





دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc »

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان :

تأثیر مولکولهای HF و HCl در پیوندهای هیدروژنی (C-H...X)

در مولکول استیلن

استاد راهنما :

دکتر عبدالحکیم پنق

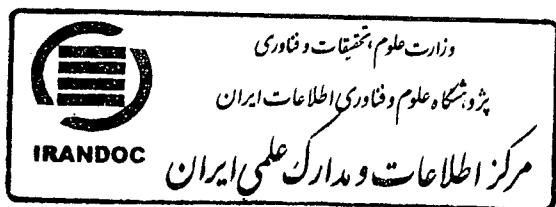
استاد مشاور :

دکتر مجید مظفری

نگارش :

علی اصغر بهمنی

زمستان ۱۳۸۹



ب

۱۵۸۰۸۸

۱۳۹۰/۴/۱ A



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت کارشناسی ارشد «M.Sc»

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان :

تأثیر مولکولهای HF و HCl در پیوندهای هیدروژنی (C-H...X)

در مولکول استیلن

نگارش :

علی اصغر بهمنی

زمستان ۱۳۸۹

۱. دکتر عبدالحکیم پنق

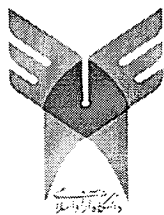
۲. دکتر مجید مظفری

۳. دکتر فرامرز طیاری

۴. دکتر بهزاد چهکنی

هیات داوران :

۱۳۹۰ / ۳ / ۸



بسمه تعالی

تعهد نامه اصالت رساله پایان نامه

اینجانب حامد قربان پور دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته در رشته شیمی فیزیک که در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۱۴ از پایان نامه خود تحت عنوان "تأثیر مولکولهای HF و HCl در پیوندهای هیدروژنی (C-H...X) در مولکول استیلن" با کسب نمره ۱۷/۰۶ و درجه عالی دفاع نموده ام بدین وسیله متعهد می شوم:

(۱) این پایان نامه /رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و...) استفاده نموده ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده ام.

(۲) این پایان نامه /رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

(۳) چنانچه بعد از فراغت تحصیل، قصد استفاده و هر گونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و... از این پایان نامه داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

(۴) چنانچه در هر مقطعی زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با این جانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

علی اصغر بهمنی
امضاء و تاریخ
۱۳۸۹/۰۹/۰۴

سپاسگذاری

اکنون که این مختصر به خواست خداوند منان بعنوان پایان نامه تحصیلی اینجانب در دوره کارشناسی ارشد شیمی به اتمام رسیده است ، به مصداق حدیث نورانی « من علمنی صرفاً فقد صیرنی عبدا » بر خود لازم می دانم از تمامی بزرگوارانی که اینجانب را در انجام این پروژه یاری نمودند سپاسگزاری نمایم ، در این میان بیش از دیگران مدیون استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر عبدالحکیم پنق هستم که مسئولیت راهنمایی اینجانب را عهده دار بوده و به کلیه مراحل تدوین پایان نامه نظارت نموده اند. از اینرو خالصانه ترین سپاسهای خویش را به محضرشان تقدیم می دارم. همچنین از استاد گرامی جناب آقای دکتر مجید مظفری که بعنوان استاد مشاور در این پروژه زحمات زیادی متحمل شده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به :

« صالحان راهنما و فرهیختگان بی مدعا »

تقدیم به پدر و مادر گرامی و همسر عزیزم که با صبر و تحمل ، زحمات بی شائبه و یاری خود در کلیه مراحل همواره مشوق و یار و مددکار من بوده و هستند.

