



دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته شیمی - گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری سینتیک و مکانیسم پیرولیز ترکیبات پیرازولین و بررسی اثرات سینتیکی
ایزوتوپی روی آن‌ها

استاد راهنما:

دکتر محمد ایزدیار

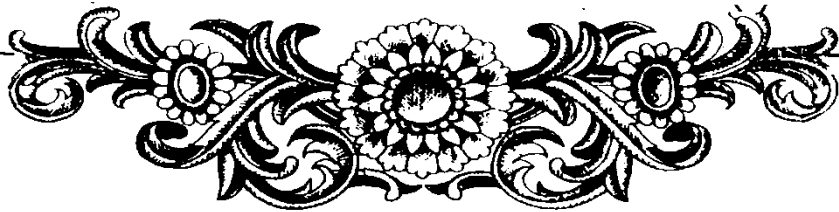
استاد مشاور:

دکتر محمدرضا حسین دخت

نگارنده:

علی منصوری

شهریور ماه ۱۳۹۱



سپاسگزاری

حمد و سپاس ایزد منان را که با الطاف بیکران خود این توفیق را به ما ارزانی داشت تا بتوانیم در راه اعتلای علم گامی هر چند کوچک برداشته و در انجام رسالتی که بر عهده داریم مؤثر واقع شویم. برترین راه دستیابی به سطوح عالی علم را استمداد از قادر توانا می‌دانیم و در قدم گذاردن به این راه از او مدد می‌جوییم.

از لطف بی‌پایان الهی که مرا توفیق آموختن عطا کرد و هدایتگر درونم را شوق تحقیق هدیه داد، سپاسگزارم.

این پایان‌نامه بدون یاری پدر و مادر مهربانم و پشت‌گرمی برادران و خواهرم نگاشته نمی‌شد، برای همه محبت‌ها، فرزندی‌ها و تشویق‌هایشان سپاسگزارم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد ایزدیار به خاطر ملاحظات موشکافانه و کمک‌های بی‌دریغشان سپاسگزاری می‌نمایم. سعادت، سلامت و پیروزی ایشان را از خداوند متّان خواستارم.

از استاد مشاور گرانقدرم جناب آقای دکتر محمدرضا حسین‌دخت به خاطر راهنمایی‌های اثرگذار و راهگشایشان کمال تشکر و سپاس را دارم.

از داوران گرامی خانم دکتر الهه گوهرشادی و آقای دکتر محمد وکیلی که با دقت وافر در اصلاح این پایان‌نامه کمک شایانی کردند سپاسگزارم.

از سایر اساتید محترم گروه شیمی که در این مدت در محضر آن‌ها به کسب علم پرداختم، کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آورم.

در خاتمه از یکایک دوستان که در تهیه این پژوهش یاریم کردند و بر دانش و آگاهی‌م افزودند و عزیزانی که از نظرات سودمندانه‌شان بهره‌جستم، مراتب قدردانی خود را ابراز می‌دارم.

علی منصوری

شهریور ماه ۱۳۹۱

چکیده

در این پروژه مکانیسم و سینتیک واکنش پیرولیز ترکیبات پیرازولین بررسی شد. محاسبات پارامترهای فعال‌سازی و ترمودینامیکی به چهار روش B3LYP, MP2, PBEPBE و B3PW91 با مجموعه پایه 6-311++G (d, p) انجام شد که نتایج حاصل از B3LYP/6-311++G (d, p) با اطلاعات تجربی مطابقت بیشتری دارد.

محصولات واکنش پیرولیز ترکیبات سیکلوپروپان، الفین‌های مربوطه و نیتروژن می‌باشند. بهترین مکانیسم برای تشکیل سیکلوپروپان و تولید الفین به ترتیب مکانیسم رادیکالی و هماهنگ با حالت گذار حلقوی چهار عضوی است. نتایج محاسبات AIM، NBO و اثرات ایزوتوپی نیز مؤید مکانیسم‌های مذکور می‌باشند. بدین صورت که با استفاده از روش‌های اتم در مولکول میزان تشکیل و شکست پیوند در حالت گذار محاسبه شده و آنالیز بارهای طبیعی، حرکت جفت الکترون‌های پیوندی را در تشکیل حالت‌های مولکولی و رادیکالی تأیید می‌کنند. جایگزینی هیدروژن با دوتریوم دو مقدار متفاوت را نشان می‌دهد که بیانگر حرکت اتم هیدروژن در تشکیل الفین و عدم انتقال آن برای تشکیل سیکلوآلکان‌ها متناظر است.

استخلاف آلکیل روی پیرازولین باعث تغییراتی در انرژی فعال‌سازی می‌شود. بدین ترتیب که هر چه تعداد آلکیل روی کربن‌های متصل به نیتروژن بیشتر شود، انرژی فعال‌سازی کاهش بیشتری دارد.

