

کزین برتر اندیشه برنگذرد

به نام خداوند جان و خرد

خداوند روزی ده بهمهای

خداوند نام و خداوند جای



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی ساختار مولکولی و فرکانس‌های ارتعاشی برخی از مشتقات کمپلکس سالیسیلیدین
آنیلین با روی به عنوان دیودهای نورافشان آلی

دانشجو:

فائزه سارانی

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر حسین نیکوفرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیر و شکر

پاس خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش فرید نعمت

تقدیم به پدر و مادرم:

ما حصل آموخته ایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مرا آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سرسبزترین نگاه زندگیم، چشمان سرشار از عشق و آرامش مادرم

که هر چه آموختم در کتب عشق شما آموختم و هر چه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان را پاس توانم گفت. امروز، هستی ام به امید شماست

و فردا کلید باغ بهشتم رضای شماست. بوسه بردستان پر مهربانان

تقدیم به همسر م:

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش را برای من فراهم آورد و سایه ی

مهربانیش سایه ساز زندگی ام هست او که اسوه ی صبر و تحمل بوده و مشکلات را برایم تسهیل نمود.

تقدیم به اساتیدم:

پاس از اساتید بزرگوارم سرکار خانم دکتر موسوی و جناب آقای دکتر نیکوفرد بابت تمام زحماتی که برایم کشیدند و از خداوند منان آرزوی سلامتی

و شادی روز افزون برای این بزرگواران را دارم.

چکیده

در این تحقیق به کمپلکس بیس (سالیسیلیدن آنیلین) روی (II) $[Zn(saa)_2]$ ، که یکی از کمپلکس‌های بازهای شیف می‌باشد توجه شده است. این کمپلکس کاربرد بسیار عمده‌ای در دیودهای نور افشان آلی (OLEDs) دارد. ساختار مولکولی و فرکانس‌های ارتعاشی کمپلکس $[Zn(saa)_2]$ به وسیله‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و در سطح نظری B3LYP و مجموعه‌های پایه‌ی LANL2DZ، 6-31G** و 6-311G** محاسبه شد و ساختار هندسی بهینه شده با داده‌های X-ray مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد پارامترهای هندسی بهینه شده در سطح B3LYP/6-311G** به خوبی توصیف می‌شوند. فرکانس‌های ارتعاشی محاسبه شده نیز با مقادیر تجربی آن‌ها مقایسه شد که این مقایسه، تفاوت کمی بین مقادیر تجربی و مقادیر نظری را نشان داد. سپس اثر جانشینی گروه‌های مختلف در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین بر روی خواص ساختاری و فرکانس‌های ارتعاشی اتصالات لیگاند به فلز مورد مطالعه قرار گرفت. این گروه‌های جایگزین شده شامل گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده از قبیل $N(CH_3)_2$ ، OCH_3 ، CH_3 ، CN و NO_2 هستند. تحقیقات نشان داد که تفاوت الکترونگاتیوی گروه‌های جانشین شده می‌تواند خواص اسپکتروسکوپی و خواص ساختاری وابسته به کمپلکس را تحت تاثیر قرار دهد. مطابق با توانایی الکترون‌دهندگی گروه‌های استخلافی جایگزین شده در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین که به صورت $NO_2 > CN > H > CH_3 > OCH_3 > N(CH_3)_2$ است، سطوح انرژی HOMO و LUMO، فرکانس‌های ارتعاشی پیوند Zn-N و نیز جا به جایی قرمز در طیف UV-VIS افزایش یافته است. متناسب با این تغییرات ایجاد شده در کمپلکس $[Zn(saa)_2]$ با قرار گیری استخلاف‌ها، میزان کارایی هریک از کمپلکس‌های تشکیل شده در OLEDها متفاوت شد.

کلمات کلیدی: نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی $[Zn(saa)_2]$ ، خواص ساختاری، فرکانس‌های ارتعاشی، سطوح انرژی HOMO و LUMO، طیف UV-VIS.

مقالات مستخرج از پایان نامه:

DFT study of molecular structure and vibration frequencies of bis(salicylidene-p-cyano-aniline)zinc(II)

(پانزدهمین کنفرانس شیمی معدنی ایران، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، شهریور ۱۳۹۲)

**Structure and electrochemical properties of bis(salicylidene-pmethylaniline)zin(II):
A DFT study**

(پانزدهمین کنفرانس شیمی معدنی ایران، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، شهریور ۱۳۹۲)

فهرست مطالب

فصل اول: کوانتوم و طیف سنجی

- ۱-۱ شیمی محاسباتی..... ۳
- ۲-۱ مکانیک مولکولی..... ۵
- ۳-۱ مکانیک کوانتومی..... ۷
- ۴-۱ توابع موج میدان خودسازگار (SCF)..... ۹
- ۵-۱ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)..... ۱۲
- ۱-۵-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)..... ۱۶
- ۲-۵-۱ تقریب اصلاحی گرادیان (GGA)..... ۱۸
- ۶-۱ توابع پایه..... ۱۹
- ۱-۶-۱ توابع نوع اسلیتر..... ۱۹
- ۲-۶-۱ توابع نوع گوسین..... ۲۰
- ۷-۱ مجموعه‌های پایه..... ۲۲
- ۱-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی کمینه..... ۲۲
- ۲-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته..... ۲۳
- ۱-۲-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی زتا-چندگانه..... ۲۳
- ۲-۲-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی والانس-شکافته شده..... ۲۴
- ۳-۲-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده..... ۲۵
- ۴-۲-۷-۱ مجموعه‌های پایه‌ی نفوذی..... ۲۷

فصل دوم: مروری بر کارهای گذشته

- ۳۱-۱-۲ تاریخچه‌ی کمپلکس‌ها.....
- ۳۲-۲ اهمیت تشکیل ترکیبات کئوردینانسیونی.....
- ۳۲-۳ لیگاندهای بازهای شیف.....
- ۳۳-۴ ساختار لیگاند سالیسیلیدن آنیلین.....
- ۳۵-۵ فلز روی.....
- ۳۶-۶ کاربردهای کمپلکس‌های سالیسیلیدن آنیلین.....
- ۳۷-۷ مروری بر کارهای گذشته.....
- ۳۸-۱-۷ ثابت تشکیل کمپلکس‌های سالیسیلیدن آنیلین.....
- ۳۸-۲-۷ مطالعه‌ی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی.....
- ۳۹-۱-۲-۷ آنالیز حرارتی.....
- ۴۰-۲-۲-۷ خواص الکتروشیمیایی.....
- ۴۰-۳-۲-۷ طیف ماورای بنفش.....
- ۴۱-۳-۷ مطالعه‌ی کمپلکس‌های مشابه.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۵-۱-۳ تهیه‌ی کمپلکس N-سالیسیلیدن آنیلین روی.....
- ۴۵-۲-۳ دستگاه‌ها.....
- ۴۶-۳ نرم افزارها.....
- ۴۷-۴ ساختار مولکولی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی.....
- ۵۱-۵ تجزیه و تحلیل ارتعاشی.....

- ۳-۵-۱ ناحیهی $1700-3200\text{ cm}^{-1}$ ۵۹
- ۳-۵-۱-۱ $\nu(\text{C-H})$ حلقه‌ها ۵۹
- ۳-۵-۱-۱-الف شیوهی ارتعاشی ۲ ۵۹
- ۳-۵-۱-۱-ب شیوهی ارتعاشی ۲۰ ۵۹
- ۳-۵-۱-۱-ج شیوهی ارتعاشی ۷ ۶۰
- ۳-۵-۱-۱-د شیوهی ارتعاشی ۱۳ ۶۰
- ۳-۵-۱-۲ $\nu(\text{CH})$ ایمن ۶۰
- ۳-۵-۲ ناحیهی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$ ۶۰
- ۳-۵-۲-۱ $\nu(\text{C=N})$ ۶۱
- ۳-۵-۲-۲ $\nu(\text{C=C})$ حلقه‌ها ۶۱
- ۳-۵-۲-۲-الف شیوهی ارتعاشی ۸ ۶۱
- ۳-۵-۲-۲-ب شیوهی ارتعاشی ۱۹ ۶۱
- ۳-۵-۲-۲-ج شیوهی ارتعاشی ۱۴ ۶۲
- ۳-۵-۲-۳ $\nu(\text{ph-O})$ ۶۲
- ۳-۵-۲-۴ $\delta(\text{C-H})$ ایمن ۶۲
- ۳-۵-۲-۵ $\delta(\text{C-H})$ حلقه‌ها ۶۲
- ۳-۵-۲-۵-الف شیوهی ارتعاشی ۳ ۶۲
- ۳-۵-۲-۵-ب شیوهی ارتعاشی ۱۵ ۶۳
- ۳-۵-۲-۵-ج شیوهی ارتعاشی ۹ ۶۳
- ۳-۵-۲-۵-د شیوهی ارتعاشی ۱۸ ۶۳

- ۶۴..... $\delta(\text{C-C-C})$ حلقه‌ها ۶-۲-۵-۳
- ۶۴.....شیوهی ارتعاشی ۱۲ (الف-۶-۲-۵-۳).....
- ۶۴..... 1000 cm^{-1} ناحیهی زیر ۳-۵-۳.....
- ۶۴..... $\gamma(\text{C-H})$ ایمن ۱-۳-۵-۳.....
- ۶۴..... $\gamma(\text{C-H})$ حلقه‌ها ۲-۳-۵-۳.....
- ۶۴.....شیوهی ارتعاشی ۵ (الف-۲-۳-۵-۳).....
- ۶۵.....شیوهی ارتعاشی ۱۷ (ب-۲-۳-۵-۳).....
- ۶۵.....شیوهی ارتعاشی ۱۰ (ج-۲-۳-۵-۳).....
- ۶۵.....شیوهی ارتعاشی ۱۱ (د-۲-۳-۵-۳).....
- ۶۶..... $\delta(\text{C-C-C})$ حلقه‌ها ۳-۳-۵-۳.....
- ۶۶.....شیوهی ارتعاشی ۶ (الف-۳-۳-۵-۳).....
- ۶۶.....شیوهی ارتعاشی ۱ (ب-۳-۳-۵-۳).....
- ۶۶..... $\gamma(\text{C-C-C})$ حلقه‌ها ۴-۳-۵-۳.....
- ۶۷..... $\nu(\text{N-Zn-N})$ ۵-۳-۵-۳.....
- ۶۷..... $\nu(\text{O-Zn-O})$ ۵-۳-۵-۳.....
- ۶۸..... $\delta(\text{N-Zn-N})$ ۶-۳-۵-۳.....
- ۶۸..... $\gamma\text{C-H(im)}$ ۷-۳-۵-۳.....
- ۶۸.....بررسی نظری اثر استخلاف ۶-۳.....
- ۷۰.....مقایسه‌ی پارامترهای هندسی کمپلکس‌ها ۱-۶-۳.....
- ۷۲.....مقایسه‌ی سطوح انرژی HOMO و LUMO ۲-۶-۳.....

۷۷.....	۳-۶-۳ طیف UV-VIS کمپلکس‌ها
۷۹.....	۳-۶-۴ مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در کمپلکس‌های مختلف
۸۱.....	۳-۶-۵ مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در لیگاندها و کمپلکس‌های آن‌ها با فلز روی
۸۳.....	نتیجه‌گیری
۸۴.....	آینده‌نگری
۸۵.....	پیوست‌ها
۹۴.....	منابع

فصل اول

کوانتوم

و

طيفسنجى

۱-۱ شیمی محاسباتی

شیمی علمی است که با ساختار، تبدیل و خصوصیات مولکول‌ها در ارتباط است. شیمی محاسباتی زیر مجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن به بررسی مسائل نظری شیمیایی جهت محاسبه‌ی ساختار و خواص مولکول‌ها می‌پردازد که امروزه با استفاده از برنامه‌های کامپیوتری انجام می‌شود.

پیش از ظهور کامپیوترهای الکترونیکی (پیش از سال ۱۹۵۰)، تعداد سیستم‌هایی که می‌توانستند با دقت بالایی مورد بررسی قرار گیرند بسیار محدود بودند. در طول دهه‌های شصت و هفتاد، کامپیوترهای الکترونیکی ظهور یافتند که اندکی گران قیمت و کار با آن‌ها مشکل بود. ماشین‌هایی که می‌شد به طور عموم مورد استفاده محققان در سراسر جهان قرار گیرد. کارایی این نوع کامپیوترها به طور پیوسته تاکنون در حال افزایش است و استفاده از آنها در بسیاری از شاخه‌های علوم فراگیر شده است. این مسأله موجب ایجاد شاخه‌ی جدیدی در شیمی به نام شیمی محاسباتی شده است که در آن کامپیوتر به عنوان یک ابزار تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شیمی محاسباتی بر استخراج داده‌های مرتبط با مسائل شیمیایی متمرکز است و به طور مستقیم در توسعه‌ی روش‌های تئوری جدید تاثیرگذار نیست. البته یک اثر متقابل بین شیمی نظری سنتی و شیمی محاسباتی وجود دارد. توسعه‌ی مدل‌های تئوری جدید ممکن است مسائل جالب و نوبی را برای مطالعه فراهم می‌سازد و نتایج حاصل از محاسبات ممکن است محدودیت‌ها را آشکار ساخته و اصلاحاتی را در تئوری‌های اساسی در ذهن ایجاد کند. با توجه به دقت دلخواه و طبیعت سیستم مورد مطالعه، امروزه می‌توان اطلاعات مفیدی درباره‌ی سیستم‌هایی شامل بیش از چند هزار ذره به دست آورد. یکی از مشکلات اصلی در شیمی محاسباتی انتخاب سطح نظری مناسب برای مسائل داده شده و ارزیابی کیفیت نتایج به دست آمده است [۱].

در شیمی محاسباتی روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه‌ی روابط شیمیایی با هم آمیخته شده است [۲].

مولکول‌ها بر اساس تعاریف قدیمی ترکیبی از اتم‌ها هستند، اما براساس تعاریف متداول، مولکول‌ها مجموعه‌ای از ذرات باردار، هسته‌های مثبت و الکترون‌های منفی می‌باشند. تنها نیروی فیزیکی مهم برای پدیده‌های شیمیایی، برهمکنش‌های کولنی^۱ بین ذرات باردار است. مولکول‌ها متفاوتند، زیرا آنها دارای هسته و تعداد الکترون‌های متفاوتی می‌باشند و یا مراکز هسته‌ای در آنها در موقعیت‌های هندسی متفاوتی قرار دارند. تعریف اخیر تفاوت شیمیایی مولکول‌هایی مانند اتانول و دی‌متیل اتر، یا صورتبندی‌های^۲ متفاوت مولکول‌هایی مثل بوتان می‌باشد. با یک مجموعه از هسته‌ها و الکترون‌های معین، شیمی نظری می‌تواند به محاسبه‌ی مواردی مانند آن چه در زیر آمده است بپردازد:

- چه نظم هندسی از هسته‌ها منجر به ایجاد مولکول پایدار می‌گردد؟

- انرژی نسبی آنها چگونه است؟

- خصوصیات آنها شامل ممان دو قطبی، قطبش پذیری، ثابت‌های جفت‌شدگی NMR و ... چیست؟

- سرعت تبدیل یک مولکول پایدار به مولکول پایدار دیگر چه قدر است؟

- وابستگی زمانی ساختارها و خصوصیات مولکولی چه قدر است؟

- چگونه مولکول‌های متفاوت برهمکنش می‌کنند؟

به عبارتی، روش‌های شیمی محاسباتی بر پایه‌ی رفتار و حرکت الکترون‌ها بنا شده‌اند. برای شناخت رفتار و حرکت الکترون‌ها، باید با قوانین حاکم بر حرکت الکترون، یعنی قوانین مکانیک کوانتومی، آشنایی کافی داشت.

روش‌های محاسباتی به دو دسته‌ی محاسبات مکانیک مولکولی^۳ و محاسبات مکانیک کوانتومی^۴ تقسیم می‌شوند. تفاوت کلی این دو دسته، در استفاده از تابع موج و هامیلتونی الکترونی در کوانتوم است که در روش‌های مکانیک مولکولی، جایی ندارد.

1- Coulomb interaction

2- Conformations

3- Molecular mechanics

4- Quntum mechanics

۱-۲ مکانیک مولکولی

این روش‌ها با توجه به این که کاری با تابع موج و هامیلتونی ندارند، روش‌های مکانیک کوانتومی واقعی نیستند. روش‌های مکانیک مولکولی کاملاً تجربی بوده و قادرند مولکول‌های بسیار بزرگ آلی و آلی فلزی (تا چند هزار اتم) را مورد بررسی قرار دهند. برای تعیین آرایش‌های هندسی پایدار مولکول‌های بزرگی که از واحدهای شیمیایی معمولی نظیر پیوندهای کربن - کربن، کربن - هیدروژن، کربن - اکسیژن و ... تشکیل شده اند، روش‌های میدان نیروی^۱ تجربی به طور معمول کاملاً قابل اعتماد و از نظر محاسبات کامپیوتری بسیار سریع هستند. آرایش‌های هندسی پایدار و پایداری نسبی (از نظر انرژی) انواع صورتبندی‌های درشت مولکول‌ها و پلیمرهای زیستی بزرگ را می‌توان به طور عادی با استفاده از این قبیل ابزارها پیش بینی کرد، به شرط آن که سیستم تنها دارای پیوندها و واحدهای ساختار شیمیایی معمولی باشد [۱و۲].

روش‌های مکانیک مولکولی بر اصول زیر پایه گذاری شده اند:

۱- هسته و الکترون‌ها به صورت مجموعه‌ای از ذرات شبه اتم هستند.

۲- ذرات شبه اتم، کروی و دارای بار خاص می باشند.

۳- برهمکنش‌ها بر اساس گوی و فنر دارای پتانسیل کلاسیکی هستند.

۴- برهمکنش‌ها باید برای سری خاصی از اتم‌ها تعیین شده باشند.

۵- برهمکنش‌ها تعیین کننده توزیع فضایی ذرات شبه اتم و انرژی هایشان هستند.

این روش‌ها به مولکول به صورت اتم‌هایی می‌نگرد که از طریق پیوندها در کنار هم هستند و با نوشتن انرژی الکترونی مولکولی، E_e به صورت مجموع برخی از انواع انرژی، آن را به صورت تابعی از مختصات هسته‌ای بیان می‌کنند. یک معادله‌ی ساده‌ی انرژی مکانیک مولکولی به صورت زیر بیان می‌شود:

انرژی = انرژی کششی + انرژی خمشی + انرژی پیچشی + انرژی برهمکنش‌های غیرپیوندی

1- Force field

این رابطه که می‌تواند رفتار انواع اتم‌ها و پیوندها را توصیف کند، میدان نیرو نامیده می‌شود. در طی سالیان اخیر، شکل‌های مختلفی از میدان نیرو گسترش یافته است که برخی از آن‌ها شامل جملاتی هستند که بیان‌کننده‌ی تغییر شکل یک نوع انرژی از یک حالت به حالت دیگر هستند و برخی شامل جفت شدن انرژی‌های کشش و خمش در پیوندهای مجاور می‌باشند.

با استفاده از برنامه‌های کامپیوتری طول‌های پیوند مولکولی، زوایا و صورتبندی‌ها به طور سیستماتیک تغییر می‌کند تا ساختاری که عبارت انرژی مکانیک مولکولی را کمینه می‌کند، پیدا شود. مولکول‌های بسیار بزرگ ممکن است دارای تعداد بسیاری زیادی از صورتبندی‌ها باشند. بنابراین امکان دارد که بررسی هر صورتبندی برای به دست آوردن ساختار واقعی با انرژی کمینه فراهم نشود. به عنوان مثال، هر اسید آمینه در یک زنجیر پلی پپتید دارای دو زاویه‌ی بین صفحه‌ای است و هر زاویه، دارای سه کمینه‌ی انرژی پتانسیل احتمالی است پس می‌توان گفت برای یک پلی پپتید با ۴۰ اسید آمینه حداقل $10^{38} \approx 3^{(40)}$ صورتبندی امکان پذیر است. مکانیک مولکولی ابزار با ارزشی برای شیمی‌دان‌های تجربی است. به عنوان مثال، به کمک این نوع محاسبات روش جدیدی برای سنتز دی سولفیدهای حلقوی آلی که به عنوان ضد باکتری مفید هستند، فراهم گردیده است. یک محاسبه‌ی مکانیک مولکولی، علاوه بر پارامترهای هندسی، مقدار $\Delta H_{f,298}^0$ در فاز گازی را نیز به دست می‌دهد که این کمیت از طریق ترکیب انرژی مکانیک مولکولی با انرژی‌های پیوند تجربی پیدا می‌شود. گرمای تشکیلی که به وسیله‌ی مکانیک مولکولی محاسبه می‌شوند در مقایسه با روش‌های محاسباتی دیگر دقیق‌ترند. این توانایی‌های تجربی معمولاً انعطاف پذیری کافی ندارند تا فرایندهایی را که مستلزم نوآرایی آرایش‌های الکترونی هستند را مشخص کنند. به عنوان مثال موارد زیر را نمی‌توان بررسی کرد:

۱- جهش‌های الکترونی، زیرا اطلاعات درباره قدرت‌های نوسانگر نوری و انرژی حالت‌های برانگیخته در اغلب این روش‌ها وجود ندارد.

۲- واکنش‌های شیمیایی که همزمان مستلزم شکستن و تشکیل پیوند هستند، زیرا برای انجام آن نیاز به پارامتر میدان نیرویی است که با پیشرفت واکنش از پیوند واکنش دهنده به پیوند محصول متغیر باشند.

۳- خواص مولکولی نظیر ممان دو قطبی و قطبش پذیری، اگرچه در برخی از مدل‌های کاملاً تجربی، سهم دوقطبی‌های پیوند و زوج الکترون آزاد مشخص شده اند [۱ و ۲].

۳-۱ مکانیک کوانتومی

واقعیتی که ذرات میکروسکوپی علاوه بر رفتار ذره مانند، رفتار موج مانند نیز از خود نشان می‌دهند موجد آن است که این ذرات از مکانیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند. مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند مکانیک کوانتومی نام دارد. از نظر تئوری، مکانیک کوانتومی، می‌تواند برخی از ویژگی‌های یک اتم یا مولکول منفرد را به طور دقیق پیشگویی کند.

روش مکانیک کوانتومی عبارت است از فرض کردن اصول اولیه و استفاده از این اصول برای استنتاج پیامدهایی که به طور تجربی آزمون پذیرند مانند ترازهای انرژی اتم‌ها. برای توصیف حالت یک سیستم در مکانیک کوانتومی، وجود تابعی از مختصات به نام تابع موج یا تابع حالت ψ پذیرفته می‌شود. از آنجا که عموماً حالت سیستم با زمان تغییر می‌کند، ψ تابعی از زمان نیز هست. تابع موج تمام اطلاعات ممکن درباره‌ی یک سیستم را داراست. بنابراین به جای صحبت کردن از "حالتی که با تابع موج ψ توصیف می‌شود" می‌گوییم: "حالت ψ ". برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، ما به معادله‌ای نیاز داریم که چگونگی تغییر تابع موج با زمان را ارائه دهد. مفهوم تابع موج و معادله‌ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد در سال ۱۹۲۶ توسط اروین شرودینگر^۱، فیزیکدان اتریشی، کشف شد. فرم کلی این معادله به صورت زیر است:

1- Erwin Schrodinger

$$H\psi = E\psi \quad (1-1)$$

که در این معادله، H عملگر هامیلتونی^۱ و E انرژی است. به زبان ریاضی، معادله‌ای به این شکل یک ویژه معادله^۲ نامیده می‌شود و بنابراین ψ ویژه تابع^۳ و E ویژه مقدار^۴ نامیده می‌گردد [۳]. تابع موج ψ ، تابعی از موقعیت الکترون و هسته است. همان طور که از نام آن مشخص است، تابع موج الکترون را همانند یک موج توصیف می‌کند. این توصیف، یک توصیف احتمالی از رفتار الکترون می‌باشد. همین طور تابع موج ψ می‌تواند احتمال وجود الکترون‌ها را در مکان‌های معین شرح دهد، اما دقیقاً نمی‌تواند پیش‌گویی کند که الکترون در چه مکانی قرار دارد. تابع موج را دامنه‌ی احتمال هم می‌نامند زیرا مربع تابع موج برابر با احتمال است. به منظور به دست آوردن حل مناسب فیزیکی معادله‌ی شرودینگر، تابع موج باید پیوسته، تک مقداری، قابل نرمال شدن، و نسبت به تعویض الکترون‌ها پادمتقارن باشد. فرم کلی اپراتور هامیلتونی به صورت زیر است:

$$H = -\sum_i^{particles} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i \langle j}^{particles} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2-1)$$

که در آن، ∇_i^2 اپراتور لاپلاسی عمل کننده روی ذره‌ی i است و عبارتست از:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3-1)$$

ذرات هم الکترون‌ها و هم هسته‌ها هستند. نمادهای m_i و q_i به ترتیب جرم و بار ذره‌ی i و r_{ij} فاصله‌ی بین ذرات است. جمله‌ی اول انرژی سینتیکی ذره را مطابق فرمول موج می‌دهد. جمله‌ی دوم انرژی در نتیجه‌ی جاذبه و دافعه‌ی ذرات است. این فرمول مستقل از زمان معادله‌ی شرودینگر است. جملات اضافی، زمانی که نسبت یا برهمکنش‌ها با تابش الکترومغناطیس یا میدان‌ها مورد محاسبه قرار گیرد، در هامیلتونی ظاهر می‌گردند. در نرم‌افزارهای رایج در دسترس، هامیلتونی بالا تقریباً هرگز

1- Hamiltonian operator
 2- Eigen equation
 3- Eigen function
 4- Eigen value

استفاده نمی‌شود. این مشکل با جدا کردن انرژی‌های جنبشی الکترون و هسته تسهیل می‌گردد، که به آن تقریب بورن-اپنهاইمر^۱ گویند [۳].

به طور کلاسیکی، در طول یک چرخه حرکت الکترونی، تغییر در آرایش هسته‌ای قابل چشم پوشی است. بنابراین با ساکن در نظر گرفتن هسته‌ها، جمله‌های مربوط به انرژی جنبشی هسته‌ای حذف می‌گردد. هامیلتونی یک مولکول با هسته‌ای ثابت به صورت زیر است:

$$H = -\sum_i^{electrons} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} - \sum_i^{nuclei} \sum_j^{electrons} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j}^{electrons} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (۴-۱)$$

در این جا، جمله‌ی اول تنها انرژی جنبشی الکترون‌هاست. جمله‌ی دوم، جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها است. جمله‌ی سوم دافعه‌ی بین الکترون‌ها می‌باشد. دافعه‌ی بین هسته‌ها در پایان محاسبات به انرژی افزوده می‌شود. در عمل، مکانیک کوانتومی فقط برای اتم هیدروژن به طور دقیق قابل حل است. مجموعه‌ای از روش‌های مختلف برای تقریب حل معادلات کوانتومی برای سیستم‌های چند الکترونی توسعه پیدا کرده است که بعضی از این روش‌ها عبارتند از: روش تغییر^۲، روش اختلال^۳، روش میدان خودسازگار (SCF)^۴ و روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)^۵ که در مورد روش میدان خودسازگار و DFT هر یک توضیح مختصری داده می‌شود.

۱-۴ توابع موج میدان خودسازگار (SCF) هارتری-فاک^۶

در روش هارتری-فاک، بر خلاف روش‌های تغییر و اختلال، به جای تعریف یک تابع بهبودپذیر، یعنی به جای این‌که، یک تابع آن قدر تغییر داده شود تا بهبود یابد چندین تابع در نظر گرفته شده و سپس از بین این توابع، تابع بهتر انتخاب خواهد شد. در ابتدا هارتری، فیزیکی‌دان انگلیسی تابع موج یک

1- Born- Oppenheimer
 2-Variation method
 3-Perturbation theory
 4- Self consistent field
 5-Density functional theory
 6-Hartree-Fock

سیستم چند الکترونی را به صورت حاصلضرب اوربیتال‌های تک الکترونی در نظر گرفت که این اوربیتال‌ها، شامل یک بخش شعاعی و یک بخش زاویه‌ای بودند.

$$\psi = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (5-1)$$

هارتری، برای نوشتن انرژی پتانسیل، به جای در نظر گرفتن بر هم کنش تک تک الکترون‌ها با هم، بر هم کنش الکترون را با توزیع پیوسته‌ای از بار با دانسیته‌ی بار ρ_2 (بار در واحد حجم) در نظر گرفت و انرژی پتانسیل را به صورت زیر نوشت.

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dV \quad (6-1)$$

با قرار دادن توابع موج و هامیلتونی بهبود یافته در معادله‌ی شرودینگر، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های تک الکترونی جدید ایجاد می‌شوند که این مجموعه‌ی اوربیتالی برای تولید یک عملگر جدید استفاده شده و مجدداً معادله‌ی شرودینگر حل می‌گردد. این چرخه تا زمانی ادامه می‌یابد که اختلاف انرژی الکترونی بین دو تکرار بسیار ناچیز باشد. به همین دلیل به این روش، روش میدان خود سازگار (SCF) گفته می‌شود.

