



## بررسی اثر یان-تلر در پیچش واپیچش سیستم های مولکولی $OX_2(X=Cl, Br, I)$

علی اسماعیلی<sup>۱</sup>، رضا فضایی\*<sup>۲</sup>، عصمت محمدی نسب<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۳/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۵/۲۹

### چکیده

اثر شبه یان-تلر به عنوان یکی از منابع اصلی ناپایداری ساختار در مولکول های  $OX_2(X=Cl, Br, I)$  بحث می شود. پارامترهای موثر در ثابت ارتعاشی بین حالت های  $[HOMO(-1) \Pi_u \rightarrow LUMO(\Sigma_g)]$  در ساختار خطی ( $D_{\infty h}$ ) بررسی می شود. پارامترهای ساختاری انرژی الکترونی تصحیح شده، الکترونگاتیوی و سختی در ترازهای LC-wPBE/Def2-TZVPP، B3LYP/Def2-TZVPP و MP2/Def2-TZVPP محاسبه می شوند. برهمکنش  $[Lp(3)\pi \rightarrow \sigma^*(1)\sigma_x]$  انرژی پایداری ( $E^{(2)}$ )، ثابت جفت شدن ارتعاشی ( $F_{ij}$ ) و شکاف انرژی بین حالت های اشاره شده ( $\Delta$ ) محاسبه می شوند. نتایج همه روش های به کار گرفته شده نشان می دهد که فاصله پیوندی در تقارن ( $C_{2v}$ ) نسبت به تقارن ( $D_{\infty h}$ ) بلندتر شده است. همچنین با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن در مولکول ها مقادیر انرژی HOMO افزایش می یابد و برعکس با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن در مولکول ها مقادیر انرژی LUMO کاهش می یابد. در همه مولکول های مشاهده شده، با کاهش تقارن پایداری مولکول ها افزایش می یابد. این افزایش در پایداری با PJTE مرتبط است.

واژه های کلیدی: اثر یان-تلر، ثابت جفت شدن، اوربیتال پیوندی طبیعی، انرژی پایداری

### ۱. مقدمه

پژوهش ها نشان می دهد دلیل پیچش واپیچش یک مولکول از ساختار خطی می تواند ناشی از اثر شبه یان تلر باشد. این اثر ساختار هندسی با تقارن بالا را به تقارن پایین تبدیل می کند. در چنین سیستم هایی، بر اثر انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) ساختار الکترونی کل تغییر می کند. اثر شبه یان-تلر یک اثر ارتعاشی هست که در آن جهش های الکترونی با توابع ارتعاشی در گشتاور جهش مرتبط به جهش الکترون مجاز

\*عهده دار مکاتبات: رضا فضایی

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، ایران

پست الکترونیک: E-mail: r\_fazaeli@azad.ac.ir

تلفن: ۰۲۱۷۷۲۴۸۵۳۴

خواهد بود [۴-۱]. در سال ۲۰۱۸ نیلچی و غیاثی به بررسی اثر شبه یان-تدر در مولکول های  $Si_4X_4$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) با سطح تئوری B3LYP/Def2-TZVPP پرداخته اند. در اینجا مولکول ها با کاهش تقارن از فرم مسطح ( $D_{4h}$ ) به فرم غیر مسطح ( $C_{2h}$ ) به پایداری می رسند [۵]. طالع و فضائی در سال ۲۰۱۹ با سطوح محاسباتی B3LYP/Def2-TZVPP, MP2/Def2-TZVPP, M062X/Def2-TZVPP نشان دادند که مولکول بنزن دارای ساختار مسطح ( $D_{6h}$ ) می باشد در حالی که به موجب جفت شدن ارتعاشی بین حالت های  $[LUMO(E_{2g}) \longrightarrow HOMO(E_{1g})]$  در  $Sn_6H_6, Ge_6H_6, Si_6H_6$  حالت پایدار ساختار ترانس خمیده با تقارن ( $D_{3d}$ ) می باشد. انحراف از پیکربندی های تقارن بالا در این ترکیبات به دلیل وجود اثر شبه یان-تدر می باشد [۶]. همچنین در سال ۲۰۱۹ محمودی زاده و غیاثی به بررسی پایداری مولکول های  $C_2X_4^-$  ( $X=H, F, Cl, Br$ ) با سطح تئوری HF/Def2-TZVPP پرداختند. در این مطالعه بر اثر کاهش تقارن ( $D_{2h} \longrightarrow C_{2h}$ ) بر طبق اثر شبه یان-تدر پایداری مولکول ها افزایش می یابد. این اثر مربوط به جفت شدن ارتعاشی بین حالت پایه  $^2B_{2g}$  و حالت برانگیخته  $^2A_g$  با مسئله دو تراز  $PJT(^2B_{2g} + ^2A_g) \times b_{2g}$  است که دلیل آن پدیده شکستن تقارن و غیر همسطح شدن حلقه چهار عضوی است [۷].

برای ترکیبات این مقاله توزیع الکترون به روش TD-DFT بررسی می شود. روش TD-DFT در مطالعه حالت های برانگیخته و پایه ساختار های الکترونی از ساختار های خطی و خمیده استفاده می شود [۱۳-۸].

