



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی

از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پیوندهای π - هالوژن، پژوهشی بر پایه چگالی الکترونی

توسط :

زهرا عباسی

استاد راهنما :

دکتر کیامرث اسکندری

شهریور 1390

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی

از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پیوندهای π -هالوژن، پژوهشی بر پایه چگالی الکترونی

توسط :

زهرا عباسی

استاد راهنما :

دکتر کیامرث اسکندری

شهریور 1390

تقدیر به

مادرم که بیشتر از تمام مرثانیه‌های عمر خود مرود خترم

به وجود پر مهر و رحمت همچو با زانش مدیونم

سپاسگزاری

سپاس تنها او را ...

که عظمت وجودش در هیچ نامی نمی گنجد.

با سپاس از

زحمات دلسوزانه پدر و مادرم که در تمام دوران زندگی ام
همواره بزرگترین حامی من بوده اند.

همراهی همسر عزیزم که وجود پر مهرش همواره باعث
دلگرمی من است.

زحمات استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر اسکندری که در
این راه همراه و راهنمای من بوده اند.

ودخترم نیایش، که تمام عمر شرمنده نگاههای منتظرش
خواهرم بود.

چکیده

پیوندهای π -هالوژن؛ پژوهشی بر پایه چگالی الکترونی

توسط

زهرا عباسی

در بخش نخست این پایان نامه، به بررسی پیوند هالوژنی بین مولکول برم - به عنوان یک دی هالوژن - و پیوندهای π می‌پردازیم. معمولاً از این پیوندها با نام پیوندهای هالوژنی گونه - π یاد می‌شود. بررسی‌های توپولوژیکی چگالی الکترونی نشان دهنده مقدار کم چگالی الکترونی، مقدارهای نسبتاً کم و مثبت لاپلاسی چگالی الکترونی و نیز مقدار مثبت چگالی انرژی کل در نقطه بحرانی (BCP) این پیوندها است، که نشان از لایه بسته بودن پیوندهای هالوژنی گونه - π دارد. انتقالگیری از اتم‌های درگیر در پیوند هالوژنی، انتقال الکترون از سیستم π به هالوژن را نشان می‌دهد بنابراین این کمپلکس‌ها جز کمپلکس‌های انتقال بار هستند که انتقال الکترون از سیستم π به هالوژن باعث پایداری سیستم می‌شود که هرچه میزان انتقال بار بیشتر باشد کمپلکس پایدارتر خواهد بود. همچنین با بررسی توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی و توپولوژی آن مشخص گردید که این پیوندهای هالوژنی گونه - π بر خلاف پیوندهای هالوژنی گونه - π از نوع برهمکنش - های حفره - توده نیستند.

در بخش دوم تلاش می‌شود تا تعریفی جدید برای پیوندهای واندروالس ارائه شود. بر پایه نظریه بیدر¹ وجود یک BCP و یک مسیر پیوند (BP) بین دو اتم شرط لازم و کافی برای اثبات وجود یک پیوند شیمیایی بین دو اتم است اما این نظر پروفیسور بیدر همواره مخالفان قدرتمندی - به ویژه هنگامی که با پیوندهای ضعیف سروکار داریم - داشته است. در این پژوهش از گرادیان چگالی کاهیده استفاده کرده‌ایم تا با برطرف کردن ایرادهای وارد بر نظریه بیدر پیوندهای واندروالس را به گونه‌ای جدید باز تعریف کنیم. با بررسی گرادیان چگالی کاهیده در مجموعه‌ای از مولکول‌های خطی مشاهده می‌شود که در یک پیوند کوالانسی هر چه از BCP به سمت اتم می‌رویم گرادیان کاهیده افزایش یافته و پس از رسیدن به یک بیشینه، کاهش می‌یابد تا به مقدار مورد انتظار در هسته اتم یعنی صفر برسد. در حالیکه مقدار گرادیان کاهیده در پیوند غیر کوالانت از مقدار صفر در BCP شروع شده با شیب زیادی افزایش یافته و پس از رسیدن به یک بیشینه کاهش می‌یابد. اما بر خلاف پیوندهای کوالانس مستقیماً به مقدار صفر در هسته نمی‌رسد بلکه پس از رسیدن به کمینه دوباره افزایش یافته و آنگاه پس از طی کردن بیشینه به سمت صفر می‌رود. به نظر می‌رسد وجود این کمینه راهکار مناسبی برای متمایز کردن پیوندهای غیر کوالانت از کوالانت است. علاوه بر این بررسی گرادیان چگالی کاهیده بین دو اتم هلیوم در سیستم He_2 نشان می‌دهد که این کمیت معیار مناسبی برای تشخیص برهمکنش‌های پیوندی از غیر پیوندی می‌باشد. به عبارت بهتر با کمک گرادیان چگالی کاهیده - احتمالاً - می‌توان به این پرسش پاسخ داد که وجود یک BP چه موقع نشان دهنده یک پیوند است و چه موقع نشان از یک برهمکنش غیر پیوند دارد.

