



صلى الله عليه وسلم



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان

کاربرد یک تابع پتانسیل دویبعدی در محاسبه فرکانس تونل زنی تروپولون

استادان راهنما

سرکار خانم دکتر منصوره زاهدی تبریزی

جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری

دانشجو

معصومه رسولی

بهمن ۱۳۹۰

کلیه دستاوردهای ناشی از اثر فوق متعلق به  
دانشگاه الزهراء (س) است.

تقدیم به

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را  
و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

تقدیم به روح پاک پدرم

که جلوه های راستین انسانیت را در وجودم پروراند

و به مادرم

دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بوده

و وجودش برایم همه مهر

به مصداق "من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق" بسی شایسته است از استاد ارجمند  
سرکار خانم دکتر منصوره زاهدی تبریزی

که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشد و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های  
کار ساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر نمایم.

## چکیده

در این پروژه، روشی ساده و عملی جهت تعیین فرکانس تونل زنی تروپولون معرفی شده است. بدین منظور، سطح انرژی پتانسیل دو بعدی ای که شیوه کششی و خمشی درون صفحه ای  $OH$  را جفت می کند، برای ساختار هندسی ثابت در سطوح پایه  $MP2/6-31G^{**}$ ،  $B3LYP/6-31G^*$ ،  $B3LYP/6-31G^{**}$ ،  $B3LYP/6-311G^{**}$  و  $G96LYP/6-31G^*$  محاسبه شده است.

جهت محاسبه شکاف تونل زنی و فرکانس های کششی و خمشی درون صفحه ای  $OH$ ، توابع پتانسیل حاصل در یک پتانسیل دو مینیمی و دو بعدی گنجانیده شده است و سپس ماتریکس هامیلتونی حاصل قطری شده است.

شکاف تونل زنی  $cm^{-1}$   $1/2$  و  $cm^{-1}$   $0/1$  به ترتیب برای گونه های نرمال و دوتره ترکیب تروپولون به دست آمده است که در توافق عالی با مقادیر تئوری  $cm^{-1}$   $0/9$  و  $cm^{-1}$   $0/1$  است.

کلمات کلیدی: تروپولون، سطح انرژی پتانسیل، تابع پتانسیل دوبعدی دو مینیمی،

فرکانس تونل زنی، شیوه ی کششی  $OH$ ، شیوه ی خمشی درون صفحه ای  $OH$ .

## فهرست مطالب

### فصل اول : تابع پتانسیل

- ۱-۱ سطح انرژی پتانسیل ..... ۲
- ۲-۱ توابع پتانسیل پیوند هیدروژنی ..... ۴
- ۳-۱ انواع توابع پتانسیل پیوند هیدروژنی ..... ۶
- ۱-۳-۱ تابع پتانسیل تک کمینه ای نامتقارن ..... ۷
- ۲-۳-۱ تابع پتانسیل دو کمینه ای نامتقارن ..... ۷
- ۳-۳-۱ تابع پتانسیل دو کمینه ای متقارن ..... ۸
- ۴-۳-۱ تابع پتانسیل تک کمینه ای متقارن ..... ۸
- ۴-۱ تابع پتانسیل یک بعدی ..... ۹
- ۵-۱ پتانسیل های مستقل از زمان و یک بعدی ..... ۱۰
- ۱-۵-۱ پتانسیل صفر ..... ۱۰
- ۲-۵-۱ پتانسیل پله ای ..... ۱۱
- ۳-۵-۱ پتانسیل پله ای (انرژی ذره کم تر از ارتفاع پله) ..... ۱۲
- ۴-۵-۱ پتانسیل پله ای (انرژی ذره بیش تر از ارتفاع پله) ..... ۱۳
- ۵-۵-۱ سد پتانسیل ..... ۱۴
- ۶-۵-۱ چاه پتانسیل مربعی متناهی ..... ۱۵
- ۷-۵-۱ چاه پتانسیل مربعی بی نهایت ..... ۱۷
- ۶-۱ ایجاد سطح انرژی پتانسیل چند بعدی با تکنیک تحریف مختصات قطبی ..... ۲۰



۲۱	بررسی کوانتوم دینامیکی چند بعدی خودکار پتانسیل های دو مینیمی	۷-۱
۲۱	پتانسیل برجسته مدل هوبارد	۸-۱
۲۲	پتانسیل با تابع دلتای مضاعف و دومی مرکزی در یک بعد	۹-۱
۲۳	پدیده تونل زنی	۱۰-۱

