

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

---

مطالعه ساز و کار و سینتیک واکنش های سولفید کربونیل و  
دی اکسید کربن با اتم هیدروژن و مولکول آلفا و بتا پینن با  
رادیکال  $\text{NO}_3$

---

مؤلف:

فریده رضایی

اساتید راهنما:

دکتر وحید صاحب

دکتر محمد علی حسینی

استاد مشاور:

دکتر عفت جمالیزاده

بهمن ماه 1391



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

**گروه شیمی**

**دانشکده علوم**

**دانشگاه شهید باهنر کرمان**

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

دانشجو: فریده رضایی

اساتید راهنما: 1- دکتر وحید صاحب

2- دکتر سید محمدعلی حسینی

استاد مشاور: دکتر عفت جمالیزاده

داور 1: دکتر مریم دهستانی

داور 2: دکتر زهرا گرکانی نژاد

نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع: دکتر ایران پورابولی

معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده:

**حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه شهید باهنر کرمان است.**

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

همسر مهربانم

خواهر و برادرانم

و همه دوستانی که در این راه صادقانه همراهم بودند.

## تشکر و قدردانی :

با سپاس از سه وجود مقدس

...آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم

...موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم

...و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند

## چکیده

مطالعات نظری بر روی سینتیک و مکانیسم واکنش‌های CO<sub>2</sub> و COS با هیدروژن اتمی انجام شده است. در این مطالعه، تمام مسیرهای محتمل انجام واکنش و تبدیل به محصولات مدنظر قرار گرفته است. ساختارها، انرژی‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی و ممان‌اینرسی‌های تمام نقاط ایستا شامل واکنش‌گرها، حالات گذار، حدواسط‌های فعال و محصولات در سه سطح نظری B3LYP/6-31+G(d,p) و CCSD/6-311+G(2d,2p) محاسبه شدند. با توجه به انرژی نسبی این گونه‌ها، سطح انرژی پتانسیل رسم گردید. سپس برای بدست آوردن انرژی‌های دقیق‌تر، محاسبات تک‌نقطه‌ای در سطوح نظری BB1k/MG3S، CCSD(T)، CCSD، M062X، QCISD، CBS-QB3، QCISD(T)، mPW2PLYPD، WB97XD، G3B3، G4، W1BD انجام شد. برای محاسبه ثابت سرعت کل واکنش‌ها و تولید محصولات مختلف، نظریه حالت گذار و آر-آر-کی -ام به کار گرفته شد و ثابت‌های سرعت محاسبه شده با داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

در این مطالعه همچنین واکنش  $\alpha$ -pinene و  $\beta$ -pinene با رادیکال نیترات مورد بررسی قرار گرفت و تمام مسیرهای محتمل انجام واکنش و تولید محصولات در نظر گرفته شد. تمام گونه‌های ایجاد شده با سطح نظری B3LYP/6311G\* بهینه شدند. سپس برای بدست آوردن انرژی‌های دقیق، محاسبات تک‌نقطه‌ای در سطوح نظری B2LYP، M062X، WB97XD و mPW2PLYPD انجام شد. با توجه به انرژی نسبی گونه‌ها در سطح mPW2PLYPD، سطح انرژی پتانسیل رسم گردید.

**کلید واژه‌ها:** کربونیل سولفید، پینن، تئوری RRKM، روش‌های مکانیک کوانتومی، ثابت سرعت

## فهرست مطالب

### فصل اول سینتیک شیمیایی

۲	۱-۱ مقدمه .....
۳	۲-۱ سطوح انرژی پتانسیل .....
۵	۳-۱ محاسبه سطوح انرژی پتانسیل .....
۷	۴-۱ تقریب بورن-پنهایمر .....
۷	۵-۱ محاسبات ساختار الکترونی .....
۸	۱-۵-۱ روش‌های آغازین .....
۸	۲-۵-۱ روش‌های نیمه تجربی .....
۹	۱-۲-۵-۱ تابع موج هارتری-فاک .....
۱۰	۲-۲-۵-۱ برهم کنش آرایشی (CI) .....
۱۰	۳-۲-۵-۱ نظریه اختلال مولر-پلاست .....
۱۱	۴-۲-۵-۱ روش خوشه‌های جفت شده .....
۱۲	۵-۲-۵-۱ روش تابع چگالی .....
۱۳	۶-۱ روش‌های کوانتومی ترکیبی .....
۱۳	۱-۶-۱ روش ترکیبی گوسین-۳ با نظریه تابع چگالی .....
۱۳	۲-۶-۱ مدل ترکیبی CBS-Q با نظریه تابع چگالی B3LYP .....
۱۴	۳-۶-۱ روش‌های G <sub>4</sub> و W1 .....
۱۴	۴-۶-۱ روش تابعی چگالی متا هیبرید (HMDFT) .....
۱۴	۷-۱ مجموعه پایه .....
۱۵	۱-۷-۱ مجموعه‌های پایه P <sub>v</sub> xz .....

