



مطالعه خواص طیف NMR الیگومرهای ۳-فلورومتیل پیروول به روش نظریه تابعی چگالی

حسین نیکوفرد

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۲/۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱/۱۸

چکیده

در این تحقیق، خواص طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) الیگومرهای تشکیل شده از مشتقات ۳-فلورومتیل پیروول (FMP) به روش محاسبات چگالی تابعی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد گزینش پذیری پیکربندی الیگومرهای حاصل از مشتقات پیروول در فرایند پلیمریزاسیون تحت تاثیر خاصیت القایی، تقارن و ممانعت فضایی گروه استخلاف در موقعیت ۳ حلقه هتروسیکل قرار دارد. بررسی جابجایی شیمیایی اتم‌های ^1H و ^{13}C گونه‌های منومر، دایمر، تریمر و تترامر علاوه بر تایید خواص ساختمانی و الکترونی آن‌ها نشان می‌دهد که فرایند هسته‌زایی شامل زوج شدن منومرها با آرایش $\alpha-\alpha'$ است رشد زنجیرهای پلیمری از موقعیت α (موقعیت نزدیک به استخلاف) با احتمال بیشتری صورت می‌گیرد. همچنین مشتقات دارای استخلاف CF_3 با سهولت بیشتری نسبت به سایر گونه‌ها در فرایند پلیمریزاسیون شرکت می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، جابجایی شیمیایی، فلورومتیل پیروول، الیگومر.

۱. مقدمه

بی‌شک امروزه پیشرفت و توسعه روش‌های طیف‌سنجی تاثیر قابل ملاحظه‌ای در رشد علوم و فناوری پلیمرهای رسانا داراست. در این میان، طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) مهمترین روش‌های طیف‌سنجی برای شناسایی شیمیادان‌ها محسوب می‌شوند. در حالی که طیف‌سنجی مادون قرمز ساختمان هندسی مولکول‌ها را توصیف می‌نماید طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای اطلاعاتی راجع به طبیعت محیط اطراف اتم‌های موجود در یک مولکول را در اختیار قرار می‌دهد. اغلب مجموع نتایج مطالعات طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای برای تشخیص ساختمان یک مولکول کافی است [۱-۲].

*عهده‌دار مکاتبات: حسین نیکوفرد

نشانی: شاهرود-دانشگاه صنعتی شاهرود-دانشکده شیمی

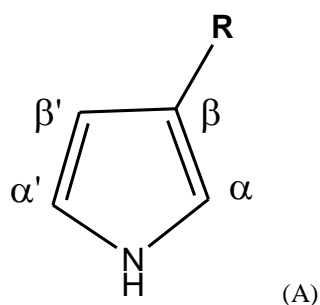
پست الکترونیک: nikomahdieh@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۲۴۷۴۰۲۷۱

در طی دو دهه گذشته خواص الکتریکی و نوری پلیمرهای مزدوج توجه بسیاری از مراکز تحقیقاتی و صنعتی را به خود جلب کرده است. دسته وسیعی از پلیمرهای رسانا جهت استفاده در ساخت تجهیزات الکترونیکی از جمله اپتیک غیر خطی^۱، دیودهای شاتکی^۲، دیودهای نشر نور آلی^۳ (OLEDs)، ترانزیستورهای فیلم نازک میدان موثر^۴ (FETs) و باتری‌ها به کار گرفته شده‌اند [۳-۵]. پلیمرهای رسانای متشکل از هتروسیکل‌ها نظیر پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین دارای طیف گسترده‌ای از خواص الکترونیکی و نوری جدید هستند. در این زمینه، پلیمرهای شامل مونومر پیرول و مشتقات آن برای بسیاری از کاربردها مورد توجه قرار گرفته‌اند.

