

الحمد لله
البرحمين
مبارك



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**بررسی نظری برهمکنش‌های غیرپیوندی فولرن‌ها و نانولوله‌های کربنی ساده و
دوپه شده با گوگرد با مولکول‌های کوچک**

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

کیوان سعادت

استاد راهنما

دکتر حسین توکل

کلیه حقوق مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه
صنعتی اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی آقای کیوان سعادت
تحت عنوان

**بررسی نظری برهمکنش های غیرپیوندی فولرن ها و نانولوله های کربنی ساده و دوپه شده با
گوگرد با مولکول های کوچک**

در تاریخ ۱۳۹۳/۰۷/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر حسین توکل

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر سعید امیراصلانزاده ممقانی

۲- استاد مشاور

دکتر کیامرث اسکندری

۳- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

۴- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

بنام خداوند خورشید و ماه	که دل را بنانش خرد و ادره
خداوند هستی و هم راستی	نخواهد ز تو کوشی و کاستی
خداوند بهرام و کیوان و شید	از یوم نوید و بدویم امید
ستون مراد زانم نبی	از دیشته جان بر فشانم نبی
از گشت پیدایگان و زمان	پی مور بر هستی او نشان
ز کرده خورشید تا سیر و خاک	دگر باد و آتش همان آب پاک
هستی زردان کو ایی دهند	روان ترا آشنایی دهند
ز حرج آفریدست او بی نیاز	تو در باد میاش کردن فراز
ز دستور و کجور و از تلج و تخت	ز کی ویشی و از ناز و سخت
بهر بی نیازست و مانده ایم	بفرمان و رایش سمر گنده ایم
شب و روز و کردان سپهر آفرید	خور و خواب و تندی و مهر آفرید
جز او را مدان کرد کار بلند	کز او شادانی و زو مستند

سپاس ایندو را که ما صبر آموخت، اسیدمان فرونی نشید و قدمایمان را استوار.

در ابتدای محاشتهای که از نظر بزرگواران میگذرد، هر چه در عرصه مناسبت بزرگان نیست و نخواهد بود، اما بر حسب ادای دین و ادب لازم می‌نماید از عزیزانی مرتب محسور و ارادت خود را به جا آورم.

ابتدا، پاسکزار پدر و مادر و بهسرم خواهم بود که از حق خود در قبال بنده گذشتند، تکل کردند و در تمامی مراحل این متطیع یاورم بودند. از استاد رابنا جناب آقای دکتر حسین نوحی به سبب زحمانی که کشیدند متشکر هستم. همچنین مشکری و شیره

به جای می آورم از تمامی دوستان به ویژه جناب آقای امین جواهری کوپایی، که در مدت اخیر لطف بی‌پایایی در قبال بنده تحمیر داشتند و تبدیل شدند به معدود کسانی که طاقت آوردن را ممکن ساختند و خاطرشان را در دوزخ، ابدی...

کیوان سعادت

تقدیم به مادر و پدرم

همسرم

و

برادرم

چکیده

در این پژوهش، ابتدا ساختارهای بهینه شده برهمکنش غیرپیوندی نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با یک و دو اتم گوگرد با مولکول‌های متانول، متان‌تیول، آب و دی‌هیدروژن سولفید در دو موقعیت انتهایی بسته نانولوله و بالای بدنه آن با ۸۰ اتم کربن و ۱۰ اتم هیدروژن مورد بررسی پارامتری، انرژی‌های برهمکنشی در فاز گاز و حلال‌های بنزن، کلروفرم و سیکلوهگزان توسط مدل PCM، بارهای اتمی و انرژی اغتشاشی مرتبه دوم NBO، آنالیز نقاط بحرانی برهمکنش‌های غیرپیوندی و مصورسازی سطوح این برهمکنش‌ها توسط شاخص NCI توسط نظریه تابع چگالی (DFT) و روش ω B97X-D قرار گرفتند. برای تمامی اتم‌ها مجموعه پایه 6-31G مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های حاصل از انرژی برهمکنش در فاز گاز مساعدتر بودن برهمکنش‌های غیرپیوندی را برای مولکول‌های اکسیژن‌دار نسبت به مولکول‌های گوگرددار در فاز گاز و حلال نشان داد و در فاز حلال نیز، سیکلوهگزان مناسب‌ترین حلال در بین حلال‌های مورد بررسی شناخته شد. از سوی دیگر داده‌های NBO حاکی از قوی‌تر بودن انرژی دهنده-پذیرنده در برهمکنش‌های مولکول‌های متانول و متان‌تیول با نانولوله‌ها بودند هرچند قوی‌ترین انرژی محاسبه شده پایین‌تر از ۴ کیلوکالری بر مول بود. آنالیز محاسبات AIM چگالی‌های قابل توجهی در نقاط بحرانی پیوندی در موقعیت برهمکنش‌های غیرپیوندی نشان می‌داد و مقادیر لاپلاسیان چگالی نمایانگر ماهیت غیرپیوندی تمامی برهمکنش‌ها بود. همچنین فریم‌های چگالی الکترون و گرادیان کاهش یافته آن، سطوح برهمکنش غیرپیوندی را به شکل ممتازی را توسط محاسبات شاخص NCI به تصویر درآورد. داده‌های محاسبات DOS کمترین تفاوت انرژی HOMO-LUMO را برای برهمکنش‌های نانولوله‌های کربنی دوپه شده با دو اتم گوگرد گزارش کردند و تاثیر دوپه شدن گوگرد در بهبود خواص هدایتی ساختار نانولوله‌های کربنی به خوبی مشخص گردید و در نهایت داده‌های واکنش‌پذیری نشان از کاهش سختی شیمیایی و افزایش نرمی کل با دوپه شدن نانولوله‌های کربنی و افزایش خصلت هسته‌دوستی سیستم‌ها می‌دادند. در قسمت دوم این مطالعه، برهمکنش غیرپیوندی هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید) با فولرن‌های دوپه شده با یک و دو اتم گوگرد در دید پارامترهای ساختاری، انرژی برهمکنش در فاز گاز و حلال-های بنزن، کلروفرم و سیکلوهگزان توسط مدل PCM، بارهای اتمی و انرژی اغتشاشی مرتبه دوم NBO، آنالیز نقاط بحرانی در برهمکنش‌های غیرپیوندی و مصورسازی سطوح این برهمکنش‌ها توسط شاخص NCI توسط نظریه تابع چگالی (DFT) و روش ω B97X-D قرار گرفتند. در این قسمت نیز از مجموعه پایه 6-31G برای تمامی اتم‌ها مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های انرژی نشان‌دهنده مساعد بودن تمامی برهمکنش‌ها در فاز گاز و حلال است اما با توجه به مقادیر به دست آمده، فاز گازی در کل مطلوب‌ترین انرژی برهمکنشی و در بین حلال‌ها سیکلوهگزان مساعدترین برهمکنش‌های غیرپیوندی را دارند. در میان برهمکنش‌های بررسی شده، برهمکنش غیرپیوندی هالیدها با فولرن‌های دوپه شده با دو اتم گوگرد بالاترین انرژی برهمکنشی را حاصل کردند. همچنین داده‌های انرژی انتقالات دهنده-پذیرنده در محدوده بالاتری نسبت به قسمت اول پژوهش قرار داشت. نمودارهای DOS تفاوت انرژی میان HOMO-LUMO را با کاهش قابل توجهی به‌ازای دوپه شدن ساختار فولرن‌ها با گوگرد به نمایش درآوردند و بهترین شرایط جهت هدایت الکتریکی سیستم در برهمکنش‌های غیرپیوندی هالیدها با فولرن‌ها دیده شد. داده‌های AIM چگالی الکترون و لاپلاسیان آن در نقاط بحرانی پیوندی در موقعیت برهمکنش‌های غیرپیوندی را محدود برهمکنش‌های غیرپیوندی نشان دادند و سطوح این برهمکنش‌ها به وضوح وجود آنها را در بین جاذب و جذب شونده اثبات می‌نماید. همچنین لازم به ذکر است محاسبات، یک مورد نیز عامل دار شدن فولرن و برهمکنش نسبتاً پیوندی را حاصل کردند و با بررسی داده‌های AIM، انرژی و NCI این مسئله نیز اثبات شد.

