

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## چکیده

در بخش اول این پایان نامه، با استفاده از بخش بندی‌های انرژی IQA و ویریا، پیوندهای هالوژنی در چندین کمپلکس هالوژنی مورد بحث قرار می‌گیرد. برای کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  در روش IQA برای اتم‌های C, Br و N پایداری مشاهده می‌شود که نتایج با روش ویریا که در این روش فقط برای C و Br پایداری مشاهده شد، متفاوت است. با استفاده از بخش بندی‌های انرژی IQA، تغییرات جمله‌های درون اتمی و بین اتمی را در این مولکول بررسی می‌کنیم. تغییرات انرژی درون اتمی برای اتم‌های برم و نیتروژن بصورت مقداری مثبت و برای اتم کربن مقداری منفی می‌باشد. انرژی بین اتمی نیز برای C-Br و Br-N بصورت نیروی جاذبه و برای C-N دافعه می‌باشد. که بزرگی جاذبه Br-N از دافعه C-N بیشتر است و منجر به تشکیل کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  می‌شود. در گام بعد مولکول‌های  $\text{CH}_3\text{Br}$  و  $\text{NH}_3$  را از فواصل دور تا فواصل کمتر از فاصله تعادلی نزدیک می‌کنیم و تغییرات کلیه جمله‌های انرژی نسبت به فاصله را بررسی می‌کنیم. انرژی جنبشی، جاذبه الکترون-هسته و دافعه الکترون‌ها برای اتم‌های C و N مقداری افزایشی و برای اتم Br مقداری کاهش نسبت به فاصله دارند و همچنین جاذبه الکترون-هسته، دافعه الکترون‌ها و دافعه هسته‌ها در پیوندهای Br-N و C-N روندی افزایشی و در پیوند C-Br روندی کاهش را نشان می‌دهد که در همگی این موارد با تغییر جمعیت الکترونی این نتایج قابل توجیه است. برای مولکول‌های  $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{NH}_3, \text{CH}_2\text{FBr}\dots\text{NH}_3, \text{CF}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3, \text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{NH}_3, \text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}$  و  $\text{CF}_3\text{Br}\dots\text{Br}$  نیز جملات انرژی‌های درون اتمی و بین اتمی گزارش می‌شود که تقریباً در همه کمپلکس‌ها به استثنای کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{NH}_3$  برهمکنش جاذبه میان اتم هالوژن و اتم Y و جاذبه میان اتم‌های A و Y عامل اصلی تشکیل پیوند هالوژنی (A-X...Y) می‌باشد. در همه این کمپلکس‌ها جمله تبادلی-همبستگی میان اتم‌های X و Y عامل اصلی تشکیل پیوند هالوژنی است.

در بخش دوم از این پایان نامه جایجایی‌های آبی و قرمز در کمپلکس‌های  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3, \text{CH}_2\text{FBr}\dots\text{NH}_3, \text{CF}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  که کمپلکس‌های  $\text{CF}_3\text{Br}\dots\text{Br}, \text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{NH}_3, \text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}, \text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{OH}_2, \text{SiF}_3\text{Cl}\dots\text{NH}_3, \text{SiF}_3\text{Cl}\dots\text{OH}_2, \text{SiF}_3\text{Cl}\dots\text{Br}$  و  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}^-$  جایجایی قرمز و سایر کمپلکس‌ها جایجایی آبی دارند مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه اتم هالوژن در کمپلکس‌های با جایجایی آبی بعد از تشکیل پیوند هالوژنی، در پاره‌ای از موارد با کاهش انرژی و در مواردی نیز افزایش انرژی داشته است، عملاً انرژی ویریا نمی‌تواند معیار مناسبی برای بیان علت جایجایی آبی و قرمز باشد. در گام نخست اتم‌های A, X و Y را به صورت بارهای نقطه‌ای در نظر گرفتیم که دارای برهمکنش صرفاً کولنی هستند و براساس تغییرات برهمکنش‌های کولنی ایجاد شده در کمپلکس نسبت به مونومر و به وجود آمدن جاذبه‌ی الکترواستاتیک، کاهش طول پیوند در کمپلکس‌ها و در نتیجه جایجایی آبی را به همراه دارد. اما در مورد کمپلکس‌های با جایجایی قرمز این رهیافت نمی‌تواند کاهش طول پیوند را توجیه کند و نیاز است ممان‌های چندقطبی اتمی دیگر نیز مورد بررسی قرار گیرند. سپس با استفاده از تابع سورس و تاثیر اتم‌های A, X و Y در کمپلکس نسبت به مونومر روی BCP پیوند A-X که به دو صورت سورس و سینک می‌باشد، جایجایی آبی و قرمز را مورد بررسی قرار می‌دهیم. اتم Y در مواقعی که O یا N باشد به صورت سینک و اگر Br باشد بصورت سورس عمل می‌کند اما تاثیر اتم‌های A و X همواره به مقدار قابل توجهی بیشتر از اتم Y است تا جایی که تاثیر اتم Y قابل چشم پوشی است. اتم‌های A و X در مونومر و کمپلکس به عنوان سورس عمل نموده و تفاوت مقدار آنها در مونومر و کمپلکس می‌تواند توجیه کننده طول پیوند باشد. در آخر با استفاده از IQA و انرژی برهمکنش A-X، افزایش و کاهش طول پیوند مورد بررسی قرار گرفت که منفی تر شدن انرژی برهمکنش در کمپلکس‌های با جایجایی آبی نسبت به مونومر، کاهش طول پیوند را نشان می‌دهد. اما این منفی تر شدن انرژی برای کمپلکس‌های  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}$  نمی‌تواند توجیه کننده افزایش طول پیوند A-X در کمپلکس نسبت به مونومر باشد.

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۱	۱-۱- مکانیک کوانتوم
۲	۲-۱- تابع موج و دانسیته احتمال
۳	۳-۱- معادله شرودینگر
۳	۱-۳-۱- معادله وابسته به زمان
۴	۲-۳-۱- معادله مستقل از زمان
۴	۴-۱- حل معادله شرودینگر
۵	۱-۴-۱- روش‌های نیمه تجربی
۵	۲-۴-۱- نظریه تابعی چگالی
۶	۳-۴-۱- روش‌های آغازین
۷	۵-۱- مجموعه‌های پایه
۸	۱-۵-۱- مجموعه پایه کمینه
۸	۲-۵-۱- مجموعه پایه زتای دوگانه
۹	۳-۵-۱- مجموعه پایه زتای سه‌گانه
۹	۴-۵-۱- مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
۹	۵-۵-۱- مجموعه پایه قطبیده
۹	۶-۵-۱- مجموعه پایه نفوذی
	<b>فصل دوم: روش‌ها</b>
۱۱	۱-۲- نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها
۱۲	۲-۲- چگالی الکترونی
۱۲	۳-۲- توپولوژی چگالی الکترونی
۱۴	۴-۲- مفهوم اتم و پیوند در مولکول
۱۵	۵-۲- ویژگی‌های اتم
۱۵	۱-۵-۲- جمعیت الکترونی اتم و بار اتمی
۱۷	۲-۵-۲- حجم اتمی
۱۷	۳-۵-۲- لاپلاسی
۱۸	۴-۵-۲- انرژی یک اتم در مولکول
۱۹	۶-۲- تئوری اتم‌های کوانتومی برهمکنش کننده

