



وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه صنعتی شاهرود
حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی طرح پژوهشی:

مطالعه DFT مشتقات هالوژنی متیل پیرول به عنوان منومرهای ساختمانی پلیمرهای هادی

کد طرح: ۲۲۰۱۲

حسین نیکوفرد

مجری:

استادیار دانشکده شیمی

دانشگاه صنعتی شاهرود

محل اجرای طرح:

دی ماه ۱۳۸۳

«این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۳/۴/۲۳ و ۸۳/۱۰/۲۷ می باشد»

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دی ماه ۱۳۸۳

تشکر و قدردانی

از تمام عزیزانی که ما را در انجام این پروژه یاری نموده‌اند کمال تشکر و امتنان را داریم
بویژه حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود:

جناب آقای **دکتر قاسمی**، معاونت محترم پژوهشی

جناب آقای **دکتر کرمی** مدیر محترم پژوهشی

جناب آقای **دکتر هاشمیان** ناظر محترم طرح

داوران محترم طرح

سر کار **خانم آزادخواه** در حوزه مدیریت پژوهشی

و **همکاران** محترم دانشکده شیمی

فهرست مطالب :

ث	چکیده
ح	عنوان شکلها
خ	عنوان جداول
ذ	علائم و اختصارات
۱	مقدمه
۴	۱- پلیمرهای رسانای الکتریسته:
۴	۱-۱- معرفی و تاریخچه پلیمرهای رسانا
۸	۱-۲- روش تهیه پلیمرهای هادی:
۸	۱-۲-۱- روش تهیه شیمیایی
۸	۱-۲-۲- روش تهیه الکتروشیمیایی
۹	۱-۳- مکانیسم پلیمریزاسیون پلیمرهای هادی
۱۰	۱-۴- کاربرد پلیمرهای هادی:
۱۰	۱-۴-۱- باتری های قابل شارژ
۱۲	۱-۴-۲- ابر خازن ها
۱۳	۱-۴-۳- دستگاه های نمایش الکترونی
۱۳	۱-۴-۴- حسگر گازی
۱۵	۱-۵- انتخاب روش محاسبات مکانیک کوانتومی برای مطالعه ترکیبات جدید
۱۶	۲- تجزیه و تحلیل محاسبات مکانیک کوانتومی

۱۶	۱-۲- انتخاب بهترین مجموعه پایه
۱۷	۲-۲- انتخاب بهترین روش محاسبات نظری
۱۹	۳-۲- محاسبه پتانسیل یونیزاسیون ترکیبات
۲۰	۴-۲- محاسبه ساختار هندسی منومرها و رادیکال کاتیونها
۲۲	۵-۲- محاسبه خواص الکترونی منومرها و رادیکال کاتیونها:
۲۲	۲-۵-۱- فاصله انرژی بین ترازهای HOMO و LUMO
۲۴	۲-۵-۲- محاسبه توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین
۲۶	۲-۵-۳- محاسبه ممان دوقطبی الکتریکی و قطبش پذیری
۲۹	۲-۶- بررسی خواص ترمودینامیکی منومرها و رادیکال کاتیونها
۳۲	۳ - نتیجه گیری
۳۷	۴ - پیشنهادات
۳۸	۵ - منابع

مطالعه DFT مشتقات هالوژنی متیل پیرول به عنوان منومرهای ساختمانی پلیمرهای هادی

چکیده:

در این طرح بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی ساختمان هندسی، خواص الکتریکی و خواص ترمودینامیکی واحدهای تشکیل دهنده پلیمرهای رسانای الکتريسته که مبتنی بر منومر پیرول هستند مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به دلیل اثر الکترونی استخلاف روی منومرهای پیرول در موقعیتهای ۳- حلقه هتروسیکل و تاثیر آن بر روی الکترونیهای π - مزدوج زنجیرهای پلیمری حاصل از این منومرها که موجب تغییر فعالیت الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی پلیمرهای می‌شود، تاثیر استخلافهای منو، دی و تری فلورومتیل نسبت به منومرهای مرجع پیرول و متیل پیرول مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش با بکارگیری نرم افزار GAUSSIAN 98W، ابتدا با انتخاب یک مجموعه پایه مناسب، توانایی روشهای نظری کوانتومی مختلف نظیر MP2، (U/R)HF و DFT در تعیین ساختار بهینه این ترکیبات مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس خواص الکترونیکی و ترمودینامیکی کلیه منومرها و رادیکال کاتیونهای مربوطه شامل فاصله ترازهای انرژی HOMO-LUMO، پتانسیل یونیزاسیون، توزیع چگالی بار و چگالی اسپین، ممان دو قطبی، قطبش پذیری، پایداری ترمودینامیکی و خواص ترمودینامیکی آنها نظیر ΔG_r° ، ΔH_r° ، ΔS_r° ، C_v و ZPE به روش نظری B3LYP/6-31G** محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان میدهند اثر تقارن ساختمانی و اثر الکترونی استخلاف در منومر که به تعداد اتم هالوژن استخلاف بستگی دارد خواص مختلف منومر و به دنبال آن خواص پلیمر حاصل را تحت تاثیر قرار میدهند. این نتایج همچنین نشان میدهند که پایداری الکترونی منومرها و رادیکال کاتیونهای آنها با افزایش قدرت الکترونگاتیوی استخلاف بیشتر شده و خواص الکترونی آنها نظیر هدایت الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی نسبت به منومر مرجع افزایش می‌یابد. در صورتیکه به دنبال افزایش تعداد اتمهای

هالوژن در استخلاف و افزایش ممانعت فضائی حاصل از آن، پایداری ترمودینامیکی این ترکیبات کاهش می یابد.

عنوان شکلها:

- شکل (۱-۱): فرمول ساختمانی تعدادی از واحدهای تکراری (منومرهای) پلیمرهای هادی.
- شکل (۱-۲): واکنش های الکترودی باطری پلیمر رسانا (cp) - لیتیم (A^- آنیون مخالف را نشان میدهد).
- شکل (۱-۳): دو نمونه از باطری های پلی پیرول - لیتیم.
- شکل (۱-۴): دو نمونه از ابر خازن های پیرول.
- شکل (۱-۵): پاسخ الکتریکی پلی پیرول و حسگر گازی که بیانگر وجود آمونیاک است.
- شکل (۲-۱): ساختمان و نمایش عددی منومرهای فلورومتیل پیرول ($X=F$ or H).
- شکل (۲-۲): نمایش فواصل انرژی (L_i) بین ترازهای HOMO-LUMO در این پروژه.

عنوان جداول:

- جدول (۲-۱): تاثیر مجموعه پایه بر محاسبات انرژی الکترونی منومر پیرول.
- جدول (۲-۲): تاثیر مجموعه پایه بر محاسبات انرژی الکترونی منومر متیل پیرول
- جدول (۲-۳): مقایسه روشهای نظری محاسبات و مقیاس زمانی آنها برای محاسبه انرژی الکترونی پیرول.
- جدول (۲-۴): مقایسه روشهای نظری محاسبات و مقیاس زمانی آنها برای محاسبه انرژی الکترونی متیل پیرول.
- جدول (۲-۵): مقایسه پایداری منومرها و رادیکال کاتیونهای مورد مطالعه در این پروژه بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۶): پارامترهای ساختمانی بهینه شده منومرها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۷): پارامترهای ساختمانی بهینه شده رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۸): فواصل انرژی (بر حسب a.u.) بین بالاترین اربیتالهای مولکولی پر شده و پایین ترین اربیتالهای مولکول پر نشده منومرها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۹): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن های α و α' در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۱۰): چگالی اسپین بر روی کربن های α و α' در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۱۱): مولفه های ممان دو قطبی رادیکال کاتیونها (بر حسب واحد دبای) بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.
- جدول (۲-۱۲): مولفه های قطبش پذیری منومرها بر اساس روش محاسبه $B3LYP/6-31G^{**}$.

جدول (۲-۱۳): مولفه های قطبش پذیری رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۱۴): انرژی گرمایی، آنتالپی و انرژی استاندارد تشکیل منومرها (بر حسب $\frac{kcal}{mol}$) بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۱۵): خواص ترموشیمیایی منومرها در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱/۰۰ اتمسفر بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

مقدمه:

پلاستیکهای رسانای برق یا مواد پلیمری دارای هدایت الکتریکی برای اولین مرتبه با توصیف مکانیسم هدایت الکتریکی در پلی‌پیرول شناخته شدند. کاربرد گسترده این مواد نقش مهمی را در توسعه و پیشرفت فناوری علمی و صنعتی نشان میدهد [۱، ۲]. فرایند برگشت‌پذیر باردار شدن و تخلیه الکتریکی و ظرفیت ویژه بالای پلیمرهای هادی در حالت اکسیدی، کاربردهای ویژه‌ای را نظیر باتری‌های قابل شارژ، ابر‌خازنها، وسایل الکترونی، حسگرها، شناسگرها، قطعات الکترونیکی، غشاهای زیست پزشکی و غیره برای این گونه مواد امکانپذیر میسازد.

امروزه هدف اصلی از مطالعه و تهیه مواد پلیمری جدید، توسعه خواص الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی این مواد به همراه بهبود خواص مکانیکی آنها می‌باشد. افزایش رسانایی و قابلیت انحلال این مواد در حلال‌های مختلف دو ویژگی مهمی هستند که از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

همانگونه که مشخص شده است اولین مرحله در مکانیسم سنتز پلیمرهای رسانا، مرحله تشکیل رادیکال کاتیون از منومر می‌باشد. از اینرو خصوصیات الکتریکی و مکانیکی این دسته از مواد تحت تاثیر ساختمان هندسی و جهت گیری منومر یا رادیکال کاتیونها در طول زنجیر پلیمری است. به همین دلیل استفاده از منومرهایی که با استخلاف‌های مناسب اصلاح شده اند بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳، ۴].

یک پلیمر هادی دارای زنجیره‌های با سیستم π - مزدوج در طول زنجیر است که خواص الکتریکی و ساختمانی استخلاف روی منومر می‌تواند نقش مهمی را در استقرار و یا عدم استقرار سیستم π - مزدوج در زنجیر پلیمری داشته باشد. در واقع، وجود استخلاف‌های مناسب در موقعیت‌های α و α' حلقه پیرول

به دلیل اثر کشش - رانش^۱ بر روی الکترونهای π - حلقه، خواص الکتریکی پلیمرهای حاصل را نسبت پلی‌پیرول تغییر میدهند [۵-۷].

به دلیل کاربردهای ویژه و گسترده پلیمرهای رسانای الکتریسته تحقیقات زیادی در زمینه تهیه و سنتز این مواد و بهبود خواص آنها انجام گرفته است که قریب به اتفاق تجربی و دستگاهی هستند. تحقیقات نظری مبتنی بر محاسبات مکانیک کوانتومی شیوه جدیدی در مطالعه این مواد می باشد که در مقابل هزینه های بالای روشهای تجربی و دستگاهی و همچنین ریسک بالای کارهای آزمایشگاهی با این گونه مواد، ناشی از سمیت و آثار زیست محیطی آنها، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این پروژه، ساختمان هندسی، خواص الکتریکی و خواص ترمودینامیکی آن دسته از ترکیبات جدید آلی که می توانند در خانواده پلاستیک های رسانا جای بگیرند مورد مطالعه و بررسی نظری قرار می گیرند. این ترکیبات بر پایه مشتقات هالوژنی منومر پیرول است که خود به عنوان واحد پایه پلیمرهای هادی شناخته شده است.

به دلیل آنکه زمان زیادی از کشف توانایی رسانایی این دسته از ترکیبات پلیمری نمی گذرد و همچنین فقدان و محدودیت منابع، به ویژه به زبان فارسی، در اولین مرحله از این طرح تحقیقاتی، جستجوی کتابخانه ای گسترده ای در زمینه شناخت، روش تهیه و کاربرد این دسته از مواد انجام گرفته که ماحصل آن تحت عنوان معرفی و تاریخچه پلیمرهای هادی در فصل اول ارائه شده است.

در فصل دوم گزارش، ساختمان هندسی و خواص الکتریکی و ترمودینامیکی واحدهای تشکیل دهنده این دسته از پلیمرهای هادی با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی مورد مطالعه و بررسی قرار میگیرد. وجود استخلاف های مختلف در منومرهای پیرول در موقعیتهای ۳- حلقه هتروسیکل و تاثیر آن بر روی الکترونهای π - منومر موجب تغییر فعالیت الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی پلیمرهای حاصل میشود. از اینرو تاثیر استخلافهای منو، دی و تری فلورومتیل نسبت به منومرهای مرجع پیرول و متیل پیرول و رادیکال کاتیون آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد.

