



دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی آروماتیسیته‌ی مولکول‌های حلقوی حاوی اتم‌های بور و نیتروژن با استفاده از

اندیس *NICS* و اصل مینیمم الکتروفیلیسیته

و

بررسی پایداری ایزومرهای اتصال کمپلکس‌های یون تیوسیانات با تعدادی از فلزات

واسطه

نگارنده:

مهدی عباسی

استاد راهنما:

دکتر سیامک نوری‌زاده

استاد مشاور:

دکتر مهرداد بامداد

آذر ماه ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده‌ی پایان‌نامه

نام خانوادگی دانشجو: عباسی	نام: مهدی
عنوان پایان‌نامه: بررسی آروماتیسیته‌ی مولکول‌های حلقوی حاوی اتم‌های بور و نیتروژن با استفاده از اندیس <i>NICS</i> و اصل مینیمم الکتروفیلیسیته و بررسی پایداری ایزومرهای اتصال کمپلکس‌های یون تیوسیانات با تعدادی از فلزات واسطه	
استاد راهنما: دکتر سیامک نوری‌زاده استاد مشاور: دکتر مهرداد بامداد	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	گرایش: شیمی فیزیک
تاریخ فارغ‌التحصیلی: دی ماه ۱۳۸۹	دانشکده: علوم
واژه‌های کلیدی: آروماتیسیته، <i>NICS</i> ، سرعت- <i>NICS</i> ، ایزومری اتصال، الکتروفیلیسیته، سختی	تعداد صفحات: ۲۴۷
<p>چکیده:</p> <p>در ابتدا تعدادی نظریه‌ی مکانیک کوانتومی و اصول مربوط به آن‌ها مانند اصل ماکزیمم سختی و اصل مینیمم الکتروفیلیسیته، همچنین اندیس <i>NICS</i>، سرعت-<i>NICS</i> و انرژی پایداری ایزومری به عنوان معیاری برای آروماتیسیته توضیح داده شده‌اند. در قسمت دوم، در ابتدا با استفاده از اصول‌های مکانیک کوانتومی نام برده در بالا، آروماتیسیته‌ی ۶۳ مولکول بور-نیتروژن-جایگزین شده بررسی شد. نشان داده شد که حلقه‌های مزدوج حاوی پیوند بور-نیتروژن آروماتیسیته/ضدآروماتیسیته کمتری در مقایسه با هیدروکربن‌های مشابه خود نشان می‌دهند. این ممکن است به دلیل کاهش در جریان حلقه‌ای الکترون‌های π که ناشی از اختلاف الکترون‌گاتیویته‌ی بین بور و نیتروژن است، باشد. هر دو مقادیر اندیس <i>NICS</i> و منحنی‌های سرعت-<i>NICS</i> همچنین الکتروفیلیسیته‌ای که از منحنی شبه مورس به دست می‌آید، این کاهش در رفتار آروماتیسیته‌ی مولکول‌های مورد نظر را با موفقیت نشان می‌دهند. در تعدادی از مولکول‌ها منحنی سرعت-<i>NICS</i> هر دو ماکزیمم و ماکزیمم را نشان می‌دهد. مقادیر <i>NRR</i> به دست آمده برای این مولکول‌ها نیز، خصلت آروماتیسیته‌ی مولکول‌های فوق را با موفقیت پیش‌بینی می‌کند.</p> <p>در قسمت آخر با به کارگیری روش‌های مختلف، یک سری از محاسبات برای کمپلکس‌های یون تیوسیانات با فلزات واسطه‌ی گروه ۱۱ (Cu, Ag, Au) و ۱۲ (Zn, Cd, Hg) انجام شده است. به طور کلی برای تمامی کمپلکس‌های مورد بررسی، انرژی پیوند تصحیح شده از خطای برهم‌نهی مجموعه پایه و الکتروفیلیسیته‌ی به دست آمده از تقریب سهمی برای پیش‌بینی ایزومری اتصال قابل اطمینان‌تر از سایر کمیت‌های محاسبه شده، به دست آمده است. همچنین پیش‌بینی در روش B3LYP در توافق بیشتری با رفتار اسید/باز فلزات واسطه فوق در مقایسه‌ی با روش HF به دست آمده است. انرژی پیوند و الکتروفیلیسیته‌ی سهمی همچون ارجحیت ایزومری اتصال را با روند $MS_2 > MNS > MN_2$ برای کمپلکس‌های دو کئوردینه‌ی فلزا واسطه‌ی گروه ۱۱ و ۱۲ در روش B3LYP پیش‌بینی می‌کند.</p>	

