

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه مراغه

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

با عنوان:

مطالعه نظری کمپلکس‌های گازهای نجیب به کمک روش‌های مکانیک کوانتومی

استاد راهنما:

دکتر مهدی اسرافیلی دیزجی

استاد مشاور:

دکتر کریم کاکایی

پژوهشگر:

پریسا جویبان قاضیجهانی

مهر ۱۳۹۳

تقدیم و اہدا

بہ پدر و مادر عزیزم و استاد کرامیم

تقدیر و سپاس

حمد و سپاس یکتای بی‌همتار که لطفش بر ما عیان است، ادای شکرش را بیچ زبان و دریای فضلش را بیچ کمران نیست و اگر در این وادی، هستیم همه محبت اوست.

مشکر و سپاس از استاد دانشمند و پریدام جناب آقای دکتر مهدی اسرافیلی و زوجه بی‌عنوان استاد را به‌نما که از محضر پر فیض تدریسیشان بهره‌مند شده‌ام کمال تقدیر و شکر را دارم.

از جناب آقای دکتر کریم کاکایی که مشاوره‌ی پایان نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم و از مدیر گروه محترم جناب آقای دکتر مهدوی نیا و همچنین دکتر ایرانی‌نجام کمال قدر دانی را دارم.

از جناب آقای دکتر اسماعیل وصالی که داوری پایان نامه را بر عهده گرفته‌اند کمال شکر را دارم.

از مهرباترین هم‌رازان زندگیم پدر و مادر عزیزم تقدیر و شکر می‌کنم که حضورشان در فضای زندگیم مصداق بی‌ریای سخاوت است.

در خاتمه از دوستان ارجمندم در آزمایشگاه شیمی کوانتم و دیگر دوستانی که مراد انجام این تحقیق یاری نمودند قدر دانی و شکر می‌نمایم.

نام خانوادگی دانشجو: جویبان قاضی جهانی	نام: پریسا
استاد راهنما: دکتر مهدی اسرافیلی دیزجی	
استاد مشاور: دکتر کریم کاکایی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
دانشگاه: دانشگاه مراغه	گرایش: شیمی فیزیک
	دانشکده: علوم پایه
	تاریخ دانش آموختگی: ۹۱-۹۳
	تعداد صفحه: ۱۰۴
کلید واژه‌ها: هیدریدهای گازهای نجیب، هالوژن سیانید گازهای نجیب، کمپلکس‌های گازهای نجیب، انرژی برهمکنش، σ -hole, DFT, MP2	
چکیده:	
<p>در این پایان نامه مطالعه‌ی نظری کمپلکس‌های مختلف گازهای نجیب مورد بررسی قرار گرفته است. ماهیت برهمکنش‌های بین مولکولی نظیر پیوند لیتیومی و هالوژنی در کمپلکس‌های $HXeY...LiX$ و $(NC, CN, H=X)$ و $(NC, CN, H=Y)$ و (CH_3, NH_2, OH) و کمپلکس‌های $CNXeHal...NCZ$ و $(CH_3, NH_2, OH, F, H=Z)$ و $(Br, Cl=Hal)$ و همچنین برهمکنش‌های فلزی در کمپلکس‌های $XKrM...NCY$ و $(Cl, F, H=Y)$ و $(Au, Ag, Cu=M)$ و $(Br, Cl, F=X)$ مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات شیمی کوانتومی در سطح نظریه تابعیت چگالی (DFT) و نظریه اختلال مولر-پلست (MP2) انجام شده است. برای درک بهتر ساختار الکترونی این کمپلکسها، طول‌های پیوندی، انرژی‌های پیوندی، فرکانس‌های ارتعاشی و آنالیز نظری اتمها در مولکول (QTAIM) بررسی گردیده‌اند. برای آنالیز ماهیت برهمکنش‌ها و بدست آوردن درصد اجزای انرژی برهمکنش از برنامه‌ی GAMESS استفاده شده است. نتایج QTAIM نشان می‌دهد که پیوندهای لیتیومی $Y...Li$ و هالوژنی $Hal...N$ دارای ماهیت الکتروستاتیکی می‌باشند ولی برای پیوند فلزی $M...N$ برهمکنش از نوع کووالانسی ضعیف می‌باشد.</p>	