کلیه مراحل محاسباتی در نظر گرفته شده در این پروژه به کمک نرم افزار Gaussian 98W و چندین کامپیوتر با سرعت بالا انجام شده است. در این طرح، ابتدا با انتخاب یک مجموعه پایه بهینه توانایی

^۱ - push-pull

روشهای نظری کوانتومی مختلف نظیر روش هارتری فوک^۱ (HF)، روش اختلال مرتبه دو^۲ (MP2) و روش تابع چگالی^۳ (DFT) در تعیین ساختار بهینه این ترکیبات مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. سپس خواص الکترونی و ترمودینامیکی کلیه منومرها و رادیکال کاتیونهای مربوطه شامل فاصله تراز انرژی HOMO-LUMO^۴، پتانسیل یونیزاسیون، توزیع بار الکتریکی، چگالی اسپین، مولفه های ممان دو قطبی، مولفه های قطبش پذیری، پایداری ترمودینامیکی و خواص ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس استاندارد ΔG_r° ، آنتالپی استاندارد تشکیل ΔH_r° ، آنتروپی استاندارد تشکیل ΔS_r° ، ظرفیت گرمایی C_v و انرژی نقطه صفر^۵ ZPE به روش نظری B3LYP/6-31G** مورد بررسی قرار می‌گیرد. در تمام موارد، نتایج حاصله با مقادیر محاسبه شده برای منومرهای مرجع نظیر پیرویل و متیل پیرویل و آن دسته از داده‌های تجربی که قابل دسترس هستند مقایسه می‌گردند.

در پایان لازم به یادآوری است که مطالعات نظری بر روی این گونه منومرها و رادیکال کاتیون آنها افق روشنی را برای تهیه محصولات با خواص الکتریکی بهتر و پایداری بیشتر نسبت به پلی پیرویل فراهم میسازد. علاوه بر این، مطالعات فوق ابزار مهمی در فهم و شناسایی رفتار این مواد از لحاظ هدایت الکتریکی، فعالیت الکتروشیمیایی، پایداری مکانیکی، انحلال پذیری و طیف سنجی می‌باشد.

^۱ - Hartree-Fock

^۲ - Moller-Plesset

^۳ - Density Functional Theory

^۴ - High Occupied Molecular Orbital Low Unoccupied Molecular Orbital

^۵ - Zero Point Energy

۱- پلیمرهای رسانای الکتریسته

۱-۱- معرفی و تاریخچه پلیمرهای رسانا

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این مواد به عنوان یک عایق در ذهن تصور می‌شد. بطوریکه استفاده از پلاستیک‌ها بعنوان یک رسانا قابل پیش بینی نبود. معه‌ذا بیش از دو دهه نیست که از کشف نحوه هادی ساختن یک پلیمر میگذرد. مواد جدیدی که پلیمرهای رسانا نامیده میشوند خواص الکتریکی فلزات را با مزیت‌های پلاستیک‌ها که در سال ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ میلادی غوغایی به پا کرده بودند در هم آمیخت [۱-۳]. چند سالی نیست که امکان ساخت موادی بعنوان فلزات آلی با هدایتی بیش از مس حاصل گردیده است. این کار عاری از زحمت نیست و عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب و هوا، کاربرد آنها را محدود ساخته است. با وجود تمامی مشکلات، باطریهای آلی که در آنها پلیمر جانشین فلز گردیده است هم اکنون به بازار راه یافته اند و افق روشنی را در این صنعت نمایان کرده‌اند. امروزه هیچ چیز نمی‌تواند مانع ورود ترانزیستورهای آلی به بازار الکترونیک و یا ساخت عصب‌های مصنوعی در پزشکی گردد [۲].

با انجام تغییراتی در پلیمرها میتوان آنها را هادی ساخت. این مواد خواص الکتریکی فلزات را همراه با ویژگی‌های قابل توجه پلیمرها تواما دارند. برای اینکه پلیمری رسانای برق شود، مقادیر کمی از برخی مواد شیمیایی را توسط فرایندی بنام دوپه کردن^۱ وارد پلیمر می‌کنند. روش دوپه کردن پلیمرها در مقایسه با نیمه هادی‌های معمولی نظیر سیلیسیم بسیار ساده‌تر است.

اولین پلیمر هادی در سال ۱۹۷۷ سنتز گردید [۳] و در سال ۱۹۸۱ نخستین باطری حاوی الکترودهای پلیمری مطرح گردید [۴]. سال ۱۹۸۷ هدایت در پلیمرهای هادی به پای مس رسید و اندکی بعد اولین باطریهای قابل شارژ پلیمری وارد بازار گردیدند [۵]. پلیمرهای هادی ضمن برخورداری از خواص جالب نوری، مکانیکی، شیمیایی و علاوه بر هدایت برق، در کاربردهای که مس کارایی ندارد، موثرند. نمونه

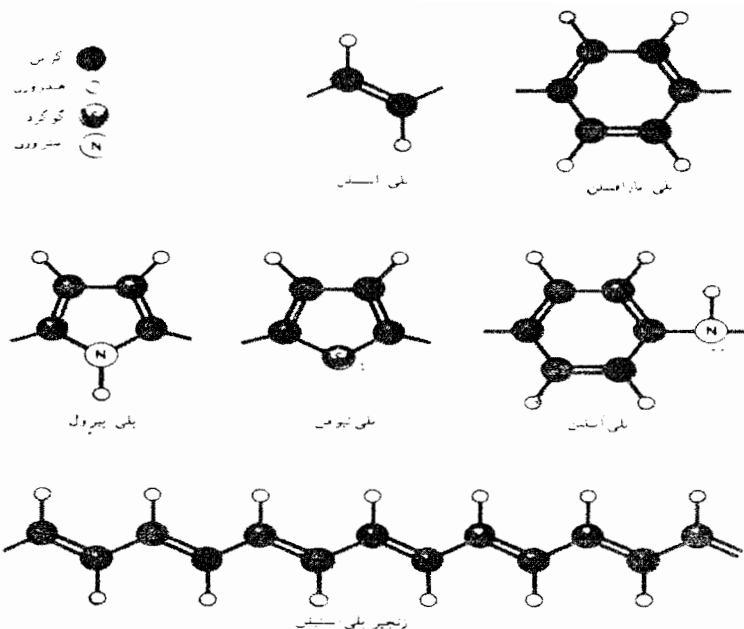
^۱-Doping

ای از آنها، عصبهای مصنوعی هستند که عملاً واکنش ناپذیرند و از اینرو میتوان آنها را در بدن انسان به کار گرفت [۶].

کشف پلیمرهای رسانا کاملاً اتفاقی بود. در اوایل سال ۱۹۷۰ یک دانشجوی کارشناسی ارشد در آزمایشگاه هیروکی شیراکاوا در یکی از انستیتوهای تحقیقاتی توکیو سعی داشت از گاز استیلن معمولی پلیمری به نام پلی استیلن بسازد [۷]. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ برای نخستین بار در سال ۱۹۵۵ سنتز شده بود اما هیچکس اطلاعات زیادی در باره آن نمی دانست. دانشجوی شیراکاوا به جای گرد، یک ورقه براق نقره ای تولید کرد که شبیه ورق آلومینیوم بود ولی مانند سلوفان کش می آمد. با نگاهی به دستور کار تهیه پلیمر، دانشجوی مذکور به اشتباه خود پی برد. او ۱۰۰۰ بار بیش از مقدار مورد نیاز، کاتالیزور افزوده بود. او واقعا پلی استیلن ساخته بود اما در ظاهر با هرگونه پلی استیلنی که قبل از آن تهیه شده بود تفاوت داشت [۸].

هنگامیکه مک دیارمید در سال ۱۹۷۶ از آزمایشگاه شیراکاوا بازدید کرد، جستجو برای تهیه فلزات سنتزی تازه آغاز شده بود و برای این منظور پلی استیلن هدف مسلمی برای بررسی و تحقیق بود. پس از آن شیراکاوا یک سال در دانشگاه پنسیلوانیا با مک دیارمید و همکارش آلن جی هیگر به بررسی امکان به کارگیری پلیمر جدید برای منظور فوق پرداختند. این همکاری وقتی به ثمر رسید که آنها سعی کردند پلیمر را دوپه کنند [۳].

ورقه های انعطاف پذیر نقره ای به ورقه های فلزی طلایی رنگ تبدیل شدند و رسانای پلی استیلن به بیش از یک میلیارد بار افزایش یافت. پس از این کشف مشخص شد که در بسیاری از پلیمرها و مشتقات آنها با دوپه کردن این جهش انجام می گیرد و پلی استیلن ساده ترین آنها است. تمام این پلیمرها اصولاً از اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل شده اند که در آنها واحد تکراری منومر به یکدیگر متصل شده و پلیمرها را بوجود میاورند. در شکل ۱-۱ واحدهای تکراری برای پنج نمونه از پلیمرهای رسانا و یک زنجیر پلیمری دوپه نشده از پلی استیلن نشان داده شده است. برخی از واحدهای تکراری علاوه بر کربن و هیدروژن، اتمهای گوگرد یا نیتروژن دارند.



شکل (۱-۱): فرمول ساختمانی تعدادی از واحدهای تکراری (منومرهای) پلیمرهای هادی.

پلی استیلن شامل یک زنجیر کربن پیوسته است که اتمهای کربن به صورت پیوندهای یک در میان یگانه و دوگانه بهم متصل هستند. این آرایش مزدوج در بین پلیمرهای رسانا دیده میشود. اگرچه در ساختار این پلیمرها تشابهاتی دیده میشود ولی میتوانند خواص کاملاً متفاوتی داشته باشند. این گونه پلیمرها در مقابل حساسیت به گرما، هوا، انحلال پذیری، سهولت قالب گیری و همچنین قابلیت رسانایی الکتریکی بسته به نوع پلیمر و روش سنتز آن به میزان وسیعی با هم فرق دارند. پلی پارا فینیلن، پلی تیوفن و پلی پیرول، پلی آنیلن و پلی استیلن به خاطر مجموعه ای از خصوصیاتشان به مقدار زیادی مورد توجه قرار گرفته اند. پلی استیلن هنوز الگوی بسپارهای رسانا محسوب میشود و اکثر مطالعات روی آن انجام گرفته است زیرا بیشترین رسانایی مربوط به همین پلیمر است [۹].

پژوهشگران باسف^۱ در آلمان اعلام کردند با دوپه کردن استیلن بسیار خالص توانسته اند ماده‌ای با یک چهارم رسانایی الکتریکی مس از نظر حجمی و دو برابر رسانایی الکتریکی مس از نظر وزنی تولید کنند. عایق های خوب مانند تفلون و پلی استیرن رسانایی نزدیک $10^{-18} \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارند و رساناهای خوب مانند مس و نقره رسانایی نزدیک به $10^6 \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارند. پلی استیلن باسف رسانایی در حدود $14700 \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارد [۱۰].

^۱ - BASF

از مهمترین عوامل موثر در رسانایی پلیمرها، نوع دوپه کننده و میزان جهت یابی^۱ و صف آرای^۲ زنجیرهای پلیمری است. به طوری که در اثر عدم تقارن و یا نایزوتروپی، رسانایی یک زنجیر از جهتی به جهت دیگر متفاوت میشود، مثلاً در پلی استیلن دوپه شده، رسانایی محور زنجیر نسبت به عرض مولکول ۱۰۰۰ برابر بیشتر است. با جهت یابی زنجیرها، رسانایی به حداکثر مقدار خود میرسد. این کار بعد از سنتز و قبل از دوپه کردن انجام می گیرد [۱۱].

درجه خلوص هم در رسانایی موثر است. ناخالصی ها میتوانند با ایجاد نقص هایی که مانع از عبور الکترونها در طول زنجیر میشوند در تحرک الکترونیکی مداخله کنند. همانطور که در ادامه عنوان خواهد شد روش سنتز هم بسیار مهم است چون یکنواختی و خلوص پلیمر شدیداً تحت تاثیر روش سنتز قرار دارد [۱۲].

از موارد نقص پلیمرهای هادی، پاره‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی آنهاست. عموماً پلیمرهای هادی نامحلول و غیر قابل ذوب اند و در نتیجه قالب ریزی آنها مانند پلیمرهای متداول امکانپذیر نیست. در ضمن رطوبت و هوای محیط نیز باعث تخریب آنها میشود که محدودیتهایی برای کاربرد بالقوه آنها در مجاورت هوا ایجاد میشود.

