

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

مرکز ساری

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی (آلی)

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه نظری با روش DFT در:

الف) تاثیر دوپ شدن حلقه ی "پیرازین" بر پارامترهای

NMR در نانو تیوپ های بور نیتريد

ب) بررسی شکافتگی انرژی ترکیبات حلقوی پنج عضوی

دو ظرفیتی ۵ یا ۴-هالو- [۱۳و۱]-اکسازول

۲-ایلیدن و آنالوگ های سنگین تر آن از گروه ۱۴

آمنه اصغری

استاد راهنما: جناب آقای دکتر ستار ارشدی

استاد مشاور: جناب آقای دکتر احمد رضا بخردنیا

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به

«پدر و مادرم»

درخشان ترین ستارگان زندگی

تشکر و قدردانی:

اکنون که این پروژه با عنایت به خداوند رحمان به پایان رسیده است جا دارد از خانواده عزیزم که همیشه همراه و یاورم بودند و همچنین استاد راهنمایم، جناب آقای دکتر ستار ارشدی که در تمام مراحل این پروژه و به ثمر رسیدن آن نقش به سزایی داشتند تقدیر و تشکر نمایم.

چکیده

الف) در این تحقیق با بهره‌گیری از روش تابعیت چگالی اثر دوپه شدن حلقه "پیرازین" را بر روی نانولوله تک دیواره بور- نیتريد (۶،۰) مورد بررسی قرار داده‌ایم. در ابتدا تمام فرم‌های ساختاری که شامل مدل‌های کامل و دوپه شده با حلقه پیرازین هستند را با روش B3LYP و سری پایه 6-311G** بهینه کرده‌ایم. سپس با استفاده از تکنیک طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته مقدار پارامترهای ایزوتروپیک (CS^I) و آنیزوتروپیک (CS^A) هسته‌های ^{11}B , ^{15}N را در مدل‌های ساختاری متفاوت محاسبه می‌کنیم.

با توجه به بررسی‌های انجام شده به این نتیجه رسیده‌ایم که تغییرات پارامترهای CS^I و CS^A برای هر دو هسته ^{15}N و ^{11}B که در نزدیکترین همسایگی حلقه‌ی دوپه شده پیرازین قرار دارند قابل توجه است. اما بزرگی این تغییرات برای هسته‌های ^{15}N بیشتر از هسته‌های ^{11}B می‌باشد.

ب) یکی از جالب‌ترین گونه‌های آلی که موضوع بحث پژوهشگران زیادی قرار گرفته است، ترکیبات NX- هتروسیکلیک‌کاربن‌ها هستند. در این تحقیق یک مطالعه مقایسه‌ای به طریق DFT بر روی پایداری حالت یکتایی و سه تایی ترکیب ۵ یا ۴-هالو- [۱۳]-اکسازول-۲-یلیدن و آنالوگ‌های سنگین‌تر آن (سیلیلن، ژرمیلن، استانیلین، پلمبیلن) با استخلافات متفاوت هالوزن‌دار انجام داده‌ایم و به نتایج جالبی دست یافته‌ایم. در این بررسی به محاسبه شکافتگی انرژی یکتایی- سه تایی $\Delta G_{(T-S)}$ برای ترکیب ۵ یا ۴-هالو- [۱۳]-اکسازول-۲-یلیدن با فرمول بسته C_2H_2MXNO در حالتی که $(M=C, Si, Ge, Sn, Pb)$ و $(X=H, F, Cl, Br, I)$ پرداخته و با مقایسه $\Delta G_{(T-S)}$ با اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای حالت یکتایی $\Delta(LUMO-HOMO)$ و همچنین مقایسه $\Delta G_{(T-S)}$ با افزایش حجم اتمی عناصر گروه ۱۴ در ترکیب فوق، پی‌برده‌ایم که رابطه‌ای خطی بین $\Delta G_{(T-S)}$ با $\Delta(LUMO-HOMO)$ و حجم اتمی وجود دارد. همچنین رابطه خطی بین $\Delta G_{(T-S)}$ و $\angle N-M-O$ وجود دارد. با محاسبه $\Delta G_{(T-S)}$ به دست آمده، مشاهده می‌شود که ترتیب کاهش انرژی آزاد گیبس برای عناصر گروه ۱۴ بدین صورت است:

کاربن < سیلیلن < ژرمیلن < استانیلین < پلمبیلن

با محاسبه انرژی تاخوردگی در حلقه پنج عضوی، نیز پی‌برده‌ایم که حالت‌های یکتایی نسبت به حالت‌های سه- تایی، دارای انرژی تاخوردگی بیشتری هستند و در نتیجه پایدارترند.