اگرچه هارتری، به اسپین و اصل پائولی توجه داشته و بیش از دو الکترون در هر اوربیتال فضایی، جای نداده است اما هر تقریبی برای تابع موج واقعی، باید اسپین را به روشنی شامل شود و باید نسبت به مبادله‌ی الکترون‌ها پادمتقارن باشد. بنابراین، به جای اوربیتال‌های فضایی، باید از اسپین-اوربیتال‌ها استفاده شود و باید ترکیب خطی پادمتقارن شده از حاصلضرب‌های اسپین-اوربیتال‌ها در نظر گرفته شود. این موضوع توسط فاک، فیزیکدان روسی در سال ۱۹۳۰ انجام شد. محاسبه‌ی SCF ای که از اسپین اوربیتال‌های پادمتقارن شده استفاده می‌کند، محاسبه‌ی هارتری-فاک نامیده می‌شود.

معادله‌ی دیفرانسیلی که اوربیتال‌های هارتری-فاک را حاصل می‌کنند دارای شکل عمومی زیر است

$$F u_i = \epsilon_i u_i \quad i=1, 2, 3, \dots \quad (7-1)$$

که u_i ، اسپین-اوربیتال الکترون نام است. به طور کلی برای نمایش توابع موج هارتری-فاک از دترمینالی به نام دترمینال اسلیتر استفاده می‌شود که شکل کلی این دترمینال به صورت زیر می‌باشد:

$$D = |S_1 S_2 \dots S_n| \quad (۸-۱)$$

$$S_i(\mu) = \psi_i(\mu)\omega(\mu) \quad (۹-۱)$$

$\psi_i(\mu)$ توابع اوربیتالی سه بعدی و $\omega(\mu)$ توابع اسپینی هستند.

عملگر \hat{F} ، که عملگر فاک نامیده می‌شود هامیلتونی موثر فاک بوده و ویژه مقدار ε_i ، انرژی اوربیتالی اسپین- اوربیتال است. به هر حال عملگر هارتری- فاک \hat{F} ، در مقایسه با هامیلتونی موثر هارتری، دارای جملات بیشتری است. عبارت عملگر انرژی هارتری- فاک شامل انتگرال‌های تبادلی K_{ij} ، علاوه بر انتگرال‌های کولنی، J_{ij} ، است که در عبارت هارتری ظاهر می‌شوند.

$$\hat{F}(i) = \hat{H}^{core}(i) + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (۱۰-۱)$$

که \hat{F}_i عملگر فاک برای i امین الکترون، $\hat{H}^{core}(i)$ هامیلتونی هسته برای i امین الکترون و n تعداد اوربیتال‌ها در سیستم است. \hat{J}_{ij} نیز معرف عملگر کولمبی است که دافعه‌ی بین الکترون‌های i و j را در نظر می‌گیرد و \hat{K}_{ij} هم عملگر تعویض است که نشانگر اثر تعویض دو الکترون است. عملگر فاک در معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان است.

خطای انرژی تابع موج هارتری- فاک را انرژی همبستگی می‌نامند، زیرا از این واقعیت نتیجه می‌شود که تابع موج هارتری- فاک از بستگی‌های لحظه‌ای در حرکت الکترون‌ها چشم پوشی می‌کند. الکترون‌ها یکدیگر را دفع می‌کنند و جهت اجتناب از نزدیک شدن به یکدیگر، حرکت آنها به هم وابسته می‌شود.

برای حل معادله‌ی (۷-۱) و به دست آوردن اوربیتال‌های هارتری- فاک یک اتم یا یک مولکول با تعداد زیاد الکترون، به تعداد زیادی محاسبه نیاز است. عملی شدن این محاسبات تا اختراع کامپیوترهای بزرگ و با سرعت بالا در دهه‌ی ۱۹۶۰، به تاخیر افتاد. توابع موج هارتری- فاک برای حالت‌های پایه و بعضی از حالت‌های برانگیخته‌ی ۵۴ اتم نخست جدول تناوبی محاسبه شده است. روتان^۱ در سال ۱۹۵۱ میلادی برای دقیق‌تر شدن محاسبات نشان داد که اوربیتال‌های هارتری- فاک را می‌توان به

1- Roothan

صورت ترکیب‌های خطی از مجموعه‌ی کاملی از توابع شناخته شده نوشت که توابع پایه نامیده می‌شوند.

$$\psi_i(\mu) = \sum_{p=1}^m \varphi_p(\mu) C_{p,i} \quad (11-1)$$

$\varphi_p(\mu)$ اوربیتال‌های اتمی و $C_{p,i}$ ضرایب تغییری هستند. روتان نشان داد که چگونه می‌توان ضرایب $C_{p,i}$ ‌هایی را که منجر به بهترین اوربیتال‌های ممکن می‌شوند، محاسبه کرد [۳].

۱-۵ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌ی تابعی چگالی یک روش مکانیک کوانتومی است که در شیمی و فیزیک جهت انجام محاسبات ساختاری الکترونی سیستم‌های چند ذره‌ای، به خصوص در مولکول‌ها و فازهای متراکم استفاده می‌شود. این روش، یک روش تقریبی بسیار موفق برای توصیف خواص حالت پایه‌ی فلزات، نیمه هادی‌ها و عایق‌هاست. در روش DFT، محاسبه‌ی برهمکنش‌های فرمیون‌ها به جای استفاده از تابع موج چند ذره‌ای، از طریق چگالی احتمال الکترونی بررسی می‌شود. تابع موج هر سیستم N الکترونی، شامل $4N$ متغیر است، $3N$ مختصه‌ی فضایی و N مختصه‌ی اسپینی در حالی که چگالی احتمال الکترونی تنها دارای سه متغیر x ، y و z است و کار کردن با آن به مراتب ساده‌تر از تابع موج بوده و کارایی بیشتری دارد. نظریه‌ی تابعی چگالی بر پایه‌ی تقریب‌هایی است که از این تقریب‌ها برای محاسبه‌ی پتانسیل تبادلی - همبستگی^۱ در این نظریه استفاده می‌شود. پتانسیل تبادلی - همبستگی، اثرات اصل پائولی و پتانسیل کولنی یک برهمکنش الکترواستاتیکی خالص الکترون است. در روش DFT کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود، بلکه این روش مبتنی بر قضایای هوهنبرگ - کوهن^۲ است که در سال ۱۹۶۴ اثبات شد. به موجب

1-Exchange- Correlation
2-Hohenberg-Kohn

این قضیه انرژی مولکولی حالت پایه، تابع موج و دیگر خواص الکترونی در حالت پایه منحصرأ به

وسیله‌ی چگالی احتمال الکترونی $\rho(x,y,z)$ که تابعی از تنها سه متغیر است تعیین می‌شوند [۴].

انرژی الکترونی حالت پایه، E_0 ، تابعی از ρ_0 است که به صورت $E_0 = E_v[\rho_0]$ نوشته می‌شود. زیروند v بر وابستگی E_0 به پتانسیل، که برای مولکول‌های مختلف متفاوت است تأکید می‌کند. هوهنبرگ و کوهن انرژی حالت پایه را به صورت زیر به دست آوردند:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \langle \psi[\rho] | H | \psi[\rho] \rangle = \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (12-1)$$

که در آن

$$\bar{V}_{Ne} = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (13-1)$$

$v(r)$ ، تابع انرژی پتانسیل جاذبه‌ی هسته برای یک الکترون در نقطه‌ی r است. $T[\rho_0]$ تابعی انرژی سینتیک الکترونی و V_{ee} تابعی انرژی برهمکنش الکترون - الکترون است. $\rho(r)$ نیز چگالی الکترونی است، که مربع تابع موج می‌باشد و با استفاده از توابع موج دقیق N الکترونی $\psi(1,2,3,\dots,N)$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho(r) = N \int |\psi|^2 |dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (14-1)$$

انتگرال‌گیری روی $N-1$ مختصه‌ی الکترونی صورت می‌گیرد، و هر چگالی اسپین، مستقل از تعداد الکترون‌ها، تنها به سه مختصه‌ی فضایی بستگی دارد.

متأسفانه در قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن، چگونگی محاسبه‌ی انرژی حالت پایه از روی $\rho_0(r)$ و چگونگی پیدا کردن $\rho_0(r)$ بدون یافتن تابع موج الکترونی، ارائه نمی‌شود. گامی به سوی این اهداف توسط کوهن و شام^۱ (KS)، در سال ۱۹۶۵ برداشته شد، هنگامی که کوهن و شام یک روش عملی برای پیدا کردن ρ_0 و محاسبه‌ی E_0 از ρ_0 به دست آوردند [۵]. کوهن و شام یک سیستم مرجع فرضی از n الکترون بدون برهم‌کنش در نظر گرفتند که هر کدام از الکترون‌ها، تابع انرژی پتانسیل خارجی، $V_s(r_i)$ یکسانی را تجربه می‌کند. این سیستم مرجع با زیروند s نمایش داده می‌شود و اغلب

1- Sham

سیستم بدون برهم کنش¹ نام دارد. دانسیته‌ی احتمال الکترونی حالت پایه، $\rho_s(r)$ سیستم مرجع مساوی با دانسیته‌ی الکترونی حالت پایه‌ی دقیق، $\rho_0(r)$ مولکول مورد نظر است. بدلیل این که الکترون‌ها در سیستم مرجع برهم کنش ندارند، هامیلتونی سیستم مرجع به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_s(x_i, y_i, z_i) = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (15-1)$$

$$h_i^{ks} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(x_i, y_i, z_i) \quad (16-1)$$

یک هامیلتونی کوهن - شام تک الکترونی است. تابع موج سیستم مرجع، ψ_s ، به صورت حاصلضرب پادمتقارن شده‌ی اسپین - اوربیتال‌های کوهن - شام، u_i^{ks} ، سیستم مرجع تعریف می‌شود. که در آن $u_i^{ks} = \theta_i^{ks}(r_i)\sigma_i$ است. قسمت اوربیتالی هر اسپین - اوربیتال، $\theta_i^{ks}(r_i)$ ، تابع ویژه‌ی عملگر تک الکترونی \hat{h}_i^{ks} است.

$$\psi_s = |u_1^{ks} u_2^{ks} \dots u_n^{ks}| \quad (17-1)$$

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (18-1)$$

همچنین σ_i ، تابع اسپینی اوربیتال‌های کوهن - شام و ε_i^{ks} ، انرژی‌های اوربیتالی کوهن - شام است. کوهن و شام معادله‌ی انرژی حالت پایه را به صورت زیر تعریف کردند:

$$E_0 = E[\rho] = \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc}[\rho] \quad (19-1)$$

$\langle K_{e,s} \rangle$ متوسط انرژی سینتیکی الکترونی در سیستم مرجع است. مقدار این انرژی از اوربیتال‌های کوهن - شام، ϕ_i^{ks} سیستم مرجع با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\langle K_{e,s} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^{ks}(1)^* \nabla_1^2 \phi_i^{ks}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (20-1)$$

1- No interacting system.

$\langle V_{Ne} \rangle$ متوسط انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون‌ها و هسته در مولکول است و مقدار آن از چگالی احتمال $\rho(x, y, z)$ به دست می‌آید. $\rho(x, y, z)$ برای مولکول، مشابه چگالی احتمال در سیستم مرجع است و با استفاده از اوربیتال‌های کوهن - شام طبق رابطه‌ی زیر می‌تواند محاسبه شود:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{ks}|^2 \quad (21-1)$$

$$\langle V_{Ne} \rangle = -\sum \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x, y, z)}{r_\alpha} dx dy dz \quad (22-1)$$

که در معادله‌ی فوق $r_\alpha = [(x - x_\alpha)^2 + (y - y_\alpha)^2 + (z - z_\alpha)^2]^{\frac{1}{2}}$ ، فاصله‌ی نقطه‌ای با مختصات $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ از هسته α است، که در موقعیت $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ قرار دارد.

J در معادله‌ی (۱۹-۱) انرژی کلاسیکی دافعه‌ی الکترونی است و طبق رابطه‌ی زیر با استفاده از تابع چگالی محاسبه می‌شود.

$$J = \frac{1}{2} e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x_1, y_1, z_1)\rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (23-1)$$

انرژی دافعه‌ی هسته، V_{NN} یک ثابت است که بستگی به بارهای هسته‌ای و فواصل بین هسته‌ای دارد و از طریق هندسه‌ی مولکولی محاسبه می‌شود.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (24-1)$$

$E_{xc}[\rho]$ در معادله (۱۹-۱) انرژی تبدالی - همبستگی نامیده می‌شود که تابعی از ρ است.

$$E_{xc}[\rho] = \langle K_e \rangle - \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - J \quad (25-1)$$

از آن جایی که مقادیر $\langle K_e \rangle$ و $\langle K_{e,s} \rangle$ مشابه یکدیگر هستند و همچنین مقادیر $\langle V_{ee} \rangle$ و J نیز مشابه هستند، بنابراین دو عبارت تفاضلی در معادله‌ی (۲۵-۱) به طور نسبی مقادیر کوچکی خواهند داشت. این دو اختلاف به خاطر شرط پادمتقارن بودن تابع موج هیچ گاه صفر نمی‌شوند. طبق اصل پائولی^۱

1- Pauli

تعویض، یک اثرات تبدالی روی انرژی دارد و به دلیل وابستگی بین حرکات الکترون‌ها، اثرات همبستگی روی الکترون‌ها اعمال می‌شود. با جایگذاری معادله‌ی (۱-۲۵) در معادله‌ی (۱-۱۹)، داریم:

$$E_0 = \langle K_e \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{NN} \rangle \quad (۱-۲۶)$$

یکی از مزیت‌های عمده نظریه‌ی تابعی چگالی، در نظر گرفتن چگالی کل می‌باشد، بنابراین، انرژی جنبشی به طور دقیق محاسبه می‌شود، هر چند برخی از اوربیتال‌ها دوباره محاسبه شده‌اند. ارزش محاسباتی روش DFT مشابه روش HF است، با این تفاوت که صحت نتایج به دست آمده نسبت به نظریه‌ی هارتری - فاک بسیار بهتر است. تنها محدودیت روش‌های DFT، انتخاب یک تابعی می‌باشد و در حال حاضر روش معینی برای این منظور وجود ندارد. بنابراین تفاوت روش‌های DFT به انتخاب شکل تابعی انرژی تبدالی - همبستگی بر می‌گردد. عموماً در محاسبات DFT از دو تقریب استفاده می‌شود:

۱- تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)

۲- تقریب اصلاحی گرادیان^۲ (GGA)

۱-۵-۱- تقریب چگالی موضعی (LDA)

روش چگالی موضعی، ساده‌ترین تقریب روش تابعی چگالی می‌باشد. این تقریب شامل اثرات تبدالی و همبستگی است، که اساس آن نظریه‌ی فرمی-توماس^۳ می‌باشد. آنها انرژی یک اتم را توسط انرژی جنبشی به عنوان یک تابعی چگالی الکترونی و ترکیب آن با عبارت‌های کلاسیکی مربوط به برهم‌کنش‌های الکترون- هسته و الکترون- الکترون محاسبه نمودند، که این مدل جزء مراحل اولیه‌ی شکل‌گیری نظریه‌ی DFT بود. در این روش ابتدا از تقریب چگالی موضعی برای محاسبه‌ی انرژی‌های تبدالی $\epsilon_x(\rho(\vec{r}))$ و همبستگی $\epsilon_c(\rho(\vec{r}))$ به ازای هر ذره، برای سیستم الکترونی همگن به عنوان

1- Local density approximation

2- Gradient generalized approximation

3- Fermi - Thomas

تابعی چگالی استفاده شده است. سپس این توابع در سیستم‌های ناهمگن نیز جهت محاسبه‌ی انرژی تبدالی و همبستگی مورد استفاده قرار گرفته است.

$$E_{xc}^{LDE}[\rho] = \int (\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27-1)$$

اولین تقریب چگالی موضعی برای انرژی تبدالی توسط دیراک^۱ در اوایل ۱۹۳۰ پیشنهاد شد.

$$E_{x,Dirac}^{LDA}[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (28-1)$$

ثابت C_x طبق رابطه‌ی زیر برابر است با:

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (29-1)$$

تقریب موضعی چگالی معمولاً از صحت مناسبی در تعیین خواص ساختاری و انرژی‌های تفکیک مولکول برخوردار نمی‌باشد. در سال ۱۹۵۱ اسلیتر^۲ به جای انرژی LDA، پتانسیل تبدالی LDA را محاسبه کرد.

$$V_{x,Slater}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (30-1)$$

این عبارت در معادله‌ی هاتری-فاک به جای عملگر تبدالی استفاده شد. پتانسیل تبدالی اسلیتر مشابه پتانسیل تبدالی دیراک، که از مشتق گیری انرژی تبدالی به دست می‌آید، نبود.

$$V_{x,Dirac}^{LDA}[\rho] = -\left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (31-1)$$

اسلیتر با قرار دادن پارامتر α در معادله (۳۱-۱) روش X_α را ارائه کرد.

$$V_x^{\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (32-1)$$

که به ازای $\alpha = \frac{3}{2}$ معادله فوق با رابطه دیراک برابری می‌کند. روش LDA برای سیستم‌هایی مانند فلزات واسطه که از چگالی الکترونی بالایی برخوردارند مناسب می‌باشد [۶۷].

1- Dirac
2-Slater

۱-۵-۲ تقریب اصلاحی گرادیان (GGA)

تقریب چگالی موضعی (LDA) براساس مدل گاز الکترونی یکنواخت است که در آن تغییرات چگالی با مکان بسیار اندک است. بک^۱ در سال ۱۹۸۰ نشان داد که با در نظر گرفتن E_{xc} به صورت یک تابعی از ρ و مشتقات $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, $\frac{\partial \rho}{\partial y}$, $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ (این مشتقات، گرادیان ρ را تشکیل می‌دهند) نتایج برای انرژی‌های اتمی شدن بهبود می‌یابد. این گونه تابعی، یک تابعی اصلاحی گرادیان نامیده می‌شود. روش LDA، چگالی واقعی و ثابتی را توسط چگالی ثابت موضعی تقریب می‌زند، اما این روش در مواردی که چگالی متحمل تغییرات سریعی می‌شود، موفق نیست. تقریب اصلاحی گرادیان با در نظر گرفتن گرادیان چگالی نتایج مطلوبی می‌دهد [۸].

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \quad (۱-۳۳)$$

روش GGA غالباً به روش‌های غیرموضعی اشاره دارند. در سال ۱۹۹۳، بک با اضافه کردن جمله aE_x^{HF} در معادله‌ی مربوطه به E_{xc}^{GGA} نتایج را بهبود بخشید. E_x^{HF} انرژی تبادل در محاسبات هارتری-فاک است، ولی با استفاده از اوربیتال‌های KS تخمین زده می‌شود، و a نیز یک پارامتر تجربی است که با بهینه‌سازی E_{xc} یک‌سری مولکول تعیین می‌شود. یک E_x^{GGA} که شامل E_x^{HF} نیز می‌باشد، یک تابعی هیبریدی^۲ نامیده می‌شود. از جمله توابع هیبریدی که به طور گسترده در محاسبات DFT استفاده می‌شود، تابعی‌های B3LYP هستند که B نشان دهنده وجود عبارت E_x^{GGA} است که توسط بک پیشنهاد شد.

LYP نمایانگر جمله E_e^{GGA} است توسط لی^۳، یانگ^۴ و پار^۵ ارائه شد. 3 نیز نشانگر وجود سه پارامتر تجربی است که مقادیرشان با بهینه‌سازی به دست می‌آید [۹]. تابعی هیبریدی دیگر B3PW91 که مشابه B3LYP است جز این‌که، در این تابعی هیبریدی به جای E_e^{GGA} فرمول LYP، از عبارت

1- Becke

2- Hybrid functional

3-Lee

4-Yang

5- parr

پرديو- وانگ^۱ که در سال ۱۹۹۱ ارائه شد استفاده می‌شود [۱۰]. در سال ۱۹۹۷ بک E_{xc} هیبریدی به نام B97 معرفی کرد که شامل ۱۰ پارامتر تجربی است [۱۱].

روش‌های محاسباتی DFT برای سیستم‌های نسبتاً بزرگ قابل اجرا بوده و توصیف درستی از خواص ساختاری و الکترونی جامدات ارائه می‌دهند. اکنون به طور عمومی توافق شده‌است که نظریه تابعی چگالی بهترین روش برای محاسبات دقیق شیمی کوانتومی روی سیستم‌های بزرگ است [۱۲].

۱-۶-۱ توابع پایه^۲

در بیشتر روش‌های مکانیک کوانتومی مولکولی، محاسبه با انتخاب یک مجموعه از توابع پایه شروع می‌شود که این توابع برای نمایش اوربیتال‌های مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از یک مجموعه پایه مناسب شرط اصلی برای موفقیت محاسبه است [۱۸-۱۳].

۱-۶-۱-۱ توابع نوع اسلیتر^۳

مجموعه تابعی که در محاسبات کوانتومی بیشتر کاربرد دارند، اوربیتال‌های اتمی اسلیتر هستند.

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (۳۴-۱)$$

که N ثابت نرمالیزاسیون، $Y_{l,m}$ تابع هارمونیک کروی و ξ نمای اوربیتالی نامیده می‌شوند. این توابع به وسیله اعداد کوانتومی n ، l و m مشخص می‌گردند.

$$\xi = \frac{z-s}{n} \quad (۳۵-۱)$$

که z عدد اتمی و s ثابت پوششی است. قسمت نمایی، به فاصله‌ی بین هسته‌ای و حضور دقیق الکترون در اوربیتال‌های اتم هیدروژن بستگی دارد. در مولکول‌های دو اتمی، معمولاً توابع پایه به صورت اوربیتال‌های اتمی انتخاب می‌شوند که بعضی از آن‌ها روی یک اتم و بقیه روی اتم دیگر

1- Perdew-Wang
2- Basis functions
3- Slater type function

متمرکز شده اند، در حالی که هر اوربیتال اتمی به صورت ترکیب خطی از یک یا چند اوربیتال نوع اسلیتر بیان می‌شود. اگرچه اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) اغلب به عنوان توابع پایه در محاسبات اتمی به کار می‌روند، اما کاربرد STOها به عنوان توابع پایه در محاسبات مربوط به مولکول‌های چند اتمی، انتگرال‌هایی را به وجود می‌آورد که ارزیابی آنها به وسیله‌ی یک کامپیوتر به زمان بسیار زیاد نیاز دارد.

بنابراین برای ساده‌سازی ارزیابی انتگرال‌های مولکولی، بویز^۱ در سال ۱۹۵۰ از توابع نوع گوسی (GTF) استفاده نمود [۱۹].

۱-۶-۲ توابع نوع گوسین^۲

در یک تابع گوسی به جای نمای $\exp(-\xi r)$ از $\exp(-\xi r^2)$ استفاده می‌شود. اوربیتال‌های نوع گوسی بر حسب مختصات دکارتی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$g_{a,b,c}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c \exp(-\xi r^2) \quad (۳۶-۱)$$

این اوربیتال‌ها توسط اعداد کوانتومی a, b, c مشخص می‌شوند. این اعداد کوانتومی، شکل زاویه‌ای و راستای اوربیتال را نشان می‌دهند. زمانی که $a+b+c=0$ تابع گوسی از نوع s و اگر $a+b+c=1$ تابع گوسی از نوع p خواهد بود. به عنوان مثال، اوربیتال‌هایی با a, b, c برابر مقدار $1, 0, 0$ یا $0, 0, 1$ اوربیتال‌های p_x, p_y, p_z هستند. نمای ξ اندازه‌ی شعاعی تابع پایه را تعیین می‌کند و x, y, z مختصات دکارتی هستند. انتگرال‌های مولکولی با توابع پایه‌ی گوسی، بسیار سریع‌تر به وسیله‌ی کامپیوتر ارزیابی می‌شوند. به هر حال عامل $\exp(-\xi r^2)$ به اندازه‌ی $\exp(-\xi r)$ نمی‌تواند برای نمایش رفتار واقعی یک اوربیتال اتمی دقیق باشد. لذا می‌بایست از یک ترکیب خطی از چند تابع گوسی برای نمایش یک اوربیتال اتمی استفاده کرد.

1-Boys

2- Gaussian type function

$$x_y = \sum_{w=1}^b d_{wy} g_w \quad (37-1)$$

g_w توابع گوسین دکارتی می‌باشند، این توابع بر روی همان اتم متمرکز بوده و فقط در مقدار ξ با یکدیگر اختلاف دارند. ضرایب انقباض d_{wy} مقادیر ثابتی دارند و گسترده مقادیر b نیز از ۱ تا ۷ است. توابع جدیدی که حاصل می‌شوند GTOهای منقبض^۱ یا CGTF نامیده می‌شوند. به توابع g_w ، گوسین‌های اولیه^۲ یا PGTF اطلاق می‌شود.

مقادیر ضرایب انقباض d_{wy} و نماهای اوربیتال ξ توسط برازش^۳ یک تابع گوسی انقباضی به یک STO یا پیدا کردن توابع گوسی انقباضی که انرژی میدان خودسازگار (SCF) را کمینه می‌کند به دست می‌آورند. این مقادیر بهینه‌ی d_{wy} و ξ در نرم افزارهای کامپیوتری به عنوان ثوابتی ذخیره شده و در انجام محاسباتی که از تابع گوسی انقباضی استفاده می‌شود، از این ثوابت کمک گرفته می‌شود.

برای دست یابی به دقت کافی و بالا روش GTO مناسب‌تر است. بسیاری از مجموعه‌های پایه‌ی گوسی برای کاربرد در محاسبات مولکولی پیشنهاد شده‌اند. متداول‌ترین آنها، مجموعه‌های پایه‌ای هستند که در برنامه‌های کامپیوتری ساختار الکترونی مولکولی GAUSSIAN وجود دارند. این برنامه‌ها در چندین نسخه، که هر یک بر حسب سالی که آن نسخه تولید شده است، نشانه گذاری شده‌اند. برای توسعه مجموعه اوربیتال‌های پایه STO یا GTO عناصر گروه اصلی و فلزات واسطه سبک‌تر تلاش‌های زیادی شده است. هدف از این تلاش‌ها فراهم آوردن منابع مجموعه‌ی پایه استاندارد است که:

- دقت شیمیایی منطقی را در توابع موج و انرژی حاصل کنند.
- موثر باشند، از آن جهت که استفاده از آنها در محاسبات عملی میسر باشد.
- قابل انتقال باشند، یعنی مجموعه پایه برای یک اتم معین و خاص آن قدر انعطاف پذیر باشد که بتواند برای آن اتم در محیط‌های پیوندی متنوع که هیبرید شدن و قطبیت موضعی ممکن است تغییر کند به کار رود.

1- Contracted gaussian type function
 2- Primitive gaussian type function
 3- Fit

۱-۷ مجموعه های پایه^۱

مجموعه های پایه به دو بخش عمده و اساسی تقسیم می شوند که عبارتند از:

۱- مجموعه های پایه ی کمینه^۲: این مجموعه پایه تنها جنبه های اصلی اوربیتال را توصیف می کند.

۲- مجموعه های پایه ی توسعه یافته^۳: این مجموعه پایه به شرح جزئیات اوربیتال ها می پردازد و به چند مجموعه ی پایه ی اساسی تقسیم می شود.

۱-۷-۱ مجموعه های پایه ی کمینه

مجموعه ی پایه ی کمینه، شامل کمترین تعداد توابع پایه ی (نوع اسلیتری یا STO) مورد نیاز برای توصیف حالات پایه ی اتم موجود در مولکول است. مثلاً مجموعه ی پایه ی کمینه برای H_2O شامل یک اوربیتال اسلیتری $1s$ برای هر اتم هیدروژن و چند اوربیتال اسلیتری $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ برای اتم اکسیژن می باشد. ایده ی اصلی در مورد این مجموعه ی پایه، انتخاب یک تابع پایه برای اوربیتال اتمی به منظور توصیف اتم آزاد می باشد. بنابراین برای هیدروژن، مجموعه ی پایه ی کمینه منحصرأ یک اوربیتال اسلیتری $1s$ و برای اتم کربن شامل یک اوربیتال اسلیتری $1s$ ، یک اوربیتال اسلیتری $2s$ و مجموعه ی کاملی از سه اوربیتال اسلیتری $2p$ می باشد. مجموعه ی پایه ی کمینه، برای مولکول متان شامل چهار اوربیتال اسلیتری $1s$ ، که یکی به ازای هر اتم هیدروژن و پنج اوربیتال اسلیتری $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ به ازای اتم کربن می باشد. پس در مجموعه ی پایه ی کلی متان از ۹ تابع پایه استفاده می شود.

