

بررسی دلیل نامسطح بودن ساختار ترکیب‌های حلقه‌ای همسان چهارتایی و روش‌های بازیابی ساختار مسطح آن‌ها با به‌کارگیری اثرهای شبه‌یان-تالر

علیرضا ایلخانی^{1*}¹ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران² گروه شیمی، دانشگاه آلبرتا، ادمنتون، آلبرتا، کانادا

تاریخ دریافت: 1398/9/7 تاریخ پذیرش: 1399/11/10

ساختار خمیده ترکیب‌های حلقه‌ای همسان چهارتایی (A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$)) با گروه تقارنی D_{2h} برای درک اثرهای شبه‌یان-تالر در آن‌ها بررسی شد. بهینه‌سازی ساختاری و بسامدهای هارمونیک ارتعاشی حاصله که از روش مولر-پلست MP2 که در مجموعه پایه cc-pVQZ-(PP) به‌دست آمد، نشان داد که تمامی ترکیب‌های مورد مطالعه در ساختار D_{4h} مسطح‌شان، ناپایدار می‌باشند. تراز انرژی حالت پایه و شش تراز انرژی برانگیخته الکترونی حلقه‌های همسان A_4 که دارای پایین‌ترین سطح انرژی هستند، با روش CASSCF برای تغییر هندسه مولکولی، با رایانه شیمی‌سازی شدند. سطوح انرژی پتانسیل آدیباتیک نشان داد که خمیدگی در ساختار مسطح با گروه تقارنی D_{4h} به گروه تقارنی پایین‌تر D_{2h} ، به دلیل جفت‌شدگی تراز انرژی حالت پایه A_{1g} با تراز انرژی برانگیخته B_{2u} در ترکیب‌های مورد نظر انجام شده‌است. حل معادله مساله اثر شبه‌یان-تالر $Q_{b2u} (A_{1g} + B_{2u})$ برای پاسخگویی به این پرسش که "دلیل این ناپایداری در ترکیب‌های A_4 چیست؟" به‌کار رفت. همچنین، محاسبه‌ها نشان داد که اگر حلقه A_4 توسط دو کاتیون گاز‌های بی‌اثر در برگرفته شود، کمپلکس‌های حاصل امکان بازیابی دوباره ساختار مسطح حلقه‌ای خود را کسب می‌نمایند.

کلید واژه: اثر شبه‌یان-تالر، نامسطح بودن حلقه، بازیابی مسطح بودن، حلقه‌های همسان چهارتایی

مقدمه

با داده‌های تجربی مربوط به آن‌ها مقایسه شده‌است [27 و 28]. علاوه بر این، مطالعه‌های متنوعی بر روی ترکیب O_4 شامل ترمودینامیک و سینتیک پایداری [29 و 30]، حالت گذار و بازشدن ساختار حلقه‌ای [31 و 32]، و نیز تعیین عمق میزان حداقل دره سطح انرژی پتانسیل [33] آن محاسبه و مورد بررسی نظری قرار گرفت. به تازگی، کمپنه موضعی سطوح پتانسیل مربوط به مولکول O_4 و کمپلکس‌های بین مولکولی آن، $(O_2)_2$ ، در حالت‌های یکتایی و سه تایی محاسبه شد که یافته‌ها نشان داد که O_4 با تقارن D_{2h} می‌تواند پایدار باشد [34]. اطلاعات فراوان تجربی و نظری از مطالعه‌هایی که بالا گفته شد در مورد شناسایی، ساختار و ویژگی‌های حلقه‌های چهار عضوی همسان مولکول‌های A_4 مورد پژوهش به‌دست آمده‌است، اما همچنان ناپایداری آنها در ساختار مسطح و نیز علت این ناپایداری، مبهم است. اثرهای شبه‌یان-تالر (PJTE) برای حالت‌های غیر چندگانگی کوچک مولکول‌ها، تنها منبع معرفی و بحث درباره ناپایداری ساختاری و وقوع پدیده شکست تقارن در ترکیب‌های شیمیایی با ساختار متقارن می‌باشد [35 و 36]. ناپایداری ساختاری ترکیب‌های مسطح دارای تقارن و همچنین خمش، پیچش و تغییر شکل ساختار آنها از طریق پدیده شکست تقارن در پژوهش‌های زیادی بحث و بررسی شده‌است [37-51]. علاوه بر این، برخی پژوهشگران تلاش نموده‌اند تا تغییر شکل ایجادشده در ساختار مسطح این ترکیب‌ها را با قراردادن آن‌ها بین حلقه‌های کوچکتر و یا آنیونها با محاسبه‌ها و به صورت نظری بازیابی نمایند [52-54]. مولکول‌های متقارن تمایل دارند با قرار گرفتن در بالاترین حالت تقارنی خود، بیشترین پایداری ممکن نسبت به دیگر ساختارهایشان را کسب نمایند. اما گاهی پیش می‌آید که ترکیب‌ها در شرایط باردار (یون) و یا بدون بار خود، تغییر ساختار داده و در تقارن‌های پایین‌تر، از پایداری بالاتری برخوردار شوند که این حقیقت، در شیمی تقارنی به پدیده شکست تقارن معروف است [35]. اهمیت تغییر هندسه ساختار به تقارن‌های پایین‌تر و پدیده شکست تقارن در یک سامانه مولکولی شیمیایی و یا زیستی

