



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

مطالعه از اساس سطح انرژی پتانسیل برهم کنش و اندروالسی مولکول CS_2 با گازهای نادر (He و Ne، Ar) در حالت پایه و برانگیخته الکترونی: تأثیر برهم کنش و اندروالسی $Ar-CS_2$ بر روی طیف جذبی و نشری CS_2

رساله دکتری شیمی فیزیک

منیژه توضیحی

استاد راهنما

دکتر حسین فرخ پور

استاد مشاور

پروفسور محمود تبریزی

شهریور ۱۳۹۳

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست شکل‌ها.....	چهار
فهرست جداول.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول مقدمات و مبانی نظری	
۱-۱- کمپلکس‌های واندروالسی.....	۲
۲-۱- سطح انرژی پتانسیل.....	۳
۳-۱- مفهوم انرژی پتانسیل بین مولکولی از دیدگاه مکانیک کوانتومی.....	۳
۱-۳-۱- معادله مستقل از زمان شرودینگر.....	۴
۲-۳-۱- تقریب بورن-پنهایمر.....	۵
۳-۳-۱- معادله شرودینگر الکترونی.....	۵
۴-۳-۱- معادله شرودینگر هسته‌ای.....	۵
۴-۱- تقسیم‌بندی انرژی پتانسیل بین مولکولی.....	۶
۵-۱- محاسبه انرژی پتانسیل بین مولکولی.....	۶
۶-۱- رویکرد ابرمولکولی.....	۸
۱-۶-۱- خطای برهم‌نهی مجموعه پایه (BSSE).....	۹
۷-۱- رویکرد اختلالی.....	۱۰
۱-۷-۱- انواع انرژی برهم‌کنش از دید اختلال.....	۱۰
تعویض الکترون.....	۱۱
برهم‌کنش الکتروستاتیک.....	۱۲
برهم‌کنش القایی.....	۱۳
جمع ناپذیری انرژی القایی.....	۱۳
انرژی پراکندگی.....	۱۵
۲-۷-۱- نظریه اختلال تعدیل شده تقارنی (SAPT).....	۱۶
اثر همبستگی درون مونومری روی انرژی الکتروستاتیک.....	۱۸
اثر همبستگی درون مونومری روی انرژی مرتبه اول تعویض.....	۱۹
اثر همبستگی درون مونومری روی انرژی القایی.....	۱۹
اثر همبستگی درون مونومری روی انرژی پراکندگی.....	۲۰
انرژی تعویض در SAPT.....	۲۰
خلاصه‌ای بر روابط و فرمول‌های SAPT.....	۲۱
۸-۱- مروری بر مبانی نظری مورد نیاز.....	۲۲
۱-۸-۱- تقریب هارتری-فاک (HF).....	۲۲
۲-۸-۱- همبستگی الکترونی.....	۲۵
۳-۸-۱- روش برهم‌کنش‌های پیکربندی (CI).....	۲۶

۲۸	۴-۸-۱- روش خوشه‌های جفت شده.....
۲۹	معادلات CC.....
۳۱	۵-۸-۱- روش EOM-CC.....
۳۲	معادلات EOM-CC.....
۳۶	۶-۸-۱- مجموعه پایه.....
۳۸	مجموعه‌های پایه حداقل.....
۳۸	مجموعه پایه زتای دوگانه (DZ).....
۳۸	مجموعه پایه ظرفیتی شکافته (SV).....
۳۹	مجموعه‌های پایه نفوذی.....
۳۹	مجموعه‌های همبستگی - سازگار.....
۴۰	۹-۱- مقدمه‌ای بر این تحقیق.....
۴۰	۱-۹-۱- دی سولفید کربن و لزوم مطالعه کمپلکس‌های محتوی CS ₂
۴۱	۲-۹-۱- مروری بر کارهای انجام شده بر روی کمپلکس واندروالس مشتمل بر CS ₂
۴۲	۳-۹-۱- هدف از انجام تحقیق.....
۴۲	۴-۹-۱- اهمیت و کاربرد این تحقیق.....

فصل دوم روشها

۴۳	۱-۲- هندسه سامانه.....
۴۴	۲-۲- روش محاسبه.....
۴۵	۳-۲- مجموعه پایه.....
۴۵	۱-۳-۲- توابع میان پیوندی.....
۴۵	۲-۳-۲- برون‌یابی مجموعه پایه.....
۴۶	برون‌یابی انرژی هارتری-فاک حدی.....
۴۷	برون‌یابی انرژی همبستگی حدی.....
۴۸	روش برون‌یابی مورد استفاده.....
۴۸	۴-۲- برنامه LEVEL.....

فصل سوم نتایج و بحث

۵۲	۱-۳- سامانه‌های Ar-CS ₂ ، Ne-CS ₂ و He-CS ₂ در حالت الکترونی پایه.....
۵۲	۱-۱-۳- انتخاب مجموعه پایه.....
۵۸	۲-۱-۳- برازش سطح انرژی پتانسیل.....
۶۷	۳-۱-۳- محاسبات انرژی برهم‌کنش با استفاده از نظریه اختلال تعدیل شده تقارنی (SAPT).....
۷۰	۴-۱-۳- محاسبه ضریب دوم و بریال برهم‌کنش.....
۷۶	۵-۱-۳- ارائه پتانسیل برهم‌کنش تک مرکزی.....
۷۸	۶-۱-۳- سطوح انرژی ارتعاشی.....
۷۹	۷-۱-۳- جمع‌بندی.....
۸۰	۲-۳- کمپلکس Ar-CS ₂ در حالت برانگیخته الکترونی.....
۸۲	۱-۲-۳- جزئیات محاسبه.....

۸۳	انتخاب مجموعه پایه.....	۲-۲-۳
۸۳	سطوح انرژی پتانسیل برانگیخته کمپلکس $Ar-CS_2$	۳-۲-۳
۹۱	محاسبه طیف جذبی کمپلکس $Ar-CS_2$	۴-۲-۳
۹۵	اثر برهم کنش واندروالس بر روی انرژی برانگیختگی مولکول CS_2 در کمپلکس.....	۵-۲-۳
۹۷	برازش سطح انرژی پتانسیل برانگیخته.....	۶-۲-۳
۱۰۵	جمع بندی.....	۷-۲-۳
۱۰۵	کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$	۳-۳
۱۰۶	روش.....	۱-۳-۳
۱۰۷	هندسه و مجموعه پایه.....	۲-۳-۳
۱۰۸	ارزیابی مجموعه پایه.....	۳-۳-۳
۱۰۹	تشریح سطح انرژی پتانسیل.....	۴-۳-۳
۱۱۴	برازش سطح انرژی پتانسیل.....	۵-۳-۳
۱۱۵	طیف نشری کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$	۶-۳-۳
۱۱۸	پارامترهای ساختاری و ثابت نیرو.....	۷-۳-۳
۱۲۰	جمع بندی.....	۸-۳-۳
	فصل چهارم نتیجه گیری	
۱۲۱	جمع بندی و نتیجه گیری.....	۱-۴
۱۲۶	پیشنهادات.....	۲-۴
۱۲۷	پیوست (۱-۲).....	
۱۳۱	پیوست (۲-۲).....	
۱۳۲	پیوست (۱-۳).....	
۱۳۳	مراجع.....	