## فصل دوم : محاسبات نظری

۲۸	روش های نیمه تجربی	۱-۲
۳۰	پارامتری کردن	۱-۱-۲
۳۲	محدودیت ها و مزایای روش های نیمه تجربی	۲-۱-۲
۳۵	روش های آغازین	۲-۲
۳۸	نظریه ی میدان خودسازگار	۱-۲-۲
۴۰	روش هارتری فاک	۲-۲-۲
۴۲	هارتری فاک محدود شده و محدود نشده	۳-۲-۲
۴۴	تئوری اختلال	۴-۲-۲
۴۷	نظریه تابعی چگال	۵-۲-۲
۵۳	روش های هیبریدی	۱-۵-۲-۲
۵۴	توابع پایه	۶-۲-۲
۵۵	اوربیتال های نوع اسلیتر	۱-۶-۲-۲
۵۵	توابع نوع گاوسی	۲-۶-۲-۲
۵۶	مزیت تابع گاوسی	۳-۶-۲-۲
۵۶	ضعف اصلی تابع گاوسی	۴-۶-۲-۲

۵۷.....	مجموعه پایه	۵-۶-۲-۲
۵۸.....	منابع مجموعه پایه	۶-۶-۲-۲
۵۸.....	مجموعه پایه قطبیده	۷-۶-۲-۲
۵۹.....	توابع پخشیده	۸-۶-۲-۲

### فصل سوم : تروپولون

۶۲.....	تروپولون	۱-۳
۶۳.....	کاربردهای تروپولون و مشتقاتش	۲-۳
۶۵.....	پیوند هیدروژنی در انولون ها	۳-۳
۶۵.....	پیوند هیدروژنی و پدیده تونل زنی در تروپولون	۴-۳
۶۶.....	طیف IR تروپولون	۵-۳
۶۷.....	عوامل مؤثر در تونل زنی تروپولون	۶-۳
۷۲.....	نمونه ای از هامیلتونی مطالعه شده در سیستم تروپولون	۷-۳
۷۳.....	توصیف آدیاباتیکی پدیده تونل زنی در تروپولون	۸-۳
۷۴.....	بررسی شیوه های ارتعاشی در تونل زنی تروپولون	۹-۳
۷۵.....	تأثیر برانگیختگی ارتعاشی بر تونل زنی تروپولون	۱۰-۳
۷۶.....	بررسی نیمه کلاسیکی تونل زنی در تروپولون	۱۱-۳
۸۱.....	تجزیه دانسیته انرژی در تروپولون	۱۲-۳
۸۲.....	مطالعه تونل زنی در تروپولون توسط تکنیک اختلاط چهارموجی	۱۳-۳
۸۴.....	کاربرد شکل مستقل از زمان در بررسی تونل زنی تروپولون	۱۴-۳
۸۵.....	مطالعه تونل زنی در تروپولون توسط تکنیک های نشر القایی	۱۵-۳

## فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۱-۴	پیوندهای هیدروژنی خمیده .....	۸۹
۲-۴	روش های مطالعه انتقال پروتون در سیستم های دارای پیوند هیدروژنی .....	۹۰
۳-۴	مطالعات تئوری انجام شده جهت بررسی دینامیک تونل زنی تروپولون .....	۹۱
۴-۴	بخش محاسباتی .....	۹۳
۱-۴-۴	هامیلتونی .....	۱۰۵
۲-۴-۴	تست همگرایی .....	۱۰۶
۱-۱-۴-۴	مقادیر ثابت های نیرو .....	۱۰۶
۲-۱-۴-۴	مبدأ بسط .....	۱۰۷
۳-۱-۴-۴	اندازه بسط .....	۱۰۷
۳-۴-۴	محاسبه اثرات $Y_{min}$ و $k_b$ روی فرکانس های انتقالی پیوند هیدروژنی .....	۱۰۹
۵-۴	بحث و نتیجه گیری .....	۱۱۰
۱-۵-۴	سطوح انرژی پتانسیل تروپولون .....	۱۱۰
۲-۵-۴	اثر $Y_{min}$ روی فرکانس های انتقالی پیوند هیدروژنی .....	۱۱۶
۳-۵-۴	اثر $K_b$ روی فرکانس های انتقالی .....	۱۱۹

