

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ مِنَ
النَّارِ سَمُوكًا
وَالَّذِي جَعَلَ
الْجِبَالَ أَوْتَادًا
وَالَّذِي سَخَّرَ
لَهُمْ رِجْسَهُمُ
الَّذِينَ اسْتَفْسَدُوا
أَعْيُنَهُمْ فَذُوقُوا
عَذَابَهُمْ لَمَّا
كُفَرُوا بِآيَاتِهِ
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ وَالْقَمَرَ
وَالْقُرْآنَ وَالْحَمْدُ
لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشکده علوم پایه - گروه شیمی
کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان پایان نامه:
رقابت و اثر متقابل بین پیوندهای لیتیومی و هالوژنی

پژوهشگر:
الهه بیات منش

استاد راهنما:
دکتر محمد سلیمان نژاد

استاد مشاور:
دکتر سعید امانی

تابستان ۹۳

بسم الله الرحمن الرحيم

عنوان پایان نامه

رقابت و اثر متقابل بین پیوندهای لیتیومی و هالوژنی

توسط:

الهه بیات منش

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ

درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه :.....

دکتر محمد سلیمان نژاد (استاد راهنما و رئیس کمیته) دانشیار

دکتر سعید امانی (استاد مشاور).....استاد

دکتر علیرضا صلابت (داور داخلی)استاد

تقدیر و شکر

«پاس خداوند را که به ما شناسانید و شکر خویش را الهام فرموده درهای معرفت را به ما گشود که پروردگار خود را شناختیم و ما را به توحید خالص رهبری کرد و از انکار و شک دور داشت...»

پاسی که تازه باشیم از پاسگزاران او باشیم و چون عمر به پایان رسد سوی رضا و عفو او بشناییم. حمدی که تاریکی های عالم برنخ برای ما به سبب آن روشن گردد و راه رستخیز را هموار سازد و جای ما را در موقف کواکان رفیع گرداند...»

پاس خداوند را که زیباترین صورت را برای ما برگزید و روزیهای پاک را برای مجری داشت و ما را بر همه آفریدگان برتری داد تا مالک آنها شدیم همه ی آفریدگان به قدرت او فرمانبر ما گشتند و به عزت او به سوی ما شتافتند...»

پاس خدای را که از همه سوی بر ما بست مگر به سوی خودش چگونه پاس او توانیم و کی شکر او گزاریم. البته توانیم!!! کی شکر او خواهیم گذاشت؟»

«صحیفه سجادیه»

استادگراقتدر جناب آقاي دكتر محمد سلیمان نژاد

به خاطر فرصتی که به من اعطا کردید تا در خدمت شما مشغول کسب علم و درس زندگی باشم بسیار سپاسگزارم

امیدوارم شایستگی زحمات و محبت های بی دریغ شما را داشته باشم و قدر دانشان باشم.

استاد دانشمند جناب آقاي دكتر سعید امانی

گرامت و صبر بی انتیایان در آموختن علم به فرزندان این مرز و بوم، همیشگی باد

به خاطر دلسوزی های بی شائبه تان و تقبل استاد مشاوره بنده، کمال تشکر را از شما دارم.

استاد ارجمند جناب آقاي دكتر علیرضا صلابت

از اینکه داور بی این پیمان نامه را تقبل فرمودید کمال تشکر و قدر دانی را دارم.

از پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم انسانی شان از کلمه ایشار، به پاس از خودگذشتگی شان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است.

به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمابخش وجودشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناحتشان به شجاعت می‌گراید

به پاس محبت‌های بی‌دریغ شان که هرگز فروکش نمی‌کند

عاجزانه سپاسگزارم و سایه‌ی مهرشان بر زندگی‌م مدام باد.

از برادر و خواهر خوب و مهربانم

فرشتگان زیبای صداقت، که با پکی کلام در رفتارشان، بزم زندگی‌م را لبریز از شور و نشاط، و دنیایم را عطر آگین نمودند صمیمانه و

خالصانه تشکر و قدر دانی می‌نمایم.

