

بِسْمِ

اللَّهِ الرَّحْمَنِ

الرَّحِيمِ



دانشگاه اراک
دانشکده علوم پایه
کارشناسی ارشد رشته شیمی - گرایش شیمی فیزیک

مطالعه محاسباتی ترکیبات دیمروتریمر S-nitrosothiol

پژوهشگر:

عبدالوهاب سیف

استاد راهنما:

دکتر محمد سلیمان نژاد

بسم الله الرحمن الرحيم

عنوان پایان نامه

مطالعه ی محاسباتی ترکیبات دایمر و تریمر S-nitrosothiol

توسط:

عبدالوهاب سیف

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 وحید مهدوی (دانشگاه اراک)..... استادیار

دکتر علیرضا صلابت (دانشگاه اراک) دانشیار

تقدیم به

**** پدر و مادر عزیزم ****

به پاس از خود گذشتگی‌هایشان، آنان که همواره سایبانی امن و
پشتیبانی مطمئن برایم بوده و هستند.

خانواده ی عزیزم :

به خاطر همه خوبی‌هایشان

خداوند متعال را شاکرم که در سایه‌ی الطاف بی‌پایانش دشواری‌های راه تحصیل را بدین مرحله سپری نمودم و بی‌شک پس از لطف ایزد منان مدیون استادان ارجمندی هستم که زحمات زیادی متحمل شده‌اند و از پرودگار مهربان برایشان سلامتی و بهروزی مسئلت می‌نمایم.

از استاد گرانقدر و گرامی آقای دکتر محمد سلیمان نژاد که راهنمای من در این پروژه بوده‌اند و در اتمام رساندن این پایان‌نامه اینجانب را مساعدت کرده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از آقای دکتر صلابت به عنوان داور ، که زحمت قرائت این پایان‌نامه را قبول کرده‌اند، کمال تشکر را دارم.

از آقای دکتر مهدوی به عنوان داور ، که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام و داوری این پایان‌نامه را قبول کرده‌اند، سپاس گزارم.

نتایج حاصل از آنالیز سدچرخشی اسید تیونیتروز در سطوح محاسباتی CBS-Q,G2 و CBS-QB3 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سدچرخشی برای تبدیل ایزومر سیس به ترانس مولکول اسید تیونیتروز ۶,۷-۸,۳ کیلو کالری بر مول می باشند. همچنین واکنشهای رقابتی برای تفکیک این اسید در اتمسفر مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج نشان داد مسیر تفکیک پیوند مرکزی S-N محتمل ترین مسیر است. آنالیز NBO به منظور داشتن بینش عمیق تر در پایداری ایزومرها مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج حاصل از بررسی نظری و تحلیلی بر همکنش های بین ملکولی کمپلکس های متشکل از گونه های اسید تیونیتروز HSNO در سطوح محاسباتی MP2/6-311++G(2d,2p) و CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd) گزارش شده است. نتایج نشان داد که هشت و شانزده ساختار منطبق بر کمینه های سطح انرژی پتانسیل در سطوح محاسباتی بکار گرفته شده، برای به ترتیب ترکیبات دیمر و تریمر وجود دارد. بر اساس نتایج به دست آمده پایدارترین ساختارها انرژی برهمکنش تصحیح شده BSSE و ZPE در محدوده ۶-۲ و ۱۹-۵ Kj.mol^{-1} برای به ترتیب ترکیبات دیمر و تریمر در سطح محاسباتی MP2 می باشد. همچنین تئوری AIM به منظور نشان دادن مسیر برهمکنش ها و دانسیته الکترونی نقاط بحرانی پیوند کمپلکس ها بکار برده شد و همچنین برای تایید مسیر برهمکنش ها از برنامه ی NCI استفاده شده است. سپس آنالیز NBO به منظور بررسی سهم انتقال بار در بین گونه ها انجام گرفت. در این مطالعه جابجایی آبی فرکانس کششی H-S در ساختارهایی که برهمکنش SS و نیز جابجایی فرکانس کششی قرمز H-S در ساختارهایی که برهمکنش SS را نداریم مشاهده شد.