تئوری شبه یان تدر فرمول های آن به خوبی تخمین زده می شوند. در یک تراز پرسش دوترازی، حالت های الکترونی پایه و برانگیخته مشخص شده و در راستای عادی مختصات ( $Q$ ) اختلاط می یابند. دو فاکتور موثر در این اختلاط تقارن توابع موج الکترونی و جابه جایی هسته ای است. ناپایداری هر سیستم مولکولی با تخمین خمیدگی تراز انرژی پتانسیل آدیاباتیک<sup>۱</sup> تعیین می شود. برای یک ساختار هندسی با بالاترین تقارن کمینه ی تراز انرژی پتانسیل آدیاباتیک مثبت است. بدین معنی که مقادیر  $K > 0$  است. اگر  $K < 0$  باشد سیستم مولکولی با بالاترین تقارن ناپایدار است. بر اساس تئوری اختلال درجه دوم، مقادیری از  $K$  برای هر سیستم مولکولی در حالت های الکترونی ناهمتر از ناشی از جابه جایی هسته ای کوچک می تواند از معادله (۱) به دست آید.

$$K = \langle \Psi_i | (\partial^2 H / \partial Q^2)_0 | \Psi_j \rangle - 2 \sum_n \frac{|\langle \Psi_i | (\partial H / \partial Q)_0 | \Psi_j \rangle|^2}{(E_j - E_i)} \quad \text{معادله (۱)}$$

جمله ی اول در معادله (۱) ثابت نیروی اولیه ( $K_0$ ) است و ترم دوم برهم کنش ارتعاشی حالت پایه  $\Psi_i$  و برانگیخته  $\Psi_j$  تابع موج تحت جابه جایی هسته ای ( $K_v$ ) است.

$$K_V = -2 \sum_i \frac{F_{ij}^2}{E_j - E_i} \quad \text{معادله (۲)}$$

$E_j$  و  $E_i$  در معادله (۲) انرژی های حالت های الکترونی پایه و برانگیخته هستند.

<sup>1</sup>Adiabatic Potential Energy Surface

مقادیر ثابت جفت شدن ارتعاشی ( $F_{ij}$ ) به عنوان عنصر غیر قطری از معادله (۳) محاسبه می شود.

$$F_{ij} = \langle \Psi_i | (\partial H / \partial Q)_0 | \Psi_j \rangle \quad \text{معادله (۳)}$$

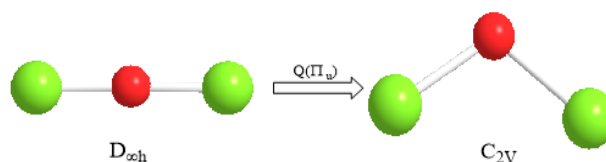
## ۲. روش های محاسباتی

همه محاسباتی با مجموعه برنامه گوسین 09 انجام شده است [۱۴]. مجموعه پایه استاندارد Def2-TZVPP در محاسبات استفاده شده است [۱۵]. ویژگی های پیکربندی و ساختار، سختی کل، الکترونگاتیوی کل از ترکیبات  $OX_2$  ( $X=Cl, Br, I$ ) در تراز نظری B3LYP/Def2-TZVPP, LC-wPBE/Def2-TZVPP و MP2/Def2-TZVPP انجام شد [۱۶-۱۹]. آنالیز جمعیت به وسیله روش اوربیتال پیوندی طبیعی [۲۰] در تراز انرژی اشاره شده و با استفاده از برنامه NBO.6 [۲۱] از مجموعه برنامه گوسین 09 انجام شده است.

## ۳. نتایج و بحث

### ۳-۱. جنبه های انرژی

برای هر سیستم چند اتمی دارای ساختار هندسی با بالاترین تقارن، دو یا چند حالت الکترونی وجود دارد که با جابه جایی هسته ای در برهمکنش بوده و این تاثیر متقابل سبب ناپایداری می گردد. در مورد مولکول های مورد مطالعه به دلیل وجود گره شعاعی جابه جایی نامناسبی از اوربیتال های دهنده به گیرنده در ساختار خطی وجود دارد. بنابراین توزیع الکترونی نامجاز خواهد بود، در نتیجه سیستم واپیچیده می شود و گره شعاعی برداشته می شود و توزیع الکترونی مجاز می گردد شکل (۱). در ساختار خطی  $Q=0.0$  با جابه جایی هسته ای پیچش واپیچش نمی تواند رخ دهد. در طول خمیدگی با تغییر در طول پیوند، زاویه پیوند و انرژی پیوند دستخوش تغییر می شود. مولکول های اکسیژن دی کلرید (۱)، اکسیژن دی برمید (۲) و اکسیژن دی یدید (۳) با ترازهای تئوری B3LYP/Def2-TZVPP, LC-wPBE/Def2-TZVPP و MP2/Def2-TZVPP در ساختار هندسی خطی ( $D_{\infty h}$ ) و خمیده ( $C_{2v}$ ) بهینه شده است. انرژی مطلق این مولکول ها در جدول (۱) لیست شده است. آنالیز ارتعاشی در تقارن ( $D_{\infty h}$ ) ۴ فرکانس منفی را نشان می دهد. مقادیر این فرکانس ها به همراه ثابت نیرو در جدول (۲) جمع شده است. تقارن شیوه های ارتعاشی از فرکانس های منفی است. شکل (۱) شیوه های ارتعاشی را نشان می دهد. مشاهده می شود که شیوه های ارتعاشی تقارن مولکول را از خطی ( $D_{\infty h}$ ) به خمیده ( $C_{2v}$ ) تغییر می دهد. پیچش واپیچش ساختار هندسی با تقارن بالا ( $D_{\infty h}$ ) ناشی از اثر شبه یان-تلر است.



