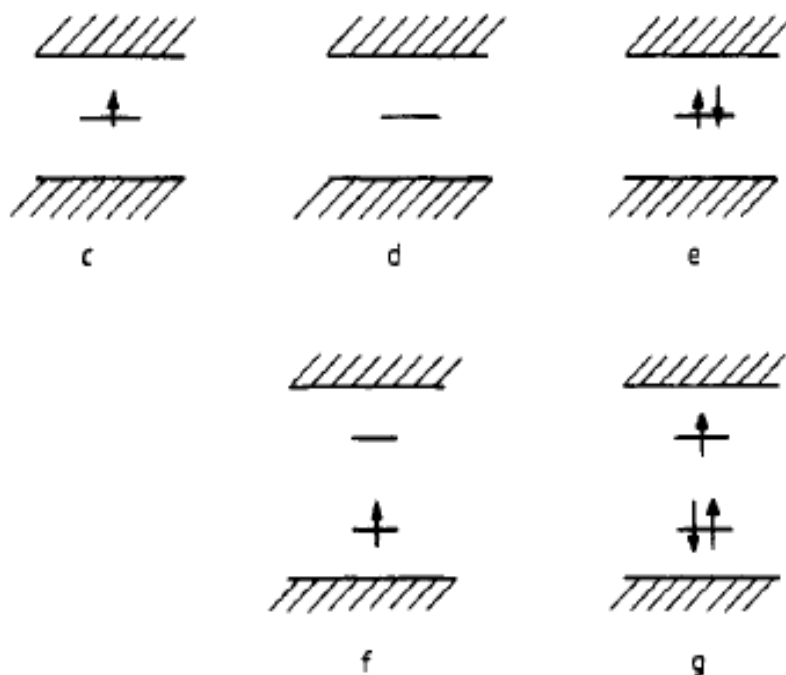


شکل ۲-۶ تغییرات زنجیر پلیمر در اثر تقویت [۱۸].

در شکل d در اثر اکسایش، یک الکترون از سولیتون جدا می‌شود، این الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده^۱ (HOMO) جدا می‌شود و این اوربیتال خالی می‌شود در نتیجه نوار هدایت کمی پهن‌تر می‌شود، که جابه‌جایی الکترون در شکاف نوری را کمی ساده‌تر می‌کند. در شکل e در اثر تقویت یک الکترون‌دهنده یک الکترون به سولیتون می‌دهد و این الکترون در اوربیتال نیمه‌پر قبلی قرار می‌گیرد، این اوربیتال تکمیل می‌شود و نوار ظرفیت را کمی پهن‌تر می‌کند یا شکاف نوری کوچک‌تر می‌شود. در شکل f زنجیر خنثی در اثر اکسایش الکترون خود را از دست می‌دهد و یک الکترون از HOMO خارج می‌شود و در شکل g یک الکترون در اولین اوربیتال اشغال نشده^۲ (LUMO) قرار می‌گیرد و این بار نوار ظرفیت پهن‌تر می‌شود. شکل ۲-۷ این رخدادها را از دیدگاه شکاف‌های نوری بررسی می‌کند [۱۸].

¹ Highest Occupied Molecular Orbital

² Lowest Unoccupied Molecular Orbital



شکل ۲-۷ در اثر تقویت شکاف نواری باریک‌تر می‌شود [۱۸].

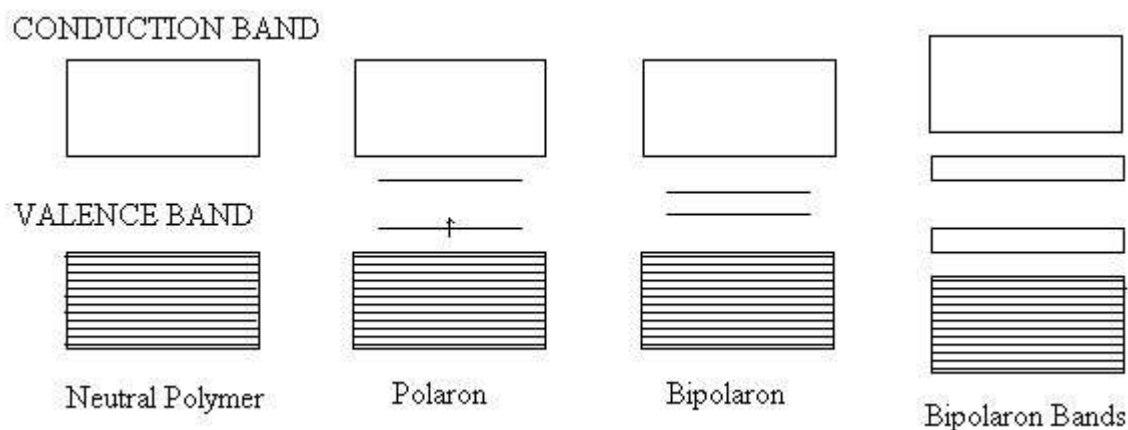
بنابراین اکسایش و کاهش زنجیر پلیمر شکاف نواری را باریک‌تر می‌کند و یا یک شکاف حد واسط^۱ ایجاد می‌کند که جابه‌جایی الکترون را آسان‌تر می‌کند. این نظریه مسائلی از این دست که چرا تقویت باعث افزایش رسانایی می‌شود را به خوبی توجیه می‌کند، اما نقص‌هایی هم دارد. در نظریه نوار اجزای انتقال بار، دارای اسپین هستند، اما در مواد آلی رسانا نظیر پلی‌استیلن و پلی‌پیرول نظریه نوار نمی‌تواند علت نداشتن اسپین اجزای انتقال بار (الکترون‌ها یا حفره‌ها) را توضیح کند. برای توضیح انتقال بار نظریه جدیدی در این زمینه به وجود آمد.

۲-۵-۲- مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا

هنگامی که در فرایند تقویت کردن پلیمر، یک الکترون از زنجیره پلیمری جدا می‌شود، یک رادیکال کاتیون ایجاد می‌شود که دارای اسپین $\frac{1}{2}$ است و پلارون نام دارد. پلارون قابلیت حرکت بر روی تعدادی مونومر را دارد. علت نامگذاری پلارون پلاریزه شدن محیط اطراف این رادیکال کاتیون به منظور پایداری است. این پلاریزه شدن باعث ایجاد یک سطح تهییج شده الکترونیکی می‌گردد و لذا

^۱ Midgap

سطح انرژی موضعی را از میزان نوار ظرفیت افزایش داده و به درون شکاف نواری می‌رساند. حال چنانچه الکترون دیگری از پلیمر توسط فرایند تقویت کردن خارج شود، می‌تواند یک پلارون دیگر ایجاد کند و یا اگر از پلارون قبلی الکترون دیگری گرفته شود؛ یک بای‌پلارون ایجاد می‌شود. بای‌پلارون یک عامل بدون اسپین است. تشکیل این عامل انتقال بار بدون اسپین می‌تواند فقدان اسپین مشاهده شده در نیمه‌رساناها را نیز توضیح دهد. پلارون‌ها نسبت به بای‌پلارون‌ها ناپایدارترند و لذا تمایل به سطوح تقویت بالاتری دارند. با وجود این برخی از خواص ناشی از حضور اسپین هنوز در پلیمر باقی می‌ماند که علت آن حضور پلارون‌های به دام افتاده در عیوب شبکه و یا تجزیه گرمایی بای‌پلارون‌هاست. با افزایش میزان تقویت، سطوح انرژی بای‌پلارون می‌تواند نوارهایی درون نوار تشکیل دهند و لذا رسانایی تسهیل می‌شود [۵ و ۱۶] (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸ ایجاد نوارهای حد واسط در شکاف نواری پلیمرها [۱۶].

۲-۶- کاربرد پلیمرهای رسانا

کاربرد پلیمرهای رسانا در صنایع و نقش انکارناپذیر این مواد در زندگی امروزی چنانچه گفته شد، گسترده‌تر از آن است که مجال بحث در مورد یکایک آن‌ها در این جا فراهم باشد. به پاره‌ای از مهم‌ترین کاربردهای این مواد اشاره می‌شود:

۲-۶-۱- باتری‌های با قابلیت شارژ مجدد^۱: از پلی‌پیرول، پلی‌استیلن و ... در ساخت این باتری‌ها استفاده می‌شود و این باتری‌ها در رایانه‌های همراه، گوشی‌های تلفن همراه و ... کاربرد دارند. باتری‌های قابل شارژ ساخته شده از این مواد نسبت به باتری‌های لیتیومی موجود در بازار عمر طولانی‌تر، وزن کمتر و رسانایی بالاتر دارند و در برابر شارژ بیش از حد و نشت مواد شیمیایی مقاوم هستند [۱۹].

۲-۶-۲- وسایل الکتروکرومیک: وجود یک چرخه برگشت‌پذیر بین عایق و رسانا و همچنین تفاوت رنگ در حالت عایق و رسانا این مواد را مناسب برای کاربرد در انواع نمایشگرها و تابلوهای اعلام کرده است [۱۹].

۲-۶-۳- کاربردهای پزشکی: استفاده از پلیمرهای مزدوج در پزشکی بسیار گسترده و رو به افزایش است. از این دسته کاربردهای جالب می‌توان به ماهیچه‌های مصنوعی، عصب مصنوعی، غشای زیست‌پزشکی و کنترل رهایش دارو اشاره کرد [۲۰ و ۲۲].

۲-۶-۴- حسگرها: انواع حسگرهای گازی و زیست حسگرها با کاربردهای متنوع با استفاده از انواع پلیمرهای رسانا ساخته شده است. به عنوان مثال این حسگرها در تشخیص مواد سمی و خطرناک برای انسان در کارخانه‌ها، انبارها، معادن و ... به کار می‌روند. کاربرد وسیع این حسگرها باعث شده است که تلاش‌های زیادی برای بهبود عملکرد حسگرهای ساخته شده از این مواد صورت گیرد. حسگرهایی ساخته شده‌اند که به غلظت‌های در حد ppb حساس هستند [۲۱].

۲-۶-۵- الکترودهای پلیمری: شرط اصلی برای استفاده از آشکارسازهای الکتروشیمیایی در روش‌های تجزیه‌ای، قابلیت اکسایش یا کاهش گونه مورد نظر در پتانسیل نسبتاً پایین می‌باشد. اکثر واکنش‌ها از اضافه ولتاژ بالایی برخوردار می‌باشند. این مسأله منجر به کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد. یک روش معقول برای کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از گونه اصلاح‌گر^۲ در سطح الکتروده است. گونه‌های اصلاح‌گر یا واسطه اکسایش یا کاهش ترکیبات فعال الکتروشیمیایی هستند که انتقال الکترون بین گونه مورد اندازه‌گیری

¹ Rechargeable Battery

² Modifier Specie

و الکتروود را تسریع می‌نمایند. حضور گونه اصلاح‌گر در سطح الکتروود، باعث بهبود قابل توجه حساسیت و گزینش‌پذیری و نیز کاهش حد تشخیص روش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد. روش‌های مختلفی برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی به کار گرفته می‌شود. یکی از این روش‌ها تشکیل لایه نازک پلیمر مزدوج در سطح الکتروود است [۳ و ۱۱ و ۱۲ و ۲۳]

۲-۶-۶-انواع مواد هوشمند: مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. در مواد هوشمند، هم‌زمان با تاثیر محرک بیرونی شاهد پاسخ‌دهی به آن هستیم. در اکثر موارد این مواد از توانایی پاسخ به بیش از یک شرایط محیطی برخوردار هستند و پاسخ آنها قابل پیش بینی است. مکانیزم هوشمندی در این مواد، عکس‌العمل در برابر تحریکات خارجی است. این عکس‌العمل تغییر در ابعاد و هندسه ماده را شامل می‌شود. از جمله این مواد می‌توان به پنجره‌های هوشمند ساخته شده از پلیمرهای مزدوج اشاره کرد، که در برابر تابش خورشید تاریکی تدریجی به وجود می‌آورند [۳ و ۱۱ و ۲۰]

وسایل تبادل یون، کاتالیز کردن، ابرخازن^۱ها، ترانزیستورهای اثر میدان^۲، دیودها^۳ و کاربرد به عنوان محافظ خوردگی و ... از دیگر کاربردهای پرشمار این مواد است [۳-۵ و ۹-۱۱ و ۱۴].

۲-۷- مزایا و معایب

ویژگی‌های پلیمرهای رسانا با فلزات قابل مقایسه است. رسانایی پلیمرهای رسانا به رسانایی فلزاتی مثل مس و آهن نمی‌رسد این مسلماً مزیتی برای فلزات نسبت به پلیمرهای رساناست. از دیگر ویژگی‌های فلزات که پلیمرهای رسانا فاقد آن هستند. استحکام، قابلیت ذوب شدن و انحلال است. پس با این وجود چرا از پلیمرهای رسانا استفاده می‌شود؟

رسانایی فلزات ثابت است، اما رسانایی پلیمرهای رسانا متغیر و قابل کنترل است. این رسانایی با توجه به شرایط سنتز و تقویت متغیر است. بنابراین می‌توان رسانایی را با توجه به استفاده و کاربرد

¹ Super capacitors

² Field Effect Transistors

³ Diodes

پلیمر تنظیم کرد. اما این تنها حسن این مواد نیست؛ چگالی کم، شفافیت، قابلیت فرایند شدن و ارزان بودن و خواص نوری برجسته از دیگر ویژگی‌های ممتاز پلیمرهای مزدوج است [۲]. اما پلیمرهای رسانا معایب و محدودیت‌هایی نیز دارند. محدودیت ذوب شدن، استحکام پایین، تجزیه با آب و هوا و نامحلول بودن در حلال‌های معمولی از نقایص مهم این مواد هستند. امروزه تحقیقات پژوهشگران در جهت رفع این کاستی‌ها و بهینه کردن خواص و کاربردهای پلیمرهای رسانا است. استفاده از پلیمرهای آروماتیک یا پلی‌هتروسیکل‌ها یکی از این راهکارهاست که پایداری پلیمرهای رسانا را در برابر عوامل محیطی افزایش می‌دهد و همچنین به دلیل رزونانسی که هترواتم در سیستم مزدوج ایجاد می‌کند، جابه‌جایی الکترون و رسانایی را افزایش می‌دهد. با افزودن استخلاف‌های مناسب به هتروسیکل‌ها می‌توان خواص جدیدی به پلیمرها اضافه کرد. به عنوان مثال استخلاف گروه‌های آلکیل به هتروسیکل‌هایی مثل پیرول و تیوفن حلالیت آن‌ها را افزایش می‌دهد. اتصال استخلاف به حلقه می‌تواند وضعیت مولکول را از نظر قطبش‌پذیری، بار الکتریکی، انرژی پایداری و ... تغییر دهد و حتی بسته به الکترون دهنده و الکترون کشنده بودن و قوت و ضعف این خاصیت در استخلاف بر رسانایی نیز موثر است. از این نظر این پایان‌نامه به بررسی تاثیر استخلاف آلکیل بر خواص پلی‌تیوفن می‌پردازد و از آنجایی که این بررسی‌ها نیاز به شناخت دقیق تیوفن، آلکیل تیوفن، پلی تیوفن و شرایط تهیه این پلیمر دارد، فصل آینده نگاهی به این مونومر و پلیمر آن، استخلاف آلکیل به تیوفن و مکانیزم، پیکربندی و شرایط سنتز پلی(آلکیل تیوفن) به عنوان مقدمه‌ای برای ورود به بحث اصلی خواهد داشت.

فصل سوم

پلی (آکیل تیوفن)

۳-۱- تیوفن

تیوفن یا تیوفوران یا تیاسیکلوپنتادیان با فرمول C_4H_4S یک مایع بی‌رنگ یا زرد بسیار کم‌رنگ با بویی شبیه بوی کهنگی، کپک‌زدگی و پوسیدگی است. نقطه ذوب آن $38^\circ C$ - و نقطه جوش آن $84^\circ C$ است. چگالی آن $1/05 \text{ g/ml}$ است [۲۴]. تیوفن دارای ویسکوزیته‌ی $0/8712$ سانتی پواز در $20^\circ C$ و ویسکوزیته‌ی $0/6432$ سانتی پواز در دمای $22/4^\circ C$ است. تیوفن یک ترکیب حلقوی آروماتیک با یک حلقه پنج ضلعی مسطح است که زاویه پیوند در CSC برابر 93° و در CCS برابر 109° و در CCC برابر 114° است. طول پیوند C-S $1/7 \text{ \AA}$ و طول پیوند CC متصل به گوگرد $1/34 \text{ \AA}$ و طول پیوند CC دیگر $1/41 \text{ \AA}$ است.

تیوفن در شرایط عادی پایدار است و در آب نامحلول و در بسیاری از حلال‌های آلی قابل حل است. تیوفن اشتعال پذیر، تا حدی سمی و محرک پوست و چشم است. اولین بار ویکتور میر^۱ در سال ۱۸۸۲ وجود آن را به صورت ناخالصی در بنزن حاصل از قطران زغال سنگ کشف کرد و نام تیوفن را برای نشان دادن تشابه ظاهری آن به بنزن به آن داد [۲۵]. تیوفن به صورت طبیعی در بعضی فراورده‌های گیاهی، تخم مرغ و مخمر وجود دارد؛ اما به عنوان جزئی از فراورده‌های دارویی، مصنوعی و مواد رنگی اهمیت بیشتری دارد. هم اکنون روش‌های صنعتی و تجاری مناسبی برای تولید تیوفن‌ها از مواد اولیه آلیفاتیک وجود دارد. یک روش مهم شامل ترکیب یک ماده آلیفاتیک دارای یک واحد خطی چهار کربنی با یک منبع گوگرد عنصری مثل گوگرد یا دی‌سولفید کربن در سطح یک کاتالیزور در دمای $200-700^\circ C$ است. روش دیگر ساخت تیوفن با استفاده از استیلن و وینیل کلراید و هیدروژن سولفید است [۲۶]. سالانه دو میلیون کیلوگرم تیوفن در سراسر جهان تولید می‌شود. تیوفن یک ترکیب غنی از الکترون است و تمایل زیادی برای واکنش با الکترون دوست‌ها دارد. هالوژن‌ها (X) به سرعت با تیوفن ترکیب می‌شوند و C_4X_4S را می‌دهند [۲۷].

¹ Victor Meyer

۳-۲- پلی تیوفن

از پلیمریزاسیون تیوفن، پلی تیوفن به دست می‌آید. مطالعه این پلیمر مزدوج از چند دهه قبل آغاز شده است. رونکالی^۱ در سال ۱۹۹۲ تحقیقاتی روی سنتز الکتروشیمیایی پلی تیوفن انجام داد [۲۸]. رونکالی مطالعاتی هم روی ویژگی‌های الکترونیکی این پلیمر انجام داد [۲۹]. مک‌کالو^۲ در سال ۱۹۹۸ بر سنتز شیمیایی پلی تیوفن تمرکز کرد. تحقیقاتی که در سال‌های اخیر صورت گرفته است نشان داده است که سیستم‌های الیگوتیوفن که دو انتهای زنجیر با گونه‌های متفاوت مولکولی مثل فلورن، اثرهای تاجی و . . . بسته شده است، فلوئورسانس و جذب بالایی نشان می‌دهند.

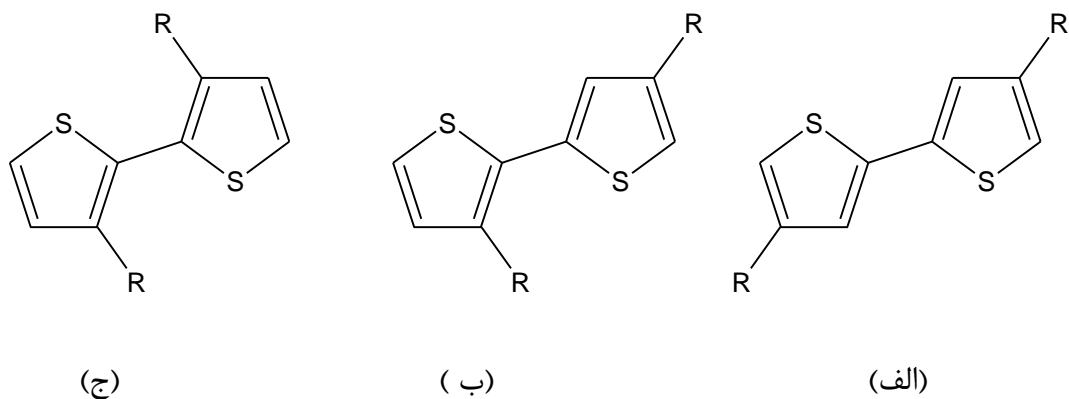
چنان‌که پیش از این بیان شد، پلی تیوفن‌ها نسبت به پلیمرهای رسانایی مثل پلی استیلن پایداری محیطی بالاتری نشان می‌دهند اما از نظر حلالیت تاکنون حلالیت آن‌ها در حلال‌های آلی و مخلوط‌هایی مثل آرسنیک‌تری‌فلوراید و آرسنیک‌پنتا‌فلوراید گزارش شده است [۱۱]. استخلاف آلکیل‌ها به پلی تیوفن این پلیمر را از نظر حلالیت ارتقا می‌دهد. پلیمرشدن تیوفن از موقعیت α و α' (کربن‌های مجاور به گوگرد) صورت می‌گیرد و در نتیجه استخلاف در موقعیت β و β' (کربن‌های دورتر از گوگرد) قرار می‌گیرد.

۳-۳- پیکربندی پلی (آلکیل تیوفن‌ها)

نحوه قرار گرفتن مونومرهای آلکیل تیوفن در کنار یکدیگر در زنجیر الیگومری یا پلیمری از مباحث جالب در این حوزه است. در ابتدا دو مونومر ۳- آلکیل تیوفن با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. این دو مونومر به سه شکل متفاوت می‌توانند به یکدیگر متصل شوند.

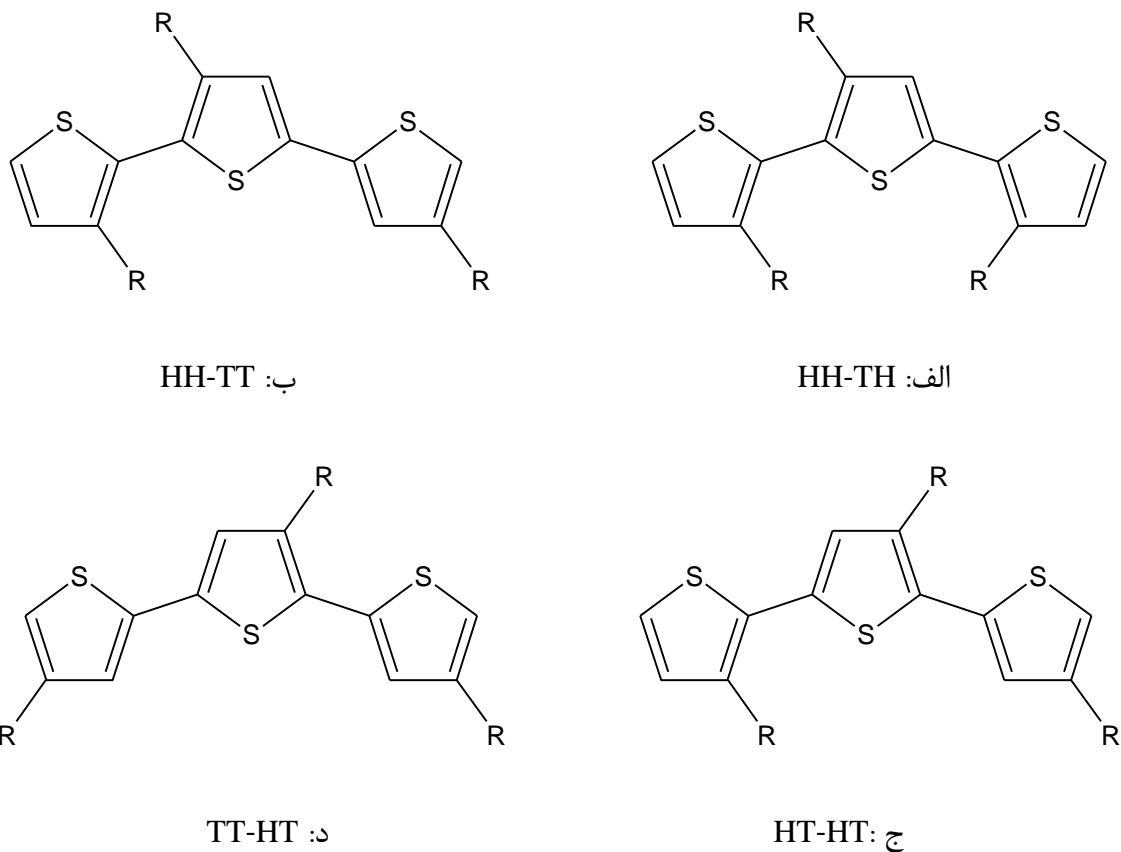
¹ J.Roncali

² McCullough



شکل ۱-۳ الف: جفت شدن دم‌به‌دم (¹TT) ب: جفت شدن سر به دم (²HT) ج: جفت شدن سر به سر (³HH)

در مرحله بعدی مونومر سوم به دایمر متصل می‌شود که ۴ شکل متفاوت تری‌مر به وجود می‌آید:



شکل ۲-۳- انواع آرایش تری‌مرها در تشکیل تری‌آلکیل تیوفن.

¹ Tail - Tail
² Head - Tail
³ Head - Head

روشن است که این پیکربندی‌ها از نظر خواص متفاوت هستند (و در خصوص آن بررسی‌های متعددی انجام شده است که در جای خود در فصل‌های آتی ارائه خواهد شد).

مونومرهای آلکیل تیوفن در یک زنجیر می‌توانند به طور منظم کنار یکدیگر قرار گیرند و الیگومرهایی با آرایش متفاوت نظیر شکل ۲-۳ را تشکیل دهند. اما ممکن است این زنجیرها به شکل نامنظم هم تشکیل شود. مطالعات نشان داده است که وقتی مونومرها به صورت منظم تشکیل زنجیر پلیمری می‌دهند خواص بسیار بهتری دارند. به عنوان مثال تحقیقات السنبامر^۱ و همکارانش روی پلی(آلکیل تیوفن‌ها) نشان داده است که رسانایی یک زنجیر نامنظم S/cm ۵۰ است در حالی که رسانایی زنجیرهای منظم به S/cm ۱۴۰ هم می‌رسد [۳۰]. همچنین پیکربندی منظم پایداری محیطی بالاتر و خواص مکانیکی و فرایندپذیری بهتری را نشان می‌دهد [۳۱]. این که تشکیل پلی(آلکیل تیوفن) با یک پیکربندی منظم یا نامنظم صورت می‌گیرد به عواملی مثل روش تهیه، اثر حلال و ... وابسته است [۳۲].

۳-۴- مکانیزم پلیمر شدن

چنان که قبلاً بیان شد می‌توان پلیمرهای رسانای الکتریکی را به هر یک از روش‌های پلیمر شدن تهیه کرد و سپس عمل تقویت را روی آن‌ها انجام داد. همان طور که می‌دانیم روش الکتروشیمیایی بر سایر روش‌ها برتری دارد. یکی از دلایل آن عمل هم‌زمان سنتز و تقویت است. با این وجود چنان که بیان شد روش شیمیایی هم مزایای مخصوص به خود را دارد. در این جا با توجه به این که هر دو روش در تهیه پلی تیوفن و مشتقات آلکیلی آن مورد مطالعه و علاقه پژوهشگران بوده اند به روش‌ها و مکانیزم‌های مربوط به هر دو روش پرداخته خواهد شد.