### فصل دوم نظریه حالت گذار

۱۸	۱-۲ مقدمه .....
۲۱	۲-۲ محدودیت‌های نظریه حالت گذار مرسوم .....

۲۲	..... اثر کوانتومی
۲۴	..... نظریه واکنش های تک مولکولی
۲۴	..... انواع واکنش های تک مولکولی
۲۵	..... نظریه لیندمان
۲۷	..... تصحیحات هینشل وود
۲۹	..... نظریه رایس-رامسپرگر-کسل (RRK)
۳۱	..... نظریه رایس-رامسپرگر-کسل-مارکوس (RRKM)
۳۳	..... محاسبه $ka(E)^*$
۳۶	..... دو تصحیح و نتیجه نهایی برای $ka(E)^*$
۳۶	..... عبارت RRKM برای $k_{uni}$
۳۹	..... مدل تی-اس-تی-آر-آر-کی-ام

### فصل سوم واکنش هیدروژن اتمی ( $^2S$ ) با سولفید کربونیل

۴۴	..... مقدمه و مروری بر کارهای گذشته
۴۴	..... محاسبات الکترونی

### فصل چهارم واکنش هیدروژن اتمی ( $^2S$ ) با دی اکسید کربن

۵۴	..... مقدمه و مروری بر کارهای گذشته
۵۴	..... محاسبات الکترونی

### فصل پنجم واکنش مولکول های $\alpha$ -pinene و $\beta$ -pinene با رادیکال NO3

۶۲	..... مقدمه
۶۲	..... محاسبات الکترونی
۶۸	..... سازو کار واکنش

### فصل ششم بحث و نتیجه گیری

۷۵	..... بحث و نتیجه گیری
۷۷	..... منابع



# فصل اول

## سینتیک شیمیایی

## ۱-۱ مقدمه

سینتیک واکنش مطالعه سرعت و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی است و شاخه‌ای از شیمی فیزیک و مکمل علم ترمودینامیک می‌باشد. در تولید صنعتی ترکیبات، سرعت واکنش‌ها اهمیت زیادی دارند. اگر واکنشی از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر باشد اما سرعت واکنش بسیار کم باشد، بهره‌برداری از واکنش مقرون به صرفه نیست. سینتیک می‌تواند برای مطالعه در سایر علوم نیز بکار رود. در شیمی آلی به منظور کشف مکانیسم واکنش‌های شیمیایی، در بیوشیمی برای مطالعه سرعت واکنش‌های آنزیمی، شیمی پلیمر، علوم زمین و ... کاربرد دارد. هم‌چنین پی بردن به آنچه بر سر آلاینده‌های ره‌اشده در اتمسفر می‌آید، تنها با یک بررسی سینتیکی واکنش‌های اتمسفری ممکن است.

شاخه‌ای از سینتیک که سرعت و مکانیزم فرآیندهای انتقالی را بررسی می‌کند، سینتیک فیزیکی است و شاخه‌ای از سینتیک که سرعت و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی را بررسی می‌کند، سینتیک شیمیایی یا سینتیک واکنش نامیده می‌شود [۱]. سینتیک شیمیایی از دو دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی مورد بحث قرار گرفته است. چون سرعت یک واکنش به مکانیسم واکنش [۲] بستگی دارد و باید از دیدگاه میکروسکوپی نیز بررسی شود. اندازه‌گیری‌های سینتیک در سطح ماکروسکوپی، بیشتر مربوط به کارهای تجربی و تعیین سرعت واکنش‌ها بر اساس متغیرهایی نظیر ترکیب شیمیایی، دما، فشار یا حجم می‌باشد. برای تفسیر یا پیش‌بینی ثابت‌های سرعت از دیدگاه میکروسکوپی به مکانیک کوانتومی و مکانیک آماری نیاز داریم. و به همین دلیل پارامترهای زیر باید محاسبه شود:

۱. نیروهای بین ذرات واکنش‌دهنده (یون‌ها، اتم‌ها، مولکول‌ها) که ممکن است به صورت کلاسیک، الکترواستاتیک و یا نیروهای حاصل از پیوندهای شیمیایی باشند، مشخص شوند.
۲. رابطه‌ی بین انرژی پتانسیل و فاصله‌ی بین ذرات نوشته و معادله‌ی مربوط جهت به دست آوردن سطح انرژی پتانسیل حل گردد.
۳. فرآیند واکنش شیمیایی را می‌توان به صورت خط‌سیرهای مناسبی برای ذرات در روی سطح انرژی پتانسیل تعریف کرد. بنابراین سطح مقطع مؤثر برای فرآیندهای برخوردی که منجر به واکنش می‌شود تعیین می‌گردد.
۴. از این سطح مقطع، بر روی تابع توزیع که نشان‌دهنده‌ی تجمع مولکول‌ها در هر یک از ترازها و یا دامنه‌ی انرژی است، میانگین گرفته می‌شود و این مرحله است که چگونگی ارتباط مابین دو دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی را فراهم می‌سازد.