راههای مختلفی برای رفع این نقیصه ارایه شده است. یکی از این روشها، جانشین سازی اتم هیدروژن با هیدروکربنهای بزرگتر مثل بوتیل است که اعمال آن در پلی تیوفن، انحلال پذیری آنرا در حلالهای متداول ممکن ساخته است. به علاوه، در صورتی که زنجیری شامل ۱۲ اتم کربن به هر واحدی متصل باشد پلیمر قابل ذوب خواهد بود که میتوان آنرا تحت فرایند ریسندگی^۳ قرار داد و لیف حاصله را با ید^۴ دوپه کرد [۱۳-۱۴].

در حال حاضر بالغ بر دو دهه است که از کشف هدایت الکتریکی پلی استیلن در فرم اکسایش میگذرد. نتیجه این کشف، پژوهش های گسترده‌ای بود که به کشف سیستم های جدید پلیمری با رفتاری مشابه پلی استیلن انجامید. در حالت کلی، پلیمرهایی برپایه هیدروکربنهای آروماتیک با وجود خواص الکتریکی و مغناطیسی بسیار جالب، از خواص نامطلوبی چون انحلال پذیری، ذوب و پایداری محدود

¹ - Orientation

² - Alignment

³ - Spinning

⁴ - Iodine

برخوردارند. بعضی از هتروسیکل ها نظیر پیرول و تیوفن را میتوان به طریق الکتروشیمیایی پلیمر کرد و از آنها فیلم‌های هادی با پایداری به مراتب بهتر در هوا تولید نمود. علم غنی شیمی ساخت مشتقات هتروسیکل در حال حاضر به تولید پلیمرهای هادی با خواص متنوع منجر گردیده است [۱۵-۱۶].

۱-۲- روش تهیه پلیمرهای هادی

پلیمرهای هادی از طریق فرایندهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی سنتز و دوپه میشوند.

۱-۲-۱- تهیه شیمیایی پلیمرهای هادی

فرایند استاندارد برای ساختن پلیمرهای رسانا، با فرایند شیمیایی ابداع شده توسط دانشجوی شیراکاوا اختلاف زیادی ندارد. پلیمریزاسیون استیلن در داخل ظرف شیشه ای که با یک کاتالیزور شیمیایی پوشیده شده، انجام میشود و در خلال ورود گاز استیلن به داخل ظرف، یک فیلم چسبنده روی شیشه شروع به رشد میکند که در عرض ۵ دقیقه یک لایه پلی استیلن دوپه نشده به ضخامت یک ورقه کاغذ جدار داخلی ظرف را می پوشاند. سپس این لایه پلیمری توسط عامل دوپه کننده نظیر محلول ید به صورت مثبت یا با محلول فلز سدیم در جیوه به صورت منفی دوپه میشود. پلیمرهایی که با روش شیمیایی تهیه میگردند پودر بسیار ریز دانه با رسانندگی پایین میباشند. مطالعه شکل شناسی این نمونه ها نشان میدهد که بر خلاف فشرده بودن پودر، تخلخل بین ذرات نسبتاً زیاد است [۸].

۱-۲-۲- تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی

از طریق روش های الکتروشیمیایی، سنتز و دوپه کردن پلیمر همزمان انجام می شود. در این روش، دو الکتروود فلزی را در محلولی که شامل یون دوپه کننده و منومر مورد نظر است فرو می‌برند. در سنتزی که طی آن دوپه کردن مثبت انجام میشود با اعمال یک پتانسیل الکتریکی، الکترونها از منومرهایی که در سطح الکتروود مثبت قرار دارند جدا شده و در پی آن منومرها بر روی سطح الکتروود پلیمر میشوند. در طول پلیمر شدن، الکترون‌ها باز هم از پلیمر نوزاد بیرون کشیده میشوند که در نتیجه پلیمر بار مثبت پیدا میکند و یونهای منفی دوپه کننده را از محلول جذب می‌نماید. بدین ترتیب لایه نازکی از پلیمر دوپه شده روی الکتروود مثبت جمع میشود که بعد آنرا جدا می کنند. درصد دوپه کردن به اندازه بار مثبتی که در پلیمر ایجاد میشود، بستگی دارد که آن نیز خود به پتانسیل اعمال شده بر روی الکتروود و غلظت ماده دوپه کننده

وابسته است. با تنظیم پتانسیل و غلظت دوپه کننده میتوان مقدار دوپه کننده موجود در پلیمر و طبعا هدایت آنرا تحت کنترل در آورد [۱۷-۱۹].

پلی‌استیلن و بسیاری از پلیمرهای دیگر را میتوان پس از سنتز شیمیایی از طریق الکتروشیمیایی به شکل منفی و یا مثبت دوپه کرد. برای این منظور نوارهایی از پلیمر را به الکتروود مثبت یا منفی که در داخل محلول محتوی یون دوپه کننده فرو برده شده است، متصل می‌سازند [۲۰].

پلیمرهای تهیه شده به روش الکتروشیمیایی برخلاف روش شیمیایی شامل فیلمی با فشردگی بالا و میزان تخلخل کم و در نتیجه رسانایی بیشتر می‌باشد. روش الکتروشیمیایی تهیه پلیمرهای رسانا در مقایسه با روش های شیمیایی دارای چندین مزیت برجسته از قبیل فقدان کاتالیست، شاخه زایی مستقیم پلیمر دوپه شده بر روی سطح الکتروود (که به ویژه در کاربردهای الکتروشیمیایی مدنظر هستند)، کنترل ضخامت ساده پلیمر و امکان انجام همزمان بررسی مقدماتی از فرایند رشد پلیمر بوسیله تکنیک های الکتروشیمیایی یا اسپکتروالکتروشیمیایی میباشند [۲۱].

تشکیل پلیمرهای رسانا یک فرایند همگن است و هر چند تشابهاتی با رسوب شدن فلزی در سطح الکتروود دارد چون شامل مرحله هسته زایی و مکانیسم رشد یکسان هستند ولی اختلاف عمده آنها در این حقیقت است که گونه های باردار اولیه در رشد زنجیر پلیمر، ابتدا باید بوسیله اکسایش منومر در سطح آند تولید گردند. در نتیجه این عمل ممکن است واکنش های الکتروشیمیایی و شیمیایی زیادی به همراه آن رخ دهد و سبب افزایش پیچیدگی در مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون گردد [۲۲-۲۳].

۱-۳- مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون پلیمرهای هادی

الکتروپلیمریزاسیون ترکیبات آروماتیک تحت یک مکانیسم واحد صورت می‌گیرند و به همین منظور مکانیسم تهیه پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی بعنوان الگویی برای این دسته از مواد در نظر گرفته میشود.

واکنش های پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی دارای استوکیومتری الکتروشیمیایی هستند و از این نظر با واکنشهای پلیمریزاسیون مقدماتی که به صورت مستقیم و یا غیر مستقیم شروع میشوند و در خارج سطح الکتروود رخ میدهند، فرق دارند [۲۲-۲۴].

بر خلاف بسیاری از واکنشهای الکتروسنتری مواد آلی که محصولات حاصل، الکتروود را عایق می‌کنند محصول الکتروشیمیای شامل یک فیلم با فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی الکتریکی می‌باشد. مکانیسم پلیمریزاسیون پیروول در اولین مرحله شامل اکسایش منومر پیروول به کاتیون رادیکال می‌باشد. زوج شدن رادیکال کاتیون به یک منومر خنثی، تشکیل یک دیمر کاتیون رادیکال می‌دهد و در ادامه بدین صورت یک زنجیر تشکیل می‌گردد. اگر محصول فرایند شامل گونه‌های محلول باشد تشکیل زنجیر ممکن است خاتمه یابد ولی از آنجائیکه حلالیت الیگومرهای پلی پیروول با توسعه آنها کم می‌گردد بر روی سطح الکتروود رسوب میکنند و مراکز هسته‌زایی را بوجود می‌آورند. سپس این هسته‌ها از طریق زوج شدن کاتیون رادیکال‌های الیگومرهای رسوب شده و منومرهای فراوان در محلول که به سطح الکتروود نفوذ می‌کنند، رشد می‌یابند. بزودی جزایر در حال رشد، همپوشانی می‌کنند و فیلمی پیوسته را تشکیل می‌دهند و فیلم پلیمری بطور یکنواخت رشد پیدا می‌کند [۲۵-۲۶].

اگر فرایند الکتروپلیمریزاسیون در حلالی که منومر جذب سطحی الکتروودها میشود، بررسی گردد مکانیسم بطور اساسی تغییر می‌کند و فیلم یکنواختی حاصل می‌شود. در این موارد، واسطه کاتیون رادیکال با کاتیون رادیکال‌های دیگر واکنش می‌دهد و دیمر و سایر الیگومرهای بالاتر را تشکیل می‌دهند [۲۷].

۱-۴-۱- کاربرد پلیمرهای هادی:

دامنه کاربرد پلیمرهای رسانا شامل باطری‌های پرشدنی و خازن‌ها، دستگاه‌های نمایش الکترونی، حسگر^۱، شناساگر^۲، قطعات الکترونیکی، غشاهای زیست پزشکی^۳، وسایل تعویض یون و تشخیص نوترون^۴ است. به عنوان نمونه، در ذیل به چند کاربرد مهم آن می‌پردازیم.

۱-۴-۱-۱- باطری‌های قابل شارژ

این باطری‌ها مهمترین کاربرد تجاری پلیمرهای هادی هستند که در طی آن از پلیمر هادی به عنوان الکتروود در باطری استفاده میشود. کاربرد این باطریها مشابه با باطری‌های نیکل - کادمیم است و حتی در مواردی بهتر از آن عمل میکنند الکتروودهای پلیمری پایداری بیشتری نسبت به الکتروودهای فلزی

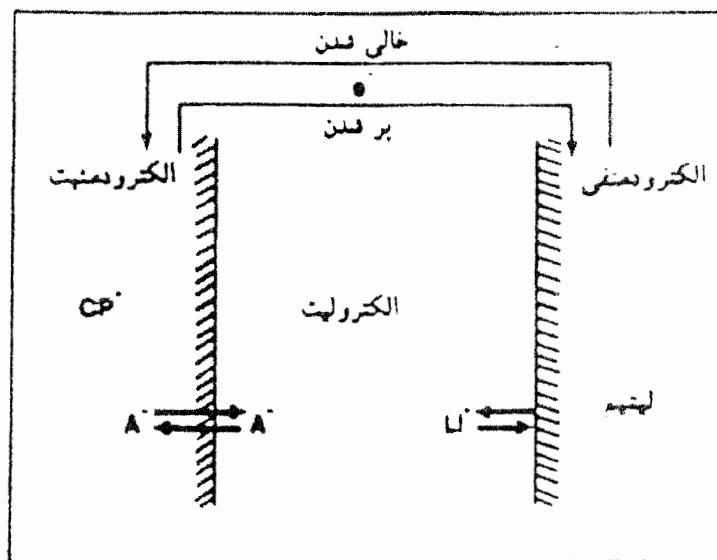
¹ - Sensor

² - Indicator

³ - Biomedical Membrane

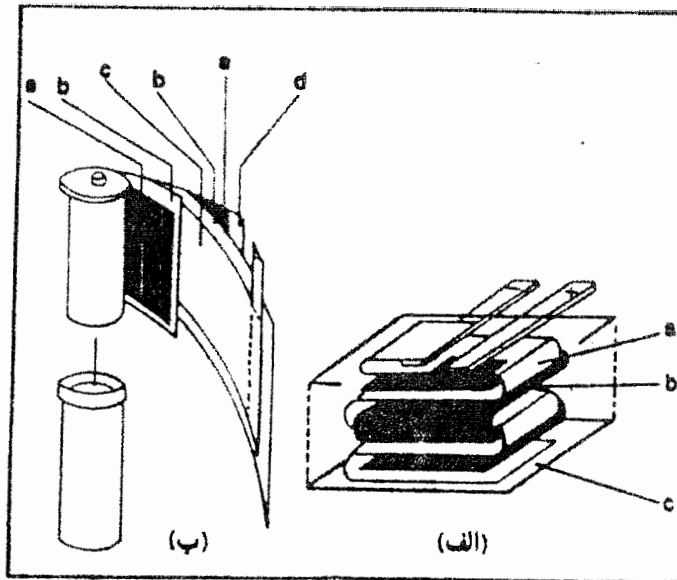
⁴ - Neutron Detection

دارند زیرا یونهای موثر در جابجایی و ذخیره سازی بار به جای آنکه از الکتروود حاصل شوند در محلول الکتروولیت موجود هستند. بدین ترتیب الکتروودهای پلیمری از فرسایش مکانیکی مصون خواهند ماند. علاوه بر این، باطری های پلیمری برخلاف باطری های نیکل - کادمیمم و باطری های سربی ، حاوی مواد سمی نیستند. بنابر این مشکلات ناشی از دور ریزی آنها به حداقل میرسد. نمونه ای از یک باطری انعطاف پذیر و قابل شارژ حاوی یک الکتروود لیتیومی و یک الکتروود از ورقه پلی پیروول در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۲۸-۲۹].



