

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

بررسی نظری مکانیسم واکنش Rh_2^+ با متان

در فاز گازی با روش های آغازین و نظریه

تابعی چگالی

اساتید راهنما:

آقای دکتر جابر جهان بین و آقای دکتر علیرضا شایسته

پژوهشگر:

مریم صابونی عصر حاضر

اسفند ۱۳۹۲

تبریز/ایران

تقدیم به

نفس های گرم مادرم

که با هر نفس به جسم و روحم هستی بخشید تا در راه علم و معرفت قدم بردارم، امید که روزی در نهایت بتوانم جبران تمامی صبر و از خودگذشتگی های او را به جا آورم.

دلسوزی های پدرم

که نصیحت های آموزنده ی او در کودکی و جوانی از من دانشجویی ساخت که بدنبال حل مسائلی باشم که دیگران به آنها نمی اندیشند.

خانواده ی مهربان که همواره مرا صمیمانه یاری کرده اند.

و تقدیم به تمامی آموزگارانم از کودکی تا به اینجا، که آموزگار علم و معرفت برایم بوده اند.

در این پایان نامه با استفاده از روشهای نظری تابعی چگالی (DFT) و خوشه جفت شده (CCSD(T)) مسیرهای ممکن برای واکنش CH_4 با Rh_2^+ با چندگانگی اسپینی ۲، ۴ و ۶ مورد بررسی قرار گرفته است. پژوهش های انجام شده، روش های محاسباتی از جمله روشهای به کار رفته در این پژوهش و برخی نکات وابسته به آنها و چگونگی بدست آوردن ساختارهای حالت گذار با استفاده از روش Relaxed Surface Scan شرح داده شده اند. برای محاسبات بهینه سازی ساختار از مجموعه پایه Def2-TZVPP و تابعی TPSS استفاده شده است. برای بدست آوردن ساختارهای حالت گذار توسط ساختارهای بهینه شده از روش ScanRelaxed Surface و برای بررسی مرتبه ی پیوند در ساختارهای بهینه شده از روش Wiberg استفاده شده است. بر اساس محاسبات انجام شده تطابق مناسبی در مسیر واکنش به روش نظری مورد استفاده در این پژوهش با یافته های تجربی مشاهده شد. به عنوان مثال در هر دو روش، ΔE و ΔG برای تشکیل محصول Rh_2CH_2^+ منفی بوده و این نشان می دهد که تشکیل محصول برای این واکنش محتمل است. با توجه به اثرات نسبیتی در فلز سنگین Rh و جفت شدگی اسپین-اوربیت و تغییر اسپین از واکنش دهنده تا رسیدن به محصول مورد توجه قرار گرفت و کوچکترین نقطه ی تلاقی منحنی انرژی حالت های اسپینی بدست آمد. در این بررسی ها مشاهده شد که Rh_2^+ با چندگانگی اسپین ۶ در واکنش با متان وارد شده اما در ادامه ی مسیر دیده شد که ساختارهایی با چندگانگی اسپین ۲ و ۴ پایدار تر شده و انتقال اسپینی روی می دهد و در نهایت محصول پایدار براساس پیش بینی روش CCSD(T) چندگانگی اسپین ۲ دارد.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، خوشه جفت شده، واکنش های یون-مولکول در فاز گاز

با سپاس فراوان از:

جناب آقای دکتر علیرضا شایسته و جناب آقای دکتر جابر جهانبین، اساتید ارجمند و فرهیخته‌ام که راهنمایی علمی این پایان نامه را برعهده داشتند و همواره راهنما و مشوقم در به انجام رساندن آن بوده‌اند.