¹ R.L.Elsenbaumer

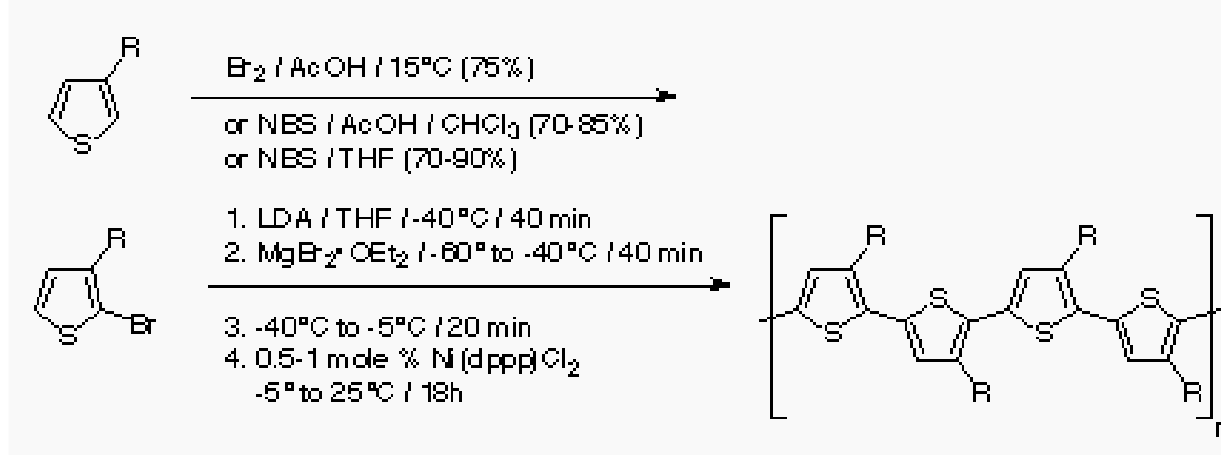
۳-۴-۱- روش شیمیایی

در مورد سنتز شیمیایی پلی(آلکیل تیوفن) گفته می‌شود که مزیت استفاده از این روش این است که می‌توان پلی(آلکیل تیوفن‌های) استخلاف شده با پیکربندی کاملاً منظم تولید کرد. از حدود سی سال پیش دانشمندان متعددی روی تولید پلی تیوفن در حلال تتراهیدروفوران و با استفاده از کاتالیزورهای استیل استونات مثل $\text{Pd}(\text{acac})_4$ و $\text{Ni}(\text{acac})_4$ کار کرده اند. اما سنتز پلی(آلکیل تیوفن) با استفاده از چند روش مشهور صورت می‌گیرد که در ذیل به چند نمونه معروف به طور اختصار اشاره می‌شود:

۳-۴-۱-۱- روش مک کالو

به طور خلاصه در این روش ابتدا برومواسیون آلکیل تیوفن اتفاق می‌افتد. سپس ترانس متالاسیون صورت می‌گیرد و بعد جفت شدن عرضی در حضور کاتالیزور نیکل، پلی(آلکیل تیوفن) را ایجاد می‌کند. پلی(آلکیل تیوفن) تولید شده از این روش HT - HT کامل است. مراحل این روش به صورت مبسوط در مراجع [۳۳ و ۳۴] آورده شده است که مکانیزم آن در شکل ۳-۳ نمایش داده شده است [۳۳ و ۳۴].

Mc Cullough method:

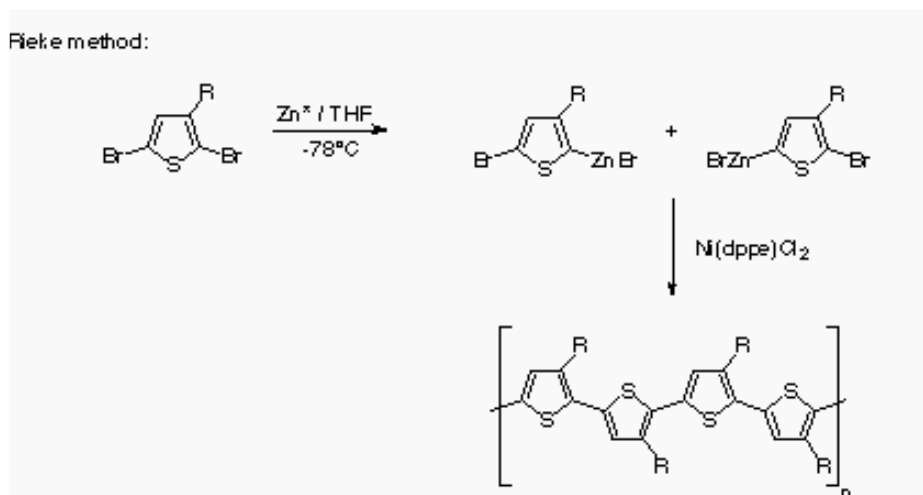


شکل ۳-۳-۳ مکانیزم روش مک کالو در تولید پلی آلکیل تیوفن [۳۳].

۳-۴-۱-۲- روش ریک^۱

این روش مشابه مک کالو است و تفاوت چندانی با روش قبلی ندارد. در این روش از $ZnCl_2$ به جای $MgBr_2$ در روش قبلی استفاده شده است و مکانیزم همان مکانیزم قبلی است. این مکانیزم در شکل

۳-۴ نمایش داده شده است [۳۳ و ۳۵ و ۳۶]



شکل ۳-۴- مکانیزم روش ریک در تولید پلی(آکیل تیوفن) [۳۳].

۳-۴-۱-۳- روش پلیمر شدن اکسایشی

مزیت این روش به دو روش قبلی این است که در دمای اتاق انجام می شود و در نتیجه فرایند ساده تری دارد. این مکانیزم با استفاده از تری کلرید آهن انجام می شود که می توان بعضی گونه های اکسندهی دیگر را جایگزین آن کرد. این روش نیز بهره بالای HT-HT دارد [۳۷]. مکانیزم این روش در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

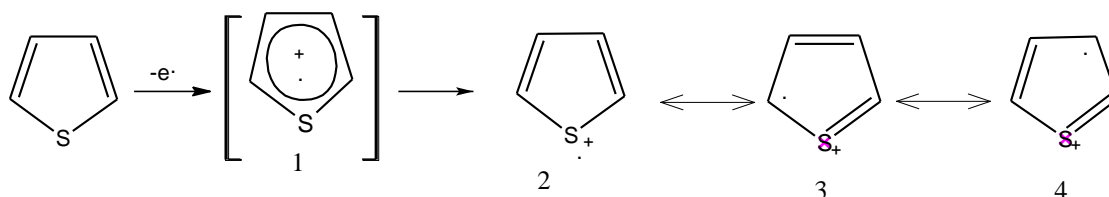
¹ Rieke

ادامه یابد. پلی تیوفن به روش الکتروشیمیایی در سال ۱۹۸۲ توسط تورلون^۱ و گارنیه^۲ تهیه شد [۴۰] و پس از آن بررسی‌های مختلف در مورد شرایط الکتروپلیمر شدن و همچنین خواص پلیمر حاصل و بررسی اثر عوامل مختلف بر الکتروپلیمر شدن توسط بسیاری از دانشمندان انجام گرفت.

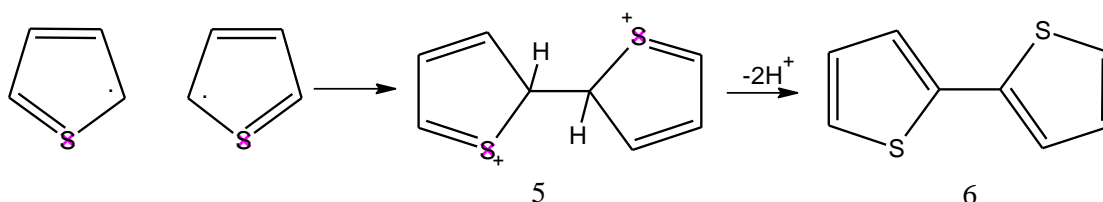
۳-۴-۲-۱- مکانیزم الکتروپلیمر شدن

مکانیزم پذیرفته شده برای الکتروپلیمر شدن به صورت زیر است:

در اثر اکسایش، مونومر یک الکترون از دست می‌دهد و یک رادیکال کاتیون به وجود می‌آید. این رادیکال کاتیون به سه شکل رزونانسی وجود دارد. محاسبات انجام شده روی این شکل‌ها نشان داده است که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت α نسبت به اتم گوگرد بیشتر از سایر موقعیت‌هاست [۴۱ و ۶۸]. بنابراین رادیکال کاتیون شماره ۳ اهمیت بیشتری دارد.



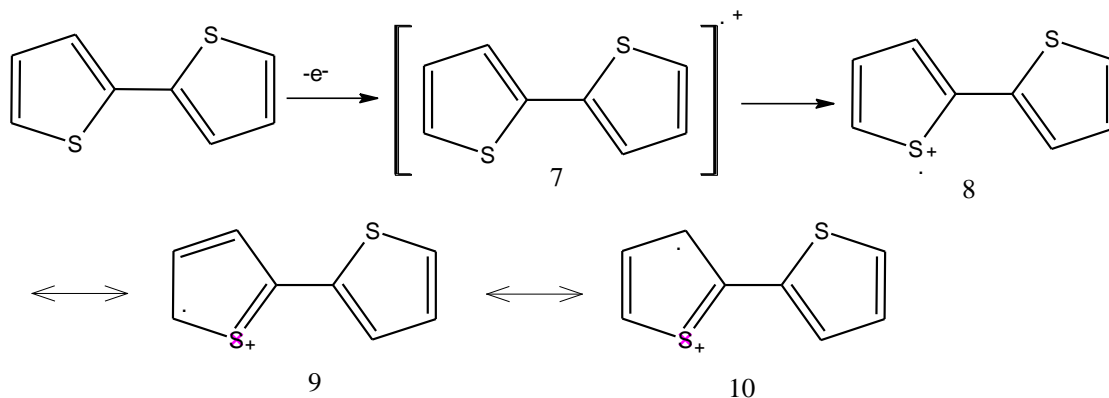
در مرحله بعد دایمر شدن اتفاق می‌افتد. دو رادیکال کاتیون (۳) از موقعیت α پیوند می‌یابند و پس از حذف دو پروتون دایمر خنثی به وجود می‌آید.



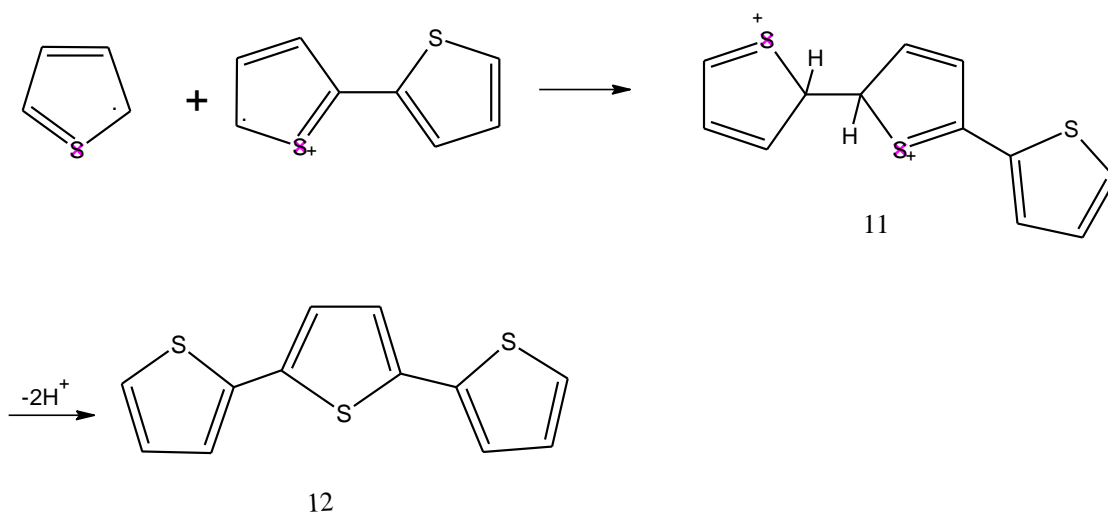
¹ G.Tourllon

² F.Garnier

سپس دimer در اثر اکسایش الکترون خود را از دست می‌دهد و باز هم سه فرم رزونانسی به وجود می‌آید که محاسبات نشان داده است که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت α نسبت به اتم گوگرد بیش از سایر موقعیت‌هاست، یعنی رادیکال کاتیون (۹) اهمیت بیشتری دارد.



رادیکال کاتیون (۹) می‌تواند از موقعیت‌های α و α' با مونومر سوم جفت شود و تری‌مر (۱۱) را به وجود آورد، که پس از حذف دو پروتون به تری‌مر خنثی (۱۲) تبدیل می‌شود [۴۲].



ادامه واکنش پلیمر شدن به همین ترتیب صورت می‌گیرد. جفت شدگی در موقعیت α ارجح است اما با افزایش طول زنجیر پلیمر چگالی الکترون در موقعیت α و β تغییر می‌کند و به تدریج مقدار آن در موقعیت β افزایش می‌یابد. از این رو با افزایش درجه پلیمر شدن امکان ایجاد پیوندهای α - β یا

$\beta - \beta$ نیز فراهم می‌شود [۲۳]. استخلاف در موقعیت β باعث مسدود شدن این موقعیت و هدایت واکنش الکتروپلیمر شدن به سمت موقعیت α است.

در فرایند الکتروپلیمر شدن، پلی‌تیوفن به صورت خنثی حاصل نمی‌گردد بلکه نتیجه پلیمر شدن ایجاد پلی‌تیوفن در حالت اکسید شده و رسانا است. تعداد الکترون‌هایی که هر مولکول از دست می‌دهد بین ۲ تا ۲/۷ است [۲۸]. چندین دلیل وجود دارد که این مکانیسم قابل قبول است. در وهله اول، این مکانیزم با مشاهدات رزونانس پارامغناطیس الکترون EPR که وجود یک رادیکال از نوع پای را نشان می‌دهد، مطابقت دارد. به علاوه حذف H از موقعیت β که این مکانیزم آن را پیشنهاد می‌نماید، با این واقعیت که pH محلول در حین پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد، مطابقت دارد. این مکانیزم همچنین در توافق با تعداد الکترون‌های مصرف شده در حین واکنش است. مطالعات کرونوجذبی نشان داده‌اند که رشد فیلم پلیمری دارای رابطه خطی با (زمان) t است و نه با $t^{1/2}$ لذا این موضوع نشان می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت در حین رشد فیلم، فرایند جفت شدن رادیکال کاتیون‌ها می‌باشد و نه فرایند نفوذ به سطح الکتروود [۲۳].

۳-۴-۲- اثر عوامل مختلف بر الکتروپلیمر شدن تیوفن

الکتروپلیمر شدن هتروسیکل‌ها تحت تاثیر چند متغیر است که از این میان می‌توان به اثر استخلاف، اثر حلال، اثر الکترولیت، غلظت واکنشگرها، دما، هندسه سل، شکل و جنس الکترودها و شرایط الکتریکی به کار رفته اشاره کرد. به دلیل وابستگی بسیاری از این عوامل به یکدیگر بررسی اثرات یک پارامتر به تنهایی ممکن نیست و بهینه کردن شرایط الکتروسنتز یک مساله پیچیده است که امروزه بخشی از تلاش‌های پژوهشگران را به خود معطوف کرده است.

الف) اثر استخلاف

وجود استخلاف در موقعیت ۳ نسبت به هترواتم تا حدود زیادی خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی پلیمر را تحت تاثیر قرار می‌دهد. استخلاف‌ها همچنین با تغییر پایداری رادیکال کاتیون اولیه رشد زنجیر پلیمر را کنترل می‌کنند. به عنوان مثال مطالعات رونکالی و گارنیه روی پلی(متیل تیوفن) در نیتروبنزن و Bu_4NPF_6 نشان داده است که وجود استخلاف در موقعیت ۳ هترواتم در مونومر تیوفن پتانسیل اکسایش مونومر را نسبت به تیوفن کاهش می‌دهد. همچنین رسانایی پلی(۳-متیل تیوفن) در مواردی حدود ۱۰۰ برابر رسانندگی پلی تیوفن به دست می‌آید که این احتمالاً به دلیل افزایش نظم در زنجیر در اثر ورود یک استخلاف در موقعیت ۳ است [۴۳ و ۴۴].

اشاره شد که یکی از معایب الکتروپلیمر شدن جفت شدن از موقعیت β است. جفت شدن از موقعیت β راستای پلیمر را از بین می‌برد که باعث افزایش اختلاف بین نوارهای ظرفیت و هدایت و کاهش رسانایی می‌شود. استخلاف دار شدن در موقعیت β مانع جفت شدن از موقعیت β می‌شود و بنابراین خاصیت کریستالی پلیمر افزایش می‌یابد [۴۳]. با این حال از ممانعت فضایی ایجاد شده به وسیله استخلاف‌های β نمی‌توان چشم‌پوشی کرد. از طرف دیگر استخلاف دار شدن در موقعیت β چگالی الکترونی هتروسیکل را بر حسب الکترون دهنده و الکترون‌کشنده بودن استخلاف تغییر می‌دهد.

ب) اثر حلال

حلال اثر مهمی بر ساختار و ویژگی‌های فیلم‌های پلی تیوفن دارد. حلال باید در عین این که ثابت دی‌الکتریک بالایی برای تامین رسانایی یونی الکترولیتی را تامین می‌کند؛ یک محافظ الکتروشیمیایی خوب در مقابل تجزیه شدن در پتانسیل‌های بالای مورد نیاز برای اکسایش حلقه باشد. رساناترین پلی تیوفن‌های به دست آمده در حلال‌های بی‌پروتون با ثابت دی‌الکتریک بالا و هسته دوستی کم مثل استونیتریل، بنزونتریل، نیتروبنزن و ... به دست آمده‌اند [۴۶].

ج) اثر دما

دمای الکتروپلیمر شدن بر سیستم مزدوج فیلم‌های پلیمری موثر است به این صورت که فیلم‌های تهیه شده در دمای 40°C نسبت به آن‌هایی که در دمای 5°C تهیه شده‌اند طول مزدوج کوتاه‌تری دارند [۴۵ و ۴۷].

د) الکترودها

از آنجایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح نقش تعیین کننده‌ای در ماهیت و قدرت پیوند بین پلیمر و الکتروود دارد، جنس الکتروودها پارامتری بحرانی در فرایند الکتروپلیمر شدن و همچنین در ویژگی‌های پلیمر حاصل به حساب می‌آید. الکترودهایی مثل پلاتین، طلا و همچنین الکترودهای اکسید قلع یا اکسید قلع ایندیم پوشیده شده با شیشه از جمله الکترودهایی است که در الکتروپلیمر شدن تیوفن به کار می‌رود. [۲۹].

بنابر آنچه که در خصوص اهمیت آلکیل تیوفن‌ها و الیگومرهای آن‌ها بیان گردید ما در این پایان نامه سعی داریم خواص ساختاری و الکترونی الیگومرهای تیوفن را به روش‌های مکانیک کوانتومی مطالعه و بررسی نماییم که در فصل بعدی ارائه خواهد گردید.

فصل چهارم

روش‌های محاسباتی

۴-۱- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی کاربرد تقریب‌های ریاضی و برنامه‌های کامپیوتری برای حل مسائل شیمیایی است. شیمی محاسباتی کوانتومی تمرکز خاص بر معادلات و تقریب‌های مشتق شده از انگاره‌های مکانیک کوانتومی است. به طور کلی روش‌هایی که در محاسبات شیمی کوانتومی به کار می‌روند چند دسته اند، که می‌توان به روش‌های مکانیک مولکولی، محاسبات نیمه تجربی^۱، روش‌های آغازین، نظریه تابعی چگالی و... اشاره کرد.

پس از بررسی‌هایی که دیراک^۲ با استفاده از قوانین فیزیکی و نظریه‌های ریاضی روی سیستم‌های شیمیایی انجام داد، شرودینگر^۳ یک معادله برای حل مسائل شیمیایی ارائه داد:

$$\mathbf{H} \psi = E \psi \quad (1-4)$$

در این معادله که به معادله شرودینگر معروف است عملگر هامیلتونی H و انرژی E و ψ تابع موج است عملگر هامیلتونی مجموع عملگر انرژی جنبشی و عملگر انرژی پتانسیل است:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (2-4)$$

که عملگر انرژی جنبشی و عملگر انرژی پتانسیل به عملگرهای زیر تفکیک می‌شوند:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ne} \quad (3-4)$$

T_n انرژی سینتیک هسته و T_e انرژی سینتیک الکترون‌ها و V_{nn} انرژی کولنی هسته و V_{ee} انرژی کولنی بین الکترون‌ها و V_{ne} انرژی کولنی بین الکترون‌ها و هسته است [۴۷-۴۹].

¹ Semi empirical

² P.A.M.Dirac

³ E. Schrödinger

حل این معادله منجر به کشف بسیاری از مسائل ناشناخته اتمی شد و شرودینگر و دیراک جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۳۳ را برای کشف شکل‌های جدید مفید از نظریه اتمی کسب کردند.

اما این معادله تنها برای سیستم‌های ساده تک‌الکترونی مثل اتم هیدروژن قابل حل است. حل معادله شرودینگر برای سیستم‌های چند الکترونی مشکل و یا حتی غیر ممکن است. تقریب‌هایی برای ساده‌تر کردن مسئله و حل آن ارائه شده است. این تقریب‌ها روش‌های گوناگون شیمی کوانتومی را برای حل سیستم‌های پیچیده شیمیایی فراهم می‌سازند [۴۷-۴۹]. با توجه به گستردگی مطالب در این زمینه و از آنجایی که در این پایان نامه از روش‌های آغازین و نظریه تابعی چگالی استفاده شده است. در بخش بعدی بحث مختصری درباره این روش‌ها ارائه خواهد شد.

۴-۲- روش‌های آغازین

ab initio یک اصطلاح لاتین به معنی از آغاز و از ابتدا است که از کلمه لاتین *ab* به معنی از و *initium* به معنی آغاز و شروع مشتق شده است [۵۰]. چنان‌که بیان شد معادله شرودینگر برای بررسی سیستم‌های شیمیایی ارائه شد. اما این معادله تنها برای هیدروژن و هیدروژن‌ماندها و به عبارتی برای سیستم‌های ساده تک‌الکترونی به طور دقیق قابل حل است و از نتیجه این معادله مقدار انرژی به دست می‌آید. چون معادله شرودینگر برای اتم‌های چندالکترونی یا سیستم‌های پیچیده غیرقابل حل است، از تقریب‌هایی برای ساده‌تر کردن این معادله و حل آن استفاده می‌شود. روش‌های آغازین شامل چند دسته از این تقریب‌هاست که به مهم‌ترین آن‌ها اشاره می‌شود:

تقریب بورن - اوپنهاইمر^۱

هسته‌ها از الکترون‌ها سنگین‌ترند، ($\frac{m_a}{m_e} \leq 1836$) بنابراین کندتر حرکت می‌کنند و در قیاس با الکترون‌ها تقریباً ثابت اند. تقریب بورن- اوپنهاইمر جداسازی جنبش الکترونی و هسته‌ای از یکدیگر و

¹ Born-Oppenheimer

بررسی جداگانه آن‌ها و حل معادله شرودینگر برای حرکت الکترونی است که این کار باعث ساده‌تر شدن حل معادله شرودینگر می‌شود [۴۸ و ۵۲].

تقریب LCAO^۱

در این تقریب فرض بر این است که یک اوربیتال مولکولی ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی‌اش است و در نتیجه تابع موج هر اوربیتال مولکولی ترکیب خطی توابع موج اتمی است [۴۸ و ۵۲].

تقریب هارتری - فاک^۲

عملگر هامیلتونی برای یک اتم n الکترونی به شکل زیر است:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (4-4)$$

که در این رابطه جمله اول شامل عملگرهای انرژی جنبشی n الکترون است. جمله دوم انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون‌ها و هسته‌ای با بار Ze' است و جمله آخر انرژی پتانسیل دافعه‌های بین الکترونی است. محدودیت $|i| > z$ از شمارش‌های تکراری جلوگیری می‌کند [۴۷-۴۹].

روش میدان خود سازگار^۳

به علت وجود دافعه‌های بین الکترونی معادله شرودینگر برای یک اتم جدایی پذیر نیست. در روش میدان خودسازگار هارتری-فاک هر الکترون در میدان هسته و میدان میانگین الکترون دیگر حرکت می‌کند.

معادله هارتری-فاک به صورت زیر تعریف می‌شود:

^۱ Linear Combination of Atomic Orbitals

^۲ Hartree - Fock

^۳ Self Consistent Field

$$F_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

(۵-۴)

در این معادله Φ_i تابع موج اسپین اوربیتال است و ε_i انرژی اوربیتالی اسپین اوربیتال است و F_i عملگر فاک است [۴۷-۴۹].

هر اسپین اوربیتال باید به وسیله حل معادله ۴-۵ با عملگر فاک مربوط به خود به دست می‌آید. هرچند، چون F_i وابسته به اسپین اوربیتال‌های $n-1$ الکترون دیگر است برای ساخت یک معادله هارتری-فاک لازم است که یکی قبلاً حل شده باشد و این یک معضل پیچیده در محاسبات ساختار الکترونی است و معمولاً یک حل تکراری و پی‌درپی انجام می‌شود تا زمانی همه حل‌ها خودسازگار شوند یعنی با حل جدید معادله تغییری در مقدار به دست آمده ایجاد نشود در اینجا محاسبات متوقف می‌شود. از این‌رو به این روش میدان خودسازگار می‌گویند.

به عبارت دیگر در روش میدان خودسازگار، یک سری آزمایشی از اسپین اوربیتال تنظیم می‌شود تا عملگر فاک ساخته شود. سپس معادله هارتری-فاک حل می‌شود و یک سری جدید از اسپین اوربیتال‌ها به دست می‌آید که برای ساخت عملگر اصلاح شده فاک استفاده می‌شود و باز معادله هارتری-فاک حل می‌شود. این حلقه محاسباتی آنقدر تکرار می‌شود و اصلاحات آنقدر ادامه می‌یابد تا سطحی از همگرایی در نتایج که رضایت‌بخش است حاصل شود [۴۷-۴۹ و ۵۲].

عیب بزرگ این روش در نظر نگرفتن اثرات همبستگی الکترونی است که باعث اختلاف نتایج به دست آمده از این تقریب با مقادیر دقیق تجربی است. یک تابع موج هارتری-فاک برهم‌کنش بین الکترون‌ها را تنها به طور میانگین در نظر می‌گیرد در حالی که باید برهم‌کنش‌های لحظه‌ای بین الکترون‌ها در نظر گرفته شود. حرکت‌های الکترونی به هم وابسته اند. اگر الکترونی در یک نقطه قرار بگیرد به دلیل دافعه‌ای که بین الکترون‌ها وجود دارد، الکترون‌های دیگر سعی می‌کنند در مسیر آن الکترون قرار نگیرند به این ویژگی همبستگی الکترونی می‌گویند و باید در محاسبات لحاظ شود.

روش‌های پیشرفته‌تر از تقریب هارتری-فاک مثل LCAO و CASSCF¹ و . . . در جهت کاهش این انحراف به کار رفته‌اند [۴۷]. (این روش‌ها مورد بحث ما در این پایان نامه نبوده است). اما نظریه جدیدتری که بهبود قابل ملاحظه‌ای در این زمینه ایجاد کرده است. نظریه تابعی چگالی است. اختلاف نتایج به دست آمده از نظریه تابعی چگالی با روش‌های آغازین بیش از ده درصد است.