کلمات کلیدی: پیرازولین، پیرولیز، سینتیک، پارامترهای فعال‌سازی، دوتریوم، بار طبیعی.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه

مقدمه	۱
۱-۱-۱- نظریه ی برخورد	۲
۲-۱-۱- نظریه حالت گذار	۲
۲-۱- شناسایی حالت گذار	۵
۱-۲-۱- سطح انرژی پتانسیل (PES)	۵
۲-۲-۱- مشخصه نقطه ایستا	۷
۳-۲-۱- مختصه ذاتی واکنش	۸
۴-۲-۱- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)	۹
۵-۲-۱- اتم در مولکول (AIM)	۱۰
۳-۱- روش‌های تعیین حالت گذار	۱۵
۱-۳-۱- ساختن دستی یک ساختار حدسی و بهینه سازی آن با کاربرد مشتق اول و دوم	۱۵
۲-۳-۱- ساختن ساختارهای واکنشگر و محصول و کاربرد روش شبه نیوتنی برای تولید یک حدس اولیه و بهینه سازی آن به حالت گذار	۱۶
۳-۳-۱- ساخت ساختارهایی از واکنشگر و محصول و حدس هایی برای حالت گذار و کاربرد انتقال هم زمان هدایت شده شبه نیوتنی برای بهینه سازی حالت گذار	۱۶
۴-۳-۱- اسکن مسیر واکنش با برش سطح انرژی پتانسیل برای شناخت نقاط زینی	۱۷
۴-۱- روش‌های محاسباتی	۱۷
۱-۴-۱- روش‌های آغازین	۱۸
۱-۱-۴-۱- روش‌های هارتری فاک	۱۹
۲-۱-۴-۱- روش فرا هارتری- فاک(روش‌های بستگی الکترون)	۲۰
۳-۱-۴-۱- روش‌های بستگی وردشی	۲۱
۴-۱-۴-۱- نظریه اختلال مولر- پلست	۲۳
۵-۱-۴-۱- روش تابعی چگالی	۲۵
۵-۱- مجموعه‌های پایه	۲۹

۳۰	۶-۱- توابع نوع اسلیتر (STO).....
۳۰	۷-۱- توابع گوسین (GTO).....
۳۲	۸-۱- مجموعه های پایه حداقلی.....
۳۲	۹-۱- مجموعه های پایه دوتایی زتا.....
۳۳	۱۰-۱- مجموعه پایه ظرفیتی شکافته.....
۳۴	۱۱-۱- توابع پایه نفوذی.....
۳۴	۱۲-۱- توابع پایه قطبیده.....
۳۵	۱۳-۱- معرفی چند محاسبه آغازین:.....
۳۶	۱-۱۳-۱- محاسبات تک نقطه ای.....
۳۶	۲-۱۳-۱- محاسبه بهینه سازی هندسی.....
۳۷	۳-۱۳-۱- محاسبات فرکانس.....

فصل دوم: مطالعات انجام شده سینتیک و مکانیسم پیرولیز ترکیبات پیرازولین

۳۹	۱-۲- مروری بر مکانیسم های تجربی.....
۳۹	۲-۲- آماده سازی پیرازولین ها.....
۴۲	۳-۲- مکانیسم پیرولیز پیرازولین ها.....

فصل سوم: محاسبات، بحث و نتیجه گیری

۵۳	۱-۳- مقدمه.....
۵۴	۲-۳- محاسبات بهینه سازی.....
۷۰	۳-۳- پارامترهای فعال سازی.....
۷۰	۴-۳- بررسی مکانیسمی.....
۷۰	۱-۴-۳- تشکیل سیکلوپروپان.....
۷۲	۲-۴-۳- تشکیل الفین.....
۷۹	۵-۳- تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (محاسبات NBO).....
۸۱	۶-۳- محاسبات اتم در مولکول (AIM).....
۸۵	۷-۳- اثرات سینتیکی ایزوتوبی.....
۸۷	۸-۳- نتیجه گیری.....
۸۷	۹-۳- پیشنهادات.....
۸۸	منابع.....
۹۳	پیوست.....

