



١.٧٧٧.

۸۷/۱/۱۰۵۷۶۹

۸۷/۱۱/۲

بسمه تعالی



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی نظری فرایند تاتومری و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول فورمازان

استاد راهنما:

دکتر علیرضا نوروزی

استاد مشاور:

دکتر حسین روحی

تحقیق و نگارش:

حسین ربیعی

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است.)

شهریور ۸۷

۱۰۷۷۷۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی نظری فرایند تاتومری و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول فورمازان قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو حسین ربیعی تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر علیرضا نوری تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

حسین ربیعی

این پایان نامه A واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۷/۶/۱۳۹۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه بسیار خوب به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی امضاء تاریخ

استاد راهنما: دکتر علیرضا نوری

استاد مشاور: دکتر حسین روحی

داور ۱: دکتر علی اکبر میرزایی

داور ۲: دکتر علی ابراهیمی

نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمیدرضا ساطریان



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب حسین ربیعی تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: حسین ربیعی

امضاء

تقدیم به:

پدر، مادر
همسر و فرزندم

سپاسگزاری

خداوند بزرگ را تا همیشه سپاس می گویم که الطافش همواره بر من بی پایان بوده و هست. وظیفه خود می دانم تا از زحمات و راهنمایی های استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر علیرضا نوروزی که همواره با گشاده رویی و بردباری تمام در کلیه مراحل راهنما و مشوق من بوده اند تشکر و قدردانی نمایم و با تشکر از جناب آقای دکتر حسین روحی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند. قدردانی از تمامی کسانی که در طی این دوره همواره مرا را یاری نمودند، و به خصوص، آقای محمد صادق صادقی و محمد احسان علیزاده و پویا کریمی عزیز

چکیده

در این پروژه ساختار همه هم صورت‌های ممکن ترکیب فورمازان با روش‌های HF، B3LYP و MP2 و مجموعه‌های پایه 6-31G** و 6-311++G** بهینه شده‌اند، سپس محاسبه فرکانس در روش‌ها و سطوح ذکر شده فوق برای همه هم صورت‌ها انجام شده و انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) محاسبه و تصحیح مربوط به آن در تعیین ترتیب پایداری کنفورمرها اعمال شده است.

برای رسیدن به مرتبه بالاتری از دقت در محاسبات، همه محاسبات هم صورت‌های فوق در سطوح محاسباتی G2MP2 و CBS-QB3 و G3 تکرار شده‌اند.

نتایج محاسبات فرکانس نشان می‌دهد از میان ۲۰ کنفورمر پیشنهادی فورمازان، ۱۳ هم‌صورت پایدار بوده و در بین آنها هم صورت‌های AA11 و AA12 به عنوان پایدارترین هم‌صورت‌ها شناخته می‌شوند. محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی و رزونانس در این مولکول در بالاترین سطح محاسباتی با استفاده از روش‌های گوناگون انجام شده است. سپس این نتایج با اطلاعات حاصل از آنالیز اتم‌ها در مولکول (AIM) و اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) مقایسه شده است.

۱ فصل اول طبقه بندی روشهای کوانتومی
۳ ۱-۱ روش میدان خودسازگار هارتری- فوک
۳ ۱-۱-۱ اتمهای چند الکترونی
۷ ۲-۱-۱ مولکولها
۱۲ ۱-۲-۱-۱ عناصر آرایه روتان
۱۵ ۲-۱ روشهای هارتری- فوک محدود شده (RHF) و محدود نشده (UHF)
۱۵ ۳-۱ توابع پایه
۱۷ ۴-۱ مجموعه‌های پایه گاوسی (GTO)
۱۸ ۵-۱ اوربیتالهای گاوسی منقبض (GGTO)
۱۸ ۶-۱ مجموعه‌های پایه به سبک پاپل
۱۹ ۷-۱ خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE)
۲۰ ۸-۱ همبستگی الکترونی
۲۲ ۹-۱ نظریه اختلال مولر- پلست
۲۲ ۱۰-۱ برهم‌کنش پیکربندی (CI)
۲۳ ۱۱-۱ اوربیتال اتمی طبیعی و اوربیتال پیوند طبیعی
۲۷ مراجع فصل یک
۲۸ فصل ۲ پیوند هیدروژنی
۲۹ ۱-۲ مقدمه
۲۹ ۲-۲ تعریف و تاریخچه پیوند هیدروژنی
۳۲ ۳-۲ شواهد تجربی وجود پیوند هیدروژنی
۳۲ ۴-۲ مکانیسم و شرایط حاکم بر پیوند هیدروژنی
۳۴ ۵-۲ روشهای مطالعه پیوند هیدروژنی
۳۴ ۱-۵-۲ روشهای تجربی مطالعه پیوند هیدروژنی
۳۵ ۲-۵-۲ روشهای نظری مطالعه پیوند هیدروژنی
۳۵ ۶-۲ طبقه بندی پیوند هیدروژنی
۳۶ ۱-۶-۲ طبقه بندی پیوند هیدروژنی براساس تعداد مولکولهای درگیر در پیوند
۳۷ ۲-۶-۲ طبقه بندی پیوند هیدروژنی براساس پارامترهای مرتبط با قدرت
۳۸ ۳-۶-۲ طبقه بندی پیوند هیدروژنی برحسب نوع تابع پتانسیل
۴۱ ۷-۲ روشهای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی
۴۱ ۱-۷-۲ روشهای تجربی محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی
۴۱ - استفاده از پارامترهای ساختمانی جهت سنجش قدرت پیوند هیدروژنی
۴۲ - استفاده از روشهای طیف سنجی در سنجش قدرت پیوند
۴۲ - سنجش قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ترمودینامیکی
۴۳ ۲-۷-۲ روشهای نظری و محاسباتی برای اندازه گیری قدرت HB
۴۴ - روش شوستر
۴۴ - روش بومه

