

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربای
پایه
شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی

مطالعه برهم کنش نانوبلوک‌های آدامانتان و برخی مشتقات آن با آب های *ab initio*

استاد راهنما:
دکتر هان بین

دکتر علیرضا راستکار

پژوهشگر:
الناز مظاهر حاجی آقا

مهر /
تبریز / ایران

تقدیم به:

پدر و مادر مهربان

و همسر عزیزم

سپاس و ستایش پروردگار متعال را که به این جانب توفیق تلاش در راه کسب علم و دانش را عطا فرمود. امیدوارم بتوانم آموخته‌هایم را در راه پیشرفت علمی وطن خویش مورد استفاده قرار دهم.

در آغاز وظیفه خود می‌دانم از زحمات بی‌دریغ استاد راهنمای خود، جناب آقای دکتر جابر جهان‌بین صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

از جناب آقای دکتر علیرضا راستکار که زحمت مطالعه و مشاوره این پایان‌نامه را تقبل فرمودند و به نحو احسن این جانب را مورد راهنمایی قرار دادند، کمال امتنان را دارم.

از جناب آقای دکتر فیروزنیا که داوری این پایان‌نامه را انجام دادند سپاس‌گزاری می‌نمایم.

از تمام دوستانم در آزمایشگاه‌های تخصصی به خصوص خانم‌ها یوسف‌نیا، یعقوبی، ایقایی، اکبری‌ان و بقیه دوستان که با دوستی و محبت خویش مرا در اتمام این پایان‌نامه یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌کنم و پیشرفت‌های هرچه بیشتر را برای این عزیزان آرزومندم.

از ستاد نانو به دلیل حمایت از این پایان‌نامه، تشکر و قدردانی می‌کنم.

و در پایان از خانواده بسیار عزیزم به خصوص پدر و مادر و همسر که در تمامی مراحل، همواره یار و مشوق من بوده‌اند، قدردانی می‌کنم.

الناز مظاهر حاجی‌آقا

مهر ۱۳۹۰

تبریز- ایران

چکیده

در این پایان‌نامه، برهم‌کنش نانوبلوک‌های آدامانتان و برخی مشتقات آن با آب توسط روش‌های *ab initio* بررسی شده است. یکی از کاربردهای الماس‌واره‌ها به ویژه آدامانتان و مشتقات آن به عنوان نانوبلوک‌های ملکولی در تولید ساختارهای پیچیده با دقت ملکولی با استفاده از روش‌های خودتجمعی است که یکی از محیط‌های ممکن برای روش‌های خودتجمعی، محیط حلال مانند آب می‌باشد. بنابراین مطالعه برهم‌کنش آنها با آب، دارای اهمیت است. در این پایان‌نامه از آدامانتان و برخی مشتقات آن که به جای اتم‌های کربن، اتم‌های بور و نیتروژن جایگزین شده‌اند، استفاده شده است. محاسبات نشان می‌دهد که برهم‌کنش آدامانتان با آب کم است. جایگزین کردن به ترتیب ۶ B-H و N-H در ۶ موقعیت CH_4 در آدامانتان که باعث تشکیل ملکول‌های هگزا بورا آدامانتان و هگزا آزا آدامانتان می‌شود، کمک به افزایش برهم‌کنش با آب در مقایسه با آدامانتان نمی‌کند. در صورتی که ملکول‌های $B_4C_6H_{12}$ و $N_4C_6H_{12}$ که از جایگزین کردن به ترتیب ۴ نیتروژن و ۴ بور در ۴ موقعیت C-H در آدامانتان تشکیل می‌شوند، انرژی برهم‌کنش مشابهی دارند که از برهم‌کنش آدامانتان با آب بیشتر است. بیشترین برهم‌کنش زمانی است که همه اتم‌های کربن در آدامانتان با اتم‌های بور و نیتروژن جایگزین شده باشند ($B_4N_6H_6$ و $B_6N_4H_6$) که در مقایسه انرژی این دو ملکول، برهم‌کنش $B_4N_6H_6$ با آب به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر است.