برهم‌کنش آرایشی^۲

برای بررسی همبستگی الکترونی لحظه‌ای دو راه وجود دارد، یکی وارد کردن فاصله‌های بین الکترونی در تابع موج است که این روش تنها برای سیستم‌های با تعداد کم الکترون قابل اجراست. روش دیگر برهم‌کنش آرایشی است. وارد کردن تصحیح مرتبه اول و مرتبه‌های بالاتر (تصحیح‌های مربوط به نظریه اختلال) تابع موج باعث مخلوط شدن سهم‌هایی از آرایش‌های برانگیخته می‌شود که به آن برهم‌کنش آرایشی می‌گویند. برای محاسبه برهم‌کنش آرایشی از روش تغییر استفاده می‌شود. برای این کار باید یک مجموعه کامل از توابع پایه را انتخاب کرد که در عمل ممکن نیست و خود را به یک مجموعه پایه متناهی محدود می‌کنیم. اوربیتال‌های اتمی یا مولکولی به صورت ترکیب‌های خطی از عضوهای اوربیتال‌های اتمی یا مولکولی نوشته می‌شود و معادلات هارتری-فاک برای به دست آوردن ضرایب در این ترکیب‌های خطی حل می‌شوند. تعداد اوربیتال‌های به دست آمده برابر با تعداد توابع پایه به کار رفته است. پایین‌ترین اوربیتال‌ها از نظر انرژی اوربیتال‌های اشغال شده^۳ برای حالت پایه هستند، اوربیتال‌های اشغال نشده باقی مانده را اوربیتال‌های مجازی^۴ می‌نامند.

یک تابع موج واقعی در حقیقت ترکیبی از توابع آرایشی است.

محاسبه برهم‌کنش آرایشی CI منجر به تابع موج دقیق اتمی یا مولکولی می‌شود، اما در عمل مجموعه پایه متناهی و محدود است و کامل نیست. هرچند با یک مجموعه پایه متوسط نیز تعداد

¹ Complete Active Space Self Consistent Field

² Configuration Interaction, CI

³ Occupied Orbitals

⁴ Virtual Orbitals

توابع آرایشی به قدری زیاد می‌شود که محاسبات را به شدت وقت‌گیر می‌کند [۴۸ و ۴۹]. در هر صورت انتخاب یک مجموعه پایه متناسب با شرایط و امکانات راهکار مناسب رسیدن به یک پاسخ مطلوب است. با این وجود راهبرد اصلی حرکت به سمت روش‌های بهتر است.

۴-۳- نظریه تابعی چگالی

روش‌های آغازین به خصوص تقریب هارتری - فاک که با حل معادلات هارتری- فاک و به دست آوردن اسپین اوربیتال‌ها برای محاسبه ساختار الکترونی سیستم‌های چند الکترونی به کار می‌رود، همچنان توسط شیمی‌دانان کوانتومی در مقیاس وسیعی استفاده می‌شود. هرچند چنان‌که پیش از این آمد این نظریه نقص‌هایی نیز دارد که مقادیر به دست آمده با استفاده از محاسبات هارتری- فاک اختلاف قابل توجهی با نتایج تجربی دارد. از محدودیت‌های روش‌های آغازین، دشواری محاسبات و یا عدم نتایج صحیح با مولکول‌های پر اتم و یا با 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 چشم‌پوشی نیست. لذا نظریه 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. نظریه تابعی چگالی (DFT) بر خلاف نظریه‌های قبلی با چگالی احتمال الکترون آغاز شد. یک دلیل برای گسترش نظریه تابعی چگالی نیاز به محاسبات کمتر و از طرفی لحاظ کردن همبستگی الکترونی است. همچنین این روش برای مولکول‌های با اتم‌های زیاد توافق بسیار بالاتری با تجربه دارد. ایده اصلی نظریه تابعی چگالی این است که انرژی یک سیستم الکترونی می‌تواند در جمله‌هایی بر اساس چگالی احتمال الکترونی نوشته شود [۵۳].

نظریه تابعی چگالی پیش از این اساس تعدادی از مدل‌های تقریبی مفید مثل روش توماس- فرمی^۱، هارتری- فاک اسلیتر^۱ بود. نظریه تابعی چگالی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن^۲ استوار

^۱ Thomas-Fermi

است که نشان می‌دهد که تمام خواص حالت پایه یک دستگاه n الکترونی را می‌توان از روی چگالی حالت پایه آن به دست آورد و این که تابع انرژی حالت پایه دستگاه n الکترونی از اصل تغییر نسبت به چگالی پیروی می‌کند. در این نظریه چگالی ابر الکترونی به عنوان متغیر اساسی در نظر گرفته می‌شود و با توجه به این که چگالی تنها به سه متغیر مکان وابسته است ولی تابع موج تابع پیچیده‌تری از $3N$ متغیر مکان است که N تعداد ذرات است، پس کار کردن با چگالی به مراتب ساده‌تر از تابع موج است و این نظریه کارایی بیشتری خواهد داشت [۵۵].

والتر کوهن جایزه نوبل شیمی سال ۱۹۹۸ را به خاطر پیشرفت در نظریه تابعی چگالی کسب کرد.

تا اینجا مشخص شد که در نظریه تابعی چگالی انرژی حالت پایه بر اساس چگالی الکترونی تعیین می‌گردد. گام بعدی در توسعه نظریه تابعی چگالی انشقاق مجموعه‌ای از معادلات تک‌الکترونی بر اساس چگالی الکترونی است. شم^۳ و کوهن نشان دادند که انرژی الکترونی حالت پایه یک سیستم n الکترونی می‌تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (۶-۴)$$

در معادله ۶-۴ اولین جمله انرژی جنبشی الکترون‌ها است و دومین جمله جاذبه الکترون هسته و سومین جمله برهمکنش کولنی بین توزیع بار کل در Γ_1 و Γ_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، جمله آخر دقیقاً مشخص نیست که چگونه باید حساب شود. هر چند که قضیه 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 [۴۷].

¹ Slater

² Hohenberg -Kohn

³ L. 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 موضعی¹ (LDA) است [۴۷].

E_{xc} در این تقریب انرژی همبستگی تبدالی برای هر الکترون در یک محیط همگن از الکترون‌ها با دانسیته 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 مولکول‌های واقعی ندارند. برای محاسبه این ناهمگنی چگالی الکترون یک تصحیح غیر موضعی شامل گرادیان چگالی به انرژی همبستگی تبدالی اضافه می‌شود [۴۷].

LDA هنوز یکی از بهترین تقریب‌هایی است که در محاسبات نظریه تابعی چگالی به کار می‌رود و پیش‌بینی‌های آن در مورد ساختار، فرکانس‌های ارتعاشی، پایداری و . . . بسیار نزدیک به واقع است، هر چند خطاها در محاسبه 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 [۵۵-۵۶].

نظریه تابعی چگالی نسبت به تقریب هارتری-فاک نظریه پیشرفته‌تری است و نتایج به دست آمده از آن نزدیکی بیشتری به نتایج تجربی دارد؛ با این وجود اشاره شد که هنوز پژوهشگران در محاسبات خود از روش‌های آغازین استفاده می‌کنند. در این پایان‌نامه علاوه بر تقریب هارتری-فاک از روش‌های DFT نیز برای محاسبات استفاده شده است. از این نظر لازم است که بحثی در مورد انواع روش‌های DFT ارائه شود. روش‌های DFT که در محاسبات کوانتومی استفاده می‌شود، بسیار زیادند. در واقع آن دسته از پژوهشگران که تحقیقات خود را روی توسعه روش‌های نظریه تابعی چگالی متمرکز کرده اند، دائماً در حال بهینه سازی روش‌های قدیمی‌تر و ارائه روش‌های جدیدتر و کارآمدتر

¹ Local Density Approximation

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 معادله شرودینگر برای سیستم‌های چند الکترونی ارائه کند وجود ندارد اما تلاش‌ها هنوز ادامه دارد. روش‌های DFT پیچیده و گوناگون هستند، اما یک طبقه‌بندی تقریبی برای آن‌ها وجود دارد.

روش‌هایی که از تقریب LDA استفاده می‌کند. این روش‌ها در پیش‌بینی خواص ساختاری موفق اند. اما به جز این در مورد سایر خواص رضایت‌بخش نیستند.

روش‌هایی که از تقریب LDA همراه با فاکتور تصحیح گرادیان^۱ استفاده می‌شود. گرادیان در ریاضیات تابعی است که میزان تغییرات یک خاصیت را اندازه‌گیری می‌کند و این یعنی محاسبه غیریکنواختی چیزی که مغایر با فرض LDA یعنی یکنواختی چگالی الکترونی است. فاکتور گرادیان، غیریکنواختی چگالی الکترونی را اندازه‌گیری می‌کند. از این رو به آن فاکتور تصحیح گرادیان می‌گویند [۵۵].

روش‌هایی که تقریب هارتری - فاک را با یک تقریب DFT ترکیب می‌کنند که این ترکیب بعداً با یک تابع که شامل همبستگی الکترونی است ترکیب می‌شود. این روش‌ها به نام روش‌های هیبریدی شناخته می‌شود. در جدول ۴-۱ نام و مخفف چند نوع از مهمترین این روش‌ها بیان شده است.

^۱ Gradient Correct Factor

جدول ۴-۱- نام، نوع و مخفف تعدادی از روش‌های DFT [۵۶].

Name	Type	Acronym
Hartree-Fock-Slater	Hartree-Fock with local density approximation exchange	HFS
Vosko, Wilks, Nusair	Local Density Approximation	VWN
Becke correlation functional; Lee, Yang, Parr electron exchange functional	Gradient-corrected LDA functional	BLYP
Becke 3- term correlation functional: Lee, Yang, Parr exchange functional	Hybrid DFT	B3LYP
Perdew 1986 functional	Gradient-corrected LDA functional	P86
Becke 3- term correlation functional: Perdew correlation term	Hybrid DFT	P3P86
Modified Perdew-Wang one parameter hybrid for kinetics	Hybrid DFT	MPW1K

لازم به ذکر است که نام اکثر روش‌ها از نام پژوهشگرانی گرفته شده است که روی آن‌ها کار کرده اند. به عنوان مثال باب پار^۱ یک شیمیدان کوانتوم در دانشگاه کارولینای شمالی است. لی^۲ و یانگ^۳ دانشجویان او بودند. مقاله سال ۱۹۸۸ آن‌ها یکی از مقالات مرجع در دانش شیمی است که مکرراً مورد استناد قرار می‌گیرد، این مقاله با نام مقاله LYP ساخته می‌شود [۵۴] و همین نام بر روی یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های DFT قرار گرفته است که محصول کار این دانشمندان است.

¹ Bob Parr

² Lee

³ Yang

انتخاب یک روش DFT کار ساده‌ای نیست ولی چند رهنمود عمومی وجود دارد:

۱- B3LYP با یک مجموعه پایه مناسب ($6-31G^*$ و بهتر از آن) برای مولکول‌های آلی یک انتخاب خوب است اما برای ترکیبات شامل فلز مناسب نیست.

۲- BLYP برخلاف B3LYP مقادیر انرژی را برای ترکیبات شامل فلز به خوبی پیش‌بینی می‌کند اما برای مولکول‌های آلی انتخاب مناسبی نیست.

۳- در بهینه‌سازی هندسی هم روش‌های هیبریدی و هم روش‌های تصحیح گرادیان سطح بالایی از صحت را ارائه می‌کنند.

۴- BLYP و B3LYP هر دو برای بررسی چگالی بار در مولکول‌ها مناسب هستند.

۵- برای بررسی شیمی واکنش B3LYP مناسب‌تر است.

۶- MPW1K در مدل‌سازی سینتیک واکنش‌ها مناسب است برای بررسی حالت گذار انتخاب خوبی است اما برای مولکول‌های پایدار انتخاب بدی است [۵۵-۵۶].

این نکات کامل نیست و شیمیدانان محاسباتی همواره در تلاش برای بهبود روش و ارائه روش‌های جدیدتر و سودمندتر هستند. همواره انتخاب روش مناسب برای حل مسائل شیمی کوانتومی یک چالش برای شیمیدانان است. چالشی بین صحت و هزینه‌های محاسباتی وجود دارد. چون بیشتر شیمیدانان منابع محاسباتی نامحدود در اختیار ندارند و نیاز دارند که از روش‌های تقریبی استفاده کنند. این چالش برای نظریه‌پردازان تلاش برای پیشرفت تقریب‌های جدیدتر است که به شیمی واقعی اتم‌ها و مولکول‌ها نزدیک‌تر باشد.

۴-۴- مجموعه پایه

محاسبات کوانتومی ابتدا با استفاده از روش‌های آغازین و با استفاده از روش‌های عددی برای حل معادلات دیفرانسیل هارتری-فاک انجام می‌شد و اوربیتال‌های حاصل به صورت جدول‌هایی شامل توابع شعاعی به ازای مقادیر مختلف ارائه می‌گردید، بعداً روتان^۱ پیشنهاد کرد که اوربیتال‌های هارتری-فاک را به صورت ترکیب خطی از مجموع کاملی از توابع ساخته شده نشان دهند که به آن مجموعه توابع پایه می‌گویند [۴۷-۴۹]

$$\phi_i = \sum_k^M C_{ki} \chi_k \quad (7-4)$$

که در این رابطه χ_k مجموعه کاملی از توابع و C_{ki} ضریب بسط است که با روش تکرار به دست می‌آید. یک سری متداول از مجموعه‌های پایه، توابع نوع اسلیتر^۲، STO، هستند.

$$\chi_{\alpha, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (8-4)$$

r پارامتر شعاعی و θ و φ پارامتر فضایی و n, l, m اعداد درست و α نمای اوربیتال است که شامل مقادیر مثبت ممکن است و N از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$N = \left\{ (2\alpha/g)^{n+1/2} \right\} / \left\{ [(2n!)]^{1/2} \right\} \quad (9-4)$$

برای این که نمایش واقعاً دقیقی از اوربیتال‌ها به دست آوریم، لازم است تعداد نامتناهی از اوربیتال‌های اسلیتر را به دست آوریم که در عمل چنین کاری ممکن نیست و تنها به چند اوربیتال اسلیتر که به طور منطقی انتخاب شده اند و می‌توانند نتایج نسبتاً دقیقی را حاصل کنند بسنده می‌شود.

نوع دیگر از مجموعه پایه‌ها که موثرتر از نوع اسلیتر هستند، مجموعه توابع پایه نوع گاوسی^۱، GTO، است که با رابطه زیر تعریف می‌شوند:

¹ Roothaan

² Slater Type Orbitals, STO

$$\chi_{\alpha, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha x^2} \quad (10-4)$$

اگر $l_x = l_y = l_z = 0$ باشد، تابع گاوسی نوع s است. اگر $l_x + l_y + l_z = 1$ باشد تابع گاوسی نوع p و زمانی که $l_x + l_y + l_z = 2$ باشد، تابع گاوسی نوع d است [۴۷-۴۹ ۵۶].

در کل این دسته از مجموعه توابع پایه با زمان کمتر و امکانات سخت افزاری ساده تر پاسخ‌هایی دارند که هر چند به واقعیت نزدیک است اما خطاهای مهمی دارند. این دسته از مجموعه پایه‌ها که به نوعی مجموعه پایه‌های اولیه در شیمی کوانتومی محسوب می‌شوند، امروزه کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند و بنابراین به بحث بیشتری در مورد آن‌ها نمی‌پردازیم.

گروه دیگری از توابع پایه هستند که بیشترین کاربرد را دارند. این دسته بسیار قوی تر از مجموعه پایه‌های STO و GTO هستند، نتایج آن‌ها بسیار قوی تر است و البته هزینه‌های محاسباتی در آن‌ها بالاتر است. به این دسته از توابع پایه مجموعه توابع پایه ظرفیت چندقسمتی^۲ (SV) می‌گویند. نام دیگر آن‌ها مجموعه پایه نوع پاپل است که این نام به افتخار پروفسور جان پاپل^۳ (برنده جایزه نوبل شیمی سال ۱۹۹۸ به خاطر توسعه شیمی کوانتومی) به آن‌ها داده شده است [۵۳].

هر اوربیتال اتمی والانس نماینده دو نوع تابع پایه است، در حالی که هر اوربیتال اتمی لایه داخلی نماینده یک تابع پایه است. به عنوان مثال برای یک محاسبه SCF اتمی روی اتم کربن؛ یک تابع نماینده اوربیتال منقبض شده^۴ 1S است که لایه داخلی است و دو تابع برای 2S و دو تابع منقبض شده برای هر کدام از سه اوربیتال 2P در نظر گرفته می‌شود. برای ساخت تابع منقبض شده برای مثال برای مولکول متان مسیری که باید طی شود چنین است، ابتدا یک محاسبه SCF اتمی روی اتم کربن با استفاده از STO ها اجرا می‌شود تا بهترین توابع منقبض شده پیدا شود که نماینده STO های

¹ Gaussian Type Orbitals, GTO

² Split-Valence basis sets

³ John Pople

⁴ Contracted Orbital

1S و 2S و 2P باشند و سپس این توابع منقبض شده گاوسی در محاسبه SCF بعدی روی مولکول متان به کار می‌روند [۵۸].

نمای مجموعه پایه‌ها ترکیبی از چند عدد است، به عنوان مثال 3-21G در این مجموعه پایه عدد ۳ معرف تعداد اوربیتال‌های اولیه است که نماینده اوربیتال‌های اتمی لایه داخلی هستند. دو عدد بعدی نماینده اوربیتال‌های والانس هستند که عدد اول (در این جا ۲) نماینده تابع اوربیتال‌های والانس منقبض شده‌ای است که از دو تابع اوربیتال اولیه ساخته شده است و عدد دوم یک تابع اوربیتال اولیه منفرد^۱ است. اوربیتال اولیه در یک پیش محاسبه روی اتم‌ها بهینه می‌شود و مجموعه‌های مقبض شده بعداً در محاسبات مولکولی استفاده می‌شود [۵۳ و ۵۸].

افزودن توابع قطبش پذیر^۲

توابع قطبشی توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه‌ای (l) آن‌ها یک واحد بیش از آنچه است که در فضای اوربیتالی والانس اتمی ظاهر می‌شود (توابع d برای O, N, C و توابع p برای H) نماهای α این توابع به میزانی است که اندازه‌های شعاعی این توابع مشابه با اندازه‌های اوربیتال‌های والانس اولیه می‌شود. بنابراین آنها اوربیتال‌هایی نیستند که توصیفی از اوربیتال‌های والانس با یک واحد (مقدار l) بالاتر را فراهم کنند، این قبیل اوربیتال‌های والانس (با l بالاتر) از نظر شعاعی پخشیده‌تر هستند. نماد این توابع یک ستاره است که به مجموعه پایه افزوده می‌شود ستاره اول نشان اضافه شدن توابع نوع d و ستاره دوم نشان افزوده شدن توابع نوع p است و می‌توان این نمادها را به صورت نماد p, d در کنار مجموعه پایه نشان داد [۵۳ و ۵۹].

افزودن توابع نفوذی^۳

¹ Single Primitive Orbitals

² Polarization functions

³ Diffuse functions

نشانه دیگری که ممکن است در مجموعه پایه‌ها دیده شود علامت + است که یک تابع p بزرگتر به اتم‌های سنگین (به جز هیدروژن و هلیم) اضافه می‌کند و علامت + دوم یک تابع p بزرگتر به اتم‌های سنگین (به جز هیدروژن و هلیم) و یک تابع s بزرگتر به اتم‌های سبک (هیدروژن و هلیم) اضافه می‌کند. به این توابع، توابع نفوذی می‌گویند که برای بررسی آنیون‌ها و حالت‌های برانگیخته مناسب اند [۵۳ و ۵۷ و ۵۹].

با اضافه شدن هر کدام از این توابع، مجموعه پایه بزرگتر می‌شود و زمان مورد نیاز برای پاسخ‌گویی طولانی‌تر، سرعت محاسبات کاهش می‌یابد که نیاز به امکانات سخت‌افزاری بهتری دارد. همان بحثی که در مورد انتخاب روش‌های محاسباتی وجود دارد در خصوص انتخاب مجموعه پایه نیز مطرح است، یعنی انتخاب یک مجموعه پایه که هم با امکانات موجود و زمان پیش‌بینی شده مطابق باشد و هم صحت مطلوب را داشته باشد.

هر پژوهشگر با توجه به امکانات موجود، زمان در اختیار و سطحی از صحت نتایج که قابل قبول است باید به یک جمع‌بندی و توازن برسد.

انواع دیگری از مجموعه پایه‌ها نیز وجود دارند که نسبت به مجموعه پایه‌های قبلی سنگین‌تر اند و پیشرفت‌هایی در بعضی از پارامترها داشته‌اند. به عنوان مثال مجموعه پایه‌هایی وجود دارد که اثرات همبستگی الکترونی را تقریباً به طور کامل در نظر می‌گیرند؛ نتایج به دست آمده از این مجموعه پایه‌ها به شیمی واقعی بسیار نزدیک است و محاسبات با این توابع پایه به حل دقیق معادله شرودینگر نزدیک است اما روشن است که هزینه‌های محاسباتی آن‌ها نیز بسیار بالا است. از این جهت این گروه از مجموعه پایه‌ها مورد استفاده و موضوع بحث این پایان‌نامه نبوده است و بنابراین بحث بیشتری در مورد آن‌ها نخواهیم کرد.

۴-۵ - نرم‌افزارها

برای این که تصور اولیه‌ای از آنچه می‌خواهیم انجام دهیم داشته باشیم بایستی بهینه‌سازی مقدماتی روی مولکول‌های مورد نظر انجام دهیم این کار با نرم‌افزارهای گوناگونی انجام می‌گیرد که هر کدام ویژگی‌ها و قابلیت‌های مخصوص به خود را دارد. اما هدف نهایی آماده‌سازی فایل ورودی برای نرم‌افزار اصلی (گوسین) است. هر قدر این نرم افزارها توانمندتر باشند، شرایط بهینه‌تری برای شروع کار اصلی فراهم می‌شود و طبیعتاً زمان و هزینه‌های بعدی کاهش می‌یابد پس انتخاب یک نرم‌افزار خوب که قابلیت‌های بهتری برای بهینه‌سازی اولیه مولکول‌های مورد مطالعه دارد، ضروری است. در این پایان نامه برای بهینه سازی مقدماتی از دو نرم‌افزار Hyperchem و GaussView استفاده شده است که در ادامه توضیح مختصری برای آشنایی با آن‌ها ارائه می‌شود.

Hyperchem - ۱-۵-۴

هایپرکم یک نرم‌افزار محاسباتی است که با استفاده از آن ابتدا مولکول رسم شده و سپس محاسبات با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی روی آن انجام می‌گیرد. خواص مولکولی بسیاری را می‌توان با استفاده از این نرم‌افزار محاسبه کرد. نتایج محاسبات ذخیره شده در این نرم‌افزار به عنوان فایل ورودی گوسین استفاده می‌شود. این نرم‌افزار قابلیت‌های جالب دیگری هم دارد مثل بررسی طیف‌های ارتعاشی و . . . اما چون ما از این نرم‌افزار صرفاً جهت بهینه‌سازی مقدماتی هندسه مولکول استفاده کرده‌ایم، از بحث بیشتر در این مورد صرف‌نظر می‌کنیم. محاسبات اولیه با استفاده از نرم‌افزار Hyperchem8 و با استفاده از روش نیمه تجربی AM1 که یکی از روش‌های نیمه‌تجربی تعبیه شده در این نرم‌افزار است که در بهینه‌سازی به کار می‌رود، جزییات بیشتر روش AM1 در مرجع [۴۷] آورده شده است) انجام شده است [۶۰].

Gaussian Viewer (Gauss View) - ۲-۵-۴

Gauss View نرم افزاری است که خروجی‌های آن فایل ورودی به نرم‌افزار محاسباتی گوسین است. در واقع نقش یک واسطه را دارد. این نرم‌افزار نسبت به هایپرکم بسیار توانمندتر است، چون به

طور اختصاصی برای ساخت فایل‌های ورودی گوسین طراحی شده است. Gauss View علاوه بر این برای بررسی خروجی‌های گوسین نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع خروجی‌های گوسین را به صورت گرافیکی نمایش می‌دهد. در این نرم‌افزار این امکان وجود دارد که شکل مولکول مورد نظر را با عناصر و پیوندهایش طراحی کرد و بعد از انتخاب روش و مجموعه پایه و دیگر شرایط دلخواه، آن را ذخیره کرد. در این جا Gauss View، Z-ماتریس¹ (در مورد Z-ماتریس در ادامه بحث خواهد شد) را برای ورودی گوسین می‌سازد و ذخیره می‌کند. در گوسین می‌توان این فایل ذخیره شده را استفاده کرد. مزیت این نرم‌افزار نسبت به بعضی نرم‌افزارهای مشابه این است که به سرعت و به راحتی می‌توان مولکول (حتی مولکول‌های بسیار بزرگ) را رسم کرد. مزیت دیگر آن این است که می‌توان روش و مجموعه پایه و سایر شرایط مطلوب را انتخاب کرد. در این پایان نامه برای بهینه‌سازی مقدماتی و ساخت فایل‌های ورودی گوسین از نرم‌افزار Hyperchem8 در مراحل مقدماتی کار استفاده کرده‌ایم، اما در مراحل بعدی همه بهینه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار GaussView 3.07 [۶۰] انجام شده است.

۴-۵-۳- نرم‌افزار گوسین

گوسین یک نرم‌افزار محاسباتی شیمی کوانتومی است که برای محاسبه بسیاری از خواص مورد استفاده قرار می‌گیرد. گوسین توانایی محاسبه انرژی اوربیتالی، قطبش‌پذیری، ممان‌های چند قطبی، طول پیوند، زوایای پیوندی، ترموشیمی، انرژی‌های حالت پایه و حالت برانگیخته، سینتیک واکنش، شیمی واکنش، طیف‌های رامان، IR, NMR، آروماتیسیت و بسیاری دیگر از خواص مولکول را دارد و از این نظر بسیار نرم‌افزار توانایی است. گوسین محاسبات خود را با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی انجام می‌دهد. برای شروع یک محاسبه در گوسین باید چند مورد را مشخص کرد. در صفحه ورودی یک بخش مسیر وجود دارد که در آن باید شیمی مدل را مشخص کرد منظور از شیمی مدل

¹ Z-Matrix

روش محاسباتی (روش‌های مکانیک کوانتومی) و مجموعه پایه است [۵۷]. به جز این باید دستور محاسباتی را نیز مشخص کرد یعنی باید تعیین کرد که محاسبات روی انرژی، بهینه‌سازی، فرکانس، طیف‌های ارتعاشی و . . . انجام می‌گیرد. بخش دیگری وجود دارد که باید ویژگی‌های مولکول یعنی بار و چندگانگی آن را تعیین کرد و مهم‌تر از همه Z - ماتریس است. Z - ماتریس یک تقریب اولیه از ساختار مولکول است. در Z - ماتریس طول پیوند و زوایای پیوندی به طور تقریبی معین می‌شود و گوسین محاسبات خود را با این پیش فرض انجام می‌دهد. کاربر می‌تواند Z - ماتریس را با اطلاعاتی که خودش از مولکول دارد بنویسد و یا این که از اطلاعاتی که از نرم‌افزارهای دیگر به دست می‌آید (نرم‌افزارهایی که بهینه‌سازی مقدماتی انجام می‌دهند) استفاده کند. پس از این که همه این ویژگی‌ها مشخص شد محاسبات آغاز می‌شود.

در این پایان نامه از نرم افزار گوسین ۹۸ [۶۲] و نرم افزار گوسین ۲۰۰۳ [۶۳] استفاده شده است اما برای یکدستی و اطمینان بیشتر کلیه محاسبات نهایی با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۳ انجام شده است.