کلمات کلیدی:

برهمکنش غیرپیوندی، نانولوله کربنی، فولرن، هترو دوپینگ، نظریه تابع چگالی، هالوژن‌ها، اتم‌ها در مولکول‌ها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
ده	فهرست جداول
دوازده	فهرست اشکال
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه‌ای بر محاسبات در شیمی
۶	۲-۱ مجموعه توابع پایه
۱۰	۳-۱ برهمکنش‌های غیرپیوندی
۱۴	۱-۳-۱ برهمکنش‌های غیرپیوندی و نظریه تابع چگالی
۱۶	۴-۱ نانوسیستم‌ها
۱۶	۱-۴-۱ نانولوله‌های کربنی
۱۸	۲-۴-۱ فولرن‌ها
۱۹	۳-۴-۱ اثرات هترودوپه شدن در نانوسیستم‌ها و بررسی برهمکنش‌ها غیرپیوندی در آنها
۲۱	۳-۴-۱ الف نانولوله کربنی و فولرن دوپه شده با اتم گوگرد و برهمکنش‌های غیرپیوندی آنها
۲۲	۵-۱ هدف
۲۴	فصل دوم: محاسبات
۲۴	۱-۲ بهینه‌سازی ساختار
۲۶	۲-۲ محاسبات انرژی
۲۷	۳-۲ محاسبات اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)
۲۹	۴-۲ محاسبات تئوری کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (QTAIM)
۳۱	۵-۲ محاسبات شاخص برهمکنش غیرپیوندی (NCI)
۳۲	۶-۲ آنالیز جمعیت
۳۴	۷-۲ نمودارهای دانسیته حالات (DOS)
۳۵	۸-۲ بررسی اثر حلال
۳۶	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۳۶	۱-۳ پروژه اول: بررسی نظری برهمکنش‌های غیرپیوندی نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با اتم گوگرد با مولکول‌های کوچک
۳۷	۱-۱-۳ بهینه‌سازی ساختار
۴۳	۲-۱-۳ بارهای اتمی و برهمکنش‌ها