H, He	Li-Ne	Na-Ar	K, Ca	Sc-Kr
1	5	9	13	18

جدول (۱-۱) تعداد توابع پایه کمینه برای عناصر بخش اول جدول تناوبی [۲۰]

-
- 1- Basis sets
 - 2- Minimal basis sets
 - 3- Extended basis sets

از مجموعه‌های پایه‌ی کمینه‌ای که معمولاً استفاده می‌شوند، مجموعه‌های پایه‌ی STO-ng ($n=2-6$) می‌باشند که توسط جان پاپل^۱ و همکارانش پایه‌گذاری شده‌اند. متداول‌ترین این مجموعه‌های پایه STO-3G است که ترکیب خطی از سه اوربیتال گوسی (GTO) تطبیق داده شده با یک اوربیتال اسلیتری (STO) است. مجموعه‌ی پایه‌ی STO معمولاً برای همه‌ی عناصر جدول تناوبی در دسترس هستند [۲۰-۲۳].

۱-۷-۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته

۱-۷-۲-۱ مجموعه‌های پایه‌ی زتا - چندگانه^۲

در مجموعه‌های پایه‌ی کمینه، شکل همه‌ی اوربیتال‌ها به صورت تقریبی مشابه در نظر گرفته می‌شود. مجموعه‌های پایه‌ی زتا- چندگانه از این نظر دارای اهمیت است، که برای محاسبات هارتری- فاک، هر اوربیتال رفتار متفاوتی نسبت به اوربیتال‌های دیگر نشان می‌دهند. این مجموعه‌های پایه باعث ایجاد نتایج دقیق‌تری می‌گردند. در این مجموعه‌های پایه، هر اوربیتال اتمی به صورت مجموع چند اوربیتال اسلیتر (STO) بیان می‌شود، که این اوربیتال‌های اسلیتر جز در مقدار ξ (زتا)، کاملاً مشابه می‌باشند. مقدار زتا در اوربیتال اسلیتر نشانگر میزان پخش هر اوربیتال است. برای مثال برای اوربیتال $2s$ با استفاده از مجموعه پایه‌ی زتا- دوگانه^۳، هر اوربیتال اتمی به صورت مجموع دو اوربیتال اسلیتری بیان می‌گردد.

$$\varphi_{2s}(r) = \varphi_{2s}^{STO}(r, \xi_1) + d\varphi_{2s}^{STO}(r, \xi_2) \quad (38-1)$$

ثابت d سهم هر اوربیتال اسلیتر را در اوربیتال نهایی تعیین می‌نماید. بنابراین اندازه‌ی هر اوربیتال اتمی می‌تواند بین مقادیر دو اوربیتال اسلیتر تغییر کند. در این حالت، هر اوربیتال اسلیتری به دلیل ξ متفاوت، شکل اوربیتالی ویژه‌ای دارد.

1- John Pople
2- Multiple-Zeta basis sets
3- Double- Zeta basis set

عبارت دوتایی ناشی از این حقیقت است که نما در یک STO اغلب با حرف یونانی z نشان داده می‌شود و چون در مورد دو اوربیتال با نماهای مختلف صحبت می‌شود عبارت دوتایی زتا به کار رفته و برای خلاصه نویسی مجموعه پایه‌ی دوتایی زتا از DZ استفاده می‌شود [۲۳ و ۲۴].

در مجموعه‌های پایه‌ی زتا-سه گانه^۱ و زتا-چهارگانه^۲ به ترتیب از سه و چهار اوربیتال اسلیتری به ازای هر اوربیتال اتمی استفاده می‌شود. مجموعه پایه‌ی زتا - دوگانه برای مولکول آب شامل دو اوربیتال اسلیتر 1s به ازای هر اتم هیدروژن و دو اوربیتال اسلیتر 1s، دو اوربیتال اسلیتر 2s، دو اوربیتال اسلیتر 2p_x، دو اوربیتال اسلیتر 2p_y و دو اوربیتال اسلیتر 2p_z به ازای اتم اکسیژن است.

۱-۷-۲-۲ مجموعه‌های پایه والانس - شکافته شده^۳

پاپل و همکارانش با محاسبه‌ی یک مجموعه‌ی پایه‌ی دوتایی زتا فقط برای اوربیتال ظرفیتی محاسبه را ساده‌تر کردند. از آنجایی که الکترون‌های لایه‌ی داخلی برای محاسبه ضروری و لازم نیستند از الکترون‌های ظرفیتی جدا می‌شوند. این مجموعه‌ی پایه، والانس- شکافته شده نامیده می‌شود. متداول‌ترین مجموعه‌های پایه‌ی والانس- شکافته شده عبارتند از 3-21G، 4-31G، 6-31G که جهت محاسبات SCF مطرح شدند.

در یک مجموعه‌ی پایه‌ی والانس- شکافته شده، اوربیتال‌های اتمی داخلی توسط یک تابع پایه و اوربیتال‌های ظرفیت توسط دو یا تعداد بیشتری تابع پایه معرفی می‌شوند. برای مثال مجموعه‌ی پایه‌ی 3-21G دارای یک تابع گوسین انقباضی است که حاصل ترکیب خطی سه تابع گوسین ابتدایی برای هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی داخلی است و همچنین برای اوربیتال ظرفیتی، شامل یک تابع گوسین انقباضی است که حاصل ترکیب دو گوسین ابتدایی و یک تابع گوسین اولیه است.

1- Ternary-Zeta basis sets
2- Quadri-Zeta basis sets
3- Split-Valence basis sets

در مجموعه‌ی پایه‌ی 4-31G توابع گوسین منقبض به کار می‌رود. هر اوربیتال اتمی 1s به صورت یک ترکیب خطی از چهارگوسی با ضرایب ثابت منظور می‌شود. در هر اوربیتال اتمی 2s، 2p پوسته ظرفیتی، روش دوتایی زتا به کار می‌رود. از این دو تابع یکی (2p یا 2s) به صورت یک ترکیب خطی ثابت متشکل از یک تابع گوسی عمل می‌کند و دیگری (2p یا 2s) به صورت یک تابع گوسی تک عمل می‌کند که نماهای اوربیتالی آن با نماهای اوربیتالی سه اوربیتال قبلی متفاوت است. برای هیدروژن دو تابع پایه 1s وجود دارد. یک تابع پایه از دو اوربیتال گوسین به دست می‌آید و تابع دیگر یک اوربیتال گوسین است. برای کربن مجموعه پایه شامل یک تابع پایه 1s، ۲ تابع 2s و شش تابع 2p است که جمعاً ۹ تابع پایه را برای این اتم می‌دهد. بنابراین مجموعه پایه برای متان ۱۷ تابع پایه خواهد بود. در مجموعه پایه 6-31G نیز هر اوربیتال اتمی 1s پوسته داخلی به صورت یک ترکیب خطی از شش تابع گوسین است. نتایج به دست آمده از مجموعه پایه‌ی والانس - شکافته شده بهبود قابل توجهی روی نتایج حاصل از مجموعه پایه‌ی کمینه داشته است [۲۵].

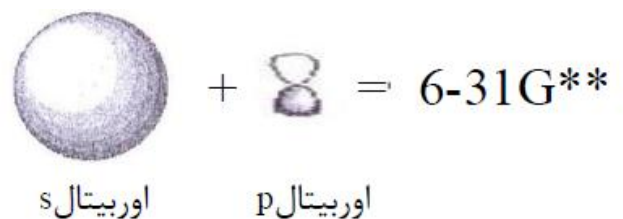
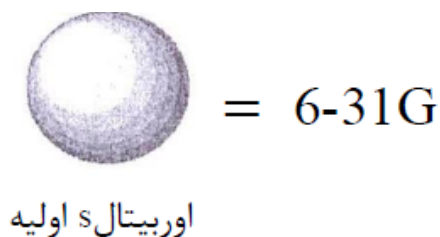
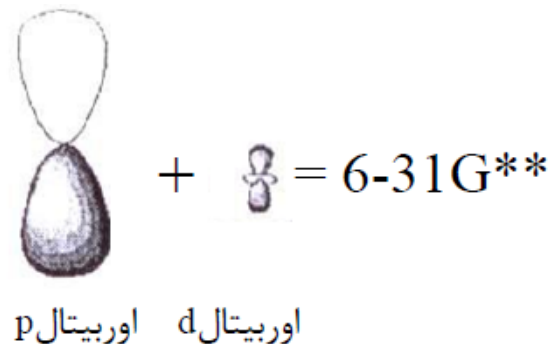
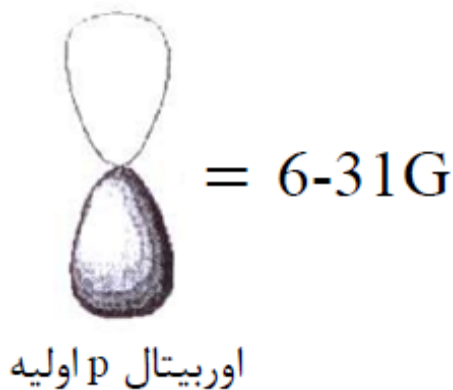
۱-۷-۲-۳ مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده^۱

با وجودی که مجموعه‌های چندتایی - زتا به اوربیتال‌ها اجازه تغییر اندازه می‌دهند اما امکان تغییر شکل برای اوربیتال‌ها در این گونه مجموعه‌های پایه وجود ندارد. مجموعه‌های پایه‌ی قطبشی توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه ای آنها یک واحد بیش از آنچه است که در فضای اوربیتال ظرفیت اتمی ظاهر می‌شود (برای مثال، توابع d برای C، N، O و توابع p برای H). نمای ζ این توابع قطبشی به میزانی است که اندازه‌های شعاعی این توابع مشابه با اندازه‌های اوربیتال ظرفیت اولیه می‌شود. به عنوان مثال، اوربیتال‌هایی نیستند که توصیفی از اوربیتال ظرفیت با یک واحد بالاتر فراهم کنند. این قبیل اوربیتال‌های ظرفیت با ۱ واحد بالاتر از نظر شعاعی بخشیده‌تر هستند و بنابراین، استفاده از STO و یا GTOها با نماهای کوچک‌تر را نیاز دارند. در این روش به

1- Polarized basis sets

محض اینکه اتم ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، توزیع بارشان باعث به وجود آمدن اثر قطبش می‌شود (بار مثبت به یک طرف کشیده می‌شود در حالی که بار منفی به طرف دیگر می‌رود). در این حالت شکل طبیعی اوربیتال به هم می‌خورد و اوربیتال‌های s مقداری خاصیت p و اوربیتال‌های p هم اندکی شبیه d خواهند شد.

یک علامت (*) انتهای هر مجموعه پایه دلالت بر انجام قطبش روی اوربیتال‌های p دارد و نشانگر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های موجود در ردیف اول و دوم جدول تناوبی است و علامت (**) نشانگر این است که یک مجموعه‌ی تابع p به اتم هیدروژن و یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی اضافه شده است شکل‌های (۱-۱) شکل مجموعه‌ی تابع قطبشی 6-31G** را نمایش می‌دهد.



شکل (۱-۱) نمایش تابع پایه‌ی قطبشی 6-31G**

*6-31G, *6-311G, **6-311G, برخی از مجموعه‌های پایه‌ی قطبشی هستند. برای مثال مجموعه‌ی پایه‌ی *6-31G را در نظر بگیرید. در این مجموعه شش اوربیتال گوسین اولیه برای انجام محاسبات مربوط به لایه‌ی s وجود دارد. عدد ۳ تعداد اوربیتال‌های گوسین برای لایه‌ی sp را نشان می‌دهد و عدد ۱ بعدی نشانگر تعداد اوربیتال‌های گوسین برای لایه‌ی sp دیگر هستند.

هدف اصلی از به کار بردن توابع قطبش این است که به فرآیند ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی ظرفیت، انعطاف پذیری بیشتری بدهد. توابع قطبش برای ترکیبات تحت کشش الزامی هستند، زیرا این توابع انعطاف پذیری زاویه‌ای را که برای هدایت چگالی الکترونی به سمت نواحی بین اتم‌های متصل به هم لازم است، فراهم کنند. توابع قطبش بهینه برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی جدول بندی شده است [۲۶ و ۲۵].

۱-۷-۲-۴ مجموعه‌های پایه‌ی نفوذی^۱

در برخی حالات توابع پایه‌ای که در محاسبات به کار می‌برند مناسب نیستند. به ویژه در حالت برانگیخته و در آنیون‌ها که چگالی الکترونی، بیشتر روی مولکول متمرکز شده است. هنگام مواجه شدن با آنیون‌ها یا حالت‌های برانگیخته، مجموعه‌های پایه باید از طریق افزودن اوربیتال‌های پایه‌ی نفوذی، گسترش پیدا کنند. توابع ظرفیت معمولی و قطبشی که توصیف شدند، انعطاف پذیری شعاعی کافی برای توصیف این دو مورد را فراهم نمی‌کنند. در این الگو می‌بایست به طور صحیح از توابع پایه‌ای که به طور مطلوب بسط داده می‌شوند، یعنی اوربیتال‌های گوسین با نماهای کوچک، استفاده کرد. این توابع پایه‌ی اضافه شده، توابع نفوذی نام دارند. در این مجموعه‌ی پایه، اوربیتال‌های گوسین منفرد با هم جمع می‌شوند و بنابراین دیگر حالت انقباضی وجود ندارد.

1- Diffuse basis sets

معمولی‌ترین توابع پایه‌ی نفوذی توسط گروه پاپل گزارش شد. توابع نفوذی توابع s و p می‌باشند و قبل از G آمده و با نماهای $(+)$ و $(++)$ نشان داده می‌شوند.

- $6-31+G$: یک مجموعه‌ی اوربیتال نفوذی F را برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی اضافه می‌کند.

- $6-311++G$: یک مجموعه‌ی اوربیتال نفوذی F را برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی و یک مجموعه از توابع نفوذی d را به اتم هیدروژن اضافه می‌کند.

همچنین توابع نفوذی و توابع قطبش می‌توانند به طور همزمان به مجموعه‌های پایه اضافه شوند، مثل مجموعه‌های پایه‌ی $6-31+G^*$, $6-31++G^*$, $6-31++G^{**}$ با اضافه شدن هر کدام از این توابع، مجموعه پایه بزرگ‌تر شده و زمان مورد نیاز برای انجام محاسبات کامپیوتری و پاسخ‌گویی طولانی‌تر می‌گردد و سرعت محاسبات کاهش می‌یابد که البته این محدودیت با پیشرفت امکانات سخت‌افزاری تا حدودی برطرف شده است [۲۷-۲۹].

فصل دوم

مروری بر کارهای گذشته

۱-۲ تاریخچه‌ی کمپلکس‌ها

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 [۳۳].

نخستین بار دو دانشمند سوئدی به نام‌های بلامسترند^۲ و جرگنسن^۳ نظریه‌ای درباره‌ی ساختار ترکیبات کئوردیناسیون ارائه دادند که به نام نظریه‌ی 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 آن‌ها را به روشنی مشخص کند به همین دلیل جایزه‌ی نوبل سال ۱۹۱۳ در رشته‌ی شیمی به وی تعلق گرفت. وی با هوشمندی و با بهره‌گیری از دو روش اساسی در شیمی تجزیه‌ی آن زمان یعنی روش تجزیه‌ی رسوبی (وزنی) و روش الکتروشیمیایی (رسانایی سنجی)، این ترکیب‌ها را مورد بررسی دقیق قرار داد و براساس نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی‌ها نظریه‌ی معروف کئوردیناسیون خود را درباره‌ی ساختار آن‌ها ارائه داد.

ورنر، مجموعه‌ی مولکول‌ها یا آنیون‌هایی را که مستقیماً با اتم مرکزی پیوند دارند و مجموعه‌ای پیوسته و غیر قابل تفکیک در محلول را تشکیل می‌دهند کره‌ی (حوزه یا فضای) کئوردیناسیون داخلی نامید که ممکن است به صورت آنیون، کاتیون و یا مولکول خنثی باشد. وی همچنین مجموعه‌ی آنیون‌ها و یا کاتیون‌هایی را که به طور مستقیم و از راه جاذبه‌ی الکترواستاتیکی به کره‌ی کئوردیناسیون داخلی (کاتیونی یا آنیونی) اتصال دارند و امکان جدا شدن آن‌ها از این کره در حلال‌های قطبی به صورت یون وجود دارد اصطلاحاً کره یا فضای کئوردیناسیون خارجی نامید. اما این نظریه نیز یک‌سری نارسایی‌هایی داشت. بعدها دانشمندی به نام سید گوئیک^۵ پس از ارائه‌ی نظریه‌ی کئوردیناسیون ورنر، براساس نظریه‌ی الکترونی ظرفیت و با در نظر گرفتن این واقعیت که لیگاند در نقش باز لوئیس می‌تواند یک یا چند جفت الکترون لایه‌ی ظرفیت اتم کئوردیناسیون دهنده‌ی خود را به صورت داتیو

1- Prussian blue

2- Blamstrand

3- Jorgensen

4- Verner

5- Sid gwick

به اتم مرکزی که (نقش اسید لوئیس را دارد) واگذار کند و بین آن‌ها پیوندی داتیو برقرار شود توانست ماهیت پیوند بین لیگاند و اتم مرکزی را به درستی توجیه کند [۳۴].

۲-۲ اهمیت تشکیل ترکیبات کئوردینانسیونی

ترکیبات کئوردینانسیونی که کمپلکس نیز نامیده می‌شوند نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیات ایفا می‌کنند. تحقیقات زیگلر^۱ و ناتا^۲ (برندگان جایزه نوبل شیمی ۱۹۶۳) سبب توسعه‌ی پلیمر شدن اتیلن در فشار پایین گردیده است. کاتالیزور زیگلر-ناتا برای پلیمر شدن، کمپلکسی از فلزهای تیتانیوم و آلومینیوم است. اهمیت کمپلکس‌های فلزی وقتی روشن می‌شود که پی ببریم کلروفیل که برای سنتز در گیاهان حیاتی می‌باشد، کمپلکسی از منیزیم است. هموگلوبین که اکسیژن را به سلول‌های حیاتی می‌رساند، کمپلکسی از آهن است و یا ویتامین B₁₂ کمپلکسی از کبالت است. ترکیبات کئوردینانسیونی به عنوان کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی استفاده می‌شوند. تشکیل کمپلکس‌های فلزی حتی با تغییرهای قابل توجهی در رنگ همراه هستند [۳۵].

۲-۳ لیگاندهای باز شیف^۳

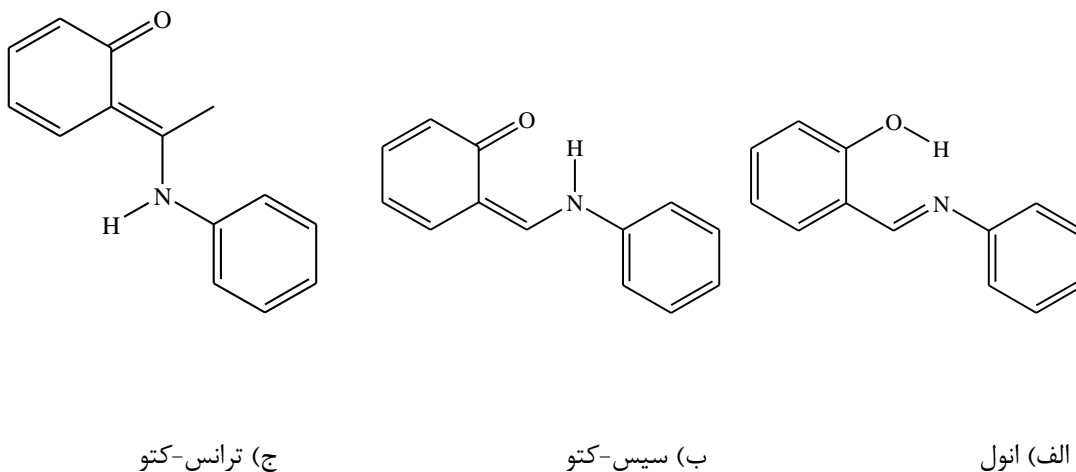
لیگاندها ماهیت‌های متفاوتی دارند که هر یک براساس ماهیتی که دارند به اتم مرکزی متصل می‌شوند، یک نوع از این لیگاندها، لیگاندهای باز شیف هستند. بازهای شیف توسط دانشمند آلمانی هوگو شیف^۴ در سال ۱۸۶۴ میلادی کشف شدند [۳۶]. بازهای شیف گروه‌های فعالی هستند که در درون خود محتوی کربن - نیتروژن با یک پیوند دوگانه که اتم نیتروژن به گروه آریل یا آلکیل متصل شده است. فرمول عمومی بازهای شیف بدین صورت است ($R_2C = NR_3$) که گروه R₃ یا آلکیل یا آلیل است.

1- Zigler
2- Nata
3- Schiff base
4- Hugo schiff

بازهای شیف در زیر گروه ایمین‌ها نیز دسته بندی می‌شوند. ترکیبات بازهای شیف به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده شناخته شده‌اند و به دلیل دارا بودن انعطاف‌پذیری زیاد می‌توانند به صورت حلقه‌ای و غیر حلقه‌ای ساخته شده و به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده‌ی منو، دی، تری بر حسب موقعیت‌های اتصال به یون‌های فلزی طراحی شوند. سالیسیلیدن آنیلین یکی از لیگاندهایی است که با داشتن گروه عاملی $RC = NR$ جزء دسته‌ی لیگاندهای باز شیف طبقه بندی می‌شود [۳۶-۳۹].

۲-۴ ساختار لیگاند سالیسیلیدن آنیلین

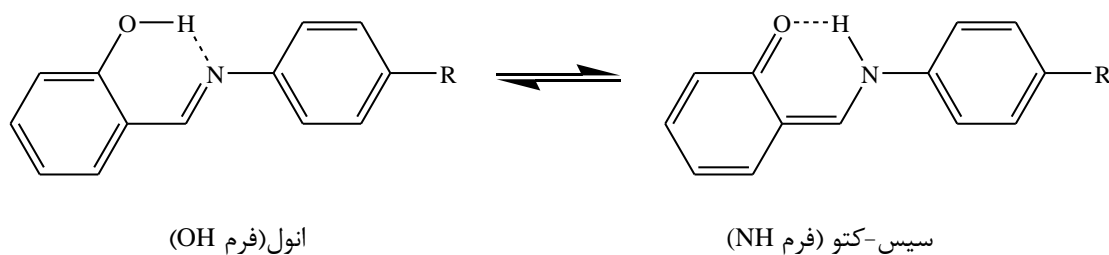
همان طور که گفته شد سالیسیلیدن آنیلین متعلق به بازهای شیف است که به طور وسیعی به صورت تئوری و تجربی بررسی شده است. سالیسیلیدن آنیلین در دمای اتاق می‌تواند سه نوع فرم مختلف داشته باشد، شکل (۱-۲) [۴۰].



شکل (۱-۲): ساختارهای مختلف سالیسیلیدن آنیلین [۴۰]

به فرم انولی سالیسیلیدن آنیلین فرم OH و به فرم کتونی آن، فرم NH نیز گفته می‌شود. فرم‌های انولی و سیس کتونی به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی و تعادل انتقال پروتون نسبت به فرم ترانس کتونی پایدارتر هستند چرا که فرم ترانس کتونی قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی نمی‌باشد.

شکل (۲-۲) [۴۱و۴۲].



شکل (۲-۲) تعادل انتقال پروتون بین فرم انولی و سیس کتونی [۴۲]

تغییر در جمعیت توتومری با تغییر در دما بررسی شده است. مشخص شده است که سالیسیلیدن آنیلین در محلول مایع از یک حلال اشباع شده هر دو فرم توتومری OH و NH را دارا می‌باشد در حالی که فرم OH در دمای اتاق وجود دارد ولی فرم NH در دمای پایین ظاهر می‌شود. در دماهای مختلف وجود دو توتومری برای سالیسیلیدن آنیلین با استفاده از اطلاعات طیفی IR و $^1\text{HNMR}$ تایید شده است [۴۳].

توتومری شدن پروتون در سالیسیلیدن آنیلین نقش مهمی در بسیاری از رشته‌های شیمی و بیوشیمی ایفا می‌کند [۴۴]. این ترکیب در سنتز مواد آلی از جمله در سنتز مواد دارویی مثل داروهای بیهوشی و تب بر و در حوزه های بسیار متفاوتی مانند زیست شناسی، بیوشیمی، کاربردهای نانو تکنولوژی و شیمی فیزیک مورد توجه قرار گرفته است که دلیل این امر، توتومری شدن پروتون در این ترکیب است [۴۵-۴۸]. ترکیب سالیسیلیدن آنیلین و مشتقات آن با داشتن دو گروه دهنده الکترون N و O می‌تواند به عنوان یک لیگاند دو دندانه با فلزات واسطه مثل مس، پالادیوم، نیکل، آهن، وانادیوم، کبالت، پلاتین و روی کمپلکس تشکیل دهد [۴۹].

نکته‌ی قابل توجه دیگر در مورد لیگاند سالیسیلیدن آنیلین این است که این ترکیب به دلیل داشتن گروه $(\text{C} = \text{N})$ جزء دسته‌ی آزو متین‌ها طبقه‌بندی می‌شود و کمپلکس‌های تشکیل شده از آن، کمپلکس‌های آزومتین نیز نامیده می‌شوند [۵۰].

۲-۵ فلز روی

روی در سال ۱۷۴۶ توسط آندرس مارگرف^۱ کشف شد نام آن از کلمه‌ی آلمانی Zinc به معنی حلبی گرفته شده است. روی یک فلز آبی مایل به سفید است که در گروه عناصر واسطه دسته‌ی d جدول تناوبی یافت می‌شود و در دمای معمولی به حالت کریستالی و شکننده است ولی در دمای 110°C تا 150°C هادی، چکش خوار، نرم و قابل انعطاف خواهد بود. اگر چه فلز روی رتبه بیست و سوم از عناصر در پوسته خاکی را داراست با این حال یک عنصر ضروری در بدن انسان و دومین عنصر از فراوانترین فلز انتقالی پس از آهن است. در مجموع، بدن انسان بزرگسال دارای ۳-۲ گرم روی می‌باشد. روی به عنوان یک عنصر کمیاب ضروری یک جزء ساختاری پروتئین بوده و در سنتز آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. مقدار قابل توجهی از روی در غلظت چندین میلی مولار در نورون سیناپسی مغز انباشته شده که انتشار آن، سبب فعال شدن نورون‌ها می‌شود. ویتامین‌های مورد مصرف روزانه و مواد معدنی حاوی فلز روی می‌باشند. این فلز دارای خاصیت ضد اکسیداسیون است که از پیری زودرس پوست و مفصل‌های بدن محافظت می‌کند. با بررسی خواص فلز روی به این نتیجه رسیده‌اند که این عنصر می‌تواند به بهبودی بعد از عمل جراحی سرعت بخشد. فلز روی در انسولین توسط سه اتم نیتروژن هیستیدین و سه مولکول آب در یک محیط کئوردینه هشت وجهی نامنظم قرار می‌گیرد که برای درمان دیابت شیرین^۲ لازم و ضروری است. فلز روی به طور وسیع به خاطر نقطه‌ی ذوب پایین و آسانی ساخت آلیاژها در انواع زیادی از صنایع استفاده می‌شود. روی به عنوان یک عامل پوششی مفید بر روی سطح آهن از خوردگی محافظت می‌کند. همچنین کمپلکس‌های روی با لیگاندهای چنددندانه به ویژه لیگاندهای بازشیف به عنوان مواد لومینسانس^۳ بسیار مورد توجه هستند

[۵۱ و ۵۲].

1- Andress Margref
2- Diabetes mellitus
3- Luminescence

۲-۶ کاربردهای کمپلکس‌های سالیسیلیدن آنیلین

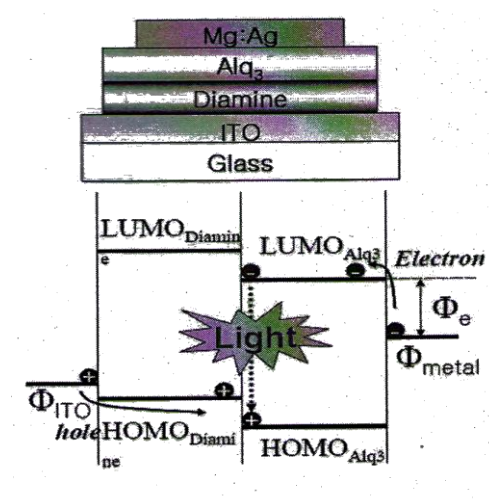
کمپلکس‌های پایدار بازهای شیف با فلزات نقش مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی دارند. کمپلکس‌های تشکیل شده از بازهای شیف فعالیت ضد قارچی و ضد توموری زیادی دارند و همچنین می‌توانند به عنوان سیستم‌های شبیه‌سازی شده^۱ برای مدل‌سازی آنزیم‌ها به کار روند. بسیاری از کمپلکس‌های بازهای شیف، کاتالیزور بسیار موثری برای تبادل استری از RNA فسفات ستون فقرات هستند. به همین دلیل کمپلکس‌های فلزی از بازهای شیف توجه خاصی را در شیمی کئوردینانسیون به خود جلب کرده‌اند [۵۳].