شکل ۱. نمایش شماتیک صورت بندی های خطی و خمیده در  $OX_2$  ( $X=Cl, Br, I$ )

<sup>۱</sup>Natural Bond Orbital

جدول ۱. ZPE (بر حسب Hartree/particle) محاسبه شده با تراز تنوری LC-wPBE/Def2-TZVPP و انرژی الکترونی تصحیح شده (بر حسب Hartree)  $\Delta E_a$  (بر حسب kcal mol<sup>-1</sup>) برای ساختارهای خطی و خمیده ترکیبات ۱ تا ۳ با استفاده از روش های LC-wPBE/Def2-TZVPP, B3LYP/Def2-TZVPP, MP2/Def2-TZVPP

Method	ZPE	LC-wPBE/Def2-TZVPP		B3LYP/Def2-TZVPP		MP2/Def2-TZVPP	
		E <sub>0</sub>	$\Delta E_a$	E <sub>0</sub>	$\Delta E_a$	E <sub>0</sub>	$\Delta E_a$
1, C <sub>2v</sub>	0.004286	-995.248376	0.0	-995.579864	0.0	-994.385163	0.0
1, D <sub>∞h</sub>	0.004099	-995.161631	54.43	-995.486437	58.62	-994.284420	63.21
2, C <sub>2v</sub>	0.003499	-5222.69843	0.0	-5223.517815	0.0	-5220.394979	0.0
2, D <sub>∞h</sub>	0.003288	-5222.63356	40.70	-5223.445401	45.43	-5220.316370	49.32
3, C <sub>2v</sub>	0.003082	-670.621419	0.0	-670.792266	0.0	-669.538742	0.0
3, D <sub>∞h</sub>	0.002757	-670.585460	22.56	-670.749583	26.78	-669.490494	30.27

جدول ۲. شکاف انرژی (Δ<sub>ev</sub>)، فرکانس ارتعاشی و ثابت نیروی اولیه بین حالت پایه و حالت برانگیخته (Π<sub>u</sub>) محاسبه شده از ترکیبات ۱ تا ۳

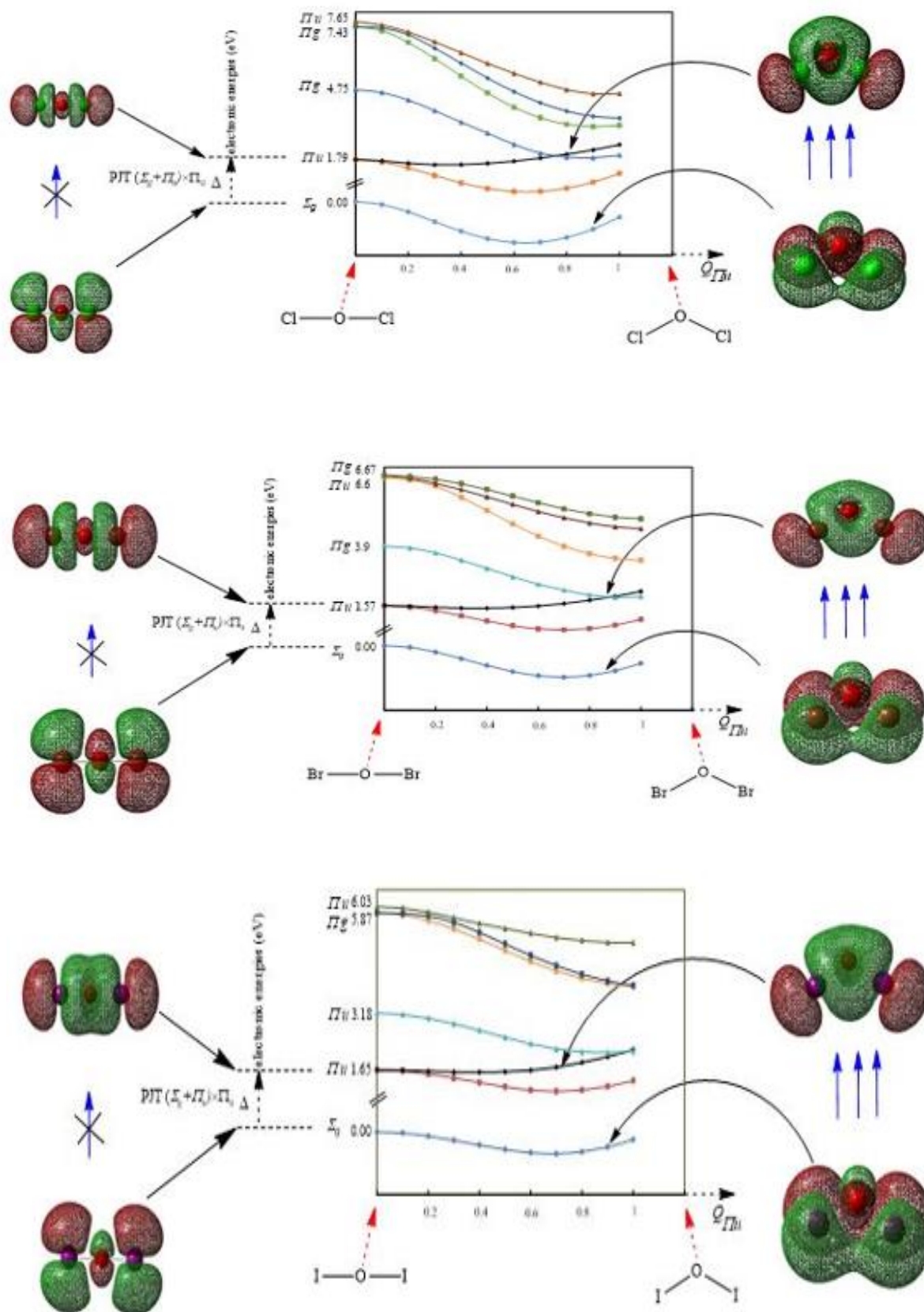
Compound	OCl <sub>2</sub>	OBr <sub>2</sub>	OI <sub>2</sub>
Force constant	3.8520	2.2125	1.0168
Δ	1.79	1.57	1.65
v <sub>1</sub>	-606.1917	-466.4195	-319.8539

