

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

مطالعه جذب نیترو تیروسین روی نانولوله‌های کربنی با روش نظریه تابعی چگالی

نگارش

محمود محمدی سوران

استاد راهنما: دکتر رویا مجیدی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک

مهرماه ۹۳

باسمه تعالی



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محمود محمدی سوران متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن‌ها استفاده شده است، مطابق مقررات، ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان‌نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه تربیت مدرس شهید رجایی است.

نام و نام خانوادگی دانشجو

امضاء

تاییدیه هیأت داوران

شماره: ۱۳/۷۴۰
تاریخ: ۳۰ اردیبهشت
موضوع: ...



دانشگاه تربیت مدرس شهید رجایی

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمود محمدرضا سوران رشته فیزیک حالت جامد تحت عنوان «مطالعه جذب نیترو تیروسین روی نانولوله های کربنی با روش نظریه تابعی جگالی» در تاریخ ۱۳۹۳/۰۷/۲۳ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه تربیت مدرس شهید رجایی برگزار گردید و نتیجه به شرح ذیل می باشد.

کلاس قبول (با درجه خوب) امتیاز: ۱۷/۵ دفاع مجدد مردود

۱. عالی (۲۰-۱۹)
۲. بسیار خوب (۹۹-۱۸-۱۸)
۳. خوب (۹۹-۱۷-۱۶)
۴. قابل قبول (۹۹-۱۵-۱۴)
۵. غیر قابل قبول (کمتر از ۱۴)

| اعضاء | نام و نام خانوادگی | مرتبه علمی | امضاء |
|---------------------------------------|-----------------------|------------|---|
| استاد راهنما | دکتر رویا مجیدی | استادیار |  |
| داور داخلی | دکتر ایوب اسماعیل پور | استادیار |  |
| داور خارجی | دکتر محمد رضا جعفری | استادیار |  |
| تمامی دستیاران تحصیلات تکمیلی دانشگاه | دکتر ایوب اسماعیل پور | استادیار |  |

دکتر ایوب اسماعیل پور
رئیس دانشکده علوم پایه

تقدیم به همسر:

که سایه مهربانیش سایه سار زندگی می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

«من لم يشكر المنعم من المخلوقين لم يشكر الله عزّ و جلّ»

بر خود لازم می‌دانم از استاد گرانقدرم سرکار خانم دکتر رویا مجیدی به دلیل یاری‌ها و راهنمایی‌های بی‌چشمداشت ایشان که بسیاری از سختیها را برایم آسانتر نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

نیتروتیروسین در ارتباط با بیماری‌هایی مانند پارکینسون و آلزایمر مشاهده شده است. از این رو تشخیص این مولکول در حین فرایندهای زیستی یک مرحله‌ی جدی در تشخیص بیماری است. اثر نیتروتیروسین روی خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی کامل و نانولوله‌های کربنی با ناخالصی آلومینیوم با استفاده از نظریه تابعی چگالی مطالعه شده است. نتایج حاکی از جذب شیمیایی نیتروتیروسین روی نانولوله‌های کربنی است. جذب نیتروتیروسین اثر قابل توجهی بر خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی نیم‌رسانا داشته است. این نانولوله‌ها نیم‌رسانای نوع n شده‌اند. اثر نیتروتیروسین روی نانولوله‌های کربنی فلزی قابل توجه نبوده و این نانولوله‌ها فلز باقی مانده‌اند. حساسیت خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی به جذب نیتروتیروسین، امکان استفاده از نانولوله‌های کربنی را به عنوان حسگری برای تشخیص نیتروتیروسین پیشنهاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، نیتروتیروسین، خواص الکترونی، نظریه تابعی چگالی، ناخالصی