فهرست

صفحه	عنوان
	فصل اول / مقدمه
۱-۱-۱	شیمی محاسباتی
۱-۱-۱-۱	روش آغازین
۱-۱-۱-۱-۱	تقریب بورن-اپنهاইمر
۱-۱-۱-۱-۲	تقریب هارتری
۱-۱-۱-۱-۳	تقریب هارتری-فاک
۱-۱-۱-۱-۴	هم بستگی الکترونی
۱-۱-۱-۱-۵	توابع پایه
۱-۱-۱-۱-۵-۱	توابع نوع-گوسی (GTF)
۱-۱-۱-۱-۵-۲	مجموعه پایه کمینه
۱-۱-۱-۱-۵-۳	مجموعه پایه شکافته
۱-۱-۱-۱-۵-۳-۱	مجموعه پایه شکافته شده ۲-زتایی
۱-۱-۱-۱-۵-۳-۲	مجموعه پایه ظرفیتی-شکافته
۱-۱-۱-۱-۵-۴	توابع پایه قطبیده
۱-۱-۱-۱-۵-۵	توابع پایه نفوذی
۱-۱-۲	روش نیمه تجربی
۱-۱-۲-۱	روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد ($FEMO$)
۱-۱-۲-۲	روش اوربیتال مولکولی هوکل و هوکل بهبود یافته (EH)
۱-۱-۳	نظریه ی تابعی دانسیته (DFT)
۱-۱-۳-۱	قضیه ی هوهنبرگ-کوهن
۱-۱-۳-۲	روش کوهن-شام (ks)
۱-۱-۳-۲-۱	به دست آوردن اوربیتال های کوهن-شام
۱-۱-۳-۲-۲	تقریب چگالی موضعی (LDA)
۱-۱-۳-۲-۳	تقریب چگالی اسپین موضعی ($LSDA$)
۱-۱-۳-۲-۴	تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۱-۱-۴	روش مکانیک مولکولی (MM)

۲۱ ۵-۱-۱- برنامه‌های موجود در شیمی محاسباتی
۲۱ ۱-۵-۱-۱- برنامه‌ی <i>Gaussian</i>
۲۴ ۲-۱- پتانسیل شیمیایی الکترونی
۲۶ ۳-۱- سختی و اصل ماکزیمم سختی (<i>MHP</i>)
۲۷ ۴-۱- الکتروفیلیسیته و اصل مینیمم الکتروفیلیسیته (<i>MEP</i>)
۲۹ ۵-۱- الکتروفیلیسیته و سختی مورس
۳۰ ۶-۱- آروماتیسیته
۳۲ ۱-۶-۱- انرژی پایداری ایزومری (<i>ISE</i>)
۳۲ ۲-۶-۱- آروماتیسیته و الکتروفیلیسیته نسبی
۳۳ ۳-۶-۱- آروماتیسیته و سختی نسبی
۳۳ ۴-۶-۱- جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (<i>NICS</i>)
۳۵ ۱-۴-۶-۱- جاروب- <i>NICS</i>
۳۵ ۲-۴-۶-۱- سرعت- <i>NICS</i>
۳۶ ۷-۱- مروری بر مقالات ارایه شده در زمینه ترکیبات حلقوی دارای بور-نیتروژن
۳۸ ۸-۱- خطای برهم نهی مجموعه پایه (<i>BSSE</i>)
۳۹ ۱-۸-۱- روش کانترپوز
۴۱ ۹-۱- ایزومری اتصال یون تیوسیانات
۴۴ ۱۰-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه ایزومری اتصال یون تیوسیانات

فصل دوم /بخش اول

۴۶ ۱-۲- معرفی سیستم‌های مورد بررسی در این تحقیق
۴۸ ۲-۲- چگونگی انجام محاسبات
۴۸ ۱-۲-۲- محاسبه‌ی <i>ISE</i>
۵۰ ۲-۲-۲- محاسبه‌ی الکتروفیلیسیته نسبی
۵۰ ۱-۲-۲-۲- محاسبه‌ی الکتروفیلیسیته در تقریب جاناک
۵۰ ۲-۲-۲-۲- محاسبه‌ی الکتروفیلیسیته در تقریب سهمی
۵۱ ۳-۲-۲-۲- محاسبه‌ی الکتروفیلیسیته با استفاده از تابع مورس
۵۱ ۳-۲-۲- محاسبه‌ی <i>NICS</i>
۵۲ ۳-۲- نتایج به دست آمده و بررسی نتایج
۵۳ ۱-۳-۲- حلقه‌های چهار عضوی
۶۲ ۲-۳-۲- حلقه‌های پنج عضوی کاتیونی
۷۱ ۳-۳-۲- حلقه‌های پنج عضوی خنثی