پیوند هیدروژنی و انتقال بار از عواملی هستند که به پایداری دی‌مرها کمک می‌کنند. پیوند هیدروژنی در دی‌مرهای آدامانتان-آب، تترا آزا آدامانتان-آب، هگزا آزا آدامانتان-آب و هگزا آزا تترا بورا آدامانتان-آب مشاهده می‌شود. انتقال بار در همه دی‌مرها وجود دارد و در دی‌مرهای تترا بورا آدامانتان-آب، هگزا بورا آزا آدامانتان-آب و موقعیت I هگزا آزا تترا بورا

آدامانتان-آب بیشتر است. با توجه به نقشه‌های سطوح کرانه، مشاهده می‌شود که در دی‌مرهای با بیشترین انتقال بار، اشتراک الکترون نیز وجود دارد.

کلمات کلیدی: نانو بلوک آدامانتان، برهم کنش، ab initio، آب

فهرست مطالب

صفحه	عناوین
	فصل اول
۱	۱-۱ شیمی محاسباتی.....
۲	۲-۱ سطح انرژی پتانسیل.....
۳	۱-۲-۱ نقاط ایستاده.....
۴	۲-۲-۱ تقریب بورن- اوپنهایمر.....
۵	۳-۲-۱ بهینه‌سازی ساختاری.....
۷	۴-۲-۱ نقاط ایستاده و ارتعاشات شیوه-عادی.....
۸	۳-۱ روش ab initio.....
۹	۱-۳-۱ روش میدان خودسازگار (SCF) هارتری - فاک.....
۱۰	۲-۳-۱ کاربردهای روش ab initio.....
۱۴	۴-۱ سری پایه.....
۱۵	۱-۴-۱ برخی از انواع سری‌های پایه.....
۱۹	۵-۱ مکانیک ملکولی (MM).....
۱۹	۱-۵-۱ کشش و خمش پیوند.....
۲۰	۲-۵-۱ زاویه پیچشی (چرخش حول پیوند).....
۲۰	۳-۵-۱ برهم‌کنش‌های غیر پیوندی.....
۲۲	۴-۵-۱ مزایای روش مکانیک ملکولی.....
۲۲	۵-۵-۱ معایب روش مکانیک ملکولی.....
۲۳	۶-۱ روش نیمه‌تجربی.....
۲۳	۱-۶-۱ روش‌های قدیمی.....
۲۴	۱-۱-۶-۱ روش صرفنظر کامل از همپوشانی دیفرانسیلی (CNDO).....
۲۴	۲-۱-۶-۱ روش صرفنظر میانی از همپوشانی دیفرانسیلی (INDO).....
۲۴	۲-۶-۱ روش‌های جدید (روش صرفنظر از همپوشانی دیفرانسیلی دو اتمی (NDDO)).....

۲۵۱-۲-۶-۱ روش اصلاح شده صرفنظر از همپوشانی دیفرانسیلی دو اتمی (MNDO).....
۲۵ AM _۱ روش ۲-۲-۶-۱.....
۲۵ PM _۳ روش ۳-۲-۶-۱.....
۲۶ ۳-۶-۱ مزایا و معایب روش‌های نیمه تجربی.....
۲۶ ۷-۱ روش‌های تابعیت چگالی الکترونی (DFT).....
۲۶ ۱-۷-۱ قضیه‌های هوهنبرگ - کوهن.....
۲۷ ۲-۷-۱ رهیافت کوهن - شم.....
۲۹ ۳-۷-۱ معادلات کوهن - شم (KS).....
۲۹ ۴-۷-۱ تقریب‌های تابعیت تبدلی - همبستگی.....
۳۰ ۸-۱ ملکول‌های الماس‌واره.....
۳۱ ۱-۸-۱ آدامانتان.....
۳۲ ۲-۸-۱ پیدایش طبیعی الماس‌واره‌ها.....
۳۲ ۳-۸-۱ کاربردهای الماس‌واره‌ها.....
۳۳ ۱-۳-۸-۱ نانو تکنوژی.....
۳۴ ۲-۳-۸-۱ پلیمرها.....
۳۵ ۳-۳-۸-۱ الماس‌واره‌ها به عنوان دارو.....
۳۶ ۴-۳-۸-۱ الماس‌واره‌ها در انتقال دارو.....
۳۷ ۵-۳-۸-۱ انتقال ژن و پایدارسازی DNA.....
۳۷ ۶-۳-۸-۱ الماس‌واره‌ها در شیمی میزبان- میهمان.....
۳۹ ۷-۳-۸-۱ طراحی سلول خونی قرمز مصنوعی.....
۴۰ ۴-۸-۱ تترا آزا آدامانتان.....
۴۰ ۵-۸-۱ کاربردهای هگزامیلن تترامین.....
۴۱ ۹-۱ مروری بر مطالعات پیشین درباره الماس‌واره‌ها.....
۴۳ ۱۰-۱ هدف از پایان‌نامه.....