فهرست

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول: شیمی گازهای نجیب	۲
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تاریخچه‌ای در خصوص گازهای نجیب	۲
۳-۱- ویژگی‌های اتمی و فیزیکی گازهای نجیب	۳
۴-۱- خواص شیمیایی گازهای نجیب	۵
۵-۱- ترکیبات گازهای نجیب	۵
۶-۱- هیدریدهای گازهای نجیب	۶
۷-۱- هالوژن سیانید گازهای نجیب	۱۰
۸-۱- ترکیبات گازهای نجیب شامل فلزات واسطه	۱۲
۹-۱- کمپلکس‌های گازهای نجیب	۱۳
۱۰-۱- پیشینه تحقیق	۱۴
۱۱-۱- هدف تحقیق	۱۹
فصل دوم: شیمی محاسباتی	۲۱
۱-۲- مقدمه	۲۱
۲-۲- شیمی محاسباتی	۲۲
۱-۲-۲- روش مکانیک مولکولی	۲۲
۲-۲-۲- روش‌های ساختار الکترونی	۲۳

- ۲۳ روش‌های نیمه تجربی ۱-۲-۲-۲
- ۲۴ روش‌های آغازین ۲-۲-۲-۲
- ۲۵ روش‌های هارتری-فاک ۱-۲-۲-۲-۲
- ۲۵ روش‌های فراهارتری-فاک ۲-۲-۲-۲-۲
- ۲۶ روش‌های اختلال (MPn) Moller-Plesset ۳-۲-۲-۲-۲
- ۲۹ روش (CC) Coupled Cluster ۴-۲-۲-۲-۲
- ۳۰ روش‌های نظریه تابعیت چگالی ۳-۲-۲-۲
- ۳۱ مجموعه پایه ۳-۲-۲
- ۳۱ انواع مجموعه پایه‌ها ۱-۳-۲-۲
- ۳۴ توابع پلاریزاسیون ۲-۳-۲-۲
- ۳۵ توابع پایه نفوذ ۳-۳-۲-۲
- ۳۸ فصل سوم: روش تحقیق
- ۳۸ ۱-۳- جزئیات محاسباتی
- ۴۱ ۲-۳- ساختارهای بهینه‌ی کمپلکس‌های گازهای نجیب استفاده شده در محاسبات
- ۴۴ فصل چهارم: نتایج و بحث
- ۴۴ ۱-۴- مقدمه
- ۴۴ ۲-۴- داده‌های حاصله از محاسبات
- ۴۴ ۱-۲-۴- داده‌های بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع اول
- ۵۲ ۲-۲-۴- داده‌های بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع دوم

۵۶ ۳-۲-۴- داده‌های بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع سوم
۶۴ ۳-۴- نتایج و بحث در مورد کمپلکس‌ها
۶۴ ۳-۴-۱- نتایج بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع اول
۶۹ ۳-۴-۲- نتایج بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع دوم
۷۶ ۳-۴-۳- نتایج بدست آمده برای کمپلکس‌های نوع سوم
۷۸ ۴-۴- نتیجه‌گیری
۸۰ ۴-۵- پیشنهادات
۸۱ منابع

