

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

مدل سازی پتانسیل بین مولکولی دایمر CS₂ – CS₂ با استفاده از

روش های الگوریتم ژنتیک و عصبی فازی

مؤلف:

مریم زابلی

استاد راهنما:

دکتر مریم دهستانی

استاد مشاور:

دکتر مهدی افتخاری

بهمن ماه ۱۳۹۰



این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

گروه شیمی
دانشکده علوم
دانشگاه شهیدباهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچ گونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته
نمی شود.

دانشجو: خانم مریم زابلی

استاد راهنما : خانم دکتر مریم دهستانی

استاد مشاور: آقای دکتر مهدی افتخاری

داور ۱: آقای دکتر سید محمد علی حسینی

داور ۲: آقای دکتر وحید صاحب

نماینده تحصیلات تکمیلی: خانم دکتر خالقی

حق چاپ محفوظ و متعلق به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

تقدیم به:

ساحت مقدس منجی عالم بشریت، حضرت بقیه الله اعظم، صاحب الزمان (ع).

تقدیم به:

آغوش های گرمی که از طلوع کودکی تا استوای آفتاب جوانی مهمان گرمای
وجودشان بوده ام و قدم های استواری که در این مسیر گام به گام همراه من بوده اند
پدرم، مادرم، برادران و خواهران مهربانم....

تقدیر و تشکر:

بهترین سپاس هایم را که برایم مقدر است، نثار خداوند علم و قلم می نمایم و خاضعانه سر بر آستانش می سایم که در های بستهء کسب علم را، ناباورانه بر من گشود و دلم را با کسب گوهرهایی از دریای علم و معرفتش روشنی و وسعت بخشید و خالصانه ترین دروهایم را به خاندان عظیم الشان نبوت و امامت، تقدیم می نمایم که گذر از تنگناها و گرفتاریها، بدون استمداد از آن بزرگان، برایم میسر نبود.

بر خود لازم می دانم از زحمات استاد گرانقدرم، سرکار خانم دکتر مریم دهستانی که در تمام مراحل انجام این پایان نامه روشنگر راهم بودند و همواره از الطاف و مراحم ایشان بهره جسته ام تشکر نمایم.

از استاد مشاور بزرگوار، جناب آقای دکتر مهدی افتخاری که در جهت راهنمایی این پژوهش زحمات فراوانی را متحمل شدند، صمیمانه قدردانی می نمایم.

و با تشکر از جناب آقای دکتر سید محمد علی حسینی و جناب آقای دکتر وحید صاحب که زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفته و دلسوزانه و با حسن دقت و ظرافت، بنده را در تصحیح و رفع نقوص آن یاری نموده اند.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم، برادران و خواهران گرامی ام که همیشه مشوق بنده در ادامه تحصیل بودند و شرایط مناسبی را در این زمینه فراهم نمودند تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده:

بر هم کنش ضعیف بین مولکول ها و اتم ها نقش مهمی را در پدیده های فیزیکی و شیمیایی ایفا می کند. امروزه با گسترش کامپیوترها، امکان محاسبه پتانسیل های بین مولکولی دقیق از محاسبات ساختار الکترونی آغازین امکان پذیر است.

در این کار تحقیقاتی، از نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی (SAPT) برای محاسبه انرژی های بر هم کنش بین دایمر CS_2 استفاده شده است و محاسبات با استفاده از نرم افزار SAPT۲۰۰۸ انجام شده است.

همه داده ها توسط روش الگوریتم ترکیبی ژنتیک و روش فازی-عصبی برازش شده است. دو مدل برای سطح انرژی پتانسیل $CS_2 - CS_2$ ارائه و مقادیر پارامترهای عمق چاه پتانسیل (ϵ)، فاصله بین مونومرها که در آن پتانسیل برهم کنش ناپدید می شود (σ)، و موقعیت چاه پتانسیل (R_m) محاسبه شده است. ضرایب دوم ویریا محاسبه شده از سطوح انرژی پتانسیل با مقادیر تجربی مقایسه شده اند و این مقایسه توافق خوبی را با نتایج تجربی نشان می دهد.