۸۳	۴-۳-۲- حلقه‌های پنج‌عضوی آنیونی
۹۲	۵-۳-۲- حلقه‌های شش‌عضوی
۱۰۳	۶-۳-۲- حلقه‌های هفت‌عضوی کاتیونی
۱۱۹	۷-۳-۲- حلقه‌های هفت‌عضوی خنثی
۱۳۹	۸-۳-۲- حلقه‌های هفت‌عضوی آنیونی
۱۵۳	۹-۳-۲- حلقه‌های هشت‌عضوی دی‌کاتیونی
۱۶۷	۱۰-۳-۲- حلقه‌های هشت‌عضوی خنثی
۱۸۲	۱۱-۳-۲- حلقه‌های هشت‌عضوی دی‌آنیونی
۱۹۷	۱۲-۳-۲- نتیجه‌گیری کلی و مقایسه روش‌های مختلف با یکدیگر

فصل دوم/بخش دوم

۲۱۱	۴-۲- بررسی ایزومری اتصال یون تیوسیانات
۲۱۲	۵-۲- ساختارهای رزنانسی ایزومرهای اتصال یون تیوسیانات
۲۱۳	۶-۲- چگونگی انجام محاسبات
۲۱۴	۷-۲- نتایج به دست آمده و بررسی نتایج
۲۲۵	۱-۴-۲- کمپلکس‌های تک کئوردینه فلزات واسطه گروه ۱۱
۲۲۹	۲-۴-۲- کمپلکس‌های دو کئوردینه خنثی فلزات واسطه گروه ۱۱
۲۳۴	۳-۴-۲- کمپلکس‌های دو کئوردینه آنیونی فلزات واسطه گروه ۱۱
۲۳۸	۴-۴-۲- کمپلکس‌های دو کئوردینه خنثی فلزات واسطه گروه ۱۲
۲۴۲	۵-۷-۲- نتیجه‌گیری از بررسی ایزومری اتصال یون تیوسیانات
۲۴۵	مراجع

فصل اول

مقدمه

۱-۱- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از علم شیمی است که با استفاده از علوم رایانه و نتایج حاصل از تئوری‌های شیمی به حل مسائل موجود در شیمی کمک می‌کند. اساساً اطلاعات به دست آمده از شیمی محاسباتی تکمیل کننده‌ی شیمی تجربی می‌باشد. جایزه‌ی نوبل شیمی سال ۱۹۹۸ میلادی به والتر کوهن^۱ یکی از توسعه دهندگان نظریه‌ی تابعی-چگالی و جان پاپل^۲ یکی از توسعه دهندگان سری برنامه‌های Gaussian اهدا شد. کمیته نوبل اظهار داشت که شیمی کوانتومی محاسباتی "در حال بیا کردن انقلاب در تمام شیمی است".

تئوری‌های موجود در شیمی محاسباتی به دو دسته‌ی اصلی تقسیم بندی می‌شوند، تئوری‌های کلاسیکی و تئوری‌های کوانتومی. روش مکانیک مولکولی^۳ از روش‌های موجود در تئوری کلاسیکی و سه روش آغازین^۴، نیمه تجربی^۵ و تئوری تابعیت چگالی^۶ که به روش‌های ساختار الکترونی^۷ معروف هستند، از روش‌های موجود در مکانیک کوانتومی می‌باشد.

۱-۱-۱- روش آغازین

یک محاسبه‌ی آغازین هامیلتونی واقعی مولکول را به کار می‌برد. در این روش از اصول اولیه مکانیک کوانتومی استفاده شده و هیچ داده تجربی وارد محاسبات نمی‌شود. تمام خواص مولکولی در اصل با حل معادله شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه می‌باشد. از آن جا که حل معادله‌ی

1. Walter Kohn
2. John Pople
3. Molecular Mechanics
4. Ab initio methods
5. Semi-empirical methods
6. Density functional theory
7. Electronic Structure

شرودینگر مولکولی $\hat{H}\Psi = E\Psi$ فوق العاده دشوار است و تقریباً هر کوششی برای حل دقیق آن بی نتیجه می ماند (به جز اتم هیدروژن و اتم های هیدروژن مانند) می بایست تقریب هایی را وارد محاسبات کنیم. به طور کلی از دو روش تغییر^۱ و روش اختلال^۲ در جهت حل معادله ی شرودینگر سیستم های واقعی استفاده می شود [۱].

