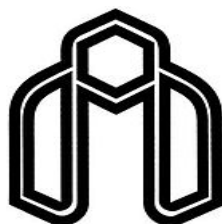


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

بررسی نظری برهم کنش لیگاند ۲،۱- بیس (۲- پیریدیل متیل تیو) اتان با یون

مس (II)

نگارنده: فرهاد میرزایی

اساتید راهنما

دکتر اسماعیل سلیمانی

دکتر محسن سرگلزایی

دی ۱۳۹۵

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم
آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را سپر بلای
مشکلات و ناملازمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم .

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم
خورشیدی شدی و از روشنایی ات جان گرفتم و در ناامیدی ها نازم را
کشیدی و لبریزم کردی از شوق
اکنون حاصل دستان خسته ات رمز موفقیتم شد
به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد

و تو ای مادر، ای شوق زیبایی نفس کشیدن
ای روح مهربان هستی ام
تورنگ شادی هایم شدی و لحظه ها را با تمام وجود از من دور کردی و
عمری خستگی ها را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش
پیروزی را به من بچشانی

این هم به برادرم :

به همسفر مهربان زندگیم سینا و نیمای نازنین که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید
هم به آینده چشم می دوزیم. قلبم لبریز از عشق به توست و خوشبختی تو منتهای آرزویم.

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم .

از استادی فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی به عنوان استاد راهنما اول و
همچنین جناب آقای دکتر محسن سرگلزایی به عنوان استاد راهنما دوم که همواره نگارنده را مورد
لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **فرهاد میرزایی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی نظری برهم‌کنش لیگاند ۲،۱-بیس (۲-پیریدیل متیل تیو) اتان با یون مس (II)** تحت راهنمایی **دکتر اسماعیل سلیمانی** متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

فرهاد میرزایی

دی ۱۳۹۵

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

ساختار هندسی بهینه شده، طیف IR و UV-Vis، آنالیز اوربیتال‌های مولکولی مرزی، آنالیز بار مولیکن و پتانسیل الکتروستاتیک مرزی و پارامترهای شیمیایی کوانتومی برای دو کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ و $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) مورد مطالعه قرار گرفت. $\text{L} =$ لیگاند ۴دندانه ۲،۲-بیس(۲-پیریدیل متیل تیو) اتان است. ساختار هندسی بهینه از دو کمپلکس با استفاده از مجموعه پایه های LANL2DZ برای Cu و 6-311G(d,p) برای اتم های S, C, H, Cl, O مورد محاسبه قرار گرفت. آنالیز بار مولیکن نشان میدهند که اتم های حامل بار منفی در نقش هسته دوست و نواحی که دارای بار مثبت است در نقش الکترون دوست عمل می کند. عددهای موجی محاسباتی IR در مقایسه با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد. خصلت سختی، نرمی، اختلاف انرژی، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده با استفاده از محاسبات DFT مورد محاسبه قرار گرفت. انرژی اوربیتال های مولکولی مرزی، طول موج های جذبی، قدرت نوسان گر، طیف جذبی الکترونی محاسباتی برای کمپلکس های هشت وجهی در حلال دی متیل فرمامید و دو هرمی مثلثی در حلال استونیتریل توسط روش TD-DFT تعیین شد و به انقالات بار رخ داده در این کمپلکس ها اشاره شد.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی (DFT)، کمپلکس های مس (II)، خواص ساختاری، فرکانس های ارتعاشی، آنالیز بار مولیکن، پتانسیل الکتروستاتیک، پارامترهای شیمیایی کوانتومی، طیف جذبی الکترونی

فصل اول: شیمی محاسباتی

۱-۱	مقدمه.....	۲
۲-۱	روش های محاسباتی.....	۳
۱-۲-۱	روش های مبتنی بر مکانیک کوانتومی.....	۳
۲-۲-۱	روش های مبتنی بر ساختار الکترونی.....	۴
۱-۲-۲-۱	روش های نیمه تجربی.....	۴
۲-۲-۲-۱	روش های آغازین.....	۵
۱-۲-۲-۲-۱	روش های میدان خود ساز هارتری فاک.....	۵
۱-۲-۲-۲-۲-۱	تقریب هارتری فاک.....	۵
۲-۲-۲-۲-۱	همبستگی الکترونی.....	۷
۳-۱-۲-۲-۱	نظریه اختلاف مولر-پلست.....	۹
۳-۲-۲-۱	روش نظریه تابع چگال.....	۱۰
۱-۳-۲-۲-۱	نظریه تابع چگال وابسته به زمان.....	۱۲
۲-۳-۲-۲-۱	نظریه رانج-گراس.....	۱۴
۲-۳-۲-۲-۱	پاسخ خطی.....	۱۵
۳-۱	مجموعه های پایه.....	۱۶
۱-۳-۱	مجموعه پایه حداقل.....	۱۸
۲-۳-۱	مجموعه های پایه ظرفیتی شکافته.....	۱۸
۳-۳-۱	توابع پایه نفوذی.....	۱۹
۴-۳-۱	مجموعه های پایه قطبش پذیر.....	۱۹
۴-۱	مدل حلال.....	۲۰
۱-۴-۱	مدل پیوستار قطبیده.....	۲۰
۲-۴-۱	مدل های میدان واکنش حلال پوشی.....	۲۲
۵-۱	اوربیتال های طبیعی.....	۲۳
۱-۵-۱	مقدمه ای بر روش به دست آوردن اوربیتال های طبیعی.....	۲۳

- ۶-۱- بررسی مختصر بر روی کاربرد محاسبات به همراه تحلیل روابط بکار رفته در توجیه نتایج پروژه..... ۲۶
- ۱-۶-۱- بهینه سازی هندسی..... ۲۶
- ۲-۶-۱- محاسبات تک نقطه ای..... ۲۷
- ۳-۶-۱- بررسی اوربیتال پیوندی طبیعی..... ۲۷
- ۷-۱- نرم افزار مورد استفاده در این پروژه ۳۰
- ۸-۱- نرم افزار گوسین..... ۳۰
- ۹-۱- نرم افزار گوس و بوو..... ۳۱

فصل دوم: مروری بر کارهای گذشته

- ۱-۲- تاریخچه کمپلکس ها..... ۳۴
- ۲-۲- اهمیت تشکیل ترکیبات کئوردیناسیونی ۳۵
- ۳-۲- اهمیت کمپلکس های مس (II) با لیگاند دهنده N_2S_2 ۳۵
- ۴-۲- پیشینه محاسبات انجام شده ۳۶

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- ساختار هندسی بهینه کمپلکس هشت وجهی..... ۴۰
- ۲-۳- ساختار هندسی مولکولی کمپلکس دوهرمی مثلثی ۴۲
- ۳-۳- آنالیز بار مولیکن..... ۴۵
- ۴-۳- فرکانس های ارتعاشی..... ۴۷
- ۵-۳- سختی - نرمی..... ۵۲
- ۶-۳- پتانسیل الکتروستاتیک مولکول (MEP)..... ۵۴
- ۷-۳- آنالیز اوربیتال مولکولی مرزی (FMOs)..... ۵۷
- ۸-۳- طیف جذبی الکترونی..... ۶۵
- ۹-۳- نتیجه گیری..... ۷۴
- ۱۰-۳- آینه نگری..... ۷۵
- ۱۱-۳- منابع..... ۷۶

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ توصیفی از مدل PCM به صورت شماتیک..... ۲۱
- شکل ۱-۲ شکل مدل های مختلف تقریب SCRF..... ۲۲
- شکل ۱-۳ نمودار ساده PES نسبت به طول پیوند برای یک مولکول دو اتمی..... ۲۷
- شکل ۳-۱ ساختار هندسی بهینه شده برای کمپلکس هشت وجهی..... ۴۰
- شکل ۳-۲ رابطه گرافیکی بین طول پیوندهای تجربی و محاسباتی برای کمپلکس هشت وجهی..... ۴۲
- شکل ۳-۳ ساختار هندسی بهینه شده برای کمپلکس دو هرمی مثلثی..... ۴۳
- شکل ۳-۴ رابطه گرافیکی بین طول پیوندهای تجربی و محاسباتی برای کمپلکس دو هرمی مثلثی..... ۴۴
- شکل ۳-۵ طیف IR محاسباتی برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۴۹
- شکل ۳-۶ طیف IR محاسباتی برای کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ ۵۰
- شکل ۳-۷ ارتباط طول موج های تجربی FT-IR محاسبه شده برای کمپلکس های هشت وجهی و دو هرمی مثلثی..... ۵۱
- شکل ۳-۸ اوربیتالهای مولکولی مرزی برای لیگاند (A)، کمپلکس های هشت وجهی (B) و دو هرمی مثلثی (C)..... ۵۳
- شکل ۳-۹ پتانسیل الکتروستاتیک مولکول (MEP) برای لیگاند و کمپلکس های مس (II)..... ۵۶
- شکل ۳-۱۰ اوربیتال مولکولی مرزی انتخاب شده برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۶۲
- شکل ۳-۱۱ اوربیتال های مولکولی مرزی انتخاب شده برای کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ ۶۴
- شکل ۳-۱۲ طیف الکترونی محاسباتی برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ و انتقالات مربوط برای هر باند..... ۶۷
- شکل ۳-۱۳ طیف الکترونی محاسباتی برای کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ و انتقالات مربوط برای هر باند..... ۶۸
- شکل ۳-۱۴ رابطه گرافیکی بین طول موج های محاسباتی و تجربی مشاهده شده برای کمپلکس های $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ و $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۷۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۳ مقایسه پارامترهای هندسی (زاویه پیوند و طول پیوند) کمپلکس هشت وجهی..... ۴۱
- جدول ۲-۳ مقایسه پارامترهای هندسی (زاویه پیوند و طول پیوند) کمپلکس دو هرمی مثلثی..... ۴۴
- جدول ۳-۳ بارهای اتمی مولیکن برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۴۵
- جدول ۴-۳ بارهای اتمی مولیکن برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ ۴۶
- جدول ۵-۳ فرکانس‌های ارتعاشی تئوری و تجربی برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}$ ۴۸
- جدول ۶-۳ فرکانس‌های ارتعاشی تئوری و تجربی برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۴۹
- جدول ۷-۳ پارامترهای شیمیایی کوانتومی محاسبه شده برای لیگاند و کمپلکس های مس (II)..... ۵۲
- جدول ۸-۳ انرژی و ترکیب اوربیتال مولکولی مرزی در حالت پایه برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ۵۸
- جدول ۹-۳ انرژی و ترکیب اوربیتال مولکولی مرزی در حالت پایه برای کمپلکس دوهرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})](\text{NO})_2$ ۵۸
- جدول ۱۰-۳ انتقالات الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ در حلال دی متیل فرمامید..... ۶۹
- جدول ۱۱-۳ انتقالات الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})](\text{NO}_3)_2$ در حلال استونیتریل..... ۷۱

فصل اول

شیمی محاسباتی

۱-۱ مقدمه

در علم شیمی استفاده از مدل مرسوم است، زیرا مدل‌ها درک و تجسم ما را از ساختارهای مولکولی افزایش می‌دهند. اما باید این نکته را در نظر گرفت که همه‌ی مدل‌ها، فیزیکی و مصور نیستند. شیمی محاسباتی^۱ ساختار تحولات شیمیایی را، با توجه به قوانین اساسی فیزیک، شبیه‌سازی می‌کند. با استفاده از این روش بررسی پدیده‌های شیمیایی بدون انجام آزمایش‌های تجربی امکان پذیر می‌شود. این روش نه تنها مولکول‌های پایدار، بلکه مولکول‌هایی با طول عمر کوتاه، حد واسط‌های ناپایدار و حتی حالت‌های گذار را مورد بررسی قرار می‌دهد. همچنین از این طریق می‌توان اطلاعاتی راجع به مولکول‌ها و واکنش‌هایی که بررسی آن‌ها از طریق تجربی غیر ممکن است، بدست آورد [۱ و ۲]

در مکانیک مولکولی از قوانین مرتبط با فیزیک کلاسیک برای پیش‌گویی ساختار و خواص مولکول‌ها استفاده می‌شود. بسیاری از برنامه‌های کامپیوتری از قبیل گوسین^۲ و هایپرکم^۳ در بر دارنده روش‌های مکانیکی مولکولی بوده و این روش‌ها به طرق مختلف و با توجه به میدان نیروی به کار برده شده قابل استفاده هستند. لازم به ذکر است که هر میدان نیرو دارای بخش‌های اساسی است [۳].

دسته‌ای از روابط ریاضی چگونگی تغییرات انرژی پتانسیل یک مولکول را با توجه به موقعیت اتم‌های تشکیل دهنده آن تعیین می‌کنند. مجموعه‌ای از پارامترها که تعیین کننده ثابت‌های نیرو هستند و از طریق آن‌ها ارتباط بین خواص اتمی با انرژی و اطلاعات ساختاری نظیر طول پیوند و زوایای پیوندی بیان می‌شود. مکانیک مولکولی در انجام محاسبات، الکترون‌های سیستم را به وضوح منظور ننموده و اثرات الکترونی بطور ضمنی و از طریق پارامترهای تعریف شده بررسی می‌شوند. از محدودیت‌های این روش به موارد زیر می‌توان اشاره نمود. هر میدان نیروی خاص فقط برای یک سری محدودی از مولکول‌ها نتایج خوبی را بدست می‌دهد. در نظر گرفتن اثرات الکترونی بطور ضمنی و پارامتری باعث می‌شود که تخمین‌های مکانیک مولکولی در مسائل شیمیایی نظیر تشکیل پیوند، پیشگویی خواص

1-Computational chemistry
2-Gaussian
3-Hyperchem

شیمیایی مولکولی و برهم کنش اربیتال‌های مولکولی غیر قابل استناد و نامناسب باشد [۴ و ۵]. برای شروع یک مطالعه محاسباتی جنبه‌های زیادی باید در نظر گرفته شود از جمله اینکه روش‌های محاسباتی باید با توجه به اندازه سیستم مورد مطالعه و خاصیت‌هایی که مورد نظر است، انتخاب شوند. به عنوان مثال اگر یک واکنش الکتروشیمیایی مورد مطالعه باشد باید از یک تکنیک ساختار الکترونی استفاده شود تا مداخله صریح الکترون‌ها به عمل آید.

۲-۱- روش‌های محاسباتی

به طور کلی روش‌های مکانیک کوانتومی به دو دسته تقسیم می‌شوند :

۱- روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی^۱

۲- روش‌های مبتنی بر ساختارالکترونی^۲

۱-۲-۱ روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی

روش‌های مکانیک مولکولی از قوانین فیزیک کلاسیک برای شبیه‌سازی ساختار و پیش‌بینی خواص مولکول‌ها استفاده می‌کنند. روش‌های مختلفی مبنی بر مکانیک مولکولی وجود دارد که همه‌ی آن‌ها از اصول پایه‌ی مشترکی استفاده می‌کنند و تفاوت آن‌ها با هم به‌طور عمده مربوط به میدان نیروی آن‌ها می‌باشد. روش ذکر شده بر مدلی از یک مولکول به عنوان مجموعه‌ای از گوی‌ها (اتم‌ها) که توسط فنرهایی (پیوندها) در کنار هم نگه داشته می‌شوند، بنا شده است. اگر ما گوی‌ها، فنرها، زاویه‌ی بین آن‌ها و میزان انرژی که برای کشش لازم است را بدانیم، می‌توانیم انرژی یک مجموعه داده شده از گوی‌ها و فنرها، یعنی انرژی یک مولکول را محاسبه کنیم. تغییر ساختار تا زمانی که پایین‌ترین انرژی پیدا شود ما را قادر می‌سازد بهینه کردن ساختار^۳ را انجام دهیم، یعنی ساختاری را برای مولکول محاسبه نماییم [۶].

1- Molecular Mechanics Method
2- Electronic Structure Method (ESM)
3- Geometry optimization

۱-۲-۲- روش‌های مبتنی بر ساختار الکترونی

پایه‌ی محاسبه در روش ساختار الکترونی، مکانیک کوانتومی است. این واقعیت که الکترون‌ها و ذرات میکروسکوپی دیگر علاوه بر رفتار ذره‌ای، رفتار موجی از خود بروز می‌دهند، حاکی از آن است که الکترون‌ها از مکانیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند. مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند، مکانیک کوانتومی نامیده می‌شود زیرا از جنبه‌های شاخص این مکانیک، کوانتیده شدن انرژی است. قوانین مکانیک کوانتومی توسط شرودینگر^۱ در سال ۱۹۲۶ میلادی کشف شد. در مکانیک کوانتومی، حالت یک سیستم توسط یک تابع ریاضی Ψ (سای) به نام «تابع موج» تعیین می‌شود [۶]. البته حل دقیق این معادله برای بسیاری از سیستم‌های مورد تحقیق حتی به صورت عددی (غیر از سیستم‌های بسیار کوچک و ساده) امکان پذیر نمی‌باشد. لذا روش‌های مختلفی مبتنی بر ساختارهای الکترونی و با تقریب‌های متفاوت را به کار می‌گیرند تا این مشکل را حل کنند. این روش‌ها به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند:

(۱) روش‌های نیمه تجربی^۲

(۲) روش‌های از آغازین^۳

(۳) روش‌های تابعیت چگالی^۴

۱-۲-۲-۱ روش‌های نیمه تجربی

محاسبات نیمه تجربی بر اساس معادله شرودینگر هستند و از تقریب‌های بیشتری برای حل آن‌ها استفاده می‌شود. انتگرال‌های خیلی پیچیده‌ای که در محاسبات Ab initio باید حل شوند در SEM واقعا حل نمی‌شوند. معمولا این محاسبات، الکترون‌های درونی^۵ را شامل نمی‌شوند و در حل آن‌ها بعضی از انتگرال‌های دو الکترونی حذف شده است. بنابراین روش‌های نیمه تجربی از لحاظ صحت و دقت محاسبات بین روش مکانیک مولکولی و روش‌های از آغازین قرار گرفته‌اند. محاسبات SEM

1- Schrodinger

2- Methods (SEM) Semi Empirical

3- Ab initio

4- Density Function Theory (DFT)

5- Core electron

کندتر از MMM بوده ولی سریع تر از محاسبات Ab initio می باشند [۶ و ۷].

۱-۲-۲-۲-۲-۱ روش های از آغازین

عبارت Ab initio از نظر لغوی به معنای آغازین است اما در اینجا به معنای حل دقیق و بدون تقریب معادله شرودینگر است. در حقیقت روشی انتخاب می شود که به تعریف معقولی از حل معادله شرودینگر منتهی گردد. نظریه اوربیتال مولکولی آغازین که براساس قوانین بنیادی مکانیک کوانتوم بنا شده، از تبدیلات مختلف ریاضی برای حل معادلات بنیادی استفاده و به پیش بینی خواص اتمی و مولکولی سیستم های میکروسکوپی می پردازد. بنابراین در این روش بر خلاف روش های نیمه تجربی، پارامترهای تجربی لحاظ نشده و محاسبات بر قوانین مکانیک کوانتومی و برخی ثوابت فیزیکی نظیر سرعت نور، جرم و بار الکترون، بار هسته ها و ثابت پلانک استوار است. طیف وسیعی از روش های آغازین وجود دارند که در اینجا به شرح چند روش می پردازیم [۸ و ۹].

۱-۲-۲-۲-۱ روش میدان خودسازگار هارتری

روش هارتری - فاک^۱ برای اتم هایی با اعداد اتمی بالا بهترین راه برای یافتن یک تابع موج است. این روش را با نوشتن هامیلتونی اتمی شروع کرده و هسته به عنوان یک نقطه فرض می شود. محاسبات به گونه ای انجام می شود تا یک مجموعه اصلاح شده از اوربیتال ها برای n الکترون بدست آید. محاسبات برای تعیین اوربیتال های اصلاح شده، تاجایی که از یک تکرار به تکرار بعد تغییر تازه ای در مقادیر به وجود نیاید، ادامه می یابد. آخرین مجموعه اوربیتال ها به تابع موج خودسازگار هارتری ختم می شود [۱۰].

۱-۲-۲-۲-۱-۱ تقریب هارتری-فاک

اغلب محاسبات اوربیتال مولکولی بر مبنای روش هارتری-فاک بنا شده که در آن عملگر هامیلتونی شامل انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی است [۱۱].

عملگر هامیلتونی، H ، منجر به محاسبه تعداد زیادی انتگرال اضافی می‌شود که امروزه به علت استفاده از کامپیوترها، مشکل بزرگی به شمار نمی‌روند. در محاسبات هارتری فاک، هر مرحله با یک حدس اولیه برای ضرایب اوربیتال‌ها، آغاز می‌شود. این توابع و ضرایب اولیه، برای محاسبه انرژی و یک مجموعه‌ی جدیدی از ضرایب اوربیتال‌ها استفاده می‌شوند و تابع حاصل از این مجموعه مجدداً برای تولید یک مجموعه جدید از ضرایب اوربیتال‌ها به کار می‌رود. این روند به همین منوال تکرار می‌شود تا انرژی و مجموعه ضرایب اوربیتال‌ها از یک تکرار تا تکرار بعدی ثابت باقی بماند. در این حالت محاسبات همگرا شده و نیازی به ادامه آن نمی‌باشد.

تقریب اولیه در این نوع محاسبه، تقریب میدان مرکزی خود سازگار است. دافعه کولمبی الکترون – الکترون با انجام انتگرال‌گیری از عبارت دافعه محاسبه می‌شود. از آنجا که در این محاسبات از روش اختلال استفاده می‌شود، انرژی‌های تقریبی محاسبه شده، بزرگتر از مقدار انرژی واقعی خواهند بود. یکی از مزیت‌های این روش، تفکیک معادله شرودینگر به تعدادی معادله تک الکترونی است که نتیجه آن یک تابع موج تک الکترونی بوده که یک اوربیتال نامیده شده و مقدار ویژه حاصل از آن بیانگر انرژی یک اربیتال است. تقریب دوم در محاسبات هارتری-فاک این است که یک تابع موج با تعدادی توابع ریاضی توصیف می‌شود. توابع استفاده شده غالباً ترکیبی خطی از اوربیتال‌های گوسینی است که اختصاراً GTO نامیده می‌شوند. به علت ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی انرژی محاسبه شده، بزرگتر از انرژی حدی هارتری فاک می‌باشد. به منظور بدست آوردن یک اربیتال با تقارن s ، p یا d توابع گوسینی در یک تابع زاویه‌ای ضرب می‌شوند و سپس این اوربیتال‌ها به صورت یک دترمینان اسلیتر و با در نظر گرفتن دو شرط اساسی آرایش داده می‌شوند. شرط اول این است که، الکترون‌ها باید غیر قابل تمییز باشند، شرط دوم آن است که تابع موج باید نسبت به جابجایی دو فرمیون (الکترون) نامتقارن باشد.

با وجود استفاده از یک بسط طولانی در اوربیتال‌های مولکولی و رسیدن به حد نهایی در دقت روش هارتری فاک، هنوز هم نقص‌هایی در تخمین تابع موج که برآمده از تقریب‌های معادله هارتری فاک

می‌باشند، وجود دارد. در معادله اولیه دو منبع خطا وجود دارد. منبع اول عبارت است از اینکه کل تئوری بر مبنای معادله شرودینگر است که از نظر چشم پوشی از اثرات نسبیتی صحیح نیست زیرا حرکت الکترون‌های داخلی با سرعتی که در مقایسه با سرعت نور قابل صرفه نظر کردن نیست، سهم اثرات نسبیتی و ثابت نبودن جرم را قابل ملاحظه می‌سازد. ولی از آنجایی که اکثر تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی مولکول، مربوط به الکترون‌های لایه ظرفیت هستند، این خطا معمولاً ثابت بوده و مشکل بزرگی را ایجاد نمی‌کند. منبع خطای دوم که با اهمیت‌تر است خطای مربوط به انرژی همبستگی نامیده می‌شود که ارزیابی آن مستلزم انجام محاسبات کوانتومی مکانیکی مفصل و پرهزینه است [۱۲].

