

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

پیوندهای هالوژنی در ملکول‌های دارای Si-X و Ge-X (X=F, Cl, Br)

توسط:

اعظم علیزاده

استاد راهنما:

دکتر کیامرث اسکندری

شهریور ماه ۱۳۹۲

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

پیوندهای هالوژنی در ملکول‌های دارای Si-X و
 $(\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}) \text{Ge-X}$

توسط:

اعظم علیزاده

استاد راهنما:

دکتر کیامرث اسکندری

شهریور ماه ۱۳۹۲



وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته‌ی:

شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

پیوندهای هالوژنی در ملکول‌های دارای Si-X و Ge-X (X=F, Cl, Br)

توسط:

اعظم علیزاده

استاد راهنما:

دکتر کیامرث اسکندری

شهریور ماه ۱۳۹۲

بنام خدا

پیوندهای هالوژنی در ملکول‌های دارای Si-X و Ge-X (X=F, Cl, Br)

بوسیله
اعظم علیزاده

پایان‌نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از
فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته :

شیمی (شیمی-فیزیک)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته پایان‌نامه با درجه عالی



دکتر کیامرث اسکندری، استادیار رشته شیمی-شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان (استاد راهنما).....

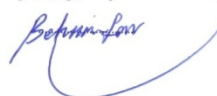


دکتر داوود عاجلو، دانشیار رشته شیمی-شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور).....



دکتر مرتضی جباری، استادیار رشته شیمی - شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر حسین بهنیاافر، دانشیار رشته شیمی - شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)



شهریور ۱۳۹۲

تقدیم به

مادر فداکار

و

همسر مهربانم

سپاسگزاری

ستایش ...

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشان را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید. خداوندا به ما توفیق تلاش در شکست، صبر در نومیدی، رفتن بی همراه، جهاد بی سلاح، کار بی پاداش، فداکاری در سکوت، دین بی دنیا، مذهب بی عوام، عظمت بی نام، خدمت بی نان، ایمان بی ریا، خوبی بی نمود، گستاخی بی خامی، مناعت بی غرور، عشق بی هوس، تنهایی در انبوه جمعیت و دوست داشتن بی آنکه دوستت بدارند، را عنایت فرما.

تقدیم به مادرم به استواری کوه، همسرم به زلالی چشمه، آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

سپاس و قدردانی فراوان از زحمات استاد راهنمایم جناب آقای دکتر اسکندری، که با صبر و حوصله فراوان مرا در مسیر این رساله هدایت فرمودند که حقیقتاً بدون راهنمایی‌های ارزنده ایشان این مجموعه به انجام نمی‌رسید.

چکیده

پیوندهای هالوژنی در ملکول‌های دارای Si-X و Ge-X (X=F, Cl, Br)

به وسیله‌ی:

اعظم علیزاده

پیوندهای غیرکوالانسی مدلی از برهم‌کنش‌های درون ملکولی و بین ملکولی هستند که به دلیل نیروهای الکتروستاتیک و نیروهای لاندنی میان اتم‌های مختلف بوجود می‌آیند. پیوند هالوژنی به برهم‌کنش میان اتم هالوژن و گونه‌ی الکترون‌دهنده نسبت داده می‌شود. این واقعیت که هم اتم هالوژن و هم گونه‌ی الکترون‌دهنده دارای بار منفی هستند، برهم‌کنش‌های میان این دو بار منفی را چالش برانگیز کرده است. دو مفهوم "حفره‌ی سیگمای مثبت" و "لاپلاسین چگالی الکترونی" از جمله دیدگاه‌های مهم برای تفسیر پیوند هالوژنی می‌باشند. که هر کدام، از روش‌های متفاوتی برای پیش‌بینی و تفسیر تشکیل پیوند هالوژنی استفاده می‌کنند. در این طرح پژوهشی ما به بررسی توانایی تشکیل پیوند هالوژنی در ملکول‌های MH_3X و MF_3X می‌پردازیم که $M=C, Si, Ge$ و $X=F, Cl, Br$ می‌باشند و آنها را از دو دیدگاه مذکور مورد بررسی قرار داده و نشان می‌دهیم که لاپلاسین چگالی الکترونی نیز ابزار مفیدی برای پیش‌بینی توانایی یک هالوژن برای تشکیل این پیوند است. برای ملکول‌هایی نظیر CH_3Cl, GeH_3Cl و GeH_3Br پتانسیل الکتروستاتیک پالیتزر یک سطح کاملاً منفی را برای اتم‌های Cl و Br به دست می‌آورد و نتیجه می‌گیرد که این اتم‌ها به علت فقدان حفره‌ی سیگمای مثبت مثبت توانایی تشکیل پیوند هالوژنی را ندارند. درحالی‌که لاپلاسین چگالی الکترونی با تشخیص حفره روی لایه‌ی ظرفیت تمرکز بار (VSCC) Cl و Br این اتم‌ها را مستعد تشکیل پیوند هالوژنی با اتم دهنده الکترون می‌داند و تشکیل کمپلکس‌های پایدار $CH_3Cl...NCH$ و $GeH_3Cl...NCH$ و $GeH_3Br...NCH$ دال بر صحت این پیش‌بینی می‌باشند. با توجه به اینکه نشان داده‌اند در ملکول‌های دارای C-X ممان چهارقطبی اتم‌های هالوژن مسول اصلی برهم‌کنش آنها با اتم الکترون‌دهنده می‌باشند ما نیز تاثیر ویژگی‌های الکتروستاتیکی اتم هالوژن را بر تشکیل پیوند هالوژنی مورد بررسی قرار داده و نشان می‌دهیم در موارد دارای Si-X و Ge-X ممان چهارقطبی نقش موثری ندارد.

واژگان کلیدی: پیوند هالوژنی، لاپلاسین، تئوری کوانتومی اتم‌ها در ملکول‌ها (QTAIM)، حفره، توده.

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - مقدمه
۲	۱-۱ مکانیک کوانتومی
۷	۲-۱ محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و خواص ملکولی
۱۰	۳-۱ مجموعه‌های پایه
۱۰	۱-۳-۱ اربیتال‌های نوع اسلیتری (STO)
۱۱	۲-۳-۱ اربیتال‌های گوسی شکل (GTO)
۱۲	۳-۳-۱ طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه
۱۷	فصل دوم - روش‌ها
۱۹	۱-۲ نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در ملکول‌ها
۲۰	۱-۱-۲ توپولوژی چگالی الکترونی
۲۳	۲-۱-۲ اتم در ملکول
۲۴	۳-۱-۲ پیوند
۲۶	۴-۱-۲ ویژگی‌های پیوند
۲۶	۴-۱-۲ الف چگالی الکترونی در ρ_b BCP
۲۷	۴-۱-۲ ب شعاع پیوندی اتم r_b و طول مسیر پیوند
۲۸	۴-۱-۲ ج مقدار چگالی الکترونی کل در (H_b) BCP
۲۹	۴-۱-۲ د شعاع پیوندی اتم (r_b)
۲۹	۵-۱-۲ تمرکز بار در لایه‌ی ظرفیت
۳۰	۶-۱-۲ ویژگی‌های اتمی
۳۱	۶-۱-۲ الف جمعیت الکترونی $[N(\Omega)]$ و بار اتمی $[q(\Omega)]$
۳۱	۶-۱-۲ ب حجم اتمی $\{Vol.(\Omega)\}$
۳۲	۶-۱-۲ ج لاپلاسی $[L(\Omega)]$

۳۲ ۲-۱-۶- د انرژی یک اتم در ملکول
۳۴ ۲-۱-۶- ه ممان دو قطبی $[\mu(\Omega)]$
۳۶ ۲-۱-۶- ی ممان چهار قطبی $[Q(\Omega)]$