علی‌رغم استفاده از پلیمرهای رسانای تهیه شده از مشتقات پیرول در صنایع الکترونیکی، تجهیزات نوری و بیولوژیکی، پایداری کم این ترکیبات در شرایط محیطی گسترش کاربرد آن‌ها را محدود ساخته است. یکی از شیوه‌های مرسوم برای افزایش پایداری این محصولات، اتصال گروه‌های استخلافی مناسب در موقعیت ۳-حلقه‌ی پیرول (موقعیت β) است. 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 آزمایشگاهی هستند. تحقیقات نظری مبتنی بر محاسبات مکانیک کوانتومی شیوه جدیدی در مطالعه این مواد می‌باشد که در مقابل هزینه‌های بالای روش‌های تجربی و دستگاهی و همچنین ریسک بالای کار با این گونه مواد، ناشی از سمیت و آثار زیست محیطی آن‌ها، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این تحقیق، اثر استخلاف متیل فلئوردار شامل CF_3 ، CHF_2 ، CH_2F ، CH_3 در موقعیت بتای حلقه پیرول مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق سعی شده است رفتار خواص طیف مغناطیسی هسته‌ای اتم‌های هیدروژن و کربن مشتقات الیگومری فلورومتیل پیرول (FMP) شامل گونه‌های دیمر، تریمر و تترامر مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد (شکل ۱). این اطلاعات، علاوه بر تایید نتایج محاسبات ساختمانی و الکترونی این ترکیبات، می‌توانند کمک بزرگی در تشخیص پیکربندی و نوع چینش منورها در زنجیر پلیمری محسوب شوند که ویژگی مهمی در رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی این ترکیبات می‌باشند [۶].



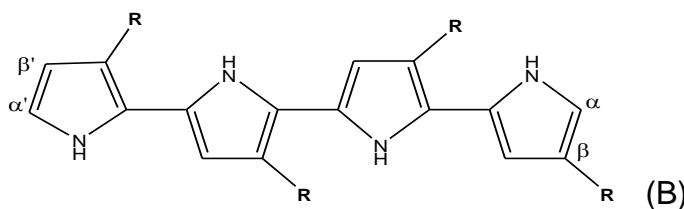
P: R=H
 PCH₃: R=CH₃
 PCH₂F: R=CH₂F
 PCHF₂: R=CHF₂
 PCF₃: R=CF₃

¹ Nonlinear optics

² Schottky diodes

³ Organic light-emitting diodes

⁴ Thin-film field-effect transistors



شکل ۱. (A) نمایش ساختار منومر و نماد مولکول‌های مورد مطالعه و (B) ساختار الیگومر چهارتایی (تترامر).

۲. روش محاسبات

در این تحقیق برای بهینه سازی مقدماتی ساختار مولکول‌ها از نرم‌افزار GaussView 5.0 استفاده شده است [۷]. همچنین محاسبات نهایی با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 2003 انجام گردید [۸]. همان‌طور که می‌دانیم انتخاب مجموعه پایه و سطح نظری بهینه در محاسبات *ab initio* از اولین ارکان اصلی محاسبات می‌باشد. اگر چه به کارگیری مجموعه پایه‌های بزرگ تر قیود روی الکترون‌ها را کاهش می‌دهد و به دنبال آن تقریب دقیق‌تری برای نشان دادن همبستگی اوربیتال‌های مولکولی محسوب می‌شود ولی به طور غیر خطی موجب پیچیدگی محاسبات و طولانی شدن زمان آن‌ها می‌گردد. نتایج مطالعات اولیه نشان داد که پایداری انرژی الکترونی حاصل از روش DFT-B3LYP با مجموعه پایه‌های بزرگتر افزایش می‌یابد ولی با در نظر گرفتن هم زمان دقت و زمان محاسبات، روش DFT-B3LYP با مجموعه پایه 6-31G(d,p) انتخاب گردید [۹ و ۱۰]. با محاسبه طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ، مقادیر ثابت پوشش^۱ و جابجایی شیمیایی هسته (δ) اتم‌های هیدروژن و کربن ترکیبات مورد نظر به روش B3LYP/6-31G(d,p) محاسبه گردید. پوشش مغناطیسی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک ترکیبات مورد مطالعه با سه روش CSGT، IGAIM و SGO محاسبه شدند. روش‌های IGAIM و CSGT نتایج یکسانی برای تمام مولفه‌های تنسوری ثابت پوشش دادند که با نتایج روش SGO متفاوت است. لذا داده‌های مغناطیسی روش محاسبه IGAIM برای بررسی نتایج انتخاب شدند. در تمام موارد، ثابت‌های پوششی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک هسته‌های هیدروژن و کربن از روی مولفه‌های تنسوری آنها، σ_i ، محاسبه و جابجایی شیمیایی آن‌ها نسبت به ترکیب مرجع تترامتیل-سیلان (TMS) بدست آمد.