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- زوج مختصات برای نقاط بحرانی..... ۱۳
- جدول ۱-۳- مشتقات ۱- پیرازولین با استخلاف های متیل..... ۵۴
- جدول ۲-۳- طول پیوندها و زاویه های پیوندی واکنشگرها و حالات گذار تولید سیکلو پروپان های مختلف..... ۶۸
- جدول ۳-۳- طول پیوندها و زاویه های پیوندی واکنشگرها و حالات گذار تولید الفین های مختلف..... ۶۹
- جدول ۳-۴- انرژی و انتروپی فعال سازی بدست آمده از نتایج تجربی حاصل از پیرولیز پیرازولین های مختلف ۷۴
- جدول ۳-۵- پارامترهای فعال سازی برای مکانیسم تشکیل سیکلو پروپان های حاصل از پیرولیز پیرازولین ها در دماهای مختلف..... ۷۵
- جدول ۳-۶- پارامترهای فعال سازی برای مکانیسم تشکیل الفین حاصل از پیرولیز پیرازولین ها در دماهای مختلف..... ۷۶
- جدول ۳-۷- پارامترهای ترمودینامیکی برای واکنش تشکیل سیکلو پروپان حاصل از پیرولیز پیرازولین ها در دمای K ۲۹۸/۱۵..... ۷۷
- جدول ۳-۸- پارامترهای ترمودینامیکی تشکیل الفین ها در دمای K ۲۹۸/۱۵..... ۷۸
- جدول ۳-۹- بارهای طبیعی در مکانیسم تولید الفین در سطح B3LYP/6-311++G (d,p)..... ۸۰
- جدول ۳-۱۰- بارهای طبیعی در مکانیسم تولید سیکلوپروپان در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)..... ۸۰
- جدول ۳-۱۱- خواص توپولوژیکی واکنشگرها و حالت های گذار برای مکانیسم تولید سیکلوپروپان با استفاده از روش B3LYP/6-311++G(d,p)..... ۸۳
- جدول ۳-۱۲- خواص توپولوژیکی واکنشگرها و حالت های گذار برای مکانیسم تولید الفین با استفاده از روش B3LYP/6-311++G(d,p)..... ۸۴
- جدول ۳-۱۲- پارامترهای فعال سازی با جایگزینی دوتریوم در واکنش های تولید الفین های مختلف با مجموعه پایه B3LYP/6-311++G(d,p)..... ۸۶

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- نمایش سه بعدی حالت گذار ۷
- شکل ۱-۲- توزیع چگالی الکترونی در مولکول اتیلن در صفحه ای شامل دو هسته کربن و چهار هسته هیدروژن بدست آمده با استفاده از AIM ۱۰
- شکل ۱-۳- سطح مرزی چگالی بار مولکول اتیلن با استفاده از محاسبات AIM ۱۱
- شکل ۱-۴- یک نقطه زینی سه بعدی در چگالی الکترون ۱۱
- شکل ۱-۲- واکنش پیرولیز ۱- پیرازولین ۳۹
- شکل ۲-۲- مکانیسم تشکیل پیرازولین ۴۱
- شکل ۲-۳- واکنش تولید محصولات سیس و ترانس پیرازولین ۴۱
- شکل ۲-۴- مکانیسم های ممکن برای پیرولیز ۱- پیرازولین ها ۴۴
- شکل ۲-۵- مکانیسم یونی برای پیرولیز ۳،۴- دی متیل -۳- کربومتوکسی-۱- پیرازولین ۴۵
- شکل ۲-۶- مکانیسم پیرولیز ۳،۲- دی آزو بی سیکلو [۱،۲،۲]-۲- هپتان ۴۷
- شکل ۲-۷- تجزیه نوری و گرمایی ترانس-۵،۳- دی فیل -۱- پیرازولین ۴۷
- شکل ۲-۸- تجزیه نوری و گرمایی سیس و ترانس ۳، ۵ - بیس (p - آنیسل)-۱- پیرازولین ۴۸
- شکل ۲-۹- مکانیسم رادیکال آزاد پیرولیز ۳، ۵ - دی آریل -۱- پیرازولین ۴۸
- شکل ۲-۱۰- مکانیسم پیرولیز ۴، ۴- دی آلکیل -۳- سیانو -۳- کربومتوکسی-۱- پیرازولین ۴۹
- شکل ۲-۱۱- محصولات پیرولیز ۴، ۴- دی متیل -۳- سیانو-۳- کربومتوکسی-۱- پیرازولین ۵۰
- شکل ۲-۱۲- محصولات حاصل از پیرولیز ۳- متیل-۳- استیل-۱- پیرازولین ۵۰
- شکل ۲-۱۳- تشکیل مشتقات دی هیدرو فوران ۵۱
- شکل ۳-۱- الف- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۳- متیل-۱- پیرازولین ۵۷
- شکل ۳-۱- ب- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۴- متیل-۱- پیرازولین ۵۷
- شکل ۳-۱- پ- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۴، ۴- دی متیل -۱- پیرازولین ۵۸
- شکل ۳-۱- ت- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۳، ۳- دی متیل -۱- پیرازولین ۵۸
- شکل ۳-۱- ث- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز سیس ۳، ۵- دی متیل -۱- پیرازولین ۵۹
- شکل ۳-۱- ج- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ترانس ۳، ۵- دی متیل -۱- پیرازولین ۵۹
- شکل ۳-۱- ح- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۵، ۵، ۳، ۳- تترا متیل -۱- پیرازولین ۶۰
- شکل ۳-۱- چ- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۳، ۳، ۵- تری متیل -۱- پیرازولین ۶۰
- شکل ۳-۱- خ- ساختارهای بهینه شده و مکانیسم پیرولیز ۳، ۲- دی آزو بی سیکلو [۱،۲،۲]-۲- هپتان ۶۱