فهرست

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

مقدمه.....	۲
۱-۱) روش های محاسباتی	۲
۱-۱-۱) روش های مبتنی بر مکانیک ملکولی	۲
۱-۱-۲) روش های مبتنی بر ساختار الکترونی.....	۳
۱-۱-۳) روش های نیمه تجربی SEM (Semiempirical)	۵
۱-۱-۴) محاسبات از آغازین (Ab initio).....	۵
۱-۱-۵) روش میدان خودسازگار هارتزی (Hartree Self-Consistent field).....	۶
۱-۱-۶) تئوری اختلال مولر-پلست MPPT	۷
۱-۱-۷) روش های تابعیت چگالی DFT	۹
۱-۲) همبستگی الکترونی	۹
۱-۳) روش برهمکنش پیکربندی الکترون ها CI.....	۹
۱-۴) مجموعه پایه (Basis set)	۱۰
۱-۴-۱) اوربیتال های اسلیتری	۱۰
۱-۴-۲) اوربیتال های گوسینی.....	۱۰
۱-۴-۳) توابع قطبیده (Polarized function).....	۱۱
۱-۴-۴) توابع پخشیده (Diffused functions).....	۱۲
۱-۴-۵) مجموعه پایه همبستگی سازگار (Correlated- Consistent basis sets).....	۱۲
۱-۴-۶) خطا ناشی از برهم نهی مجموعه پایه BSSE.....	۱۳
۱-۵) پارامترهای توپولوژی.....	۱۴
۱-۱۰) آنالیز جمعیت (Population analysis).....	۱۵

فصل دوم: آنالیز سد چرخشی ایزومرهای سیس و ترانس اسید تیونیتروز

۱۷.....	۱-۲) مقدمه
۱۷.....	۲-۲) جزئیات محاسبات کوانتومی
۱۷.....	۳-۲) نتایج و بحث محاسبات نظری
۲۳.....	۴-۲) نتیجه گیری

فصل سوم: بررسی محاسباتی کمپلکس های دوتایی وسه تایی اسید تیونیتروز (HSNO)