سالیسیلیدن آنیلین یکی از مهم‌ترین لیگاندهای مورد استفاده برای سنتز کمپلکس‌ها است. این ویژگی از کی‌لیت شدن دوتایی این لیگاند با یون‌های فلزی ناشی می‌شود (نیتروژن ایمین و اکسیژن). کمپلکس‌های تهیه شده از این لیگاند با فلز روی فعالیت کاتالیستی و مغناطیسی بسیار عالی از خود نشان می‌دهند. این کمپلکس‌های فلزی می‌توانند در داروها به عنوان داروهای ضد سرطان، ضد باکتری و ضد ویروسی و نیز در سنسورها و در مواد نوری مختلف مورد استفاده قرار گیرند. این کمپلکس‌ها با داشتن بازدهی بالای نشر نور و امکان تنظیم آسان خواص لومینسانس به وسیله‌ی تغییر استخلاف‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این کمپلکس‌ها ارزان، غیر سمی هستند و پایداری حرارتی بالا و حلالیت خوبی دارند. علاوه بر این کمپلکس‌های روی با بازهای شیف آینده‌ی خوبی برای الگوهای در مقیاس نانو و نانو سیم‌ها دارند. این کمپلکس‌ها خواص نوری غیر خطی^۲ خوبی دارند، به عنوان مثال این کمپلکس‌ها به عنوان سنسور فلورسنت برای تشخیص مواد منفجره‌ی شیمیایی و لایه‌های نور پردازی در دیودهای نورافشان آلی (OLED)ها^۳ به کار می‌روند. دیودهای نورافشان آلی به عنوان صفحه‌ی نمایشگر در تلویزیون‌ها، کامپیوترها و صفحات موبایل استفاده می‌شوند. شکل (۳-۲) نحوه‌ی عملکرد OLEDها را نشان می‌دهد.

1- Simulative systems

2- Non-Linear optical

3- Organic light emitting diodes



شکل (۲-۳) نحوه‌ی عملکرد OLEDها

نحوه‌ی عملکرد OLEDها به این صورت است که الکترون از صفحه‌ی کاتدی کنده شده و وارد سطح انرژی HOMO ترکیب قرار گرفته بین کاتد و آند می‌شود و از طرفی، حفره‌ها یا نقاط کمبود الکترون از صفحه‌ی آندی وارد سطح انرژی LUMOی این ترکیب می‌شوند و با نشر الکترون از سطح انرژی HOMO به سطح انرژی LUMO یک نوری نشر می‌شود که این نور باعث ایجاد نمایش در صفحات تلویزیون، کامپیوترها و صفحات موبایل می‌شود. با تحقیقات به عمل آمده مشخص شده که هرچه ماده‌ی به کار رفته بین کاتد و آند در OLEDها، اختلاف سطح انرژی HOMO و LUMOی آن کمتر باشد و توانایی دهندگی الکترونی و خاصیت انتقال الکترونی بهتری نیز داشته باشد ماده‌ی مفیدتری در OLEDها خواهد بود. تحقیقات نشان داده که کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی به دلیل داشتن این ویژگی‌ها کاربرد عمده‌ای در OLEDها دارد. اخیراً تعداد زیادی از کمپلکس‌های روی با بازهای شیف به عنوان لیگاندهای دو سر دندان و چهار دندان (اتم‌های دهنده‌ی O و N) مختلف پیشنهاد شده و تعدادی از آنها در حال حاضر برای ساخت سیستم‌های OLED استفاده شده اند [۶۲-۵۴].

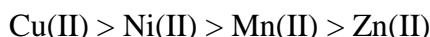
۷-۲ مروری بر کارهای گذشته

قبلاً در مورد ساختار و واکنش‌های کمپلکس‌های روی آزومتین با لیگاندهای بازهای شیف مطالعاتی

انجام شده است و پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در فهم کمپلکس‌های فلزی انتقالی با لیگاندهای باز شیف متشکل از سالیسیدین آنیلین انجام شده است. در ادامه مطالعاتی که تاکنون روی این کمپلکس‌های فلزی صورت گرفته آورده شده است.

۲-۷-۱ ثابت تشکیل کمپلکس‌های فلزی سالیسیلیدین آنیلین

همانطور که قبلاً هم اشاره شد کمپلکس‌های فلزی از بازهای شیف یک نقش محوری در گسترش شیمی کئوردیناسیون بازی می‌کنند به همین دلیل تا کنون تلاش‌های زیادی به منظور بررسی عوامل مختلف موثر بر ثبات املاح فلزی با ثابت پایداریشان انجام شده است. آنچه که در این مطالعات مورد بحث قرار گرفته بررسی توانایی لیگاند سالیسیلیدین آنیلین در تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی Cu(II) ، Ni(II) ، Mn(II) و Zn(II) با روش اسپکتروفوتومتری در دمای 27°C در محلول آبی با غلظت 0.01M KOH از طریق تیتراسیون و تعیین ثابت تشکیل کمپلکس (فلز-لیگاند) بوده است. با انجام آزمایش مورد نظر به مشخص شد که ثابت پایداری کمپلکس‌های فلزی به ترتیب زیر تغییر می‌کند:



که این ترتیب، تمایل لیگاند به یون‌های فلزی و میزان آزادسازی پروتون و تولید حجم‌های متفاوت از کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد [۶۳].

۲-۷-۲ مطالعه‌ی کمپلکس سالیسیلیدین آنیلین روی

در سال ۱۹۹۳ دانشمندی به نام هامادا^۱ و همکارانش از کمپلکس‌های سالیسیلیدین آنیلین روی در تحقیقات OLEDها به عنوان لایه‌ی ساطع^۲ استفاده کردند. همچنین در سال ۲۰۰۹ چندین کمپلکس روی با لیگاند بازهای شیف سالیسیلیدین آنیلین طراحی و سنتز شده است. این کمپلکس‌ها شامل

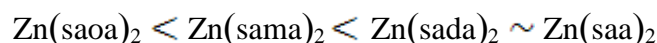
1- Hamada

2- Emitting layer

کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین با فلز روی، $Zn(saa)_2$ ، و مشتقات پارای آن با فلز روی بودند. این مشتقات شامل استخلاف CH_3 ، $Zn(sama)_2$ ، استخلاف OCH_3 ، $Zn(saoa)_2$ ، استخلاف CN ، $Zn(saca)_2$ و استخلاف $N(CH_3)_2$ ، $Zn(sada)_2$ بودند. همچنین تحقیقاتی روی ساختار کریستالی کمپلکس‌ها به وسیله‌ی پراش اشعه‌ی X، آنالیز حرارتی، خواص الکتروشیمیایی و خواص نوری این کمپلکس‌ها به طور تجربی انجام گرفته است [۶۴].

۲-۷-۱-۲ آنالیز حرارتی

برای آنالیز حرارتی کمپلکس‌های سالیسیلیدن آنیلین روی، از روش‌های مختلفی استفاده شده است. برای این منظور، دمایی که در آن کمپلکس‌ها، ۳٪ وزن خود را از دست داده‌اند با استفاده از کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC)^۱ و نقطه‌ی ذوب (Tm)^۲، نقطه‌ی گذار شیشه‌ای (Tg)^۳ و نقطه‌ی کریستالیزه شدن (Tc)^۴ کمپلکس‌ها با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)^۵ اندازه‌گیری شده است [۶۴]. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که کمپلکس‌های روی با گروه CN و OCH_3 و CH_3 در دمای کمتری ۳٪ وزن خود را از دست می‌دهند و روند افزایش دمای حرارتی تصعید به صورت زیر است:



آزمایشات نشان داد که ترکیبات $Zn(saca)_2$ و $Zn(sada)_2$ نقطه‌ی ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری دارند. بالا بودن دما به دلیل وجود نیروی دو قطبی قوی در CN و نیروی واندروالس داخلی در $N(CH_3)_2$ می‌باشد. در میان این ترکیبات، فقط در ترکیب $Zn(saa)_2$ به دلیل عدم تشکیل حالت شیشه‌ای با استقامت، دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده نشده است [۶۴ و ۶۵].

1- Differential scanning calorimetry
 2- Melting point
 3- Transition point
 4- Recrystallization point
 5- Thermal gravimetric analysis

۱-۷-۲-۲ خواص الکتروشیمیایی

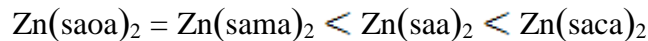
برای بررسی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس‌های سالیسیلیدین آنیلین روی، هر یک از آن‌ها به عنوان لایه‌ی ساطع در OLED به کار گرفته شد و مشخص گردید که عملکرد هر یک از این کمپلکس‌ها به عنوان نشر نور در OLEDها متفاوت است. آنچه که در OLEDها حائز اهمیت است این است که با تزریق بار به لایه‌ی پلیمری قرار گرفته بین کاتد و آند، لایه‌ی مورد نظر توانایی انتقال بار را داشته باشد تا نور ساطع شود. تحقیقات نشان داده است که کمپلکس $Zn(sama)_2$ نسبت به کمپلکس‌های دیگر لایه‌ی انتقال الکترونی مفیدتری را نسبت به کمپلکس‌های دیگر برای OLED داراست [۶۴].

اولین بار دکتر تانگ^۱ برای لایه‌ی نشری در OLEDها از ترکیب آلی فلزی آلومینیوم کینولین (Alq_3) استفاده کرد. در تحقیق به عمل آمده توسط هامادا و همکارانش سعی بر آن بود تا بفهمند بین کمپلکس $Zn(sama)_2$ و Alq_3 کدام یک کارایی بهتری دارد. برای این منظور انرژی الکترون خواهی دو کمپلکس را اندازه‌گیری کردند، با توجه به زیاد بودن انرژی الکترون خواهی کمپلکس $Zn(sama)_2$ انتظار داشتند که $Zn(sama)_2$ احتمال بیشتری برای پذیرفتن الکترون و در نتیجه انتقال الکترونی مؤثرتری داشته باشد برای اطمینان بیشتر، یک آزمایشی طراحی کردند که آن‌ها را به این نتیجه‌ی قطعی رساند که کمپلکس $Zn(sama)_2$ به دلیل داشتن خاصیت انتقال الکترونی مؤثرتر، کارایی بهتری نسبت به Alq_3 در OLEDها دارد [۶۶].

۲-۷-۲-۳ طیف ماوراء بنفش (UV - VIS)

طیف جذبی تجربی کمپلکس‌های سالیسیلیدین آنیلین روی در محلول دی متیل فرمالدهید اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان داد که λ_{Max} جذب کمپلکس‌های مربوطه جا به جایی قرمز به صورت زیر را دارند:

1-Tang



در اینجا کمپلکس Zn(sada)_2 با قوی‌ترین گروه‌های الکترون دهنده $\text{N(CH}_3)_2$ استثنا است که بزرگترین جا به جایی قرمز را در مقابل کمپلکس Zn(saa)_2 که هیچ گروه استخلافی ندارد نشان می‌دهد. نتایج نشان داده است که کمپلکس Zn(sada)_2 ضریب ϕ_{pl} (میزان شدت نور تابشی) خیلی پایینی نسبت به سایر کمپلکس‌ها دارد که نشان دهنده‌ی پتانسیل‌های پایین این کمپلکس برای OLEDهاست. قابل ذکر است که کمپلکس Zn(saa)_2 بدون استخلاف، میزان شدت نور تابشی خیلی بالاتری از خود نشان می‌دهد این بدین معناست که استخلاف یک اثر منفی روی میزان شدت نور تابشی در ناحیه‌ی UV – VIS دارد چرا که در استخلاف‌دار شدن درجات ارتعاشی و چرخشی افزایش، بنابراین احتمال روند غیر تابشی نیز افزایش می‌یابد [۶۴ و ۶۵].

۲-۷-۳ مطالعه‌ی کمپلکس‌های مشابه

از آنجایی که کمپلکس‌های فلزی با باز شیف سالیسیلیدن آنیلین نقش بسیار مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی دارند به همین دلیل توجه خاصی را در شیمی کئوردیناسیون به خود اختصاص داده‌اند. از دیگر مطالعاتی که اخیراً انجام شده است تجزیه‌ی شیمیایی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین مس (II) بر اثر نیروی تابشی و حرارتی می‌باشد. برای این کار محلول‌هایی از کمپلکس‌های مس (II) با نوری با طول موج ۲۹۸nm در حلال‌هایی مانند اتانول، استونیتریل یا DMF مورد تابش قرار گرفته‌اند. به عبارت دیگر، این کمپلکس‌ها تحت فرایند فتوشیمیایی در حلال‌های هالوکربن از قبیل CH_2Cl_2 و CHCl_3 و CCL_4 قرار گرفته‌اند و تغییرات طیفی آن‌ها در طول فرایند فتولیز ثبت شده است. نتایج این بررسی نشان داده است که مولکول‌های حلال به عنوان پذیرنده‌های الکترون عمل کرده و منجر به تشکیل یک انتقال بار به حلال^۱ در حالت برانگیخته شده‌اند. بنابراین مشخص شده است که فتولیز منجر به تجزیه‌ی کمپلکس‌ها و آزاد شدن لیگاندهای آزاد می‌شود [۵۳].

1- Charge-transfer to solvent

از بررسی‌های دیگری که روی این کمپلکس‌ها انجام شده بررسی آنالیز حرارتی آن‌هاست. آنالیز حرارتی این کمپلکس نیز همانند کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی با استفاده از آنالیز حرارتی TGA انجام شده و نتایج مورد بررسی قرار گرفته است [۵۳].

مطالعات مشابهی در مورد کمپلکس‌های سالیسیلیدن آنیلین با فلزاتی مثل مس، نیکل، کبالت نیز انجام شده است [۵۸ و ۵۵].

اگر چه تحقیقات زیادی بر روی یک‌سری خواص کمپلکس‌های فلزی سالیسیلیدن آنیلین مثل ثابت تشکیل کمپلکس‌ها، آنالیز حرارتی، ساختار الکترونی و استفاده از آن‌ها در OLEDها به طور تجربی صورت گرفته اما مطالعه‌ی کامل و تفصیلی پارامترهای ساختاری این کمپلکس با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و مطالعه‌ی طیف بینی این کمپلکس با روش‌های تجربی توسط داده‌های اسپکتروسکوپی و روش‌های نظری تاکنون انجام نشده است. بنابراین در این پروژه این مسئله مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور تعدادی از روش‌های DFT با مجموعه‌های پایه‌ی مختلف نظیر LANL2DZ و 6-31G** و 6-311 G** برای محاسبه‌ی پارامترهای ساختاری و فرکانس‌های ارتعاشی مورد استفاده قرار گرفته اند که در فصل ۳ به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت.

فصل سوم

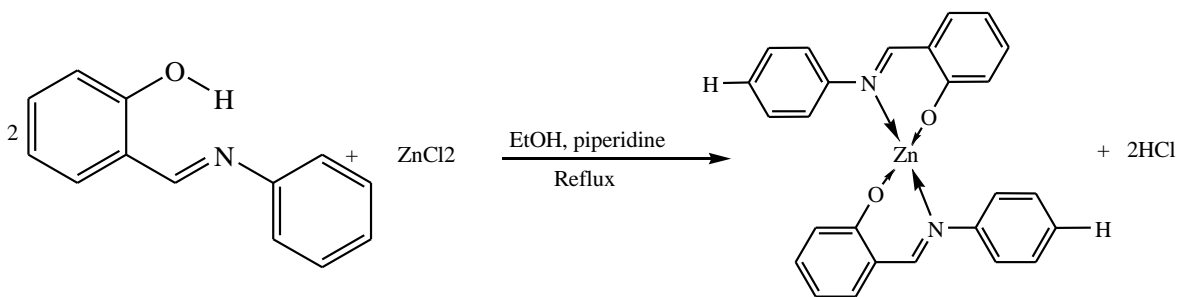
بحث

و

نتیجه گیری

۱-۳ تهیهی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی

برای تهیهی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی از دستورالعمل ارائه شده در مراجع ۶۴ و ۶۵ استفاده گردید. محلول ۲ میلی مول کلرید روی ($ZnCl_2$) در ۱۵ میلی لیتر اتانول به محلول ۳ میلی مول از لیگاند سالیسیلیدن آنیلین در ۰/۵ میلی لیتر پیپریدین به آرامی اضافه و به مدت نیم ساعت تحت دمای جوش محلول، رفلاکس شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت هم زدن قرار گرفت تا اینکه رسوب زرد رنگ کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی، $[Zn(saa)_2]$ ، تشکیل شد. رسوب جمع آوری شده برای خالص سازی بیشتر، دوباره بلورگیری و در دمای اتاق خشک شد. نقطه ذوب این کمپلکس ۱۸۶ درجه سانتی گراد است [۶۴ و ۶۵].



شکل (۱-۳): واکنش شیمیایی مربوط به سنتز $[Zn(saa)_2]$

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، 1H NMR، طیف مادون قرمز، IR و رامان، Raman این کمپلکس با دستگاه‌های مورد نظر ثبت و بررسی شد.

۲-۳ دستگاهها

طیف 1H NMR با دستگاه FT-NMR، Bruker Aspect مدل DRX-3000 در فرکانس 100MHZ در دی متیل سولفوکسید (DMSO) و در دمای $25^\circ C$ تهیه شد. شکل (۷-۳) پیوست.

طیف IR و Raman کمپلکس سنتز شده با طیف سنج تبدیل فوریه MB-154 ساخت شرکت Bomem گرفته شد. این دستگاه گستره‌ی طیفی $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ را تحت پوشش قرار می‌دهد و دارای منبع گلوبار و تنگستن است که تعداد اسکن آن ۱۵ و قدرت جداسازی آن 2 cm^{-1} است. طیف Far-IR با طیف سنج تبدیل فوریه NEXUS 870، ساخت شرکت Thermo Nicolet در ناحیه‌ی $1 - 400 \text{ cm}^{-1}$ تهیه شد. تعداد اسکن دستگاه ۱۲۸ و قدرت جداسازی آن 4 cm^{-1} است. شکل‌های (۳-۸) تا (۳-۱۰) پیوست.

طیف Raman کمپلکس در حالت جامد و طیف IR این ترکیب در دو حالت جامد (قرص پتاسیم برمید) و مایع (در حلال تترا کلرید کربن) ثبت شد.

۳-۳ نرم افزارها

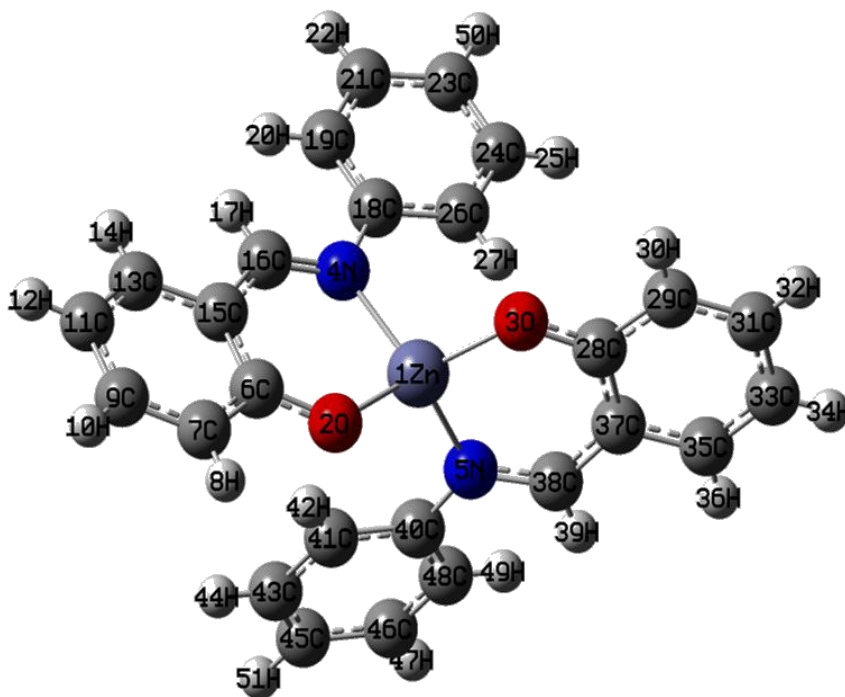
بهینه سازی ساختار مولکولی و محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی توسط نرم افزار Gaussian09 [۶۷]، و مشاهده‌ی ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال ارتعاشی با نرم افزار Gauss view05 [۶۸] انجام شد. برای مطالعه و بررسی طیف‌های تجربی IR و Raman از نرم افزار Win-Bomem Easy و نیز برای مشاهده‌ی ساختار کریستالی تجربی ترکیب مورد نظر از نرم افزار Mercury 3 استفاده شد.

نرم افزار گوسین ۰۹ می‌تواند بسیاری از خواص مولکول‌ها و واکنش‌ها را پیش بینی کند این خواص شامل ساختارهای مولکولی و انرژی آن‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی و شدت آن‌ها در طیف IR و Raman، انرژی و ساختار حالت گذار مولکول‌ها در واکنش‌ها، خواص ترمودینامیکی، اوربیتال‌های مولکولی، بارهای اتمی و... هستند. برای مطالعه‌ی سیستم مورد نظر و محاسبات آن با استفاده از نرم افزار گوسین، به یک فایل ورودی شامل تعریف حدسی از ساختار مولکولی، سطح نظری و مجموعه پایه‌ی آن و بار مولکول نیاز است تا برنامه‌ی محاسبات کوانتومی را انجام دهد و در یک فایل خروجی ذخیره نماید.

در این تحقیق، برای انجام محاسبات کوانتومی از نظریه‌ی تابعی چگالی استفاده شد.

۳-۴ ساختار مولکولی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی

ساختار مولکولی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی $[Zn(saa)_2]$ در سطح B3LYP و با سه مجموعه‌ی پایه‌ی LANL2DZ و 6-31G** و 6-311G** بهینه‌سازی شد و پارامترهای ساختاری به دست آمده از محاسبات با داده‌های مربوط به کرسیتالوگرافی اشعه‌ی ایکس^۱ [۶۹] مورد مقایسه قرار گرفت. نمایش کمپلکس بهینه‌شده‌ی $[Zn(saa)_2]$ همراه با شماره‌گذاری و نام اتم‌ها در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲) شکل هندسی کمپلکس سالیسیلیدن آنیلین روی

1- X-ray

همان‌طور که در شکل (۲-۳) دیده می‌شود اتصال یون Zn^{2+} با اتم‌های اکسیژن و نیتروژن سالیسیلیدن آنیلین یک ساختار چهار وجهی تشکیل می‌دهد.

پارامترهای ساختاری محاسبه شده شامل طول و زوایای پیوندی انتخاب شده همراه با داده‌های تجربی مربوط به کریستالوگرافی آن‌ها در جدول (۱-۳) گردآوری شده است.

جدول (۱-۳) مقایسه‌ی پارامترهای هندسی کمپلکس $Zn(saa)_2$ در توابع پایه‌ی مختلف

	Bond lengths (Å)			
	B3LYP			X-ray[۶۹]
	LANL2DZ	6-31G**	6-311G**	
Zn-N	2.080	2.014	2.017	2.000
Zn-O	1.953	1.918	1.934	1.905
N4-C18	1.440	1.421	1.423	1.426
N4-C16	1.325	1.308	1.305	1.300
C28-O3	1.331	1.295	1.301	1.310
C6-O2	1.331	1.295	1.301	1.316
C6-C7	1.430	1.423	1.422	1.406
C7-C9	1.392	1.379	1.376	1.365
C9-C11	1.423	1.411	1.410	1.384
C18-C19	1.414	1.400	1.400	1.389
C18-C26	1.413	1.402	1.400	1.388
C19-C21	1.405	1.394	1.391	1.389
C23-C24	1.409	1.396	1.394	1.351
C24-C26	1.405	1.393	1.390	1.376
C41-C43	1.405	1.393	1.390	1.383
C43-C45	1.409	1.396	1.394	1.360
C45-C46	1.408	1.395	1.393	1.377
C46-C48	1.405	1.394	1.391	1.379
C38-C37	1.442	1.431	1.429	1.435
C37-C35	1.431	1.421	1.420	1.405
C35-C33	1.390	1.376	1.373	1.358
C33-C31	1.423	1.411	1.410	1.374
C31-C29	1.392	1.379	1.376	1.369
C29-C28	1.430	1.423	1.376	1.409
C11-C13	1.390	1.376	1.373	1.360
C13-C15	1.431	1.421	1.420	1.417
C15-C6	1.448	1.442	1.441	1.418

ادامه جدول (۱-۳)

C15-C16	1.442	1.431	1.429	1.430
C37-C38	1.442	1.431	1.429	1.435
C16-H17	1.095	1.094	1.092	1.930
C38-H39	1.095	1.094	1.092	0.929
Bond angles(°)				
C6-O2-Zn	129.00	126.06	126.88	124.30
O2-Zn-N4	93.10	96.40	94.55	97.25
O2-C6-C7	119.04	118.65	119.09	118.85
C15-C6-O2	123.11	124.23	123.86	123.91
Zn-N4-C16	121.42	120.11	121.11	118.88
N4-C16-C15	128.44	128.28	128.05	128.10
Zn-N5-C40	119.43	121.25	119.63	120.56
N4-C18-C19	121.76	121.93	122.49	122.84
N5-C38-H39	117.10	116.93	117.21	116.35
Dihedral angles(°)				
N4-O2-Zn-O3	125.01	125.01	124.01	125.11
N5-O3-Zn-O2	126.05	126.05	123.99	121.90
C28-O3-O2-C6	178.67	177.78	174.05	177.01
C18-N4-N5-C40	93.11	89.89	85.12	72.39
C18-N4-C16-C15	93.11	89.89	85.12	72.39
C26-C18-N4-Zn	40.67	40.67	35.15	20.36
H39-C38-N5-Zn	177.26	176.99	174.27	176.43
H39-C38-C37-C28	179.46	179.44	179.20	176.67

همانطور که در جدول (۱-۳) دیده می‌شود، طول و زوایای محاسبه شده در سه مجموعه‌ی پایه، کمی با هم تفاوت دارند. زاویه‌ی پیوندی $97/25^\circ$ مربوط به اتصال اتم‌های اکسیژن و نیتروژن از یک لیگاند با فلز روی (N-Zn-O) است که کمی از زاویه‌ی 109° ، زاویه‌ی مربوط به یک ساختار چهاروجهی کمتر است. می‌توان گفت این کمپلکس در یک ساختار هندسی به شکل چهاروجهی منحرف شده قرار گرفته است.

با مقایسه‌ی طول و زوایای پیوندی در هر سه مجموعه‌ی پایه با داده‌های X-ray به نظر می‌رسد که مقادیر در مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311G^{**}$ نزدیک‌ترین مقدار را به داده‌های X-ray دارند. برای کسب اطمینان بیشتر با استفاده از عملیات رگرسیونی، مقایسه‌ای بین داده‌های تجربی و هر یک از روش‌های محاسباتی انجام شده صورت گرفت. مقایسه‌ی داده‌های تجربی و تئوری یک رابطه‌ی خطی به صورت

$d_{\text{exp}} = \alpha d_{\text{theo}} + \beta$ را نشان می‌دهند که در آن d_{exp} نشان دهنده پارامترهای ساختاری تجربی و d_{theo} مربوط به پارامترهای ساختاری محاسبه شده است. α و β ، به ترتیب، ضریب تصحیح^۱ و عرض از مبدا^۲ می‌باشند. برای دقیق‌تر شدن انجام کار، پارامترهای رگرسیونی شامل ضریب تعیین، R^2 ، ضریب همبستگی، R و میانگین مربع خطاها^۳، MSE که هر یک میزان همبستگی بین داده‌های تجربی و تئوری را نشان می‌دهند نیز مورد بررسی قرار گرفتند. از طریق این عملیات رگرسیونی می‌توان صحت روش‌های به کار رفته را مورد آزمایش قرار داد. برای به دست آوردن این پارامترها از نرم افزار اکسل^۴ ۲۰۱۰ استفاده شد. جدول (۲-۳) مقادیر پارامترهای رگرسیونی محاسبه شده برای هر یک از روش‌های تئوری را نشان می‌دهد.

جدول (۲-۳) ضریب تصحیح، عرض از مبدا، ضریب تعیین و میانگین مربع خطاها برای پارامترهای ساختاری

Level/basis set	α	β	R	R^2	MSE
B3LYP/LANL2DZ	0.985271	-1.48485	0.991154	0.995567	44.21044
B3LYP/6-31G**	0.988327	-1.46198	0.996478	0.996478	35.18623
B3LYP/6-311G**	0.997171	-1.22634	0.995857	0.997926	19.32816

هرچه R^2 به واحد نزدیک‌تر و MSE کمتر باشد، تطابق داده‌های تجربی و تئوری بیشتر است. که با توجه به جدول (۲-۳) مجموعه‌ی پایه‌ی 6-311G** این ویژگی را دارد. بنابراین می‌توان گفت میزان خطای محاسباتی مجموعه‌ی پایه‌ی 6-311G** کمتر بوده و پارامترهای هندسی محاسبه شده‌ی کمپلکس $Zn(saa)_2$ در مجموعه‌ی پایه‌ی 6-311G** نزدیکترین مقدار را به داده‌های تجربی دارند. در نتیجه برای انجام محاسبات بعدی از این مجموعه‌ی پایه استفاده شد.