۲۱	۷-۲-تابع سورس
	<b>فصل سوم: بررسی پیوندهای هالوژنی و جابجایی آبی و قرمز از دیدگاه QTAIM</b>
۲۴	۱-۳-پیوند هالوژنی
۲۷	۲-۳-جزئیات محاسبات
۲۸	۳-۳-نتایج
۲۹	۱-۳-۳-مقایسه انرژی‌های ویریل و IQA در کمپلکس $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$
۳۰	۲-۳-۳-انرژی درون اتمی و بین اتمی
۵۲	۳-۳-۳-نتایج سایر مولکول‌ها
۵۸	۴-۳-جابجایی آبی و قرمز در پیوندهای هالوژنی
۵۹	۵-۳-بحث و نتیجه‌گیری
۶۰	۶-۳-بررسی ویژگی‌های انتگرال‌گیری شده اتم‌ها
۶۱	۱-۶-۳-بررسی جابجایی آبی و قرمز با استفاده از ممان تک قطبی
۶۴	۲-۶-۳-بررسی جابجایی آبی و قرمز با استفاده از تابع سورس
۶۷	۷-۳-بررسی جابجایی آبی و قرمز با استفاده از روش برهمکنش اتم‌های کوانتومی
	<b>فصل چهارم: نتیجه‌گیری</b>
۶۹	نتیجه‌گیری
۷۲	منابع

## فهرست جدول‌ها

صفحه	فهرست جدول‌ها
۲۹	جدول ۳-۱: تغییرات انرژی ویريال و IQA نسبت به مونومر برای اتم‌های کربن، برم و نیتروژن (کلیه انرژی‌های آورده شده براساس kcal/mol می‌باشد)
۳۱	جدول ۳-۲: تغییرات انرژی جنبشی، جملات دافعه و جاذبه، انرژی درون اتمی اتم‌های موجود در کمپلکس $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$ (کلیه داده‌ها برحسب واحد اتمی می‌باشد)
۳۲	جدول ۳-۳: انرژی جنبشی، جملات دافعه و جاذبه، انرژی درون اتمی و جمعیت الکترونی برای اتم‌های کربن، برم و نیتروژن (انرژی و جملات دافعه و جاذبه برحسب واحداتمی، جمعیت الکترونی برحسب تعداد الکترون‌ها و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
۳۹	جدول ۴-۳: انرژی بین اتمی و پارامترهای آن برای برهمکنش‌های بین اتم‌های کربن، برم و نیتروژن با یکدیگر (کلیه داده‌ها برحسب واحد اتمی می‌باشد)
۴۰	جدول ۵-۳: اندیس عدم استقرار الکترونی در برهمکنش اتم‌های کربن، برم و نیتروژن با یکدیگر در فواصل غیر تعادلی (فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
۵۲	جدول ۶-۳: تغییرات انرژی جنبشی، جاذبه هسته-الکترون، دافعه الکترون‌ها و انرژی درونی سایر کمپلکس‌ها نسبت به مونومر (کلیه داده‌ها برحسب واحد اتمی می‌باشد)
۵۳	جدول ۷-۳: انرژی‌های بین اتمی و پارامترهای آن و اندیس عدم استقرار الکترون در کمپلکس‌های مختلف (کلیه داده‌ها برحسب واحد اتمی می‌باشد)
۵۸	جدول ۸-۳: مجموعه انرژی برهمکنش‌های میان تمام اتم‌های گونه‌ی دهنده پیوند هالوژنی با کلیه اتم‌های پذیرنده پیوند هالوژنی (کلیه داده‌ها برحسب kcal/mol می‌باشد)
۶۰	جدول ۹-۳: تغییرات طول پیوند در کمپلکس نسبت به مونومر در مولکول‌های مختلف (فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
۶۱	جدول ۱۰-۳: تغییرات انرژی، جمعیت الکترونی، حجم اتمی و طول پیوند نسبت به مونومر در کمپلکس‌هایی که اتم هالوژن، برم می‌باشد (تمامی داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله‌های پیوند برحسب آنگستروم می‌باشد)
۶۱	جدول ۱۱-۳: تغییرات انرژی، جمعیت الکترونی، حجم اتمی و طول پیوند نسبت به مونومر در کمپلکس‌هایی که اتم هالوژن، کلر می‌باشد (تمامی داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله‌های پیوند برحسب آنگستروم می‌باشد)
۶۳	جدول ۱۲-۳: مقادیر ممان تک قطبی اتمی کمپلکس‌ها و مونومرهای مربوط به آنها و اختلاف بین تغییرات بار در کمپلکس و مونومر. منظور از $q(A)$ بار برای اتم $A$ و $\Delta q(A)$ تغییرات بار کمپلکس نسبت به مونومر است. (تمامی داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله‌های پیوند برحسب آنگستروم می‌باشد)
۶۵	جدول ۱۳-۳: تاثیر اتم‌ها به صورت تابع سورس بر روی BCP پیوند $A-X$ در کمپلکس $A-X-Y$
۶۸	جدول ۱۴-۳: انرژی برهمکنش $A-X, A-Y, XY$ و پارامترهای مربوط به آن در کمپلکس و مونومر (کلیه داده‌ها برحسب واحد اتمی می‌باشد)

## فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۵	شکل ۲-۱: چگالی الکترونی و میدان بردار گرادیان در صفحه مولکول $C_6H_6$
۲۶	شکل ۳-۱: حفزه $\sigma$ در مولکول $CF_3-Cl$ ناحیه‌ی قرمز رنگ حفزه سیگما بر روی سطح اتم کلر را نشان می‌دهد
۲۹	شکل ۳-۲: ساختار بهینه شده کمپلکس $CH_3BrNH_3$
۳۳	نمودار ۳-۳: نمودار تغییرات انرژی جنبشی اتم کربن بر حسب فاصله $Br-N$ (انرژی جنبشی بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۳	نمودار ۳-۴: نمودار تغییرات انرژی جنبشی اتم برم بر حسب فاصله $Br-N$ (انرژی جنبشی بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۴	نمودار ۳-۵: نمودار تغییرات انرژی جنبشی اتم نیتروژن بر حسب فاصله $Br-N$ (انرژی جنبشی بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۴	نمودار ۳-۶: نمودار برهمکنش جاذبه‌ی الکترون-هسته اتم کربن بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۵	نمودار ۳-۷: نمودار برهمکنش جاذبه‌ی الکترون-هسته اتم برم بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۵	نمودار ۳-۸: نمودار برهمکنش جاذبه‌ی الکترون-هسته اتم نیتروژن بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۶	نمودار ۳-۹: نمودار برهمکنش دافعه بین الکترون‌های اتم کربن بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی دافعه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۷	نمودار ۳-۱۰: نمودار برهمکنش دافعه بین الکترون‌های اتم برم بر حسب فاصله پیوند (نیروی دافعه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۳۷	نمودار ۳-۱۱: نمودار برهمکنش دافعه بین الکترون‌های اتم نیتروژن بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی دافعه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۴۱	نمودار ۳-۱۲: نمودار جاذبه‌ی بین الکترون‌های اتم برم و هسته اتم نیتروژن و بالعکس در پیوند $Br-N$ بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۴۲	نمودار ۳-۱۳: نمودار جاذبه‌ی بین الکترون‌های اتم کربن و هسته اتم برم و بالعکس در پیوند $C-Br$ بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۴۳	نمودار ۳-۱۴: نمودار جاذبه‌ی بین الکترون‌های اتم کربن و هسته اتم نیتروژن و بالعکس در پیوند $C-Br$ بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی جاذبه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)
۴۴	نمودار ۳-۱۵: دافعه بین الکترون‌های اتم‌های برم و نیتروژن پیوند $Br-N$ بر حسب فاصله پیوند $Br-N$ (نیروی دافعه بر حسب واحد اتمی و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد)