نماد ترم حالت پایه در تقارن (D<sub>∞h</sub>) برای مولکول های مطالعه شده (Σ<sub>g</sub>) است. تاثیرات اصلی این واپیچش ها از ساختار خطی با تقارن بالا (D<sub>∞h</sub>) به فرم خمیده (C<sub>2v</sub>) از ترکیبات بیشتر ناشی از اثر شبه یان-تلر است که با اختلاط حالت پایه (Σ<sub>g</sub>) و برانگیخته (Π<sub>u</sub>) مرتبط است. با اختلاط اوربیتالهای Ψ<sub>HOMO</sub>(Σ<sub>g</sub>) و Ψ<sub>LUMO</sub>(Π<sub>u</sub>) در این ترکیبات در نتیجه یک مسئله دو ترازى Π<sub>u</sub> × Π<sub>u</sub>(Σ<sub>g</sub>+Π<sub>u</sub>) PJT است.

نتایج محاسبات نشان می دهد که سهم اصلی حالت های برانگیخته نسبت به انتقالات Π<sub>u</sub>(-1) HOMO و LUMO(Σ<sub>g</sub>) است. انرژی حالت های پایه و برانگیخته و تغییرات آنها با توجه به جابه جایی Q(Π<sub>u</sub>) در شکل (۲) نشان داده شده است. بر اساس شکل (۲)، انحناى منحنی پایین (مرتبط با حالت پایه ساختار الکترونی) از تراز انرژی پتانسیل آدیاباتیک منفی است، اما در منحنی های بالا (متناظر با ساختاری هندسی برانگیخته که با منحنی پایین با توجه به جابجایی Q(Π<sub>u</sub>) تاثیر متقابل دارند) انحنا مثبت است. براساس محاسبات مقادیر انرژی کمینه در امتداد واپیچش عادی مختصات 0.7 برای (X=Cl, Br, I) مشاهده می شود. تفاوت در مقادیر انرژی کمینه و مقادیر انرژی تقارن (D<sub>∞h</sub>) انرژی اثر یان-تلر می باشد (E<sub>JT</sub>). مقادیر این انرژی در جدول (۳) لیست شده است. مقادیر انرژی یان-تلر با کاهش الکترون گاتیوی هالوژن کاهش می یابد. بین E<sub>JT</sub> و الکترون گاتیوی پائولینگ (χ<sub>p</sub>) هالوژن ها یک وابستگی خوبی می توان پیدا کرد.

$$(\chi_p): \text{Cl}=3.16, \text{Br}=2.96; \text{I}= 2.66$$

$$E_{JT}= 52.114\chi_p - 125.36 ; R^2 = 0.9988$$



شکل ۲. نمودارهای انرژی حالت پایه و حالت های برانگیخته بر حسب  $eV$  در راستای شیوه ارتعاشی  $Q_{(IBI)}$  برای مولکول های  $OX_2(X=Cl,Br,I)$

جدول ۳. مقادیر انرژی مطلق (a.u.) ساختارهای  $D_{\infty h}$  و مقادیر انرژی مطلق کمینه در راستای شیوه ارتعاشی  $Q_{(min)}$ ، نقاط انرژی کمینه ( $\text{\AA}$ ) و انرژی پایداری بان -تلاز  $E_{JT}$  (kcal/mol) از مولکولهای  $OX_2$  ( $X=Cl, Br, I$ ) با تراز تئوری LC-wPBE/Def2-TZVPP

Compound	$E(D_{\infty h})$	$r_{min}$	$E(min)$	$E_{JT}$
X=Cl	-995.1657295	0.7	-995.2288974	39.638
X=Br	-5222.6368517	0.7	-5222.68206	28.369
X=I	-670.5882174	0.7	-670.6096911	13.475