برای بررسی دقیق و به حساب آوردن ساختار الکترونی، از مفهوم سطح انرژی پتانسیل یک واکنش استفاده می‌کنیم و نظریه حالت گذار سعی دارد مسئله را با فرض دینامیکی کردن ساده سازد در ادامه به توضیح آن خواهیم پرداخت.

## ۱-۲ سطوح انرژی پتانسیل

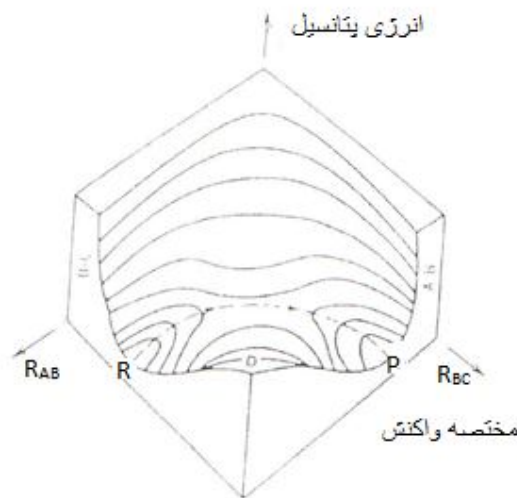
در سال ۱۹۱۴ مارس‌لین<sup>۱</sup> شیمی فیزیکدان فرانسوی مفهوم سطح انرژی پتانسیل را بیان کرد که یکی از ساده‌ترین روش‌های در نظر گرفتن انرژی پتانسیل است [۳]. سطح انرژی پتانسیل یک نقش اساسی در فهم آنچه در طی واکنش شیمیایی رخ می‌دهد، دارد و برای توصیف نظری سرعت واکنش اهمیت زیادی دارد. برای به دست آوردن سطح انرژی پتانسیل می‌بایست انرژی پتانسیل را برحسب طول پیوندها و زاویه‌ها رسم کرد. یک نظریه‌ی کامل سینتیک شیمیایی باید نیروهای بین مولکولی واکنش دهنده‌ها، ساختار داخلی و حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی آن‌ها را در نظر بگیرد. در واکنش‌های شیمیایی پیوندها شکسته و تشکیل می‌گردد. بنابراین نیروهایی که بین اتم‌ها در مولکول وجود دارد، باید در نظر گرفته شود. چون در حین یک برخورد مولکولی، نمی‌توان هر کدام از مولکول‌های برخوردکننده را مستقل در نظر گرفت بلکه باید دو مولکول به صورت یک واحد مکانیک کوانتومی به نام ابرمولکولی<sup>۲</sup> در نظر گرفته شود. ابرمولکول را نباید یک مولکول پایدار در نظر گرفت؛ چون در طی فرآیند برخورد وجود دارد. نیروی وارد شده بر روی اتمی در ابرمولکول توسط انرژی پتانسیل (v) ابرمولکول تعیین می‌شود  $F_{x,a} = \frac{\partial V}{\partial x_a}$  که  $F_{x,a}$  مولفه  $X$  نیروی وارد شده بر روی اتم  $a$  و  $V$  انرژی پتانسیل برای حرکت اتمی در داخل ابرمولکول است. این انرژی پتانسیل، در تفریب جدا کردن حرکت‌های الکترونی از هسته‌ای، همان انرژی الکترونی است که از حل معادله شرودینگر الکترونی را برای یک پیکربندی هسته‌ای ثابت حل می‌کنیم و انرژی پتانسیل را به صورت تابعی از مختصات هسته‌ای به دست می‌آوریم. اگر ابرمولکول دارای  $N$  اتم باشد،  $3N$  مختصه هسته برای یک مولکول که سه مختصه انتقالی و دو یا سه مختصه چرخشی به ترتیب برای مولکول‌های خطی و غیر خطی وجود دارد. این مختصات  $V$  را تغییر نمی‌دهند (چون این مختصات فواصل بین هسته‌ای را تغییر نمی‌دهند).

اگر واکنش بین سه اتم باشد مانند:  $A + BC \rightarrow AB + C$  برای توصیف سیستم حد واسط  $A \dots B \dots C$  نیاز به سه پارامتر داریم، که این سه پارامتر می‌تواند  $(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$  یا طول دو پیوند و یک زاویه

<sup>1</sup>Rene Marselin

<sup>2</sup> Super Molecul

باشد، با رسم انرژی برحسب سه پارامتر منحنی چهار بعدی به دست می‌آید. چون رسم منحنی چهار بعدی مشکل است. لذا یکی از پارامترها را ثابت می‌گیریم تا بتوان منحنی را تابعی از دو متغیر و در سه بعد رسم کرد. مثلاً در واکنش ذکر شده می‌توان زاویه  $A \dots B \dots C$  را در  $180^\circ$  ثابت نگه داشت و انرژی پتانسیل را تابعی از  $(R_{AB}, R_{BC})$  رسم کرد. که سطح انرژی پتانسیل مربوطه شبیه شکل (۱-۱) خواهد بود. سپس زاویه را  $180^\circ$  تغییر داده و در هر مرحله نمودارهای سه‌بعدی دیگری به دست آورد. همه‌ی این نمودارهای سه‌بعدی، قسمت‌هایی از نمودار چهاربعدی اصلی خواهند بود.