واژه‌های کلیدی: روش تابعیت چگالی، پیرازین، ایزوتروپیک، آنیزوتروپیک، طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی، نانولوله تک دیواره بور- نیتريد، DFT، NX- هتروسیکلیک‌کاربن، اکسازول، کاربن، سیلیلن، ژرمیلن، استانیلین، پلمبیلن.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
	فصل اول : شیمی محاسباتی
۴	۱-۱-مقدمه
۴	۲-۱-نرم افزار گوسین
۶	۱-۲-۱-محاسبات پایه‌ای در برنامه‌ی گوسین
۶	۳-۱-فرازهایی از شیمی محاسباتی
۶	۱-۳-۱-مکانیک مولکولی
۷	۲-۳-۱- مکانیک کوانتومی
۸	۱-۲-۳-۱-روش‌های نیمه تجربی
۹	۲-۲-۳-۱-روش‌های محاسبات از اساس
۱۰	۳-۲-۳-۱-روش نظریه تابعیت چگالی (DFT)
۱۵	۴-۱-انواع مجموعه پایه
۱۵	۱-۴-۱-مجموعه پایه حداقل
۱۶	۲-۴-۱-مجموعه پایه دوگانه زتا
۱۶	۳-۴-۱-مجموعه پایه پلاریزه
۱۷	۴-۴-۱-مجموعه پایه نفوذی
	فصل دوم: الف- تاثیر دوپ شدن حلقه‌ی "پیرازین" بر پارامترهای NMR در نانوتیوپ‌های بور نیتريد
	بخش ۱:
۱۹	۱-۲- نانولوله‌ها
۱۹	۱-۱-۲-مقدمه‌ای از نانولوله‌ها
۲۱	۲-۱-۲-خواص کلی نانولوله‌های کربنی و کاربرد آنها
۲۱	۳-۱-۲-خواص و کاربرد نانولوله‌های بور- نیتريد
۲۳	۴-۱-۲-انواع نانولوله‌های بور- نیتريد
۲۵	۵-۱-۲-روش‌های سنتز نانولوله بور- نیتريد

بخش ۲

- ۲۹-۲-۲-بحث و نتیجه گیری ۲۹
- ۲۹-۲-۱-روش های محاسباتی ۲۹
- ۳۱-۲-۲-نتایج محاسبات ۳۱
- ۳۱-۲-۲-۱-داده های NMR ۳۱
- ۳۵-۲-۲-۲-داده های ساختاری شامل طول پیوند و زوایای پیوندی ۳۵
- ۳-۲-۲-۲-داده های مربوط به محاسبات بهینه سازی در نانولوله بور- نیتريدکامل
و دوپه شده ۳۶
- ۳۷-۲-۳-تفسیر و تحلیل داده ها ۳۷
- ۳۷-۱-۳-۲-بررسی پارامتر های NMR در مدل کامل و دوپه شده با حلقه ۳۷
- ۴۲-۲-۳-۲-بررسی ساختاری نانولوله های بور- نیتريد مورد مطالعه ۴۲
- ۴۳-۳-۲-۳-بررسی مقدار اختلاف انرژی HOMO و LUMO در مدل های متفاوت ۴۳
- ۴۳-۳-۲-۴-جمع بندی نتایج ۴۳

فصل سوم: ب) بررسی اثر استخلاف و انرژی شکافتگی یکتایی - سه تایی برای ترکیبات

حلقوی پنج عضوی دو ظرفیتی ۵ یا ۴- هالو- [۱ و ۳]- اکسازول ۲- ایلیدن به همراه

آنالوگ های سنگین تر آن از گروه ۱۴

بخش ۱:

- ۴۶-۱-۳-معرفی کاربن ها ۴۶
- ۴۶-۱-۱-۳- کاربن ها ۴۶
- ۴۶-۲-۱-۳-بررسی ساختار ساده ترین نوع کاربن (متیلن) ۴۶
- ۵۰-۳-۱-۳-شکل خطی و غیرخطی مرکز کاربني ۵۰
- ۵۵-۴-۱-۳-کشف کاربن ها ۵۵
- ۵۸-۵-۱-۳-انواع روش های سنتز کاربن ها ۵۸
- ۵۹-۶-۱-۳-(NX) - هتروسیکلیک کاربن ها (NXHC) ۵۹
- ۵۹-۱-۶-۱-۳- بررسی پایداری کاربن های هتروسیکلیکی (NXHC) ۵۹
- ۶۰-۲-۶-۱-۳-واکنش پذیری NX - هتروسیکلیک کاربن ها ۶۰

بخش ۲:

۶۳	۲-۳-بحث و نتیجه گیری:
۶۳	۱-۲-۳-مراحل انجام محاسبات
۶۴	۲-۲-۳-نتایج حاصل از محاسبات بهینه سازی
۷۲	۱-۲-۲-۳-رابطه خطی بین $\Delta G_{(T-S)}$ با $\Delta(LUMO-HOMO)$ برای ترکیب مورد مطالعه
۷۴	۲-۲-۲-۳-رابطه خطی میان $\Delta G_{(T-S)}$ در برابر حجم اتمی
۷۵	۳-۲-۲-۳-رابطه ی بین $\Delta G_{(T-S)}$ با زاویه $\angle N-M-O$ یعنی (A_1) در ترکیب مورد مطالعه
۷۷	۴-۲-۲-۳-نتایج حاصل از داده های ساختاری
۸۵	۳-۲-۳-محاسبات انرژی تاخوردگی حلقه
۹۰	۴-۲-۳-برهمکنش اسید لوئیس و باز لوئیس (PH_3/AlH_3) با مرکز کاربونی
۹۳	۵-۲-۳-تفسیر و تحلیل داده های محاسباتی
۹۳	۱-۵-۲-۳-بررسی نتایج حاصل از محاسبات بهینه سازی
۹۶	۲-۵-۲-۳-بررسی نتایج حاصل از داده های ساختاری
۹۷	۳-۵-۲-۳-بررسی نتایج حاصل از مقدار انرژی تاخوردگی حلقه پنج عضوی دو ظرفیتی
	۴-۵-۲-۳-بررسی نتایج حاصل از برهمکنش اسید و باز لوئیس AlH_3 و PH_3 از دو جهت
۹۷	متفاوت
۹۸	جدول ضمیمه
۱۰۴	مراجع

پیشگفتار:

هدف از انجام این پژوهش، استفاده از شیمی محاسباتی برای پیشگویی ساختار و خواص ترکیبات مورد مطالعه می‌باشد. مطالعات انجام شده بنیادی بوده و برای پیشبرد علوم محض مفیدتر است. همچنین از طریق این محاسبات می‌توان نتایج آزمایشات مختلفی را که به صورت تجربی انجام می‌شود تا حدود زیادی پیش بینی کرد و تا حد زیادی در هزینه و زمان صرفه جویی کرد. در این پایان‌نامه با استفاده از روش نظریه تابعیت چگالی (DFT) به بررسی محاسباتی بر روی دو موضوع کاملاً متفاوت پرداخته‌ایم. موضوع اول بررسی محاسباتی با روش (DFT) بر روی نانولوله‌های غیرکربنی (نانولوله‌های بور-نیتريد) است. اهمیت نانولوله‌ها به داشتن خواص منحصر به فرد و کاربردهای بسیار وسیع آنها از نانو-الکترونیک تا نانو-بیوتکنولوژی مربوط می‌باشد. اعتقاد بر این است که نانولوله‌های بور-نیتريد (خالص و آلائیده) در جایی که نانولوله‌های کربنی، خیلی موثر عمل نمی‌کنند، می‌توانند در تولید ابداعات جدید استفاده شوند. نانولوله‌های بور-نیتريد، فاصله باند پهنی دارند که وابستگی ضعیفی به قطر، کایرالیته و تعداد دیواره‌های نانولوله دارد و بنا به نوع نانولوله عایق یا نیمه‌رسانا می‌باشند. اخیراً تلاش‌های زیادی برای بهتر شدن ساختارهای الکترونیکی و گرمایی و... نانولوله‌های بور-نیتريد انجام شده است. محققان با جایگزینی اتم‌های بور و نیتروژن در نانولوله با اتم‌های دیگر به بررسی خواص ساختاری و مکانیکی آن پرداخته‌اند. جایگزینی برخی اتم‌ها در نانولوله‌های خالص می‌تواند خواص الکترونی آنها را به میزان زیادی تغییر دهد و همچنین کاربردهای تازه‌ای را برای آنها به ارمغان آورد. در طرح پژوهشی حاضر با جایگزینی یک حلقه شش عضوی پیرازین (pyrazine) در نانولوله بور-نیتريد به بررسی تغییرات در ساختار الکترونیکی نانولوله پرداخته و تغییرات باند گپ انرژی را برای مدل‌های خالص و دوپه شده مقایسه کرده‌ایم. و در پایان به بررسی تغییرات پارامترهای رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و تاثیر آن بر تانسورهای پوشیدگی شیمیایی (CS) برای هر یک از هسته‌های ^{15}N و ^{11}B پرداخته‌ایم.

در موضوع دوم به بررسی محاسباتی از طریق نظریه تابعیت چگالی (DFT) بر روی ساختارهای کربنی و آنالوگهای سنگین‌تر آن از گروه ۱۴ پرداخته‌ایم. کربن‌ها ترکیباتی هستند که دارای یک کربن دوظرفیتی در ساختار خود می‌باشند. این کربن به دو گروه مجاور توسط پیوندهای کووالانسی محدود می‌شود و دو الکترون غیرپیوندی باقی‌مانده می‌توانند حالت یکتایی (غیرموازی) یا حالت سه تایی (موازی) داشته باشند. حالت ارجح، به انرژی‌های نسبی یکتایی و سه‌تایی بستگی دارد، در غیر