تقدیم به دایی و زن دایی (پدرخانم و مادر خانم) عزیزم که توصیه های گرانقدرشان چراغی بوده و هست فراروی راهم. و تقدیم به پسر ، پوریا.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	چکیده
۲.....	مقدمه
فصل اول : برهمکنش های بین مولکولی	
۳.....	۱-۱. طبقه بندی برهمکنش های بین مولکولی.....
۸.....	۲-۱. انواع برهمکنش های بین مولکولی.....
۹.....	۱-۲-۱. برهمکنش های الکترواستاتیک مستقیم.....
۹.....	۱-۱-۲-۱. حالت عمومی.....
۱۰.....	۲-۱-۲-۱. ممان چندقطبی.....
۱۸.....	۲-۲-۱. برهمکنش های رزونانسی.....
۱۹.....	۳-۲-۱. برهمکنش های قطبی.....
۲۰.....	۱-۳-۲-۱. برهمکنش های القایی.....
۲۱.....	۲-۳-۲-۱. برهمکنش های پراکندگی.....
۲۲.....	۴-۲-۱. برهمکنش های تبادلی.....
۲۲.....	۵-۲-۱. برهمکنش های تأخیری.....
۲۳.....	۶-۲-۱. برهمکنش های نسبیته (الکترومغناطیسی).....
۲۴.....	۷-۲-۱. برهمکنش های بین اجسام ماکروسکوپی.....
۲۶.....	۳-۱. پیوندهای هیدروژنی.....
۲۷.....	۱-۳-۱. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی.....
۲۸.....	۲-۳-۱. پیوندهای هیدروژنی معمول و غیرمعمول.....
فصل دوم : روشهای شیمی محاسباتی	
۳۳.....	۱-۲. مقدمه.....
۳۳.....	۲-۲. مکانیک مولکولی.....
۳۴.....	۳-۲. مکانیک کوانتومی.....
۳۴.....	۱-۳-۲. روشهای نیمه تجربی.....
۳۵.....	۲-۳-۲. روشهای آغازین.....
۳۵.....	۱-۲-۳-۲. روش میدان خودسازگار (SCF) هارتری-فاک.....
۳۷.....	۲-۲-۳-۲. روشهای فوق هارتری-فاک.....
۳۷.....	۱-۲-۳-۲. نظریه خوشه های جفت شده (CC).....
۳۸.....	۲-۲-۳-۲. روش برهمکنش آرایشها (CI).....
۳۹.....	۳-۲-۳-۲. نظریه اختلال مولر-پلست (MP).....
۴۰.....	۳-۳-۲. روش تنوری تابعیت چگالی.....

۴۲.....	DFT + U روش ۱-۳-۳-۲
۴۴.....	۴-۲. سری پایه
۴۵.....	۱-۴-۲. سری پایه حداقل (مینیمم)
۴۶.....	۲-۴-۲. سری پایه ظرفیتی شکافته split valence
۴۶.....	۳-۴-۲. سری پایه Correlation Consistent Polarized Valence
۴۶.....	۵-۲. نظریه اتمها در مولکولها (AIM)
۵۰.....	۱-۵-۲. ماتریس Laplacian, Ellipticity, Hessian
۵۱.....	۲-۵-۲. طبقه بندی نقاط بحرانی
۵۲.....	۳-۵-۲. معیارهایی برای تشخیص پیوند هیدروژنی با استفاده از نظریه AIM
	فصل سوم: روشهای محاسبه و تحلیل نتایج
۵۵.....	۱-۳. انتخاب سری های پایه و روش مناسب
۵۵.....	۲-۳. بهینه سازی ساختارها
۷۲.....	۳-۳. محاسبه انرژی برهمکنش (بدون BSSE و با تصحیح BSSE)
۷۵.....	۴-۳. بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از نظریه AIM در کمپلکس های $C_2H_2 \dots (HCl)_{n=1-6}$ و $C_2H_2 \dots (HF)_{n=1-6}$
۹۰.....	۵-۳. تحلیل NBO
۹۰.....	۶-۳. نتایج آنالیز NBO
۹۷.....	۷-۳. انتقال بار
	فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۱.....	نتیجه گیری
۱۰۲.....	پیشنهادات
	منابع و مأخذ
۱۰۳.....	فهرست منابع فارسی
۱۰۴.....	فهرست منابع غیرفارسی
۱۰۷.....	چکیده انگلیسی

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۱۴.....	جدول ۱-۱:
۲۱.....	جدول ۲-۱:
۵۸.....	جدول ۱-۳:
۷۳.....	جدول ۲-۳:
۷۵.....	جدول ۳-۳:
۷۶.....	جدول ۴-۳:
۷۷.....	جدول ۵-۳:
۷۸.....	جدول ۶-۳:
۷۹.....	جدول ۷-۳:
۸۰.....	جدول ۸-۳:
۹۱.....	جدول ۹-۳:
۹۲.....	جدول ۱۰-۳:
۹۳.....	جدول ۱۱-۳:
۹۴.....	جدول ۱۲-۳:
۹۵.....	جدول ۱۳-۳:
۹۶.....	جدول ۱۴-۳:

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	۱-۱. شکل:
۱۳	۲-۱. شکل:
۱۷	۳-۱. شکل:
۲۶	۴-۱. شکل:
۲۸	۵-۱. شکل:
۲۹	۶-۱. شکل:
۲۹	۷-۱. شکل:
۳۰	۸-۱. شکل:
۳۱	۹-۱. شکل:
۳۱	۱۰-۱. شکل:
۳۲	۱۱-۱. شکل:
۴۷	۱-۲. شکل:
۴۸	۲-۲. شکل:
۴۹	۳-۲. شکل:
۴۹	۴-۲. شکل:
۵۶	۱-۳. شکل:
۵۷	۲-۳. شکل:
۵۹	۳-۳. شکل:
۶۰	۴-۳. شکل:
۶۱	۵-۳. شکل:
۶۲	۶-۳. شکل:
۶۳	۷-۳. شکل:
۶۴	۸-۳. شکل:
۶۵	۹-۳. شکل:
۶۶	۱۰-۳. شکل:
۶۷	۱۱-۳. شکل:
۶۸	۱۲-۳. شکل:
۶۹	۱۳-۳. شکل:
۷۰	۱۴-۳. شکل:
۷۱	۱۵-۳. شکل:
۷۳	۱۶-۳. شکل:

٧٤.....	شکل: ١٧-٣
٨٢.....	شکل: ١٨-٣
٨٣.....	شکل: ١٩-٣
٨٤.....	شکل: ٢٠-٣
٨٥.....	شکل: ٢١-٣
٨٦.....	شکل: ٢٢-٣
٨٧.....	شکل: ٢٣-٣
٨٨.....	شکل: ٢٤-٣
٨٩.....	شکل: ٢٥-٣
٩٧.....	شکل: ٢٦-٣
٩٨.....	شکل: ٢٧-٣
٩٩.....	شکل: ٢٨-٣
١٠٠.....	شکل: ٢٩-٣

چکیده

در این پروژه تأثیر مولکول های $(\text{HF})_{n=1-6}$ و $(\text{HCl})_{n=1-6}$ در پیوندهای هیدروژنی $(\text{C-H}\dots\text{X})$ در مولکول استیلین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. ساختارهای فوق با استفاده از نرم افزار گوسین بهینه شدند و انرژی برهمکنش بین استیلین و مولکول های HF و HCl در دو حالت بدون در نظر گرفتن خطای BSSE و با تصحیح BSSE محاسبه گردید. نتایج نشان داد که در هر دو حالت فوق با افزایش تعداد مولکول های HF یا HCl انرژی برهمکنش افزایش می یابد (به غیر از کمپلکس های $\text{C}_2\text{H}_2\dots(\text{HF})_{n=6}$ و $\text{C}_2\text{H}_2\dots(\text{HCl})_{n=6}$). سپس پیوندهای هیدروژنی $(\text{C-H}\dots\text{X})$ با استفاده از نظریه اتمها در مولکول ها (AIM) و آنالیز اوربیتال پیوندهای طبیعی (NBO)، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که در این حالت افزایش مولکول های HF یا HCl ، سبب قوی تر شدن پیوندهای هیدروژنی $(\text{C-H}\dots\text{X})$ می گردد. به غیر از موارد $n=2,6$ در کمپلکس های $\text{C}_2\text{H}_2\dots(\text{HF})_{n=2,6}$ و مورد $n=2$ در کمپلکس $\text{C}_2\text{H}_2\dots(\text{HCl})_{n=2}$.

مقدمه

رفتار جهان فیزیکی توسط نیروهای بین ذرات کنترل می شود. این نیروها باید آنقدر قوی باشند تا پایداری سیستم ها را تضمین نمایند اما نه آنقدر که مانع انجام واکنش گردند. بطور مثال می دانیم که در سیستم های بیولوژیکی مولکول ها باید آنقدر پایدار باشند تا وجود داشته باشند و آنقدر ناپایدار باشند تا به روش مخصوص تغییر کنند.

نیروهای درگیر در شیمی الزاماً الکترواستاتیک اند. یکی از این نیروها پیوند هیدروژنی است. از نظر تاریخی پیوند هیدروژنی اولین بار توسط ورنر^۱ در سال ۱۹۰۲ در بررسی ساختمان NH_4OH کشف شد.