## فهرست جداول

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- جدول (۴-۱) مقایسه پارامترهای مختلف در سطوح محاسباتی متفاوت برای سیستم تروپولون ..... ۹۶
- جدول (۴-۲) محاسبه ثابت های نیرو برای برش های مختلف تابع پتانسیل در سیستم تروپولون در سطح پایه  
..... *B3LYP/6-311G\*\** ۹۷
- جدول (۴-۳) محاسبه ثابت های نیرو برای برش های مختلف تابع پتانسیل در سیستم تروپولون در سطح پایه  
..... *MP2/6-31G\*\** ۹۸
- جدول (۴-۴) محاسبه ثابت های نیرو برای برش های مختلف تابع پتانسیل در سیستم تروپولون در سطح پایه  
..... *G96LYP/6-31G\** ۹۹
- جدول (۴-۵) محاسبه ثابت های نیرو برای برش های مختلف تابع پتانسیل در سیستم تروپولون در سطح پایه  
..... *B3LYP/6-31G\*\** ۱۰۰
- جدول (۴-۶) محاسبه ثابت های نیرو برای برش های مختلف تابع پتانسیل در سیستم تروپولون در سطح پایه  
..... *B3LYP/6-31G\** ۱۰۱
- جدول (۴-۷) مقایسه اختلاف انرژیهای حالت گذار و حالت پایه با ارتفاع سد برای سیستم تروپولون در سطوح  
محاسباتی مختلف ..... ۱۰۲
- جدول (۴-۸) اثر اندازه ی ماتریکس بر روی فرکانس های انتقالی سیستم تروپولون (بر حسب  $cm^{-1}$ ) در سطح  
پایه ..... *B3LYP/6-311G\*\** ۱۰۸

- جدول (۹-۴) فرکانس های انتقالی محاسبه شده برحسب  $cm^{-1}$  در سطح پایه  $B3LYP/6-311G^{**}$  برای چند برش پتانسیل سیستم تروپولون ..... ۱۱۱
- جدول (۱۰-۴) فرکانس های انتقالی محاسبه شده برحسب  $cm^{-1}$  در سطح پایه  $MP2/6-31G^{**}$  برای چند برش پتانسیل سیستم تروپولون ..... ۱۱۲
- جدول (۱۱-۴) فرکانس های انتقالی محاسبه شده برحسب  $cm^{-1}$  در سطح پایه  $G96LYP/6-31G^*$  برای چند برش پتانسیل سیستم تروپولون ..... ۱۱۳
- جدول (۱۲-۴) فرکانس های انتقالی محاسبه شده برحسب  $cm^{-1}$  در سطح پایه  $B3LYP/6-31G^{**}$  برای چند برش پتانسیل سیستم تروپولون ..... ۱۱۴
- جدول (۱۳-۴) فرکانس های انتقالی محاسبه شده برحسب  $cm^{-1}$  در سطح پایه  $B3LYP/6-31G^*$  برای چند برش پتانسیل سیستم تروپولون ..... ۱۱۵

## فهرست شکل ها

### فصل اول: تابع پتانسیل

- شکل (۱-۱) نمایش سه بعدی حالت گذار ..... ۳
- شکل (۲-۱) تابع پتانسیل پیوند هیدروژنی ..... ۶
- شکل (۳-۱) نمایش تغییرات توابع پتانسیل و ترازهای انرژی از تک کمینه ای نامتقارن تا دو کمینه ای  
متقارن ..... ۷
- شکل (۴-۱) نمایش تغییرات توابع پتانسیل و ترازهای انرژی از دو کمینه ای متقارن تا تک کمینه ای  
متقارن ..... ۹
- شکل (۵-۱) نمودار پتانسیل پله ای ..... ۱۲
- شکل (۶-۱) نمودار پتانسیل پله ای (انرژی ذره کمتر از ارتفاع پله) ..... ۱۳
- شکل (۷-۱) نمودار پتانسیل پله ای (انرژی ذره بیشتر از ارتفاع پله) ..... ۱۴
- شکل (۸-۱) چاه پتانسیل مربعی متناهی ..... ۱۷
- شکل (۹-۱) ویژه مقادیرهای ذره در چاه پتانسیل مربعی ..... ۱۷
- شکل (۱۰-۱) ویژه حالت های ذره در چاه پتانسیل مربعی ..... ۱۷
- شکل (۱۱-۱) چاه پتانسیل مربعی بی نهایت ..... ۱۹
- شکل (۱۲-۱) ویژه مقادیرهای ذره در چاه مربعی بی نهایت ..... ۱۹
- شکل (۱۳-۱) ویژه حالت های ذره در چاه مربعی بی نهایت ..... ۱۹
- شکل (۱۴-۱) نقاط نمونه بر روی سطح کروی در تکنیک تحریف مختصات قطبی ..... ۲۰
- شکل (۱۵-۱) انرژی پتانسیل در مورد یک ذره در جعبه ای به ارتفاع و ضخامت محدود ..... ۲۳