۱-۲-۲-۲-۱ همبستگی الکترونی

یکی از محدودیت‌های محاسبات هارتری-فاک آن است که همبستگی الکترونی در نظر گرفته نمی‌شود، بدین معنا که هارتری-فاک اثر میانگین دافعه الکترونی را به حساب می‌آورد، اما برهمکنش‌های صریح الکترون-الکترون را در نظر نمی‌گیرد. از نظریه هارتری-فاک احتمال یافتن یک الکترون در موقعیتی حول یک اتم توسط فاصله آن از هسته تعیین می‌گردد، و نه فاصله از مراکز پتانسیلی دیگر، که از لحاظ فیزیکی درست نیست، توصیف این امر نتیجه‌ای از تقریب میدان مرکزی، که هارتری-فاک توصیف می‌کند، می‌باشد.

یک دترمینان اسلیتر یگانه، ϕ_{SD} ، بعنوان یک تابع موج تقریبی قسمت مهمی از فیزیک سیستم‌های چندالکترونی را به خود اختصاص داده است، اما تابع موج دقیقی نیست. به علت اصل تغییر، E_{HF} همیشه بزرگتر از انرژی حالت پایه دقیق، E_0 ، است. تفاوت بین این دو انرژی با پیروی از لودین^۱، انرژی همبستگی نامیده می‌شود.

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (1-1)$$

همبستگی الکترونی اساساً در نتیجه دافعه همزمان الکترون- الکترون رخ می دهد، که توسط پتانسیل موثر هارتری تحت پوشش قرار نمی گیرد. الکترون‌ها در طرح هارتری- فاک به شدت به یکدیگر نزدیک می شوند، بدین علت که برهمکنش الکتروستاتیک در الگویی متوسط مورد بررسی قرار می گیرد و در نتیجه جمله دافعه الکترون- الکترون به قدری بزرگ می شود که E_{HF} بالای E_0 قرار می گیرد. این قسمت از انرژی همبستگی بطور مستقیم مربوط به جمله $1/\Gamma_{12}$ (دافعه الکترون- الکترون در هامیلتونین) است، و معمولاً همبستگی الکترونی دینامیکی نامیده می شود، چون مربوط به حرکت واقعی الکترون‌های منفرد است و بعنوان یک اثر کوتاه برد شناخته می شود. سهم اصلی در E_c^{HF} همبستگی استاتیک یا غیردینامیکی نامیده می شود و مربوط به این واقعیت است، که دترمینان اسلیتر حالت پایه، تقریب خوبی برای حالت پایه حقیقی نیست، زیرا، دترمینان‌های اسلیتر با انرژیهای برابر وجود دارد. بطور آشکار برخلاف همبستگی دینامیکی این سهم غیر دینامیکی یک اثر برد بلند است.

چندین روش برای بهبود روش هارتری- فاک وجود دارد. قبل از توضیح این روش‌ها باید توضیح داده شود چرا روش هارتری- فاک با وجود انتخاب مجموعه‌های پایه بزرگ و انعطاف پذیر قادر به حل قابل قبول معادله شرودینگر نیست. در روش هارتری- فاک فرض می‌شود که برای هر دو الکترون موجود در یک اوربیتال، احتمال حضور در ناحیه مشخصی از فضای قابل دسترس، یکسان است. برای مثال در مولکول هیدروژن فرض می‌شود که هر الکترون با احتمال یکسانی در اطراف هر یک از دو هسته حضور داشته باشد، یکی نزدیک اتم اول و دیگری نزدیک اتم دوم، که البته این تصویر به طور واضح اشتباه است. همچنین باید در نظر گرفت که در روش هارتری- فاک انرژی دافعه به طور میانگین روی همه اوربیتال‌های مولکولی در نظر گرفته می شود. همچنین دو الکترون در اوربیتال‌های مولکولی به گونه‌ای حرکت می‌کنند که جدا از یکدیگر نگه داشته شده و حداقل دافعه را ایجاد و ممانعتی برای حرکت یکدیگر ایجاد نکنند. این اثر را همبستگی الکترونی می‌گویند. برای منظور نمودن اثرات همبستگی الکترونی از چندین روش مجزا استفاده می‌شود که دو مورد از آنها عبارتند از :

- روش تغییر^۱

- روش اختلال^۲

مباحث مربوط به روش‌های تغییر و اختلال بطور مفصل و مبسوط در اکثر کتاب‌های شیمی کوانتومی آورده شده اند [۹ و ۱۳].

۱-۲-۲-۱-۲-۳- نظریه اختلاف مولر- پلست

اثرات همبستگی الکترونی را می‌توان به صورت یک عبارت اختلال به تابع موج هارتری- فاک اضافه نمود. این روش، تئوری اختلال مولر- پلست نامیده می‌شود. بر مبنای این تئوری، روش هارتری-فاک معادل با اختلال مرتبه اول می‌باشد. یک مقدار کوچک از اثرات همبستگی با استفاده از اختلال مرتبه دو از روش مولر- پلست (MP_2)، در محاسبات منظور می‌شود. محاسبات مرتبه سوم (MP_3) و مرتبه چهارم (MP_4) نیز عموماً مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما اختلال مرتبه پنجم (MP_5) و درجات بالاتر از آن به دلیل مقرون به صرفه نبودن از نظر زمان محاسباتی به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند. در نظریه اختلال، همخوانی یا عدم همخوانی نتایج انرژی محاسبه‌ای با مقدار واقعی، بستگی به ماهیت سیستم تحت بررسی دارد. یکی از مزیت‌های روش مولر- پلست، دامنه کاربردی وسیع آن می‌باشد. یکی دیگر از روش‌های MP_2 روش اختلال موضعی (LMP_2) می‌باشد که در مقایسه با روش MP_2 به زمان محاسباتی کمتری نیاز داشته و حساسیت کمتری نسبت به خطاهای ناشی از کاربرد مجموعه‌های پایه مختلف دارد [۱۴].

۱-۲-۲-۳- روش نظریه تابع چگال

نظریه تابع چگال از سال‌ها قبل در مباحث شیمی کوانتومی مطرح و اخیراً از سال ۱۹۹۰ برای انجام محاسبات کوانتومی کاربردی مولکول‌ها مورد توجه محققین قرار گرفته است. این روش علی‌رغم سادگی در بیشتر موارد نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهد. در این روش، برای محاسبه انرژی سیستم، به جای تابع موج از دانسیته الکترونی استفاده می‌شود. ذکر این نکته لازم است که نظریه تابع چگال متفاوت از روش‌های هارتری فاک بوده و اوربیتال‌های استفاده شده در آن که اوربیتال‌های کان-شام نامیده می‌شوند، با روش‌های متفاوتی بدست می‌آیند. در این روش اسلوب مشخص و سیستماتیکی برای انتخاب تابع بکار برده شده در محاسبات وجود ندارد و غالباً آن را از مقایسه نتایج بدست آمده با نتایج تجربی بدست می‌آورند [۹ و ۱۳].

بنابراین می‌توان گفت که انتخاب تابع موج، یکی از معایب و محدودیت‌های این روش محسوب می‌شود. در روش تابعیت دانسیته الکترونی، انرژی کل سیستم به عنوان تابعی از ρ (دانسیته بار) تعریف می‌شود.

(۲-۱)

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i^n (\Psi_4(1) | \nabla_1^2 | \Psi_4(1)) - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} P(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{p(1)p(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[p]$$

رابطه (۲-۱) به صورت ساده زیر قابل نوشتن است.

$$E_{total} = T(p) + V(p) + E_{xc}(p) \quad (۳-۱)$$

$T(p)$ ، انرژی جنبشی سیستم با ذراتی بدون برهمکنش، $V(p)$ انرژی کولمبی کلاسیک و $E_{xc}(p)$ در بر دارنده ی جملات تعویض و همبستگی الکترونی است. منظور نمودن سهم تعویض الکترونی، نتیجه مستقیم اصل طرد پاولی است که از اشغال شدن یک حالت کوانتومی یکسان توسط دو فرمیون جلوگیری می کند. در نتیجه احتمال اینکه دو الکترون با اسپین یکسان در محدوده خاصی از از فضا قرار می گیرند کاهش می یابد.

سهم همبستگی الکترونی به موجب کاهش احتمال قرار گرفتن یک الکترون در حوالی الکترون دیگر (به علت دافعه کولمبی الکترون- الکترون) می باشد [۱۵ و ۱۶].

از آنجا که در رابطه (۳-۱۳) فرم قابل قبول $E_{xc}(p)$ با توجه به جواب بدست آمده برای E_{total} ، تعیین می شود و خطای ناشی از جمله اول و دوم بطریقی وارد $E_{xc}(p)$ می گردد، تعیین فرم صحیح این جمله مقدور نیست. اما به هر حال معلوم شده که اگر تغییرات p بر حسب مختصات قابل ملاحظه نباشد، می توان تقریب دانسیته موضعی^۱ را به صورت زیر برای محاسبه $E_{xc}(p)$ بکار برد [۱۷].

$$E_{xc}(p) = \int p(r) \varepsilon_{xc}[p(r)] dr \quad (۴-۱)$$

جهت تصحیح و بهبود اثرات غیر موضعی (اثرات اسپینی) اصلاحاتی بر روی تقریب دانسیته موضعی انجام شده است که یکی از آنها، بکارگیری یک ترکیب عمومی از تصحیحات همبستگی الکترونی لی^۲، یانگ^۳ پار^۴ به همراه تابع تعویض الکترونی بیک^۵ معروف به B-LYP می باشد. گزینه بعدی اصلاح BLYP و استفاده از یک تابع سه پارامتری به نام B3LYP است.

امروزه اکثر محاسبات DFT با مجموعه های پایه GTO بهینه شده HF انجام می شوند. البته صحت و درستی نتایج در صورت استفاده از مجموعه های پایه کوچک به میزان زیادی کاهش می یابد. از این رو با توجه به دقت و صحت نتایج، کوچکترین مجموعه پایه مورد استفاده 6-31G می باشد.

1-Local Density Approximation(LDA)

2-Lee

3-Yang

4-Parr

5-Becke

از مزایای بزرگ DFT، اعمال انتگرال‌های دافعه کولمبی روی یک تابع سه بعدی و منظور کردن اندکی از اثرات همبستگی الکترونی در حین محاسبه می‌باشد. این روش از نظر محاسباتی و صحت نتایج، سریع‌تر و دقیق‌تر از روش HF می‌باشد.

در یک سری روش‌های ترکیبی توابع بدست آمده از روش‌های دیگر با اجزایی از محاسبات هارتری-فاک که معمولاً انتگرال تعویضی هستند، تلفیق می‌شوند. در روش‌های مفصل تر DFT، از دانسیته الکترونی و گرادیان آن استفاده می‌شود، که روش تصحیح گرادیانی نامیده می‌شوند. روش‌های ترکیبی و تصحیح گرادیانی عموماً از نقطه نظر صحت و درستی، بهترین نتایج را بدست می‌دهند.

۱-۲-۲-۳-۱- نظریه تابع چگال وابسته به زمان

پیدایش DFT در اواسط دهه شصت نشان داده است که DFT یک ابزار پیشگویی قدرتمند برای خصوصیات حالت پایه است و این تکنیک در موضوعات فیزیک و جامعه شیمی کوانتومی رشد داده شد. موفقیت DFT بدلیل هزینه کامپیوتری پایین آن و صحت نسبتاً خوب نتایج آن است. هزینه محاسباتی پایین، توسط دسته بندی کردن مشکل چند بخشی بودن مسئله، به یک الکترون مستقل حاصل می‌شود.

دلیل دوم موفقیت DFT استفاده از تقریبهای ساده‌ای چون تقریب چگالی موضعی (LDA) است با این حال ویژگیهای مربوط به حالت برانگیخته نمی‌تواند بوسیله DFT نشان داده شود. یکی از کاربردهای رایج TD-DFT در محاسبات انرژی‌های حالات برانگیخته سیستم‌های ایزوله شده است و در مورد سیستم‌های جامد کارایی آن کمتر متداول است.

توسعه دادن DFT با معادله شرودینگر وابسته به زمان انجام شد و خصوصیات حالات برانگیخته با نظریه تابع چگال وابسته به زمان بدست آمد اساس TD-DFT نظریه رانج-گروس^۱ است. در این روش

1-range-geros theory

معادله شرودینگر ساختارهای بزرگ بوسیله‌ی یک معادله ذرات تنها وابسته به زمان جایگزین شده است و به این دلیل این روش محاسبه مناسب‌تر از تکنیکهای سخت طیف نوری است. کاربرد تقریبهای ساده‌ای در TD-DFT چون تقریب دانسیته موضعی آدیباتیک (ALDA) یک صحت غیر منتظره را نشان داد. گستره کاربرد TD-DFT زیاد می‌باشد اما بزرگترین قسمت آنها مربوط به محاسبات طیف نوری مولکول‌ها و جامدات در تقریب دو قطبی است همچنین کاربرد TD-DFT در مورد سلول‌های خورشید حساس شده با رنگ هم مفید است.

در مورد طیف جذب نوری جامدات یا سیستم‌های گسترده با ابعاد کوچک مثل نانو ساختارها یا پلیمرهای بزرگ قدرت پیشگویی TD-DFT ثابت نیست [۱۸].

یک عیب آشکار TD-DFT به کاربرد آن در نیمه هادی‌ها و عایق‌ها مربوط می‌شود زیرا یک تصحیح معین در نتایج تقریب فاز تصادفی و اثر اگزایتون‌ها وجود ندارد. نقص شناخته شده دیگر زیاد برآورد کردن قطبش‌پذیری مولکول‌های کانبوگیت بزرگ است. تحقیقات محدودیت‌های تقریب چگالی موضعی آدیباتیک (همچنین تقریب آدیباتیک موضعی متداول) را برای روبرو شدن با سیستم‌های بزرگ بهبود داد.

در کنار مسئله اگزایتون‌ها در جامدات یک عیب آشکار TD-DFT در تقریب آدیباتیک وجود دارد. در اتم‌ها و مولکول‌های از آن جایی که حالت‌های متناظر معمولاً نامحدود هستند سری‌های رید برگ باز تولید نمی‌شود این منجر به یک رفتار مجانبی غیر صحیح در تقریب دانسیته چگالی موضعی آدیباتیک می‌شود که بطور صحیح برهمکنش الکترون-حفره را توصیف نمی‌کند. نقص دیگر مربوط به برانگیختگی‌های انتقال بار که در انرژی‌های کم رخ می‌دهند (گاهاً بیشتر از یک الکترون ولت) می‌شود. این مشکل وقتی چشمگیر می‌شود که این انتقال بین سیستم‌های پیوندی ضعیف اتفاق می‌افتد برانگیختگی‌های چندتایی در تقریب پاسخ خطی آدیباتیک TD-DFT بصورت کامل در نظر گرفته نمی‌شوند. عمومی‌ترین فرم پاسخ خطی TD-DFT می‌تواند در ترم معادله دیسون-لایک بیان شود

و این معادله اجازه می‌دهد تا قابلیت کلی انرژی‌های برانگیختگی تحت بررسی را محاسبه کنیم. از طریق این تابع خطی امکان محاسبه پاسخ خطی هر مشاهده پذیر موضعی و اختلال خارجی موضعی است [۱۸].

با این حال از آن جایی که هزینه کامپیوتری و حل معادله دیسون-لایک خیلی بالاست راه‌های موثر و گسترده‌ای برای حل معادله TD-DFT وقتی که تنها خصوصیات نوری مورد نیاز است گسترش یافته است معادله دیسون لایک برای حساسیت پذیری بوسیله کاسیدا^۱ دوباره فرمول بندی شد. ساختن معادله کاسیدا به دیاگنالیز اولیه مسئله حالت پایه پر، نیاز دارد این عمل برای مجموعه پایه-های بزرگ خیلی سخت است مسئله ویژه مقادیر بوسیله تکنیک تکرار بطور موثری حل می‌شود با این حال بوسیله این راه تنها یک تعداد محدود، مقادیر ویژه پایین می‌تواند بدست آید که این منجر به یک محدودیت در گستره انرژی قابل دسترس می‌شود بنابراین دانسیته انرژی‌های برانگیختگی در یک گستره انرژی داده شده با اندازه سیستم افزایش می‌یابد که محاسبه اختصاصی را برای سیستم‌های بزرگ سخت و غیر ممکن می‌سازد.

۱-۲-۲-۳-۲- تئوری رانج-گراس

طبق نظریه رانج-گراس هاملتونیون وابسته به زمان بصورت زیر است:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(t) + \hat{W}$$

در این رابطه T ، انرژی سنتیکی، W دافعه بین الکترون‌ها و مولفه V_{ext} پتانسیل خارجی است که برابر برهمکنش الکترون‌ها با هسته در بر می‌گیرد بدین سان معادله شرودینگر وابسته به زمان به صورت زیر در می‌آید:

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle, |\Psi(0)\rangle = |\Psi\rangle \quad (6-1)$$

نظریه رانج- گراس نشان می دهد در هر زمانی با معلوم بودن پتانسیل خارجی، دانسیته طی دو مرحله تعیین میشود بدست آورد که این در دو مرحله صورت می پذیرد.

فرضیه اول: پتانسیل خارجی در هر زمانی می تواند در سری تیلور بسط داده و دو پتانسیل خارجی بدلیل داشتن ثابت های اضافی در دانسیته جریان متفاوت، باهم فرق دارند.

فرضیه دوم: با بکار بردن معادله پیوسته نشان داده شد که برای سیستم های محدود دانسیته جریان طبق تفاوت دانسیته الکترونها با هم فرق دارند [۱۹].

۱-۲-۲-۳-۳- پاسخ خطی TD-DFT

اگر اختلال خارجی کوچک باشد پاسخ خطی نظریه چگال وابسته به زمان می تواند استفاده شود. در این حد که ساختار حالت پایه کاملا تخریب شود در این صورت می توان با استفاده از پاسخ خطی سیستم را آنالیز کرد این یک مزیت بزرگ است طوری که متغیر مرتبه اول تنها به تابع موج حالت پایه بستگی خواهد داشت و ما می توانیم به آسانی از خصوصیات DFT استفاده کنیم [۲۰ و ۲۱].

اگر $\delta V^{ext}(t)$ یک اختلال خارجی وابسته به زمان کوچک باشد آنگاه هاملیتونین برابر می شود با:

$$H'(t) = H + \delta V^{ext}(t) \quad (7-1)$$

$$H'_{KS}[\rho](t) = H_{KS}[\rho] + \delta V_H[\rho](t) + \delta V_{xc}[\rho](t) + \delta V^{ext}(t) \quad (8-1)$$

با استفاده از روش پاسخ خطی خواهیم داشت:

$$\delta \rho(rt) = x(rt, r't) \delta V^{ext}(r't) \quad (25-3)$$

$$\delta\rho(rt) = x_{KS}(rt, \acute{r}t)\delta V^{eff}[\rho](\acute{r}t)$$

$$\delta V^{eff}[\rho](t) = \delta V^{ext}(t) + \delta V_H[\rho](t) + \delta V_{xc}[\rho](t)$$

در ادامه فرض می شود که متغیرهای اولیه انتگرال پذیر هستند. در قلمرو پاسخ خطی متغیرهای هارتری (H) و پتانسیل تبادلی-همبستگی با متغیرهای دانسیته بسط داده می شوند.

$$\delta V_H[\rho](r) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \delta\rho = \frac{1}{|r-\acute{r}|} \delta\rho(\acute{r}) \quad (9-1)$$

$$\delta V_{xc}[\rho](r) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \delta\rho = f_{xc}(rt, \acute{r}t)\delta\rho(\acute{r})$$

سرانجام وارد کردن این رابطه در معادله خطی برای سیستم‌های کوهن-شام و مقایسه کردن نتایج معادلات با معادله پاسخ برای سیستم‌های فیزیکی معادله دیسون TD-DFT را می دهد.

(10-1)

$$x(r_1 t_1, r_2 t_2) = x_{KS}(r_1 t_1, r_2 t_2) + x_{KS}(r_1 t_1, \acute{r}_2 \acute{t}_2) \left(\frac{1}{|\acute{r}_2 - \acute{r}_1|} + f_{xc}(\acute{r}_2 \acute{t}_2, \acute{r}_1 \acute{t}_1) \right) x(\acute{r}_1 \acute{t}_1, r_2 t_2)$$

از معادله بالا می توان انرژی های برانگیختگی سیستم را بدست آورد [21].

۳-۱- مجموعه های پایه

بعد از انتخاب روش محاسباتی، باید مجموعه های پایه به منظور ساختن اربیتال های مولکولی فراگیر تعیین گردند تا روند محاسبات به مسیر مناسبی هدایت شود. این نکته باید در نظر گرفته شود که

ممکن است یک روش و مجموعه پایه برای یک کاربرد، کاملاً بجا و منحصر به فرد باشد در حالیکه در سایر موارد غیر قابل استفاده باشد [۱۷ و ۲۳]

اربیتال‌های مولکولی ترکیبی از اربیتال‌های اتمی هستند که امروزه ترجیحاً مجموعه‌های پایه نامیده می‌شود.

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^n C_{\mu i} X_{\mu} \quad (11-1)$$

$C_{\mu i}$ ضرایب اختلال و X_{μ} توابع پایه هستند که به شکل توابع گوسی می‌باشند.

به دو طریق می‌توان از توابع پایه استفاده نمود. در روش اول اربیتال‌های اتمی به عنوان توابع پایه در نظر گرفته می‌شوند. در این روش از مجموعه‌های پایه حداقل^۱ استفاده و نتایج آن معمولاً برای مولکول‌های حجیم یا به منظور انجام پیش‌بینی‌های کیفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش دوم توابع تشکیل دهنده مجموعه پایه، شامل یک سری توابع ریاضی هستند که حداکثر انعطاف پذیری را متناسب با اربیتال‌های مولکولی دارند. در این روش، مجموعه‌های پایه مورد استفاده از توابع گوسینی^۲ تشکیل و با توجه به دقت لازم برای انجام محاسبات نوع و تعداد توابع گوسینی مورد استفاده تعیین می‌شود. با توجه به اینکه اربیتال‌های مولکولی نهایی توسط تابع تغییر و به منظور دست‌یابی به حداقل انرژی انتخاب می‌شوند، بنابراین می‌توان فاکتورها و ضرایب متعددی را جهت حل انتگرال وردشی بکار گرفت. در صورتی که بعضی از توابع پایه، با یک حدس اشتباه وارد محاسبات شده باشند، ضرایب آن‌ها در اربیتال‌های مولکولی نهایی ناچیز یا صفر خواهد بود. افزودن توابع قطبش‌پذیر و نفوذی به مجموعه‌های پایه یکی از راهکارهای ارتقاء و بهبود نتایج این روش محسوب می‌شود. همچنین استفاده از توابع پایه ظرفیتی شکافته‌ای، که در آن اربیتال‌های ظرفیتی به دو یا سه تابع شکافته می‌شوند، متداول و کارساز است. به عنوان مثال در مجموعه پایه 6-311G اربیتال‌های ظرفیتی به سه تابع شکافته می‌شوند. این مجموعه‌های پایه، که عموماً مورد استفاده قرار

1-Minimal Basis Set
2-Gaussian Type Orbital

می‌گیرند، مجموعه‌های پایه سه تایی زتا نامیده شده و با نمادهای اختصاری TZ_{321} , TZ_{42} , TZ_{32} نشان داده می‌شوند [۲۴-۲۶].

۱-۳-۱- مجموعه پایه حداقل

کوچکترین مجموعه‌های پایه، مجموعه پایه حداقل نامیده می‌شوند. از جمله مجموعه‌های پایه حداقل که بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد، مجموعه پایه STO-nG است که توسط پاپل معرفی شده است. معروف‌ترین مجموعه پایه حداقل، STO-3G است که ترکیب خطی از سه اوربیتال گوسینی تطبیق داده شده با یک اوربیتال اسلیتری می‌باشد. البته همانطور که در بخش قبل اشاره شد، مجموعه‌های پایه حداقل معمولاً برای مولکول‌های خیلی بزرگ و نتایج کیفی استفاده می‌شوند [۲۷].