شکل (۱-۱): نمودار روبه‌ای (سطح انرژی پتانسیل) با طول A-B و B-C

بنابراین در واکنش بالا دو نوع سطح پتانسیل وجود دارد [۴]. یکی سد انرژی پتانسیل که به آن سد انرژی می‌گویند و دیگری مینیمم انرژی پتانسیل که عمود بر مسیر واکنش است و به آن چاه پتانسیل می‌گویند. سیستم از اولین دره که دره واکنش گرهاست بالا می‌رود، از نقطه‌ی زینی عبور می‌کند و در دره‌ی محصولات می‌افتد. مسیری که دارای تندترین شیب از نقطه‌ی زینی تا دو دره است مسیری با کمترین انرژی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود.

<sup>۱</sup>Minimum Energy Path (MEP)

### ۳-۱ محاسبه سطوح انرژی پتانسیل

مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند مکانیک کوانتومی نامیده می‌شود، زیرا یکی از جنبه‌های شاخص این مکانیک کوانتش انرژی است. قوانین مکانیک کوانتومی توسط هایزنبرگ<sup>۱</sup>، بورن و جوردن<sup>۲</sup> در سال ۱۹۲۵ و توسط شرودینگر در سال ۱۹۲۶ بیان شد. حالت یک سیستم مکانیک کوانتومی به وسیله تابع حالت  $\Psi$ ، که تابعی از مختصات ذرات و زمان است، توصیف می‌شود. تغییر  $\Psi$  با زمان به وسیله معادله وابسته به زمان شرودینگر کنترل می‌شود. هنگامی که انرژی پتانسیل مستقل از زمان باشد، سیستم می‌تواند در یکی از حالت‌های ایستاده بسیاری که برای آن میسر است قرار گیرد. برای یک حالت ایستاده، تابع حالت  $\Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}$  است. تابع موج مستقل از زمان  $\Psi$  تابعی از مختصات ذرات است و یکی از جواب‌های خوش رفتار معادله مستقل از زمان شرودینگر است.  $\Psi$  تابع موج است که موقعیت‌ها و حرکت‌های ذرات سیستم را توصیف می‌کند.  $\hat{H}$  عملگر هامیلتونی است که با کمیت کلاسیکی انرژی مطابقت دارد و  $E$  نیز انرژی سیستم می‌باشد. عملگر هامیلتونی برای یک مولکول مطابق زیر است:

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

که در آن  $\hat{K}_N$  و  $\hat{K}_e$  به ترتیب عملگر انرژی های جنبشی برای هسته‌ها و الکترون‌ها و  $\hat{V}_{NN}$  و  $\hat{V}_{Ne}$  و  $\hat{V}_{ee}$  به ترتیب پتانسیل دافعه‌ی بین الکترون‌ها، جاذبه بین الکترون‌ها و هسته‌ها و دافعه‌ی بین هسته‌ها هستند.

با این عملگر هامیلتونی، حل معادله شرودینگر مولکولی  $\hat{H}\psi = E\psi$  پیچیده است و برای حل آن نیاز به استفاده از تقریب‌های گوناگون داریم. یکی از این تقریب‌ها، بورن-اپنهایمر است که در ادامه به توضیح آن می‌پردازیم. بر طبق تقریب بورن-اپنهایمر می‌توان یک آرایش ثابت برای هسته‌ها فرض کرد و برای این آرایش معادله شرودینگر الکترونی را برای رسیدن به انرژی الکترونی مولکولی و تابع موج آن حل کرد. این محاسبه برای تعداد زیادی از آرایش‌های هسته‌ای مشخص و متفاوت تکرار می‌شود تا انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته‌ها بدست آید. آن آرایش هسته‌ای که با مینیمم مقدار انرژی الکترونی مطابقت دارد، شکل هندسی تعادلی مولکول است. بعد از آن که چگونگی تغییر انرژی الکترونی به صورت تابعی از آرایش هسته‌ای مشخص شد، آن‌گاه این تابع انرژی الکترونی به صورت تابع انرژی پتانسیل در معادله شرودینگر برای حرکت هسته‌ها بکار می‌رود، که به موجب آن ترازهای

<sup>1</sup>Haizenberg

<sup>2</sup>Jordan

انرژی ارتعاشی و چرخشی برای یک حالت الکترونی خاص به دست می‌آید [۵]. در نتیجه مطالعه یک