1- Scaling factor
 2- Intercept
 3- Mean squared error
 4- Excel

۳-۵ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی

پس از بهینه شدن کمپلکس $[Zn(saa)_2]$ ، طیف‌های نظری (IR و Raman) این کمپلکس در سطح B3LYP/6-311G** محاسبه و سپس فرکانس‌های ارتعاشی این ترکیب به شیوه‌های نرمال آن‌ها نسبت داده شد.

مقادیر فرکانس‌های تجربی مادون قرمز و رامان آن‌ها همراه با فرکانس‌ها و شدت‌های نظری و انتساب شیوه‌های ارتعاشی^۱ به آن‌ها در جدول (۳-۳) آمده است. در این جدول شیوه‌های ارتعاشی شامل ارتعاش کششی متقارن (ν_s)، ارتعاش کششی نامتقارن (ν_{as})، ارتعاش خمشی^۲ داخل صفحه (δ)، خارج صفحه (γ) و ارتعاش پیچشی (τ) است. نامگذاری شیوه‌های نرمال حلقه‌های سالیسیل آلدهید و آنیلین براساس نمادگذاری ویلسون^۳ [۷۰] (مطابق شکل (۳-۶) پیوست) انجام شد. نمادهای a و b در این شیوه‌های ارتعاشی به ترتیب معرف تقارن و عدم وجود تقارن (پادمتقارن^۴) یک حالت ارتعاشی نسبت به عنصر تقارنی C_2 هستند.

در جدول (۳-۳) منظور از F، فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311G**، F^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴، IR.I شدت IR، R.A فعالیت Raman، IR1 طیف تجربی IR در فاز جامد، IR2 طیف تجربی IR در حلال CCl₄، R-s طیف Raman در حالت جامد، SA حلقه‌ی سالیسیل آلدهید، An حلقه‌ی آنیلین، w نوار طیفی ضعیف، vw خیلی ضعیف، m متوسط، vs خیلی قوی، sh شانه، s-o همپوشانی حلال و n.a نوار غیر قابل دسترس است.

برای به دست آوردن ضریب تصحیح ابتدا، با مقایسه‌ی فرکانس‌های نظری و تجربی با استفاده از عملیات رگرسیون، رابطه‌ای خطی بین فرکانس‌های نظری و فرکانس‌های تجربی به دست می‌آید. سپس شیب رابطه‌ی خطی به دست آمده، ضریب تصحیح است.

1- Assignment
2- Bending vibration
3 -Wilson
4- Antisymmetric

جدول (۳-۳) نشان می‌دهد که فرکانس‌های محاسبه شده برای اکثر شیوه‌های ارتعاشی بالاتر از مقادیر تجربی است. اختلاف‌های مشاهده شده از این مقایسه، ناشی از این حقیقت است که طیف‌های تجربی، در فاز جامد و در حلال به دست آمده‌اند در حالی که محاسبات نظری، در حالت گازی انجام شده است. علت دیگر این اختلاف، ناشی از در نظر نگرفتن ناهماهنگی در توابع پتانسیل ارتعاشی مولکول است. همچنین برخی از برهم کنش‌ها مانند تشدید فرمی^۱ که در طیف تجربی وجود دارد در نتایج نظری و طیف‌های حاصل از آن لحاظ نمی‌شود. به همین دلیل است یک تفاوتی بین فرکانس‌های نظری و فرکانس‌های تجربی در جدول (۳-۳) دیده می‌شود.

طیف‌های مادون قرمز تجربی در فاز جامد و در فاز مایع با حلال CCl_4 و طیف تجربی رامان در فاز جامد کمپلکس Zn(saa)_2 در شکل‌های (۳-۸) تا (۳-۱۰) پیوست نشان داده شده است. طیف‌های نظری مادون قرمز و رامان این کمپلکس نیز در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) پیوست آمده است.

1- Fermi resonance

جدول (۳-۳) فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی $Zn(saa)_2$

Theoretical					Experimental			
No	F(cm ⁻¹)	F ^a (cm ⁻¹)	IR.I	R.A	IR1	IR2	R-S	Assignment
1	3195	3069	10	669		3084		2(SA)
2	3195	3069	29	152		3084		2(SA)
3	3194	3067	28	505	3075	3078	3077	2(An)
4	3194	3067	18	115	3075	3078	3077	2(An)
5	3189	3063	3	197		3063	3061	20a(SA)
6	3189	3063	32	68		3063	3061	20a(SA)
7	3187	3060	9	0				20a(An)
8	3186	3060	2	28				20a(An)
9	3181	3055	2	41	3055	3054	3053	7a(An)
10	3181	3055	21	152	3055	3054	3053	7a(An)
11	3172	3047	10	66			3042	7b(An)
12	3172	3046	10	189				7b(An)
13	3165	3039	2	26				13(An)
14	3165	3039	2	18				13(An)
15	3161	3036	13	178	3031	3033	3034	7a(SA)
16	3161	3036	14	164	3031	3033	3034	7a(SA)
17	3152	3027	2	52	3023	3023	3024	13(SA),vCH(im)
18	3152	3027	15	30	3023	3023	3024	13(SA),vCH(im)
19	3075	2953	8	73	2922	2926		vCH(im.)
20	3074	2953	34	25	2922	2926		vCH(im.)
21	1664	1632	161	173	1616-s	1616-s	1616-s	vC=N, δ CH(im.),8a(An),8a(SA),vC=O
22	1655	1622	579	55	1606	1609	1602	vC=N, δ CH(im.),8b(SA),8a(An)
23	1646	1615	3	61				vC=N, δ CH(im.),8b(SA),8a(An)
24	1646	1614	4	77				vC=N, δ CH(im.),8b(An),8a(SA)

ادامه جدول (۳-۳)

25	1626	1594	95	826	1586	1588	1584-sh	vC=N, δ CH(im.),8b(An),8b(SA),vC=O
26	1625	1593	372	379	1586	1588	1584	vC=N,dCH(im.),8b(An),8b(SA),vC=O
27	1621	1589	67	449	1586	1579-sh	1579	vC=N, δ CH(im.),8b(An),vC=O
28	1620	1588	339	708	1580-sh	1579-sh	1579	vC=N, δ CH(im.),8b(An),vC=O
29	1561	1531	156	171	1533	1533	1532	8b(SA)
30	1561	1530	303	180	1533	1533	1532	8b(SA)
31	1526	1496	45	71	1488	1488	1488	19a(An)
32	1525	1496	81	215	1488	1488	1488	19a(An)
33	1495	1466	72	30	1462	1462	1462	19b(SA),vC-C,19b(An)
34	1494	1465	62	7	1462	1462	1462	19b(SA),vC-C,19b(An)
35	1487	1458	159	126	1455	1455	1455	19b(An),19a(SA)
36	1486	1458	96	90	1455	1455	1455	19b(An),19a(SA)
37	1479	1450	130	482	1440-s	1443-s	1442-s	vphO,3(SA),vC=N
38	1478	1449	347	371	1440	1443	1442	vphO,3(SA),vC=N
39	1419	1392	47	225	1388	1388	1390	δ CH(im.),vC=N
40	1418	1391	202	153	1388	1388	1390	δ CH(im.),vC=N
41	1397	1369	5	345				3(SA),vC-C=C-O, δ CH(im.)
42	1394	1367	71	162	1357	1358	1357	3(SA),vC-C=C-O
43	1370	1344	31	4	1349		1350	3(An),14(SA)
44	1368	1341	1	32				3(An),14(SA)
45	1358	1331	6	33	1329	1332	1328-vw	3(An),vph-C
46	1355	1329	41	8	1321	1323	1325-vw	3(An),vph-C
47	1324	1298	0	14	1308	1308	1308	14(An)
48	1324	1298	2	9	1308	1308	1308	14(An)
49	1277	1252	9	67				δ CH(im.),9b(SA),vph-NCH,vph(C=C)
50	1276	1252	15	39	1250	1251	1253	δ CH(im.),9b(SA),vph-NCH,vph(C=C)
51	1246	1222	2	277				vph-NCH,9b(SA),vph(C=C),18b(An)
52	1245	1221	21	147	1220	1222	1220	vph-NCH,9b(SA),vph(C=C),18b(An)

ادامه جدول (۳-۳)

53	1208	1185	61	34			1204	vph-CHN,9a(An),vph-NCH,18b(SA)
54	1207	1184	131	121	1179	1178	1174	vph-NCH,vph-CHN,9a(An),18b(SA)
55	1206	1183	24	81				9a(An),vph-N
56	1204	1181	84	295				9a(An),vph-N,vph-CH,9b(SA)
57	1183	1160	0	16				15(An)
58	1183	1160	0	2				15(An)
59	1177	1154	62	9	1149	1149	1146	15(SA)
60	1177	1154	63	19	1149	1149	1146	15(SA)
61	1151	1129	2	23	1127	1127	1129	9b(SA)
62	1150	1128	36	17	1127	1127	1129	9b(SA)
63	1112	1090	3	2	1080	1078		18b(An)
64	1112	1090	6	2	1080	1078		18b(An)
65	1051	1031	5	10	1028	1028	1033	18b(An)
66	1051	1031	5	16	1028	1028	1029	18b(An)
67	1046	1026	1	62	1023			18b(SA)
68	1046	1026	15	14	1023			18b(SA)
69	1018	998	4	5	999-w	1001-w	1000-s	12(An), γ CH(im.), γ CH(SA)
70	1018	998	9	18	999-w	1001-w	1000-s	12(An), γ CH(im.), γ CH(SA)
71	1011	991	10	128	989	989	989	γ CH(im.),12(An),17b(SA)
72	1011	991	2	67	989	989	989	γ CH(im.),12(An),17b(SA)
73	1001	981	0	2	980-w	980-vw	979-s	5(An)
74	1001	981	1	0	980-w	980-vw	979-s	5(An)
75	997	977	0	0	970	967	967	5(SA)
76	997	977	0	0	970	967	967	5(SA)
77	981	962	0	9	960-vw	963-vw	946	17b(An)
78	981	962	2	3	963-vw	960-vw	946	17b(An)
79	952	933	4	2	931	933	932	17b(SA), γ CH(im.)

ادامه جدول (۳-۳)

80	952	933	0	3				17b(An), δ ph-NCH, v_{as} N-Zn-N,12(SA)
81	946	928	12	1		918	920	17b(An), δ ph-NCH, v_s N-Zn-N,12(SA)
82	946	928	3	2				10b(An),12(SA)
83	922	904	36	0	902-m	903-m	902-vw	10b(An),12(SA)
84	921	903	6	1				5(SA)
85	878	861	3	8	859	859	861	6a(SA),6a(An), v_{ph} -N, v_s N-Zn-N, v_s O-Zn-O
86	878	861	31	4	859	859	861	6a(SA),6a(An), v_{ph} -N, v_{as} N-Zn-N, v_{as} O-Zn-O
87	875	858	8	3	852-sh	844-sh		10a(SA)
88	874	857	6	0	852-sh	844-sh		10a(SA)
89	850	833	0	19	830	835	836	10a(An)
90	850	833	2	7	824	827	827	10a(An)
91	804	788	40	16	788	s.o	790	1(SA),10b(An), v_{as} O-Zn-O, δ N-Zn-N
92	803	788	16	25	788	s.o	790	1(SA),10b(An), v_{as} O-Zn-O, δ N-Zn-N
93	778	763	5	49		s.o		11(SA),11(An), γ ph-N, $vC=C$ -CHN, v_{as} O-Zn-O
94	777	762	25	25	771-m	s.o	776-vw	11(SA),11(An), γ ph-N, $vC=C$ -CHN, v_s O-Zn-O
95	770	755	48	3	757-s	s.o	762-s	10b(SA),10b(An)
96	769	754	58	1	753-s	s.o		10b(SA)
97	757	742	8	1	741	s.o	743-w	11(SA),11(An), γ CH(im.)
98	756	741	10	0	740	s.o	741-w	11(SA),11(An), γ CH(im.)
99	718	704	10	1				11(An)
100	717	703	68	1	695	695		11(An)
101	670	657	2	14				v_s N-Zn-N,6a(SA),6a(An)
102	670	657	3	1	654-w	657	655-m	v_{as} N-Zn-N,6a(SA),6a(An)
103	636	623	0	8				v_s N-Zn-N,6b(An)
104	635	623	1	2	619-w	612	619-m	v_{as} N-Zn-N,6b(An)
105	612	600	23	10	606	605	607	v_s O-Zn-O,6b(SA),6a(An)
106	610	599	3	16				v_s O-Zn-O,6a(SA)

ادامه جدول (۳-۳)

107	597	586	0	5				$v_sO-Zn-O, v_sN-Zn-N, \delta CO, \delta chn$
108	595	583	18	5	585	585	587	$v_{as}O-Zn-O, v_{as}N-Zn-N$
109	558	547	46	1	540	542	540-w	16a(An), 16a(SA), $v_{as}O-Zn-O$
110	558	547	1	1				16b(An), 16a(SA), $v_sO-Zn-O, \delta N-Zn-N$
111	555	544	13	1				16a(SA), $v_{as}O-Zn-O, 16b(SA)$
112	552	541	14	2	536		533	16b(An), $v_sO-Zn-O, \tau N-Zn-N, 16b(SA)$
113	533	523	11	13	520	517	521	16b(An), $v_sO-Zn-O, \tau N-Zn-N, 16b(SA)$
114	531	520	2	23	514		514	16b(An), $v_{as}O-Zn-O, \tau CHN, 16b(SA)$
115	505	496	14	0	495		495	16b(SA), $\delta COZn$
116	497	487	12	9	491	493	491	16b(SA), $\delta COZn$
117	465	456	7	0	452	453	456	16b(An), $\gamma CHN(im.), 16b(SA)$
118	463	454	2	2				16b(An), $\gamma CHN(im.), 16b(SA)$
119	426	418	0	16				16b(An)
120	426	417	0	11	413-m	418	411	16a(An)
121	380	372	10	12	377	375	375	$\delta N-Zn-N, \tau CHN(im.)$
122	373	366	8	7				$v_sN-Zn-N, \tau CHN(im.)$
123	357	350	5	2	345	350	353	$\gamma CHN(im.), \gamma SA(16a)$
124	356	349	0	7			344	$\gamma CHN(im.), \gamma SA(16a)$
125	306	300	21	8	305	302	300	$v_{as}O-Zn-O$
126	287	281	3	24	n.a	n.a	290	$v_sO-Zn-O, \gamma An$
127	273	268	6	8	n.a	n.a	n.a	$\tau Gring$
128	263	258	0	8	n.a	n.a	n.a	$\tau Gring$
129	241	236	34	2	n.a	n.a	n.a	$v_{as}N-Zn-N, \gamma An$
130	234	229	8	0	n.a	n.a	232	$\delta O-Zn-O, \gamma SA$
131	227	223	0	3	n.a	n.a	n.a	$v_sO-Zn-O, \gamma SA$
132	211	207	0	3	n.a	n.a	212	$v_sN-Zn-N$
133	189	185	7	0	n.a	n.a	n.a	$v_sO(SA) \dots N(An), \delta O-Zn-N$
134	151	148	4	7	n.a	n.a	n.a	$\delta O-zn-O, \tau N-Zn-N$

ادامه جدول (۳-۳)

135	148	145	0	1	n.a	n.a	n.a	τ Rings
136	127	125	0	3	n.a	n.a	n.a	δ N-Zn-N
137	116	114	7	6	n.a	n.a	n.a	γ N-Zn-N
138	104	102	5	5	n.a	n.a	n.a	γ O-Zn-O
139	75	74	0	1	n.a	n.a	n.a	δ SAn
140	73	72	0	2	n.a	n.a	n.a	δ SAn
141	66	65	0	10	n.a	n.a	n.a	τ SAn
142	61	60	0	11	n.a	n.a	n.a	τ SAn
143	51	50	0	8	n.a	n.a	n.a	γ SAn
144	47	46	0	4	n.a	n.a	n.a	γ SAn
145	25	25	0	10	n.a	n.a	n.a	γ SAn-zn-SAn
146	24	24	0	8	n.a	n.a	n.a	γ SAn-zn-SAn
147	16	16	0	13	n.a	n.a	n.a	γ SAn-zn-SAn

F^a, B3LYP/ 6-311G** سطح در سطح تصحیح شده با ضریب تصحیح شده ی ۰/۹۶۰۴، IR.I، شدت مادون قرمز؛ R.A، فعالیت رامان؛ SA، حلقه‌ی سالیسیل آلدهید؛ An، حلقه‌ی آنیلین؛ IR1، طیف تجربی IR در فاز جامد؛ IR2، طیف تجربی IR در حلال CCl₄؛ R-s، طیف تجربی رامان در فاز جامد، w، نوار طیفی ضعیف؛ vw، خیلی ضعیف؛ m، متوسط؛ vs، خیلی قوی؛ sh، شانه؛ s-o، همپوشانی حلال و n.a نوار غیر قابل دسترس می‌باشد.

برای تجزیه و تحلیل فرکانس‌های تجربی نوشته شده در جدول (۳-۳)، این فرکانس‌ها به سه محدوده‌ی $۱۷۰۰-۳۲۰۰\text{ cm}^{-1}$ ، $۱۰۰۰-۱۷۰۰\text{ cm}^{-1}$ و زیر ۱۰۰۰ cm^{-1} تقسیم بندی شدند و سپس شیوه‌های ارتعاشی در هر یک از این نواحی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۵-۱ ناحیه‌ی $۱۷۰۰-۳۲۰۰\text{ cm}^{-1}$

۳-۵-۱-۱ حلقه‌ها $\nu(\text{C-H})$

شیوه‌های ارتعاشی ۲، ۷، ۱۳ و ۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی، C-H حلقه‌ها در ناحیه‌ی بالای cm^{-1} ۳۰۰۰ قرار می‌گیرند. این شیوه‌های ارتعاشی در حلقه‌ی آنیلین به ترتیب در نواحی ۳۰۷۳ cm^{-1} ، ۳۰۷۰ cm^{-1} ، ۳۰۵۶ cm^{-1} ، ۳۰۵۷ cm^{-1} و ۳۰۶۴ cm^{-1} در حلقه‌ی سالیسیل‌آلدهید در نواحی ۳۰۹۰ cm^{-1} ، ۳۰۷۰ cm^{-1} ، ۳۰۵۲ cm^{-1} و ۳۰۳۵ cm^{-1} گزارش شده است [۷۱].

۳-۵-۱-۱-الف) شیوه‌ی ارتعاشی ۲

طیف مادون قرمز تجربی Zn(saa)_2 در CCl_4 ، دو نوار طیفی در نواحی ۳۰۸۴ cm^{-1} و ۳۰۷۸ cm^{-1} ولی در حالت جامد، یک نوار طیفی در ناحیه‌ی ۳۰۷۵ cm^{-1} نشان می‌دهد. طیف رامان این کمپلکس نیز یک نوار طیفی در ناحیه‌ی ۳۰۷۷ cm^{-1} نشان داده است که به شیوه‌ی ارتعاشی ۲ مربوط است.

۳-۵-۱-۱-ب) شیوه‌ی ارتعاشی ۲۰

طیف مادون قرمز تجربی در حلال CCl_4 ، یک نوار در ناحیه‌ی ۳۰۶۳ cm^{-1} نشان می‌دهد. نوار منطبق با آن در طیف رامان در ناحیه‌ی ۳۰۶۱ cm^{-1} ظاهر شده است که این نوارها به شیوه‌ی ارتعاشی ۲۰a در حلقه‌های آنیلین مربوط هستند این نوارها در طیف مادون قرمز کمپلکس جامد مشاهده نشده است.

۳-۵-۱-۱-ج) شیوهی ارتعاشی ۷

شیوهی ارتعاشی ۷a در هر سه نوع طیف رامان و مادون قرمز (کمپلکس جامد و در حلال CCl_4) مشاهده شده و به ترتیب در فرکانس‌های 3034 و 3053 cm^{-1} ، 3031 و 3055 cm^{-1} ، 3033 و 3054 دیده می‌شود. مقادیر نظری این شیوهی ارتعاشی در حلقه‌های سالیسیل آلدهید و آنیلین به ترتیب برابر 3161 cm^{-1} و 3181 cm^{-1} است. شیوهی ارتعاشی ۷b در طیف تجربی رامان در فرکانس 3042 cm^{-1} دیده شده است.

۳-۵-۱-۱-د) شیوهی ارتعاشی ۱۳

در طیف نظری، این شیوهی ارتعاشی در 3152 cm^{-1} ظاهر شده که به حلقه‌ی سالیسیل آلدهید مربوط است. نوار منطبق با این ناحیه در طیف تجربی رامان در 3024 cm^{-1} و در طیف‌های مادون قرمز ترکیب در 3023 cm^{-1} دیده می‌شود. این ارتعاش با ارتعاش کششی C-H ایمن، $\nu\text{C-H(im)}$ ، جفت شده است.

۳-۵-۱-۲) $\nu(\text{CH})$ ایمن

طیف مادون قرمز کمپلکس جامد و در حلال CCl_4 ، هر کدام به ترتیب نوارهایی در نواحی cm^{-1} 2922 و 2926 نشان داده‌اند که به ارتعاش کششی C-H ایمن مربوط است. طیف رامان این ترکیب، هیچ نوازی در این محدوده از خود نشان نداده است.

۳-۵-۲) ناحیه‌ی $1700-1000$ cm^{-1}

در ناحیه‌ی $1700-1000$ cm^{-1} نوارهای ارتعاشی $\nu\text{C=N}$ ، $\nu\text{C=O}$ ، $\nu\text{C-H(im)}$ و فرکانس‌های کششی و خمشی مربوط به حلقه‌ها ظاهر می‌شوند.

۳-۵-۲-۱) $\nu(\text{C}=\text{N})$

طیف‌های تجربی رامان و مادون قرمز کمپلکس $\text{Zn}(\text{saa})_2$ ، یک نوار قوی در 1616 cm^{-1} نشان داده‌اند که به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ مربوط است. این ارتعاش با $\delta\text{CH}(\text{im})$ ، $\nu\text{C}=\text{O}$ و ارتعاشات کششی حلقه‌ها جفت شده است.

۳-۵-۲-۲) $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌ها

۳-۵-۲-۲-الف) شیوهی ارتعاشی ۱

طبق نام گذاری ویلسون، این شیوهی ارتعاشی خود به دو نوع شیوه ارتعاشی ν_a و ν_b تقسیم می‌شود. کهان^۱ و پیلوس^۲، شیوهی ارتعاشی ν_b را در حلقه‌ی سالیسیل آلدهید در 1607 cm^{-1} و در حلقه‌ی آنیلین در 1597 cm^{-1} گزارش داده اند [۷۲]. نوار طیفی ν_b به طور خالص در 1533 cm^{-1} در طیف‌های تجربی مادون قرمز و رامان کمپلکس $\text{Zn}(\text{saa})_2$ دیده می‌شود، این ارتعاش به حلقه‌ی سالیسیل آلدهید این کمپلکس مرتبط است. دلیل این میزان جا به جایی نسبت به گزارشات قبلی، به دلیل تشکیل پیوند با فلز روی می‌باشد که باعث افزایش جرم در حلقه‌ی سالیسیل آلدهید شده در نتیجه فرکانس کاهش یافته است.

۳-۵-۲-۲-ب) شیوهی ارتعاشی ۱۹

شیوهی ارتعاشی ۱۹ شامل دو شیوهی ارتعاشی ν_a و ν_b است. شیوهی ارتعاشی ν_a در گستره‌ی فرکانسی $1510 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ و ν_b در گستره‌ی فرکانسی $1452 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ گزارش شده است [۷۳ و ۷۴]. در طیف‌های تجربی کمپلکس $\text{Zn}(\text{saa})_2$ نوار طیفی در فرکانس 1488 cm^{-1} به شیوهی ارتعاشی ν_a منتسب شد.

1- Kahane
2- Paillous

۳-۵-۲-۲-ج) شیوهی ارتعاشی ۱۴

هرزفلد^۱ و همکارانش، حد فرکانس شیوهی ارتعاشی ۱۴ را 1311 cm^{-1} گزارش داده‌اند [۷۵]. با توجه به طیف‌های تجربی شکل (۳-۸) تا (۳-۱۰)، این نوار در طیف تجربی مادون قرمز جامد، در حلال CCl_4 و در طیف رامان در فرکانس 1308 cm^{-1} دیده می‌شود.

۳-۵-۲-۳) $\nu(\text{ph-O})$

طیف‌های تجربی مادون قرمز جامد، حلال CCl_4 و طیف تجربی رامان به ترتیب یک نوار قوی در فرکانس‌های 1440 cm^{-1} و 1443 cm^{-1} و 1442 cm^{-1} نشان می‌دهند که به ارتعاش کششی ph-O مربوط است. این حرکت ارتعاشی با $\nu(\text{C=N})$ و ارتعاشات خمشی حلقه‌ها جفت شده است.

۳-۵-۲-۴) $\delta(\text{C-H})$ ایمن

طیف‌های تجربی مادون قرمز کمپلکس Zn(saa)_2 جامد و در حلال CCl_4 ، هر کدام یک نوار قوی در ناحیهی 1388 cm^{-1} نشان می‌دهند. نوار منطبق با آن در طیف رامان در محدودهی 1390 cm^{-1} دیده می‌شود که به ارتعاش خمشی C-H ایمن نسبت داده می‌شود. این ارتعاش با $\nu(\text{C=N})$ جفت شده است.

۳-۵-۲-۵) $\delta(\text{C-H})$ حلقه‌ها

۳-۵-۲-۵-الف) شیوهی ارتعاشی ۳

شیوهی ارتعاشی ۳ که ارتعاشات خمشی C-H حلقه‌ها را نمایش می‌دهد در طیف نظری در محدودهی $1355 - 1397 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. این شیوهی ارتعاشی در طیف مادون قرمز کمپلکس Zn(saa)_2

جامد در فرکانس‌های 1321 cm^{-1} و 1329 cm^{-1} ، در طیف تجربی با حلال CCl_4 به صورت نوارهای نسبتاً قوی در فرکانس‌های 1323 cm^{-1} و 1332 cm^{-1} و در طیف رامان به صورت نوارهای خیلی ضعیف در فرکانس 1328 cm^{-1} و 1325 cm^{-1} دیده می‌شود البته این ارتعاش با ارتعاش ph-C جفت شده است.

۳-۵-۲-۵-ب) شیوهی ارتعاشی ۱۵

شیوهی ارتعاشی ۱۵ مربوط به حلقه‌ی سالیسیل آلدهید کمپلکس Zn(saa)_2 در فرکانس 1149 cm^{-1} در طیف تجربی مادون قرمز در حالت جامد و حلال CCl_4 و در فرکانس 1146 cm^{-1} در طیف تجربی رامان دیده شد.

۳-۵-۲-۵-ج) شیوهی ارتعاشی ۹

شیوهی ارتعاشی ۹، طبق نام گذاری ویلسون به دو نوع شیوهی ارتعاش خمشی ۹a و ۹b تقسیم شده است که شیوهی ارتعاشی ۹a در هیچ یک از طیف‌های تجربی دیده نشده و یا به صورت نوارهای ضعیف همراه با ارتعاشات دیگر ظاهر شده است. فقط شیوهی ارتعاشی ۹b در حلقه‌ی سالیسیل آلدهید در طیف‌های تجربی دیده می‌شود که برای طیف مادون قرمز کمپلکس جامد و در حلال CCl_4 در فرکانس 1127 cm^{-1} و در طیف رامان در 1129 cm^{-1} نمایان شده است.

۳-۵-۲-۵-د) شیوهی ارتعاشی ۱۸

شیوهی ارتعاشی ۱۸a در هیچ یک از طیف‌های تجربی و نظری دیده نشده است. سه نوار در محدوده‌های 1080 cm^{-1} و 1028 cm^{-1} و 1023 cm^{-1} برای طیف مادون قرمز کمپلکس جامد و دو نوار در نواحی 1078 cm^{-1} و 1028 cm^{-1} در طیف مادون قرمز کمپلکس در CCl_4 و دو نوار نیز در نواحی 1033 cm^{-1} و 1029 cm^{-1} در طیف رامان دیده می‌شود که مربوط به شیوهی ارتعاشی ۱۸b در حلقه‌ها است.