به دلیل اهمیت فوق العاده زیاد و نقش حیاتی پیوند هیدروژنی در اغلب سیستم های طبیعی اعم از بیوشیمیایی، بیولوژیکی و شیمیایی عنوان بسیاری از تحقیقات پی گیر و روز افزون، خواه مستقیم و خواه غیر مستقیم به پیوندهای هیدروژنی اختصاص یافته است. بطور مثال نقش پیوند هیدروژنی در ساختمان DNA، ساختمان دو گانه و سه گانه پروتئین ها و ساختمان قندها و ... بر همه آشکار است [۱].

بر همین اساس بر آن شدیم تا در این پروژه تأثیر مولکول های $(\text{HF})_{n=1-6}$ و $(\text{HCl})_{n=1-6}$ را در پیوندهای هیدروژنی $(\text{C-H}\dots\text{X})$ در مولکول استیلن مورد بررسی و مطالعه قرار دهیم.

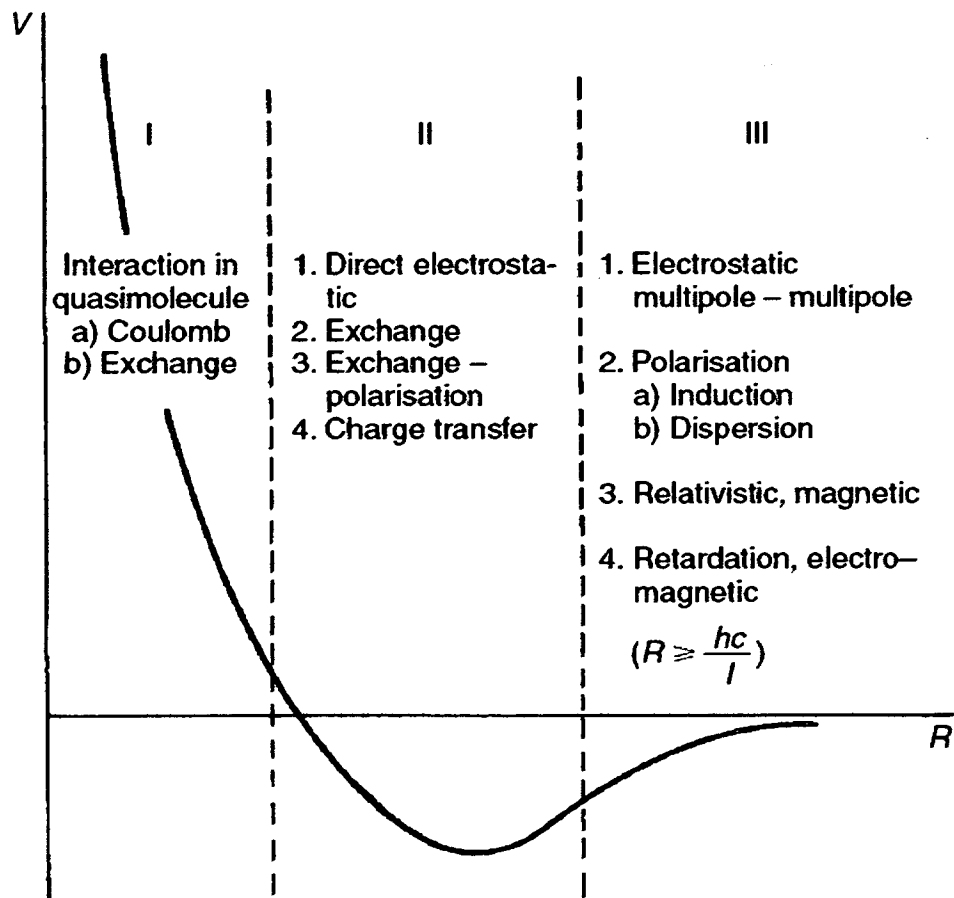
^۱ Werner

فصل اول

برهمکنش های بین مولکولی

۱-۱ طبقه بندی عمومی برهمکنش های بین مولکولی

طبقه بندی برهمکنش های بین مولکولی به فاصله برهمکنش کننده ها وابسته است. بنابراین باید در نظر داشت که تمام برهمکنش های بین مولکولی دارای ماهیت فیزیکی هستند. طبقه بندی برهمکنش های بین مولکولی در شکل ۱-۱ نمایش داده شده اند.