۱-۱-۱-۱- تقریب بورن-اپنهایمر^۳

تقریب بورن-اپنهایمر اولین تقریب مورد استفاده برای حل معادله ی شرودینگر می باشد [۲]. عملگر هامیلتونی برای یک مولکول چند اتمی با صرف نظر کردن از اثرات نسبیتی، به صورت (۱-۱) می باشد.

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (1-1)$$

که در آن \hat{K}_N و \hat{K}_e به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی برای الکترون ها و هسته ها هستند. \hat{V}_{NN} انرژی پتانسیل دافعه ی بین هسته ها، \hat{V}_{Ne} انرژی پتانسیل جاذبه ی بین الکترون ها و هسته ها و \hat{V}_{ee} انرژی پتانسیل دافعه ی بین الکترون ها است. در سال ۱۹۲۷ ماکس بورن^۴ و روبرت اپنهایمر^۵ نشان دادند که بررسی جداگانه ی حرکت های الکترونی و هسته ای یک تقریب بسیار خوب است. به علت جرم بیشتری که هسته ها دارند، بسیار آهسته تر از الکترون ها حرکت می کنند و در مدت زمانی که هسته ها فاصله ی کوتاهی را طی می کنند، الکترون ها تعداد زیادی از چرخه های حرکتی را انجام

1. Variation Method
 2. Perturbation Theory
 3. Born–Oppenheimer (BO) approximation
 4 Max born
 5. Robert Oppenheimer

می‌دهند. بنابراین با یک تقریب خوب عملگر انرژی جنبشی هسته‌ای \hat{K}_N ، از هامیلتونی مولکولی حذف می‌شود. به ازای یک آرایش هسته‌ای معین، پتانسیل بین هسته‌ای \hat{V}_{NN} نیز ثابت خواهد ماند و معادله‌ی شرودینگر الکترونی به صورت (۲-۱) به دست می‌آید.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2-1)$$

که هامیلتونی الکترونی به صورت (۳-۱) تعریف می‌شود [۳].

$$\hat{H}_{el} = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3-1)$$

۱-۱-۲- تقریب هارتری^۱

تقریب هارتری روشی برای حل معادله‌ی شرودینگر الکترونی با استفاده از نظریه‌ی وردشی می‌باشد.

$$E_H = \frac{\langle \Psi_{el} | H_{el} | \Psi_{el} \rangle}{\langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle} \quad (4-1)$$

به علت وجود جمله‌های دافعه‌ی بین الکترونی، هامیلتونی الکترونی (۳-۱)، برای یک اتم جدایی پذیر نیست و امکان حل آن وجود ندارد. با صرف نظر کردن از این دافعه‌ها تابع موج مرتبه‌ی صفرم، به صورت حاصل ضربی از توابع موج الکترونی منفرد به دست می‌آید (۵-۱). هر تابع موج الکترونی منفرد، حاصل ضرب یک عامل شعاعی در یک هماهنگ کروی می‌باشد (۶-۱).

$$\Psi^{(0)} = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (5-1)$$

1. Hartree approximation

$$g_i = h_i(r_i)Y_i^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (6-1)$$

روش محاسبه‌ی g_i ها توسط هارتری در سال ۱۹۲۸ میلادی ارایه شد و روش میدان خود سازگار هارتری^۱ (SCF) نامیده می‌شود. روش هارتری بر این اساس است که الکترون شماره یک را به صورت بار نقطه‌ای متمرکز Q_1 و سایر الکترون‌ها تشکیل توزیع ایستایی از بار الکتریکی را می‌دهند که درون آن الکترون یک حرکت می‌کند. بنابراین از برهم کنش لحظه‌ای بین الکترون یک و سایر الکترون‌ها میانگین می‌گیریم. در این صورت می‌توان Q_2 را به صورت توزیع پیوسته‌ای از بار با دانستیه‌ی $\rho = -e|\phi_i(2)|^2$ (بار در واحد حجم) در حجم بی‌نهایت کوچک dv_2 در نظر گرفت. با جمع زدن برهم کنش‌های بین Q_1 و عناصر بی‌نهایت کوچک بار، انرژی پتانسیل بر هم کنش بین الکترون یک و الکترون دو به صورت (۷-۱) به دست می‌آید که انتگرال کولنی^۲ نامیده می‌شود [۳].