تعداد زیادی از آلوتروپ‌های گوگرد در طبیعت یافت می‌شوند که بخش گسترده آن‌ها شامل حلقه‌های همسان چندتایی گوگردی می‌باشند [1 و 2]. به عنوان نمونه، تتراآنتی‌تان‌ها (S_4) یکی از ترکیب‌های این دسته آلوتروپ‌ها است که بر خلاف سایر ترکیب‌های همسان حلقه‌ای گوگرد شش و هشت‌تایی (S_6 و S_8)، تاکنون دانشمندان موفق به جداسازی آن به‌صورت خالص نگردیده‌اند. این در حالیست که ترکیب حلقه‌ای S_4 به صورت مخلوط با سایر حلقه‌های همسان گوگردی شناسایی و ساختار آن به‌وسیله روش‌های طیف‌سنجی‌های رامان [3 و 4]، زیرقرمز [5 و 6]، مرئی-فرابنفش [7-10] و نیز طیف‌سنجی جرمی [11-13] اثبات شده‌است. لوئیس بر اساس این واقعیت که مولکول O_2 یک مولکول پارامغناطیس است، در حالیکه O_4 چنین نیست، نشان داد که گاز اکسیژن شامل مخلوطی از O_2 و حلقه همسان چهارتایی O_4 است که به نام ازونون شناخته می‌شود. حلقه‌های چهارتایی O_4 در سال 1924، به‌عنوان اکسیژن مایع نام‌گذاری شد [14]. بلورشناسی اشعه ایکس مخلوط گاز اکسیژن که در سال 2006 انجام شد، ثابت کرد که آلوتروپ اکسیژن O_4 ناپایدار بوده و امکان تغییر ساختار به اکسیژن O_8 را دارند [15]. از آنچه پیش‌تر گفته شد، می‌توان این نتیجه را گرفت که، تهیه و یا جداسازی ساختار حلقه‌ای همسان O_4 و S_4 به صورت خالص تاکنون امکان‌پذیر نیست. علاوه بر این، ترکیب‌های دی کاتیون و دی آنیون حلقه‌های همسان عناصر گروه 16 شامل S_4^{2+} و S_4^{2-} ، Se_4^{2+} ، Te_4^{2+} تهیه و به‌وسیله روش‌های پراش پرتو ایکس شناسایی گردیده‌اند [16-21]. سنج‌های هندسی ایزومرهای حلقه‌ای همسان گوگردی نیز در پژوهش‌های نظری متعددی مطالعه شده‌اند [22-26]. همچنین، نسبت انرژی‌های ترکیب‌های خطی، غیرحلقه‌ای و حلقه‌های همسان گوگردی S_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12$) محاسبه و

تعادلی D_{2d} در MP2/cc-pVQZ-(PP) بهینه‌سازی گردید. طول پیوندها، زاویه‌های پیوندی و همچنین زاویه‌های دوجبه‌ی صفحه‌های گذرنده از اتم‌ها به‌عنوان سنج‌های موثر هندسه‌ساختاری برای A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) تعیین و در جدول 1 فهرست شده‌اند. بسامدهای خیالی و جابه‌جایی‌های اتمی ناشی از این بسامدها نیز در جدول 1 آورده شده‌اند.

مشاهده یک بسامد خیالی برای بالاترین تقارن مولکولی، D_{4h} ، در مجموعه حلقه‌های A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) همسان که در راستای b_{2u} می‌باشد، بیانگر این واقعیت است که همه این مولکول‌های حلقه‌ای چهارتایی در آرایش مسطح خود که دارای تقارن D_{4h} می‌باشند، ناپایدار بوده و در نتیجه برای ایجاد پایداری براساس اثر شبه‌یمن-تله‌دچار خمش مولکولی می‌گردند. پس، پدیده شکست تقارنی رخ داده و آرایش مسطح ناپایدار با تقارن بالای D_{4h} طی خمشی که صورت می‌گیرد به ساختار تعادلی نامسطح پایدار با تقارن D_{2d} تغییر وضعیت می‌دهد (شکل 1). زاویه‌های پیوندی در ساختار تعادلی D_{2d} در مجموعه A_4 ، شاهد افزایش مقدار از 87/83 درجه در ترکیب O_4 به 89/98 درجه در Po_4 است. این در حالیست که این زاویه‌ها در شرایط مسطح با تقارن D_{4h} برابر با 90/00 درجه بودند. همچنین، مقدارهای زاویه‌های دوجبه‌ی جبهه‌ی برجسته‌ترین سنج برای نمایش خم شدگی حلقه چهارتایی همسان در مجموعه A_4 است، کاهش معنی‌داری از مقدار $10/22 \pm$ درجه در ترکیب O_4 به $1/40 \pm$ درجه برای ترکیب Po_4 را نشان می‌دهد. با عنایت به مقدارهای بسامدهای خیالی و نیز جابه‌جایی در راستای محور z کارتریزی گفته‌شده در جدول 1، روند کاهشی از ترکیب‌های سبک‌تر مانند O_4 به حلقه‌های سنگین Po_4 در مجموعه مورد مطالعه را مشاهده می‌نماییم.

اثر شبه‌یمن-تله مرتبط با مجموعه A_4

برای رسم نیم‌رخ‌های شکل 2، محاسبه‌های SA-CASSCF تابع‌موج در مجموعه پایه cc-pVQZ-(PP) انجام شد. سپس، آرایش‌های الکترونی اصلی و نیز ثابت‌های وزنی حاصل از محاسبه‌های SA-CASSCF(6,7)/cc-pVQZ برای تراز حالت پایه و شش تراز برانگیخته با کمترین انرژی استخراج شدند، که نتایج در جدول 2 دسته‌بندی گردیده‌است. توضیح این‌که اعداد زیرنویس داخل پرانتز مربوط به اوربیتال‌های چندگانه e_g یا e_u شرکت کننده در ایجاد آرایش الکترونی می‌باشند. جدول 2 نشان می‌دهد که هفت اوربیتال $1a_{1g}$ ، $2e_u$ ، $2e_g$ ، $1b_{2g}$ ، $1b_{2u}$ در ایجاد آرایش الکترونی مجموعه مورد بررسی مشارکت دارند و ساختار الکترونی این آرایش‌ها در ترکیب O_4 به‌طور ملموسی با دیگر گونه‌ها تفاوت دارد اما ساختار الکترونی برای Te_4 ، Se_4 ، Po_4 به هم شبیه هستند. در ترکیب S_4 نیز به غیر از تراز برانگیخته دارای چندگانگی E_u ، این مشابه‌بودن مشاهده می‌گردد. علاوه بر این، آرایش‌های الکترونی که دارای بیشترین مقدار ضریب‌های وزنی برای تراز پایه A_{1g} و تراز برانگیخته B_{2u} می‌باشند، به‌خوبی نشان‌دهنده این واقعیت است که یک انتقال الکترون از اوربیتالی با تقارن b_{2u} به اوربیتالی دیگر با تقارن a_{1g} رخ می‌دهد. این واقعیت، منطق انتخاب فضای فعال به‌کار رفته در محاسبه‌های CASCF را توجیه می‌نماید. در نیم‌رخ‌های مربوط به هر پنج حلقه همسان مجموعه A_4 ، مشاهده می‌گردد که ترازهای انرژی حالت‌برانگیخته چندگانه E_g و E_u و همچنین یک تراز برانگیخته B_{2g} که بین تراز حالت‌پایه A_{1g} و تراز برانگیخته B_{2u} که البته نقش اساسی در معرفی PJTE مورد مطالعه در

بسیار مهم است و می‌تواند چاه‌های انرژی پتانسیل، سدهای انرژی، حالت‌های گذار و نیز چندین و چند عامل دیگر این سامانه‌ها و در نهایت عملکرد آنها در واکنش‌ها یا برهمکنش‌ها را تحت تاثیر قرار دهد. پدیده شکست تقارن با روش‌های متفاوتی قابل تفسیر و توجیه است که از جمله آن‌ها می‌توان آروماتیک و ضدآروماتیک‌بودن مولکول، هیبریداسیون، نیروهای هیدروژنی درون مولکولی و بین‌مولکولی و نیز برهمکنش‌های موضعی را نام برد. اگرچه این روش‌ها در تفسیر پدیده شکست تقارن ممکن است کارساز باشد، اما اثر شبه‌یمن-تله، عمومی‌ترین و پرکاربردترین روش در تفسیر منبع ناپایداری برای سامانه‌های مولکولی در متقارن‌ترین ساختار آنهاست [36].