شکل (۱-۱). طبقه بندی برهمکنش های بین مولکولی

- برای یک برهمکنش، سه ناحیه بر اساس فاصله جدایی بین گونه طبقه بندی می شوند. این سه ناحیه عبارتند از:
- ۱- ناحیه ای که دارای برد کوتاهی است و پتانسیل ماهیتاً دفع کننده دارد و تبادل الکترونی به دلیل همپوشانی لایه های الکترونی خارجی غالب هستند.
 - ۲- ناحیه ای که دارای برد متوسط می باشد و دارای نقطه حدافل و اندروالسی می باشد که نتیجه توازن نیروهای جاذبه و دافعه است.
 - ۳- ناحیه ای که دارای برد طولانی است و تبادل الکترونی ناچیزی دارد و نیروهای بین مولکولی جاذبه هستند.

ناحیه I:

در این منطقه تئوری اختلال¹ (PT) برای محاسبات برهمکنش های بین مولکولی کاربردی ندارد و تا اندازه ای اتمها و مولکول های برهمکنش کننده حالت انفرادی خودشان را از دست می دهند زیرا همپوشانی زیادی در لایه الکترونی خارجی دارند. از روش وردشی (تغییر) که در محاسبات مولکولی کاربرد دارد می توان برای محاسبات انرژی کل سیستم های برهمکنش کننده استفاده کرد. انرژی بر همکنش از اختلاف دو انرژی به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - \sum_{a=1}^n E_a \quad (1-1)$$

که در آن E_a انرژی یک سیستم تنها است (مولکول یا اتم) و E_{tot} انرژی کل سیستم می باشد. در این ناحیه ما می توانیم تنها دو نوع انرژی برهمکنش را جدا کنیم:

انرژی برهمکنش کولنی (E_{coul}) و انرژی برهمکنش تبدلی (E_{exch})، اگر ما برای تمام انتگرالهای تبادل یا همپوشانی چگالی الکترونی صفر را قرار دهیم، E_{coul} بدست می آید، سپس انرژی تبدلی بصورت تفاضل زیر تعریف می شود.

$$E_{\text{exch}} = E_{\text{int}} - E_{\text{coul}} \quad (2-1)$$

ناحیه II:

در این ناحیه دو نیروی جاذبه و دافعه وجود دارند و باعث حدافل انرژی پتانسیل بین مولکولی شده و سبب پایداری سیستم می شوند.

¹ Perturbation Theory

روش اختلال استاندارد رایلی شرویدینگر و بریلوین-ویلگنز^۱ جهت در نظر گرفتن تابع موج مرتبه صفر از طریق حاصل ضرب ساده توابع موج اتم های (مولکول های) برهمکنش کننده توسعه یافته است. این ناحیه دارای برد متوسط بوده و برای تابع موج نامتقارن مرتبه صفر در نظر گرفته شده است. این روش منجر به تغییرات اساسی در روش اختلال استاندارد (PT) گردیده که این رهیافت توسعه یافته، نظریه اختلال تطبیق تقارن^۲ (SAPT) نامیده می شود. انرژی تبادل تنها در مرتبه اول SAPT بصورت مجزا می باشد. جداسازی E_{int} بصورت سری های اختلالی را می توان بصورت زیر نوشت:

$$E_{int} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \left[\varepsilon_{ind}^{(n)} + \varepsilon_{disp}^{(n)} \right] + \sum_{n=3}^{\infty} \varepsilon_{ind,disp}^{(n)} \quad (3-1)$$

ε_{el} انرژی برهمکنش الکترو استاتیک بین دو یا چند سیستم باردار می باشد. e_{exch} همان انرژی تبادل در مرتبه اول نظریه اختلال (PT) است و در واقع نتیجه اصل پائولی که مربوط به پاد متقارن بودن توابع موج است می باشد. به خاطر پاد متقارن سازی، احتمال قرار گرفتن الکترونها در اتمها یا مولکول های برهمکنش کننده وجود دارد، بطوری که آنها نامستقر هستند. این یک تأثیر ویژه مکانیک کوانتومی است. بنابراین برهمکنش تبدلی تنها در چهار چوب مکانیک کوانتومی است و معادل کلاسیکی آن وجود ندارد. در مرتبه های دوم و بالاتر SAPT اثرات تبادل از انرژی قطبش قابل جداسازی نیستند. در فرمول بندی های مختلف SAPT، پارامترهای گوناگونی برای انرژی تبادل - قطبش $\varepsilon_{pol,exch}$ بکار برده شده است.