کلید واژه: نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی، سطح انرژی پتانسیل، منطق عصبی- فازی، الگوریتم ژنتیک

فهرست مطالب

فصل اول: مروری بر برهم کنش های مولکولی

- ۱-۱-۱- مقدمه ۱
- ۲-۱- نیروهای بین مولکولی ۱
- ۳-۱- سهم نیروهای بین مولکولی ۳
- ۴-۱- پتانسیل لنارد جونز ۴
- ۵-۱- معادله ویریا ۶

فصل دوم: نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی

- ۱-۲- مقدمه ۸
- ۲-۲- نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی ۱۰
- ۱-۲-۲- تقریب قطبش پذیری ۱۰
- ۲-۲-۲- تقارن تعدیل یافته ۱۳
- ۳-۲- تفسیر فیزیکی انرژی تبادل و قطبش پذیری مرتبه پایین ۱۵
- ۱-۳-۲- انرژی الکتروستاتیک ۱۵
- ۲-۳-۲- انرژی تبادل مرتبه اول (انرژی هیتلر - لاندون) ۱۶
- ۳-۳-۲- انرژی القایی ۱۷
- ۴-۳-۲- انرژی پراکندگی ۱۹
- ۵-۳-۲- انرژی القایی - تبادل ۱۹
- ۶-۳-۲- انرژی پراکندگی تبادل ۲۰
- ۴-۲- نظریه SRS چند الکترونی ۲۰
- ۱-۴-۲- انرژی الکتروستاتیک ۲۲
- ۲-۴-۲- انرژی القایی ۲۲
- ۳-۴-۲- انرژی پراکندگی ۲۳
- ۴-۴-۲- تصحیح مرتبه اول انرژی تبادل ۲۳
- ۵-۴-۲- تصحیح مرتبه دوم انرژی تبادل ۲۴
- ۵-۲- مقایسه دید گاه SAPT با نظریه ابر مولکولی هارتری فاک ۲۴
- ۱-۵-۲- نظریه هارتری فاک ۲۴

۲۵	۲-۵-۲- نظریه MP
۲۶	۲-۶-۲- نرم افزار ۲۰۰۸ SAPT
۲۷	۲-۷-۲- استفاده از نرم افزار ۲۰۰۸ SAPT با بسته انتگرالی ۱۰۲۴ ATMOL
۲۷	۲-۸-۲- خواندن خروجی

فصل سوم: روش های هوشمند برای مدل سازی

۳۱	۳-۱- مقدمه
۳۳	۳-۲- خصوصیات الگوریتم ژنتیک
۳۳	۳-۳- زمینه های بیولوژیکی
۳۴	۳-۴- فضای جستجو
۳۴	۳-۴-۱- مقداردهی پارامترها
۳۶	۳-۴-۲- رمز گذاری کردن
۳۶	۳-۴-۳- انواع رمز گذاری
۳۶	۳-۴-۴- رمز گذاری باینری
۳۶	۳-۵- مسائل مربوط به رمز گذاری
۳۷	۳-۶- کروموزوم
۳۸	۳-۶-۱- جمعیت
۳۹	۳-۶-۲- تابع شایستگی (برازندگی)
۳۹	۳-۶-۳- عملگر تقاطعی (همبری)
۴۰	۳-۶-۴- عملگر جهش
۴۰	۳-۶-۵- عملگر انتخاب
۴۲	۳-۷- برنامه ژنتیک
۴۲	۳-۸- سیستم های فازی
۴۳	۳-۸-۱- واسط فازی ساز
۴۳	۳-۸-۲- سیستم استنتاج
۴۴	۳-۸-۳- واسط فازی زدا
۴۴	۳-۸-۴- پایگاه دانش

۴۴	۳-۹-سیستم های فازی - عصبی
۴۵	۳-۹-۱-پایه سازی شبکه های فازی - عصبی
	فصل چهارم : محاسبه پتانسیل بین مولکولی $CS_2 - CS_2$
۴۷	۴-۱-محاسبه انرژی بر هم کنش بین مولکولی $CS_2 - CS_2$
۴۷	۴-۱-۱-مقدمه
۴۸	۴-۱-۲-محاسبات SAPT
۵۳	۴-۲-مدل ارائه شده
۶۳	۴-۳-ضریب دوم ویریا
۶۵	پیوست
۶۶	نتیجه گیری
۶۹	مراجع