فصل دوم

۴۴ ۱-۲ نرم افزارهای شیمی محاسباتی
۴۴ ۲-۲ نرم افزار Gamess
۴۵ ۳-۲ برنامه wxmacMolplt
۴۶ ۴-۲ برنامه Gabedit
۴۶ ۵-۲ نمونه‌ای از فایل ورودی با برنامه wxmacMolplt برای بهینه‌سازی هندسی
۴۷ ۶-۲ نمونه‌ای از فایل ورودی با برنامه wxmacMolplt برای محاسبه فرکانس
۴۸ ۷-۲ مشتقات مورد بررسی آدامانتان
۴۹ ۸-۲ انرژی برهم‌کنش
۴۹ ۹-۲ بهینه‌سازی هندسی ملکول‌های آدامانتان و آب
۴۹ ۱-۹-۲ بهینه‌سازی هندسی ملکول آب
۵۱ ۲-۹-۲ بهینه‌سازی ملکول آدامانتان و مشتقات آن
۵۱ ۱۰-۲ بهینه‌سازی دی‌مر آب- آدامانتان/ مشتقات آن
	فصل سوم
۵۳ ۱-۳ ساختار مونومرهای آدامانتان و مشتقات آن
۵۴ ۲-۳ پارامترهای ساختاری مونومرهای آدامانتان و مشتقات آن
۵۹ ۳-۳ انرژی مونومرهای آدامانتان و مشتقات آن
۶۲ ۴-۳ دانسیته الکترونی آدامانتان و مشتقات آن
۶۳ ۵-۳ فرکانس‌های آدامانتان
۷۱ ۶-۳ فرکانس‌های هگزامتیلن تترامین
۷۶ ۷-۳ فرکانس‌های سایر مشتقات آدامانتان
۸۲ ۸-۳ فرکانس ارتعاشی مونومر آب
۸۳ ۹-۳ انرژی و پارامترهای ساختاری مونومر آب
۸۴ ۱۰-۳ ساختار ملکول‌های دی‌مر
۱۰۲ ۱۱-۳ انرژی ملکول‌های دی‌مر
۱۰۶ ۱۲-۳ پارامترهای ساختاری آب در دی‌مر
۱۰۹ ۱۳-۳ ممان دوقطبی مونومرهای آدامانتان‌ها و دی‌مرهای آنها با آب
۱۱۱ ۱۴-۳ انتقال بار
۱۲۰ ۱۵-۳ نقشه‌های سطوح کرانه
۱۲۸ ۱۶-۳ نتیجه‌گیری
۱۳۱ ۱۷-۳ پیشنهادات
۱۳۲ منابع