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|--------------------------------------|---|
| فصل اول: نظریه تابعی چگالی | |
| ۱-۱ | مقدمه..... |
| ۱-۲ | مسئله‌ی ساختار الکترونی..... |
| ۱-۳ | تقریب بورن-اوپنهایمر..... |
| ۱-۴ | دترمینان اسلیتر..... |
| ۱-۵ | تقریب هارتری-فوک..... |
| ۱-۶ | مبانی نظریه تابعی چگالی..... |
| ۱-۷ | نظریه‌ی توماس-فرمی..... |
| ۱-۸ | قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن..... |
| ۱-۹ | معادلات کوهن-شم..... |
| ۱-۱۰ | انواع تقریب در محاسبه‌ی انرژی همبستگی تعادلی..... |
| ۱-۱۰-۱ | تقریب چگالی موضعی..... |
| ۱-۱۰-۲ | تقریب گرادیان تعمیم یافته..... |
| ۱-۱۰-۳ | تقریب متا-گرادیان تعمیم یافته..... |
| فصل دوم: نانو ساختارهای کربنی | |
| ۲-۱ | مقدمه..... |
| ۲-۲ | گرافیت..... |
| ۲-۲-۱ | ویژگی‌های الکتریکی گرافیت..... |
| ۲-۲-۲ | ویژگی‌های گرمایی گرافیت..... |
| ۲-۳ | الماس..... |
| ۲-۳-۱ | ویژگی‌های الکتریکی الماس..... |
| ۲-۳-۲ | ویژگی‌های گرمایی الماس..... |
| ۲-۴ | فولرن..... |
| ۲-۴-۱ | ویژگی‌های الکتریکی فولرن..... |

| | |
|---------|---|
| ۲۴..... | ۵-۲ کربن بی‌شکل..... |
| ۲۴..... | ۶-۲ گرافن..... |
| ۲۶..... | ۷-۲ نانولوله‌های کربنی..... |
| ۲۷..... | ۱-۷-۲ انواع نانولوله‌های کربنی..... |
| ۲۸..... | ۲-۷-۲ مشخصات ساختاری نانولوله‌های کربنی..... |
| ۳۲..... | ۳-۷-۲ ساختار الکترونی نانولوله‌های کربنی..... |
| ۳۶..... | ۴-۷-۲ کاربرد نانولوله‌های کربنی..... |
| ۳۸..... | ۵-۷-۲ جذب گاز روی نانولوله‌های کربنی..... |
| ۴۴..... | ۶-۷-۲ تاثیر ناخالصی روی خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی..... |

فصل سوم: اثر جذب نیترو تیروسین روی نانولوله‌های کربنی

| | |
|---------|---|
| ۵۲..... | ۱-۳ مدل..... |
| ۵۳..... | ۲-۳ تعیین ساختارهای نانولوله‌های کربنی برای جذب مولکول..... |
| ۵۶..... | ۳-۳ خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی..... |
| ۶۰..... | ۴-۳ خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی در حضور مولکول نیترو تیروسین..... |
| ۶۴..... | ۵-۳ تعیین ساختارهای نانولوله‌های کربنی با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... |
| ۶۷..... | ۶-۳ خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی با ناخالصی آلومینیوم..... |
| ۷۰..... | ۷-۳ خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... |
| ۷۳..... | ۸-۳ نتیجه‌گیری..... |
| ۷۴..... | منابع و مراجع..... |

فهرست جداول

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۲ گرمایی ویژه عناصر مختلف..... | ۱۹ |
| جدول ۲-۲ پارامترهای معرفی کننده‌ی ساختار نانولوله‌های کربنی..... | ۳۲ |
| جدول ۳-۲ فاصله‌ی تعادلی مولکول- نانولوله (d)، انرژی جذب (E_a)، و بار منتقل شده (Q) از مولکول‌های مختلف به نانولوله‌های تک دیواره (۱۰،۰)، (۱۷،۰) و (۵،۵)..... | ۴۰ |
| جدول ۴-۲ فاصله‌ی تعادلی مولکول-نانولوله (d)، انرژی جذب (E_a) و بار منتقل شده (Q) از مولکول H_2 به نوارهای نانولوله تک دیواره (۱۰،۱۰) در مکان‌های مختلف مربوط به شکل ۲-۲۳..... | ۴۲ |
| جدول ۱-۳ مشخصات سلول واحد و ابرسلول نانولوله‌های کربنی مختلف..... | ۵۳ |
| جدول ۲-۳ انرژی کل به ازای a ، b های مختلف..... | ۵۳ |
| جدول ۳-۳ انرژی جذب به ازای فاصله‌ی مولکول نیترو تیروسین از نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) در مکان T..... | ۵۶ |
| جدول ۴-۳ انرژی جذب و مقدار بار انتقال یافته از نیترو تیروسین به نانولوله‌های کربنی مختلف..... | ۵۶ |
| جدول ۵-۳ طول پیوندهای کربن-آلومینیوم در ساختارهای بهینه شده نانولوله‌های کربنی با ناخالصی آلومینیوم..... | ۶۴ |
| جدول ۶-۳ انرژی جذب به ازای فاصله‌ی مولکول نیترو تیروسین از نانولوله‌ی کربنی (۷،۰) با ناخالصی آلومینیوم در موقعیت T..... | ۶۶ |
| جدول ۷-۳ انرژی جذب و مقدار بار انتقال یافته از نیترو تیروسین به نانولوله‌های کربنی مختلف با ناخالصی آلومینیوم..... | ۶۴ |