۳-۵-۲-۶ δ(C-C-C) حلقه‌ها

۳-۵-۲-۶-الف) شیوهی ارتعاشی ۱۲

شیوهی ارتعاشی ۱۲ مربوط به شیوهی ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ی C-C-C است که معمولاً در محدوده‌ی 1000 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۷۶]. طیف تجربی رامان یک نوار قوی در 1000 cm^{-1} نشان داده است. این نوار در طیف مادون قرمز کمپلکس جامد و حل شده در حلال CCl_4 به صورت نوارهای ضعیف به ترتیب در نواحی 999 cm^{-1} و 1001 cm^{-1} ظاهر شده است که طبق طیف‌های نظری مرتبط با ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ی C-C-C در حلقه‌های آنیلین است. البته قابل ذکر است که این ارتعاش با ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ی C-H ایمن و حلقه‌ی سالیسیل آلدهید جفت شده است.

۳-۵-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه، حرکت‌های خمشی خارج صفحه‌ی C-H γ و حرکت‌های پیچشی حلقه‌ها و ارتعاشات لیگاند به فلز مشاهده می‌شود. که در مورد هر یک توضیح داده خواهد شد.

۳-۵-۳-۱ γ (C-H) ایمن

ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ی C-H ایمن، در هر سه نوع طیف تجربی در ناحیه‌ی 989 cm^{-1} ظاهر شده که با ارتعاشات کششی حلقه‌ها نیز جفت شده است.

۳-۵-۳-۲ γ (C-H) حلقه‌ها

۳-۵-۳-۲-الف) شیوهی ارتعاشی ۵

طیف تجربی رامان یک نوار قوی در 979 cm^{-1} نمایش داده که نمایانگر ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ی C-H حلقه‌های آنیلین است. این نوار در طیف مادون قرمز کمپلکس Zn(saa)_2 جامد و در

حلال CCl_4 در 980 cm^{-1} به صورت نوارهای خیلی ضعیف ظاهر گردیده است. در نواحی پایین تر نیز این ارتعاش دیده شده که به صورت نوارهایی متوسط در هر سه نوع طیف تجربی دیده می شود.

۳-۵-۲-ب) شیوهی ارتعاشی ۱۷

این شیوهی ارتعاشی نیز به دو نوع حرکت خمشی خارج صفحه ای $17a$ و $17b$ تقسیم بندی می شود. شیوهی ارتعاشی $17a$ در هیچ یک از نواحی طیفی دیده نشده است ولی $17b$ در طیف رامان به صورت نوار متوسط در ناحیهی 946 cm^{-1} و به صورت نوارهای خیلی ضعیف در طیفهای مادون قرمز کمپلکس Zn(saa)_2 جامد و در حلال CCl_4 به ترتیب در نواحی 960 cm^{-1} و 963 cm^{-1} ظاهر شده است. این ارتعاش در محدودهی 930 cm^{-1} و 920 cm^{-1} نیز دیده می شود ولی با ارتعاشات دیگر جفت شده است.

۳-۵-۲-ج) شیوهی ارتعاشی ۱۰

طیفهای تجربی مادون قرمز کمپلکس Zn(saa)_2 جامد و در حلال CCl_4 دو نوار متوسط به ترتیب در نواحی 902 cm^{-1} و 903 cm^{-1} نشان می دهند که نوار منطبق با آن در طیف رامان در ناحیهی فرکانسی 902 cm^{-1} به صورت نوار خیلی ضعیف ایجاد شده که به شیوهی ارتعاش خمشی خارج صفحه ای $10b$ در حلقه های آنیلین مربوط است که در این نواحی، این ارتعاش با شیوهی ارتعاشی 12 در سالیسیل آلدهید همراه شده است. این شیوهی ارتعاشی در نواحی 757 cm^{-1} و 753 cm^{-1} در طیف تجربی مادون قرمز کمپلکس جامد و در ناحیهی 762 cm^{-1} در طیف رامان به صورت نوارهای قوی مشاهده می شود که به ارتعاشات خالص در حلقه ها نسبت داده شده است. این نوار در طیف Zn(saa)_2 در حلال به دلیل همپوشانی حلال دیده نمی شود.

۳-۵-۲-د) شیوهی ارتعاشی ۱۱

شیوهی ارتعاشی 11 حلقه ها در طیف مادون قرمز کمپلکس جامد در نواحی 741 cm^{-1} و 740 cm^{-1} در طیف رامان در نواحی 743 cm^{-1} و 741 cm^{-1} به صورت نوارهای ضعیف همراه با ارتعاش خمشی

خارج صفحه‌ای ایمین مشاهده می‌شود. در طیف‌های تجربی مادون قرمز، این شیوه‌ی ارتعاشی در ناحیه‌ی 695 cm^{-1} به طور خالص در حلقه‌ی آنیلین دیده می‌شود نوار منطبق با این ناحیه در طیف رامان مشاهده نشده است.

۳-۳-۵-۳ $\delta(\text{C-C-C})$ حلقه‌ها

۳-۳-۵-۳-الف) شیوه‌ی ارتعاشی ۶

شیوه‌ی ارتعاشی ۶a که ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ای C-C-C حلقه‌ها را نشان می‌دهد در هر سه نوع طیف تجربی در محدوده‌ی $859\text{ cm}^{-1} - 861\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که با ارتعاش کششی vph-N و ارتعاشات کششی فلز با لیگاند جفت شده است.

۳-۳-۵-۳-ب) شیوه‌ی ارتعاشی ۱

شیوه‌ی ارتعاشی ۱ در طیف مادون قرمز کمپلکس $\text{Zn}(\text{saa})_2$ جامد در ناحیه‌ی 788 cm^{-1} ، در طیف رامان در ناحیه‌ی 790 cm^{-1} مشاهده می‌شود ولی در طیف کمپلکس در حلال به دلیل همپوشانی حلال دیده نمی‌شود.

۳-۳-۵-۳ $\gamma(\text{C-C-C})$ حلقه‌ها

شیوه‌ی ارتعاشی ۱۶ مطابق جدول (۳-۳) در نواحی مختلف ظاهر شده است. در اکثر این نواحی، این شیوه‌ی ارتعاشی با شیوه‌های ارتعاشی دیگر جفت شده ولی هر سه نوع طیف تجربی به ترتیب نواری در نواحی 413 cm^{-1} و 418 cm^{-1} و 411 cm^{-1} نشان می‌دهند که به ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ای خالص حلقه‌ی آنیلین مربوط است.

v(N-Zn-N) ۵-۳-۵-۳

طیف تجربی رامان، دو نوار متوسط در نواحی 655 cm^{-1} و 619 cm^{-1} نشان می‌دهد. نوار منطبق با آن در طیف تجربی مادون قرمز Zn(saa)_2 در CCl_4 در نواحی 657 cm^{-1} و 612 cm^{-1} و در طیف مادون قرمز کمپلکس جامد در نواحی 654 cm^{-1} و 612 cm^{-1} به صورت نوارهای ضعیف ظاهر شده است که مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن vN-Zn-N است. ارتعاشات این ناحیه با ارتعاشات ۶a حلقه‌ها جفت شده است. در طیف نظری در ناحیه 211 cm^{-1} ارتعاش کششی متقارن N-Zn-N به صورت خالص دیده می‌شود که نوار منطبق به آن در طیف تجربی مادون قرمز کمپلکس جامد و در CCl_4 مشاهده نشده ولی در طیف رامان در ناحیه 212 cm^{-1} ظاهر گردیده است.

v(O-Zn-O) ۶-۳-۵-۳

هر سه نوع طیف تجربی مادون قرمز کمپلکس جامد و در حلال و رامان، به ترتیب نوارهایی در محدوده 606 cm^{-1} ، 605 cm^{-1} ، 607 cm^{-1} نشان می‌دهند که به ارتعاش کششی متقارن O-Zn-O نسبت داده شده است. این ارتعاش با ارتعاش‌های ۶a و ۶b حلقه‌ها جفت شده است. طیف رامان، نواری در ناحیه 290 cm^{-1} نمایش می‌دهد که این نیز به ارتعاش کششی متقارن O-Zn-O مرتبط شده است ولی نوار منطبق با آن در طیف مادون قرمز تجربی کمپلکس جامد و حلال مشاهده نشده است. طیف‌های تجربی مادون قرمز، هر کدام نواری در ناحیه 585 cm^{-1} نشان می‌دهند که طیف رامان، این نوار را در ناحیه 587 cm^{-1} ظاهر کرده است که به ارتعاش کششی نامتقارن O-Zn-O مرتبط شده است. در این نواحی این ارتعاش با ارتعاش کششی نامتقارن N-Zn-N نیز همراه شده است اما این ارتعاش در محدوده 300 cm^{-1} به تنهایی و به طور خالص دیده می‌شود.

δ(N-Zn-N) ۷-۳-۵-۳

نوارهای ظاهر شده در نواحی 377 cm^{-1} ، 375 cm^{-1} ، 375 cm^{-1} به ترتیب در طیف‌های مادون قرمز کمپلکس جامد و در حلال CCl_4 و رامان مرتبط با ارتعاش خمشی N-Zn-N است که کمی با حرکت پیچشی C-H ایمین می‌باشد.

γC-H(im) ۸-۳-۵-۳

این ارتعاش با ارتعاش خارج صفحه‌ی حلقه‌ی سالیسیل آلدهید جفت شده است و در نواحی فرکانسی 345 cm^{-1} و 350 cm^{-1} و 353 cm^{-1} به ترتیب در طیف‌های تجربی کمپلکس جامد و در CCl_4 و رامان ظاهر شده است.

۶-۳ بررسی نظری اثر استخلاف در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین در کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$

بعد از بررسی تجربی و نظری کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ در این قسمت، استخلاف‌های مختلفی در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین گذاشته شد و مقایسه‌ای بین خواص کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ و مشتقات آن صورت گرفت. به طور نظری پیش بینی شد که با قرارگیری استخلاف، چه تغییراتی در ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ ایجاد شده است.

کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ و مشتقات پارای حلقه‌ی آنیلین آن دارای خواص دارویی هستند. به عنوان مثال تعدادی از این ترکیبات تهیه شده و خاصیت دارویی آن‌ها بر سلول‌های توموری کبد آزمایش شده‌اند، نتایج آزمایش‌ها نشان داد که این کمپلکس در غلظت بین ۵۰-۱۰۰ میلی مولار قادر به کاهش و حذف ۵۰ درصد از سلول‌های توموری می‌شوند [۷۷].

در این تحقیق، تعدادی از استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده شامل $-\text{CH}_3$ ، $-\text{OCH}_3$ ،

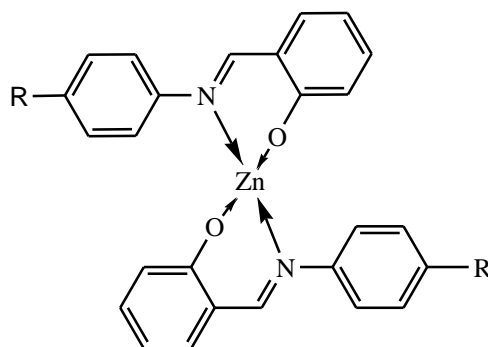
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ، $-\text{CN}$ ، NO_2 در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین به جای هیدروژن حلقه‌ی آنیلین کمپلکس

[Zn(saa)₂] جایگزین شد و پارامترهای ساختاری، طیف UV-VIS، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای متصل شده به فلز و انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO آنها مورد مقایسه قرار گرفت.

شش کمپلکس مطالعه شده به ترتیب زیر نام گذاری شدند:

- ۱- بیس (سالیسیلیدن-آنیلین) روی (II)، [Zn(saa)₂]
- ۲- بیس (سالیسیلیدن-پارا متیل-آنیلین) روی (II)، [Zn(sama)₂]
- ۳- بیس (سالیسیلیدن-پارا متوکسی-آنیلین) روی (II)، [Zn(saoa)₂]
- ۴- بیس (سالیسیلیدن-۴دی متیل آمینو-آنیلین) روی (II)، [Zn(sada)₂]
- ۵- بیس (سالیسیلیدن-پاراسیانو-آنیلین) روی (II)، [Zn(saca)₂]
- ۶- بیس (سالیسیلیدن-پارا نیترو-آنیلین) روی (II)، [Zn(sana)₂]

شکل (۳-۳) موقعیت قرارگیری استخلاف را در کمپلکس همراه با نام آن‌ها نمایش می‌دهد.



شکل (۳-۳) ساختارهای مولکولی از کمپلکس‌های روی ۱. R=H, Zn(saa)₂، ۲. R=CH₃, Zn(sama)₂، ۳. R=OCH₃, Zn(saoa)₂، ۴. R=N(CH₃)₂, Zn(sada)₂، ۵. R=CN, Zn(saca)₂، ۶. R=NO₂, Zn(sana)₂

۳-۶-۱ مقایسه‌ی پارامترهای هندسی کمپلکس‌ها

پارامترهای ساختاری شامل طول و زوایای پیوندی کمپلکس‌ها در سطح B3LYP/6-311G** در جدول

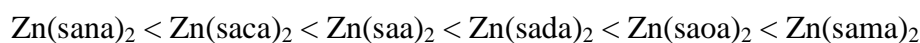
(۳-۴) آمده است. نام و شماره گذاری اتم‌ها در جدول (۳-۴) بر اساس شکل (۲-۳) می‌باشد.

جدول (۳-۴) مقایسه‌ی پارامترهای هندسی حوالی فلز روی برای کمپلکس‌های مختلف

	Zn(saa) ₂	Zn(sama) ₂	Zn(saoa) ₂	Zn(sada) ₂	Zn(saca) ₂	Zn(sana) ₂
bond lengths(Å)						
Zn-O	1.934	1.928	1.933	1.936	1.930	1.947
C-O	1.295	1.290	1.296	1.296	1.295	1.330
C6-C15	1.441	1.444	1.441	1.440	1.442	1.450
C15-C16	1.429	1.428	1.431	1.433	1.425	1.435
C16-N	1.305	1.307	1.304	1.304	1.309	1.330
Zn-N	2.017	2.014	2.016	2.017	2.022	2.086
C28-C37	1.441	1.444	1.441	1.447	1.442	1.450
C18-C19	1.400	1.399	1.395	1.398	1.402	1.418
C6-C7	1.422	1.424	1.421	1.421	1.421	1.429
C16-H17	1.092	1.092	1.093	1.092	1.092	1.095
bond angles(°)						
Zn-N4-C16	121.11	120.91	121.08	120.89	120.98	120.74
N4-C16-C15	128.06	128.18	128.06	128.09	128.06	128.08
C15-C6-O2	123.86	123.93	123.90	123.86	123.78	123.73
C6-O2-Zn	126.88	127.60	126.80	126.58	127.04	126.74
O2-Zn-N4	94.58	94.88	94.86	94.76	94.47	94.44
Zn-N5-C40	119.63	119.77	119.55	119.51	119.84	119.96
N4-C18-C19	122.49	123.03	122.92	123.28	122.56	122.53
N5-C38-H39	117.21	117.21	117.25	117.28	117.20	117.18
O2-C6-C7	119.09	119.12	119.05	119.08	119.08	119.11
Dihedral angles(°)						
C18-N4-C16-C15	177.29	175.53	177.59	176.80	177.01	177.39
C28-O3-O2-C6	174.04	161.94	176.04	171.24	175.37	169.85
C18-N4-N5-C40	85.12	86.44	85.94	83.84	86.34	83.94
H39-C38-N5-Zn	174.27	177.95	174.31	174.09	174.13	172.92
H39-C38-C37-C28	179.20	177.95	174.31	178.87	174.13	172.92
N4-O2-Zn-O3	124.01	118.29	124.86	112.84	124.36	123.57
N5-O3-Zn-O2	1233.99	118.26	118.18	123.23	124.40	123.76
C37-C28-O3-Zn	9.67	1.75	9.62	10.48	10.60	12.33
C26-C18-N4-Zn	35.15	35.86	35.30	31.87	35.26	33.00

برای بررسی ساختار هندسی کمپلکس‌ها، طول و زوایای پیوندی اتصالات لیگاند به فلز نسبت به طول و زوایای پیوندی دیگر اهمیت بیشتری پیدا می‌کنند به همین دلیل در جدول (۳-۴) پارامترهای هندسی حوالی فلز روی درج شده است. با بررسی جدول (۳-۴) طول پیوندهای اطراف فلز با جایگزینی گروه‌های CH_3 ، OCH_3 ، $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ و CN چندان تغییر نکرده‌اند و محدوده‌ی تغییرات طول پیوندهای Zn-O و Zn-N به ترتیب برابر $(1/930-1/934) \text{ \AA}$ و $(2/016-2/024) \text{ \AA}$ است، اما جایگزینی گروه NO_2 باعث شده طول پیوندهای اطراف فلز نسبت به کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ افزایش زیادی داشته باشد. طول پیوند Zn-N نسبت به Zn-O با قرار دادن استخلاف NO_2 در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین افزایش بیشتری پیدا کرده است که میزان این افزایش $0/069 \text{ \AA}$ نسبت به کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ است. گروه NO_2 ، به عنوان قوی‌ترین گروه الکترون کشنده با قرارگیری در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین باعث کاهش دانسیته‌ی بار روی اتم نیتروژن متصل به اتم فلز شده در نتیجه طول پیوند Zn-N افزایش و استحکام این پیوند کاهش یافته است.

از طرفی، با توجه به داده‌های جدول، تمام زوایای پیوندی انتخاب شده در حوالی فلز با اضافه شدن استخلاف هرکدام به نوعی تغییر کرده‌اند، زاویه‌ای که در آن اتم فلز از هر دو طرف به دو گروه عاملی O و N وصل است (O-Zn-N) با اضافه شدن گروه‌های الکترون کشنده NO_2 و CN از $94/58^\circ$ در کمپلکس اصلی به $94/44^\circ$ و $94/47^\circ$ کاهش یافته است و با اضافه شدن گروه‌های الکترون دهنده‌ی CH_3 ، OCH_3 ، $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ این زاویه از $94/58^\circ$ در کمپلکس اصلی به ترتیب به $94/88^\circ$ ، $94/86^\circ$ و $94/76^\circ$ افزایش یافته است. زاویه‌ی O-Zn-N با قرارگیری استخلاف‌های مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند.



با توجه به نتایج موجود، هرچه قدرت الکترون کشندگی استخلاف بیشتر باشد کاهش زاویه O-Zn-N کمی بیشتر است. از آنجایی که گروه $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ قدرت الکترون دهنده‌ی بسیار بالایی دارد

انتظار می‌رود باعث افزایش زاویه پیوندی حول فلز نسبت به دو استخلاف دهنده‌ی دیگر شود اما چون $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ و OCH_3 ممانعت فضایی زیادی برای چرخش حول فلز ایجاد می‌کنند به همین دلیل باعث کاهش این زاویه نسبت به حالتی می‌شوند که استخلاف CH_3 قرار گرفته است. به طور کلی زاویه‌ی فلز با اتم‌های اکسیژن و نیتروژن از یک لیگاند (O-Zn-N) در کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ با استخلاف‌های الکترون دهنده و دارای ممانعت فضایی کم، افزایش و با استخلاف‌های الکترون کشنده، کاهش می‌یابد. به عبارت ساده‌تر می‌توان گفت که با قرارگیری استخلاف، چه استخلاف‌های الکترون کشنده و چه استخلاف الکترون دهنده، ساختار هندسی کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ تغییر می‌کند که با قرارگیری استخلاف‌های الکترون کشنده NO_2 و CN انحراف از ساختار چهاروجهی بیشتر و با قرارگیری استخلاف‌های الکترون دهنده $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ، OCH_3 و CH_3 ، این انحراف کمتر شده است.

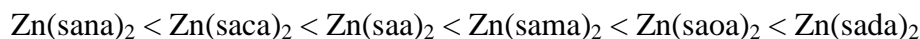
۳-۶-۲ مقایسه‌ی سطوح انرژی HOMO و LUMO

در این بخش سطوح انرژی HOMO و LUMO ی کمپلکس‌های مطالعه شده مقایسه شده‌اند. مقادیر انرژی این سطوح برای کمپلکس‌های مختلف در جدول (۳-۵) آورده شده است.

جدول (۳-۵) مقادیر انرژی سطوح انرژی HOMO و LUMO کمپلکس‌های مورد مطالعه

Complex	HOMO(ev)	LUMO(ev)
$\text{Zn}(\text{saa})_2$	-5.639	-2.007
$\text{Zn}(\text{sama})_2$	-5.534	-1.963
$\text{Zn}(\text{saoa})_2$	-5.460	-1.855
$\text{Zn}(\text{sada})_2$	-5.063	-1.625
$\text{Zn}(\text{saca})_2$	-6.135	-2.677
$\text{Zn}(\text{sana})_2$	-6.194	-2.994

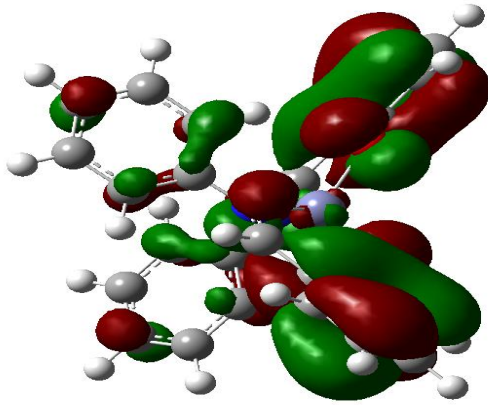
سطوح انرژی HOMO و LUMO این کمپلکس‌ها با روند زیر افزایش می‌یابد:



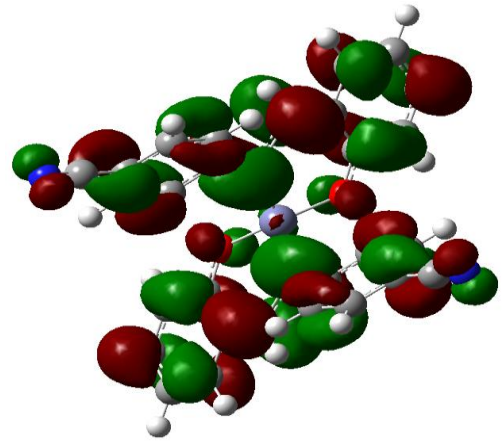
مطابق با الکترون‌گاتیوی گروه‌های جایگزینی، NO_2 قوی‌ترین گروه پذیرنده الکترونی و $\text{N(CH}_3)_2$ قوی‌ترین گروه دهنده الکترونی است. در بخش (۲-۶) به این موضوع اشاره گردید که هرچه ماده‌ی به کاررفته در OLEDها خاصیت انتقال الکترونی بهتری داشته باشد کارایی مفیدتری در OLEDها خواهد داشت. با توجه به این که سطوح انرژی HOMO و LUMO یک فاکتور مهم برای مواد به کار رفته در OLEDها می‌باشد براساس داده‌های موجود در جدول (۳-۵) کمپلکس $[\text{Zn(sada)}_2]$ دارای بالاترین سطوح انرژی HOMO و LUMO است و از آنجایی که کمپلکس $[\text{Zn(sada)}_2]$ خاصیت الکترون دهنده‌ی بهتری دارد در نتیجه این کمپلکس خاصیت انتقال الکترونی بهتری خواهد داشت به همین دلیل به نظر می‌رسد که کمپلکس $[\text{Zn(saa)}_2]$ نسبت به کمپلکس‌های مورد مطالعه در این تحقیق، ماده‌ی مناسب‌تری برای OLEDها باشد.

نتایج جدول (۳-۵) نشان می‌دهد که مقادیر سطح انرژی HOMO با قرارگیری استخلاف، تغییرات کمتری نسبت به مقادیر انرژی LUMO داشته است. برای بررسی این موضوع شکل اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO کمپلکس‌های مورد بررسی توسط نرم افزار گوسین ترسیم گردید. شکل مربوط به هریک از اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌ها در شکل (۳-۴) آمده است.

(الف)

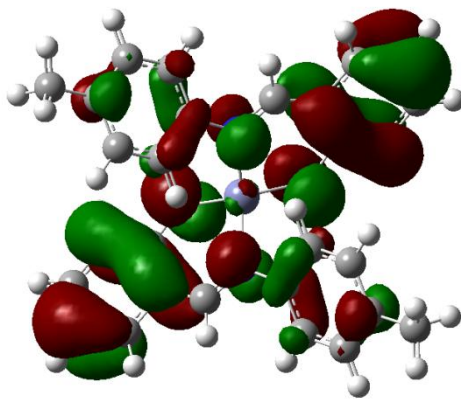


HOMO

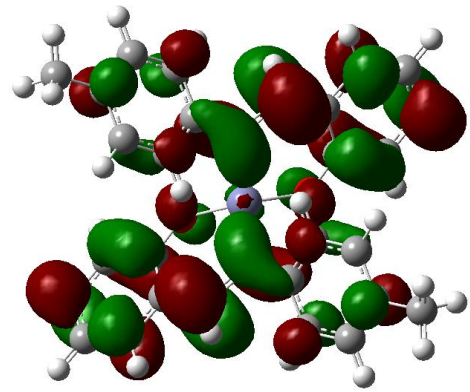


LUMO

(ب)

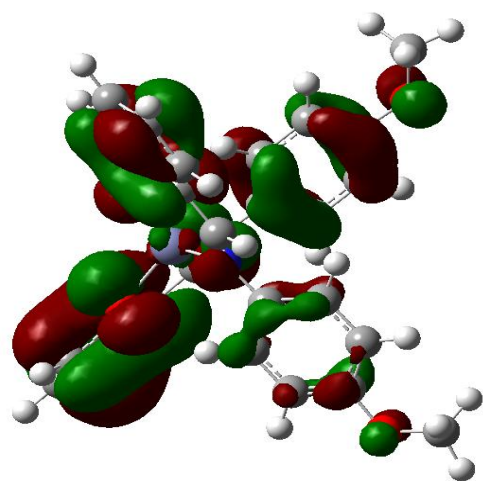


HOMO

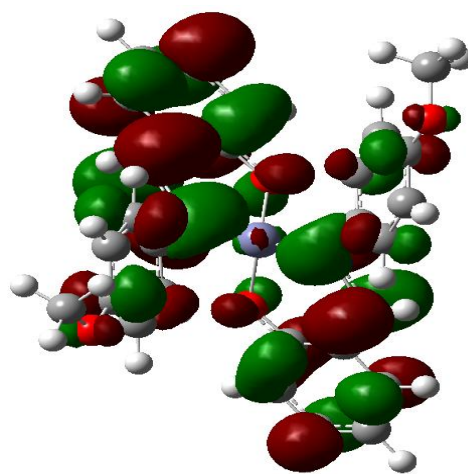


LUMO

(6)

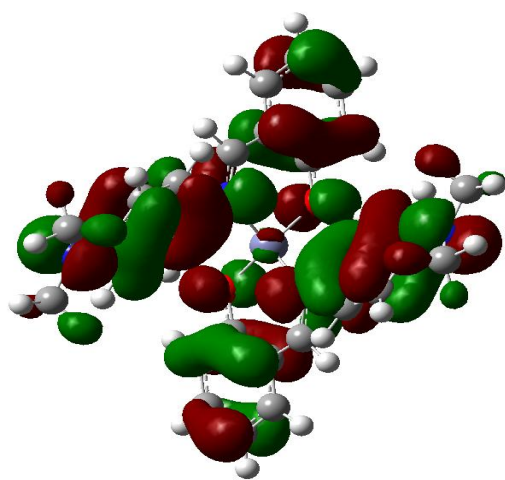


HOMO

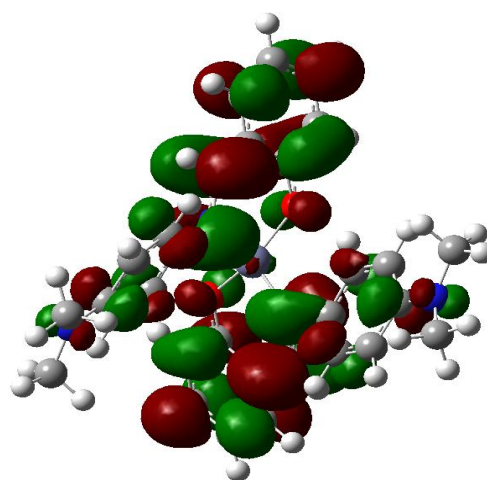


LUMO

(7)

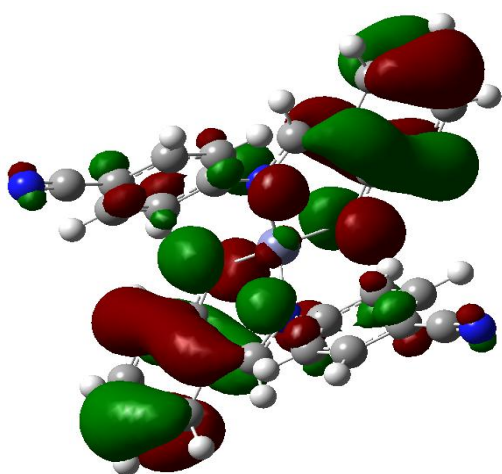


HOMO

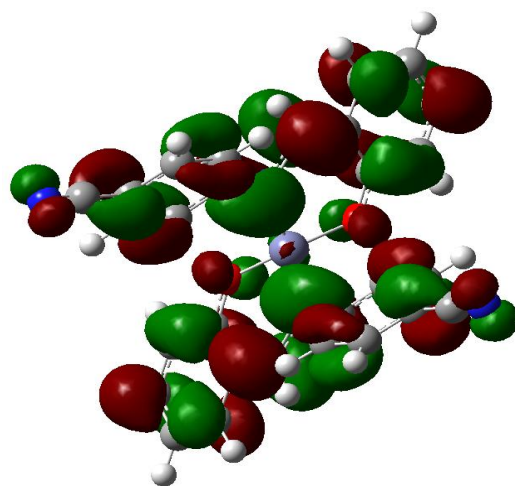


LUMO

(۵)

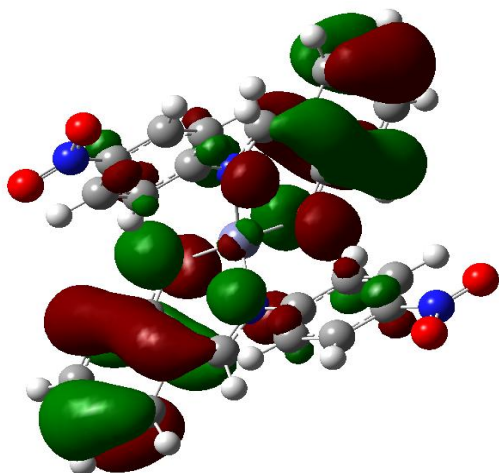


HOMO

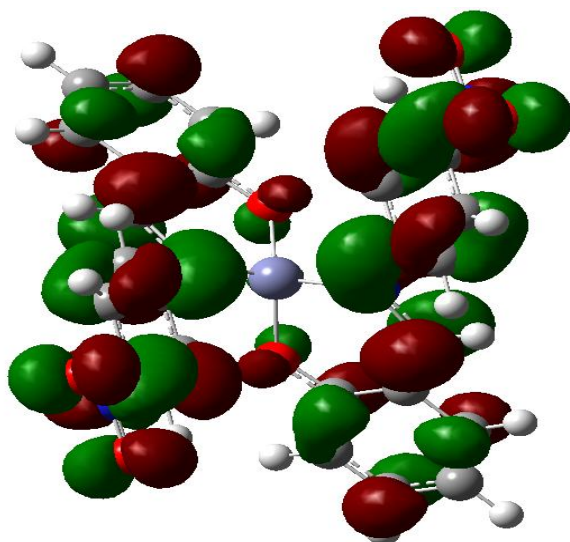


LUMO

(۶)



HOMO



LUMO

شکل (۳-۴) سطوح اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO ی کمپلکس‌های الف) $Zn(saa)_2$ ب) $Zn(sama)_2$ ج) $Zn(saoa)_2$ د) $Zn(sada)_2$ ه) $Zn(saca)_2$ و ز) $Zn(sana)_2$

بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌ها عمدتاً به وسیله‌ی اوربیتال‌های اتمی ناشی از لیگاندهای باز شیف تامین می‌شود و سهم یون Zn^{2+} بسیار اندک است. اگر به شکل اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس $[Zn(saa)_2]$ دقت شود مشاهده می‌گردد که اوربیتال مولکولی HOMO بیشتر روی حلقه‌ی سالیسیل آلدئید قرار گرفته است و سهم کمی از آن روی حلقه‌ی آنیلین می‌باشد. در مقابل اوربیتال مولکولی LUMO هم روی حلقه‌ی سالیسیل آلدئید و هم روی حلقه‌ی آنیلین قرار گرفته است. بنابراین جایگزینی استخلاف روی حلقه‌ی آنیلین، اثر کمتری روی اوربیتال مولکولی HOMO و اثر قابل توجهی روی اوربیتال مولکولی LUMO دارد. اما وقتی که گروه استخلافی یک گروه الکترون دهنده‌ی قوی مثل $N(CH_3)_2$ باشد توزیع الکترونی تا حد زیادی تغییر می‌کند. در این حالت اوربیتال مولکولی HOMO، نه تنها روی حلقه‌ی سالیسیل آلدئید بلکه روی حلقه‌ی آنیلین نیز قرار می‌گیرد. از آنجایی که گروه دی‌متیل آمینو به عنوان یک گروه الکترون دهنده‌ی خیلی قوی است اکسید شدن آن نسبتاً آسان شده و در نتیجه HOMO ی بزرگ غیر عادی دارد.