۴۵NCI و QTAIM محاسبات ۳-۱-۳
۴۸ انرژی برهمکنش های غیرپیوندی ۳-۱-۴
۵۱ نتایج محاسبات آنالیز جمعیت و دانسیته حالات ۳-۱-۵
۵۸ پروژه دوم: بررسی نظری برهمکنش غیرپیوندی فولرن ساده و دوپه شده با اتم گوگرد با هالوژن ها و هالیدها ۳-۲-۲
۵۹ بهینه سازی ساختار ۳-۲-۱
۶۶ بارهای اتمی و برهمکنش ها ۳-۲-۲
۶۹ محاسبات NCI و QTAIM ۳-۲-۳
۷۲ انرژی برهمکنش های غیرپیوندی ۳-۲-۴
۷۵ نتایج محاسبات آنالیز جمعیت و دانسیته حالات ۳-۲-۵
۸۲ نتیجه گیری ۳-۳
۸۵ فصل چهارم: ضمائم
۱۱۱ فهرست مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱: ترکیب اجزاء توابع قراردادی و اولیه در چند مجموعه پایه نوع پاپل.....
۹	جدول ۱-۲: ترکیب اجزاء توابع قراردادی و اولیه مجموعه‌های پایه همبستگی سازگار (CC).....
۴۱	جدول ۱-۳: پارامترهای ساختاری به دست آمده از محاسبات بهینه‌سازی با روش ω B97X-D/6-31G.....
۴۲	جدول ۲-۳: کمترین فاصله و زاویه برهمکنشی متانول، متان تیول، آب و دی‌هیدروژن سولفید با نانولوله‌های دوپه شده با اتم گوگرد.....
۴۳	جدول ۳-۳: بارهای اتمی مهم مولکول‌های کوچک در نانولوله ساده و دوپه شده با یک اتم گوگرد.....
۴۳	جدول ۳-۴: بارهای اتمی مهم مولکول‌های کوچک در نانولوله دوپه شده با دو اتم گوگرد.....
۴۴	جدول ۳-۵: بارهای اتمی مولکول‌های متانول، متان تیول، آب و دی‌هیدروژن سولفید.....
۴۴	جدول ۳-۶: قوی‌ترین انرژی اغتشاش مرتبه دوم در انتقال دهنده-پذیرنده بین نانولوله ساده یا دوپه شده و مولکول‌های کوچک.....
۴۶	جدول ۳-۷: بیشترین مقدار چگالی الکترون (ρ) و لاپلاسیان چگالی الکترون ($\nabla^2\rho$) در نقاط بحرانی پیوندی در برهمکنش‌های نانولوله‌ها با مولکول‌های کوچک.....
۴۸	جدول ۳-۸: انرژی الکترونی برهمکنش‌های غیرپیوندی نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با گوگرد با مولکول‌های کوچک در فاز گاز و فاز حلال با سه حلال بنزن، کلروفرم و سیکلوهگزان در آنها.....
۵۰	جدول ۳-۹: انرژی الکترونی برهمکنش‌های پیوندی در فاز گاز و فاز حلال با سه حلال بنزن، کلروفرم و سیکلوهگزان در نانولوله‌های کربنی دوپه شده با دو اتم گوگرد به‌ازای یک مولکول جاذب.....
۵۱	جدول ۳-۱۰: انرژی HOMO، LUMO، تفاوت انرژی آنها و داده‌های واکنش‌پذیری در نانولوله‌های ساده و دوپه شده با اتم گوگرد.....
۵۲	جدول ۳-۱۱: سطوح انرژی HOMO، LUMO، تفاوت انرژی آنها و داده‌های واکنش‌پذیری در کمپلکس‌های برهمکنش دهنده.....
۶۴	جدول ۳-۱۲: پارامترهای ساختاری مدل‌های بهینه شده در برهمکنش غیرپیوندی فولرن دوپه شده با گوگرد با هالوژنها و هالیدها (به استثنای ید).....
۶۶	جدول ۳-۱۳: بارهای اتمی هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید) و اتم گوگرد دوپه شده در فولرن‌ها در برهمکنش‌های غیرپیوندی.....
۶۸	جدول ۳-۱۴: قویترین انرژی اغتشاش مرتبه دوم در انتقال دهنده-پذیرنده بین فولرن‌ها و هالوژن‌ها/هالیدها (به استثنای ید).....
۶۹	جدول ۳-۱۵: بیشترین مقدار چگالی الکترون (ρ) و لاپلاسیان چگالی الکترون ($\nabla^2\rho$) در نقاط بحرانی پیوندی در برهمکنش‌های فولرن‌ها با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید).....

جدول ۳-۱۶: چگالی الکترون (ρ) و لاپلاسیان چگالی الکترون ($\nabla^2\rho$) در نقاط بحرانی پیوندی در برهمکنش‌های S2F1-DP-X2 (X=F,CL,BR).....	۷۱
جدول ۳-۱۷: انرژی الکترونی برهمکنش‌های غیرپیوندی فولرن‌های دوپه شده با گوگرد با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید) در فاز گاز و فاز حلال با سه حلال بنزن، کلروفرم و سیکلوهگزان در آنها.....	۷۲
جدول ۳-۱۸: انرژی الکترونی برهمکنش‌های غیرپیوندی در فاز گاز و فاز حلال به‌ازای یک مولکول/آنیون در برهمکنش با فولرن دوپه شده با دو اتم گوگرد.....	۷۴
جدول ۳-۱۹: انرژی LUMO، HOMO، تفاوت انرژی آنها و داده‌های واکنش‌پذیری در فولرن‌های دوپه شده با اتم گوگرد.....	۷۵
جدول ۳-۲۰: انرژی LUMO، HOMO، تفاوت انرژی آنها و داده‌های واکنش‌پذیری در برهمکنش غیرپیوندی فولرن‌های دوپه شده با اتم گوگرد با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید).....	۷۵