^۱Rayleigh-Schrodinger and Brillouin-Wigner

^۲Symmetry Adapted Perturbation Theory

ناحیه III :

در این ناحیه اثرات تبادلی در نظر گرفته نمی شود و معمولاً برای $R \geq 15a_0$ معتبر می باشد. انواع برهمکنش های بین مولکولی در قالب نظریه اختلال استاندارد رایلی - شرودینگر طبقه بندی می شوند. در مرتبه دوم نظریه اختلال (PT)، انرژی قطبش به انرژی القایی $\epsilon_{ind}^{(2)}$ و انرژی پراکندگی $\epsilon_{disp}^{(2)}$ تفکیک می شود.

در مراتب بالاتر اختلال، بعضی جمله های ترکیبی $(\epsilon_{ind \cdot disp})$ که نتیجه جفت شدگی انرژی های القایی و پراکندگی می باشد، ظاهر می شوند. در مرتبه سوم اختلال (PT)، $\epsilon_{ind \cdot disp}^{(3)}$ توسط جزئیورسکی¹ تحلیل و بررسی شده است. بنابراین در فاصله هایی که اثرات تبادل ناچیز است، بسط اختلالی (PT) را می توانطبق رابطه ۱-۳ نشان داد.

عملگرهای برهمکنش قابل بسط به صورت سری های چند قطبی می باشند. در نتیجه $\epsilon_{el}^{(1)}$ ، نشان دهنده انرژی الکترواستاتیکی چند قطبی - چند قطبی است. در فاصله های نسبتاً زیاد، تنها جمله اول بسط چند قطبیه جهت توصیف برهمکنش کافی است. انرژی الکترواستاتیکی $\epsilon_{el}^{(1)}$ با عبارت کلاسیکی بیان می شود، اما ممان دو قطبی باید با چگالی الکترونی مولکولی (اتمی) محاسبه شود. مفهوم فیزیکی انرژی القایی $(\epsilon_{ind}^{(2)})$ با فیزیک کلاسیکی آن معادل است. انرژی پراکندگی یک پدیده مکانیک کوانتومی محض است. این انرژی از تغییرات لحظه ای چگالی الکترونی ایجاد می گردد. توزیع لحظه ای چگالی الکترونی منجر به ممان دو قطبی متوسط غیر صفر می شود، حتی اگر ممان دو قطبی دائمی مولکول صفر باشد (مولکول های غیر قطبی، گازهای نجیب). همچنین توزیع چگالی الکترونی سبب ایجاد ممان دو قطبی لحظه ای و یا چند قطبی شدن مولکول های دیگر می شود. در مرتبه دوم نظریه اختلال (PT) بسط چند قطبی انرژی پراکندگی $\epsilon_{disp}^{(2)}$ معمولاً بصورت زیر نشان داده می شود.

$$\epsilon_{disp}^{(2)} = -\sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n} \quad (4-1)$$

برای اتمها، جمع معادله فوق تنها توان های زوج می باشد. در حالی که در هر مورد انرژی برهمکنش بین مولکولی ممکن است شامل توانهای فرد نیز باشد. ضریب C_n که ضریب پراکندگی نامیده می شود برای محاسبه آن از روشهای مکانیک کوانتومی استفاده می شود. در مرتبه های بالاتر نظریه اختلال (PT) تفسیر جمله های مختلف در معادله (۱-۳) خیلی پیچیده است. برهمکنشهای مغناطیسی در همه فاصله ها وجود دارند اما در ناحیه I و II اغلب آنها در

¹ Jeziorski

مقایسه با برهمکنش های الکترواستاتیک ناچیز هستند. به عبارت دیگر برهمکنش های مغناطیسی با اندازه گیری شکافت سطوح انرژی در میدان مغناطیسی با روشهای پیشرفته، تشدید پارا مغناطیسی الکترونها و هسته ها شناخته می شود.

در برخی موارد خاص برهمکنشهای مغناطیسی در فاصله های نسبتاً زیاد، بیشترین مقدار را دارند. این مورد، حالتی است که مولکول غیر قطبی دارای ممان چهار قطبی به عنوان اولین جمله غیر صفر در چند قطبیهها بوده و در حالت پایه دارای اسپین الکترونی کل مخالف صفر است ($S \neq 0$).