۴۵	- روش کنفورم‌های وابسته
۴۷	مراجع فصل ۲
۴۸	فصل ۳ بررسی فورمازان و عوامل موثر بر پایداری هم صورتهای آن
۴۹	۱-۳ مقدمه
۴۹	۱-۱-۳ نامگذاری
۵۰	۲-۱-۳ روش های تهیه
۵۰	۳-۱-۳ خواص فیزیکی و شیمیایی فورمازان ها
۵۱	الف) اکسایش
۵۱	ب) کاهش
۵۲	ج) آسیل دار شدن
۵۲	د) واکنش با اسید ها
۵۲	ه) واکنش با باز ها
۵۳	۴-۱-۳ کاربرد فورمازان ها
۵۳	الف) کاربرد در رنگ رزی
۵۳	ب) کاربرد در واکنش های شیمیایی
۵۵	۲-۳ فورمازان و تعادلات تاتومری در این مولکول
۵۹	۳-۳ اهداف پروژه
۶۰	۴-۳ روشهای محاسباتی
۶۱	۵-۳ بررسی و تحلیل نتایج
۶۶	۶-۳ فرم های دای آزن فورمازان
۶۶	۱-۶-۳ انرژی و ترتیب پایداری
۷۱	۲-۶-۳ تحلیل ترتیب پایداریها
۷۲	۷-۳ فرم های آمین آزن فورمازان
۷۲	۱-۷-۳ انرژی و ترتیب پایداری
۷۵	۲-۷-۳ تحلیل مقادیر انرژی و ترتیب پایداری ها
۷۸	۳-۷-۳ تحلیل نظم های انرژی در خانواده آمین آزن
۸۰	۸-۳ پیوند هیدروژنی
۸۱	۹-۳ بررسی پیوند هیدروژنی در زیر مجموعه آمین آزن
۸۲	۱-۹-۳ محاسبات نظریه اتم در مولکول (AIM)
۸۳	۲-۹-۳ تخمین قدرت پیوند هیدروژنی در هم صورت AII
۸۷	۱- روش میانگین
۸۵	۲- روش تفکیک پیوند
۸۷	۳- روش هم صورت های وابسته
۸۹	۳-۹-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختمانی
۹۱	۴-۹-۳ بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از تحلیل NBO
۹۴	۱۰-۳ بررسی پیوند هیدروژنی در زیر مجموعه دای آزن
۹۴	۱-۱۰-۳ تخمین انرژی پیوند هیدروژنی با استفاده از روش شوستر

۹۷	۲-۱۰-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختمانی.....
۹۸	۳-۱۰-۳ بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از تغییرات فرکانس ارتعاشی N-H.....
۹۹	۴-۱۰-۳ بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از تحلیل AIM.....
۱۰۰	۵-۱۰-۳ بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از تحلیل NBO.....
۱۰۳	۱۱-۳ عدم استقرار الکترونیهای π
۱۰۴	۱-۱۱-۳ ارزیابی انرژی رزونانس در هم صورتهای مختلف فورمازان.....
۱۰۷	۲-۱۱-۳ تخمین بزرگی اثرات رزونانس با استفاده از پارامترهای ساختمانی.....
۱۰۹	۳-۱۱-۳ استفاده از AIM جهت برآورد میزان عدم استقرار.....
۱۱۳	۴-۱۱-۳ استفاده از محاسبات NBO جهت برآورد مقدار رزونانس.....