۶۲	شکل ۳-۴- نمودار IRC برای TS _{2b}
۶۲	شکل ۳-۵- نمودار IRC برای TS _{1b}
۶۲	شکل ۳-۳- نمودار IRC برای TS _{1c}
۶۲	شکل ۳-۲- نمودار IRC برای TS _{1a}
۶۳	شکل ۳-۸- نمودار IRC برای TS _{4b}
۶۳	شکل ۳-۹- نمودار IRC برای TS _{4c}
۶۳	شکل ۳-۶- نمودار IRC برای TS _{4a}
۶۳	شکل ۳-۷- نمودار IRC برای TS _{3b}
۶۴	شکل ۳-۱۲- نمودار IRC برای TS _{6a}
۶۴	شکل ۳-۱۳- نمودار IRC برای TS _{5c}
۶۴	شکل ۳-۱۰- نمودار IRC برای TS _{5b}
۶۴	شکل ۳-۱۱- نمودار IRC برای TS _{5a}
۶۵	شکل ۳-۱۶- نمودار IRC برای TS _{7b}
۶۵	شکل ۳-۱۷- نمودار IRC برای TS _{7a}
۶۵	شکل ۳-۱۴- نمودار IRC برای TS _{6c}
۶۵	شکل ۳-۱۵- نمودار IRC برای TS _{6b}
۶۶	شکل ۳-۲۰- نمودار IRC برای TS _{9a}
۶۶	شکل ۳-۲۱- نمودار IRC برای TS _{8b}
۶۶	شکل ۳-۱۸- نمودار IRC برای TS _{8a}
۶۶	شکل ۳-۱۹- نمودار IRC برای TS _{7c}
۶۷	شکل ۳-۲۲- نمودار IRC برای TS _{9b}
۷۰	شکل ۳-۲۳- مکانیسم احتمالی تولید سیکلوپروپان با تشکیل حلقه ۴ عضوی.....
۷۱	شکل ۳-۲۴- مکانیسم احتمالی تولید سیکلوپروپان با تشکیل رادیکال غیرهمزمان.....
۷۱	شکل ۳-۲۵- مکانیسم احتمالی تولید سیکلوپروپان از طریق ایجاد دی رادیکال.....
۷۲	شکل ۳-۲۶- مکانیسم احتمالی تشکیل الفین با تشکیل حالت گذار ۶ عضوی.....
۷۲	شکل ۳-۲۷- مکانیسم تولید الفین از متیل سیکلوپروپان.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

یکی از هدف‌های سینتیک شیمیایی آشنایی با چگونگی انجام یک واکنش در سطح مولکولی است. برای این منظور باید توجه خود را به آن چه طی واکنش بر مولکول‌های سازنده واکنش دهنده‌ها یا فرآورده‌ها می‌گذرد جلب کرد و چگونگی تبدیل واکنش دهنده‌ها به فرآورده‌ها را بررسی نمود. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی طی چند مرحله انجام می‌شوند. بررسی جزء به جزء مراحل انجام شدن یک واکنش یا بررسی فرایند انجام شده در سطح مولکولی سازوکار یا مکانیسم واکنش نامیده می‌شود. دو نظریه در مورد سازوکار واکنش‌ها مطرح است که عبارتند از نظریه برخورد و نظریه حالت گذار که به بررسی اجمالی آنها می‌پردازیم.

۱-۱-۱- نظریه ی برخورد^۱

طبق این نظریه یک واکنش زمانی انجام می‌شود که اولاً تعداد برخورد‌های بین مولکولی به اندازه ی کافی زیاد باشد. ثانیاً ذرات در جهت مناسب و با انرژی کافی به هم برخورد کنند. اشکالات این نظریه این است که نمی‌تواند انرژی لازم برای انجام واکنش را محاسبه کند. این نظریه فقط برای حالت گازی که مولکول‌ها نسبت به هم وابستگی کمتری دارند، قابل استفاده است و فقط حرکت انتقالی مولکول را در نظر می‌گیرد (در حالی که حرکات چرخشی و ارتعاشی مولکول‌ها نیز در انجام واکنش دخالت دارند) و این که مولکول‌ها را به صورت اجسام سخت در نظر می‌گیرد.