واکنش شیمیایی یا خواص یک مولکول معین با دو نوع کار محاسباتی سر و کار داریم:

۱. بهینه کردن شکل هندسی تعادلی مولکول

۲. حل معادله شرودینگر مولکولی

## ۱-۴ تقریب بورن-اپنهایمر

در مکانیک کوانتومی برای توصیف حالت یک سیستم از تابع موج یا تابع حالت استفاده می‌کنیم. مفهوم تابع موج و معادله ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد در سال ۱۹۲۶ توسط اروین شرودینگر کشف شد. تمام خواص مولکولی، در اصل با حل معادله شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه است. به علت دشواری‌های زیادی که در حل معادله شرودینگر مولکولی وجود دارد، باید تقریب‌هایی را وارد کرد. خوشبختانه یک تقریب ساده‌کننده با دقت بالا وجود دارد. این تقریب بر این واقعیت که هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند، استوار است. بنابراین الکترون‌ها بسیار سریع‌تر از هسته‌ها حرکت می‌کنند و با یک تقریب خوب می‌توان هسته‌ها را در طول حرکت‌های الکترونی، ساکن در نظر گرفت. یعنی یک آرایش ثابت را برای هسته‌ها فرض کرد و برای این آرایش، معادله‌ی شرودینگر الکترونی را برای دستیابی به انرژی الکترونی مولکولی و تابع موج مربوطه، مورد حل قرار داد. این عمل برای تعداد زیادی از آرایش‌های هسته‌ای مشخص و متفاوت تکرار می‌شود تا انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته‌ها به دست آید. آن آرایش هسته‌ای که با مینیمم مقدار انرژی الکترونی مطابقت دارد شکل هندسی تعادلی مولکول است. بعد از آن که چگونگی تغییر انرژی الکترونی به صورت تابعی از آرایش هسته‌ای مشخص شد، آن گاه این تابع انرژی الکترونی به صورت تابع انرژی پتانسیل در معادله‌ی شرودینگر برای حرکت هسته‌ها به کار می‌رود، که به موجب آن ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی برای یک حالت الکترونی خاص به دست می‌آید. در این تقریب تابع موج الکترونی کل به صورت حاصل ضرب تابع موج الکترونی در تابع موج هسته‌ای نوشته می‌شود [۶].

## ۱-۵ محاسبات ساختار الکترونی

مدل اوربیتال مولکولی یک علم ریاضی است و تلاش می‌کند که مولکول و برهم‌کنش با مولکول‌های دیگر را به زبان ریاضی توصیف کند. در این مدل از کامپیوتر برای حل معادلات ریاضی استفاده می‌شود. بطور کلی این مدل به دو دسته تقسیم می‌شود: (۱) مکانیک کوانتومی (۲) مکانیک آماری. هدف استفاده از مکانیک کوانتومی بدست آوردن خواص فیزیکی سیستم با استفاده از معادله شرودینگر است. برای حل معادله‌ی شرودینگر از روش‌هایی مانند روش‌های آغازین<sup>۱</sup> استفاده می‌شود.

<sup>۱</sup> Ab initio

## ۱-۵-۱ روش‌های آغازین

اصطلاح آغازین از عبارت اولین اصول بدست می‌آید. این روش تنها روش شیمی محاسباتی است که صد در صد بر پایه‌ی مفاهیم ریاضی بنا شده است. برخلاف سایر روش‌ها، در این روش از هیچ داده تجربی استفاده نمی‌شود.

در این روش از ساختار مولکول و تعدادی پارامترهای ثابت مثل سرعت نور ( $c$ ) ثابت پلانک ( $h$ )، جرم الکترون ( $m_e$ ) و بار الکترون ( $q_e$ ) به عنوان تنها ورودی‌های معادله استفاده می‌شود و یک سری خواص را بدست می‌آورند. روش‌های محاسباتی که ارتباط بین الکترون‌ها را در نظر می‌گیرد در مقایسه با روش‌های آزمایشگاهی نتایج با صحت بیشتری را در رابطه با ساختار و انرژی مولکول‌ها به ما می‌دهد. یکی از مشکلات روش‌های آغازین این است که محاسبات این روش‌ها آسیب زیادی به کامپیوترها وارد می‌کنند.