فهرست جداول و نمودارها

صفحه

عناوین

فصل اول

۴۲ نمودار ۱-۱. روند مطالعات DFT برای آدامانتان از سال ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۰
۴۹ جدول ۱-۲. نتایج بهینه‌سازی مولکول آب حاصل از روش BLYP
۵۰ جدول ۲-۲. نتایج بهینه‌سازی مولکول آب حاصل از روش B ³ LYP
۵۶ جدول ۱-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای آدامانتان
۵۶ جدول ۲-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $B_4C_6H_{12}$
۵۷ جدول ۳-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $N_4C_6H_{12}$
۵۷ جدول ۴-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $B_6C_4H_{10}$
۵۸ جدول ۵-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $N_6C_4H_{10}$
۵۸ جدول ۶-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $B_6N_4H_6$
۵۸ جدول ۷-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای $B_4N_6H_6$
۶۲ جدول ۸-۳. انرژی‌های بهینه‌سازی، HOMO، LUMO و شکاف بین آنها برای مونومرها
۶۴ جدول ۹-۳. فاکتورهای تصحیح برای مدهای نرمال آدامانتان
۶۴ جدول ۱۰-۳. فرکانس‌های محاسبه شده، تصحیح شده و تجربی آدامانتان
۶۷ جدول ۱۱-۳. خطاهای AARDs و AADs برای فرکانس‌های آدامانتان
۷۲ جدول ۱۲-۳. فاکتورهای تصحیح برای مدهای نرمال هگزامتیلن تترامین
۷۲ جدول ۱۳-۳. فرکانس‌های محاسبه شده، تصحیح شده و تجربی هگزامتیلن تترامین
۷۵ جدول ۱۴-۳. خطاهای AARDs و AADs برای فرکانس‌های هگزامتیلن تترامین
۷۶ جدول ۱۵-۳. فرکانس‌های محاسبه شده و تصحیح شده برای تترابورا آدامانتان
۷۸ جدول ۱۶-۳. فرکانس‌های محاسبه و تصحیح شده هگزابورا آدامانتان
۷۹ جدول ۱۷-۳. فرکانس‌های محاسبه و تصحیح شده هگزابورا آدامانتان
۸۰ جدول ۱۸-۳. فرکانس‌های محاسبه و تصحیح شده هگزابورا تترابورا آدامانتان
۸۱ جدول ۱۹-۳. فرکانس‌های محاسبه و تصحیح شده هگزابورا تترابورا آدامانتان

۸۲	جدول ۳-۲۰. فرکانس‌های محاسبه شده، تصحیح شده و تجربی آب.....
۸۲	جدول ۳-۲۱. خطاهای AARDs و AADs برای فرکانس‌های آب.....
۸۳	جدول ۳-۲۲. طول و زاویه پیوندی، انرژی بهینه سازی، HOMO و LUMO آب.....
۸۹	جدول ۳-۲۳. پارامترهای تغییر یافته تترا بورا آدامانتان در دی‌مر.....
۹۱	جدول ۳-۲۴. تغییر در زوایای N-C-N تترا آزا آدامانتان در دی‌مر در موقعیت‌های I و III.....
۹۱	جدول ۳-۲۵. افزایش زوایای H-C-H تترا آزا آدامانتان در دی‌مر.....
۹۳	جدول ۳-۲۶. پارامترهای ساختاری تغییر یافته هگزا بورا آدامانتان در دی‌مر.....
۹۹	جدول ۳-۲۷. پارامترهای تغییر یافته هگزا بورا تترا آزا آدامانتان در دی‌مر.....
۱۰۰	جدول ۳-۲۸. پارامترهای ملکول هگزا آزا تترا بورا آدامانتان در دی‌مر.....
	جدول ۳-۲۹. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۴	آدامانتان - آب.....
	جدول ۳-۳۰. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۴	تترا بورا آدامانتان-آب.....
	جدول ۳-۳۱. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۵	تترا آزا آدامانتان-آب.....
	جدول ۳-۳۲. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۵	هگزا بورا آدامانتان- آب.....
	جدول ۳-۳۳. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۵	هگزا آزا آدامانتان-آب.....
	جدول ۳-۳۴. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۶	هگزا بورا تترا آزا آدامانتان- آب.....
	جدول ۳-۳۵. انرژی‌های بهینه‌سازی، برهم‌کنش، HOMO، LUMO، شکاف HOMO- LUMO برای دی‌مر
۱۰۶	هگزا آزا تترا بورا آدامانتان-آب.....
۱۰۸	جدول ۳-۳۶. پارامترهای ساختاری آب در دی‌مرها.....
۱۰۹	جدول ۳-۳۷. ممان دوقطبی مونومرهای آدامانتان‌ها.....
۱۱۰	جدول ۳-۳۸. ممان دوقطبی دی‌مرهای آدامانتان‌ها با آب.....
۱۱۱	جدول ۳-۳۹. بار NBO دی‌مر آدامانتان-آب.....
۱۱۲	جدول ۳-۴۰. بار NBO دی‌مر تترا بورا آدامانتان-آب.....
۱۱۳	جدول ۳-۴۱. بار NBO دی‌مر تترا آزا آدامانتان-آب.....
۱۱۴	جدول ۳-۴۲. بار NBO دی‌مر هگزا بورا آدامانتان-آب.....
۱۱۵	جدول ۳-۴۳. بار NBO دی‌مر هگزا آزا آدامانتان-آب.....
۱۱۶	جدول ۳-۴۴. بار NBO دی‌مر هگزا بورا تترا آزا آدامانتان-آب.....