فهرست شکل ها

| عنوان | صفحه |
|--|------|
| شکل ۱-۲ ساختار بلوری گرافیتی..... | ۱۷ |
| شکل ۲-۲ گرمای ویژه‌ی گرافیت به صورت تابعی از دما..... | ۱۹ |
| شکل ۲-۲ ساختار چهار وجهی الماس..... | ۲۰ |
| شکل ۴-۲ شکل مولکولی فولرن‌های C_{78} ، C_{76} ، C_{70} ، C_{60} | ۲۲ |
| شکل ۵-۲ شبکه‌ی لانه زنبوری گرافن..... | ۲۵ |
| شکل ۶-۲ ساختار گرافن در فضای حقیقی و وارون..... | ۲۵ |
| شکل ۷-۲ پراکندگی انرژی گرافن..... | ۲۶ |
| شکل ۸-۲ نانولوله‌ی کربنی تک دیواره..... | ۲۷ |
| شکل ۹-۲ نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره..... | ۲۸ |
| شکل ۱۰-۲ نمایش بردار کایرال و انتقال با $(n,m)=(4,2)$ | ۲۹ |
| شکل ۱۱-۲ انواع نانولوله‌های کربنی با توجه به رول شدن صفحه‌ی گرافن..... | ۳۰ |
| شکل ۱۲-۲ نانولوله‌های کربنی الف) زیگزاگی $(n,0)$ ب) صندلی‌وار (n,n) ج) نامتقارن (n,m) | ۳۱ |
| شکل ۱۳-۲ الف) ساختار نوار الکترونی گرافیت ب) بردارهای k مجاز برای نانولوله $(7,1)$ و $(8,0)$ در منطقه‌ی بریلوئن گرافیت..... | ۳۴ |
| شکل ۱۴-۲ ساختار نوار الکترونی و تابع چگالی حالت نانولوله‌ی کربنی نوع $(3,3)$ | ۳۵ |
| شکل ۱۵-۲ ساختار نوار الکترونی و تابع چگالی حالت نانولوله‌ی کربنی نوع $(9,0)$ | ۳۵ |
| شکل ۱۶-۲ ساختار نوار الکترونی و تابع چگالی حالت نانولوله‌ی کربنی نوع $(11,0)$ | ۳۵ |
| شکل ۱۷-۲ استفاده از فضای خالی میان هسته‌ای نانولوله به عنوان قالبی برای ساخت مواد مختلف..... | ۳۷ |
| شکل ۱۸-۲ جایگاه‌های مختلف در نظر گرفته شده برای جذب مولکول..... | ۳۹ |
| شکل ۱۹-۲ نمودار جذب الف) گاز H_2O و ب) گاز NO_2 روی نانولوله‌های $(10,0)$ ، $(17,0)$ و $(5,5)$ به صورت تابعی از فاصله‌ی مولکول-نانولوله..... | ۳۹ |
| شکل ۲۰-۲ ساختار هندسی و چگالی الکترون کل H_2O جذب شده روی نانولوله‌ی $(10,0)$ | ۴۰ |
| شکل ۲۱-۲ ساختار نوار الکترونی نزدیک سطح فرمی نانولوله‌ی $(10,0)$ الف) در حضور مولکول NO_2 ب) نانولوله‌ی خالص ج) در حضور مولکول NH_3 | ۴۱ |

