

بررسی رزونانس و آنتی رزونانس در نانو خوشه‌های N_n ($n=4, 6, 8, 20$) به کمک QTAIM

جمشید نجف پور*، فرخ رویا نیکمرام، مریم کردی پیکانی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرری، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۴/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۵/۲۰

چکیده

از بین مواد پرانرژی خوشه‌های نیتروژنی با هدف سنتز آن‌ها موضوع جالبی در بیست سال گذشته بوده است. در این تحقیقات به مطالعه‌ی پایداری و تشکیل پیوند توجه زیادی شده است. در این مطالعه محاسبات شیمی کوانتومی بر روی نانو خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_n ($n=4, 6, 8, 20$)، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به روش B3LYP و سری پایه aug-cc-pVDZ گزارش شده است. از آنجائی که مکانیزم تجزیه به شدت وابسته به تشکیل پیوند است، لذا این مفهوم با نظریه جدید کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) بررسی شده است. نتایج آنالیز چگالی بار مولکولی حاصل از QTAIM با محاسبات نرمال مدهای ارتعاشی مقایسه شده است. این نظریه نشان می‌دهد که خواص ریاضی گراف مولکولی حاصل از آنالیز چگالی بار در همبستگی خوبی با نرمال مدهای ارتعاشی به دست آمده از محاسبات DFT هستند. لیکن روش‌های معمول مانند نظریه پیوند ظرفیت (VB) و آنالیز مرتبه پیوند مولیکن-لودین برای توصیف ساختار و پیوند به منظور بررسی رزونانس و آنتی رزونانس در این خوشه‌های نیتروژنی ناتوان می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: خوشه‌های نیتروژنی، QTAIM، رزونانس، آنتی رزونانس، ساختار، پیوند

۱. مقدمه

های نیتروژنی هستند که با نماد N_n نشان داده می‌شوند. با ظهور کامپیوتر و روش‌های ریاضی مناسب جهت حل معادله شرودینگر در مولکول‌ها، بررسی امکان وجود، مقدار پایداری و نحوه تجزیه شدن این خوشه‌ها از طریق تئوری امکان پذیر گشت. نکته جالب اینست که پایداری بنزن با فرمول $(CH)_6$ ، توجه محققین را به سمت مولکول N_6 معطوف داشت. در فرمول $(CH)_6$ ، واحد (CH) با هفت الکترون، با یک اتم N جانشین می‌گردد. (CH) و N، دارای

نیتروژن و ترکیبات آن به عنوان مواد ذخیره کننده انرژی مطرح می‌باشند. تبدیل این ترکیبات به مولکول پایدار N_2 ، مقدار بسیار قابل ملاحظه‌ای انرژی آزاد می‌کند، لذا جستجوی مولکول‌های حاوی نیتروژن که بتوانند به N_2 تجزیه شده و در عین حال پایداری سینتیکی و ترمودینامیکی مناسب (در شرایط محیط) داشته باشند از اهمیت فراوان برخوردار است. ساده‌ترین این نوع ترکیبات خوشه

* عهده دار مکاتبات: جمشید نجف پور

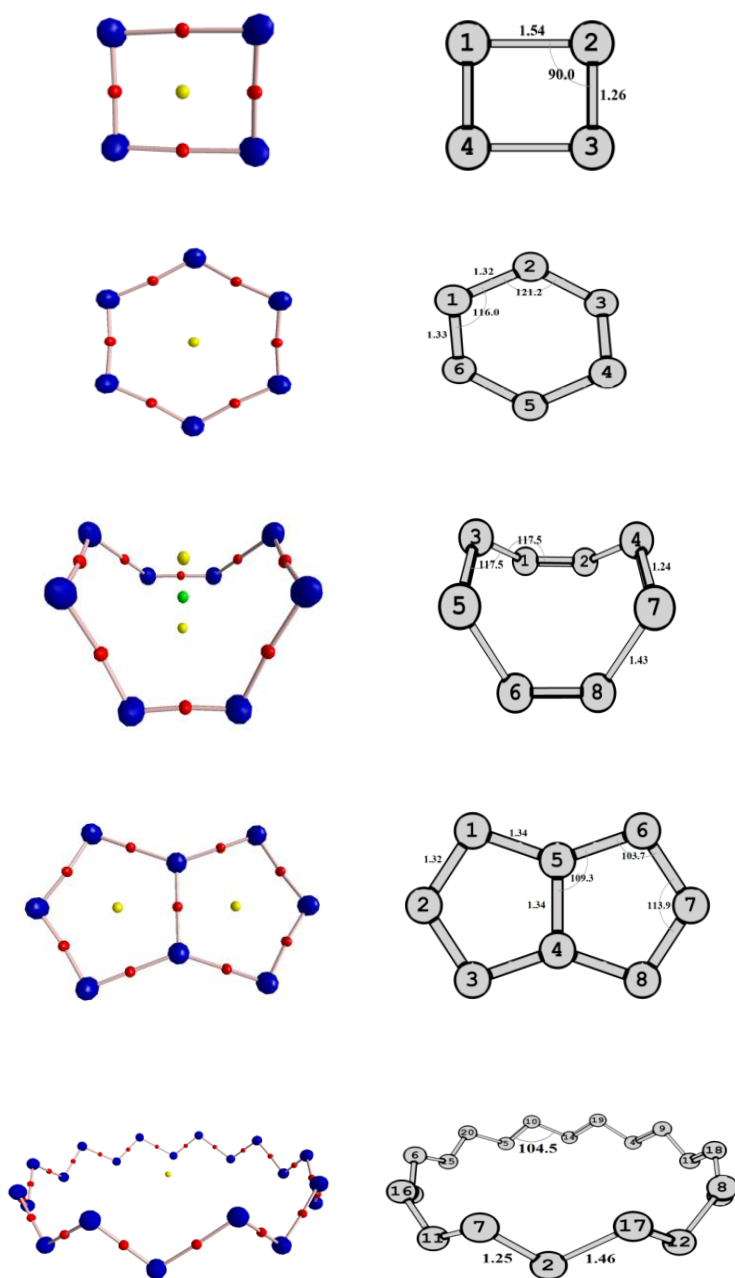
نشانی: تهران- دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری- دانشکده علوم- گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۲۶۴۵۸۶۳۴ پست الکترونیک: E-Mail: j.najafpour@gmail.com