۳۸ فصل سوم- پیوند هالوژنی از دیدگاه لاپلاسین چگالی الکترونی

۳۹ ۳-۱ پیوند هالوژنی
۴۲ ۳-۲ جزئیات محاسبات
۴۳ ۳-۳ توپولوژی لاپلاسی چگالی الکترونی
۴۴ ۳-۴ تشکیل پیوند هالوژنی در ملکول های MH_3X
۴۹ ۳-۵ تشکیل پیوند هالوژنی در ملکول های MF_3X
۵۱ ۳-۶ تشکیل پیوند هالوژنی در ملکول های $HCMX$ و $FCMX$
۵۴ ۳-۷ بررسی ویژگی های BCP
۵۵ ۳-۷-۱ چگالی انرژی کل در H_b, BCP
۵۶ ۳-۸ تشکیل پیوندهای غیر کووالانسی $H_3XM...NCH$
۵۹ ۳-۹ جنبه های الکتروستاتیک برهم کنش های هالوژنی
۶۴ ۳-۱۰ جنبه ی الکتروستاتیک برهم کنش های $M-N$
۶۵ ۳-۱۱ نتیجه گیری

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴۸	جدول ۱.۳: مقادیر چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و چگالی انرژی مربوط به BCP پیوند $Br...N$ برای کمپلکس‌های $H_3MBr...NCH$ برحسب واحدهای اتمی و انرژی برهم‌کنش برحسب $kcal/mol$ ۴۸
۴۹	جدول ۲.۳: مقادیر چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و چگالی انرژی مربوط به BCP پیوند $X...N$ برحسب واحدهای اتمی و انرژی برهم‌کنش برحسب $kcal/mol$ برای کمپلکس‌های $F_3MX...NCH$ ۴۹
۵۳	جدول ۳.۳: مقادیر چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و چگالی انرژی مربوط به BCP پیوند $X...N$ برحسب واحدهای اتمی و انرژی برهم‌کنش برحسب $kcal/mol$ برای کمپلکس‌های $FCMX...NCH$ و $HCMX...NCH$ ۵۳
۵۹	جدول ۴.۳: مقادیر چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و چگالی انرژی مربوط به BCP پیوند $M...N$ برحسب واحدهای اتمی و انرژی برهم‌کنش برحسب $kcal/mol$ برای کمپلکس‌های $H_3XM...NCH$ ۵۹
۶۱	جدول ۵.۳: مقادیر مولفه‌ی Z بار اتمی، گشتاور دوقطبی اتمی و مولفه‌ی ZZ گشتاور چهارقطبی اتمی و همچنین پتانسیل‌های الکتروستاتیک محاسبه شده در نقطه‌ی S اتم هالوژن برحسب واحدهای اتمی در ملکول‌های MF_3X ۶۱
۶۱	جدول ۶.۳: مقادیر مولفه‌ی Z بار اتمی، گشتاور دوقطبی اتمی و مولفه‌ی ZZ گشتاور چهارقطبی اتمی و همچنین پتانسیل‌های الکتروستاتیک محاسبه شده در نقطه‌ی S اتم هالوژن برحسب واحدهای اتمی در ملکول‌های MH_3X ۶۱
۶۳	جدول ۷.۳: مقادیر مولفه‌ی Z بار اتمی، گشتاور دوقطبی اتمی و مولفه‌ی ZZ گشتاور چهارقطبی اتمی و همچنین پتانسیل‌های الکتروستاتیک محاسبه شده در نقطه‌ی S اتم هالوژن برحسب واحدهای اتمی در ملکول‌های $FCMX$ ۶۳
۶۳	جدول ۸.۳: مقادیر مولفه‌ی Z بار اتمی، گشتاور دوقطبی اتمی و مولفه‌ی ZZ گشتاور چهارقطبی اتمی و همچنین پتانسیل‌های الکتروستاتیک محاسبه شده در نقطه‌ی S اتم هالوژن برحسب واحدهای اتمی در ملکول‌های $HCMX$ ۶۳
۶۴	جدول ۹.۳: مقادیر مولفه‌ی Z بار اتمی، گشتاور دوقطبی اتمی و مولفه‌ی ZZ گشتاور چهارقطبی اتمی و همچنین پتانسیل‌های الکتروستاتیک محاسبه شده در نقطه‌ی S اتم هالوژن برحسب واحدهای اتمی در ملکول‌های MH_3X ۶۴