¹ Bader

فهرست

عنوان صفحه

فصل اول - دیباچه

- 1-1 مکانیک کوانتومی 1
- 2-1 محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و ویژگی‌های مولکولی 5
- 3-1 مجموعه‌های پایه 7
- 1-3-1 اوربیتالهای نوع اسلیتری - STOs 7
- 2-3-1 اوربیتالهای گوسی شکل - GTOs 8
- 3-3-1 طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه 9
- 4-1 چگالی الکترونی 14

فصل دوم- روش‌ها . ۱۶

- 1-2 نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها 16
- 2-2 توپولوژی چگالی الکترونی 17
- 3-2 مفهوم اتم و پیوند در ملکول 19
- 4-2 از لاپلاسی چگالی الکترونی تا لایه‌های الکترونی اتم 21
- 5-2 ویژگی‌های اتمی 23
- 1-5-2 جمعیت الکترونی اتم $[N(\Omega)]$ و بار اتمی $[q(\Omega)]$ 23
- 2-5-2 حجم اتمی $[Vol(\Omega)]$ 24
- 3-5-2 لاپلاسی $[L(\Omega)]$ 24
- 4-5-2 انرژی یک اتم در مولکول 25

فصل سوم - بررسی ماهیت برهمکنش‌های π - هالوژن . 27

- 1-3 پیوند هالوژنی و کاربردها 27
- 2-3 توصیف پیوند هالوژنی 29
- 3-3 برهمکنش π - هالوژن 32

33 4-3 جزئیات محاسبات
34 5-3 بحث و نتیجه‌گیری
34 1-5-3 چگالی الکترونی در BCP
34 2-5-3 لاپلاسی چگالی الکترونی در BCP
35 3-5-3 چگالی انرژی کل در BCP
40 6-3 ویژگی‌های انتگرالگیری شده اتم‌ها
49 7-3 توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی
54 8-3 نتیجه‌گیری

فصل چهارم- باز تعریف پیوندهای غیر کوالانت 55

55 1-4 دیباچه
56 2-4 پیوندهای شیمیایی
58 3-4 جزئیات محاسبات
59 4-4 بحث و نتیجه‌گیری
66 5-4 نتیجه‌گیری
67 پیوست
78 مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳: ویژگی‌های BCP کمپلکس‌های π - هالوژن (در واحد اتمی) که در آنها بوتادی‌ان، اتیلن، بنزن و فرم استخلاف‌دار آنها، سیستم π - دهنده و برم، هالوژن مورد نظر است.....	۳۶
جدول ۲-۳: بارهای اتمی و جمعیت الکترونی برای مونومر و کمپلکس‌های π - هالوژن الف) C_2H_4 ب) C_2H_3CN پ) C_2H_3F	۴۲
جدول ۳-۳: بارهای اتمی و جمعیت الکترونی برای مونومر و کمپلکس‌های π - هالوژن الف) C_4H_6 ، ب) $C_4H_5NH_2$ ، پ) C_4H_5COOH ، ت) C_4H_5OH ، ث) $C_4H_5OCH_3$ ، ج) $C_4H_5NO_2$	۴۶
جدول ۴-۳: ویژگی‌های نقاط بحرانی پیوندی (بر حسب واحد اتمی) برای اتیلن و فرم‌های استخلاف‌دارش. زاویه بر حسب درجه و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد.....	۵۱
جدول ۵-۳: ویژگی‌های نقاط بحرانی پیوندی (بر حسب واحد اتمی) برای بوتادی‌ان و فرم‌های استخلاف‌دارش. زاویه بر حسب درجه و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد.....	۵۲
جدول 3-6: انرژی برهمکنش برم با مونومرهای اتیلن و فرم‌های استخلاف‌دارش. انرژی بر حسب هارتری می‌باشد.....	54
جدول ۳-۷: انرژی برهمکنش برم با مونومرهای بوتادی‌ان و فرم‌های استخلاف‌دارش. انرژی بر حسب هارتری می‌باشد.....	۵۴
جدول پ-1: بارهای اتمی و جمعیت الکترونی برای مونومر و کمپلکس‌های π - هالوژن الف) $C_6H_6-Cplx1$ ب) $C_6H_6-Cplx2$ پ) $C_6H_5CN-Cplx1$ ت) $C_6H_5CN-Cplx2$ ث) $C_6H_5F-Cplx1$ ج) $C_6H_5F-Cplx2$	70
جدول پ-2: ویژگی‌های نقاط بحرانی پیوندی (بر حسب واحد اتمی) برای بنزن و فرم‌های استخلاف‌دارش. زاویه بر حسب درجه و فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد.....	73
جدول پ-3: انرژی برهمکنش برم با مونومرهای بنزن و فرم‌های استخلاف‌دارش. انرژی بر حسب هارتری می‌باشد.....	75