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- شکل کلی منحنی انرژی پتانسیل بین مولکولی.....	۷
شکل ۲-۱: دو موقعیت الکترون نزدیک هسته، که احتمال مشابهی در محاسبات HF دارد و احتمال متفاوتی در محاسبات مشتمل بر همبستگی الکترونی برای آنها مورد انتظار است.....	۲۵
شکل ۳-۱ انواع مختلف روش EOM-CC بر حسب تابع موج مرجع و عملگر R. R(-1) عملگر یونیزه کننده و عملگر R(+1) الحاق کننده الکترون است.....	۲۸
شکل ۴-۱: شکل بخش شعاعی اوربیتال نوع اسلیتری و اوربیتال نوع گوسی.....	۳۷
شکل ۱-۲: مختصات سامانه Rg-CS ₂ که Rg=He, Ne, Ar است.....	۴۳
شکل ۱-۳: ساختار T شکل کمپلکس Ar-CS ₂	۵۲
شکل ۲-۳: منحنی انرژی پتانسیل برای پیکر بندی T شکل کمپلکس Ar-CS ₂ که با مجموعه پایه ug-cc-pVDZ در حضور انواع توابع میان پیوندی به دست آمده است.....	۵۳
شکل ۳-۳: منحنی‌های انرژی پتانسیل مربوط به ساختار T شکل ($\theta=90^\circ$) سامانه Ar-CS ₂ در سطح محاسباتی CCSD(T) با مجموعه‌های پایه مختلف.....	۵۵
شکل ۴-۳: مقایسه منحنی انرژی پتانسیل مربوط به ساختار T شکل ($\theta=90^\circ$) سامانه Ar-CS ₂ در سطح محاسباتی CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-33211 با منحنی‌های برون یابی شده مختلف.....	۵۵
شکل ۵-۳: مقایسه منحنی پتانسیل ساختار T شکل سامانه Ar-CS ₂ با فرض چرخنده صلب بودن CS ₂ (مثلث) و با منحنی پتانسیلی که طول پیوند CS در آن بهینه شده است (مثلث وارونه).....	۵۶
شکل ۶-۳: پتانسیل انرژی برهم کنش CS ₂ با گاز نجیب به صورت تابعی از R در مقادیر انتخابی از θ که در سطح CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-33211 محاسبه شده‌اند (نقاط). خطوط، برازش را نشان می‌دهد.....	۵۷
شکل ۷-۳: مقدار C ₆ و C ₈ محاسبه شده برای کمپلکس‌های Ar-CS ₂ ، Ne-CS ₂ و He-CS ₂ برای مقادیر متفاوتی از θ (علامت‌ها) با استفاده از برازش بخش جاذبه‌ای هر یک از منحنی‌های پتانسیل هر پیکربندی با استفاده از معادله (۳-۱۰). خطوط نیز نتیجه برازش با معادلات خطی (۳-۱۱) و (۳-۱۲) را نشان می‌دهد.....	۶۰
شکل ۸-۳: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل (meV) مربوط به He-CS ₂ به عنوان تابعی از R و θ نقطه چین مسیر حداقل انرژی را نشان می‌دهد. A مینیمم کلی در $\theta=90^\circ$ ، B مینیمم محلی در $\theta=0^\circ$ و $\theta=180^\circ$ را نشان می‌دهد. C نقطه زینی است.....	۶۵
شکل ۹-۳: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل (meV) مربوط به Ne-CS ₂ به عنوان تابعی از R و θ . نقطه چین مسیر حداقل انرژی را نشان می‌دهد. A مینیمم کلی در $\theta=90^\circ$ ، B مینیمم محلی در $\theta=0^\circ$ و $\theta=180^\circ$ را نشان می‌دهد. C نقطه زینی است.....	۶۵
شکل ۱۰-۳: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل (meV) مربوط به Ne-CS ₂ به عنوان تابعی از R و θ . نقطه چین مسیر حداقل انرژی را نشان می‌دهد. A مینیمم کلی در $\theta=90^\circ$ ، B مینیمم محلی در $\theta=0^\circ$ و $\theta=180^\circ$ را نشان می‌دهد. C نقطه زینی است.....	۶۶
شکل ۱۱-۳: نمودار سه بعدی و کانتوری نوعی مربوط به سامانه X-CS ₂	۶۶
شکل ۱۲-۳: مقایسه منحنی انرژی پتانسیل به دست آمده از روش CCSD(T) (علامت‌ها) با نتایج حاصل از محاسبات SAPT (خطوط) برای پیکربندی T شکل سامانه‌های He-CS ₂ ، Ne-CS ₂ و Ar-CS ₂	۶۸
شکل ۱۳-۳: مقایسه مجموع اجزاء انرژی پراکندگی (معادله (۱-۸۲)) و انرژی القایی (معادله (۱-۸۳)) محاسبه شده با نظریه SAPT (نقاط) مشخص شده با علامت‌ها) برای پیکربندی T شکل کمپلکس‌های He-CS ₂ ، Ne-CS ₂ و Ar-CS ₂ با بخش جاذبه‌ای پتانسیل برهم کنش (خطوط) با استفاده از معادله (۳-۱۰) و ضرایب بلندبرد گزارش شده در جدول ۳-۱.....	۶۸

شکل ۳-۱۴: اجزاء انرژی برهم کنش سامانه‌های Ar-CS₂ (a)، Ne-CS₂ (b) و He-CS₂ در R_{min} (موقعیت کمینه انرژی منحنی پتانسیل) مربوط به پیکربندی T شکل (θ=۹۰°)..... ۶۹

شکل ۳-۱۵: ضریب دوم ویرال برهمکنش کمپلکسهای Ar-CS₂، Ne-CS₂ و He-CS₂ با استفاده از سطح انرژی پتانسیل برازش شده در این کار..... ۷۶

شکل ۳-۱۶: نمودارهای کرانه‌ای سطح پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CS₂ برانگیخته با اتم Ar به صورت تابعی از R برای مقادیر مختلف θ. الف) CS₂ (1¹Σ_u⁻) + Ar (1¹S)، ب) CS₂ (1¹Π_g) + Ar (1¹S)، ج) CS₂ (2¹Π_g) + Ar (1¹S)، د) CS₂ (1¹Π_u) + Ar (1¹S)، ه) CS₂ (2¹Δ_u) + Ar (1¹S) و و) CS₂ (2¹Σ_u⁻) + Ar (1¹S). انرژی‌های برهم کنش برحسب cm⁻¹ هستند..... ۸۴

شکل ۳-۱۷: منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CS₂ برانگیخته با اتم Ar به صورت تابعی از R برای مقادیر مختلف θ. الف) CS₂ (1¹Σ_u⁻) + Ar (1¹S)، ب) CS₂ (1¹Π_g) + Ar (1¹S)، ج) CS₂ (2¹Π_g) + Ar (1¹S)، د) CS₂ (1¹Π_u) + Ar (1¹S)، ه) CS₂ (2¹Δ_u) + Ar (1¹S) و و) CS₂ (2¹Σ_u⁻) + Ar (1¹S). انرژی‌های برهم کنش برحسب cm⁻¹ هستند..... ۸۵

شکل ۳-۱۸: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در دومین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Δ_u) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۷

شکل ۳-۱۹: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در سومین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Δ_u) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۷

شکل ۳-۲۰: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar در چهارمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Σ_u⁺) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۷

شکل ۳-۲۱: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در هفتمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Σ_g⁻) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۸

شکل ۳-۲۲: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در هشتمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Δ_g) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۸

شکل ۳-۲۳: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در نهمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Δ_g) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌های برهم کنش بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۸