این صورت هر دو الکترون، اربیتال با انرژی پایین تر را با اسپینهای غیرموازی اشغال خواهند کرد. در پژوهش حاضر به بررسی بر روی گونه‌های حلقوی پنج عضوی دوظرفیتی (کاربن ها، سیلین ها، ژرمیلن ها، استانیلین ها، پلمیلین ها) با استخلاف‌های متفاوت پرداخته و با مطالعه مقایسه‌ای بر روی کنفیگوراسیون‌های مختلف یکتایی (σ^2 ، P^2 و $\sigma^1 P^1$) و سه تایی ($\sigma^1 P^1$) به درک ساختار و پایداری و اندازه‌گیری شکاف انرژی یکتایی - سه تایی برای ترکیب ۵ یا ۴- هالو- [۱۳]- اکسازول ۲- ایلیدن با فرمول بسته C_2H_2MXNO در حالی که $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ و $X=H, F, Cl, Br, I$ پرداخته و به نتایج جالبی دست یافته‌ایم. با بررسی‌های انجام شده به سه رابطه خطی بین:

(۱) شکاف انرژی یکتایی - سه تایی ($\Delta G_{(T-S)}$) با $\Delta_{(LUMO-HOMO)}$

(۲) شکاف انرژی یکتایی - سه تایی ($\Delta G_{(T-S)}$) با حجم اتمی

(۳) شکاف انرژی یکتایی - سه تایی ($\Delta G_{(T-S)}$) با زاویه $\angle N-M-O$

پی برده‌ایم.

فصل اول

شیمی محاسباتی

۱-۱- مقدمه

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسائل شیمی با کمک رایانه‌ها دارد. در شیمی محاسباتی، از نتایج شیمی محض که در قالب برنامه‌های موثر کامپیوتری درآمده است برای پیش‌بینی ساختار و خواص مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آنها استفاده می‌شود. نتایج به دست آمده از این محاسبات معمولاً کامل‌کننده اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند. از این رشته، به گستردگی برای طراحی داروها و مواد نو استفاده می‌شود. دو حوزه وسیع در شیمی محاسبه‌ای وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آنها اختصاص دارد. امروزه با پیشرفت روز افزون کامپیوترها قادر هستیم پدیده‌های گوناگون را در ماتریس‌های بسیار پیچیده نظیر سیستم‌های بیولوژیکی و نانو تکنولوژی مورد مطالعه قرار دهیم و بدیهی است که انجام چنین مطالعاتی در درجه اول نیازمند درک وسیعی از پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی، ابداع و نوآوری روش‌های نوین مطالعاتی و تجزیه و تحلیل مستند و هدفدار است. در روش‌های متداول شیمی محاسباتی، محقق در ابتدا یک سیستم مولکولی خاص از هدف مورد مطالعه را انتخاب می‌کند. واضح است، ساختارهای منطقی متفاوتی را می‌توان بر اساس اصول شیمی فیزیکی به یک سیستم مولکولی نسبت داد. روش محاسبات کوانتومی به ما کمک می‌کند تا مجموعه پایدارترین ساختار را با مینیمم کردن تابع انرژی پتانسیل بدست آوریم.

اغلب محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین^۱ تحت سیستم عاملهای ویندوز^۲ و لینوکس^۳ انجام می‌شود که، سیستم دوم امکان استفاده از تکنولوژیهای پیشرفته‌تر نظیر کامپیوترهای شبکه‌ای (کلاستر)، برای بکارگیری همزمان تعداد زیادی پروسسور برای پردازش اطلاعات و کم کردن هزینه محاسبات (زمان) را فراهم می‌آورد.

۱-۲- نرم افزار گوسین:

گوسین، برنامه‌ی نرم افزاری شیمی محاسباتی است که در سال ۱۹۷۰ به وسیله‌ی جان پاپل^۴ و گروه پژوهشی او، در دانشگاه کارنگی-ملون^۵ با نام گوسین ۷۰ منتشر شد. این برنامه از آن تاریخ به بعد به طور پیوسته به روز شد.

¹ Gaussian

² Windows

³ Linux

⁴ John Pople

⁵ Carnegie Mellon University

پاپل از اربیتال‌های گوسینی^۱ به جای اربیتال‌های اسلیتری^۲ استفاده کرد تا سرعت محاسبه‌ها را بالا ببرد به همین دلیل نام برنامه‌ی مورد نظر را گوسین نهادند. انتخاب اربیتال‌های گوسینی به این جهت انجام شد که کارایی محاسبه‌ها و از آنجا کارایی سخت افزاری رایانه‌های رایج در آن زمان را، برای محاسبه‌های هارتری-فاک^۳ با استفاده از توانایی محدود محاسباتی بهبود ببخشند. در حال حاضر نسخه‌ی رایج این برنامه گوسین ۰۹ است که با خرید برنامه‌ی شیمی کوانتومی آن، در دسترس قرار می‌گیرد.