شکل ۲-۲۲ نمودار چگالی حالت الکترونی مربوط به ساختار نوارالکترونی شکل ۲-۲۱.....۴۲

شکل ۲-۲۳ نواحی جذب گاز H_2 روی نانولوله‌ی (۱۰،۱۰).....۴۳

شکل ۲-۲۴ ساختار هندسی نانولوله‌های کربنی (۴،۴) و (۷،۰).....۴۵

شکل ۲-۲۵ نانولوله‌ی کربنی (۴،۴) با ناخالصی بور با ناخالصی‌های ۰/۲۵، ۰/۱۸۷۵، ۰/۱۲۵،
 $X=۰/۰۶۲۵$۴۶

شکل ۲-۲۶ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۴،۴) و (۷،۰).....۴۶

شکل ۲-۲۷ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌ی کربنی (۷،۰) با ناخالصی بور به میزان
 $X=۰/۰۳۶$ و ۰/۱۰۷.....۴۷

شکل ۲-۲۸ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌ی کربنی (۷،۰) با ناخالصی نیتروژن به
میزان ۰/۱۰۷ و $X=۰/۰۳۶$۴۸

شکل ۲-۲۹ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌ی کربنی (۴،۴) با ناخالصی بور و نیتروژن به
میزان $X=۰/۰۶۲۵$۴۹

شکل ۲-۳۰ چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۴،۴) و (۷،۰) به صورت تابعی از میزان ناخالصی اتم
بور و نیتروژن.....۵۰

شکل ۳-۱ ساختار ابرسلول نانولوله‌های کربنی (۳،۳)، (۵،۵)، (۷،۰)، (۹،۰)، (۱۰،۰) و (۱۱،۰).....۵۲

شکل ۳-۲ ساختار مولکول نیترو تیروسین.....۵۴

شکل ۳-۳ جایگاه‌های مختلف روی نانولوله کربنی برای جذب مولکول نیترو تیروسین.....۵۴

شکل ۳-۴ انرژی جذب مربوط به جایگاه‌های مختلف در نانولوله (۳،۳) و (۱۱،۰).....۵۵

شکل ۳-۵ موقعیت بهینه جذب مولکول نیترو تیروسین روی نانولوله‌های کربنی (۳،۳)، (۵،۵) و
(۱۱،۰).....۵۵

شکل ۳-۶ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۳،۳).....۵۷

شکل ۳-۷ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۵،۵).....۵۷

شکل ۳-۸ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۹،۰).....۵۸

شکل ۳-۹ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۷،۰).....۵۸

شکل ۳-۱۰ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰).....۵۹

شکل ۳-۱۱ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۱،۰).....۵۹

شکل ۳-۱۲ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۳،۳) در حضور مولکول
نیترو تیروسین.....۶۰

- شکل ۳-۱۳ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۵،۵) در حضور مولکول نیتروترئوسین..... ۶۰
- شکل ۳-۱۴ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۹،۰) در حضور مولکول نیتروترئوسین..... ۶۱
- شکل ۳-۱۵ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۷،۰) در حضور مولکول نیتروترئوسین..... ۶۱
- شکل ۳-۱۶ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) در حضور مولکول نیتروترئوسین..... ۶۲
- شکل ۳-۱۷ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۱،۰) در حضور مولکول نیتروترئوسین..... ۶۲
- شکل ۳-۱۸ نمودار چگالی حالات جزئی نانولوله‌ی کربنی ناشی از اتم‌های مختلف مولکول نیتروترئوسین..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹ ساختارهای نانولوله‌های کربنی (۷،۰) و (۵،۵) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰ جایگاه‌های مختلف روی نانولوله‌ی کربنی با ناخالصی آلومینیوم برای جذب مولکول نیتروترئوسین..... ۶۵
- شکل ۳-۲۱ انرژی جذب مربوط به جایگاه‌های مختلف نانولوله‌ی کربنی (۷،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۵
- شکل ۳-۲۲ ساختار بهینه مولکول نیتروترئوسین جذب شده روی نانولوله‌ی کربنی (۷،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۶
- شکل ۳-۲۳ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۳،۳) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۷
- شکل ۳-۲۴ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۵،۵) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۷
- شکل ۳-۲۵ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۹،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۸
- شکل ۳-۲۶ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۷،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... ۶۹