فصل اول

مروری بر برهم کنش های بین مولکولی

۱-۱ مقدمه

می دانیم که واحدهای سازنده ی مواد، اتم ها و مولکول ها هستند و آن چه که تعیین کننده ی خواص یک ماده است مولکول به تنهایی و عملکرد مولکول با سایر مولکول هاست. از مورد دوم تحت نام نیروهای بین مولکولی نام برده می شود که غالباً خواص فیزیکی و بسیاری از خواص شیمیایی یک ماده به نیروهای بین مولکولی آن ماده و چگونگی برهم کنش ذرات آن با یکدیگر مربوط می شود. برهم کنش یک مولکول با مولکول دیگر مهم است؛ این برهم کنش در مورد اتم-ها با یکدیگر که معمولاً منجر به تشکیل پیوند می شود مهم تر است. نظر به این که نیروهای موجود بین دو مولکول یا اتم هم از نوع جاذبه و هم از نوع دافعه می باشد و این نیروها به سایر مولکول های هم جوار نیز گسترش می یابند، به فرمول درآوردن این نیروها کار بسیار مشکلی است. از این رو با وجود فرمول های زیادی که در این مورد ارائه گردیده هیچ کدام از آنها نتوانسته است این نیروها را دقیقاً توصیف کند.

از فرمول هایی که برای توصیف این نیروها ارائه گردیده اغلب با نام توابع پتانسیلی یاد می شود. این توابع معمولاً برای بیان ساده ترین حالت ها که در آن مولکول ها کروی و غیرقطبی در نظر گرفته می شوند ارائه گردیده اند. حتی برای همین ساده ترین حالت نیز در بعضی از موارد این فرمول ها برای شرح پتانسیل های بین مولکولی عاجز هستند. علت آن را می توان به مواردی از قبیل قطبش پذیری مولکول ها، ایجاد دوقطبی های موقت، تغییر شکل مولکول از حالت کروی و همچنین ضعف فرمول نسبت داد. البته با افزودن جملاتی به توابع پتانسیلی می توان اثرات قطبی بودن و غیرکروی بودن را تا حدودی در نظر گرفت. علاوه بر این موارد حتی اگر فرمول ارائه شده از دقت بالایی برخوردار باشد، معمولاً استفاده از پارامترهایی که در تعیین آن ها عدم دقت وجود دارد مشکلاتی را در به کارگیری معادله ایجاد می کنند.

۱-۲ نیروهای بین مولکولی

وجود انواع نیروها در بین مولکول ها منشاء اندیشه درباره ی آن ها می باشد. اولین بار یونانیان حدس زده بودند که ذرات تشکیل دهنده ی یک جامد با نیرویی به یکدیگر وصل شده اند. تا اواخر دهه ۱۷۰۰ میلادی چیزی بیش از یک تصویر موهوم در مورد نیروهای بین مولکولی وجود نداشت [۱].

اولین بحث جدی در مورد نیروهای بین مولکولی در مورد پدیده‌ی موئینگی و در اوایل دهه ۱۸۰۰ شروع شد.

این پرسش‌ها مطرح بود؛ چرا آب در لوله موئینه به طرف بالا می‌خزد؟ آیا بین ذرات سازنده آب نیروی جاذبه وجود دارد؟ یا اینکه نیروها کاملاً دافعه‌اند؟ در صورتی که از نوع دافعه هستند چگونه ذرات سازنده‌ی آب در حالت مایع و جامد در کنار یکدیگر نگه داشته می‌شوند؟ از آنجایی که بالا رفتن آب در لوله موئینه به ضخامت دیواره‌های لوله موئین بستگی ندارد، منطقی است که فرض کنیم نیروها در فاصله‌های بسیار کوتاهی عمل می‌کنند یعنی اگر نیروی مولکول‌ها تا فاصله زیاد عمل می‌کرد هر چه ضخامت دیوار بیشتر می‌شد می‌بایست سرعت نفوذ آب بر روی دیوار به سمت بالا بیشتر شود.

دانشمندانی همچون لاپلاس^۱ و گوس^۲ درگیر این چنین افکاری بودند ولی تا زمانی که ماکسول^۳ در سال ۱۸۶۸ رفتار گازها را از دیدگاه نیروهای بین مولکولی بررسی کرد کسی در این مورد نظری نداد [۱].