این نرم افزار یک برنامه بسیار کار آمد برای انجام محاسبات مختلف به روش‌های نیمه تجربی و از اساس می‌باشد. برنامه‌ی گوسین قادر به پیش‌بینی بسیاری از ویژگی‌های مولکول‌ها و واکنش‌ها است که از جمله این ویژگی‌ها عبارتند از :

- (۱) انرژی و ساختارهای حالت‌های گذار
- (۲) فرکانس‌های ارتعاشی
- (۳) طیف IR ورامان^۴
- (۴) ویژگی‌های ترمودینامیکی
- (۵) انرژی‌های پیوندی و انرژی‌های واکنش
- (۶) مسیر و مکانیزم واکنش‌ها
- (۷) اوربیتال‌های ملکولی
- (۸) مومنتوم‌های چند وجهی
- (۹) پوشیدگی‌های رزونانس مغناطیسی هسته و حساسیت مغناطیسی
- (۱۰) شدت‌های منشوری چرخشی ارتعاشی
- (۱۱) قطبش پذیری
- (۱۲) الکترون خواهی و پتانسیل یونش
- (۱۳) بارهای اتمی
- (۱۴) قابلیت پلاریزاسیون و فوق پلاریزاسیون

¹ Gaussian-type

² Slater-type

³ Hartree-Fock

⁴ Raman

ضمن اینکه با استفاده از این برنامه، امکان انجام محاسبات در فاز گازی و در فاز محلول، در حالت پایه سیستم و یا در حالت‌های برانگیخته وجود دارد. به همین دلیل نرم‌افزار گوسین، یک ابزار بسیار قدرتمند برای دستیابی به محدوده وسیعی از اطلاعات مورد علاقه شیمی‌دانها می‌باشد [۱].

۱-۲-۱- محاسبات پایه‌ای در برنامه‌ی گوسین

• محاسبات تک نقطه‌ای^۱

منظور از محاسبه‌ی تک نقطه‌ای انرژی، پیش‌بینی انرژی و ویژگی‌های مربوط به یک مولکول با یک ساختار مشخص و معین است. به عبارت دیگر در این روش، خواص ساختاری مولکول مورد نظر ثابت در نظر گرفته می‌شود. علت نامگذاری این روش به نام تک نقطه هم این است که محاسبات انرژی، بر روی یک نقطه ثابت از منحنی انرژی پتانسیل مولکول انجام می‌شود.

• محاسبات بهینه‌سازی^۲

تجربه نشان داده‌است که جهت پیدا کردن ساختارهای پایدار یک مولکول به طور دقیق، انجام محاسبات بهینه‌سازی ساختار، ضروری است. در این روش تابع موج و انرژی برای ساختار آغازین محاسبه می‌شود. سپس عملیات بهینه‌سازی تا رسیدن به ساختار جدید که انرژی کمتری دارد پیش می‌رود و این عمل آنقدر تکرار می‌شود تا به ساختاری با کمترین انرژی، نسبت به نقطه آغازی برسیم.

۱-۳-۱- فرازهایی از شیمی محاسباتی

دو حوزه وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آنها اختصاص دارد که عبارتند از: مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی

۱-۳-۱- مکانیک مولکولی:

مکانیک مولکولی شبیه سازی شده، برای پیش‌گویی ساختارها و ویژگی‌های مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک استفاده می‌کند. این روش‌ها در بسیاری از برنامه‌های کامپیوتری قابل دسترس می‌باشند.

محاسبات مکانیک مولکولی، صریحاً در مورد الکترون‌های یک سیستم مولکولی بحث نمی‌کنند. در عوض محاسباتی را انجام می‌دهند که به برهم‌کنش‌های بین هسته‌ای مربوط می‌شود. ضمناً این محاسبات اثرات الکترونی میدان‌های نیرو را نیز شامل می‌شوند.

¹ calculation Single Point

² Optimization

این نوع محاسبات برای مدل‌سازی سیستم‌های شیمیایی بسیار بزرگ و نامتقارن از جمله پروتئین‌ها و پلیمرها، کاربرد وسیعی دارند. این نوع محاسبات منحصراً تجربی بوده و فرضیه اساسی آنها بر این اصول استوار است:

- ❖ هر اتم به صورت یک ذره با جرم معین در نظر گرفته می‌شود.
- ❖ هر پیوند شیمیایی به صورت یک فنر ارتجاعی با یک ثابت نیروی مشخص در نظر گرفته می‌شود که این مقدار ثابت نیرو، به میزان بر همکنش دو اتم تشکیل دهنده پیوند بستگی دارد.
- ❖ تابع انرژی پتانسیل، بر پایه پارامترهای تجربی برای هر سیستم در نظر گرفته می‌شود.
- ❖ در این روش تنها بر همکنش بین اتمها بررسی می‌شود بدون اینکه الکترون‌ها هویت مستقل داشته باشند.

انرژی‌های محاسبه شده با مکانیک مولکولی معمولاً انرژی‌های کنفورماسیونی هستند. یعنی انرژی محاسبه شده آن انرژی است که، اختلاف انرژی را از کنفورماسیونی به کنفورماسیون دیگر بیان می‌کند. این روش معایب و مزایایی دارد که در ادامه به بررسی هر کدام می‌پردازیم.