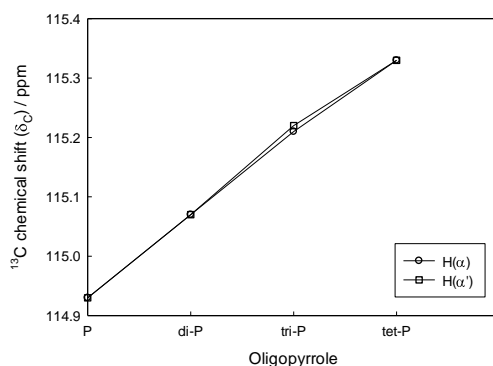
۳. نتایج و بحث

با مطالعه خواص طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای شامل ضریب نفوذپذیری مغناطیسی و تنسورهای جابجایی شیمیایی^۲ اتم‌ها می‌توان اطلاعات مفیدی راجع به ساختمان مولکول‌ها، تاثیر جریان حلقه^۳ و نیز تخمینی از آروماتیسیته مشتقات فلورومتیل پیرول کسب کرد. همان‌طور که مشخص است یکی از عوامل موثر در جابجایی شیمیایی اتم‌ها در مولکول‌هایی با سیستم غیر اشباع اثر جریان حلقه می‌باشد. به طوری که با توسعه الکترون‌های π - مزدوج در این ترکیبات جابجایی شیمیایی اتم‌های آن‌ها نیز بیشتر می‌شود. در شکل ۲ دیاگرام تغییرات جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' الیگومرهای پیرول (بدون استخلاف) نشان داده شده است.

¹ Shielding constant

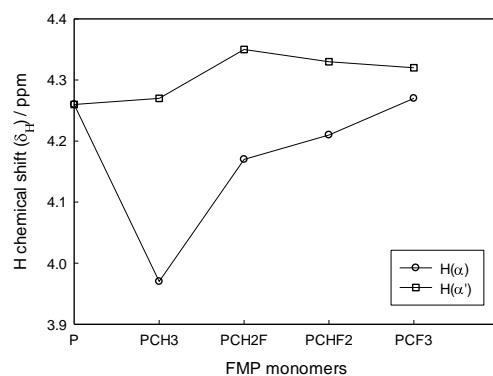
² Chemical shift

³ Ring current



شکل ۲. جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' الیگوپیرول که به دلیل معادل بودن اتم‌ها بر هم منطبق هستند.

مطابق شکل ۲ به دلیل معادل بودن موقعیت‌های α و α' در منومر بدون استخلاف و الیگومرهای حاصل از آن، جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' در یک مکان ظاهر می‌شوند. همچنین همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش طول زنجیر الیگوپیرول و توسعه سیستم الکترون‌های π -مزدوج، به دلیل اثر جریان حلقه مقادیر جابجایی شیمیایی به میدان‌های بالاتر انتقال می‌یابند. این جابجایی برای گونه‌های الیگو(فلورومتیل پیرول) نیز دیده می‌شود. جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های موقعیت α و α' حاصل از طیف H-NMR در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' منومر پیرول در یک مکان ظاهر می‌شوند زیرا نشان دهنده محیط شیمیایی یکسان اطراف این دو اتم به دلیل تقارن ساختمانی مولکول پیرول می‌باشد. ولی با اضافه شدن یک استخلاف در موقعیت بتای حلقه پیرول، محیط شیمیایی پیرامون هیدروژن‌های فوق تغییر یافته به طوری که جابجایی شیمیایی متفاوتی برای آن‌ها در شکل ۳ دیده می‌شود. این اختلاف، برای گروه الکترون کشنده متیل، بیشترین مقدار است و با افزایش اتم‌های فلورین به استخلاف متیل مقدار آن کاهش می‌یابد.



شکل ۳. دیاگرام جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' منومرهای فلورومتیلپیرول.

به عبارت دیگر، با اضافه شدن گروه الکترون دهنده CH_3 در موقعیت β حلقه، جابجایی شیمیایی $\delta(H_{\alpha})$ که نزدیکتر به محل استخلاف است به دلیل پوشش الکترونی بیشتر نسبت به منومر فاقد استخلاف پیرول، به میدان پایین جابجا می‌شود. در حالی که جابجایی شیمیایی $\delta(H_{\alpha'})$ که دورتر از محل استخلاف است کمتر تحت تاثیر خاصیت القایی استخلاف قرار می‌گیرد و جابجایی شیمیایی آن در میدان بالاتر ظاهر می‌شود. این