- جدول ۳-۴۵. بار NBO دی مر هگزا آزا تترا بورا آدامانتان -آب..... ۱۱۷
- جدول ۳-۴۶. بارهای مولیکن، لودین و chelpg دی مرهای آدامانتان-آب، تترا بورا آدامانتان-آب و تترا آزا
آدامانتان-آب..... ۱۱۸
- جدول ۳-۴۷. بارهای مولیکن، لودین و chelpg دی مرهای هگزا بورا آدامانتان-آب، هگزا آزا آدامانتان-آب،
هگزا بورا تترا آزا آدامانتان-آب و هگزا آزا تترا بورا آدامانتان-آب..... ۱۱۹

فهرست شکل‌ها

صفحه

عناوین

فصل اول

۱	شکل ۱-۱. نمونه‌ای از یک PES	
۲	شکل ۲-۱. حداقل‌های نسبی، مطلق و حالت گذار در یک نمودار PES	
۲	شکل ۳-۱. تقریب بورن-اوپنهایمر	
۱۰	شکل ۴-۱. الگوریتم روش میدان خودسازگار	
۱۷	شکل ۵-۱. پلاریزاسیون به علت مخلوط شدن اوربیتال‌های s و p	
۱۷	شکل ۶-۱. پلاریزاسیون به علت مخلوط شدن اوربیتال‌های p و d	
۲۰	شکل ۷-۱. خمش و کشش پیوند	
۲۰	شکل ۸-۱. زاویه دی‌هدرال	
۳۱	شکل ۹-۱. ساختار ملکولی آدامانتان، دیامانتان و تری‌آمانتان	
۳۳	شکل ۱۰-۱. بلوک‌های گرافیت، فلورن و نانولوله	
۳۴	شکل ۱۱-۱. مونومر ۱ و ۳-دی‌کلرو-۵- (۱ آدامانتیل) بنزن و پلی (متافیلین)	
		شکل ۱۲-۱. پلی‌آمید مشتق شده از: ۴ و ۹- بیس [۴-آمینوفنوکسی] فنیل [دیامانتان (a) و ۹- بیس (آمینوفنیل) دیامانتان (b)]	
۳۵	شکل ۱۳-۱. آمانتادین، ریمانتادین و ممانتین به عنوان داروی ضد ویروسی	
۳۶	شکل ۱۴-۱. پلی‌مرهای استفاده شده در انتقال دهنده دارو	
۳۸	شکل ۱۵-۱. کالیکسارن‌های مشتق شده از آدامانتان	
۳۸	شکل ۱۶-۱. پپتیدهای حلقوی محدود شده با نوربورن حاوی آدامانتان	
۳۹	شکل ۱۷-۱. ملکول $\{cyclo(Adm-Cyst)_3\}$. آدامانتان به عنوان کنترل کننده اندازه حلقه	

فصل سوم

۵۴	شکل ۱-۳. ساختارهای بهینه سازی شده آدامانتان و مشتقات آن	
۶۳	شکل ۲-۳. دانسیته الکترونی آدامانتان و مشتقات آن	
۷۱	شکل ۳-۳. برخی از ارتعاشات آدامانتان	
۸۳	شکل ۴-۳. فرکانس‌های ارتعاشی مونومر آب	
۸۴	شکل ۵-۳. نمایش شماتیک پیوند هیدروژنی و پیوند هیدروژنی سه مرکزی	
۸۶	شکل ۶-۳. دی‌مر آب و آدامانتان	