۲۵.....	۱-۳) مقدمه
۲۶.....	۲-۳) پتانسیل الکترواستاتیک
۲۸.....	۳-۳) چگونگی انجام محاسبات
۲۸.....	۴-۳) نتایج و بحث محاسبات نظری
۳۰.....	۵-۳) بررسی ترکیبات دیمر
۳۸.....	۶-۳) بررسی ترکیبات تری مر
۵۴.....	۷-۳) نتیجه گیری
۵۵.....	منابع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲: نمودار مربوط به تغییرات انرژی نسبی بر حسب زاویه دو وجهی در سه سطح محاسباتی مربوطه.....	۱
شکل ۲-۲: تغییرات انرژی مربوط به انتقال بار بر حسب زاویه دو وجهی	۲۲
شکل ۱-۳: سطح پتانسیل الکترواستاتیکی مربوط به فرم های سیس و ترانس مولکول HSNO.....	۲۷
شکل ۲-۳: ساختار هندسی سیس و ترانس مولکول اسید تیونیترو در سطح محاسباتی MP2.....	۲۹
شکل ۳-۳: ساختارهای حاصل از برهمکنش کمپلکس های دوتایی HSNO در سطح محاسباتی MP2 که با استفاده از برنامه ی AIM به دست آمده است.....	۳۱
شکل ۳-۴: ساختارهای حاصل از برهمکنش کمپلکس های دوتایی HSNO در سطح محاسباتی MP2 و با استفاده از برنامه ی NCI PLOT.....	۳۲
شکل ۳-۵: نتایج حاصل از برهمکنش های تریمر اسید MP2 که با استفاده از برنامه ی AIM به دست آمده است تیونیترو.....	۳۹
شکل ۳-۶: ساختارهای حاصل از برهمکنش کمپلکس های سه تایی HSNO در سطح محاسباتی MP2 و با استفاده از برنامه ی NCI PLOT	۴۴
شکل ۳-۷: نمودارهای مربوط انواع برهمکنش های بین مولکولی بر حسب فاصله ی برهمکنش.....	۵۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: انرژی کل محاسبه شده (بر حسب هارتری) در طی تغییر زاویه دوجهی.....	۱۸
جدول ۲-۲: انرژی کل محاسبه شده (بر حسب هارتری) برای سایرگونه های موجود در تفکیک.....	۱۸
جدول ۲-۳: انرژی نسبی کل محاسبه شده (بر حسب کیلوکالری بر مول) در طی تغییر زاویه دوجهی.....	۱۸
جدول ۲-۴: تغییرات انرژی برای سه مسیر در نظر گرفته شده (بر حسب کیلوکالری بر مول) در مقابل زاویه ی دوجهی.....	۲۱
جدول ۲-۵: نتایج مربوط به آنالیز تئوری اختلال مرتبه ی دوم با استفاده از آنالیز اوربیتال های پیوندی طبیعی در زوایای دوجهی ثابت	۲۲
جدول ۱-۳: انرژی های پایداری (Kj.mol^{-1}) کمپلکس های دوتایی HSNO در سطوح محاسباتی CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd) //MP2/6-311++G و MP2/6-311++G(2d,2p)	۳۳
جدول ۲-۳: فاصله پیوندهای هیدروژنی (\AA)، دانسیته الکترونی و لاپلاسیان نقاط بحرانی پیوندی در سطح محاسباتی MP2.....	۳۵
جدول ۳-۳: تغییرات طول پیوندی (mA^\ominus)، جابه جایی فرکانس های کششی پیوند H-S (cm^{-1}) در سطح محاسباتی MP2.....	۳۶
جدول ۳-۴: نتایج حاصل از برنامه ی آنالیز اوربیتال های پیوندی طبیعی مربوط به انتقالات بار در ترکیبات دیمر.....	۳۷
جدول ۳-۵: انرژی های پایداری (Kj.mol^{-1}) کمپلکس های سه تایی HSNO در سطوح محاسباتی MP2.....	۴۰
جدول ۳-۶: فاصله پیوندهای هیدروژنی (\AA)، دانسیته الکترونی و لاپلاسیان نقاط بحرانی پیوندی در سطح محاسبات MP2.....	۴۶
جدول ۳-۷: تغییرات طول پیوندی (mA^\ominus)، جابه جایی فرکانس های کششی پیوند H-S (cm^{-1}) در سطح محاسباتی MP2.....	۴۸
جدول ۳-۸: نتایج حاصل از برنامه ی آنالیز اوربیتال های پیوندی طبیعی مربوط به انتقالات بار در ترکیبات تریمر.....	۴۹

فهرست نشانه های اختصاری

MMM	=	Molecular Mechanics Method
ESM	=	Electronic Structure Method
SEM	=	Semiempirical
DFT	=	Density Function Theory
BSSE	=	Basis Set Superposition Error
ZPE	=	Zero Point Energy
CP	=	Counter Poise
AIM	=	Atom In Molecules
EI	=	Interaction Energy
BCP	=	Bond Critical Point
MEP	=	Molecular Electerostatic Potential
MPP	=	Minimum Polarizability Principle
NBO	=	Natural Bond Orbital

فصل اول :

مقدمه و تئوری

مقدمه

هر روز با گذشت زمان نیاز به علوم کامپیوتر در جهان بیشتر می شود. علوم کامپیوتری در عرصه علوم پایه گام های مهمی برداشته است، و شاهد این امر صدها نرم افزاری است که طراحی شده اند و کار باین نرم افزارها محاسبات را راحت تر می کنند. بنابراین بهتر است همراه با کارهای تجربی، کارهای تئوری نیز انجام شود.