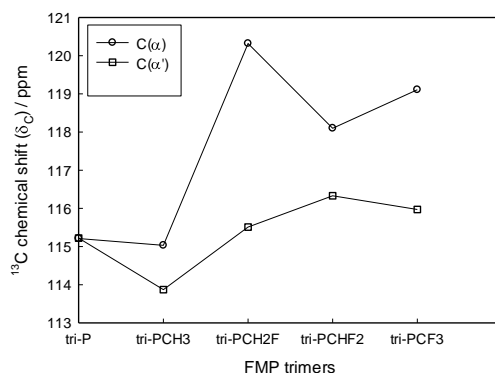
رفتار، با اضافه شدن اتم‌های فلورنور به استخلاف متیل در منومرهای فلورومتیل پیرول تغییر می‌یابد به نحوی که با افزایش خاصیت الکترونگاتیوی استخلاف، $\delta(H_\alpha)$ به دلیل پوشش الکترونی کمتر به میدان‌های بالاتر متمایل می‌شود. جابجایی شیمیایی $\delta(H_{\alpha'})$ که دورتر از استخلاف است کمتر تحت تاثیر خاصیت الکترونگاتیوی استخلاف قرار گرفته و در میدان بالاتری نسبت به $\delta(H_\alpha)$ قرار می‌گیرد. این رفتار می‌تواند مبین آمادگی بیشتر هیدروژن α' (نسبت به هیدروژن α) برای کنده شدن از منومرها و تشکیل رادیکال کاتیون باشد. همان‌طور که مشخص شده است اولین مرحله در مکانیسم پلیمریزاسیون آن ترکیبات، تشکیل رادیکال کاتیون از منومرها می‌باشد که به دنبال آن، جفت شدن رادیکال کاتیون‌ها و ایجاد مراکز هسته‌زایی رخ می‌دهد [۶].

جدول ۱. جابجایی شیمیایی کربن‌های α ، α' ، β و β' منومرهای فلورومتیلپیرول.

FMPs	C(α)	C(α')	C(β)	C(β')
P	114.93	114.93	107.21	107.21
PCH ₃	114.86	116.22	117.00	108.37
PCH ₂ F	117.71	117.10	119.68	109.98
PCHF ₂	115.38	117.08	120.92	106.75
PCF ₃	116.75	117.54	118.74	107.18

داده‌های طیف $^{13}\text{C-NMR}$ منومرهای FMP در جدول ۱ ارائه داده شده است. مطابق اطلاعات طیفی $^{13}\text{C-NMR}$ برای جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' و کربن‌های β و β' منومرها در جدول ۱، ملاحظه می‌شود که چگالی ابر الکترونی روی کربن‌های α و α' مولکول پیرول (مراکز هسته‌زایی در فرایند پلیمریزاسیون) کمتر از کربن‌های β و β' است. این موضوع تایید کننده نتایج محاسبات توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین این اتم‌ها نیز می‌باشد [۱۱]. اثر استخلاف، موجب از بین رفتن برابری جابجایی شیمیایی زوج کربن‌های α و α' و نیز زوج کربن‌های β و β' می‌شود. در کلیه منومرها، کربن β (متصل به استخلاف) دارای بیشترین جابجایی به دلیل اتصال مستقیم به استخلاف است. اما همان‌طور که مشخص است رشد پلیمر از موقعیت کربن‌های β و β' شروع نمی‌شود [۶]. بنابراین مقایسه عمده بین جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' است. همان‌طور که انتظار می‌رود جابجایی کربن α' بیشتر از کربن α است که نقش عمده‌ای را در انتخاب آرایش فضایی زنجیر پلیمری خواهد داشت (به استثنای ترکیب PCH₂F که این اختلاف اندک است و ممکن است به دلیل افزایش زاویه دو وجهی در این مولکول باشد). مطالعه خواص هندسی و الکترونی سایر مشتقات پیرول نیز نشان دهنده این است که اتصال استخلاف در موقعیت β حلقه پیرول و از بین رفتن توازن موقعیت‌های α و α' ، ساختارهای هندسی مختلفی را در فرایند پلیمریزاسیون برای دیمر و سایر الیگومرهای بالاتر بوجود می‌آورد. تطبیق نتایج ساختار-الکترونی و نتایج طیف NMR تایید کننده این است که در فرایند پلیمریزاسیون این ترکیبات، احتمال هسته‌زایی و رشد پلیمر از موقعیت کربن α' حلقه هتروسیکل (موقعیت دورتر از استخلاف) نسبت به موقعیت α (موقعیت نزدیکتر به استخلاف) بیشتر است. تجزیه و تحلیل خواص ساختمانی الیگومرها نشان می‌دهد که استریوشیمی الیگومرها در فرایند پلیمریزاسیون تحت تاثیر خواص استخلاف روی حلقه منومر نظیر الکترونگاتیوی، تقارن و بزرگی آن قرار دارد به طوری که در بیشتر ترکیبات، ساختارهای سندیوتاکتیک از پایداری بیشتری نسبت به سایر پیکربندی‌ها برخوردارند (شکل ۱-۱). جابجایی شیمیایی طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ الیگومرهای کوتاه زنجیر شامل دیمر، تریمر و تترامر