۸۸	شکل ۳-۷. دی‌مر آب و تترا بورا آدامانتان.....
۹۲	شکل ۳-۸. دی‌مر آب و تترا آزا آدامانتان
۹۴	شکل ۳-۹. دی‌مر آب و هگزا بورا آدامانتان.....
۹۶	شکل ۳-۱۰. دی‌مر آب و هگزا آزا آدامانتان.....
۹۸	شکل ۳-۱۱. دی‌مر آب و هگزا بورا تترا آزا آدامانتان
۱۰۱	شکل ۳-۱۲. دی‌مر آب و هگزا آزا تترا بورا آدامانتان.....
۱۲۰	شکل ۳-۱۳. سطوح کرانه ملکول هیدروژن.....
۱۲۱	شکل ۳-۱۴. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر آدامانتان-آب.....
۱۲۲	شکل ۳-۱۵. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر تترا بورا آدامانتان-آب.....
۱۲۳	شکل ۳-۱۶. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر تترا آزا آدامانتان-آب.....
۱۲۴	شکل ۳-۱۷. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر هگزا بورا آدامانتان-آب.....
۱۲۵	شکل ۳-۱۸. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر هگزا آزا آدامانتان-آب.....
۱۲۶	شکل ۳-۱۹. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر هگزا بورا تترا آزا آدامانتان-آب.....
۱۲۷	شکل ۳-۲۰. نقشه‌های سطوح کرانه مونومر و دی‌مر هگزا آزا تترا بورا آدامانتان-آب.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱ شیمی محاسباتی^۱

شیمی محاسباتی، شاخه‌ای از شیمی است که از علم کامپیوتر برای حل مسائل شیمی کمک می‌گیرد که یک روش بسیار مفید برای تعیین ویژگی‌هایی است که از نظر تجربی امکان دسترسی به آنها وجود ندارد. همچنین امکان پیش‌بینی واکنش قبل از انجام آزمایش‌های تجربی را فراهم می‌کند. برخی از ویژگی‌هایی که به کمک نتایج شیمی تئوری و برنامه‌های کامپیوتری قابل تعیین می‌باشد، در زیر آورده شده است [۱].

۱. بهینه‌سازی^۲ هندسی
۲. ساختار حالت‌های گذار
۳. سطح انرژی پتانسیل
۴. محاسبات فرکانس
۵. توزیع الکترون در یک ملکول
۶. محاسبات ترمودینامیک مانند گرمای واکنش، انرژی فعال‌سازی
۷. ثابت‌های سرعت برای واکنش‌های شیمیایی
۸. محاسبات پروتئین

روش‌های شیمی محاسباتی شامل روش‌های با دقت بالا مانند روش‌های تابعیت چگالی^۳ و *ab initio* و روش‌های با دقت پایین مانند روش‌های تجربی و نیمه تجربی است. در قسمت‌های بعدی به این تئوری‌ها اشاره خواهد شد.

^۱ Computational chemistry

^۲ optimization

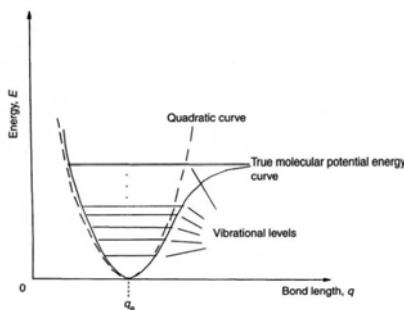
^۳ Density Functional Theory

۲-۱ سطح انرژی پتانسیل

یک ملکول دو اتمی A-B را در نظر بگیرید. این ملکول تا حدودی مانند گلوله‌هایی (اتم‌ها) رفتار می‌کند که با فنرهایی (پیوندهای شیمیایی) در کنار یکدیگر نگه داشته شده‌اند. در واقع این مدل ساده مبنای روش‌های مکانیک ملکولی است. اگر این فنر را نسبت به ساختار تعادلی کشیده یا جمع کنیم، انرژی پتانسیل خواهد داشت. نمودار انرژی پتانسیل در برابر یک یا چند پارامتر ساختاری مانند طول پیوند، نمونه‌ای از یک سطح انرژی پتانسیل (PES^۱) است (شکل ۱-۱). ملکول‌های واقعی به طور مشابهی رفتار می‌کنند اما با مدل ماکروسکوپی ارائه شده تفاوت‌هایی نیز دارند.