ماکسول نظریه‌ای را که در توافق با رفتار شناخته شده‌ی گازها در آن زمان بود ارائه داد. بر طبق گفته ماکسول نیروهای بین مولکولی از نوع دافعه خالص می‌باشند. بولتزمن^۴ نشان داد که نیروی ماکسول تنها یکی از انواع نیروهای موجود بین مولکول‌ها می‌باشد. وی که مولکول‌ها را شاخص‌های خیلی پیچیده‌ای نامید، نیروهای جاذبه را غالب دانست. در سال ۱۸۷۱ تیندال^۵ نوشت که اتم‌ها دارای جاذبه دو جانبه هستند.

ساترلند^۶ از آزمایش ژول-تامسون^۷ استفاده کرده و نیروهای جاذبه را مهم دانست. واندروالس^۸ در معادله حالت گازها هم جاذبه و هم دافعه را در نظر گرفت.

^۱ -Laplace

^۲ -Guss

^۳ -Maxwell

^۴ -Boltzmann

^۵ -Tyndall

^۶ -Sutherland

^۷ -Joule-Thamson

^۸ -Van der Waals

بحث در مورد جزئیات منشاء نیروهای بین مولکولی از اوایل قرن بیستم شروع شد. دبای^۱ با این فرض که همه مولکول‌ها دارای یک ممان دو قطبی دائمی هستند، پیشرفت قابل توجهی به موضوع داد. در اواسط دهه‌ی ۱۹۲۰ مکانیک کوانتومی راه جدیدی را نشان داد که دیدگاه‌های فعلی نیز از آن ناشی شده است. در همین سال‌ها ارائه پتانسیل‌های بین مولکولی توسط دانشمندان مختلف آغاز گردید. به عنوان مثال لنارد-جونز^۲ اولین مقالات خود در این رابطه را در سال ۱۹۲۴ انتشار داد. نیروهای بین مولکولی را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: نیروهای دافعه و نیروهای جاذبه. نیروهای دافعه زمانی خود را نشان می‌دهند که مولکول‌ها کاملاً به هم نزدیک باشند و در واقع همین نیروهای دافعه هستند که شکل مولکول‌ها را تعیین می‌کنند و مشخص کننده قطرهای سخت مولکول‌ها هستند.

نیروهای جاذبه نسبت به نیروهای دافعه دامنه‌ی عمل بیشتری دارند و معمولاً زمانی که اتم‌ها از یکدیگر دور هستند، نیروهای جاذبه بیشتر خود را نشان می‌دهند. وجود نیروهای جاذبه بین اتم‌ها و مولکول‌ها باعث تشکیل پیوندهای شیمیایی، مایع و یا جامد شدن مواد می‌شود.

۱-۳ سهم نیروهای بین مولکولی

روش ساده برای بررسی برهم کنش‌های بین مولکولی، تقسیم بندی آنها به نیروهای با برد کوتاه و نیروهای با برد بلند می‌باشد. زمانی که مولکول‌ها به اندازه کافی به هم نزدیک باشند که ابرالکترونی آنها بتواند همپوشانی کند، در این حالت نیروهای با برد کوتاه که از نوع دافعه‌ای و به شدت جهت دار هستند، بوجود می‌آیند.

نیروهای با برد بلند شامل چهار نیروی الکترونی، القایی، پراکندگی و رزونانسی می‌باشند. نیروهای الکترونی در واقع همان نیروهای کولمبی بوده و بر طبق قانون کولمب قابل توصیف‌اند. نیروهای حاصل از برهم کنش دوقطبی‌ها یا چندقطبی‌های الکتریکی با یکدیگر از این نوع می‌باشند. نیروهای القایی بین دو مولکول، نتیجه القاء گشتاور در یک توزیع بار، توسط در مولکول دیگر می‌باشند. نیروهای پراکندگی بین دو مولکول غیرقطبی که برآیند اندازه حرکت زاویه‌ای در آنها صفر است بوجود می‌آیند. الکترون‌های موجود در مولکول A در هر لحظه در یک آرایشی هستند

^۱-Debye

^۲-Lennard-Jones

که یک دو قطبی موقتی را در آن ایجاد می‌کنند. این دو قطبی لحظه‌ای یک دو قطبی را در مولکول **B** القا می‌کند.