۱-۳-۲- مجموعه‌های پایه ظرفیتی شکافته

متداولترین مجموعه‌های پایه شکافته که توسط گروه پاپل مطرح شدند، عبارتند از:

7-41G, 6-311G, 6-21G, 4-22G, 6-31G, 3-21G

در 6-31GT، هر لایه مرکزی متشکل از شش تابع اولیه GTO و هر اوربیتال ظرفیتی آن با دو حالت انقباضی، یکی با سه تابع اولیه و دیگری با یک تابع اولیه گوسینی توصیف می‌شود. این نوع مجموعه‌های پایه بیشتر برای مولکول‌های آلی استفاده می‌شوند. برای اتم‌ها، سری پایه 3-21G برای همه اتم‌ها تا Xe و سری پایه 6-31G قابل کاربرد است [۲۸ و ۲۹].

برای اینکه شکل اوربیتال‌ها تغییر کند لازم است سهم‌هایی را از اوربیتال‌ها با اندازه حرکت زاویه‌ای بالاتر در نظر آورد، به عنوان مثلاً می‌توان از یک و دو اوربیتال d مربوط به هر اتم کربن استفاده نمود. نماد-گذاری لازم برای نشان دادن این موضوع اضافه کردن یک حرف برای نوع اوربیتال در نظر گرفته شده

در انتهای نام اختصاری پایه شده است، مثلاً $6-31G(2d,p)$ که معنی آن این است که دو اربیتال d مربوط به اتم‌های سنگین و یک اربیتال p مربوط به اتم‌های هیدروژن در محاسبات لحاظ می‌شود.

۱-۳-۳- توابع پایه نفوذی

توابع پایه نفوذی، توابعی با نمادهای کوچک می‌باشند که شکل تابع موج را در فاصله دورتر از هسته توصیف می‌کنند. این نوع توابع برای آنیون‌های دارای توزیع دانسیته الکترونی بالا و همچنین برای برهمکنش‌های با دامنه بلند مورد استفاده قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است که توابع نفوذی می‌توانند همراه با توابع قطبش پذیر، استفاده شده و به ایجاد سری‌های پایه $6-31+G$ و $6-31++G$ منتهی می‌شوند.

۱-۳-۴- مجموعه‌های پایه قطبش پذیر^۱

مجموعه پایه پاپل بهبود یافته با اضافه کردن یک یا دو علامت ستاره نظیر $6-31G^*$ و $6-31G^{**}$ مشخص می‌شوند. یک ستاره بیانگر این است که مجموعه‌ای از توابع اولیه d به اتم‌های غیر هیدروژنی اضافه می‌شود. دو ستاره مجموعه‌ای از توابع p را به اتم‌های هیدروژن اضافه می‌کند. این نوع توابع، توابع پایه قطبش پذیر نامیده می‌شوند، زیرا به تابع موج قابلیت انعطاف پذیری بیشتری برای تغییر شکل می‌دهند. توابع قطبش پذیر انرژی کل را به اندازه اضافه شدن یک تابع انقباضی دیگر کاهش می‌دهند. لازم به ذکر است که این نوع توابع اغلب در محاسبات بهینه سازی هندسی و فرکانس‌های ارتعاشی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶].

۱-۴-۴-مدل حلال

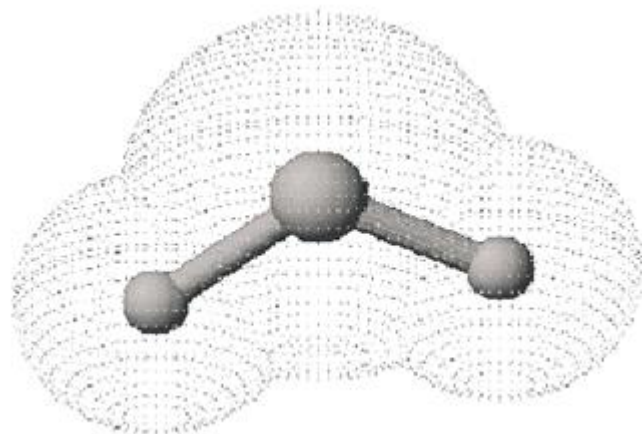
مدلهای حلال پوشی عملکرد فرآیندها را در محلول توصیف می کنند. بنابراین توانایی مدل های قابل اعتماد در بررسی برهمکنش های حلال- حل شونده اهمیت زیادی دارد. خصوصیات مولکول ها و حالت های گذار در فاز گازی و محلول می توانند به طور قابل توجهی اختلاف داشته باشند. مثلا اثرات الکتروستاتیکی برای گونه های موجود در فاز حلال با ثابت دی الکتریک بالا نسبت به آنهایی که در فاز گازی قرار دارند اهمیت کمتری دارند. حلال پوشی در حلال بسیار قطبی تاثیر چشمگیری بر تعدادی از خصوصیات شیمیایی می گذارد [۳۰].

۱-۴-۱-مدل پیوستار قطبیده

مدل پیوستار قطبیده (PCM) اولین بار توسط میرتوس^۱، اسکروسوآ و توماسی^۳ در سال ۱۹۸۱ مطرح شد. مدل توماسی و همکارانش یکی از مهمترین روش های حلال پوشی پیوسته است که در این مدل حفره به صورت اجتماعی از مجموعه کره های بهم پیوسته تعریف می شود (در بسیاری از موارد تعداد و شعاع کره ها با تعداد اتم ها در مولکول حل شونده و شعاع واندروالس آنها مطابقت دارد) و اثر قطبش پذیری حلال پیوسته به صورت عددی بیان می شود که از انتگرال های عددی با تقریب فرم های تحلیلی استفاده شده در مدل انساگر محاسبه می شود.

این مدل در بعضی از مقالات با نام MST که اول نام مطرح کنندگان این مدل است، آورده شده اما در بیشتر متون از نام مدل پیوستار قطبیده PCM استفاده شده است که در شکل ۱-۱ مشاهده می شود و حتی در بعضی از آنها از لغت پیوسته^۴ به جای پیوستار^۵ استفاده شده است [۳۱].

1-Miertus
2-Scrocco
3-Tomassi
4-continues
5-Continuum

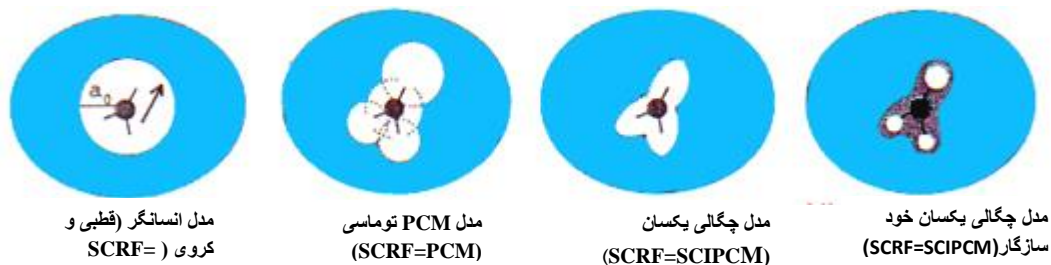


شکل (۱-۱) توصیفی از مدل PCM به صورت شماتیک

مدل قطبش‌پذیر پیوسته یک بهبود مهم و معنی‌دار در توصیف برهمکنش‌های حلال-حل شونده را بوجود می‌آورد. برای در نظر گرفتن قطبی‌شدگی متقابل حل شونده و حلال در روش میدان خود سازگار آماده می‌نماید و به ما اجازه می‌دهد تا مولکول‌های پیچیده و مولکول‌های با شکل غیرکروی را پخش و توزیع بار را بررسی می‌شود. تغییراتی که در فرمالیزم PCM نسبت به اولین طرح انجام شده برای اصلاح عملکرد روش‌های محاسباتی و تسهیل محاسبات گرادینان و ویژگی‌های مولکولی مطرح شد. و تغییرات دیگر در تعریف چگونگی حفره مولکولی در نظر گرفته می‌شوند، برای بیشتر قسمت‌ها توماسی و همکارانش مدعی استراتژی در تعریف حفره هستند که در آن از کره‌های اتمی همپوشانی کرده با دارا بودن ۲۰ درصد شعاع بزرگتر نسبت به شعاع واندروالس جدول بندی شده برای عناصر استفاده می‌شود. فورسمن^۱ در سال ۱۹۹۶ پیشنهاد داد که حفره به صورت فضای احاطه شده با سطح هم‌دانشیته دلخواهی (یعنی مقدار ثابتی از دانشیته الکترونی) مشخص می‌شود و ثابت نگهداشته می‌شود (IPCM) و یا با اضافه کردن یک سطح محاسباتی تکرار شونده در فرآیند SCRF به طور خود سازگار مشخص می‌شود (SCIPCM) [۱].

۱-۴-۲- مدل‌های میدان واکنش حلال پوشی

در ۵ تا ۱۰ سال گذشته روش‌های شیمی کوانتومی مولکول‌ها را در خلاء توصیف می‌کردند، اما امروزه متدهای نوین بسیاری با در نظر گرفتن اثرات حلال در محاسبات، توسعه یافته‌اند. خانواده‌ای از مدل‌ها با نام میدان واکنش خود سازگار^۱ معرفی شدند. در این مدل‌ها، حلال با ثابت دی الکتریک پیوسته یکنواخت، میدان واکنش است و جسم حل شونده در حفره‌های حلال قرار می‌گیرد. تقریب-های SCRF در نوع معرفی اندرکنش حلال و میدان واکنش اختلاف دارند، تعدادی از آنها در شکل (۲-۱) نشان داده شده‌اند:



شکل (۲-۱) شکل مدل‌های مختلف تقریب SCRF

گوسین مدل‌های حلال پوشی SCRF گوناگونی را انجام می‌دهد که در همه این مدل‌های ویژه، حلال یک ثابت دی الکتریک پیوسته است و جسم حل شده در حفره‌های حلال قرار داده شده است. متدهای در دسترس در چگونگی تعریف حفره و میدان واکنش تفاوت دارند. دو مدل پیوستار قطبیده مبنی بر سطح هم دانسیته نیز از بیان عددی میدان حلال استفاده می‌کنند:

- مدل پیوستار قطبیده هم دانسیته

- مدل پیوستار قطبیده هم دانسیته خود سازگار

مدل پیوستارقطبیده هم دانسیته IPCM مدلی است که سطح هم دانسیته مولکول را به عنوان حفره تعریف می کند. هم دانسیته‌ای بوسیله فرآیندهای تکرارشونده‌ای که در آن یک چرخه SCF انجام شده و با استفاده از حفره هم‌دانسیته جاری همگرا شده، تعیین می شود. نتایج تابع موج سپس برای محاسبه سطح هم دانسیته استفاده شد و چرخه تا زمانی که شکل حفره تغییر چندانی در محاسبات SCF نکند، تکرار می‌شود. سطوح هم دانسیته خیلی بدیهی و طبیعی است. شکل ذاتی حفره زمانیکه شکل فعال مولکول برابر با اندازه بزرگی باشد امکان پذیر است. ساده‌تر است که شکل‌های مانند کره یا مجموعه‌ای از کره‌های همپوشانی کرده، دوباره تعریف شوند. به هر حال در تعریف حفره در این مدل ترکیب همسطحی و دانسیته الکترونی ضروری است [۳۲].

مدل پیوستارقطبیده هم دانسیته خود سازگار SCI-IPCM برای وارد کردن این اثر به طور کامل در محاسبات طراحی شد. این مدل اثرات حلال‌پوشی را در حل مشکلات SCF در برمی‌گیرد. این روش برای دانسیته الکترونی که در آن انرژی حداقل می‌شود، که شامل انرژی حلال‌پوشی است که خود آن به حفره و حفره به دانسیته الکترونی بستگی دارد. به بیان دیگر اثرات حلال‌پوشی در محاسبات تکرار شونده SCF با در برگرفتن یک مرحله اضافی پس از آن، وارد می‌شوند. بنابراین SCI-IPCM برای همه جهت‌های حفره، دانسیته الکترونی محاسبه می‌کند و عبارت‌های جفت شده را که IPCM نادیده می‌گیرد را در بر می‌گیرد [۳۳].

۱-۵- اوربیتال‌های طبیعی

۱-۵-۱- مقدمه‌ای بر روش به دست آوردن اوربیتال‌های طبیعی

چگالی الکترونی به دست آمده از یک تابع موج در واقع، همان مربع تابع موج است و ماتریس دانسیته کاهش یافته مرتبه k ، γ_k به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$r_k(r'_1, r'_2, \dots, r'_k, r_1, r_2, \dots, r_k) \\ = \binom{n}{k} \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_k, r_{k+1}, \dots, r_n) \psi(r'_1, \dots, r'_k, r_{k+1}, \dots, r_n) dr_{k+1} \dots dr_n$$

باید به این نکته توجه داشت که مختصات Ψ و Ψ^* متفاوتند. آنچه که در تئوری ساختار الکترونی حائز اهمیت است، ماتریس‌های چگالی کاهش یافته مرتبه اول $\gamma_1(r_1, \gamma_k r_1)$ و دوم $\gamma_2(r_1, r_2, r_1', \gamma_k r_2)$ ، با عملگرهای انرژی ۱ و ۲ الکترونی است. انتگرالگیری از ماتریس چگالی مرتبه اول در سرتاسر مختصات γ_1 ، تعداد الکترون‌ها، N و از ماتریس چگالی مرتبه دوم در سرتاسر مختصات γ_2 ، پارامتر $N(N-1)/2$ که نشان دهنده تعداد جفت الکترون‌هاست را می‌دهد. ماتریس چگالی مرتبه اول می‌تواند قطری شود، در این صورت، ویژه بردارهای ویژه و مقادیر مرتبط با آن اوربیتال‌های طبیعی (NO) نامیده می‌شود. برای یک تابع موج معین RHF، ماتریس چگالی مرتبه اول، معادل با ماتریس به کار رفته در تشکیل ماتریس فوک می‌باشد و اوربیتال‌های طبیعی دارای اعداد اشغال مابین صفر تا ۲ می‌باشند. اوربیتال‌های طبیعی در عبارت‌های ماتریس چگالی، از توابع موج روش برهمکنش پیکربندی^۱ به بهترین صورت ممکن به دست می‌آیند.

مفهوم اوربیتال‌های پیوندی می‌تواند برای درک توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های اتمی و مولکولی مورد استفاده قرار گیرد. می‌توان از بارهای اتمی و پیوندهای مولکولی برای به دست آوردن این اوربیتال‌ها استفاده کرد. ایده اصلی در NAO و NBO که به وسیله واین‌هولد^۲ و همکاران توسعه یافت، استفاده از ماتریس چگالی تک الکترونی برای تعیین شکل اوربیتال‌های اتمی در محیط‌های مولکولی و به دست آوردن پیوندهای الکترونی از چگالی الکترونی مابین اتم‌هاست. فرض بر اینست که سری‌های پایه برای هریک از هسته‌های A، B و C به صورت زیر تنظیم می‌شود.

1-Configuration Interaction
2-Windhold

(۱۳-۱)

$$\chi_1^A, \chi_2^A, \dots, \chi_1^B, \chi_2^B, \dots, \chi_1^C, \chi_2^C, \dots$$

برای این سری پایه ماتریس چگالی را می توان به صورت زیر نوشت.

(۱۴-۱)

$$\begin{bmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{BA} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{CA} & D^{CB} & D^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

هریک از مولفه های این ماتریس خود ماتریس دیگری است که تمامی سری های پایه متعلق به آن هسته را در بر می گیرد. در نتیجه قطری کردن هر یک از این ماتریس ها، مجموعه ای از اوربیتال های اتمی طبیعی غیر متعامد^۱ به دست می آید، پس از متعامد سازی این اوربیتال ها به روش متعامد سازی گرام-اشمیت^۲ مجموعه نهایی اوربیتال های به دست آمده اوربیتال های طبیعی اتمی (NAOs) نامیده می شود. از طرف دیگر، جمعیت اوربیتال ها را می توان از عناصر قطری شده ماتریس چگالی به دست آورد. مزیت اصلی NAOs در این است که اولاً از ماتریس چگالی محاسبه می شوند و از طرف دیگر عدد اشغال الکترون همواره بین صفر و ۲ است. هرگاه عملگر انرژی بر روی این توابع اثر کند انرژی هر اوربیتال به دست خواهد آمد. اوربیتال های طبیعی براساس انرژی طبقه بندی می شوند. اوربیتال های اتمی طبیعی از دو قسمت اوربیتال های اتمی اشغال شده و اوربیتال های طبیعی ریدبرگ تشکیل یافته اند. اوربیتال های اتمی اشغال شده تقریباً به طور کامل از الکترون ها پر شده اند، در حالیکه اوربیتال های اتمی طبیعی معمولاً میزان اشغال شدن بسیار پایینی دارند. (عدد اشغال نزدیک به صفر است).

تبدیل ماتریس چگالی به اوربیتال های اتمی طبیعی می تواند خواص پیوندهای شکل گرفته بین اتم ها را نیز توصیف کند، برای این منظور هرگاه سهم اوربیتال های اتمی طبیعی که عدد اشغال آنهم نزدیک

1-Orthogonal
2-Gram-Schmidt orthogonalization

به ۲ است (>۱/۹۹۹) و به نام اوربیتال‌های مرکزی^۱ شناخته می‌شوند و نیز اوربیتال‌های اتمی طبیعی با اعداد اشغال بزرگ (>۱/۹۰) موسوم به اوربیتال‌های نا پیوندی از ماتریس چگالی حذف شود و سپس ماتریس مولفه‌های باقیمانده برای هر جفت از اتم‌ها (AB، BC، AC، ...) قطری شوند. بردارها ویژه و مقادیر ویژه به دست آمده، اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) را به دست می‌دهد. NBO در واقع از ترکیب خطی NAOs با دست می‌آیند و بدین ترتیب می‌توانند تصویری موضعی از اوربیتال‌های اتمی در پیوندها را ایجاد کنند [۳].

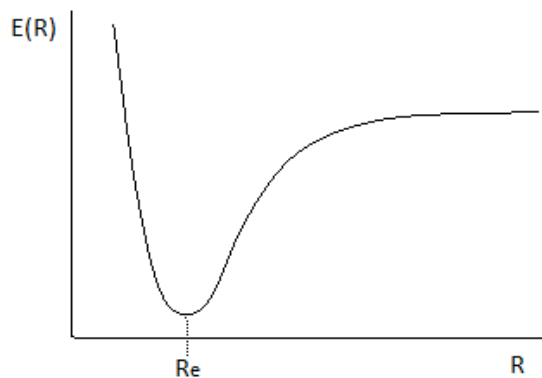
۱-۶- بررسی مختصر بر روی کاربرد محاسبات DFT و TDDFT

۱-۶-۱- بهینه سازی هندسی

قبل از انجام هرگونه محاسبات کوانتومی بر روی مولکول، نیاز به بهینه سازی هندسی ساختارها داریم. انرژی بر حسب پارامترهای ساختاری مولکول‌ها نظیر زاویه دو وجهی، طول پیوند و... تغییر می‌کند زیرا از نظر مکانیک کوانتومی با تغییر عملگر انرژی، انرژی پتانسیل در معادله تابع موج که در واقع وابسته به برهمکنش بین هسته‌ها و الکترون‌ها است، تغییر می‌کند. نرم افزار گوسین با رسم نمودار سطح انرژی پتانسیل (PES) شکل ۱-۳ نسبت تغییر انرژی پتانسیل را نسبت به تغییر پارامترهای ساختاری را به ما نشان می‌دهد و لذا حالت پایدار ساختار زمانی است که در دره‌های منحنی این نمودار قرار بگیریم.

الگوریتم‌های موجود در نرم افزار گوسین با توجه به روشی که محاسبات در آن انجام می‌شود، طوری طراحی شده اند که شیب منحنی سطح انرژی پتانسیل را به صورت مشتق جزئی تغییر انرژی پتانسیل به تغییر پارامترهای ساختاری ($\frac{\partial E}{\partial p}$) را اندازه گیری می‌کنند و این الگوریتم در جهت کاهش این نسبت تا جایی که این مشتق صفر شود عمل می‌کند. در این حالت است که نقطه مینیمم حاصل می‌شود و در اصطلاح در دره منحنی سطح انرژی پتانسیل قرار دارد. شایان ذکر است که برای

ساختار های پیچیده، عمل مشتق گیری تا همگرا^۱ شدن کامل ساختار ادامه می یابد. بنابراین در بهینه سازی هندسی علاوه بر مینیمم شدن انرژی، پارامترهای ساختاری نیز باید به نسبت انرژی بهینه شوند [۳ و ۳۳].



شکل (۳-۱) نمودار ساده PES نسبت به طول پیوند برای یک مولکول دو اتمی

۱-۶-۲- محاسبات تک نقطه ای

محاسبه انرژی تک نقطه ای، به معنای محاسبه انرژی و ویژگی های مرتبط با آن، برای یک ساختار هندسی مشخص می باشد. به بیان دیگر محاسبات بر روی یک نقطه ثابت شده بر روی منحنی انرژی پتانسیل صورت می گیرد. به این ترتیب در نتیجه حل معادله شرودینگر الکترونی و انجام یکبار محاسبات، انرژی یک نقطه از سطح انرژی پتانسیل حالت پایه، به دست می آید که به آن تک نقطه ای گفته می شود [۳۳].

۱-۶-۳- بررسی اوربیتال پیوندی طبیعی

تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی توسط واین هولد و همکارانش توسعه یافته است. در این روش از ماتریس چگالی یک الکترونی برای تعریف شکل اوربیتال های اتمی در محیط مولکولی و به دست

آوردن پیوندهای مولکولی (از چگالی الکترون بین اتم‌ها) استفاده می‌شود. NBO برای پیوند σ مستقر بین اتم‌های A و B به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma_{AB} = C_A h_A + C_B h_B \quad (15-1)$$

که h_A, h_B هیبریدهای طبیعی روی اتم‌های A, B می‌باشند. در حد کووالانسی $C_A = C_B$ و در حد یونی $C_A \gg C_B$ (اگر الکترونگاتیویته A بیشتر از B باشد) است. باید هر NBO پیوندی با یک NBO ضد پیوندی مربوط زوج شود.

$$\sigma_{AB}^* = C_A h_A - C_B h_B \quad (16-1)$$

تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) برای ارزیابی اثرات غیر مستقر شدن همچون اثر آنومری، سدچرخش، پیوند هیدروژنی و... به کار برده می‌شود. در تحلیل NBO انرژی مولکولی به دو سهم انرژی کل (که غیر مستقر شدن در آن وارد می‌شود) و انرژی مولکول لوئیس (که در آن فوق مزدوج شدن وجود ندارد و الکترون‌ها در پیوندها و زوج‌های تنها شدیداً مستقرند)، تقسیم می‌شود. در روش NBO مجموعه پایه اوربیتال اتمی اورتوگونال می‌شود و اوربیتال‌های مولکولی هارتری-فاک غیر مستقر شده کانونیکال به اوربیتال‌های طبیعی (NBO) تبدیل می‌شوند. این کار امکان پذیر است، زیرا ماتریس فوک بر مبنای MO های کانونیکال قطری است و عناصر خارج قطر مربوط به برهمکنش بین اوربیتال‌های اشغال شده یا زوج‌های تنها و اوربیتال‌های اشغال نشده می‌باشند. انرژی مولکول لوئیس یا پیوندهای شدیداً مستقر، با خارج کردن همه عناصر غیر قطری ماتریس فوک و محاسبه چرخه SCF به دست می‌آید. این اطلاعات برای تعیین انرژی بسیار مفید می‌باشد.

NBO های پر شده، اثرات کووالانسی را در مولکول توصیف می‌کنند، در حالی که NBO های اشغال نشده برای توصیف اثرات غیر کووالانسی به کار می‌روند. مهم‌ترین NBO های اشغال نشده، اوربیتال-

های ضد پیوندی می باشند. در نظریه هارتری-فاک عدد اشغال این ضد پیوندی‌ها، میزان انحراف از تصویر لوییس ایده‌آل و همچنین تصحیح غیر کووالانسی کوچکی از پیوندهای کووالانسی مستقر را بیان می‌کند.