## ۱-۵-۲ روش‌های نیمه تجربی

روش‌های مکانیک کوانتومی که به بررسی مولکول‌ها می‌پردازد به صورت روش از آغاز و نیمه تجربی طبقه‌بندی می‌شوند. یک محاسبه از آغاز هامیلتونی واقعی مولکولی را به کار می‌برد و از داده‌های تجربی در محاسبه استفاده نمی‌کند. روش هارتری - فاک یک حاصل ضرب پادمقارن شده  $\Phi$  از اسپین اوربیتال‌ها را محاسبه می‌کند که انتگرال تغییر  $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$  را مینیمم می‌کند. در این انتگرال  $\hat{H}$  هامیلتونی واقعی مولکول است. بنابراین، یک محاسبه هارتری - فاک یک محاسبه از آغاز است. البته، به علت شکل محدود شده  $\Phi$ ، روش هارتری-فاک<sup>۱</sup> منتهی به تابع موج واقعی نمی‌شود. یک محاسبه برهم کنش آرایشی<sup>۲</sup> که مبتنی بر اوربیتال‌های هارتری-فاک است نیز یک محاسبه از آغاز است و می‌تواند منجر به تابع موج واقعی شود اگر توابع آرایشی را به تعداد کافی شامل شود. یک روش نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌کند، از داده‌های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به برخی از انتگرال‌هایی که در محاسبه حاصل می‌شوند استفاده می‌کند، و از برخی از انتگرال‌ها صرف‌نظر می‌کند. علت توسل به روش‌های نیمه تجربی این است که محاسبات از آغاز دقیق روی مولکول‌های نسبتاً بزرگ فعلاً امکان‌پذیر نیست. روش‌های نیمه تجربی در ابتدا برای مولکول‌های مزدوج آلی توسعه یافت و بعداً گسترش داده شد تا تمام مولکول‌ها را در برگیرد.

<sup>1</sup>Hartree-Fock

<sup>2</sup>Configuration Interaction



### ۱-۲-۵-۱ تابع موج هارتری-فاک

بهترین تابع موج ممکن که الکترون‌ها را به اوربیتال‌ها اختصاص می‌دهد، تابع موج هارتری-فاک است. با شروع دهه ۱۹۶۰، با استفاده از کامپیوترهای الکترونیکی، توابع موج هارتری-فاک برای بسیاری از مولکول‌ها محاسبه شدند. توابع موج اوربیتال‌های هارتری-فاک  $\phi_i$  یک مولکول از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. در دوره ۱۹۲۷-۱۹۳۰، هارتری فیزیکدان انگلیسی و فاک فیزیکدان روسی یک روش اصولی را برای یافتن بهترین شکل‌های ممکن توسعه دادند. یک تابع تغییر که حاصل ضرب پادمتقارن از بهترین اوربیتال‌های ممکن باشند، تابع موج هارتری-فاک نامیده می‌شوند. برای هر حالت یک سیستم خاص، یک تابع موج هارتری-فاک وجود دارد. هارتری و فاک نشان دادند که اوربیتال‌های هارتری-فاک  $\phi_i$  در معادله زیر صدق می‌کنند.

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (۲-۱)$$

که در آن اپراتور هارتری-فاک  $\hat{F}$  یک اپراتور پیچیده است. هر یک از اوربیتال‌های فضایی  $\phi_i$  تابعی از سه مختصات فضایی هستند،  $\epsilon_i$  انرژی اوربیتال است. هر اوربیتال مولکولی هارتری-فاک به صورت یک ترکیب خطی از مجموعه‌ای از توابع، به نام توابع پایه، نوشته می‌شود. اگر توابع پایه به تعداد کافی در نظر گرفته شود، آن‌گاه می‌توان اوربیتال‌های مولکولی که به میزان قابل اغماض از اوربیتال‌های مولکولی واقعی هارتری-فاک تفاوت دارند، به دست آورد. هر مجموعه توابعی را می‌توان به عنوان توابع پایه به کار برد، به شرط آن‌که این توابع یک مجموعه کامل را تشکیل دهند. از آنجا که مولکول‌ها از پیوند بین اتم‌ها تشکیل می‌شوند، مناسب‌ترین روش، استفاده از اوربیتال‌های اتمی به عنوان توابع پایه هستند. در این صورت هر اوربیتال مولکولی به صورت یک ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی مجموعه پایه نوشته می‌شود، و ضرایب اوربیتال‌های اتمی از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. برای دقیق نشان دادن یک اوربیتال مولکولی، لازمه این است که اوربیتال مولکولی به صورت یک ترکیب خطی از یک مجموعه کامل از توابع بیان شود. این موضوع بدان معناست که تمام اوربیتال‌های اتمی یک اتم به خصوص، اشغال شده و اشغال نشده در اتم آزاد، در اوربیتال‌های مولکولی سهیم هستند. برای ساده کردن محاسبه، اغلب معادلات هارتری-فاک با به کار بردن مجموعه پایه‌ای متشکل از تنها آن اوربیتال‌های اتمی هر اتم که عدد کوانتومی اصلی آن‌ها از عدد کوانتومی اصلی الکترون‌های والانس آن اتم تجاوز نکند، مورد حل قرار می‌گیرد. چنین مجموعه پایه‌ای که محدود به اوربیتال‌های اتمی لایه درونی و لایه والانس است مجموعه پایه مینیمال نامیده می‌شود. کاربرد یک مجموعه پایه مینیمال تنها منجر به یک تقریب برای اوربیتال‌های مولکولی هارتری-فاک پیدا شود، یک تابع موج

میدان خودسازگار (SCF) نامیده می‌شود. تنها اگر مجموعه پایه بسیار بزرگ باشد، آن‌گاه تابع موج SCF دقیقاً با تابع موج هارتری-فاک یکسان می‌شود. برای رسیدن به تابع موج واقعی، باید به آن سوی تقریب هارتری-فاک گام نهاد. یک روش برای نیل به این هدف، استفاده از برهم‌کنش آرایشی است [۶].