همسان حلقه‌های شش‌تایی و هشت‌تایی گوگردی به‌عنوان آلوتروپ‌های بسیار پایدار گوگرد در طبیعت شناخته می‌شوند تا آنجا که در کتب درسی مرجع، حلقه S_8 به‌عنوان یک نمونه شناخته‌شده برای دانشجویان در درس شیمی عمومی معرفی می‌گردد. این در حالیکه است که، حلقه همسان نتراتیتمان (S_4) با وجود شباهت ساختاری فراوان نسبت به S_6 و S_8 و نیز شواهد متعدد طیف‌سنجی در مورد پایداری آن، تاکنون به‌صورت خالص از سایر همسان حلقه‌های گوگردی جداسازی نشده‌است. مطالعه دلایل ناپایداری ساختار مسطح حلقه S_4 می‌تواند در هموار نمودن راه برای پژوهشگران در حل مشکل این جداسازی مفید واقع گردد.

روش محاسباتی

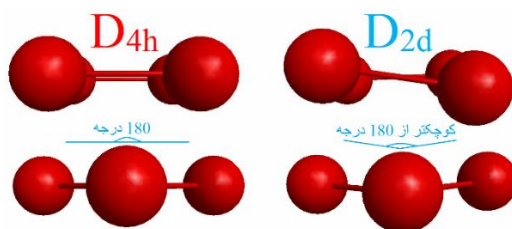
بهینه‌سازی ساختار هندسی و محاسبه‌های مربوط به بسامدهای ارتعاشی برای سامانه‌های حلقه‌ای با حلقه همسان چهارتایی شامل مولکول‌های کوچک A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$)، با کمک روش مولار-پلست [55-57] مرتبه دوم (MP2) در مجموعه پایه cc-pVQZ [58-60] انجام شد. البته به‌دلیل محدودیت کاربرد این مجموعه پایه برای عنصرهای Te و Po ، مجموعه پایه cc-pVQZ-PP [61-63] که حالت شبه پتانسیلی از cc-pVQZ است، برای آن‌ها به‌کار رفت. هر دو ساختار مسطح با تقارن D_{4h} و نامسطح D_{2d} در وضعیت خنثی آن‌ها بررسی و روش محاسباتی حالت میانگین فضای فعال میدان خودالقا (SA-CASSCF) برای تابع موج [64-66] در مجموعه پایه‌های cc-pVQZ و cc-pVQZ-PP برای شبیه‌سازی سطح‌های انرژی پتانسیل بی‌دررو (APES) در راستای خمش مولکول‌ها به‌کار گرفته‌شد. فضاهای فعال متنوعی شامل دو الکترون در شش اوربیتال فعال که به صورت CAS(2,6) معرفی می‌شود و همچنین CAS(6,6)، CAS(6,7) و CAS(10,9) در انجام محاسبه‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند، که با توجه به یافته‌ها در نهایت فضای فعال شش الکترون در هفت اوربیتال که دارای نتایج بسیار بهتری بود، برای محاسبه‌ها انتخاب گردید. همه محاسبه‌ها در این پژوهش با به‌کارگیری نرم‌افزار 2015 MOLPRO [67] انجام شد. این بسته نرم‌افزاری تحت لیسانس بوده و توسط شورای پژوهشی علوم طبیعی و مهندسی کانادا خریداری گردیده است.

نتایج و بحث روی نتایج

پدیده شکست تقارن در مجموعه ترکیب‌های A_4
هندسه ساختاری هر دو ساختار مسطح با تقارن D_{4h} و نامسطح

جدول 1. سنجه‌های هندسی ترکیب‌های A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) برای آرایش مسطح و ساختار تعادلی خمیده، بسامد خیالی و شیوه‌های عادی در راستای محور z کارترین

ویژگی‌های هندسی	مولکول‌ها									
	O ₄		S ₄		Se ₄		Te ₄		Po ₄	
ترکیب‌های	آرایش	ساختار	آرایش	ساختار	آرایش	ساختار	آرایش	ساختار	آرایش	ساختار
حلقه‌های همسان	مسطح	تعادلی	مسطح	تعادلی	مسطح	تعادلی	مسطح	تعادلی	مسطح	تعادلی
	(D _{4h})	(D _{2d})	(D _{4h})	(D _{2d})	(D _{4h})	(D _{2d})	(D _{4h})	(D _{2d})	(D _{4h})	(D _{2d})
طول پیوند (انگسترم)	1/46	1/48	2/10	2/14	2/37	2/38	2/80	2/81	2/98	2/98
زاویه پیوندی (درجه)	90/00	87/83	90/00	89/15	90/00	89/74	90/00	89/94	90/00	89/98
زاویه دوجهی (درجه)	0/00	± 10/22	0/00	± 5/35	0/00	± 2/90	0/00	± 1/91	0/00	± 1/40
بسامد خیالی (cm ⁻¹)	310/6	-	174/8	-	87/1	-	53/6	-	36/4	-
شیوه‌های عادی در راستای محور z	±0/1250	-	±0/0883	-	±0/0563	-	±0/0443	-	±0/0346	-