چون اثرات غیر مستقر شدن غیر کووالانسی با برهمکنش $\sigma \rightarrow \sigma^*$ بین اوربیتال‌های پرشده (دهنده) و پر نشده (گیرنده) همراه است، لذا می‌توان آنها را به صورت انتقال بار (دهنده-گیرنده) یا نوع اسید لوییس-باز لوییس تعمیم یافته، توصیف کرد. در تحلیل NBO، همه بر همکنش‌ها بین NBOهای پرشده نوع لوئیس (دهنده) و NBOهای خالی غیر لوییسی (گیرنده) در نظر گرفته می‌شود و سپس انرژی آنها بوسیله نظریه اختلال مرتبه صفر نامیده می‌شود. برای هر NBOی دهنده i و گیرنده j ، انرژی پایداری E مربوط به غیرمستقر شدن $i \rightarrow j$ یا $\sigma \rightarrow \sigma^*$ بوسیله معادله زیر داده می‌شود:

$$\Delta E_{i \rightarrow j}(2) = q_i F_2(i, j) / \varepsilon_j - \varepsilon_i$$

که در آن q_i عدد اشغال اوربیتال دهنده i ام، ε_i و ε_j عناصر قطری (انرژی اوربیتال‌ها) و F_{ij} عناصر غیر قطری ماتریس فوک NBO می‌باشد. بین انرژی پایداری $\Delta E_{i,j}(2)$ و انتقال بار $i \rightarrow j$ رابطه زیر برقرار است:

$$|\Delta E_{i \rightarrow j}(2)| = \varepsilon_i - \varepsilon_j (q_{i \rightarrow j}) \quad (18-1)$$

چون $(\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_j)$ نوعاً اختلاف انرژی بزرگی می‌باشد ($1 \text{ au} = 627/5 \text{ kcal mol}^{-1}$)، رابطه بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta E_{i \rightarrow j}(2) \cong q_{i \rightarrow j} \quad (19-1)$$

این رابطه نشان می‌دهد که تغییر جمعیت به اندازه ۰/۰۱ می‌تواند به کاهش انرژی به مقدار 1cal mol⁻¹ مربوط شود که از لحاظ شیمیایی معنی دار می‌باشد.

۱-۷- نرم افزارهای مورد استفاده در این پروژه

برای انجام محاسبات کوانتومی در این پروژه، از نرم افزارهای گوسین^۱ (نسخه ۰۹)، گوس و یو^۲ (نسخه ۵)، گوسام^۳، کم ایژن^۴، و د^۵ استفاده شده است.

۱-۸- نرم افزار گوسین

نرم افزار گوسین^۶ یک برنامه‌ی کامپیوتری است که اولین نسخه‌ی آن در سال ۱۹۷۰ توسط جان پاپل^۷ و گروه تحقیقاتی وی در دانشگاه کارنگی ملون با عنوان گوسین ۷۰ منتشر شد. این برنامه که از جمله نرم افزارهای شیمی محاسباتی است قادر به پیشگویی انواع خواص مولکول‌ها و واکنش‌ها مانند رسم ساختار بهینه مولکول‌ها، انرژی‌های پیوندی و واکنش، مکانیسم واکنش، انرژی ساختارهای حالت‌های گذار، طیف IR و NMR، اوربیتال‌های مولکولی، بارهای اتمی و گشتاور چند قطبی، الکترون خواهی و پتانسیل یونیزاسیون، قابلیت قطبش پذیر، پتانسیل‌های الکتروستاتیک و دانسیته الکترون، فرکانس‌های ارتعاشی و خواص ترموشیمیایی می‌باشد. با استفاده از نرم افزار گوسین در کنار نتایج تجربی و یا به تنهایی، می‌توان وضعیت مولکول و واکنش‌ها و مکانیسم آن را شبیه‌سازی کرد. این ویژگی‌ها برای شیمیدان‌ها، مهندسان شیمی، بیوشیمیدان‌ها، فیزیکدان‌ها و دیگر دانشمندان که در زمینه‌های در حال رشد و به روز پژوهش در بخش‌های موردعلاقه در شیمی کار می‌کنند، کاربرد دارد. این نرم افزار امکان انجام پژوهش‌های شیمی مجازی^۸ با هزینه‌ای منطقی و صرفه‌جویی زمانی آزمایش در آزمایشگاه را فراهم می‌کند [۳۴ و ۳۵].

1- Gaussian05
2- Gauss View5
3- gussum
4- chemissian
5- veda
6- Gaussian
7- John Pople

۱-۹- نرم افزار گوس ویوو

نرم افزار گوس ویوو^۱ یک رابط^۲ گرافیکی کمکی برای آماده سازی فایل های ورودی گوسین است و برای بررسی گرافیکی فایل های خروجی که گوسین می سازد استفاده می شود. گوس ویوو با مدول های محاسباتی گوسین همبسته نمی شود اما یک پردازنده ی پیش از محاسبه / پس از محاسبه است که در استفاده ی از گوسین کمک می کند. گوس ویوو سه سودمندی اساسی را برای کاربران گوسین به همراه دارد الف: گوس ویوو از راه امکانات تصویری پیشرفته این امکان را فراهم می کند که به سرعت حتی ساختار مولکول های بسیار بزرگ را رسم کرد، سپس آن ها را با عملکردهای ساده ی موس چرخاند، حرکت داد یا آن ها را درشت نمایی کرد. همچنین با این نرم افزار می توان فایل های استاندارد مولکولی را باز کرد. ب: آماده سازی و تنظیم بسیاری از انواع محاسبه های گوسین را آسان می کند. این نرم افزار آماده سازی فایل های ورودی پیچیده را هم برای محاسبه های معمول و هم برای شیوه های پیشرفته مانند بهینه سازی های ONIOM، QST2/QST3، محاسبه های CASSCF، شرایط تناوبی مرزی (PBC) و بسیاری محاسبه های دیگر آسان می سازد. همچنین اگر گوسین بر روی همان سیستمی که گوس ویوو نصب است موجود باشد می توان محاسبه های گوسین را با آن آغاز کرد. پ: گوس ویوو این امکان را به می دهد که نتایج محاسبه های گوناگون گوسین را با استفاده از فن آوری های گرافیکی گوناگونی بررسی کرد [۳۵]. نتایجی را که از گوسین می توان به صورت گرافیکی دید به شرح زیرند:

- ساختارهای مولکولی بهینه شده
- اوربیتال های مولکول
- رویه های چگالی الکترونی به دست آمده از هر چگالی محاسبه شده
- رویه های ویژگی های مغناطیسی
- بارهای اتمی

2- GaussView
3- Interface

- پویانمایی شیوه های نرمال فرکانس های ارتعاشی
 - ترسیم طیف های IR ، RAMAN ، VCD و دیگر طیف ها
 - پویانمایی بهینه سازی ساختارها، پیگیری مسیر واکنش IRC ، اسکن رویه های انرژی
- پتانسیل

فصل دوم

مروری بر کارهای گذشته

۲-۱ تاریخچه کمپلکس ها

شاید بتوان گفت که اولین کمپلکسی که در تاریخ ثبت شده است کمپلکس آبی رنگی از آهن و یون سیانید یعنی هگزا سیانو آهن (II) پتاسیم باشد که به نام آبی پروس^۱ مشهور است [۳۶]. نخستین بار دو دانشمند سوئدی به نام های بلامسترند^۲ و جرگنسن^۳ نظریه ای درباره ی ساختار ترکیبات کئوردیناسیون ارائه دادند که به نام نظریه ی زنجیری معروف شد که بعد از مدتی به علت نادرستی منسوخ شد. بعدها یک دانشمند سویسی به نام آلفرد ورنر^۴ توانست چگونگی تشکیل و ساختار ترکیبات کمپلکس یا کئوردیناسیون و خواص آن ها را به روشنی مشخص کند به همین خاطر جایزه ی نوبل سال ۱۹۱۳ در رشته ی شیمی به وی تعلق گرفت. وی با هوشمندی و با بهره گیری از دو روش اساسی در شیمی تجزیه ی آن زمان یعنی روش تجزیه رسوبی (وزنی) و روش الکتروشیمیایی (رسانایی سنجی)، این ترکیب ها را مورد بررسی دقیق قرار داد و براساس نتیجه های به دست آمده از این بررسی ها نظریه ی معروف کئوردیناسیون خود را درباره ی ساختار آن ها ارائه داد.

ورنر، مجموعه ی مولکول ها یا آنیون هایی را که مستقیماً با اتم مرکزی پیوند دارند و مجموعه ی پیوسته و غیر قابل تفکیک در محلول را تشکیل می دهند اصطلاحاً کره (حوزه یا فضای) کئوردیناسیون داخلی نامید که ممکن است به صورت آنیون، کاتیون و یا مولکول خنثی باشد. وی همچنین مجموعه ی آنیون ها و یا کاتیون هایی را که به طور مستقیم و از راه جاذبه ی الکترواستاتیکی به کره ی کئوردیناسیون داخلی (کاتیونی یا آنیونی) اتصال دارند و امکان جدا شدن آن ها از این کره در حلال های قطبی به صورت یون وجود دارد اصطلاحاً کره یا فضای کئوردیناسیون خارجی نامید. اما این نظریه نیز یک سری نارسایی هایی داشت. بعدها دانشمندی

1-prussian blue
2-blamstrand
3-jorgensen
4-verner

به نام سید گوپک^۱ پس از ارائه ی نظریه کئوردیناسیون ورنر ، براساس نظریه الکترونی ظرفیت با در نظر گرفتن این واقعیت که لیگاند در نقش باز لوئیس می تواند یک یا چندجفت الکترون لایه ی ظرفیت اتم کئوردیناسیون دهنده ی خود را از راه داتیو به اتم مرکزی که (نقش اسید لوئیس را دارد) واگذار کند و بین آن ها پیوندی داتیو برقرار شود توانست ماهیت پیوند بین لیگاند و اتم مرکزی را به درستی توجیه کند [۳۷].

۲-۲ اهمیت تشکیل ترکیبات کئوردیناسیونی

ترکیبات کئوردیناسیونی که آن ها را کمپلکس ها می نامند نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیات ایفا می کنند . تحقیقات زیگلر^۲ و ناتا^۳ (برندگان جایزه نوبل شیمی ۱۹۶۳) سبب توسعه پلیمر شدن اتیلن در فشار پایین گردیده است . کاتالیزور زیگلر - ناتا برای پلیمر شدن ، کمپلکسی از فلزهای تیتانیم و آلومینیوم است . اهمیت کمپلکس های فلزی وقتی روشن می شود که پی ببریم کلروفیل که برای سنتز در گیاهان حیاتی می باشد ، کمپلکسی از منیزیم است . هموگلوبین که اکسیژن را به سلول های حیاتی می رساند ، کمپلکسی از آهن است و یا ویتامین B₁₂ کمپلکسی از کبالت است . ترکیبات کئوردیناسیونی به عنوان کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی استفاده می شوند . تشکیل کمپلکس های فلزی حتی با تغییرهای قابل توجهی در رنگ همراه هستند [۳۸].

۳-۲ اهمیت کمپلکس های مس (II) با لیگاند دهنده N₂S₂

شیمی کئوردیناسیون از کمپلکس های واسطه شامل لیگاندهای دهنده نیتروژن-گوگرد بوده و مورد توجه دانشمندان در طی سال های گذشته مربوط به کاربردهایی از این کیلیت ها در مدل سازی از مولکول های زیستی، در زمینه واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی بوده است. نقش بالقوه یون های

5-sid gwick
1-zigler
2-nata

مس، در حال حاضر در محل‌های فعال از تعداد زیادی از پروتئین‌های فلزی که کروموفرم N2S2^۱ دارند، تلاش برای طراحی قالب لیگاند جدید با داشتن مجموعه لیگاندهای دهنده نیتروژن-گوگرد و ویژگی کمپلکس‌های مس به عنوان مدلی برای ارائه درک بهتر از سیستم‌های بیولوژیکی است. مشخص شده است که کمپلکس‌های مس(II) به خصوص با لیگاندهای دهنده نیتروژن-اکسیژن فعالیت‌های ضد سرطان و تعامل با سیستم‌های بیولوژیکی دارند. سنتز از کمپلکس‌های مس(II) به ویژه با لیگاندهای دهنده نیتروژن-گوگرد در پزشکی هسته‌ای^۲ مورد توجه قرار گرفته است [۳۹].

۴-۲ پیشینه محاسبات انجام شده

در سال ۲۰۱۱ حسین اشتیاق حسینی و همکارانش طیف IR کمپلکس مس(II) با لیگاند باز شیف را بررسی کردند. محاسبات DFT بر روی داده‌های IR این کمپلکس انجام شد و توافق خوبی با نتایج تجربی داشت [۴۰].

آر. کارومبو^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ طیف الکترونی کمپلکس‌های نیکل(II) را با لیگاند بازشیف در حلال استونیتریل توسط محاسبات TD-DFT مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که توافق خوبی بین جذب‌های تجربی و محاسباتی مشاهده شد [۴۱].

أزدمیر^۴ و همکارانش طول پیوند، مشخصه‌های فرکانس ارتعاش و پتانسیل الکتروستاتیک کمپلکس‌های مس با لیگاند بازشیف ۶۰۲- دی متیل پیریدین بیس (O- متیل اکسیم) را مورد بررسی تئوری قرار دادند [۴۲].

3- chromophore
1- nuclear medicine
2- R. Karvembu
3-N. Özdemir

متویی. آکرمان و همکارانش، به بررسی کمپلکس Ni(II) با لیگاند بازشیف از بیس (پیرولید-ایمین) پرداختند آنها کئوردیناسیون دو نوع از لیگاند های بیس (پیرولید-ایمین) به نیکل (I) دو ترکیب با کئوردیناسیون هرم با قاعده مربع به همراه داشت. هردوی این ترکیبات در گروه فضایی تری کلینیک P-1 متبلور شدند. گروه هیدروکسیل از Ni(L2) ناشی از شکل گیری یک پیوند هیدروژی ساختار ابر مولکولی است. روش TD-DFT برای فهم عمیق از نتایج های اسپکتروسکوپی تجربی مورد استفاده قرار گرفت. [۴۳].

سید یوسف ابراهیم پور و همکارانش به بررسی نظری کمپلکس های وانادیوم با لیگاند سه دندانہ ONO پرداخت. در این مقاله نتایج حاصل از محاسبات DFT نشان می دهد که اختلاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (Homo) و پایینترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (Lumo) در (1) [VO(L1)(EtO)] کمتر از (2) [VO(L2)(2-BuO)] است. از این رو کمپلکس ۲ دارای فعالیت کاتالیزری بیشتری نسبت به کمپلکس ۱ دارد. این انرژی از اوربیتال مولکولی مرزی، طول موج جذب (λ_{max})، قدرت نوسانگر و انرژی برانگیخته از ترکیبات با استفاده از روش TD-DFT تعیین شد و با مقادیرهای تجربی مقایسه شد [۴۴].

بی. آ. مالیک^۱ و همکارانش در سال 2016 به مطالعات تئوری کمپلکس های کبالت (II) با لیگاندهای بازشیف دهنده ONS پرداختند. آن ها ساختار هندسی بهینه شده و پتانسیل الکتروستاتیک مرزی مولکول، محاسبات فرکانس های ارتعاشی، بار اتمی طبیعی و محاسبات از انرژی مولکول با استفاده از نظریه تابعی چگال محاسبه کردند. نشان داد که داده های تئوری توافق خوبی با نتایج تجربی دارد [۴۵].

تی . کا . موندال^۱ و همکارانش در مقاله ای که در سال ۲۰۱۵ به چاپ رسید ، به بررسی نظری کمپلکس های پلاتین (II) و نیکل (II) بالیگاند بازشیف N,O پرداختند. در این مطالعه ساختار الکترونی و خواص طیفی توسط محاسبات DFT و TD-DFT تعیین شد [۴۶].

رضا تک جو در سال ۲۰۱۳ به بررسی نظری کمپلکس های Ni(II) با لیگاند شیف باز پرداختند. در این مقاله ماهیت اوربیتال های پیوندی (NBO)، آنالیز اوربیتال های مولکولی مرزی و بار مولیکن از روش DFT و مجموعه پایه های LANL2DZ\6-311G(d,p) مورد مطالعه قرار گرفت [۴۷].

سانگتا اورابی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ به مطالعه نظری کمپلکس های مس (II) با لیگاند شش دندانه N₂O₄ پرداختند. در این مقاله پارمترهای ساختاری، نوارهای ارتعاشی، اختلاف انرژی اوربیتال های مرزی HOMO و HOMO با روش DFT محاسبه شد. در این مطالعه نشان داده شد که داده های تجربی توافق خوبی با داده های نظری دارد [۴۸].

در این پروژه تحقیقات زیادی بر روی یک سری خواص کمپلکس های فلزی مس (II) با لیگاند دهنده N₂S₂ مثل ساختار کریستالی کمپلکس ها به وسیله پراش اشعه X، طیف مادون قرمز، طیف های الکترونی به طور تجربی انجام گرفته است [۴۹].

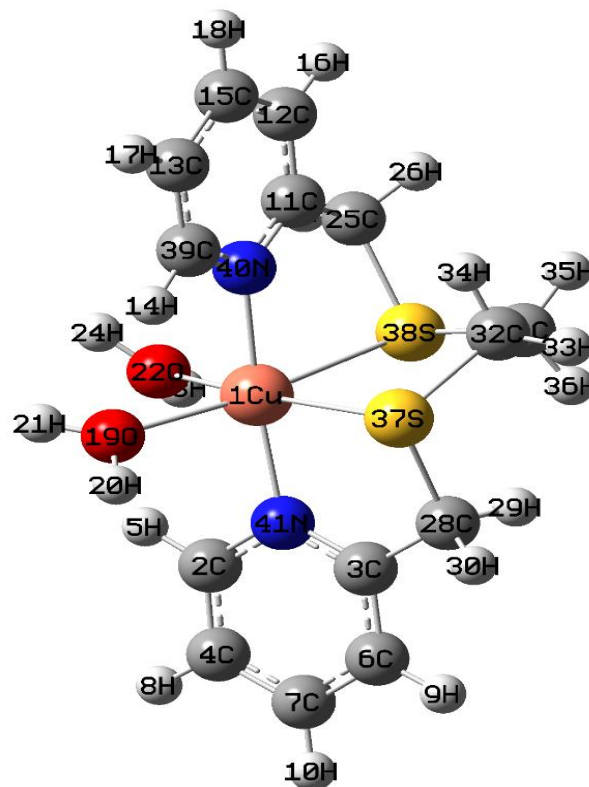
مطالعه کامل و تفضیلی پارامترهای ساختاری، مطالعه طیف بینی، بار مولیکن، سختی و نرمی این کمپلکس ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی تا کنون برای کمپلکس های مس (II) انجام نشده است. بنابراین در این پروژه این مسئله مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از روش DFT با مجموعه پایه های مختلف نظیر LANL2DZ برای فلز مرکزی مس و 6-311G(d,p) برای اتم های S ,C ,H ,Cl ,O مورد استفاده قرار گرفته اند که در فصل ۳ به بررسی آن ها خواهیم پرداخت.

2- Tapan Kumar Mondal
3- Sangeta orabi

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۳ ساختار هندسی بهینه شده کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] (\text{NO}_3)_2$ ساختار هندسی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2$ در حالت چندگانگی دوتایی به روش DFT با تابع B3LYP و مجموعه پایه LAN2DZ/6-311G(d,p) بهینه سازی شد. طول پیوند و زوایای تجربی و محاسباتی کمپلکس مورد نظر در جدول ۱-۳ گردآوری شده است. همان طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است یون Cu^{2+} با دو تا نیتروژن پیریدین ها و دو تا گوگرد و دو تا اکسیژن مولکول های آب یک ساختار هشت وجهی را تشکیل می دهد. دو تا مولکول آب نسبت به دو گوگرد در حالت ترانس قرار دارند. موقعیت های محوری اتم های نیتروژن پیریدین و اتم های گوگرد تیواوره و اکسیژن مولکول های آب موقعیت استوایی را اشغال می کند.



شکل ۱-۳: ساختار هندسی بهینه شده برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2$

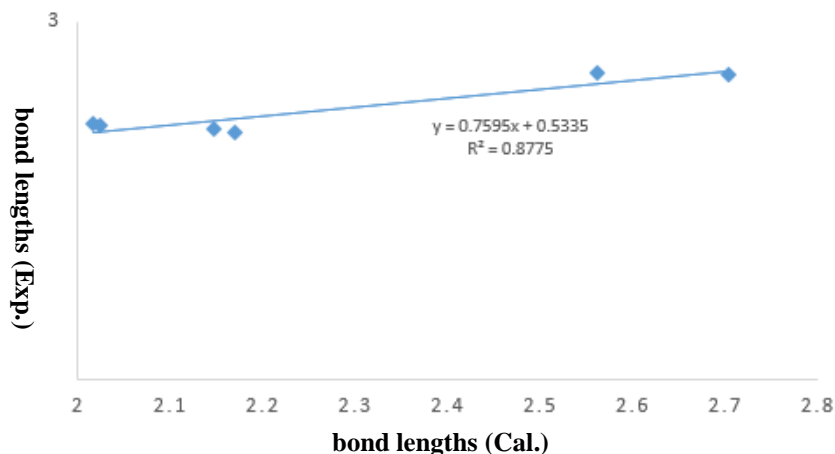
جدول ۱-۳ مقایسه پارامترهای هندسی (زاویه پیوند و طول پیوند) کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$

Bond distances (Å)	Theoretical	Experimental	Bond angles (°)	Theoretical	Experimental
Cu-N40	2.024	2.127	N41-Cu-N40	173	163.9
Cu-N41	2.016	2.137	N41-Cu-S37	82.8	80.9
Cu1-S37	2.562	2.563	N41-Cu-S38	96.7	89.2
Cu1-S38	2.703	2.558	O22-Cu-N41	95.4	96.9
Cu1-O22	2.146	2.093	O19-Cu-N41	87.4	93.6
Cu1-O19	2.170	2.068	N40-Cu-S37	82.7	85.4
			N40-Cu-S38	90.2	81.9
			S37-Cu-S37	85.1	87.3
			O22-Cu-N40	91.3	95.9
			O19-Cu-N40	94	96.9
			O22-Cu-S37	168.8	173.9
			O19-Cu-S37	102.5	99.7
			O22-Cu-S38	84	86.9
			O19-Cu-S38	171.7	172.8
			O19-Cu-O22	88.5	86.2

همان طور که در جدول ۱-۳ مشاهده می کنیم برخی از طول پیوندهای محاسبه شده برای پیوندهای Cu-N40, Cu-N41, Cu-S37, Cu-S38, Cu-O22, Cu-O19 (۲/۷۰۳، ۲/۵۶۲، ۲/۰۱۶، ۲/۰۲۴) و اندازه طول پیوندهای تجربی برای همین پیوندها به ترتیب برابر با (۲/۱۳۷، ۲/۱۴۶، ۲/۱۷۰) و (۲/۰۶۸، ۲/۰۹۳، ۲/۵۵۸، ۲/۵۶۳) می باشد. که نشان میدهد بین طول پیوندهای تجربی با طول پیوندهای محاسباتی توافق خوبی وجود دارد. این تفاوت کم در بسیاری از طول پیوندهای بهینه سازی شده و تجربی به این دلیل که محاسبات نظری براساس مولکول های ایزوله در فازگازی و درحالی که نتایج تجربی مولکول ها در حالت جامد است در حالت جامد ساختاری های کریستالی همراه با برهمکنش های درون مولکولی مولکول ها به یکدیگر متصل شده اند .

رابطه ی گرافیکی بین طول پیوند تجربی و محاسباتی کمپلکس Cu (II) مشاهده شده توسط روش B3LYP/LAN2DZ/6-311G(d,p) در شکل ۲-۳ نشان داده شده است که نشان می دهد

توافق خوبی بین پارامترهای هندسی بهینه شده و پارامترهای هندسی مربوط به ساختار بلوری وجود دارد .