Engelke سعی کرده با استفاده از مدل‌های کلاسیکی پیوند شیمیایی N-N در مولکول‌های N_۲ (سه گانه)، N_۲H_۲ (دو گانه) و N_۲H_۴ (یک گانه)، ماهیت پیوند شیمیایی را در این ساختارها توصیف کند. Engelke در سال ۱۹۹۲ محاسبات دقیقتری را بر سطح MP2/6-31G* روی ۶ ساختار از N_۶ گزارش کرد [۶]. ساختار جدیدی که مورد بررسی قرار گرفته، دی آزید می‌باشد. با انجام محاسبات فرکانس در این سطح تئوری وی مشخص کرد که ساختارهای (بنزن دوآر، بنزوالن و منشورمثلثی) مینیم و ساختارهای ترانس ۳،۳ بی‌سیکلوپروپیل و دی آزید، در سطح انرژی پتانسیل، حالت گذار (TS) می‌باشند. در این مقاله Engelke کاملاً مشخص کرده که سطح انرژی پتانسیل N_۶ به روش و الگوی مبنا بسیار وابسته است و محاسبات تئوری با وارد کردن همبستگی الکترونی باید انجام شود.

کوبان با فرمول C_۸H_۸ یا (CH)_۸ در سال ۱۹۶۴ سنتز [۷] و در سال ۱۹۸۵ انرژی Strain معادل با ۱۶۶ kcal/mol برای آن تعیین شد [۸]. لازم به توضیح است که این ترکیب تا ۲۰۰ °C پایدار می‌ماند [۹]. جانشین کردن هر CH با یک اتم N ترکیب N_۸ را ایجاد می‌کند که با توجه به جفت الکترون‌های غیر پیوندی آن حدس زده می‌شد که از کوبان ناپایدارتر بوده و به عنوان یک ماده پرنرژی مطرح باشد. تبدیل N_۸ (Oh) به ۴ مولکول N_۲ در سال ۱۹۹۲ توسط Engelke در سطوح محاسباتی RHF/STO-3G، RHF/4-31G* و RHF/4-31G* و همچنین در سطح MP_۲ برای اعمال همبستگی الکترونی مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. انرژی تبدیل N_۸ به ۴ مولکول N_۲، برابر با ۵۰±۵۳۰ kcal/mol توسط وی تخمین زده شد. در نهایت این مولکول به عنوان یک ماده منفجره بسیار قوی معرفی گشت. N_۸ در سال ۱۹۹۵ توسط Schaefer III مورد بررسی مجدد قرار گرفت [۱۱]. وی سه ساختار مینیم مکعبی، حلقه‌ای و بی‌سیکلو را در سطوح محاسباتی MP_۲ و CISD با کمک توابع DZP به دست آورد که به ترتیب انرژی کل هر یک از آن‌ها ۲۲۵، ۱۹۸ و ۳۵ کیلوکالری بر مول از سطح انرژی ۴ مولکول N_۲ بالاتر گزارش شدند. پیش از آن در سال ۱۹۹۲ گروه Bartlett سطح انرژی پتانسیل را برای مولکول‌های N_۴، N_۶ و N_۸ با روش‌های HF، MP_۲ و Coupled-Cluster مورد بررسی قرار داده بودند [۱۲]. در مقاله آن‌ها سه ساختار دیگر از N_۴ با تقارنهای

تعداد الکترون یکسان می‌باشند [۱]. به همین دلیل به N_۶، هگزآزاین نیز می‌گویند. مطالعه تجزیه مولکول شناخته شده P_۴ (فسفر سفید) در دمای بالا به P_۲، منجر به بررسی امکان وجود مولکول N_۴ و تبدیل آن به N_۲ شد. در سال ۱۹۷۲ با محاسبات HF/STO-3G ساختار چهار وجهی برای این مولکول به عنوان ساختار مینیم گزارش گردید [۲]. در ۱۹۷۴، محاسبات با HF/STO-3G double-ζ ساختار چهاروجهی آن تایید گشت، اما مسیر تبدیل N_۴ به N_۲ به خاطر مشخص نشدن مولکول حد واسط مناسب، به درستی روشن نشد [۳]. در سال ۱۹۹۰، Chesick و Francl با استفاده از ساختارهای به دست آمده از محاسبات HF/6-311G*، محاسبات را در سطوح محاسباتی MP2/6-311G* و MP2/6-311++G* و MP4SDQ، جهت وارد کردن اثر همبستگی دنبال کردند. طبق گزارش آن‌ها، N_۴ با تقارن T_d، ساختار مینیم و با تقارن D_{2d} واپیچیده، یک ساختار حالت گذار (TS) از خود نشان می‌دهد و انرژی آن به مقدار ۳۱۵ kcal/mol بالاتر از ساختار مینیم قرار دارد. بر اساس این محاسبات تبدیل N_۴ به N_۲، ۸۱۴ kcal/mol انرژی آزاد می‌کند [۴]. در سال ۱۹۸۳، Schaefer III در سطح HF و به کمک توابع DZ و DZ+P، یک ساختار مینیم با تقارن D_{6h} که فواصل N-N در آن ۱/۲۸۸ Å به دست آمده بود، برای N_۶ گزارش کرد [۱]. وی یک ساختار مسطح حالت گذار (TS) با فواصل N-N=۱/۱۷۸ Å و N-N=۱/۵۵۱ Å برای تبدیل N_۶ به ۳ مولکول N_۲ را نیز به دست آورد. سطح انرژی این TS، ۱۰/۳ kcal/mol بالاتر از ساختار مینیم گزارش شد. Schaefer III متذکر شد که وارد کردن اثر همبستگی، سطح انرژی تبدیل را کاهش می‌دهد. در سال ۱۹۸۹، Engelke در سطح انرژی پتانسیل (PES) مولکول N_۶، پنج ساختار بهینه در سطح HF/4-31G* گزارش کرد [۵]. این پنج ساختار به نام مترادف‌های بنزنی خودشان به نام‌های: بنزن، بنزن دوآر، بنزوالن، منشورمثلثی و ترانس ۳،۳ بی‌سیکلوپروپیل نامیده شدند. انرژی این ترکیبات نسبت به انرژی ۳ مولکول N_۲ به ترتیب: ۲۴۳، ۲۸۹، ۳۰۳، ۳۸۲ و ۲۸۶ کیلوکالری بر مول بالاتر گزارش شد. اثر همبستگی با محاسبه انرژی در سطح MP2/4-31G* روی ساختارهای فوق نشان داد که انرژی هر یک از آن‌ها نسبت به انرژی ۳ مولکول N_۲ به مقدار ۳۰ تا ۵۰ کیلوکالری بر مول، کاهش می‌یابد. در همین گزارش