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
13	شکل 1-1: منحنی تابع موج که انرژی الکترون‌ها بر حسب فاصله از هسته را نشان می‌دهد.
19	شکل 1-2: میدان برداری گرادیان چگالی الکترونی در صفحه‌ی مولکولی اتن.
22	شکل 2-2: نمودار شعاعی $\rho(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ اتم گوگرد در شکل a و b و تصویر برجسته‌ی $\rho(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ در شکل c و d، در صفحه‌ای که شامل هسته‌ی اتم گوگرد است.
30	شکل 3-1: توزیع ناهمسان بار الکتریکی پیرامون اتم هالوژن سبب می‌شود که این اتم هم ویژگی الکترون دوستی و هم ویژگی هسته دوستی داشته باشد.
37	شکل 3-2: گراف مولکولی کمپلکس‌های π - هالوژن الف (C_2H_4 ب) C_2H_3CN پ) C_2H_3F ، گوی‌های قرمز رنگ BCP‌ها را نشان می‌دهند. BCP بین برم و مونومر در تصویر تصویر مشخص شده است.
38	شکل 3-3: گراف مولکولی کمپلکس‌های π - هالوژن الف (C_4H_6 ب) C_4H_5COOH پ) C_4H_5OH ، ت) $C_4H_5NO_2$ ، ث) $C_4H_5OCH_3$ ، ج) $BCP.C_4H_5NH_2$ بین برم و مونومر در تصویر مشخص شده است ...
39	شکل 3-4: گراف مولکولی کمپلکس‌های π - هالوژن الف (C_6H_6 ب) C_6H_5CN پ) C_6H_5F BCP بین برم و مونومر در تصویر مشخص شده است.
41	شکل 3-5: فرم‌های مونومر و کمپلکس π - هالوژن الف (C_2H_4 ب) C_2H_3CN پ) C_2H_3F .
43	شکل 3-6: فرم‌های مونومر و کمپلکس π - هالوژن الف (C_4H_6 ب) C_4H_5COOH پ) $C_4H_5NH_2$ ، ت) $C_4H_5NO_2$ ، ث) $C_4H_5OCH_3$ ، ج) C_4H_5OH .
60	شکل 4-1: گراف مولکولی الف (H_2 ب) CO_2 ، ت) He_2 ، ث) Ne_2 ، ج) $HCCH$ ، چ) Ar_2 ، ح) CO_2-N_2 ، خ) CO_2-CO_2 در این گراف گوی‌های کوچک قرمز رنگ BCP‌ها را نشان می‌دهد.
62	شکل 4-2: نمودارهای سمت راست نمودار $\frac{ \nabla\rho }{\rho}$ بر حسب Γ و نمودارهای سمت چپ نمودار $\frac{ \nabla\rho }{\rho^{\frac{4}{3}}}$ بر حسب Γ را برای مولکول‌های مشخص شده نشان می‌دهد.
64	شکل 4-3: نمودارهای سمت راست نمودار $\frac{ \nabla\rho }{\rho}$ بر حسب Γ و نمودارهای سمت چپ نمودار $\frac{ \nabla\rho }{\rho^{\frac{4}{3}}}$ بر حسب Γ را برای مولکول‌های مشخص شده نشان می‌دهد.

شکل 4-4: نمودارهای سمت راست نمودار $\frac{|\nabla\rho|}{\rho}$ بر حسب r و نمودارهای سمت چپ نمودار $\frac{|\nabla\rho|}{\rho^3}$ بر حسب r را

برای مولکول‌های مشخص شده نشان می‌دهد.....66

شکل پ-1: فرم‌های مونومر و کمپلکس π - هالوژن C_6H_6 در $cplx1$ برم روی کربن و در $cplx2$ برم بین دو کربن حاوی پیوند دوگانه قرار گرفته است. 67

شکل پ-2: فرم‌های مونومر و کمپلکس π - هالوژن C_6H_5CN در $cplx1$ برم روی کربن و در $cplx2$ برم بین دو کربن حاوی پیوند دوگانه قرار گرفته است.....68

شکل پ-3: فرم‌های مونومر و کمپلکس π - هالوژن C_6H_5F در $cplx1$ برم روی کربن و در $cplx2$ برم بین دو کربن حاوی پیوند دوگانه قرار گرفته است. 69

فصل اول

دبیاچه

شیمی فیزیک پایه‌ای‌ترین شاخه‌ی شیمی است که در آن از قواعد و قوانین فیزیکی، برای حل مسائل شیمی استفاده می‌شود. شاخه‌ای که می‌توان آن را قانون‌گاه شیمی نامید. این دانش، روابط پیچیده شیمیایی را با زبان ریاضی، منظم و دسته‌بندی می‌کند و موضوع قابل فهم می‌گردد.

