

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

تقدیر 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 من کنم که بی شک بدون وجود کمک و راهنمایی ایشان که در تماسی مراحل پایان‌نامه حاصل و راهنمای صبور من بودند، اتمام پروژه امکان‌پذیر نبود. همچنین لازم من دانم از استاد مشاورم سرکار خانم دکتر کلانتر که پیش‌بود 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 سر بلندی 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 الیگومرها مورد مطالعه توسط مجموعه پایه $G^{**}-31G$ 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 β 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-آلکیل‌تیوفن انجام داده‌ایم، پیکربندی $HT-HT$ را برای محاسبات الیگومرها انتخاب کردیم. محاسبات انجام گرفته روی الیگومرهای خنثی و رادیکال کاتیون نشان داد که الیگومرهای 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

طويل تر، نوع استخلاف آلكيل اثر چندانی بر شکاف انرژي ندارد. همچنین مطالعات روی پتانسیل یونش الیگومرهای ۳-آلکيلتیوفن نشان از کاهش پتانسیل یونش با افزایش طول زنجیر دارد.

كلمات کلیدی: پلیمرهای رسانا، آلكيلتیوفن، 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

۱	فصل اول : مقدمه
فصل دوم : پلیمرهای رسانا	
۵	۲-۱- تعریف
۶	۲-۲- تاریخچه
۸	۲-۳- تقویت پلیمرهای رسانا
۸	۲-۳-۱- مفهوم تقویت
۹	۲-۳-۲- ماهیت مواد تقویت کننده
۹	۲-۳-۳- تقویت شیمیایی
۱۱	۲-۳-۴- تقویت الکتروشیمیایی
۱۱	۲-۳-۵- برگشت پذیری
۱۲	۲-۴- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا
۱۲	۲-۴-۱- پلیمر شدن شیمیایی
۱۳	۲-۴-۲- پلیمر شدن الکتروشیمیایی
۱۴	۲-۵- رسانایی پلیمرهای رسانا
۱۶	۲-۵-۱- نظریه نوار

۱۹	۲-۵-۲- مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا
۲۰	۲-۶- 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	۲-۷- 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	۴-۱- روش شیمیایی
۲۸	۴-۱-۱- روش مک‌کالو
۲۸	۴-۱-۲- روش ریک

۲۹	روش پلیمر شدن اکسایشی	-۳-۱-۴-۳
۳۰	روش الکتروشیمیایی	-۳-۴-۲
۳۱	مکانیزم الکتروپلیمر شدن	-۳-۴-۲-۱
۳۲	اثر عوامل مختلف بر الکتروپلیمر شدن تیوفن	-۳-۴-۲-۲

فصل چهارم: روش‌های محاسباتی

۳۶	شیمی محاسباتی	-۴-۱
۳۷	روش‌های آغازین	-۴-۲
۳۷	تقریب بورن اوپنهایمر	
۳۸	LCAO	تقریب
۳۸	تقریب هارتی - فاک	
۳۸	روش میدان خود سازگار	
۴۰	برهم‌کنش آرایشی	
۴۹	افزودن توابع قطبش پذیر	
۵۰	افزودن توابع پخشی	
۴۱	۴-۳ نظریه تابعی چگالی	
۴۵	۴-۴ مجموعه پایه	