شکل ۳-۲۴: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در ششمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Π_g) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. انرژی‌ها بر حسب cm⁻¹ است..... ۸۹

شکل ۳-۲۵: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در یازدهمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(2¹Π_g) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. واحد انرژی بر حسب cm⁻¹ است..... ۹۰

شکل ۳-۲۶: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم کنش CS₂ برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در سیزدهمین حالت برانگیخته کمپلکس که به ((CS₂(1¹Π_u) + Ar (1¹S)) ارتباط پیدا می‌کند. واحد انرژی بر حسب cm⁻¹ است..... ۹۰

شکل ۳-۲۷: نمودار کرانه‌ای PES (الف) و منحنی‌های پتانسیل (ب) مربوط به برهم‌کنش CS_2 برانگیخته و اتم Ar به صورت تابعی از R و θ در پانزدهمین حالت برانگیخته کمپلکس که به $(Ar(^1S) + CS_2(2^1\Delta_{g}))$ ارتباط پیدا می‌کند. واحد انرژی بر حسب cm^{-1} است. ۹۰

شکل ۳-۲۸: مقایسه طیف جذبی محاسبه شده کمپلکس $Ar-CS_2$ (پیکربندی T شکل، $\theta = 90^\circ$) در فواصل بین مولکولی مختلف، با طیف جذبی مولکول CS_2 تنها در فاز گازی (محاسبه شده در این کار). تقارن الکترونی آورده شده در پراوترز مربوط به کمپلکس است و علامت تقارنی بدون پراوترز مربوط به CS_2 مجزا است. * A_1 و B_1 به ترتیب مربوط به دوازدهمین و سیزدهمین حالت برانگیخته کمپلکس هستند که با $(Ar(^1S) + CS_2(^1\Pi_u))$ ارتباط پیدا می‌کنند. ۹۴

شکل ۳-۲۹: مقایسه طیف جذبی محاسبه شده کمپلکس $Ar-CS_2$ (پیکربندی T شکل، $\theta = 0^\circ$) در فواصل بین مولکولی مختلف، با طیف جذبی مولکول CS_2 تنها در فاز گازی (محاسبه شده در این کار). تقارن الکترونی آورده شده در پراوترز مربوط به کمپلکس است و علامت تقارنی بدون پراوترز مربوط به CS_2 مجزا است. ۹۵

شکل ۳-۳۰: تغییرات انرژی برانگیختگی مولکول CS_2 در کمپلکس به الف) اولین، ب) پنجمین ج) دهمین د) شانزدهمین ح) دوازدهمین و سیزدهمین حالت برانگیختگی در مقادیر مختلف R و θ ۹۶

شکل ۳-۳۱: مقادیر محاسبه شده C_6 ($cm^{-1} \text{ \AA}^6$) و C_8 ($cm^{-1} \text{ \AA}^8$) مربوط به اولین حالت برانگیخته الکترونی (الف و ب) و مربوط به دومین حالت برانگیخته الکترونی (ج و د) کمپلکس $Ar-CS_2$ برای مقادیر مختلفی از θ (علامت‌ها) که از برازش بخش جاذبه‌ای پتانسیل هر پیکربندی به دست آمده‌اند. خطوط نتیجه برازش با رابطه خطی را نشان می‌دهد. ۹۹

شکل ۳-۳۲: مقادیر محاسبه شده C_6 و C_8 مربوط به چهارمین حالت برانگیخته الکترونی کمپلکس $Ar-CS_2$ برای مقادیر مختلفی از θ (علامت‌ها) که از برازش بخش جاذبه‌ای پتانسیل هر پیکربندی به دست آمده‌اند. خطوط نتیجه برازش است. ۹۹

شکل ۳-۳۳: مقایسه منحنی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی حالت پایه کمپلکس محاسبه شده در این کار برای $\theta = 90^\circ$ با الف) منحنی پتانسیل $\theta = 90^\circ$ برای اولین، دومین، سومین، هفتمین، هشتمین و نهمین حالت برانگیخته کمپلکس. ب) منحنی پتانسیل $\theta = 90^\circ$ برای چهارمین حالت برانگیخته کمپلکس. ۱۰۰

شکل ۳-۳۴: منحنی‌های انرژی پتانسیل برای اولین حالت برانگیخته الکترونی محاسبه شده (نقاط) و به دست آمده از برازش کلی (خطوط) در مقادیر مختلفی از θ را با استفاده از پارامترهای تنظیم‌پذیر گزارش شده در جدول ۳-۱۷. ۱۰۴

شکل ۳-۳۵: منحنی‌های انرژی پتانسیل برای چهارمین حالت برانگیخته الکترونی محاسبه شده (نقاط) و به دست آمده از برازش کلی (خطوط) در مقادیر مختلفی از θ را با استفاده از پارامترهای تنظیم‌پذیر گزارش شده در جدول ۳-۱۷. ۱۰۴

شکل ۳-۳۶: اوربیتال‌های مولکولی والانس در حالت پایه (Σ_g^+) و برانگیخته الکترونی (B_2). ۱۰۶

شکل ۳-۳۷: تعیین مختصات سیستم برای $Ar-CS_2(^1B_2)$ ۱۰۷

شکل ۳-۳۸: نمودار مسیر انرژی مینیمم برای کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ به عنوان تابعی از مختصه‌های θ و ϕ . در هر ترکیبی از θ و ϕ مقدار R تغییر می‌کند تا موقعیت مینیمم منحنی پتانسیل مشخص شود. انرژی‌ها بر حسب cm^{-1} است. A: مینیمم کلی، B: مینیمم محلی، C: نقطه زینی مرتبه اول ۱، D: نقطه زینی مرتبه اول ۲، E: نقطه زینی مرتبه دوم ۱، F: نقطه زینی مرتبه دوم ۲. ۱۱۰

شکل ۳-۳۹: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ با آرایش صفحه‌ای ($\phi=0^\circ$) (الف)، مسیر مینیمم انرژی (ب). واحد انرژی بر حسب cm^{-1} است. ۱۱۲

شکل ۳-۴۰: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ با آرایش عمودی ($\phi=90^\circ$) (الف)، مسیر مینیمم انرژی (ب). واحد انرژی بر حسب cm^{-1} است. ۱۱۲

شکل ۳-۴۱: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ در $\phi=30^\circ$ (الف)، مسیر مینیمم انرژی (ب). واحد انرژی بر حسب cm^{-1} است. ۱۱۳

شکل ۳-۴۲: نمودار کرانه‌ای سطح انرژی پتانسیل کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ در $\phi=60^\circ$ (الف)، مسیر مینیمم انرژی (ب). واحد انرژی بر حسب cm^{-1} است. ۱۱۳

شکل ۳-۴۳: مقایسه طیف نشری محاسبه شده کمپلکس $A-CS_2(V^1B_2)$ مربوط به نقاط ایستای سطح پتانسیل با طیف نشری مولکول CS_2 تنها. تقارن‌های الکترونی مربوط به تقارن نقاط انتخابی در سطح پتانسیل کمپلکس است. ۱۲۷