شکل (۱-۱۶) منحنی انرژی پتانسیل ارتعاش و آرونگی آمونیاک..... ۲۵

### فصل سوم: تروپولون

شکل (۳-۱) ترکیب تروپولون ..... ۶۲

شکل (۳-۲) ساختار و دینامیک تاتومرها و حالت گذار تروپولون ..... ۶۶

شکل (۳-۳) وابستگی تابع انرژی پتانسیل کشش  $OH$  به هندسه ی مولکول تروپولون ..... ۶۶

شکل (۳-۴) طیف  $IR$  مربوط به  $TRN(OH)$  و  $TRN(OD)$  در ناحیه ی  $3100\text{ cm}^{-1}$  ..... ۶۷

شکل (۳-۵) نمای پتانسیل تونل زنی تروپولون و انتقالات الکترونی ممکن از سطوح ارتعاشی در فرآیند  $REMPI$  ..... ۶۹

..... ۶۹

شکل (۳-۶) مختصات تونل زنی دو بعدی  $T-\tau$  تروپولون ..... ۷۱

شکل (۳-۷) ساختار و شماره ی اتم های به کار رفته ی تروپولون در بررسی نیمه کلاسیکی بین گو و همکارانش ..... ۷۷

..... ۷۷

شکل (۳-۸) دو اثر  $TC-RFWM$  ثبت شده برای تروپولون ..... ۸۷

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

شکل (۴-۱) پیوند هیدروژنی خمیده در دی کریونیل ها ..... ۸۹

شکل (۴-۲) نمایش ترکیب تروپولون در حالت  $C_{2v}$  (حالت گذار) ..... ۱۰۲

شکل (۴-۳) (الف) سطح انرژی پتانسیل، (ب) کانتور و (ج) سطح انرژی پتانسیل به همراه کانتور برای سیستم

تروپولون در سطح پایه  $B3LYP/6-311G^{**}$  ..... ۱۰۳

شکل (۴-۴) (الف) سطح انرژی پتانسیل، (ب) کانتور و (ج) سطح انرژی پتانسیل به همراه کانتور برای سیستم

تروپولون در سطح پایه  $MP2/6-31G^{**}$  ..... ۱۰۴

شکل (۵-۴) اثر  $Y_{min}$  (مکان نقطه ی زینی) روی فرکانس انتقالی نسبت به  $m$  (نقطه ی میانی بین دو

کمینه) ..... ۱۱۷

شکل (۶-۴) نقشه های کانتوری انرژی پتانسیل برای مقادیر متفاوت  $Y_{min}$  ..... ۱۱۸

شکل (۷-۴) اثر  $K_b$  روی فرکانس های انتقالی ..... ۱۲۰

شکل (۸-۴) نقشه های کانتوری انرژی پتانسیل برای مقادیر متفاوت  $K_b$  ..... ۱۲۱



فصل اول

تابع پتانسیل

## ۱-۱ سطح انرژی پتانسیل ( $PES$ )<sup>۱</sup>

از آن جا که نظریه سینتیک شیمیایی برخورد کره سخت، ثابت های سرعت را به طور دقیق به دست نمی دهد، تصحیح این نظریه باید از طریق به کار گیری نیروهای بین مولکولی واقعی مولکول های واکنشگر و به حساب آوردن ساختار درونی مولکول ها، ارتعاشات و چرخشهای آن ها صورت گیرد.

در واکنش های شیمیایی، برخی پیوندها تشکیل و برخی شکسته می شوند، به طوری که باید نیروهای عمل کننده بر روی اتم ها در مولکول را در نظر گرفت. در طول برخورد مولکولی، نیروی وارد شونده بر روی یک اتم بستگی به نیروهای درون مولکولی (که حرکت ارتعاشی در مولکول را تعیین می کنند) و نیروهای میان مولکولی دارد.