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳۱	جدول ۱-۲. معروفترین گروههای دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی
۳۳	جدول ۲-۲ فاصله A...B در برخی از ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی
۳۴	جدول ۳-۲ معروف ترین روشهای طیف سنجی قابل استفاده در مطالعه پیوند هیدروژنی
۳۷	جدول ۴-۲ برخی از مشخصات پیوند های هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف
۵۷	جدول ۱-۳ پارامترهای ساختاری دو تاتومر آمین آزن، دای آزن و حد واسط کلاسیک آنها
۵۸	جدول ۲-۳ پارامترهای ساختاری هم صورت AA11 و حد واسط کلاسیکی (TS)
۶۲	جدول ۳-۳ هم صورت های دارای فرکانس منفی
۶۴	جدول ۴-۳ انرژی نسبی کلیه هم صورتهای پایدار فورمازان در روش ها و توابع پایه مختلف
۶۴	جدول ۵-۳ میانگین انرژی نسبی هر دسته از هم صورتهای فورمازان
۶۵	جدول ۶-۳ اختلاف انرژی نسبی بین هر دسته از هم صورتهای فورمازان
۶۷	جدول ۷-۳ انرژی نسبی هم صورت های دای آزن در روشها و توابع مختلف
۶۷	جدول ۸-۳ انرژی نسبی هم صورت های دای آزن در روشهای پیچیده
۶۸	جدول ۹-۳ دامنه تغییرات انرژی هم صورت های دای آزن در سطوح مختلف
۷۰	جدول ۱۰-۳ اختلاف انرژی بین فرمهای دای آزن در حالات مسطح و غیر مسطح
۷۳	جدول ۱۱-۳ انرژی نسبی هم صورت های آمین آزن (AA) در روشها و توابع مختلف
۷۴	جدول ۱۲-۳ ترتیب پایداری هم صورتهای آمین آزن در سطوح مختلف
۷۴	جدول ۱۳-۳ انرژی نسبی هم صورت های آمین آزن در روشهای پیچیده
۷۴	جدول ۱۴-۳ ترتیب پایداری هم صورت های آمین آزن در روشهای پیچیده
۷۶	جدول ۱۵-۳ گستره توزیع انرژی هم صورت های آمین آزن در روش های مختلف
۷۷	جدول ۱۶-۳ گستره توزیع انرژی هم صورت های آمین آزن در روش های پیچیده
۸۴	جدول ۱۷-۳ انرژی هم صورت های خانواده آمین آزن و انرژی پیوند هیدروژنی در ساختار AA11
۸۴	جدول ۱۸-۳ انرژی هم صورت های خانواده آمین آزن و انرژی پیوند هیدروژنی در ساختار AA11
	در روش های پیچیده
۸۸	جدول ۱۹-۳ انرژیهای پیوند هیدروژنی به دست آمده از روش کنفورهای وابسته
۸۹	جدول ۲۰-۳ طول پیوندهای متعلق به هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی

۹۱	جدول ۳-۲۱ اطلاعات مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی برای فرمهای دارای پیوند هیدروژنی
۹۲	جدول ۳-۲۲ انرژی انتقالات الکترونی در هم صورت AA23
۹۳	جدول ۳-۲۳ انتقالات الکترونی مربوط به نیتروژن در گیر در پیوند هیدروژنی
۹۵	جدول ۳-۲۴ مقادیر انرژی نسبی دو هم صورت دارای پیوند هیدروژنی و مراجع آنها به همراه انرژی پیوند هیدروژنی در روش ها و با مجموعه پایه های مختلف
۹۷	جدول ۳-۲۵ طول پیوندهای متعلق به DA12 و DA22 بر حسب آنگستروم
۹۷	جدول ۳-۲۶ طول پیوندهای متعلق به DA32 و DA13 بر حسب آنگستروم
۹۸	جدول ۳-۲۷ تغییرات v_{NH} ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی در هم صورت های DA12 و DA32 و هم صورت های باز آنها
۹۹	جدول ۳-۲۸ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت های دارای پیوند هیدروژنی
۱۰۰	جدول ۳-۲۹ نتایج NBO مربوط به پیوند هیدروژنی ، برای هم صورت های DA12 ، DA32 و هم صورت های باز آنها
۱۰۵	جدول ۳-۳۰ میانگین انرژی های قابل انتظار و واقعی در هم صورتهای مختلف AA و DA
۱۰۷	جدول ۳-۳۱ پارامترهای جیلی برای هم صورت های AA فورمازان
۱۱۰	جدول ۳-۳۲ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA11
۱۱۰	جدول ۳-۳۳ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA12
۱۱۰	جدول ۳-۳۴ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA13
۱۱۰	جدول ۳-۳۵ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA14
۱۱۱	جدول ۳-۳۶ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA21
۱۱۱	جدول ۳-۳۷ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA22
۱۱۱	جدول ۳-۳۸ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA23
۱۱۱	جدول ۳-۳۹ مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ متعلق به نقاط بحرانی پیوند درهم صورت AA24
۱۱۳	جدول ۳-۴۰ انتقالات بار متناظر با رزونانس در هم صورت های آمین آزن فورمازان