از دوست عزیزم خانم فاطمه عرب که صمیمانه با من هم فکری و همکاری نمودند. دوستان خوبم خانمها فرشته رحمان، پریسا زارع، مریم اتابای، لعیاء سائمی، مریم مطلبی پور، هدی گریوانی، زینب بیگلری و آقایان محمد مصطفی نژاد، مجید غریب و عمران معصومی که از تجربیات و کمک های بی دریغشان استفاده کردم بسیار سپاسگزارم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه	۴
۱-۱ واکنش متان با کاتیون های تک اتمی فلزات واسطه	۲
۱-۱-۱ مطالعات تجربی	۲
۲-۱-۱ مطالعات تئوری	۳
۲-۱ واکنش متان با کاتیون های دو اتمی فلزات واسطه	۵
۱-۲-۱ مطالعات تجربی	۵
۱-۲-۱ مطالعات تئوری	۵
فصل دوم: روشهای محاسباتی	۸
۱-۲ نظریه خوشه ی جفت شده:	۱۰
۲-۲ نظریه ی تابعی چگالی	۱۱
۱-۲-۲ انواع تابعی ها	۱۴
۲-۲-۲ تابعی های هیبریدی	۱۷
۳-۲ مجموعه های پایه	۱۸
۱-۳-۲ اوربیتالهای نوع اسلیتری و گوسی ^۱	۱۸
۲-۳-۲ مجموعه پایه حداقلی :	۱۹
۳-۳-۲ مجموعه پایه ی ظرفیت-شکافته شده	۲۱
۴-۳-۲ مجموعه پایه ی همبستگی سازگار	۲۲
۵-۳-۲ پتانسیل درونی مؤثر	۲۲
۴-۲ حالت گذار (TS)	۲۳
۱-۴-۲ روش یافتن حالت گذار	۲۴
۵-۲ اوربیتال پیوند طبیعی (NBO)	۲۵
فصل سوم: مسیر واکنش	۲۸
۶-۲ بررسی ساختارهای مواد اولیه و محصولات واکنش	۲۹
۷-۲ بررسی ساختارهای حدواسط در واکنش RH_2^+ با CH_4	۳۲
۱-۷-۲ بررسی ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین دوتایی:	۳۴
۲-۷-۲ بررسی ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین چهارتایی:	۳۸
۳-۷-۲ بررسی ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین شش تایی:	۴۱
۸-۲ بررسی نقاط بیشینه حاصل از نمودار انرژی RELAXED SURFACE SCAN	۴۴
۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار	۴۶

فهرست مطالب

۴۶	۱-۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار برای چندگانگی اسپین دوتایی:.....
۴۹	۲-۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار برای چندگانگی اسپین چهارتایی:.....
۵۰	۳-۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار برای چندگانگی اسپین شش تایی:.....
۵۳	۴-۹-۲ منحنی انرژی پتانسیل مسیر اول واکنش برای هر سه چندگانگی اسپین با مجموعه پایه ی TZVPP.....
۵۵	۵-۹-۲ بررسی ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین دوتایی برای مسیر دوم:.....
۵۶	۶-۹-۲ بررسی ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین چهارتایی برای مسیر دوم:.....
۵۷	۷-۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار برای چندگانگی اسپین دوتایی در مسیر دوم:.....
۵۸	۸-۹-۲ بررسی ساختارهای حالت گذار برای چندگانگی اسپین چهارتایی در مسیر دوم:.....
۶۰	۱۰-۲ محاسبات تک نقطه.....
۶۰	۱-۱۰-۲ محاسبات انرژی تک نقطه با $CCSD(T)$ و تابعی های دیگر.....
۶۲	۱۱-۲ بررسی خواص ترمودینامیکی.....
۶۳	۱۲-۲ نتیجه گیری.....

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: نتایج تجربی تحقیقات بوهم و همکارانش ۲
- شکل ۲-۱: مکانیسم واکنش کاتیون تک اتمی با متان ۳
- شکل ۳-۱: مسیر واکنشی کاتیون آرسنیک با متان (A) با در نظر گرفتن اثرات نسبیتهی (B) بدون در نظر گرفتن اثرات نسبیتهی ۴
- شکل ۴-۱: منحنی انرژی پتانسیل واکنش متان با Rh_2^+ ۶
- شکل ۵-۱: منحنی انرژی پتانسیل واکنش متان با $IrAu^+$ ۷
- شکل ۱-۲: Stationary point های موجود در یک مسیر واکنش ۲۳
- شکل ۳-۱: بررسی ایزومری محصول برای انتخاب ساختار محصول پایدارتر ۳۲
- شکل ۲-۳: ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین دوتایی با مجموعه پایه ی Def2-TZVP ۳۲
- شکل ۳-۳: ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین چهارتایی با مجموعه پایه ی Def2-TZVP ۳۲
- شکل ۴-۳: ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین شش تایی با مجموعه پایه ی Def2-TZVP ۳۲
- شکل ۵-۳: ساختار ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۳۴
- شکل ۶-۳: ساختار ۳ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۳۵
- شکل ۷-۳: ساختار ۴ و ۵ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۳۵
- شکل ۸-۳: ساختار ۷ و ۸ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۳۵
- شکل ۹-۳: ساختار ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۳۸
- شکل ۱۰-۳: ساختار ۳ و ۵ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۳۹
- شکل ۱۱-۳: ساختار ۷ و ۸ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۳۹
- شکل ۱۲-۳: ساختار ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین شش تایی ۴۱
- شکل ۱۳-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۱ و ۲ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۴۷
- شکل ۱۴-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۲ و ۳ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۴۷
- شکل ۱۵-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۳ و ۴ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۴۷
- شکل ۱۶-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۴ و ۵ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۴۸
- شکل ۱۷-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۵ و ۷ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۴۸
- شکل ۱۸-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۱ و ۲ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۴۹
- شکل ۱۹-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۲ و ۳ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۴۹
- شکل ۲۰-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۳ و ۵ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۵۰
- شکل ۲۱-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۵ و ۷ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۵۰
- شکل ۲۲-۳: ساختار حالت گذار مرحله ۱ و ۲ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین شش تایی ۵۱
- شکل ۲۳-۳: ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین دوتایی با مجموعه پایه ی Def2-TZVPP ۵۴
- شکل ۲۴-۳: ساختارهای حدواسط برای چندگانگی اسپین چهارتایی با مجموعه پایه ی Def2-TZVPP ۵۴
- شکل ۲۵-۳: ساختارهای ۱، ۲، ۳ و ۹ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۵۵
- شکل ۲۶-۳: ساختارهای ۱، ۲ و ۹ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۵۶