شکل ۱- هندسه‌ی بهینه شده خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای در سطح محاسبات B3LYP/aug-cc-pVDZ و گراف‌های مولکولی آن‌ها در غالب (QTAIM) برای: (الف) N_6 (D_{2h})، (ب) N_6 (D_2)، (پ) N_8 (D_{2d})، (ت) N_8 (D_{2h}) و (ث) N_8 (C_{2v}) در گراف مولکولی نقاط قرمز نقاط بحرانی پیوند (BCPs)، نقاط زرد نقاط بحرانی حلقه (RCPs)، نقطه سبز نقطه بحرانی قفس (CCP) و خطوط نیز مسیرهای پیوند (BPs) می‌باشند.

Cs، C_{2v} و D_{2h} گزارش شده است. آن‌ها دریافتند که N_6 در تقارن D_{6h} در سطح HF ساختار مینیمم می‌باشد ولی در روش‌هایی که همبستگی الکترونی را وارد می‌کنند؛ این ساختار، یک ساختار Saddle از مرتبه دوم می‌شود.

مطالعات دقیقتر روی منابع مشخص کرد که آخرین محاسبات بسیار دقیق ab initio در سال ۲۰۰۴ توسط Bartlett با استفاده از روش CCSD(T) و توابع aug-cc-pVnZ روی PES خوشه‌های نیتروژنی تا N_{10} به صورت کامل انجام گرفته است که در این مورد یک منبع اطلاعاتی جامع به حساب می‌آید [۱۳]. در این سری مطالعات آنان نتایج CCSD(T) و نتایج حاصل از DFT را با هم مقایسه کرده‌اند. مشخص شده که نتایج محاسبات روی PES این خوشه‌ها در هر دو روش B3LYP (یکی از روش‌های DFT) و CCSD(T) با هم یکسان است. از آنجایی که روش‌های DFT برای وارد کردن همبستگی الکترونی روش‌های مقرون به صرفه (از لحاظ زمان محاسبات کامپیوتری) می‌باشند، لذا برای مطالعه PES خوشه‌های نیتروژنی بهترین کاندید محسوب می‌شوند. بر طبق گزارش آن‌ها ازین توابع aug-cc-pVnZ، توابع aug-cc-pVDZ به همراه روش B3LYP نتایجی در حد دقیقترین و پیچیده‌ترین روش‌های ab initio ایجاد کرده‌اند. لذا ما نیز در این تحقیق محاسبات را در سطح محاسباتی پیشنهاد شده توسط Bartlett انجام داده‌ایم.

گروه سجادی در سال ۲۰۰۸ [۱۴] به منظور بررسی پیوند و ساختار در خوشه‌های نیتروژنی N_6 و N_8 ، مولکول‌های N_4 چهار وجهی با تقارن T_d و N_6 مسطح مربعی با تقارن D_{2h} و نیز مولکول‌های N_6 منشور مثلثی با تقارن D_{3h} ، N_6 کتاب با تقارن C_2 ، N_6 خطی با تقارن C_{2h} و N_6 بنزنی غیر مسطح با تقارن D_2 را در سطح محاسباتی B3LYP/aug-cc-pVDZ توسط تئوری کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که این تئوری برای تعیین نوع و درجه پیوند مناسب بوده و روش مولیکن-لودین برای خوشه‌های نیتروژنی نتایجی معتبر حاصل نمی‌نماید. لذا در این مطالعه ضمن استفاده از تئوری QTAIM در خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_6 ، N_8 ، N_6 و N_8 (شکل ۱-۱) با بررسی پیوند و ساختار، وجود رزونانس و آنتی-رزونانس در آن‌ها بررسی می‌گردند.

۲. روش انجام محاسبه و محاسبات

نرم افزار AIM2000 [۱۸] استفاده شده است. نرم افزار AIM2000 نرم افزاری در زمینه‌ی نظریه کوانتومی اتم در مولکول بوده که برای تحلیل توابع موج و تعیین خواص پیوند و ساختار مولکول به کار می‌رود.

هندسه‌ی خوشه‌های نیتروژنی مورد مطالعه در این تحقیق یعنی N_4 ، N_6 و N_8 حلقه‌ای که در سطح محاسباتی ذکر شده بهینه شده‌اند، مطابق (شکل-۱) می‌باشند. مولکول N_4 دارای هندسه‌ی مسطح مربعی با تقارن D_{2h} ، مولکول N_6 دارای هندسه‌ی بنزنی غیر مسطح با تقارن D_2 و مولکول N_8 دارای هندسه حلقه‌ای غیر مسطح با تقارن D_{2d} می‌باشند. این مولکول‌ها با استفاده از QTAIM برای به‌دست آوردن مجموعه‌ی کامل نقاط بحرانی دانسیته الکترونی ($\nabla\rho = 0$) و مشخصات ریاضی آن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این حالت گراف مولکولی ساختارهای N_4 ، N_6 ، N_8 حلقه‌ای، N_8 دو حلقه‌ای و N_7 حلقه‌ای به صورت (شکل-۱) و خواص پیوندها در این مولکول‌ها مطابق (جدول ۱) به‌دست آمده

در این مقاله هندسه‌ی مولکول‌ها با نرم افزار Spartan'06 [۱۵] تهیه شده است. محاسبه برای بهینه نمودن هندسه مولکول با روش شیمی کوانتومی DFT با تابع هیبریدی B3LYP با نرم افزار WinGAMESS [۱۶] انجام شده است. برای انجام محاسبات از سری پایه aug-cc-pVDZ استفاده شده است. در انجام محاسبات شرایط محدودکننده‌ی ساختاری اعمال نشده است. برای مشخص شدن نقاط ایستا، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح نظریه ذکر شده بررسی شده‌اند (حالت کمینه بدون فرکانس موهومی است در حالی که حالت گذار دارای یک فرکانس موهومی می‌باشد). نرم افزارهای Spartan'06 و GAMESS از دسته نرم افزارهای شیمی محاسباتی اربیتال مولکولی ab initio و DFT می‌باشند که برای بهینه کردن هندسه‌ی مولکول به کار می‌رود. همچنین ارتباط فرکانس‌های ارتعاشی با هر یک از پیوندهای N-N به کمک نرم‌افزار ChemCraft [۱۷] به‌دقت بررسی شده است. همچنین برای مطالعه‌ی ساختار و پیوند در مولکول‌ها در این مقاله از