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳۱	شکل ۱-۲ عمومی ترین آرایش های پیوند هیدروژنی
۳۷	شکل ۲-۲ مقایسه انواع پیوند هیدروژنی بین مولکولی (a) درون مولکولی (b) کیلیتی (c)
۳۹	شکل ۲-۳ اثر میدان الکتریکی گروه B بر تابع انرژی پتانسیل پیوند A-H ، تابع انرژی پتانسیل برای پیوند A-H قبل از تشکیل پیوند هیدروژنی، تابع انرژی پتانسیل سیستم A-H...B
۳۹	شکل ۲-۴ انواع اصلی منحنی های پتانسیلی حاکم بر پیوند هیدروژنی
۴۵	شکل ۵-۲ روتامرهای وابسته مالونالدئید و تبدیل آنها به یکدیگر
۵۵	شکل ۳-۱ تاتومر های سه گانه فورمازان
۵۶	شکل ۳-۲ تعادلات تاتومری در مولکول فورمازان
۵۶	شکل ۳-۳ نمودار تغییرات انرژی تعادلات تاتومری در مولکول فورمازان
۵۸	شکل ۳-۴ نمودار تغییرات انرژی مربوط به تبادل پروتون بین دو موقعیت تعادلی

- شکل ۳-۵ هم صورت های مختلف فورمازان ۶۱
- شکل ۳-۶ ساختارهای بهینه شده هم صورت های پایدار خانواده دای آزن مولکول فورمازان ۶۶
- شکل ۳-۷ چاه انرژی پتانسیل و انرژی نقطه صفر ۶۸
- شکل ۳-۸ ساختارهای بهینه شده هم صورت های آمین آزن مولکول فورمازان ۷۲
- شکل ۳-۹ ساختارهای بهینه شده هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی خانواده آمین آزن ۸۱
- شکل ۳-۱۰ ساختارهای AIM هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی خانواده آمین آزن ۸۲
- شکل ۳-۱۱ ساختار هم صورت AA11 و ساختار تفکیک شده مربوطه ۸۵
- شکل ۳-۱۲ ساختار مرجع AA13 و ساختار تفکیک شده مربوطه ۸۶
- شکل ۳-۱۳ مربع ترمودینامیکی هم صورت های وابسته فورمازان ۸۸
- شکل ۳-۱۴ ساختارهای اولیه دو هم صورت مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی خانواده دای آزن ۹۴
- شکل ۳-۱۵ ساختار اولیه هم صورت های مرجع فاقد پیوند هیدروژنی ۹۴
- شکل ۳-۱۶ ساختار بهینه شده هم صورت DA12 و هم صورت مرجع آن ۹۶
- شکل ۳-۱۷ ساختارهای AIM هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی خانواده دای آزن ۹۹
- شکل ۳-۱۸ انرژی متناظر با عدم استقرار الکترونی در هم صورت های فورمازان ۱۰۶
- شکل ۳-۱۹ تصاویر فرمهای مرجع بدون عدم استقرار الکترونی ۱۱۲

فصل ۱

طبقه بندی روشهای کوانتومی

تغییرات شگرفی که در اوائل قرن بیستم در فیزیک روی داد، اساس نظریه‌های شیمی را دگرگون نمود و در کنار شیمی کلاسیک، شاخه‌ای جدید از علم شیمی به نام شیمی کوانتومی ایجاد کرد. وظیفه شیمی کوانتومی، بررسی مسائل و پدیده‌های شیمیایی و بیان کوانتومی آنهاست. در واقع شیمی کوانتومی، با به خدمت گرفتن مکانیک کوانتومی در صدد پاسخگویی به مسائل و مشکلات علم شیمی است.

فرمول بندی‌های بسیار متفاوتی از مکانیک کوانتومی وجود دارد. از جمله می‌توان به فرمول بندی‌های معادله موجی شرودینگر^۱، محاسبات ماتریسی هایزنبرگ^۲، و جبر برداری دیراک^۳ - جوردن^۴ اشاره کرد. اما در میان روشهای فوق، معادله موجی شرودینگر در علم شیمی طرفداران بیشتری دارد. بدین ترتیب در اکثر مسائل شیمی سعی در به دست آوردن هامیلتونی واقعی و در نهایت حل صریح معادله شرودینگر می‌شود.