گونه‌های FMP نیز مشابه منومرهای تشکیل دهنده آن‌ها به روش B3LYP/6-31G(d,p) محاسبه گردید. به عنوان نمونه، رفتار جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' در دو سر زنجیر تریمرهای FMP در شکل ۴ مقایسه شده است.



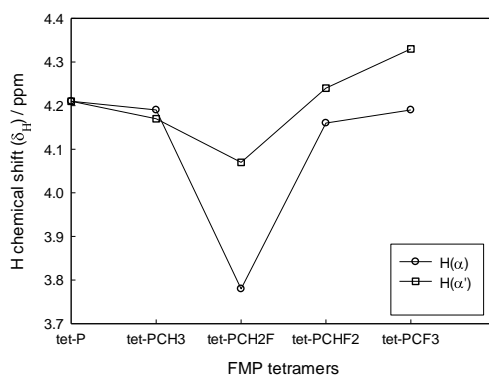
شکل ۴. جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' تریمرهای فلورومتیلپیرول.

مطابق نتایج شکل ۴، جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' الیگومر متشکل از منومر پیرول فاقد استخلاف در یک موقعیت ظاهر می‌شوند زیرا زوج کربن‌های α و α' معادل هستند و فقط یک پیک برای هر دو کربن انتهایی زنجیر مشاهده می‌شود. اما عامل استخلاف در مشتقات FMP سبب می‌شود تا تعادل بین کربن‌های α و α' از بین رفته و کربن نزدیکتر به استخلاف یعنی α از جابجایی شیمیایی بیشتری برخوردار شود. اگر چه اختلاف جابجایی شیمیایی مشاهده شده بین کربن α و α' اندک است ولی این اختلاف نیز ناشی از اثر القایی گروه استخلاف است. همان طور که از شکل ۴ مشخص است اثر الکترون کشندگی گروه متیل ($R=CH_3$) موجب کاهش مقادیر جابجایی کربن‌ها نسبت به نمونه‌های فاقد استخلاف ($R=H$) می‌شود اما اثر الکترون دهنده‌گی گروه فلورومتیل (حاوی اتم‌های F) موجب افزایش مقادیر جابجایی کربن‌های α و α' می‌شود به طوری که جابجایی شیمیایی کربن α بیشتر از کربن α' است.

مطالعات گذشته [۱۱] در خصوص نتایج توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین مشتقات پیرول نشان دهنده این است که عواملی نظیر تقارن هندسی گروه استخلافی و ممانعت فضایی ناشی از آن در واحدهای تکراری پلیمر، موجب می‌شود رشد زنجیرهای الیگومر از موقعیت α' که دورتر از محل استخلاف است صورت گیرد. آرایش فضایی منومرها در طول زنجیر پلیمری به نحوی است که گروه‌های استخلافی بیشترین فاصله را از هم داشته باشند. همان طور که انتظار می‌رود الیگومرهایی با آرایش فضایی سندیوتاکتیک (شکل ۱) از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر هستند. رفتار مشاهده شده فوق برای جابجایی کربن‌های α و α' انتهایی زنجیر تریمر، برای زنجیرهایی با طول متفاوت (دیمر و تترامر) نیز مشاهده می‌شود. به طور کلی در هر مجموعه از الیگومرها شامل دیمر، تریمر و تترامر، رفتار $\delta(\alpha')$ مشابه است و نشان می‌دهد که الیگومرهای حاوی استخلاف الکترون‌گاتیو نظیر PCF_3 به میدان‌های بالاتر جابجا می‌شوند. البته اثر جریان حلقه و اثر استخلاف در این جابجایی همسو هستند زیرا که ضریب کینونی الیگومرهای شامل PCF_3 بیشتر از الیگومرهای دیگر است [۱۲]. بنابر این پیش‌بینی می‌شود که الیگومرهای PCF_3 با سهولت بیشتری نسبت به سایر ترکیبات وارد واکنش پلیمریزاسیون شوند.