فهرست شکل ها

- شکل ۲۷-۳ ساختار حالت گذار مرحله ۱ و ۲ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۵۷
- شکل ۲۸-۳ ساختار حالت گذار مرحله ۲ و ۳ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۵۷
- شکل ۲۹-۳ ساختار حالت گذار مرحله ۳ و ۴ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین دوتایی ۵۷
- شکل ۳۰-۳ ساختار حالت گذار مرحله ۱ و ۲ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۵۸
- شکل ۳۱-۳ ساختار حالت گذار مرحله ۲ و ۳ برای مسیر واکنش با چندگانگی اسپین چهارتایی ۵۸

فهرست نمودار ها

- نمودار ۱-۳ انرژی مولکول Rh_2^+ برای انتخاب چندگانگی اسپین مناسب؛ انرژی ها بر حسب kJ/mol ۳۰
- نمودار ۲-۳ انرژی مولکول $Rh_2CH_2^+$ برای انتخاب چندگانگی اسپین مناسب؛ انرژی ها بر حسب kJ/mol ۳۰
- نمودار ۳-۳ ناپایداری ساختار ۳ تا رسیدن به محصول برای چندگانگی اسپین شش تایی ۳۳
- نمودار ۴-۳ مربوط به انرژی حاصل از *Relaxed Surface Scan* بین نقاط ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۴۴
- نمودار ۵-۳ مربوط به انرژی حاصل از *Relaxed Surface Scan* بین نقاط ۵ و ۶ برای چندگانگی اسپین دوتایی ۴۴
- نمودار ۶-۳ مربوط به انرژی حاصل از *Relaxed Surface Scan* بین نقاط ۵ و ۷ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۴۵
- نمودار ۷-۳ مربوط به انرژی حاصل از *Relaxed Surface Scan* بین نقاط ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین چهارتایی ۴۵
- نمودار ۸-۳ نمودار انرژی مسیر کلی واکنش (مسیر اول) ۵۳