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱. ویژگی‌های اتمی و فیزیکی اتم‌های گازهای نجیب ۴
- جدول ۲-۱. هیدریدهای گازهای نجیب که بصورت تجربی شناسایی شده‌اند ۹
- جدول ۳-۱. انرژی‌های B3LYP که در تحقیقات Khriachtchev برای ایزومرهای HalCN و HalNgCN با توجه به تفکیک سه ذره‌ای بدست آمده‌اند ۱۱
- جدول ۴-۱. نتایج طول‌های پیوندی، فرکانس‌های ارتعاش و شدت‌های متناظر محاسبه شده برای مونومرهای HXeY و کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) با روش "MP2" ۴۵
- جدول ۴-۲. نتایج طول‌های پیوندی، فرکانس‌های ارتعاشی و شدت‌های متناظر محاسبه شده برای مونومرهای HXeY و کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) با روش "M06-2X" ۴۶
- جدول ۴-۳. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند Y..Li در کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۴۷
- جدول ۴-۴. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند H-Xe در کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۴۸
- جدول ۴-۵. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند Xe-Y در کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۴۹
- جدول ۴-۶. نتایج بدست آمده برای محاسبات انرژی‌های برهمکنش با سه روش M06-2X, MP2-CCSD(T) کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۵۰
- جدول ۴-۷. نتایج بدست آمده از آنالیز تفکیک انرژی برهمکنش با روش M06-2X برای کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۵۱
- جدول ۴-۸. نتایج بدست آمده برای پتانسیل الکتروستاتیکی روی اتم نیتروژن مولکول‌های NCZ در کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۵۲

جدول ۴-۹. نتایج طول‌های پیوندی و زوایا برای کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) با روش "MP2" ۵۲

جدول ۴-۱۰. نتایج طول‌های پیوندی و زوایا برای کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) با روش "M06-2X" ۵۳

جدول ۴-۱۱. نتایج بدست آمده برای محاسبات انرژی‌های برهمکنش با دو روش MP2, M06-2X کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۵۴

جدول ۴-۱۲. نتایج بدست آمده از آنالیز تفکیک انرژی برهمکنش با روش MP2 برای کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۵۴

جدول ۴-۱۳. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای برهمکنش Y...N در کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۵۵

جدول ۴-۱۴. نتایج بدست آمده برای آنالیز NBO کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۵۵

جدول ۴-۱۵. نتایج طول‌های پیوندی با روش MP2 برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از نوع XKrAg...NCY ۵۶

جدول ۴-۱۶. نتایج طول‌های پیوندی با روش M06-2X برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از نوع XKrAg...NCY ۵۶

جدول ۴-۱۷. نتایج طول‌های پیوندی با روش MP2 برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از نوع XKrAu...NCY ۵۷

جدول ۴-۱۸. نتایج طول‌های پیوندی با روش M06-2X برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از نوع XKrAu...NCY ۵۷

جدول ۴-۱۹. نتایج طول‌های پیوندی با روش MP2 برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از نوع XKrCu...NCY ۵۸

جدول ۴-۲۰. نتایج طول‌های پیوندی با روش M06-2X برای کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) از

نوع XKrCu...NCY ۵۸

جدول ۴-۲۱. نتایج بدست آمده برای محاسبات انرژی‌های برهمکنش با دو روش MP2 و M06-2X برای

کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) ۵۹

جدول ۴-۲۲. نتایج بدست آمده از آنالیز تفکیک انرژی برهمکنش با روش M06-2X برای کمپلکس‌های

نوع سوم (XKrCu...NCY) ۶۰

جدول ۴-۲۳. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند برهمکنشی M...N در کمپلکس-

های نوع سوم (XKrM...NCY) ۶۱

جدول ۴-۲۴. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند X-Kr در کمپلکس‌های نوع سوم

(XKrM...NCY) ۶۲

جدول ۴-۲۵. نتایج بدست آمده برای محاسبات QTAIM برای پیوند Kr-M در کمپلکس‌های نوع سوم