در مولکولهای چند اتمی، برای تعیین تابع موج الکترونی واقعی از روش MO استفاده می‌شود. وجود چند هسته باعث افزایش حجم و سختی محاسبات کامپیوتری نسبت به مولکولهای دو اتمی می‌شود. به علاوه، تابع موج الکترونی مولکولهای دو اتمی فقط تابعی از یک پارامتر میباشد (فاصله بین دو هسته) در حالیکه تابع موج الکترونی در مولکولهای چند اتمی تابعی از چند پارامتر است (طول پیوندها، زوایای پیوندی و زوایای دو وجهی^۵ مربوط به چرخش حول پیوند ساده). به مجموعه این زوایا صورتبندی اطلاق می‌شود [۱]. روش نظری برای مولکولهای چند اتمی مستلزم محاسبه تابع موج الکترونی در گستره‌ای از پارامترها است به طوری که انرژی الکترونی سیستم کمینه شود. به طور کلی روشهای کوانتومی را به دو دسته عمده تقسیم می‌کنند:

(۱) روشهای از اساس^۶

(۲) روشهای نیمه تجربی^۷

در روش از اساس، بدون هیچگونه اطلاعات تجربی معادله شرودینگر حل می‌شود (فقط از ساختار هندسی مولکول استفاده می‌شود). در اینجا هیچگونه تقریبی اعمال نمی‌شود. نتیجه کلی این محاسبات، حل معادله شرودینگر است. اساس این روشها بسط تابع موج بر حسب سری تیلور^۸ می‌باشد. با انتخاب پارامترهای کافی،

-
- 1- Schrodinger
 - 2- Heisenberg
 - 3- Dirac
 - 4- Jourdan
 - 5- dihedral angle
 - 6- ab initio
 - 7- semiempirical
 - 8- Taylor series

می‌توان به نتایج واقعی نزدیکتر شد. غالباً تقریب‌هایی که دقت محاسبات را محدود می‌کند، هنگام انتخاب مجموعه پایه وارد می‌شوند.

در روش‌های نیمه تجربی از هامیلتونی ساده‌تری نسبت به هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود و پارامترهایی که مقادیر آنها از تجربه و یا روش‌های از اساس به دست می‌آید، نیز وارد می‌شود. روش اوربیتال مولکولی هوکل^۱ ساده‌ترین روش نیمه تجربی است که برای هیدروکربن‌های مزدوج به کار می‌رود. در این روش از هامیلتونی تک الکترونی و این فرض که انتگرال‌های پیوندی مقادیری قابل تعدیل می‌باشند، استفاده می‌شود.

از عبارت "از اساس" نمی‌توان صحت کامل این روش‌ها را برداشت نمود. مثلاً در یک محاسبه از اساس، Ψ حاصلضرب ضد متقارن اسپین- اوربیتال‌های تک الکترونی انتخاب می‌شود و مجموعه پایه محدود (و بنابراین ناقص) نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در همه روش‌های محاسباتی از تقریب میدان خودسازگار هارتری- فوک (SCF)^۲ استفاده می‌شود. در محاسبات اوربیتال مولکولی SCF کامل، ارزیابی تقریباً $b^4/8$ انتگرال دو الکترونی (rs|tu) روی b مجموعه پایه، بسیار وقت گیر می‌باشد و بنابراین بیشترین وقت محاسبه را به خود اختصاص می‌دهد. به عنوان مثال، برای مولکول کوچک C_2H_6 با مجموعه پایه $6-31G^{**}$ ($b = 6.0$)، 1620000 انتگرال دو الکترونی باید ارزیابی شود. لذا دانشمندان به فکر توسعه روش‌هایی افتادند که علاوه بر کوتاهتر بودن زمان محاسبات، از دقت قابل قبولی برخوردار باشند. روش‌های نیمه تجربی، از نظر کوتاهی زمان محاسبه، برتری قابل توجهی نسبت به روش‌های از اساس دارند. برای همه روش‌های نیمه تجربی مدت زمان محاسبات کامپیوتری تقریباً یکسان است. برای مولکول‌های بزرگتر، برتری زمانی برای روش‌های نیمه تجربی چشمگیرتر می‌شود. لذا برای مولکول‌های بزرگتر روش‌های نیمه تجربی به دلیل سرعت بیشتر مناسب‌ترند. با این حال، نتایج روش‌های از اساس با یک مجموعه پایه مناسب، قابل اعتمادتر از روش‌های نیمه تجربی است.