دو قطبی القا شده در **B** با دو قطبی لحظه‌ای در **A** یک نیروی جاذبه‌ای را بوجود می‌آورد که همان نیروی پراکنندگی است.

۱-۴ پتانسیل لنارد- جونز

پتانسیل لنارد- جونز که تقریباً معروف‌ترین پتانسیل بین مولکولی است برای اولین بار در سال ۱۹۲۵ میلادی توسط دانشمند انگلیسی ج. ای. جونز مطرح گردید.

این پتانسیل بعداً به نام لنارد- جونز معروف شد. وی بعد از تحقیقات و بررسی‌های زیادی که بر روی تعدادی از گازها به ویژه گازهای بی‌اثر انجام داد [۱] و همچنین با بررسی نیروهای بین مولکولی از روی تغییرات گرانشی نتایج خود را به طور خلاصه به شرح زیر بیان کرد: عمومی‌ترین روش برای بیان میدان نیروهای موجود بین دو اتم با استفاده از دو جمله است که هر دو توان‌های منفی از فاصله هستند.

یکی از این جمله‌ها مثبت است و برای بیان نیروهای دافعه به کار می‌رود و دیگری منفی است و برای بیان نیروهای جاذبه است.

این قانون را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$f = \left(\frac{\lambda_n}{r^n} \right) - \left(\frac{\lambda_m}{r^m} \right) \quad (2-1)$$

در این رابطه f نشان دهنده‌ی نیروی موجود بین دو اتم است که به اندازه‌ی r از هم فاصله دارند.

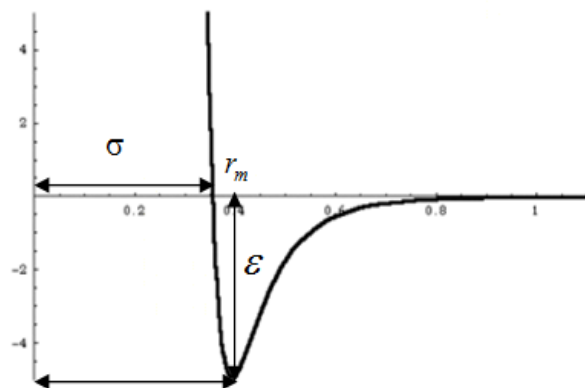
n و m دو مقدار صحیح بوده بطوریکه $n < m$ است. λ تابعی از فاصله است.

^۱ - J.E.Jones

تقریباً معروفترین انتخاب برای n و m به ترتیب ۱۲ و ۶ است. با توجه به این مقادیر از n و m معادله (۲-۱) با تغییر جزئی به صورت زیر درمی آید که به معادله پتانسیل لnard - جونز (۱۲-۶) معروف است.

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3-1)$$

در این معادله ε عمق چاه پتانسیل و σ قطر سخت ذرات مورد نظر است. نمودار این پتانسیل در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. همان طوری که در شکل نشان داده شده است، σ فاصله‌ای است که در آن $\varphi(r) = 0$ می‌باشد و r_m که به آن فاصله تعادلی گفته می‌شود، فاصله‌ای است که در آن انرژی پتانسیل دارای کمترین مقدار خودش می‌باشد. ε مینیمم انرژی پتانسیل یا عمق چاه پتانسیل است که در فاصله‌ی تعادلی وجود دارد.



شکل (۱-۱) نمودار پتانسیل لnard - جونز

ε دارای واحد انرژی است که اگر بر حسب ژول بیان شود، عدد بسیار کوچکی است. اما برای اینکه آن را در حدود اعداد بین ۱ تا ۱۰۰۰ قرار دهند، آن را بر ثابت بولتزمن^۱ تقسیم می‌کنند که با این عمل واحد آن نیز به درجه کلون تبدیل می‌شود. با توجه به اینکه انرژی پتانسیل در فاصله‌ی تعادلی، r_m دارای کمترین قطر می‌باشد، می‌توان برای بدست آوردن r_m از معادله (۳-۱) مشتق گرفت، و مشتق حاصل را مساوی با صفر قرار داد [۲].