(XKrM...NCY) ۶۳

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. تشکیل پیوند در مولکول HXeCCH ۹
- شکل ۲-۱. ساختارهای بهینه شده‌ی سه کمپلکس پیوند H-II ($\text{C}_2\text{H}_2\text{...HCCArF}$ و $\text{C}_2\text{H}_2\text{...HCCF}$) و $\text{C}_2\text{H}_2\text{...HArCCF}$ ۱۷
- شکل ۳-۱. ساختارهای تعادلی کمپلکس‌های $\text{HXeCCH...H}_2\text{O}$ (۱ تا ۳) و کمپلکس‌های HXeCCH...HF (۴ و ۵) ۱۷
- شکل ۴-۱. ساختار کمپلکس‌های $\text{CF}_3\text{X...NCRgH}$ و $\text{CF}_3\text{X...CNRgH}$ (F=X , Cl , Br , I و Kr=Rg) ۱۷
- شکل ۱-۳. ساختارهای بهینه سازی شده‌ی کمپلکس‌های نوع اول (HXeY...LiX) ۴۱
- شکل ۲-۳. ساختار بهینه سازی شده‌ی کمپلکس‌های نوع دوم (CNXeY...NCZ) ۴۲
- شکل ۳-۳. ساختار بهینه سازی شده‌ی کمپلکس‌های نوع سوم (XKrM...NCY) ۴۲
- شکل ۱-۴. دیاگرام پتانسیل الکتروستاتیکی روی سطح دانسیته‌ی الکترون مولکولی در electrons/Bohr ۶۹
- ۰۰۱ / گونه‌های CNXeCl و CNXeBr ۶۹

فهرست نمودارها

- نمودار ۴-۱. رابطه‌ی بین طول‌های پیوندی H-Xe و فرکانس‌های کششی IR ۶۶
- نمودار ۴-۲. رابطه‌ی بین اجزای انرژی و انرژی برهمکنش کل در کمپلکس‌های HXeY...LiX ۶۸
- نمودار ۴-۳. رابطه‌ی بین انرژی‌های برهمکنش و مقادیر $V_{S,min}$ روی اتم نیتروژن در مولکول‌های NCZ ۷۲
- نمودار ۴-۴. رابطه‌ی بین اجزای انرژی و انرژی برهمکنش کل در کمپلکس‌های CNXeY...NCZ ۷۳
- نمودار ۴-۵. انرژی برهمکنش در مقابل چگالی الکترونی در نقطه‌ی بحرانی پیوند Y...N در کمپلکس-های CNXeY...NCZ ۷۴
- نمودار ۴-۶. رابطه‌ی بین انرژی برهمکنش و میزان بار انتقالی σ_{Xe-Y}^* در کمپلکس‌های CNXeY...NCZ ۷۴

فصل اول

شمی کارهای نجیب

۱-۱- مقدمه

گازهای نجیب گروهی از عناصر شیمیایی هستند که تحت شرایط استاندارد دارای خواص مشابهی می-باشند. شش گاز نجیبی که بطور طبیعی یافت شده‌اند عبارتند از: هلیم (He)، نئون (Ne)، آرگون (Ar)، کریپتون (Kr)، زنون (Xe) و رادون رادیواکتیو (Rn). این گازها در گروه ۱۸ جدول تناوبی قرار دارند.

۱-۲- تاریخچه‌ای در خصوص گازهای نجیب

عنوان گاز نجیب برگرفته از نام آلمانی Edel gas است که برای اولین بار در سال ۱۸۹۸ توسط Hugo Erdmann استفاده شد [۱]. این عنوان نشان‌دهنده‌ی واکنش‌پذیری خیلی پایین آنهاست. گازهای نجیب همچنین به گازهای بی‌اثر^۱ منسوب هستند، اما این عنوان برای بیشتر ترکیبات گازهای نجیب تازه شناخته شده مناسب نیست. گازهای نادر^۲ عنوان دیگری است که استفاده می‌شود، اما این عنوان هم مناسب نمی‌باشد، زیرا آرگون یک بخش قابل توجهی از اتمسفر زمین را تشکیل می‌دهد.