۱-۱-۲- نظریه حالت گذار^۲

نظریه حالت گذار که به آن نظریه کمپلکس فعال^۳ هم می‌گویند، یکی از نظریه‌های نسبتاً کامل سینتیکی است که برای بیان چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی بنیادی و پیشگویی سرعت آنها معرفی

^۱ Collision theory

^۲ Transition State Theory (TST)

^۳ Activated Complex

شده است. این نظریه، هم برای واکنش‌های در فاز گازی و هم برای واکنش‌های در فاز محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نظریه حالت گذار در آغاز توسط هنری ایرینگ^۱ از یک سو و اوانس^۲ و پولونی^۳ از سوی دیگر در سال ۱۹۳۵ مطرح شد و هدف آن پیشگویی سرعت مطلق واکنش بود.

طبق این نظریه از بر همکنش مولکول‌های واکنش دهنده با یکدیگر، ابتدا یک گونه مولکول مانند به نام حالت گذار یا کمپلکس فعال که بیش از حد ناپایدار است تشکیل می‌شود و سپس محصولات واکنش از این حالت گذار به دست می‌آید. برای مثال، برای واکنش



از برهمکنش بین A و B-C نخست حالت گذار ABC^\ddagger [A...B...C] تشکیل می‌شود



و سپس محصول واکنش از حالت گذار ABC^\ddagger به دست می‌آید:



و در مجموع



برای به دست آوردن عبارت سرعت واکنش در این نظریه، لازم است چند فرض اساسی مد نظر واقع شود. اولین فرض که مهمترین هم است، شامل جدا کردن حرکات هسته ای و الکترونی از یکدیگر است. این فرض همتای تقریب بورن- اپنهایمر^۴ در مکانیک کوانتومی است. دومین فرض که آن هم اهمیت زیادی دارد آن است که توزیع مولکول‌های واکنش دهنده در بین حالت‌های کوانتومی خود از قانون

¹ Henry Eyring

² Evans

³ Polony

⁴ Born- Openheimer

توزیع ماکسول-بولتسمان^۱ پیروی می کند. علاوه بر این، دو فرض اساسی، این نظریه فرض‌های دیگری نیز دارد:

- ۱ - بین حالت گذار و مولکول‌های واکنش دهنده، نوعی تعادل (تعادل مانند) برقرار است.
- ۲ - گونه‌های مولکولمانندی که سد انرژی پتانسیل را در جهت تشکیل محصولات پشت سر می گذارند، می توانند برگشت کرده و مجدداً به مواد واکنش دهنده تبدیل شوند.
- ۳ - می توان حرکت کمپلکس فعال در قله زینی و در امتداد مختصه واکنش را از سایر حرکت‌ها جدا کرد و با آن همانند یک حرکت انتقالی کلاسیکی برخورد نمود.
- ۴ - گونه‌های کمپلکس فعالی که در راه تبدیل به محصولات هستند، بر اساس قوانین ماکسول-بولتسمان در بین حالت‌های خود توزیع می شوند، حتی اگر میان مولکول‌های واکنش دهنده و محصولات تعادل برقرار نباشد.

حالت گذار ABC^{\ddagger} [A...B...C] در مرتفع ترین نقطه زینی یا مسیر واکنش بر روی سطح انرژی تشکیل می شود. مرتفع ترین نقطه مسیر زینی به نام نقطه زینی^۲ است که بر قله سد انرژی سیستم واکنش منطبق است.

طبق این نظریه ثابت سرعت و انرژی آزاد گیبس فعال سازی را می توان بصورت معادله‌های (۵-۱) و (۶-۱) بیان کرد:

$$K = \frac{kT}{h} e^{\frac{+\Delta S^{\ddagger 0}}{R}} e^{\frac{-\Delta H^{\ddagger 0}}{RT}} \quad (5-1)$$

$$\Delta G^{\ddagger 0} = \Delta H^{\ddagger 0} - T \Delta S^{\ddagger 0} \quad (6-1)$$

لازم به ذکر است که $\Delta G^{\ddagger 0}$ ، $\Delta H^{\ddagger 0}$ و $\Delta S^{\ddagger 0}$ به ترتیب به نام‌های انرژی آزاد گیبس فعال سازی، آنتالپی فعال سازی و آنتروپی فعال سازی یاد می شود. این توابع، توابع تشکیل حالت گذار یا کمپلکس فعال از مواد واکنش دهنده را نشان می دهند و به آنها پارامترهای فعال سازی نیز گفته می شوند [۱].

¹ Maxwell- Boltzmann

² Saddle point

۱-۲- شناسایی حالت گذار

۱-۲-۱- سطح انرژی پتانسیل (PES)

از آن جا که نظریه سینتیک شیمیایی برخورد کرات سخت، ثابت‌های سرعت را به طور دقیق نمی‌دهد، تصحیح این نظریه باید از طریق به کارگیری نیروهای بین مولکولی واقعی مولکول‌های واکنشگر و به حساب آوردن ساختار درونی مولکول‌ها، ارتعاشات و چرخش‌های آن‌ها صورت گیرد. در واکنش‌های شیمیایی، پیوندهایی تشکیل و برخی از پیوندها شکسته می‌شوند، بنابراین باید نیروهای عمل کننده بر روی اتم‌ها در مولکول را در نظر گرفت.