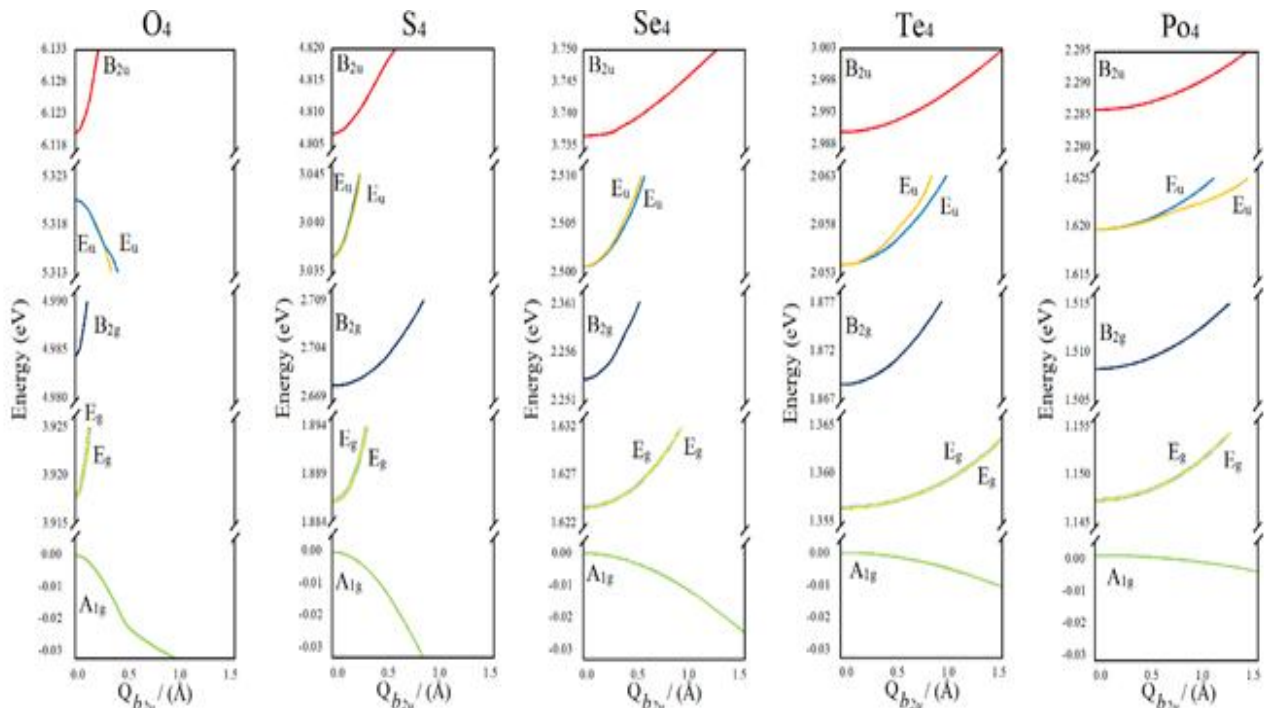
شکل 1. نمایش هندسه ساختاری مولکول O₄ در آرایش مسطح ناپایدار با تقارن بالاتر D_{4h} و ساختار تعادلی خمیده با تقارن کاهش یافته D_{2d} که پایدار می‌باشد، در دو جهت متفاوت قابل مشاهده است. دیگر ترکیب‌های A_4 ($A = S, Se, Te, Po$) حلقه‌ای چهارتایی همسان مورد مطالعه نیز شرایط مشابهی با مولکول O₄ را از خود نشان می‌دهند.

الکترونی است و موجب ناپایداری آن می‌گردد را مورد توجه قرار دهیم. پس، تراز حالت پایه A_{1g} و شش تراز انرژی برانگیخته شامل ترازهای E_g و E_u دارای چندگانگی دوگانه و دو تراز یکتایی B_{2g} و B_{2u} که دارای نزدیکترین فاصله انرژی با آن بودند، برای هر یک از ترکیب‌های مجموعه حلقه‌های همسان A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) در آرایش مسطحشان شبیه‌سازی کامپیوتری گردید که نیم‌رخ انرژی‌های مربوطه در راستای کوردیناسیون $Q_{b_{2u}}$ آنها در شکل 2 معرفی شده است:

اگر تابع‌های موج تراز حالت پایه A_{1g} و تراز برانگیخته B_{2u} به ترتیب

سامانه‌های بالا دارند، واقع شده‌اند. پس می‌توان گفت که اثر شبه‌یمن-تالر که در این ترکیب‌ها برای جفت‌شدن تراز پایه و تراز انرژی حالت برانگیخته B_{2u} رخ داده، عبارتست از $(^1A_{1g} + ^1B_{2u}) \otimes b_{2u}$. روشن است که دیگر ترازهای برانگیخته بین ترازهای A_{1g} و B_{2u} ، به دلیل عدم تطابق تقارنشان در اثر شبه‌یمن-تالر مشاهده شده، مشارکت فعال و تأثیرگذاری نخواهند داشت.

برای توضیح اثر شبه‌یمن-تالر مربوط به مجموعه A_4 ، لازم است که پایین‌ترین تراز انرژی برانگیخته B_{2u} را که در تعامل با تراز پایه



شکل 2. سطوح انرژی پتانسیل بی‌دررو بر حسب (eV) برای ترکیب‌های A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) شامل حلقه‌های همسان در راستای جهت‌گیری خمیدگی b_{2u} بر حسب انگستروم. به تفاوت‌های موجود بین درجه بندی‌های انرژی برای هر نپرخ توجه نمایید.

بر اساس شرط ناپایداری و خمیدگی ایجادشده، انحنا K که حاصل از PJTE است، می‌بایست برای تراز پایه A_{1g} در راستای $Q_{b_{2u}}$ دارای انحنای منفی باشد. از آنجاکه تعداد ترازهای برانگیخته در یک سامانه به صورت نظری می‌تواند شامل بی‌نهایت تراز باشد، پس همیشه ترازهای برانگیخته‌ای که از نظر تقارن با PJTE مورد مطالعه همخوانی داشته‌باشند، یافت می‌شوند که قادر هستند با تراز انرژی پایه در راستای ناپایداری b_{2u} جفت گردند. از این رو، لازم است که تصحیحی در معادله مربوط به اثر شبه‌یان-تلا سامانه که با p معرفی می‌گردد، انجام شود. بنابراین، ثابت‌های نیروی اولیه که با K شناخته می‌شود، با شکل تصحیح شده آن که عبارت $p_i - K_0$ است، جایگزین می‌شود. گفتنی است که شرط $p_i > 0$ باید در اینجا رعایت گردد. برای تعیین مقدارهای p_i ، نظریه اختلال مرتبه دوم انرژی‌های مربوط به و تراز A_{1g} و B_{2u} به صورت یک معادله دیرپای معرفی می‌شود. این معادله دیرپای برای ترکیب‌های A_4 حلقه‌ای چهارتایی همسان به صورت یک ماتریس 2×2 است و بیانگر مساله PJTE مربوطه می‌باشد [35 و 36] که در معادله (5) آورده شده‌است.