^۱ - Boltzman Constant

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = 4\varepsilon \left[\frac{-12\sigma^{12}r^{11}}{r^{24}} + \frac{6r^5\sigma^6}{r^{12}} \right] = 4\varepsilon \left[\frac{-12\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r^7} \right] = 0 \quad (4-1)$$

$$r_m = 2^{1/6} \sigma = 1/122 \sigma \quad (5-1)$$

۵-۱ معادله ویریال

معادلاتی که برای توصیف رفتار PVT گازها نوشته می شوند را معادلات حالت می نامند. ساده ترین معادله حالت برای گاز ایده ال تعریف شده است. اما گازها تحت شرایط خاصی در فشارهای بسیار کم و دماهای بالا از خود رفتار ایده ال نشان می دهند.

معادله حالت گازهای ایده ال را به صورت زیر می توان نوشت.

$$\text{Lim } PV = nRT$$

$$\begin{aligned} P &\rightarrow 0 \\ \text{Lim } \frac{P}{P} & \\ P &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

از دو رابطه بالا می توان فهمید که در حالت ایده ال $\frac{P}{P}$ و PV مستقل از تغییر می باشند. برای رسیدن به معادله ای که حالت گاز غیر ایده ال یا همان گاز حقیقی را بیان کند، باید تغییرات $\frac{P}{P}$ و PV را نسبت به P را در نظر بگیریم در اولین تصحیح این تغییرات را به صورت خطی مطابق معادله های (۶-۱) و (۷-۱) در نظر می گیریم.

$$\text{Lim } PV = nRT(1 + BP) \quad (6-1)$$

$$\frac{P}{P} = \frac{M}{RT} (1 + BP) \quad (7-1)$$

که در آن b و b' مقادیر ثابت و تابع نوع گاز و دما می باشند. بر اساس رابطه (۷-۱) جرم مولکولی (M) از مقدار $\frac{P}{P}$ در فشار صفر، که در آن اثرات مربوط به غیر ایده ال بودن گاز در جمله b' دیگر سهمی نخواهد داشت، بدست می آید.

تجربه نشان می دهد، تغییرات PV در مقابل P بر خلاف آن چه رابطه (۶-۱) نشان می دهد، خطی نمی باشد. با افزودن جملات اضافی به این معادله رفتار گازها بهتر توجیه می شود:

$$PV = nRT [1 + B_p(T)p + C_p(T)p^2 + \dots] \quad (۸-۱)$$

معادله حالت گازهای حقیقی به صورت (۸-۱) به معادله ویریال مشهور است [۳]. $B_p(T)$ ضریب دوم ویریال است که به صورت B یا $B_2(T)$ هم نمایش داده می شود.

فصل دوم

نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی

۱-۲ مقدمه

افزایش دانش ما از پتانسیل‌های بین مولکولی اهمیت بسیار زیادی دارد. پتانسیل‌های بین مولکولی خواص گازهای غیر ایده‌آل، مایعات خالص، محلول‌ها، جامدهای مولکولی و رفتار مجموعه‌های مولکولی را در سامانه‌های زیست-محیطی تعیین می‌کنند. با آگاهی از پتانسیل‌های بین مولکولی می‌توان محدوده‌ی وسیعی از پدیده‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را مورد بررسی قرار داد. این پتانسیل‌ها، سهم پیوندهای هیدروژنی و بخشی از میدان نیروهایی که در شبیه‌سازی فرایندهایی همانند پیوندهای بین ماده اولیه^۱ - آنزیم، برهم‌کنش‌های پذیرنده‌های دارویی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند را توصیف می‌کنند. هم‌چنین برای مطالعه فرایندهای اتمسفر زمین و استرئوشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مفهوم پتانسیل بین مولکولی بر اساس تقریب بورن-اپنهایمر آدیاباتیک^۲ است، که به دلیل سبک بودن الکترون‌ها نسبت به هسته‌ها، می‌توان حرکت الکترونی را از هسته‌ها جدا کرد. انرژی‌های الکترونی که از حل معادله شرودینگر الکترونی به دست می‌آیند تابعی از مختصات هسته‌ها هستند و نقش انرژی پتانسیل را برای حرکت هسته‌ها ایفا می‌کنند. برای یک مولکول منفرد حرکت هسته‌ها شامل حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است. در مجموعه‌ای از مولکول‌ها که با یکدیگر برهم‌کنش دارند نیروهای درون مولکولی قوی، ارتعاشات داخل مولکولی و نیروهای بین مولکولی ضعیف‌تر، حرکت‌های انتقالی و چرخشی نسبی مولکول‌ها را تعیین می‌کنند. برهم‌کنش‌های بین مولکولی می‌توانند از نوع نیروهای واندروالس یا پیوندهای هیدروژنی باشند.