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- قدرت پیوند هیدروژنی به عنوان تابعی از فاصله هیدروژن با هترواتم (O...O) از یکدیگر در فاز گازی	۱۱
شکل ۲-۱- زنجیره‌های خطی [Ag(azyp)(NO ₃)]·H ₂ O·CH ₃ OH حاصل از برهمکنش π-π و Ag-Ag	۱۳
شکل ۳-۱- خود-تجمع ۲-آکریل آمینوپیریدین در محلول (چپ) و کمپلکس بیس (استیل آمینو)تری آزین و -N پروپیل تیمین (راست)	۱۴
شکل ۴-۱- بردارهای کایرالیته در ساختار کریستالی گرافن	۱۶
شکل ۵-۱- نمودارهای دانسیته حالات برای نانولوله‌های کربنی صندلی وار (۱۰، ۱۰) دوپه شده با نیتروژن و بور توسط محاسبات از اساس	۲۰
شکل ۱-۲- مثالی از نمودار PES یک مولکول سه اتمی (چپ) و برش دوبعدی از مقطع نقطه زینی (راست)	۲۵
شکل ۲-۲- تغییرات در چگالی اتمی (b) تکینگی $s(\rho(\vec{r}))$ مشاهده شده، هنگامی که دو چگالی اتمی بهم نزدیک می‌شوند. (d,c) منحنی گرادیان کاهش یافته برای بنزن مونومر (چپ) و دایمر (راست) (e) مونومر بنزن (f) سطح برهمکنش بین مولکولی در بنزن دایمر با $s = 0.7$ و $\rho < 0.01$ a. u.	۳۲
شکل ۱-۳- ساختارهای بهینه شده نانولوله‌های A, SA1, SA2, SA1, S2A1, S2A2, S2A3 و مولکول‌های کوچک در برهمکنش غیرپیوندی	۳۷
شکل ۲-۳- نمودارهای دانسیته حالات و تفاوت انرژی HOMO-LUMO	۵۴
شکل ۳-۳- ساختارهای بهینه شده فولرن‌های SF, S2F1 و S2F2 و هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید) در برهمکنش غیرپیوندی	۶۰
شکل ۴-۳- نمودارهای دانسیته حالات فولرن‌ها و برهمکنش‌های غیرپیوندی آنها با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید)	۷۷
شکل ۱-۴- نقاط بحرانی در برهمکنش‌های غیرپیوندی نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با گوگرد با مولکول‌های کوچک	۸۵
شکل ۲-۴- نقاط بحرانی در برهمکنش‌های غیرپیوندی فولرن‌های دوپه شده با گوگرد با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید)	۸۹
شکل ۳-۴- سطوح برهمکنش‌های غیرپیوندی حاصل از محاسبات NCI در برهمکنش‌های نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با گوگرد با مولکول‌های کوچک	۹۲
شکل ۴-۴- نمودارهای چگالی الکترون برحسب گرادیان کاهش یافته چگالی الکترون برهمکنش‌های غیرپیوندی نانولوله‌های کربنی ساده و دوپه شده با گوگرد با مولکول‌های کوچک	۹۸
شکل ۵-۴- سطوح برهمکنش‌های غیرپیوندی حاصل از محاسبات NCI در برهمکنش‌های فولرن‌های دوپه شده با اتم گوگرد با هالوژن‌ها و هالیدها (به استثنای ید)	۱۰۲

شکل ۴-۶- نمودارهای چگالی الکترون برحسب گرادیان کاهش یافته چگالی الکترون برهمکنش های غیرپیوندی فولرن های دوپه شده با گوگرد با هالوژن ها و هالیدها (به استثنای ید) ۱۰۹

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه‌ای بر محاسبات در شیمی

شیمی محاسباتی^۱ شاخه‌ای از شیمی است که با شبیه‌سازی کامپیوتری و حل معادلات پیچیده عددی به حل مسائل شیمی کمک می‌کند. هدف اصلی این شاخه، استحصال ساختار، خواص و بررسی واکنش‌پذیری ترکیبات شیمیایی است. این روش‌ها بر مبنای قوانین مکانیک کوانتومی، مکانیک کلاسیک و یا ترکیبی از آنها هستند. امروزه با توجه به گسترش روزافزون این شاخه از شیمی، استفاده از آن در مطالعه واکنش‌ها و ساختارهایی که به‌طور آزمایشگاهی قابل انجام نیستند و همچنین پیش‌بینی خواص مواد و واکنش‌های ناشناخته و یا غیرقابل پژوهش در شرایط تجربی، ضروری به‌نظر می‌رسد. از سوی دیگر، نتایج حاصل از محاسبات در شیمی، می‌تواند به‌عنوان تایید مضاعفی بر نتایج تجربی تلقی شود، هرچند بعضی از محاسبات برگرفته از داده‌های معتبر و قابل اعتماد آزمایشگاهی می‌باشند. لذا ترکیب شاخه نظری و عملی در شیمی، منجر به ایجاد ابزاری قوی جهت مطالعه پدیده‌های مختلف شیمیایی می‌شود و یا در موارد متناقض، به کشفیات جدیدی در حوزه مورد مطالعه ختم می‌گردد. به‌طور مثال، از شیمی محاسباتی در تعیین چگونگی قرارگیری مولکول‌ها در مکان فعال آنزیم برای طراحی داروهای نوین و همچنین بررسی رفتار توده‌ای مولکول‌ها در بسپارها، که بر استحکام و دمای ذوب آنها تاثیر دارد، استفاده می‌گردد [۱،۲]. شیمی محاسباتی برای انجام عملیات محاسبه‌ای و توضیح یافته‌ها از ابزارهایی استفاده می‌کند که در پنج دسته عمده جای می‌گیرند که شامل: روش‌های مکانیک مولکولی^۲، محاسبات از اساس^۳، روش‌های نیمه تجربی^۴، تابع چگالی^۵ و دینامیک مولکولی^۶ می‌باشند [۱]. در ادامه اشاره‌ای کوتاه به هر یک از روش‌های فوق خواهیم داشت.

1- Computational Chemistry

2- Molecular Mechanics

3- Ab-Initio

4- Semi-Empirical

5- Density Functional Theory

6- Molecular Dynamics

اساس محاسبات مکانیک مولکولی، استفاده از قوانین بنیادی فیزیک کلاسیک است و عبارات انرژی آن، معادله جبری ساده شده انرژی ترکیب شیمیایی می‌باشد. این روش، از تابع موج یا چگالی کل الکترون بهره نمی‌گیرد و ثابت‌های موجود در معادلات به کاررفته، از داده‌های اسپکتروسکوپی یا نتایج محاسبات از اساس (Ab-Initio) به دست می‌آیند [۳]. شیوه‌های مکانیک مولکولی مختلفی وجود دارد که هر یک با میدان نیروی^۱ خاص خود شناخته می‌شود. هر میدان نیرو از اجزاء زیر تشکیل شده است:

- مجموعه‌ای از معادلات که بیانگر تغییر انرژی پتانسیل مولکول به ازای موقعیت اتم‌های سازنده هستند.
- مجموعه‌هایی از انواع اتم‌ها که تعریف کننده مشخصه‌های یک عنصر به صورت خاصیت شیمیایی ویژه می‌باشند. نوع اتم، ویژگی‌ها و رفتارهای مختلف یک عنصر را بر اساس محیط پیرامون آن تعیین می‌کند.
- یک یا چند مجموعه پارامتر، که معادلات و نوع اتم را با داده‌های تجربی، متناسب می‌کند. این مجموعه پارامترها، ثابت‌های نیرو^۲ را تعیین می‌نماید که شامل مقادیر استفاده شده در معادلات برای مرتبط ساختن ویژگی‌های اتمی به مولفه‌های انرژی و داده‌های ساختاری همچون طول زوایای پیوندها می‌باشد.