### ۱-۲-۵-۲ برهم‌کنش آرایشی (CI)

روشی که اغلب برای بهبود دادن به تابع موج هارتری-فاک به کار می‌رود، برهم‌کنش آرایشی است. هنگامی که تابع موج هارتری-فاک حالت پایه یک اتم یا یک مولکول محاسبه می‌شود، عبارت‌هایی نیز برای اوربیتال‌های اشغال نشده حالت برانگیخته به دست می‌آید، می‌توان نشان داد که مجموعه توابعی که از تمام تخصیص‌های ممکن الکترون‌ها به اوربیتال‌های قابل دسترسی به دست می‌آید، یک مجموعه کامل است. بنابراین، تابع موج واقعی  $\Psi$  حالت پایه را می‌توان مطابق زیر بیان کرد.

$$\Psi = \sum_j a_j \psi_{orb,j} \quad (3-1)$$

که  $\psi_{orb,j}$ ها توابع موج تقریبی اوربیتال‌ها هستند که در تخصیص الکترون‌ها به اوربیتال‌ها با هم تفاوت دارند. هر  $\psi_{orb,j}$  یک دترمینان اسلیتر از اسپین-اوربیتال‌هاست [۶]. توابع  $\psi_{orb,j}$  را توابع آرایشی (یا آرایش‌ها) می‌نامند. با به کار بردن روش تغییر می‌توان مقادیری از ضرایب  $a_j$  که انتگرال تغییر را مینیمم می‌کند، پیدا کرد. این نوع محاسبه را برهم‌کنش آرایشی می‌نامند. محاسبات کامپیوتری CI اغلب با صرف وقت فوق‌العاده زیاد همراه است. زیرا اغلب نیاز به یک ترکیب خطی متشکل از هزار یا حتی صدها هزار از توابع آرایشی دارد تا یک نمایش دقیق برای  $\Psi$  حاصل شود.

### ۱-۲-۵-۳ نظریه اختلال مولر-پلاست<sup>۱</sup>

به علت عدم کارآیی محاسبات CI، محققین شیمی کوانتومی روش‌های دیگری را برای وارد کردن همبستگی الکترونی توسعه دادند. یکی از این روش‌ها، نظریه اختلال مولر پلاست (MP) است. تابع موج هارتری-فاک یک حاصل ضرب پادمقارن شده از اسپین-اوربیتال‌هاست. که هر اوربیتال مولکولی  $\phi_i$  از حل معادلات هارتری-فاک  $F\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  پیدا می‌شود. در نظریه اختلال MP، هامیلتونی الکترونی

<sup>1</sup>Moller-Plesset perturbation Theory

مولکول  $\hat{H}$  به صورت مجموعه یک هامیلتونی مختل نشده  $\hat{H}^0$  و یک اختلال  $\hat{H}'$  نوشته می شود، که  $\hat{H}^0$  برابر مجموع اپراتورهای هارتری-فاک  $\hat{F}$  برای الکترون‌ها در مولکول اختیار می شود، با این انتخاب  $\hat{H}^0$ ، معلوم می شود که تابع موج مختل نشده  $\Psi^{(0)}$  برابر تابع موج هارتری-فاک و انرژی  $E^{(0)} + E^{(1)}$  برابر انرژی هارتری-فاک است. آنگاه برای بهبود بخشیدن به انرژی هارتری-فاک تصحیح انرژی مراتب بالاتر  $E^{(2)}$ ،  $E^{(3)}$ ، غیره محاسبه می شود. محاسبات M را به MP2، MP3، MP4 نشان می دهند. بر حسب آنکه بالاترین مرتبه تصحیح انرژی  $E^{(2)}$ ،  $E^{(3)}$ ، یا  $E^{(4)}$  باشد. محاسبات MP2 را می توان به مراتب سریع تر از CI انجام داد، و امروزه متداول ترین روش برای وارد کردن همبستگی در محاسبات مربوط به حالت پایه مولکول‌ها، روش MP است. یک محاسبه MP با انتخاب یک مجموعه پایه برای نشان دادن اوربیتال‌های مولکولی شروع می شود و آنگاه تابع موج SCF مطابق با این مجموعه پیدا می شود. عبارت‌ها برای تصحیح انرژی MP،  $E^{(2)}$ ،  $E^{(3)}$  و ... مستلزم انتگرال‌ها روی اوربیتال‌های مولکولی (مشمول بر اوربیتال‌های مجازی)، است و این انتگرال‌ها می تواند به انتگرال‌ها روی توابع پایه ربط داده شود. با ارزیابی این انتگرال‌ها و قرار دادن در فرمول‌های مربوطه، کمیت‌های  $E^{(2)}$ ،  $E^{(3)}$  و غیره پیدا می شود. بیشتر محاسبات MP از نوع MP2 هستند. تقریباً هرگز محاسبات به آن سوی MP4 کشیده نشده است. گرادیان انرژی می تواند به سهولت در روش MP محاسبه شود، و به موجب آن شکل هندسی تعادل MP به سهولت پیدا شود [7].