Pierre Janssen و Joseph Norman Lockyer در سال ۱۸۶۸ در مطالعه‌ی کروموسفر خورشید عنصر جدیدی را کشف کردند. آن عنصر را به تقلید از اسم یونانی برای خورشید هلیم نامیدند. در آن زمان آنالیز شیمیایی ممکن نبود، اما بعداً هلیم به عنوان یک گاز نجیب شناخته شد. قبل از آن در سال

¹ Inert gases

² Rare gases

۱۷۸۴ Henry Cavendish کشف کرد که هوا شامل بخش کوچکی از ماده‌ای می‌باشد که واکنش‌پذیری کمتری نسبت به نیتروژن دارد. یک دهه بعد در سال ۱۸۹۵ Rayleigh کشف کرد که نمونه برداری از نیتروژن هوا چگالی متفاوتی نسبت به نیتروژن حاصله از واکنش‌های شیمیایی دارد. وی همراه با دانشمند اسکاتلندی (William Ramsay) استدلال کردند که استخراج نیتروژن از هوا با مخلوطی از گازهای دیگر همراه است که طی آزمایشی منجر به شناسایی عنصر آرگون شد.

William Ramsay به طور پیوسته گازهای نجیب را از طریق تقطیر جزء به جزء هوای مایع جستجو کرد. وی در سال ۱۸۹۸ گازهای کریپتون، نئون و زنون را کشف کرد که نام‌های آنها برگرفته از اسم‌های یونانی می‌باشند. رادون برای اولین بار در سال ۱۸۹۸ توسط Friedrich Ernst Dorn با عنوان رادیوم تابشگر شناسایی شد [۲]. این عنصر تا سال ۱۹۰۴ به عنوان یک گاز نجیب مطرح نشد، ولی بعداً معلوم شد که مشخصاتی مشابه با دیگر گازهای نجیب دارد.

۱-۳- ویژگی‌های اتمی و فیزیکی گازهای نجیب

گازهای نجیب به علت داشتن نیروهای بین مولکولی ضعیف دارای نقاط جوش و ذوب خیلی پایینی هستند. نقاط جوش و ذوب یک گاز نجیب به همدیگر نزدیک می‌باشد و تفاوتشان کمتر از ۱۰ درجه سلسیوس است. هلیوم دارای کمترین نقطه‌ی ذوب و جوش نسبت به سایر مواد شناخته شده می‌باشد. این گاز طی عمل خنک کردن در شرایط استاندارد به جامد تبدیل نمی‌شود. هلیوم تنها عنصری می‌باشد که بروز پدیده‌ی ابرشارگی^۱ را سبب می‌شود.

گازهای نجیب بزرگتر از زنون چندین ایزوتوپ پایدار دارند. رادون دارای نیمه عمری حدود $\frac{3}{8}$ روز می‌باشد و به علت واپاشی ایزوتوپ پایدار ندارد.

در جدول تناوبی به علت افزایش عدد اتمی عناصر یک دوره نسبت به دوره‌ی قبلی شعاع اتمی گازهای

^۱ ابرشارگی به انگلیسی (Superfluidity): یک فازی است که غالباً در دماهای پایین دیده می‌شود، به طور مثال هلیوم-۳ و هلیوم-۴ دارای یک اصطکاک سطحی می‌باشند که بعد از گذر از نقطه لاند، گرانیوی این مایع به صفر تبدیل می‌شود و مایع بدون اصطکاک می‌تواند جریان یابد. این پدیده ابتدا برای هلیوم مایع کشف شد، اما در اختریفیزیک، انرژی‌های بالا و نظریه‌های گرانش کوانتومی هم دیده می‌شود. ابرشارگی، نخستین بار برای هلیوم-۴ توسط P. Kapitza و J. F. Allen در سال ۱۹۳۷ کشف شد.

نجیب بطور پیوسته افزایش می‌یابد. برای این گازها با کاهش شعاع اتمی انرژی یونیزاسیون افزایش می‌یابد، زیرا در این گازها الکترون‌های والانس دورتر از هسته قرار دارند و با همدیگر سفت و محکم نیستند. در هر دوره پتانسیل یونیزاسیون گازهای نجیب در میان سایر عناصر بزرگتر می‌باشد. این عامل باعث پایداری آرایش الکترونی آنها می‌شود و مربوط به کمبود نسبی آنها برای شرکت در واکنش‌های شیمیایی است.