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند Rh_2^+ با چندگانگی اسپین ۲، ۴ و ۶..... ۳۳
- جدول ۲-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۳۴
- جدول ۳-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۲ و ۳ برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۳۶
- جدول ۴-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۴ و ۵ برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۳۶
- جدول ۵-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۷ و ۸ برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۳۶
- جدول ۶-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۳۸
- جدول ۷-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۳ و ۵ برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۳۹
- جدول ۸-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۷ و ۸ برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۴۰
- جدول ۹-۳ طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۱ و ۲ برای چندگانگی اسپین شش تایی..... ۴۱
- جدول ۱۰-۳ انرژی نسبی و انرژی نقطه ی صفر برای حد واسط های بهینه شده برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۴۲
- جدول ۱۱-۳ انرژی نسبی و انرژی نقطه ی صفر برای حد واسط های بهینه شده برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۴۳
- جدول ۱۲-۳ انرژی نسبی و انرژی نقطه ی صفر برای حد واسط های بهینه شده برای چندگانگی اسپین شش تایی..... ۴۳
- جدول ۱۳-۳ مرتبه پیوند حالت های گذار مسیر واکنش برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۴۸
- جدول ۱۴-۳ مرتبه پیوند حالت های گذار مسیر واکنش برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۵۰
- جدول ۱۵-۳ مرتبه پیوند حالت های گذار مسیر واکنش برای چندگانگی اسپین شش تایی..... ۵۱
- جدول ۱۶-۳ انرژی ساختارهای بهینه شده حالت گذار به همراه انرژی نقطه ی صفر برای چندگانگی اسپین دوتایی..... ۵۱
- جدول ۱۷-۳ انرژی ساختارهای بهینه شده حالت گذار به همراه انرژی نقطه ی صفر برای چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۵۲
- جدول ۱۸-۳ انرژی ساختارهای بهینه شده حالت گذار به همراه انرژی نقطه ی صفر برای چندگانگی اسپین شش تایی..... ۵۲
- جدول ۱۹-۳ جدول طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۱، ۲، ۳ و ۹ برای چندگانگی اسپین دوتایی برای مسیر دوم..... ۵۵
- جدول ۲۰-۳ جدول طول پیوند بر حسب آنگسترم و مرتبه پیوند ساختارهای ۱، ۲ و ۹ برای چندگانگی اسپین چهارتایی برای مسیر دوم..... ۵۶
- جدول ۲۱-۳ جدول مرتبه پیوند حالت گذار مسیر واکنش برای چندگانگی اسپین دوتایی در مسیر دوم..... ۵۸
- جدول ۲۲-۳ جدول مرتبه پیوند حالت گذار مسیر واکنش برای چندگانگی اسپین چهارتایی در مسیر دوم..... ۵۹
- جدول ۲۳-۳ مقایسه ی انرژی واکنش تابعی های متفاوت DFT با $CCSD(T)$ - مسیر اول، چندگانگی اسپین دوتایی..... ۶۰
- جدول ۲۴-۳ مقایسه ی انرژی واکنش تابعی های متفاوت DFT با $CCSD(T)$ - مسیر دوم، چندگانگی اسپین دوتایی..... ۶۱
- جدول ۲۵-۳ مقایسه ی انرژی واکنش تابعی های متفاوت DFT با $CCSD(T)$ - مسیر اول، چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۶۱
- جدول ۲۶-۳ مقایسه ی انرژی واکنش تابعی های متفاوت DFT با $CCSD(T)$ - مسیر دوم، چندگانگی اسپین چهارتایی..... ۶۲
- جدول ۲۷-۳ مقایسه ی انرژی واکنش تابعی های متفاوت DFT با $CCSD(T)$ - چندگانگی اسپین شش تایی..... ۶۲
- جدول ۲۸-۳ خواص ترمودینامیکی واکنش با روش DFT و تابعی $TPSS$ ۶۳

فصل اول : مقدمه

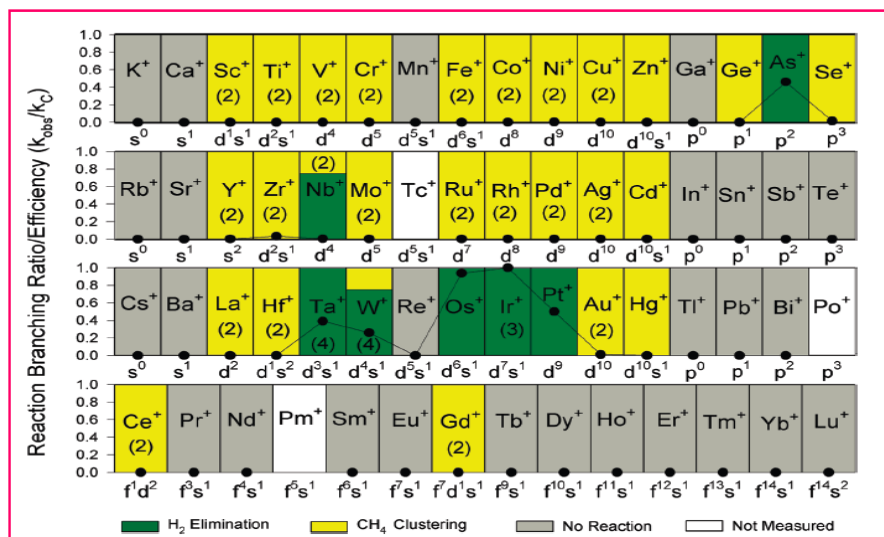
در دهه ی اخیر ارزش و اهمیت استفاده از متان بیش از پیش مورد توجه و استقبال قرار گرفته است، زیرا متان گاز خامی است که می توان مشتقات بسیار سودمندی از آن تولید نمود. متان، این گاز طبیعی، در دسترس و ارزان که از منابع زیستی و فسیلی بدست می آید، برای محققین بسیار پر اهمیت است زیرا مشتقاتی که می توان از این گاز بدست آورد، مشتقات پرکاربرد در صنعت می باشند، اما متان را به دلیل خواص طبیعی و ذاتی که دارد نمی توان به راحتی به محصولات مهم مانند: متانول، فرمالدهید، اتیلن و ... تبدیل نمود. از مهمترین خواص متان که انجام پذیری واکنش هایش را مشکل می نماید می توان به مستحکم بودن پیوند بین هیدروژن و کربن اشاره کرد. در اینجا نقش کاتالیزگر ها بیشتر نمایان می گردد، زیرا کاتالیزگر مناسب می تواند با پیوندی که با کربن تشکیل می دهد موجب تسهیل پیوند کربن با اتم های دیگر شود، کارآمدی واکنش و انتخاب پذیری آن را نیز افزایش دهد. در بین کاتالیزگر های بررسی شده، فلزات واسطه از جمله کاتالیزگرهایی هستند که برای فعال سازی متان مورد توجه قرار گرفته اند. این فلزات با برقراری پیوند کووالانسی با کربن موجب فعال سازی این گاز می گردند به خصوص اگر با لیگاند دیگری مانند هیدروژن، اکسیژن، هالوژنها و ... همراه شوند[۱]. در بررسی ها کاتیونهای فلزی نسبت به کاتالیزگر های واقعی بسیار ساده سازی شده اند، در نتیجه برای تحقیقات اولیه بسیار مناسب هستند[۲]. از دیگر خصوصیات ذاتی گاز متان می توان به الکترون خواهی کم، اختلاف زیاد انرژی HOMO-LUMO، مقدار بالای pK_a ، نداشتن گشتاور دوقطبی و قطبش پذیری نسبتا کم متان اشاره نمود.