- ۴۴ نمودار ۳-۱۶: دافعه بین الکترون‌های اتم‌های کربن و نیتروژن پیوند C-N برحسب فاصله پیوند Br-N (نیروی دافعه برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۵ نمودار ۳-۱۷: دافعه بین الکترون‌های اتم‌های کربن و برم پیوند C-Br برحسب فاصله پیوند Br-N (نیروی دافعه برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۵ نمودار ۳-۱۸: دافعه بین هسته اتم‌های برم و نیتروژن پیوند Br-N برحسب فاصله پیوند Br-N (نیروی دافعه برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۶ نمودار ۳-۱۹: دافعه بین هسته اتم‌های کربن و نیتروژن پیوند C-N برحسب فاصله پیوند (نیروی دافعه برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد) Br-N
- ۴۶ نمودار ۳-۲۰: دافعه بین هسته اتم‌های کربن و برم پیوند C-Br برحسب فاصله پیوند Br-N (نیروی دافعه برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۷ نمودار ۳-۲۱: تغییرات انرژی برهمکنش پیوند C-Br برحسب فاصله پیوند (انرژی برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد) Br-N
- ۴۷ نمودار ۳-۲۲: تغییرات انرژی برهمکنش پیوند Br-N برحسب فاصله پیوند Br-N (انرژی برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۸ نمودار ۳-۲۳: تغییرات انرژی برهمکنش پیوند C-N برحسب فاصله پیوند Br-N (انرژی برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۹ نمودار ۳-۲۴: تغییرات سهم کلاسیک پیوند Br-N برحسب فاصله پیوند Br-N (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۴۹ نمودار ۳-۲۵: تغییرات سهم تبادل-همبستگی پیوند Br-N برحسب فاصله پیوند Br-N (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۵۰ نمودار ۳-۲۶: تغییرات سهم کلاسیک پیوند C-N برحسب فاصله پیوند (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۵۰ نمودار ۳-۲۷: تغییرات سهم تبادل-همبستگی پیوند C-N برحسب فاصله پیوند (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۵۱ نمودار ۳-۲۸: تغییرات سهم کلاسیک پیوند C-Br برحسب فاصله پیوند Br-N (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۵۱ نمودار ۳-۲۹: تغییرات سهم تبادل-همبستگی پیوند C-Br برحسب فاصله پیوند Br-N (داده‌ها برحسب واحد اتمی و فاصله برحسب آنگستروم می‌باشد)
- ۵۵ شکل ۳-۳۰: تصویر سه بعدی کمپلکس‌های مختلف و انرژی‌های برهمکنش بین اتمی (اعداد آورده شده بر روی خطوط انرژی برهمکنش بین اتمی است و برحسب واحد اتمی گزارش شده است)

## چکیده

در بخش اول این پایان نامه، با استفاده از بخش بندی‌های انرژی IQA و ویریل، پیوندهای هالوژنی در چندین کمپلکس هالوژنی مورد بحث قرار می‌گیرد. برای کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  در روش IQA برای اتم‌های C, Br و N پایداری مشاهده می‌شود که نتایج با روش ویریل که در این روش فقط برای C و Br پایداری مشاهده شد، متفاوت است. با استفاده از بخش بندی‌های انرژی IQA، تغییرات جمله‌های درون اتمی و بین اتمی را در این مولکول بررسی می‌کنیم. تغییرات انرژی درون اتمی برای اتم‌های برم و نیتروژن بصورت مقداری مثبت و برای اتم کربن مقداری منفی می‌باشد. انرژی بین اتمی نیز برای C-Br و Br-N بصورت نیروی جاذبه و برای C-N دافعه می‌باشد. که بزرگی جاذبه Br-N از دافعه C-N بیشتر است و منجر به تشکیل کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  می‌شود. در گام بعد مولکول‌های  $\text{CH}_3\text{Br}$  و  $\text{NH}_3$  را از فواصل دور تا فواصل کمتر از فاصله تعادلی نزدیک می‌کنیم و تغییرات کلیه جمله‌های انرژی نسبت به فاصله را بررسی می‌کنیم. انرژی جنبشی، جاذبه الکترون-هسته و دافعه الکترون‌ها برای اتم‌های C و N مقداری افزایشی و برای اتم Br مقداری کاهش‌ی نسبت به فاصله دارند و همچنین جاذبه الکترون-هسته، دافعه الکترون‌ها و دافعه هسته‌ها در پیوندهای Br-N و C-N روندی افزایشی و در پیوند C-Br روندی کاهش‌ی را نشان می‌دهد که در همگی این موارد با تغییر جمعیت الکترونی این نتایج قابل توجیه است. برای مولکول‌های  $\text{CF}_3\text{Br}\dots\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{FBr}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}$  نیز جملات انرژی‌های درون اتمی و بین اتمی گزارش می‌شود که تقریباً در همه کمپلکس‌ها به استثنای کمپلکس  $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{NH}_3$  برهمکنش جاذبه میان اتم هالوژن و اتم Y و جاذبه میان اتم‌های A و Y عامل اصلی تشکیل پیوند هالوژنی (A-X...Y) می‌باشد. در همه این کمپلکس‌ها جمله تبادل-همبستگی میان اتم‌های X و Y عامل اصلی تشکیل پیوند هالوژنی است.