تقدیم به حضرت دوست

که هر چه داریم از اوست

و تقدیم به پیشگاه حجت زمان امام عصر (عج)

و تقدیم به پدر و مادر مهربانم

و برادر و خواهر عزیزم

و همه ی کسانی که دوستان دارم

چکیده

محاسبات کوانتومی در سطح محاسباتی MP2/cc-Pvtz به منظور مطالعه برهم‌کنش‌های بین-مولکولی در تریمرهای $F_3CX...NCCN...LiY$ و $F_3CX...YLi...NCCN$ که به‌وسیله پیوندهای هالوژنی و لیتیومی متصل هستند، استفاده شدند. این کمپلکس‌ها با ایفای نقش LiY به عنوان پذیرنده هالوژن و دهنده لیتیوم، مقدار انرژی تجمع‌پذیری در محدوده بین $-1/97$ تا $-2/92$ کیلو ژول بر مول نشان می‌دهند.

این کمپلکس‌ها با ایفای نقش همزمان $NCCN$ به‌عنوان پذیرنده هالوژن و لیتیوم، مقدار انرژی ضدتجمعی را در محدوده بین $1/24$ تا $1/86$ کیلو ژول بر مول نشان دادند. نتایج تجزیه‌ی انرژی این مطلب را که برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی منبع اصلی جذب در کمپلکس‌های عنوان شده می‌باشد، را معلوم می‌کند. و این به عنوان توصیف‌کننده‌ی خوبی در تعیین تجمع‌پذیری و ضدتجمع‌پذیری در این سیستم‌ها به حساب آید.

فهرست مطالب

فصل اول	۱
مقدمه	۲
۱-۱. روش‌های محاسباتی	۳
۱-۱-۱. روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی	۴
۱-۱-۲. روش‌های مبتنی بر ساختار الکترونی	۵
۱-۱-۳. روش‌های نیمه تجربی (SEM)	۹
۱-۱-۴. محاسبات با روش آغازین	۱۰
۱-۱-۵. روش میدان خودسازگار هارتری	۱۲
۱-۱-۶. روش میدان خودسازگار هارتری-فاک	۱۴
۱-۱-۷. روش هارتری-فاک برای مولکول‌ها	۱۴
۱-۱-۸. تئوری اختلال مولر-پلست MPPT	۱۵
۱-۱-۹. روش‌های تابعیت چگالی (DFT)	۱۷
۲-۱. همبستگی الکترونی	۱۹
۳-۱. روش برهم‌کنش پیکربندی الکترون‌ها 3CI	۲۰
۴-۱. مجموعه پایه	۲۱
۴-۱-۱. اوربیتال‌های اسلیتری	۲۱
۴-۱-۲. اوربیتال‌های گوسینی	۲۲
۴-۱-۳. توابع قطبیده	۲۳
۴-۱-۴. توابع پخشیده	۲۴
۴-۱-۵. مجموعه پایه همبستگی سازگار	۲۴
۴-۱-۶. خطا ناشی از برهم‌نهی مجموعه پایه (BSSE)	۲۵
۵-۱. پارامترهای توپولوژی	۲۷
۶-۱. برهم‌کنش‌های بین مولکولی	۲۹
۷-۱. فرکانس‌های ارتعاشی	۳۱
۸-۱. آنالیز NBO	۳۳