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(K_1 - p_1)Q^2 - \varepsilon & FQ \\ FQ & \frac{1}{2}(K_2 - p_2)Q^2 + \Delta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

پس از حل معادله دیرپای بالا، ریشه‌های معادله حاصل می‌گردد:

به صورت $|A_{1g}\rangle, |B_{2u}\rangle$ نمایش داده‌شوند و 2Δ اختلاف انرژی بین آنها باشد، در آن صورت شرط ناپایداری تراز انرژی پایه از معادله زیر بدست می‌آید:

$$\Delta < \frac{(F_{A_{1g}B_{2u}})^2}{K_0} \quad (1)$$

در معادله (1)، عبارت $F_{A_{1g}B_{2u}}$ جفت‌شدگی ارتعاشی خطی بین دو تراز انرژی حالت پایه و برانگیخته B_{2u} می‌باشد که می‌توان آنرا به کمک معادله (2) فرمول‌بندی نمود.

$$F = F_{A_{1g}B_{2u}} = \left\langle A_{1g} \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 \right| B_{2u} \right\rangle \quad (2)$$

در معادله بالا H و Q به ترتیب عملگر هامیلتونی و جابه‌جایی هسته‌ای می‌باشند. همچنین، سنج K_0 به عنوان ثابت نیروی اولیه معرفی می‌گردد که از معادله (3) قابل دستیابی است.

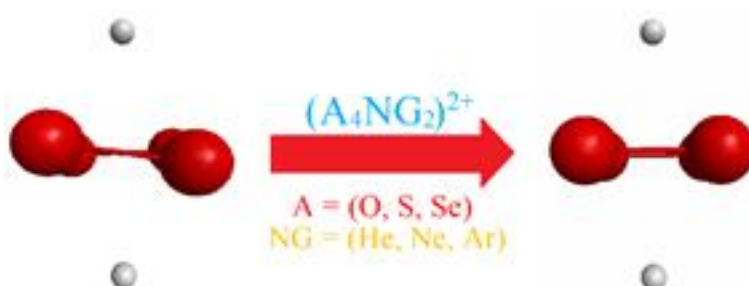
$$K_0 = \left\langle A_{1g} \left| \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} \right)_0 \right| A_{1g} \right\rangle \quad (3)$$

جفت‌شدگی ارتعاشی بین ترازهای انرژی پایه و برانگیخته با عبارت K نمادگذاری شده‌است، که با معادله زیر تعریف می‌گردد:

$$K = K_0 - \frac{(F_{A_{1g}B_{2u}})^2}{\Delta} \quad (4)$$

جدول 2. آرایش الکترونی اصلی به همراه ضریب‌های وزنی آنها برای ترکیب‌های همسان حلقه (A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$)) در تراز پایه (A_{1g}) و شش تراز چندگانه و یکتایی حالت برانگیخته با پایین‌ترین سطح انرژی

تقارن ترازها	O_4		S_4		Se_4	Te_4	Po_4	
	آرایش الکترونی	ضریب وزنی	آرایش الکترونی	ضریب وزنی	ضریب وزنی	ضریب وزنی	ضریب وزنی	
A_{1g}	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.9733	$e_u^2 e_u^2 b_{2u}^2$	0.9912	$e_u^2 e_u^2 b_{2u}^2$	0.9902	0.9891	0.9872
	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.0281	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.0611	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.0642	-0.0670	-0.0747
	$e_g^2 e_g^2 e_{u(1)}^2$	-0.0281	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.0611	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.0642	-0.0670	-0.0747
E_g	$e_g^2 e_g^2 e_{u(1)}^2$	0.6137	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6350	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6256	0.6196	0.6119
	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6137	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6350	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6256	0.6196	0.6119
	$e_g^{-1} e_g^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.1180	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.1426	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.1520	-0.1577	-0.1590
	$e_g^1 e_g^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.1180	$e_{g(2)}^2 e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1426	$e_{g(2)}^2 e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1520	-0.1577	-0.1590
E_g	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.1549	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6592	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2$	0.6539	0.6513	0.6473
	$e_g^2 e_g^2 e_{u(1)}^2$	0.1549	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.6592	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2$	-0.6539	-0.6513	-0.6473
	$e_g^{-1} e_g^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.4652	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.1187	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.1253	0.1220	0.1324
	$e_g^1 e_g^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.4652	$e_{g(2)}^2 e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1187	$e_{g(2)}^2 e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1253	-0.1220	-0.1324
E_u	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^1 b_{2g}^{-1} b_{2u}^2$	0.5011	$e_{g(2)}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2g}^1$	-0.4028	$e_{g(1)}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2u}^{-1}$	-0.6880	-0.6864	-0.6822
	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^{-1} b_{2g}^1 b_{2u}^2$	-0.5011	$e_{g(2)}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2g}^{-1}$	0.4028	$e_{g(1)}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2u}^1$	0.6880	0.6864	0.6822
	$a_g^1 e_{g(1)}^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.4139	$e_g^1 e_g^1 e_u^2 e_u^{-1} b_{2u}^{-1}$	-0.3318	$e_u^2 e_u^1 b_{2g}^{-1} b_{2u}^2$	-0.1270	-0.1297	-0.1284
	$a_g^{-1} e_{g(1)}^1 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	-0.4139	$e_g^{-1} e_g^{-1} e_u^2 e_u^1 b_{2u}^1$	-0.3318	$e_u^2 e_u^{-1} b_{2g}^1 b_{2u}^2$	0.1270	0.1297	0.1284
E_u	$e_{g(1)}^1 e_{u(1)}^2 b_{2g}^{-1} b_{2u}^2$	0.5011	$e_{g(1)}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2g}^1$	-0.4028	$e_{g(2)}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2u}^1$	0.6880	0.6864	0.6822
	$e_{g(1)}^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2g}^1 b_{2u}^2$	-0.5011	$e_{g(1)}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2g}^{-1}$	0.4028	$e_{g(2)}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2u}^{-1}$	-0.6880	-0.6864	-0.6822
	$a_g^1 e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^{-1} b_{2u}^2$	0.4139	$e_g^1 e_g^1 e_u^{-1} e_u^2 b_{2u}^{-1}$	-0.3318	$e_u^1 e_u^2 b_{2g}^{-1} b_{2u}^2$	-0.1270	-0.1297	-0.1284
	$a_g^{-1} e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^1 b_{2u}^2$	-0.4139	$e_g^{-1} e_g^{-1} e_u^1 e_u^2 b_{2u}^1$	-0.3318	$e_u^{-1} e_u^2 b_{2g}^1 b_{2u}^2$	0.1270	0.1297	0.1284
B_{2g}	$e_g^2 e_g^{-1} e_{u(1)}^1 b_{2u}^2$	0.4208	$e_g^{-1} e_g^1 e_u^2 e_u^2$	-0.6528	$e_g^{-1} e_g^1 e_u^2 e_u^2$	-0.6430	-0.6375	-0.6270
	$e_g^2 e_g^1 e_{u(1)}^{-1} b_{2u}^2$	-0.4208	$e_g^1 e_g^{-1} e_u^2 e_u^2$	0.6528	$e_g^1 e_g^{-1} e_u^2 e_u^2$	0.6430	0.6375	0.6270
	$e_{g(1)}^{-1} e_u^2 e_u^1 b_{2u}^2$	0.4208	$e_g^1 e_g^{-1} e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1299	$e_g^1 e_g^{-1} e_{u(2)}^2 b_{2u}^2$	-0.1399	-0.1456	-0.1536
	$e_{g(1)}^1 e_u^2 e_u^{-1} b_{2u}^2$	-0.4208	$e_g^{-1} e_g^1 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.1299	$e_g^{-1} e_g^1 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$	0.1399	0.1456	0.1536
B_{2u}	$a_{1g}^1 e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^{-1}$	0.6653	$a_{1g}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2u}^1$	0.4586	$a_{1g}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2u}^1$	0.4799	0.4820	0.5025
	$a_{1g}^{-1} e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^1$	-0.6653	$a_{1g}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2u}^{-1}$	-0.4586	$a_{1g}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2u}^{-1}$	-0.4799	-0.4820	-0.5025
	$a_{1g}^1 e_g^{-1} e_g^{-1} e_{u(1)}^2 b_{2u}^1$	-0.0887	$e_{g(1)}^1 e_u^{-1} e_u^2 b_{2u}^2$	0.3764	$e_{g(1)}^1 e_u^{-1} e_u^2 b_{2u}^2$	0.3627	0.3617	0.3471
	$a_{1g}^{-1} e_g^1 e_g^1 e_{u(1)}^2 b_{2u}^{-1}$	-0.0887	$e_{g(1)}^{-1} e_u^1 e_u^2 b_{2u}^2$	-0.3764	$e_{g(1)}^{-1} e_u^1 e_u^2 b_{2u}^2$	-0.3627	-0.3617	-0.3471