جدول ۱- خواص پیوند مولکول‌های N_4 ، N_6 و N_8 به روش B3LYP با سری پایه aug-cc-pVDZ

H _b	V _b	G _b	ε	1/4∇ ² ρ	ρ	ارتباط اتم‌ها	مولکول
-۰/۵۷۸	-۰/۸۶۰	۰/۲۸۲	۰/۲۹۹	-۰/۲۹۵	۰/۴۷۷	N2-N3، N1-N4	N_4 (D_{2h})
-۰/۲۲۸	-۰/۳۳۷	۰/۱۰۹	۰/۰۲۶	-۰/۱۱۹	۰/۲۶۳	N3-N4، N1-N2	
-۰/۴۲۹	-۰/۶۵۳	۰/۲۲۴	۰/۰۹۰	-۰/۲۰۴	۰/۳۹۷	N4-N5، N5-N6، N4-N5، N2-N3، N1-N2	N_6 (D_2)
-۰/۴۲۶	-۰/۶۴۳	۰/۲۱۷	۰/۰۷۰	-۰/۲۱۰	۰/۳۹۶	N1-N6، N3-N4	
-۰/۵۵۸	-۰/۸۶۱	۰/۳۰۳	۰/۲۱۰	-۰/۲۵۵	۰/۴۶۷	N4-N7، N3-N5، N1-N2، N6-N8	N_8 (D_{2d})
-۰/۲۹۹	-۰/۴۵۶	۰/۱۵۷	۰/۰۱۶	-۰/۱۴۳	۰/۳۱۶	N7-N8، N2-N4، N1-N3، N5-N6	
-۰/۴۳۱	-۰/۶۴۹	۰/۲۱۸	۰/۱۶۸	-۰/۲۰۵	۰/۳۹۶	N7-N8، N1-N2	N_8 (D_{2h})
-۰/۴۲۷	-۰/۶۴۹	۰/۲۲۲	۰/۱۶۸	-۰/۲۰۵	۰/۳۹۶	N6-N7، N2-N3	
-۰/۴۰۳	-۰/۶۲۹	۰/۲۲۶	۰/۱۵۸	-۰/۱۷۶	۰/۳۷۵	N5-N6، N3-N4	
-۰/۴۰۲	-۰/۶۲۸	۰/۲۲۶	۰/۱۵۸	-۰/۱۷۶	۰/۳۷۵	N4-N8، N1-N5	
-۰/۴۱۵	-۰/۶۳۳	۰/۲۱۸	۰/۲۵۰	-۰/۱۹۸	۰/۳۹۲	N4-N5	
۰/۲۹۰	-۰/۸۷۵	-۰/۵۸۵	۱/۸۱	-۰/۲۹۶	۱/۴۸۲	N2-N7، N1-N6	γ_0 (D_6)
			۰	۰	۰	N14-N19، N13-N18، N5-N10، N4-N9، N3-N8، N12-N17، N11-N16، N15-N20	
۰/۱۴۰	-۰/۴۱۷	-۰/۲۷۷	۰/۰۱۰	-۰/۱۳۷	۰/۲۹۹	N8-N12، N7-N11، N10-N14، N9-N13، N1-N16، N6-N15، N3-N18، N2-N17، N5-N20، N4-N19	N

تمامی اطلاعات بر حسب واحد اتمی (a.u) می‌باشد.

۳. هندسه، ساختار و پیوند شیمیایی

دو واژه مهم در شیمی که در بسیاری از موارد به جای هم به کار می‌روند عبارتند از: هندسه (آرایش فضایی) و ساختار. آنچه که از محاسبات مکانیک کوانتومی به دست می‌آید، آرایش فضایی هسته‌ها است، اما اطلاعات شیمیایی در غالب مفهومی به نام ساختار ارائه می‌گردند. این اطلاعات در حله اول مفهوم بنیادی پیوند شیمیایی را می‌رسانند. این کار یا توسط نتایج تجربی و در نبود آن‌ها توسط مدل‌های مختلف مولکولی انجام می‌شود. تنها مدل شناخته شده که به روش حل معادله شرودینگر بستگی نداشته و به صورت مستقل می‌تواند ساختار مولکولی را به کمک توزیع بار الکترونی که از تئوری یا تجربه به دست می‌آید ارائه نماید، تئوری QTAIM است. ساختار مولکولی توسط گراف مولکولی نمایش داده می‌شود. گراف مولکولی شامل نقاط بحرانی پیوند (BCPs) و مسیرهای پیوند (MGs) مربوطه می‌باشد. با داشتن آن به راحتی و بدون در نظر گرفتن فاصله هسته‌ها می‌توان نشان داد که نحوه اتصال اتم‌ها در مولکول چگونه‌اند.

از آنجایی که وجود BCP نشان‌دهنده وجود پیوند شیمیایی بین هر جفت از هسته‌ها می‌باشد، لذا طبقه‌بندی انواع پیوند شیمیایی با توجه به خواص ریاضی این نقطه‌ی خاص انجام می‌گیرد. به طور کلی ρ_b ، $\nabla^2\rho$ (لاپلاسیان) و ε مختصات ریاضی اساسی هر BCP هستند. ρ_b مقدار دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه‌ی BCP، H_b دانسیته‌ی انرژی کل (مجموع G_b دانسیته‌ی انرژی سینتیک و V_b دانسیته‌ی انرژی پتانسیل الکترونی) $\nabla^2\rho$ مقدار لاپلاسیان دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه BCP و ε مقدار خروج از حالت بیضوی دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه BCP را نشان می‌دهد [۱۹].