گازهای نجیب نمی‌توانند آنیون پایداری تشکیل دهند، بنابراین آنها دارای انرژی الکترون‌خواهی منفی هستند [۳].

ویژگی‌های فیزیکی گازهای نجیب بوسیله‌ی نیروهای واندروالسی بین اتمی کنترل می‌شود. نیروی جاذبه با افزایش اندازه‌ی اتم بیشتر می‌شود که سازگار با افزایش پلاریزاسیون و کاهش پتانسیل یونیزاسیون می‌باشد.

گازهای نجیب تحت شرایط استاندارد تقریباً نزدیک به گازهای ایده‌آل می‌باشند. انحراف آنها از قانون گازهای ایده‌آل برای مطالعه‌ی برهمکنش‌های بین مولکولی مهم می‌باشد. در جدول ۱-۱ برخی از ویژگی‌های اتمی و فیزیکی گازهای نجیب نشان شده است.

جدول ۱-۱. ویژگی‌های اتمی و فیزیکی اتم‌های گازهای نجیب [۴].

خواص	هلیوم	نئون	آرگون	کریپتون	زنون	رادون
چگالی (g/dm^3)	۰/۱۷۸۶	۰/۹۰۰۲	۱/۷۸۱۸	۳/۷۰۸	۵/۸۵۱	۹/۹۷
نقطه ی جوش (K)	۴/۴	۲۷/۳	۸۷/۴	۱۲۱/۵	۱۶۶/۶	۲۱۱/۵
نقطه ی ذوب (K)	۰/۹۵	۲۴/۷	۸۳/۶	۱۱۵/۸	۱۶۱/۷	۲۰۲/۲
آنتالپی تبخیر (kJ/mol)	۰/۰۸	۱/۷۴	۴/۵۲	۹/۰۵	۱۲/۶۵	۱۸/۱
انحلال پذیری (cm^3/kg)	۸/۶۱	۱۰/۵	۳۳/۶	۵۹/۴	۱۰۸/۱	۲۳۰
عدد اتمی	۲	۱۰	۱۸	۳۶	۵۴	۸۶
شعاع اتمی (pm)	۳۱	۳۸	۷۱	۸۸	۱۰۸	۱۲۰
انرژی یونیزاسیون (kJ/mol)	۲۳۷۲	۲۰۸۰	۱۵۲۰	۱۳۵۱	۱۱۷۰	۱۰۳۷
الکترونگاتیوی آلن	۴/۱۶	۴/۷۹	۳/۲۴	۲/۹۷	۲/۵۸	۲/۶۰

۴-۱- خواص شیمیایی گازهای نجیب

گازهای نجیب تحت شرایط استاندارد همگی بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه، تک‌اتمی با واکنش‌پذیری خیلی پایینی می‌باشند. این گازها لایه‌های الکترونی والانس پر دارند و به شدت پایدار می‌باشند، بنابراین تمایل کمتری برای شرکت در پیوندهای شیمیایی دارند.

۵-۱- ترکیبات گازهای نجیب

ترکیبات گازهای نجیب شامل عنصری از گروه ۱۸ جدول تناوبی می‌باشند. همه‌ی گازهای نجیب (بجز هلیم) به علت داشتن لایه‌های الکترونی پر s و p به آسانی تشکیل ترکیب نمی‌دهند، زیرا این عناصر دارای انرژی یونیزاسیون بیشتر و انرژی الکترون‌خواهی منفی هستند. فقط چند صد ترکیب از گازهای نجیب تشکیل شده است. ترکیباتی از هلیم و نئون به طور طبیعی یافت نشده است، ولی زنون، کریپتون و آرگون دارای تعدادی ترکیب می‌باشند [۵].