در اواخر قرن 17 میلادی، نیوتن قوانین مکانیک کلاسیک برای حرکت اجسام ماکروسکوپی را ارائه کرد. در اوایل قرن بیستم میلادی فیزیکدانان دریافتند که حرکت ذرات کوچک مانند هسته‌ی اتم‌ها یا الکترون‌ها را نمی‌توان با قوانین مکانیک کلاسیک توجیه کرد و از این رو توجیه حرکت این ذرات با مجموعه‌ای از قوانین به نام مکانیک کوانتوم انجام پذیرفت. شیمی کوانتوم قوانین مکانیک کوانتوم را در مسایل مربوط به شیمی مورد استفاده قرار می‌دهد. تأثیرات شیمی کوانتوم در تمامی زیر شاخه‌های شیمی محسوس است. شیمی فیزیکدانان از شیمی کوانتوم برای محاسبه‌ی ویژگی‌های مولکول‌ها (مانند طول و زاویه پیوندها، ممان دوقطبی، تفاوت انرژی در صورت‌بندی‌های متفاوت و...)، خواص ترمودینامیکی مواد و توضیح طیف‌های مولکول‌ها استفاده می‌کنند.

در این فصل برخی از مفاهیم و ابزارهای مورد استفاده در شیمی کوانتومی معرفی خواهند شد.

1-1 مکانیک کوانتومی

مکانیک کلاسیک به چرایی و چگونگی حرکت اجسامی به جرم و حجمی که برای بشر قابل درک و دیدن است، می‌پردازد. در سال‌های نخستین قرن بیستم، هنگامیکه دانشمندان به بررسی حرکت ذرات ریزی مثل الکترون، پروتون و... پرداختند به تناقضی فاحش بین تجربه و نظریه مکانیک کلاسیک برخوردند و بر آن شدند تا با اصلاح کردن و ارائه فرضیات مناسب در

جنبه نظری به نتایجی دست پیدا کنند که بتواند به پیشگویی پدیده‌ها بپردازد. بر این اساس مکانیک کوانتوم پایه‌گذاری شد که می‌توانست بسیاری از پدیده‌ها مثل گسسته بودن طیفهای تابشی اتمها، اثر فوتوالکتریک، اثر کامپتون و تابش جسم سیاه را توجیه کند.

واژه‌ی کوانتوم (به معنی «بسته») در مکانیک کوانتومی از اینجا می‌آید که این نظریه به بعضی از کمیت‌های فیزیکی (مانند انرژی یک اتم در حال سکون) مقدارهای گسسته‌ای نسبت می‌دهد. بسیاری از شاخه‌های دیگر فیزیک و شیمی از مکانیک کوانتومی به عنوان چارچوب خود استفاده می‌کنند؛ مانند فیزیک حالت جامد، فیزیک اتمی، فیزیک مولکولی، شیمی محاسباتی، شیمی کوانتومی، فیزیک ذرات بنیادی و فیزیک هسته‌ای. پایه‌های مکانیک کوانتومی در نیمه‌ی اول قرن بیستم به وسیله‌ی ورنر هایزنبرگ، ماکس پلانک، لویی دوبروی، نیلس بور، اروین شرودینگر، ماکس بورن، جان فون نویمان، پاول دیراک، ولفگانگ پاولی و دیگران بنا نهاده شد. بعضی از جنبه‌های بنیادی این نظریه هنوز هم در حال پیشرفت است.

توصیف مکانیک کوانتومی از رفتار سامانه‌های فیزیکی اهمیت زیادی دارد، زیرا در مقیاس اتمی نظریه‌های کلاسیک نمی‌توانند توصیف درستی ارائه دهند. مثلاً اگر قرار بود مکانیک نیوتنی و الکترومغناطیس کلاسیک بر رفتار یک اتم حاکم باشند، الکترون‌ها به سرعت به سمت هسته اتم حرکت می‌کردند و به آن برخورد می‌کردند. ولی در دنیای واقعی الکترون‌ها در نواحی خاصی دور اتم‌ها باقی می‌مانند.