$$J_i(1) = \int |\phi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dv_2 \quad (7-1)$$

۱-۱-۱-۳- تقریب هارتری-فاک^۳

تمیزناپذیری ذرات کوانتومی منجر به وارد شدن اصل پاؤلی^۴ در محاسبات می‌شود. پاؤلی نشان داد که نظریه‌ی میدان کوانتومی^۵ مؤید آن است که ذراتی با اسپین نیمه صحیح (الکترون‌ها، فرمیون‌ها) توابع موج پاد متقارن نسبت به عملگر تبادلی^۶ K_j (عملگر تبادلی مختصات ذرات کوانتومی را

-
1. Hartre Self-Consistent-Field Method
 2. Coulomb integral
 3. Hartree-Fock approximation
 4. Pauli principle
 5. Quantum Field Theory
 6. Exchange operator

در تابع موج سیستم تعویض می‌کند) دارند. بنابراین در تابع موج حاصلضربی هارتری (۱-۵)، یک اشتباه بنیادی وجود دارد و آن هم در نظر نگرفتن اسپین و اصل پاؤلی می‌باشد. این موضوع توسط فاک (و توسط اسیلتر^۱) در سال ۱۹۳۰ میلادی خاطرنشان شد. محاسبه‌ی SCF ای که از اسپین-اوربیتال‌های پادمقارن شده (یک دترمینان اسلیتر از اسپین-اوربیتال، خاصیت پادمقارن است) استفاده می‌کند محاسبه‌ی هارتری-فاک نامیده می‌شود. معادلات دیفرانسیلی که اوربیتال‌های هارتری-فاک را ایجاد می‌کنند دارای شکل عمومی زیر می‌باشند [۳].

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (۸-۱)$$

$$\hat{F}(1) \equiv -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{1\alpha}} + \sum_j [2\hat{j}_j(1) - K_j(1)] \quad (۹-۱)$$

معادله‌ی (۸-۱)، معادله‌ی هارتری-فاک تک الکترونی که در آن، ϕ_i ، ε_i و \hat{F} به ترتیب اوربیتال، انرژی اوربیتالی و اپراتور هارتری-فاک می‌باشند. منابع مهم خطا در محاسبات خواص مولکولی از طریق تقریب هارتری-فاک عبارتند از [۴]:

الف) صرف نظر کردن از اثرات نسبیته^۲

ب) صرف نظر کردن یا بررسی ناقص هم بستگی الکترونی^۳

ج) استفاده از مجموعه پایه کمینه و کافی نبودن مجموعه پایه

1. Slater
2. Relativistic Effects
3. Electron Correlation

۱-۱-۱-۴- هم بستگی الکترونی

یک تابع موج هارتری-فاک برهم کنش بین الکترون‌ها را به صورت میانگین در نظر می‌گیرد. در واقع ما باید برهم کنش‌های لحظه‌ای بین الکترون‌ها را در نظر بگیریم. از آن جا که الکترون‌ها ذراتی باردار هستند در فضا یکدیگر را دفع می‌کنند و سعی می‌کنند که در مسیر یکدیگر قرار نگیرند، به همین دلیل گاهی از یک حفره کولن^۱ در اطراف هر الکترون در یک اتم صحبت می‌شود. این ناحیه، ناحیه‌ای است که در آن احتمال پیدا شدن الکترون دیگر کم است. حرکت‌های الکترونی به یکدیگر وابسته هستند و ما از هم بستگی الکترونی صحبت می‌کنیم. انرژی هم بستگی^۲ مطابق (۱۰-۱) تعریف می‌شود.

$$E_{corr} = E_{real} - E_{HF} \quad (10-1)$$

که E_{HF} انرژی به دست آمده از تقریب هارتری-فاک و E_{real} انرژی دقیق سیستم مورد نظر می‌باشد روش‌هایی که این انرژی تصحیحی را وارد محاسبات می‌کنند، روشهای هارتری-فاک ارتقاء یافته^۳ نامیده می‌شوند [۵].

۱-۱-۱-۵- توابع پایه^۴

روتان^۱ در سال ۱۹۵۱ نشان داد که مناسب ترین طریق برای نشان دادن اوربیتال‌های هارتری-فاک استفاده از ترکیب‌های خطی مجموعه‌ای از توابع، به نام توابع پایه (χ_S) است.