در بخش دوم از این پایان نامه جابجایی‌های آبی و قرمز در کمپلکس‌های  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{FBr}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$ ، جابجایی آبی دارند مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه اتم هالوژن در کمپلکس‌های با جابجایی آبی بعد از تشکیل پیوند هالوژنی، در پاره‌ای از موارد با کاهش انرژی و در مواردی نیز افزایش انرژی داشته است، عملاً انرژی ویریلی نمی‌تواند معیار مناسبی برای بیان علت جابجایی آبی و قرمز باشد. در گام نخست اتم‌های A, X و Y را به صورت بارهای نقطه‌ای در نظر گرفتیم که دارای برهمکنش صرفاً کولنی هستند و براساس تغییرات برهمکنش‌های کولنی ایجاد شده در کمپلکس نسبت به مونومر و به وجود آمدن جاذبه‌ی الکترواستاتیک، کاهش طول پیوند در کمپلکس‌ها و در نتیجه جابجایی آبی را به همراه دارد. اما در مورد کمپلکس‌های با جابجایی قرمز این رهیافت نمی‌تواند کاهش طول پیوند را توجیه کند و نیاز است ممان‌های چندقطبی اتمی دیگر نیز مورد بررسی قرار گیرند. سپس با استفاده از تابع سورس و تاثیر اتم‌های A, X و Y در کمپلکس نسبت به مونومر روی BCP پیوند A-X که به دو صورت سورس و سینک می‌باشد، جابجایی آبی و قرمز را مورد بررسی قرار می‌دهیم. اتم Y در مواقعی که O یا N باشد 4- صورت سینک و اگر Br باشد بصورت سورس عمل می‌کند اما تاثیر اتم‌های A و X همواره به مقدار قابل توجهی بیشتر از اتم Y است تا جایی که تاثیر اتم Y قابل چشم پوشی است. اتم‌های A و X در مونومر و کمپلکس به عنوان سورس عمل نموده و تفاوت مقدار آنها در مونومر و کمپلکس می‌تواند توجیه کننده طول پیوند باشد. در آخر با استفاده از IQA و انرژی برهمکنش A-X، افزایش و کاهش طول پیوند مورد بررسی قرار گرفت که منفی تر شدن انرژی برهمکنش در کمپلکس‌های با جابجایی آبی نسبت به مونومر، کاهش طول پیوند را نشان می‌دهد. اما این منفی تر شدن انرژی برای کمپلکس‌های  $\text{CH}_3\text{Br}\dots\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_2\text{Cl}\dots\text{Br}$  نمی‌تواند توجیه کننده افزایش طول پیوند A-X در کمپلکس نسبت به مونومر باشد.



## فصل اول

### ۱-۱ مکانیک کوانتوم

مکانیک کوانتومی شاخه‌ای از فیزیک نظری است که با پدیده‌های فیزیکی در مقیاس میکروسکوپی سروکار دارد. در این مقیاس، گنش‌های فیزیکی در حد و اندازه‌های ثابت پلانک هستند. مکانیک کوانتومی بنیادی‌تر از مکانیک نیوتنی و الکترومغناطیس کلاسیک<sup>۱</sup> است، زیرا در مقیاس‌های اتمی و زیراتمی که این نظریه‌ها با شکست مواجه می‌شوند، می‌تواند با دقت زیادی بسیاری از پدیده‌ها را توصیف کند. مکانیک کوانتومی به همراه نسبیت عام پایه‌های فیزیک جدید را تشکیل می‌دهند.

واژه‌ی کوانتوم (به معنی بسته یا دانه) در مکانیک کوانتومی از اینجا می‌آید که این نظریه به بعضی از کمیت‌های فیزیکی (مانند انرژی یک اتم در حال سکون) تحت شرایط خاص، مقدارهای گسسته‌ای نسبت می‌دهد. پایه‌های مکانیک کوانتومی در نیمه‌ی اول قرن بیستم به وسیله‌ی ورنر هایزنبرگ<sup>۲</sup>، ماکس پلانک<sup>۳</sup>، لویی دوبروی<sup>۴</sup>، اروین شرودینگر<sup>۵</sup>، نیلس بور<sup>۶</sup>، ماکس بورن<sup>۷</sup> و دیگران ساخته شد. بعضی از جنبه‌های بنیادی این نظریه هنوز هم در حال پیشرفت است. در ابتدای قرن بیستم، کشفیات و تجربه‌های زیادی نشان می‌دادند که در مقیاس اتمی نظریه‌های فیزیک کلاسیک نمی‌توانند توصیف کاملی از پدیده‌ها ارائه دهند. وجود همین نارسایی‌ها موجب نخستین ایده‌ها و ابداع‌ها در مسیر ایجاد نظریه

---

<sup>1</sup> Classical electromagnetism

<sup>2</sup> Werner Heisenberg

<sup>3</sup> Max Planck

<sup>4</sup> Louis de Broglie

<sup>5</sup> Erwin Schrodinger

<sup>6</sup> Niels Bohr

<sup>7</sup> Max Born

کوانتومی شدند. بعنوان یکی از مثال‌های بسیار مشهور اگر قرار بود مکانیک نیوتنی و الکترومغناطیس کلاسیک بر رفتار یک اتم حاکم باشند، الکترون‌ها بایستی به سرعت به سمت هسته اتم حرکت کرده و بر روی آن سقوط می‌کردند و در نتیجه اتم‌ها ناپایدار می‌شدند؛ ولی در دنیای واقعی الکترون‌ها در نواحی خاصی دور اتم‌ها باقی می‌مانند و چنین سقوطی مشاهده نمی‌شود. تلاش اولیه برای حل این تناقض توسط نیلس بور با پیشنهاد فرضیه اش دایر بر وجود مدارهای ایستا<sup>۱</sup> رخ داد، که موفقیت‌هایی هم در توصیف طیف اتم هیدروژن داشت.

پدیده‌ی دیگری که در این مسیر جلب توجه می‌کرد، مطالعه رفتار امواج الکترومغناطیسی مانند نور در برهمکنش با ماده بودند. ماکس پلانک در سال ۱۹۰۰ هنگام مطالعه بر روی تابش جسم سیاه پیشنهاد کرد که برای توصیف صحیح مساله تابش جسم سیاه، می‌توان انرژی این امواج را به شکل بسته‌های کوچکی (کوانتا یا کوانتوم) در نظر گرفت. آلبرت اینشتین<sup>۲</sup> از این فکر بهره برد و نشان داد که امواجی مثل نور را می‌توان با ذره‌ای به نام فوتون که انرژی اش به بسامد موج بستگی دارد توصیف کرد. در ادامه، با نظریه دوبروی دایر بر امکان توصیف حرکت ذرات بوسیله امواج، این نظریه‌ها به دیدگاهی به نام دوگانگی موج-ذره<sup>۳</sup> برای ذرات و امواج الکترومغناطیسی منجر شدند که برطبق آن، ذرات هر دوی رفتارهای موجی و ذره‌ای را از خود نشان می‌دهند.

تلاش‌ها برای تبیین تناقضات و ایجاد رهیافت‌های جدید، منجر به تکوین ساختار جدیدی موسوم به مکانیک کوانتومی شد که توسط دو فرمول‌بندی جداگانه (که بعداً معلوم شد هم ارزند) موسوم به مکانیک ماتریسی<sup>۴</sup> (عمدتاً توسط هایزنبرگ) و مکانیک موجی (بیشتر توسط شرودینگر) توصیف می‌شد. بعنوان مثال، ایده‌ی توصیف ذرات با امواج، مولد ابداع مفهوم بسته‌های موج همبسته ذرات شد. به‌نوبه‌ی خود، تلاش برای یافتن معادلات حاکم بر تحول زمانی این بسته‌های موج به معادله موج یا معادله شرودینگر منتهی شد. در تعبیری که توصیف شرودینگر از مکانیک کوانتومی بدست می‌دهد، حالت هر سیستم فیزیکی در هر لحظه به وسیله‌ی یک تابع موج مختلط<sup>۵</sup> توصیف می‌شود [۱۲].