شکل ۳-۴۴: مقایسه طیف نشری محاسبه شده کمپلکس $Ar-CS_2(V^1B_2)$ (با $\varphi=90^\circ$ ، $\theta=80^\circ$ در پیکربندی نقطه مینیمم کلی) در فواصل بین مولکولی مختلف با طیف نشری محاسبه شده $CS_2(V^1B_2)$ تنها. تقارن الکترونی کمپلکس A''^1 است. ۱۲۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۳-۱: ضرایب پراکندگی همسانگرد و ناهمسانگرد به دست آمده از معادلات (۳-۱۱) و (۳-۱۲) مربوط به کمپلکس ها.....	۶۱
جدول ۳-۲: پارامترهای تنظیم پذیر در برازش بخش کوتاه برد، $V_{short}(R, \theta)$ ، مربوط به کمپلکس He-CS ₂	۶۳
جدول ۳-۳: پارامترهای تنظیم پذیر در برازش بخش کوتاه برد، $V_{short}(R, \theta)$ ، مربوط به کمپلکس Ne-CS ₂	۶۳
جدول ۳-۴: پارامترهای تنظیم پذیر در برازش بخش کوتاه برد، $V_{short}(R, \theta)$ ، مربوط به کمپلکس Ar-CS ₂	۶۴
جدول ۳-۵: مشخصات نقاط ایستا در روی سطح انرژی پتانسیل به دست آمده از برازش مربوط به کمپلکس ها.....	۶۷
جدول ۳-۶: اجزاء انرژی برهم کنش برای سامانه های He-CS ₂ ، Ar-CS ₂ و Ne-CS ₂ برای پیکربندی T شکل که از محاسبات SAPT به دست آمده است. واحدها بر حسب meV است.....	۷۰
جدول ۳-۷: ضریب دوم ویریال مخلوط CS ₂ +Ar در دما و کسر مولیهای مختلف.....	۷۳
جدول ۳-۸: ضریب دوم ویریال مخلوط CS ₂ +Ne در دما و کسر مولیهای مختلف. واحد بر حسب (cm ³ .mol ⁻¹) است.....	۷۴
جدول ۳-۹: ضریب دوم ویریال مخلوط CS ₂ +He در دما و کسر مولیهای مختلف. واحد بر حسب (cm ³ .mol ⁻¹) است.....	۷۵
جدول ۳-۱۰: پارامترهای پتانسیل برهم کنش لئاردجونز (LJ) به دست آمده در این تحقیق.....	۷۷
جدول ۳-۱۱: سطوح انرژی ارتعاشی کمپلکسها در ساختار T شکل بر حسب cm ⁻¹	۷۸
جدول ۳-۱۲: پارامترهای طیف سنجی (فرکانس ارتعاشی و ثابتهای ناهماهنگی) برای ساختار T شکل کمپلکسها.....	۷۹
جدول ۳-۱۳: مشخصات نقاط کمینه کلی (global) و محلی (local) سطح انرژی پتانسیل در حالت های برانگیخته مختلف الکترونی و حالت پایه کمپلکس Ar-CS ₂ به دست آمده در این کار.....	۹۱
جدول ۳-۱۴: تقارن تابع موج الکترونی الکترونی کمپلکس و اجزاء آن در حالت های برانگیخته مختلف.....	۹۲
جدول ۳-۱۵: ضرایب پراکندگی همسان گرد مربوط به معادله (۳-۷) برای حالت های برانگیخته الکترونی کمپلکس Ar-CS ₂	۱۰۰
جدول ۳-۱۶: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای اولین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۱
جدول ۳-۱۷: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای دومین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۱
جدول ۳-۱۸: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای سومین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۱
جدول ۳-۱۹: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای چهارمین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۲
جدول ۳-۲۰: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای هفتمین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۲
جدول ۳-۲۱: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای هشتمین شش حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۲
جدول ۳-۲۲: پارامترهای تنظیم پذیر برای بخش کوتاه برد پتانسیل حاصل از برازش برای نهمین حالت برانگیخته Ar-CS ₂	۱۰۳
جدول ۳-۲۳: میانگین خطای مطلق (MAE) و جذر میانگین مجذور خطا (RMSE) و مقادیر بیشینه آنها برای سطح انرژی پتانسیل انتخابی با در نظر گرفتن نقاط محاسباتی با انرژی کم تر از انرژی قطع (E _{cutoff}). واحدها بر حسب cm ⁻¹	۱۰۳
جدول ۳-۲۴: انرژی برهم کنش کمپلکس Ar-CS ₂ (V ¹ B ₂) در $\theta = 80^\circ$ و $\phi = 90^\circ$ در مقادیر مختلفی از R در اطراف نقطه مینیمم انرژی در سطح انرژی پتانسیل. واحد انرژی ها cm ⁻¹ است.....	۱۰۹
جدول ۳-۲۵: انرژی برهم کنش کمپلکس Ar-CS ₂ (V ¹ B ₂) در نقاط ایستای سطح انرژی پتانسیل (رجوع شود به شکل ۳-۳۴) واحد انرژی ها cm ⁻¹ است.....	۱۰۹
جدول ۳-۲۶: هندسه و انرژی برهم کنش نقاط مشخصه در PES مربوط به کمپلکس Ar-CS ₂ (V ¹ B ₂).....	۱۱۱
جدول ۳-۲۷: پارامترهای رابطه تحلیلی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی Ar-CS ₂ (B ¹ B ₂) که از برازش با انرژی های برهم کنش حاصل از محاسبات EOM-CCSD به دست آمده.....	۱۱۶

جدول ۳-۲۸: پارامترهای استخراج شده از کمپلکس $^{40}\text{Ar}-^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2(^1\text{B}_2\text{V})$ ۱۱۹