در تمام گونه‌های الیگومری، کربن‌های α و α' به دلیل نزدیکی به اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن در حلقه پیروول، از پوشش کمتری برخوردار بوده بنابراین این در میدان بالاتری نسبت به کربن‌های β و β' ظاهر می‌شوند که به دلیل عدم مشارکت کربن‌های β و β' در مکانیسم پلیمریزاسیون مقادیر جابجایی شیمیایی آن‌ها در اینجا آورده نشده است.

بر اساس داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ تغییرات جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' در دو انتهای زنجیرهای الیگومری محاسبه شدند که به عنوان نمونه مقادیر آن‌ها برای زنجیر تترامر در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است مقدار جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' در تترامر متشکل از پیروول یکسان است و تنها یک پیک برای آنها مشاهده می‌شود. این موضوع دلالت بر معادل بودن هیدروژن‌های α و α' در پلیمرهای متشکل از پیروول است.



شکل ۵. دیاگرام جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' انتهای تترامرهای فلورومتیل پیروول.

نتایج طیف H-NMR نشان می‌دهد با افزایش خاصیت الکترون‌گاتیوی استخلاف از CH_2F به CF_3 ، جابجایی هیدروژن‌های α و α' به میدان‌های بالاتر با پوشش کمتر متمایل می‌شوند. این موضوع با پیش بینی توسعه سیستم الکترون‌های π - مزدوج در استخلاف‌هایی با تعداد اتم فلورین بیشتر سازگار است. مقادیر $\delta(H_{\alpha'})$ و $\delta(H_{\alpha})$ در الیگومرهای متشکل از استخلاف $-\text{CH}_3$ در میدان پایین‌تری نسبت به مقادیر متناظر آن در الیگومرهای متشکل از واحد پیروول دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است در تترامرهای متشکل از منومر PCF_3 هم هیدروژن α و هم هیدروژن α' به میدان‌های بالاتر جابجا می‌شوند زیرا تحت تاثیر خاصیت الکترون کشندگی گروه فلورومتیل قرار دارند.

۴. نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که روش مکانیک کوانتومی تابعی چگالی، B3LYP/6-31G(d,p)، روش نظری مناسبی جهت محاسبه خواص طیف رزونانس مغناطیسی هسته مشتقات فلورومتیل پیروول است. نتایج به دست آمده از محاسبات خواص طیف NMR اتم‌های هیدروژن و کربن این ترکیبات نشان دادند که می‌توان نتایج حاصل از مطالعات ساختاری و الکترونی آن‌ها را مورد ارزیابی و تایید قرار داد. مقایسه جابجایی شیمیایی اتم‌های کربن و هیدروژن در موقعیت شاخه‌زایی و رشد پلیمر (موقعیت α و α' حلقه‌ی هتروسیکل) در هر مجموعه از الیگومرها نشان می‌دهد که الیگومرهای حاوی استخلاف CF_3 با سهولت بیشتری در فرایند پلیمریزاسیون که شامل کنده شده هیدروژن در موقعیت α است شرکت

می نمایند. همچنین می توان قبل از انجام آزمایشات و تهیه تجربی طیف های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ این گونه ترکیبات، از مقادیر محاسبه شده آنها جهت پیش بینی اولیه موقعیت پیک ها استفاده نمود.

قدردانی

از حمایت های دانشگاه صنعتی شاهرود جهت انجام این تحقیق قدردانی می گردد.

۵. مراجع

- [1] S. Thomas, N. Biswas, S. Venkateswaran, S. Kapoor, R. D'Cunha, T. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, 402 (2005) 361.
- [2] Y. Ataly, D. Avci, A. Basoglu, I. Okur, *J. Mol. Struct.*, 713 (2005) 61.
- [3] K. Müllen, U. Scherf, *Organic light-emitting devices, synthesis, properties, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (2006).
- [4] H. Spanggaard, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83 (2004) 125.
- [5] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Effects in Monomers and Polymers*, Wiley, New York, (1991).
- [6] A.F. Diaz, J. Bargon, *Hand Book of Conducting Polymers*, Skotheim Ed., Vol. 1, (1986).
- [7] M.J. Frisch, A.B. Nielsm, A.J. Holder, *Gaussview User Manual*, Gaussian Ins., Pittsburgh PA, (2008).
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., 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, J.A. Pople, *Gaussian 03W*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [9] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 564852.
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [11] H. Sabzyan, H. Nikoofard, *Chem. Phys.*, 107 (2004) 105.
- [12] H. Nikoofard, H. Sabzyan, *J. Fluo. Chem.*, 128 (2007) 668.