شکل (۱-۲): واکنش های الکتروودی باطری پلیمر رسانا (cp) - لیتیم (A^+ آنیون مخالف را نشان میدهد).

طی چرخه شارژ، پتانسیل مثبت به الکتروود پلی پیروول اعمال میشود. در اثر اکسیداسیون پلی پیروول و آنیون های موجود در الکتروولیت برای موازنه بار وارد پلیمر متخلخل میشوند. همزمان یونهای لیتیم موجود در الکتروولیت بر روی سطح لیتیم رسوب میکنند. هنگامی که این باطری شارژ شده را که ولتاژ آن حدود ۳ میلی ولت است به یک مصرف کننده وصل کنیم جریان خودبخود در مدار خارجی برقرار میشود. در این حال الکترون ها از لیتیم جدا میشوند و ضمن بازگشت یونهای لیتیم به الکتروولیت، از طریق مصرف کننده به درون پلیمر اکسید شده روانه می گردند. طبعاً در نتیجه این تحرک الکترونی مواضع مثبت بر روی پلیمر کاهش می یابند که طی آن، آنیونهای متعادل کننده بار دوباره به الکتروولیت بر می گردند. این فرایند را میتوان به تعداد چرخه های مورد نیاز تکرار کرد [۳۰]. دو نمونه از باطری های پلی پیروول - لیتیم در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.

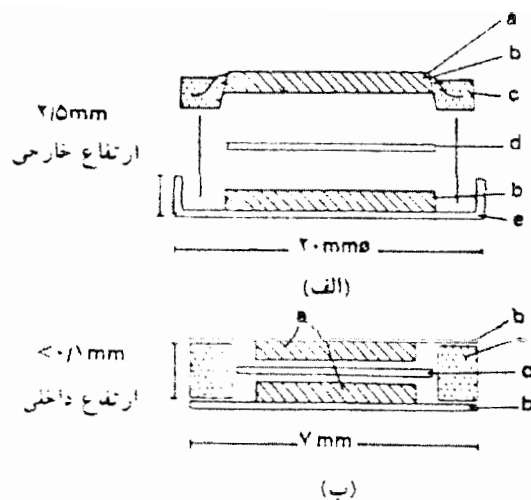


شکل (۱-۳): دو نمونه از باطری های پلی پیروول - لیتیم.

۱-۴-۲- ابر خازن ها

کاربرد پلیمرهای رسانا در ساخت ابر خازن ها مورد بررسی قرار گرفته است. بدلیل عملکرد یکسان خازن ها باید تمام ویژگی های مورد نظر در ساخت باطری ها را داشته باشند. این خازن ها از نوع باطری های تمام پلیمری هستند که یکی از پلیمرها حالت دوپه شده را دارد و دیگری در حالت خنثی میباشد. این خازن ها نسبت بار به ولتاژی را نشان میدهند که در محدوده یک ولت قرار دارد چنین نسبتی که معرف ظرفیت خازن است خیلی بیشتر از ظرفیت خازن های تجارتي موجود در بازار است [۳۱].

در طی فرایند خالی شدن خازن، الکترونها از پلیمر خنثی به سمت پلیمر دوپه شده جریان یافته و متعاقب آن، آنیونها از پلیمر دوپه شده به سمت پلیمر خنثی حرکت می کنند. همچنین مشاهده میشود که هیچ تغییری در غلظت یون موجود در الکترولیت در طی خالی شدن (یا پر شدن) بوجود نمی آید. در نتیجه این خازن ها بر خلاف باطریها به مقدار کمی الکترولیت نیاز دارند. با توجه به این امر فاصله بین الکترودها بینهایت کم است و ضخامت خازن میتواند معادل دو برابر ضخامت هر الکتروود فرض شود. دو نمونه از نخستین خازنهای ساخته شده در شکل ۱-۴-۱ نشان داده شده است [۹۰].



شکل (۴-۱): دو نمونه از ابر خازن های پیروول.

۱-۴-۳- دستگاه های نمایش الکترونی

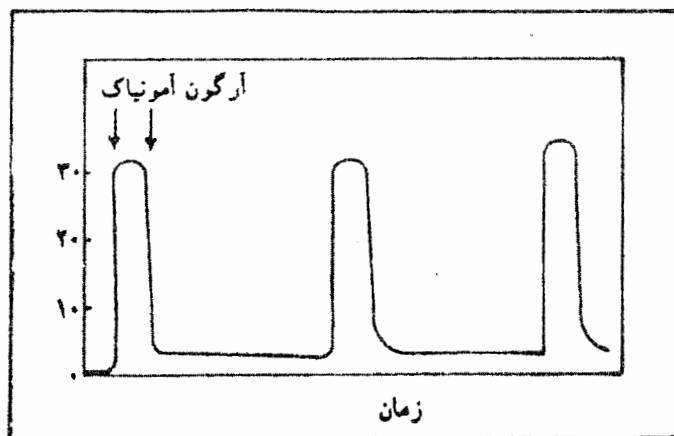
الکتروکرومها از دیگر کاربردهای این پلیمرها هستند که در این زمینه بر روی پلی تیوفن و آنیلین کار شده است [۳۳]. در این دستگاه ها، در اثر اعمال پتانسیل الکتریکی تغییر رنگ حاصل میشود. مثلاً ورقه های نازک پلی تیوفن در حالت دوپه شده، قرمز و در حالت دوپه نشده آبی رنگ هستند. کاربرد این نوع از پلیمرها در تابلوهای اعلام ساعت حرکت در فرودگاه ها و ایستگاه های راه آهن، برای آگهی های تبلیغاتی و در مکان های سرپوشیده، همچنین ماشین حساب، کامپیوتر، ساعت و هر وسیله دیگری که در حال حاضر از کریستال مایع در آنها استفاده میشود امکانپذیر است. البته اینکه این دستگاه ها نسبت به سیستم های کریستال مایع مزیت دارند یا خیر، روشن نیست [۳۴].

مکانیسمی که موجب تغییر رنگ پلیمرهای رسانا در دستگاه های الکتروکرومی میشود در شیشه پنجره های معمولی هم قابل اجراست. لایه های بسیار نازک پلیمر که در یک الکترولیت جامد بی رنگ فرو برده شده اند بین دو لایه ساندویچ میشوند. وقتی پتانسیل الکتریکی اعمال می گردد شیشه رنگی میشود که میزان رنگ را از طریق پتانسیل اعمال شده میتوان تنظیم کرد [۳۵].

۱-۴-۴- حسگر گازی

اصول کار این سیستم بر اساس تغییر فاحش هدایت الکتریکی پلیمر در اثر مواد نشت کننده از منابع داخلی است. برای این منظور پلی پیروول تحت شرایط مشخص و معینی قابل استفاده است. آمونیاک

برای یک پلیمر دوپه شده به روش مثبت، یک عامل منفی محسوب شده و افزایش مقاومت و طبعا کاهش میزان هدایت را باعث میشود. استفاده از اتمسفر آرگون، آمونیاک جذب شده در سیستم را دفع میکند در نتیجه هدایت به حدود مقدار اولیه خود باز میگردد. از طرف دیگر گاز دی اکسید نیتروژن بعنوان یک اکسنده عمل میکند و باعث کاهش مقاومت در پلی پیروول و در نتیجه افزایش هدایت آن میشود (شکل ۵-۱) [۳۶-۳۷].



شکل ۵-۱: پاسخ الکتریکی پلی پیروول و حسگر گازی که بیانگر وجود آمونیاک است.

۵-۱- انتخاب روش محاسبات مکانیک کوانتومی برای مطالعه ترکیبات جدید

بعد از عملیات جستجوی کتابخانه‌ای و جمع آوری اطلاعات لازم برای انجام این پروژه، ما محاسبات مکانیک کوانتومی را برای بررسی ساختمان هندسی، خواص الکتریکی و خواص ترمودینامیکی مشتقات جدید هالو متیل پیروول آغاز نمودیم. در این طرح، از روش نظری کوانتومی تابع چگالی، DFT، که یکی از قویترین روش های نظری در حوزه مکانیک کوانتومی میباشد استفاده گردید [۳۷-۴۰].

در این پژوهش با استفاده از نرم افزار GAUSSIAN 98W [۴۱]، ابتدا با انتخاب یک مجموعه پایه مناسب، توانایی روشهای نظری کوانتومی مختلف در تعیین ساختار بهینه این ترکیبات مورد ارزیابی قرار می گیرد. سپس خواص الکترونیکی و ترمودینامیکی کلیه منومرها و رادیکال کاتیونهای مربوطه شامل فاصله ترازهای انرژی HOMO-LUMO، پتانسیل یونی‌زاسیون، توزیع چگالی بار الکتریکی و چگالی اسپین، ممان دو قطبی، قطبش پذیری، پایداری ترمودینامیکی و خواص ترمودینامیکی آنها نظیر ΔG_f° ، ΔH_f° ، ΔS_f° ،

C_p و ZPE محاسبه و مورد بررسی قرار می‌گیرند. چگونگی و مراحل مختلف این محاسبات در فصل دوم طرح ارائه می‌گردید.

۲- تجزیه و تحلیل محاسبات مکانیک

کوانتومی

۲-۱- انتخاب بهترین مجموعه پایه

همانطور که می‌دانیم انتخاب مجموعه پایه مناسب در محاسبات *ab initio*، یکی از اولین ارکان اصلی محاسبات می‌باشد [۴۲]. اگر چه به کارگیری مجموعه پایه‌های بزرگتر قیود روی الکترون‌ها را کاهش می‌دهد و تقریب دقیق‌تری برای نشان دادن همبستگی اربیتال‌های مولکولی محسوب می‌شود ولی به طور غیر خطی موجب پیچیدگی محاسبات و طولانی شدن زمان آنها می‌گردد. بنابر این بنظر میرسد انتخاب یک مجموعه پایه مناسب که از یک طرف دارای نتایج دقیق باشد و از طرفی از لحاظ هزینه مقرون به صرفه باشد اجتناب ناپذیر است.

از اینرو، ما برای یک روش کوانتومی مشخص نظیر RHF، مجموعه پایه های مختلفی را برای محاسبه خواص مولکول های مرجع و شناخته شده پیرول و متیل پیرول مورد مقایسه قرار می‌دهیم. نتایج این محاسبات برای انرژی هارتری فوک این مولکول ها همراه با تعداد توابع پایه و توابع گوسی در جداول ۱-۲ و ۲-۲ آورده شده‌اند.

جدول (۲-۱): تاثیر مجموعه پایه بر محاسبات انرژی الکترونی منومر پیرول.

Basis Set	Primitive Gaussians	E (kcal/mol)
RHF/3-21G	90	-647.8257
RHF/4-21G	95	-698.453
RHF/6-31G	130	-717.0053
RHF/6-31G*	160	-754.1553
RHF/6-31G**	175	-765.3442

جدول (۲-۲): تاثیر مجموعه پایه بر محاسبات انرژی الکترونی منومر متیل پیرول

Basis Set	Primitive Gaussians	E (kcal/mol)
RHF/3-21G	111	-913.1123
RHF/4-21G	117	-928.0638
RHF/6-31G	160	-935.1162
RHF/6-31G*	196	-979.7368
RHF/6-31G**	217	-993.3650

همانگونه که انتظار می‌رود با بزرگ شدن اندازه مجموعه پایه، حجم محاسبات که متناسب با تعداد توابع ذاتی گوسی هستند، یک افزایش صعودی غیر خطی را نشان می‌دهند که به دنبال آن مقادیر انرژی هارتری فوک نیز کاهش می‌یابند. نتایج جداول ۲-۱ و ۲-۲ نشان می‌دهند که اختلاف انرژی هارتری فوک برای انتخاب مجموعه پایه‌های گوناگون قابل ملاحظه است به طوری که برای رسیدن به یک انرژی پایدارتر بایستی از مجموعه پایه های بزرگتر استفاده شود. ولی این اختلاف انرژی برای مجموعه پایه های بزرگتر، کاهش می‌یابد. با این وجود ما تصمیم گرفتیم در این پروژه مسئله صرفه‌جویی زمان را فدای کاهش دقت نتایج محاسبات نکنیم بنابراین دقیق‌ترین مجموعه پایه یعنی 6-31G** را برای ادامه محاسبات انتخاب کردیم.