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۲	شکل ۱.۲: گراف ملکولی کوبان شامل مسیرهای پیوندی و نقاط بحرانی مختلف
۲۳	شکل ۲.۲: چگالی الکترونی و میدان بردار گرادیان در صفحه‌ی ملکولی BF_3
۲۹	شکل ۳.۲: تصویر برجسته‌ی چگالی الکترونی در صفحه‌ای شامل هسته‌ی اتم آرگون
۳۰	شکل ۴.۲: تصویر برجسته‌ی تابع L در همان صفحه‌ی شکل ۲-۳
۳۵	شکل ۵.۲: نمایش کانتوری چگالی الکترونی ملکول CO ، بزرگی و جهت دو قطبی‌های اتمی و انتقال بار را نشان می‌دهد
۴۱	شکل ۳.۱: پتانسیل الکتروستاتیک ملکول GeF_3Br در سطح هم چگال 0.001 a. u.
۴۵	شکل ۳.۲: منفی لاپلاسیان چگالی الکترونی به صورت کرانه‌ای مربوط به ملکول‌های CH_3Cl و GeH_3Cl
۴۷	شکل ۳.۳: نقشه‌ی پوششی سه‌بعدی تابع L برای ملکول CH_3Br
۴۷	شکل ۴.۳: نقشه‌ی سه‌بعدی تابع L برای ملکول GeH_3Br
۵۰	شکل ۵.۳: منفی لاپلاسیان چگالی الکترونی به صورت کرانه‌ای ملکول GeF_3Cl
۵۰	شکل ۶.۳: گراف ملکولی مربوط به کمپلکس $F_3GeCl \dots NCH$
۵۱	شکل ۷.۳: نقشه‌ی پوششی سه‌بعدی تابع L برای ملکول $FCGeBr$
۵۱	شکل ۸.۳: منفی لاپلاسیان چگالی الکترونی به صورت کرانه‌ای ملکول $FCSiCl$
۵۲	شکل ۹.۳: منفی لاپلاسیان چگالی الکترونی به صورت کرانه‌ای ملکول $FCGeCl$
۵۴	شکل ۱۰.۳: هندسه‌ی فضایی بهینه‌شده‌ی کمپلکس $FCSiBr \dots NCH$
۵۴	شکل ۱۱.۳: هندسه‌ی فضایی بهینه‌شده‌ی کمپلکس $FCSiCl \dots NCH$
۵۸	شکل ۱۲.۳: منفی لاپلاسیان چگالی الکترونی به صورت پوششی سه‌بعدی (بالا) و کرانه‌ای (پایین) برای ملکول CH_3F

فصل اول

دیباچه

فصل اول

دیباچه

۱-۱ مکانیک کوانتومی

در اواخر قرن هفدهم، ایزاک نیوتن قوانین حرکت اجسام ماکروسکوپی را تحت عنوان مکانیک کلاسیک کشف کرد. آزمایشات انجام شده در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم نشان دادند مکانیک کلاسیک قادر به توجیه رفتار ذرات میکروسکوپی نمی‌باشد. تابش جسم سیاه، اثر فتو الکتریک و اثر کامپون، پراش الکترون‌ها و خاصیت دوگانه‌ی آنها از جمله پدیده‌هایی بودند که مرزی نو در دانش فیزیک به وجود آوردند. رفتار این ذرات بسیار کوچک مانند الکترون‌ها، هسته‌ی اتم‌ها و ملکول‌ها توسط مجموعه قوانینی تحت عنوان مکانیک کوانتومی توصیف می‌شود. به عبارت دیگر مکانیک کوانتومی قوانین حاکم بر رفتار ذرات میکروسکوپی می‌باشد و شیمی کوانتومی، این مکانیک کوانتوم را در علم شیمی به کار می‌برد.