| | |
|--|----|
| شکل ۳-۲۷ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... | ۶۹ |
| شکل ۳-۲۸ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۱،۰) با ناخالصی آلومینیوم..... | ۷۰ |
| شکل ۳-۲۹ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۳،۳) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۰ |
| شکل ۳-۳۰ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۵،۵) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۱ |
| شکل ۳-۳۱ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۹،۰) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۱ |
| شکل ۳-۳۲ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۷،۰) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۲ |
| شکل ۳-۳۳ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۰،۰) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۲ |
| شکل ۳-۳۴ ساختار نوار الکترونی و چگالی حالات نانولوله‌های کربنی (۱۱،۰) با ناخالصی آلومینیوم در حضور مولکول نیترو تیروسین..... | ۷۳ |

فصل اول

نظریه‌ی تابعی چگالی

۱-۱ مقدمه

نظریه‌ی تابعی چگالی^۱ یک ابزار قدرتمند برای محاسبات حالت کوانتومی اتم‌ها، مولکول‌ها و مواد جامد فراهم می‌کند. نسخه‌ی تقریبی و اولیه‌ی این نظریه، بلافاصله پس از مکانیک کوانتومی پایه توسط توماس^۲ و فرمی^۳ درک و پایه‌ریزی شد. فقط سی سال پس از آن در اواسط دهه‌ی شصت میلادی، هوهنبرگ^۴، کوهن^۵ و شم^۶، از یک سو یک منطق دقیق از نظریه‌ی تابعی چگالی در یک حالت پایه‌ی کوانتومی را بر اساس مکانیک کوانتومی بنا نهادند و از سوی دیگر با معرفی یک نظریه‌ی تقریبی صریح و روشن، به نام تقریب چگالی موضعی^۷ که برای محاسبه‌ی حالت پایه‌ی یک سیستم بس‌ذره‌ای به کار می‌رود، این ساختار را هدایت نمودند.

از آن زمان نظریه‌ی تابعی چگالی محبوبیت فراوانی کسب نموده، که نتیجه‌ی آن سیل کارهای محاسباتی انجام شده توسط آن در زمینه‌ی فیزیک مولکولی و حالت جامد می‌باشد. با توجه به این موفقیت همواره تمایل برای گسترش زمینه‌های استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی وجود داشته و برخی نقاط مبهم آن به مرور زمان از بین رفته است.

۱-۲ مسئله‌ی ساختار الکترونی

هدف اصلی محاسبات ساختار الکترونی، حل معادله‌ی غیرنسبیتی شرودینگر مستقل از زمان است:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-1)$$

که در آن \hat{H} هامیلتونی سیستمی شامل M هسته و N الکترون است که به ترتیب با بردارهای مکان R_A و r_i مشخص می‌شوند.

1-Density Functional Theory (DFT)
2-Thomas
3-Fermi
4-Hohenberg
5-Kohn
6-Sham
7-Local Density Approximation (LDA)

فاصله‌ی بین i -امین الکترون و A -امین هسته با $r_{iA} = |r_i - R_A|$ ، فاصله‌ی بین i -امین و j -امین الکترون با $r_{ij} = |r_i - r_j|$ و فاصله‌ی بین A -امین هسته و B -امین هسته با $R_{AB} = |R_A - R_B|$ مشخص می‌شود، در مقیاس اتمی می‌توان \hat{H} را به صورت زیر بسط داد:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (۲-۱)$$

در رابطه‌ی بالا M_A نسبت جرم هسته‌ی A به جرم الکترون و Z_A عدد اتمی هسته است. ∇_A^2 و ∇_i^2 نیز عملگر لاپلاسی^۱ هستند.

در معادله‌ی (۲-۱) دو جمله‌ی اول به ترتیب انرژی جنبشی الکترون و هسته، سومین جمله بیانگر جاذبه‌ی کولنی بین الکترون و هسته، چهارمین و پنجمین جمله نمایش دهنده‌ی دافعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشند.