شیمی محاسباتی (Computational chemistry) که مدل سازی مولکولی هم نامیده می شود (Molecular modeling)، مجموعه ای از تکنیک ها برای بررسی مسائل شیمیایی با استفاده از کامپیوتر میباشد. سوال هایی که به طور کلی به شکل محاسباتی مورد بررسی قرار می گیرند عبارتند از: ساختار مولکولی (Molecular geometry)، انرژی مولکول ها و حالت های گذار، فعالیت شیمیایی (Chemistry reactivity)، طیف های IR، UV و NMR برهمکنش یک ماده با آنزیم و خصوصیات فیزیکی مواد [۱].

مکانیک کوانتومی (Quantum mechanics)، توصیف صحیح ریاضی از رفتار الکترون هاست. از نظر تئوری، مکانیک کوانتوم هر خاصیت اتم منفرد یا مولکول را می تواند پیش بینی نماید [۲]. در شیمی فیزیک، مکانیک کوانتومی راه، در محاسبات مربوط به خواص ترمودینامیکی (مانند آنتروپی، ظرفیت حرارتی) گازها، در تفسیر طیف های مولکولی به منظور تایید تجربی خواص مولکولی (مانند طول ها و زوایای پیوندی، گشتاورهای دوقطبی) برای محاسبه ی خواص حالات گذار در واکنش های شیمیایی به منظور برآورده ثابت های سرعت واکنش، برای فهم نیروهای بین مولکولی و بالاخره برای بررسی ماهیت پیوند در جامدات به کار می برند [۳].

۱-۱- روش های محاسباتی

به طور کلی روش های مکانیک کوانتومی به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- روش های مبتنی بر مکانیک مولکولی (Molecular Mechanics Method) MMM

۲- روش های مبتنی بر ساختار الکترونی (Electronic Structure Methods) ESM

۱-۱-۱- روش های مبتنی بر مکانیک مولکولی

روش های مکانیک مولکولی از قوانین فیزیک کلاسیک برای شبیه سازی ساختار و پیش بینی خواص مولکول ها استفاده می کنند. روش های مختلفی مبتنی بر مکانیک مولکولی وجود دارد که همه ی آنها از اصول پایه ی مشترکی استفاده می کنند و تفاوت آنها باهم به طور عمده مربوط به میدان نیروی آنها می باشد. روش ذکر شده بر مدلی از یک مولکول به عنوان مجموعه ای از گوی

ها (اتم ها) که توسط فنرهای (پیوندها) در کنار هم نگه داشته می شوند، بنا شده است. اگر ما طول فنرها، زاویه ی بین آنها و میزان انرژی که برای کشش و خمش آنها لازم است را بدانیم ، می توانیم انرژی یک مجموعه داده شده از گوی ها و فنرها، یعنی انرژی یک مولکول را محاسبه کنیم. تغییر ساختار تا زمانی که پایین ترین انرژی پیدا شود ما را قادر می سازد تا بهینه کردن ساختار (Geometry optimization) را انجام دهیم، یعنی ساختاری را برای مولکول محاسبه نماییم.

در یک محاسبه مکانیک مولکولی علاوه بر پارامترهای هندسی تعادلی، مقدار ΔH_f فاز گازی نیز بدست می آید. این کمیت از طریق آمیختگی انرژی مکانیک مولکولی با انرژی های پیوند تجربی پیدا میشود. اما این روش نیز شامل محدودیت هایی می باشد که مهمترین آنها عبارتند از:

- ۱- جواب های هر میدان نیرو فقط برای مولکول هایی که برای آنها پارامترسازی انجام شده است، نسبتاً دقیق می باشد و برای سایر گونه ها ممکن است خطای این روش ها زیاد باشد.
- ۲- صرف نظر کردن از الکترون ها در این روش ها، سبب می شود که این روش ها در مورد هرمسئله شیمیایی که در آن اثرات الکترونی مهم باشد، حرفی برای گفتن نداشته باشد [۲].