چکیده

سطح انرژی پتانسیل برهم کنش برای سامانه‌های واندروالسی He-CS_2 ، Ne-CS_2 و Ar-CS_2 با استفاده از روش CCSD(T) و مجموعه پایه aug-cc-pVDZ که با توابع میان‌پیوندی $\{3s3p2d1f1g\}$ بسط داده شده، محاسبه شد. مشخص شد که این مجموعه پایه به حد مجموعه پایه کامل همگرا می‌شود. انرژی برهم کنش در هر پیکربندی و فواصل بین مولکولی مختلف با فرض چرخنده صلب برای مولکول CS_2 و تصحیح خطای برهم‌نهی مجموعه پایه به‌دست آمد. همچنین محاسبات SAPT با مجموعه پایه مشابه در پیکربندی پایدارترین ساختار هر کمپلکس در فواصل بین مولکولی مختلف به منظور مقایسه با نتایج CCSD(T) انجام شد. سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده برای هر کمپلکس با یک رابطه تحلیلی برازش شد و ضرایب پراکندگی همسانگرد دوقطبی-دوقطبی (C_6^0) و دوقطبی-چهارقطبی (C_8^0) به‌دست آمد. با استفاده از معادله تحلیلی پتانسیل، ضریب دوم ویریال برهم کنش (B_{12}) برای سه کمپلکس مذکور برای اولین بار محاسبه و گزارش شد. با استفاده از مقادیر تجربی ضریب دوم ویریال گازهای خالص (Ar ، Ne ، He ، CS_2) ضریب دوم ویریال مخلوط CS_2 و گازهای نجیب در دما و کسرهای مولی مختلف به‌دست آمد. همچنین یک مدل پتانسیل تک مرکزی برای برهم کنش CS_2 با گازهای نجیب Ar و Ne ارائه شده است. از بین کمپلکس‌های مورد بحث، کمپلکس Ar-CS_2 انتخاب شد و در حالت‌های برانگیخته الکترونی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. سطح انرژی پتانسیل مربوط به شانزده حالت برانگیخته الکترونی پایین کمپلکس Ar-CS_2 (در حالت یکتایی) محاسبه شد. سطوح پتانسیل بر اساس برانگیختگی عمودی کمپلکس مشتمل بر CS_2 خطی به حالت‌های برانگیختگی والانس صورت می‌گیرد. محاسبات با روش EOM-CCSD با مجموعه پایه ذکر شده در بالا انجام گرفت. طیف جذبی UV کمپلکس Ar-CS_2 محاسبه شد و مشخص شد که برهم کنش CS_2 با اتم Ar برخی انتقالات ممنوع در CS_2 را فعال و هرچند به‌طور ضعیف مجاز می‌کند. سطوح انرژی پتانسیلی که دارای عمق واضح و مشخص برای تمام پیکربندی‌ها هستند به‌طور سراسری با یک رابطه تحلیلی برازش شدند تا ضرایب C_6^0 و C_8^0 کمپلکس در حالت برانگیخته الکترونی تخمین زده شود. در ادامه مطالعه بر روی کمپلکس Ar-CS_2 در حالت برانگیخته الکترونی، محاسبه صحیح سطح انرژی پتانسیل کمپلکس $\text{Ar-CS}_2(V^1B_2)$ به‌منظور بررسی اثر برهم کنش واندروالسی روی نشر $\text{CS}_2(V^1B_2)$ در نقاط ایستای سطح پتانسیل انجام گرفت. برای انجام محاسبات برهم کنش حالت برانگیخته V^1B_2 مولکول CS_2 با اتم Ar ، روش EOM-CCSD با همان مجموعه پایه مورد استفاده قبلی، به کار برده شد اثر برهم کنش واندروالسی روی نشر $\text{CS}_2(V^1B_2)$ در نقاط ایستای سطح پتانسیل انجام گرفت و مشخص شد که شدت و موقعیت طیف نشری بستگی به جهت‌گیری اتم آرگون در اطراف CS_2 خمیده و فاصله بین دو مونومر دارد. در پیک نشری مربوط به پیکربندی نقطه کمینه کلی مشاهده می‌شود با کاهش فاصله بین دو مونومر جابه‌جایی قرمزی در نشر نسبت به نشر $\text{CS}_2(V^1B_2)$ تنها اتفاق می‌افتد. اطلاعاتی راجع به پارامترهای ساختاری کمپلکس در پیکربندی مینیمم کلی با تقریب پتانسیل شبه دو اتمی با استفاده از منحنی پتانسیل محاسبه شده به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: سطح انرژی بین مولکولی، کمپلکس واندروالسی، Ar-CS_2 ، Ne-CS_2 ، He-CS_2 ، حالت برانگیخته الکترونی، جذب و نشر Ar-CS_2 .

فصل اول

مقدمات و مبانی نظری

۱-۱ - کمپلکس‌های واندروالسی

در دهه‌های اخیر پیشرفت‌های قابل توجهی در فهم بنیادی برهم‌کنش‌های بین مولکولی در سیستم‌هایی با برهم‌کنش‌های ضعیف که کمپلکس‌های واندروالسی نامیده می‌شوند صورت گرفته‌است. تحقیق راجع به آنها از مسائل جذاب و بحث برانگیز علم روز است. مولکول‌های واندروالسی با انرژی تفکیک کم، طول پیوندی بلند، کوچک بودن فرکانس شیوه‌های ارتعاشی و حفظ خصوصیات مونومرهای تشکیل دهنده مشخص می‌شوند. مطالعه نظری و تجربی کمپلکس‌های واندروالسی اطلاعات مهمی راجع به نیروهای بین مولکولی ضعیف بین اتم‌ها و مولکول‌ها را فراهم می‌کند [۱, ۲]. این نیروها نقش اساسی در پدیده‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دارد. به‌عنوان مثال در تعیین خصوصیات گاز، مایع و جامد در حجم بزرگ مهم هستند و نیز در تعیین ساختار درشت مولکول‌ها در سیستم‌های زیستی اهمیت به‌سزایی دارند. آنها در مطالعه دینامیک مولکولی، طیف سنجی کمپلکس‌های واندروالسی، پلیمرها، فناوری نانو، علم سطح و مطالعات جوی و فیزیک مواد جامد کاربرد داشته و حائز اهمیت هستند. کمپلکس‌های واندروالسی به‌وفور مورد مطالعه تجربی قرار گرفته‌اند و داده‌های آزمایشگاهی زیادی در آنها وجود دارد، که از آن جمله می‌توان به اطلاعات طیف‌های ارتعاشی-چرخشی^۱، ضریب دوم ویریل

1 rovibrational spectrum

برهم کنش^۱، پراش از پرتو مولکولی^۲، طیف مادون قرمز، پهن شدگی فشاری رامان و انتقال انرژی و آسایش اسپینی بین هسته‌ای اشاره کرد. از برازش این داده‌های تجربی با تابع ریاضی توصیف کننده برهم کنش می‌توان برای تعیین سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی تجربی و نیمه تجربی استفاده نمود.

۱-۲- سطح انرژی پتانسیل^۳

پتانسیل بین مولکولی در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی از جمله شبیه سازی دینامیک مولکولی، طراحی دارو و شیمی جو کاربرد دارد. درستی خواص پیش بینی شده توسط شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی^۴ منوط به درست بودن پتانسیل برهم کنش بین مولکولی است. سطح انرژی پتانسیل (PES) برای محاسبه خصوصیات دینامیکی دایمر از قبیل طیف ارتعاشی چرخشی، پراکندگی^۵ و سطح مقطع برخورد مورد نیاز است. با داشتن سطح پتانسیل صحیح می‌توان اطلاعات ارزشمندی راجع به ساختار کمینه‌های کلی و محلی و نیز ساختار حالت گذار به دست آورد. همان‌طور که گفته شد PES را می‌توان با استفاده از داده‌های تجربی، نیز به دست آورد. ارزیابی PES برای تولید دوباره کمیت‌های تجربی مثل پهن شدگی خطوط طیفی و ضریب دوم ویریا^۶ برهم کنش صورت می‌گیرد. باید توجه داشت که هیچ کدام از PES ها برای تمامی این خصوصیات کافی نیست و ناهمسانگردی انرژی پتانسیل نیز تأمین نمی‌شود. برای داشتن یک PES صحیح که خصوصیات دینامیکی، طیفی و سایر خصوصیات ذکر شده را به درستی پیش بینی کند، محاسبات از اساس^۶ سطح بالا لازم و ضروری است. محاسبات از اساس بر پایه قوانین مکانیک کوانتومی و به کار بردن یک هامیلتونی صحیح و حل معادله شرودینگر انجام می‌شود. در ادامه این فصل مفهوم انرژی پتانسیل بین مولکولی و تقسیم بندی‌های آن آورده می‌شود. مروری بر مبانی نظری مورد نیاز برای محاسبه انرژی پتانسیل در کمپلکس‌های واندروالسی خواهیم داشت. سپس خواص مولکول دی سولفید کربن و مطالعاتی که دیگران بر روی کمپلکس واندروالس حاوی دی سولفید کربن انجام داده‌اند، ذکر می‌گردد.

۱-۳- مفهوم انرژی پتانسیل بین مولکولی از دیدگاه مکانیک کوانتومی

انرژی پتانسیل بین مولکولی با حل معادله شرودینگر [۳] مستقل از زمان غیر نسبیته که تقریب بورن-اپنهایمر^۷ در آن لحاظ شده به دست می‌آید. عملگر هامیلتونی تنها شامل انرژی سینتیکی و برهم کنش‌های کولمبی^۸ است.