## ۱-۲ تابع موج و دانسیته احتمال

تابع موج در مکانیک کوانتومی برای هر ذره یا سامانه فیزیکی، یک تابع مختلط می‌باشد که دربرگیرنده‌ی حالات ممکن ذره یا سامانه در فضا است. تابع موج می‌تواند هم در فضای مکان و هم در فضای تکانه بدست آید که این دو فضا به‌وسیله تبدیل فوریه به یکدیگر وابسته می‌شوند. تابع موج بنابر مساله مورد بررسی در یکی از معادلات شناخته شده مکانیک کوانتومی (برای نمونه در حالت غیرنسبیتی در معادله شرودینگر) صدق می‌کند. تابع موج را معمولاً با  $\psi$  نشان می‌دهند. تابع موج را می‌توان به زبان ریاضی به‌صورت یک بردار مختلط که تعداد عناصر آن می‌تواند مشخص و یا بشمار و یا به‌وسیله یک تابع مختلط که دارای متغیرهای حقیقی باشد نشان داد. تابع موج یک موجود مختلط است و مفهوم فیزیکی

<sup>1</sup> Static Orbit

<sup>2</sup> Albert Einstein

<sup>3</sup> Wave-particle duality

<sup>4</sup> Matrix mechanics

<sup>5</sup> Complex wave function

ندارد. آنچه‌ی که برای ما قابل درک است کمیته است حقیقی به نام دانسیته احتمال که از حاصلضرب تابع موج در مزدوج خود بدست می‌آید و آنرا با  $P$  نشان می‌دهیم.

$$P = \psi\psi^* \quad (1-1)$$

به علت اصل عدم قطعیت به طور دقیق نمی‌توان مکان الکترون، تکانه و... را مشخص کرد. در مکانیک کوانتومی تنها می‌توان از احتمال یک پدیده صحبت کرد. احتمال حضور الکترون در یک مکان خاص، احتمال بودن در تراز انرژی مخصوص، احتمال گذار از یک تراز به دیگر و... برخلاف تئوری‌های پیشین در باره اتم که آن را به صورت یک هسته که الکترون‌ها و پروتون‌ها در اطراف آن چرخش می‌کردند فرض می‌کردند، در مکانیک کوانتومی الکترون در اطراف هسته قرار دارد، ولی نمی‌توان گفت که در کجا و در چه فاصله‌ای و در چه تراز قرار دارد. بلکه با استفاده از پتانسیلی که الکترون در آن قرار دارد و حل معادله شرودینگر برای الکترون و بدست آوردن تابع موج حاکم بر رفتار الکترون، می‌توان بررسی کرد که احتمال حضور الکترون در فاصله به خصوصی از هسته و تراز انرژی آن چه قدر است. بنابراین باید تابع احتمال را بدست آورد [۳].

### ۳-۱ معادله شرودینگر

معادله شرودینگر، معادله‌ای است که چگونگی تغییر حالت کوانتومی یک سامانه فیزیکی با زمان را توصیف می‌کند. این معادله در اواخر سال ۱۹۲۵ فرمول بندی شد و در سال ۱۹۲۶ توسط اروین شرودینگر منتشر گردید. راه حل‌های معادله شرودینگر نه تنها سامانه‌های مولکولی، اتمی و ریز اتمی را توصیف می‌کند بلکه سیستم‌های ماکروسکوپی، حتی کل جهان را نیز توصیف می‌کند. همانند قانون دوم نیوتن، معادله شرودینگر از لحاظ ریاضی می‌تواند به فرمولبندی‌های دیگر از جمله مکانیک ماتریسی ورنر هایزنبرگ و فرمولبندی انتگرال سطحی زیمان تبدیل شود. همچنین همانند قانون دوم نیوتن، معادله شرودینگر زمان را به طریقی توصیف می‌کند که برای نظریه‌های نسبیتی مناسب نیست.

### ۱-۳-۱ معادله وابسته به زمان شرودینگر

شکل معادله شرودینگر به شرایط فیزیکی بستگی دارد. عمومی ترین شکل آن معادله شرودینگری است که تحول زمانی سیستم را نشان می‌دهد:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi \quad (2-1)$$

که  $\Psi$  تابع موج وابسته به زمان،  $i$  عدد موهومی،  $\hbar$  ثابت کاهیده پلانک و  $\hat{H}$  عملگر هامیلتونی است که انرژی کل به ازای هر تابع موج داده شده را مشخص می‌کند و شکل‌های مختلفی را بسته به شرایط، به خود می‌گیرد. معروفترین نمونه آن معادله غیر نسبیتی شرودینگر برای ذره‌ای که در میدان الکتریکی در حال حرکت است، می‌باشد:

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi(r, t) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (3-1)$$

که  $m$  جرم ذره،  $V$  انرژی پتانسیل آن،  $\nabla^2$  عملگر لاپلاسی است.

### ۲-۳-۱ معادله مستقل از زمان شرودینگر

معادله مستقل از زمان شرودینگر پیش بینی می کند که توابع موج می توانند امواج ایستاده تشکیل دهند که حالت‌های ایستاده نامیده می شوند. (همچنین به عنوان اوربیتال در اوربیتال‌های اتمی یا مولکولی نامیده می شوند.) این حالت‌ها به نوبه ی خود مهم هستند. علاوه بر این اگر این حالت‌های پایا دسته بندی و تفهیم شوند، حل معادله مستقل از زمان شرودینگر برای هر حالت آسان تر می شود. (این معادله فقط زمانی استفاده می شود که خود هامیلتونی وابسته به زمان نیست.)

$$H\Psi = E\Psi \quad (4-1)$$

که برای یک سیستم تک ذره‌ای غیر نسبیته به صورت زیر خواهد بود:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (5-1)$$

### ۴-۱ حل معادله شرودینگر

به دست آوردن جواب دقیق معادله شرودینگر حتی برای ساده ترین سیستم‌های مولکولی نیز امکان پذیر نمی باشد به همین منظور راه حل استفاده از تقریب‌هایی است که معادله را ساده تر می کند. با استفاده از این تقریب‌ها جواب‌های تقریبی این معادله را حتی می توان برای سیستم‌های بزرگ نیز به دست آورد. یک نمونه از تقریب‌های به کار رفته آن است که تابع موج فضایی الکترون‌ها که تابعی از  $3n$  مختصه فضایی مربوط به  $n$  الکترون می باشد را به صورت حاصل ضرب توابع تک الکترونی و مطابق زیر بنویسیم:

$$\Psi_e(r) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (6-1)$$

که در آن  $\Psi_i(r_i)$  تابع تک الکترونی اوربیتال‌های مولکولی نامیده می شود. از آنجا که این تابع موج الکترونی بین الکترون‌ها تفاوت قائل می شود، تابع موج قابل قبولی برای یک مولکول نمی باشد. با وارد کردن اسپین با تابع موج اسپینی  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب منطبق با  $m_s = \frac{1}{2}$  و  $m_s = -\frac{1}{2}$  و با در نظر داشتن پاد متقارن<sup>۱</sup> بودن تابع موج کلی نسبت به مبادله متقابل بین دو الکترون، می توان تابع موج کلی را برای مولکول‌های لایه بسته (شامل تمام الکترون‌های جفت شده) به صورت یک دترمینان اسلیر<sup>۲</sup> از اسپین اوربیتال‌ها (که در آن هر اسپین - اوربیتال حاصل ضربی از اوربیتال مولکولی در تابع اسپینی