۳۶	۹-۱. برنامه گوسین :
۳۷	فصل دوم
۳۸	۱-۲. برهم کنش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی :
۳۸	۱-۱-۲. مقدمه :
۳۸	۲-۱-۲. برهم کنش‌های کووالانسی :
۳۹	۳-۱-۲. برهم کنش‌های غیر کووالانسی :
۴۰	۲-۲. هالوژن‌ها :
۴۱	۱-۲-۲. پیوند هالوژنی :
۴۳	۲-۲-۲. ویژگی‌های پیوند هالوژنی $R-X...Y$:
۴۴	۳-۲-۲. مقایسه پیوند هالوژنی و پیوند هیدروژنی :
۴۶	۴-۲-۲. پیوند هالوژنی در شیمی دارویی :
۴۶	۵-۲-۲. کاربرد پیوند هالوژنی :
۴۸	۶-۲-۲. تاریخچه برهم کنش پیوند هالوژنی :
۵۰	فصل سوم
۵۱	۱-۳. مقدمه :
۵۳	۲-۳. جزئیات محاسباتی :
۵۵	۳-۳. نتایج محاسبات و بحث :
۵۵	۱-۳-۳. ساختارهای هندسی :
۵۶	۲-۳-۳. انرژی‌ها :
۵۸	۳-۳-۳. آنالیز برهم کنش چند-جسمی :
۶۰	۴-۳-۳. تحلیل تجزیه انرژی بر اساس مولفه‌ها :
۶۴	۵-۳-۳. ثابت جفت‌شدگی چهار قطبی هسته‌ای :
۶۶	۴-۳. نتیجه‌گیری :
۶۷	منابع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳۵.....	شکل ۱-۱. مثالی از یک دستور ورودی در نرم افزار گوسین.....
۶۱.....	شکل ۱-۳ پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول های منفرد F_3CX و LiY و $NCCN$ رسم شده را نشان می دهد.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳. مسافت‌های بین مولکولی (R) در مجموعه‌های سه‌تایی (T) و مجموعه‌های دوتایی (D) بررسی شده.....	۵۴
جدول ۲-۳. انرژی‌های پایداری E_{int} (kJ/mol) با پیوندهای هالوژن و لیتیم در مجموعه‌های دوتایی و سه‌تایی (T) بررسی شده در سطح محاسبات MP2/cc-pVTZ.....	۵۶
جدول ۳-۳. تفکیک انرژی برهم‌کنش (kJ/mol) مجموعه‌های سه‌تایی بررسی شده.....	۵۸
جدول ۴-۳. انرژی برهم‌کنش (kJ/mol) اجزای مجموعه سه‌تایی بررسی شده.....	۶۰
جدول ۵-۳. منفی‌ترین و مثبت‌ترین مقادیر پتانسیل الکتروستاتیک (kJ/mol) در مونومرها و دیمرها بررسی شده.....	۶۲
جدول ۶-۳. ثابت جفت‌شدگی چهار قطبی هسته‌ای (MHz)(C_Q) برای تریمرها و دیمرها محاسبه شده.....	۶۴

فصل اول

شمی محاسباتی

مقدمه :

هر روز با گذشت زمان نیاز به علوم کامپیوتر در جهان بیشتر می‌شود، عدم پاسخگویی به این نیاز تقصیری است که نمایندگان آن را نخواهند بخشید. لذا هر کس باید در حد توان خود به اندازه نیاز در این راه تلاش کند. علوم کامپیوتری در عرصه علوم پایه گام‌های مهمی برداشته است، و شاهد این امر صدها نرم‌افزاری است که طراحی شده‌اند و کار با این نرم‌افزارها محاسبات را راحت‌تر می‌کنند. بنابراین بهتر است همراه با کارهای تجربی، کارهای تئوری نیز انجام شود.

شیمی محاسباتی^۱ که مدل‌سازی مولکولی^۲ هم نامیده می‌شود، مجموعه‌ای از تکنیک‌ها برای بررسی مسائل شیمیایی با استفاده از کامپیوتر می‌باشد. سوال‌هایی که به طور کلی به شکل محاسباتی مورد بررسی قرار می‌گیرند عبارتند از: ساختار مولکولی^۳، انرژی مولکول‌ها و حالت‌های گذار، فعالیت شیمیایی^۴، طیف‌های NMR، UV و IR، برهمکنش یک ماده با آنزیم و خصوصیات فیزیکی مواد [۱].

مکانیک کوانتومی^۵، توصیف صحیح ریاضی از رفتار الکترون‌هاست. از نظر تئوری، مکانیک کوانتوم می‌تواند هر خاصیت اتم منفرد یا مولکول را دقیقاً پیش‌بینی نماید. اما در عمل، معادلات مکانیک کوانتوم برای هیچ سیستم شیمیایی به جز اتم هیدروژن (سیستم تک الکترونی) به طور دقیق حل نشده است [۲].