۱-۱ روش میدان خودسازگار هارتری- فوک

۱-۱-۱ اتم‌های چند الکترونی

روش میدان خودسازگار هارتری : همه خواص مولکولی با حل معادله شرودینگر، قابل محاسبه است. معادله شرودینگر برای اتم یک الکترونی دقیقاً قابل حل است. معادله به علت دشواری‌های زیادی که در حل معادله

1- Huckel molecular orbital

2- Hartree-Fock self-consistent-field

شرویدینگر مولکولی وجود دارد، باید تقریبهایی را وارد کرد. تا سال ۱۹۶۰، سطح تقریبها به میزانی بود که محاسبات تنها منجر به اطلاعات کیفی، و نه کمی، می‌شد. از آن به بعد با ظهور کامپیوترهای پیشرفته تر، محاسبه توابع موج مولکولی تا به آن حد دقیق شده است که اطلاعات کمی قابل اعتمادی برای موارد بسیاری به دست آمده است [۱]. عملگر هامیلتونی برای n الکترونی به صورت زیر است:

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

که $e'^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$ و m_e ، Z ، e ، r_i و r_{ij} به ترتیب جرم الکترون، بار هسته، بار الکترون، فاصله الکترون i از هسته و فاصله الکترون‌های i و j می‌باشند. این عبارت با استفاده از تقریب بورن-اپنهايمر^۱ (و فرض نقطه جرمی سنگین برای هسته) به دست آمده است.

معادله شرویدینگر مربوط به اتم فوق، به علت وجود جملات دافعه بین الکترونی e'^2/r_{ij} ، قابل جداسازی نیست. اگر از عبارت دافعه بین الکترونی e'^2/r_{ij} صرف نظر شود، یک تابع موج مرتبه صفر به دست می‌آید. در اینصورت معادله شرویدینگر به حاصلضرب n معادله تک الکترونی شبه هیدروژنی تبدیل می‌شود. بنابراین تابع موج مرتبه صفر به صورت حاصلضرب n اوربیتال شبه هیدروژنی (تک الکترونی) در می‌آید:

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2-1)$$

که در آن اوربیتالهای شبه هیدروژنی عبارتند از:

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3-1)$$

برای حالت پایه اتم، مطابق اصل طرد پاولی، باید دو الکترون با اسپین‌های مخالف برای هر یک از پایین‌ترین اوربیتالها منظور شود تا بدین ترتیب پیکر بندی الکترونی حالت پایه تکمیل شود.

هر چند که تابع موج تقریبی فوق (۳-۱) به صورت کیفی قابل استفاده است ولی از لحاظ کمی دقت لازم را ندارد، چون در همه اوربیتالها از بار کامل هسته (Z) استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان با استفاده از اعداد اتمی مؤثر، بهبود قابل ملاحظه‌ای ایجاد کرد. معذالک هنوز تا نیل به یک تابع موج دقیق فاصله زیادی در بین است. کار بعدی استفاده از یک تابع وردشی^۲ به شکل (۲-۱) ولی بدون محدودیت مربوط به اوربیتالهای شبه هیدروژنی و یا هر شکل دیگری است. بنابراین، تابع زیر انتخاب می‌شود:

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (4-1)$$

1- Born-Oppenheimer approximation

2- variational function

توابع g_1, g_2, \dots, g_n طوری انتخاب می‌شوند که انتگرال وردشی $\int \varphi^* \hat{H} \varphi dt / \int \varphi^* \varphi dt$ کمینه شود. به این منظور توابع g_i باید تغییر داده شود. بعد از پیدا کردن بهترین توابع ممکن برای g_i ، هنوز معادله (۱-۴) یک تابع موج تقریبی خواهد بود، چون معادله شرودینگر چند الکترونی قابل جداسازی نیست و توابع موج واقعی را نمی‌توان به صورت حاصلضرب n تابع تک الکترونی نوشت.

در مورد یک اتم چند الکترونی، پیدا کردن بهترین تابع موج تقریبی از نوع (۴-۱) یک محاسبه ریاضی پیچیده است. برای اینکه مسأله تا حدی ساده‌تر شود، بهترین اوربیتالهای تقریبی ممکن اوربیتالهایی در نظر گرفته می‌شود که حاصلضربی از یک عامل شعاعی و یک هماهنگ کروی باشند.

$$g_i = h_i(r_i) Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i) \quad (۵-۱)$$

این نوع تقریب معمولاً در حوزه های محاسبات اتمی، انجام می‌شود. روش محاسبه g_i های مذکور در سال ۱۹۲۸ توسط هارتری ارائه و به روش میدان خودسازگار هارتری (SCF) معروف شد. در سال ۱۹۳۰ فوک و اسلیتر^۱ اثبات کردند که روش هارتری منجر به مناسب‌ترین تابع وردشی ممکن از نوع (۴-۱) می‌شود. در این روش تابع موج و انرژی توسط روش تکرار حل می‌شود [۱]. ابتدا انرژی پتانسیل تعیین و در معادله شرودینگر تک الکترونی (۶-۱) قرار داده می‌شود. سپس این معادله برای بدست آوردن $t_1(1)$ که یک اوربیتال اصلاح شده است، حل می‌شود.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_i(r_i) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (۶-۱)$$