۱-۲-۱- روش های مبتنی بر ساختار الکترونی

پایه محاسبه در روش ساختار الکترونی، مکانیک کوانتومی است. این واقعیت که الکترون ها و ذرات میکروسکوپی دیگر علاوه بر رفتار ذره ای، رفتار موجی از خود بروز می دهند، حاکی از آن است که الکترون ها از مکانیک کلاسیک پیروی نمی کنند. مکانیکی که سیستم های میکروسکوپی از آن پیروی می کنند، مکانیک کوانتومی نامیده می شود زیرا از جنبه های شاخص این مکانیک، کوانتیده شدن انرژی است. قوانین مکانیک کوانتومی توسط شرودینگر (Schrodinger)، در سال ۱۹۲۶ کشف شد. در مکانیک کوانتومی، حالت یک سیستم توسط یک تابع ریاضی Ψ (سای) به نام «تابع موج» تعیین می شود [۲]. عملگر هامیلتونی مکانیک کوانتومی به صورت زیر است:

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

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 می شود:

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

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:

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

به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی برای هسته ها و الکترون ها هستند. V_{NN} انرژی پتانسیل دافعه های بین هسته ها هستند. V_{Ne} انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون ها و هسته ها است. V_{ee} انرژی پتانسیل دافعه های بین الکترون ها است. با این عملگر هامیلتونی H ، حل معادله شرودینگر مولکولی فوق العاده دشوار است، برای حل این معادله نیاز به چند تقریب داریم، یکی از این تقریب ها، تقریب بورن-اپنهاایمر است.

تقریب بورن-اپنهاایمر: بورن و اپنهاایمر نشان دادند بررسی جداگانه حرکت های الکترونی و هسته ای یک تقریب بسیار خوب است. به علت جرم های زیادتری که هسته ها دارند، خیلی آهسته تر از الکترون ها حرکت می کنند، و در مدت زمانی که هسته ها فاصله کوتاهی را طی می کنند، الکترون ها تعداد زیادی از چرخه های حرکتی را انجام می دهند. با این تقریب معادله شرودینگر (معادله شرودینگر الکترونی) به صورت زیر نوشته می شود:

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

طبق تقریب بورن - اپنهاایمر عملگر انرژی جنبشی برای هسته ها از عملگر هامیلتونی حذف می شود:

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

بنابراین می توان یک آرایش ثابت را برای هسته ها 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 آرایش های هسته ای تکرار می شود تا انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته ها بدست آید. آن آرایش های هسته ای 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 هسته ها بکار می رود، که به موجب آن ترازهای ارتعاشی و چرخشی برای یک حالت الکترونی خاص بدست می آید [۲].

البته حل دقیق این معادله برای بسیاری از سیستم های مورد تحقیق حتی به صورت عددی (غیر از سیستم های بسیار کوچک و ساده) امکان پذیر نمی باشد. لذا روش های مختلفی مبتنی

بر ساختارهای الکترونی، تقریب های متفاوتی را بکار می گیرند تا این مشکل را حل کنند. این روش ها به سه گروه عمده تقسیم بندی می شوند:

(۱) روش های نیمه تجربی

(۲) روش های از آغازین

(۳) روش های تابعیت چگالی

۱-۳-۱- روش های نیمه تجربی SEM (Semiempirical)

محاسبات نیمه تجربی براساس معادله شرودینگر هستند و از تقریب های بیشتری برای حل آنها استفاده می شود. انتگرال های خیلی پیچیده ای که در محاسبه ی *Ab initio* باید حل شوند در SEM واقعاً حل نمی شوند. معمولاً این محاسبات، الکترون های درونی (Core Electron) را شامل نمی شوند و بعضی از انتگرال های دو الکترونی حذف می شوند. بنابراین روش های نیمه تجربی از لحاظ صحت و دقت محاسبات بین روش مکانیک مولکولی و روش های از آغازین قرار گرفته اند. محاسبات SEM کندتر از MMM بوده ولی سریعتر از محاسبات *Ab initio* می باشد [۲و۴].