در طول برخورد مولکولی، نیروی وارد شده بر روی یک اتم بستگی به نیروهای درون مولکولی (که حرکت‌های ارتعاشی در مولکول را تعیین می‌کنند) و نیروهای بین مولکولی موجود دارد. از آن جا که نمی‌توان به طور جداگانه، مولکول‌های برخورد کننده را مورد بررسی قرار داد، دو مولکول را که تشکیل یک واحد کوانتومکانیکی انفرادی می‌دهند در نظر می‌گیرند و به آن ابرمولکول^۱ می‌گویند. ابرمولکول یک مولکول دائمی یا پایدار نیست بلکه این مولکول فقط در طول فرایند برخورد وجود دارد.

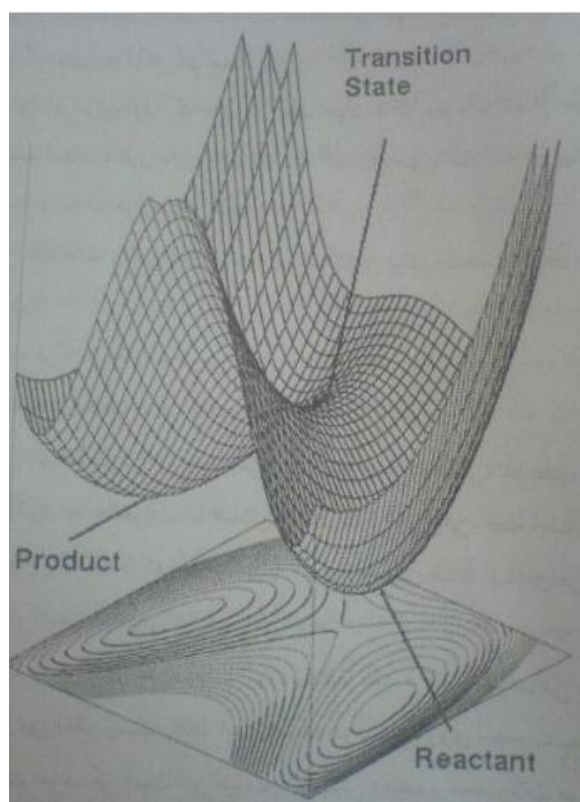
برای ابرمولکولی با N اتم، $3N$ مختصه هسته ای وجود دارد. از آن جا که انرژی پتانسیل مستقل از سه مختصه انتقالی (برای حرکت مرکز جرم) و دو یا سه مختصه چرخشی (برای چرخش حول مرکز جرم) به ترتیب برای مولکول‌های خطی و غیرخطی می‌باشد، بنابراین انرژی پتانسیل تابعی از $3N-5$ متغیر برای مولکول‌های خطی و $3N-6$ متغیر برای مولکول‌های غیرخطی است. این انرژی پتانسیل، در تقریب بورن-اپنهايمر، همان انرژی الکترونی است که از حل معادله شرودینگر الکترونی به دست می‌آید. بنابراین معادله شرودینگر الکترونی برای یک آرایش هسته ای ثابت حل می‌شود و با تغییر آرایش هسته ای، انرژی پتانسیل را به صورت تابعی از مختصات هسته ای به دست می‌آید.

¹ Super molecule

بر روی سطح انرژی پتانسیل مسیر انرژی کمینه ای که واکنشگر را به محصولات مرتبط می سازد، مسیر انرژی کمینه می گویند. روی این مسیر نقطه ی بیشینه ای وجود دارد که به آن نقطه زینی می گویند چون سطح اطراف آن شبیه یک زین است (شکل ۱-۱).

نقطه ی زینی، یک نقطه ی ایستا روی سطح پتانسیل است و در این نقطه مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر ($\partial V / \partial q = 0$) و مشتق دوم کوچک تر از صفر است ($\partial^2 V / \partial^2 q < 0$).

از آنجا که مشتق دوم برابر با ثابت نیرو (K) است و فرکانس (ω) با ریشه دوم ثابت نیرو متناسب است، لذا فرکانس یکی از ۳N-۶ شیوه های عادی ارتعاش ابرمولکول در نقطه زینی موهومی است. این فرکانس با حرکت بسیار کوچک در طول مسیر واکنش مطابقت دارد (یعنی بیشینه انرژی) و ۳N-۷ فرکانس باقی مانده که حرکت ارتعاشی ابرمولکول را مشخص می کنند و عمود بر مسیر واکنش هستند، حقیقی اند. زیرا در کمینه انرژی، مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر ($\partial V / \partial q = 0$) و مشتق دوم بزرگتر از صفر است ($\partial^2 V / \partial^2 q > 0$)، در نتیجه ثابت های نیروهای آنها مثبت و فرکانسها حقیقی هستند.