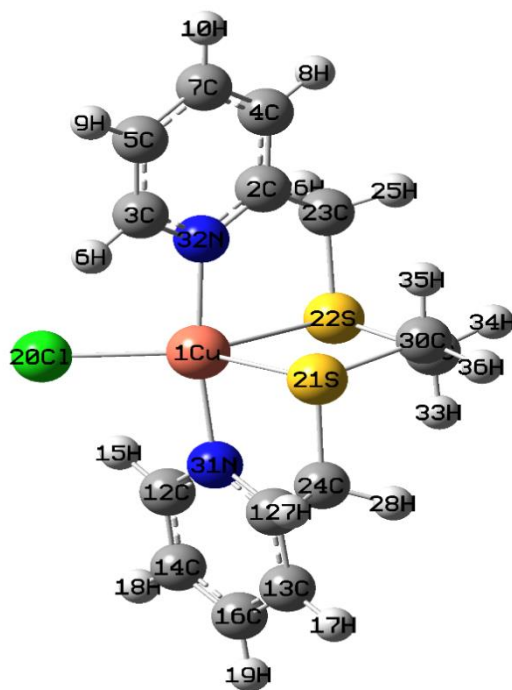
شکل ۳-۲ رابطه گرافیکی بین طول پیوندهای تجربی و محاسباتی برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

زاویه پیوندی N41-Cu-N40، S38-Cu-O1، S37-Cu-O22، S38-Cu-O22 و S37-Cu-O19 به ترتیب $163/9^\circ$ ، $172/8^\circ$ ، $173/9^\circ$ ، $86/9^\circ$ ، $98/7^\circ$ و برای محاسباتی 173° ، $171/7^\circ$ ، $83/9^\circ$ است.

مقادیر مربوط به زاویه های محاسباتی برای کمپلکس Cu (II) یک کمپلکس هشت وجهی انحراف یافته را نشان می دهد . مثلا زاویه محاسبه شده برای N41-Cu-N40 173° به جای 180° بدست آمده است .

۳-۲ ساختار مولکولی کمپلکس دوهرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$

ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ در حالت چندگانگی دوتایی به روش DFT و در سطح B3LYP با مجموعه پایه LANL2DZ/6-311G(d,p) بهینه سازی شد. پارامترهای ساختاری محاسبه شده با داده های مربوط به ساختار بلوری کمپلکس در جدول ۳-۲ گزارش شده است. ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ همراه با شماره گذاری و نام اتم ها در شکل ۳-۳ نشان داده شده است .



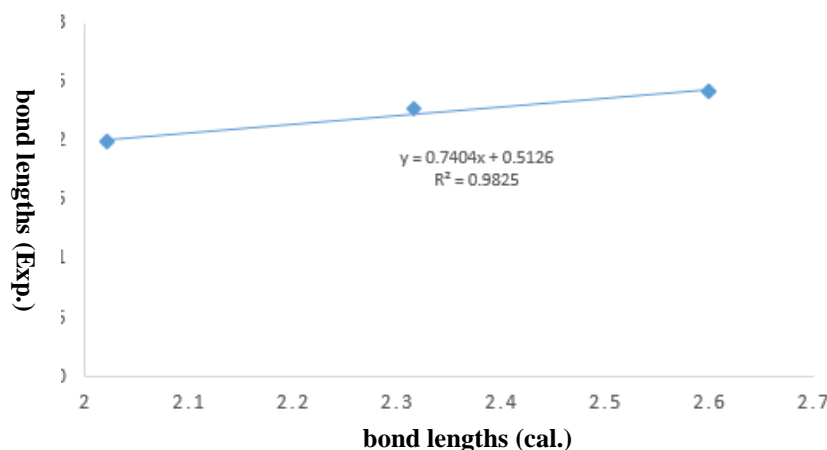
شکل ۳-۳ ساختار هندسی بهینه شده برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[\text{CuCl(L)}]\text{NO}_3$

همان طور که در شکل ۳-۳ دیده می شود اتصال یون Cu^{2+} با دو اتم گوگرد ، دو اتم نیتروژن و یک اتم کلر ساختار دوهرمی مثلثی را تشکیل می دهد . پارامترهای ساختاری محاسبه شده شامل طول و زوایای پیوندی انتخاب شده همراه با داده های تجربی مربوط به ساختار بلوری آن ها در جدول ۲-۳ گردآوری شده است. همان طور که در جدول ۲-۳ مشاهده می کنیم برخی از طول پیوندهای محاسبه شده برای پیوندهای Cu-Cl28 , Cu-N31 , Cu-N32 , Cu-S21 , Cu-S22 (۲/۵۵۹ ، ۲/۵۵۹ ، ۲/۰۲۶ ، ۲/۰۲۶ ، ۲/۳۱۵) و اندازه طول پیوندهای تجربی برای همین پیوندها به ترتیب برابر با (۲/۴۲۸ ، ۲/۴۲۰ ، ۱/۱۹۹ ، ۲/۰۰۱ ، ۲/۲۷۷) می باشد. که نشان میدهد بین طول پیوندهای تجربی با طول پیوندهای محاسباتی توافق خوبی وجود دارد.

جدول ۲-۳ مقایسه پارامترهای هندسی (زوایا و طول پیوند) کمپلکس دو هرمی مثلثی (NO₃) [CuCl(L)]

Bond distances (Å)	Theoretical	Experimental	Bond angles (°)	Theoretical	Experimental
Cu-N32	2.026	1.199	N32-Cu-N31	171.86	173.01
Cu-N31	2.026	2.001	N32-Cu-S22	83.95	84.53
Cu-S22	2.599	2.428	N32-Cu-S21	90.17	90.52
Cu-S21	2.599	2.420	N32-Cu-Cl28	94.07	93.68
Cu-Cl28	2.315	2.277	N31-Cu-S22	90.16	90.92
			N31-Cu-S21	83.95	84.35
			N31-Cu-Cl28	94.08	93.25
			S22-Cu-S21	87.50	92.20
			Cl28-Cu-S22	136.25	139.34
			Cl28-Cu-S21	136.25	128.42

زاویه پیوندی ۱۷۱/۸۶ مربوط به اتصال اتم های نیتروژن از لیگاند با فلز مس (N32-Cu-N31) است که نشان دهنده یک ساختار دو هرمی مثلثی انحراف یافته است. این تفاوت کم در بسیاری از طول پیوندهای بهینه سازی شده و تجربی به این دلیل که محاسبات نظری براساس مولکول های ایزوله در فازگازی و درحالی که نتایج تجربی مولکول ها در حالت جامد است در حالت جامد ساختاری های کریستالی همراه با برهمکنش های درون مولکولی مولکول ها به یکدیگر متصل شده اند. همبستگی گرافیکی بین طول پیوند تجربی و محاسباتی کمپلکس Cu(II) در شکل ۳-۴ نشان داده شده است که نشان می دهد توافق خوبی بین پارامترهای هندسی بهینه شده و داده های مربوط به ساختار بلوری وجود دارد.



شکل ۳-۴ رابطه گرافیکی بین طول پیوندهای تجربی و محاسباتی برای کمپلکس دوهرمی مثلثی [CuCl(L)]NO₃

۳-۳ آنالیز بار مولیکن

بار مولیکن مربوط به چگالی الکترونی و یک توصیف گر بسیار مفید در فهم محل هایی برای حمله الکتروفیلی و نوکلئوفیلی و همچنین بر همکنش های پیوند هیدروژنی است [۵۰-۵۲] بارمولیکن کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L}) (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2$ در سطح B3LYP و مجموعه پایه LAN2D2/6-311G(d,p) در جدول ۳-۳ گزارش شده است.

جدول ۳-۳ بارهای اتمی مولیکن برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L}) (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)_2$

Atom	Charge(e)	Atom	Charge(e)	Atom	Charge(e)
Cu	0.348	H5	0.275	C11	0.338
N40	-0.267	H8	0.276	C12	-0.259
N41	-.0280	H10	0.290	C15	-0.141
O19	-0.708	H9	0.272	C39	-0.165
O22	-0.710	H29	0.284	C13	-0.158
S37	0.299	H30	0.80	H27	0.297
S38	0.284	C31	-0.571	H26	0.297
C3	0.356	C32	-0.567	H16	0.273
C2	-0.156	H35	0.306	H18	0.289
C6	-0.242	H36	0.270	H17	0.277
C5	-0.141	H33	0.323	H14	0.285
C28	-0.728	H34	0.269	H20	0.440
H21	0.434	H23	0.440	H24	0.436

همان طور که در جدول ۳-۳ مشاهده می کنیم اتم های نیتروژن و اکسیژن و تعدادی از اتم های کربن حاصل بارهای منفی و این اتم های دهنده الکترون خود را آسان تر به اوربیتال خالی از فلز می دهند و می توانیم به آسانی مشاهده کنیم که اتم های نیتروژن و اکسیژن در این کمپلکس بالاترین چگالی را دارند. بنابراین نیتروژن و اکسیژن به عنوان مراکز فعال بیشترین توانایی را در دادن الکترون به اتم مس دارند. این نواحی با چگالی بالا به طور کلی بخش های هستند که به عنوان هسته دوست عمل می کنند. از سوی دیگر گوگرد و تعدادی اتم های کربن حاصل بارهای مثبت بخش های

هستند که به عنوان الکتروفیل و پذیرنده ی الکترون در نظر گرفته می شود. بار محاسبه شده در اتم مس در این کمپلکس (۰,۳۴۸) که به طور قابل توجهی پایین تر از باریون فلز مرکزی (+۲) می باشد که این نتایج انتقال الکترون از اتم های اکسیژن و نیتروژن لیگاند به فلز مرکزی را نشان می دهد. توزیع بار مولیکن برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[CuCl(L)]NO_3$ در سطح B3LYP و مجموعه پایه LAN2D2/6-311G(d,p) در جدول ۳-۴ گزارش شده است.

جدول ۳-۴ بارهای اتمی مولیکن برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[CuCl(L)]NO_3$

Atom	Charge(e)	Atom	Charge(e)	Atom	Charge(e)
CL20	-0.281	S22	0.294	S19	0.294
C12	-0.118	H15	0.289	C14	-0.172
H18	0.263	C15	-0.152	H19	0.267
C13	-0.258	H17	0.255	C11	0.353
Cu	0.128	C24	-0.743	H27	0.306
N32	-0.265	C29	-0.574	C30	-0.574
N31	-0.265	H34	0.292	H35	0.268
H36	0.292	C3	-0.118	H6	0.289
C5	-0.172	H9	0.263	C7	-0.152
C4	-0.258	H8	0.255	C2	0.353
C23	-0.743	H35	0.271	H26	0.306

جدول ۳-۶ نشان می دهد تعداد زیادی از اتم های کربن، نیتروژن، کلر که چگالی (دانسیته) الکترونی بالا دارند به عنوان مراکز فعال بیشترین توانایی را در دادن الکترون به اتم مس مرکزی را دارند و بخش هایی هستند که به عنوان هسته دوست عمل می کنند. اتم های گوگرد و کربن حامل بارهای مثبت بخش هایی هستند چگالی (دانسیته) الکترونی پایین تری دارند و می توانند به عنوان الکترون دوست عمل می کنند. بنابراین می توانند به عنوان پذیرنده الکترون در نظر گرفته شود. بار محاسبه شده روی اتم مس در کمپلکس دوهرمی مثلثی پایین تر از باریون فلز مرکزی (+۲) که مربوط به پیکربندی d^9 یون مرکزی است می باشد. پایین بودن بار محاسبه شده از یون فلز مرکزی (+۲) به دلیل حضور اتمهای نیتروژن و کلر که دهنده ی الکترون هستند می باشد.

۳-۴ فرکانس های ارتعاشی:

مقادیر فرکانس های تجربی برای ارتعاشات مختلف FT-IR ، فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده در سطح B3LYP و مجموعه پایه LANL2DZ برای اتم مس و 6-311G(d,p) برای اتم های C,CL,O,H,S به صورت مقیاس بندی شده و نشده، مقادیر تئوری FT-IR و شدت های آن، مربوط به کمپلکس های دو هرمی مثلثی $[CuCl(L)]NO_3$ و هشت وجهی $[Cu(L)(H_2O)_2](NO_3)_2$ به ترتیب در جدول ۳-۵ و ۳-۶ گزارش شده است. همچنین طیف های تئوری برای این کمپلکس ها در شکل-های ۳-۵ و ۳-۶ آمده است. به منظور توافق بیشتر بین مقادیر محاسبه شده و تجربی، فرکانسهای ارتعاشی محاسبه شده با فاکتور مقیاس بندی شناخته شده (۰,۹۶۱)، کاهش مقیاس داده شده اند.

همچنین انتساب ویژه ی هر فرکانس با استفاده از توزیع انرژی پتانسیل توسط برنامه ی VEDA صورت گرفته است. در این برنامه بیشترین توزیع انرژی پتانسیل به مهمترین ارتعاشات نرمال نسبت داده می شود. در این پروژه فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده با توزیع انرژی پتانسیل بالای ۲۰ درصد گزارش شده است.

جدول ۳-۵ فرکانس‌های ارتعاشی تئوری و تجربی برای کمپلکس دو هرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$

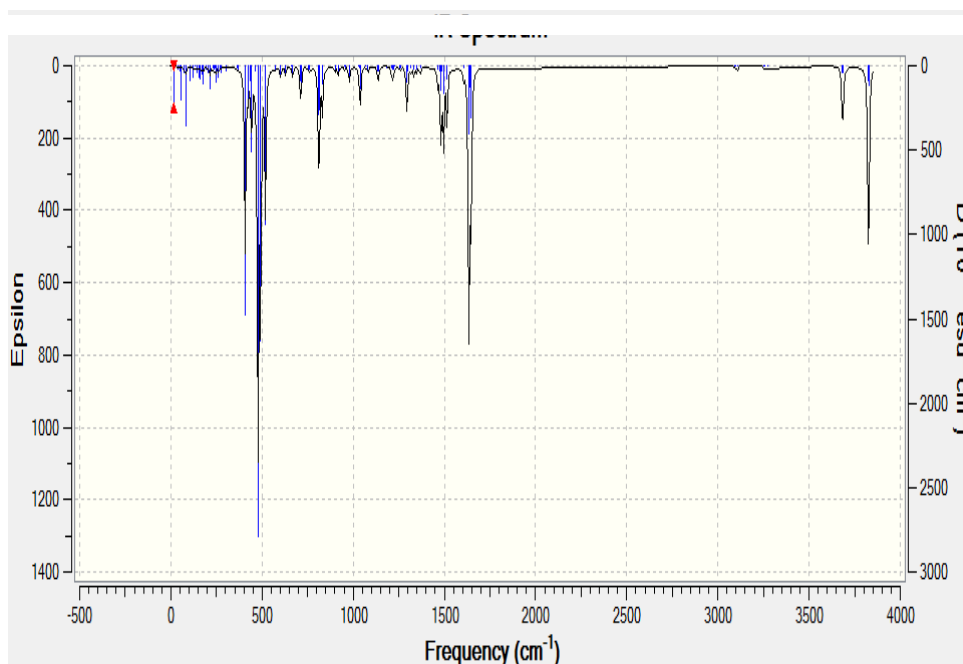
No.	Exp. frequencies	B3LYP/6-311++G(d,p)/lanl2dz			Characterization of normal modes with PED ^d (%)
	FT-IR ^a	Unscaled	Scaled ^b	I^{IR} ^c	
Complex bipyramidal triangular					
A part of structural (C=N)					
1	1477	1610	1547.21	7.9789	v C4C7 (39) + v C3C16 (40) + v N31C11(21)
2	-	1517	1457.837	23.0603	v N31C11 (22)+ δ H15C12C14 (33) + δ H6C3C5(33)
3	-	1319	1267.559	2.8896	v N31C11 (28)
4	-	1318	1266.598	6.3677	v N31C11 (30)
3	-	1297	1246.417	1.0494	v N31C11 (27) + v C23C2 (13) + v C24C11 (14)
4	-	1294	1243.534	38.5499	v N31C11 (26) + v C23C2 (13) + v C24C11 (14)
A part of structural (C-S)					
1	760	754	724.594	2.0939	v S21C24 (39) + δ C23C2C4 (10)
2	-	716	688.076	24.4924	v S21C24 (39) + δ C23C2C4 (10)
3	-	715	687.115	2.9814	v S21C24 (48)
4	-	581	558.341	3.4102	v S21C24 (40)
5	-	371	356.531	0.2233	v S21C24 (#) + δ S21C24C11 (11)
A part of structural (Cu-Cl)					
1	321	314	301.754	20.0275	v Cu1Cl20 (84)
$\delta_{\text{scal.}} = 1.084 \delta_{\text{Exp}} - 67.53$		$R^2 = 0.997$			

v: stretching; δ : bending; τ : torsion

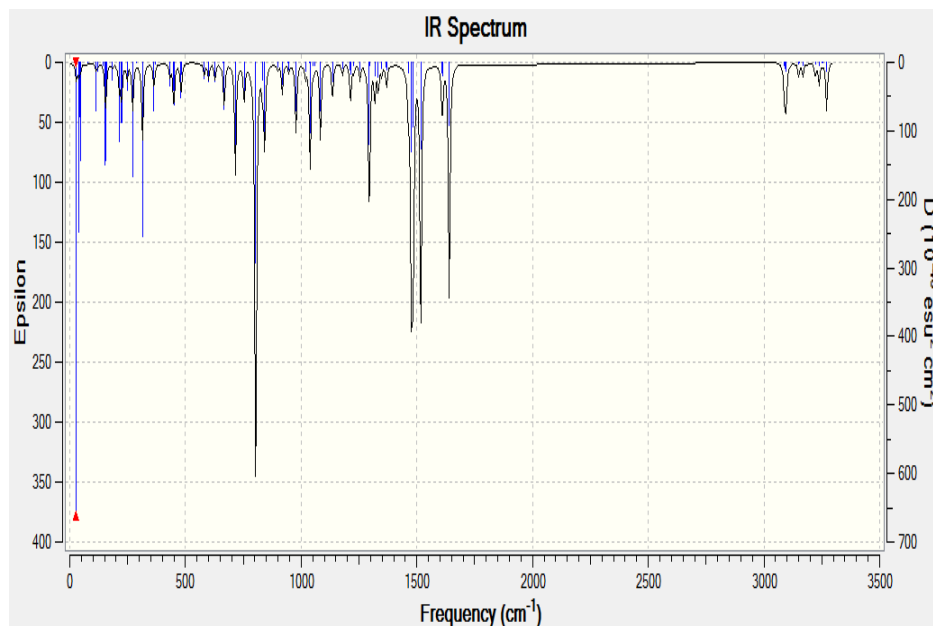
جدول ۳-۶ فرکانس‌های ارتعاشی تئوری و تجربی برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

No.	Exp. frequencies	B3LYP/6-311++G(d,p)/lanl2dz			Characterization of normal modes with PED ^d (%)
	FT-IR ^a	Unscale d	Scaled ^b	$\nu^{\text{IR c}}$	
Complex octahedral					
A part of structural (C=N)					
1	1460	1316	1264.676	1.1204	ν C4C2 (15) + ν N40C11 (23) + δ H5C2C4 (20)
2	-	1315	1263.715	3.6382	δ H14C39C13 (18) + ν N40C11 (24) + ν H5C2C4 (10)
3	-	1294	1243.534	32.1742	τ H26C25C11N40 (14) + ν N40C11 (23) + ν C25C11 (20)
4	-	1294	1243.534	32.1742	ν N40C11 (23) + ν C25C11 (20) + τ H26C25C11N40 (14)
A part of structural (C-S)					
1	760	714	686.154	19.8331	ν S37C28 (49) + δ C28C3C6(12)
2	-	709	681.349	15.9924	ν S37C28 (57)
3	-	574	551.614	2.1234	ν S37C28 (28) + δ C31S38C25 (12)
4	-	547	525.667	2.1234	ν S37C28 (28) + γ C31S38C25 (12)
A part of structural (Cu-Cl)					
1	-	#	#	#	#
$\delta_{\text{Scal.}} = 0.825 \delta_{\text{Exp}} + 58.45$		$R^2 = 1$			

ν : stretching; δ : bending; γ : out-of-plane bending; τ : torsion



شکل ۳-۵ طیف IR محاسباتی برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$



شکل ۳-۶ طیف IR محاسباتی برای کمپلکس دوهرمی مثلثی $[\text{CuCl(L)}]\text{NO}_3$

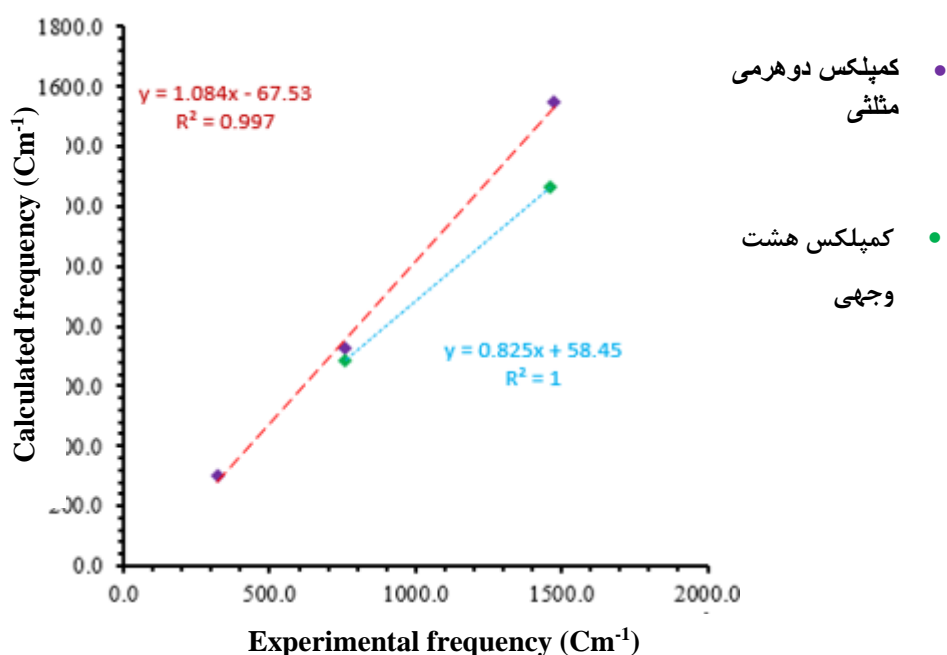
ارتعاش گروه $\text{C}=\text{N}$ تجربی در کمپلکس دوهرمی مثلثی در 1477 cm^{-1} ظاهر می شود. مقدار محاسبه شده در سطح B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz مربوط به این ارتعاش در 1318 cm^{-1} با توزیع انرژی ۳۰ درصد بوده، که به ارتعاش کششی گروه C11N40 نسبت داده می شود. در کمپلکس هشت وجهی ارتعاش گروه $\text{C}=\text{N}$ تجربی در 1460 cm^{-1} مشاهده شده است. مقدار تئوری پیش بینی شده در سطح B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz مربوط به این ارتعاش در 1315 cm^{-1} به ارتعاش کششی N40C11 با انرژی پتانسیل ۲۴ درصد و ارتعاش کششی C12C15 با توزیع انرژی پتانسیل ۱۴ درصد و ارتعاش خمشی H14C39C13 با توزیع انرژی پتانسیل ۱۸ درصد نسبت داده می شود، که موافقت خوبی با مقدار تجربی دارد.

ارتعاش گروه $\text{C}=\text{S}$ تجربی در کمپلکس دوهرمی مثلثی و هشت وجهی در 760 cm^{-1} ظاهر شده است. مقدار محاسبه شده در سطح B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz برای کمپلکس دوهرمی مثلثی در 715 cm^{-1} با توزیع انرژی پتانسیل ۴۸ درصد بوده، که به ارتعاش کششی S21C24 نسبت داده می شود. برای کمپلکس هشت وجهی مقدار محاسبه شده در سطح

B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz در 709 cm^{-1} با توزیع انرژی پتانسیل ۵۷ درصد بوده، که به ارتعاش کششی S37C28 نسبت داده می شود. مقادیر محاسبه شده توافق خوبی با نتایج تجربی دارد.

ارتعاش گروه Cu-Cl تجربی برای کمپلکس دو هرمی مثلثی در 321 cm^{-1} ظاهر می شود. مقدار تئوری در سطح B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz در 314 cm^{-1} به ارتعاش کششی Cu1Cl20 نسبت داده می شود که با توزیع انرژی پتانسیل ۸۴ درصد نشان داده شده است. موافقت خوبی را با مقدار تجربی نشان داده است.

ارتباط بین فرکانس‌های تجربی و مقادیر محاسبه‌شده در سطح B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p)/lanl2dz در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. نشان می دهد توافق خوبی بین مقادیر تجربی و محاسباتی برای هر دو کمپلکس وجود دارد.