روش ما در مکانیک کوانتومی عبارت خواهد بود از پذیرش چندین فرض بنیادی¹ و سپس استفاده از این فرض‌ها برای بررسی پیامدهایی که به طور تجربی آزمون پذیرند، مانند ترازهای اتمی.

در ساختار مکانیک کوانتومی، حالت هر سیستم در هر لحظه به وسیله‌ی یک تابع موج توصیف می‌شود، بنابراین می‌توان احتمال نتایج مختلف در آزمایش‌ها را پیش‌بینی کرد. مثلاً با آن می‌توان احتمال یافتن الکترون را در ناحیه‌ی مشخصی در اطراف هسته در یک زمان مشخص محاسبه کرد.

شرودینگر در سال 1925 معادله معروف خود را که عملاً یک فرض بنیادی در مکانیک کوانتوم محسوب می‌شود، ارائه داد:

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

¹ Postulate

در رابطه بالا r بردار مکان الکترون است و \hat{H} نیز عملگر هامیلتونی است که مجموع عملگرهای انرژی جنبشی، \hat{T} ، و انرژی پتانسیل، \hat{V} ، می‌باشد؛ E انرژی کل سیستم و ψ تابع حالت یا تابع موج سیستم است که حالت هر سیستم در هر لحظه به وسیله آن توصیف می‌شود. اگر چه ψ هیچ تعبیر فیزیکی ندارد، اما $|\psi|^2$ کمیت بسیار با اهمیتی است، که چگالی احتمال نام دارد. چگالی احتمال، بیانگر احتمال وجود ذره است.

معادله شرودینگری که برای یک سیستم بدست می‌آید وابسته به هامیلتونی است که برای آن سیستم تعریف می‌شود. هامیلتونی سیستمی شامل یک الکترون و یک هسته با بار Z به صورت زیر است:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e^2 Z}{r} \quad (2-1)$$

که در آن m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، \hbar ثابت پلانک و ∇^2 عملگر لاپلاسی است که به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3-1)$$

ذره در سیستم تحت تأثیر پتانسیل قرار می‌گیرد و چون پتانسیل آنها تقارن کروی دارند معمولاً عملگر لاپلاسی در مختصات کروی را هم بیان می‌کنیم:

$$\nabla^2 = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4-1)$$

اگر هامیلتونی را بر اساس واحدهای اتمی بنویسیم، معادله 1-1 به شکل ساده‌تر زیر در خواهد آمد:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E \Psi \quad (5-1)$$

در واحد اتمی، جرم یک الکترون به عنوان واحد جرم و بار پروتون به عنوان واحد بار در نظر گرفته می‌شود. همچنین واحد اندازه حرکت زاویه‌ای، \hbar ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)، واحد طول، بوهر¹ و واحد انرژی، هارتری² خواهد بود [1].

¹ Bohr

² Hartree

معادله‌ی 1-1 برای سیستم دو ذره ای مانند اتم هیدروژن و یون‌های هیدروژن مانند می‌تواند به طور دقیق حل شود و از حل آن مجموعه‌ای از جواب‌ها به صورت اوربیتال‌های اتمی به دست آید. این اوربیتال‌ها به سه عددکوانتومی، (n, l, m) وابسته هستند و فرم تابعی آنها در بسیاری از کتاب‌ها فهرست شده است [2-4].

برای اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها، عملگر هامیلتونی به صورت زیر می‌باشد:

$$\hat{H} = - \sum_i^{particles} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \quad (6-1)$$

اولین عبارت در این معادله، انرژی‌های جنبشی ذرات و عبارت دوم انرژی‌های پتانسیل هستند. عبارات دیگری نیز می‌توانند به این هامیلتونی اضافه شوند.

تمام ویژگی‌های مولکولی - تا آنجا که قوانین مکانیک کوانتوم اجازه می‌دهند- با حل معادله‌ی شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه است، اما متأسفانه معادله‌ی شرودینگر برای مولکول‌ها به طور دقیق قابل حل نیست. برای رفع این مشکل به ناچار باید از تقریب‌هایی مانند تقریب بورن - اپنهایمر¹ [5] کمک گرفت. این تقریب با در نظر گرفتن این واقعیت که هسته‌ها خیلی سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند، از انرژی جنبشی هسته‌ها صرف نظر می‌کند و با استفاده از آن، هامیلتونی مولکولی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = - \sum_i^{Electrons} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha}^{Nuclei} \sum_i^{Electrons} \frac{Z_{\alpha}}{r_{ai}} + \sum_{i < j}^{Electrons} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (7-1)$$