شکل 3. اثر شبیهان- تله نائی از مساله $b_{2u} \otimes ({}^1A_{1g} + {}^1B_{2u})$ در مجموعه A_4 ($A = O, S, Se$) که نشان می‌دهد با ساندریچ کردن حلقه با دو کاتیون از گازهای نجیب خنثی گردیده و ساختار مسطح آن بازیابی می‌شود.

جدول 3. آرایش‌های الکترونی اصلی به همراه ضریب‌های وزنی برای کمپلکس‌های $(A_4He_2)^{2+}$ حلقه‌های چهارتایی همسان ($A = O, S, Se$) در تراز حالت پایه (A_{1g}) و تراز حالت برانگیخته (B_{2u})

تقارن	$(O_4He_2)^{2+}$	$(S_4He_2)^{2+}$	$(Se_4He_2)^{2+}$	
ترازها	آرایش الکترونی	ضریب وزنی	آرایش الکترونی	
			ضریب وزنی	
A_{1g}	$e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.9826	$e_u^2 e_u^2 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.9970
	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2 a_{1g}^2$	-0.0173	$e_{g(2)}^2 e_u^2 e_u^2 a_{1g}^2$	-0.0221
	$e_g^2 e_g^2 e_{u(1)}^2 a_{1g}^2$	-0.0173	$e_{g(1)}^2 e_u^2 e_u^2 a_{1g}^2$	-0.0221
B_{2u}	$e_{g(1)}^1 e_{g(2)}^2 e_{u(1)}^{-1} b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.6804	$e_{1g(1)}^{-1} e_u^2 e_u^2 b_{2u}^1 a_{1g}^2$	0.7020
	$e_{g(1)}^{-1} e_{g(2)}^2 e_{u(1)}^1 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	-0.6804	$a_{1g(1)}^1 e_u^2 e_u^2 b_{2u}^{-1} a_{1g}^2$	-0.7020
	$e_{g(1)}^2 e_{g(2)}^{-1} e_{u(1)}^1 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.0665	$e_{g(2)}^{-1} b_{2u}^2 e_u^2 e_u^1 a_{1g}^2$	0.1039
	$e_{g(1)}^2 e_{g(2)}^1 e_{u(1)}^{-1} b_{2u}^2 a_{1g}^2$	-0.0665	$e_{g(2)}^1 b_{2u}^2 e_u^2 e_u^{-1} a_{1g}^2$	-0.1039
			$b_{2g}^{-1} e_{u(1)}^1 e_{u(2)}^2 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.3398
			$b_{2g}^1 e_{u(1)}^{-1} e_{u(2)}^2 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	-0.3398
			$e_{g(1)}^2 e_{g(2)}^{-1} e_{u(1)}^1 b_{2u}^2 a_{1g}^2$	0.2375
			$e_{g(1)}^2 e_{g(2)}^1 e_{u(1)}^{-1} b_{2u}^2 a_{1g}^2$	-0.2375

رخ می‌دهد، نیز به‌طور ملموسی از ترکیب O_4 به PO_4 کاهش یافته است.

بازیابی ساختار مسطح حلقه‌های خمیده A_4

دستیابی به آرایش مسطح ترکیب‌ها بدون شکسته‌شدن ساختار آنها با افزودن یا کندن الکترون از آنها، پیشتر بررسی شده‌است [37]. برای حذف اثر شبیهان- تله در ترکیب‌های A_4 ($A = O, S, Se$)، حلقه آنها با دو کاتیون گاز خنثی مانند He^+ ، Ne^+ یا Ar^+ ساندریچ می‌شوند. بدین گونه که کاتیون‌ها از طریق شبیه سازی در بالا و پایین صفحه افقی فرضی گذرنده از حلقه همسان (صفحه σ_h) به‌صورت متقارن قرار داده می‌شوند. محاسبه‌های DFT [68] در مجموعه پایه [cc-pVTZ] [58-60] جهت بهینه‌سازی ساختار و محاسبه بسامدهای همساز کمپلکس طراحی شده $(A_4NG_2)^{2+}$ ، به کمک نرم‌افزار MOLPRO 2015 انجام گردید. این محاسبه‌ها نشان داد که ساندریچ کردن دو کاتیون، ساختار خمیده حلقه همسان A_4 را دوباره به حالت مسطح اولیه خود باز گردانده و PJTE مجموعه خنثی می‌گردد.