نظریه‌های گوناگونی برای بررسی برهم‌کنش‌های بین مولکولی و محاسبه پتانسیل و یا انرژی بین مولکولی ارائه شده است. یکی از این نظریه‌ها، نظریه مکانیک کوانتومی است که بر اساس بسط اختلال ریلی - شرودینگر^۳ (RS) با هامیلتونی مختل نشده (مجموع هامیلتونی هر یک از مولکول‌های برهم‌کنش‌کننده) می‌باشد. در این بسط، اختلاف بین هامیلتونی کل و هامیلتونی مختل نشده، عملگر برهم‌کنش بین مولکولی \hat{V} نامیده می‌شود. این روش اثرات همپوشانی بار یا اثرات نفوذ بار و نیز اثرات تبدیلی الکترون را نادیده می‌گیرد. لذا نتایج آن از دقت و اعتبار خوبی برخوردار نمی‌باشد. نظریه دیگر، نظریه قطبش‌پذیری می‌باشد که از نظریه لاندن کامل‌تر است.

^۱ Substrate

^۲ Adiabatic Born-Oppenheimer

^۳ Rayleigh-Schrodinger

زیرا این روش اثرات همپوشانی بار را در نظر می‌گیرد. اما قادر نیست اثرات تبدلی الکترونی را بیان کند.

به طور کلی دو روش برای بدست آوردن پتانسیل برهم کنش بین مولکولی در دسترس می‌باشد: اولین روش شامل استفاده از داده‌های ترمودینامیکی تعادلی و غیر تعادلی تجربی مانند، ضریب دوم ویریا می‌باشد اما دو مشکل عمده در ارتباط با این روش وجود دارد:

۱- هر خاصیت ترمودینامیکی به ناحیه خاص از سطح انرژی پتانسیل ربط داده شده است.

۲- سطح انرژی پتانسیل نایزوتروپی را نمی‌توان تخمین زد.

و روش دوم شامل استفاده از محاسبات تئوری اوربیتال مولکولی آغازین^۱ می‌باشد.

دو روش مهم برای محاسبات آغازین سطوح انرژی پتانسیل وان در والسی وجود دارد، اولین روش نظریه اختلال تعدیل یافته تقارنی (SAPT) است که انرژی برهم کنش را بر حسب انرژی-های الکتروستاتیک، دافعه‌ای، قطبش پذیری، القایی و پراکندگی بیان می‌کند [۴]. روش دوم محاسبات آغازین، روش ابرمولکولی است در واقع با گسترش کامپیوترها امکان محاسبه پتانسیل های بین مولکولی دقیق از محاسبات ساختاری الکترونی آغازین امکان پذیر است. یکی از این روش‌ها، روش ابر مولکول^۲ است. محاسبات این روش با استفاده از برنامه‌های شیمی کوانتومی رایج امکان پذیر است. محاسبات روش ابر مولکول بینش فیزیکی از طبیعت برهم کنش‌های بین مولکولی را ندارد. در این روش معادلات شرودینگر الکترونی برای دایمر AB و مونومرهای A و B از طریق:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad i = AB, A, B \quad (1-2)$$

بدست می‌آید که \hat{H}_i ، ψ_i ، E_i به ترتیب هامیلتونی، تابع موج و انرژی در فضای مولکولی (i) هستند.

انرژی برهم کنش بین مولکولی A و B از اختلاف بین انرژی برهم کنش دایمر و انرژی‌های مونومرها به دست می‌آید. در این روش انرژی برهم کنش برای سامانه‌های لایه بسته از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2-2)$$

^۱ -Ab initio

^۲ - Supermolecule method