شیمی فیزیک‌دانان در مواردی از قبیل خواص ترمودینامیکی گازها، تعیین تجربی خواص ملکولی مانند طول و زوایای پیوندی، ممان‌های دوقطبی، سدهای چرخش درونی، محاسبه‌ی خواص حالت‌های گذار در واکنش‌های شیمیایی و... از شیمی کوانتومی استفاده می‌کنند. مکانیک کوانتومی در اوایل قرن بیستم توسط دانشمندانی همچون ورنر هایزنبرگ^۱، اروین شرودینگر^۲ و پلانک^۳ پایه‌گذاری شد.

در مکانیک کوانتومی، اصلی‌ترین معادله‌ی غیر نسبیتی که برای توصیف حالت یک ذره به کار می‌رود، معادله‌ی شرودینگر می‌باشد که در سال ۱۹۲۶ توسط شرودینگر مطرح شد. این معادله بر مبنای معادلات دیفرانسیل جزئی بود. پس از آن هایزنبرگ نیز معادله‌ی برابری بر اساس عملگرهای خطی و عملگرهای جابجایی ارائه داد. مکانیک کوانتومی با تعدادی پذیره^۴

¹ Werner Heisenberg

² Erwin Schrödinger

³ Plank

⁴ Postulate

معرفی می‌شود. قانون‌های صفر، اول، دوم و سوم ترمودینامیک پایه‌های علم شیمی فیزیک از دیدگاه ماکروسکوپی هستند ولی پذیره‌های کوانتومی هنوز به صورت قانون در نیامده‌اند.

پذیره‌ی اول:

حالت یک سیستم دینامیکی شامل n ذره در لحظه‌ی t با تابعی به شکل Ψ بیان می‌شود، که به آن تابع حالت می‌گویند. این تابع بر حسب متغیرهای مکان (مختصات) و زمان بیان می‌شود.

پذیره‌ی دوم:

$\Psi^*\Psi$ متناسب است با چگالی احتمال یافتن ذره یا سیستم در لحظه‌ی t در قسمتی از فضا.

پذیره‌ی سوم:

برای هر متغیر دینامیکی در سیستم، یک عملگر وجود دارد که از خواص ریاضی آن عملگر می‌توان به خواص فیزیکی آن پی برد. به عنوان مثال اگر $P_x = mv_x$ ، اندازه حرکت خطی ذره-ای به جرم m در امتداد x باشد، این یک متغیر دینامیکی است ولی در مکانیک کوانتوم به صورت یک اپراتور مکان که با x و y و z نشان داده می‌شود، بدون تغییر می‌ماند.

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.1)$$

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.1)$$

$$E = \frac{(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)}{2m} \quad (3.1)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (4.1)$$

از اینرو هامیلتونی برای سیستم شامل یک الکترون و یک هسته با بار Z به صورت زیر نوشته

می‌شود:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e'^2Z}{r} \quad (5.1)$$

که m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، \hbar ثابت پلانک و ∇^2 عملگر لاپلاسی است که به

صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (6.1)$$

بر اساس واحد اتمی که جرم الکترون را به عنوان واحد جرم، بار پروتون را به عنوان واحد بار، $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ را واحد اندازه حرکت زاویه‌ای، بوهر^۱ را واحد طول و هارتری^۲ را واحد انرژی در نظر می‌گیرد [۱]. معادله‌ی شرودینگر را می‌توان به شکل ساده‌ی زیر نوشت:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (7.1)$$

همانطور که ذکر کردیم این معادله فقط برای سیستم دو ذره‌ای مانند اتم هیدروژن و یا یون-های هیدروژن مانند^۳ صادق است. عملگر هامیلتونی برای اتم‌های چند الکترونی و ملکول‌ها به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H} = -\sum_i^{particles} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{particles} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (8.1)$$