در سال ۱۸۹۵ Henri Moissan در جهت واکنش فلورین با آرگون تلاش بسیاری کرد، اما با شکست مواجه شد. دانشمندان تا آخر دهه‌ی بیستم در تهیه ترکیبات آرگون موفق نبودند. در سال ۱۹۳۳ Linus Pauling پیشنهاد کرد که تشکیل ترکیباتی از گازهای نجیب سنگین با فلورین و اکسیژن ممکن است. وی احتمال تشکیل ترکیبات کریپتون هگزا فلوراید (KrF_6) و زنون هگزا فلوراید (XeF_6) را پیش‌بینی کرد. وی همچنین پیشنهاد داد که ترکیب XeF_8 یک ترکیب ناپایدار است. اگرچه پیش‌بینی‌های بعدی برای ترکیب XeF_8 ثابت کردند که این ترکیب هم از نظر ترمودینامیکی و هم سنتیکی ناپایدار می‌باشد [۶].

Neil Bartlett در ژوئن سال ۱۹۶۲ اولین ترکیب شیمیایی از گازهای نجیب را کشف کرد [۷]. او واکنش زنون با هگزا فلورو پلاتین را امتحان کرد و محصول کریستالی زرد رنگ زنون هگزا فلورو پلاتین، طی این آزمایش تشکیل شد که دارای فرمول پیشنهادی $Xe^+(PtF_6)^-$ می‌باشد [۷]. ترکیبات دیگری از سایر گازهای نجیب بعداً کشف و شناسایی شدند. در سال ۱۹۶۲ برای گاز رادون ترکیب رادون دی فلوراید [۸] و در سال ۱۹۶۳ برای کریپتون ترکیب کریپتون دی فلوراید (KrF_2) شناسایی شد [۹]. در

سال ۲۰۰۰ سنتز اولین ترکیب پایدار از آرگون (HArF) گزارش شد [۱۰]. همزمان با کار Neil Bartlett و Hopp Rudolf و همکارانش ترکیب XeF_2 و گروه Classen ترکیب XeF_4 را سنتز کردند [۱۱ و ۱۲]. بعد از این کشفیات چندین ترکیب دیگری از زنون با فلورین و اکسیژن سنتز شدند که XeOF_4 ، XeO_2F_2 و XeF_6 جزء این ترکیبات می‌باشند [۱۳-۱۶]. اگرچه بیشتر ترکیبات شناخته شده‌ی گازهای نجیب دارای پیوندهای Xe-O و Xe-F می‌باشند، اما ترکیباتی از زنون با دیگر عناصر نیز شناسایی شده است. برای مثال پیوند Xe-Cl در سال ۱۹۶۷ با سنتز ترکیب XeCl_2 توسط Nelson شناسایی شد [۱۷]. پیوندهای Xe-B و Xe-N و Xe-C نیز به ترتیب با سنتز ترکیبات FXeBF_2 و $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ و $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ در سال‌های بعدی شناسایی شدند [۱۸-۲۰].

در سال‌های ۱۹۸۸ و ۱۹۸۹ با سنتز ترکیبات $(\text{HCNkrF})^+(\text{AsF}_6)^-$ و $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)$ پیوندهای Kr-N و Kr-O گزارش شدند [۲۱ و ۲۲]. در مقایسه با زنون ترکیبات آلی شامل کریپتون خیلی نادر هستند و تا قبل از سنتز ترکیب HKrCCH هیچ ترکیبی از این نوع شناسایی نشده بود [۲۳ و ۲۴].

در سال‌های اخیر ترکیبات شیمیایی شامل عناصر گازهای نجیب توجه قابل ملاحظه‌ای را از نظر تجربی و نظری به خود جلب کرده‌اند. برخی از این ترکیبات به صورت خلاصه وار در زیر بیان شده است:

۱-۶- هیدریدهای گازهای نجیب

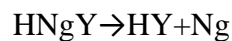
این گروه از مولکول‌ها در سال ۱۹۹۵ توسط گروه تحقیقاتی Peterson در دانشگاه Helsinki به صورت تجربی با تکنیک matrix-isolation^۱ در دمای حرارتی پایین معرفی شدند [۲۵]. هیدریدهای گازهای نجیب دارای فرمول عمومی HNgY می‌باشند که Ng اتم گاز نجیب و Y یک واحد الکترون‌گاتیو می‌باشد. این ترکیبات معمولاً در دماهای پایین از یک پیش ماده‌ی مناسب شامل اتم هیدروژن نظیر HY تهیه می‌شوند که این پیش ماده با فوتولیز نور UV به واحدهای H و Y تفکیک می‌شود [۲۹]. برای افزایش واکنش اتم‌های هیدروژن با مراکز اتم‌های خنثی Ng+Y اتم‌های هیدروژن تحت حرارت در