۲-۲- انتخاب بهترین سطح نظری محاسبات

یکی دیگر از ارکان اصلی در محاسبات *ab initio*، انتخاب سطح نظری مناسب برای محاسبات است. استفاده از سطوح نظری مختلف که الگوریتم آنها در نرم افزار گوسین طراحی شده است برای یک ترکیب معین با مجموعه پایه یکسان، منجر به حصول نتایج با دقت متفاوت میشود. این سطوح نظری که توصیف کامل آنها در کتابهای مکانیک کوانتومی یافت میشود شامل میدان خود سازگار هارتری فوک (HF)، نظریه اختلال مولر - پلزت با مرتبه اختلال دو، سه، یا بالاتر (MP2 or MP3)، نظریه تابع چگالی (DFT) نظیر B3LYP و ... می‌باشد [۴۳-۴۵]. روشن است که بکارگیری روشهای دقیق‌تر منجر به نتایج صحیح‌تری در

محاسبات خواهد شد. از اینرو ما روشهای نظری مختلفی را برای بهینه کردن ساختار منومرهای مرجع با استفاده از مجموعه پایه بهینه حاصل از بخش ۱-۲، $6-31G^{**}$ ، مورد مقایسه قرار دادیم. نتایج این محاسبات برای سطوح نظری هارتری فوک ($RHF/6-31G^{**}$)، اختلال مرتبه دوم ($MP2/6-31G^{**}$) و تابع چگالی ($B3LYP/6-31G^{**}$) برای منومرهای پیرویل و متیل پیرویل به ترتیب در جدول ۲-۳ و ۲-۴ ارائه شده است.

جدول (۲-۳): مقایسه روشهای نظری محاسبات و مقیاس زمانی آنها برای محاسبه انرژی الکترونی پیرویل.

Method	E (kcal/mol)	Time*
$MP2/6-31G^{**}$	-764.4259	2.64
$RHF/6-31G^{**}$	-765.3442	1.00
$B3LYP/6-31G^{**}$	-768.5569	2.07

جدول (۲-۴): مقایسه روشهای نظری محاسبات و مقیاس زمانی آنها برای محاسبه انرژی الکترونی متیل پیرویل.

Method	E (kcal/mol)	Time*
$MP2/6-31G^{**}$	-991.8457	2.92
$RHF/6-31G^{**}$	-993.3651	1.00
$B3LYP/6-31G^{**}$	-995.4969	1.63

همانطور که از نتایج جدول ۲-۳ و ۲-۴ مشخص است هر چند روش نظری $MP2$ از حجم محاسبات بیشتری نسبت به دو روش دیگر برخوردار است ولی مقدار صحیحی را نیز برای انرژی الکترونی منومرها پیش بینی نمی نماید. علاوه بر این، روش $MP2$ به دلیل محدودیتهای نرم افزاری برای همه مولکولها قابل اجرا نیست، بنابراین از سطح نظری $MP2$ در محاسبات صرفنظر گردید. نتایج انرژی الکترونی حاصل از روشهای نظری RHF و $DFT-B3LYP$ نزدیک به هم هستند ولی به لحاظ پیش بینی صحیح تر روش $DFT-B3LYP$ برای ترکیبات فوق، روش $DFT-B3LYP$ برای ادمه محاسبات در این پروژه انتخاب گردید.

۲-۳- محاسبه پتانسیل یونیزاسیون منومرها

همانگونه که در بخش ۱-۴ فصل اول بیان شد خواص رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی متأثر از خواص واحدهای تشکیل دهنده آنها یعنی منومرها است. همچنین مشخص گردید که اولین مرحله در مکانیسم سنتز این پلیمرها از منومر، مرحله واکنش تشکیل رادیکال کاتیون از منومر، نقش اصلی را در مکانیسم و سینتیک پلیمریزاسیون پلیمرهای هادی دارد. از اینرو ما در این بخش به بررسی این واکنش در منومرهای مختلف می پردازیم.

واکنش تشکیل واسطه رادیکال کاتیون از منومر که به عنوان واکنش یونیزاسیون منومر نیز تلقی میشود می تواند به صورت ذیل نمایش داده شود:



که M و $M^{\bullet+}$ به ترتیب نشاندهنده منومر و رادیکال کاتیون آن می باشد. از آنجا که پایداری حدواسط رادیکال کاتیونها نقش کلیدی در فرایند الکتروپلیمریزاسیون دارد محاسبه اختلاف انرژی بین منومر خنثی (گونه‌های آغاز کننده پلیمریزاسیون) و منومرهای دارای بار الکتریکی مثبت به عنوان حدواسط، کمیت مفیدی در مقایسه پایداری این ترکیبات و توانایی آنها برای پلیمریزه شدن محسوب میشود. این اختلاف انرژی متناسب با پتانسیل یونیزاسیون^۱ (IP) منومرها نیز می باشد. نتایج محاسبه پتانسیل یونیزاسیون این ترکیبات بر اساس واکنش (۲-۱) و به روش نظری B3LYP/6-31G** در جدول (۲-۵) خلاصه شده است.

جدول (۲-۵): مقایسه پایداری منومرها و رادیکال کاتیونهای مورد مطالعه بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

monomer	E^{\bullet}	E^+	$(E^+ - E^{\bullet})$
Pyrrole	-1616.6474	-1436.4646	180.1828
PyCH3	-2020.2875	-1846.4662	173.8212
PyCH2F	-2244.3373	-2064.1338	180.2035
PyCHF2	-2480.6036	-2293.6042	186.9994
PyCF3	-2722.3076	-2529.8448	192.4627

E° : Total electronic energy of monomer.

$E^{(\bullet)}$: Total electronic energy of radical cation.

^۱ - Ionization Potential

همانطور که از نتایج جدول ۵-۲ ملاحظه میشود متیل پیرویل کمترین مقدار پتانسیل یونیزاسیون را دارد که ممکن است به دلیل اثر الکترون دهنده گی گروه (استخلاف) متیل (-CH₃) روی حلقه پیرویل باشد. جالب توجه است که نتیجه فوق با مقدار تجربی اندازه گیری شده برای پتانسیل اکسیداسیون PyCH₃ که دارای کمترین مقدار است، متناسب است [۴۶]. همچنین مطابق جدول ۵-۲، مشخص میشود که با افزایش الکترون گاتیوی استخلاف متیل به ترتیب زیر:



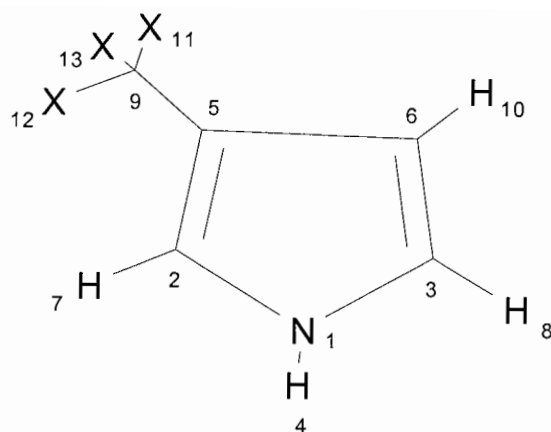
پتانسیل یونیزاسیون منومرهای مربوطه نیز افزایش یابد. به طوری که منومر PyCF₃ به دلیل داشتن الکترون گاتیو ترین استخلاف و اثر الکترون کشنده گی روی حلقه پیرویل، دارای بیشترین *IP* است.

۲-۴- محاسبه ساختار هندسی بهینه منومرها و رادیکال کاتیونها

یکی از ویژگی های مهم محاسبات مکانیک کوانتومی تعیین ساختار واقعی مولکولهاست. از آنجا که خواص یک مولکول رابطه نزدیکی با ساختمان هندسی آن دارد قبل از بررسی خواص این گونه مواد، تعیین ساختار واقعی آنها ضروری است. همانطور که می دانیم هدایت الکتریکی زنجیرهای یک پلیمری رسانا با افزایش میزان مسطح بودن^۱ منومرها در طول زنجیر متناسب است. از اینرو در این بخش به بررسی ساختار این منومرها و همچنین رادیکال کاتیون آنها که هسته های اولیه زنجیر پلیمری را تشکیل میدهند، می پردازیم.

به منظور سهولت شناسایی متغیرهای ساختمانی، نمایش فرمول ساختمانی باز ترکیبات مورد مطالعه در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. برای مثال، R_{ij} طول پیوند بین اتمهای مجاور i و j ، A_{ijk} زاویه بین اتمهای i و j و k ، D_{ijk_1} زاویه دو وجهی بین مجموعه اتمهای ijk و اتم شماره ۱ است.

^۱ - Planarity



شکل (۲-۱): ساختمان و نمایش عددی منومرهای فلورومتیل پیرول (X=F or H).

ساختمان هندسی بهینه تمام منومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها بوسیله سطح نظری B3LYP/6-31G** محاسبه گردید. به دلیل حجم بالای متغیرهای هندسی این مواد، تنها برخی از پارامترهای طول پیوند، زوایای مسطح و زوایای دو وجهی آنها در جداول ۲-۶ و ۲-۷ به ترتیب برای منومرها و رادیکال کاتیون آنها آورده شده است. برای شناسایی این پارامترها و تغییر رفتار آنها در حضور استخلاف های مختلف، بایستی به شکل ۲-۱ مراجعه نمود.

جدول (۲-۶): پارامترهای ساختمانی بهینه شده منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Monomer	R ₂₁	R ₃₁	R ₈₃	R ₇₂	A ₂₁₃	A ₂₅₉	D ₅₂₁₃	D ₉₅₂₇
Pyrrole	1.3751	1.3751	1.0797	1.0797	109.78	125.7	0	0
PyCH ₃	1.3767	1.3738	1.0799	1.0799	109.54	126.5	0	0
PyCH ₂ F	1.3707	1.3773	1.0796	1.0803	109.73	126	0.22	1.41
PyCHF ₂	1.3707	1.3764	1.0795	1.0785	109.95	125.7	0.10	-1.80
PyCF ₃	1.3682	1.3775	1.0793	1.0784	110.03	125.4	0.01	0.01

R₂₁(C2-N1); R₃₁(C3-N1); R₈₃(H8-C3); R₇₂(H7-C2)=bond length (Angstrom)

A₂₁₃(C2-N1-C3); A₂₅₉(C2-C5-C9)= bond angle (degree)

D₅₂₁₃(C5-C2-N1-C3); D₉₅₂₇(C9-C5-C2-H7)= dihedral angle (degree)

جدول (۲-۷): پارامترهای ساختمانی بهینه شده رادیکال کاتیون‌ها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Radical	R ₂₁	R ₃₁	R ₈₃	R ₇₂	A ₂₁₃	A ₂₅₉	D ₅₂₁₃	D ₉₅₂₇
Pyrrrole(+)	1.3631	1.363	1.0829	1.0829	109.04	124.75	0	0
PyCH ₃ (+)	1.3435	1.3861	1.0823	1.083	108.83	124.88	0	0
PyCH ₂ F(+)	1.3487	1.3803	1.0825	1.0831	109.06	126.26	0.01	0
PyCHF ₂ (+)	1.3575	1.3678	1.083	1.0829	109.11	124.23	0.63	-0.28
PyCF ₃ (+)	1.3573	1.3663	1.083	1.0834	109.29	123.91	0.01	-0.36

همانطور که از جداول ۲-۶ و ۲-۷ مشخص است ساختمان منومرها و رادیکال کاتیون آنها تحت تاثیر استخلاف روی حلقه پیرول قرار دارد به گونه ای که هرچه تقارن این مولکولها در اثر حضور گروه استخلاف، افزایش یابد مسطح بودن منومرها افزایش و در نتیجه میزان مسطح بودن زنجیرهای پلیمری حاصل از آنها نیز افزایش می یابد. محاسبات ساختار هندسی این دسته از مولکولها نشان میدهد که منومرهای نظیر پیرول (Py)، متیل پیرول (PyCH₃) و تری فلورومتیل پیرول (PyCF₃) به دلیل تقارن بیشتر، مولکولهای مسطحی می باشند (زاویه دوجهی استخلاف با حلقه صفر است، $D \cong 0$). بعد از مشخص شدن ابعاد بهینه این سری ترکیبات، بایستی برای مطالعه و بررسی سایر خواص آنها از ساختار هندسی بهینه در محاسبات استفاده شود که در ادامه شرح داده می شود.