روش میدان خود سازگار هارتری-فوک: اگر چه در تابع موج هارتری با قرار گرفتن حداکثر دو الکترون در هر اوربیتال فضایی، اسپین و اصل پاولی مد نظر قرار گرفته، اما هر تابع موج تقریبی صحیح، باید به طور صریح شامل اسپین بوده و نسبت به تعویض الکترون‌ها نامتقارن باشد. بنابراین به جای اوربیتالهای فضایی باید از اسپین- اوربیتالها استفاده شود و یک ترکیب خطی نامتقارن از حاصلضرب اسپین- اوربیتالها انتخاب شود. این موضوع در سال ۱۹۳۰ مورد توجه فوک (و اسلیتر) قرار گرفت. از اینرو یک محاسبه SCF که در آن اسپین- اوربیتالهای پادمتقارن مورد استفاده قرار می‌گیرد، محاسبه هارتری- فوک نامیده می‌شود. شکل کلی معادلات دیفرانسیلی برای پیدا کردن اوربیتالهای هارتری- فوک همانند معادله (۷-۱) است [۱].

$$\hat{F}_i u_i = \varepsilon_i u_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (۷-۱)$$

u_i اسپین- اوربیتال i ام است، عملگر \hat{F} ، عملگر فوک (یا هارتزی- فوک) نامیده می‌شود و مقدار ویژه ε_i انرژی اسپین- اوربیتال i ام است. معادلات عملگر هارتزی- فوک \hat{F} در مقایسه با هامیلتونی مؤثر هارتزی در (۶-۱) که داخل کروشه داده شده است عبارتهای اضافی دارد. قبلاً، اوربیتالهای هارتزی- فوک به طور عددی محاسبه می‌شدند، و نتایج به صورت جدولی از مقادیر u_i در نقاط مختلف فضا نشان داده می‌شد. روتان^۱ در سال ۱۹۵۱ نشان داد که مناسبترین طریق برای نشان دادن اوربیتالهای هارتزی- فوک، استفاده از ترکیبهای خطی مجموعه‌ای از توابع، به نام توابع پایه است. مجموعه‌ای از توابع در صورتی یک مجموعه کامل است که بتوان هر تابع خوش رفتار را به صورت یک ترکیب خطی از عضوهای آن مجموعه نوشت. اگر توابع g_1, g_2, g_3, \dots یک مجموعه کامل تشکیل دهند، آنگاه هر تابع خوش رفتار Φ را می‌توان به صورت $\Phi = \sum_k c_k g_k$ بیان کرد، که در آن مقادیر c_k ثابت‌هایی هستند که به نوع تابع Φ بستگی دارند. برای آنکه مجموعه کامل باشد بینهایت تابع g_i لازم است (اما هر مجموعه که شامل بینهایت تابع باشد الزاماً کامل نیست). توابع پایه g_k که برای نشان دادن اوربیتالهای هارتزی- فوک u_i به کار می‌روند باید یک مجموعه کامل باشند. بنابراین:

$$u_i = \sum_k b_k g_k \quad (۸-۱)$$

هر اوربیتال u_i برحسب مجموعه توابع پایه g_k و ضرایب b_k مشخص می‌شود. روتان نشان داد که چگونه می‌توان b_k هایی را که منجر به بهترین اوربیتالهای ممکن می‌شوند، محاسبه کرد. یک مجموعه کامل از توابع پایه که معمولاً در محاسبات اتمی هارتزی- فوک به کار می‌رود، مجموعه اوربیتالهای نوع اسلیتر (STO)^۲ می‌باشد که شکل بهنجار شده آن به صورت زیر است:

$$\frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-l} e^{-\xi r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (۹-۱)$$

مجموعه‌ای از چنین توابعی، که در آنها l ، n و m فقط اعداد صحیح، ولی ξ کلیه مقادیر مثبت ممکن را به خود می‌گیرد، یک سری کامل را به وجود می‌آورند. پارامتر ξ نمای اوربیتال نامیده می‌شود. برای نمایش دقیق اوربیتالهای هارتزی- فوک، باید تعداد بینهایت اوربیتال اسلیتر منظور گردد. ولی در عمل انتخاب عاقلانه فقط چند اوربیتال اسلیتر، کافی است [۲].