۳-۱ تقریب بورن-اوپنهایمر^۲

تقریب بورن-اوپنهایمر [۱] در محاسبات ساختار الکترونی نقش حیاتی بازی می‌کند. طبق اصول عقلانی این تقریب جرم هسته‌ها بسیار بیشتر از الکترون‌هاست، حتی برای سبک‌ترین هسته‌ها، پروتون دارای جرمی حدود ۳۰۰ برابر الکترون‌هاست، بنابراین در بیشتر موارد هسته‌ها بسیار آهسته‌تر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. از این‌رو در بسیاری از زمینه‌ها الکترون‌ها در میدان تولید شده توسط الکترون‌ها حرکت می‌کنند. این یک اصل عقلانی برای جدا کردن حرکت الکترون‌ها از هسته‌ها است. تحت تقریب اوپنهایمر از دومین جمله معادله‌ی (۲-۱) صرف نظر می‌شود و عبارت نهایی، دافعه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها می‌تواند به عنوان یک ثابت در پیکربندی هسته‌ها رفتار کند. عبارت باقیمانده در معادله‌ی (۲-۱) هامیلتونی الکترونی نامیده می‌شود و با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (۳-۱)$$

راه حل معادله‌ی شرودینگر شامل هامیلتونی الکترونی به این صورت است:

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (۴-۱)$$

$$\psi_{el} = \psi_{el}(r_i, R_A) \quad (۵-۱)$$

1-Laplacian operator

2-The Born-Oppenheimer approximation

تابع موج الکترونی توصیف کننده‌ی حرکت الکترون‌ها بوده که به طور مستقیم به مختصات الکترونی (r_i) و به صورت پارامتری به مختصات هسته (R_A) وابسته می‌باشد. علاوه بر این برای معرفی کامل الکترون‌ها باید، مشخصه‌ی اسپینی (ω) و مختصات فضایی (r) آن‌ها را نیز در نظر گرفت. این چهار مختصه را به صورت یکجا با پارامتر X نشان داده می‌شود:

$$X = \{r, \omega\} \quad (6-1)$$

تابع موج برای یک سیستم N الکترونی به صورت $\psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ در نظر گرفته می‌شود. انرژی کل با در نظر گرفتن جمله‌ی ثابت دافعه‌ی هسته‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7-1)$$

در ادامه از نوشتن زیرنویس el صرف نظر خواهد شد.

۴-۱ دترمینان اسلیتر^۱

الکترون‌ها فرمیون هستند و از اصل طرد پائولی پیروی می‌کنند. این اصل ایجاب می‌کند که تابع موج الکترونی نسبت به جابه‌جایی مختصه‌ی X ، دو الکترون نامتقارن باشد.

$$\Phi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_N) = -\Phi(X_1, \dots, X_j, \dots, X_i, \dots, X_N) \quad (8-1)$$

دترمینان اسلیتر به خوبی از طریق ترکیب خطی نتایج هارتری که تابع موج الکترونی غیر برهم‌کنشی نامیده می‌شود، این شرایط غیرتقارنی را برآورده می‌کند. مثلاً اگر دو الکترون داشته باشیم که اسپین-اوربیتال‌های χ_i و χ_j را اشغال می‌کنند، به طوری که الکترون اول در χ_i و الکترون دوم در χ_j باشد، در این صورت خواهیم داشت:

$$\Phi_{12}(X_1, X_2) = \chi_i(X_1)\chi_j(X_2) \quad (9-1)$$

و از سوی دیگر اگر الکترون اول را در χ_j و الکترون دوم را در χ_i قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\Phi_{21}(X_1, X_2) = \chi_i(X_2)\chi_j(X_1) \quad (10-1)$$

ترکیب خطی این دو عبارت به صورت زیر خواهد بود:

1-Slater determinant

$$\Phi(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_i(X_1) \chi_j(X_2) - \chi_i(X_2) \chi_j(X_1)) \quad (11-1)$$

در رابطه‌ی بالا $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ضریب بهنجارش می‌باشد.
عبارت بالا نامتقارن بودن تابع موج نسبت به جابه‌جایی دو الکترون را تضمین می‌کند.

$$\Phi(X_1, X_2) = -\Phi(X_2, X_1) \quad (12-1)$$

تابع موج غیرتقارنی معادله‌ی (11-1) را می‌توان به صورت یک دترمینان نوشت:

$$\Phi(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) \\ \chi_i(X_2) & \chi_j(X_2) \end{vmatrix} \quad (13-1)$$