۲-۵- محاسبه خواص الکتریکی منومرها و رادیکال کاتیونها:

۲-۵-۱- فاصله بین ترازهای انرژی HOMO و LUMO

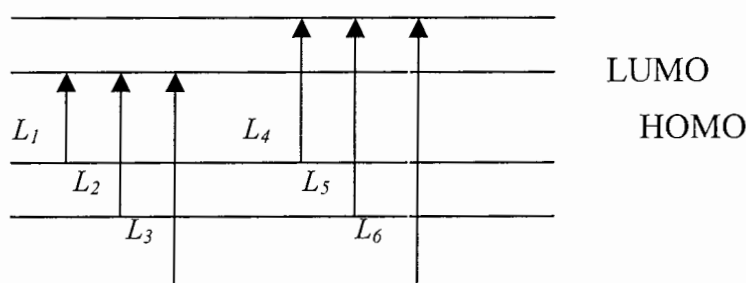
بدیهی است که فاصله انرژی^۱ بین بالاترین اربیتال مولکولی پر شده، HOMO، و پایین ترین اربیتال مولکولی خالی، LUMO، یک پارامتر کلیدی در تعیین هدایت الکتریکی مولکولها است. زیرا این فاصله انرژی متناسب با میزان سختی چگالی الکترونی^۲ است [۴۷]. تخمین قابل قبولی از اختلاف انرژی اربیتالی HOMO و LUMO، HLG، از محاسبات هارتری فوک و نظریه تابع چگالی بدست می آید [۴۸ و

^۱ - Energy Gap

^۲ - Electron density

۴۹]. همچنین در پیل های فتو ولتائیک که الکترودهای مثبت یا منفی آن از پلیمرهای هادی تشکیل شده است مقادیر HLG میتوانند پتانسیل ایجاد شده را بخوبی نیروی محرکه یک پیل الکتروشیمیایی، EMF، مشخص سازند. همچنین با افزایش طول زنجیر پلیمری یا به عبارتی توسعه سیستم π - مزدوج، مقادیر HLG پلیمر کاهش می یابند. اگر چه مقادیر دقیق HLG پلیمر از روی HLG منومرها قابل اندازه گیری نیست. اما مطالعه مقادیر HLG منومرها ممکن است برای پیش بینی رفتار HLG پلیمرهای هادی بکار روند. مقادیر ویژه اربیتال های مولکولی^۱، که برای تعیین HLG مولکولها مورد استفاده قرار می گیرند، میتوانند خواص انتقال الکترونی^۲ مولکول را نیز مشخص سازند.

با استفاده از ساختمان هندسی بهینه منومرها و سطح نظری B3LYP/6-31G**، مقادیر ویژه اربیتال های مولکولی کلیه ترکیبات محاسبه گردید که فواصل انرژی بین بالاترین اربیتال های پر شده و پایین ترین اربیتال های خالی (L_i)، که در شکل ۲-۲ به صورت شماتیک رسم شده است، در جدول ۲-۸ ارائه شده است.



شکل (۲-۲): نمایش فواصل انرژی (L_i) بین ترازهای HOMO-LUMO در این پروژه.

بر اساس نتایج جدول ۲-۸، مقدار L_1 ، فاصله بین اربیتال های HOMO و LUMO، دارای کمترین مقدار برای منومر PyCH₂F است. منومر متیل پیرول، PyCH₃، نیز دارای L_1 کوچکتری نسبت به منومر پیرول است. این موضوع نشان میدهد که به دلیل کوچکی HLG، هدایت الکتریکی در پلیمرهای حاصل از این منومرها ممکن است از هدایت الکتریکی سایر پلیمرها بیشتر باشد. با افزایش تعداد اتم های فلور در استخلاف، مقادیر HLG کاهش می یابد که بنظر میرسد هر چند خاصیت الکترونگاتیوی استخلاف ها بیشتر

¹ - eigen values

² - electron transport properties

شود ولی به دلیل کنار هم قرار گرفتن این اتمها در یک استخلاف و وجود نیروهای دافعه بالا بین آنها، اثر ممانعت فضائی این استخلافها مانع از افزایش هدایت الکتریکی در آنها شود.

جدول (۸-۲): فواصل انرژی (بر حسب a.u.) بین بالاترین اربیتالهای مولکولی پر شده و پایین ترین اربیتالهای مولکول پر نشده منومرها بر اساس روش محاسبه **B3LYP/6-31G****.

Monomer	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Pyrrrole	0.2517	0.2825	0.2974	0.2825	0.3132	0.3282
PyCH3	0.2507	0.2812	0.2878	0.2761	0.3066	0.3132
PyCH2F	0.2497	0.2771	0.2879	0.2775	0.3049	0.3157
PyCHF2	0.2512	0.2802	0.2901	0.2807	0.3097	0.3194
PyCF3	0.2521	0.2814	0.2932	0.2821	0.3115	0.3233

L1: between HOMO and LUMO

L2: between HOMO and second LUMO

L3: between HOMO and thirst LUMO

L4: between second HOMO (before HOMO) and LUMO

L5: between second HOMO and second LUMO

L6: between second HOMO and thirst LUMO

باید توجه نمود که مقادیر HLG تنها برای ارزیابی قابلیت هدایت الکتریکی در مولکولها کافی نیست بلکه جهت گیری^۱ و ترتیب^۲ منومرها در زنجیر پلیمری دو عامل مهمی هستند که در هدایت الکتریکی فیلم پلیمری بسیار موثرند. استخلاف های حجیم روی حلقه پیرول علاوه بر جلوگیری از رشد زنجیرهای پلیمری با ساختمان مسطح، در بسته بندی یا فشردگی^۳ لایه های پلیمری مشکلاتی بوجود می آورند که در نتیجه هدایت الکتریکی پلیمرها را کاهش میدهند [۵۰ و ۵۱].

۲-۵-۲- محاسبه توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین

همانطور که در فصل اول اشاره گردید مرحله رشد پلیمریزاسیون پیرول شامل زوج شدن رادیکال کاتیونها از موقعیت های مثبت حلقه یعنی کربن های $C2(\alpha)$ و $C3(\alpha')$ است. منومرهای هالومتیل پیرول نیز می توانند از طریق کربن های α و α' که دارای توزیع بار الکتریکی مثبت بیشتری هستند در فرایند پلیمریزاسیون شرکت کنند.

¹ - Alignment

² - Orientation

³ - Packing

با بررسی های الگوریتم^۱ در نرم افزار گوسین بر روی ساختار بهینه رادیکال کاتیونها، توزیع بار الکتریکی خالص و توزیع اسپین روی هر اتم محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۲-۹ و ۲-۱۰ آورده شده است.

جدول (۲-۹): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن های α و α' در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-

31G**

Radical Cation	δ_{N1}	$\delta_{C2(\alpha)}$	$\delta_{C3(\alpha')}$
Pyrrole(+)	-0.456	0.198	0.198
PyCH3(+)	-0.467	0.195	0.175
PyCH2F(+)	-0.468	0.198	0.184
PyCHF2(+)	-0.468	0.535	0.535
PyCF3(+)	-0.47	0.222	0.207

جدول (۲-۱۰): چگالی اسپین بر روی کربن های α و α' در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-

31G**

Radical cation	N1	C2(α)	C3(α')
Pyrrole(+)	-0.1182	0.5379	0.5378
PyCH3(+)	-0.0853	0.5213	0.4821
PyCH2F(+)	-0.0989	0.5344	0.4995
PyCHF2(+)	-0.1185	0.5347	0.5353
PyCF3(+)	-0.1214	0.5317	0.5317

مطابق با نتایج حاصل از جداول ۲-۹ و ۲-۱۰، موقعیت کربن های α و α' از لحاظ توزیع بار الکتریکی و اسپین برابر است ولی با اتصال یک استخلاف فلورومتیل روی حلقه پیرول این برابری از بین

^۱ - Mullican Population

می‌رود. اختلاف بین موقعیت های α و α' برای تمام کاتیون‌ها به تعداد اتم‌های فلور در استخلاف و تقارن آنها بستگی دارد.

در تمام ترکیبات مورد مطالعه، بار الکتریکی مثبت روی کربن α بیشتر از کربن α' است در حالیکه چگالی اسپین روی کربن α' بیشتر مستقر است. این رفتار قابل انتظار است چون توزیع بار الکتریکی ناشی از بار مثبت است و چگالی اسپین ناشی از توزیع بار منفی (الکترون آزاد) است. علاوه بر این، همانطور که از جداول ۹-۲ و ۱۰-۲ مشخص است، تقارن مولکولها تاثیر زیادی روی توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین دارد. از آنجا که چگالی بار الکتریکی کربن α در ترکیبات کاتیونی فلورومتیل بالاتر از کاتیون پیرول است مرحله آغازی پلیمریزاسیون در این ترکیبات با سرعت بیشتری انجام می‌شود ولی رشد زنجیر پلیمری ممکن است به دلیل اثر ممانعت فضایی استخلاف، کمتر باشد.

۲-۵-۳- ممان دو قطبی الکتریکی و قطبش پذیری

همانطور که میدانیم یکی از مهمترین عوامل در سنتز شیمیایی و الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی، انتخاب حلال و الکترولیت مناسب برای الکتروپلیمریزاسیون است. زیرا جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی منومرها در قرار گرفتن آنها در زنجیرهای پلیمر، خواص الکتروشیمیایی فیلم پلیمری حاصل را روی سطح الکتروود تعیین می‌کنند. همچنین مقدار و جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی منومرها در برهمکنش با مولکول های حلال و الکترولیت حامل، نقش کلیدی را در انتخاب آنها برای فرایند الکتروپلیمریزاسیون دارد. همچنین ساختار دو لایه الکتریکی در سطح الکتروود که واکنش الکتروشیمیایی در آن صورت می‌گیرد نیز به ممان دو قطبی حل شونده (منومرها) بستگی دارد.

کانفورماسیون منومرها در زنجیر پلیمری که سرعت رشد آنها را در مرحله انتشار^۱ سینتیکی کنترل می‌کند نیز به مقادیر ممان دو قطبی الکتریکی و جهت آنها در زنجیر پلیمری بستگی دارد. بنابر این به نظر می‌رسد برای پیش بینی ساختار پلیمرهای رسانا، بررسی و مطالعه ممان دو قطبی منومرها ضروری است. از اینرو ممان دو قطبی الکتریکی و مولفه‌های آن در منومرهای فلوروپیرول در جدول ۱۱-۲ نشان داده شده است.

^۱ - Propagation

جدول (۱۱-۲): مولفه های ممان دو قطبی رادیکال کاتیونها (بر حسب واحد دبای) بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**

Radical Cation	μ_x	μ_y	μ_z	μ
Pyrrole(+)	0	1.788	0	1.788
PyCH ₃ (+)	1.059	-2.312	0	2.543
PyCH ₂ F(+)	5.898	-2.159	0	6.281
PyCHF ₂ (+)	-8.016	-0.894	1.167	8.15
PyCF ₃ (+)	-9.729	-0.865	0	9.768

نتایج جدول ۱۱-۲ نشان میدهد که اندازه و جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی منومرها وابسته به نوع استخلاف می باشد. این وابستگی از روی مقادیر جدول ۱۱-۲ می تواند به شکل زیر نشان داده شود:

$$\mu(\text{PyCH}_2\text{F}) > \mu(\text{PyCHF}_2) > \mu(\text{PyCF}_3) \quad (2-3)$$

بسیار جالب توجه است که با محاسبات مشابهی که روی رادیکال کاتیون های این منومرها انجام گرفته است، مشخص گردید که رفتار مشابهی در مقادیر ممان دو قطبی الکتریکی این رادیکال کاتیون ها مشاهده میشود :

$$\mu(\text{PyCH}_2\text{F}^+) > \mu(\text{PyCHF}_2^+) > \mu(\text{PyCF}_3^+) \quad (2-4)$$

نتایج محاسبات روی ممان دو قطبی کلیه منومرها و رادیکال کاتیون آنها نشان میدهد که جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی به سوی اتم نیتروژن در حلقه قرار دارد. به طور کلی افزایش ممان دو قطبی منومرها موجب افزایش حلالیت آنها در حلال های قطبی شده که میتوانند پتانسیل اکسایش نمونه ها را کاهش دهند.

همچنین مقادیر مولفه های قطبش پذیری برای منومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها از روی ساختار بهینه این ترکیبات به روش نظری B3LYP/6-31G** محاسبه گردید که نتایج این محاسبات در جداول ۱۲-۲ و ۱۳-۲ آورده شده است.