1. Coulomb hole
2. Correlation energy
3. post-Hartree-Fock
4. Basis function

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} x_s \quad (11-1)$$

که در آن c_{si} ضرایبی برای بهینه کردن اوربیتال‌های هارتری-فاک می‌باشند. یک مجموعه‌ی کامل از توابع پایه که معمولاً در محاسبات اتمی هارتری-فاک به کار می‌رود، مجموعه‌ی اوربیتال‌های نوع اسلیتر^۲ (STO) می‌باشد. یک STO دارای شکل عمومی (۱۲-۱) است [۶]

$$N r^{n-1} \exp\left(\frac{-\xi r}{a_0}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (12-1)$$

که N ثابت نرمال‌کنندگی، n عدد کوانتومی اصلی، ξ یک پارامتر تغییر (نمای اوربیتال) و $Y_l^m(\theta, \phi)$ قسمت زاویه‌ای تابع موج است. برای اوربیتال‌های مولکولی توابع پایه معمولاً ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی می‌باشد (LCAO's)^۳. برای مولکول‌های چند اتمی غیرخطی، دترمینال‌های نوع اسلیتر در نهایت منجر به پیدایش انتگرال‌های برهم‌کنش دو الکترونی^۴ سه مرکزی، دو مرکزی و تک مرکزی برای مولکول‌های سه اتمی، انتگرال‌های چهار مرکزی تا تک مرکزی برای مولکول‌های با چهار و تعداد بیشتری از اتم‌ها می‌شود [۷]. وجود این انتگرال‌های چند مرکزی محاسبات را بسیار پیچیده می‌کند.

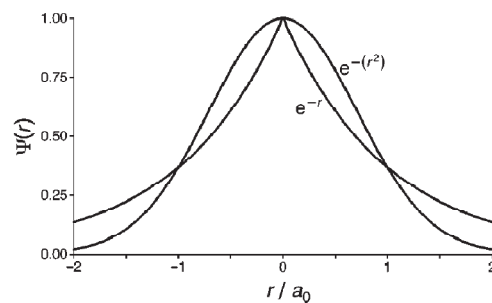
1. Roothaan
 2. Slater-Type Orbitals
 3. Linear Combination of Atomic-Orbitals
 4. Two electron-repulsion integral

۱-۱-۱-۵-۱- توابع نوع-گوسی^۱ (GTF)

برای افزایش سرعت در حل انتگرال‌های مولکولی در سال ۱۹۵۰، بویز^۲ پیشنهاد داد که از توابع گوسی (۱-۱۳) به جای توابع نوع اسلیتر استفاده شود.

$$Nr^{n-1} \exp\left(\frac{-\xi r^2}{a_0}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1-13)$$

مهمترین مزیت توابع گوسی این است که ترکیب دو تابع گوسی با دو مرکز متفاوت با یک تابع گوسی با مرکز جدید برابر است. این، انتگرال‌های سه مرکزی و چهار مرکزی را به انتگرال‌های دو مرکزی کاهش می‌دهد و باعث کاهش زمان محاسبات می‌شود. اما با مقایسه‌ی توابع گوسی و توابع نوع اسلیتر می‌بینیم که توابع گوسی در فواصل نزدیک به هسته و روی هسته انحنای مناسب ندارند (شکل (۱-۱)) و نمی‌توانند یک نمایش مناسبی برای اوربیتال‌های اتمی داشته باشند.



شکل (۱-۱). مقایسه‌ی توابع اسلیتر و گوسی [۸]

1. Gaussian-Type Functions
2. Boys

برای رفع این مشکل، از ترکیب خطی توابع نوع گوسی (LC-GTF)^۱ که بر حسب یک سری از توابع گوسی اولیه^۲ (g_u) و ضرایب d_{ur} بسط داده می‌شوند، استفاده می‌شود (۱-۱۴). بر این اساس مجموعه پایه‌های متفاوتی ایجاد می‌شود که در ادامه به آن اشاره شده است [۹].

$$x_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (1-14)$$

۱-۱-۱-۱-۲- مجموعه پایه کمینه^۳

در این توابع پایه اولاً از اوربیتال‌های اتمی اشغال شده برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی استفاده شده، ثانیاً هر اوربیتال اتمی فقط با یک STO نمایش داده می‌شود. رایج‌ترین مجموع پایه کمینه STO-NG می‌باشد [۱۰] که $N=1, 2, 3, \dots$ است و نشان دهنده‌ی تعداد توابع گوسی اولیه تشکیل دهنده یک تابع پایه STO است. یک مجموعه پایه کمینه که بر حسب تعداد مناسبی از گوسین‌های اولیه بسط داده شود، می‌تواند نمایش مناسبی از چگالی الکترونی بروی هسته داشته باشد.