در اینجا جمله‌ی اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم پتانسیل جاذبه‌ی الکترون‌ها به هسته‌ها و جمله‌ی سوم مربوط به دافعه‌ی الکترون‌هاست؛ وجود این جمله باعث می‌شود که معادله‌ی شرودینگر حتی برای یک سیستم ساده‌ی دو الکترونی همچون هلیوم، به طور دقیق قابل حل نباشد. دافعه‌ی بین هسته‌ها که در این تقریب یک مقدار ثابت است می‌تواند در پایان محاسبات، به انرژی افزوده شود. حرکت هسته‌ها با در نظر گرفتن سطح انرژی پتانسیل² (PES) توصیف می‌شود. روش‌های رسیدن به حل معادله‌ی الکترونی شرودینگر با عنوان محاسبات ساختار الکترونی³ شناخته می‌شوند [6].

¹ Born-Oppenheimer Approximation

² Potential Energy Surface

³ Electronic Structure Calculations

2-1 محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و ویژگی‌های مولکولی

در شیمی کوانتومی سه دسته‌ی عمده‌ی روش‌های نیمه تجربی، روش‌های آغازین و نظریه‌ی تابعی چگالی برای محاسبه‌ی ویژگی‌های مولکولی بکار می‌روند. برای هر کاربردی، هر روش یک سری برتری و یک سری عیب دارد. انتخاب روش به تعدادی فاکتور شامل ویژگی مولکول، نوع اطلاعات خواسته شده، قابلیت دسترسی پارامترهای اندازه‌گیری شده تجربی مناسب و همچنین قابلیت دسترسی منابع کامپیوتری و زمان بستگی دارد.

در روش‌های نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود. در این محاسبات یا مستقیماً از داده‌های تجربی استفاده می‌شود، یا پارامترهایی به کار گرفته می‌شوند که بتوانند برای هماهنگی با داده‌های تجربی تنظیم شوند. روش‌های نیمه تجربی توصیف‌هایی شبه کمی از ساختار الکترونی، توزیع الکترونی، ساختار مولکولی خواص و انرژی‌های مرتبط با آن دارد.

در نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و بدست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود. اساس DFT بر مبنای قضیه‌ی هوهنبرگ¹ و کوهن² می‌باشد [7]، که اظهار داشتند انرژی و تمام ویژگی‌های الکترونی دیگر حالت پایه مولکول می‌تواند به طور کامل توسط چگالی الکترونی، تعیین شود. روش DFT تنها کمی ارزشمندتر از HF که در ادامه بحث توضیح خواهیم داد، می‌باشد ولی در بعضی مطالعات شیمی کوانتومی مشاهده شده است که نتایج DFT در مورد بعضی ویژگی‌های شیمیایی مانند ساختار، انرژی واکنش و فرکانس‌های ارتعاشی به خوبی روش MP2 است.

در این پایان‌نامه از روش‌های نیمه تجربی و DFT استفاده نشده است، بنابراین به توضیحات داده شده بسنده کرده و به توضیحات بیشتر پیرامون روش‌های آغازین می‌پردازیم.

روش‌های آغازین

این روش محاسبات به طور مستقیم از اصول تئوری پیروی می‌کند. در این محاسبات هامیلتونی واقعی سیستم بکار برده می‌شود هر چند برای قابل حل شدن معادله‌ی شرودینگر به ناچار باید برخی تقریب‌ها را به کار برد. این تقریب‌ها معمولاً از نوع تقریب‌های ریاضی هستند که مثلاً شکل ساده‌تر تابع یا حل‌های تقریبی برای حل معادلات دیفرانسیل را شامل می‌شوند.

¹ Hohenberg

² Kohn

محاسبات آغازین معمولاً مبتنی بر روش هارتری-فاک¹ و سپس فرا-هارتری-فاک² می‌باشند. اساس روش هارتری-فاک بر این رویکرد استوار است که مسأله چند الکترونی را از طریق نوعی متوسط‌گیری از دافعه الکترون - الکترون به یک مسئله تک الکترونی تبدیل می‌کند. این روش از مهم‌ترین و ساده‌ترین روشها برای تعیین ساختار الکترونی مولکولها می‌باشد در واقع معادلات هارتری - فاک یک معادله شرودینگر تغییر یافته است که هامیلتونی کامل به وسیله یک عملگر تقریبی فاک جایگزین شده است. در این روش نمی‌توان اثر متقابل الکترونها بر روی یکدیگر را به شکلی کامل، در نظر گرفت و در واقع ارتباط وضعیت و حرکت الکترونها با یکدیگر معلوم نمی‌شود. با چشم‌پوشی از دافعه‌های بین الکترونی، تابع موج مرتبه صفر مساوی با حاصلضرب توابع فضایی تک الکترونی می‌شود. در واقع الکترون‌های موجود در سیستم توسط الکترون‌های باقی مانده در همان سیستم تحت تأثیر قرار خواهند گرفت. به برهمکنش بین الکترون‌ها در سیستم کوانتومی، همبستگی الکترونی³ گفته می‌شود. تفاوت در انرژی بین حد هارتری-فاک مقدار واقعی (نظری) تحت عنوان انرژی همبستگی⁴ بیان می‌شود (ارایه شده توسط لاودین)⁸ [