جدول (۱۲-۲): مولفه های قطبش پذیری منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Monomer	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
Pyrrrole	49.162	0	50.652	0	0	18.088
PyCH3	58.081	-1.621	65.587	0	0	27.9
PyCH2F	64.578	0.298	57.142	6.135	2.168	28.88
PyCHF2	63.413	1.277	56.752	-4.019	-4.004	28.491
PyCF3	62.997	1.208	56.658	0.002	-0.001	27.568

جدول (۱۳-۲): مولفه های قطبش پذیری رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Radical Cation	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
Pyrrrole(+)	45.487	0	49.361	0	0	20.286
PyCH3(+)	55.992	-2.722	57.408	0	0	29.441
PyCH2F(+)	57.42	1.936	54.932	4.764	2.113	30.503
PyCHF2(+)	56.562	2.073	55.685	-3.041	-3.543	30.395
PyCF3(+)	56.82	2.217	55.685	0.004	0	30.232

محاسبات قطبش پذیری ترکیبات در جداول ۱۲-۲ و ۱۳-۲ نشان میدهند که عناصر قطبش پذیری مزدوج^۱ نظیر α_{xx} ، α_{yy} و α_{zz} همگی به نوع و تعداد اتم های هالوژن در استخلاف وابسته است. این وابستگی را میتوان به شکل زیر نمایش داد:

$$\alpha_{qq}(\text{PyCH}_2\text{F}) > \alpha_{qq}(\text{PyCHF}_2) > \alpha_{qq}(\text{PyCF}_3) \quad (2-5)$$

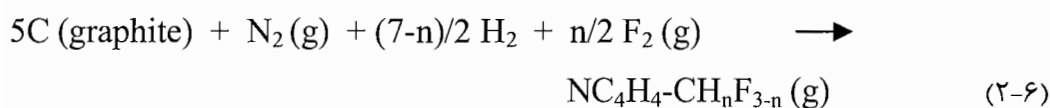
که $q = x, y, z$ مختصات دکارتی سیستم است. همانطور که از جداول ۱۲-۲ و ۱۳-۲ مشخص است ترکیباتی با استخلاف حجیم و متقارن نظیر تری فلورومتیل قطبش پذیری کمتری دارند. این رفتار مشاهده شده قطبش پذیری، نتایج بررسی خواص ساختمانی این ترکیبات را در بخش ۲-۵ تأیید میکند. به عبارتی

^۱ - diagonal polarizability tensor element

دیگر، مقادیر واقعی مولفه های قطبش پذیری می تواند برای توصیف تقارن ساختار این ترکیبات به کار گرفته شوند.

۲-۶- بررسی خواص ترمودینامیکی منومرها و رادیکال کاتیونها

همچنین در این پروژه خواص ترمودینامیکی این سری از ترکیبات در فاز گازی و در فشار ۱/۰۰ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با استفاده از ساختمان بهینه آنها به روش نظری **B3LYP/6-31G** مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که می دانیم قبل از مطالعه خواص ترمودینامیکی منومرها به روش B3LYP/6-31G** باید اطمینان حاصل کرد که ساختمان آنها حتما بهینه باشد و یا به عبارتی مولکولها در پایدارترین وضعیت خود یا اصطلاحا در قعر چاه پتانسیل قرار داشته باشند. به همین منظور ابتدا فرکانس های ارتعاشی این سری از ترکیبات محاسبه گردید و سپس مطمئن شدیم که همه آنها حقیقی هستند. پارامترهایی ترمودینامیکی نظیر آنتروپی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس، انرژی نقطه صفر ZPE و تصحیحات مربوط به انرژی آنها محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. از اینرو برای محاسبه خواص ترمودینامیکی استاندارد منومرها شامل انرژی مولی، آنتالپی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی و انرژی آزاد گیبس، واکنش تشکیل هر یک از ترکیبات به صورت ذیل در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱/۰۰ اتمسفر در نظر گرفته شده است:



که $n = 0, 1, 2, 3$ است. همانطور که می دانیم برای محاسبه خواص ترمودینامیکی حالت نظیر انرژی آزاد گیبس واکنش فوق می توان نوشت:

$$\Delta G_f^\ddagger = \sum_i \nu_i G_i^\ddagger \quad (2-7)$$

که ΔG_f^\ddagger انرژی آزاد استاندارد تشکیل منومر در حالت استاندارد و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین، G_f^\ddagger انرژی آزاد استاندارد گونه i در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و v_i ضریب استوکیومتری گونه i در واکنش تشکیل است که علامت آن برای مواد محصول مثبت و برای مواد واکنشگر منفی است.

بنابر این برای محاسبه خواص ترمودینامیکی این ترکیبات می بایست ابتدا خواص ترمودینامیکی تک تک گونه‌های تشکیل دهنده واکنش تشکیل (به استثنای اتم کربن) با روش نظری و مجموعه پایه یکسان در فشار ۱/۰۰ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین محاسبه شوند. به دلیل آنکه حالت پایدار ترمودینامیکی عنصر کربن به صورت جامد (گرافیت) است اطلاعات ترمودینامیکی آن برای واکنش زیر از مراجع استخراج گردید [۵۲]:



خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای کلیه منومرها به روش فوق شامل انرژی گرمایی (ΔE^\ddagger)، آنتالپی استاندارد واکنش (ΔH_f^\ddagger)، انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG_f^\ddagger) در جدول ۱۴ و ظرفیت گرمایی، آنتروپی مطلق استاندارد ($S_{T, \text{std}}^\ddagger$) و انرژی نقطه صفر ارتعاشی (ZPE) در جدول ۱۵ ارائه شده است.

جدول (۱۴-۲): انرژی گرمایی، آنتالپی و انرژی استاندارد تشکیل منومرها (بر حسب $\frac{kcal}{mol}$) بر اساس روش محاسبه

B3LYP/6-31G**

Monomer	ΔE_f^0	ΔH_f^0	ΔG_f^0
Pyrrrole	-1332.8836	-1340.4727	-1243.3113
PyCH3	-644.268	-657.398	-531.6892
PyCH2F	-452.3086	-461.6735	-335.5186
PyCHF2	-269.3816	-279.374	-150.4374
PyCF3	-92.5069	-101.8712	28.0017

مطابق نتایج بدست آمده در جدول ۱۴-۲، مشخص است که با افزایش تعداد اتم هالوژن در استخلاف و حجیم شدن استخلاف، پایداری منومرهای فلورومتیل پیرول کمتر می‌شود. به عبارتی دیگر در

این سری از ترکیبات ، منوفلورومتیل پیرول پایدارترین ترکیب و تری فلورومتیل پیرول ناپایدارترین ترکیب از لحاظ ترمودینامیکی است. به نظر می‌رسد با افزایش تعداد اتم فلور استخلاف متیل و به دنبال آن افزایش نیروهای دافعه بین اتم‌های الکترونگاتیو فلور، فشار زیادتری نسبت به سایر منومرها بر روی حلقه پیرول وارد میشود. فشار داخلی موجود در منومر تری فلورومتیل پیرول به صورتی است که علامت ΔG_f^\ddagger آن مثبت است. بدین معنی که واکنش تشکیل این نوع از منومرها خودبخودی نخواهد بود.

جدول (۱۵-۲): خواص ترموشیمیایی منومرها در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱/۰۰ اتمسفر بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Monomer	C_V (cal/mol.k)	S (cal/mol.k)	Zero point vibrational energy (kcal/mole)
Pyrrole	13.192	65.132	55.61593
PyCH3	19.09	73.332	74.03102
PyCH2F	20.414	78.329	69.93556
PyCHF2	22.458	81.803	65.16372
PyCF3	24.92	85.152	59.67212

مطابق نتایج جدول ۱۵-۲، مقادیر محاسبه شده آنترپی و ظرفیت گرمایی فلورومتیل پیرول ها نیز به نوع استخلاف بستگی دارد. به طوری که با افزایش الکترونگاتیوی استخلاف ناشی از افزایش تعداد اتم های فلور و حجیم شدن استخلاف، مقادیر S^\ddagger و C_v ترکیبات افزایش می یابد.

همچنین مقایسه انرژی نقطه صفر ارتعاشی در این سری از ترکیبات در جدول ۱۵ نشان میدهد که ترکیب PyCF3 دارای کمترین مقدار ZPE است که قابل انتظار نیز است چون با بزرگ شدن مولکول، جرم کاهش یافته آن نیز افزایش می یابد و در نتیجه انرژی نقطه صفر کاهش می یابد.

این فصل سعی شد که به دلیل حجم بالای محاسبات و محدودیت در نمایش تمام داده‌های خروجی در زمینه بهینه کردن ساختار هندسی، خواص الکترونی و خواص ترمودینامیکی ترکیبات مورد مطالعه، فقط قسمتی از داده های اصلی و کلیدی مورد بحث قرار گیرند. ما در فصل سوم یک جمع‌بندی نهائی از نتایج کلیه محاسبات صورت گرفته ارائه می‌نمائیم.

۳- نتیجه گیری

ما در این طرح خواص هندسی ساختار و خواص الکترونی، توزیع بار الکتریکی، چگالی اسپین، بردار ممان دو قطبی، مولفه های قطبش پذیری و خواص ترمودینامیکی مشتقات جدید هالومتیل پیرول را مورد بررسی قرار دادیم. این منومرهای جدید از جانشینی استخلاف های فلورومتیل بجای استخلاف متیل در موقعیت β - حلقه پیرول بدست می آیند. این ارزیابی بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی استوار بود که در اولین مرحله مجموعه پایه بهینه و بهترین سطح نظری انتخاب گردید. ما در این پروژه مشاهده نمودیم که با افزایش مجموعه پایه به صورت زیر:

$$3-21G < 4-21G < 6-31G < 6-31G^* < 6-31G^{**} \quad (3-1)$$

حجم محاسبات به طور غیر خطی افزایش می یابد هر چند که نتایج مقادیر انرژی پایداری منومرها بهبود می یابند. در نهایت با در نظر گرفتن ارجحیت دقت نتایج محاسبات نسبت به هزینه انجام محاسبات، مجموعه پایه $6-31G^{**}$ که مجموعه کاملی است برای ادامه مراحل بعدی محاسبات انتخاب گردید. سطوح نظری مختلفی که الگوریتم آنها در نرم افزار گوسین طراحی شده است برای بهینه کردن ساختار منومرهای مرجع با مجموعه پایه بهینه، $6-31G^{**}$ ، مورد مقایسه قرار گرفتند. نتایج این محاسبات نشان داد که هر چند روش نظری MP2 از حجم محاسبات بیشتری نسبت به دو دیگر روش برخوردار است ولی مقدار صحیحی را برای انرژی الکترونی منومرها پیش بینی نمی نماید. علاوه بر این، روش MP2 به دلیل محدودیتهای نرم افزاری برای همه مولکولها قابل اجرا نیست، بنابر این از سطح نظری MP2 در محاسبات صرف نظر گردید. نتایج انرژی الکترونی حاصل از روشهای نظری RHF و DFT-B3LYP نزدیک به هم بودند ولی به لحاظ پیش بینی صحیح تر روش DFT-B3LYP برای ترکیبات فوق، این روش برای ادامه محاسبات انتخاب گردید.

در محاسبه انرژی یونیزاسیون منومرها با روش نظری $DFT-B3LYP/6-31G^{**}$ مطابق واکنش ۱-۲ مشخص گردید که منومر متیل پیروول کمترین مقدار پتانسیل یونیزاسیون را دارد که ممکن است به دلیل اثر الکترون دهنده‌گی گروه (استخلاف) متیل ($-CH_3$) روی حلقه پیروول باشد. نتیجه فوق با مقدار تجربی اندازه گیری شده برای پتانسیل اکسایش $PyCH_3$ که دارای کمترین مقدار است، مطابقت دارد. همچنین مشخص گردید که با افزایش الکترون‌گاتیوی استخلاف متیل، پتانسیل یونیزاسیون منومرهای مربوطه نیز افزایش یابد. به طوری که منومر $PyCF_3$ به دلیل داشتن الکترون‌گاتیوترین استخلاف و قویترین اثر الکترون کشنده‌گی روی حلقه پیروول، دارای بیشترین IP است. به نظر میرسد که در سینتیک پلیمریزاسیون این دسته از ترکیبات، سرعت مرحله آغازی برای ترکیب $PyCH_3$ بیشتر از سایر منومرها باشد.

با توجه به اهمیت ساختمان هندسی واقعی مولکول‌ها در دقت نتایج محاسبات مکانیک کوانتومی، ساختار هندسی کلیه منومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها بوسیله سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ محاسبه گردید. همانطور که داده‌های محاسبات نشان دادند شکل هندسی و ساختار منومرها و رادیکال کاتیون آنها تحت تاثیر استخلاف روی حلقه پیروول قرار دارد به گونه‌ای که هرچه تقارن این مولکولها در اثر حضور گروه استخلاف، افزایش می‌یابد مسطح بودن منومرها افزایش و در نتیجه میزان مسطح بودن زنجیرهای پلیمری حاصل از آنها نیز افزایش می‌یابد. محاسبات ساختار هندسی این دسته از مولکولها نشان میدهد که منومرهای نظیر پیروول، متیل پیروول و تری‌فلورومتیل پیروول به دلیل تقارن بیشتر، مولکولهای مسطحی می‌باشند بطوریکه زاویه دوجهی استخلاف با حلقه هتروسیکل در این ترکیبات صفر است. بعد از مشخص شدن ابعاد بهینه این ترکیبات، برای محاسبه سایر خواص آنها از ساختار هندسی بهینه استفاده گردید.