۱-۴-۱- محاسبات از آغازین (*Ab initio*)

محاسبات از آغازین (از اصطلاح لاتین «*Ab initio*») براساس معادله شرودینگر هستند که از هامیلتونی واقعی استفاده می کنند. روش از آغازین معادله شرودینگر را برای یک مولکول حل کرده و انرژی و تابع موج سیستم را به ما می دهد. معادله شرودینگر برای مولکول هایی با بیش از یک الکترون بطور دقیق قابل حل نمی باشد. بنابراین جهت حل آنها از تقریب استفاده می شود. صرفنظر از سطح محاسبه، یک محاسبه *Ab initio* تنها بر مبنای نظریه فیزیک بنیادی (کوانتوم مکانیک) انجام می گیرد و از این جهت «از آغازین» است. محاسبات *Ab initio* نسبتاً کند هستند [۲].

در کل روش های *Ab initio* را می توان به دو گروه تقسیم کرد:

۱- روش های ساده

۲- روش های ترکیبی

روش هارتری-فاک (HF) و روش اختلال مولر-پلست جزء روش های ساده هستند که در ادامه شرح داده خواهد شد. روش هایی مثل G1, G2, G3, G2MP2, G3MP3 جزء روش های ترکیبی می باشند که از نظر اصول محاسباتی شبیه یکدیگر می باشند [۳].

۱-۱-۵- روش میدان خودسازگار هارتری (Hartree Self-Consistent Method)

روش هارتری - فاک برای اتم هایی با اعداد اتمی بالا بهترین راه برای یافتن یک تابع موج است. این روش را با نوشتن هامیلتونی اتمی شروع کرده و با فرض هسته به عنوان یک نقطه، برای یک اتم n الکترونی خواهیم داشت:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z_e e^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6-1)$$

جملات به ترتیب از چپ به راست نشان دهنده عملگرهای انرژی جنبشی برای n الکترون، انرژی پتانسیل برای جاذبه بین الکترون ها و هسته ای با بار Z_e و انرژی های پتانسیل دافعه بین الکترونی هستند. هامیلتونی بالا کامل نبوده و برهمکنش اسپین- اوربیت از آن صرف نظر شده است. معادله شرودینگر به علت وجود جملات دافعه بین الکترونی قابل جداسازی نیست، با چشم پوشی از جملات دافعه بین الکترونی معادله شرودینگر به n معادله تک الکترونی تبدیل می شود و تابع موج

مرتبه صفر به صورت حاصل ضرب n اوربیتال شبه هیدروژنی در می آید:

$$\Psi^0 = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (7-1)$$

که اوربیتال های شبه هیدروژنی عبارتند از:

$$f = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (8-1)$$

هر چند که تابع موج (۸-۱) به صورت کیفی قابل مقایسه است ولی از لحاظ کمی عاری از دقت است به دلیل اینکه تمام اوربیتال ها بار هسته ای کاملی را احساس می کنند. با استفاده از اعداد اتمی موثر برای اوربیتال های متفاوت، تقریب بهتری بدست می آید. اما هنوز تا داشتن یک تابع موج دقیق، فاصله زیادی وجود دارد. در روش هارتری یک تابع موج حاصل ضربی را به صورت زیر تخمین می زند:

$$\Phi^0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (9-1)$$

که در آن هر s_i عبارت است حاصل ضرب یک تابع بهنجار شده برحسب r و یک هماهنگ کروی است. حال الکترون شماره ۱ را در نظر می گیریم، به طوری که گویی تمام الکترون های دیگر