این عبارت دترمینان اسلیتر نامیده می‌شود. برای سیستم N الکترونی دترمینان اسلیتر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(X_1) & \chi_j(X_1) & \dots & \chi_K(X_1) \\ \chi_i(X_2) & \chi_j(X_2) & \dots & \chi_K(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(X_N) & \chi_j(X_N) & \dots & \chi_K(X_N) \end{vmatrix} \quad (14-1)$$

باید توجه داشت که ردیف N الکترونی دترمینان اسلیتر توسط الکترون‌ها نشانه گذاری می‌شود: ردیف اول (X_1)، ردیف دوم (X_2) و ردیف نهایی (X_N) و ستون‌ها به وسیله‌ی اسپین‌ها نشانه‌گذاری می‌شوند: ستون اول (χ_i)، ستون دوم (χ_j) و ستون نهایی (χ_k).
جابه‌جایی مختصات دو الکترون برابر جابه‌جایی دو ردیف دترمینان اسلیتر خواهد بود و این باعث تغییر علامت دترمینان می‌شود و از این‌رو دترمینان مطابق با نیاز نامتقارن بودن عمل می‌کند. علاوه بر این داشتن دو الکترون که هم‌زمان یک اسپین-اوربیتال را اشغال می‌کنند، منجر به داشتن دو ستون یکسان در دترمینان اسلیتر شده که این به معنای صفر بودن دترمینان است.
برای مختصر شدن عبارت دترمینان اسلیتر، فقط عناصر قطری آن نوشته می‌شود:

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = |\chi_i(X_1) \chi_j(X_2) \dots \chi_K(X_N)\rangle \quad (15-1)$$

اگر ترتیب قرارگیری الکترون‌ها همواره به صورت X_1, X_2, \dots, X_N باشد، در این صورت می‌توان نوشت:

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = |\chi_i \chi_j \dots \chi_K\rangle \quad (16-1)$$

۵-۱ تقریب هارتری-فوک^۱

در میان راه‌های تقریبی حل معادله‌ی (۴-۱) روش هارتری-فوک دارای جایگاه برجسته‌ای بوده که غالباً راه را برای محاسبات دقیق‌تر هموار می‌سازد. به صورت هم‌زمان از روش هارتری-فوک، به صورت گسترده برای مطالعه‌ی مسائل علوم مختلف جذب [۲]، نقص در جامدات [۳] و ساختار الکترونی نارساها [۴] استفاده می‌شود.

روش هارتری-فوک با استفاده از دترمینان اسلیتر به عنوان تقریبی از تابع موج حالت پایه‌ی یک سیستم N الکترونی آغاز می‌شود:

$$|\Phi\rangle = |\chi_1\chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (17-1)$$

انتخاب این تقریب از تابع موج، تبعیت الکترون از اصل طرد پائولی^۲ را تضمین خواهد کرد، پس از آن به تعیین بهترین تابع موج نیاز خواهیم داشت. طبق اصل وردشی^۳ بهترین اسپین-اوربیتال‌ها، آن‌هایی هستند که دارای انرژی ثابت و پایدار باشند،

$$E = \frac{\int \langle \Phi(X) | \hat{H} | \Phi(X) \rangle dx}{\int \langle \Phi(X) | \Phi(X) \rangle dx} \quad (18-1)$$

سپس می‌توان به صورت نظام‌مند اسپین-اوربیتال‌های $\{X_a\}$ را وردش داد. البته باید این قید را نیز در نظر گرفت که این اسپین-اوربیتال‌ها متعامد می‌باشند، $\langle X_a | X_b \rangle = \delta_{ab}$ ، این کار باید تا زمانی ادامه یابد که بتوان به کمترین انرژی الکترونی (E_0) دست یافت و این امر منجر به بیان انرژی هارتری-فوک می‌شود:

$$E_{HF} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \int \chi_a^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_a(1) dx_1 \quad (19-1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ab} \int \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) dx_1 dx_2$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ab} \int \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) dx_1 dx_2$$

اولین جمله از سمت راست عبارت است از:

$$\sum_a \int \chi_a^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_a(1) dx_1 = \langle \chi_a(1) | h | \chi_a(1) \rangle \quad (20-1)$$

1-Hartree-Fock approximation

2-Pauli exclusion principle

3-Variational principle