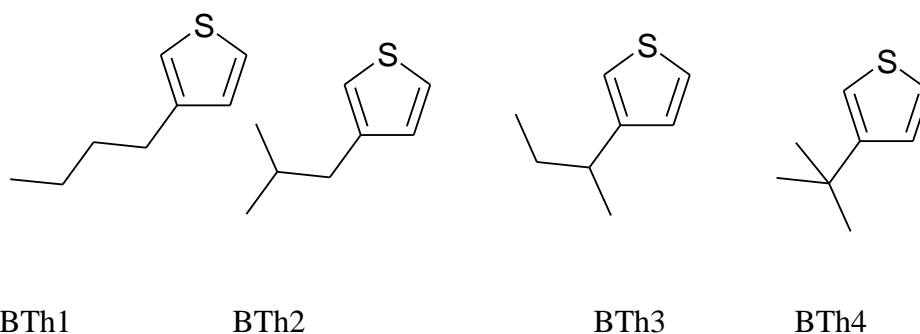
با توجه به مطالب بیان شده در این فصل و همچنین بر اساس امکانات سخت‌افزاری در دسترس و نیز زمان تعریف شده برای این پایان نامه دو سطح نظری برای محاسبات در نظر گرفته شد. مجموعه پایه $6-31G^{**}$ به عنوان یک مجموعه توابع پایه مناسب انتخاب شد. علاوه بر تقریب هارتری - فاک از میان روش‌های DFT روش B3LYP که همانطور که بیان شد برای مولکول‌های آلی مناسب است و سطح مطلوبی نیز دارد برای روش‌های محاسباتی انتخاب گردید. پس در مجموع دو سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ و $HF/6-31G^{**}$ برای محاسبات به کار رفته است. نتایج حاصل از این دو سطح نظری در فصل بعدی ارائه خواهد شد. چنان‌که بیان شد هر کدام از روش‌ها در مورد یک گروه از خواص نتایج دقیق‌تری را که به مقادیر واقعی نزدیک‌ترند، می‌دهند. از این رو ما با محاسبه و مقایسه نتایج دو روش می‌خواهیم به تحلیل درست‌تری از خواص مولکول‌های مورد بحث دست یابیم.

فصل پنجم

محاسبات و نتایج

۱-۵ - بهینه‌سازی هندسه مولکول‌ها

همان‌طور که قبلاً بیان شد، هدف ما بررسی اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری، الکترونی و الکتریکی پلی‌تیوفن است که این کار با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی انجام می‌گیرد. این محاسبات ابتدا روی مونومرها انجام می‌گیرد. هدف این است که بهترین ساختار مونومری برای تشکیل پلیمر شناخته شود. این مطالعه با بررسی مولکول‌های β -آلکیل‌تیوفن یا ۳-آلکیل‌تیوفن انجام شده است. اولین آلکیلی که به تیوفن استخلاف می‌شود، متیل است و دومین استخلاف اتیل که یک گروه متیلن اضافه دارد و طول استخلاف اندکی افزایش می‌یابد. سومین گروه آلکیلی که به تیوفن پیوند می‌یابد؛ پروپیل است. پروپیل تیوفن دو ایزومر دارد که لازم است هر دوی آن‌ها مورد توجه قرار گیرد. به همین ترتیب آلکیل‌تیوفن‌های بعدی ایزومرهای بیشتری هم دارند. اولین بررسی تحقیقاتی ما روی آلکیل‌تیوفن‌ها با این پرسش آغاز شد که آیا ایزومرهای یک آلکیل‌تیوفن خواص متفاوتی دارند یا این‌که کاملاً معادل هستند. به عبارت دیگر در صورت تایید تاثیر ایزومرهای استخلاف بر روی مولکول‌های مورد مطالعه، آن دسته از ایزومرهایی انتخاب شوند که پایداری بیشتری ایجاد نموده و در تمام مولکول‌هایی که دارای چند ایزومر هستند یک ایزومر واحد مورد ارزیابی قرار گیرد. لذا ۳- بوتیل تیوفن (BTh) را که تعداد ایزومر کمتری دارد برای این منظور انتخاب شد. ۳- بوتیل تیوفن چهار ایزومر دارد که در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱-۵- نمایش و نامگذاری ایزومرهای ۳- بوتیل تیوفن.

همان طور که از شکل ۵-۱ مشخص می‌شود از میان این چهار ایزومر ۳- بوتیل تیوفن دو ایزومر دارای حلقه تیوفن متصل به بوتیل نوع اول است (BTh1 و BTh2) و یکی به بوتیل نوع دوم (BTh3) و چهارمی به بوتیل نوع سوم (BTh4) پیوند یافته است. این بوتیل‌ها از نظر پایداری متفاوت هستند [۶۴-۶۵]. همچنین روشن است که اثرات فضایی این آلکیل‌ها متفاوت هستند. بنابراین انتظار می‌رود که این تفاوت‌ها بر خواص مونومر و نهایتاً پلیمر حاصل موثر باشند. محاسبات روی چهار ایزومر ۳- بوتیل تیوفن انجام گرفت و نتایج در جداول ۵-۱ و ۵-۲ آورده شده است.

جدول ۵-۱ مقایسه برخی خواص ایزومرهای ۳- بوتیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G** (انرژی‌ها برحسب هارتری و فاصله‌ها برحسب آنگستروم).

BThs	انرژی الکترونی	شکاف انرژی	طول پیوند استخلاف
BTh1	-۷۱۰/۲۸	۰/۰۴۱۴۵	۱/۵۰۸۹
BTh2	-۷۱۰/۲۷۲۳	۰/۰۴۵۹۲	۱/۵۲۳
BTh3	-۷۱۰/۲۷۸۴	۰/۰۴۷۲۲	۱/۵۱۶۳
BTh4	-۷۱۰/۲۷۶۵	۰/۰۴۴۲۱	۱/۵۳۳۶

جدول ۵-۲ مقایسه برخی خواص ایزومرهای ۳- بوتیل تیوفن در سطح HF/6-31G** (انرژی‌ها برحسب هارتری و فاصله‌ها برحسب آنگستروم).

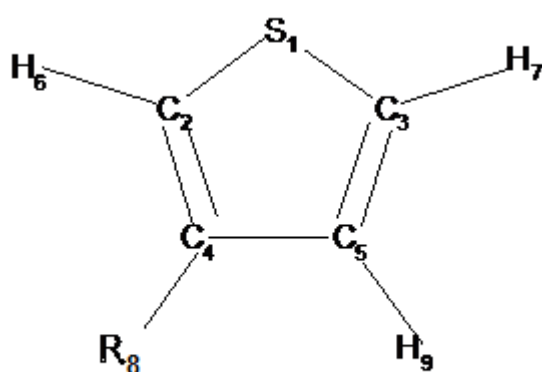
BThs	انرژی الکترونی	شکاف انرژی	طول پیوند استخلاف
BTh1	-۷۰۷/۴۵۲۴	۰/۴۶۱۶۴	۱/۵۰۷۹
BTh2	-۷۰۷/۴۴۲۳	۰/۴۵۲۴۴	۱/۵۲۳۶
BTh3	-۷۰۷/۴۵۰۰	۰/۴۶۱۰۸	۱/۵۱۴۹
BTh4	-۷۰۷/۴۴۶۷	۰/۴۵۴۶۱	۱/۵۳۲۷

در این جدول‌ها انرژی الکترونی و شکاف نواری و طول پیوند استخلاف از حلقه تیوفن آورده شده است. بررسی نتایج که با هر دو روش HF و B3LYP انجام شده است، نشان می‌دهد که ایزومر دارای استخلاف زنجیری و بدون شاخه (BTh1) از پایداری بیشتری برخوردار است. لذا ما جهت سهولت در مقایسه مولکول‌های متفاوت از اثرات شاخه‌دار شدن استخلاف بر خواص مونومرها صرف‌نظر می‌کنیم و بررسی‌های خود را صرفاً به آلکیل‌های راست زنجیر بدون شاخه یعنی آلکیل‌های نرمال معطوف می‌کنیم.

۵-۲- محاسبات مونومرها

اکنون مونومرهایی که می‌خواهیم روی آن‌ها محاسبات را انجام دهیم دقیقاً مشخص کرده‌ایم. این آلکیل‌ها از متیل شروع می‌شود و هر بار با افزایش یک گروه متیلن طول استخلاف به اندازه یک کربن افزایش می‌یابد. محاسبات بهینه‌سازی روی ساختار این مونومرها انجام می‌گیرد.

در شکل ۵-۲ نمایش یک مونومر ۳-آلکیل تیوفن که شماره گذاری روی آن انجام شده است نشان داده شده است.



شکل ۵-۲- نمایش نامگذاری ۳-آلکیل تیوفن.

طول پیوند و زوایای پیوندی در مطالعه خواص ساختاری همیشه از پارامترهای مهم در شیمی مولکول‌ها هستند و مطالعه این پارامترها به کشف رفتار و ویژگی‌های مولکول‌ها کمک می‌کند. آنچه در اینجا برای ما اهمیت دارد این است که استخلاف شدن آلکیل به تیوفن چه تاثیری بر طول پیوندها و زوایای پیوندی دارد. یک پارامتر مهم که در اینجا بررسی می‌شود، زاویه دووجهی^۱ است که در مطالعه پلیمرهای مزدوج نقش اساسی دارد. زاویه دووجهی، زاویه‌ای است که بین صفحه‌ی دو پیوند و صفحه‌ی پیوند سوم ایجاد می‌شود و معیاری از وجود یا عدم وجود پیچش^۲ در ساختار مولکول است. برخی از پارامترهای ساختاری مهم در مونومرهایی با استخلاف‌های متفاوت در جدول ۳-۵ ارائه شده است. جدول ۳-۵ شامل همه پارامترهای ساختاری نیستند بلکه فقط آن‌هایی را مورد توجه قرار می‌دهد که در فرایند پلیمر شدن مونومر یا در ساختمان نهایی آن و یا در مکانیزم رسانایی نقش موثری دارند. به عنوان مثال طول پیوند C-H در موقعیت α که پلیمر شدن از آن موقعیت آغاز می‌شود نسبت به طول سایر پیوندهای مولکول از اهمیت بیشتری برخوردار است. همچنین زوایای دووجهی در موقعیت α و همچنین در موقعیت استخلاف مورد توجه قرار گرفته‌اند.

جدول ۳-۵- برخی از پارامترهای ساختاری مونومرها در سطح B3LYP/6-31G** (طول پیوند بر حسب آنگستروم و زوایا بر حسب درجه است).

AThs	R ₁₃	R ₁₂	R ₃₇	R ₂₆	R ₄₈	D ₆₂₄₈
Th	۱/۷۳۲	۱/۷۳۱۸	۱/۰۸۵۵	۱/۰۸۵۵	۱/۳۷۹۷	۰
MTh	۱/۷۷۰۷	۱/۶۹۷	۱/۰۸۴۵	۱/۰۸۵۲	۱/۴۸۶	۰
ETh	۱/۷۶۷۸	۱/۶۹۸۳	۱/۰۸۴۴	۱/۰۸۵	۱/۴۸۷۴	-۰/۱۳۶۲
PrTh	۱/۷۷۱۶	۱/۶۹۵۷	۱/۰۸۴۱	۱/۰۸۴۹	۱/۴۸۰۸	۱/۹۰۵۱
BTh	۱/۷۷۲۸	۱/۶۹۴۶	۱/۰۸۴۷	۱/۰۸۳۹	۱/۴۷۹	۲/۰۷۸۹
PtTh	۱/۷۷۳۲	۱/۶۹۴۱	۱/۰۸۴۶	۱/۰۸۳۸	۱/۴۷۸	۱/۰۷۶۸
HzTh	۱/۷۷۳	۱/۶۴۹	۱/۰۸۴۴	۱/۰۸۳۶	۱/۴۷۷۵	۱/۹۸۲۵

* Rij نمایش طول پیوند بین اتم i و j.

* Dijkl نمایش زاویه دووجهی بین اتم‌های i, j, k, l.

¹ Dihedral Angle

² Torsion

قبلاً به این نکته اشاره شد که مکانیسم پلیمر شدن مونومرها برای تولید پلیمرهای مزدوج هم در روش‌های شیمیایی و هم در روش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از تشکیل رادیکال کاتیون‌ها صورت می‌گیرد و در مراحل رشد زنجیر ممکن است که چند رادیکال کاتیون ایزومر وجود داشته باشند. پلیمر شدن این ایزومرها به توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین در موقعیت‌های گوناگون حلقه بستگی دارد. از این‌رو بررسی بار الکتریکی و چگالی آن یک پارامتر اساسی در مطالعات پلیمرهای مزدوج از جمله پلی تیوفن است. مجدداً به این نکته اشاره می‌کنیم که هر چند چگالی بار الکتریکی در موقعیت α اساساً بیش از موقعیت β است و پلیمر شدن به همین دلیل از ناحیه α اتفاق می‌افتد اما با افزایش طول زنجیر چگالی بار در موقعیت‌های α و β تغییر می‌کند و این احتمال وجود دارد که پلیمر شدن از موقعیت β رخ دهد که در این صورت راستای^۱ زنجیر از دست می‌رود و رسانایی کاهش می‌یابد. اضافه شدن استخلاف در موقعیت β مانع بروز این مشکل است از این جهت لازم است که توزیع بار الکتریکی و چگالی آن را در مورد مونومرها (و بعداً الیگومرها) مشخص گردد. نتایج محاسبات چگالی و بار الکتریکی رادیکال کاتیون مونومرها در جدول ۵-۴ ارائه شده است.

جدول ۵-۴- بار الکتریکی (چگالی اسپین) رادیکال کاتیون‌های ۳- آلکیل تیوفن‌ها (RCs) در سطح B3LYP/6-31G**

RCs	S ₁	C ₃	C ₂	C ₅	C ₄
Th ⁺)۰/۱۱۰۴(-۰/۵۱۴۲)۰/۵۳۶۵(۰/۰۴۴)۰/۵۳۶۵(۰/۰۴۴)۰/۰۴۵(۰/۱۹۹۱)۰/۰۴۵(۰/۱۹۹۱
MTh ⁺)۰/۰۲۴(-۰/۴۹۸)۰/۴۴۷(۰/۲۳۵-)۰/۴۷۵(۰/۲۱۵-)۰/۱۲۶(-۰/۰۲۸-)۰/۲۳۶(۰/۱۴۶
ETh ⁺)۰/۰۳۲(-۰/۴۹۲)۰/۴۴(۰-/۲۳۸)۰/۴۸۴(۰/۲۱۸-)۰/۱۲۵(-۰/۰۳۴-)۰/۲۲۴(۰/۱۵۸
PrTh ⁺)۰/۰۱۲(۰/۴۸۷)۰/۴۶۵(۰/۲۴۵-)۰/۴۰۸(۰/۲۱۹-)۰/۱۳(-۰/۰۲۹-)۰/۲۳۵(۰/۱۴۷
BTh ⁺)۰/۰۰۱(-۰/۴۸۳)۰/۴۵۲(۰/۲۴۹-)۰/۳۸۶(۰/۲۲۱-)۰/۱۳۱(-۰/۰۲۷-)۰/۲۳۸(۰/۱۴۵
PtTh ⁺)۰/۰۰۶(-۰/۴۸)۰/۴۴(۰/۲۳۵-)۰/۳۶۸(۰/۲۲۳-)۰/۱۲۹(-۰/۰۲۷-)۰/۲۴(۰/۱۴۴
HzTh ⁺)۰/۱۲(-۰/۴۷۵)۰/۴۲۶(۰/۲۵۶-)۰/۳۵۱(۰/۲۲۶-)۰/۱۲۶(-۰/۰۲۷-)۰/۲۳۵(۰/۱۴۳

¹ Alignment

پارامتر دیگری که نقش مهمی در بررسی مولکول‌ها دارد انرژی اوربیتال‌های مولکولی است. قبلاً به اوربیتال‌های اشغال شده و مجازی اشاره شد. انرژی این اوربیتال‌ها محاسبه شده است اما آنچه در این میان اهمیت بیشتری دارد اوربیتال‌های پیشانی^۱ است. انرژی‌های اوربیتالی برای اولین اوربیتال اشغال نشده (LUMO) و آخرین اوربیتال اشغال شده (HOMO) در جدول ۵-۵ آورده شده است. از بررسی این اوربیتال‌ها اطلاعات مفیدی در مورد توانایی انتقال الکترون به دست می‌آید [۶۶-۶۸]. همچنین با اطلاعات به دست آمده از این انرژی اوربیتالی می‌توان شکاف نواری را محاسبه کرده و با دانستن شکاف نواری رسانایی مونومرها را با یکدیگر مقایسه کرد. شکاف نواری با استفاده از اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO تخمین زده می‌شود.

جدول ۵-۵- انرژی اوربیتال‌های پیشانی مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G**. (انرژی برحسب الکترون ولت است.)

AThs	HOMO	LUMO
Th	-۰/۰۴۸۷	۱/۱۲۶۳
MTh	-۰/۰۸۷۹	۱/۰۱۹۶
ETh	-۰/۱۱۶۴	۱/۰۱۳۶
PrTh	-۰/۱۱۲۱	۱/۰۱۵۵
BTh	-۰/۱۰۷۲	۱/۰۲۰۷
PtTh	-۰/۱۰۵۸	۱/۰۲۲۱
HzTh	-۰/۱۰۵	۱/۰۲۲۹

پارامتر دیگری که محاسبه آن در پلیمرهای رسانا اهمیت دارد پتانسیل یونش^۲ (IP) است. محاسبه پتانسیل یونش از این نظر اهمیت دارد که اولین گام در الکتروپلیمریزاسیون تشکیل رادیکال کاتیون‌ها از مونومرهای خنثی است و این فرایند یعنی از دست دادن یک الکترون و تبدیل مونومر خنثی به رادیکال کاتیون، به انرژی نیاز دارد. این انرژی، پتانسیل یونش نام دارد. انرژی‌های الکترونی انواع مونومر ۳-آلکیل تیوفن در جدول ۵-۶ آمده است.

^۱ Front Orbitals

^۲ Ionization potential

جدول ۵-۶- محاسبه انرژی الکترونی ۳- آلکیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب هارتری).

AThs	E_{ele} (neutral monomer)	E_{ele} (radical cation)
Th	-۵۵۳/۰	-۵۵۲/۷
MTh	-۵۹۲/۳	-۵۹۲/۰
Eth	-۶۳۱/۶	-۶۳۱/۳
PrTh	-۶۷۰/۹	-۶۷۰/۷
BTh	-۷۱۰/۳	-۷۰۹/۹
PfTH	-۷۴۹/۶	-۷۴۹/۳
HzTh	-۷۸۸/۹	-۷۸۸/۶

۵-۳- محاسبات الیگومرها

اولین قدم در محاسبات الیگومرها این است که آرایش مونومرهای آلکیل تیوفن در کنار یکدیگر در زنجیر الیگومر مشخص گردد. قبلاً اشاره شد که مطالعات انجام گرفته روی زنجیرهای منظم و تصادفی نشان داده است که رسانایی زنجیرهای منظم از زنجیرهای تصادفی بیشتر است و حتی به چندین برابر اختلاف هم می‌رسد. بنابراین واضح است که توجه ما به سمت زنجیرهای منظم جلب خواهد شد. اما در بین زنجیرهای منظم نیز آرایش‌های متفاوتی از مونومرها در زنجیر وجود دارد. پرسشی که در این جا مطرح خواهد بود این است که محاسبات باید روی کدام یک از این آرایش‌ها انجام گیرد. روشن است که بهتر است که همه آرایش‌ها بررسی شوند و محاسبات برای هر کدام به طور کامل انجام گیرد. اما باز هم همان چالشی که در ابتدای فصل به آن اشاره شد یعنی محدودیت امکانات و زمان وجود دارد، پس ما مجبور هستیم که دست به انتخاب بزنیم.

از بین سه ایزومر شکل ۱-۳ به نظر می‌رسد که ایزومر TT پایدارتر باشد و کمترین پایداری را ایزومر HH داراست. علت این است که در ایزومر TT استخلاف‌ها در دورترین حالت نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند پس کمترین اثرات فضایی و فشار زاویه‌ای را تحمل می‌کنند و لذا پایدارتر هستند. اما در HH استخلاف‌ها نزدیک‌ترین حالت را نسبت به یکدیگر دارند و ممانعت فضایی و فشار زاویه‌ای

زیادی را تحمل می‌کنند و پایداری کمتری دارند. محاسبات انجام شده نیز چنین پیش‌بینی را تایید می‌کند. در جدول ۵-۷ نتایج محاسبات دایمرهای ۳-متیل تیوفن آمده است.

جدول ۵-۷- محاسبه انرژی‌های الکترونی سه ساختار متفاوت دایمرهای ۳-متیل تیوفن (بر حسب هارتری).

Dimers	E_{ele} (HF/6-31G**)	E_{ele} (B3LYP/6-31G**)
HH	-۱۱۷۹/۵۲۲	-۱۱۸۳/۴۶۵
HT	-۱۱۷۹/۵۲۳	-۱۱۸۳/۴۶۷
TT	-۱۱۷۹/۵۲۴	-۱۱۸۳/۴۶۸

با اضافه شدن یک مونومر به دایمر ایزومرهای مختلفی قابل حصول است که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. دو تا از محتمل‌ترین ساختارها TT-HT و HT-HT می‌باشند که انرژی الکترونی محاسبه شده برای آن‌ها در جدول ۵-۸ مقایسه شده است.

جدول ۵-۸- محاسبه انرژی‌های الکترونی دو ساختار متفاوت تریمرهای ۳-آلکیل تیوفن (بر حسب هارتری).

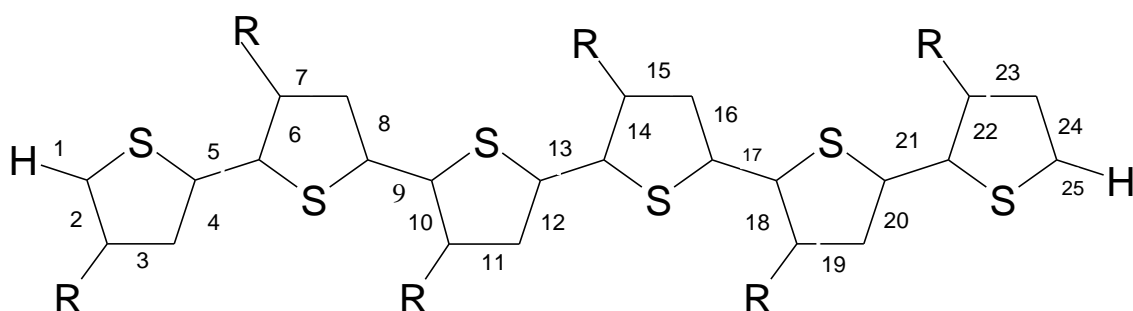
Trimers	E_{ele} (HF/6-31G**)	E_{ele} (B3LYP/6-31G**)
HT-HT	-۱۸۸۵/۶۱۲	-۱۸۹۲/۳۴۵
TT-HT	-۱۸۸۵/۸۱۶	-۱۸۹۲/۵۴۹

همان‌طور که از داده‌های جدول ۵-۸ مشخص است هر دو ساختار تریمر از پایداری خوبی برخوردار هستند. اما کارهای متعددی که پژوهشگران تجربی روی الیگومرهای منظم و تصادفی پلی(آلکیل تیوفن) انجام داده‌اند، نشان می‌دهد که الیگومرهای منظم از شرایط بهتری برای رشد زنجیر برخوردار هستند و همچنین خواص بهتری را برای پلیمرهای HT-HT که به عنوان PHT

شناخته می‌شوند تخمین زده‌اند [۶۹]. مطالعات پژوهشگران نشان داده است که PHT موثرترین سیستم طول مزدوج را دارد. همچنین مطالعات UV-Vis روی این پلیمر و پلیمرهایی که با آرایش‌های دیگر ساخته شده‌اند، نشان داده است که PHT بیشترین جذب ماکزیمم را چه در حالت محلول و چه در حالت جامد نشان می‌دهد. همچنین بالاترین نظم فضایی و بهبود قابل ملاحظه‌ای در رسانایی الکتریکی و نیز حلالیت برای PHT گزارش شده است و انتظار بر این است که ویژگی‌های مغناطیسی، بعضی از ویژگی‌های نوری و دیگر خواص فیزیکی نیز با استفاده از این ایزومر بهبود یابند [۶۹]. به هر صورت بیشتر کارهای تجربی انجام شده روی پلی(آلکیل تیوفن) با استفاده از ساختار HT-HT بوده است و به همین دلیل و از آنجایی که پژوهش‌های نظری در تلاش برای پیش‌بینی پژوهش‌های تجربی هستند، ما بر آن شدیم که تحقیقات خود را روی ساختار HT-HT متمرکز کنیم.

۶-۳-۱- محاسبات ساختاری

در مورد اهمیت بررسی پارامترهای ساختاری پیش از این بحث شد. در اینجا فقط به این نکته اشاره می‌کنیم که پارامترهای ساختاری ارائه شده آن‌هایی هستند که در سیستم مزدوج موثرند. نامگذاری طول پیوندها در شکل ۵-۳ نشان داده شده است.



شکل ۵-۳- نامگذاری پیوندهای سیستم مزدوج هگزامر. (پیوندهای دوگانه برای جلوگیری از ازدحام شکل نمایش داده نشده‌اند)

جدول ۵-۹- مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوتیوفن‌ها (مطابق نامگذاری شکل ۵-۳) در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب آنگستروم).

Bonds	Th	diTh	triTh	tetraTh	pentaTh	hexaTh
۱	۱/۰۸۵۵	۱/۰۸۳۲	۱/۰۸۲۳	۱/۰۸۱۸	۱/۰۸۱۶	۱/۰۸۱۴
۲	۱/۴۲۳۶	۱/۳۹۵۵	۱/۳۸۴۹	۱/۳۷۹۷	۱/۳۷۶۶	۱/۳۷۴۶
۳	۱/۳۷۹۷	۱/۳۹۰۸	۱/۴۰۱۲	۱/۴۰۶۹	۱/۴۱۰۶	۱/۴۱۳۱
۴	۱/۴۲۳۶	۱/۴۱۶۴	۱/۴۰۲۸	۱/۳۹۵۷	۱/۳۹۱۳	۱/۳۸۸۵
۵	۱/۰۸۵۵	۱/۴۰۵۸	۱/۴۱۳۹	۱/۴۲۲	۱/۴۲۸۱	۱/۴۳۲۱
۶	-	۱/۴۱۶۴	۱/۴۱۳۵	۱/۴۰۷۴	۱/۴۰۱۸	۱/۳۹۷۷
۷	-	۱/۳۹۰۸	۱/۳۸۱۸	۱/۳۸۶۳	۱/۳۹۱۳	۱/۳۹۵۴
۸	-	۱/۳۹۵۵	۱/۴۱۳۵	۱/۴۰۸۷	۱/۴۰۲۷	۱/۳۹۸۲
۹	-	۱/۰۸۳۲	۱/۴۱۳۹	۱/۴۰۹۵	۱/۴۱۳۴	۱/۴۱۷۹
۱۰	-	-	۱/۴۰۲۸	۱/۴۰۸۷	۱/۴۰۷۲	۱/۴۰۴۲
۱۱	-	-	۱/۴۰۱۲	۱/۳۸۶۳	۱/۳۸۶۷	۱/۳۸۹۴
۱۲	-	-	۱/۳۸۴۹	۱/۴۰۷۴	۱/۴۰۷۲	۱/۴۰۴
۱۳	-	-	۱/۰۸۲۳	۱/۴۲۲	۱/۴۱۳۴	۱/۴۱۴
۱۴	-	-	-	۱/۳۹۵۷	۱/۴۰۲۷	۱/۴۰۴
۱۵	-	-	-	۱/۴۰۶۹	۱/۳۹۱۳	۱/۳۸۹۴
۱۶	-	-	-	۱/۳۷۹۷	۱/۴۰۱۸	۱/۴۰۴۲
۱۷	-	-	-	۱/۰۸۱۸	۱/۴۲۸۱	۱/۴۱۷۹
۱۸	-	-	-	-	۱/۳۹۱۳	۱/۳۹۸۲
۱۹	-	-	-	-	۱/۴۱۰۶	۱/۳۹۵۴
۲۰	-	-	-	-	۱/۳۷۶۶	۱/۳۹۷۷
۲۱	-	-	-	-	۱/۰۸۱۶	۱/۴۳۲۱
۲۲	-	-	-	-	-	۱/۳۸۸۵
۲۳	-	-	-	-	-	۱/۴۱۳۱
۲۴	-	-	-	-	-	۱/۳۷۴۶
۲۵	-	-	-	-	-	۱/۰۸۱۴

*علامت (-) به معنی این است که آن پیوند در الیگومر وجود ندارد.