1 second virial coefficient
 2 molecular beam scattering
 3 potential energy surface
 4 molecular dynamic symulation
 5 scattering
 6 ab initio
 7 Born-Openheimer approximation
 8 coulomb interaction

۱-۳-۱- معادله مستقل از زمان شرودینگر

معادله شرودینگر غیر نسیتی ایستا به صورت زیر است.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1-1)$$

در این معادله انرژی کل، E ، با به کار بردن هامیلتونی مستقل از زمان، \hat{H} ، روی تابع موج، $|\psi\rangle$ ، محاسبه می شود. هامیلتونی مولکولی توسط بخش های مجزایی که در رابطه (۲-۱) نشان داده شد است توصیف می شود.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (2-1)$$

که در آن

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3-1)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (4-1)$$

$$V_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5-1)$$

$$V_{NN} = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6-1)$$

$$V_{ee} = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{i_{ij}} \quad (7-1)$$

در معادلات فوق \hbar ثابت پلانک^۱ کاهش یافته، ∇^2 عملگر لاپلاسی، M_i و M_A به ترتیب جرم الکترون و هسته است. این جرم ها برای تعیین دو عملگر انرژی سینتیکی، \hat{T}_e و \hat{T}_N به ترتیب برای الکترون و هسته به کار می روند. جمله V_{Ne} پتانسیل کولمبی بین الکترون i و هسته A را نشان می دهد. در آخر، جمله های V_{NN} و V_{ee} بیان گر پتانسیل دافعه کولمبی بین جفت های الکترونی و هسته ای هستند. Z_A عدد جرمی هسته A و r_{ij} فاصله بین الکترون i و j است. r_{iA} فاصله الکترون i از هسته A و R_{AB} فاصله بین دو هسته A و B است. عملگر پتانسیل خالص، V ، مطابق زیر تعریف می شود:

$$V = V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (8-1)$$

برای حل معادله (۱-۱)، برخی تقریب ها مورد نیاز است که مهم ترین آنها تقریب بورن-اپنهایمر است.

1 Plank constant

۱-۳-۲- تقریب بورن-اپنهايمر

معادله (۱-۱) جز برای سیستم‌های تک الکترونی مثل سیستم H_2^+ به طور دقیق قابل حل نیست. یک روش برای فائق آمدن بر این مشکل جدا کردن جمله‌های الکترونی و هسته‌ای از یکدیگر است. متداول‌ترین روش برای انجام آن به کار بردن تقریب بورن-اپنهايمر (BOA) است. چون تفاوت جرم بین الکترون و هسته خیلی زیاد است، مثلاً در مورد اتم هلیوم نسبت جرم هسته به الکترون حدود ۳۶۰۰ است، فرض می‌شود که الکترون‌ها با حرکت هسته سازگار می‌شود. به بیان دیگر هندسه هسته‌ها در هنگام مطالعه الکترون‌ها ثابت در نظر گرفته می‌شود. به کار بردن این تقریب در معادله شرودینگر مستقل از زمان دو معادله مستقل را نتیجه می‌دهد، که یکی معادله شرودینگر الکترونی و دیگری معادله شرودینگر هسته‌ای است که در زیر به آنها اشاره می‌شود.

۱-۳-۳- معادله شرودینگر الکترونی

\hat{H}_e بخشی از هامیلتونی کل، \hat{H} ، در معادله (۲-۱) است که برای الکترون‌ها به حساب می‌آید. در عملگر الکترونی، \hat{H}_e ، جملات مربوط به انرژی جنبشی هسته‌ها و برهم کنش الکتروستاتیکی آنها حذف شده است.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (۹-۱)$$

معادله شرودینگر الکترونی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\hat{H}_e |\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)\rangle = E_e(\mathbf{R}_A) |\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)\rangle \quad (۱۰-۱)$$

در معادله (۱۰-۱)، $|\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)\rangle$ تابع موج الکترونی است که به طور صریح به مختصات الکترونی، \mathbf{r}_i ، و به طور پارامتری به مختصات هسته‌ای، \mathbf{R}_A ، وابسته است. انرژی الکترونی، $E_e(\mathbf{R}_A)$ ، نیز به طور پارامتری به \mathbf{R}_A بستگی دارد.

با حل معادله شرودینگر الکترونی ایستا، معادله (۱۰-۱)، $E_e(\mathbf{R}_A)$ تعیین می‌شود. انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه بین هسته‌ای را با $\hat{V}_e(\mathbf{R})$ نمایش می‌دهیم.

$$\hat{V}_e(\mathbf{R}_A) = E_e(\mathbf{R}_A) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_A) \quad (۱۱-۱)$$

۱-۳-۴- معادله شرودینگر هسته‌ای

نتیجه دیگر تقریب بورن-اپنهايمر ظهور معادله شرودینگر هسته‌ای است.

$$\hat{H}_N |\Psi_N(\mathbf{R}_A)\rangle = E_N |\Psi_N(\mathbf{R}_A)\rangle \quad (۱۲-۱)$$

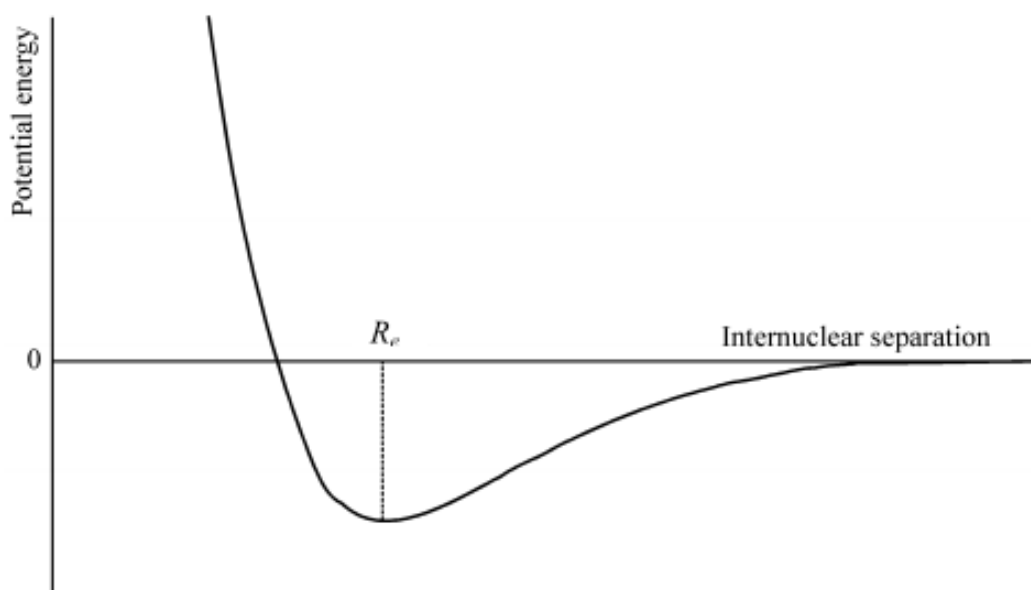
انرژی هسته‌ای، E_N ، در معادله (۱۲-۱)، انرژی کل، E_t ، محسوب می‌شود. هامیلتونی هسته‌ای، \hat{H}_N ، به عنوان جمع انرژی الکترونی $E_e(\mathbf{R})$ معادله (۱۱-۱) و عملگر انرژی جنبشی برای هسته‌ها، \hat{T}_N و عملگر انرژی پتانسیل دافعه هسته‌ها، \hat{V}_{NN} ، در معادله (۶-۱) است.