<sup>1</sup> Anti-symmetric

<sup>2</sup> Slater determinant

است) و برای مولکول‌های لایه باز (شامل الکترون‌های جفت نشده) به صورت ترکیب خطی از درمیان اسلیتر نوشت. هریک از اوربیتال‌های مولکولی را نیز می‌توان به صورت ترکیب خطی از مجموعه‌ی کامل از توابع تک الکترونی به نام توابع پایه بیان کرد. به طوری که تمام اوربیتال‌های اتمی یک اتم به خصوص اشغال شده در اتم آزاد، در اوربیتال‌های مولکولی سهیم هستند. بنابراین مجموعه‌ی کاملی از توابع موج انتخاب می‌شود که اوربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی این توابع به کار می‌رود و طبق رابطه زیر نوشته می‌شود:

$$\Psi_n(r_i) = \sum_{j=1} c_{ij} X_j(r_i) \quad (7-1)$$

در رابطه بالا  $c_{ij}$  ضرایب بسط اوربیتال‌های مولکولی هستند. برای حل معادله‌ی شرودینگر چندین حوزه‌ی وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش پذیری آنها اختصاص دارد. از مهم‌ترین آنها می‌توان از روش‌های ساختار الکترونی نام برد که از قوانین مکانیک کوانتوم پیروی می‌کنند و شامل دسته‌های زیر است:

### ۱-۴-۱ روش‌های نیمه تجربی

روش‌های نیمه تجربی<sup>۱</sup> مانند AMI، MINDO/3 و PM3 در برنامه‌هایی شبیه AMPAC، HyperChem MOPAC و Gaussian برای ساده سازی محاسبات از پارامترهای حاصل از داده‌های تجربی استفاده می‌کنند. در واقع آنها یک هامیلتونی ساده تر از هامیلتونی واقعی را برای محاسبات به کار می‌برند و از داده‌های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به برخی از انتگرال‌هایی که در محاسبه حاصل می‌شوند، استفاده می‌کند. این روش‌ها شکل تقریبی معادله شرودینگر را که به پارامترهای قابل دسترس برای نوع سیستم شیمیایی تحت بررسی بستگی دارد، حل می‌کنند. روش‌های نیمه تجربی مختلف بوسیله تفاوت پارامترهای آنها به طور گسترده مشخص شده‌اند.

### ۱-۴-۲ نظریه تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی<sup>۲</sup> در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم‌های بس ذره‌ای است. این نظریه می‌گوید که انرژی حالت پایه سیستم بس ذره‌ای می‌تواند به صورت تابعی از چگالی تک ذره‌ای بیان شود و با مینیم کردن این تابع، می‌توان چگالی حالت پایه واقعی سیستم را بدست آورد. این نظریه ریشه در مدل توماس-فرمی<sup>۳</sup> دارد و بر پایه دو قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن<sup>۴</sup> بنا شده است [۴]. توضیح پدیده‌هایی مانند نیروهای بین مولکولی، به ویژه نیروی واندروالسی، نوار ممنوعه در نیمه‌رساناها، انتقال بار در حالت برانگیخته و... با این روش بطور کامل امکان پذیر نیست و پژوهش برای ایجاد تغییراتی که این محدودیت‌ها را از بین ببرند ادامه دارد.

<sup>1</sup> Semiempirical

<sup>2</sup> Density functional theory

<sup>3</sup> Thomas-Fermi

<sup>4</sup> Hohenberg-Kohn Theorem

نظریه تابعی چگالی از سال ۱۹۷۰ یکی از محبوب ترین و فراگیرترین روشها در فیزیک حالت جامد، مکانیک کوانتومی و شیمی محاسباتی می باشد. با این حال تا سال ۱۹۹۰ که تقریبهای در نظر گرفته شده در تئوری آن مورد تجدید نظر قرار گرفت و مدل بهتری برای برهمکنشهای تبدیلی<sup>۱</sup> ارائه شد، به عنوان یک روش دقیق در شیمی کوانتومی در نظر گرفته نشد.

### ۱-۳-۴ روش های آغازین<sup>۲</sup>

برخلاف روش های مکانیک مولکولی یا روش های نیمه تجربی در محاسبات خود از پارامترهای تجربی استفاده نمی کنند. در عوض محاسبات آنها متکی بر قوانین مکانیک کوانتایی می باشد. تعداد محدودی از ثابت های فیزیکی نظیر سرعت نور، جرم، بار الکترون ها و هسته و ثابت پلانک با این روش قابل محاسبه می باشند. روش های محاسبات آغازین، معادلات شرودینگر را با در نظر گرفتن یک دسته از تقریب های ریاضی حل می کند. ساده ترین محاسبات آغازین محاسبه ی هارتری فاک<sup>۳</sup> است. الکترون های موجود در سیستم توسط سایر الکترون هایی که در سیستم حضور دارند تحت تاثیر قرار می گیرد. برهمکنش موجود بین الکترون ها در سیستم های کوانتومی همبستگی الکترونی<sup>۴</sup> نامیده می شود [۵] که مقدار این همبستگی در روش آغازین ناچیز است. در محاسبات هارتری فاک محدودیتی وجود دارد که در آن تابع موج ضدمتقارن توسط دترمینان اسلیتر تقریب زده می شود، که در نتیجه برهمکنش کولنی<sup>۵</sup> را که منجر به انرژی الکترونی کل می شود، را شامل نمی شود. این روش معادلات شرودینگر مربوط به سیستم های چند الکترونی را به تعداد زیادی از معادلات ساده تر تک الکترونی تبدیل می کند.

مجموعه روش های پسا-هارتری-فاک<sup>۶</sup> روش های دیگری هستند که در محاسبات آغازین از آنها استفاده می شود. در این روش حل مسئله ی همبستگی الکترونی مورد توجه قرار گرفته است. همبستگی الکترونی می تواند به عنوان اختلال تابع موج هارتری فاک اضافه شود که به آن نظریه ی اختلال مولر پلاست<sup>۷</sup> (MP) گفته می شود. یکی از پرکاربردترین روش های نظریه MP، روش نظریه ی اختلال مرتبه دوم (MP2) است. روش دیگری نیز که در این زمینه به کار می رود نظریه ی اختلال مرتبه چهارم (MP4) است که به لحاظ دقت مناسب تر از روش MP2 است اما به لحاظ زمان بر بودن کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

روش دیگری که مورد استفاده قرار می گیرد روش اثر برهمکنشی آرایشی<sup>۸</sup> (CI) است که مبتنی بر روش وردشی مشابه با روش HF می باشد. صحت بالا در محاسبات از ویژگی های بارز این روش است.

<sup>1</sup> Exchange interactions

<sup>2</sup> Ab-initio

<sup>3</sup> Hartree-Fock

<sup>4</sup> Electron correlation

<sup>5</sup> Coulomb interaction

<sup>6</sup> Post Hartree-Fock

<sup>7</sup> Moller-Plesset perturbation theory

<sup>8</sup> Configuration Interaction

روش خوشه‌ی مزدوج<sup>۱</sup> یا CC روش دیگری بود که در قسمتی ازین پایان نامه از آن استفاده شد. اولین بار این روش در سال ۱۹۸۵ توسط کوستر<sup>۲</sup> و کومل<sup>۳</sup> به عنوان روشی عددی برای توصیف سیستم‌هایی که تعداد الکترون‌های زیادی دارند دارند ارائه شد. محاسبات CC تقریباً همانند محاسبات CI می‌باشد که در آن تابع موج، ترکیب خطی دترمینان‌های زیادی است. البته انتخاب دترمینان در محاسبات CC پیچیده‌تر از روش CI است.