۵۰ ۴-۵- نرم افزارها

۵۱ ۴-۵-۱- هایپر کم

۵۱ ۴-۵-۲- گوس ویو

۵۲ ۴-۵-۳- گوسین

فصل پنجم: محاسبات و نتایج

۵۴ ۴-۵- ۱- بهینه سازی هندسه مولکول‌ها

۵۶ ۴-۵- ۲- محاسبات مونومرها

۶۰ ۴-۵- ۳- محاسبات الیگومرها

۶۲ ۴-۵- ۱-۳- محاسبات ساختاری

۶۹ ۴-۵- ۲-۳- محاسبات چگالی بار الکتریکی و چگالی اسپین

۷۰ ۴-۵- ۳-۳- محاسبات الکترونی

فصل ششم: بحث و نتیجه‌گیری

۷۴ ۶- ۱- بررسی مونومرها

۸۱ ۶- ۲- بررسی الیگومرها

۸۳ ۶- ۱-۲- آنالیز ساختاری

۹۰ ۶- ۲-۲- توزیع بار و چگالی اسپین

٩٣	٦-٢-٣- خواص الكتروني
٩٩	آيندهنگى
١٠١	منابع

فهرست شکل‌ها

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

- (۶-۱) نمایش طول پیوندهای استخلاف حلقه (R₄₈) در مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح ۷۵..... B3LYP/6-31G**
- (۶-۲) نمایش تغییرات بار الکتریکی در موقعیت اتم (α') C₃ و اتم (α) C₂ رادیکال کاتیون مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح ۷۷..... B3LYP/6-31G**
- (۶-۳) نمایش شکاف نواری مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح ۷۸..... HF/6-31G**
- (۶-۴) نمایش تغییرات پتانسیل یونش مونومرهای ۳-آلکیل تیوفن در سطح ۷۹..... B3LYP/6-31G**
- (۶-۵) 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.....
- (۶-۷) اندازه طول پیوندهای مزدوج در تریمرهای تیوفن ، ۳-متیل تیوفن، ۳-اتیل تیوفن، و ۳-پروپیل تیوفن ۸۵.....
- (۶-۸) اندازه طول پیوندهای مزدوج در تترامرهای تیوفن، ۳-متیل تیوفن، ۳-اتیل تیوفن، و ۳-پروپیل تیوفن ۸۶.....
- (۶-۹) اندازه طول پیوندهای مزدوج در پنتامرهای تیوفن ، ۳-متیل تیوفن، ۳-اتیل تیوفن و ۳-پروپیل تیوفن ۸۷.....
- (۶-۱۰) اندازه طول پیوندهای مزدوج در هگزامرهای تیوفن ، ۳-متیل تیوفن، ۳-اتیل تیوفن و ۳-پروپیل تیوفن ۸۹.....
- (۶-۱۱) نمایش تغییرات بار الکتریکی اتم C₁ بر اساس افزایش طول زنجیر در الیگومرهای ۳-آلکیل تیوفن ۹۲.....

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

۹۶..... B3LYP/6-31G**

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

فهرست جداول

۴۵.....	(۴-۱) نام، نوع و مخفف تعدادی از روش‌های نظریه تابعی چگالی
۵۵.....	(۵-۱) مقایسه خواص ایزومرها بوتیل‌تیوفن
۵۵.....	(۵-۲) مقایسه خواص ایزومرها بوتیل‌تیوفن
۵۷	(۵-۳) برخی از پارامترهای ساختاری مونومرها در سطح B3LYP/6-31G**
۵۸	جدول ۴-۵- بار الکتروبکی (چگالی اسپین) ۳-آلکیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۵۹	(۵-۴) انرژی‌های اوربیتالی و شکاف نواری در سطح B3LYP/6-31G**
۶۰	(۵-۵) محاسبه انرژی الکترونی ۳-آلکیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۶۱.....	(۵-۶) محاسبه انرژی‌های الکترونی سه ساختار متفاوت دیمرهای ۳-متیل‌تیوفن
۶۱.....	(۵-۷) انرژی‌های الکترونی دو ساختار متفاوت تریمرهای-آلکیل‌تیوفن
۶۳.....	(۵-۸) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۶۴.....	(۱۰-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگومتیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۶۵.....	(۱۲-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگواتیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۶۶..	(۱۳-۵) مقادیر طول پیوندهای سیستم مزدوج الیگوپروپیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**
۶۷.....	(۱۴-۵) مقادیر زوایای دووجهی در الیگوتیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

- (۱۵-۵) مقادیر زوایای دووجهی در الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۶۸
- (۱۶-۵) مقادیر زوایای دووجهی در الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۶۸
- (۱۶-۵) مقادیر زوایای دووجهی در الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۶۸
- (۱۷-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگو تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۶۹
- (۱۸-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگو متیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۶۹
- (۱۹-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگو اتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۰
- (۲۰-۵) مقادیر بار الکتریکی (چگالی اسپین) الیگو پروپیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۰
- (۲۱-۵) انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگو تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۱
- (۲۲-۵) انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگو متیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۱
- (۲۳-۵) انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگو اتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۱
- (۲۴-۵) انرژی اوربیتال‌های پیشانی الیگو پروپیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۲
- (۲۵-۵) انرژی الکترونی الیگو تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۲
- (۲۶-۵) انرژی الکترونی الیگومتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۲
- (۲۷-۵) انرژی الکترونی الیگواتیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۳
- (۲۸-۵) انرژی الکترونی الیگوپروپیل تیوفن‌ها در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ۷۳

(۱-۶) مقایسه شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای مونومرهای ۳-آلکیل‌تیوفن 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 الیگومتیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

۹۴.....31G**

(۴-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگواتیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

۹۵.....31G**

(۵-۶) شکاف نواری و پتانسیل یونش محاسبه شده برای الیگوپروپیل‌تیوفن‌ها در سطح B3LYP/6-31G**

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 می‌باشد مشتق شده است. ماکرومولکول^۳ متراff با پلیمر می‌باشد 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 می‌شود [۱].

پلیمرها انواع زیاد و کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارند و بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش داده‌اند. از این رو علم پلیمر به صورت یک علم جذاب درآمده است و محققان فراوانی در سرتاسر جهان در مورد روش‌های تولید ساده‌تر 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 پوشش‌های 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 شگفت‌انگیز 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 حلالت 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

⁴Poly acetylene

⁵Doping