➤ معایب روش مکانیک مولکولی

- ✓ عدم بررسی مسائلی همچون، شکستن یا تشکیل پیوندها و یا سایر خواص شیمیایی یک مولکول که در آنها الکترون نقش مستقیم دارد.
- ✓ عدم اعتماد به مقدار عددی انرژی به دست آمده به کمک محاسبات مکانیک مولکولی.

➤ مزایای روش مکانیک مولکولی

- ✓ سریع بودن محاسبات.
- ✓ برای مجموعه‌های بسیار بزرگ (حتی شامل چندین هزار اتم) هم قابل استفاده می‌باشند.
- ✓ به صورت وسیعی در مطالعه ویژگی‌های تعادلی کریستال‌ها (دانسیته، گرمای ویژه، فشردگی و غیره...) [۲-۸] مطالعات دینامیکی، ایجاد شوک در ساختار کریستال‌ها و شبیه سازی انفجار در کریستال‌های مولکولی به کار رفته‌اند. [۹-۱۰]

۱-۳-۲- مکانیک کوانتومی:

این روش، قوانین مکانیک کوانتومی را بیشتر از قوانین فیزیک کلاسیک در محاسبات خود استفاده می‌کند. قوانین مکانیک کوانتومی، انرژی و دیگر ویژگی‌های یک مولکول را احتمالاً از طریق حل یک معادله شرودینگر بدست می‌آورد. حل دقیق معادله شرودینگر برای سیستم‌ها (به جز سیستم‌های بسیار

کوچک) عملی نمی‌باشد. روش مکانیک کوانتومی برای حل معادلات، انواع مختلفی از تقریب‌های ریاضی را به کار می‌برد.

انواع روش‌های مکانیک کوانتومی عبارتند از:

۱-۳-۲-۱- روش‌های نیمه تجربی^۱

این روش یکی از انواع روش‌های مکانیک کوانتومی می‌باشد. یعنی برای دستیابی به تابع موج مولکولی به حل معادله شرودینگر می‌پردازد. اما در این روش از یک هامیلتونی ساده‌تر استفاده می‌شود به عبارت دیگر، این روش با به کارگیری تکنیک‌های تقریبی روش‌های از اساس، ضمن محدود کردن اربیتال‌های مولکولی مفروض، فقط با در نظر گرفتن الکترون‌های لایه والانس، به همراه استفاده از اطلاعات تجربی از جمله اطلاعات مربوط به ساختار و انرژی‌های تشکیل ترکیبات آلی، به حل تقریبی معادله شرودینگر می‌پردازد و به این ترتیب مشکل انتگرال‌های پیچیده تا حد بسیار زیادی حل می‌شود. به این دلیل که در روش‌های نیمه تجربی فقط الکترون‌های لایه والانس منظور می‌شوند برای حل معادله شرودینگر هم باید از هامیلتونی الکترونی ظرفیتی استفاده کرد. در حالت کلی می‌توان گفت، در روش‌های نیمه تجربی، قسمت‌های خاصی از اطلاعات، تقریب زده می‌شوند و یا تماماً حذف می‌شوند. غالباً الکترون‌های داخلی در محاسبات نادیده انگاشته شده و از کوچک‌ترین مجموعه‌های پایه استفاده می‌شود. در ضمن تعدادی از انتگرال‌های دوگانه حذف می‌شوند [۱۴].

➤ معایب روش نیمه تجربی

✓ این روش‌ها قادر به پیش‌بینی صحیح اطلاعات مربوط به ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی، ترکیبات نیترو، واکنش‌های شیمیایی و حالت‌های برانگیخته نیستند [۱۱-۱۲].

➤ مزایای روش نیمه تجربی

- ✓ این محاسبات از لحاظ زمانی مقرون به صرفه هستند.
- ✓ به دلیل تقریب‌های به کار رفته، سرعت محاسبات آنها زیاد می‌باشد.
- ✓ این روش‌ها در محدوده وسیعی از سیستم‌ها به کار رفته‌اند.
- ✓ توصیف‌های کیفی قابل قبولی را برای سیستم‌های مولکولی ارائه می‌دهند.
- ✓ پیش‌بینی کمی نسبتاً صحیحی از انرژی و سایر کمیت‌ها را ارائه می‌دهند.

^۱ Semi-empirical methods

۱-۳-۲-۲- روش‌های محاسبات از اساس^۱

روش‌های محاسبات از اساس، بر خلاف روش‌های مکانیک مولکولی یا روش‌های نیمه تجربی در محاسبات خود از پارامترهای تجربی استفاده نمی‌کنند. در عوض محاسبات آنها متکی بر قوانین مکانیک کوانتایی می‌باشد. از بین کلیه روشهای محاسباتی، روشهای محاسباتی از اساس مطمئن‌ترین و قابل اعتمادترین روش‌ها می‌باشند زیرا بهترین تقریب‌های ریاضی برای سیستم‌های واقعی به کار گرفته می‌شوند.