روش‌های نیمه تجربی و محاسبات آغازین در ارزش محاسبات و صحت نتایج با یکدیگر اختلاف دارند. محاسبات نیمه تجربی کم هزینه بوده و توصیف کیفی از سیستم‌های مولکولی ارائه می‌دهند و پیشگویی‌های کمی نسبتاً درستی از انرژی و ساختار سیستم‌هایی که پارامترهای خوبی از آنها وجود دارد ارائه می‌کنند. برعکس، محاسبات آغازین پیشگویی کمی بسیار خوبی را برای تعداد زیادی از سیستم‌ها ارائه می‌کنند.

### ۵-۱ مجموعه‌های پایه<sup>۴</sup>

برای یک تابع موج مولکولی، اوربیتال‌های الکترونی اتم‌های سازنده ایجاد یک سری از توابع پایه را می‌کند که خود این اوربیتال‌های اتمی هم می‌توانند توسط گونه‌های مختلفی از توابع ریاضی بیان شوند. هر مجموعه توابع تک الکترونی می‌تواند یک مجموعه‌ی پایه در روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی باشد. از آن جا که مجموعه‌های پایه بزرگتر محدودیت‌های کمتری بر مکان الکترون در فضا دارند، اوربیتال‌ها را به صورت دقیق‌تری توصیف می‌کند. در مکانیک کوانتومی احتمال یافتن الکترون در هر ناحیه از فضا وجود دارد و در نتیجه برای به دست آوردن جواب‌های دقیق‌تر باید در سطح توابع از مجموعه پایه‌های نامحدود استفاده کرد. یک مجموعه از اوربیتال‌های اتمی دقیق، اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO)، هستند که رابطه آن بر اساس تابع موج هیدروژن نوشته می‌شود:

$$X_{sto}(r) \cong ce^{-\alpha r} \quad (۸-۱)$$

تابع ارائه شده توسط اسلیتر فقط شامل هارمونیک‌های کروی (واقع در عبارت  $c$ ) و عبارت نمایی است. مشکل اساسی مربوط است به انتگرال‌گیری از توابع نمایی به خصوص برای اوربیتال‌هایی که روی سه یا چهار اتم مختلف متمرکز شده‌اند. در نتیجه برای حل این مشکل توابع نوع گوسی (GTO) توسط بویس<sup>۵</sup> بصورت زیر معرفی شدند [۹-۶].

$$X_{GTO}(r) = de^{-\alpha r^2} \quad (۹-۱)$$

<sup>1</sup> Coupled Cluster

<sup>2</sup> Coster

<sup>3</sup> Kummel

<sup>4</sup> Basic sets

<sup>5</sup> Boyce

که در آن  $d$  و  $\alpha$  پارامترهای قابل تنظیم‌اند. اما در مورد این توابع هم مشکل وجود دارد و آن این است که این توابع به خوبی STO نشانگر چگالی الکترون در موقعیت واقعی الکترون نیستند. به همین دلیل در اکثر تقریب‌های محاسباتی ساختارهای الکترون، یک ترکیب خطی از توابع STO با چندین اوربیتال نوع گوسی منظور می‌شود. به اوربیتال‌های اصلی نوع گوسی که با اوربیتال‌های نوع اسلیتری ترکیب می‌شوند، اوربیتال‌های منقبض شده STO-nG گفته می‌شود. مجموعه -های پایه در دسته‌های زیر تقسیم بندی می‌شود:

#### ۱-۵-۱ مجموعه پایه کمینه

مجموعه پایه کمینه<sup>۱</sup>، شامل حداقل تعداد توابع پایه از اوربیتال‌های اتمی است که برای توصیف یک سیستم لازم است. بنابراین برای H و He، یک مجموعه پایه حداقل فقط شامل یک اوربیتال 1s و در اتم‌های Li و Ne شامل چهار اوربیتال 1s برای هیدروژن‌ها و سری 1s، 2s، 2p برای کربن است، در نتیجه در کل شامل نه تابع پایه می‌باشد. سری اساسی STO-nG که توسط پاپل و همکارانش<sup>۲</sup> ارائه شدند و از دسته سری‌های اساسی حداقل است که در آنها برای تولید هر تابع STO از n تابع GTO استفاده می‌شود. متداول‌ترین مجموعه پایه STO-nG عبارتند از: STO-3G، STO-4G، STO-6G

#### ۱-۵-۲ مجموعه پایه زتای دوگانه

در یک مجموعه پایه زتای دوگانه<sup>۳</sup> خالص، هر عضو از یک مجموعه پایه حداقل با دو تابع جایگزین می‌شود. در نتیجه در مقایسه با مجموعه پایه حداقل تعداد توابع دو برابر می‌شود. البته در مواردی ممکن است تعداد مجموعه پایه زتای دوگانه، کمی کمتر از دو برابر باشد. با حدوداً دو برابر شدن تعداد توابع، جواب‌های بهتری نسبت به مجموعه‌های پایه حداقل بدست خواهد آمد.

$$N_{DZ} = 2N_O \quad (1-10)$$

$N_{DZ}$ : تعداد اوربیتال‌های حاصله در روش زتای دوگانه

$N_O$ : تعداد کل اوربیتال‌های اتمی

<sup>1</sup> Minimal basis set

<sup>2</sup> Paply and Co-workers

<sup>3</sup> Double Zeta



### ۱-۵-۳ مجموعه پایه زتای سه گانه

در یک مجموعه پایه زتای سه گانه<sup>۱</sup> برای توصیف هر اوربیتال از سه تابع اولیه استفاده می شود.

$$N_{TZ} = 3N_0 \quad (11-1)$$

محاسبات طولانی تر و داده‌هایی با صحت بیشتر از ویژگی‌های این مجموعه می باشد.

### ۱-۵-۴ مجموعه پایه ظرفیتی شکافته

در مجموعه پایه ظرفیتی شکافته<sup>۲</sup>، توابع پایه بیشتری برای هر یک از اوربیتال‌های اتمی لایه والانس در نظر گرفته می شود. به این ترتیب برای هر اوربیتال اتمی پوسته ظرفیتی از دو تابع یا بیشتر و برای هر اوربیتال اتمی پوسته داخلی تنها از یک تابع استفاده می شود.

انواع مجموعه پایه‌های ظرفیتی شکافته، به نسبت تعداد توابعی که برای اوربیتال‌های والانس و اوربیتال‌های درونی در نظر گرفته می شود از هم متمایز می شوند. این مجموعه‌های پایه نشان می دهد هر اوربیتال اتمی پوسته داخلی با یک تابع مرکب که خود از L تابع اولیه GTO ساخته شده است توصیف می شود. در حالی که اوربیتال‌های لایه والانس با X تابع مرکب توصیف می شوند که اولی از M تابع اولیه گوسی، دومی از N تابع گوسی و ... تشکیل شده است. متداول ترین مجموعه پایه‌ها عبارتند از:

6-31G، 6-21G، 4-31G، 3-21G. بعنوان مثال به کار گیری سری اساسی 6-21G نشان می دهد که اوربیتال‌های اتمی پوسته داخلی شامل یک تابع گوسی منقبض شده است که از ترکیب خطی شش تابع گوسی اولیه بدست می آید و لایه ظرفیتی شامل یک تابع گوسی منقبض شده متشکل از دو تابع گوسی از نوع اولیه است [۱۰].