ε به صورت $(\lambda_1/\lambda_2)^{-1}$ تعریف می‌شود و مقدار آن بین صفر تا بی‌نهایت تغییر می‌کند، λ_1 ، λ_2 و λ_3 مقادیر ویژه‌ی ماتریس هسیان مربوط به $\nabla^2\rho$ می‌باشند که به آن‌ها تقعر نیز می‌گویند. به طور قرارداد همواره $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ است. ε برای پیوندهای استوانه‌ای که به عنوان مثال در مولکول‌های دو اتمی وجود دارند، برابر صفر است. این امر نشان می‌دهد که سطح مقطع ابر الکترونی در نقطه BCP به شکل دایره‌ای است. به طور کلی بر اساس علامت $\nabla^2\rho$ و H_b پیوندهای شیمیایی در غالب تئوری AIM یا به عبارت دقیقتر QTAIM به دو دسته بزرگ تقسیم می‌شوند:

(الف) برهم کنش اشتراکی که با $\nabla^2\rho < 0$ مشخص می‌شود و نشان می‌دهد بار الکترونی بیشتر در بین محوطه‌های اتمی متمرکز است. این نوع پیوند با $H_b < 0$ مشخص می‌شود.

(ب) برهم کنش closed shell که با $\nabla^2\rho > 0$ مشخص می‌شوند که نشان می‌دهد بار الکترونی بیشتر در محوطه‌های اتمی متمرکز است تا در بین اتم‌ها. این پیوند با $H_b < 0$ نیز مشخص می‌شود.

گرچه بر اساس مفاهیم شیمی کلاسیکی هر یک از شاخه‌های اصلی نام برده شده خود به زیر شاخه‌های دیگر تقسیم می‌شوند، اما موارد بسیار زیادی گزارش شده‌اند که در چنین تقسیم بندی قرار نمی‌گیرد [۲۰]. لذا تقسیم بندی فوق بر طبق ایده‌های کلاسیکی رد شده است. بنابراین اساس درک و تقسیم بندی پیوند شیمیایی در QTAIM به طور کل با مفاهیم کلاسیکی تفاوت بسیار دارد. هر چند به نظر می‌رسد، در بسیاری از موارد هم تطابق مناسبی بین آن‌ها وجود دارد. بدون در نظر گرفتن مطالب فوق می‌توان تقسیم بندی زیر را به کار گرفت.

پیوند اشتراکی خالص: این نوع پیوند با $\nabla^2\rho < 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-1} a.u. به همراه بار الکترونی مساوی صفر هر اتم مشخص می‌شود.

پیوند اشتراکی قطبی: این نوع پیوند با $\nabla^2\rho < 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-1} a.u. به همراه بار الکترونی نامساوی هر اتم مشخص می‌شود.

پیوند یونی: این نوع پیوند با $\nabla^2\rho < 0$ و مقدار ρ_b در حدود a.u. 10^{-2} به همراه تفاوت زیاد بار الکترونی هر اتم مشخص می‌شود.

پیوند واندروالسی: این نوع پیوند با $\nabla^2\rho < 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-3} a.u. به همراه بار الکترونی بسیار اندک در داخل محوطه هر اتم مشخص می‌شود.

۴. تجزیه و تحلیل نتایج

خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_4 ، N_6 و N_8 مطابق (جدول - ۱) دارای $\nabla^2\rho < 0$ و $H_b < 0$ می‌باشند، لذا دارای پیوند اشتراکی بوده و چون ρ_b آن‌ها در حد 10^{-1} a.u. می‌باشد، لذا نوع پیوند در آن‌ها از نوع پیوند اشتراکی کوالانسی می‌باشد. در پیوندهای یک گانه و سه گانه (پیوندهای استوانه‌ای) ε تقریباً نزدیک به صفر است به عبارت دیگر ε برای پیوندهایی با تقارن استوانه‌ای که به عنوان

به کمک (جدول ۲) برای خوشه‌های نیتروژنی می‌توان ضرائب A و B را به ترتیب برابر ۲/۷۳۸ و ۰/۲۵۲۹ به دست آوریم. در این جدول ρ_b مقدار دانسیته الکترونی در نقطه‌ی BCP در پیوندهای N-N در مورد گونه‌های N_2 ، $trans-N_2H_2$ ، N_2H_4 است که در آن‌ها مرتبه پیوند به صورت کلاسیکی کاملاً مشخص و به ترتیب برابر ۱، ۲ و ۳ می‌باشند.

جهت کامل کردن بحث، مرتبه‌های پیوند را بر اساس آنالیز مرتبه پیوند مولیکن-لودین حاصل از محاسبات ab initio و نیز مرتبه پیوند حاصل از تئوری AIM بر اساس معادله [0.2529- $n = \exp[2.738(\rho_b)$ به همراه فرکانس‌های ارتعاشی به دست آمده از محاسبات را برای خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_4 ، N_6 و N_8 و N_2 در (جدول ۳) ارائه می‌دهیم تا ثابت کنیم که تا چه حد معادله (۱) می‌تواند در پیش‌گویی مرتبه پیوند مفید باشد. اکثر فرکانس‌های ارتعاشی صرفاً محدود به حرکت ارتعاشی دو هسته نبوده ولی سهم حرکت ارتعاشی هر جفت از اتم‌ها قابل تشخیص بودند. محدوده فرکانس‌های کششی اختصاصی برای N-N در مولکول N_2H_4 ، $N=N$ در مولکول $trans-N_2H_2$ و $N \equiv N$ در مولکول N_2 به ترتیب برابر 1112 cm^{-1} ، 1655 cm^{-1} و 2442 cm^{-1} به دست آمده‌اند.

مثال در مولکول N_2 وجود دارند، برابر صفر است. در حالی که در پیوندهای دوگانه (پیوندهایی با تقارن غیر استوانه‌ای) در مولکول‌های $N_4 (D_{2d})$ و $N_6 (D_{2h})$ ، این عدد بزرگتر می‌شود. مثلاً در پیوند N5-N6 در مولکول $N_8 (D_{2d})$ ، $\epsilon = 0/016$ می‌باشد که نزدیک به صفر است و نشان دهنده‌ی پیوند یگانه می‌باشد، لیکن در همین مولکول در پیوند N6-N8، وجود $\epsilon = 0/210$ نشان دهنده‌ی پیوند دوگانه است (جدول ۱-).