### ۲-۳. پارامترهای ساختاری

فاصله پیوندی O-X و زاویه پیوندی X-O-X در مولکولهای مطالعه شده در جدول (۴) لیست شده است. می توان دریافت که در هنگام کاهش تقارن از  $(D_{\infty h})$  به تقارن  $(C_{2v})$  در حضور هالوژن ها ( $X=Cl, Br, I$ ) در فاصله پیوندی و زاویه پیوندی تغییر زیادی اتفاق افتاده است. در جدول (۴) نشان داده شده است که زاویه پیوندی X-O-X با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن افزایش یافته است. نتایج همه روش های به کار گرفته شده نشان می دهد که فاصله پیوندی در تقارن  $(C_{2v})$  نسبت به تقارن  $(D_{\infty h})$  بلندتر شده است. همچنین با توجه به جدول (۴) با کاهش تقارن زاویه پیوندی X-O-X نیز کاهش می یابد. نتایج نشان می دهد که تفاوت طول پیوند محاسبه شده بین O-X در ساختار هندسی خطی و خمیده  $\Delta[r_{O-X}(D_{\infty h}) - r_{O-X}(C_{2v})]$  از ترکیب ۱ تا ۳ افزایش یافته و بین  $E_{JT}$  و این تفاوت رابطه خطی وجود دارد.

$$\Delta[r_{O-X}(D_{\infty h}) - r_{O-X}(C_{2v})]^b = -0.0003 E_{JT} - 0.0572, R^2 = 0.9601$$

تغییرات زاویه پیوندی  $\theta_{O-X-O}$  بر اثر واپیچش ساختارهای  $(D_{\infty h})$  به ساختارهای  $(C_{2v})$  با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن کاهش می یابد. بین  $E_{JT}$  و  $\Delta[\theta_{O-X-O}(D_{\infty h}) - \theta_{O-X-O}(C_{2v})]$  یک رابطه خطی خوب می توان مشاهده کرد.

$$\Delta[\theta_{O-X-O}(D_{\infty h}) - \theta_{O-X-O}(C_{2v})]^b = 0.2343 E_{JT} + 59.05, R^2 = 0.9802$$

### ۳-۳. تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی

بر اساس تئوری کوپمن و انرژی اوربیتال های مرکزی می توان نوشت:

$$\chi = -(\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO})/2 \quad \text{معادله (۴)}$$

$$\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})/2 \quad \text{معادله (۵)}$$

در جدول (۵) انرژی اوربیتال های مرزی (HOMO, LUMO)، شکاف انرژی HOMO-LUMO، سختی کل و الکترونگاتیوی کل مولکول های مورد مطالعه بررسی شده است.

همان گونه که در جدول (۵) نشان داده شده است، با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن در مولکول ها مقادیر انرژی HOMO افزایش می یابد و برعکس با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن در مولکول ها مقادیر انرژی LUMO کاهش می یابد.

جدول ۴. پارامترهای ساختاری محاسبه شده از ساختارهای خطی ( $D_{\infty h}$ ) و خمیده ( $C_{2v}$ ) با ترازهای تئوری LC- $\omega$ PBE/Def2-TZVPP<sup>(b)</sup>, B3LYP/Def2-TZVPP<sup>(a)</sup> و MP2/Def2-TZVPP<sup>(c)</sup> از ترکیبات ۱ تا ۳

State	1		2		3	
	$C_{2v}$	$D_{\infty h}$	$C_{2v}$	$D_{\infty h}$	$C_{2v}$	$D_{\infty h}$
Bond lengths ( $\text{\AA}$ )						
$r_{O-X}$	(1.707) <sup>a</sup> (1.666) <sup>b</sup> (1.699) <sup>c</sup>	(1.626) <sup>a</sup> (1.597) <sup>b</sup> (1.616) <sup>c</sup>	(1.850) <sup>a</sup> (1.805) <sup>b</sup> (1.840) <sup>c</sup>	(1.770) <sup>a</sup> (1.738) <sup>b</sup> (1.752) <sup>c</sup>	(2.007) <sup>a</sup> (1.960) <sup>b</sup> (1.997) <sup>c</sup>	(1.931) <sup>a</sup> (1.899) <sup>b</sup> (1.905) <sup>c</sup>
$\Delta[r_{O-X}(D_{\infty h}) - r_{O-X}(C_{2v})]^b$	-0.069		-0.067		-0.061	
Bond angles ( $^\circ$ )						
$\theta_{O-X-O}$	(112.8) <sup>a</sup> (111.95) <sup>b</sup> (110.45) <sup>c</sup>	(180.0) <sup>a</sup> (180.0) <sup>b</sup> (180.0) <sup>c</sup>	(115.0) <sup>a</sup> (113.8) <sup>b</sup> (111.71) <sup>c</sup>	(180.0) <sup>a</sup> (180.0) <sup>b</sup> (180.0) <sup>c</sup>	(118.75) <sup>a</sup> (118.01) <sup>b</sup> (114.24) <sup>c</sup>	(180.0) <sup>a</sup> (180.0) <sup>b</sup> (180.0) <sup>c</sup>
$\Delta[\theta_{O-X-O}(D_{\infty h}) - \theta_{O-X-O}(C_{2v})]^b$	68.05		66.2		61.99	