شکل ۳-۷ ارتباط طول موج‌های تجربی FT-IR و محاسبه شده‌ی کمپلکس‌های هشت وجهی و دو هرمی مثلثی

۳-۵ سختی - نرمی :

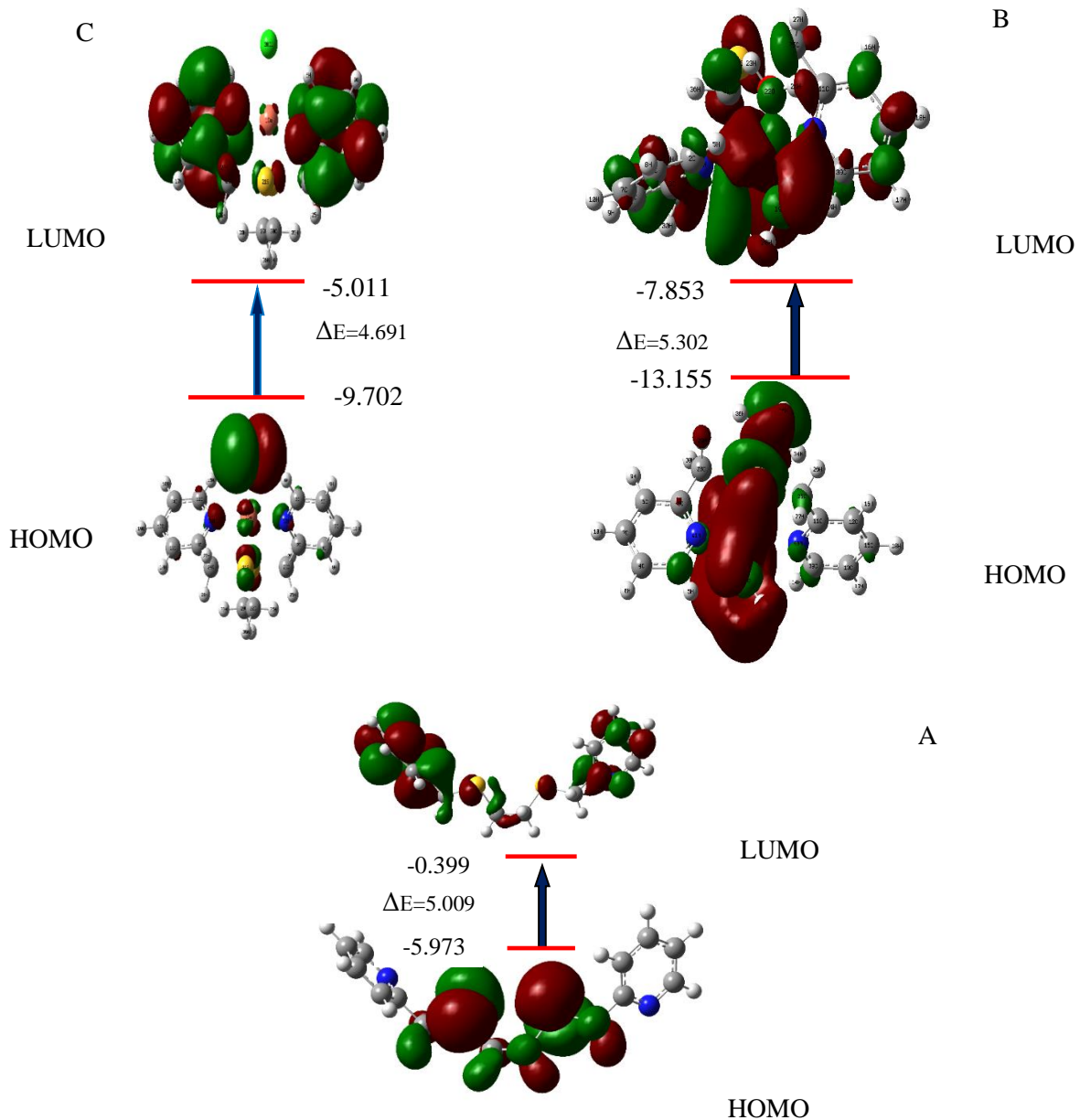
تمام محاسبات با استفاده از گوسین ۰۵ انجام گرفت . این ساختار های بهینه شده با استفاده از روش DFT انجام گرفت. پارامترهای شیمیایی کوانتومی از جمله بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (E_{Homo}) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (E_{Lumo}) ، گپ انرژی (ΔE)، پتانسیل شیمیایی (Pi) ، الکترونگاتیویته (χ) و سختی (η) و نرمی (σ) در جدول ۳-۷ گزارش شده است.

جدول ۳-۷ پارامترهای شیمیایی کوانتومی محاسبه شده برای لیگاند و کمپلکس های مس(II)

پارامترهای شیمیایی کوانتومی	لیگاند	کمپلکس هشت وجهی	کمپلکس دو هرمی مثلثی
EHOMO(ev)	-5.973	-13.155	-9.702
ELUMO(ev)	-0.399	-7.853	-5.011
$E\Delta = ELUMO-EHOMO(ev)$	5.009	5.302	4.691
$\eta = \Delta E/2(ev)$	2.504	4.651	2.345
$\sigma = 1/\eta(ev)$	0.399	0.377	0.426
$Pi = -(EHOMO+ELUMO)/2(ev)$	-0.034	-10.504	-7.356
$\chi = -Pi(ev)$	0.034	10.504	7.356

اوربیتال های مولکولی مرزی از جمله HOMO، LUMO از اجزای شیمیایی در تعیین واکنشگرهای ترکیب آلی بسیار مهم هستند. انتقالات از الکترون به بر همکنش های بین HOMO و LUMO از گونه های واکنشگر مربوط است. E_{HOMO} یک پارامتر شیمی کوانتومی است که اغلب به توانایی مولکول برای اهدا الکترون مربوط است. E_{LUMO} توانایی از مولکول برای گرفتن الکترون را نشان می دهد. اختلاف انرژی HOMO-LUMO یک شاخص پایداری مهم است. سختی مطلق و نرمی خواص مهمی در اندازه گیری و پایداری مولکول و واکنش پذیری مولکول هستند و یک مولکول سخت یک اختلاف انرژی بزرگ و مولکول های نرم یک اختلاف انرژی کوچک دارد. اختلاف انرژی کوچکتر بین HOMO و LUMO پایداری کمتر از ترکیبات را نشان می دهد [۵۳]. این اوربیتالهای مولکولی مرزی HOMO و LUMO برای دو کمپلکس و لیگاند در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. اختلاف انرژی اوربیتال مرزی برای کمپلکس دو هرمی مثلثی ۴,۶۹۱ الکترون ولت و برای کمپلکس

هشت وجهی $5,302$ الکترون ولت می باشد که در جدول ۳-۸ گردآوری شده است. اختلاف انرژی اوربیتال مرزی ($E\Delta$) برای کمپلکس هشت وجهی بیشتر از کمپلکس دوهرمی مثلثی است. بنابراین کمپلکس هشت وجهی بیشترین سختی و کمپلکس دوهرمی مثلثی بیشترین



شکل ۳-۸ اوربیتالهای مولکولی مرزی برای لیگاند (A) و کمپلکس های هشت وجهی (B) و دوهرمی مثلثی (C)

نرمی را دارد. از طرفی مقدار سختی برای کمپلکس هشت وجهی $2,561$ الکترون ولت و برای کمپلکس دوهرمی مثلثی $2,345$ الکترون ولت و مقدار نرمی برای کمپلکس هشت وجهی $0,377$

الکترون ولت و کمپلکس دو هرمی مثلثی ۰,۴۲۶ الکترون ولت بدست آمده است که در جدول ۳-۷ لیست شده است. این مقادیر سختی و نرمی نشان می دهد که میزان سختی کمپلکس هشت وجهی بیشتر از کمپلکس دوهرمی مثلثی یا میزان نرمی کمپلکس دو هرمی مثلثی بیشتر از کمپلکس هشت وجهی می باشد.

در شکل ۳-۷ برای لیگاند چگالی HOMO از اتم های دهنده لیگاند در محل های مختلف مشخص شده است. مشهود است که در لیگاند مورد نظر چگالی HOMO بر روی اتم های گوگرد تپو اوره در مقایسه با اتم های دیگر بالا است. این موضوع کئوردینه شدن ابتدا از طریق اتم های گوگرد را تایید می کند.

چگالی HOMO و LUMO برای اتم فلزی مس در کمپلکس هشت وجهی و دوهرمی مثلثی در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. چگالی LUMO بر روی اتم مس در کمپلکس هشت وجهی بیشتر از چگالی LUMO اتم مس در کمپلکس دو هرمی مثلثی است. این نشان می دهد که اتم های لیگاند در کمپلکس هشت وجهی قدرت پذیرندگی بیشتری نسبت به اتم های لیگاند در کمپلکس دو هرمی مثلثی دارد.

۳-۶ پتانسیل الکتروستاتیک مولکول

پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی یک نمودار پتانسیل الکتروستاتیکی است که بر روی ثابت سطح ثابت الکترون ترسیم می شود. پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی برای پیش بینی نواحی واکنش پذیر در جریان حمله ی الکتروفیلی، در مطالعات بیولوژیکی و برهم کنش های پیوند هیدروژنی استفاده می شود. سطح پتانسیل الکتروستاتیک از لیگاند (A) و کمپلکس های هشت وجهی (B) و دو هرمی مثلثی (C) در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. از MEP می توان برای تعیین اندازه، شکل، دانسیته بار و محل های فعال واکنش استفاده کرد. مقادیر مختلف پتانسیل الکتروستاتیک در سطوح با رنگ های مختلفی نشان داده می شود. قرمز نشان دهنده مناطقی با منفی ترین پتانسیل الکتروستاتیک،

آبی نشان دهنده‌ی مناطقی با پتانسیل الکتروستاتیک مثبت و سبز نشان دهنده‌ی مناطقی نزدیک با پتانسیل الکتروستاتیک صفر است. افزایش پتانسیل الکتروستاتیک به ترتیب زیر :

قرمز > نارنجی > زرد > سبز > آبی

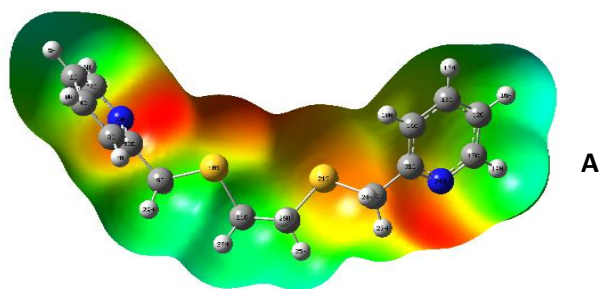
ناحیه منفی (زرد و قرمز) از سطح MEP به واکنش الکتروفیلی و ناحیه های مثبت (آبی) به واکنش های نوکلئوفیلی مربوط است . بیشترین بار مثبت از سطح پتانسیل الکتروستاتیک در کمپلکس دو هرمی مثلثی مستقر بر روی اتم های نیتروژن حلقه پیریدین و در کمپلکس هشت وجهی بار مثبت از سطح MEP بر روی اتم های نیتروژن حلقه ی پیریدین و اتم های اکسیژن مولکول آب که نشان دهنده بیشترین محل های اتم های مناسب برای حمله الکتروفیلی است .
نشانه‌گذاری رنگ در شکل دو هرمی مثلثی در رنجی بین 0.283 a.u. - (قرمز تیره) تا 0.283 a.u.
(آبی تیره) برای کمپلکس هشت وجهی در رنجی بین 0.153 a.u. - (قرمز تیره) تا 0.153 a.u.
(آبی تیره) در مولکول مذکور نشان داده شده است.

حداکثر ناحیه بار منفی از سطح پتانسیل الکتروستاتیک از لیگانه مستقر بر روی اتم های نیتروژن و گوگرد که نشان دهنده ی محل هایی از اتم برای حمله الکتروفیلی است. نشانه‌گذاری رنگ در لیگاند در رنجی بین 0.4924 a.u. - (قرمز تیره) تا 0.4924 a.u. (آبی تیره) در مولکول مذکور نشان داده شده است.

-4.924



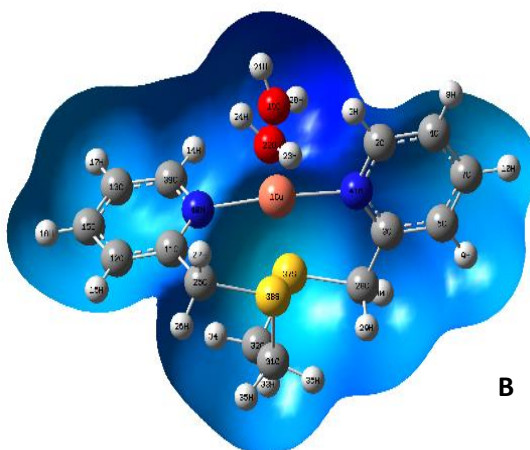
4.924



-0.283



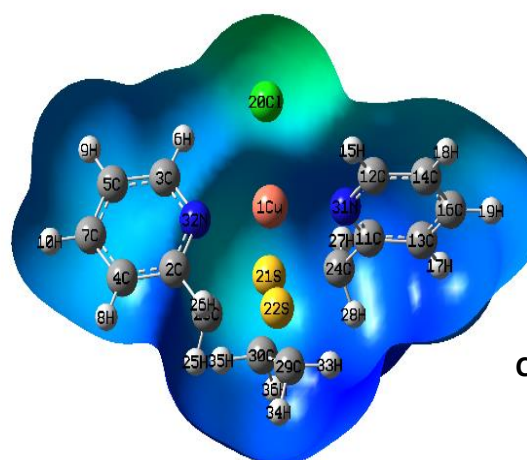
0.283



-0.153



0.153



شکل ۳-۹ پتانسیل الکتروستاتیک مولکول (MEP) برای لیگاند (A) و کمپلکس های هشت وجهی (B) و دو هرمی مثلثی (C)

۷-۳ آنالیز اوربیتال مولکولی مرزی

اوربیتال های مولکولی مرزی (HOMO) بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و (LUMO) پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده هستند. FMOs یک راه برای برهمکنش مولکولی با گونه های دیگر تعیین می کند و نقش مهمی در تعداد واکنش های شیمیایی از مولکول ها بازی می کند. همچنین نقش مهمی در خواص الکترونیک و طیف UV-Vis در سیستم شیمیایی ایفا می کند. انرژی HOMO و توانایی از یک ترکیب برای دهنده گی الکترون تعیین می کند. انرژی LUMO توانای یک ترکیب را برای پذیرنده گی الکترون تعیین می کند. از این رو درصد ترکیب اوربیتال های مولکولی مرزی و تصاویر اوربیتال های مولکولی مرزی از کمپلکس های دو هرمی مثلثی $[CuCl(L)]NO_3$ و هشت وجهی $[Cu(L)(H_2O)_2](NO_3)_2$ با استفاده از نرم افزار chemissian محاسبه شد و در جدول ۳-۸، ۳-۹ و شکل ۳-۱۰ برای کمپلکس های هشت وجهی و شکل ۳-۱۱ دو هرمی مثلثی نشان داده شده است.

جدول ۳-۸ انرژی و ترکیب اوربیتال مولکولی مرزی در حالت پایه برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

orbital	Energy(ev)	Cu	O	Ligand	assignment
L+2(B)	-1/935	1%	0%	99%	$\pi^*(L)$
L(B)	-4/132	63%	3%	34%	$d(\text{Cu})+\pi^*(L)$
H(B)	-7/059	13%	3%	84%	$d(\text{Cu})+\pi(L)$
H-2(B)	-7/959	1%	0%	99%	$\pi(L)$
H-3(B)	-8/208	14%	3%	83%	$\pi(L) + d(\text{Cu})$
H-6(B)	-8/956	16%	10%	74%	$d(\text{Cu})+ \pi(L)$
H-7(B)	-9/129	11%	21%	67%	$d(\text{Cu})P(o)+d(\text{Cu})$
H-9(B)	-9/400	15%	41%	43%	$\pi(L) + P(O) + d(\text{Cu})$
H-11(B)	-9/853	37%	14%	48%	$d(\text{Cu})+p(O)+\pi(L)$
H-12(B)	-10/080	34%	12%	14%	$d(\text{Cu})+p(O)+\pi(L)$
L+1(A)	-1/988	1%	0%	99%	$\pi^*(L)$
L(A)	-2/041	1%	0%	99%	$\pi^*(L)$
H(A)	-7/274	9%	3%	88%	$\pi(L)$
H-1(A)	-7/462	1%	2%	87%	$\pi(L)$

B=Spin Beta; A=Spin Alpha; H=Homo; L=Lum

جدول ۳-۹ انرژی و ترکیب اوربیتال مولکولی مرزی در حالت پایه برای کمپلکس دوهرمی مثلثی $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$

orbital	Energy(ev)	Cu	Cl	Ligand	assignment
L(B)	-4/423	55%	11%	35%	$d(\text{Cu})p(\text{Cl})+\pi^*(L)$
H(B)	-7/367	12%	28%	60%	$d(\text{Cu})+p(\text{Cl})+\pi(L)$
H-3(B)	-7/992	15%	42%	43%	$d(\text{Cu})+p(\text{Cl})+\pi(L)$
H-4(B)	-8/116	0%	0%	99%	$\pi(L)$
H-6(B)	-8/866	25%	16%	59%	$d(\text{Cu})+p(\text{Cl})+\pi(L)$
H-12(B)	-10/323	54%	6%	4%	$d(\text{Cu})+ \pi(L)$
H-15(B)	-10/679	45%	1%	54%	$d(\text{Cu})+ \pi(L)$
H-16(B)	-10/820	48%	0%	52%	$d(\text{Cu})+ \pi(L)$

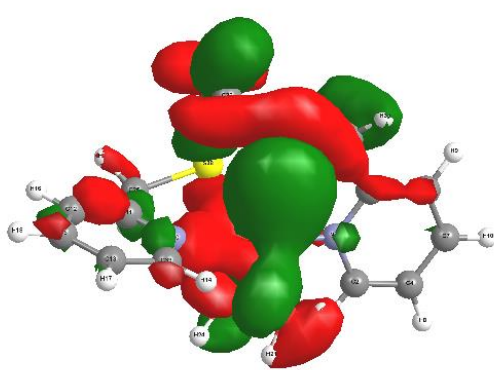
B=Spin Beta; A=Spin Alpha; H=Homo; L=Lumo

جدول ۳-۸ نشان می دهد که $L+2(A)$, $L+1(A)$, $H-1(B)$ سهم اوربیتال های لیگاند بیشتر از اوربیتال های اتمی P اکسیژن و d فلز مرکزی است و با π^* و $\pi(L)$ مشخص می شود. انرژی این ترازها به ترتیب -7.462, -1.988, -1.935 می باشد. در ترازهای $L(B)$, $H(B)$, $H-3(B)$, $H-6(B)$ سهم اوربیتال های لیگاند و اوربیتال های فلز مرکزی مس بیشتر از اوربیتال های P اتم های اکسیژن است. با $d(Cu)$, $\pi(L)$, $\pi^*(L)$ مشخص می شود. ترازهای $H-9(B)$, $H-11(B)$, $H-12(B)$, $h-7(B)$ با $d(Cu)$ و $\pi(L)$ مشخص می شود. نشان دهنده این است که اوربیتال های d از فلز مرکزی و اوربیتال های π لیگاند از سهم ویژه ای برخوردار است و یا بیشترین سهم را دارند.

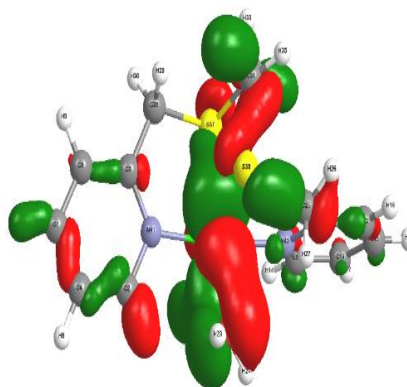
برای کمپلکس دو هرمی مثلثی همان طور که در جدول ۳-۹ نشان داده شده است اوربیتال های مس، کلر و لیگاند از سهم بالایی برخوردار است که با $d(Cu)$, $\pi(L)$, $\pi^*(L)$, $p(CL)$ مشخص می شود. در تراز های $H-15(B)$, $H-16(B)$ اوربیتال های مس و لیگاند بیشترین سهم را دارند که با $d(Cu)$ و $\pi(L)$ نشان داده می شود. انرژی این ترازها در جدول مربوطه گزارش شده است.

شکل های اوربیتال های مولکولی مرزی برای کمپلکس هشت وجهی و دو هرمی مثلثی در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. بیان گر این موضوع است که ابر الکترونی توزیع شده بر روی چه اتم هایی از کمپلکس هشت وجهی و دو هرمی مثلثی بیشتر است.

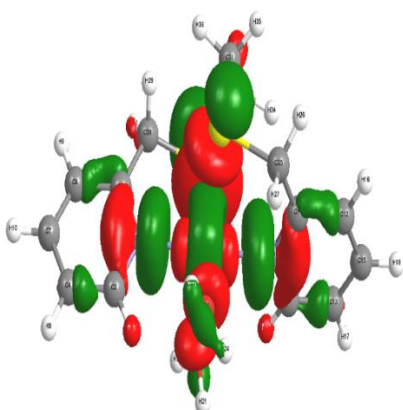
کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$



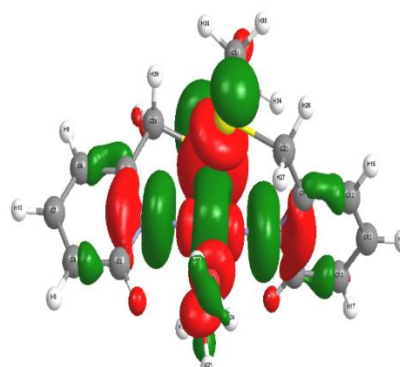
HOMO-11(B)



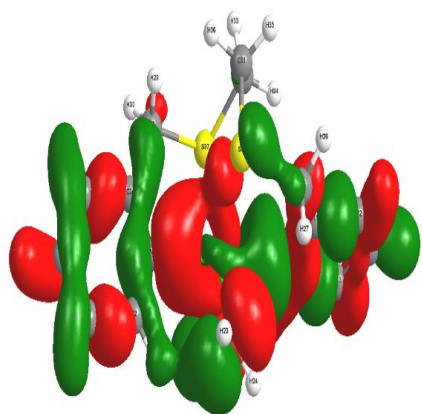
LUMO(B)



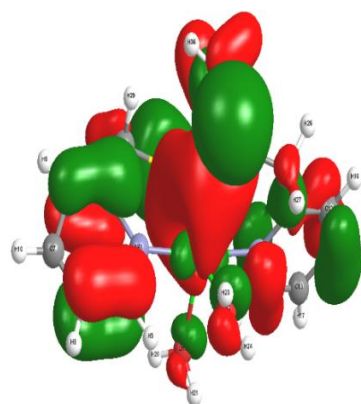
HOMO(B)



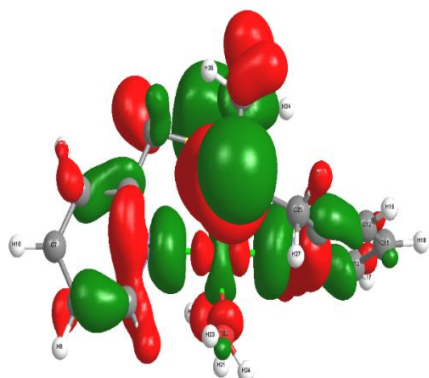
HOMO-12(B)



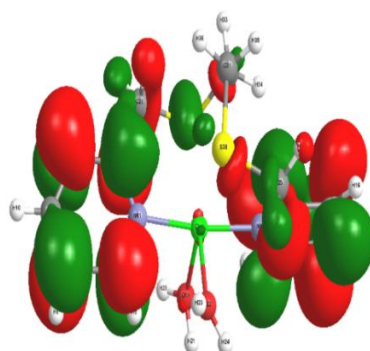
HOMO-7(B)



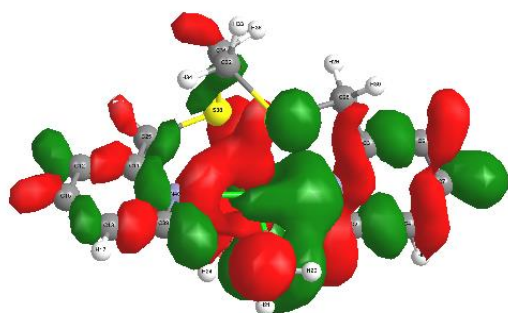
HOMO-3(B)