1- Roothan
2- Slater-type orbital

۱-۱-۲ مولکولها

یکی از پیشرفتهای بسیار مهم که در شیمی کوانتومی رخ داده محاسبه توابع موج دقیق میدان خودسازگار برای بسیاری از مولکولهای دو و چند اتمی است. اساساً اصول محاسبات SCF مولکولی مشابه محاسبات SCF اتمی است. در اینجا برای سادگی آرایشهای زیر لایه بسته در نظر گرفته می‌شود. برای زیر لایه‌های باز فرمولها پیچیده‌تر است.

تابع موج هارتری- فوک مولکولی به صورت یک حاصلضرب پادمتقارن (دترمینان اسلیتر) از اسپین- اوربیتالها نوشته می‌شود که در آن هر اسپین- اوربیتال حاصلضرب یک اوربیتال فضایی ϕ_i و یک تابع اسپین (α یا β) است.

عبارت انرژی الکترونی مولکولی هارتری- فوک E_{HF} توسط قضیه وردشی به صورت $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$ داده می‌شود که در آن D تابع موج هارتری- فوک (دترمینان اسلیتر) است و

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad \text{و} \quad V_{NN}$$

و $V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}}$ داده می‌شود. چون V_{NN} شامل مختصات الکترونی نیست و D بهنجار است

می‌توان نوشت $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. عملگر \hat{H}_{el} مجموع عملگرهای دو الکترونی g_{ij} است؛ پس $\hat{H}_{el} = \sum_i f_i + \sum_i \sum_{i>j} g_{ij}$ که در آن $f_i = -(1/2) \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha}$ و $g_{ij} = 1/r_{ij}$ می‌-

باشد. هامیلتونی \hat{H}_{el} مشابه هامیلتونی \hat{H} برای اتمها است با این تفاوت که در f_i ، $\sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha}$

$$E = \langle D | \hat{H} | D \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i(1) | \hat{f}_i | \phi_i(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{i=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

را برای به دست آوردن $\langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle$ مورد استفاده قرار داد. پس انرژی هارتری- فوک برای یک مولکول دو

اتمی یا چند اتمی که فقط شامل زیر لایه بسته است به صورت زیر می‌باشد:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (10-1)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}_{(i)}^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a Z_a / r_{1a} | \phi_i(1) \rangle \quad (11-1)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (12-1)$$

در اینجا علامت عملگر یک الکترونی از f_i به \hat{H}_i^{core} تغییر کرده است. در هامیلتونی تک الکترونی \hat{H}_i^{core} از $n/2$ برهمکنش الکترون i با الکترونهاى دیگر صرف نظر شده است. جمع‌بندی بر روی i و j ، جمع بر روی $n/2$ اوربیتالهای فضایی اشغال شده ϕ_i از مولکول n الکترونی می‌باشد. در انتگرالهای کولن J_{ij} و انتگرالهای تعویض K_{ij} ، انتگرال‌گیری روی مختصات فضایی الکترونهاى ۱ و ۲ انجام می‌گیرد.

در روش هارتری-فوک پیدا کردن اوربیتالهای ϕ_i که انتگرال وردشی E_{HF} را کمینه می‌کنند مورد نظر است. اوربیتالهای مولکولی بهنجار در نظر گرفته می‌شود ($\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$). همچنین برای سهولت در انجام

$$\langle \phi_i(I) | \phi_j(I) \rangle = 0 \quad i \neq j$$
 محاسبات، اوربیتالهای مولکولی متعامد انتخاب می‌شوند

اگر محدودیت متعامد بودن حذف شود انرژی پایین‌تری به دست نمی‌آید. تابع موج پادمتقارن زیرلایه بسته یک دترمینان اسلیتر است و می‌توان با استفاده از خواص دترمینانها نشان داد که یک دترمینان اسلیتر از اوربیتالهای غیر متعامد معادل با یک دترمینان اسلیتر از اوربیتالهایی است که توسط روش اشمیت^۱ یا سایر روشها متعامد شده‌اند. در حقیقت نیاز به پادمتقارن بودن، غیر متعامد بودن را از اوربیتالها حذف می‌کند.

استنتاج معادله‌ای که توسط آن های بهنجار کمینه کننده E_{HF} به دست می‌آید، پیچیده است و حذف می‌شود [۳]. می‌توان نشان داد که اوربیتالهای مولکولی هارتری-فوک متعامد زیر لایه بسته از رابطه زیر پیروی می‌کنند:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (13-1)$$

ε_i انرژی اوربیتال i ام است و عملگر هارتری-فوک (بر حسب واحد اتمی) به صورت زیر می‌باشد:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (14-1)$$

$$\hat{H}_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad (15-1)$$

اینجا عملگر کولن J_j و عملگر تعویض K_j توسط روابط زیر تعریف می‌شود:

$$J_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (16-1)$$