جدول ۵-۱۰ مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگومتیل تیوفن‌ها (مطابق نامگذاری شکل ۵-۳) در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب آنگستروم).

Bonds	MTh	diMTh	triMTh	tetraMTh	pentaMTh	hexaMTh
۱	۱/۰۸۵۲	۱/۰۸۳۵	۱/۰۸۲۷	۱/۰۸۲۳	۱/۰۸۲۱	۱/۰۸۲
۲	۱/۴۴۶۵	۱/۴۰۱	۱/۳۸۹۲	۱/۳۸۳۴	۱/۳۸	۱/۳۷۷۹
۳	۱/۴۰۳۵	۱/۳۹۶۷	۱/۴۰۶۳	۱/۴۱۱۹	۱/۴۱۵۴	۱/۴۱۷۸
۴	۱/۳۸۴۲	۱/۴۱۵۸	۱/۴۰۴۵	۱/۳۹۷۴	۱/۳۹۳۱	۱/۳۹۰۲
۵	۱/۰۸۴۵	۱/۴۰۷۹	۱/۴۱۵۷	۱/۴۲۴۱	۱/۴۳	۱/۴۳۴۲
۶	-	۱/۴۳۰۲	۱/۴۲۶۲	۱/۴۱۹۵	۱/۴۱۳۷	۱/۴۰۹۲
۷	-	۱/۴۰۱۷	۱/۳۸۷۵	۱/۳۹۱۲	۱/۳۹۵۷	۱/۳۹۹۶
۸	-	۱/۳۸۶۵	۱/۴۱۲	۱/۴۰۹	۱/۴۰۳۹	۱/۳۹۹۷
۹	-	۱/۰۸۳	۱/۴۱۶	۱/۴۱۰۹	۱/۴۱۴۴	۱/۴۱۸۸
۱۰	-	-	۱/۴۱۴۴	۱/۴۲۰۳	۱/۴۱۹۲	۱/۴۱۶۳
۱۱	-	-	۱/۴۱۰۸	۱/۳۹۲۱	۱/۳۹۱۴	۱/۳۹۳۵
۱۲	-	-	۱/۳۷۸۲	۱/۴۰۵۵	۱/۴۰۷۴	۱/۴۰۵۱
۱۳	-	-	۱/۰۸۲۲	۱/۴۲۴۶	۱/۴۱۵	۱/۴۱۵
۱۴	-	-	-	۱/۴۰۶۲	۱/۴۱۳۹	۱/۴۱۵۶
۱۵	-	-	-	۱/۴۱۶۲	۱/۳۹۷	۱/۳۹۴۲
۱۶	-	-	-	۱/۳۷۳۹	۱/۴۰۰۱	۱/۴۰۴۱
۱۷	-	-	-	۱/۰۸۱۸	۱/۴۳۰۴	۱/۴۱۹۷
۱۸	-	-	-	-	۱/۴۰۱۴	۱/۴۰۹۱
۱۹	-	-	-	-	۱/۴۱۹۴	۱/۴۰۱
۲۰	-	-	-	-	۱/۳۷۱۴	۱/۳۹۶۱
۲۱	-	-	-	-	۱/۰۸۱۵	۱/۴۳۴۴
۲۲	-	-	-	-	-	۱/۳۹۸۴
۲۳	-	-	-	-	-	۱/۴۲۱۶
۲۴	-	-	-	-	-	۱/۳۶۹۹
۲۵	-	-	-	-	-	۱/۰۸۱۳

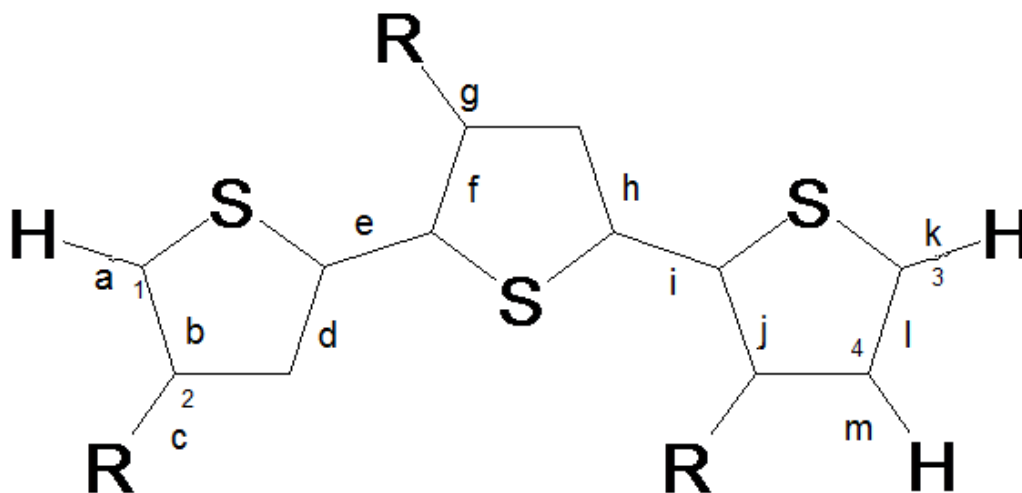
جدول ۵-۱۱ - مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگواتیل تیوفن‌ها (مطابق نامگذاری شکل ۵-۳) در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب آنگستروم).

Bonds	ETH	diETH	triETH	tetraETH	pentaETH	hexaETH
۱	۱/۰۸۵	۱/۰۸۳۷	۱/۰۸۲۹	۱/۰۸۲۴	۱/۰۸۲۲	۱/۰۸۲۱
۲	۱/۴۴۷۵	۱/۴۰۳	۱/۳۸۹۵	۱/۳۸۳۲	۱/۳۷۹۴	۱/۳۷۸
۳	۱/۴۰۲۶	۱/۳۹۵۳	۱/۴۰۶۱	۱/۴۱۲۴	۱/۴۱۶۹	۱/۴۱۷۹
۴	۱/۳۸۴۸	۱/۴۱۶۶	۱/۴۰۵۲	۱/۳۹۷۵	۱/۳۹۲۱	۱/۳۹۰۹
۵	۱/۰۸۴۴	۱/۴۰۹۸	۱/۴۱۷۸	۱/۴۲۶۹	۱/۴۳۴۱	۱/۴۳۵۳
۶	-	۱/۴۰۳۲	۱/۴۲۶۵	۱/۴۱۹۴	۱/۴۱۲۴	۱/۴۱۴۴
۷	-	۱/۴۰۴	۱/۳۸۹۲	۱/۳۹۲۶	۱/۳۹۷۹	۱/۳۹۹۷
۸	-	۱/۳۸۴۵	۱/۴۱۱	۱/۴۰۸۶	۱/۴۰۳۳	۱/۴۰۳۳
۹	-	۱/۰۸۳	۱/۴۱۹	۱/۴۱۱۸	۱/۴۱۵۸	۱/۴۱۵۸
۱۰	-	-	۱/۴۱۴۱	۱/۴۲۲۲	۱/۴۲۱۳	۱/۴۱۹
۱۱	-	-	۱/۴۱۲۹	۱/۳۹۲۹	۱/۳۹۲	۱/۳۹۳۳
۱۲	-	-	۱/۳۷۶۸	۱/۴۰۵۹	۱/۴۰۸۱	۱/۴۰۶۶
۱۳	-	-	۱/۰۸۲۲	۱/۴۲۷۶	۱/۴۱۷۲	۱/۴۱۵
۱۴	-	-	-	۱/۴۰۶۱	۱/۴۱۴۶	۱/۴۱۵۸
۱۵	-	-	-	۱/۴۱۸۲	۱/۳۹۷۹	۱/۳۹۴
۱۶	-	-	-	۱/۳۷۲۷	۱/۴۰۰۱	۱/۴۰۵۶
۱۷	-	-	-	۱/۰۸۱۸	۱/۴۳۱	۱/۴۲
۱۸	-	-	-	-	۱/۴۰۳۹	۱/۴۱۱۷
۱۹	-	-	-	-	۱/۴۲۰۲	۱/۴۰۱۱
۲۰	-	-	-	-	۱/۳۷۱۸	۱/۳۹۷۲
۲۱	-	-	-	-	۱/۰۸۱۵	۱/۴۳۵۲
۲۲	-	-	-	-	-	۱/۴۰۰۷
۲۳	-	-	-	-	-	۱/۴۲۲۵
۲۴	-	-	-	-	-	۱/۳۷۰۱
۲۵	-	-	-	-	-	۱/۰۸۱۴

جدول ۵-۱۲ - مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوپروپیل تیوفن‌ها (مطابق نامگذاری شکل ۵-۳) در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب آنگستروم).

Bonds	PrTh	diPrTh	triPrTh	tetraPtTh	pentaPrTh	hexaPrTh
۱	۱/۰۸۴۵	۱/۰۸۳۷	۱/۰۸۲۹	۱/۰۸۲۴	۱/۰۸۲۲	۱/۰۸۲۲
۲	۱/۳۸۴۲	۱/۴۰۳۹	۱/۳۹۱۴	۱/۳۸۳۵	۱/۳۸۰۳	۱/۳۷۸۲
۳	۱/۴۰۳۵	۱/۳۹۵۱	۱/۴۰۵	۱/۴۱۲۴	۱/۴۱۵۵	۱/۴۱۸
۴	۱/۴۴۶۵	۱/۴۱۶۸	۱/۴۰۶۲	۱/۳۹۷۶	۱/۳۹۳۹	۱/۳۹۱۷
۵	۱/۰۸۵۲	۱/۴۰۹۹	۱/۴۱۷۴	۱/۴۲۶۸	۱/۴۳۱	۱/۴۳۶۵
۶	-	۱/۴۳۱	۱/۴۲۷۳	۱/۴۱۹۶	۱/۴۱۶	۱/۴۲
۷	-	۱/۴۰۴۷	۱/۳۸۹۶	۱/۳۹۲۸	۱/۳۹۶۱	۱/۳۹۹۹
۸	-	۱/۳۸۴۳	۱/۴۱۱۱	۱/۴۰۸۵	۱/۴۰۵۲	۱/۴۰۶۰
۹	-	۱/۰۸۳	۱/۴۱۹۳	۱/۴۱۱۸	۱/۴۱۴۷	۱/۴۱۲۸
۱۰	-	-	۱/۴۱۵	۱/۴۲۲۳	۱/۴۲۲	۱/۴۲۱۰
۱۱	-	-	۱/۴۱۳۶	۱/۳۹۳۳	۱/۳۹۱۵	۱/۳۹۳۱
۱۲	-	-	۱/۳۷۶۷	۱/۴۰۵۷	۱/۴۰۸۷	۱/۴۰۷۸
۱۳	-	-	۱/۰۸۲۲	۱/۴۲۷۷	۱/۴۱۵۴	۱/۴۱۵۰
۱۴	-	-	-	۱/۴۰۶	۱/۴۱۶۵	۱/۴۱۶۰
۱۵	-	-	-	۱/۴۱۸۷	۱/۳۹۷۴	۱/۳۹۳۸
۱۶	-	-	-	۱/۳۷۲۴	۱/۴۰۱	۱/۴۰۶۹
۱۷	-	-	-	۱/۰۸۱۸	۱/۴۳۱۴	۱/۴۲۰۵۵
۱۸	-	-	-	-	۱/۴۰۳۵	۱/۴۱۳۱
۱۹	-	-	-	-	۱/۴۲۱	۱/۴۰۱۵
۲۰	-	-	-	-	۱/۳۷۱۴	۱/۳۹۸۵
۲۱	-	-	-	-	۱/۰۸۱۵	۱/۴۳۶۶
۲۲	-	-	-	-	-	۱/۴۰۳۲
۲۳	-	-	-	-	-	۱/۴۲۳۷
۲۴	-	-	-	-	-	۱/۳۷۰۷
۲۵	-	-	-	-	-	۱/۰۸۱۵

از میان تعداد بسیار زیاد زوایای دووجهی در الیگومرها آنهایی مد نظر هستند که نقش موثرتری در توسعه سیستم مزدوج دارند. لذا با توجه به نامگذاری پیوندها در شکل ۵-۴، مقادیر زاویه‌های دووجهی در دو انتهای زنجیر که به دلیل این که هنوز وارد سیستم مزدوج نشده‌اند احتمال پیش‌برای آن بیشتر است (D_{abc} و D_{klm}) و نیز زاویه‌ای که استخلاف با زنجیر می‌سازد (D_{efg}) به همراه دو زاویه‌ای دیگر در طول زنجیر مزدوج (D_{def} و D_{hij}) در جداول ۵-۱۳ الی ۵-۱۶ آورده شده‌اند.



شکل ۵-۴- نامگذاری پیوندهای تریمر ۳-آلکیل تیوفن.

جدول ۵-۱۳- مقادیر زوایای دووجهی در الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب درجه).

Oligo Ths	D_{abc}	D_{def}	D_{efg}	D_{hij}	D_{klm}
diTh	۰	۱۸۰	۰	۱۸۰	۰
triTh	۰	۱۸۰	۰	۱۸۰	۰
tetraTh	۰	۰/۰۰۰۱	-۰/۰۰۰۶	-۱۷۹/۹۹۱۳	۰
pentaTh	-۰/۰۰۰۳	۱۷۹/۹۹۸۷	-۰/۰۰۰۸	۱۷۹/۹۹۹	-۰/۰۰۰۳
hexaTh	-۰/۰۰۰۱	-۱۸۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۲	۱۸۰-/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۱

جدول ۵-۱۴ - مقادیر زوایای دووجهی در الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب درجه).

Oligo MThs	D _{abc}	D _{def}	D _{efg}	D _{hij}	D _{klm}
diMTh	-۰/۰۰۰۸	-۱۷۹/۹۹۸	۰/۰۰۳۴	-۱۷۹/۹۹۷۳	۰
triMTh	۰/۰۰۲۷	-۱۷۹/۹۷۶۳	۱۸۰/۰۰۱۳	-۱۸۰/۰۰۲۲	-۰/۰۰۰۱
tetraMTh	-۰/۰۰۰۴	۱۷۹/۹۹۶۲	-۰/۰۰۰۱	۱۷۹/۹۹۲۹	۰/۰۰۲۲
pentaMTh	-۰/۰۰۰۲	-۱۸۰/۰۳۰۴	-۰/۰۰۰۴	۱۸۰/۰۰۰۱	۰
hexaMTh	-۰/۰۰۰۴	-۱۸۰/۰۰۲	-۰/۰۰۰۲	-۱۸۰/۰۰۴۸	۰

جدول ۵-۱۵ - مقادیر زوایای دووجهی در الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب درجه).

OligoEThs	D _{abc}	D _{def}	D _{efg}	D _{hij}	D _{klm}
diETh	۱/۷۲۲۵	۱۷۹/۸۱۹۷	-۲/۲۲۵۶	۱۷۹/۳۴۲۸	-۰/۲۸۹
triETh	۱/۵۸۸۴	-۱۷۷/۹۶۳	-۲/۹۲۲	-۱۷۹/۹۴۷۴	-۰/۳۶۵۷
tetraETh	۱/۴۳۷۷	۱۷۳/۰۵۶۹	۱۷۹/۰۲۶۳	۱۷۴/۰۴۵۵	۰/۴۲۵۵
pentaETh	۱/۶۰۰۸	-۱۷۷/۸۲۵۶	-۰/۰۱۳۲	-۱۷۹/۵۸۳۹	۰/۰۱۱۴
hexaETh	۱/۱۱۹۸	-۱۷۹/۱۸۲	-۰/۰۱۵۵	۱۷۹/۸۳۰۹	-۰/۰۰۶۹

جدول ۵-۱۶ - مقادیر زوایای دووجهی در الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب درجه).

OligoPrThs	D _{abc}	D _{def}	D _{efg}	D _{hij}	D _{klm}
diPrTh	۱/۲۰۰۱	۱۷۹/۴۰۴۹	-۲/۵۴۱۶	۱۷۸/۵۸۴۷	۰
triPrTh	۱/۲۱۴۴	-۱۷۶/۰۸۳۷	-۲/۹۷۷۷	-۱۷۵/۹۷۴	-۰/۵۳۷۲
tetraPrTh	۱/۹۲۸۸	۱۷۲/۳۵۴۸	۱۷۸/۹۲۵۹	۱۷۳/۰۹۴۱	۰/۴۸۵۹
pentaPrTh	۱/۳۱۹۶	-۱۷۸/۵۴۰۸	۰/۰۶۹۵	-۱۷۹/۷۳۵۲	-۰/۰۲۱۴
hexaPrTh	۱/۵۲۳۶	-۱۷۷/۹۸۰۲	۱/۳۹۷۴	-۱۷۸/۴۶۲۱	-۰/۰۳۵۶

۵-۳-۲- محاسبات چگالی بار الکتریکی و چگالی اسپین

از آنجایی که چگالی بار الکتریکی و چگالی اسپین در موقعیت‌های گوناگون حلقه متفاوت است و این تفاوت در جریان رشد زنجیر موثر است بررسی این دسته از پارامترها اهمیت ویژه‌ای دارد. ما توجه خود را به مراکز یا اتم‌هایی معطوف می‌کنیم که در روند رشد زنجیر پلیمری موثرتر هستند و بار الکتریکی (چگالی اسپین) مربوط به اتم‌های داخل زنجیر که در روند فوق تاثیری ندارند و همچنین تغییرات بار الکتریکی و چگالی اسپین مربوط به اتم‌های استخلاف آورده نشده است. در همه‌ی زنجیرهای الیگومری که بررسی می‌شوند یک انتهای زنجیر مونومری وجود دارد که استخلاف در موقعیت β قرار دارد اما در انتهای دیگر زنجیر موقعیت β' قرار دارد که استخلاف در این موقعیت قرار نمی‌گیرد. این تفاوت در دو انتهای زنجیر از نظر خواص الکتریکی مقایسه شده است.

جدول ۵-۱۷ مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**.

Oligo Ths	$C_1(\alpha)$	$C_3(\alpha')$	$C_4(\beta')$
Th	-۰/۲۰۲۰(۰/۵۳۶۵)	-۰/۲۰۲۰(۰/۵۳۶۵)	-۰/۰۱۴۱(۰/۴۵۲)
DiTh	-۰/۲۴۰۶(۰/۳۱۲۳)	-۰/۲۴۰۶(۰/۳۱۲۳)	-۰/۰۴۰۶(-۰/۰۳۲)
TriTh	-۰/۲۵۷(۰/۲۰۶۸)	-۰/۲۵۷(۰/۲۰۶۸)	-۰/۰۴۶۷(-۰/۰۳۸)
TetraTh	-۰/۲۶۶۲(۰/۱۴۷۱)	-۰/۲۶۶۲(۰/۱۴۷۲)	-۰/۰۴۹۳(-۰/۰۳۳)
PentaTh	-۰/۲۷۲۱(۰/۱۰۹۳)	-۰/۲۷۲۱(۰/۱۰۹۳)	۰/-۰۵۰۷(-۰/۰۲۷)
HexaTh	-۰/۲۷۶۱(۰/۰۸۴۲)	-۰/۲۷۶۱(۰/۰۸۴۲)	-۰/۰۵۱۵(-۰/۰۲۲)

جدول ۵-۱۸ مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**.

Oligo MThs	$C_1(\alpha)$	$C_3(\alpha')$	$C_4(\beta')$
MTh	-۰/۲۱۵۵(۰/۴۷۴۵)	-۰/۲۳۵۶(۰/۴۴۶۷)	-۰/۰۲۸۲(-۰/۱۲۶۲)
diMTh	-۰/۲۷۸۱(۰/۳۵۶۵)	-۰/۲۴۴۲(۰/۲۸۲۵)	-۰/۰۶۵۷(-۰/۰۴۷۲)
triMTh	-۰/۳۰۰۴(۰/۲۴۶۳)	-۰/۲۶۰۴(۰/۱۷۹۷)	-۰/۰۶۹۴(-۰/۰۴۳۱)
tetraMTh	-۰/۳۱۲۷(۰/۱۸۱۶)	-۰/۲۶۹۳(۰/۱۲۲۳)	-۰/۰۷۰۹(-۰/۰۳۴۱)
pentaMTh	-۰/۳۲۰۱(۰/۱۳۹۶)	-۰/۲۷۵۱(۰/۰۸۷۴)	-۰/۰۷۱۴(-۰/۰۲۶۴)
hexaMTh	-۰/۳۲۵۲(۰/۱۱۰۵)	-۰/۲۷۸۹(۰/۰۶۴۸)	-۰/۰۷۱۸(-۰/۰۲۰۵)

جدول ۵-۱۹ مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**. B3LYP/6-31G**.

Oligo EThs	$C_1(\alpha)$	$C_3(\alpha')$	$C_4(\beta')$
ETh	-۰/۲۱۸۲(۰/۴۸۴۲)	-۰/۲۳۸(۰/۴۴۰۷)	-۰/۰۳۳۶(-۰/۱۲۴۸)
diETh	-۰/۲۸۰۲(۰/۳۶۱۹)	-۰/۲۴۵۲(۰/۲۷۲۴)	-۰/۰۶۷۴(-۰/۰۴۸۹)
triETh	-۰/۳۰۴۹(-۰/۲۴۷۱)	-۰/۲۶۰۶(۰/۱۷۲)	-۰/۰۷۱(-۰/۰۴۱۳)
tetraETh	-۰/۳۱۸۲(-۰/۱۷۹۰)	-۰/۲۶۹۷(۰/۱۱۸۳)	-۰/۰۷۲۲(-۰/۰۳۳۲)
pentaETh	-۰/۳۲۵۸(-۰/۱۲۸۹)	-۰/۲۸۰۳(۰/۰۹۸)	-۰/۰۷۳۹(-۰/۰۲۶۸)
hexaETh	-۰/۳۳۲۶(-۰/۱۱۱۸)	-۰/۲۸۵۱(۰/۰۶۵)	-۰/۰۷۴۳(-۰/۰۲۱)

جدول ۵-۲۰ مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**. B3LYP/6-31G**.

Oligo PrThs	$C_1(\alpha)$	$C_3(\alpha')$	$C_4(\beta')$
PrTh	-۰/۲۰۲(۰/۵۳۶۵)	-۰/۲۰۲(۰/۵۳۶۵)	-۰/۰۱۴۱(۰/۰۴۴۷)
diPrTh	-۰/۲۷۰۸(۰/۳۶۴۲)	-۰/۲۴۷۲(۰/۲۷۱۷)	-۰/۰۶۷۵(-۰/۰۵۰۲)
triPrTh	-۰/۳۰۳۲(۰/۲۵۳۴)	-۰/۲۶۲۷(۰/۱۷۱۵)	-۰/۰۷۱۱(-۰/۰۴۱۷)
tetraPrTh	-۰/۳۱۸۴(۰/۱۸۰۹)	-۰/۲۷۰۸(۰/۱۱۷)	-۰/۰۷۱۴(-۰/۰۳۳۴)
pentaPrTh	-۰/۳۲۷۸(۰/۱۴۲۱)	-۰/۲۸۳۵(۰/۰۸۶۷)	-۰/۰۷۲۸(-۰/۰۲۷)
hexaPrTh	-۰/۳۳۱۹(۰/۱۰۱۱)	-۰/۲۹۱۴(۰/۰۸۴۱)	-۰/۰۷۳۵(-۰/۰۱)

۵-۳-۳- محاسبات الکترونی

نتایج محاسبات مربوط به انرژی اوربیتال‌های پیشانی برای الیگومرهای خنثی و رادیکال

کاتیون‌های مربوط در ادامه ارائه می‌شود. همچنین پتانسیل‌های یونش محاسبه شده‌اند که نتایج آن

ارائه می‌گردد.

جدول ۵-۲۱- انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب الکترون ولت)

Oligo Ths	Neutral Forms		Rdical Cations	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
Th	-۰/۲۲۹۱	۰/۹۶۳۸	-۰/۳۵۴۳	۰/۱۱۳۷
diTh	-۱/۲۶۱۵	۰/۴۷۴	-۰/۵۵۶۲	۰/۳۱۰۷
triTh	-۰/۴۶۱۲	۰/۵۳۵۸	-۰/۲۴۶۸	۰/۵۳۸۵
tetraTh	-۰/۰۲۲۳	۰/۴۴۶۵	-۰/۶۰۱۱	۰/۱۴۶۴
pentaTh	-۰/۲۲۲۳	۰/۳۵۰۵	-۰/۱۹۲۹	۰/۵۳۴۹
hexaTh	-۰/۲۲۲۳	۰/۳۵	-۰/۱۶۲۷	۰/۰۶۰۴

جدول ۵-۲۲- انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب الکترون ولت).

OligoMThs	Neutral Forms		Rdical Cations	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
MTh	-۰/۰۸۷۹	۱/۱۰۱۹۶	-۰/۳۸۳۱	۰/۰۴۱۴
diMTh	-۱/۰۸۹	۰/۶۰۰۳	-۰/۰۰۴۳	۰/۱۸۴۸
triMTh	-۰/۲۶۶۴	۰/۶۴۵۷	-۰/۰۸۵۷	۰/۰۰۱۱
tetraMTh	-۰/۷۳۱۷	۰/۰۳۱۳	-۰/۰۷۳۲	۰/۳۷۸۸
pentaMTh	-۰/۳۲۳۵	۰/۳۵۶۹	-۰/۰۳۲۴	۰/۱۴۹۹
hexaMTh	-۰/۰۲۳۴	۰/۵۲۰۸	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۸۲

جدول ۵-۲۳- انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب الکترون ولت).

OligoEThs	Neutral Forms		Rdical Cations	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
ETh	-۰/۱۱۶۴	۱/۰۱۳۶	-۰/۰۳۰۷	۰/۴۰۱۱
diETh	-۰/۸۵۷۴	۰/۰۱۰۸	-۰/۴۳۳۷	۰/۰۸۴۳
triETh	۰-۵۷۵۵	۰/۰۰۰۵	-۰/۳۷۸۲	۰/۵۷۵۵
tetraETh	-۰/۰۶۴۵	۰/۴۸۸۴	-۰/۰۸۲۴	۰/۲۹۵۸
pentaETh	-۰/۰۳۱۸	۰/۱۱۷۵	-۰/۰۷۳۷	۰/۰۳۱
hexaETh	-۰/۱۷۴۴	۰/۲۰۱۶	-۰/۲۰۲۲	۰/۰۱۳۶

جدول ۵-۲۴- انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب الکترون ولت).

OligoPrThs	Neutral Forms		Rdical Cations	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
PrTh	-۰/۱۱۲۱	۱/۰۱۵۵	-۰/۳۸۳۱	۰/۰۴۱۴
diPrTh	-۰/۹۸۸	۰/۲۹۸۸	-۰/۰۱۲۵	۰/۰۵۶۳
triPrTh	-۰/۴۴۶۵	۰/۴۹۶۹	-۰/۵۱۶۷	۰/۰۰۳۳
tetraPrTh	-۰/۴۳	۰/۳۷۹	-۰/۱۰۱	۰/۱۰۹۴
pentaPrTh	-۰/۴۱۹۶	۰/۱۶۹	-۰/۰۴	۰/۰۱۷۷
hexaPrTh	-۰/۱۸۲۹	۰/۰۷۵۴	-۰/۲۹۳	۰/۰۱۴۳

جدول ۵-۲۵- انرژی الکترونی الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب هارتری).

OligoThs	E _{ele} (neutral monomers)	E _{ele} (radical cations)
Th	-۵۵۳/۰	-۵۵۲/۷
diTh	-۱۱۰۴/۸	-۱۱۰۴/۶
triTh	-۱۶۵۶/۶	-۱۶۵۶/۴
tetraTh	-۲۲۰۸/۵	-۲۲۰۸/۲
pentaTh	-۲۷۶۰/۳	-۲۷۶۰/۱
hexaTh	-۳۳۱۱/۸	-۳۳۱۱/۹

جدول ۵-۲۶- انرژی الکترونی یونش الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب هارتری).