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_A \nabla_A^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_e(R_A) \quad (13-1)$$

با جایگزینی رابطه (۱۱-۱) در رابطه بالا داریم

$$\hat{H}_N = \frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_A \nabla_A^2 + \hat{V}_e(R_A) \quad (14-1)$$

به این ترتیب با حرکت هسته‌ها انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه هسته‌ایی، $\hat{V}_e(R)$ ، به صورت تابعی از پارامترهایی که آرایش هسته‌ایی را تعیین می‌کنند، به آرامی تغییر می‌کنند و نقش انرژی پتانسیل برای حرکت هسته‌ایی را ایفا می‌کند. پس می‌توان گفت عملگر انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه بین هسته‌ایی عملگر انرژی پتانسیل حاکم بر حرکت هسته‌ها محسوب می‌شود که در واقع نقطه‌ایی در سطح انرژی پتانسیل است. نقاط ایستا در مختصات هسته‌ایی مختلف توسط عملگر \hat{V}_e سطح انرژی پتانسیل یا منحنی پتانسیل برای مولکول‌های دو اتمی را ایجاد می‌کنند. شکل کلی منحنی انرژی پتانسیل در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- شکل کلی منحنی انرژی پتانسیل بین مولکولی

۴-۱- تقسیم‌بندی انرژی پتانسیل بین مولکولی

هنگامی که یک کمپلکس واندروالسی از دو گونه لایه بسته ایجاد می‌شود، برهم‌کنش دافعه‌ایی بین اوربیتال‌های کاملاً پر دو گونه باعث ناپایداری سامانه می‌شود. در واقع این برهم‌کنش دافعه‌ایی مربوط به حجم مونومرها است. دافعه مربوط به همپوشانی اوربیتال‌های پر دافعه تعویضی^۱ نامیده می‌شود، چرا که ناشی از تعویض الکترون‌های بین

1 exchange

مولکولی است و به اصل پائولی^۱ در مکانیک کوانتومی مربوط می‌شود. از آنجایی که توابع موج الکترونی به طور نمایی با فاصله کاهش می‌یابد، دافعه تعویضی که مربوط به هم‌پوشانی توابع موج الکترونی در محدوده بین مولکولی است با افزایش فاصله بین مولکولی به صورت نمایی روند کاهشی دارد. به همین علت است که برهم‌کنش تعویضی به برهم‌کنش کوتاه‌برد معروف است.

آنچه که باعث تشکیل و پایداری کمپلکس واندروالسی می‌شود برهم‌کنش بین چند قطبی^۲ های دائمی، برهم‌کنش بین یک چند قطبی دائمی و یک چند قطبی القایی و در نهایت برهم‌کنش بین چند قطبی های لحظه‌ای است. این انرژی‌های برهم‌کنش به ترتیب الکتروستاتیک، القایی^۳ و پراکندگی^۴ نامیده می‌شوند. انرژی الکتروستاتیکی بسته به جهت‌گیری چند قطبی دائمی می‌تواند از نوع جاذبه یا دافعه باشد. انرژی القایی و پراکندگی از نوع جاذبه هستند و منشا نیروهای پراکندگی، همبستگی‌های الکترونی است که باعث توزیع نامتقارن ابرالکترونی و ایجاد چند قطبی های لحظه‌ای می‌شود. عامل اصلی جاذبه بین مولکول‌های لایه بسته که چند قطبی دائمی ندارند، همین برهم‌کنش های بین چند قطبی های لحظه‌ای است [۴]. این نوع انرژی‌های برهم‌کنش با توان‌هایی از معکوس فاصله، R^{-n} که به طور نوعی $10 \leq n \leq 3$ است با افزایش فاصله بین مولکولی کاهش می‌یابد.

به این ترتیب معمولاً انرژی پتانسیل بین مولکولی، V^{int} ، را به صورت زیر تقسیم بندی می‌کنند.

$$V^{int} = V^{Short} + V^{elec} + V^{ind} + V^{disp} \quad (15-1)$$

باتوجه به آنچه که گفته شد، از یک دیدگاه کلی و بدون در نظر گرفتن ناهمسانگردی PES، رابطه انرژی پتانسیل، $V(R)$ ، با فاصله بین مولکولی (R) مطابق زیر شامل دو بخش کوتاه برد و بلند برد است.

$$V(R) = \beta e^{-\alpha R} - \sum_n C_n R^{-n} \quad (16-1)$$

۵-۱- محاسبه انرژی پتانسیل بین مولکولی

واضح است که انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در مقایسه با انرژی مولکول‌های مجزا بسیار کوچک است. تلاش برای محاسبه آن با استفاده از روش‌های آغازین (از اساس) نیاز به محاسبات نظری سطح بالا با استفاده از مجموعه پایه بزرگ و انعطاف پذیر دارد. روش‌های از اساس برای محاسبه انرژی برهم‌کنش را می‌توان به دو روش کلی ابرمولکولی^۵ و اختلال^۶ تقسیم کرد.

1 Pauli principle
2 multipole
3 induction
4 dispersion
5 supermolecular
6 perturbation

۱-۶- رویکرد ابرمولکولی

رویکرد ابرمولکولی هم برای محاسبه برهم کنش‌های واندروالسی (ضعیف) و هم برهم کنش‌های کووالانسی (قوی) به کار می‌رود و به عنوان یک روش سرراست و عادی استفاده می‌شود. در این رویکرد انرژی برهم کنش (پتانسیل) ΔE^{INT} بین دو مولکول A و B به صورت تفاوت بین انرژی دایمر (ابرمولکول) AB و مونومرهای تشکیل دهنده (زیر مولکول) A و B در نظر گرفته می‌شود.

$$\Delta E^{INT} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (17-1)$$

از جمله اشکالات موجود در این روش آن است که انرژی برهم کنش، تفاوت بین اعداد بزرگ است به طوری که انرژی‌های الکترونی، E_A ، E_B ، E_{AB} نوعاً از مرتبه 10^{-10} (Hartree) 10^3 au است در حالی که انرژی برهم کنش در حدود 10^{-3} au و یا کم‌تر است. به همین علت خطای سیستماتیک بزرگ‌تر از ΔE^{INT} است. چالش مسأله، مربوط به چگونگی محاسبه صحیح انرژی‌های مولکولی و در نتیجه آن، محاسبه صحیح انرژی برهم کنش است.

همبستگی الکترونی نقش اساسی در برهم کنش‌های بین مولکولی بین دو مولکول لایه بسته A و B دارد. انرژی برهم کنش را می‌توان به دو جزء انرژی برهم کنش هارتری-فاک، ΔE^{HF} ، و سهم همبستگی، ΔE^{COR} ، تقسیم کرد.

$$\Delta E^{INT} = \Delta E^{HF} + \Delta E^{COR} \quad (18-1)$$

ΔE^{HF} بطور تقریبی سهم‌هایی از دافعه تعویضی و برهم کنش‌های الکتروستاتیک را در برمی‌گیرد در حالی که ΔE^{COR} انرژی پراکندگی را شامل می‌شود. محاسبه ΔE^{COR} نیاز به روش‌های فوق هارتری-فاک^۱ برای محاسبه سهم‌های همبستگی الکترونی دارد. برای برهم کنش مولکول‌های غیر قطبی و یا مولکول‌های با قطبیدگی کم، ΔE^{HF} دافعه‌ایی است به جز در محدوده بلند برد و سهم جاذبه در ΔE^{INT} توسط ΔE^{COR} تعیین می‌شود.