جمله‌ی اول مربوط به انرژی‌های جنبشی ذرات و جمله‌ی دوم انرژی‌های پتانسیل می‌باشد. q_i بار ذره‌ی i ، q_j بار ذره‌ی j و r_{ij} فاصله‌ی میان ذره‌ی i و j می‌باشد

پذیره‌ی چهارم:

اگر $\hat{\alpha}$ یک عملگر برای یک خاصیت فیزیکی از سیستم (یا یک متغیر دینامیکی از سیستم) باشد و Ψ بیانگر حالت آن سیستم، در صورتیکه رابطه‌ی $\hat{\alpha}\Psi = a\Psi$ برقرار باشد تمام اندازه-گیری‌هایی که روی سیستم برای تعیین مقدار متعلق به a صورت می‌گیرد همواره یک جواب دقیق خواهد داشت که برابر است با a .

پذیره‌ی پنجم:

اگر α یک عملگر متعلق به یک خاصیت فیزیکی از سیستم باشد و $\hat{\alpha}\Psi = a\Psi$ نیز برقرار نباشد تمام اندازه‌گیری‌های روی این سیستم که برای تعیین مقدار آن خاصیت فیزیکی انجام می‌شود همواره یک جواب نخواهد داشت و جواب‌های مختلف در اندازه‌گیری‌ها به دست خواهد آمد. به عبارت دیگر در اندازه‌گیری‌ها جواب دقیق حاصل نمی‌شود بنابراین عدم قطعیت وجود دارد. بدین ترتیب باید مقدار متوسطی برای آن خاصیت فیزیکی تعیین شود که این مقدار متوسط را می‌توان توسط رابطه‌ی زیر به دست آورد:

^۱ Bohr

^۲ Hartree

^۳ Hydrogen-Like

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\int_{all\ space} \Psi^* \hat{a} \Psi d\tau}{\int_{all\ space} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (9.1)$$

معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر در واقع چگونگی تغییرات Ψ را با زمان نشان می‌دهد. برای سیستم‌های مستقل از زمان معادله‌ی شرودینگر به شکل ساده‌تر، تحت عنوان معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به کار می‌رود. این معادله محدود به مواردی می‌شود که روی سیستم نیروی خارجی وابسته به زمان اعمال نگردد. بنابراین برای آن انرژی پتانسیل V تنها به x بستگی دارد و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}(r)\Psi(r) = (\hat{T} + \hat{V})\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (10.1)$$

که در آن r بردار مکان الکترون، \hat{H} عملگر هامیلتونی که برابر مجموع عملگرهای انرژی جنبشی \hat{T} و انرژی پتانسیل \hat{V} می‌باشد را نشان می‌دهد. E انرژی کل سیستم و Ψ نیز تابع موج سیستم است.

در واقع تابع موج تمام اطلاعات مورد نیاز در مورد یک سیستم کوانتومی را می‌دهد اما متأسفانه نمی‌توان تابع Ψ را به صورت دقیق تعیین کرد زیرا برای تعیین دقیق آن با دو مشکل مواجه خواهیم شد:

مشکل اول پیچیدگی آن است و دیگر اینکه Ψ در یک فضای سه بعدی واقعی وجود ندارد. ماکس بورن در سال ۱۹۲۶ با معرفی $|\Psi|^2$ به عنوان چگالی احتمال این مشکل را برطرف کرد. به عبارت دیگر بورن پیشنهاد کرد احتمال پیدا کردن ذرات در نواحی مختلف فضا متناسب با مربع قدر مطلق مزدوج مختلط Ψ است. دومین مشکل Ψ این بود که در فضایی بیش از دو بعد قرار می‌گیرد. به عنوان مثال هر الکترون توسط چهار مختصات توصیف می‌شود: سه مختصات فضایی (x_k, y_k, z_k) و یک مختصات اسپینی (σ_k) که می‌تواند هر یک از اسپین α یا β را داشته باشد) بنابراین در یک ملکول دارای N الکترون تابع موج الکترونی بوسیله‌ی $4N$ مختصات توصیف می‌شود.