### ۱-۵-۵ مجموعه پایه قطبیده

در ساختار مولکول‌ها، اوربیتال‌های واقع بر یک اتم به علت جاذبه هسته دیگر تغییر شکل می دهد. بنابراین هسته‌های دیگر باعث قطبش چگالی الکترون نزدیک هسته‌ها می شوند. برای در نظر گرفتن پدیده قطبش اوربیتال‌ها، توابع اساسی با عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای بالاتر اضافه می شود. این توابع پایه اضافه شده، توابع قطبیده<sup>۳</sup> نام دارد که معمولاً آنها را به عنوان GTO اولیه، نه منقبض، به توابع قبلی اضافه می شوند.

### ۱-۵-۶ مجموعه پایه نفوذی

در گونه‌هایی که چگالی الکترونی در آنها بصورت خاص و معمولاً خارج از ملکول توزیع می شوند (آنیونها، مولکول‌های دارای جفت الکترون غیرپیوندی و حالت‌های برانگیخته)، از بعضی توابع اصلی که بیشتر به سمت خارج

<sup>1</sup> Triplet-Zeta

<sup>2</sup> Valance Split

<sup>3</sup> Polarised

توزیع شده‌اند استفاده می‌شود. این به معنای استفاده از GTO اولیه با نماهای کوچک است. این توابع اصلی افزودنی، توابع نفوذی<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند که بطور طبیعی به صورت GTO اولیه اضافه می‌شوند. سری‌های اساسی نفوذی معمولاً برای محاسبات الکترون خواهی، هسته خواهی و سد انرژی‌های چرخش در آنیونها استفاده می‌شوند. اضافه شدن توابع گوسی نفوذی از نوع P، S به اتمهای سنگین‌تر از هیدروژن با یک علامت (+) نشان داده می‌شوند مثل 3-21+G افزودن توابع نفوذی بیشتر، هم به هیدروژن و هم به اتمهای سنگین‌تر با دو (++) نشان داده می‌شوند.

---

<sup>1</sup> Diffuse

## فصل دوم

### روش ها

اگرچه معادله‌ی شرودینگر منبع اصلی بسیاری از اطلاعات مکانیک کوانتومی درباره مولکول‌ها می‌باشد، اما ماهیت ریاضی گون آن باعث شده است که درک متقابلی بین شیمی کلاسیک و مکانیک کوانتوم وجود نداشته باشد. در واقع بسیاری از مفاهیم شیمی هستند که توسط مکانیک کوانتوم تایید نمی‌شوند و همچنین مفاهیم زیادی از مکانیک کوانتوم که برای شیمی دانان قابل استفاده نیستند. بنابراین تلاش‌های زیادی برای ایجاد ارتباطی بین شیمی کلاسیک و مکانیک کوانتوم انجام شد. یکی از مهمترین تلاش‌ها در این راستا نظریه‌ی ریچارد بیدر<sup>۱</sup> تحت عنوان نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها بود [۱۱]. در این فصل به بیان برخی از مقدمات نظریه QAIM که در این پایان نامه استفاده شده است می‌پردازیم.

### ۱-۲ نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها

نظریه‌ی DFT بیانگر آن است که همه‌ی ویژگی‌های ماده به یک کمیت اسکالر یعنی چگالی الکترون حالت پایه آن  $\rho(r)$  بستگی دارد. بیدر با الهام از این قضیه راهکاری را پیشنهاد کرد که بتوان ویژگی‌های اتم‌ها در مولکول‌ها و پیوند بین آنها را از توپولوژی<sup>۳</sup> چگالی الکترونی به دست آورد. در روش QAIM یک اتم به صورت یک سیستم باز تعریف

---

<sup>1</sup> Richard Bader

<sup>2</sup> Quantum theory of Atoms in Molecules (QAIM)

<sup>3</sup> Topology

می شود که می تواند انرژی و چگالی الکترونی اش را که در فضای سه بعدی مستقر شده، به اشتراک بگذارد و این سرآغاز تشکیل یک پیوند است. محاسبه چگالی الکترون هم به صورت محاسباتی و هم به شکل تجربی (از روش پراش اشعه ی ایکس) امکان پذیر است [۱۲].

## ۲-۲ چگالی الکترون

در مکانیک کوانتوم، چگالی الکترونی ابزاری است که احتمال یافتن الکترون در اطراف یک نقطه فرضی را توضیح می دهد. چگالی الکترونی یک کمیت اسکالر است و به سه متغیر فضایی وابسته است و با  $\rho(r)$  نمایش داده می شود. چگالی الکترونی برخلاف تابع موج قابل مشاهده است و از روش پراش اشعه ی  $X$  اندازه گیری می شود. اگرچه در ک چگالی الکترونی از تابع موج، به دلیل تقریب بورن-اوپنهاইمر آسان تر است اما در شیمی کوانتوم  $\rho$  نسبت به تابع موج، انرژی و شکل مولکول توجه کمتری را جلب کرده است که این موضوع ناشی از ظاهر سطحی آن است. چگالی بوسیله نرمالیزه کردن تابع موج  $N$  الکترون، که به  $4N$  متغیر ( $3N$  متغیر فضایی و  $N$  متغیر اسپینی) وابسته است به دست می آید. چگالی الکترونی مرتبط با تابع موج  $N$  الکترون نرمالیزه شده توسط رابطه زیر بیان می شود:

$$\rho(r) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_2 \dots \int dr_N |\Psi(r, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 \quad (1-2)$$

## ۳-۲ توپولوژی چگالی الکترونی

به منظور تحلیل چگالی الکترونی که کمیتی کلیدی در نظریه اتم ها در مولکول ها است از توپولوژی آن استفاده می شود. توپولوژی یکی از زمینه های مهم ریاضیات است که از پیشرفت مفاهیمی از هندسه و تئوری مجموعه ها به دست می آید. ویژگی های توپولوژیکی چگالی الکترونی بوسیله گرادیان چگالی الکترونی ( $\nabla\rho$ ) به دست می آید. گرادیان یک تابع کمیتی برداری است که جهت آن به سمت افزایش مقدار آن تابع می باشد. چگالی الکترونی را می توان به عنوان یک میدان اسکالر سه بعدی در فضای حقیقی در نظر گرفت. توپولوژی یک میدان اسکالر نظیر چگالی، براساس نقاط بحرانی<sup>۱</sup> آن تعیین می شود. منظور از نقاط بحرانی نقاطی است که در آن گرادیان چگالی الکترونی  $\nabla\rho(r)=0$  باشد. هریک از نقاط بحرانی با دو عدد به صورت  $(r,s)$  معرفی می شود که  $r$  ویژه مقادیرهای غیرصفر ماتریس هسین و  $s$  جمع جبری

<sup>1</sup> Critical Points