در دهه ی اخیر مفیدترین تحقیقات انجام شده جهت فعال سازی متان بررسی و انتخاب کاتالیزگر مناسب بوده است که این تحقیقات تنها در سطح مولکولی انجام پذیر بوده است، زیرا می توان در این سطح بر محدودیت های موجود غلبه کرد و به همراه بررسی جزئیات مکانیسم مناسبترین کاتالیزگر را انتخاب نمود. تحقیقات انجام شده بر روی فعال سازی گاز متان به دو صورت تجربی و تئوری انجام گرفته است. تحقیقات تجربی غالبا مستلزم صرف هزینه های سنگین می باشد زیرا تحقیق در سطح مولکولی و در فاز گازی بصورت تجربی نیاز به تجهیزات زیاد و پرهزینه می باشد اینچنین تحقیقات تئوری جایگاه ارزشمند خود را نمایان می سازد چرا که بدون صرف هزینه های سنگین نتایج مناسب اولیه ای در اختیار محققین قرار می دهد و همچنین می توان حالات الکترونی ساختارها و واکنش ها را نیز در این نوع تحقیقات مورد بررسی قرار داد[۳-۵].

۱-۱ واکنش متان با کاتیون های تک اتمی فلزات واسطه

۱-۱-۱ مطالعات تجربی

در سال ۲۰۰۹ بوهوم و همکارانش مطالعه ی تجربی سودمندی بر روی فعال سازی متان توسط ۵۹ عنصر انجام دادند که نتایج تحقیقات آنها در شکل ۱-۱ آورده شده است. همانطور که میدانید هیدروژن زدایی از متان در حالی امکان پذیر است که انرژی تشکیل پیوند کربن و فلز (کاتالیزگر) انرژی لازم برای شکست پیوند دو هیدروژن را در بر داشته باشد، این انرژی حدوداً ۱۱۱ kcal/mol می باشد. طبق بررسی های تجربی انجام گرفته کاتیون های فلزی تک اتمی نشان داده شد که چند فلز گروه ۵d هیدروژن زدایی از متان را منجر می شوند، اما کاتیون های ۳d و ۴d نمی توانند پیوند کربن و هیدروژن را فعال کنند. در ادامه پژوهش های انجام شده بر روی کاتیونهای ۳d و ۴d توسط گروهباندی^۱، نشان داده شد که برخی از کاتیونهای این گروه مانند Rh^+ می تواند به صورت Rh_2^+ یا $RhPt^+$ فرآیند هیدروژن زدایی را انجام دهند [۶،۷]. کاتیونهای تک اتمی فلزات واسطه با متان مطابق با شکل ۱-۱ که در زیر آمده است به سه طریق برخورد می کنند:



شکل ۱-۱ نتایج تجربی تحقیقات بوهوم و همکارانش [۸]

در این شکل نتیجه تحقیقات تجربی بوهوم و همکارانش بر روی ۵۹ عنصر به نمایش گذاشته شده است که با سه رنگ سبز، زرد و خاکستری نمایش داده شده که به ترتیب، دسته اول بیانگر عناصری هستند که انرژی