OligoMThs	E _{ele} (neutral monomers)	E _{ele} (radical cations)
MTh	-۵۹۲/۳	-۵۹۲/۰
diMTh	-۱۱۸۳/۵	-۱۱۸۳/۲
triMTh	-۱۷۷۴/۶	-۱۷۷۴/۴
tetraMTh	-۲۳۶۵/۷	-۲۳۶۵/۵
pentaMTh	-۲۹۵۶/۹	-۲۹۵۶/۶۷
hexaMTh	-۳۵۴۸/۰	-۳۵۴۷/۸

جدول ۵-۲۷- انرژی الکترونی الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب هارتری).

OligoEThs	E_{ele} (neutral monomers)	E_{ele} (radical cations)
Eth	-۶۳۱/۶	-۶۳۱/۳
diETh	-۱۲۶۲/۱	-۱۲۶۱/۸
triETh	-۱۸۹۲/۵	-۱۸۹۲/۳
tetraETh	-۲۵۲۳/۰	-۲۵۲۲/۸
pentaETh	-۳۱۵۳/۵	-۳۱۵۳/۲
HexaETh	-۳۷۸۳/۹	-۳۷۸۳/۷

جدول ۵-۲۸- انرژی الکترونی الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G** (برحسب هارتری).

OligoPrThs	E_{ele} (neutral monomers)	E_{ele} (radical cations)
PrTh	-۶۷۰/۹	-۶۷۰/۷
DiPrTh	-۱۳۴۰/۷	-۱۳۴۰/۵
TriPrTh	-۲۰۱۰/۵	-۲۰۱۰/۳
TetraPrTh	-۲۶۸۰/۳	-۲۶۸۰/۱
PentaPrTh	-۳۳۵۰/۰	-۳۳۴۹/۸
HexaPrTh	-۴۰۱۹/۸	-۴۰۱۹/۹۹۶

در این فصل داده‌های محاسبات مونومرها و الیگومرهای ۳-آلکیل تیوفن‌ها ارائه شد، در فصل

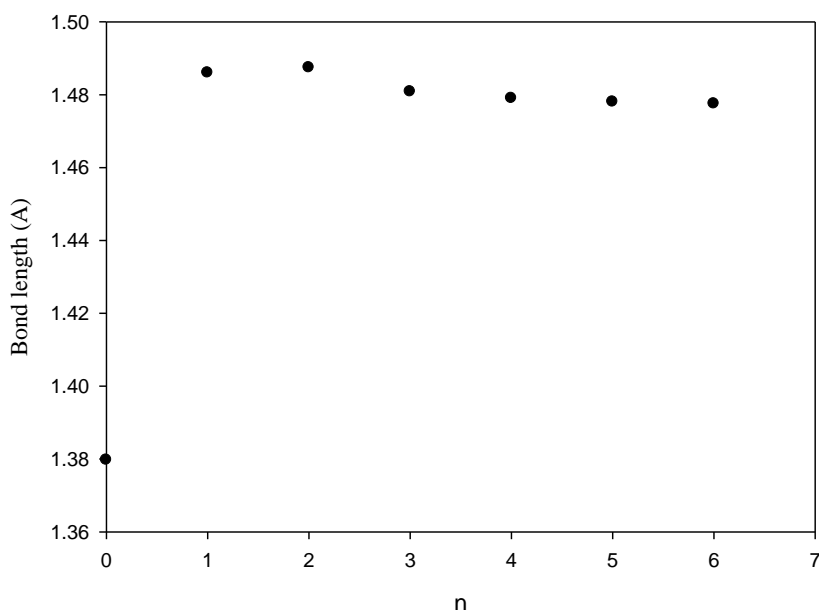
بعدی به تحلیل و بررسی این نتایج پرداخته خواهد شد.

فصل ششم

بحث و نتیجه گیری

۱-۶ بررسی مونومرها

همان طور که در فصل پنجم اشاره گردید ساختارهای ۳-متیل تیوفن تا ۳-هگزیل تیوفن با استفاده از هر دو روش (HF و B3LYP) و مجموعه پایه $6-31G^{**}$ بهینه گردید. بررسی ساختار مونومرها که نتایج آن در جدول ۵-۳ آمده است نشان می‌دهد که اتصال گروه آلکیل به تیوفن موجب تغییر طول پیوندها در مولکول می‌گردد. طول پیوند استخلاف - حلقه‌ی (R₄₈) مونومر در مقایسه با طول پیوند هیدروژن - حلقه افزایش می‌یابد که البته این بدیهی است چون گروه آلکیل جایگزین هیدروژن شده است. با تغییر نوع استخلاف در موقعیت مذکور طول پیوند استخلاف حلقه تغییر می‌کند که این تغییرات در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است. با ملاحظه شکل ۱-۶ مشخص می‌شود که اثر افزایش استخلاف آلکیل بر طول پیوند در موقعیتی که گروه آلکیل به حلقه مونومر متصل می‌شود بسیار زیاد است. جالب است که با افزایش طول استخلاف طول پیوند استخلاف - حلقه کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد که علت این امر اثرات فضایی است. در واقع، افزایش خطی طول استخلاف آلکیل نرمال اثر افزایش ناگهانی طول پیوند در موقعیت استخلاف - حلقه را کمی تعدیل می‌کند. همان‌طور که از شکل ۱-۶ مشخص است این تغییر اندک است و با افزایش گروه‌های متیلن بعدی به استخلاف پروپیل، در طول پیوند استخلاف - حلقه تغییری مشاهده نمی‌شود.



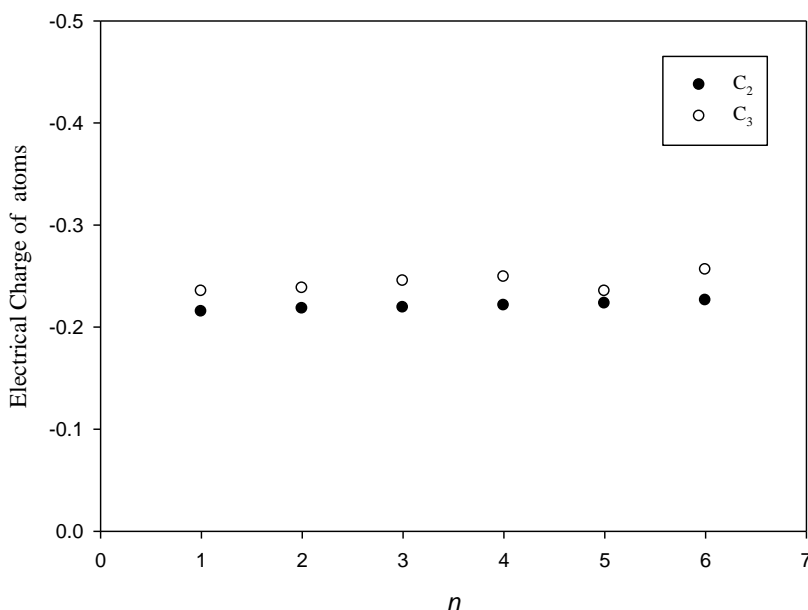
شکل ۶-۱- نمایش طول پیوند استخلاف - حلقه (R₄₈) در مونومرهای ۳- آلکیل تیوفن (n تعداد گروه متیلن در استخلاف است) در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب آنگستروم).

مولکول تیوفن دارای یک عنصر تقارن C₂ است که طول پیوندهای متقارن آن با هم برابر هستند. بعد از اضافه شدن گروه آلکیل به حلقه‌ی تیوفن طول پیوند کربن - گوگرد که به موقعیت استخلاف نزدیک‌تر است (R₁₂) در مقایسه با طول پیوند کربن - گوگرد دورتر از استخلاف (R₁₃) افزایش می‌یابد. که این به دلیل تاثیری است که استخلاف بر مولکول دارد و تقارن آن را کاهش می‌دهد. همچنین طول پیوند کربن - هیدروژن در دو موقعیت α و α' افزایش می‌یابد. نتایج جدول ۳-۵ نشان می‌دهد که با افزایش طول استخلاف تغییر قابل ملاحظه‌ای در طول پیوندهای مولکول مشاهده نمی‌شود. بررسی محاسبات حاصل از دو روش محاسباتی همین نتیجه را تایید می‌کنند.

در جدول ۴-۵ مشاهده می‌شود که بار الکتریکی در موقعیت‌های α و α' با یکدیگر برابرند و همین‌طور در موقعیت‌های β و β' نیز این تساوی در مولکول تیوفن دیده می‌شود که این به دلیل تقارن در مولکول است. با اضافه شدن استخلاف در موقعیت β تیوفن این تقارن از بین رفته و تساوی بار الکتریکی در موقعیت‌های α و α' و نیز β و β' از بین می‌رود. از بررسی جدول ۴-۵ مشخص

می‌شود که با اضافه شدن استخلاف چگالی بار الکتریکی و نیز چگالی اسپین افزایش می‌یابد. با افزایش طول استخلاف، چگالی بار در سمتی که استخلاف قرار دارد در مقایسه با سمت دیگر که استخلاف وجود ندارد کاهش می‌یابد. همچنین در مورد همه مونومرها چگالی بار در موقعیت‌های α و α' نسبت به موقعیت‌های β و β' بیشتر است. در فصل سوم و در بررسی مکانیزم پلیمر شدن بیان شد که رشد زنجیر از موقعیتی اتفاق می‌افتد که چگالی بار در آن بیشتر است پس روشن است که رشد زنجیر در مونومرهای آلکیل تیوفن نمی‌تواند از موقعیت β رخ دهد و از میان موقعیت‌های α و α' یعنی کربن‌های $C_2(\alpha)$ و $C_3(\alpha')$ چگالی بار در موقعیت کربن $C_3(\alpha')$ بیشتر است پس رشد زنجیر از موقعیت $C_3(\alpha')$ که در واقع کربن دور از استخلاف است اتفاق می‌افتد. این نتیجه با محاسباتی که سایر پژوهشگران انجام داده‌اند هم‌خوانی دارد [۴۰]. با افزایش طول استخلاف، بار الکتریکی و چگالی اسپین در هر دو سمت مولکول افزایش می‌یابد. اما شیب تغییرات که در ابتدا زیاد است به تدریج کاهش می‌یابد. که احتمالاً به دلیل این است که گروه‌های متیلن بعدی که به استخلاف اضافه می‌شوند در فاصله دورتری نسبت به حلقه و پیوندهای آن قرار دارند لذا تاثیر کمتری دارند.

شکل ۶-۲ نمودار توزیع بار الکتریکی در موقعیت اتم‌های $C_2(\alpha)$ و $C_3(\alpha')$ که چگالی بار الکتریکی بیش از سایر موقعیت‌ها است و احتمال رشد زنجیر از این موقعیت‌ها بیش از سایر موقعیت‌های حلقه است را بر حسب افزایش طول استخلاف نشان می‌دهد. مشخص است که اختلاف چگالی بار الکتریکی در مونومرهای گوناگون اختلاف زیادی ندارد اما همین اختلاف کم نیز کاهش می‌یابد و شیب نمودار به صفر نزدیک می‌شود. همچنین در شکل ۶-۲ مشخص است که چگالی بار الکتریکی در موقعیت اتم $C_3(\alpha')$ برای همه مونومرها از چگالی بار الکتریکی در موقعیت اتم $C_2(\alpha)$ بیشتر است. پس احتمال رشد زنجیر پلیمر از موقعیت اتم $C_3(\alpha')$ بیشتر خواهد بود.



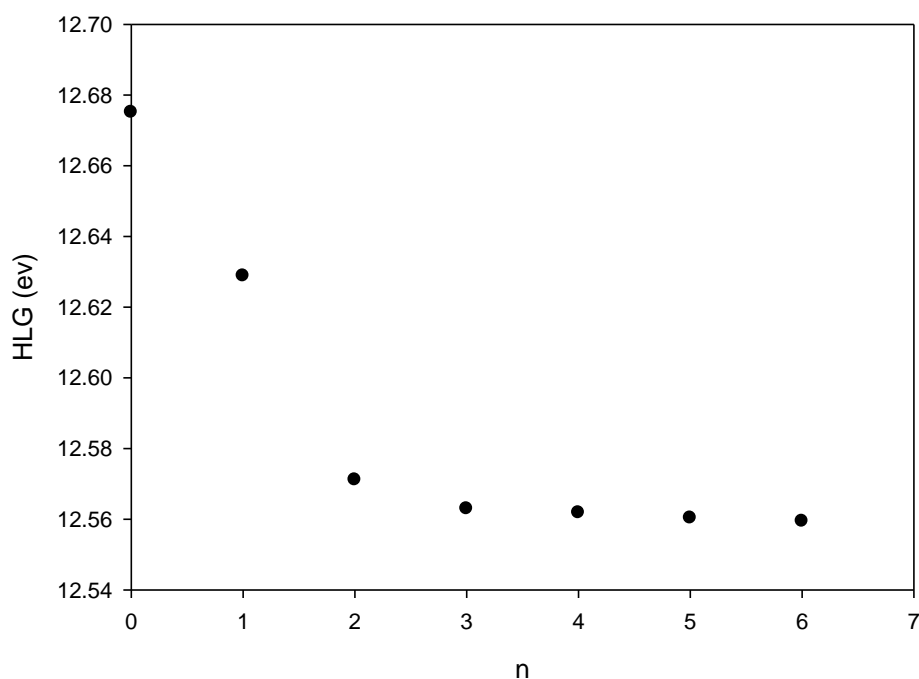
شکل ۶-۲- نمایش تغییرات بار الکتریکی در موقعیت اتم C_3 (α') و اتم C_2 (α) رادیکال کاتیون مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G**.

بررسی محاسبات انرژی اوربیتالی مونومرها و پارامترهای مربوط در جدول ۵-۵ و نیز در جدول ۶-۱ نشان می‌دهد که با اضافه شدن استخلاف به تیوفن سطح انرژی HOMO افزایش می‌یابد و از طرف دیگر سطح انرژی LUMO کاهش می‌یابد لذا موجب کاهش شکاف انرژی می‌گردد. در جدول ۶-۱ پتانسیل یونش نیز آورده شده است.

جدول ۶-۱- مقایسه شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G** (بر حسب الکترون ولت).

AThs	HLG	IP
Th	۱/۱۷۵	۰/۳۱۲۸
MTh	۱/۱۰۷۵	۰/۳۰۱۶
Eth	۱/۱۳	۰/۲۹۸۸
PrTh	۱/۱۲۷۶	۰/۲۹۶۶
BTh	۱/۱۲۷۹	۰/۲۹۵۲
PtTh	۱/۱۲۷۹	۰/۲۹۴۴
HzTh	۱/۱۲۷۹	۰/۲۹۳۶

شکل ۳-۶ روند تغییرات شکاف‌های انرژی (HOMO-LUMO (HLG) را در مقایسه با افزایش طول استخلاف‌ها در مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن نشان می‌دهد در این شکل مشاهده می‌شود که شکاف نواری متناسب با افزایش طول استخلاف کاهش می‌یابد ولی تغییرات آن بعد از استخلاف پروپیل قابل ملاحظه نمی‌باشد.

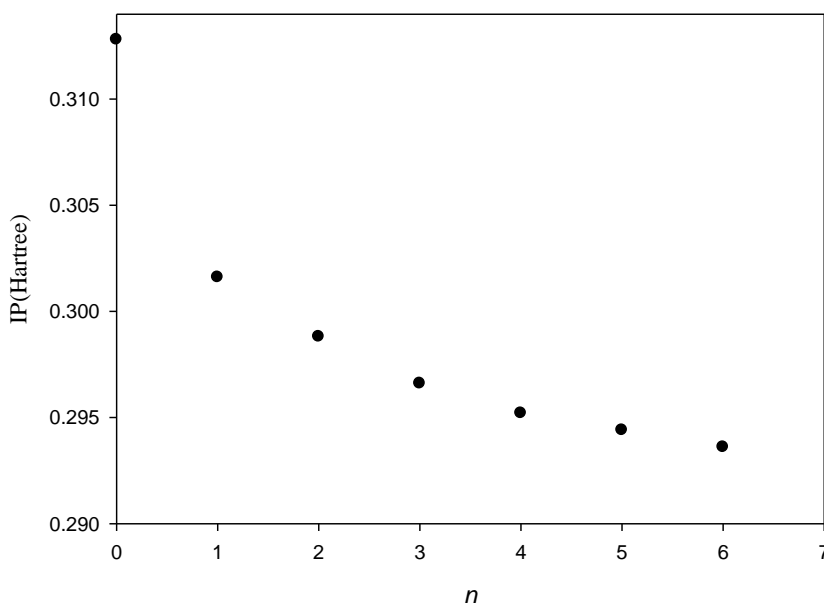


شکل ۳-۶-۲ نمایش شکاف نواری (الکترون ولت) مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح HF/6-31G**.

این روند که با دو روش محاسباتی تایید شده است نشان می‌دهد هر چند افزایش طول استخلاف باعث کوچکتر شدن شکاف نواری و در نتیجه افزایش رسانایی می‌شود اما در استخلاف‌های بلندتر از پروپیل که گروه‌های متیلن در فاصله دورتری به حلقه قرار می‌گیرند، شکاف انرژی تغییری نمی‌کند. این رفتار با رفتار مشاهده شده در مورد چگالی بار الکتریکی نیز مشابه است.

بررسی نتایج جدول ۵-۶ نشان می دهد که رادیکال کاتیون‌ها از مونومرهای خنثی ناپایدارترند. البته روشن است که یک مولکول خنثی همواره از کاتیونش پایدارتر است. همچنین جدول ۵-۶ نشان می دهد که با افزایش طول استخلاف انرژی الکترونی افزایش می یابد که علت آن افزایش تعداد اتم‌های مولکول است.

از بررسی پتانسیل یونش ۳-آلکیل تیوفن‌ها نیز به نتیجه تقریباً مشابهی خواهیم رسید. در واقع بررسی نمودار شکل ۶-۴ و جدول ۶-۱ نشان می دهد که برای یونیزاسیون تیوفن و ۳-آلکیل تیوفن-هایی که استخلاف کوتاه‌تری دارند به انرژی بیشتری نیاز داریم که با بلندتر شدن استخلاف انرژی مورد نیاز برای یونیزاسیون کاهش می یابد و در ۳-آلکیل تیوفن‌هایی که استخلاف بلندتر دارند میزان انرژی یونش تغییر چندانی نمی کند.



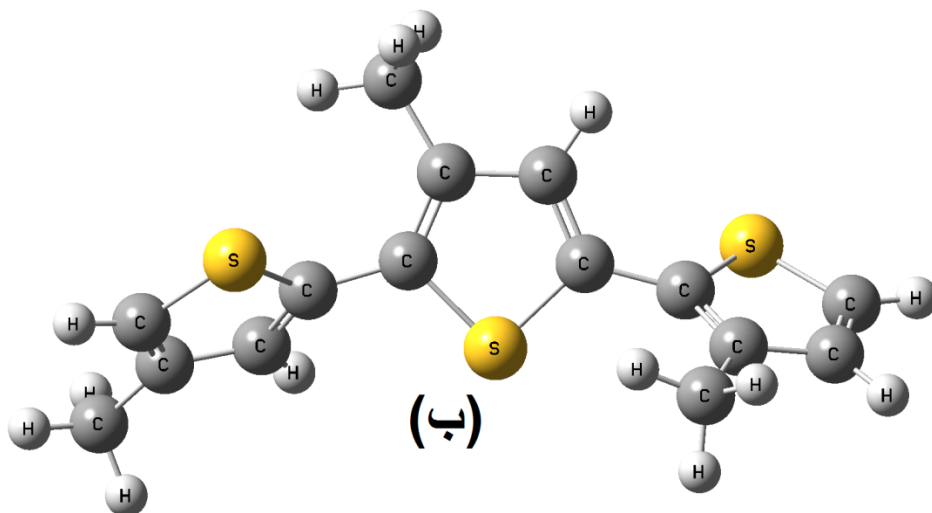
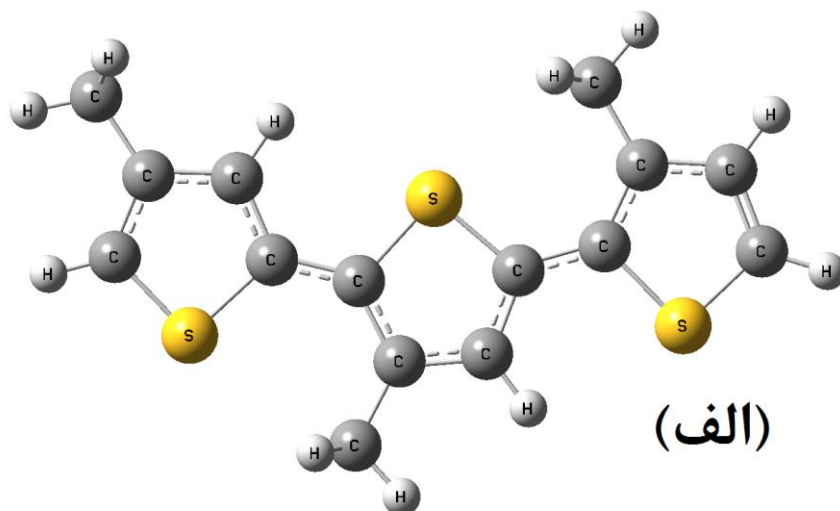
شکل ۶-۴ نمایش تغییرات پتانسیل یونش (هارتری) مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح B3LYP/6-31G**.

بررسی نتایج حاصل از محاسبات انجام شده بر روی ساختار مونومرها در جدول ۵-۳ نشان می دهد که حضور استخلاف در مونومر تیوفن اگرچه موجب تغییر در پارامترهای ساختاری نظیر طول

پیوند و زوایای مولکول می‌گردد ولی افزایش طول زنجیر استخلاف بر خواص ساختاری تاثیر قابل ملاحظه‌ای نداشته و از این رو ما در بررسی اثر استخلاف در الیگومرها توجه خود را روی استخلاف‌های متیل، اتیل و پروپیل متمرکز می‌کنیم.

۲-۶- بررسی الیگومرها

در شکل ۵-۶ نمودار ساختار دو الیگومر خنثی و رادیکال کاتیون مقایسه شده است.



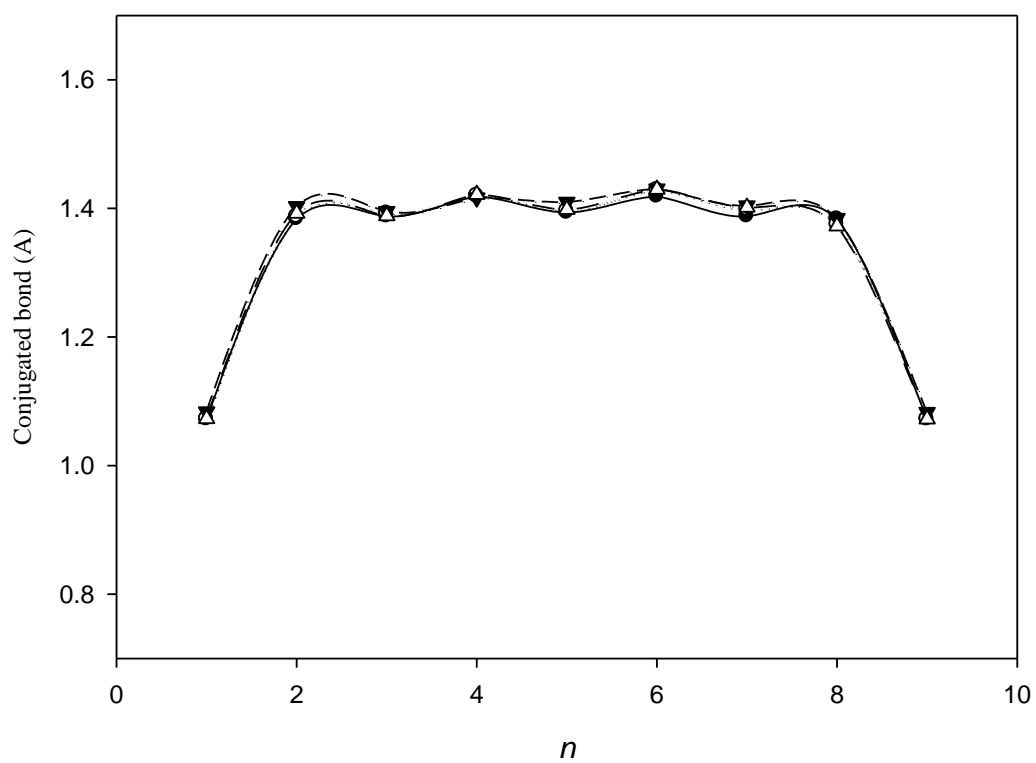
شکل ۵-۶- ساختار تریمر ۳- متیل تیوفن (الف) رادیکال کاتیون و (ب) الیگومر خنثی.

مقایسه ساختار بهینه شده الیگومرهای خنثی و رادیکال کاتیون نشان می‌دهد که الیگومر رادیکال کاتیون برخلاف الیگومر خنثی مسطح است و مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج نزدیک به هم هستند. به عبارتی دیگر مونومرها در تشکیل زنجیر الیگومر خنثی مقداری انحراف از مسطح بودن نشان می‌دهند. به دلیل فرایند تقویت در پلیمرها و تشکیل رادیکال کاتیون انحراف بین واحدهای تشکیل دهنده زنجیر الیگومر کاهش یافته و ساختار یک مولکول مسطح را نشان می‌دهند. مسطح بودن مولکول با افزایش طول زنجیر الیگومر بیشتر می‌گردد. در واقع عمل تقویت تاثیر بسزایی روی ساختار و رفتار آنها نشان می‌دهد. همان طور که می‌دانیم مسطح بودن لازمه رسانا بودن پلیمرهای رساناست. چون در صورتی که زنجیر پلیمر مسطح نباشد رسانایی پلیمر حاصل کاهش می‌یابد و امکان جابه‌جایی آزادانه الکترون‌ها در طول سیستم وجود ندارد. البته واضح است که منظور از مسطح بودن زنجیر پلیمر این است که حلقه‌های مونومر در طول زنجیر با یکدیگر زاویه دوجوهی نمی‌سازند. همان طور که در شکل ۶-۵ و جدول ۵-۱۰ دیده می‌شود در سیستم مزدوج که به صورت خطوط بریده نشان داده شده است تمایزی بین پیوندهای یگانه و دوگانه سیستم مزدوج وجود نداشته و کلیه پیوندها از یک طول واحد ($1/4$ آنگستروم) در طول زنجیر برخوردار هستند. دو پیوند دوگانه‌ای که در دو انتهای زنجیر وجود دارند و از لحاظ طول پیوند با طول پیوندهای سیستم مزدوج زنجیر پلیمری متفاوت‌اند امکان توسعه سیستم مزدوج را در دو سر زنجیر فراهم می‌سازند. با ادامه فرایند پلیمریزاسیون مونومر بعدی از این طریق به سیستم مزدوج زنجیر پلیمری افزوده می‌شود و موجب رشد پلیمر می‌گردد. در حقیقت این رادیکال کاتیون‌ها هستند که خصوصیات واقعی یک پلیمر رسانا را در مقایسه با الیگومر خنثی نشان می‌دهند. لذا در ادامه بحث جهت سهولت فقط به ویژگی‌های رادیکال کاتیون‌ها می‌پردازیم.