مرتبه پیوند ابزاری جهت مقایسه پیوندهای شیمیایی در مولکول‌های مختلف نسبت به پیوندهای شیمیایی در مولکول‌های استاندارد است. پیوند شیمیایی در این مولکول‌ها به رسم سنت دیرینه شیمی، باید با مدل لوئیس منطبق باشد. حال که با روش کوانتومی AIM پیوند شیمیایی را مشخص کردیم، مطلوب خواهد بود که مقایسه ذکر شده رانیز انجام دهیم. به معادله زیر توجه کنید:

$$n = \exp [A (\rho_b - B)] \quad (1)$$

به کمک معادله‌ی (۱) می‌توانیم مرتبه‌ی پیوند را بر اساس میزان چگالی بار در نقطه‌ی بحرانی پیوند به دست آوریم. در این معادله n مرتبه پیوند، ρ_b مقدار دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند (BCP) و A و B ثابت‌های معادله هستند. ابتدا به کمک گونه‌هایی که مرتبه پیوند اشتراکی آن‌ها به صورت کلاسیکی کاملاً مشخص است، این ثابت‌ها را با داشتن دانسیته الکترونی (ρ_b) در نقطه‌ی بحرانی پیوند پیدا می‌کنیم. سپس برای تمامی پیوندهای دیگر مرتبه پیوند را با معادله‌ای که به این روش حاصل شده به دست می‌آوریم.

جدول ۲- رابطه مرتبه پیوند و دانسیته الکترونی در سطح محاسبات B3LYP/aug-cc-pVDZ برای گونه‌های استاندارد.

گونه	ρ_b (a.u.)	مرتبه پیوند
N_2H_4	۰/۳۰۱۰۱	۱
N_2H_2-T	۰/۴۷۳۸۵	۲
N_2	۰/۶۶۰۰۵	۳

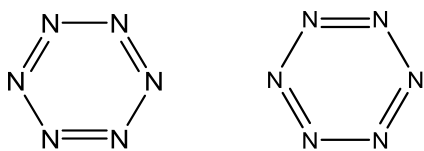
جدول ۳- مقایسه رابطه بین فاصله هسته‌ها، مرتبه پیوند بر اساس روش مولیکن-لودین و تئوری AIM و فرکانس‌های ارتعاشی.

فرکانس ارتعاشی (cm^{-1})	مرتبه پیوند بر اساس نظریه AIM	مرتبه پیوند بر اساس مولیکن-لودین	فاصله بین هسته‌ها (A°)	ارتباط اتم‌ها	مولکول
۱۶۷۶	۱،۸۵	۱،۰۳	۱،۲۶	N1-N4, N2-N3	$N_4 (D_{2h})$
۹۸۷	۱،۰۳	۰،۴۹	۱،۵۴	N1-N2, N3-N4	
۱۳۶۰، ۱۱۶۷	۱،۴۸	۰،۶۶	۱،۳۲	N2-N3, N4-N5, N1-N2, N5-N6, N4-N5	$N_6 (D_2)$
۱۱۶۷	۱،۴۸	۰،۵۱	۱،۳۳	N3-N4, N1-N6	

ادامه جدول ۳.

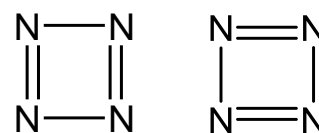
۱۶۰۴، ۱۵۳۸، ۱۵۳۳	۱،۸۰	۰،۲۲	۱،۲۴	N6-N8، N1-N2، N3-N5، N4-N7	N _h (D _{2d})
۷۰۹	۱،۱۹	۰،۲۸	۱،۴۳	N5-N6، N1-N3، N2-N4، N7-N8	
۱۱۰۹ و ۱۱۷۰	۱،۴۸	۰،۵۳	۱،۳۱	N1-N2، N7-N8، N2-N3، N6-N7	N _h (D _{2h})
۱۳۹۳	۱،۴۰	۰،۵۴	۱،۲۶	N3-N4، N5-N6، N1-N5، N4-N8	
۱۲۹۸	۱،۴۶	۱،۲۲	۱،۲۲	N4-N5	N _h (D _o)
۱۶۰۶، ۱۵۶۲، ۱۵۲۵	۱،۸۷	۱،۰۴	۱،۲۵	N1-N6، N2-N7، N3-N8، N4-N9، N5-N10، N13-N18، N14-N19، N15-N20، N11-N16، N12-N17	
۸۸۷	۱،۰۷	۰،۵۳	۱،۴۶	N7-N11، N8-N12، N9-N13، N10-N14، N6-N15، N1-N16، N2-N17، N3-N18، N4-N19، N5-N20	

یک گونه آنتی رزونانس است و نقص مدل‌های کلاسیکی کاملاً مشخص است. فرکانس ارتعاشی این پیوندها در 987 و 1676 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مرتبه پیوند یک گانه و دو گانه را اثبات می‌نماید (جدول ۳). طبق مدل پیوند ظرفیت دو ساختار رزونانسی زیر را برای $N_6 (D_2)$ می‌توان رسم نمود.



از دیدگاه کلاسیکی رزونانس پیش بینی می‌کند که فواصل N-N باید مساوی باشد لذا ساختارهای رزونانسی را با مرتبه پیوند ۱/۵ برای آن تایید می‌کند. محاسبات DFT در این ساختار طول‌های پیوند را 1.32 \AA نشان می‌دهد و QTAIM مرتبه پیوند را 1.48 نشان می‌دهد و ϵ این مولکول دارای مقادیر 0.090 و 0.070 هستند که نه آن قدر به صفر نزدیک می‌باشند که نشان دهنده پیوند یک گانه بوده و نه آن قدر بزرگ که وجود پیوند دو گانه را اثبات نمایند. این نتیجه ثابت می‌کند که نیروهای کنترل کننده ساختار

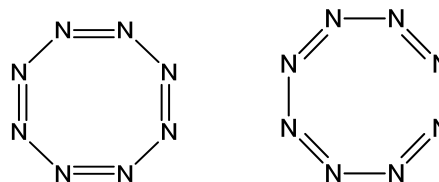
حال به بررسی ساختار و پیوند شیمیایی با نظریه پیوند ظرفیت (VB)، روش مولیکن-لودین، آنالیز QTAIM و فرکانس ارتعاشی می‌پردازیم. طبق مدل پیوند ظرفیت دو ساختار رزونانسی زیر را برای $N_6 (D_2h)$ می‌توان رسم نمود.