-
1. Computational chemistry
 2. Molecular modeling
 3. Molecular geometry
 4. Chemistry reactivity
 5. Quantum mechanics

در شیمی فیزیک، مکانیک کوانتومی را، در محاسبات مربوط به خواص ترمودینامیکی (مانند آنترنوپ، ظرفیت حرارتی) گازها، در تفسیر طیف‌های مولکولی به منظور تایید تجربی خواص مولکولی (مانند طول‌ها و زوایای پیوندی، گشتاورهای دوقطبی)، برای محاسبه‌ی خواص حالات گذار در واکنش‌های شیمیایی به منظور برآورده ثابت‌های سرعت واکنش، برای فهم نیروهای بین‌مولکولی و بالاخره برای بررسی ماهیت پیوند در جامدات به کار می‌برند [۳].

۱-۱. روش‌های محاسباتی :

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

۱- روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی^۱MMM

۲- روش‌های مبتنی بر ساختار الکترونی^۲ESM

هر دو گروه از این روش‌ها از نظر اصولی، محاسبات یکسانی انجام می‌دهند:

۱- محاسبات انرژی برای یک ساختار مولکولی خاص

۲- انجام بهینه‌سازی ساختار هندسی و یافتن ساختاری که انرژی کمینه شود.

۳- محاسبه بسامدهای ارتعاش مولکول‌ها که در اثر حرکت اتم‌ها درون مولکول پدید می‌آید.

1. Molecular mechanics method

2. Electronic structure methods

۱-۱-۱. روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی :

روش‌های مکانیک مولکولی از قوانین فیزیک کلاسیک برای شبیه‌سازی ساختار و پیش‌بینی خواص مولکول‌ها استفاده می‌کنند. روش‌های مختلفی مبنی بر مکانیک مولکولی وجود دارد که همه‌ی آن‌ها از اصول پایه‌ی مشترکی استفاده می‌کنند و تفاوت آن‌ها باهم به طور عمده مربوط به میدان نیروی آن‌ها می‌باشد. روش ذکر شده بر مدلی از یک مولکول به عنوان مجموعه‌ای از گوی‌ها (اتم‌ها) که توسط فنرهای (پیوندها) در کنار هم نگه داشته می‌شوند، بنا شده است. اگر ما طول فنرها، زاویه‌ی بین آن‌ها و میزان انرژی که برای کشش و خمش آن‌ها لازم است را بدانیم، می‌توانیم انرژی یک مجموعه داده شده از گوی‌ها و فنرها، یعنی انرژی یک مولکول را محاسبه کنیم. تغییر ساختار تا زمانی که پایین‌ترین انرژی پیدا شود ما را قادر می‌سازد تا بهینه‌کردن ساختار^۱ را انجام دهیم، یعنی ساختاری را برای مولکول محاسبه نماییم. مکانیک مولکولی سریع است به طوری که یک مولکول بزرگ مانند یک استروئید می‌تواند در طی چند ثانیه توسط یک کامپیوتر شخصی بهینه شود.

در یک محاسبه مکانیک مولکولی علاوه بر پارامترهای هندسی تعادلی، مقدار ΔH_f فاز گازی نیز بدست می‌آید. این کمیت از طریق آمیختگی انرژی مکانیک مولکولی با انرژی‌های پیوند تجربی پیدا می‌شود. گرمای تشکیلی که به وسیله انرژی مکانیک مولکولی محاسبه می‌شود، در مقایسه با روش‌های محاسباتی دیگر دقیق‌تر است. اما این روش نیز شامل محدودیت‌هایی می‌باشد که مهمترین آن‌ها عبارتند از:

- ۱- جواب‌های هر میدان نیرو فقط برای مولکول‌هایی که برای آن‌ها پارامترسازی انجام شده است، نسبتاً دقیق می‌باشد و برای سایر گونه‌ها ممکن است خطای این روش‌ها زیاد باشد.
- ۲- صرف نظر کردن از الکترون‌ها در این روش‌ها، سبب می‌شود که این روش‌ها در مورد هر مسئله شیمیایی که در آن اثرات الکترونی مهم باشد، حرفی برای گفتن نداشته باشد [۲].

1. Geometry optimization

تعدادی از برنامه‌هایی که در مکانیک مولکولی استفاده می‌شود، عبارتند از:

AMBER, CHARMM, CHEAT, CFF, GROMOS, MM1 ... MM4.