۳-۶-۳ طیف UV-VIS کمپلکس‌ها

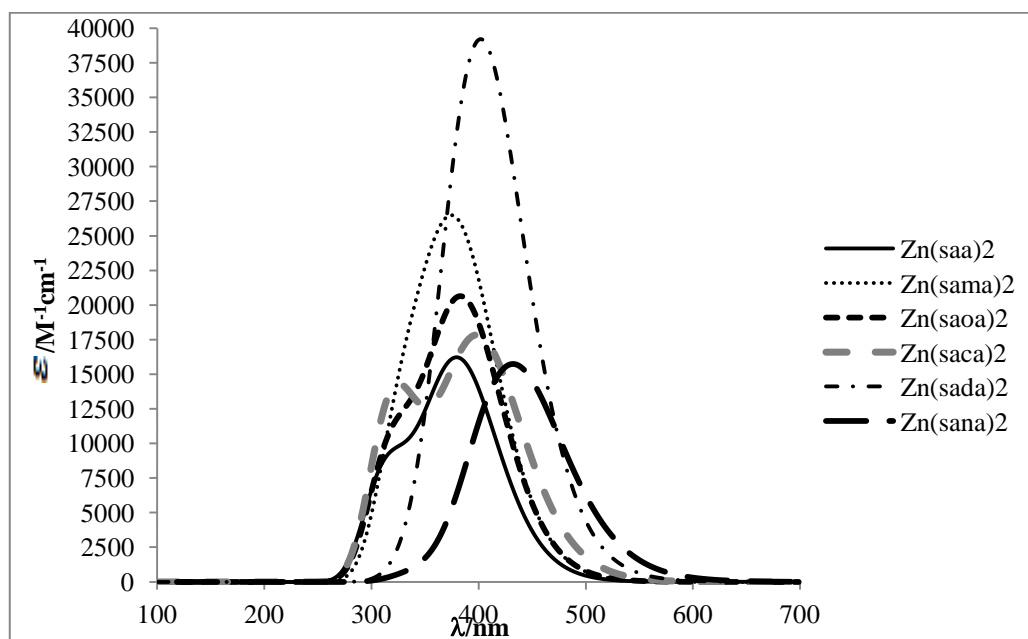
یک روش موثر برای بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه، انجام محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان^۱، TD-DFT، است. محاسبات TD-DFT، طیف UV-VIS شبیه سازی شده‌ی مولکول و اطلاعاتی درباره‌ی انرژی برانگیختگی و شدت آن‌ها را در اختیار ما قرار می‌دهد. طیف الکترونی مولکول‌ها، شامل انتقالات الکترون لایه‌ی والانس در ناحیه‌ی UV-VIS می‌باشد. این طیف به صورت نظری و با انجام محاسبات TD-DFT قابل پیش بینی است.

1- Time dependent density functional theory

محاسبات با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/ 6-311G** انجام شده است. مقادیر λ_{Max} (ماکزیمم طول موج جذب) و E_g (مقدار انرژی برانگیختگی طول موج ماکزیمم) و مقادیر شدت نوسان¹ پیکهای جذب ماکزیمم هر یک از کمپلکسها در جدول (۳-۶) آورده شده و هم چنین تصویر طیفهای UV-VIS کمپلکسهای مختلف در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است.

جدول (۳-۶) مقادیر λ_{max} و مقادیر انرژی برانگیختگی مربوط به آن، E_g و شدت نوسان پیکهای جذب ماکزیمم

Complex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	E_g/ev	Oscillator strength
Zn(saa) ₂	379	3.27	0.1822
Electron Acceptor			
Zn(saca) ₂	398	3.17	0.1708
Zn(sana) ₂	432	2.85	0.1864
Electron Donor			
Zn(sama) ₂	381	3.21	0.2315
Zn(saoa) ₂	383	3.24	0.3022
Zn(sada) ₂	402	3.09	0.4728



شکل (۳-۵) نمایش طیف UV-VIS کمپلکسها در سطح B3LYP/6-311G**

1- Oscillator strength

با توجه به جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود که هر یک از گروه‌های الکترون‌کشنده و الکترون دهنده اثرهای متفاوتی بر روی طیف داشته اند بنابراین سعی شده هر یک از این گروه‌ها به طور جداگانه بررسی شوند. مطابق جدول (۳-۶) با قرارگیری استخلاف‌های الکترون‌کشندهی NO_2 و CN در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین، طول موج ماکزیمم به سمت طول موج‌های بلندتر جا به جا شده است. گروه‌های NO_2 و CN با داشتن خاصیت الکترون‌کشندهی الکترون هنگام قرارگیری روی لیگاند و کشیدن الکترون باعث می‌شوند انتقال الکترون از فلز به لیگاند راحت‌تر صورت گیرد در نتیجه میزان انرژی برانگیختگی مربوط به طول موج ماکزیمم کمتر می‌شود و طول موج به سمت طول موج‌های بالاتر جا به جا شده است.

در بین گروه‌های الکترون دهندهی $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ، OCH_3 و CH_3 دیده می‌شود که قرارگیری گروه $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ بیشترین جا به جایی قرمز (طول موج‌های بلندتر) را داشته است. گروه‌های الکترون دهنده باعث افزایش انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ در حلقه‌های لیگاند و افزایش جهش انتقال بار درون لیگاندی می‌شوند. در نتیجه میزان انرژی برانگیختگی کمتر و طول موج بلندتر خواهد شد.

نکته‌ی قابل توجه دیگر این است که هم در گروه‌های الکترون‌کشنده و هم در گروه‌های الکترون دهنده با کاهش میزان انرژی، افزایشی در میزان شدت انتقالات دیده می‌شود که بیشترین شدت جذب پیک ماکزیمم، همانطور که در شکل (۳-۵) هم دیده می‌شود مربوط به کمپلکس $[\text{Zn}(\text{sada})_2]$ است که داشتن این ویژگی نیز می‌تواند دلیلی بر این باشد که کمپلکس $[\text{Zn}(\text{sada})_2]$ نسبت به کمپلکس‌های دیگر، کارایی بهتری در OLEDها خواهد داشت.

۳-۶-۴ مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در کمپلکس‌های مختلف

در این قسمت، مقایسه‌ای بین فرکانس‌های ارتعاشی اتصالات لیگاند به فلز انجام شده است و یک بررسی نظری مبنی بر اینکه قرارگیری استخلاف‌های مختلف بر روی کمپلکس $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ چه تغییری در طیف IR ایجاد کرده صورت گرفته است. در جدول (۳-۷) مقادیر نظری فرکانس‌های

ارتعاشی مربوط به اتصالات لیگاند به فلز کمپلکس‌های مختلف در سطح B3LYP/6-311G** درج شده است. قابل ذکر است که شیوه‌های ارتعاشی نوشته شده در جدول (۷-۳) با شیوه‌های ارتعاشی دیگری نیز همراه شده‌اند اما در نواحی ذکر شده، این شیوه‌های ارتعاشی نسبت به شیوه‌های ارتعاشی دیگر به طور قوی‌تر ظاهر شده‌اند.

جدول (۷-۳) فرکانس‌های ارتعاشی حول فلز در کمپلکس‌های مختلف

Vibrational modes	Zn(saa) ₂	Zn(sama) ₂	Zn(saao) ₂	Zn(sada) ₂	Zn(saca) ₂	Zn(sana) ₂
	cm ⁻¹					
ν _s N-Zn-N	878	883	883	881	807	699
	597	605	607	660	577	494
	497	591	595	605	495	462
ν _{as} N-Zn-N	878	883	883	935	807	699
	595	607	607	740	578	503
	505	593	590	661	501	464
ν _s O-Zn-O	878	884	883	881	763	798
	610	773	772	747	603	581
	531	535	497	605	282	271
ν _{as} O-Zn-O	878	883	882	880	763	798
	612	773	771	747	601	584
	531	535	508	605	472	382
δN-Zn-N	803	773	809	809	755	764
	380	499	417	422	377	378
	127	121	120	160	127	119
δO-Zv-O	234	345	227	230	180	197
	150	242	219	283	126	112
	116	174	136	180	114	89
γO-Zn-O	373	405	413	413	371	361
	148	367	277	413	281	152
γN-Zn-N	227	237	246	281	140	210
	104	131	137	152	99	100

با توجه به جدول (۷-۳) تمامی این فرکانس‌ها با اعمال استخلاف به نوعی تغییر کرده‌اند. این فرکانس‌ها با اعمال استخلاف‌های الکترون دهنده‌ی CH₃، OCH₃، N(CH₃)₂ افزایش و با اعمال

استخلاف‌های الکترون کشنده‌ی NO₂ و CN کاهش یافته اند. نتایج به دست آمده در این بخش، تطابق بسیار خوبی با نتایج بخش (۱-۶-۳) پیدا کرده است. همانطور که در بخش (۱-۶-۳) گفته شد استخلاف‌های الکترون کشنده با اعمال اثر القایی خود باعث کاهش دانسیته‌ی بار در پیوندهای اتصالی لیگاند به فلز شده و طول این پیوندها زیاد و استحکام آن‌ها کاهش یافته و با کاهش استحکام پیوند، طبق رابطه‌ی زیر فرکانس‌ها نیز کاهش یافته اند.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (۱-۳)$$

۵-۶-۳ مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در لیگاندها و کمپلکس‌های آن‌ها با فلز روی

در این بخش، یک مقایسه‌ی نظری بین فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای C=N، ph-N و ph-O در لیگاندهای مختلف و کمپلکس‌های تشکیل شده از آن‌ها با فلز روی انجام شده است. جدول (۸-۳) مقادیر فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول (۸-۳) فرکانس‌های ارتعاشی برخی از پیوندها در لیگاندها و کمپلکس‌های مربوط به آن‌ها

Ligands	saa	sama	saoa	sada	saca	sana
Vibrational mods	cm ⁻¹					
C=N	1665	1669	1669	1670	1637	1630
ph-N	1265	1268	1268	1274	1253	1250
ph-O	1492	1495	1495	1496	1490	1490
Complexs	Zn(saa) ₂	Z(sama) ₂	Zn(saoa) ₂	Zn(sada) ₂	Zn(saca) ₂	Zn(sana) ₂
Vibrational mods	cm ⁻¹					
C=N	1664	1664	1665	1669	1621	1615
ph-N	1246	1246	1246	1251	1218	1210
ph-O	1479	1482	1482	1486	1475	1474

در جدول (۳-۸)، با مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای مورد نظر در لیگاندهای مختلف مشاهده می‌شود که قرارگیری استخلاف‌های الکترون دهنده CH_3 ، OCH_3 و $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای $\text{C}=\text{N}$ ، ph-N و ph-O افزایش و با قرارگیری استخلاف‌های الکترون کشنده $\text{C}=\text{N}$ و NO_2 ، این فرکانس‌های ارتعاشی کاهش یافته‌اند. همانطور که در بخش‌های (۳-۶-۱) و (۳-۶-۴) نیز اشاره شد استخلاف‌های الکترون کشنده با افزایش طول‌های پیوندی $\text{C}=\text{N}$ ، ph-N و ph-O باعث تضعیف این پیوندها می‌شوند در نتیجه فرکانس‌های ارتعاشی آن‌ها کاهش می‌یابند و بالعکس استخلاف‌های الکترون دهنده باعث تقویت این پیوندها و افزایش فرکانس‌های ارتعاشی آن‌ها می‌شوند.

مطابق جدول (۳-۸)، با مقایسه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای $\text{C}=\text{N}$ ، ph-N و ph-O در هر یک از لیگاندها با کمپلکس‌های مربوط به آن‌ها مشخص می‌شود که فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای مورد نظر با تشکیل کمپلکس کاهش یافته‌اند که این کاهش به دلیل اثر جرم فلز روی می‌باشد. طبق رابطه‌ی (۳-۱) با افزایش جرم ترکیب (μ) فرکانس‌های ارتعاشی به نواحی پایین‌تر جا به جا خواهند شد.

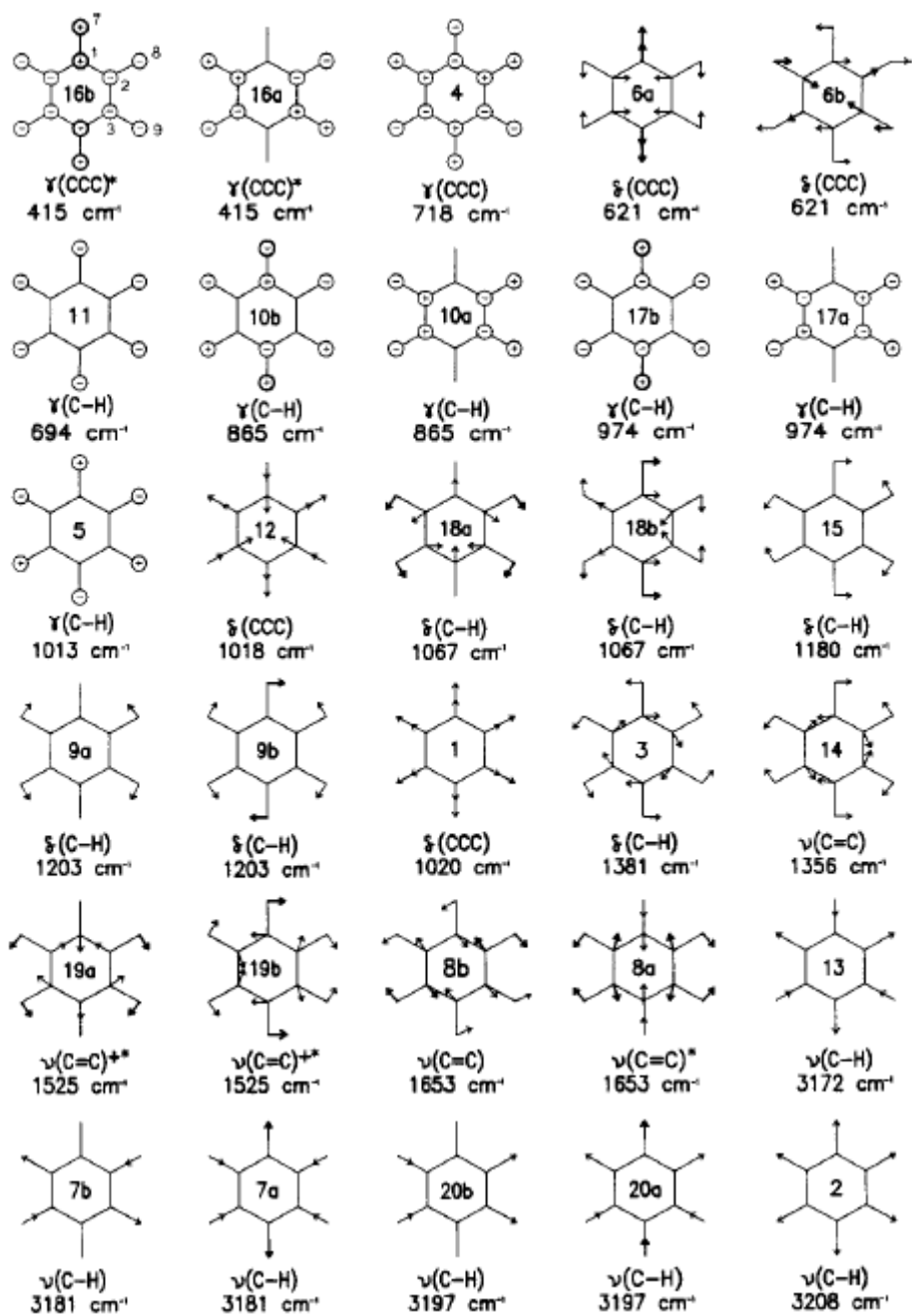
۳-۷ نتیجه گیری

پارامترهای هندسی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311G** نسبت به محاسبات در سطوح LANL2DZ و 6-31G** در توافق خوبی با نتایج داده‌های X-ray می‌باشند به همین دلیل از این مجموعه پایه برای مطالعه‌ی نظری اثر استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده در موقعیت پارای حلقه‌ی آنیلین بر پارامترهای هندسی، سطوح انرژی HOMO و LUMO، طیف UV-VIS و فرکانس‌های ارتعاشی IR محاسبه شده استفاده شد که نتایج نشان داد هر یک از گروه‌های الکترون دهنده و کشنده اثرهای متفاوتی بر ویژگی‌های ساختاری کمپلکس داشته‌اند به طوری که استخلاف‌های الکترون کشنده با افزایش طول پیوند Zn-N فرکانس‌های ارتعاشی حول فلز را کاهش و استخلاف‌های الکترون دهنده، این فرکانس‌ها را افزایش داده‌اند. استخلاف‌های الکترون دهنده باعث افزایش سطوح انرژی HOMO و LUMO شده و در طیف UV-VIS نیز باعث جا به جایی جذب به سمت طول موج‌های بلندتر شده‌اند که متناسب با این تغییرات ایجاد شده میزان کارایی هر یک از کمپلکس‌ها در OLEDها متفاوت شد که در این تحقیق از بین کمپلکس‌های مورد مطالعه، مشخص شد که کمپلکس $[Zn(sada)_2]$ کارایی بهتری در OLEDها خواهد داشت.

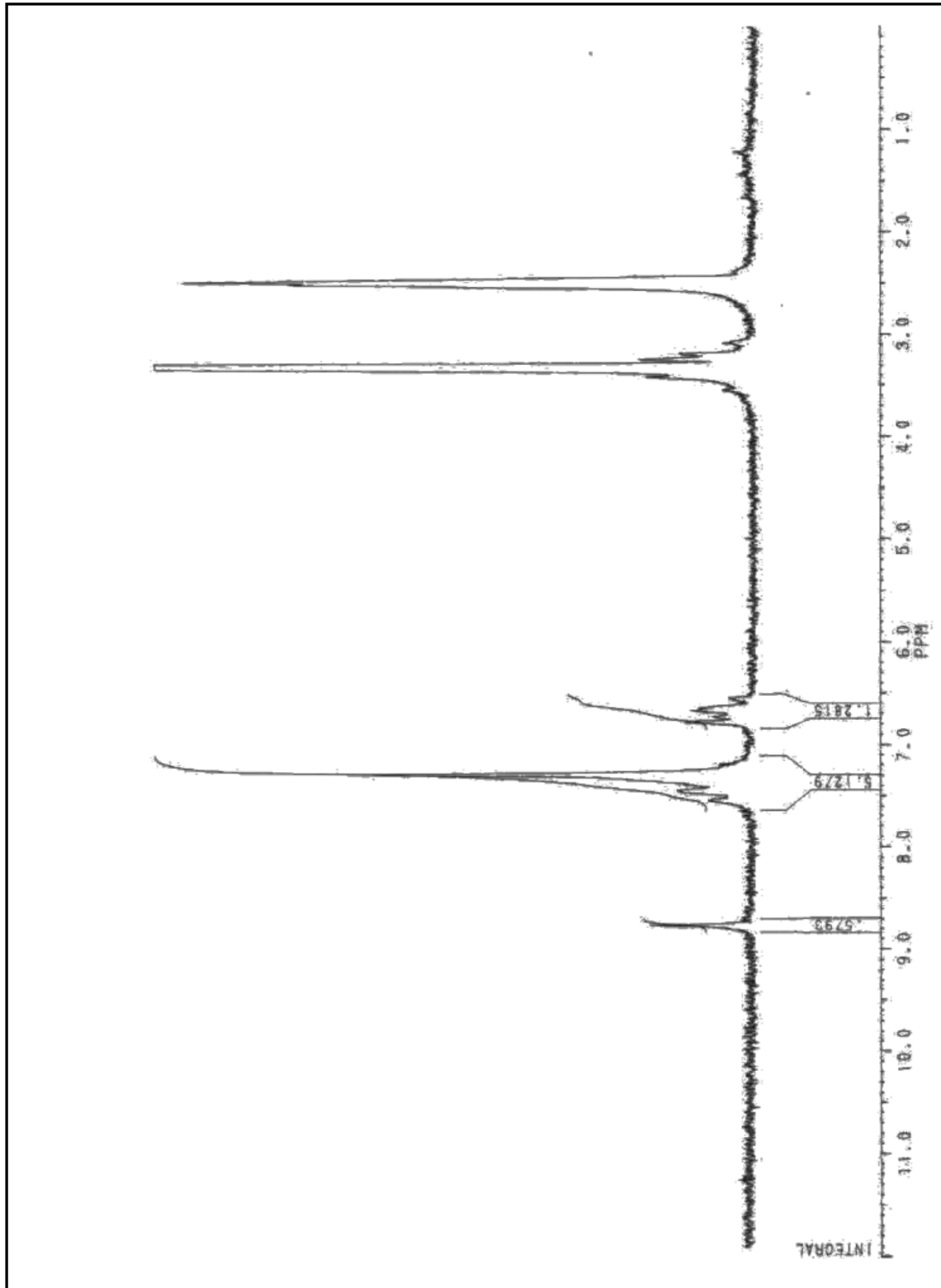
۳-۸ آینده نگری

- قرار دادن استخلاف در موقعیت پارای حلقه‌ی سالیسیل آلدهید
- انجام محاسبات با فلزات واسطه‌ی دیگر
- انجام محاسبات در محیط حلال و در مجموعه‌ی پایه‌های بالاتر

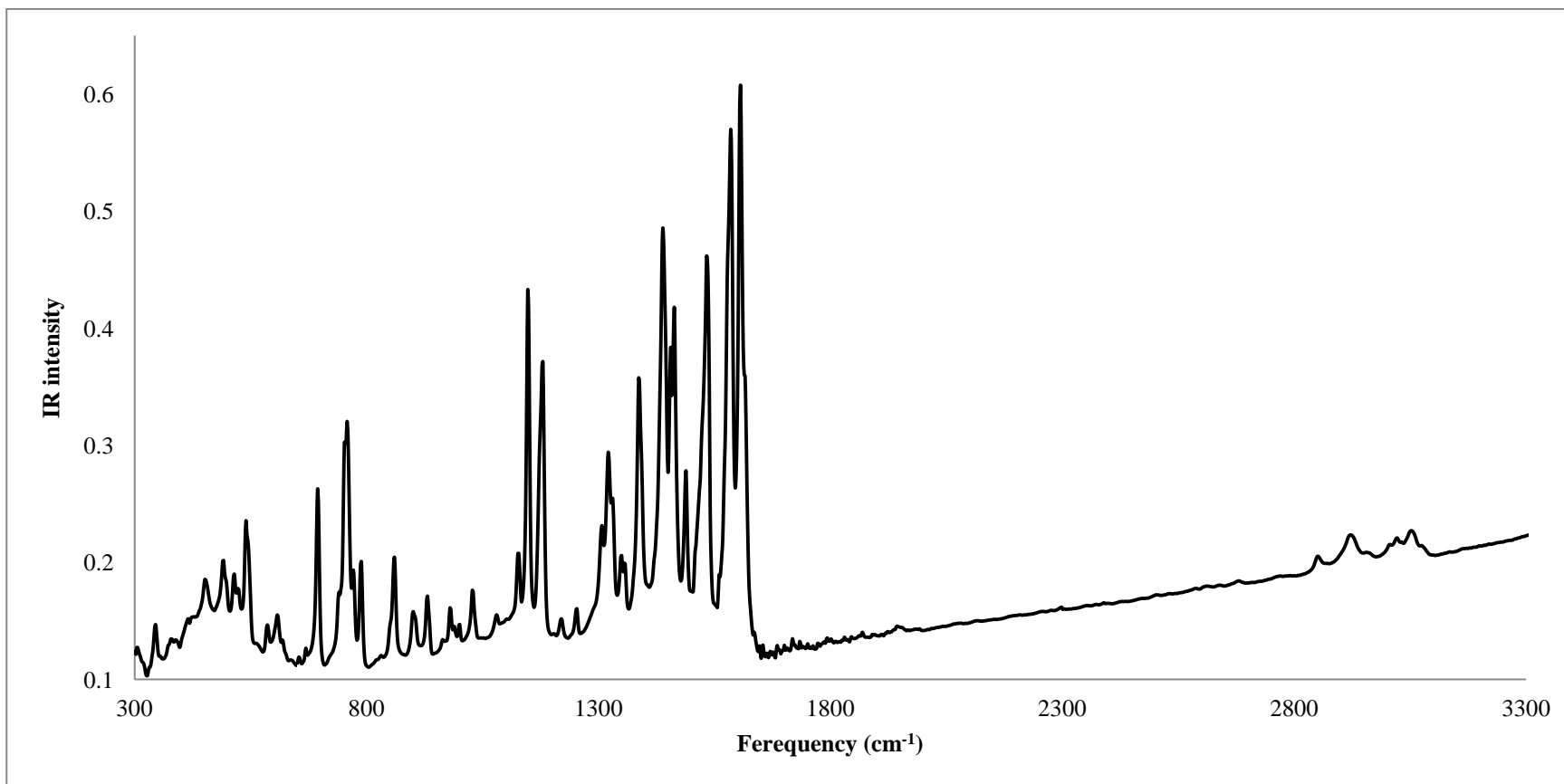
پیوست‌ها



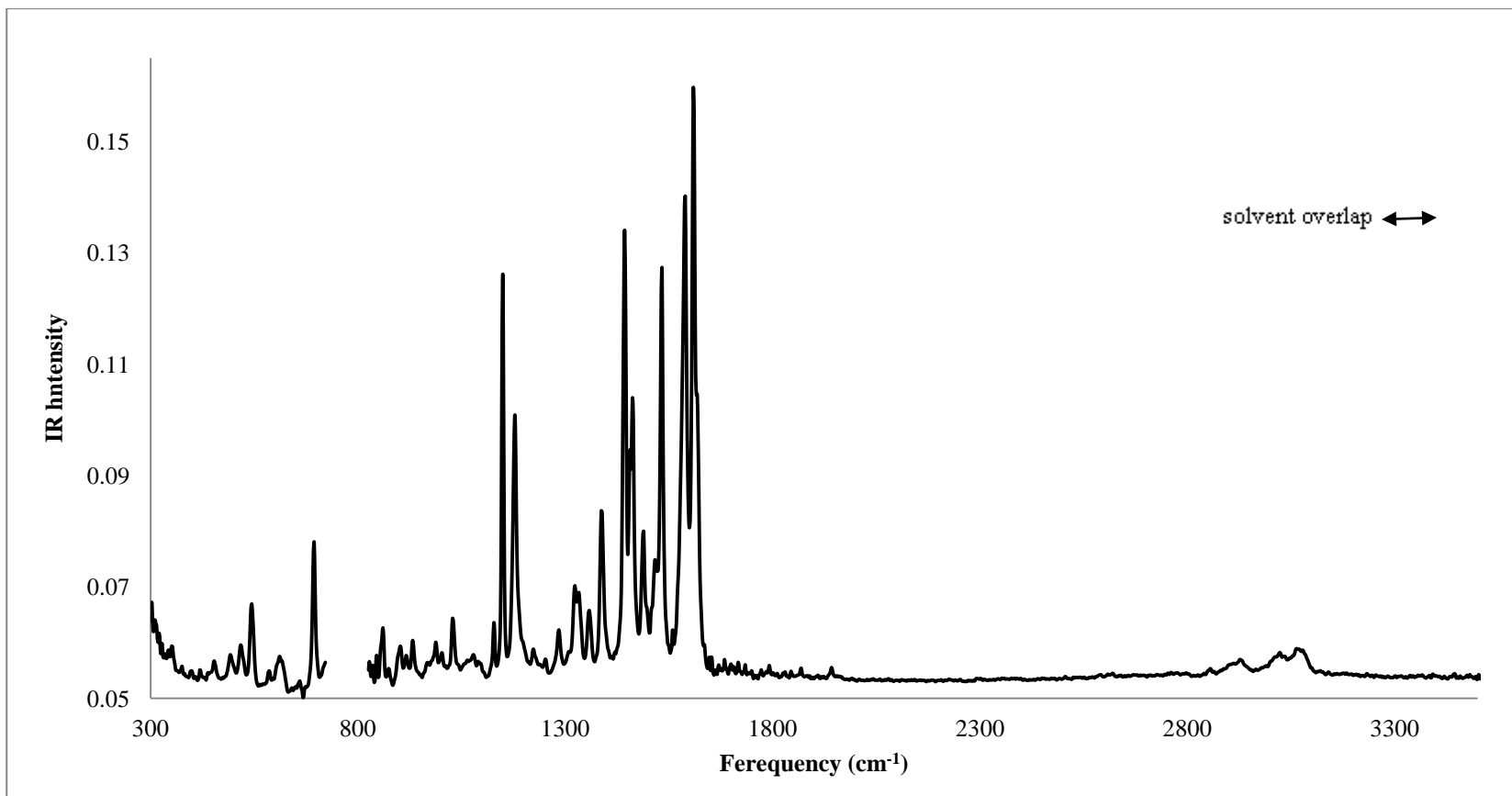
شکل (۳-۶) شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون [۶۸]. این فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-31G** گزارش شده است [۶۹].