چگونه می‌توان این تابع موج بسیار پیچیده را به یک تابع سه‌بعدی که قابل تجسم باشد تبدیل کرد؟

این مشکل می‌تواند با انتگرال‌گیری از Ψ در سراسر مختصات فضایی به جز سه مختصه‌ی توصیف‌کننده‌ی یک الکترون و جمع‌زنی تمام مختصات اسپینی حل گردد. تابع حاصل که چگالی احتمال نام دارد $\rho(r)$ ، احتمال پیدا کردن یک الکترون در واحد حجم صرف‌نظر از اسپین و موقعیت الکترون‌های باقی‌مانده می‌باشد.

به عنوان مثال احتمال یافتن الکترون شماره‌ی ۱ در حجم معین $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ مستقل از تغییر مکان‌های لحظه‌ای یا اسپین الکترون‌های دیگر توسط رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\Sigma_{spins} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \Psi^*(Q) \Psi(Q) \right] d\tau \quad (11.1)$$

در این رابطه $d\tau_k = dx_k dy_k dz_k$ و Q نشان‌دهنده‌ی مجموع کل مختصات $4N$ ای است.

$$Q = (q_1, q_2, q_3) \quad q_k = (x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$$

برای یافتن احتمال کل تعداد الکترون‌ها، N را در چگالی احتمال ضرب می‌کنیم که این کمیت در واقع احتمال کل یافتن بار الکتریکی در حجم $d\tau_1$ را می‌دهد. چنانچه این احتمال را به چگالی احتمال معادلش (همان احتمال در واحد حجم) تعمیم دهیم چگالی الکترونی زیر حاصل می‌شود:

$$\rho(r_1) = \Sigma_{spins} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \Psi^*(Q) \Psi(Q) \right] \quad (12.1)$$

که به این صورت نیز نوشته می‌شود:

$$\rho(r) = N \int d\tau' \Psi^*(Q) \Psi(Q)$$

$d\tau'$ در واقع انتگرال‌گیری روی مختصات اسپینی تمام الکترون‌ها و مختصات فضایی تمام الکترون‌ها به جز یکی را نشان می‌دهد.

تابع $\rho(r)$ که در فضای سه بعدی نیز قابل مشاهده است در نظریه‌ی اتم‌ها در ملکول‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته که در فصل بعدی به تشریح جزئیات در مورد این نظریه خواهیم پرداخت.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل چگالی الکترونی منطبق بر نتایجی است که از آزمایشات تجربی پراش اشعه‌ی X^1 حاصل می‌شود که این انطباق به آن اعتبار می‌بخشد [۲].

¹ X-ray Diffraction

شرویدینگر براساس رفتار دوگانه‌ی الکترون، حرکت آن را محدود به یک مدار دایره‌ای شکل ندانست و اذعان داشت الکترون در یک محیط سه‌بعدی وجود دارد. پس از انجام محاسبات پیچیده‌ی ریاضی به این نتیجه رسید که برای یافتن الکترون در اوربیتال یک اتم، به سه عدد کوانتومی (n, l, m) نیاز است که فرم تابعی آن‌ها در بسیاری از کتاب‌ها فهرست شده‌است [۳-۵].