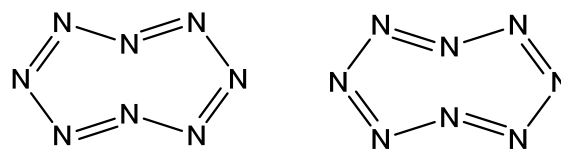
از دیدگاه کلاسیکی رزونانس پیش بینی می‌کند که فواصل N-N باید مساوی باشد، لذا ساختارهای رزونانسی مسطح مربعی را با مرتبه پیوند ۱/۵ برای آن پیش‌بینی می‌نماید. محاسبات DFT ساختار مستطیلی (شکل ۱-۱) را تایید و QTAIM (جدول ۳) مرتبه پیوند را 1.03 و 1.85 نشان می‌دهد. ϵ پیوندهای این مولکول به ترتیب 0.026 و 0.299 است که به ترتیب وجود پیوندهای یک گانه و دو گانه را در این مولکول تایید می‌نمایند. در این حالت ثابت می‌شود که نیروهای کنترل کننده ساختار مولکول به صورتی که در مدل‌های کلاسیکی پیش بینی می‌شود، نیست. این مولکول

ساختار کلاسیکی که پیوند بین N_4 و N_5 (جدول-۳) را پیش گویی کند، وجود ندارد. رزونانس پیش بینی می کند که به جز فاصله N_5-N_4 بقیه فواصل باید مساوی و مرتبه پیوند بین آنها $1/5$ باشد. محاسبات DFT فواصل NN را تقریباً یکسان نشان می دهد حتی فاصله N_4-N_5 . QTAIM نشان می دهد که بین N_4-N_5 پیوند شیمیایی وجود دارد و از لحاظ ماهیت با سایر پیوندهای مولکول تفاوتی ندارد. مرتبه پیوند به طور متوسط $1/44$ می باشد و ϵ پیوندهای این مولکول دارای مقادیر $0/168$ ، $0/158$ و $0/250$ هستند. مقادیر $0/168$ و $0/158$ نه آن قدر به صفر نزدیک می باشند که نشان دهنده پیوند یک گانه بوده و نه آن قدر بزرگ که وجود پیوند دو گانه را اثبات نمایند (به غیر از مقدار ϵ برابر $0/250$ برای پیوند N_4-N_5). این نتیجه ثابت می کند که نیروهای کنترل کننده ساختار یک مولکول به صورتی که در مدل های کلاسیکی پیش بینی می شود، بوده و دارای رزونانس است. فرکانس ارتعاشی در پیوندهای $N-N$ این مولکول در 1170 cm^{-1} ، 1109 cm^{-1} ، 1393 و 1293 cm^{-1} ظاهر می شود که این فرکانس ها بیشتر از فرکانس مربوط به پیوندهای یک گانه و کمتر از فرکانس مربوط به پیوندهای دو گانه می باشد (شکل-۱) و (جدول-۳). طبق مدل پیوند ظرفیت دو ساختار رزونانسی زیر را برای $N_{20}(D_8)$ می توان رسم نمود. رزونانس پیش بینی می کند که فواصل NN باید مساوی باشد لذا ساختار رزونانسی را با مرتبه پیوند $1/5$ تایید می کند. محاسبات DFT در این ساختار طول پیوند را $1/46$ و $1/25$ نشان می دهد و QTAIM مرتبه پیوند را به ترتیب $1/07$ و $1/87$ نشان می دهد و ϵ پیوندهای این مولکول به ترتیب $0/010$ و $0/181$ است که به ترتیب نشان دهنده وجود پیوند یک گانه و دو گانه در این مولکول است. (شکل-۱) و (جدول-۳). این نتیجه ثابت می کند که نیروهای کنترل کننده ساختار یک مولکول به صورتی که در مدل های کلاسیکی پیش بینی می شود نیست. این گونه نیز یک گونه آنتی رزونانس است و نقص مدل های کلاسیکی را کاملاً مشخص می کند. فرکانس ارتعاشی در پیوندهای N_1-N_6 ، N_4-N_9 ، N_{11} ، N_{16} ، N_{14} ، N_{19} ، N_3 ، N_8 ، N_{12} ، N_{17} ، N_{15} ، N_{20} ، N_2 ، N_7 ، N_5 ، N_{10} و N_{13} در 1525 cm^{-1} ، 1562 cm^{-1} و 1606 cm^{-1} ظاهر می شود که نشان می دهد پیوندها دو گانه است.

یک مولکول به صورتی که در مدل های کلاسیکی پیش بینی می شود، بوده و دارای رزونانس است. فرکانس ارتعاشی در پیوندهای $N-N$ این مولکول در 1167 cm^{-1} و 1360 cm^{-1} ظاهر می شود که این فرکانس ها بیشتر از فرکانس مربوط به پیوندهای یک گانه و کمتر از فرکانس مربوط به پیوندهای دو گانه می باشد (جدول-۳). طبق مدل پیوند ظرفیت دو ساختار رزونانسی زیر را برای $N_8(D_{2d})$ می توان رسم نمود.



از دیدگاه کلاسیکی رزونانس پیش بینی می کند که فواصل $N-N$ باید مساوی باشد، لذا ساختارهای رزونانسی با مرتبه پیوند $1/5$ را برای آن تایید می کند. محاسبات DFT در این ساختار طول پیوند را $1/43$ و $1/24$ آنگستروم تایید می کند و QTAIM مرتبه پیوند را $1/03$ و $1/85$ نشان می دهد و ϵ پیوندهای این مولکول به ترتیب $0/016$ و $0/210$ است که به ترتیب نشان دهنده وجود پیوند یک گانه و دو گانه در این مولکول است. این نتیجه ثابت می کند که نیروهای کنترل کننده ساختار یک مولکول به صورتی که در مدل های کلاسیکی پیش بینی می شود نیست. این مولکول نیز یک گونه آنتی رزونانس است و نقص مدل های کلاسیکی را کاملاً مشخص می کند. فرکانس ارتعاشی برای پیوندهای N_1-N_2 ، N_4-N_7 ، N_6 ، N_8 و N_3 در 1533 cm^{-1} ، 1538 cm^{-1} و 1604 cm^{-1} ظاهر می شود که وجود پیوند دو گانه را در این پیوندها نشان می دهد، ولی در پیوندهای N_1-N_3 ، N_2-N_4 ، N_7-N_8 و N_5-N_6 فرکانس ارتعاشی در 709 cm^{-1} ظاهر می شود (شکل-۱) و (جدول-۳). طبق مدل پیوند ظرفیت دو ساختار رزونانسی زیر را برای $N_8(D_{2h})$ می توان رسم نمود.