برنامه‌های مکانیک مولکولی MM2 و MM3 که توسط آلینجر^۱ و همکارانش تهیه شده است بسیار متداولند. در ضمن برنامه‌های مکانیک مولکولی AMBER و CHRAMM برای بررسی پروتئین‌ها و نوکلئیک‌اسیدها ابداع شده است [۵].

۱-۱-۲. روش‌های مبتنی بر ساختار الکترونی :

پایه محاسبه در روش ساختار الکترونی، مکانیک کوانتومی است. این واقعیت که الکترون‌ها و ذرات میکروسکوپی دیگر علاوه بر رفتار ذره‌ای، رفتار موجی از خود بروز می‌دهند، حاکی از آن است که الکترون‌ها از مکانیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند. مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند، مکانیک کوانتومی نامیده می‌شود زیرا از جنبه‌های شاخص این مکانیک، کوانتیده شدن انرژی است. قوانین مکانیک کوانتومی توسط شرودینگر^۲، در سال ۱۹۲۶ کشف شد. در مکانیک کوانتومی، حالت یک سیستم توسط یک تابع ریاضی Ψ (سای) به نام «تابع موج» تعیین می‌شود [۲].

طبق یک اصل بنیادی در مکانیک کوانتومی، متناظر با هر کمیت فیزیکی (نظیر انرژی و اندازه حرکت) یک عملگر مکانیک کوانتومی وجود دارد. هامیلتون^۳ با وارد کردن تابع هامیلتونی برای سیستم (H)، شکل دیگری از معادلات حرکت نیوتونی را ارائه کرد. عملگر هامیلتونی مکانیک کوانتومی به صورت زیر است:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1-1)$$

1. Allinger

2. Schrodinger

3. Hamilton

هامیلتونی، از دو بخش انرژی جنبشی \hat{T} و پتانسیل \hat{V} تشکیل شده است. مقادیر ممکن برای انرژی یک سیستم، ویژه مقادیر عملگر انرژی \hat{H} هستند. با استفاده از Ψ به عنوان ویژه تابع \hat{H} معادله به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2-1)$$

رابطه بالا معادله مستقل از زمان شرودینگر است که در آن (\vec{r}) بیانگر موقعیت فضایی ذره، \hat{H} عملگر هامیلتونی و E مقدار انرژی ذره است [۴].
خواص دوقطبی مولکول در اصل با حل معادله شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه است. عملگر هامیلتونی \hat{H} برای یک مولکول مطابق زیر است:

$$H_e = K_N + K_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (3-1)$$

K_N و K_e به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی برای هسته‌ها و الکترون‌ها هستند. V_{NN} انرژی پتانسیل دافعه‌های بین هسته‌ها هستند. V_{Ne} انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون‌ها و هسته‌هاست. V_{ee} انرژی پتانسیل دافعه‌های بین الکترون‌ها است. با این عملگر هامیلتونی H ، حل معادله شرودینگر مولکولی $\hat{H}\Psi = E\Psi$ فوق‌العاده دشوار است، برای حل این معادله نیاز به چند تقریب داریم، یکی از این تقریب‌ها، تقریب بورن-اپنهایمر است.

تقریب بورن-اپنهایمر :

بورن و اپنهایمر نشان دادند بررسی جداگانه حرکت‌های الکترونی و هسته‌ای یک تقریب بسیار خوب است. به علت جرم‌های زیادتری که هسته‌ها دارند، خیلی آهسته‌تر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند، و در مدت زمانی که هسته‌ها فاصله کوتاهی را طی می‌کنند، الکترون‌ها تعداد زیادی از چرخه‌های حرکتی را انجام می‌دهند. با این تقریب معادله شرودینگر (معادله شرودینگر الکترونی) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4-1)$$