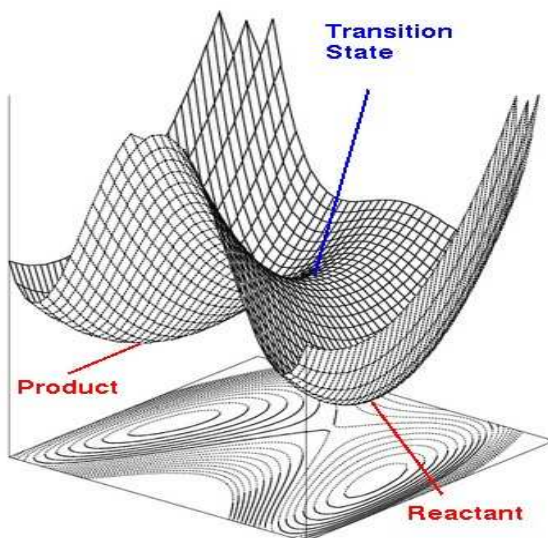
از آن جا که نمی توان به طور جداگانه مولکول های برخورد کننده را مورد بررسی قرار داد، دو مولکول را که تشکیل یک واحد کوانتومکانیکی انفرادی می دهند در نظر می گیرند و به آن ابر مولکول می گویند. ابر مولکول یک مولکول دائمی یا پایدار نیست، این مولکول فقط در طول فرآیند برخورد وجود دارد.

برای ابر مولکولی 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 مولکول های خطی و غیر خطی می باشد، لذا انرژی پتانسیل تابعی از  $3N-5$  متغیر برای مولکول های خطی و  $3N-6$  متغیر برای مولکول های

---

۱. *potential energy surface*

غیرخطی است. این انرژی پتانسیل، در تقریب بورن - اپنهایمر<sup>۱</sup> (جداکردن حرکت های الکترونی از هسته ای)، انرژی الکترونی است که از حل معادله شرودینگر الکترونی به دست می آید.



شکل (۱-۱) نمایش سه بعدی حالت گذار

بنابراین معادله شرودینگر الکترونی را برای یک آرایش هسته ای ثابت حل نموده و با تغییر آرایش هسته ای، انرژی پتانسیل را به صورت تابعی از مختصات هسته ای به دست می آوریم. بر روی سطح انرژی پتانسیل، مسیر انرژی مینیمی را که واکنشگر را به محصولات مرتبط می سازد، مسیر انرژی پتانسیل گویند. روی این مسیر نقطه ماکزیمی وجود دارد که به آن نقطه زینی می گویند چون سطح اطراف آن شبیه یک زین است (شکل (۱-۱)).

۱. Born-Oppenheimer approximation

نقطه زینی، یک نقطه ایستا روی سطح پتانسیل است و در این نقطه مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر ( $\partial V/\partial q_i = 0$ ) و مشتق دوم کوچک تر از صفر است ( $\partial^2 V/\partial q^2 < 0$ ). از آنجا که مشتق دوم برابر با ثابت نیرو ( $k$ ) است و فرکانس ( $\omega$ ) با ریشه دوم ثابت نیرو متناسب است، فرکانس یکی از  $6-3N$  شیوه های عادی ارتعاش ابر مولکول در نقطه زینی موهومی است.

این فرکانس با حرکت بسیار کوچک در طول مسیر واکنش (ماکزیمم انرژی) مطابقت دارد و  $7-3N$  فرکانس باقی مانده که حرکت ارتعاشی هماهنگ ابر مولکول را مشخص می کنند و عمود بر مسیر واکنش هستند، حقیقی اند زیرا در مینیمم انرژی، مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر ( $\partial V/\partial q_i = 0$ ) و مشتق دوم بزرگتر از صفر ( $\partial^2 V/\partial q^2 > 0$ ) قرار گرفته، در نتیجه ثابت های نیروی آن ها مثبت و فرکانس ها حقیقی هستند.

## ۱-۲ توابع پتانسیل پیوند هیدروژنی

اسپکتروسکوپی  $IR$ ، یک بینش از سطح انرژی پتانسیل پیوندهای هیدروژنی فراهم می کند. در پیوند ساده  $A-H$  نوسان پروتون تا حدی از تابع پتانسیل هماهنگ پیروی می کند اما به دلیل تقریبی بودن این تابع از تابع پتانسیل مورس<sup>۱</sup> استفاده می شود.

هنگامی که یک پیوند  $A-H$  در پیوند هیدروژنی درگیر می شود منحنی انرژی پتانسیل پهن می شود و یک نقطه مینیمم دومی به وجود می آید و سطوح ارتعاشات کششی به هم نزدیک تر می شود. در واقع گروه  $B$  که در مجاورت پیوند  $A-H$  پیوند هیدروژنی تشکیل داده

---

۱. Morse function