همانطور که پیشتر ذکر شد، روش‌های مکانیک مولکولی از مولفه‌های الکترونی در انجام محاسبات استفاده نمی‌کند و محاسبات بر پایه برهمکنش‌ها میان هسته‌ها انجام می‌گردد. لازم به ذکر است اثرات الکترونی با پارامتری شدن^۳ در میدان‌های نیرو جای می‌گیرند. این تقریب‌ها باعث می‌شود که محاسبات مکانیک مولکولی محاسباتی با سرعت بالا و مناسب برای سیستم‌های بسیار بزرگ با چندین هزار اتم (مانند مولکول‌های زیستی یا بسپارهای طبیعی) باشد. اما از سوی دیگر این امر باعث ایجاد محدودیتهایی می‌شود که به مهمترین آنها مختصراً اشاره می‌شود [۲].

- نتایج حاصل از میدان‌های نیرو فقط برای دسته‌ای از مولکولها خوب است که در همان دسته پارامتری شده‌اند. هیچ میدان نیرویی نمی‌تواند برای تمامی سیستم‌های مولکولی موردنظر به کار گرفته شود.
- نادیده گرفتن الکترون‌ها باعث می‌شود که مکانیک مولکولی در مواردی که اثرات الکترونی، اثر غالب است، ناتوان باشد. بطور مثال، این روش نمی‌تواند فرایندهایی را که در آن تشکیل یا شکست پیوند صورت می‌گیرد توصیف کند.

محاسبات از اساس بر پایه حل معادله شرودینگر استوار بوده و در آن، بر مبنای نظریه هارتری-فوک^۴ هر الکترون، تمامی الکترون‌های دیگر را به صورت میدانی میانگین می‌بیند [۴]. در این روش از هیچ تقریب تجربی در محاسبات استفاده نمی‌شود، بلکه فقط بر پایه قوانین مکانیک کوانتومی^۵ و مقادیر ثابت‌های فیزیکی همچون، سرعت نور، جرم و بار الکترون‌ها و هسته و ثابت پلانک می‌باشند. از آنجا که حل معادله شرودینگر در تمام موارد به جز سیستم‌های بسیار ساده امکان‌ناپذیر است، روش‌های از اساس با استفاده از تقریب‌های سخت ریاضی معادله شرودینگر را حل کرده و انرژی و تابع موج الکترون را به دست می‌دهند. عمده‌ترین تقریب به کار رفته در این روش، تقریب هارتری-فوک

1- Force Field
2- Force Constants
3- Parameterization
4- Hartree-Fock (HF)
5- Quantum Mechanics

(HF) می‌باشد. تقریب میدان مرکزی مورد استفاده در تقریب HF با تجمیع دافعه الکترون-الکترون در عبارت دافعه‌ای، میانگین اثر دافعه را نتیجه می‌دهد و برهمکنش‌های دافعه‌ای را به صورت صریح و مجزا بیان نمی‌کند. در نتیجه، انرژی محاسبه شده از تقریب‌ها، همگی برابر یا بیشتر از انرژی واقعی هستند. این انرژی‌ها با حل معادله HF توسط مجموعه پایه^۱ نامتناهی، تمایل به رسیدن به مقادیر محدودکننده‌ای به نام حد HF^۲ دارند. با رسیدن به این نقطه، خطای انرژی موجود در تقریب HF، که به اصطلاح انرژی همبستگی الکترونی نامیده می‌شود از طریق فرمول زیر به دست می‌آید:

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad ۱-۱$$

که در آن E ، انرژی صحیح و E_{HF} ، انرژی سیستم در حد HF است [۲،۴]. تابع موج^۳ الکترونی به دست آمده، تابعی ریاضی است که می‌توان از آن، توزیع الکترونی را استحصال کرد. توزیع الکترونی به نوبه خود، اطلاعاتی چون قطبیت، الکترون دوستی و هسته دوستی مولکول را استخراج می‌کند. لازم به ذکر است این روش به زمان بیشتری برای انجام محاسبات نسبت به روش‌های دیگر نیاز دارد [۱].

روش‌های نیمه تجربی از آنجا که محاسبات HF آنها، دارای هامیلتونین^۴ و تابع موج است، ساختاری مشابه با روش‌های از اساس دارد با این تفاوت که اطلاعات معینی در این چارچوب به صورت تقریب در نظر گرفته شده یا به کلی نادیده گرفته می‌شوند. عموماً از الکترون‌های داخلی و همچنین بعضی انتگرال‌های دو الکترونی در محاسبات صرف نظر می‌شود و از کوچکترین مجموعه پایه در آن استفاده می‌گردد. در این روش برای تصحیح خطای وارد شده از تقریب‌های مورد استفاده، از پارامتری کردن استفاده می‌شود. پارامترهای تخمینی برای مقادیر نادیده گرفته شده، از داده‌های تجربی یا محاسبات از اساس به دست می‌آیند و عموماً جایگزین بعضی از انتگرال‌ها می‌شوند [۳]. محاسبات نیمه تجربی در جایی که مجموعه پارامترهای مناسبی به کار گرفته شده باشد، توصیف کیفی قابل قبولی از سیستم‌های مولکولی و پیش‌بینی کمی حدوداً صحیحی از انرژی‌ها و ساختارهای مولکول‌ها ارائه می‌دهند [۲]. مزیت این روش سریعتر بودن نسبت به روش‌های از اساس است. اما از معایب آن می‌توان به نامنظم بودن و عدم اعتماد در پیش‌بینی بعضی خواص اشاره کرد. به طوری که ارزیابی نتیجه حاصل از محاسبات به شباهت و تفاوت مولکول مورد نظر با ساختار مولکول در پایگاه داده^۵ مورد استفاده بستگی دارد. اطلاعات حاصل از این محاسبات اکثر مربوط به هندسه و انرژی مولکول (به ویژه گرمای تشکیل) است. البته امروزه اطلاعاتی چون ممان دوقطبی، گرمای واکنش، پتانسیل‌های یونیزاسیون و حتی طیف‌های الکترونی و جابجایی شیمیایی در NMR نیز از کدهای مختلفی قابل استخراج است. این روش‌ها انرژی را به صورت گرمای تشکیل گزارش می‌کنند و به دلیل اینکه تصحیحات ترمودینامیکی در پارامتری شدن مطلق است نمی‌توان تصحیح نقطه صفر را به این انرژی‌ها افزود. امروزه متداول‌ترین روش‌های نیمه تجربی SCF شامل AM1 و PM3 هستند که برای بازتولید کمیت‌های تجربی به دقت پارامتری شده‌اند [۳].