طبق تقریب بورن-اپنهاইمر عملگر انرژی جنبشی برای هسته‌ها از عملگر هامیلتونی حذف می‌شود:

$$H_e = K_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (5-1)$$

بنابراین می‌توان یک آرایش ثابت را برای هسته‌ها فرض کرد، و برای این آرایش، معادله شرودینگر الکترونی را برای رسیدن به انرژی الکترونی مولکولی و تابع موج آن حل کرد. این عمل برای تعداد زیادی از آرایش‌های هسته‌ای تکرار می‌شود تا انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته‌ها بدست آید. آن آرایش‌های هسته‌ای که با مینیمم مقدار انرژی الکترونی مطابقت دارد، شکل هندسی تعادل مولکولی است، سپس این تابع انرژی الکترونی به صورت تابع انرژی پتانسیل در معادله شرودینگر برای حرکت هسته‌ها بکار می‌رود، که به موجب آن ترازهای ارتعاشی و چرخشی برای یک حالت الکترونی خاص بدست می‌آید. [۲]

البته حل دقیق این معادله برای بسیاری از سیستم‌های مورد تحقیق حتی به صورت عددی (غیر از سیستم‌های بسیار کوچک و ساده) امکان‌پذیر نمی‌باشد. لذا روش‌های مختلفی مبتنی بر ساختارهای الکترونی، تقریب‌های متفاوتی را بکار می‌گیرند تا این مشکل را حل کنند. این روش‌ها به سه گروه عمده تقسیم‌بندی می‌شوند:

(۱) روش‌های نیمه تجربی

(۲) روش‌های از آغازین

(۳) روش‌های تابعیت چگالی

قبل از اینکه به تشریح روش‌های ذکر شده بپردازیم، بهتر است که در مورد استفاده از روش‌های درست مناسب ریاضی و کاربرد تقریب‌های مناسب برای حل معادله شرودینگر، توضیحاتی ارائه دهیم.

روش‌های مختلفی که برای این کار پیشنهاد شده‌اند تقریباً همگی آن‌ها بر پایه یکی از دو روش کلی وردشی یا اختلال می‌باشند.

الف- روش تغییر^۱:

این روش به ما امکان می‌دهد تا بتوانیم بدون حل صریح معادله شرودینگر، تخمینی برای انرژی حالت پایه و (حالت برانگیخته) یک سیستم بدست آوریم. روش وردشی بر پایه زیر بنا شده است:

سیستمی با هامیلتونی \hat{H} در دسترس است، اگر Φ تابع بهنجار خوش رفتاری باشد که شرایط مرزی مسئله را برآورده سازد، در این صورت:

$$\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0 \quad (۶-۱)$$

می‌باشد که در آن E_0 مقدار حقیقی ویژه مقدار \hat{H} برای پایین‌ترین تراز انرژی است. اثبات این قضیه در بسیاری از منابع شیمی کوانتومی موجود است.

اهمیت این قضیه در این است که امکان محاسبه حد بالای انرژی سیستم را برای ما فراهم می‌کند. تابع Φ تابع وردشی آزمون نامیده می‌شود و انتگرال موجود در رابطه (۶-۱) انتگرال وردشی نامیده می‌شود. برای رسیدن به این تقریب خوب برای E_0 باید تعدادی از توابع وردشی آزمون امتحان شود تا تابعی بدست آید که کوچکترین مقدار انتگرال وردشی را بدست دهد.

با توجه به رابطه (۶-۱) مشخص است که هر چه مقدار انتگرال وردشی کوچکتر باشد، به همان نسبت تقریب حاصل در مورد E_0 بهتر خواهد بود. اگر بتوانیم تابع وردشی آزمون را به طور دقیق برابر با تابع موج واقعی سیستم انتخاب کنیم در این صورت مقدار انتگرال وردشی دقیقاً برابر با انرژی سیستم خواهد بود، و در نتیجه انتظار داریم که هر چه مقدار انتگرال وردشی کمتر بدست آید به همان نسبت تابع وردشی آزمون هم به تابع موج واقعی سیستم نزدیکتر شود ولی در عمل دیده می‌شود که سرعت نزدیک شدن انتگرال وردشی به مقدار انرژی واقعی سیستم بسیار بیشتر از سرعت نزدیک شدن تابع موج وردشی به تابع موج واقعی سیستم می‌باشد، از اینرو در عمل می‌توان حتی با انتخاب یک تابع موج آزمون کم دقت مقدار E_0 را با دقت خوبی محاسبه کرد (این یک در

1. Variational method