#### ۱-۵-۲-۴ روش خوشه‌های جفت شده<sup>۱</sup>

روش خوشه‌های جفت شده، روش سومی برای وارد کردن همبستگی الکترونی است و می تواند در محاسبات روی مولکول‌های کوچک منتهی به نتایج کاملاً دقیقی شود. همانند روش‌های CI و MP سطوح مختلفی برای محاسبات CC وجود دارند: CCD، CCSD، و CCSDT. نشانگر یکتایی، دوتایی‌ها و سه تایی‌ها است. از آنجا که محاسبات CCSDT، معمولاً برای رایانه بسیار وقت گیر است، تقریبی برای CCSDT، به نام  $CCSD(T)$  متداول تر از CCSDT است.  $CCSD(T)$ ، منجر به نتایج بسیار دقیقی می شود، اما محدود به مولکول‌های بسیار کوچک است [8].

<sup>1</sup>Coupled-Cluster

### ۱-۵-۲-۵ روش تابع چگالی<sup>۱</sup>

روشی که کاملاً با روش‌های  $SCF, CI, MP, CC$  تفاوت دارد، روش  $(DF)$  تابع چگالی است [۹]. در روش  $DF$  کوششی برای حل معادله شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکولی نمی‌شود. روش  $DF$  مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ<sup>۲</sup> و کهن<sup>۳</sup> در سال ۱۹۶۴ اثبات شد و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت پایه منحصرأ به وسیله دانسیته احتمال الکترون  $\rho(x, y, z)$  تعیین می‌شود. گفته می‌شود که انرژی الکترونی حالت پایه  $E_{gs}$  تابعی از  $\rho$  است و نوشته می‌شود  $E_{gs} = E_{gs}[\rho]$  یک تابع  $F(x)$  یک عدد را به هر مقدار متغیر  $x$  مربوط می‌کند. یک تابعی  $F[f(x)]$  یک عدد را به هر مقدار  $F(x)$  مربوط می‌کند. متأسفانه در قضیه هوهنبرگ-کهن چگونگی محاسبه  $E_{gs}$  از روی  $\rho$  یا چگونگی پیدا کردن  $\rho$  بدون یافتن تابع موج الکترونی، ارائه نمی‌شود. گامی به سوی این اهداف توسط کهن و شم<sup>۴</sup> برداشته شد، که در سال ۱۹۶۵ معادله‌ای را به دست آوردند که  $E_{gs}$  را بر حسب این سه کمیت بیان می‌کند: دانسیته احتمال پایه  $\rho$ ، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کهن-شم  $\phi_{ks,i}$  و تابعی  $E_{xc}[\rho]$  که انرژی مبادله-همبستگی نامیده می‌شود. اوربیتال‌های کهن-شم از حل معادلات یک الکترونی  $\hat{F}_{ks} \phi_{ks,i} = \epsilon_{ks,i} \phi_{ks,i}$  پیدا می‌شوند، که اپراتور کهن-شم  $\hat{F}_{ks}$  نوعی اپراتور یک الکترونی متشکل از چندین جمله است که یکی از آنها، پتانسیل مبادله-همبستگی  $V_{xc}$ ، می‌تواند از روی  $E_{xc}$  پیدا شود. دانسیته احتمال واقع  $\rho$ ، یک مولکولی  $n$  الکترونی مطابق با  $\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_{ks,i}|^2$  است. مشکلی که در کاربرد معادلات کهن-شم وجود دارد این است که تابعی  $E_{xc}$  شناخته شده نیست. بنابراین،  $V_{xc}$  نیز نامعلوم است. برای به کار بردن روش  $DF$  کهن-شم، از یک تابع  $E_{xc}$  تقریبی استفاده می‌شود. دو تقریب خیلی متداول برای  $E_{xc}$  تقریب  $(LDA)$  یا  $(LSDA)$  و روش  $x\alpha$  (که روش هارتری-فاک-اسلیتر نیز نامیده می‌شود) است. اگر چه روش تابعی چگالی  $LSDA$  منجر به شکل‌های هندسی مولکولی، ممان‌های دوقطبی، فرکانس‌های ارتعاشی دقیق می‌شود، اما نتایج آن برای انرژی‌های تفکیک نادقیق است [۱۰].

<sup>1</sup>Density Functional Theory

<sup>2</sup>Hohenberg

<sup>3</sup>Kohn

<sup>4</sup>sham