از لحاظ لغوی از اساس نشان دهنده محاسبه بر اساس اصول بنیادی می‌باشد. به طوری که در این روش‌ها از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود و پارامترهای تجربی به کارگرفته نمی‌شوند. عبارت دیگر، در این روش‌ها یک الگو برای تابع موج الکترونی انتخاب می‌شود و معادله شرودینگر به کمک تعداد معینی از ثابتهای فیزیکی مثل جرم و بار الکترونها و هسته‌های اتمی، مقادیر اساسی ثابت‌های فیزیکی مثل سرعت نور^۲ یا ثابت پلانک^۳ به عنوان تنها ورودیهای معادله، بدون به کارگیری هیچ تقریبی حل می‌شود. اما از آنجایی که حل دقیق معادله شرودینگر، تنها برای اتم‌های هیدروژن مانند، امکانپذیر است و حل دقیق آن برای ملکول‌ها ممکن نیست باید به دنبال روش‌های عددی و یا تقریبی برای حل این معادله بود. در نتیجه انواع مختلف روش‌های از اساس بر مبنای تقریب به کار رفته و مدل شیمیایی انتخاب شده از هم قابل تشخیص‌اند.

در روش‌های از اساس با حل معادله شرودینگر ملکولی و محاسبه تابع موج، انرژی الکترونی سیستم با دقت قابل قبول و در برخی موارد بسیار عالی و در دامنه وسیعی از خواص مهم فیزیکی و شیمیایی تعیین می‌شوند [۱۳].

➤ معایب روش‌های محاسبات از اساس

- ✓ روش‌های از اساس، دقتشان صد در صد نبوده و در نهایت از نوعی تقریب استفاده می‌کنند.
- ✓ برای سیستم‌های بسیار بزرگ (سیستم‌های با بیش از ۵۰ اتم) محدودیت‌های زمانی، امکان استفاده از روش‌های از اساس را نمی‌دهد و در این گونه موارد به کارگیری روش‌های نیمه تجربی توصیه می‌شود.

^۱ Ab initio methods

^۲ $C=2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

^۳ $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J. s}$

➤ مزایای روش‌های محاسبات از اساس

- ✓ دقت آنها نسبت به روش‌های نیمه تجربی بیشتر است.
- ✓ پیش‌بینی‌های کمی بسیار دقیقی برای تعداد زیادی از انواع سیستم‌ها، ارائه می‌دهند.
- ✓ به یک طبقه خاصی از سیستم‌ها محدود نمی‌شوند. واضح است برای مولکول‌های با بیش از ۱۰ تا ۴۰ اتم، تنها امکان انجام محاسبات از اساس، با استفاده از تئوری پایه (مثل تئوری هارتری-فاک) و مجموعه‌های پایه حداقل ممکن است.

۱-۳-۲-۳- روش نظریه تابعیت چگالی^۱ (DFT)

اخیراً دسته سومی از روش‌های محاسبات مکانیک کوانتومی با نام روش نظریه تابعیت چگالی، به طور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است. این روش‌ها در بسیاری از موارد شبیه روش‌های از اساس می‌باشند.

با توجه به اینکه در این پایان‌نامه از روش نظریه تابعیت چگالی برای انجام محاسبات استفاده کرده‌ایم، بنابراین این روش را به صورت مفصل‌تر بررسی خواهیم کرد. محاسبات DFT به همان محاسبات تئوری هارتری-فاک (ارزانترین روش محاسبات کوانتومی از اساس) نیاز دارند.

اساس تئوری تابعیت چگالی که بوسیله‌ی هوهنبرگ و کوهن^۲ پایه گذاری شده است، تعیین انرژی تراز پایه‌ی الکترونی بوسیله‌ی چگالی الکترونی است [۱۴]. به بیان دیگر یک رابطه‌ی مستقیم بین چگالی الکترونی و انرژی سیستم برقرار است. اهمیت این رابطه زمانی آشکار می‌شود که این روش، با روش استفاده از تابع موج مقایسه شود. یک تابع موج با N الکترون شامل $3N$ مختصات است. در حالیکه چگالی الکترون، مربع تابع موج است و بر روی $N-1$ الکترون جمع بسته می‌شود. در نتیجه چگالی الکترون مستقل از تعداد الکترون‌ها بوده و تنها تابع سه مختصه است. در نتیجه برخلاف تابع موج که با افزایش مختصات پیچیده‌تر می‌شود. در روش استفاده از چگالی الکترون، تعداد متغیرها برای سیستم‌های با تعداد الکترون متفاوت، یکسان خواهد بود. (چگالی الکترون مستقل از اندازه‌ی سیستم خواهد بود [۱۵]). تنها مشکل این روش این است که ثابت شود که یک چگالی الکترونی خاص، انرژی حالت پایه معینی را می‌دهد. تابعی که ارتباط بین این دو کمیت را برقرار می‌کند مجهول

¹ Density Functional Theory

² Hohenberg & Kohn

است و در واقع هدف تئوری تابعیت چگالی معرفی تابعیت‌هایی است که چگالی الکترونی و انرژی را به هم ربط دهد [۱۶].