مجموعاً به صورت توده ای شامل بار الکتریکی با توزیع یکنواخت رفتار می کنند که الکترون شماره ۱ از درون آن در حال گذر است . از برهمکنش های لحظه ای بین الکترون ۱ و سایر الکترون ها و هسته میانگین گرفته و متوسط این برهمکنش ها را به صورت تابعی فقط از r_1 می نویسیم $(V(r_1))$. حال از این انرژی پتانسیل در معادله شرودینگر تک الکترونی استفاده می کنیم:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (10-1)$$

معادله فوق را برای $t_1(1)$ که یک اوربیتال اصلاح شده برای الکترون ۱ است، حل می کنیم که ε_1 انرژی اوربیتال الکترون ۱ در این مرحله از تقریب می باشد . برای الکترون ۲ نیز مانند الکترون ۱ عمل کرده با این تفاوت که الکترون ۲ در حال حرکت از درون ابر الکترونی حاصل از الکترون ۱ با اوربیتال اصلاح شده t_1 و سایر الکترون ها با توابع موج s_3 و s_4 ... در نظر گرفته می شود . با محاسبه انرژی پتانسیل $V(r_2)$ و حل معادله شرودینگر تک الکترونی برای الکترون ۲ به یک اوربیتال t_2 اصلاح شده دست می یابیم . این مراحل را آنقدر تکرار می کنیم تا یک مجموعه اصلاح شده از اوربیتال ها برای n الکترون بدست می آید و سپس دوباره به الکترون اول برگشته و همان مراحل را تکرار می کنیم . این محاسبات را برای تعیین اوربیتال های اصلاح شده، تا جایی که از یک تکرار به تکرار بعد تغییر تازه ای در مقادیر حاصل به وجود نیاید، ادامه می دهیم، آخرین مجموعه اوربیتال ها به تابع موج میدان خودسازگار هارتری ختم می شود [۳].

۱-۱-۶- تئوری اختلال مولر-پلست (Móller-Plesset Perturbation Theory) MPPT

فیزیکدان ها و شیمیدان ها روش های مختلف تئوری اختلال را تا جایی پیشرفت دادند که برای سیستم های شامل ذرات بر همکنش کننده (نوکلئون ها در هسته، اتم ها در جامد و الکترون ها در اتم یا مولکول) مورد استفاده قرار گرفت و این روش ها تئوری اختلال چند جسمی MBPT، (Many-Body Perturbation Theory) را تشکیل می دهند . در سال ۱۹۳۴، مولر و پلست رفتار اختلالی اتم ها و مولکول ها را پیشنهاد کردن که در آن تابع موج اختلال نشده، تابع هارتری-فاک است و این نوع از MBPT تئوری اختلال مولر-پلست MPPT نام گرفت . در نظریه اختلال، هامیلتونین سیستم بدین صورت تعریف می شود:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (11-1)$$

که \hat{H}^0 هامیلتونین سیستم اختلال نیافته و \hat{H}' اختلال اعمال شده بر \hat{H}^0 است. در روش MP، عامل اختلال (که هبستگی الکترون می تواند به عنوان اختلال در نظر گرفته شود) تفاضل بین هامیلتونی n الکترونی واقعی مولکول، و هامیلتونین مختل نشده ی مولر- پلست، \hat{H}^0 است که \hat{H}^0 به صورت جمع عملگرهای تک الکترونی فاک تعریف می شود:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (12-1)$$

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1m}} - \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (13-1)$$

$\hat{J}_j(m)$ و $\hat{K}_j(m)$ به ترتیب عملگر کو لبی و عملگر تبادلی هستند که با اسپین- اوربیت ها کار می کنند و علاوه بر انتگرال گیری از مختصات فضایی الکترون ، عمل Σ در مختصات اسپین آن الکترون هم لحاظ می شود. با جایگذاری در معادله (۴-۱)، \hat{H}' تفاضل دافعه بین الکترونی و پتانسیل بین الکترونی هارتزی- فاک (پتانسیل متوسط) خواهد بود.