^۱ تکنیک matrix-isolation در سال ۱۹۵۰ به عنوان یک روش برای بررسی گونه‌های ناپایدار مانند رادیکال‌ها معرفی شد [۲۶ و ۲۷]. در این روش گونه‌های در حال مطالعه در دماهای پایین (بین ۴ تا ۸۰ کلوین) در یک ماتریس جامد بی‌اثر به دام می‌افتند. این شرایط به طور قابل ملاحظه‌ای زمان عمر گونه‌های ناپایدار به دام افتاده را افزایش و برهم‌کنش آنها با اتم‌ها یا مولکول‌های دیگر را کاهش می‌دهد [۲۸].

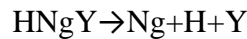
محدوده‌ی دمایی ۲۰-۴۵ کلوین در ماتریس گاز نجیب متحرک می‌شوند [۳۰].

در ساختار هیدریدهای گازهای نجیب کاراکتر جفت یون قوی $(\text{HNg})^+\text{Y}^-$ وجود دارد که منجر به ممان دو قطبی بزرگ این ترکیبات می‌شود. ممان دو قطبی زیاد باعث بررسی برهمکنش‌های الکتروستاتیکی آنها با محیط اطراف می‌شود [۳۰-۳۲]. هیدریدهای گازهای نجیب بوسیله‌ی اسپکتروسکوپی IR با مشخص کردن موقعیت طیفی ناشی از جذب کششی خیلی قوی پیوند H-Ng تعیین و شناسایی می‌شوند [۳۰]. تجربیات نشان می‌دهند که خصوصیات ارتعاشی مولکول‌های HNgy به محیط اطراف خود حساس هستند [۳۳ و ۳۴].

پایه و اساس تشکیل پیوند در هیدریدهای گازهای نجیب براساس هر دو حالت یونی HNg^+Y^- و خنثی HNgy قابل درک می‌باشد [۳۰ و ۳۵ و ۳۶]. این نوع تشکیل پیوند برای اولین بار در سال ۱۹۸۸ توسط George و Last مورد مطالعه قرار گرفت که با روش نیمه‌تجربی احتمال تشکیل HXe^+Cl^- را پیش-بینی کردند [۳۷]. مولکول‌های HNgy دارای ماهیت یونی قوی هستند و به صورت $(\text{HNg})^+\text{Y}^-$ نشان داده می‌شوند. پیوند H-Ng عمدتاً کوالانسی و پیوند Ng-Y یونی می‌باشد [۳۵ و ۳۸]. هیدریدهای گازهای نجیب شامل دو فرایند تجزیه‌ای می‌باشند. فرایند تجزیه‌ای اول فرایند دو ذره-ای (2B) است:



این فرایند همیشه شدیداً گرمازا می‌باشد [۲۹ و ۳۹ و ۴۰ و ۴۱]. فرایند دوم فرایند سه ذره‌ای (3B) است. این فرایند مهم و قابل قبول می‌باشد و برای تمامی مولکول‌های تهیه شده گرماگیر است [۴۲].



اولین گونه‌های مولکولی شناخته شده از هیدریدهای گازهای نجیب مولکول‌های HXeBr ، HXeI ، HXeH و HKrCl می‌باشند که در فاز گازی زنون و کریپتون با تکنیک matrix isolation تشکیل شده‌اند [۴۳ و ۴۴]. جدول ۱-۲ نشان دهنده‌ی ۲۳ عضو از هیدریدهای گازهای نجیب شناخته شده به صورت تجربی می‌باشد [۲۹].