جدول ۵. انرژی های محاسبه شده (بر حسب a.u.) از HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ ), LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ ),  $\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$  (بر حسب eV) و پارامترهای سختی کل ( $\eta$  بر حسب eV), الکترونگاتیوی کل ( $\chi$ ) ( $\Delta\eta$ , بر حسب kcal/mol) برای ساختارهای خطی ( $D_{\infty h}$ ) و خمیده ( $C_{2v}$ ) از ترکیبات ۱ تا ۳ با تراز تئوری LC- $\omega$ PBE/Def2-TZVPP

Geometry	$\epsilon_{HOMO}$	$\epsilon_{LUMO}$	$\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$	$\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}$	$\eta$	$\chi$	$\Delta\eta$	$\Delta\chi$
1, $C_{2v}$	-0.40247	-0.01974	10.4146	-0.42221	5.20721	0.21110	0.9222(21.26) <sup>a</sup>	-0.00503(-3.156) <sup>a</sup>
1, $D_{\infty h}$	-0.37361	-0.05866	8.57029	-0.43227	4.28501	0.21613	0.00000	0.00000
2, $C_{2v}$	-0.38540	-0.03843	9.44160	-0.42383	4.72066	0.21191	0.74804(17.24) <sup>a</sup>	-0.00207(-1.298) <sup>a</sup>
2, $D_{\infty h}$	-0.35998	-0.06799	7.94551	-0.42797	3.97262	0.21398	0.00000	0.00000
3, $C_{2v}$	-0.35870	-0.05047	8.38743	-0.40917	4.19357	0.20458	0.43048(9.92) <sup>a</sup>	0.00203(1.273) <sup>a</sup>
3, $D_{\infty h}$	-0.34084	-0.06426	7.52618	-0.4051	3.76309	0.20255	0.00000	0.00000

همچنین شکاف HOMO-LUMO و سختی کل از تقارن ( $D_{\infty h}$ ) به تقارن ( $C_{2v}$ ) افزایش می یابد. همان گونه که از اصل کمینه انرژی (MEP) و اصل بیشینه سختی (MHP) انتظار می رود، در حالی که یک ساختار از پایدارترین حالت به حالتی با پایداری کمتر تغییر می کند در بیشتر موارد انرژی افزایش می یابد و سختی کاهش می یابد [۲۶-۲۲].

همچنین مقادیر شکاف HOMO-LUMO به ویژگی استخلاف ها وابسته است به گونه ای که با کاهش الکترونگاتیوی هالوزن این مقادیر کاهش می یابد. بین شکاف HOMO-LUMO و الکترونگاتیوی پائولینگ ( $\chi_p$ ) از هالوزن ها رابطه خطی می توان نشان داد.

$$\text{Gap} = 4.011\chi_p - 2.3258; R^2 = 0.9916$$

افزون بر این تغییرات بر اثر کاهش تقارن سختی رابطه خوبی با  $E_{JT}$  نشان می دهد.

$$[\eta(C_{2v}) - \eta(D_{\infty h})] = 0.4365 E_{JT} + 4.2825, R^2 = 0.9925$$

ویژگی اسید لوویس و باز لوویس را الکتروننگاتیوی کل تعیین می کند. مولکول با  $X$  بزرگتر به عنوان اسید لوویس قوی و مولکول با  $X$  کوچک تر به عنوان باز لوویس قوی شناخته می شوند بر این اساس بر اساس جدول (۵) ترکیب ۱ به عنوان اسید لوویس قوی و ترکیب ۳ به عنوان باز لوویس قوی بین ترکیبات ۱ تا ۳ می باشد. با محاسبه پارامتر  $[\chi(C_{2v})-\chi(D_{\infty h})]$  مشاهده می شود که این پارامتر از ترکیب ۱ تا ترکیب ۳ افزایش می یابد و این روند با کاهش  $E_{JT}$  در فرایند تبدیل  $C_{2v} \longrightarrow D_{\infty h}$  مناسب است و یک رابطه خطی خوب وجود دارد.

$$\Delta[\chi(C_{2v})-\chi(D_{\infty h})]=0.1695 E_{JT}+3.5423; R^2=0.9998$$

### ۳-۴. تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)

در این بخش واپیچش نشان داده شده در مولکول های مورد مطالعه، بر اساس پارامتر های محاسبه شده از تحلیل NBO بحث می شود. بزرگترین انرژی برهم کنش درجه دوم  $E^{(2)}$  بین اوربیتال های دهنده و گیرنده در مولکول های مورد مطالعه در جدول (۶) گزارش شد. برای تخمین تاثیرات متقابل دهنده-گیرنده در تحلیل NBO از ماتریس فاک درجه-دوم استفاده شد [۲۷]. برای هر دهنده (i) و گیرنده (j)، انرژی پایداری  $E^{(2)}$  مربوط به جهش های  $j \longrightarrow i$  بر اساس معادله (۶) تخمین زده می شود.

$$E^{(2)} = -q_i \frac{F^2(i,j)}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (\text{معادله ۶})$$

جدول ۶. انرژی پایداری محاسبه شده ( $E^{(2)}$ , kcal mol<sup>-1</sup>)، عناصر غیر قطری ( $F_{ij}$ , a.u.)، تفاوت انرژی بین اوربیتال های دهنده و گیرنده ( $E(j)-E(i)$ ) از تاثیرات متقابل قوی پارامتر های ساختاری در ساختار های خطی ( $D_{\infty h}$ ) و خمیده ( $C_{2v}$ ) از مولکول های  $OX_2$  (X=Cl, Br, I) با تراز تئوری LC-wPBE/Def2-TZVPP