از آنجاکه معادله‌ی شرویدینگر برای سیستم‌های چند الکترونی به علت پیچیده شدن معادله به طور دقیق قابل حل نیست به ناچار باید از تقریب‌هایی مانند تقریب بورن-اپنهایمر^۱ استفاده کرد [۶]. این تقریب از این واقعیت که هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند استفاده می‌کند و انرژی جنبشی هسته‌ها را در نظر نمی‌گیرد. براین اساس هامیلتونی ملکولی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\hat{H} = - \sum_i^{Electrons} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_a^{Nuclei} \sum_i^{Electrons} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j}^{Electrons} \frac{1}{r_{ij}} \quad (۱۳.۱)$$

در این معادله جمله‌ی اول، انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم، پتانسیل جاذبه‌ی الکترون‌ها به هسته‌ها و جمله‌ی سوم مربوط به دافعه‌ی الکترون‌ها است. r_{ai} فاصله‌ی میان هسته و الکترون i و r_{ij} فاصله‌ی میان الکترون i و الکترون j می‌باشد.

۲-۱ محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و خواص ملکولی

در مکانیک کوانتومی، روش‌های محاسباتی به سه دسته‌ی زیر تقسیم می‌شوند:

- ❖ روش‌های نیمه‌تجربی^۲
- ❖ نظریه‌ی تابعیت چگالی^۳
- ❖ روش‌های آغازین^۴

داده‌های تجربی که راهنمای انتخاب مدل محاسباتی هستند نسبتاً به صورت مستقیم در روش نیمه تجربی وارد می‌شوند. در این روش همچنین از یک سری پارامترها برای هماهنگی

¹ Born-Oppenheimer Approximation

² Semiempirical Method

³ Density Function Theory

⁴ Abinitio methods

داده‌های تجربی استفاده می‌شود. مزیتی که روش نیمه‌تجربی نسبت به سایر روش‌ها دارد، سرعت بالای آن و هامیلتونی ساده‌تری است که برای حل معادله‌ی شرودینگر به کار می‌گیرد. بر اساس قضیه‌ی هوهنبرگ و کوهن^۱ نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT) پایه‌گذاری شد [۷]. در این روش برای حل معادله‌ی شرودینگر و محاسبه‌ی تابع موج الکترونی تلاشی نشده است و طبق این نظریه تمام ویژگی‌های الکترونی حالت پایه‌ی ملکول بوسیله‌ی چگالی الکترونی تعیین می‌شود.

از آنجا که در این پایان‌نامه از روش‌های نیمه‌تجربی و DFT استفاده نکرده‌ایم از توضیحات بیشتر در مورد این دو روش امتناع ورزیده و به بحث و بررسی بیشتر پیرامون روش آغازین می‌پردازیم.

روش‌های آغازین

روش‌های آغازین سعی می‌کنند تا اطلاعاتی را بوسیله‌ی حل معادله‌ی شرودینگر بدون استفاده از داده‌های تجربی به دست آورند. این روش برای انجام محاسبات، هامیلتونی واقعی سیستم را به کار می‌گیرد هر چند برای حل معادله‌ی شرودینگر مجبور به استفاده از برخی تقریب‌های ریاضی هستیم [۸].

یکی از ساده‌ترین محاسبات آغازین محاسبه‌ی هارتری-فاک^۲ (HF) می‌باشد. الکترون‌های موجود در سیستم توسط سایر الکترون‌های حاضر در همان سیستم تحت تاثیر قرار می‌گیرند که به این برهم‌کنش میان الکترون‌ها در سیستم کوانتومی، همبستگی الکترونی^۳ گفته می‌شود. محاسبات هارتری-فاک به علت در نظر نگرفتن اثرات همبستگی الکترونی تابع موج صحیحی را نمی‌دهد. در واقع یک تابع موج HF برهم‌کنش میان الکترون‌ها را فقط به صورت میانگین در نظر می‌گیرد چراکه در تقریب تک الکترونی، برهم‌کنش مذکور ناچیز شمرده می‌شود و تابع موج پادمتقارن^۴ اسپین اوربیتال‌ها توسط دترمینان اسلیتر تقریب زده می‌شود، برهم‌کنش کولمبی را که در انرژی الکترونی کل سهم دارد در نظر نمی‌گیرد. به عبارتی در روش HF تنها

^۱ Hohenberg & Kohn

^۲ Hartree-Fock

^۳ Electronic Correlation

^۴ Antisymmetric