۱-۱-۱-۱-۳- مجموعه پایه شکافته^۴

چگالی الکترونی در اوربیتال‌های اتمی بیشتر اطراف هسته‌ی اتم قرار دارد. وقتی این اوربیتال‌ها برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی شرکت می‌کنند، چگالی الکترونی از اطراف هسته به سمت پیوندها یعنی ناحیه‌ی بین هسته‌ها کشیده می‌شود. این باعث تغییر در اندازه و شکل اوربیتال‌های اتمی از

1. Linear Combination of Gaussian-type Functions
 2. Primitive Gaussians
 3. Minimal basis set
 4. Split-basis set

یک مولکول به مولکول دیگر می‌شود. برای تنظیم اندازه‌ی اوربیتال‌های اتمی می‌توان از ترکیب خطی دو یا چند STO با نمای اوربیتالی متفاوت استفاده کرد [۱۱].

۱-۱-۱-۵-۳-۱- توابع پایه شکافته شده ۲-زتایی^۱

برای نشان دادن هر تابع پایه کمینه (اوربیتال‌های اشغال شده) از دو STO با نمای اوربیتالی متفاوت استفاده می‌شود. به همین صورت می‌توان مجموعه پایه‌ی شکافته شده‌ی ۳-زتای، ۴-زتایی، و . . را نام برد که برای نشان دادن هر تابع پایه کمینه به ترتیب از سه، چهار و . . STO استفاده می‌کنند.

۱-۱-۱-۵-۳-۲- مجموعه پایه ظرفیتی - شکافته^۲

در تشکیل پیوندهای مولکولی این الکترون‌های لایه‌ی والانس هستند که بیشترین سهم را در ایجاد پیوند دارند، در این صورت می‌توان اوربیتال‌های لایه‌ی والانس را با توابع پایه شکافته (۲-زتایی، ۳-زتایی و .) نشان داد و برای نمایش اوربیتال‌های لایه‌های درونی که از اهمیت کمتری برخوردار هستند، از توابع پایه کمینه استفاده شود. توابع پایه شکافته شده ظرفیتی براساس اختصاص دادن تعداد STO ها به هر اوربیتال لایه‌ی والانس به ترتیب توابع پایه شکافته شده دو ظرفیتی، سه ظرفیتی و . . نامیده می‌شوند [۱۱].

مهمترین مجموعه پایه ظرفیتی-شکافته، مجموعه پایه پاپل با شکل عمومی X-YZG

می‌باشند [۱۲]. X تعداد گوسین‌های اولیه برای نشان دادن هر STO اوربیتال‌های لایه‌های داخلی،

1. double zeta-basis set

2. split valence-basis set

Y و Z به ترتیب توابع گوسی اولیه برای نشان دادن اولین و دومین STO تشکیل دهنده‌ی اوربیتال‌های لایه‌ی والانس می‌باشند (مانند 6-31G و 3-21G).

۱-۱-۱-۱-۴- توابع پایه قطبیده^۱

توابع پایه نام برده شده اوربیتال‌های اتمی را به شکل اوربیتال‌های خالص "d" "p" "s" نشان می‌دهند. اگر چه این توابع پایه می‌توانند تقریب خوبی باشند، اما تقریب بهتر آن است که بتوان شکل اوربیتال‌ها از یک مولکول به مولکول دیگر تغییر داد. توابع پایه قطبیده، یک اندازه حرکت زاویه‌ای اضافی می‌باشند که به مجموعه پایه مورد نظر اضافه شده و باعث تغییر پذیری در شکل اوربیتال‌های اتمی می‌شوند. در مجموعه پایه‌ی 6-31G*، به 6-31G شش اوربیتال d-type روی هر اتم Ga-Li و ده اوربیتال f-type روی اتم Sc-Zn اضافه می‌شود. مجموعه پایه 6-31G** به مجموعه پایه 6-31G* سه اوربیتال p-type قطبیده روی هر اتم H و He اضافه می‌کند [۱۳].