➤ معایت روش نظریه تابعیت چگالی

- ✓ بررسی سیستم‌های خیلی بزرگ با استفاده از این روش نتایج رضایت بخشی نمی‌دهد.
- ✓ ساختار حالت گذار با استفاده از این روش معمولاً بخوبی توصیف نمی‌شود.
- ✓ روش تابعیت چگالی الکترونی ترازهای برانگیخته‌ای را که با تراز پایه از نظر تقارنی یکسان هستند را به خوبی توصیف نمی‌کند. در نتیجه، نتایج DFT در اینگونه محاسبات با خطای زیادی همراه است.

➤ مزایای روش نظریه تابعیت چگالی

- ✓ این روش بر پایه‌ی الکترون‌های جفت نشده پایه‌گذاری شده است، در نتیجه آلودگی اسپین^۱ در این روش کمترین مقدار را دارد.
- ✓ برهمکنش‌های ناشی از نیروهای بین مولکولی (مثلاً واندوالسی) که معمولاً در مقایسه با پیوندهای شیمیایی ضعیف هستند با روش تابعیت چگالی بخوبی قابل بررسی‌اند.
- ✓ روش‌های تصحیح گرادیانی معمولاً برهمکنش‌های از نوع دافعه‌ی بین مولکولی را بخوبی پیش‌بینی می‌کنند.
- ✓ پیوندهای هیدروژنی که تا حد زیادی الکتروستاتیکی‌اند، بخوبی با روش تابعیت چگالی الکترونی قابل بررسی‌اند و نتایج قابل قبولی می‌دهند.

تئوری نظریه تابعیت چگالی

منظور از تابع^۲ در اینجا نمایشی برای بدست آوردن یک عدد از مجموع‌های متغیر مختصات است. علاوه بر این، تعریف تابعیت برای فهم ریاضیات مسئله ضروری است. تابعیت^۳ نمایشی است برای تولید یک عدد از یک تابع که خود وابسته به متغیرها باشد. از این رو تابع موج و چگالی الکترونی تابع هستند و انرژی که به تابع موج و چگالی الکترونی وابسته است تابعیت نامیده می‌شود. تابع بستگی به متغیرهایی دارد که در داخل پرانتز $f(x)$ قرار گرفته است، در حالیکه تابعیت به متغیرهایی که در داخل کروشه $F[f]$ قرار دارد وابسته است [۱۷].

¹ Spin contamination

² Function

³ Functional

مشابه با روش مکانیک موجی، در این روش هم تابعیت انرژی به سه قسمت تقسیم بندی می شود: انرژی جنبشی $T[\rho]$ ، جاذبه بین هسته و الکترونها $E_{ne}[\rho]$ ، دافعه بین الکترونها $E_{ee}[\rho]$ (دافعه بین هسته ها بخاطر تقریب بورن اینهایمر ثابت است). $E_{ee}[\rho]$ به دو قسمت $J[r]$ و $K[r]$ (انتگرال های جابجایی^۱ و کولمبی^۲ که صراحتاً انرژی همبستگی الکترونی را شامل می شوند) تقسیم می شود. $E_{ne}[\rho]$ و $J[\rho]$ تابعیت هایی هستند که بصورت کلاسیک تعریف می شوند و فاکتور 1/2 در $J[\rho]$ اجازه می دهد که انتگرال گیری در تمام فضا بر روی دو متغیر صورت گیرد:

$$E_{ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} dr \quad (1-1)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

تلاش های اولیه برای بدست آوردن تابعیت به کار گرفته شده در انرژی های تبادلی و جنبشی یک و گاز الکترونی یکنواخت و بدون برهمکنش انجام شد. برای چنین سیستمی می توان $T[r]$ و $K[r]$ را به صورت زیر نمایش داد:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (2-1)$$

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr$$

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

تابعیت انرژی $E_{TF} = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho]$ تئوری توماس - فرمی^۳ (TF) نامیده می شود، که با اضافه کردن انتگرال جابجایی $K_D[\rho]$ به آن، تئوری توماس فرمی - دیراک^۴ نام می گیرد (TFD). تابعیت حاصل از این سیستم ایده آل برای سیستم های اتمی و مولکولی چندان دقیق نیست (انرژی کل حاصل از آن ۵۰٪-۱۵ خطا دارد). تئوری TF در سیستم های مولکولی پیوند را پیش گویی نمی کند، یعنی عملاً هیچ مولکولی وجود ندارد. می توان تابعیت های K و T را با اضافه کردن عبارتهایی که

¹ Exchang

² Coulomb

³ Thomas-Fermi

⁴ Thomas Fermi-Dirac