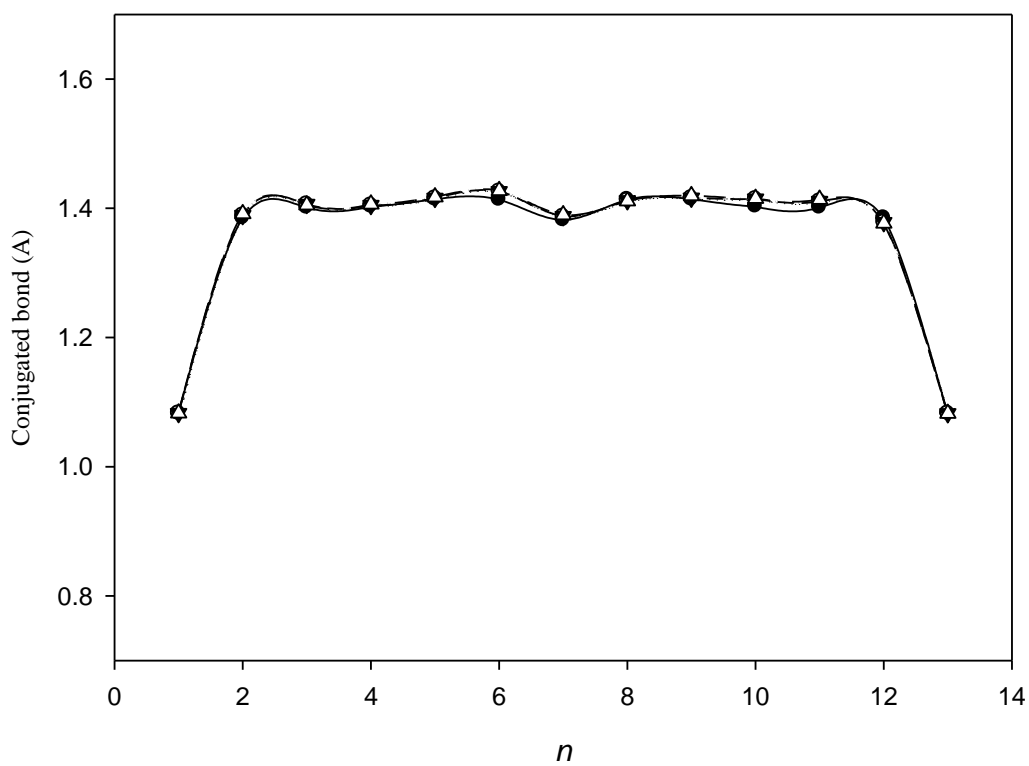
۶-۲-۱- آنالیز ساختاری

همان طور که قبلاً به تفصیل بیان گردید بررسی هندسه مولکول‌ها در تحقیقات مربوط به پلیمرهای رسانا از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. در این بخش هدف این است که تاثیر استخلاف آلکیل بر هندسه پلی‌تیوفن شناخته شود. با دقت در نتایج جدول‌های ۵-۱۳ و ۵-۱۴ و ۵-۱۵ و ۵-۱۶ مشخص خواهد شد که زوایای دوجهی در زنجیر الیگومرها صفر و یا بسیار کوچک هستند. به طوری که می‌توان از مقادیر آنها صرف‌نظر کرد مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که نوع استخلاف آلکیل اثر مشخصی بر زوایای دوجهی بین مونومرهای تشکیل دهنده الیگومرها نداشته است.

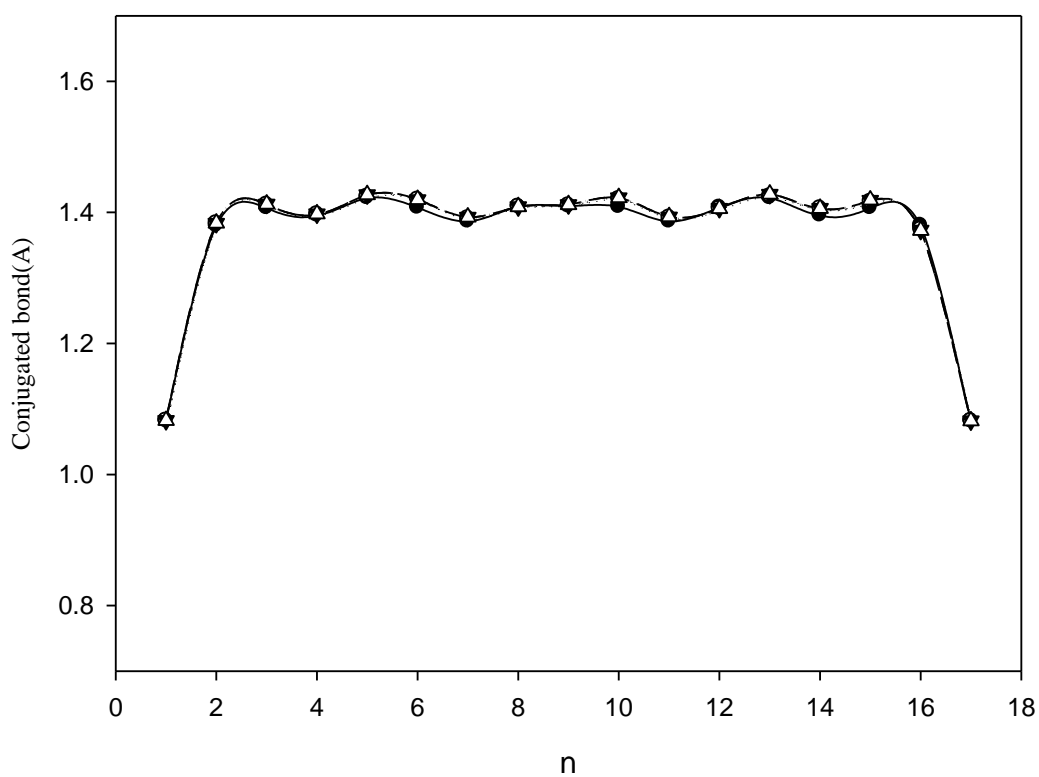
شکل‌های ۶-۶ تا ۶-۱۰ طول پیوندهای سیستم مزدوج در هر الیگومر را بر اساس شماره‌گذاری شکل ۵-۳ نمایش می‌دهد. در این شکل‌ها طول پیوند مزدوج در محور عمودی قرار دارد و در محور افقی شماره پیوندها به ترتیب شماره‌گذاری شده در شکل ۵-۳ قرار دارد. در هر نمودار یک نوع الیگومر با طول یکسان که از واحدهای مونومری مختلف تشکیل شده‌اند، رسم شده است. در واقع هدف ما بررسی اثر طول زنجیر پلیمری و نیز اثر طول زنجیر استخلاف بر اندازه پیوند مزدوج در زنجیر الیگومری می‌باشد. به عبارت دیگر با ثابت نمودن طول زنجیر الیگومری اثر استخلاف مورد بررسی قرار می‌گیرد و همچنین با ثابت نمودن طول استخلاف، اثر رشد الیگومر بر روی اندازه پیوندهای سیستم مزدوج مورد بررسی قرار می‌گیرد.



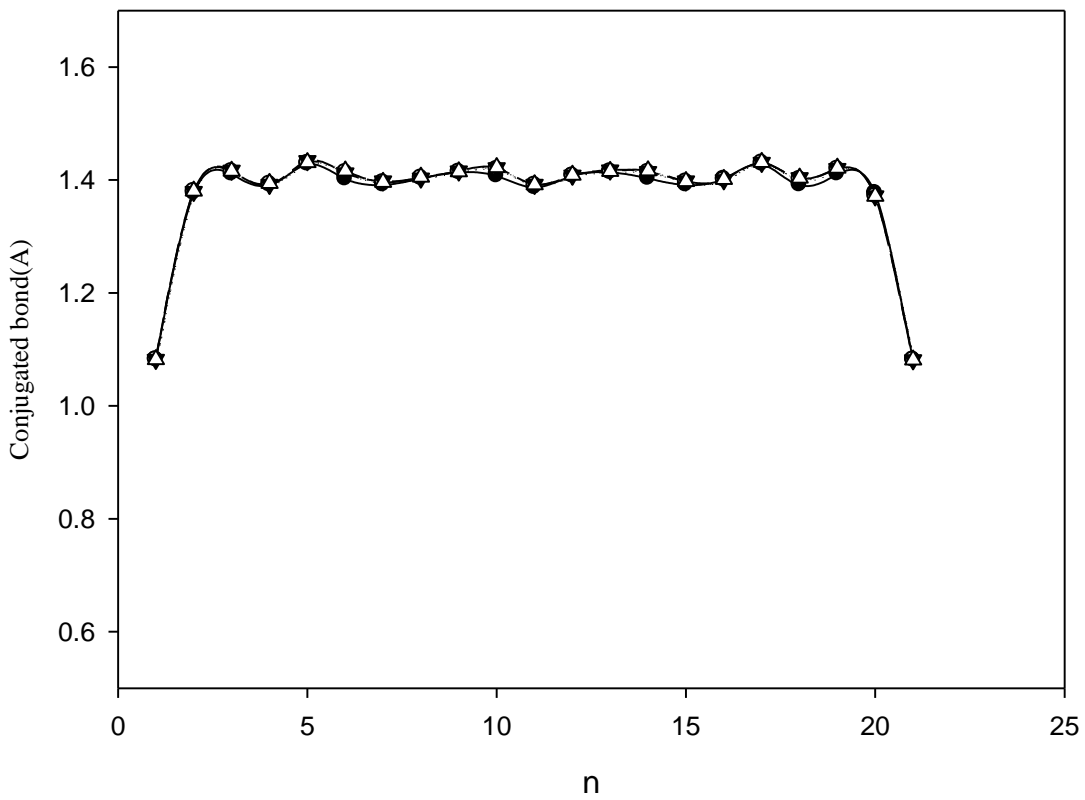
شکل ۶-۶ - اندازه طول پیوندهای مزدوج در دیمرهای تیوفن (—●—)، ۳-متیل تیوفن (.....○.....)، ۳-اتیل تیوفن (---△---)، تیوفن، (---▽---) و ۳-پروپیل تیوفن (—■—).



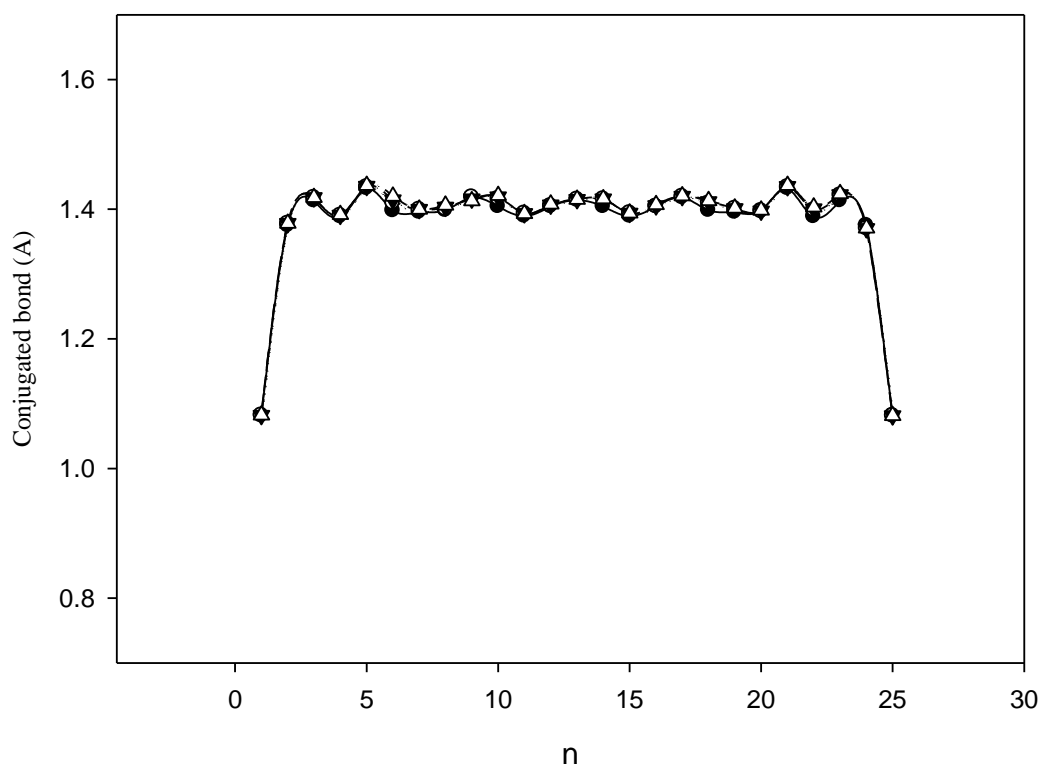
شکل ۶-۷ - اندازه طول پیوندهای مزدوج در تریمرهای تیوفن (●—●—●)، ۳-متیل تیوفن (○⋯⋯○⋯⋯○)، ۳-اتیل تیوفن (—●—●—●)، ۳-پروپیل تیوفن (—●—●—●) و تیوفن (—▼—) .



شکل ۶-۸ - اندازه طول پیوندهای مزدوج در تترامرهای تیوفن (●—●—●—●)، ۳-متیل تیوفن (○·····○·····)، ۳-اتیل تیوفن (△·····△·····)، تیوفن (▽---▽---▽---▽) و ۳-پروپیل تیوفن (△---△---△---△).



شکل ۹-۶ - اندازه طول پیوندهای مزدوج در پنتامرهای تیوفن (—●—)، ۳-متیل تیوفن (.....○.....)، ۳-اتیل تیوفن، (---▽---) و ۳-پروپیل تیوفن (---◻---).



شکل ۶-۱۰ اندازه طول پیوندهای مزدوج در هگزامرهای تیوفن (—●—)، ۳-متیل تیوفن (—◻—)، ۳-اتیل تیوفن، (---▼---) و ۳-پروپیل تیوفن (.....◻.....) ..

چنان‌که در شکل‌های ۶-۶ تا ۱۰-۶ مشاهده می‌شود طول پیوندهای مزدوج در هر نوع الیگومر از لحاظ مقدار تقریباً ثابت است (در حدود ۱/۴ آنگستروم) و این نشان می‌دهد که تغییر طول استخلاف آلکیل بر سیستم مزدوج پلیمرهای رسانا اثری ندارد. در حقیقت این مشابه با نتیجه‌ای است که در بررسی مونومرها بدست آمد. به عبارتی افزایش طول استخلاف آلکیل بر هندسه زنجیر الیگومری تاثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد.

نکته دیگری که از بررسی شکل‌های ۶-۶ تا ۱۰-۶ بدست می‌آید این است که در همه الیگومرها به جز در دو قسمت ابتدا و انتهای زنجیر الیگومر، طول پیوندهای مزدوج درون زنجیر تقریباً ثابت است و این همان نتیجه‌ای است که از شکل ۵-۶ بدست آمد. یعنی یک طول مزدوج میانگین و یکنواخت در زنجیرهای الیگومری وجود دارد. در دو قسمت اول و آخر که منحنی شیب زیادی دارد مربوط به دو پیوند ابتدا و انتهای زنجیر است که هنوز وارد سیستم مزدوج نشده‌اند. در دو انتهای زنجیر دو پیوند آورده شده‌اند که خارج از سیستم مزدوج‌اند، پیوند کربن - هیدروژن انتهایی که این پیوند بسیار کوتاه‌تر از همه پیوندهای کربن - کربن در داخل و خارج سیستم مزدوج است. این طول پیوند از این لحاظ آورده شده است که با ادامه رشد زنجیر جای خود را به یک پیوند کربن - کربن مربوط به زنجیر الیگومری خواهد داد. همان طور که از رفتارهای نمودارهای شکل‌های ۶-۶ الی ۱۰-۶ مشخص است با رشد زنجیر پلیمری طول سیستم مزدوج افزایش می‌یابد اما رفتار نمودارها و نیز مقدار طول پیوندها تغییر قابل ملاحظه‌ای نخواهد داشت. همچنین با ملاحظه‌ی شکل‌های ۶-۶ الی ۱۰-۶ خواهیم دید که بیشترین نوسانات منحنی نمودارها مربوط به پیوندهای دو مونومر انتهایی زنجیر است به عبارت دیگر شکل‌های ۶-۶ الی ۱۰-۶ نشان می‌دهند که پیوندهای انتهایی زنجیر از هر دو طرف از بقیه پیوندهای طول مزدوج متمایز است و در این قسمت‌ها به راحتی می‌توان پیوندهای یگانه و دوگانه را تشخیص داد. در این قسمت از نمودارها ماکزیمم و مینیمم‌هایی دیده می‌شود که ماکزیمم‌ها مربوط به پیوندهای یگانه و مینیمم‌ها مربوط به پیوندهای دوگانه است، اما وقتی به سمت پیوندهای داخلی زنجیر الیگومر پیش برویم نوسانات کمتر می‌شود و به نظر می‌رسد که با یک طول

پیوند واحد مواجه هستیم نه پیوندهای مجزا که این همان چیزی است که از شکل ۶-۲ نیز به دست می‌آید. چنین نتیجه‌ای را به روش دیگری نیز می‌توانیم به دست آوریم.

بررسی پیوندهای مشابه در جدول‌های ۵-۸ و ۵-۹ و ۵-۱۰ و ۵-۱۱ نشان می‌دهد که پیوندهای دوگانه در الیگومرها با پلیمری شدن و همچنین افزایش طول زنجیر الیگومری بلندتر می‌شوند، از طرف دیگر پیوندهای یگانه با افزایش طول زنجیر الیگومر کوتاه‌تر می‌شوند. به عبارت دیگر، با افزایش طول زنجیر الیگومر اختلاف طول پیوندهای یگانه و دوگانه کاهش می‌یابد تا به یک طول پیوند متوسط که همان طول سیستم مزدوج یکنواخت است برسد. این نتایج توسط هر دو روش HF و B3LYP با انطباق بسیار خوبی تایید گردید.

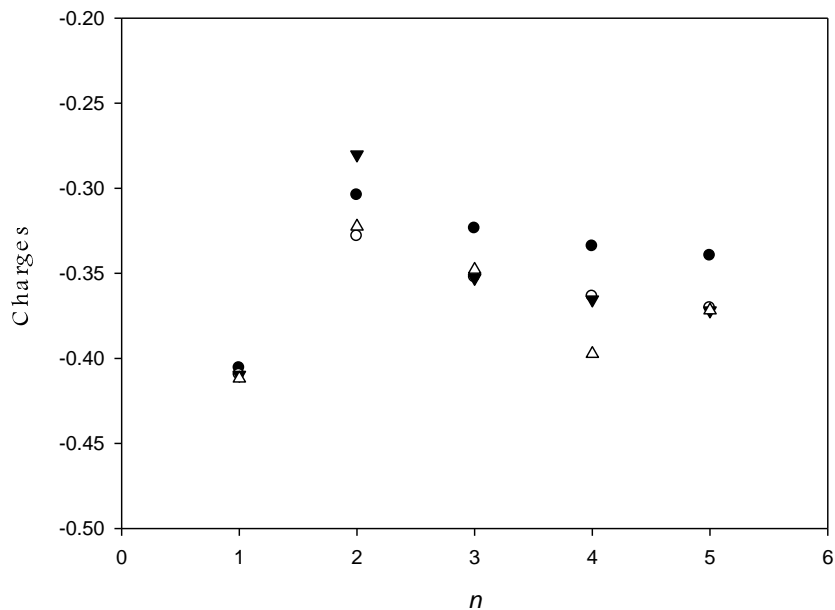
۶-۲-۲- توزیع بار و چگالی اسپین

نتایج جداول ۵-۱۷ و ۵-۱۸ و ۵-۱۹ و ۵-۲۰ نشان می‌دهد که توزیع بار و چگالی اسپین علاوه بر اینکه در مونومر تیوفن دارای یک تقارن است یعنی در موقعیت‌های α, α' و همچنین β, β' برابر است، در الیگومرهای تیوفن نیز این تساوی همچنان برقرار است. پس از اینکه استخلاف به مونومر تیوفن متصل می‌شود، این برابری از بین می‌رود. در جدول‌های ۵-۱۷ تا ۵-۲۰ چهار موقعیت در طول زنجیر الیگومر بررسی شده‌اند که در شکل ۵-۴ نامگذاری شده‌اند. این موقعیت‌ها به این دلیل انتخاب شده‌اند که رشد زنجیر الیگومری از این نقاط ادامه می‌یابد و توزیع بار و چگالی اسپین در این موقعیت‌ها مهم است. بررسی اتم‌های داخلی زنجیر الیگومر اهمیت کمتری دارد. همان‌طور که می‌دانیم اگر پلیمر شدن ادامه یابد مونومر بعدی به یکی از دو انتهای زنجیر در موقعیت‌های α و α' یا β و β' اضافه می‌شود، به عبارتی از چهار موقعیت مذکور، یکی توسط استخلاف اشغال شده است (β) لذا امکان رشد زنجیر الیگومر در این قسمت وجود ندارد. با بررسی توزیع بار و چگالی اسپین می‌خواهیم ببینیم که رشد زنجیر الیگومر از کدام یک از این سه موقعیت ادامه می‌یابد.

با ملاحظه نتایج جدول‌های ۵-۱۷ تا ۵-۲۰ درمی‌یابیم که چگالی بار الکتریکی در اتم C_1 از اتم‌های C_3 و C_4 بیشتر است و این افزایش در همه الیگومرها و برای همه استخلاف‌ها دیده می‌شود. با افزایش طول زنجیر چگالی بار در هر دو موقعیت اتم‌های C_1 و C_3 افزایش می‌یابد یعنی منفی‌تر می‌شود. چگالی اسپین نیز به همین ترتیب منفی‌تر می‌شود و چگالی بار الکتریکی در موقعیت اتم C_1 همواره از اتم‌های C_3 و C_4 منفی‌تر است. پس از آنجایی که رشد زنجیر در محلی اتفاقی می‌افتد که چگالی بار الکتریکی بیشتر است، ادامه پلیمریزاسیون از موقعیت C_1 اتفاق می‌افتد. و امکان اینکه اتصالی در موقعیت β رخ دهد ضعیف است. به عبارت دیگر امکان پیوندهای عرضی $\alpha - \beta$ و $\beta - \beta$ که باعث از دست رفتن و تخریب راستای سیستم مزدوج می‌شود وجود ندارد و این همان اثر مثبت استخلاف در پلیمریزاسیون مشتقات تیوفن است.

همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که با رشد زنجیر الیگومر، چگالی بار و چگالی اسپین افزایش می‌یابد. با ادامه رشد زنجیر شیب تغییرات در توزیع بار و چگالی اسپین کاهش یافته و یک همگرایی در مقادیر دیده می‌شود. به نظر می‌رسد این رفتار نشانه وجود یک توزیع یکنواخت از بار و اسپین در طول زنجیر است.

شکل ۶-۱۱ نمایش توزیع بار در اتم C_1 را بر اساس رشد زنجیر در مولکول‌های مختلف مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۶-۱۱- نمایش تغییرات بار الکتریکی اتم C_1 بر اساس افزایش طول زنجیر در الیگومرهای تیوفن (—■—) ، ۳- متیل تیوفن (.....○.....) ، ۳- اتیل تیوفن، (---▼---) و ۳- پروپیل تیوفن (---□---) در سطح B3LYP/6-31G**.

نکته آخری که از بررسی شکل ۶-۱۱ بدست می‌آید در مورد اثر استخلاف است. همانطور که روند کلی نمودارها در شکل ۶-۱۱ نشان می‌دهند میزان بار الکتریکی برای الیگومرهای تشکیل شده از مشتقات تیوفن نسبت به الیگومرهای تشکیل شده از تیوفن منفی‌تر است. این موضوع اثر الکترون‌دهنده بودن استخلاف آلکیل را روی حلقه تیوفن نشان می‌دهد. همچنین با بررسی نتایج سایر موقعیت‌ها در الیگومرها به نظر می‌رسد که با افزایش طول زنجیر الیگومری و تشکیل پلیمرهای آلکیل تیوفن، نوع استخلاف یا طول زنجیر استخلاف تاثیر قابل ملاحظه‌ای در توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین اتم‌های تشکیل دهنده مولکول‌های متفاوت ندارد.

۶-۲-۳- خواص الکترونی

بررسی شکاف نواری یا شکاف انرژی در مطالعه پلیمرهای رسانا اهمیت خاصی دارد چون هر چه این شکاف کوچکتر باشد جابه‌جایی الکترون در آن راحت‌تر است و در نتیجه قابلیت رسانایی افزایش می‌یابد. شکاف‌های نواری و همچنین پتانسیل یونش الیگومرهای ۳-آلکیل‌تیوفن در جداول ۶-۱۲ تا ۶-۱۵ آورده شده است. از مقایسه شکاف‌های نواری محاسبه شده با روش HF و شکاف‌های نواری محاسبه شده با روش B3LYP در می‌یابیم که مقادیر بدست آمده برای B3LYP مقدار کمتری نسبت به HF دارد یعنی شکاف‌های نواری با این روش کوچکتر بدست می‌آید. چنین اختلافی با توجه به این که میزان خطا در روش‌های آغازین بیشتر از روش‌های نظریه تابعی چگالی است بدیهی است. نتایج محاسبات ما برای مقادیر HLG توافق نزدیکی با محاسبات سایر پژوهشگران و همچنین با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی دارد. به طوری که اختلاف محاسبات ما با نتایج اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تنها ۰/۸ الکترون ولت برای الیگوتیوفن‌ها است [۷۱]. شکاف‌های انرژی بدست آمده برای تیوفن و الیگومرهای آن عموماً بزرگتر از شکاف‌های انرژی به دست آمده برای الیگومرهای (آلکیل‌تیوفن)هاست. به عبارتی دیگر استخلاف آلکیل اثر مثبتی در کاهش شکاف نواری برای پلی‌تیوفن داشته است. همچنین با افزایش طول زنجیر الیگومر شکاف‌ها کوچکتر می‌شوند. هر چند افت و خیزهایی در ابتدای فرایند پلیمر شدن مشاهده می‌شود ولی با گسترش طول سیستم مزدوج پلیمر و رشد زنجیر، روند کلی تغییرات شکاف نواری نزولی است. این اثر در شکل ۶-۱۲ دیده می‌شود. همچنین نتایج جدول‌های ۵-۲۱ تا ۵-۲۴ نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر سطح انرژی اوربیتال‌های پیشانی در حال تغییر است به این صورت که سطح انرژی آخرین اوربیتال اشغال شده افزایش می‌یابد اما سطح انرژی اولین اوربیتال اشغال نشده کاهش می‌یابد و نتیجه این است که شکاف نواری کوچک‌تر می‌شود. شکاف نواری برای رادیکال کاتیون‌ها از الیگومرهای خنثی کوچکتر است و در بعضی موارد این اختلاف بسیار زیاد است به طوری که به بیش از ده برابر می‌رسد. این رفتار، تاثیر

فرایند تقویت را بر کوچکتر شدن شکاف نواری و افزایش رسانایی پلیمرهای رسانا نشان می‌دهد. در حقیقت، رسانایی الیگومرهای تقویت شده بسیار بیشتر از الیگومرهای خنثی است. این نتیجه با نتایج تجربی تطابق دارد [۷۰].