^۱Bondbay

تشکیل شده بین هیدروژن و فلز بیشتر از انرژی مورد نیاز برای شکست پیوند هیدروژن و کربن است،

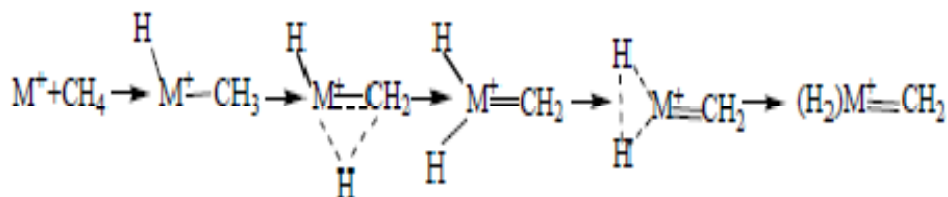
بنابراین سبب حذف هیدروژن می شوند(رنگ سبز)، این واکنش در چهار مرحله انجام می پذیرد :

۱- تشکیل کمپلکس

۲- جایگیری فلز بین هیدروژن و کربن

۳- انتقال هیدروژن دوم روی فلز و تشکیل پیوند دوگانه فلز-کربن

۴- حذف H₂



شکل ۱-۲ مکانیسم واکنش کاتیون تک اتمی با متان

دسته دوم عناصری هستند که توانایی تولید انرژی جداشدن هیدروژن را نداشته و تنها با متان تشکیل

کمپلکس می دهند(رنگ زرد)و در آخر عناصری که با متان واکنش نمی دهند(رنگ خاکستری). یونهای

فلزی ای که واکنش حذف متان را انجام می دهند عموماً از ردیف ۳ عناصر واسطه می باشند. محصولات

این واکنش در حالت برانگیخته ی الکترونی بوده اند در حالی که واکنش با سرعت خوبی انجام شده است.

این نقض قاعده به علت اثرات نسبیتی است. سطوح انرژی دو حالت الکترونی به هم نزدیک بوده و در

حین مسیر انتقال الکترونی غیر مجاز اتفاق می افتد[۸،۹].

۱-۱-۲ مطالعات تئوری

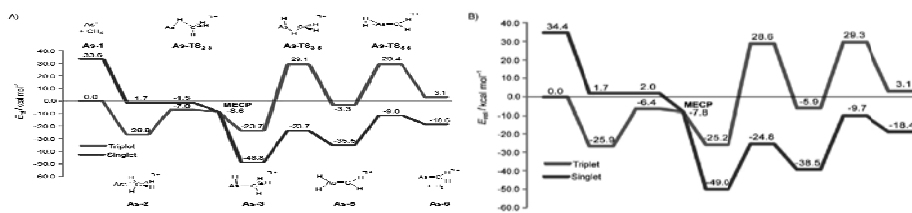
محققین که به ارزش مطالعات تئوری در زمینه ی فعال سازی گاز متان در فاز گازی پی برده بودند از سال

۱۹۹۰ تا به امروز که میتوان این سال را سال شروع مطالعات تئوری در این زمینه دانست مطالعات تئوری

فراوانی انجام دادند. اکثر این مطالعات بررسی و انتخاب کاتالیزگر مناسب بوده است که یونها و ترکیبات

فلزی بیشترین سهم در این پژوهش ها را به خود اختصاص داده اند که فلزات واسطه بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. در بررسی واکنش کاتالیزری با توجه به خصوصیات کاتیون مورد نظر، لحاظ کردن اثرات نسبیتی و تغییرات اسپینی در حین واکنش از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در بررسی مطالعاتی که انجام گرفته شده است دیده شده که در اکثر این تحقیقات تاثیر این اثرات لحاظ شده اند. هینمن و همکارانش مطالعاتی را بر روی تاثیر این خواص بر انرژی پیوند عناصری همچون طلا، پلاتین و ... با روش تابعی چگالی انجام دادند. طی این پژوهش ها نشان داده شد که به طور مثال برای پلاتین در نظر گرفتن این اثرات، انرژی را به اندازه ۵۰ کیلوکالری بر مول تغییر می دهد [۱۰ و ۱۱].