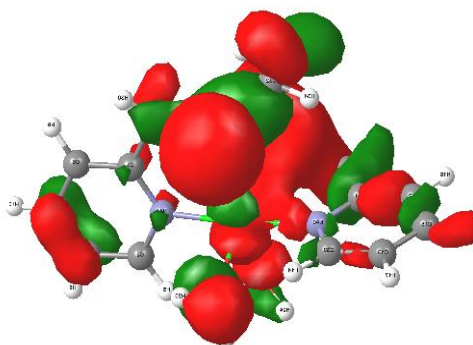
LUMO+2(A)



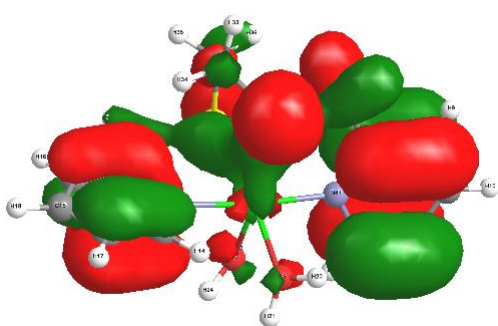
HOMO-1(A)



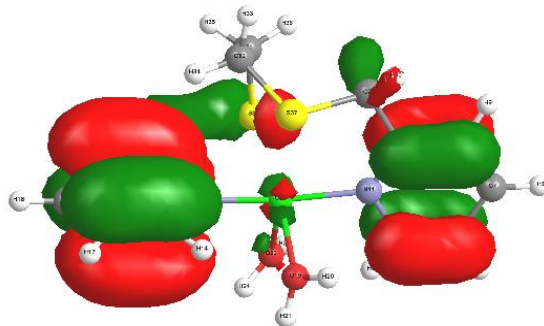
HOMO-9(B)



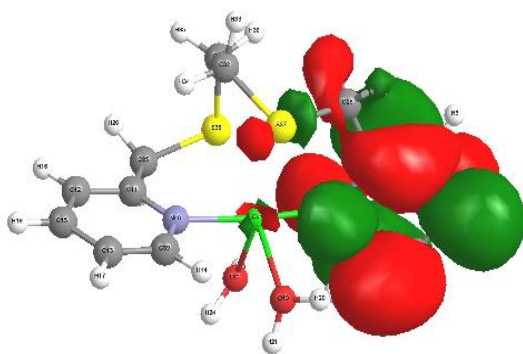
HOMO-6(B)



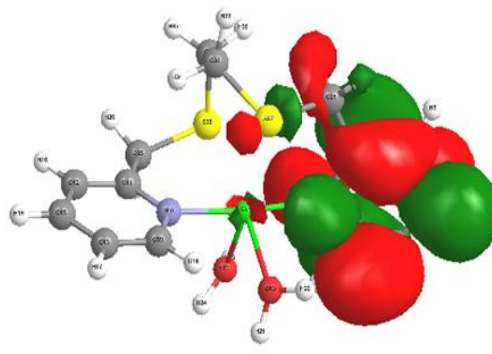
HOMO-1(B)



HOMO-2(B)



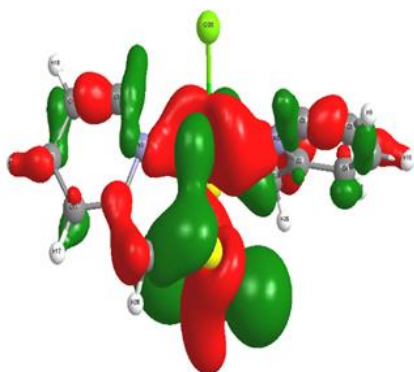
LOMO+1(A)



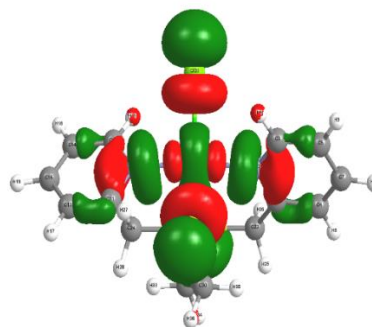
LOMO+2(B)

شکل ۳-۱۰ اوربیتال های مولکولی مرزی انتخاب شده برای کمپلکس هشت وجهی $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

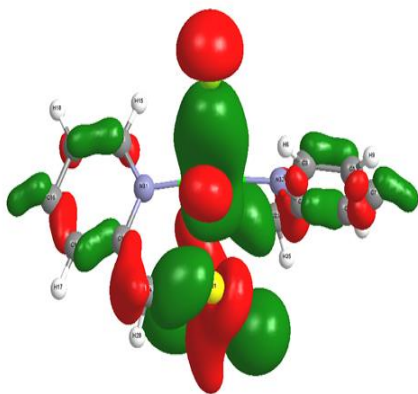
کمپلکس دوہرمی مثلثی (NO₃) [CuCl(L)]



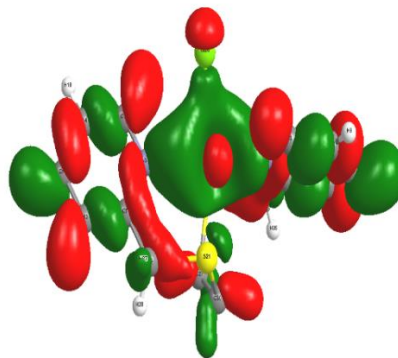
HOMO-16(B)



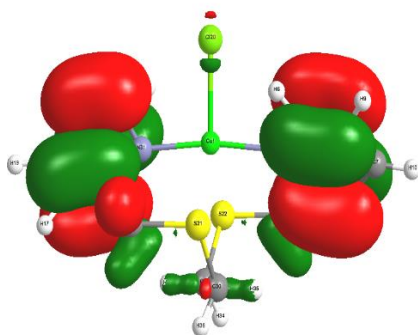
LUMO(B)



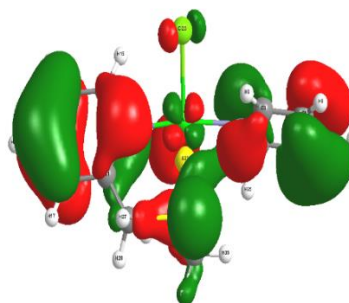
HOMO-12(B)



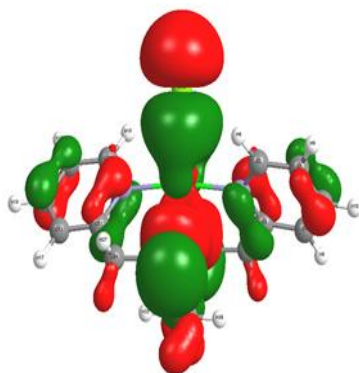
HOMO-15(B)



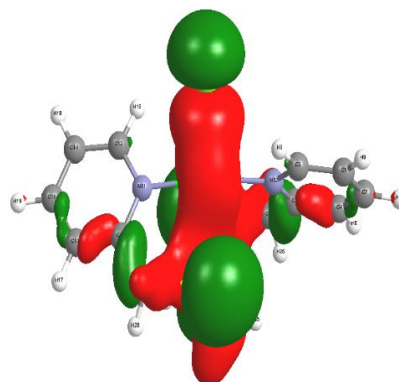
HOMO-4(B)



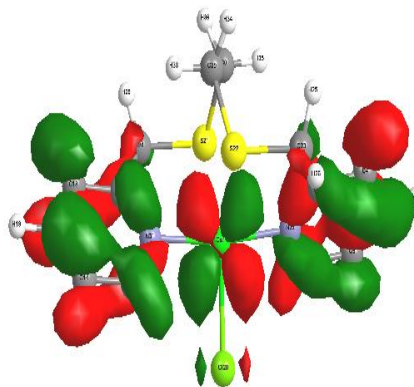
HOMO-7(B)



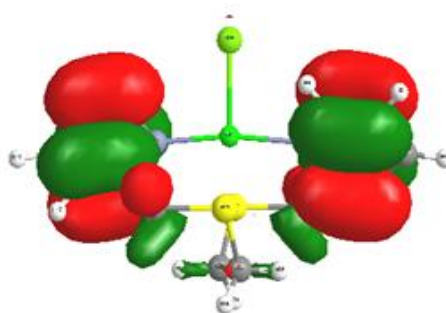
HOMO-3(B)



HOMO-6(B)



HOMO-18(B)

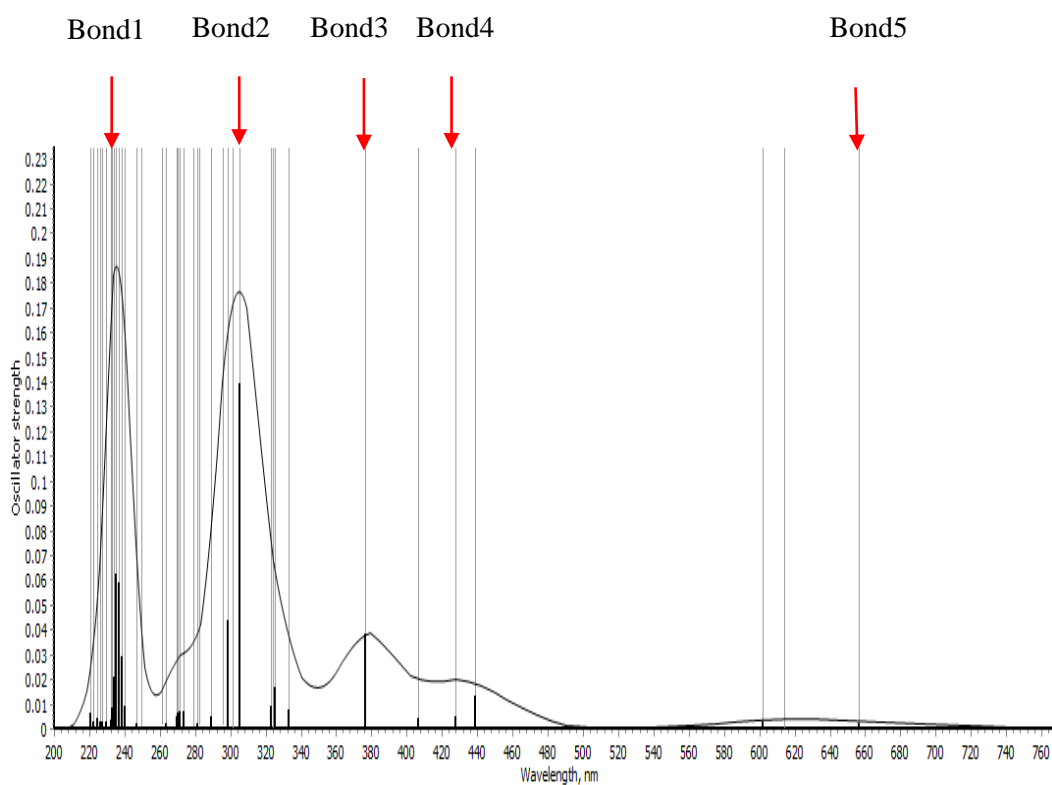


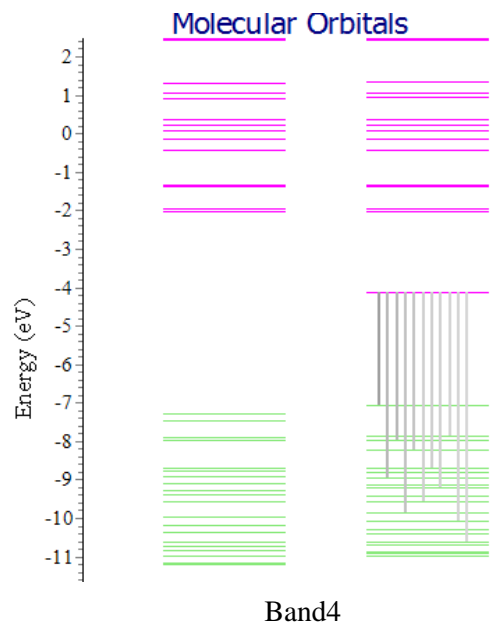
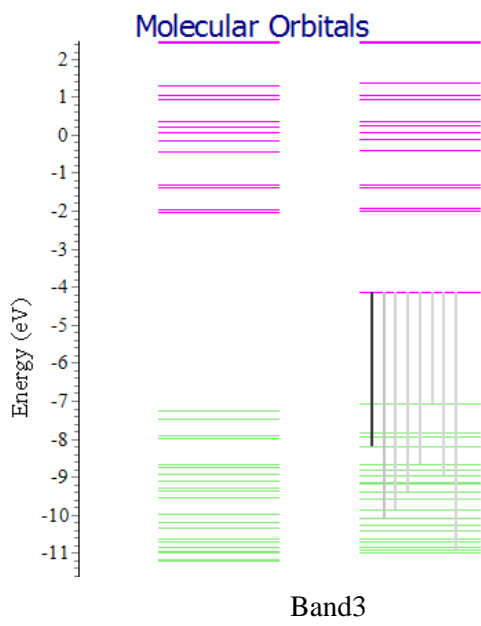
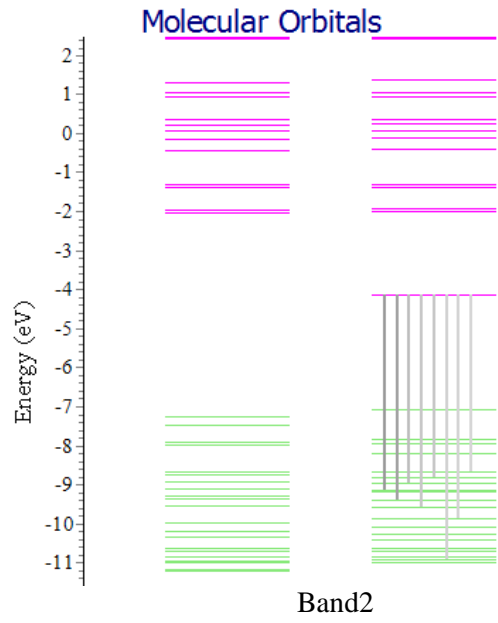
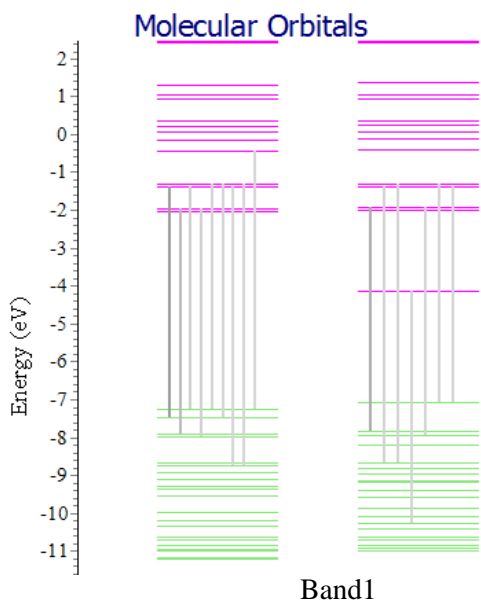
HOMO-4(B)

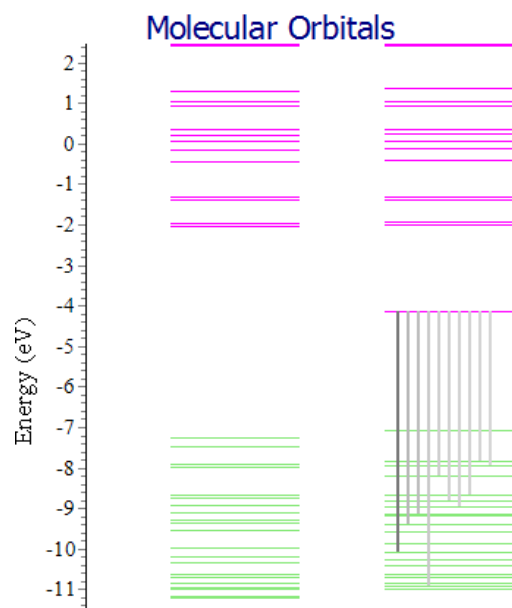
شکل ۳-۱۱ اوربیتال های مولکولی مرزی انتخاب شده برای دو هرمی مثلثی $[CuCl(L)]NO_3$

۳-۸ طیف جذبی الکترونی :

طیف های محاسباتی الکترونی و انتقالات مربوط به هر باند از کمپلکس های هشت وجهی و دو هرمی مثلثی با استفاده از نرم افزار کم ایژن محاسبه شد که در شکل ۳-۱۲ و ۳-۱۳ نشان داده شده است. محاسبات TD-DFT برای کمپلکسها در دی متیل فرمامید (DMF) و استونیتریل (Acetonitril) سطح پایه B3LYP/LANLZDZ/6-311G(d,p) انجام شده است.

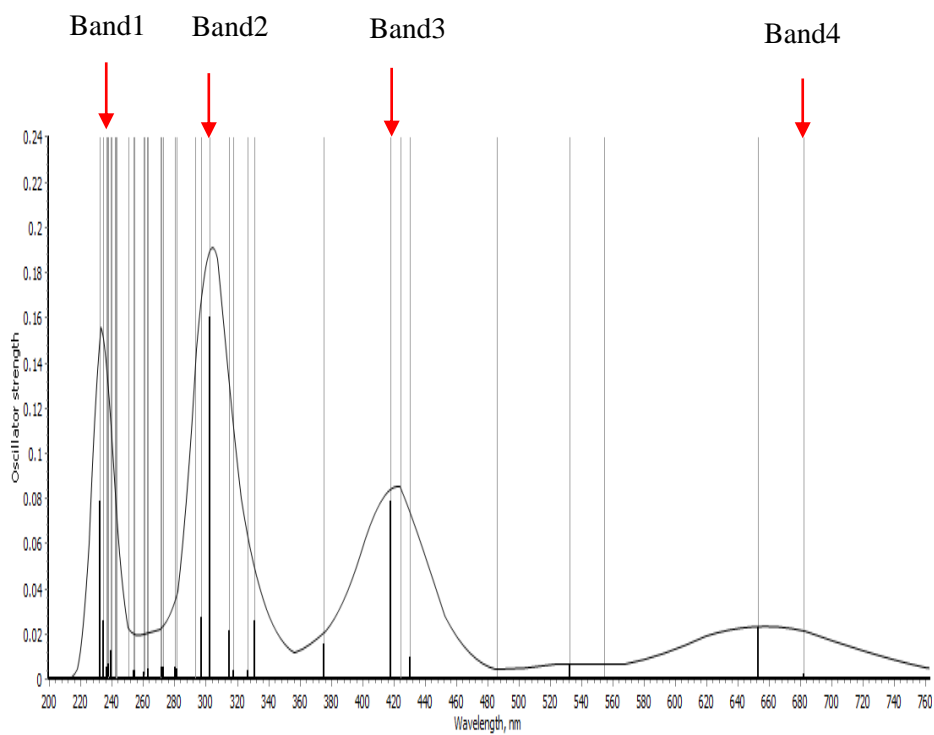


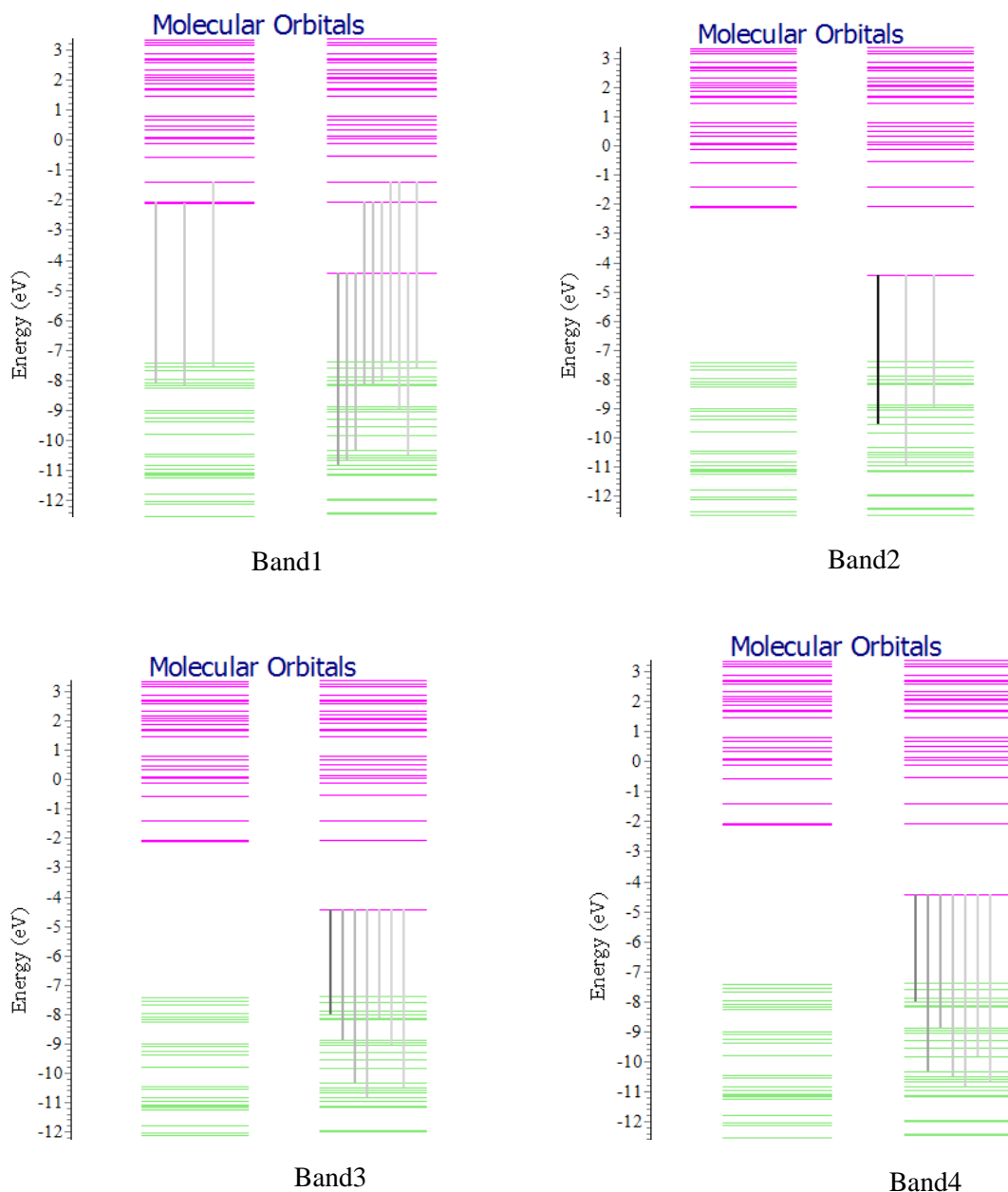




Band5

شکل ۳-۱۲: طیف محاسباتی برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ و انتقالات مربوط برای هر باند





شکل ۳-۱۳: طیف محاسباتی برای کمپلکس $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$ و انتقالات مربوط برای هر باند

قدرت نوسان گر، انتقالات اصلی از طول موج ها با استفاده از نرم افزار گوسام انجام گرفت و در جدول ۳-۱۰ و ۳-۱۱ لیست شده است.

انتقالات فلزی کمپلکس ها عمدتاً سه نوع از باندهای تحریک شده الکترونی در ناحیه موج موج های گسترده: انتقالات (d-d) (میدان بلوری) (۳۰۰-۱۵۰۰ نانومتر)، انتقال بار فلز به لیگاند و لیگاند به فلز در ناحیه (۲۰۰-۵۰۰ نانومتر شناخته می شود). انتقالات مستقر روی لیگاندها معمولاً

انتقالات (LLCT) شناخته می شود (انتقال باردرون لیگاندی) که به طور منظم در منطقه ماوراء بنفش رخ می دهد .

برای طیف محاسباتی الکترونی کمپلکس هشت وجهی نوارهایی در ناحیه ۶۵۶، ۴۳۸، ۳۷۶، ۳۰۵، ۲۷۲ مشاهده می شود که به همراه قدرت نوسانگر (f)، انتقالات اصلی برای هر نوار در جدول (۳-۱۰) گزارش شد.