جدول ۶-۲- شکاف نواری (الکترون ولت) و پتانسیل یونش (هارتری) محاسبه شده برای الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

Oligo Ths	Radical Cations	Neutral forms	IP
	HLG	HLG	
Th	۰/۴۶۸	۱/۹۲۹	۰/۳۱۲۸
diTh	۰/۸۶۶۹	۱/۷۳۵۵	۰/۲۶۱۳
triTh	۰/۷۸۵۳	۰/۹۹۷	۰/۲۳۸۵
tetraTh	۰/۷۴۷۵	۰/۴۶۸۸	۰/۲۲۵۴
pentaTh	۰/۷۲۷۸	۰/۵۷۲۸	۰/۲
hexaTh	۰/۲۲۳۱	۰/۵۷۲۳	۰/۱

جدول ۶-۳- شکاف نواری (الکترون ولت) و پتانسیل یونش (هارتری) محاسبه شده برای الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

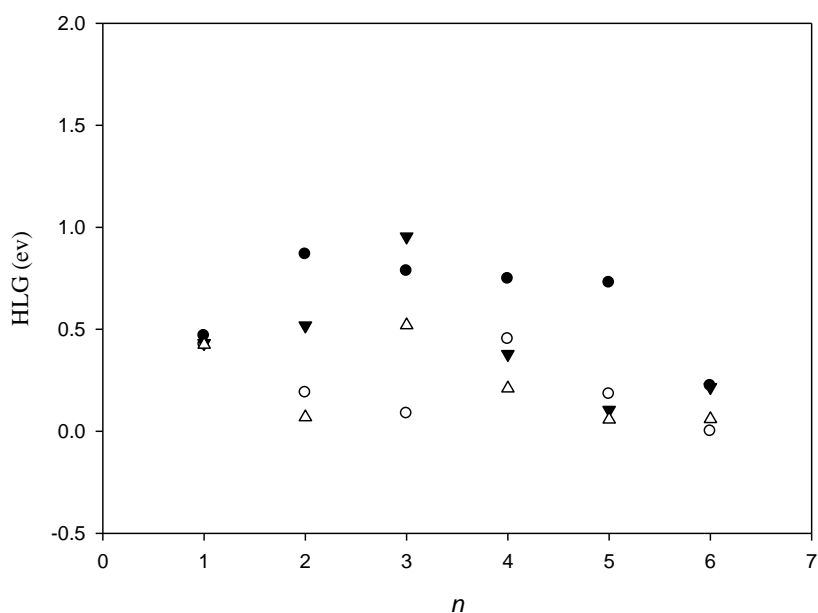
OligoMTh	Radical Cations	Neutral forms	IP
	HLG	HLG	
MTh	۰/۴۲۴۵	۱/۱۰۷۵	۰/۳۰۱۶
DiMTh	۰/۱۸۹۱	۱/۶۸۹۳	۰/۲۵۱۴
triMTh	۰/۰۸۶۸	۰/۹۱۲۱	۰/۲۲۸۲
tetraMTh	۰/۴۵۲	۰/۷۶۳	۰/۲۱۵۲
pentaMTh	۰/۱۸۲۳	۰/۶۸۰۴	۰/۲۰۶
hexaMTh	۰/۰۰۰۲	۰/۵۴۴۲	۰/۲

جدول ۴-۶- شکاف نواری (الکترون ولت) و پتانسیل یونش (هاتری) محاسبه شده برای الیگواتیل تیوفن ها در سطح B3LYP/6-31G**

OligoETh	Radical Cations	Neutral forms	IP
	HLG	HLG	
Eth	۰/۴۳۱۸	۱/۱۳	۰/۲۹۸۸
diETh	۰/۵۱۸	۰/۸۶۸۲	۰/۲۵۰۶
triETh	۰/۹۵۳۷	۰/۵۷۶	۰/۲۲۶۴
tetraETh	۰/۳۷۸۲	۰/۵۵۲۹	۰/۲۱۵۱
pentaETh	۰/۰۳۷	۰/۱۴۳۹	۰/۲۰۷
hexaETh	۰/۲۱۵۸	۰/۳۷۶	۰/۱۹۷۸

جدول ۵-۶ - شکاف نواری (الکترون ولت) و پتانسیل یونش (هاتری) محاسبه شده برای الیگوپروپیل تیوفن ها در سطح B3LYP/6-31G**

OligoETh	Radical Cations	Neutral forms	IP
	HLG	HLG	
Prth	۰/۴۲۴۵	۱/۱۲۷۶	۰/۲۹۶۶
diPrTh	۰/۰۶۸۸	۱/۲۸۸۶	۰/۲۴۹۱
triPrTh	۰/۵۲	۰/۹۴۳۴	۰/۲۲۶۴
tetraPrTh	۰/۲۱۰۴	۰/۸۰۹	۰/۲۱۵۲
pentaPrTh	۰/۰۵۷۷	۰/۵۸۸۶	۰/۲۰۵۷
hexaPrTh	۰/۰۶	۰/۲۵۸۳	۰/۱۹۶



شکل ۶-۱۲- نمایش تغییرات شکاف نواری (بر حسب الکترون ولت) الیگومرهای تیوفن (—●—) ۳-متیل تیوفن (○⋯⋯○⋯⋯)، ۳-اتیل تیوفن، (---▼---) و ۳-پروپیل تیوفن (---□---) بر حسب افزایش طول زنجیر الیگومر در سطح B3LYP/6-31G**.

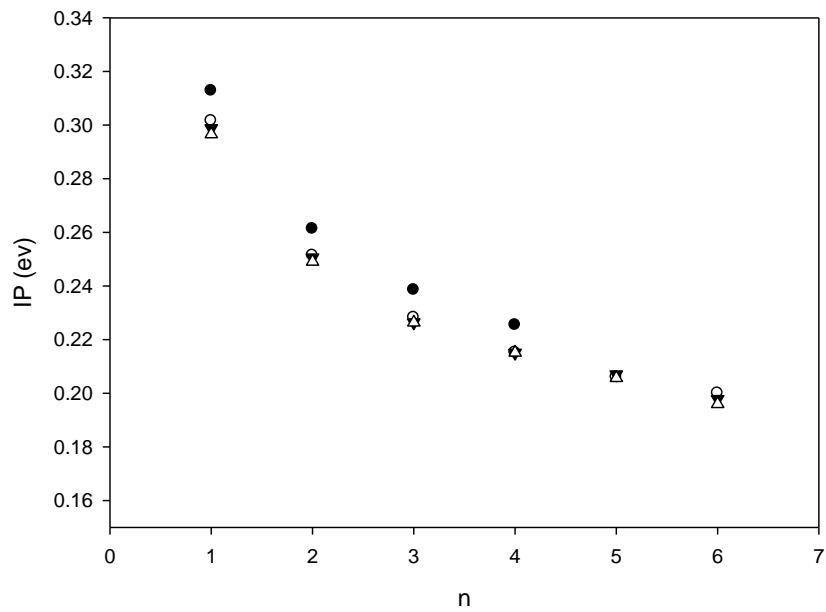
شکل ۶-۱۲ نشان می‌دهد که شیب کلی تغییرات شکاف‌های نواری برای الیگومرهای ۳-آلکیل تیوفن‌ها نزولی است اما شیب تغییرات با افزایش طول سیستم مزدوج زنجیر الیگومری در انتهای نمودار برای همه آلکیل تیوفن‌ها کاهش می‌یابد. علاوه بر این همان طور که در شکل ۶-۱۲ مشخص است با وجود اختلافی که بین شکاف‌های نواری الیگومرهای ۳-آلکیل تیوفن‌ها دیده می‌شود این اختلاف با افزایش طول زنجیر الیگومر کاهش می‌یابد. در واقع پیش‌بینی می‌شود که افزایش طول زنجیر و سیستم مزدوج الیگومرها اثر نوع استخلاف آلکیل را روی شکاف نواری کاهش دهد و پلیمرهای مختلف مورد مطالعه رسانایی مشابهی نشان دهند. این رفتار در مورد تغییرات شکاف‌های نواری محاسبه شده با روش HF نیز مشاهده می‌شود.

پارامتر دیگری که در این بخش مورد بررسی قرار گرفت، پتانسیل یونش است. همان طور که قبلاً بیان گردید ما پتانسیل یونش را با دو روش محاسبه نمودیم. روش اول اختلاف انرژی الکترونیکی بین

مولکول خنثی و رادیکال کاتیون است [۷۳]. شکل ۶-۱ مقادیر پتانسیل یونش را برای الیگوتیوفن‌های مختلف با این روش را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۶-۱۳ مشخص است پتانسیل یونش با افزایش طول زنجیر الیگومر کاهش می‌یابد و این کاهش برای همه مولکول‌های مورد مطالعه دیده می‌شود. چنین رفتاری نشان می‌دهد که جدا کردن الکترون از یک الیگومر طویل‌تر ساده‌تر از یک الیگومر کوتاه‌تر است و به انرژی کمتری نیاز دارد. در واقع تنها در مراحل اولیه رشد زنجیر نیاز به تامین انرژی زیادی خواهد بود و در ادامه پلیمریزاسیون به انرژی کمتری نیاز خواهیم داشت. این اختلافات انرژی بیش از $4/35$ الکترون ولت در روش HF است. همچنین شکل ۶-۱۳ نشان می‌دهد که در پتانسیل یونش، اثر افزایش طول استخلاف دیده نمی‌شود یا به عبارت دیگر هر چند افزایش استخلاف پتانسیل یونش را برای همه الیگومرهای آلکیل‌تیوفن‌ها نسبت به الیگومرهای تیوفن کاهش داده است اما افزایش طول استخلاف در مقدار انرژی یونش تغییر قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کند. جالب توجه است که در روش الکتروسنتز پلی تیوفن‌ها، پتانسیل اعمالی با افزایش رشد فیلم پلیمری به سطح الکتروود کاهش می‌یابد. همان‌طور که انتظار می‌رود گسترش سیستم مزدوج زنجیرهای پلیمری موجب پایداری بیشتر رادیکال کاتیون‌های وابسته می‌گردد. روش دیگری که به وسیله آن پتانسیل یونش بررسی شد، روش کوپمان^۱ است [۴۹]. این بررسی‌ها نیز روند قبلی را تایید می‌کند.

¹ Koopman



شکل ۶-۱۳- نمایش تغییرات IP (هارتری) الیگومرهای تیوفن (●—●—●)، ۳-متیل تیوفن (○·····○·····)، ۳-اتیل تیوفن (▼---▼---) و ۳-پروپیل تیوفن (▵·····▵·····) (بر حسب افزایش طول زنجیر الیگومری) در سطح .B3LYP/6-31G**

آینده نگری

در این پایان نامه اثر استخلاف آلکیل بر خواص پلی تیوفن به عنوان یک پلیمر رسانا بررسی شده است. محاسبات ما روی ساختار و خواص الکترونی مونومرها و الیگومرهای تیوفن و آلکیل تیوفن متمرکز بوده است. نتایج به دست آمده به پیش بینی ما از رفتار این مولکولها نزدیک می باشد. با این وجود پیشنهادهایی در خصوص بهبود نتایج و افق جدید در مطالعه این دسته از مواد وجود دارد. یکی از عوامل موثر در این خصوص استفاده از مرکز محاسبات مجهز و ابر رایانهها می باشد که چالشی برای ما و بسیاری از پژوهشگران این حوزه می باشد. در حقیقت در صورت وجود امکانات سخت افزاری مناسب و زمان کافی، استفاده از روشهای پیشرفته تر و دقیق تر و مجموعه پایه های گسترده تر احتمالاً ما را به نتایج دقیق تری خواهد رساند که به مقادیر واقعی نیز نزدیک تر است.

محاسبه و بررسی خواص دیگری نظیر قطبش پذیری، ممانهای چندقطبی و خواص اسپکتروسکوپی این دسته از مولکولها می تواند تحلیل دقیق تری در مورد نتایج به دست آمده در خصوص اثر استخلاف آلکیل بر پلی تیوفن داشته باشد.

در مورد پیکربندی انتخاب شده در این پایان نامه برای بررسی الیگومرها و دلایل این انتخاب به تفصیل بحث شد. با این وجود بررسی سایر پیکربندیها خصوصاً پیکربندیهای تصادفی که می تواند اطلاعات بیشتری را در این زمینه در اختیار پژوهشگران قرار دهد پیشنهاد می گردد.

همچنین بررسی صورت بندیهای دیگری که در این پایان نامه بررسی نشده اند نظیر صورت بندیهای کوچ و آنتی - کوچ و مقایسه نتایج آن با نتایج حاصل از این پایان نامه که روی صورت بندی آنتی انجام گرفته است ما را به تحلیل دقیق تر خواص ۳-آلکیل تیوفن ها رهنمون خواهد کرد.

ما در محاسبات خود از روش‌های مستقل از زمان استفاده کرده‌ایم و کاملاً روشن است که این یک تقریب برای حل ساده‌تر معادله شرودینگر است و پژوهش‌های انجام شده نیز نشان داده است که استفاده از روش‌های وابسته به زمان و انجام محاسبات مربوط به این روش‌ها می‌تواند تکمیل کننده محاسبات انجام شده در این پایان‌نامه باشد.

در سال‌های اخیر، در مطالعه پلی‌تیوفن‌ها پژوهشگران برای اصلاح برخی خواص مکانیکی و نوری آن مثل پایداری کم و فلورسانس کم، دو انتهای زنجیر پلیمر را با برخی گونه‌های مولکولی دیگر نظیر فلورن، اثرهای تاجی و . . . مسدود می‌کنند که این کار بهبود قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های پلی‌تیوفن ایجاد می‌کند [۷۴ و ۷۵] اثر این گونه‌های مسدود کننده زنجیر پلیمر نیز می‌تواند در مطالعه الیگوالکیل تیوفن‌ها مد نظر قرار گیرد.

همان طور که می‌دانیم، محاسبات انجام شده مربوط به فاز گازی است که برای بررسی دقیق‌تر پلیمرها باید محاسبات مربوط به اثرات محیطی و نیروهای بین مولکولی نیز در نظر گرفته شود لذا اگر محاسبات در حلال‌هایی که پلیمر شدن تیوفن معمولاً در آن‌ها انجام می‌شود (مثل استونیتریل) تکرار شود و نتایج حاصل با نتایجی که ما بدست آورده‌ایم مقایسه شود باعث بهبود نتایج خواهد شد.

از دیگر زمینه‌های پژوهشی محققان که خصوصاً در مطالعه پلی‌(آلکیل تیوفن‌ها) دیده می‌شود بررسی کوپلیمرهاست [۷۲]. کوپلیمرها خواص متفاوتی نسبت به پلیمرها دارند. بررسی انواع کوپلیمرهایی که می‌تواند از ترکیب ۳-آلکیل تیوفن‌ها با انواع مونومرهای دیگر ساخته شود را پیشنهاد می‌کنیم.

در نهایت بررسی اثر سایر استخلاف‌ها نظیر آلکوکسی، هالوژنی و غیره و مقایسه نتایج آن می‌تواند ما را به راهبرد جدیدی در مورد اثر استخلاف بر پلی‌تیوفن رهنمون سازد.

منابع

[۱] استیونز م پ، (۱۳۸۵) "شیمی پلیمر" شکروی ع و خزایی ا، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، تهران.

[۲] عطارزاده ن، ۱۳۸۷، پایان نامه ارشد: "بهبود مقاومت به خوردگی پوشش های الکتروپلیمریزه پلی پیروول در حضور ساخارین و نانو ذرات مگنتینی"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

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

[4] Bakhshi.A.K. and Bahalla G.(2004) "**Electrically conducting polymers: Materials of the twenty first century** ", J. Scientific & Industrial Research, 63, pp715.

[۵] اشرفی حبیب آبادی ، ع ، (۱۳۸۰)، پایان نامه ارشد؛ "پوشش دهی فولاد با پلی پیروول، پلی متیل پیروول و پلی (پیروول – کو متیل پیروول) به روش پلیمر شدن الکتروشیمیایی و بررسی مقاومت خوردگی آن"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[6] Available at <http://nobelprize.org>

[7] Heeger A. J., (2000) "**Semiconductig and Metallic polymers: The fourth Generation of polymeric Materials**" Nobel lecture, Chemistry.

[8] Available at www.kva.se

[9] Kumar D., Sharma R. C. (1998) "Advances in conductive Polymers, (Review Article)", Eur. Polym, 34, 8, pp1053.

[10] Nigrey P. J., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. (1979) " Electro chemistry of poly acetylene, (CH)_x : electro chemical doping of (CH)_x films to the metallic state " ,chem. Commun, 96, 594.

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

[12] Malinauskas A. (2007),"Chemical Deposition of Conducting polymers", polymer, 42, pp3957.

[۱۳] اشرفی علی، ۱۳۸۶، پایان نامه دکتری، " بررسی الکتروپلیمرشدن پیروول بر روی فولاد ساده کربنی و ارزیابی رفتار خوردگی آن "، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[14] Rodriguez J. Grande H. J., Otere T.F (1997)"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" Nalwa H. S. Ed, John Wiley & Sons, New York , pp475.

[15] Miles M. J., smith W. T., Shapiro J. S. (2000),"Morphological Investigation by Atomic force microscopy and light microscopy of Electro polymerized polypyrrole film", polymer, 41, pp3349.

[16] Available at www.ntlworld.com

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

[18] Available at www.acs.org.

[19] Available at www.rcs.org.

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

[21] Available at " www.nature.com.

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

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

[24] Available at www.msds.chem.ox.ac.uk

[25] Sumpte W.C. (1994)"The Chemistry of Isatin" , Chemical Reviews , 34, 3, pp393-434.

[۲۶]. گیل کریست ت (۱۳۸۰)، "شیمی هتروسیکل"، شفیععی ع، فرزام فر ب، حامدی فر ه، هادی زاده ف، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.

[27] Available at www.wikipedia.com/thiophene

[28] Roncali J. (1992),"Conjugated poly (thiophenes): Synthesis, Functionalization and Applications ", Chemical Reviews, 92, 4, pp111-738.

[29] Roncali J. (1992), "Synthetic principles for Band gap control in linear π -Conjugated Systems", Chemical Reviews 97, pp173.

[30] Elsenbaumer R.L., Jenk.-y., Miller G. G., Eckhardt H., shacklehe L.W., Jow R.(1987), " Poly alkylthiophenes and Poly (substituted hetro aromatic vinylenes): versatile, Highly conductive, processible polymers with tunable properties ", Kuzmany H., mehring M.,Roth S., Springer , Berline.

[31] Elsenbaumer R. L., Jen K.Y. , Miller G. G., Shacklette L. W. (1987), " Possible environmentally stable, highly conductive forms of polythiophene ", Synth. Met. 18 pp271.

[32] Mciouv Jettries – ELM, sheina E-E., Cooper J.k.McCullough R.D. (2005), "Regioregular poly(3-alkyle thiophene) Conducting Block Copolymers", polymer, 46, pp8582-8586.

[33] Vandeleene S., Vanden Bergh K., Verbiest T., Koeckerberghs G.(2008), " Influence of Polymerization Methodology on the Regioregularity and Chiroptical Properties of Poly(alkyl thiophenes) " Macromolecules ,41,14,pp5123.

[34] Available at www.wikipedia.org/Polythiophene.

[35] McCullough R.D., Lowe R.D. (1992), "Enhanced electrical Conductivity in regioselectivity Synthesized Poly (3-alkylethiophenes)", J. Chemical Society, Chemical Communications, 70.

[36] Chen T. A., Brine R. A., Rieke R. D. (1993), "Use of highly reactive zinc leads to a new, facile synthesis for polyarylenes ", Macromolecules, 26.

[37] Zhu L., Wehmeyer R.M., Rieke R.D.(1991) , "The direct formation of functionalized alkyl (aryl) zinc halides by oxidative addition of highly reactive zinc

with organic halides and their reactions with acid chlorides , alpha. , beta. Unsaturated ketones, and allylic, aryl, and vinyl halides ", The Journal of Organic Chemistry, 56.

[38] Olinga T. (1995), "Kinetics of Polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile", Synthetic Metals, 69.

[39] Barbarella G., Zambianchi M, Di toro R. , Colona M., Iarossi D., Goldoni F., Bongini A. (1996), "Regioselective Oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl thiophenes with Ferric Chloride " , J. Organic Chemistry 61.

[40] Cao. Y., Guo D., Pang M., Qian R. (1987), "Studies on iodine doped thiophene oligomers" Synth Met, 18, pp189.

[41] Genies E., Bidan G., Diaz A.F. (1983)," Poly mono-, bi- and trithiophene: Effect of oligomer chain length on the polymer properties ", J. Electroanal Chem., 149, 4, pp113.

[42] Waltman R. J., Bargon J. C., (1986), "Poly mono-, bi- and trithiophene: Effect of oligomer chain length on the polymer properties", J. Chem, 64, 4, pp740.

[43] Roncali J., Lemaire M., Garnier F. (1987), "Enhancement of the mean Conjugation Length in Conducting Polythiophenes", Synth. Met., 18, 139.

[44] Waltman R. J., Bargon J. C.,(1984),"Substituent Effects in the Electropolymerization of Aromatic Heterocyclic Compounds", J. Phys. Chem.,88, 19, pp4343.

[45] Roncali J., Garnier F., Lemaire, Garreau R. (1986), " Poly mono-, bi- and trithiophene: Effect of oligomer chain length on the polymer properties " Synth. Met., 15, pp223-323.

[46] Hotta S., Hosaka T., Shimotsuma W. (1983)," Electrochemical preparation of a Poly (3- methyle thienylene) film "Synth. Met., 6, pp69-317.

[47] Atkins P.W., Friedman R.S. (1997), "Molecular Quantum Mechanics" 3rd Ed, oxford university press, New York.

[۴۸] لواین ای . ان . (۱۳۸۴)، " شیمی کوانتومی "، اسلامپور غ، جلیلی س. ، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران .

[49] Levine I.N. (1991)," Quantum chemistry "4th ed, prentice –Hall, Inc New Jersey.

[50] Available at <http://www.etymonline.com>.

[51] Staemmler V. (2006), "**Introduction to Hartee- Fock and CI Methods**", NIC, 31, PP 1-18.

[۵۲] اقبالی ا، (۱۳۸۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی لایه نازک آهن بر پایه سیلیکون"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[۵۳] سیمونس ج، نیکولز ج (۱۳۸۱)، "مکانیک کوانتومی در شیمی"، جلد دوم، اسلامپور غ، چاپ اول، جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، تهران.

[54] Lee W. C., Yang R. G., Parr B. (1988) "**Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional the electron density**". Phys. Rev. B 37, PP 785.

[55] Koch W., Holthausen M. C. (2001) "**A Chemist's Guide to Density Functional Theory**", Second Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, New York.

[56] Available at www.ncssm.edu.

[57] Available at www.gaussian.com.

[58] Davidson E. R., Feller D. (1996), "**Basis Set Selection for Molecular Calculations**", Chem. Rev. 86, 4, pp681.

[۵۹] فریش آ، فریش م ج (۱۳۸۳)، "مرجع کاربران گوسین ۹۸"، منجمی م، چاپ اول، نشر ترجمان خرد، تهران.

[60] HyperChem 8 for windows (2007), Toronto. Canada: HyperCube Inc, <<http://www.hyper.com>>.

[61] GaussView 3.07, Gaussian Inc., Carnegie, Office Park, Gaussian.com.

[62] Frisch J. M., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Jr. T. Vreven, Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Scalmani N., Rega N., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochetski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A.G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challcombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Gonzales C., Head-Gordon M.,

Replogel E. S., Pople J. A., Gonzalez G., Gaussian 98 Revision A, 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. 1998.

[63] Frisch J. M., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Jr. Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Scalmani G., Rega N., Barone V., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Jr. Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. I., Dapprich S., Daniels D., Kudin K. N., Strain M.C., Farkas O., Cammi R., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Hratchian H. P., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Ortiz J. V., Al-Laham M. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., B., Cioslowski J., Baboul A.G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challcombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Replogel E. S., Pople J. A., Gaussian 2003. Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[64] ولهارد ک پ ، شور ن ای، (۱۳۷۶) "شیمی آلی"، جلد اول، میر محمد صادقی م، سعیدی م، هروی م، ویرایش دوم، نشر دانشگاه اصفهان، اصفهان.

[65] موریسون ت، بوید ن، (۱۳۸۳) "شیمی آلی"، جلد اول، سیدی اصفهانی ع، یآوری ع، میرشکرایی ا، ویرایش ششم، نشر علوم دانشگاهی، تهران.

[66] Yang L., Feng J.K., Ren A. (2006), "**Structural, electronic and properties of a series of oligofluorene oligomers and polymers**", THEOCHEM, 758, 29.

[67] Sham L.J., Schlüter M. (1983) "**Density Functional Theory of the Energy Gap**", Physical Review Letters, 51, 20, pp1888.

[68] Kohn W., Becke A. D, Parr B., (1996) "**Density Functional of Electronic Structure**", J. Phys.Chem.100, 31, pp12974.

[69] Chen T., Rieke D. R., (1993), "**The First Regioregular Head-to-Tail Poly (3-hexylethiophene-2, 5-diyl) and Regiorandom Isopolymer: Ni vs Pd Catalysis of 2(5)-Bromo-5(2)-(boromozincio) 3-hexylthiophene polymerization**", J. Am. Chem. Soc., 114, pp 10087.

[۷۰] پور عباس خیرالدین ب، ارسالانی ن، انتظامی ع (۱۳۷۱)، "الکتروپلیمرشدن تیوفن و بعضی از مشتقات آن"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پنجم، شماره سوم، صفحه ۱۵۷.

[71] Alemán C., Armelin E., Iribarren J. I., Liesa F., Laso M., Casanovas J.(2005), "**Structural and electronic properties of 3,4-ethylenedioxythiophene, 3,4-ethylenedisulfanylfurane and thiophene oligomers: A theoretical investigation**", Synth. Met., 149, pp151.

[72] Aubert P. H., Knipper M., Groenendaal L., Lutsen L., Manca J., Vanderzande D.(2004), "**Copolymers of 3,4-Ethylenedioxythiophene and of Pyridine Alternated with Flourene or Phenylene Units: Synthesis, Optical Properties and Devices**", Macromolecules, 37, 11, pp4087.

[73] Sabzyan H., Nikoofard H. (2004) "**Halomethylpyrroles as candidate monomers for conducting polymers: a theoretical study**", Chemical Physics, 306, pp105.

[74] Meng H., Zheng J., Lovinger A. J., Wang B., Van Patten P.G., Bao Z. (2003), "**Oligoflourene-Thiophene Derivatives as High-Performance Semiconductors for Organic Thin Film Transistors**", Chem. Mater., 15, 9, pp1779.

[75] Lukeš V., Hrablay I., Šolc R., Végh D., Hrdlovi P., Laurinče V. (2009) , "**The synthesis and electron structure of oligothiophenes terminated with(10H-anthracen-9-one) methylene chromophores**", Synth.Met., 159, pp604.

Abstract

Toadays, polymers with a lot of qualifies and extended applications impress a lot of aspects of our life. Conducting polymers have attached much attention as advanced materials. In these decades, the widely studies have been done in exploring new capabilities of these materials with their optimizing and new uses. In this thesis, we attended to polythiophene as a conducting polymer and investigated the influence of the nature of the alkyl substituents on the structural and electronic properties of oligothiophenes. We carried out calculations with the *ab initio* and the density functional theory methods. The geometries of all of the monomers and oligomers studied were optimized by 6-31G** basis set. Our calculations on the monomers have shown that structure parameters such as the bond length of monomers vary in the present of the alkyl group but it is not affected with increasing length of the substituent. Also, the substituent effect caused charge equality alert in α , α' and β , β' ring positions. Charge density increases in positions near to the substituent and decreases in positions far from the substituent. The study of monomers indicates that introduction of substituting alkyl to thiophene reduce their energy gaps and these will be smaller with increasing the substituent length. But it is not different with large length from propyle group. So we selected methyl, ethyl and propyle substituents to continue our study on the oligothiophenes under optimum calculations, the HT-HT regioregular chain used for study of of oligomers. It is found that the radical cation oligomers have the better conditions for conducting than corresponding neutral form because their conjugated length approach to same value and have not observed any torsion angle in chain polymer which play important role for conducting in conjugated polymers. Our studies reveal increasing chain length of oligomers leads to smaller gap. However, some of differences observed in the energy gap of short chain oligomers, but these reduce when the chain length of oligomer increasing. It is found that type of alkyl substituent does not considerable role on the energy gap of large length oligomers. Also, our studies on ionization potential indicated that ionization potential decrease when the length of oligomer chains increases.

Key words: Conducting polymers, Alkyl thiophene, Substituent effects,

ab initio, Density functional theory, Electronic properties



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Consider of effects of alkyl substituent on structural and
electronic properties of oligothiophene using *ab initio* and
DFT methods**

Monireh Khorrami

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

Advisor:

Dr. Zahra Kalantar

September 2010