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_1 - p_1 + K_2 - p_2)Q^2 + \frac{\Delta}{2} \pm \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_1 - p_1 - K_2 + p_2)Q^2 - \Delta \right]^2 + 4F^2Q^2}$$

در شکل 2 شاهد کاهش معنی‌دار اختلاف انرژی (2Δ) بین ترازهای انرژی پایه و برانگیخته B_{2u} برای مجموعه A_4 هستیم، که از 6/12 الکترون‌ولت در O_4 به 2/29 الکترون‌ولت در ترکیب PO_4 می‌رسد. علاوه بر این، بیشترین مقدار انحنای تراز پایه، که خود بیانگر میزان ناپایداری حلقه همسان در راستای $Q_{b_{2u}}$ می‌باشد، به میزان زیادی از ترکیب O_4 به PO_4 در مجموعه مورد بررسی کاهش می‌یابد و این با داده‌های حاصل از تغییرهای بسامد خیالی و شیوه‌های عادی در راستای محور z کارترین، همخوانی کامل دارد. افزون‌بر این، میزان انحنای مشاهده‌شده در تراز برانگیخته B_{2u} ترکیب‌های مجموعه، که در اثر جفت‌شدگی آن با تراز پایه $Q_{b_{2u}} ({}^1A_{1g} + {}^1B_{2u})$ مربوط مساله PJTE

همه جانبه پرفسور Alex Brown تشکر ویژه به عمل می آید.

مراجع

- 1) R. Steudel, B. Eckert, Top. Curr. Chem. 231 (2003) 31.
- 2) R. Steudel, Top. Curr. Chem. 149 (1982) 102.
- 3) E. Picquenard, M.S. Boumedien, J. Corset, J. Mol. Struct. 293 (1993) 63.
- 4) M.S. Boumedien, J. Corset, E. Picquenard, J. Raman Spectrosc. 30 (1999) 463.
- 5) G.D. Brabson, Z. Mielke, L. Andrews, J. Phys. Chem. 95 (1991) 79.
- 6) P. Hassanzadeh, L. Andrews, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6579.
- 7) B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, T.V. Oommen, J. Mol. Spectrosc. 42 (1972) 335.
- 8) B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, J. Phys. Chem. 76 (1972) 3968.
- 9) G. Weser, F. Hensel, W.W. Warren, B. Bunsenges, J. Phys. Chem. 82 (1978) 588.
- 10) V.A. Krasnopolsky, Adv. Space Res. 7 (1987) 25.
- 11) J. Berkowitz, W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 40 (1964) 287.
- 12) J. Drowart, P. Goldfinger, D. Detry, H. Rickert, H. Keller, Adv. Mass Spectrom. 4 (1968) 499.
- 13) J. Berkowitz, C. Lifshitz, J. Chem. Phys. 48 (1968) 4346.
- 14) G.N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 2027.
- 15) L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, Nature 443 (2006) 201.
- 16) I. Krossing, Top. Curr. Chem. 230 (2003) 135.
- 17) P.J. Stephens, Chem. Comm. 1615 (1969) 1496.
- 18) J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, K.C. Malhotra, Can. J. Chem. 46 (1968) 149.
- 19) J. Barr, R.J. Gillespie, R. Kapoor, G.P. Pez, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6855.
- 20) I.D. Brown, D.B. Crump, R.J. Gillespie, D.P. Santry, Chem. Comm. 602 (1968) 853.
- 21) R. Steudel, Top. Curr. Chem. 231 (2003) 203.
- 22) G.E. Quelch, H. F. Schaefer, C. J. Marsden, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 8719.
- 23) M.W. Wong, R. Steudel, Chem. Phys. Lett. 379 (2003) 162.
- 24) K. Raghavachari, C.M. Rohlfing, J.S. Binkley, J. Chem. Phys. 93 (1990) 5862.
- 25) V.G. Zakrzewski, W. von Niessen, Theor. Chim.

برای توجیه چگونگی بازیابی ساختار مسطح حلقه های خمیده چهارتایی همسان با ساندویچ کردن آنها با دو کاتیون گاز های نجیب، آرایش های الکترونی برای کمپلکس های $(A_4He_2)^{2+}$ ($A = O, S, Se$) محاسبه گردید. آرایش های الکترونی اصلی به همراه ضریب های وزنی آنها برای دو تراز حالت پایه A_{1g} و تراز برانگیخته B_{2u} که نقش اساسی در اثر شبه یان-تلاز معرفی شده در این پژوهش دارند، در شرایط مشابه با جدول 2 تعیین شد که نتایج مربوط به آن در جدول 3 آورده شده است.

برای داشتن یک ترکیب مبتنی بر اصول تقارن بین تراز حالت پایه و تراز برانگیخته برای اثر شبه یان-تلاز $Q_{b_{2u}}$ ($^1A_{1g} + ^1B_{2u}$)، می بایست حتما امکان انتقال الکترون از اربیتال پر b_{2u}^2 در تراز حالت پایه A_{1g} به اربیتال خالی a_{1g} در تراز برانگیخته B_{2u} وجود داشته باشد. اضافه شدن دو الکترون کاتیون He^+ به حلقه های چهارتایی همسان A_4 ($A = O, S, Se$) در کمپلکس های $(A_4He_2)^{2+}$ ، ساختار الکترونی آنها را تحت تاثیر خود قرار می دهد. این تاثیر به صورت اشغال شدن اربیتال a_{1g}^2 در تراز های حالت پایه A_{1g} و نیز در تراز برانگیخته B_{2u} کمپلکس ها در جدول 3 قابل مشاهده است. به بیان دیگر، دو تک الکترون مربوط به دو کاتیون He^+ در اربیتال a_{1g}^2 در تراز های پایه A_{1g} و نیز برانگیخته B_{2u} کمپلکس ها، استقرار خواهد یافت. این در حالی است بر اساس جدول 2، آرایش $e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^2$ در تراز الکترونی حالت پایه A_{1g} و آرایش های مزدوج $a_{1g}^1 e_{g(1)}^2 e_{u(1)}^2 b_{2u}^{-1}$ در تراز برانگیخته B_{2u} دارای بیشترین ضریب وزنی و یا به عبارت بهتر، سازنده های اصلی این ترازها می باشند. پس با اضافه شدن دو الکترون He^+ در اربیتال a_{1g} ، این اربیتال از دسترس خارج و امکان انتقال الکترون به صورت $b_{2u} \leftarrow a_{1g}$ از حلقه های چهارتایی همسان A_4 سلب می گردد و اثر شبه یان-تلاز سرکوب می گردد.