جدول ۳-۱۰: انتقالات الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس $[Cu(L)(H_2O)_2](NO_3)_2$ در حلال دی‌متیل‌فرمامید

Key transitions	f	λ_{teo}	Assignment	λ_{exp}
H-12(B) → L(B)(44%) H-9(B) → L(B) (15%) H-7(B) → L(13%)	0.002	656	d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT	657
H-11(B) → L(B)(11%) H-6(B) → L(B) (16%) H-2(B) → L(B)(15%) H(B) → L(B)(26%)	0.013	438	d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT	-
H-12(B) → L(B)(10%) H-3(B) → L(B)(73%)	0.038	376	d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT	360
H-9(B) → L(B)(25%) H-7(B) → L(B)(29%) H-6(B) → L(B)(13%)	0.140	305	d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT d-d/MLCT/LMCT/LLCT	- 272
H-1(A) → L+1(A)(15%) H-1(B) → L+2(B)(20%)	0.063	235	LLCT LLCT	

B=Spin Beta; A=Spin Alpha; H=Homo; L=Lumo

نوار ۳۰۵ نانومتر با قدرت نوسانگر ۰,۱۴۰ طول موج جذب ماکسیمم می باشد. به انتقالات H-6(B) به

L(B) , H-9(B) به L(B) , H-7(B) به L(B) نسبت داده می شود. بر اساس جدول ۳-۱۰ H-6(B)

شامل ۶۶ درصد اوربیتال $d(Cu)$ و ۷۴ درصد اوربیتال $\pi(L)$, H-9(B) شامل ۱۵ درصد اوربیتال $d(Cu)$, ۲۱ درصد اوربیتال $P(O)$, ۴۳ درصد اوربیتال $\pi(L)$, H-7 ۱۱ درصد اوربیتال $d(Cu)$, ۲۱ درصد اوربیتال $P(O)$, ۶۷ درصد اوربیتال $\pi(L)$ می باشد. در حالی که L(B) از ۶۳ درصد اوربیتال $d(Cu)$ و ۳۴ درصد اوربیتال $\pi^*(L)$ ترکیب شده است. این نوار از انتقال $[\pi(L)+P(O)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ و $[\pi(L)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ وجود می آید. و این انتقالات به انتقال بار فلز به فلز (d-d)، فلز به لیگاند (MLCT)، لیگاند به فلز (LMCT)، لیگاند به لیگاند (LLCT) مربوط می شود. طول موج جذبی در ناحیه ۶۵۶ نانومتر به انتقال های H-12(B), L(B) به H-9(B), H-12(B), H-7(B), L(B) به نسبت داده می شود. بر اساس جدول ۳-۸ H-9(B), H-7(B), H-9(B) L(B) شامل مخلوطی از اوربیتال های $\pi(L)+P(O)+d(Cu)$ می باشد. L(B) شامل مخلوطی از اوربیتال های $\pi^*(L)+d(Cu)$ است. بنابراین این انتقالات به انتقال بار $MLCT/LMCT/LLCT/d-d$ مربوط می شود.

نوار ۴۳۸ نانومتر به انتقال های H(B) به L(B), H-11(B), L(B) به H-6(B), L(B) به H-2(B), L(B) به نسبت داده می شود. H-6(B), H(B) مخلوطی از اوربیتال های $\pi(L)+d(Cu)$ و H-2 و H-11 به ترتیب مخلوطی از $\pi(L)$ و $\pi(L)+P(O)+d(Cu)$ می باشد. این نوار از انتقال بار $[\pi(L)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ و $[\pi(L)+P(O)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ وجود می آید. بنابراین انتقال های H(B) به L(B), H-11(B), L(B) به H-6(B), L(B) به انتقال بار d-d $MLCT/LMCT/LLCT$ مربوط می شود. H-2(B) به L(B) با انتقال $LLCT/LMCT$ نسبت داده می شود. نوار ۳۷۶ به انتقالات H-12(B) به L(B), H-3(B) به L(B) نسبت داده می شود. H-12(B) مخلوطی از اوربیتال های $\pi(L)+P(O)+d(Cu)$ و H-3(B), L(B) به ترتیب مخلوطی از اوربیتال های $\pi(L)+d(Cu)$ و $\pi^*(L)+d(Cu)$ مشخص می شود. این نوار از انتقال $[\pi(L)+P(O)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ و $[\pi(L)+d(Cu)]$ به $[\pi^*(L)+d(Cu)]$ وجود می آید. انتقالات H-12(B) به L(B) و H-3(B) به L(B) انتقال بار $d-d/MLCT/LMCT/LLCT$ مربوط می شود. نوار ۲۳۵ نانومتر به

انتقالات H-1(A) به H-1(B) L+2(B) نسبت داده می شود. بنابراین هر دو انتقال به انتقال بار LMCT نسبت داده می شود.

جدول ۳-۱۱ انتقالات الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس $[CuCl(L)]NO_3$ در حلال استونیتریل

Key transitions	f	λ_{teo}	Assignment	λ_{exp}
H-16→L(B)(25%)	0.024	232	MLCT/LMCT/LLCT/d-d	230
H-15→L(B)(11%)			MLCT/LMCT/LLCT/d-d	
H-12(B)→L(B)(10%)			MLCT/d-d	
H-4(B)→L+2(B)(10%)			LLCT	
H-10(B) → L(B)(87%)	0.161	302	LMCT/LLCT	328
H-18(B) →L(B)(3%)			LMCT/LLCT	
H-7(B) →L(B)(2%)			LMCT/LLCT	
H-12(B) → L(B)(15%)	0.079	418	MLCT/LMCT/LLCT/d-d	-
H-6(B) → L(B)(15%)			MLCT/LMCT/LLCT/d-d	
H-3(B) → L(B)(51%)			MLCT/LMCT/LLCT/d-d	
H-12(B) →L(B)(26%)	0.023	652	d-d/MLCT/LLCT	652
H-6(B)→L(B)(18%)			d-d/MLCT/LLCT	
H-3(B)→L(B)(41%)			d-d/MLCT/LLCT	

B=Spin Beta; H=Homo; L=Lumo

برای کمپلکس دو هرمی مثلثی در حلال استونیتریل (Acetonitril)، ۴ نوار جذبی بین ۲۳۲-۶۵۲ نانومتر دیده می شود. نوار ۳۰۲ با قدرت نوسانگر ۰,۱۶۱ طول موج جذب ماکسیمم است. این نوار به انتقالات H-10(B) به L(B), H-18(B) به L(B), H-7(B) به L(B) بر اساس آنالیز ساختار الکترونی در جدول ۳-۹ و H-7(B) و H-10(B) به اوربیتال $\pi(L)$ نسبت داده می شود. H-18(B) مخلوطی از اوربیتال های $d(Cu)$ و $\pi(L)$ است. L(B) مخلوطی از اوربیتال های $d(Cu)$ و $P(Cl)$ و $\pi^*(L)$ می باشد. این نوار از انتقال $[\pi(L)]$ به $[\pi^*(L) + P(Cl) + d(Cu)]$ و $[\pi(L) + d(Cu)]$ به $[P(Cl) + d(Cu)]$

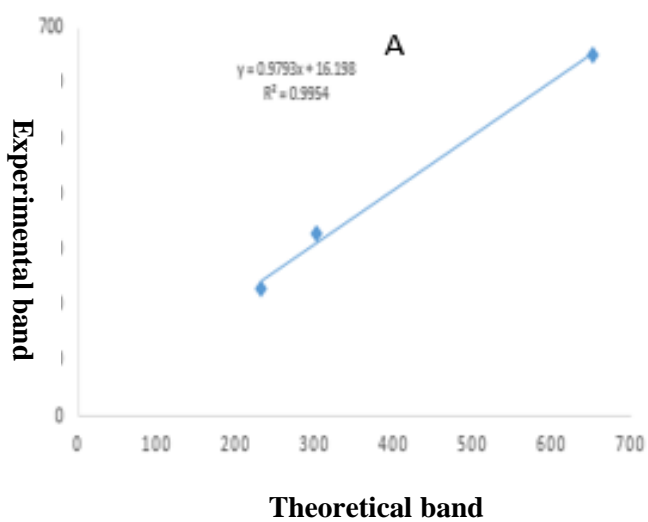
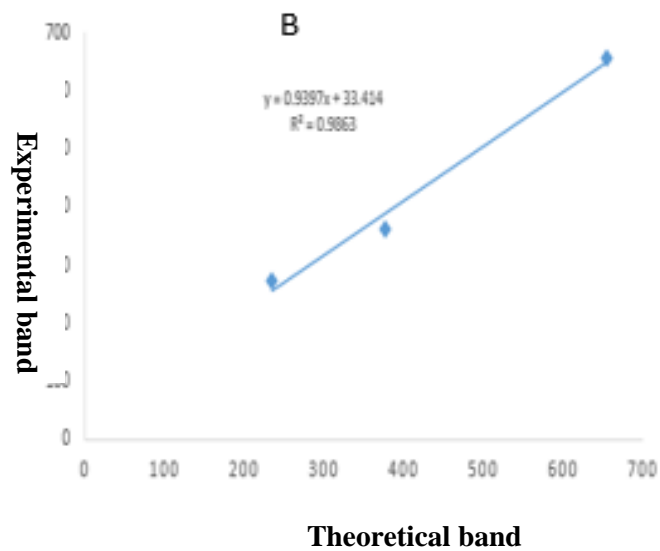
$[\pi^*(L)]$ به وجود می آید. بنابراین انتقال $L(B)$ به $H-10(B)$, $L(B)$ به $H-7(B)$ به انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) و فلز به لیگاند (MLCT) مربوط می شود.

نوار ۴۱۸ و ۶۵۲ نانومتر $H-12(B)$ به $L(B)$, $L(B)$ به $H-6(B)$, $L(B)$ به $H-3(B)$ نسبت داده می شود. $H-3(B)$, $H-6(B)$, به مخلوطی از اوربیتال های $d(Cu)$ و $P(Cl)$ و $\pi(L)$ نسبت داده می شود. در $H-12(B)$ سهم اوربیتال $d(Cu)$ نسبت به اوربیتال اتم های کلر و مس بیشتر است.

این نوار از انتقال $[\pi(L) + P(Cl) + d(Cu)]$ به $[\pi^*(L) + P(Cl) + d(Cu)]$ و $[d(Cu)]$ به $[d(Cu) + d(Cu)]$ $[\pi^*(L) + P(Cl)]$ به وجود می آید. انتقالات $L(B)$ به $H-12(B)$, $L(B)$ به $H-6(B)$, $L(B)$ به $H-3(B)$ به $L(B)$ به انتقال بار $d-d/MLCT/LMCT/LLCT$ مربوط می شود.

نوار ۲۳۲ به انتقالات $H-12(B)$ به $L(B)$, $L(B)$ به $H-15(B)$, $L(B)$ به $H-4(B)$, $L+2(B)$ به $H-16(B)$, $L(B)$ نسبت داده می شود. $H-15(B)$ و $H-16(B)$ سهم اوربیتال های $d(Cu)$ و $\pi(L)$ بیشتر می باشد. $H-12(B)$ به اوربیتال $d(Cu)$, $H-4(B)$ به اوربیتال $\pi(L)$, $L+2(B)$ به اوربیتال $\pi^*(L)$, $L(B)$ به $d(Cu)$ و $P(Cl)$ و $\pi^*(L)$ نسبت داده می شود. نوار ۲۳۲ از انتقال های $[\pi(L) + d(Cu)]$ به $[d(Cu) + d(Cu)]$ $[\pi^*(L) + P(Cl)]$ و $[d(Cu)]$ به $[\pi^*(L) + P(Cl) + d(Cu)]$ و $[\pi(L)]$ به $[\pi(L)^*]$ به وجود می آید. $H-15(B)$ به $L(B)$, $L(B)$ به $H-16(B)$ به $L(B)$ به انتقال بار $d-d/MLCT/LMCT/LLCT$ و $H-12(B)$ به $L(B)$ به انتقال بار $d-d/MLCT$ و $H-4(B)$ به $L(B)$ به انتقال بار $LLCT$ مربوط می شود.

رابطه گرافیکی بین طول موج های محاسباتی و تجربی که توسط روش DFT بدست آمده و در شکل ۳-۱۴ نمایش داده شده است. رابطه بین طول موج های محاسباتی و تجربی معمولاً خطی هستند که توسط نمودارهای زیر شرح داده شده است که نشان میدهد توافق خوبی بین مقادیر طول موج های تجربی و محاسباتی وجود دارد.



شکل ۳-۱۴ رابطه گرافیکی بین طول موج های محاسباتی و تجربی برای کمپلکس های $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (B) و (A) $[\text{CuCl}(\text{L})]\text{NO}_3$

۳-۹ نتیجه گیری:

پارامترهای ساختاری، طیف های (IR,UV)، آنالیز بار مولیکن، پارامترهای شیمیایی کوانتومی، پتانسیل الکتروستاتیک و اوربیتال های مولکولی مرزی از ترکیبات مورد نظر با استفاده از نظریه تابعی چگالی و روش B3LYP با مجموعه پایه های LANL2DZ برای Cu و 6-311G(d,p) برای اتم های S,C,H,CL,O انجام شد. پارامترهای هندسی نشان می دهد توافق خوبی بین داده های محاسباتی و تجربی وجود دارد. تفاوت بین پارامترهای هندسی می توان به این اشاره کرد که نتایج تجربی متعاقب به فاز جامد و محاسبات نظری متعلق به فاز گازی است. در حالت جامد از ساختارهای کریستالی برهمکنش های بین مولکولی وجود دارد که در محاسبات نظری وجود ندارد. سختی، نرمی ناشی از محاسبات DFT به تفاوت در پایداری و خواص واکنش پذیری از مطالعه کمپلکس ها مرتبط می شود. عدد های موجی محاسباتی IR در مقایسه با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد. پتانسیل الکتروستاتیک از هر کدام از کمپلکس ها بیشترین ناحیه بار مثبت بر روی اتم های نیتروژن و اکسیژن که نشان دهنده حمله الکتروفیلی و پتانسیل الکتروستاتیک برای لیگاند بالاترین دانسیته بار بر روی اتم های نیتروژن و گوگرد که نشان دهنده حمله نوکلئوفیلی است. طیف های الکترونی از کمپلکس های مس در حلال استونیتریل و دی متیل فرمامید توسط محاسبات TD-DFT با همان سطح پایه انجام شد. مقایسه از طیف های جذبی محاسبه شده و تجربی از کمپلکس ها نشان می دهد که برای هر دو کمپلکس توافق خوبی بین داده های محاسباتی و تجربی وجود دارد.

۳-۱۰ آینده نگری:

- انجام محاسبات با فلزات واسطه و فلزات قلیایی
- انجام محاسبات در محیط حلال و تقریب های دیگر نظریه تابعی چگالی در مجموعه پایه های بالاتر

- [١] Livingstone, D. J. (2000). "The characterization of chemical structures using molecular properties. A survey." *Journal of chemical information and computer sciences* 40(2): 195-209.
- [٢] Foresman, J. B. and E. Frisch (1996). "Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian."
- [٣] Mueller, M. P. (2007). Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations, *Springer Science & Business Media*.
- [٤] da Motta Neto, J. D. and M. A. C. Nascimento (1996). "A Comparative Study of the Gas-Phase Acidities of Aliphatic Alcohols and Carboxylic Acids from Generalized Valence Bond and Generalized Multistructural Calculations." *The Journal of Physical Chemistry* 100(37): 15105-15110.
- [٥] Young, D. (2004). Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, *John Wiley & Sons*.
- [٦] Young, D. (2001). Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, *John Wiley and Sons, Inc*.
- [٧]] Levine, I. N., et al. (2009). Quantum chemistry, Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.
- [٨] Levine, I. N. (2013). Quantum chemistry, Pearson Higher Ed.
- [٩] Dykstra, C., et al. (2011). Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, *Elsevier*.
- [١٠] Forseman, J. and A. Frisch (1993). "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian." Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [١١] Lewars, E. G. (2016). Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, *Springer*.
- [١٢] Atkins, P. W. and R. S. Friedman (2011). Molecular quantum mechanics, *Oxford university press*.
- [١٣] Koch, W. and M. C. Holthausen (2015). A chemist's guide to density functional theory, *John Wiley & Sons*.
- [١٤] Cookson, R. (1974). "Determination of acidity constants." *Chemical Reviews* 74(1): 5-28.
- [١٥] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136(3B): B864.
- [١٦] Runge, E. and E. K. Gross (1984). "Density-functional theory for time-dependent systems." *Physical Review Letters* 52(12): 997.

- [١٧] Kohn, W. and L. J. Sham (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* **140**(4A): A1133.
- [١٨] Del Sole, R., et al. (2003). "Long-range behavior and frequency dependence of exchange-correlation kernels in solids." *Physical Review B* **67**(4): 045207.
- [١٩] Lewars, E. G. (2016). *Ab initio Calculations. Computational Chemistry, Springer*: 193-419.
- [٢٠] House, J. E. (1998). *Fundamentals of quantum mechanics, Academic Press*.
- [٢١] Bahri, M., et al. (2001). "DETERMINATION OF THE RATE CONSTANT FOR THE REACTION $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ by ab initio CALCULATION.
- [٢٢] da Motta Neto, J. D. and M. A. C. Nascimento (1996). "A Comparative Study of the Gas-Phase Acidities of Aliphatic Alcohols and Carboxylic Acids from Generalized Valence Bond and Generalized Multistructural Calculations." *The Journal of Physical Chemistry* **100**(37): 15105-15110.
- [٢٣] Hameka, H. F. (2004). *Quantum mechanics: a conceptual approach, John Wiley & Sons*.
- [٢٤] Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications, Pearson education*.
- [٢٥] Parr, R. and W. Yang (1989). "Density Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford Univ." Press, New York.
- [٢٦] Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* **38**(6): 3098.
- [٢٧] Orozco, M., et al. (1996). "Theoretical methods for the representation of solvent." *Journal of Molecular Modeling* **2**(1): 1-15.
- [٢٨] James, B. (1996). "Foresman and Aeleen F." *Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian Inc. Pittsburgh*: 40-41.
- [٢٩] Reed, A. E., et al. (1988). "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint." *Chem. Rev* **88**(6): 899-926.
- [٣٠] Liu, S.-B. (2009). "Conceptual density functional theory and some recent developments." *Acta Physico-Chimica Sinica* **25**(3): 590-600.
- [٣١] Reed, A. E., et al. (1988). "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint." *Chem. Rev* **88**(6): 899-926.

- [۳۲] Jensen, F. (2016). Introduction to computational chemistry, *John wiley & sons*.
- [۳۳] Hatfield, W. and R. Whyman (1969). "Coordination chemistry of copper." *Transit. Metal Chem* **5**: 47.
- [۳۴] pykstora, S., et al. (2011). Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, *Elsevier*.
- [۳۵] www.gaussian.com, O. G. W.
- [۳۶] Dunbar, K. and R. A. Heintz (1997). "Chemistry of transition metal cyanide compounds: modern perspectives." *Progress in Inorganic Chemistry* **45**: 283-392.
- [۳۷] اف. کاتن، ج. ویلکینسون (۱۳۶۳)، "مبانی شیمی معدنی" م. عابدینی، ی. فرهنگ، م. ارجمند، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
- [۳۸] سلیمانی (۱۳۸۹)، "شیمی معدنی ۲" جلد اول، انتشارات نشر پژوهشی نوآوران شریف.
- [۳۹] Dhara, P. K., et al. (2004). "Copper (II) complexes of new tetradentate NSNO pyridylthioazophenol ligands: synthesis, spectral characterization and crystal structure." *Polyhedron* **23**(16): 2457-2464.
- [۴۰] Eshtiagh-Hosseini, H., et al. (2011). "Synthesis, experimental and theoretical characterization of N, N'-dipyridoxyl (1, 4-butanediamine) Schiff-base ligand and its Cu (II) complex." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **78**(3): 1046-1050.
- [۴۱] amizh, M. M., et al. (2013). "Theoretical and experimental studies on the structure and spectroscopic properties of Ni (II) complexes of the type [Ni (L)(PPh 3)][H 2 L= 5-methyl-N-(2-mercaptophenyl) salicylideneimine and 5-chloro-N-(2-mercaptophenyl) salicylideneimine]." *Journal of Molecular Structure* **1037**: 367-375.
- [۴۲] Çetinkaya, B., et al. (1999). "Ruthenium (II) complexes with 2, 6-pyridyl-diimine ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation reactions." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **142**(2): 101-112.
- [۴۳] Akerman, M. P., et al. (2014). "An X-ray crystallographic and DFT study of bis (pyrrolide-imine) nickel (II) Schiff base chelates." *Inorganica Chimica Acta* **421**: 292-299
- [۴۴] Ebrahimipour, S. Y., et al. (2014). "Synthesis, X-ray crystal structure, DFT calculation and catalytic activity of two new oxido-vanadium (V) complexes containing ONO tridentate Schiff bases." *Polyhedron* **79**: 138-150.

[٤٥] Malik, B., et al. (2016). "Cobalt (II) Bactericidal and Heat Resistant Complexes of ONS Donor Schiff Base Ligands: Synthesis and Combined DFT-Experimental Characterization." *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci* **3**(4): 50-72.

[٤٦] Kundu, S., et al. (2015). "Template synthesis of square-planar Ni (II) complexes with new thiophene appended Schiff base ligands: Characterization, X-ray structure and DFT calculation." *Journal of Molecular Structure* **1100**: 27-33.

[٤٧] Takjoo, R. and R. Centore (2013). "Synthesis, X-ray structure, spectroscopic properties and DFT studies of some dithiocarbamate complexes of nickel (II)." *Journal of Molecular Structure* **1031**: 180-185.

[٤٨] Kumar, R., et al. (2013). "DFT studies of structural and some spectral parameters of copper (II) complexes with N, N, N', N''-tetrakis (2-hydroxyethyl/propyl) ethylenediamine and tris (2-hydroxyethyl) amine." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **115**: 244-249.

[٤٩] Sarkar, S., et al. (2009). "Copper (II) complexes of tetradentate N₂S₂ donor sets: synthesis, crystal structure characterization and reactivity." *Polyhedron* **28**(1): 1-6.

[٥٠] Ogorodnikova, N. (2009). "On invariance of the Mulliken substituent-induced charge changes in quantum-chemical calculations of different levels." *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **894**(1): 41-49.

[٥١] Luque, F. J., et al. (2000). Perspective on "Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". *Theoretical Chemistry Accounts, Springer*: 343-345.

[٥٢] Okulik, N. and A. H. Jubert (2005). "Theoretical analysis of the reactive sites of non-steroidal anti-inflammatory drugs." *Internet Electronic Journal of Molecular Design* **4**(1): 17-30.

[٥٣] Masoud, M. S. and M. Y. A. El-Kaway (2013). "Infrared and electron spin resonance spectral studies of some copper purine and pyrimidine complexes." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **102**: 175-185.

Abstract

Ground state geometries, spectral IR and UV-Vis, analysis of frontier molecular orbitals (FMOs), Mulliken charge analysis, molecular electrostatic potential (MEP) surfaces and quantum chemical parameters for two complex $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})]\text{NO}_3$, have been studied theoretically by the Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) methods. is L = 1,2-bis(2-pyridylmethylthio)ethane. The optimized geometry of the complex using LANL2DZ set the Basic set for Cu and 6-311G (d, p) for atoms S, C, H, CL, O was calculated. Mulliken charge analysis showed that the negatively charged atoms carries a positive charge is as electrophilic and areas that acts as a nucleophile. Computational IR wave numbers compared with experimental results are in good agreement. Hardness, softness, bandgap, the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital calculations using DFT was calculated. Frontier molecular orbital energy, absorption wavelength, oscillator strength, electron absorption spectra calculations for complex Octahedral solvent dimethylformamide and trigonal bipyramidal in acetonitrile solvent was determined by TD-DFT method and the transmission charge occurred mentioned in this complex

Keywords: Density functional theory (DFT), complexes of copper (II), Structural properties, vibrational frequencies, Mulliken charge analysis, electrostatic potential (MEP), quantum chemical parameters, spectrum UV-VIS.



Faculty of Chemistry
M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**A theoretical study of interaction of 1,2-bis(2-pyridylmethylthio)ethane with Cu(II)
ion**

By: Farhad mirzaei

Supervisors:

Dr. Esmaeel soleimani

Dr. M. Sargolzaei

January 2017