Compound	1	2	3
$E^{(2)}$			
$Lp(3)_X \longrightarrow \sigma^*(1)_{O-X}$	14.21	10.8	7.32
Orbital occupancy			
$Lp(3)_X$	1.95793	1.96566	1.97611
$\sigma^*(1)_{O-X}$	0.04396	0.03691	0.02909
$F_{ij}$			
$Lp(3)_X \longrightarrow \sigma^*(1)_{O-X}$	0.083	0.070	0.058
$\epsilon$			
$Lp(3)_X$	-0.56302	-0.54299	-0.53100
$\sigma^*(1)_{O-X}$	0.04706	0.02308	0.04022
$\Delta(E Lp(3)_X \longrightarrow E \sigma^*(1)_{O-X})$	0.61008	0.56607	0.57122

که  $q_i$  اوربیتال اشغال شده دهنده،  $\epsilon_i$  و  $\epsilon_j$  انرژی اوربیتال های دهنده و گیرنده هستند.  $\epsilon_j - \epsilon_i$  تفاوت انرژی بین اوربیتال های دهنده و گیرنده می باشد. و  $F_{ij}$  عنصر ناقطری است. مقادیر بزرگتر  $E^{(2)}$  نشان می دهد که بین الکترون دهنده و الکترون گیرنده برهم کنش وجود دارد. هالوژن با الکتروننگاتیوی بیشتر در بین مولکول های مورد مطالعه برهم کنش چشم گیری نشان می دهد. افزون بر این مقادیر  $E^{(2)}$  برای ساختارها با تقارن ( $C_{2v}$ ) در مقایسه با ساختارها با تقارن ( $D_{\infty h}$ ) از ترکیب ۱ تا ۳ بزرگ تر مشاهده می شود. تفاوت



بین مقادیر  $E^{(2)}$  برای ساختارها با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن کاهش می‌یابد و یک رابطه خطی بین مقادیر  $E_{JT}$  و  $[E^{(2)}(C_{2V}) - E^{(2)}(D_{\infty h})]$  می‌توان نشان داد.

$$[E^{(2)}(C_{2V}) - E^{(2)}(D_{\infty h})] = 0.1396E_{JT} - 1.0152; R^2 = 0.8809$$

دو پارامتر بر انرژی پایداری  $E^{(2)}$  موثر هستند، مورد اول عناصر ناقطری ماتریس فاک  $F_{ij}$  است که ارتباط مستقیمی با انرژی پایداری  $E^{(2)}$  دارد و با کاهش انرژی پایداری کاهش می‌یابد. پارامتر دوم انرژی اوربیتال‌های دهنده و گیرنده می‌باشد که با انرژی پایداری  $E^{(2)}$  رابطه عکس دارند.

#### ۴. نتیجه گیری

- در این مقاله ناپایداری ساختارهای خطی مولکول‌های  $(X=Cl, Br, I)OX_2$  با ترازهای تئوری LC-wPBE/Def2-TZVPP، B3LYP/Def2-TZVPP و LC-BLYP/Def2-TZVPP مطالعه و موارد زیر مشاهده شد:
- ۱- در همه مولکول‌های مشاهده شده، با کاهش تقارن پایداری مولکول‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش در پایداری با PJTE مرتبط است.
  - ۲- تاثیر ثابت ارتعاشی بین حالت پایه  $(\Sigma_g)$  و حالت برانگیخته  $(\Pi_u)$  از طریق مسئله دو تراز  $\Pi_u \times (\Sigma_g + \Pi_u)$  PJT است که دلیل آن پدیده شکستن تقارن و خمیده شدن مولکول‌های مطالعه شده است.
  - ۳- افزایش پایداری در ساختارهای  $C_{2V}$  در مقایسه با ساختارهای  $(D_{\infty h})$  با MEP و MHP سازگار است.
  - ۴- تفاوت بین مقادیر  $E^{(2)}$  برای ساختارها با کاهش الکترونگاتیوی هالوژن کاهش می‌یابد و یک رابطه خوب با  $E_{JT}$  نشان می‌دهد.

#### ۵. مراجع

- [1] Bersuker, I.B., 2001. Modern aspects of the Jahn–Teller effect theory and applications to molecular problems. *Chemical reviews*, 101(4), pp.1067-1114.
- [2] Bersuker, I.B., 2006. The Jahn-Teller Effect. Cambridge University Press.
- [3] Bersuker, I.B., 2013. Pseudo-Jahn–Teller Effect, A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids. *Chemical Reviews*, 113(3), pp.1351-1390.
- [4] Bersuker, I.B., 2012. Pseudo Jahn-Teller Origin of Perovskite Multiferroics, Magnetic-Ferroelectric Crossover, and Magnetoelectric Effects: The  $d_0-d_{10}$  Problem. *Physical review letters*, 108(13), p.137202.
- [5] Nilchi, M., Ghiasi, R. and Mohammadi Nasab, E., 2019. Pseudo-Jahn–Teller effect in  $Si_4 X_4$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ) molecules: a theoretical investigation. *Molecular Physics*, 117(5), pp.567-574.
- [6] Tale, R., Fazaeli, R., Marjani, A., 2019. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93, pp.2225-2232.
- [7] Mahmoudzadeh, G., Ghiasi, R. and Pasdar, H., 2019. Solvent Influence on Structure and Electronic Properties of  $Si_2 Me_4$ : A Computational Investigation Using PCM-SCRF Method. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(11), pp.2244-2249.
- [8] Burke, K., Werschnik, J. and Gross, E.K.U., 2005. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of chemical physics*, 123(6), p.062206.
- [9] Sakthi, D., Prakasam, M., Prakasam, A., Sivakumar, S. and Anbarasan, P.M., 2017. A Complete DFT, TD-DFT and Non-Linear Optical Property Study on 6-Amino-2-Methylpyridine-3-Carbonitrile. *Computational Chemistry*, 5(03), p.129.