در روش فرا-هارتری-فاک برهمکنش تک تک الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود و به همین ترتیب تعمیم می‌یابد. در واقع در روش فرا-هارتری-فاک حل مسئله‌ی همبستگی الکترونی مورد توجه قرار گرفته است. یکی از کاربردی‌ترین این روشها نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم مولر-پلست، (MP2) است که در آن همبستگی الکترونی، لحاظ شده است. نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی چهارم مولر-پلست، (MP4) که گاهی استفاده می‌شود صحت بسیار بیشتری نسبت به روش MP2 دارد ولی به همان نسبت وقت‌گیرتر است. عموماً در روشهای مولر-پلست همبستگی الکترونی به صورت یک عامل اختلال به تابع موج هارتری-فاک افزوده می‌شود. روش‌های دیگر مبتنی بر برهمکنش آرایشی⁵، (CI) و خوشه‌ی دوتایی⁶، (CC) می‌باشند. روش CC نخستین بار توسط کوستر⁷ و کومل⁸ در دهه‌ی 1950 ارایه گردید، که برای توصیف

¹ Hartree-Fock

² Post Hartree-Fock

³ Electron correlation

⁴ Correlation energy

⁵ Configuration Interaction

⁶ Coupled Cluster

⁷ Coester

⁸ Kümmel

سیستم‌هایی با تعداد الکترون‌های بالا استفاده می‌شود. در این میان روش‌های CISD، QCISD و CCSD رایج‌ترند. در این جا SD نمایانگر برانگیختگی‌های یکتایی و دوتایی است. به‌طور کلی درستی روش‌های آغازین به صورت زیر می‌باشد [9]:

$$HF \ll MP2 < CISD \cong MP4 \cong CCSD < CCSD(T) < CCSDT < FullCI$$

عیب بزرگ روش‌های آغازین این است که معمولاً وقت‌گیرند و مستلزم صرف هزینه‌های زیاد می‌باشند، هرچند که امروزه با پیشرفت برق‌آسای فناوری در زمینه ساخت ابر رایانه‌ها به نظر می‌رسد که آینده‌ی خوبی در انتظار این‌گونه روش‌هاست.

3-1 مجموعه‌های پایه¹

یکی از مشخصه‌های مولکول که ویژگی‌های آن را توصیف می‌کند اوربیتال مولکولی است. به مجموعه‌ای از توابع که برای ساختن اوربیتال‌های مولکولی استفاده می‌شوند مجموعه‌ی پایه گفته می‌شود که یک توصیف ریاضی از اوربیتال‌های سیستم را فراهم می‌کنند از ضروریات مهم برای رسیدن به موفقیت در محاسبات، استفاده از مجموعه‌های پایه‌ای مناسب است. معمولاً دو نوع از مجموعه‌های پایه در شیمی محاسباتی مورد استفاده قرار می‌گیرند: اوربیتال‌های نوع اسلیتری^۲ (STOs) و اوربیتال‌های گوسی شکل^۳ (GTOs).

1-3-1 اوربیتال‌های نوع اسلیتری - STOs

مجموعه‌ی پایه STO اولین بار توسط جان سی اسلیتر^۴ در سال 1930 توسعه یافت. عبارت عمومی برای توابع پایه بصورت زیر است:

$$\text{Basis function, BF} = N e^{-\zeta r} \quad (8-1)$$

N ضریب بهنجار کنندگی^۵، ζ نمای اوربیتال است که توسط این رابطه تعیین می‌شود: $\zeta = Z - S/n$ که در آن Z عدد اتمی و S ثابت پوششی است و r شعاع برحسب آنگستروم است. STO ها توسط توابع وابسته به مختصات کروی نیز توصیف می‌شود:

¹ Basis Set

² Slater Type Orbitals

³ Gaussian Type Orbitals

⁴ John C Slater

⁵ Normalization constant

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (9-1)$$

و n و l و m ، به ترتیب عدد کوانتومی اصلی برای اوربیتال ظرفیت، عدد اندازه حرکت زاویه‌ای و مغناطیسی هستند و $Y_l^m(\theta, \varphi)$ تابع هماهنگ کرویس است. اوربیتال‌های اسلیتر موقعیت حقیقی از چگالی الکترون در ناحیه ظرفیت و بین آن را نشان می‌دهند ولی در نزدیکی هسته توصیف خوبی ندارد. اصولاً برای سیستم تک اتمی و دو اتمی که صحت بالایی مورد نیاز باشد و یا روش‌های تجربی هنگامیکه انتگرال‌های سه و چهار مرکزی نا-چیز باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد.