1- Basis Set
2- HF Limit
3- Wave Function
4- Hamiltonian
5- Database

اساس نظریه تابع چگالی بر روی کارهای پیشگامانه توماس^۱ و فرمی^۲ بنا نهاده شد. پژوهش‌های بعدی گامباس^۳، دیراک^۴، اسلیتر^۵ و گاسپار^۶ در این زمینه، توسط هونبرگ^۷ و کان^۸ و کان و شام^۹، شکل مسنجم‌تری پیدا کرد [۵]. نظریه هونبرگ و کان بیان می‌دارد که انرژی الکترونی حالت پایه کاملاً توسط چگالی الکترون (ρ) تعیین می‌گردد. اهمیت این نظریه با قیاس کردن با روش‌هایی که از تابع موج استفاده می‌کنند به بهترین شکل توضیح داده می‌شود. با توجه به اینکه تابع موج یک سیستم N الکترونی دارای $N-1$ متغیر، سه ناحیه فضایی و یک مختصه اسپین است، چگالی الکترون مجذور تابع موج است که از $N-1$ مختصات الکترونی جمع می‌شود. هر چگالی اسپین تنها وابسته به سه مختصات فضایی و مستقل از تعداد الکترون‌ها می‌باشد. این امر باعث می‌شود با افزایش تعداد الکترون‌ها پیچیدگی تابع موج به صورت نمایی افزایش یابد در حالی که تعداد متغیرهای چگالی الکترون، مستقل از اندازه سیستم، یکسان باقی می‌ماند. تنها مشکل این است که علی‌رغم اینکه ثابت شده است که هر چگالی الکترون متفاوت، یک انرژی حالت پایه متفاوت را حاصل می‌کند، تابعی که این دو کمیت را بهم مرتبط می‌سازد، مشخص نیست. هدف روش‌های تابع چگالی، طراحی توابعی جهت مرتبط ساختن چگالی الکترون به انرژی است [۳]. روش‌های تابع چگالی با در نظر گرفتن اثرات همبستگی الکترون‌ها در قیاس با محاسبات HF که میانگین این اثر را در روش‌های خود لحاظ می‌کند، نتایج صحیح‌تری را ارائه می‌دهد. مطلب ذکر شده در بعضی سیستم‌ها که جفت الکترون‌هایی با اسپین مخالف، برهمکنش‌های آنی دارند، دیده می‌شود [۲]. این دقت در نتایج محاسباتی همچون فرکانس و شدت امواج IR و ممان دوقطبی و همچنین طیف UV (توسط روش نظریه تابع چگالی وابسته به زمان، TDDFT) دیده شده است [۱،۶].

یکی از نتیجه‌گیری‌ها از نظریات ارائه شده توسط هونبرگ و شام بیان می‌دارد که تابع چگالی، انرژی را مساوی یا بیشتر از انرژی واقعی محاسبه می‌کند که به این گونه روش‌ها، روش‌های تغییری گفته می‌شود. درحقیقت این بیان هنگامی صحیح است از توابع کامل استفاده شود. با توابع تقریبی مورد استفاده، DFT تغییری نیست و انرژی را کمتر از مقدار واقعی به دست می‌دهد. در شیوه اصلاح شده توسط کان و شام، انرژی سیستم بعنوان مشتق انرژی سیستم ایده‌آلی که در آن الکترون‌ها برهمکنشی ندارند، فرموله می‌گردد. با توجه به اینکه در شیوه کان-شام، تابع موج و اوربیتال‌ها برای تسهیل در عملیات ریاضی برای به دست آوردن چگالی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از آنجا که تابع موج دقیقاً در درمیان اسلیتر وارد می‌شود، انرژی سیستم ایده‌آل می‌تواند به طور دقیق محاسبه شود. تفاوت نسبی اندک بین انرژی واقعی و انرژی سیستم ایده‌آل شامل همبستگی تبدیلی تابعی است که تنها عبارت ناشناخته در جمله انرژی DFT می‌باشد. تقریب این تابع مشکل اساسی DFT می‌باشد. از معادله انرژی و با کمینه کردن انرژی با توجه به اوربیتال‌های آن، معادله کان-شام، مشابه با معادله هارتلی-فوک حاصل می‌شود. اوربیتال‌های مولکولی معادلات کان-شام با توابع پایه و روشهای ماتریسی برای استحصال انرژی به صورت تکرار شونده بکار گرفته می‌شوند [۱،۷].