ژینهایو ژنگ و هلموت شوارتز در راستای یافته های تجربی بوهم، محاسباتی را با روش تابعی چگالی بر روی واکنش چهار کاتیون گروه اصلی (Ge^+ , As^+ , Se^+ و Ga^+) با متان انجام دادند که طی این محاسبات به بررسی اثرات نسبیتی در این کاتیون ها نیز پرداختند [۱۲]. طبق این بررسی نشان داده شد که به حساب آوردن این اثرات برای این چهار کاتیون از اهمیت ویژه ای برخوردار نمی باشد به طور مثال همان طور که در شکل ۳-۱ مشاهده می کنید برای کاتیون As^+ در نمودار انرژی پتانسیل در صورت نادیده گرفتن این اثر و نیز احتساب این اثر، تغییر بسزایی مشاهده نمی شود.



شکل ۳-۱ مسیر واکنشی کاتیون آرسنیک با متان (A) با در نظر گرفتن اثرات نسبیتی. (B) بدون در نظر گرفتن اثرات نسبیتی [۱۲]

همانطور که قابل مشاهده است این واکنش هم مثالی از یک واکنش پذیری دو حالته می باشد. معمولاً بررسی ها نشان داده اند که واکنش یونهای تک اتمی فلزات واسطه با متان بصورت $M^+ + CH_4 \rightarrow MCH_2^+ + H_2$ می باشد، بنابراین با محاسبه ساختارهای حد واسط و حالت گذار، مسیر واکنش پیش بینی شده است. و با محاسبه ی تغییرات انرژی آزاد گیس امکان پذیری واکنش از نظر ترمودینامیکی بررسی شده است. در ادامه خلاصه ای از مطالعات انجام گرفته ی تئوری آورده شده است.

۱-۲-۱ واکنش متان با کاتیون های دو اتمی فلزات واسطه

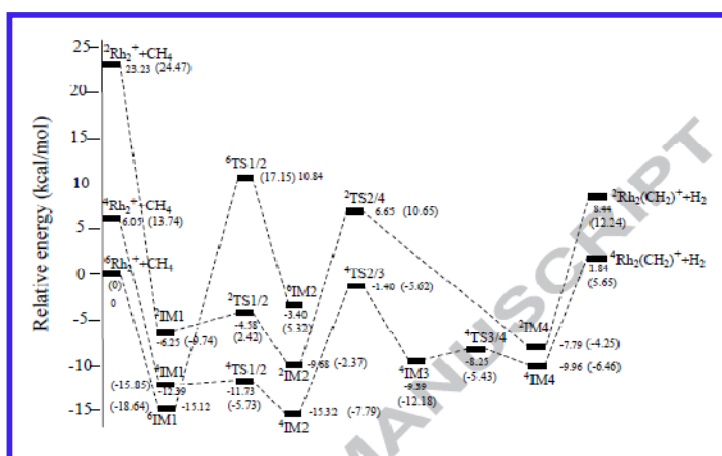
۱-۲-۱-۱ مطالعات تجربی

بررسی واکنش متان با کاتیونهای دو اتمی فلزات واسطه به دو قسمت کاتیونهای دو اتمی جور هسته و ناجور هسته تقسیم می شود. طبق تحقیقات صورت گرفته در مورد کاتیونهای دو اتمی جور هسته می توان گفت واکنش پذیری یونهای دو اتمی جور هسته معمولاً مشابه با یونهای تک اتمی آنها است. بطور مثال می توان به Pt اشاره نمود، همانگونه که در شکل ۱-۱ نتایج بوهوم و همکارانش آورده شده است می بینید Pt^+ با متان هیدروژن زدایی از این گاز را منجر می شود حال مطالعات انجام شده روی کاتیون های دو اتمی جور هسته ی Pt_2^+ انجام گرفته نشان می دهد که این کاتالیزگر مانند یون تک اتمی خود واکنشی با راندمان بالا با متان انجام می دهد، همچنین کاتیون های Ag_2^+ ، Au_2^+ و Cu_2^+ نیز مانند یونهای تک اتمی خود نمی توانند هیدروژن زدایی از متان را انجام دهند. در بین کاتیونهای دو اتمی جور هسته Rh_2^+ بسیار جلب نظر می نماید چرا که یون تک اتمی Rh^+ با متان منجر به حذف هیدروژن نمی گردد، این در حالی است که طبق تحقیقی که در سال ۱۹۹۷ توسط آلبرت و همکارانش بر روی عملکرد Rh_2^+ با متان انجام شد بر خلاف یون تک اتمی خود در واکنشی گرماگیر با متان حذف هیدروژن را منجر می شود. همانگونه که در معادله زیر آمده است Rh_2^+ با تولید $Rh_2CH_2^+$ کربن را فعال میکند H_2 $Rh_2^+ + CH_4 \rightarrow Rh_2CH_2^+ + H_2$ [۶].