- [10] Casida, M.E., Jamorski, C., Casida, K.C. and Salahub, D.R., 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of chemical physics*, 108(11), pp.4439-4449.
- [11] Hieringer, W. and Görling, A., 2006. Failure of time-dependent density functional methods for excitations in spatially separated systems. *Chemical physics letters*, 419(4-6), pp.557-562.
- [12] Dufty, J., Luo, K. and Trickey, S.B., 2018. Density response from kinetic theory and time-dependent density-functional theory for matter under extreme conditions. *Physical Review E*, 98(3), p.033203.
- [13] Ning, Z., Liang, C.T. and Chang, Y.C., 2017. Time-dependent density functional theory calculations for the excitation spectra of III-V ternary alloys. *Physical Review B*, 96(8), p.085202.
- [14] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A. and Nakatsuji, H., 2009. GaussianVersion 3.09; revision A. 1; Gaussian. Inc.: Wallingford, CT.
- [15] Weigend, F. and Ahlrichs, R., 2005. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), pp.3297-3305.
- [16] Weigend, F. and Ahlrichs, R., 2005. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), pp.3297-3305.
- [17] Møller, C. and Plesset, M.S., 1934. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, 46(7), p.618.
- [18] Vydrov, O.A. and Scuseria, G.E., 2006. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *Journal of chemical physics*, 125(23), p.234109.
- [19] Schmider, H.L. and Becke, A.D., 1998. Optimized density functionals from the extended G2 test set. *Journal of chemical physics*, 108(23), pp.9624-9631.
- [20] Reed, A.E., Curtiss, L.A. and Weinhold, F., 1988. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), pp.899-926.
- [21] Glendening, E.D., Landis, C.R. and Weinhold, F., 2013. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of computational chemistry*, 34(16), pp.1429-1437.
- [22] Ayers, P.W. and Parr, R.G., 2000. Variational principles for describing chemical reactions: the Fukui function and chemical hardness revisited. *Journal of the American Chemical Society*, 122(9), pp.2010-2018.
- [23] Parr, R.G. and Chattaraj, P.K., 1991. Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society*, 113(5), pp.1854-1855.
- [24] Pearson, R.G., 1987. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *Journal of Chemical Education*, 64(7), p.561.
- [25] Pearson, R.G., 1993. The principle of maximum hardness. *Accounts of Chemical Research*, 26(5), pp.250-255.
- [26] Ghosh, D.C. and Jana, J., 1999. A study of correlation of the order of chemical reactivity of a sequence of binary compounds of nitrogen and oxygen in terms of frontier orbital theory. *Current Science*, 145, pp.570-573.
- [27] Yang, Y., Zhang, W.J. and Gao, X.M., 2006. Theoretical Study on N-H... O Blue-shifted H-Bond for HNO... H2O2 Complex. *Chinese Journal of Chemistry*, 24(7), pp.887-893.

## Investigation of Jahn-Teller Effect in Distortion of OX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I) Molecular System

Ali Esmaili<sup>1</sup>, Reza Fazaeli<sup>\*2</sup>, Esmat Mohammadi Nasab<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Submitted: 09 April 2019, Revised: 02 June 2019, Accepted: 16 July 2019

### Abstract

Pseudo Jahn-Teller effect is discussed as the one of the most factors in structural instability in OX<sub>2</sub>(X=Cl,Br,I) molecules. Distortion from linear geometry is known as Pseudo-Jahn-Teller effect. This effect convert the high-symmetry structure to the low-symmetry. Effective parameters in vibrational constant between [HOMO(-1)  $\Pi_u$  to LUMO( $\Sigma_g$ )] is investigated in linear geometry ( $D_{\infty h}$ ) calculations in LC-wPBE/Def2-TZVPP, B3LYP/Def2-TZVPP and MP2/Def2-TZVPP level of theory generates structural parameters, corrected electronic energy, electronegativity and hardness. Mutual effect of [Lp(3)X to  $\sigma^*(1)O-X$ ] gives Stability Energy ( $E(2)$ ), vibrational coupling constant ( $F_{ij}$ ) and energy gap between above mentioned orbitals ( $\Delta$ ). The interactions and effectiveness of these parameters with the structural parameters of the desired compounds were the focus of the study.

**Keywords:** The Jan-Teller effect, coupling constant, NBO, Stability Energy.

\*Corresponding author : Reza Fazaeli

Address: Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Tel: 02177248534

E-mail: r\_fazaeli@azad.ac.ir