نتیجه گیری

در راستای درک ساختار ترکیب های حلقوی چهارتایی همسان عناصر گروه شانزدهم جدول تناوبی، محاسبه های بهینه سازی ساختار و بسامد در A_4 ($A = O, S, Se, Te, Po$) انجام پذیرفت. نتایج حاکی از آن بود که این ترکیب ها، آرایش مسطح خود با گروه تقارنی D_{4h} را از دست داده و ضمن خمیدگی شدن به ساختار تعادلی D_{2h} تغییر شکل می دهند. با توجه به سطوح انرژی پتانسیل بی دررو مربوط به این ترکیب ها در راستای ناپایداری $Q_{b_{2u}}$ ، مساله اثر شبه یان-تلاز $(^1A_{1g} + ^1B_{2u}) \otimes b_{2u}$ به عنوان تنها دلیل این ناپایداری و تغییر ساختار از مسطح به خمیده معرفی گردید. جهت بازیابی ساختار مسطح A_4 ($A = O, S, Se$)، مجموعه حلقه آنها با دو کاتیون از گاز های بی اثر ساندویچ گردید و در نتیجه آن، اثر شبه یان-تلاز مشاهده شده حذف شد تا ساختار خمیده A_4 به حالت اولیه مسطح خود بازگردد.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد و پشتیبانی انجمن تحقیقاتی علوم طبیعی و مهندسی کانادا (NSERC) انجام پذیرفت، که موجب تقدیر و تشکر فراوان است. همچنین از همکاری و مساعدت

- 46) A.R. Ilkhani, Russian J. Phys. Chem. A 91 (2017) 1743 .
- 47) Y. Liu, I.B. Bersuker, J.E. Boggs, Chem. Phys. 417 (2013) 26.
- 48) A.R. Ilkhani, W. Hermoso, I.B. Bersuker, Chem. Phys. 460 (2015) 75.
- 49) N.N. Gorinchoy, I.B. Bersuker J. Phys. Con. Series 833 (2017) 012010.
- 50) A.R. Ilkhani, M. Monajjemi, Comput. Theo. Chem. 1074 (2015) 19.
- 51) A.R. Ilkhani, Quimica Nova 40 (2017) 491.
- 52) D. Jose, A. Datta, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 7304.
- 53) A.R. Ilkhani, J. Mol. Struct. 1098 (2015) 21.
- 54) A.S. Ivanov, K.V. Bozhenko, A.I. Boldyrev, Inorg. Chem. 51 (2012) 8868.
- 55) C. Hampel, K.A. Peterson, H.J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 1.
- 56) M.J. Deegan, P.J. Knowles, Chem. Phys. Lett. 227 (1994) 321.
- 57) M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, Chem. Phys. Lett. 153 (1988) 503.
- 58) A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, Jr.T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 110 (1999) 7667.
- 59) T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007.
- 60) D.E. Woon, T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358.
- 61) K.A. Peterson J. Chem. Phys. 119 (2003) 11099.
- 62) M. Dolg, Chem. Phys. Lett. 250 (1996) 75.
- 63) M. Dolg, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4061.
- 64) H.J. Werner, W. Meyer, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5794.
- 65) H.J. Werner, W. Meyer, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2342.
- 66) H.J. Werner, P.J. Knowles, J. Chem. Phys. 82 (1985) 5053.
- 67) H.J. Werner, P.J. Knowles, F.R. Manby, M. Schutz, MOLPRO, version 2015.1.22, a Package of *ab initio* Programs, Available from: <http://www.molpro.net>.
- 68) R. Polly, H.J. Werner, F.R. Manby, P.J. Knowles, Mol. Phys. 102 (2004) 2311.
- 26) J.L.M. Abboud, M. Essefar, M. Herreros, O. Mo, M. T. Molina, R. Notario, M. Yanez, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 7996.
- 27) M.D. Chen, M.L. Liu, H.B. Luo, Q.E. Zhang, C.T. Au, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 548 (2001) 133.
- 28) S. Millefiori, A. Alparone, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 9489.
- 29) E.T. Seidl, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. 88 (1988) 7043.
- 30) E.T. Seidl, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. 96 (1992) 1176.
- 31) R. Hernandez-Lamonedada, A. Ramirez-Solis, J. Chem. Phys. 113 (2000) 4139.
- 32) R. Hernandez-Lamonedada, A. Ramirez-Solis, J. Chem. Phys. 120 (2004) 10084.
- 33) V. Adamantides, D. Neisius, G. Verhaegen, Chem. Phys. 48 (1980) 215.
- 34) O.B. Gadzhiev, S.K. Ignatov, M.Y. Kulikov, A.M. Feigin, A.G. Razuvaev, P.G. Sennikov, O. Schrems, J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 247.
- 35) I.B. Bersuker, The Jahn-Teller Effect, Cambridge University Press. Cambridge, U.K., 2006.
- 36) I.B. Bersuker, Chem. Rev. 113 (2013) 1351.
- 37) L. Blancafort, M.J. Bearpark, M.A. Robb, Mol. Phys. 104 (2006) 2007.
- 38) J.H. Kim, Z. Lee, Appl. Microscopy 44 (2014) 123.
- 39) E.V. Gromov, A.B. Trofimov, N.M. Vitkovskaya, J. Schirmer, H. Koppel, J. Chem. Phys. 119 (2003) 737.
- 40) W. Hermoso, Y. Liu, I.B. Bersuker, J. Chem. Theory Comput. 10 (2014) 4377.
- 41) A.R. Ilkhani, J. Theo. Comput. Chem. 6 (2015) 1550045.
- 42) A.R. Ilkhani, N.N. Gorinchoy, I.B. Bersuker, Chem. Phys. 460 (2015) 106.
- 43) Y. Liu, I.B. Bersuker, P. Garcia-Fernandez, J.E. Boggs, J. Phys. Chem. A 116 (2012) 7564.
- 44) J.R. Soto, B. Molina, J.J. Castro, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 7624.
- 45) W. Hermoso, A.R. Ilkhani, I.B. Bersuker, Comput. Theo. Chem. 1049 (2014) 109.