شکل ۱-۱- نمایش سه بعدی حالت گذار

۱-۲-۲- مشخصه نقطه ایستا

استفاده دیگری که از محاسبات فرکانس می شود، تعیین ماهیت نقطه ایستای پیدا شده توسط بهینه سازی هندسه مولکولی است. با یافتن ساختاری روی سطح انرژی که در آن نیروها صفر هستند، بهینه سازی هندسی همگرا می شود.

این ساختارها ممکن است منطبق با کمینه روی سطح انرژی پتانسیل باشد یا آن که یک نقطه زینی را ارائه دهد که در آن نسبت به تعدادی جهت ها روی سطح کمینه و نسبت به یک یا دیگر جهت ها بیشینه است.

نقطه ایستای مرتبه اول که دقیقاً در جهت بیشینه و در تمام جهت های متعامد دیگر کمینه است، منطبق با ساختار حالت گذاری می باشد که دو کمینه (مواد اولیه و محصولات) را به هم مربوط می کند.

دو نوع اطلاعات را می توان از خروجی فرکانس برای مشخص کردن یک نقطه ایستا به دست آورد:

۱- تعداد فرکانس های موهومی

۲- شیوه های منطبق با فرکانس موهومی

فرکانس های موهومی در خروجی یک محاسبه فرکانس، به صورت اعداد منفی مشخص می شود. بنا به تعریف ساختمانی با n فرکانس موهومی، دارای نقطه ایستایی با مرتبه n ام می باشد. بنابراین از آن جا که ساختارهای گذار معمولی نقاط ایستای مرتبه اول هستند، توسط یک فرکانس موهومی مشخص می شوند. البته بدست آوردن دقیقاً یک فرکانس موهومی به معنای یافتن ساختار گذار مورد نظر نیست. نقاط ایستا همیشه دو کمینه را روی سطح پتانسیل به یکدیگر مرتبط می کنند اما ممکن است این کمینه ها واکنش دهنده و محصولات مورد نظر نباشد. ساختاری که یک فرکانس موهومی تولید می کند به معنای وجود تعدادی انحرافات هندسی است که سبب می شود انرژی سیستم کمتر از ساختار کنونی آن باشد. به منظور یافتن ماهیت نقطه ایستا، باید ماهیت این انحرافات و تغییر شکل ها را تعیین کرد. یک روش آن است که شیوه عادی منطبق با آن فرکانس موهومی را بررسی کرد تا مشخص شود که آیا جابجایی این شیوه می تواند در جهت ساختارهایی باشد که ساختار حالت گذار به آن مربوط است. روش دقیق تر دیگر برای تعیین کردن ساختار گذاری که واکنش دهنده را به محصولات مرتبط می کند، تعیین مسیر واکنش و انجام محاسبه مختصه ذاتی واکنش¹ (IRC) است.

۱-۲-۳- مختصه ذاتی واکنش

یک محاسبه IRC، مسیر واکنشی را که از یک ساختار گذار بر روی سطح انرژی پتانسیل می گذرد بررسی می کند. این محاسبه از نقطه زینی آغاز می شود، مسیر را در هر دو جهت از حالت گذار دنبال می کند و ساختار هندسی سیستم مولکولی را در هر نقطه در طول مسیر بهینه می کند. با این طریق یک

¹ Interensic reaction coordinate

محاسبه IRC، دو کمینه سطح انرژی پتانسیل را از طریق مسیری که از یک حالت گذار بین آنها عبور می‌کند، به یکدیگر مرتبط می‌سازد.

۱-۲-۴- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی^۱ (NBO)

تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی توسط واینهولد^۲ و همکارانش [۲] توسعه یافته است. در این روش از ماتریس چگالی یک الکترونی برای تعریف شکل اوربیتال‌های اتمی در محیط مولکولی و به دست آوردن پیوندهای مولکولی (از چگالی الکترونی بین اتم‌ها) استفاده می‌شود. NBO برای پیوند σ مستقر بین اتم‌های A و B با معادله ۷-۱ تعریف می‌شود:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (7-1)$$

که h_A و h_B به ترتیب هیبریدهای طبیعی روی اتم‌های A و B هستند. در حد کووالانسی $c_A = c_B$ و در حد یونی $c_A \gg c_B$ (اگر الکترون‌گاتیویته A بیشتر از B باشد) است. باید هر NBO پیوندی با یک NBO ضد پیوندی مربوط زوج شود.

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (8-1)$$

تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) برای ارزیابی اثرات غیرمستقر شدن همچون اثر آنومری، سد چرخش، پیوند هیدروژنی و ... به کار برده می‌شود [۲].