تخمین قابل قبولی از فاصله انرژی بین HOMO و LUMO از محاسبات نظریه تابع چگالی بدست آمد که ممکن است برای پیش بینی فواصل ترازهای HLG پلیمرهای هادی بکار روند. مشخص گردید که فاصله انرژی بین HOMO و LUMO در منومر $PyCH_2F$ دارای کمترین مقدار است. این موضوع نشان میدهد که به دلیل کوچکی HLG، هدایت الکتریکی در پلیمرهای حاصل از این منومرها ممکن است از هدایت الکتریکی سایر پلیمرها بیشتر باشد. با افزایش تعداد اتم‌های فلور در استخلاف، مقادیر HLG کاهش می‌یابد که بنظر میرسد هر چند خاصیت الکترون‌گاتیوی استخلاف‌ها بیشتر شود ولی به دلیل کنار هم قرار

گرفتن این اتمها در یک استخلاف و وجود نیروهای دافعه بالا بین آنها، اثر ممانعت فضائی این استخلافها مانع از افزایش طول زنجیره‌های پلیمری شده و هدایت الکتریکی آنها کاهش می‌یابد. همانطور که بیان گردید مقادیر HLG تنها برای ارزیابی قابلیت هدایت الکتریکی در مولکولها کافی نیست بلکه جهت‌گیری و آرایش قرار گرفتن منومرها در زنجیر پلیمری دو عامل مهمی هستند که در هدایت الکتریکی فیلم پلیمری بسیار موثرند. استخلاف های حجیم روی حلقه پیرول علاوه بر جلوگیری از رشد زنجیره‌های پلیمری با ساختمان مسطح، در بسته‌بندی یا فشردگی لایه های پلیمری مشکلاتی بوجود می آورند که در نتیجه هدایت الکتریکی پلیمرها را کاهش میدهند.

در بررسی های الگوریتم مولیکن پاپولیشن¹ بر روی ساختار بهینه رادیکال کاتیونها و محاسبه توزیع بار الکتریکی خالص و چگالی اسپین روی هر اتم آنها مشخص گردید که موقعیت کربن‌های α و α' از لحاظ توزیع بار الکتریکی و اسپین برابر هستند ولی با اتصال یک استخلاف فلورومتیل روی حلقه پیرول این برابری از بین میرود. اختلاف بین موقعیت‌های α و α' برای تمام کاتیونها به تعداد اتمهای فلور در استخلاف و تقارن آنها بستگی دارد. در تمام ترکیبات مورد مطالعه، بار الکتریکی مثبت روی کربن α بیشتر از کربن α' است در حالیکه چگالی اسپین بیشتر روی کربن α' مستقر است. این رفتار قابل انتظار است چون توزیع بار الکتریکی ناشی از بار مثبت است و چگالی اسپین ناشی از توزیع بار منفی (الکترون آزاد) است.

علاوه بر این ، تقارن مولکولها تاثیر زیادی روی توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین دارد. از آنجا که چگالی بار الکتریکی کربن α در ترکیبات کاتیونی فلورومتیل بالاتر از کاتیون پیرول است مرحله آغازی پلیمریزاسیون در این ترکیبات می‌تواند با سرعت بیشتری انجام شود ولی همانطور که بیان شد با افزایش تعداد اتمهای فلور در استخلاف و اثر ممانعت فضایی آنها ، رشد زنجیر پلیمری ممکن است کمتر شود.

همچنین از محاسبات خواص الکترونی مشخص گردید که اندازه و جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی منومرها وابسته به نوع استخلاف می باشد. با محاسبات مشابهی که روی رادیکال کاتیون‌های این منومرها نیز انجام گرفت نیز رفتار مشابهی در مقادیر ممان دو قطبی الکتریکی این رادیکال کاتیون‌ها به صورت زیر مشاهده میشود :

¹ - Mullican Population

$$\mu(PyCH_2F^+) > \mu(PyCHF_2^+) > \mu(PyCF_3^+) \quad (3-2)$$

این نتایج نشان میدهد که جهت بردار ممان دو قطبی الکتریکی به سوی اتم نیتروژن در حلقه قرار دارد. به طور کلی افزایش ممان دو قطبی منومرها موجب افزایش حلالیت آنها در حلال‌های قطبی شده که میتواند پتانسیل اکسایش نمونه‌ها را کاهش دهد.

مقادیر مولفه‌های قطبش پذیری برای منومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها از روی ساختار بهینه این ترکیبات به روش نظری B3LYP/6-31G** نیز محاسبه گردید که مشخص شد عناصر قطبش پذیری مزدوج نظیر α_{xx} ، α_{yy} و α_{zz} همگی به نوع و تعداد اتم‌های هالوژن در استخلاف وابسته است. این وابستگی را میتوان به شکل زیر نمایش داد:

$$\alpha_{qq}(PyCH_2F) > \alpha_{qq}(PyCHF_2) > \alpha_{qq}(PyCF_3) \quad (3-3)$$

این رفتار مشاهده شده قطبش پذیری، نتایج بررسی خواص ساختمانی این ترکیبات را تأیید میکند. مقادیر واقعی مولفه‌های قطبش پذیری می‌تواند برای توصیف تقارن ساختار این ترکیبات به کار گرفته شوند.

خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای کلیه منومرها به روش B3LYP/6-31G** شامل انرژی گرمایی (ΔE^\ddagger)، آنتالپی استاندارد واکنش (ΔH^\ddagger)، انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^\ddagger)، ظرفیت گرمایی ویژه، آنتروپی مطلق استاندارد (S^\ddagger_{tot}) و انرژی نقطه صفر (ZPE) بودند. مطابق نتایج بدست آمده مشخص گردید که با افزایش تعداد اتم‌های هالوژن در استخلاف و حجیم شدن استخلاف، پایداری منومرهای فلورومتیل پیرویل کمتر می‌شود. به عبارتی دیگر در این سری از ترکیبات هالومتیل پیرویل، منوفلورومتیل پیرویل پایدارترین ترکیب و تری فلورومتیل پیرویل ناپایدارترین ترکیب از لحاظ ترمودینامیکی است. به نظر میرسد با افزایش تعداد اتم فلور استخلاف متیل و به دنبال آن افزایش نیروهای دافعه بین اتم‌های الکترونگاتیو فلور، فشار زیادتری نسبت به سایر منومرها بر روی حلقه پیرویل وارد میشود. فشار داخلی موجود در منومر تری فلورومتیل پیرویل به حدی است که علامت ΔG^\ddagger آن مثبت است. بدین معنی که واکنش تشکیل این نوع از منومرها خودبخودی نخواهد بود. مقادیر محاسبه شده آنتروپی و ظرفیت گرمایی

فلورومتیل پیرول ها نیز به نوع استخلاف بستگی دارد. به طوری که با افزایش الکترونگاتیوی استخلاف ناشی از افزایش تعداد اتم های فلور و حجیم شدن استخلاف، مقادیر $S_{\nu_{298}}^-$ و C_{ν} ترکیبات افزایش می یابد. همچنین مقایسه انرژی نقطه صفر ارتعاشی در این سری از ترکیبات نشان میدهد که ترکیب PyCF₃ دارای کمترین مقدار ZPE است که قابل انتظار نیز است چون با بزرگ شدن مولکول، جرم کاهش یافته آن نیز افزایش می یابد و در نتیجه انرژی نقطه صفر کاهش می یابد.

۴- پیشنهادات:

ما در این پروژه سعی نمودیم به دلیل اهمیت بالای فناوری پلاستیکهای رسانای الکتریسته، یکسری از ترکیبات جدید را که میتوانند در این خانواده قرار بگیرند بروش نظری مورد مطالعه قرار دهیم. همانطور که مشاهده گردید به دلیل حجم بالای محاسبات مکانیک کوانتومی انجام شده در زمینه خواصی که مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند امکان مطالعه سایر خواص دیگر در حد این پروژه میسر نبود. بنابر این پیشنهاد می‌کنیم برای رسیدن به نتایج جامعتر و نزدیکتر شدن به مقادیر تجربی و قابل اندازه‌گیری، سایر خواص دیگر از جمله مطالعات اسپکتروسکوپی شامل بررسی خواص طیفی مادون قرمز IR، رامان Raman و رزونانس میدان مغناطیسی هسته NMR بر اساس نتایج بدست آمده و بروش نظری بهینه در این پروژه انجام گیرد.

٥- منابع

1. R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Scientific American*, Feb, 1988.
2. D. Jr. MacInnes, M. A Druy et al., A. G. Mac Diarmid, *JCS Chem. Commun.* , 317, 1981.
3. P. J. Nigrey, D. Jr. MacInnes et al., *J. Electrochem. Soc.* , 128,1651 (1981).
4. B. C. Tofield, R. M. Dell, *AERE Harwell Report*, 11261, (1987).
5. M. S. Wittingham, prog. *Solid State Chem.*, 17, 41 (1978).
6. A. F. Diaz, J. Bargon, *Hand Book of Conducting Polymers*, Skotheim Ed., Vol. 1, Chap 1, 1986.
7. R. J. Reynolds, *CHEMTECH*, July 1988.
8. H. Shirakawa, Ikeda, *Polymer J.* , 2, 231, 1971.
9. A. Pron, E. Faulques, *Polymer Communications*, Vol. 28, Jan. 1987.
10. H. Musted, BASF *Aktiegesellschaft, Luudwigshafen, UMSCHAU*, 11, 688 (1985).
11. A. Montaner, M. Rolland et al., *Polymer* , Vol. 28, Jan 1988.
12. N. C. Billingham, P. D. Calvert, *Polymer Degradation and Stability*, 19 (1987).
13. H. Munstedt, *Polymer* , Vol. 29, Feb 1988.
14. K. G. Neoh, E. T. Kang, *Polymer Degradation and Stability*, 21, 2(1987).
15. R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, 87, 1454 (1983).
16. A. F. Shepard, B. F. Dannels, *J. Poly. Sci.* , 4, 511 (1966).
17. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635, 1979.
18. J. Bargon, S. Mohamad, *IBM J. Res. Dev.* , 27, 330 (1983).
19. A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* , 206, 139 (1986).
20. G. Bidan, M. Guglielmi, *Synth. Met.* , 15, 19 (1986).
21. E. M. Genies, G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.* , 149, 101 (1983).
22. A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* , 206, 147 (1986).
23. J. Roncali, *J. Chem. Rev.* , 92, 711 (1992).
24. A. Nazzal, G. B. Strret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 83 (1984).
25. E. M. Genies, G. Bidan, *J. Electrochem. Soc.* , 149, 101 (1984).
26. M. Salmon, A. F. Diaz et al. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 83 (1977).
27. S. Asavapirivanont, G. K. Chandler, *J. Electroanal. Chem.* , 177, 229 (1984).
28. J. R. Rau, S. C. Chen, R. Qian, *J. Electroanal. Chem.* , 307, 269 (1984).
29. J. Robert, A. F. Diaz, B. Jouchim, *J. Electrochem. Soc.* , 131, 1452 (1984).
30. R. Bittihn et al. , *Makromol. Chem.* , 8, 51 (1987).
31. R. D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.* , 198, 177 (1986).
32. D. Naegele, *Polymer Research Division BASF* , Fed. Germany (1989).
33. J. Kankarr, J. Lukari, *Synth. Met.* , 43, 2839 (1991).
34. M. Green, K. Kang, *Displays.* , 166, October (1988).
35. J. S. Svensson, G. C. Granqvist et al., *Solar Energy Matter.* , 11, 29 (1984).
36. D. Blackwood, M. Josowicz, *J. Phys. Chem.*, 95, 493 (1991).
37. J. Janata, *Principles of Chemical Sensor*, Plenum Press, New York 1989.
38. [http:// arXiv.org/abs/cond.mat/9909130](http://arXiv.org/abs/cond.mat/9909130).
39. [http:// arXiv.org/abs/cond.mat/0204411](http://arXiv.org/abs/cond.mat/0204411).
40. [http:// www.physic.ohio-state.edu/aalbur/dft.html](http://www.physic.ohio-state.edu/aalbur/dft.html).

41. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian94W*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1994.
42. W. J. Hehre, L. Radon, P.V.R. Schleyer and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
43. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
44. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
45. C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **98**, 618 (1934).
46. R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1452 (1984).
47. R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
48. M. A. De Oliveira, H. Duarte, J. Pernaut, W. B. de Almeida, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8256 (2000).
49. U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met.* **98**, 177 (1998).
50. M. Holb, P. Ehrlich, *J. Polym. Sci.; Poly. Phys.*, **15**, 627 (1977).
51. Y. W. Park, M. A. Druy, C. K. Chiang, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Poly. Sci.; Polym Lett.*, **17**, 195 (1979).
52. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.