۱-۲-۱-۱ مطالعات تئوری

همانطور که در قسمت پیش نیز اشاره شد مطالعات تئوری در دهه ی اخیر بر روی کاتیون های دو اتمی با افزایش چشمگیری روبرو بوده است. در مطالعات انجام شده دیده شد که محاسبات اکثراً با استفاده از نظریه تابعی چگالی انجام گرفته است. در ادامه به طور اجمالی به تحقیقات انجام شده اشاره می کنیم.

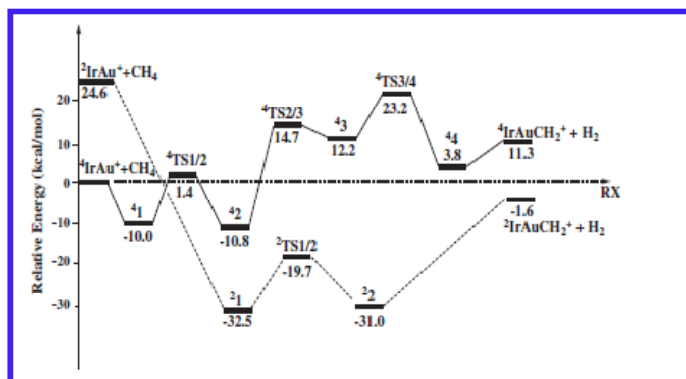
در بین مطالعات اخیر بر روی کاتالیزگر های دو اتمی انجام گرفته می توان به تحقیق نظری یان یوو لیو در سال ۲۰۱۳ که اخیرا نیز به چاپ رسیده است اشاره نمود. در این بررسی که از نظریه تابعی چگالی، با تابعی B3LYP و مجموعه پایه $6-311+G^{**}$ برای محاسبات استفاده شده، تاثیر یون دو اتمی Rh_2^+ بر روی متان مورد بررسی قرار گرفته است. در مکانیسم ارائه شده برای این یون دو اتمی انتقال اسپینی از حالت پر اسپین ۶ به کم اسپین ۴ دیده می شود. محاسبات انرژی تک نقطه $CCSD(T)$ برای همه ساختارهای موجود در مسیر انجام گرفته است که می تواند با انرژی های DFT مقایسه شوند (شکل ۴-۱). طبق این منحنی واکنش کمی گرماگیر است ($1/84 \text{ kcal/mol}$) [۱۳].



شکل ۴-۱ منحنی انرژی پتانسیل واکنش متان با $[Rh_2]^+$ [۱۳]

اما مسیر واکنش ارائه شده برای یون دو اتمی $IrAu^+$ باروند کلیزیر

$^4Ir - Au^+ + CH_4 \rightarrow ^4AuIr - CH_4^+ \rightarrow ^2H - Ir(CH_3^+) - Au \rightarrow ^2H_2IrAuCH_2^+ \rightarrow IrAuCH_2^+ + H_2$
 نشان دهنده ی انتقال اسپینی از حالت ۴ به حالت ۲ است. این محاسبات نیز با عامل B3LYP و مجموعه پایه $ECP/SDD+6-311++g^{**}$ انجام شده است. منحنی انرژی پتانسیل آن در شکل ۵-۱ نشان داده شده است. این واکنش با انرژی آزاد گیبس $1/6 \text{ kcal/mol}$ گرمازا است.



شکل ۵-۱ منحنی انرژی پتانسیل واکنش متان با IrAu^+

ما در این پایان نامه سعی کردیم با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی مسیره‌های واکنش موجود برای چندگانگی اسپین‌های مورد مطالعه، ساختارهای حدواسط و همچنین ساختارهای حالت گذار و در نهایت مسیر اصلی واکنش را بدست آوریم. لازم به ذکر است برای اطمینان بیشتر از صحت مقدار انرژی‌های بدست آمده از روش خوشه‌ی جفت شده CCSD(T) نیز بهره گرفته شده است. در روش تابعی چگالی از TPSS و برای تمام روش‌ها از مجموعه پایه def2-TZVP به همراه ECP استفاده شده است. که در نهایت برای بهتر کردن نتایج از مجموعه پایه def2-TZVPP استفاده شده است و نمودار انرژی مسیر واکنش نیز ارائه شده است. محاسبات فرکانس برای تمامی نقاط بهینه شده با روش‌های مذکور، برای بدست آوردن تصحیح نقطه‌ی صفر (ZPE) و انرژی آزاد گیبس انجام شده است. بررسی نسبی ساختارهای حدواسط و مرتبه پیوند (WBI) توسط NBO محاسبه گردیده است.

فصل دوم: روشهای محاسباتی