از دیگر اشکالات روش ابرمولکولی لزوم اندازه سازگار بودن روش محاسبه است. روش‌های برهم کنش پیکربندی، CI^۲، به جز FCI^۳ به علت اندازه سازگار نبودن برای محاسبه انرژی برهم کنش مناسب نیستند. در حالی که روش‌های خوشه‌های جفتیده^۴ و MP2 اندازه سازگار هستند و مشخص شده است که روش CCSD(T) بهترین نتایج انرژی برهم کنش را فراهم می‌کنند. محاسبه صحیح ΔE^{INT} همچنین نیاز به مجموعه پایه بزرگ و انعطاف پذیر برای بسط تابع موج الکترونی تک ذره‌ایی دارد. تابع موج باید شامل مجموعه بزرگی از توابع قطبیدگی تا نوع g یا h برای

1 pos-Hartree-Fock

2 configuration interaction

3 full configuration interaction

4 coupled cluster

الکترون‌های لایه ظرفیت ولایه درونی باشد. مسأله دیگر راجع به صحت ΔE^{INT} خطای برهم‌نهی مجموعه پایه (BSSE)^۱ است که در قسمت بعد به آن پرداخته می‌شود.

۱-۶-۱- خطای برهم‌نهی مجموعه پایه (BSSE)

این خطا زمانی بروز می‌کند که دو جزء A و B یک ابرمولکول را می‌سازند. از آنجایی که مجموعه‌های پایه هیچ‌گاه کامل نیستند، مجموعه پایه مونومر A در داخل دایمر از مجموعه پایه مربوط به مونومر B تغذیه می‌کند و برعکس. به این ترتیب بسطی در مجموعه پایه مربوط به دایمر صورت می‌گیرد و یک بهبودی کاذب در انرژی دایمر ایجاد می‌شود و انرژی دایمر به‌درستی محاسبه نمی‌شود و در نتیجه انرژی برهم‌کنشی که طبق رابطه (۱۷-۱) به‌دست می‌آید صحیح نبوده و مشتمل بر خطای برهم‌نهی مجموعه پایه است.

$$\Delta E = E_{AB}^{Z_{AB}}(AB) - (E_A^{Z_A}(A) + E_B^{Z_B}(B)) \quad (19-1)$$

در این رابطه $E_X^{Z_Z}(Y)$ انرژی سامانه X در هندسه Y با مجموعه پایه Z_Z را نشان می‌دهد. روش متداول برای تصحیح BSSE بر اساس طرح بویز-برناردی^۲ (روش تصحیح آویزش، CP^۳) است [۵]. آنها پیشنهاد کردند که کل مجموعه توابع پایه Z_{AB} مورد استفاده در محاسبه انرژی دایمر برای محاسبه انرژی مونومرهای تشکیل‌دهنده نیز به کار رود. بر این اساس انرژی برهم‌کنش تصحیح شده از رابطه (۲۰-۱) به‌دست می‌آید:

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}^{Z_{AB}}(AB) - (E_A^{Z_{AB}}(A) + E_B^{Z_{AB}}(B)) \quad (20-1)$$

معادله‌های (۱۹-۱) و (۲۰-۱) به هم همگرا خواهند شد اگر مجموعه پایه کامل (CBS)^۴ استفاده شود. تفاوت بین این دو معادله کمیتی است که از آن به‌عنوان BSSE یاد می‌شود.

$$\delta_{AB}^{BSSE} = \Delta E^{CP} - \Delta E = \underbrace{E_A^{Z_A}(A) - E_A^{Z_{AB}}(A)}_{\delta_A^{BSSE}} + \underbrace{E_B^{Z_B}(B) - E_B^{Z_{AB}}(B)}_{\delta_B^{BSSE}} \quad (21-1)$$

معادله (۲۰-۱) تنها زمانی به کار می‌رود که هندسه هسته‌ای هر یک از مونومرها در داخل دایمر ثابت باشد یعنی ساختار مونومرها در اثر برهم‌کنش باهم تغییر نکند. انرژی برهم‌کنش تصحیح شده و انرژی دایمر تصحیح شده براساس تعریف BSSE در بالا، مطابق معادلات (۲۲-۱) و (۲۳-۱) به‌دست می‌آیند.

$$\Delta E^{CP} = \Delta E + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (22-1)$$

$$E_{AB}^{CP} = E_{AB} + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (23-1)$$

1 basis set superposition error
2 Boys-Bernardi
3 counterpoise
4 complete basis set

اگر هندسه هر یک از مونومرها در داخل دایمر متأثر از میدان مونومر دیگر تغییر کند، آنگاه BSSE بادر نظر گرفتن ساختار بهینه مونومرها در دایمر محاسبه می‌شود.

$$\delta_{AB}^{BSSE} = \underbrace{E_A^{ZA}(AB) - E_A^{ZAB}(AB)}_{\delta_A^{BSSE}} + \underbrace{E_B^{ZB}(AB) - E_B^{ZAB}(AB)}_{\delta_B^{BSSE}} \quad (24-1)$$

۷-۱- رویکرد اختلالی

استفاده از نظریه اختلال در محاسبه انرژی برهم‌کنش کاملاً از رویکرد ابرمولکولی متفاوت است. این روش به‌طور مستقیم تفاوت انرژی کمپلکس و اجزاء تشکیل‌دهنده آن را از طریق شکستن انرژی به جملات الکتروستاتیک، القایی، پراکندگی و تعویضی محاسبه می‌کند. روش اختلال را می‌توان به عنوان روش دو-جرمی^۱ در مقایسه با روش ابرمولکولی، به عنوان روش تک-جرمی^۲، در نظر گرفت. در این روش انرژی برهم‌کنش بلند برد (الکتروستاتیک، القایی و پراکندگی) با استفاده از نظریه اختلال رایلی-شرویدنگر RS-PT^۳ به دست می‌آید. در این نظریه (به کار برده شده برای دو مونومر A و B) هامیلتونی مختل نشده، $H^{(0)}$ ، جمع هامیلتونی دو مونومر است.

$$H^{(0)} = H^{(A)} + H^{(B)} \quad (25-1)$$

اختلال به صورت زیر تعریف می‌شود

$$V^{AB} = H^{AB} - H^A - H^B = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (26-1)$$

که q_i و q_j بار (در واحد بار الکترون) به ترتیب مربوط به مونومر A و B است. در مورد الکترون و در مورد هسته معادل با عدد اتمی Z است. r_{ij} فاصله بین ذره i و j است. نظریه اختلال بر اساس بسط حالت‌های اختلالی در جملاتی از حالات غیر اختلالی است.

$$H^A \Phi_n^A = E_n^A \Phi_n^A, \quad H^B \Phi_m^B = E_m^B \Phi_m^B \quad (27-1)$$

در رابطه بالا، n امین و m امین تابع ویژه در مونومر A و B به ترتیب با Φ_n^A و Φ_m^A نمایش داده شده است. تابع موج اختلال نیافته به صورت حاصلضرب تابع موج اختلال نیافته مونومر A و B است.

$$\Phi_0 = \Phi_0^A \Phi_0^B \quad (28-1)$$

Φ_0 تابع ویژه $H^{(0)}$ محسوب می‌شود. در اینجا به‌طور خلاصه مطالبی راجع به هر یک از جملات برهم‌کنش از دید اختلالی آورده می‌شود [۴، ۶].

1 two body
2 one body
3 Rayleigh-Schrödinger perturbation theory