2-3-1 اوربیتال‌های گوسی شکل-GTOs

در سال 1950 برای ساده کردن ارزیابی اوربیتال‌های مولکولی از GTOs به جای STOs در اوربیتال‌های اتمی استفاده شد. با این جایگزینی، انتگرال‌های پیچیده و دشوار، ساده و قابل حل می‌شدند. بنابراین استفاده از GTO رفته رفته رو به افزایش گذاشت [10-14] اما محاسبه‌ی تعداد زیادی انتگرال، مشکل بزرگی در دنیایی بدون کامپیوترهای امروزی به حساب می‌آمد و آینده خوبی برای این روش پیش‌بینی نمی‌شد. اما در سال 1973 با ظهور نرم افزار گوسین 70، استفاده از GTO بعنوان تقریب استاندارد برای آینده بنا نهاده شد. شکل عمومی اوربیتال‌های گوسی شکل در مختصات کارتزینی و قطبی به صورت زیر می‌باشد:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (11-1)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (12-1)$$

که در آن N ، ثابت بهنجارکنندگی است که با رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k}i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} \quad (13-1)$$

با توجه به مقادیری که i و j و k می‌گیرند GTO نوع اوربیتال را مشخص می‌کند بعنوان مثال هنگامیکه تمام اینها صفر باشند $(i=0, j=0, k=0, i+j+k=0)$ ، GTO تقارن کروی دارد و به آن GTO نوع s گفته می‌شود. وقتی که یکی از اندیس‌ها یک باشد، $(i+j+k=1)$ ، تابع تقارن محوری حول یک محور دکارتی دارد و به آن GTO نوع p گفته می‌شود. در اینجا 3 انتخاب

ممکن وجود دارد که متناسب با اوربیتال‌های p_x ، p_y و p_z است و هنگامی که مجموع اندیس‌ها 2 باشد، $(i+j+k=2)$ ، اوربیتال نوع d خوانده می‌شود و ...
 همانطور که بیان شد با استفاده از اوربیتال گوسینی بر مشکل محاسبه‌ی انتگرال‌های پیچیده در نظریه اوربیتال مولکولی غلبه شد تنها عیب این اوربیتال‌ها این است که برای اینکه به همان نتیجه‌ای که از محاسبات مجموعه اسلیتری حاصل می‌شود برسیم، باید چندین تابع گوسینی را با هم ترکیب کنیم. برای مثال باید 10 تابع گوسینی را برای ترکیب خطی با درستی مورد نظر برای هلیوم و بریلیوم بکار برد و برای تقریب خوبی از انرژی برای اتم‌های ردیف دوم از جدول تناوبی، در حدود 16 GTOs باید استفاده شود [15].

3-3-1 طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه

امروزه گونه‌های مختلفی از مجموعه‌های پایه مورد استفاده شیمی‌دانان قرار می‌گیرد [6,16]؛ گونه‌هایی همچون مجموعه‌های پایه‌ی MINI، MIDI و MAXI، مجموعه‌های پایه‌ی پوپل¹، مجموعه‌های پایه‌ی داوونینگ - هوزیناگا²، مجموعه‌های پایه‌ی اوربیتال اتمی طبیعی³ (NAO) و مجموعه‌های پایه‌ی همبستگی سازگار⁴ (CC).

طبقه بندی عمومی مجموعه‌های پایه به صورت زیر می‌باشد:

1. مجموعه‌ی پایه‌ای کمینه⁵
2. مجموعه پایه‌ای بسط داده شده (مبسوط)⁶

مجموعه پایه‌ای کمینه

شامل کمترین تعداد توابع پایه‌ی مورد نیاز برای توصیف حالات پایه‌ی اتم موجود در مولکول است. بدین معنا که هر مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه، شامل یک STO برای هر اوربیتال اتمی لایه‌ی داخلی یا ظرفیت برای هر اتم است. بعنوان مثال برای H_2O مجموعه‌ی پایه‌ای کمینه شامل اوربیتال‌های اتمی $1s$ ، $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ برای اتم O و $1s$ برای هر اتم H است که در مجموع

¹ Pople Style Basis Sets

² Dunning- Huzinaga Basis Sets

³ Atomic Natural Orbital

⁴ Correlation Consistent

⁵ Minimal Basis Set

⁶ Extended Basis Set