۱-۱-۱-۱-۵- توابع پایه نفوذی^۲

در مولکول‌ها به طور معمول سهم الکترون‌های اوربیتال‌های لایه‌ی والانس از چگالی کل الکترونی بسیار کوچک است. اما در ترکیباتی با جفت الکترون ناپیوندی، آنیون‌ها، ترکیبات با تعداد الکترون‌های زیاد، حالت‌های برانگیخته و... دانستیه‌ی الکترونی در نواحی دور از هسته قابل توجه می‌شود. برای افزایش دقت محاسبات در این ترکیبات، توابع پایه نفوذی به مجموعه پایه‌ی مورد نظر اضافه می‌شود. تابع پایه‌ی نفوذی شامل یک نمای اوربیتالی بسیار کوچک (نوعاً بین ۰/۰۱ تا

1. Polarization Functions
2. Diffuse Functions

۰/۱) می‌باشد. در مجموعه پایه‌ی 6-31+G چهار تابع p_x ، p_y ، p_z و s به 6-31G و در مجموعه پایه‌ی 6-31++G یک تابع نفوذی s روی هر اتم هیدروژن اضافه می‌شود [۱۴].

۱-۱-۲- روش نیمه تجربی^۱

یک روش نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی مولکول استفاده می‌کند. در این روش از داده‌های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به برخی از انتگرال‌ها استفاده می‌کند و از برخی از انتگرال‌ها صرف نظر می‌شود. علت استفاده از روش‌های نیمه تجربی این است که محاسبات آغازین دقیق روی مولکول‌های نسبتاً بزرگ فعلاً امکان پذیر نیست. روش نیمه تجربی در ابتدا برای مولکول‌های مزدوج آلی توسعه یافت و بعداً گسترش یافت تا تمام مولکول‌ها را در برگیرد.

۱-۱-۲-۱- روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد (FEMO)^۲

ساده‌ترین روش نیمه تجربی برای مولکول‌های مزدوج، روش FEMO است. برای هر ترکیب مزدوج و مسطح یا نزدیک به مسطح آلی هر اوربیتال مولکولی را می‌توان به صورت σ و π تقسیم‌بندی کرد. روش FEMO تنها به الکترون‌های π مربوط است. فرض می‌شود که هر الکترون π آزادانه (انرژی پتانسیل $V=0$) در طول مولکول حرکت می‌کند. این انرژی پتانسیل، انرژی پتانسیل ذره درجه‌ی یک بعدی است و روش FEMO الکترون‌های π را در اوربیتال‌های

1. Semi-empirical methods
2. Free-Electron MO Method,

مولکولی ذره در جعبه‌ی یک بعدی که دو الکترون با اسپین مخالف درهراوربیتال مولکولی (MO) قرار دارد، در نظر می‌گیرد. روش FEMO فوق العاده خام است و تنها جنبه‌ی تاریخی دارد [۱۵].

۱-۱-۲-۲-۱- روش اوربیتال مولکولی هوکل^۱ و هوکل توسعه یافته (EH)^۲

روش هوکل، هر اوربیتال مولکولی π را به صورت یک ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی $2p_z$ اتم‌های کربن مزدوج در نظر می‌گیرد. این ترکیب‌های خطی در انتگرال‌های تغییری به کار می‌روند که در نهایت به صورت حاصل جمع از انتگرال‌های شامل اوربیتال‌های اتمی $2p_z$ نوشته می‌شود. روش هوکل، بسیاری از این انتگرال‌ها را به صفر تقریب می‌کند و بقیه را به صورت پارامترهایی در نظر می‌گیرد تا مقادیر آن‌ها از طریق سازگار کردن نتایج با داده‌های تجربی انتخاب شوند.

نوع توسعه یافته روش هوکل (EH) تمام الکترون‌های والانس یک مولکول را مورد بررسی قرار می‌دهد و از تعداد کمتری انتگرال در مقایسه با روش هوکل صرف نظر می‌کند [۱۶]. روش EH کاملاً خام است، از آن جهت که از یک هامیلتونی بسیار ساده که فاقد جمله‌های دافعه‌ی بین الکترون‌هاست استفاده می‌کند. چندین روش نیمه تجربی توسعه یافته است که برخی از آن‌ها دافعه‌های الکترون در عملگر هامیلتونی را شامل می‌شوند. متداول‌ترین این روش‌های نیمه تجربی، روش‌های AM1 و PM3 می‌باشند. همچنین از روش‌های دیگر نیمه تجربی می‌توان روش‌های CNDO, INDO, MIDNO, MIDO3, ZIDO, TNDO را نام برد.

1. Huckel MO Method
2. Extended Huckel MO Method