در این نوع مولکولها وابستگی مسافت در جمله اول بسط چند قطبی برای انواع برهمکنش های الکترو استاتیکی به صورت زیر می باشد:

$$\sim \frac{1}{R^5} \quad \text{(برهمکنش های چهار قطبی - چهار قطبی) } \varepsilon_{el}^{(1)} \text{ در انرژی الکترواستاتیک}$$

$$\sim \frac{1}{R^6} \quad \text{(برهمکنش های دو قطبی - دو قطبی) } \varepsilon_{disp}^{(2)} \text{ در انرژی پراکندگی}$$

$$\sim \frac{1}{R^8} \quad \text{(برهمکنش های دو قطبی - چهار قطبی) } \varepsilon_{ind}^{(2)} \text{ در انرژی القایی}$$

برهمکنش های اسپین - اسپین مغناطیسی دارای اثر نسبیتی بوده و رفتار فاصله ای دو قطبی - دو قطبی دارند. این

عبارت متناسب با $\sim \frac{\alpha^2}{R^3}$ بوده و $\alpha = 1/137$ ، ثابت فوق ساختاری است. هر چند که α^2 کوچک است ولی ثابت شده

است که برهمکنش های مغناطیسی با افزایش فاصله بین مولکولی غالب می شوند.

عبارت توضیح داده شده برای مولکول های اکسیژن جذب شده روی سطوح مختلف مشاهده شده است. مولکول

اکسیژن دو اتمی، مانند تمام مولکول های دو اتمی جور هسته ممان دو قطبی ندارد. و اسپین الکترونی کل برابر $S = 1$

است. در فاصله هایی که زمان پراکندگی بر همکنش R/C ، که برابر با مرتبه میانگین زمانی انتقال الکترونی می باشد،

متناسب با \hbar/I_1 باشد (I_1 نخستین پتانسیل یونش می باشد)، $R \sim \hbar c/I$ ، اثر تأخیری بوده و باید در محاسبات در

نظر گرفته شود. به طور معمول، این اثر در فواصل بیشتر از ۵۰۰ بور ($R \gg 500$) رضایت بخش می باشد.

در نظر گرفتن اثر تأخیری در نظریه انعقاد حلالهای کلئیدی با اهمیت است، بطوری که برهمکنش بین بخشهای ماکروسکوپی باید محاسبه شود. در بعضی حالتها، جمله لاندن^۱ برای برهمکنش های پراکندگی $1/R^6 \sim$ باید با جمله

$$\text{کاسیمیر- پولدر}^۲ \frac{1}{R^7} \text{ جایگزین شود.}$$

طبقه بندی برهمکنش های بین مولکولی که در متن قبل ارائه شده در گستره وسیعی بصورت اختیاری می باشد، بطوری که تمامی آنها بر اساس شرح نظریه اختلال بوده و برخی سئوالات مانند زیر از آن ناشی می شود.

آیا هر تقسیم بندی از نیروها دارای مفهوم فیزیکی است؟

خوشبختانه جواب چنین سئوالی مثبت است. نمایش انرژی برهمکنش بصورت مجموع اجزاء مختلف اجازه می دهد که جمله های با بیشترین سهم در محدوده مورد نظر را جدا کرد. هر جمله در سری برهمکنش های الکترواستاتیکی چند قطبی یا پراکندگی یک مفهوم فیزیکی دارد و مقدار برهمکنش های چند قطبی، مربوط به ممان چند قطبی می باشد. نیروهای پراکندگی و القائی متناسب با قطبش پذیری مولکولی است. این کمیتهای فیزیکی را می توان از آزمایشات بدست آورد، بطوری که هر جمله به خواص فیزیکی واقعی مولکول ها یا اتمها مربوط می باشد [۳].

۱-۲ انواع برهمکنش های بین مولکولی

برهمکنش های بین مولکولی از نظر دیدگاه کیفی شامل ۷ گروه به شرح ذیل می باشند که در ادامه این فصل به تشریح هر کدام خواهیم پرداخت.

۱-۲-۱ برهمکنش های الکترواستاتیک مستقیم

۱-۲-۲ برهمکنش های رزونانسی

۱-۲-۳ برهمکنش های قطبشی

۱-۲-۴ برهمکنش های تبدلی

۱-۲-۵ برهمکنش های تأخیری

۱-۲-۶ برهمکنش های نسبیتی

^۱London

^۲Kasimir-Polder