الف) آنها پیوسته حول طول پیوند تعادلی ارتعاش می‌کنند، به طوری که همیشه انرژی جنبشی و یا انرژی پتانسیل دارند. هنگامی که طول پیوند از طول تعادلی عبور کند، $U=0$ و در حد دامنه ارتعاشی $K=0$ است. در بقیه موقعیت‌ها U و K هر دو مقدارهای ناصفر خواهند داشت. این واقعیت که ملکول هرگز به صورت ایستاده با انرژی جنبشی صفر نیست، معمولاً روی نمودارهای انرژی پتانسیل در برابر طول پیوند، با رسم مجموعه خطوطی در ته نمودار نشان داده می‌شود. این خطوط مقادیر انرژی ارتعاشی ممکن را نشان می‌دهند که ملکول می‌تواند داشته باشد (شکل ۱-۱).

ب) نزدیک طول پیوند تعادلی q_e ، نمودار انرژی پتانسیل بر حسب طول پیوند برای یک مدل ماکروسکوپی گلوله و فنر یا یک ملکول واقعی را می‌توان با یک معادله درجه دوم (برای یک نوسان‌گر هماهنگ ساده $U = \frac{1}{2} kx^2$ که k ثابت نیروی فنر است) نشان داد. اما با دور شدن از q_e ، انرژی پتانسیل از نمودار مرتبه دوم انحراف پیدا می‌کند.



شکل ۱-۱. نمونه‌ای از یک PES است. ملکول‌های واقعی در ته نمودار انرژی پتانسیل قرار نمی‌گیرند، بلکه شماری از ترازهای ارتعاشی را اشغال می‌کنند.

^۱ Potential energy surface

۱-۲-۱ نقاط ایستاده^۱

از نظر ریاضی، یک نقطه ایستاده در PES، نقطه‌ای است که در آن مشتق اول انرژی پتانسیل نسبت به هر پارامتر ساختاری صفر است.

$$\partial u / \partial q_1 = \partial u / \partial q_2 = \dots = 0 \quad (1-1)$$

نقاط ایستاده‌ای که مربوط به ملکول‌های واقعی با طول عمر معین باشند (برخلاف حالت‌های گذار که فقط برای یک لحظه وجود دارند)، حداقل یا حداقل‌های انرژی هستند. هرکدام از آنها نقطه با انرژی پایین‌تر را در منطقه PES خود اشغال می‌کنند. حداقل کلی^۲، حداقل با کمترین انرژی در تمام PES است، در حالی که حداقل نسبی^۳، حداقلی است که فقط با نقاط نزدیک آن در سطح قابل مقایسه است. مختصه واکنش^۴ یا مختصه ذاتی واکنش (IRC)، مسیر با کمترین انرژی است که به وسیله یک ملکول از یک حداقل به حداقل دیگر طی می‌شود، به شرطی که انرژی کافی برای غلبه بر سد انرژی فعال سازی داشته باشد تا بتواند از طریق حالت گذار به حداقل دیگر برسد.

حالت گذار که دو حداقل را به هم متصل می‌کند، در امتداد مسیر IRC یک حداکثر نشان می‌دهد اما در امتداد تمام مسیرهای دیگر، یک حداقل است. این یک ویژگی از یک سطح زینی شکل است و حالت گذار یک نقطه زینی^۵ نامیده می‌شود. نقطه زینی در مرکز منطقه زینی شکل قرار می‌گیرد و مانند یک حداقل، یک نقطه ایستاده است. حداقل‌ها و نقاط زینی گرچه هر دو نقاط ایستاده هستند، باهم فرق دارند. یک حداقل در تمام جهت‌ها حداقل است، اما یک نقطه زینی در امتداد مختصه واکنش یک حداکثر است و در تمام جهت‌های دیگر یک حداقل است.

یک نقطه زینی، نقطه‌ای روی PES است که مشتق دوم انرژی نسبت به یک و فقط یک مختصه ساختار هندسی (احتمالاً یک مختصه ترکیبی) منفی است. این نقطه متناظر با یک حالت گذار است. در برخی سطوح انرژی پتانسیل، نقاطی وجود دارد که مشتق دوم انرژی نسبت به بیش از یکی از مختصات واکنش منفی است.

^۱ Stationary point

^۲ Global minimum

^۳ Relative minimum

^۴ Intrinsic reaction coordinate

^۵ Saddle point