1- Thomas
2- Fermi
3- Gombas
4- Dirac
5- Slater
6- Gaspar
7- Hohenberg
8- Kohn
9- Sham

روش‌های مکانیک مولکولی، مجموعه‌هایی از نقاط وابسته به زمان در فضا را با انتشار مجموعه اولیه‌ای از مختصات و سرعت‌ها برپایه قانون دوم نیوتن در مراحل زمانی متناهی، ایجاد می‌کنند. در واقع این روش‌ها، تحول فیزیکی پیکربندی‌ها را شبیه‌سازی می‌کنند و به آسانی می‌توانند در چاه انرژی به دام بیافتند. شبیه‌سازی‌ها نیازمند مراحل کوچک زمانی است و تمرکز بر نوسانات حرکات لرزشی و خمشی پیوندها دارند. مکانیک مولکولی در تعیین خواص مربوط به قوانین فیزیک همچون سنجش نیروهای پیوندی و بین مولکولی در سیستم‌های بزرگ همچون DNA و بسپارهای مایع، به کار می‌رود. شاخه دیگر، روش مونت کارلو^۱ است که شباهت زیادی به دینامیک مولکولی دارد. شبیه‌سازی مونت کارلو، نقاطی را در فضا از هندسه اولیه توسط انتخاب تصادفی مختصات یک جزء معین (اتم یا مولکول) ایجاد می‌کند. پیکربندی جدید با کاهش انرژی و با احتمال $e^{-\Delta e/kT}$ در صورت افزایش انرژی، قابل قبول است. فرایند متروپولیس از تبعیت کردن ساختار از توزیع بولتزمن و احتمال پذیرفته شدن ساختاری که از دامنه توزیع بالا رفته و کمینه موضعی را پشت سر می‌گذارد، اطمینان حاصل می‌نماید. لذا برای اطمینان از نسبت پذیرش موردنظر، اندازه مراحل باید بسیار کم باشد. به‌طوریکه چندین میلیون مرحله تنها فاز فضایی پیرامون هندسه آغازین را کشف خواهد کرد. روش‌های مونت کارلو توانایی خوبی در آنالیز تعادل ترمودینامیکی نشان می‌دهد، اما در برای مطالعه پدیده‌های دینامیکی نامناسب می‌باشد. روش‌های دینامیک مولکولی برای تعادل ترمودینامیکی مناسب است اما مزیت بالاتری در تحقیق پیرامون خواص دینامیکی سیستم در وضعیت غیرتعادلی دارد [۸،۹].

۲-۱ مجموعه توابع پایه

با توجه به اهمیت مجموعه پایه در دقت و صحت اطلاعات محاسباتی، به کلیات و موضوعیت و نحوه به کارگیری این توابع پرداخته می‌شود. انتخاب صحیح این توابع در کنار روش محاسبه، سهم به‌سزایی در صرفه‌جویی زمانی محاسبات دارد. مجموعه پایه، مجموعه‌ای از توابع ریاضی است که تابع موج را تشکیل می‌دهد. درحقیقت مجموعه پایه، محدودکننده الکترون در ناحیه مشخصی از فضا می‌باشد. از این رو هرچه این مجموعه‌ها بزرگتر باشند الکترون‌ها فضای بیشتری در اختیار داشته و تقریب‌های دقیق اوربیتال‌های مولکولی صحیح‌تر خواهند بود. مجموعه‌های پایه به دو دسته اصلی اوربیتال‌های نوع اسلیرتر^۲ (STO) و اوربیتال‌های نوع گاوسی^۳ (GTO) دسته‌بندی می‌شوند. توابع STO دارای شکل فرمولی زیر هستند:

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

که در آن، N ضریب نرمالیزاسیون و $Y_{l,m}$ توابع هارمونیک کروی می‌باشند. توابع STO، اصولاً برای سیستم‌های تک‌اتمی و دواتمی که دقت بالایی را می‌طلبند و همچنین در روش‌های نیمه تجربی که انتگرال‌های سه یا چهار مرکزی نادیده گرفته می‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین آنها در روش‌های تابع چگالی که تبادل کامل نداشته و انرژی کولمب توسط قرار دادن چگالی در مجموعه‌ای از توابع کمکی محاسبه می‌شود، کاربرد دارد.

1- Monte Carlo
2- Slater Type Orbitals (STO)
3- Gaussian Type Orbitals (GTO)

توابع GTO را می توان به صورت عبارات قطبی یا مختصات کارترین^۱ به صورت زیر فرمول نویسی کرد:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad ۳-۱$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad ۴-۱$$

مجموع مولفه های d_x ، l_y و l_z تعیین کننده نوع اوربیتال هستند. بطور مثال $l_x + l_y + l_z = 1$ نشان دهنده اوربیتال p است. اگرچه GTO از دو مجموعه مختصات استفاده می کند، اما نکته ای را باید در نظر داشت. بطور مثال در یک GTO نوع d ، در عبارات توابع کروی دارای پنج مولفه $(Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2})$ است، اما شش مولفه در مختصات کارترین $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$ ظاهر می شود. این شش تابع، به پنج تابع d کروی و یک تابع s اضافی تبدیل می گردند. هنگامیکه تنها یک تابع d به ازای هر اتم وجود داشته باشد، صرفه جویی حاصل از حذف تابع s اندک است. اما اگر تعداد زیادی تابع d و یا توابع با ممان زاویه ای بالاتر (همچون توابع g ، f یا h یا غیره) وجود داشته باشد، این صرفه جویی مهم خواهد شد. همچنین استفاده از مولفه های کروی، مشکلات ناشی از وابستگی خطی در مجموعه پایه های بزرگ را کاهش می دهد [۱۰].