در تحلیل NBO انرژی مولکولی به دو سهم انرژی کل (که غیر مستقر شدن در آن وارد می‌شود) و انرژی مولکول لوئیس (که در آن فوق مزدوج شدن وجود ندارد و الکترون‌ها در پیوندها و زوج‌های تنها شدیداً مستقرند)، تقسیم می‌شود. NBOهای پر شده، اثرات کووالانسی را در مولکول توصیف می‌کنند، در حالی که NBOهای اشغال نشده برای توصیف اثرات غیر کووالانسی به کار می‌روند. مهمترین NBOهای اشغال نشده اوربیتال‌های ضد پیوندی می‌باشند.

¹ Natural bond Orbital

² Winhold

۱-۲-۵- اتم در مولکول (AIM)^۱

اهمیت روش AIM در این است که الکترون‌ها در فضایی در میدان جاذبه که توسط هسته‌ها اعمال می‌شود، توزیع می‌شوند. هسته به صورت نقطه جاذب در ابری از بار منفی با توزیع چگالی الکترون $\rho(r)$ عمل می‌کند.

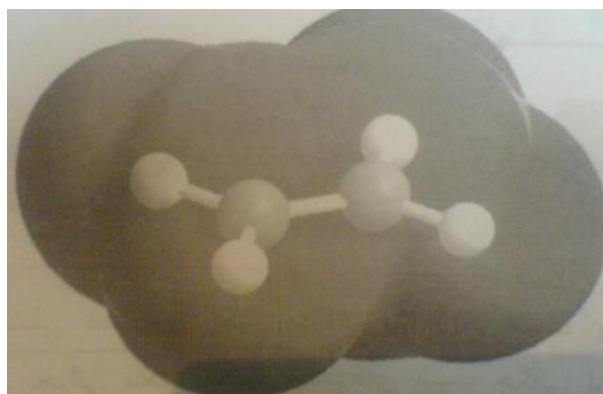
چگالی الکترون $\rho(r)$ روشی را که بار الکترون در فضای واقعی توزیع می‌شود را توصیف می‌کند. چگالی الکترون یک خاصیت قابل اندازه‌گیری است و شکل و ظاهر ماده را تعیین می‌کند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- توزیع چگالی الکترونی در مولکول اتیلن در صفحه‌ای شامل دو هسته کربن و چهار هسته هیدروژن بدست آمده با استفاده از AIM [۳].

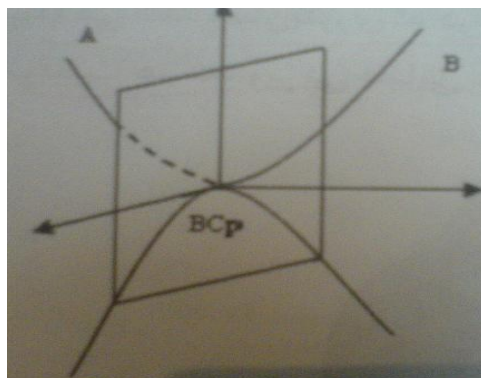
بیشینه چگالی الکترون روی هسته است و با دور شدن از موقعیت هسته به سرعت کاهش پیدا می‌کند. وقتی که این نمودار سه بعدی می‌شود، ابر بار منفی بیشترین تراکم را در موقعیت هسته دارد و هم‌چنان که از مرکز جاذبه دور می‌شود، بیشتر کاهش پیدا می‌کند همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، وجود بیشینه موضعی در موقعیت هسته، ویژگی فضایی غالب و کلی $\rho(r)$ است.

¹ Atom in molecule



شکل ۱-۳- سطح مرزی چگالی بار مولکول اتیلن با استفاده از محاسبات AIM [۳].

برای این که از لحاظ فیزیکی خاصیت چگالی الکترونی تعیین شود، ابتدا چگالی به تنهایی در نظر گرفته نمی شود، بلکه مسیری را که توسط بردار شیبی چگالی دنبال می شود، در نظر گرفته می شود. برای تعیین شیب $\rho(r)$ از هر نقطه می توان شروع کرد. برداری وجود دارد که نقاط روی آن در امتداد افزایش بیشینه چگالی قرار دارند. ابتدا یک قدم بی نهایت کوچک در این جهت ایجاد می شود و برای بدست آوردن جهت جدید دوباره شیب محاسبه خواهد شد. با تکرار مداوم این فرایند و با دنبال کردن $\nabla \rho(r)$ نقشه بردار شیب به دست می آید. به علت این که بیشینه چگالی روی هر کدام از هسته ها قرار دارد، مجموعه ای از مسیرها که جاذب میدان بردار شیب چگالی الکترون است، به هسته ختم می شوند. مسیرهایی در نمودار شیبی میدان وجود دارد که ابتدا و انتهای آن ها نقاط بحرانی بین هسته ها است و به نظر می رسد که توسط یک نقطه زینی با هم ارتباط دارند (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴- یک نقطه زینی سه بعدی در چگالی الکترون [۳].