پیوند، فرکانس‌های ارتعاشی و مرتبه پیوند بر اساس تئوری کوانتومی AIM حاصل نمی‌نماید.

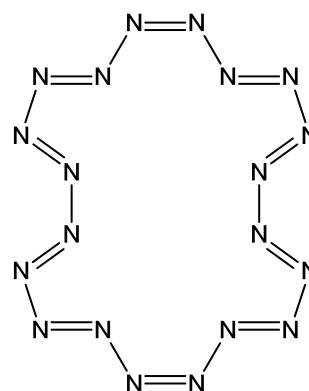
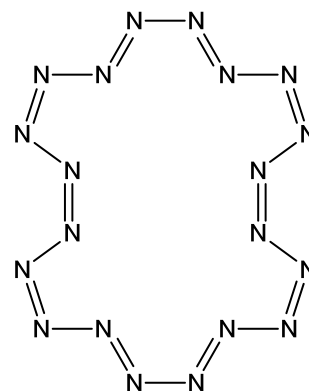
۵. نتیجه‌گیری

به کمک نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) می‌توان ساختار مولکول شامل برهم‌کنش‌های بین اتم‌ها را به‌طور کامل بررسی نمود. بر این اساس نوع پیوندهای شیمیایی در مولکول تعیین می‌شود. در این مطالعه برای نخستین بار رزونانس آنتی‌رزونانس در خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_6 ، N_4 ، N_8 (D_{2d})، N_8 (D_{2h}) و N_{20} و نیز پیوندهای شیمیایی در آن‌ها به کمک نظریه کوانتومی اتم در مولکول تعیین شدند. در این حالت مرتبه پیوند بر اساس تئوری کوانتومی AIM به دست آمده و با مرتبه پیوند بر اساس روش مولیکن-لودین و نظریه پیوند ظرفیت مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهند که مرتبه پیوند بر اساس QTAIM با فرکانس‌های ارتعاشی پیوند N-N و فاصله اتم‌ها مطابقت دارد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که N_6 حلقه‌ای و N_8 دو حلقه‌ای دارای رزونانس بوده، لیکن N_4 ، N_8 (D_{2d}) و N_{20} حلقه‌ای دارای آنتی‌رزونانس می‌باشند. در این حالت اثبات می‌شود که نظریه پیوند ظرفیت و روش مولیکن-لودین برای توصیف ساختار و پیوند خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای ناتوان است.

مراجع

- [1] P. Saxe and H.F. Schaefer, III. *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1760.
- [2] M.F. Guest, I.H. Hillier and V.R. Saunders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 68 (1972) 2070.
- [3] J.S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4753.
- [4] M.M. Francl and J.P. Chesic, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 526.
- [5] R. Engelke. *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5722.
- [6] R. Engelke, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 10789.
- [7] P.E. Eaton and T.W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3157.
- [8] P.E. Eaton and G. Castaldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 724.
- [9] P.E. Eaton, B.K. Ravi Shankar, G.D. Price, J.J. Pluth, E.E. Gilbert, J. Alster and O. Sandus, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 185.

فرکانس ارتعاشی در پیوندهای $N1-N16$ ، $N2-N17$ ، $N4-N19$ ، $N7-N11$ ، $N6-N15$ ، $N9-N13$ ، $N8-N12$ ، $N5-N20$ ، $N3-N18$ و $N10-N14$ در 877 cm^{-1} ظاهر می‌شود ((شکل-۱) و (جدول-۳)). با استفاده از نظریه پیوند ظرفیت برای هر یک از خوشه‌های نیتروژنی حلقه‌ای N_6 ، N_4 ، N_8 (D_{2d})، N_8 (D_{2h}) و N_{20} دو ساختار رزونانسی پیشنهاد می‌شود. با توجه به مقدار ϵ در آنالیز QTAIM وجود پیوند دوگانه در هر یک از خوشه‌های N_4 (D_{2d})، N_8 و N_{20} حلقه‌ای تایید می‌شود و ساختارهای رزونانسی تایید نمی‌شود و لذا نقص نظریه پیوند ظرفیت ثابت می‌شود. در خوشه نیتروژنی N_6 و N_8 (D_{2h}) تقریباً خواص پیوندها یکسان می‌باشند



که این نشان دهنده وجود رزونانس در این مولکول است. در هیچ یک از موارد فوق آنالیز مرتبه پیوند بر اساس روش مولیکن-لودین نتایج مناسبی منطبق با دیدگاه کلاسیکی پیوند ظرفیت، طول

- [16] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus together with M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 14 (1993) 1347.
- [17] <http://www.chemcraftprog.com>.
- [18] F. Biegler-Knig, J. Schnbohm, D. Bayles, AIM2000 - A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules, *J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 545.
- [19] P.L.A. Popelier, Atoms in Molecules: An Introduction, Prentice Hall, Essex (2000).
- [20] R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, The Chemical Bond and Molecular Geometry: from Lewis to Electron Densities, Oxford (2001).
- [10] R. Engelke and J.R. Stine, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5689.
- [11] M.L. Leininger, C.D. Sherrill and H. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995), 2324.
- [12] W.J. Lauderdale, J.F. Stanton and R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1173.
- [13] R.J. Bartlett, <http://www.qtp.ufl.edu/~bartlett/index.html>.
- [14] S. A. Sajadi, Gh Shafiee and A . Ebadi, *J. Phys. Theor. Chem.; IAU Iran*, 5 (2008) 43.
- [15] B.J. Deppmeier, A.J. Driessen, T.S. Hehre, W.J. Hehre, J.A. Johnson, P.E. Klunzinger, J.M. Leonard, W.S. Ohlinger, I.N. Pham, W.J. Pietro, Jianguo Yu. *Wavefunction, Inc., Irvine*, (2006).