مجموعه پایه کمینه، کمترین توابع پایه مورد نیاز را برای هر اتم در نظر می گیرد. بطور مثال برای اتم کربن، اوربیتال های $1s$ ، $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ و برای اتم هیدروژن، تنها اوربیتال $1s$ را لحاظ می کند. مجموعه پایه کمینه از اوربیتال های اتمی با اندازه ثابت استفاده می کند که به آن ها اوربیتال های نوع اسلیتر (STO) گفته می شود. مجموعه پایه STO-3G، علاوه بر مجموعه پایه کمینه، از سه تابع گاوسی آغازی در هر تابع اولیه استفاده می کند (یعنی کوچکترین مجموعه پایه ممکن نیست). یکی از شیوه های بهبود مجموعه پایه کمینه، دوبرابر کردن تمامی توابع پایه است که مجموعه های پایه نوع زتای دوتایی (DZ)^۲ را پدید می آورد. ریشه یابی عبارت زتا از عبارت نمایی در تابع پایه STO نشأت می گیرد. تابع پایه DZ از دو تابع s برای اتم هیدروژن ($1s$ و $1s'$)، چهار تابع s ($1s$ ، $1s'$ ، $2s$ و $2s'$) و دو تابع p ($2p$ و $2p'$) برای عناصر تناوب اول و شش تابع s و چهار تابع p برای عناصر تناوب دوم استفاده می کند. نوعی دیگر از DZ، تنها تعداد اوربیتال های ظرفیت را دوبرابر می کند و مجموعه های پایه ظرفیت شکافته^۳ را ایجاد می نماید. در حقیقت، دوبرابر شدن اوربیتال های درونی به ندرت اتفاق می افتد و لغت DZ برای مجموعه های پایه ظرفیت شکافته استفاده می شود (گاهی اوقات از عبارت VDZ استفاده می گردد). تابع پایه بالاتر، مجموعه پایه زتای سه تایی^۴ است که سه برابر مجموعه پایه کمینه، توابع پایه را در خود جای می دهد. بطور مثال، TZ از شش تابع s و سه تابع p برای تناوب اول استفاده می کند. همانند آنچه در DZ اعمال می شود، با صرف نظر از اوربیتال های داخلی، مجموعه پایه ظرفیت شکافته سه تایی ایجاد می گردد. مراتب بالاتر اینگونه مجموعه های پایه، زتای چهار تایی^۵ و زتای پنج تایی^۶ است که چندگانگی توابع پایه در آنها را آشکارا از عبارت آنها می توان دریافت.

1- Cartesian

2- Double Zeta (DZ)

3- Split Valence Basis Set

4- Triple Zeta (TZ)

5- Quadruple Zeta (QZ)

6- Quintuple or Pentuple Zeta (PZ or 5Z)

روش دیگر برای توسعه مجموعه پایه، افزودن تعداد توابع پایه به هر اتم می‌باشد. مجموعه‌های پایه ظرفیت شکافته، دو مقدار (یا بیشتر) تابع پایه به ازای هر اوربیتال ظرفیت دارد و برای اوربیتال‌های درونی یک تابع در نظر گرفته می‌شود. از این نوع مجموعه‌ها می‌توان، 3-21G را مثال زد که در آن برای اتم کربن، توابع 1s، 2s، 2s^{*}، 2p_x، 2p_y، 2p_z، 2p_x^{*}، 2p_y^{*} و 2p_z^{*} و برای اتم هیدروژن، توابع 1s و 1s^{*} در نظر گرفته می‌شود. مشابه این مجموعه‌ها، مجموعه پایه ظرفیت شکافته سه‌تایی از سه اندازه مختلف توابع قراردادی برای هر اوربیتال بهره می‌برد.

یکی از محدودیت‌های مجموعه‌های پایه ظرفیت شکافته، عدم تغییر شکل اوربیتال‌های در نظر گرفته شده است. مجموعه‌های پایه قطبیده^۱ با افزودن ممان زاویه‌ای بیش از میزان مورد نیاز برای حالت پایه توصیف کننده هر اتم، این محدودیت را حذف می‌نماید. از این رو، در این مجموعه‌ها، توابع d به اتم کربن، توابع f به فلزات واسطه و بعضی از آنها، توابع p را به هیدروژن می‌افزایند. دو مثال از این دست مجموعه‌ها، مجموعه پایه 6-31* یا 6-31G(d) است که تابع d را به اتم‌های سنگین اضافه می‌نماید. این مجموعه پایه در سیستم‌های با اندازه متوسط بسیار متداول است. مجموعه دیگر، 6-31G** یا 6-31G(d,p) است که علاوه بر افزودن توابع d، توابع p را نیز برای اتم‌های هیدروژن محاسبه می‌کند. امروزه توابع با ممان زاویه‌ای بالاتر به عنوان مجموعه‌های پایه قطبش پذیرتر نیز توسعه یافته و کاربردی شده‌اند. حالت دیگر توسعه مجموعه‌های پایه، توابع نفوذی^۲ هستند که در حقیقت توابع s و p گسترش یافته‌ای می‌باشند و به اوربیتال‌ها اجازه اشغال فضای بیشتری برای حرکت الکترون‌ها می‌دهند. توابع نفوذی در سیستم‌هایی که در آنها الکترون‌ها نسبتاً از هسته دور هستند (مانند آنیون‌ها، مولکول‌های دارای جفت الکترون منفرد، سیستم‌هایی با بار منفی، حالات برانگیخته، سیستم‌های با پتانسیل یونش پایین، توصیف گرهای اسیدیتیه مطلق و غیره) اهمیت زیادی دارند. علامت مشخصه بکارگیری این توابع در مجموعه‌های پایه، "+" است. به طور مثال، مجموعه‌های پایه 6-31+G و 6-31++G، مجموعه پایه 6-31G هستند که در آنها توابع نفوذی به ترتیب، به اتم‌های سنگین و اتم هیدروژن اضافه می‌گردد. مجموعه همه این توابع بیان شده به توابع پاپل معروف است. جدول ۱-۱، خلاصه‌ای از چند تابع پایه نوع پاپل^۳ را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱: ترکیب اجزاء توابع قراردادی و اولیه در چند مجموعه پایه نوع پاپل [۸]

مجموعه پایه	هیدروژن		عناصر تناوب اول		عناصر تناوب دوم	
	قراردادی	اولیه	قراردادی	اولیه	قراردادی	اولیه
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f	13s9p

مجموعه‌های پایه برای عناصری که در تناوب بالاتر از سه قرار دارند، شرایط به گونه‌ای دیگر است. برای هسته بسیار بزرگ این عناصر، الکترون‌های نزدیک هسته (داخلی) با روش تقریب بوسیله پتانسیل موثر هسته (ECP) در