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_1 \sum_{m>1} \frac{1}{r_{1m}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (14-1)$$

از آنجا که \hat{H}^0 جمع عملگرهای فاک است، پس $E^{(0)}$ هم جمع انرژی های اوربیتال است:

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(0)} \rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad (15-1)$$

جمع $E_n^{(0)}$ و تصحیح مرتبه اول انرژی $E_n^{(1)}$ ، انرژی هارتزی-فاک را نتیجه می دهد:

$$E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle = E^{HF} \quad (16-1)$$

روش مولر- پلست جزء محاسبات غیر تغییری است، تصحیح مرتبه دوم انرژی و یا اولین اختلال به انرژی هارتزی- فاک (۱۶-۱) طبق معادله زیر می باشد:

$$E_n^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_s^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (17-1)$$

$E_s^{(0)}$ مربوط به حالت برانگیخته با انرژی بالاتر است، لذا همیشه $E_n^{(2)}$ مقدار منفی خواهد داشت و این باعث کم کردن انرژی می شود (آنچه در تصحیح واقعی باید شود). روش مولر-پلست محاسبه غیر تغییرری است. مرتبه تصحیحات انجام شده را با اندیس n (MPn) نشان می دهند، به طور مثال روش MP2 نشانگر اختلال از مرتبه دوم است، دراصل این روش ها حجم محاسباتی بالا و در عین حال دقت زیادی دارند [۳-۶].

۱-۱-۷- روش های تابعیت چگالی (Density Function Theory) DFT

این روش ها از بسیاری جهات شبیه روش های آغازین می باشند. حجم محاسبات آنها اغلب در حد محاسبات هارتری-فاک (یعنی تقریباً کم حجم ترین محاسبه روش های آغازین) می باشند. در روش هارتری-فاک فرض می شود هر الکترون با یک چگالی الکترونی متوسط برهمکنش دارد، در حالی که در روش های تابعیت DFT از برهمکنش های دو الکترون با اسپین مخالف صحبت به میان می آید. این نگرش سبب می شود که روش های DFT نتایج دقیق تر و بهتری از روش هارتری-فاک با همان حجم محاسبه را ارائه می دهند. در این روش تلاشی برای حل معادله شرودینگر و بدست آوردن تابع موج نمی شود. این روش مبتنی بر قضیه ای است که به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت پایه، منحصراً به وسیله چگالی احتمال حضور الکترون $\rho(x,y,z)$ تعیین می شود. انرژی الکترون حالت پایه E_{gs} تابعی از ρ است و نوشته می شود $E_{gs}[\rho]$ ، متأسفانه در این قضیه چگونگی محاسبه E_{gs} از ρ یا چگونگی پیدا کردن ρ بدون یافتن تابع موج الکترونی ارائه نمی شود [۳].

۱-۲- همبستگی الکترونی

برهمکنش لحظه ای بین الکترون ها، باید در نظر گرفته شود، زیرا الکترون ها همدیگر را دفع کرده و نمی توانند در راه یکدیگر قرار گیرند. بطور مثال اگر در اتم هلیوم یکی از دو الکترون در یک لحظه معین نزدیک هسته قرار گرفته باشد، وضعیت مطلوب برای الکترون دیگر از نظر انرژی این است که در همان لحظه از هسته دور باشد. گاهی از این وضع به عنوان وجود یک حفره کولنی برای هر الکترون تعبیر می شود. این حفره ناحیه ای از اتم است که در آن احتمال یافتن الکترون دیگر کم است. بنابراین حرکات الکترون ها به یکدیگر بستگی داشته و از این جهت همبستگی الکترونی نامیده میشوند. برای بهبود انرژی، باید همبستگی لحظه ای الکترونی را در تابع موج تاثیر داد.

برای محاسبه خواص مولکولی با دقت زیاد باید از روش هایی استفاده کرد که به نحوی همبستگی الکترونی را در نظر بگیرند. از مهمترین روش هایی که اثرات همبستگی الکترونی را