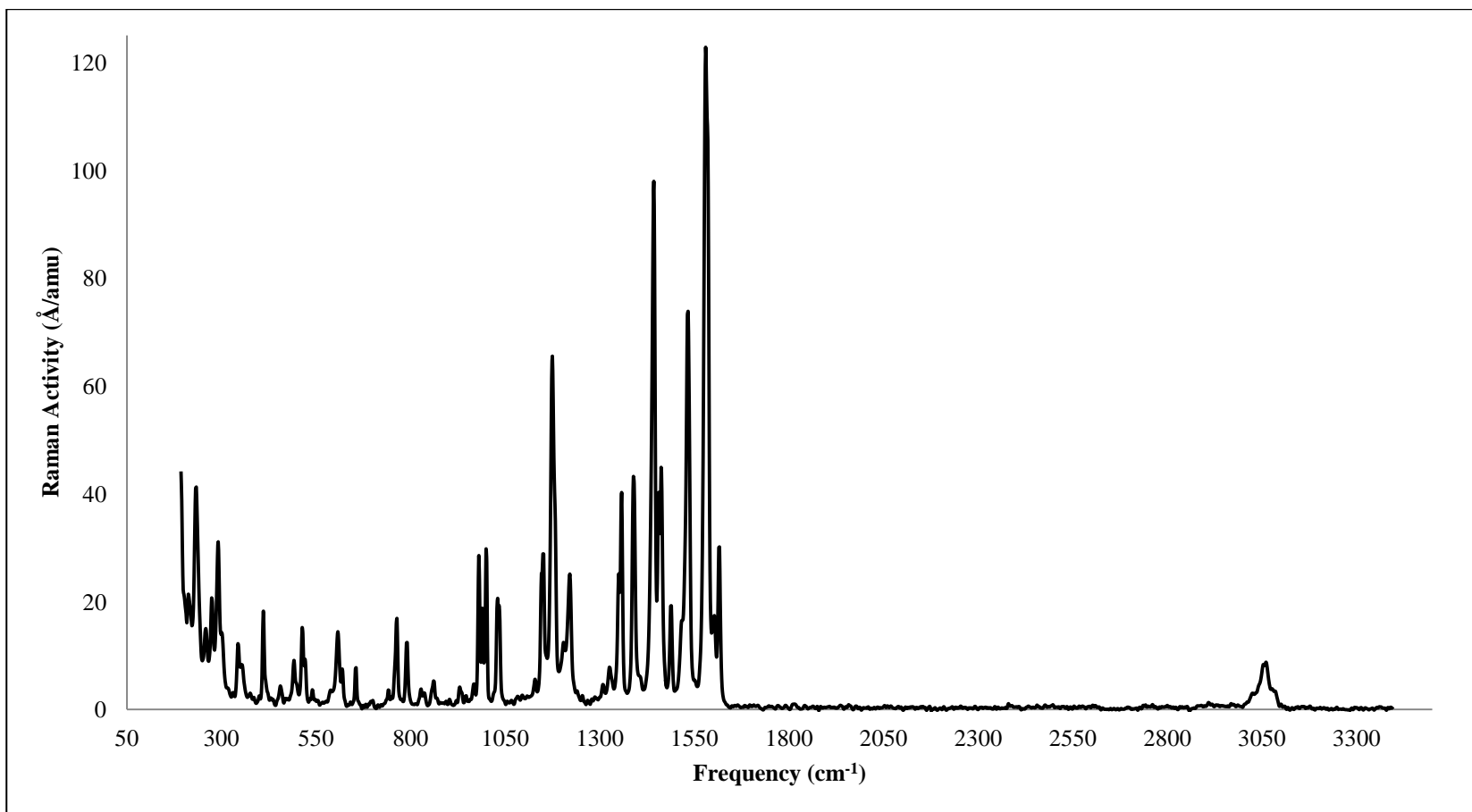
شکل (۷-۳) طیف تجزیه ^1H NMR کمپلکس $\text{Zn}(\text{saa})_2$ در DMSO



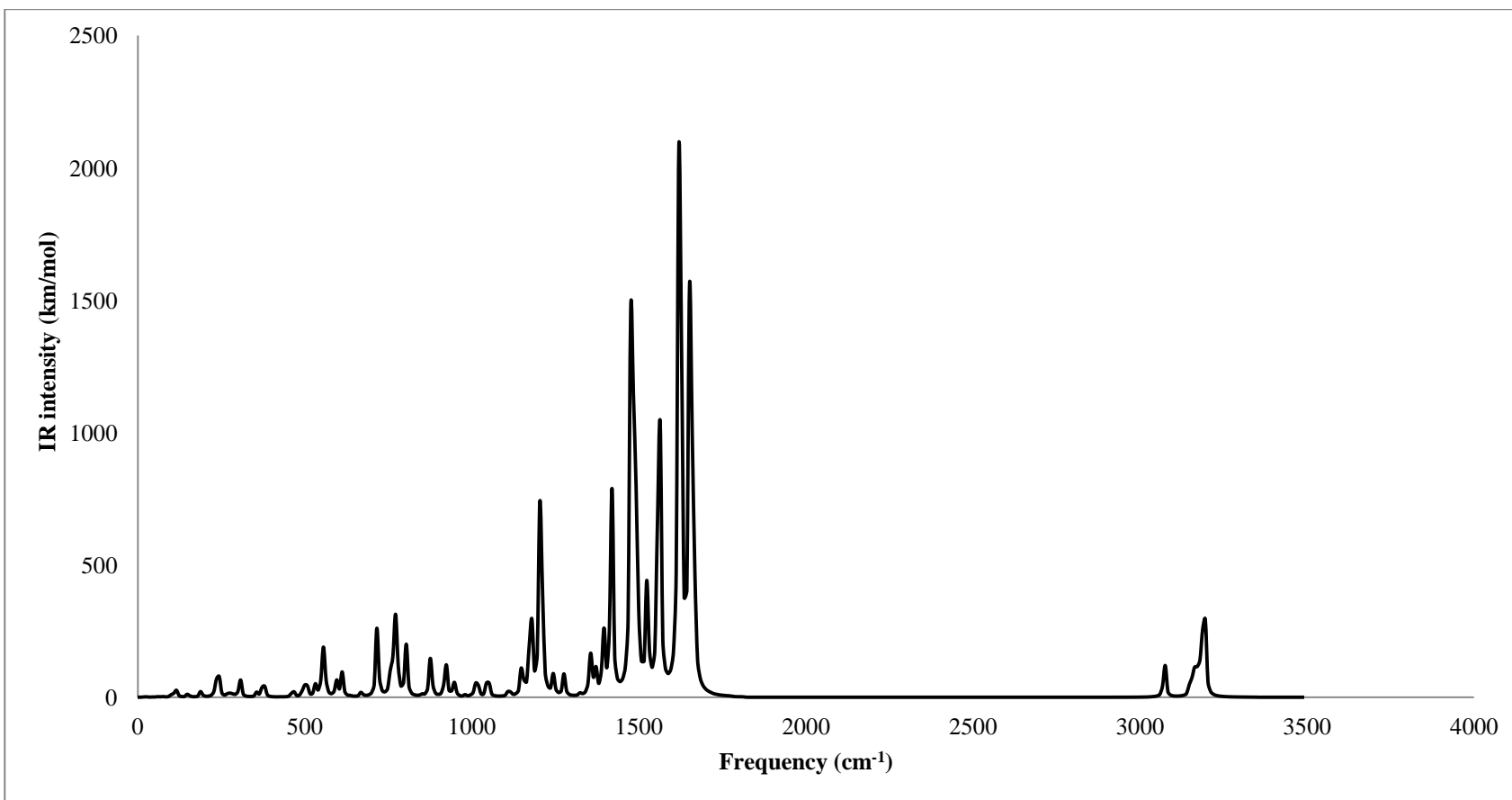
شکل (۸-۳) طیف تجربی مادون قرمز کمپلکس $Zn(saa)_2$ در فاز جامد



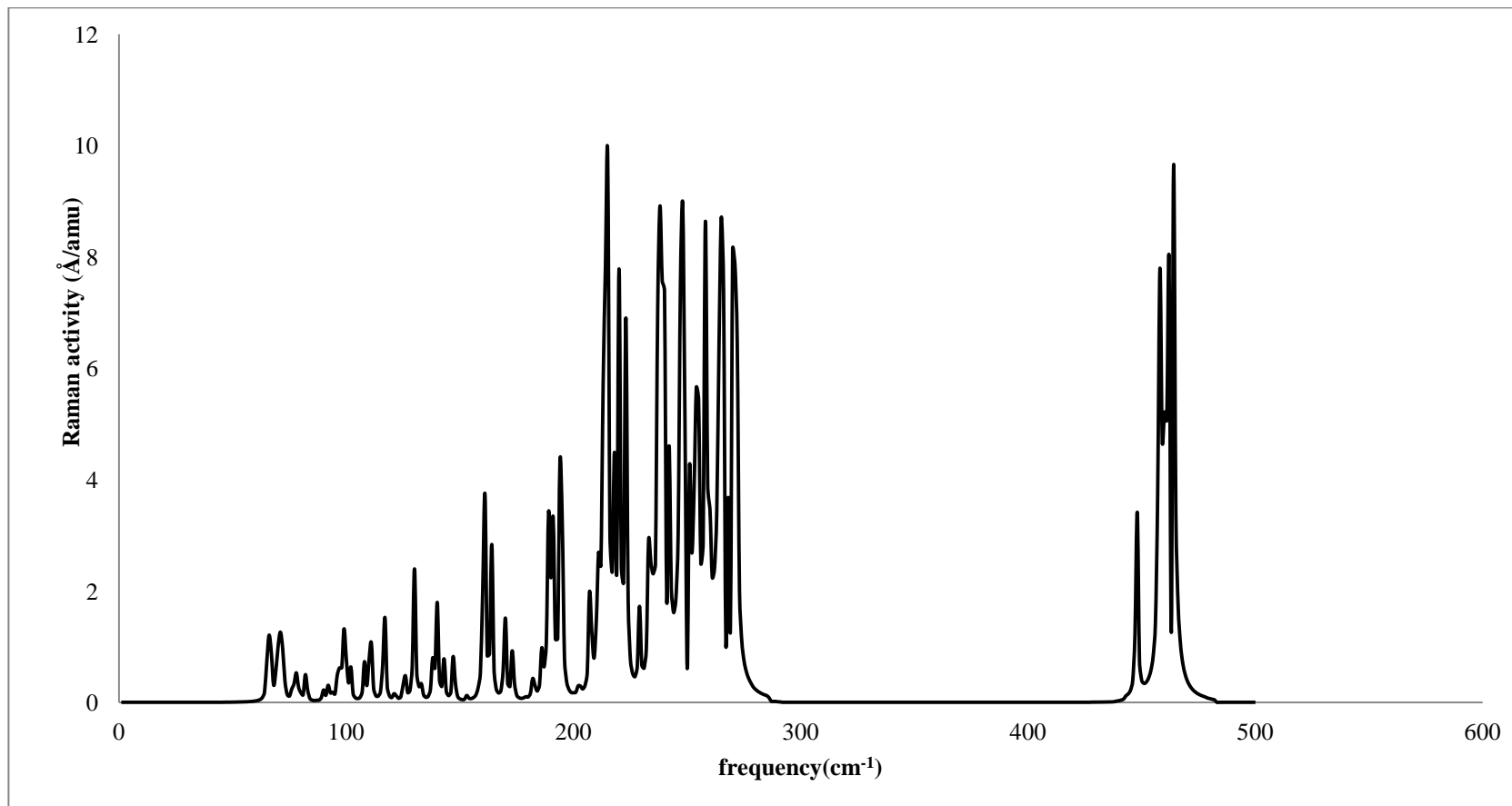
شکل (۳-۹) طیف تجربی مادون قرمز کمپلکس $Zn(saa)_2$ در حلال CCl_4



شکل (۱۰-۳) طیف تجربی رامان کمپلکس Zn(saa)₂



شکل (۳-۱۱) طیف مادون قرمز محاسباتی با روش B3LYP/6-311G**



شکل (۳-۱۲) طیف رامان کمپلکس Zn(saa)₂ محاسباتی با روش B3LYP/6-311G**

منابع

[1] P.W. Atkins, R. Friedman, " **Molecular Quantum Mechanics** ", 4th Ed, Oxford university press, New York (2005).

[2] P.W. Atkins, R. Friedman, " **A molecular Approach to physical change** ", 4th Ed, Oxford university press, New York (2008).

[۳]. ا. لواین، " **شیمی کوانتومی** "، جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپورغ و جلیلی س، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران (۱۳۸۴).

[4] P. Hohenberg, W. Kohn; **Phys. Rev**, 136B (1964) 864.

[5] W. Kohn, L.J. Sham; **Phys. Rev**, 140A (1965) 848.

[۶]. ا. لواین، " **شیمی کوانتومی** "، جلد دوم، ویرایش پنجم، اسلامپورغ و جلیلی س، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران (۱۳۸۴).

[۷]. ط. بخشی، پایان نامه کارشناسی ارشد " بررسی طیف ارتعاشی استیل استوناته‌های فلزات قلیایی خاکی با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی "، دانشگاه فردوسی مشهد.

[8] A.D. Becke; **Phys. Rev**, 38A (1988) 3098.

[9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; **Phys. Rev**, 37B (1988) 785.

[10] J.P. Perdew, " **Electronic Structure of Solids** ", 5th Ed, Akademie. Verlag, Berlin (1991).

[11] A.D. Becke; **J. Chem. Phys**, 104 (1996) 1040.

[12] L. Pauling, E.B. Wilson, " **Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry** ", 2nd Ed, Dover publications, New York (1963).

[13] R. Ahlrichs, P.R. Taylor; **J. Chem. Phys**, 78 (1981) 315.

[14] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sasaki, H. Tatewaki, " **Gaussian Basis Sets for Molecular Calculation** ", 7th Ed, Dover publications, Amsterdam (1984).

[15] T.H. Dunning, P.J. Hay, " **Modern Theoretical Chemistry** ", 60th Ed, Plenum Press, New York (1977).

[16] D. Feller, E.R. Davidson; **Chem. Rev**, 86 (1986) 681.

[17] D. Feller, E.R. Davidson, " **Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions** ", 2th Ed, Dover publications, New York (1990).

- [18] R. Poirier, R. Kari, I.G. Csizmadia, " **Handbook of Gaussian Basis Sets** " Elsevier Science, New York (1990).
- [20] M.M. Francel, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople; **J. Chem. Phys**, 77 (1982) 3654.
- [21] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Popel; **J. Chem. Phys**, 72 (1980) 650.
- [22] M.J. Frisch, J.A. Popel, J.S. Binkley; **J. Chem. Phys**, 80 (1984) 3265.
- [23] W.J. Heher, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Popel, " **Ab Initio Molecular Orbital Theory** ", 6th Ed, Plenum Press, New York(1986).
- [24] P.C. Donald, W. Rogers, " **Computational Chemistry Using the P.C.** ", 2nd Ed, VCH Publishers , New York (1990).
- [۲۵] س. لاله، پایان نامه کارشناسی ارشد، " ۱- ساختار و خواص طیفی تیوفنول‌ها و کمپلکس جیوه آن‌ها ۲- بررسی پیوند هیدروژنی در تترا استیل اتان (TAE) "، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [26] M.J. Frisch, I.N. Ragazos, M.A. Robb, H.B. Schlegel; **Chem. Phys. Lett**, 189 (1992) 524.
- [27] M.J. Frisch, J.A. Popel, J.S. Binkley; **J. Chem. Phys**, 80 (1984) 326.
- [28] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer; **J. Comp. Chem**, 4 (1983) 294.
- [29] J.E. Del Bene; **J. Comput. Chem**, 10 (1989) 603.
- [۳۰] ج. مایکل هولاس، " **طیف سنجی مولکولی** " م. حسن پور، ف. طیار، مرکز نشر دانشگاهی، تهران (۱۳۷۸).
- [31] P. Atkins, R. Freidman, " **Molecular Quantum Mechanics** " , 4th Ed, oxford university press, New York (2010).
- [32] D.A. Macquarie, J.D. Simon, " **physical Chemistry** ", 6th Ed, university science books, California (1997).
- [33] K.R. Dunbar, R.A. Heintz; **J. Inorg. Chem**, 45 (1997) 283.
- [۳۴] اف. کاتن، ج. ویلکسون، " **مبانی شیمی معدنی** " م. عابدینی، ی. فرهنگ، م. ارجمند، مرکز نشر دانشگاهی، تهران (۱۳۶۳).
- [۳۵] ا. سلیمانی، " **شیمی معدنی** " جلد اول، انتشارات نشر پژوهشی نوآوران شریف تهران (۱۳۸۹).
- [36] R. K. Jain, A.P. Mishra; **J. Curr. Chem. Lett**, 1 (2012) 163.
- [37] N. Raman, J. Dhavethuraja, A. Sakhtivel; **J.Chem. Sci**, 119 (2007) 303.

- [38] B. Singh, D. Adhikari; **J. Chem. Sci**, 2 (2012) 2277.
- [39] M. Dong zhou, S. Zang, E. Hevdtweck, F. Kuhn; **J. Org. Chem**, 693 (2008) 2473.
- [40] C. Ruckebusch, M. Sliwa, J. Rehault, P. Naumov, J.P. Huvenne, G. Buntinx; **J. Anal. Chem. Acta**, 642 (2008) 4.
- [41] O. Kotava, K. IyssenKo, A. Rogachev, S. Eliseeva, I. Fediyamin, L. Lepnev, L. Pandey, A. Burlov, A. Garnovski, A. Vitukhnovsky, M. Vander auweraer, N. Kuzmina; **J. Photochem and Photobio**, 218 (2011) 117.
- [42] K. Ogawa, J. Harada; **J.Mol. Struct**, 647 (2003) 211.
- [43] F. Robert, A. Naik, B.Y. Garcia; **J. Chem. Acta**, 380 (2012) 104.
- [44] a) Y. Eichen, J.M. Lehn, M. Scherl, D. Haarer, J. Fischer, A. DeCian, A. Corval, H. P. Trommsdorff; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl**, 34 (1995) 2530. (b) M.F. Goodman, **Nature**, 378 (1995) 237. (c) A. Douhal, S.K. Kim, A.H. Zewail, **Nature**, 378 (1995) 260. (d) L. Roderiguez-Santiago. M. Sodupe, A. Oliva, J. Bertran; **J. Am. Chem. Soc**, 121(1999) 8882. (e) A. Marcinek, J. Adamus, K. Huben, J. Gebicki, T.J. Bartczak, P. Bednarek, T. Bally; **J. Am. Chem. Soc**. 122 (2000) 437.
- [45] V. Vargas C; **J. Phys. Chem**, 108A (2004) 281.
- [46] Y. Wang, J.L. DuBois, B. Hedman, K.O. Hodgson; T.D.P. Stack; **Science**, 279 (1998) 564.
- [47] D.A. Atwood, M.J. Harvey; **Chem. Rev**, 10 (2001) 37.
- [48] N. Hoshino; **Coord. Chem. Rev**, 174 (1998) 77.
- [49] P.A. Vigato, S. Tamburini; **Coord. Chem. Rev**, 248 (2004)1717.
- [50] T. Xiao, X. Yexie, C. Binxue, W. Chunluo, L. Jiang, S. Cao; **J. Bio. Phys**, 91 (2008) 39.
- [51] A.D. Safin, M.G Babashkina, Y. Garcia; **J. R. Soc. Chem**,12 (2012) 1348.
- [52] J.M. Berg, Y.G. Shi; **J. Chem. Sci**, 271(1996)1081.
- [53] A. Osman, A. Aly, M. Ei-Mottaleb, G. Gouda; **Bull. Korean Chem. Soc** , 25 (2004) 19.
- [54] N.L.C. Domingues, A.C.S.S. Galvao, J.C. Rinaldi, A.W. Rinaldi; **J. Org. Chem**, 154 (2000) 5.
- [55] L.V. Gavali, P.P. Hankarep; **J. Phys. Sci**, 11 (2007) 147.

- [56] J. Iqbal, A. Tirmizi, F. Wattoo, M. Imran; **J. Mol. Biol**, 30 (2006) 12.
- [57] K. Chang, C. Huang, Y. liu, Y. Hu, P. Chou, Y. Chih; **J. R. Soc. Chem**, 62 (2004) 1731.
- [58] M.M. Ibrahim, H.M. Ali, M.A. Abdullah, P. Hassandarvish; **J. Mol. Struct**, 17(2012) 1249.
- [59] N. Kumar, P. Sharma, A. Parek; **J. Appl. Res. Stud**, 307 (2013) 2278.
- [60] S.A. Sadeek, M.S. Refat, S.M. Teleb; **J. Bull. Chem. Soc**, 18 (2004) 149.
- [61] A.A. Khandar, B. Shabani, F. Belaj, A. Bakhtiari; **J. Inorg. Chim. Acta**, 360 (2007) 3255.
- [62] D. Chatterjee, S. Mukherjee, A. Mitra; **J. Mol. Biol**, 154 (2000) 5.
- [63] N.G. Nadkari, K.V. Mangaonkar; **J. Chem. Soc**, 8 (2011) 11911.
- [64] L. Chen, J. Qiao, J. Xie, L. Duan, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu; **J. Inorg. Chim. Acta**, 362 (2009) 2327.
- [65] J. Xie, J. Qiao, L. Wang, J. Xie, Y. Qiu; **J. Inorg. Chim. Acta**, 358 (2005) 4451.
- [66] C.W. Tang, S.A. Vanslyke; **J. Phys. Lett**, 51 (1987) 913.
- [67] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. reven, N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox. "**Gaussian 09**", Inc.Wallingford CT, (2009).
- [68] Á. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, "**Gaussian**", Inc. 340 Quinnipiac Street Building 40, Wallingford, CT 06492 USA,(2003).
- [69] Y.Qian, S.Wen, H.Li, T.Long, L.Jun, F.Xing; **J. Inorg.chem**, 26(2010)1274.

- [70] E.B. Wilson; **Phys. Rev**, 45 (1934) 706.
- [71] G. Varsanyi, D. Sc, "**Vibrational Spectra of Benzene Derivatives**", 2nd Ed, Academic Press, New York and London (1960).
- [72] K. Paillous; **J. Chim. Phys**, 57 (1960) 581.
- [73] J. Palomar, J.L.G. DePaz, J. Catalám; **Chem. Phys**, 246 (1999) 167.
- [74] A. R. Katrizky, J.M. Lagowsk; **J. Chem. Soc**, 13 (1958) 4155.
- [75] N. Herzfeld, C.K. Ingold, H.G. Pool; **J. Chem. Soc**, 272 (1946) 316.
- [76] M.A. Palafox; **Int. J. Quant. Chem**, 77 (2000) 661.
- [77] N.L. Domingues, A.C.S. Galvao, J.C. Rinaldi; **J. Mol. Struct**, 8 (2008) 588.

Abstract:

In this thesis, have been attended to bis(salicylidene aniline) zinc(II) $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ complex, which is a complex of schiff bases. This complex is used mainly in organic light-emitting diodes (OLEDs). the molecular geometry and vibrational frequencies of $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ complex have been calculated by density functional theory (DFT) methods (B3LYP) using three basis sets 6-31G** and 6-311G** and LANL2DZ. The results of the optimized molecular structure are compared with the experimental X-ray structure. The optimized geometric parameters are described well by the 6-311G** basis set at B3LYP level. Vibrational frequencies were assigned and compared with the experimental values. The results indicate the difference between the observed and scaled wave number values is small. Then the influence of p-substituents in the aniline ring of $[\text{Zn}(\text{saa})_2]$ complex on structure parameters and spectra properties related to ligand bonds to Zn (II) are studied at B3LYP/6-311G**. These substituents include electron donating electron withdrawing groups such as $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CN}$, NO_2 and $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ groups. The research demonstrated that the electronegativity of the different substitution groups on the Schiff-base ligand can finely tune spectroscopic properties of the corresponding Zn complexes. The sequence of the electron donating ability of substitution groups $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{CN} > \text{NO}_2$ is in accordance with the height of the LUMO levels, increasing vibration frequencies of Zn-N, increasing red shift in UV-VIS spectrum. Following these changes, the performance of each of the complexes in OLEDs was different.

Keywords: Density functional theory (DFT), Salicylideneaniline zinc(II) complex, Geometrical parameters, Vibrational frequencies, HOMO and LUMO energies, UV-VIS spectrum.



Shahrood University of Thecnology

Faculty of Chemistry

Investigation of molecular structure and vibrational frequencies of some complex of N-salicylideneaniline derivatives with Zn(II) as organic light-emitting diodes

Faezeh Sarani

Supervisors:

Dr. Z. Moosavi

Advisor:

Dr. H. Nikoofard

February 2014

