





دانشگاه مازندران
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک

موضوع:

تعیین سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی N_2 و F_2 به روش محاسبات کوانتومی از آغاز

استاد راهنما:

دکتر سعید یگانگی

استاد مشاور:

دکتر داود فرمانزاده

نگارش

رشید یلمه

شهریور ۸۸

تقدیر و تشکر

با سپاس از خداوند تبارک و تعالی، به خاطر الطاف بی‌دریغش که همیشه مرا مرحوم نعمات خویش قرار داده است، بدون شک نخواهم توانست جوابگوی الطاف و نعماتش باشم، اما مصداق حدیث "من لم یشکر الخالق" بر خود لازم می‌دانم که دستانم را برای شکرگزاری به درگاهش دراز نموده و برای تمامی کسانی که در پیمودن این راه مرا یاری دادند، چه آنان که با محبت‌ها، صمیمیت‌ها، نصیحت‌ها و پی‌گیری‌هایشان، مرا در زندگی‌ام یاری کردند و چه آنان که آموختند تا بیاموزم که نادانی و جهل بزرگترین گمراهی است، صمیمانه‌ترین آرزوها و توفیقات را بنمایم. در ادامه از استاد گرانقدر، جناب آقای دکتر سعید یگانگی که زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و در این راه با صبر و حوصله اینجانب را راهنمایی نمودند و استاد بزرگوار، جناب آقای دکتر داود فرمانزاده که زحمت مشاوره‌ی پایان‌نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. از اساتید مدعو آقایان دکتر عباسعلی رستمی و دکتر عباس اسلامی که زحمت مطالعه پایان‌نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم. همچنین از تمامی دوستان عزیزم از جمله آقای جمال‌الدین شیخ که به نحوی مرا در تدوین و عملی کردن این پایان‌نامه راهنمایی و همراهی کرده‌اند، تشکر و قدردانی نموده و از خداوند متعال برای آنان آرزوی موفقیت می‌نمایم.

در نهایت، سپاسی بی‌شائبه دارم از خانواده عزیزم که همواره مشوق اصلی من در تمام دوران تحصیل بودند و موفقیت خود را از آغاز دوره تحصیل تاکنون مرهون زحمات بی‌دریغ آنها هستم.

عبدالرشید یلمه

شهریور ۸۸

تقدیم به:

همسر عزیزم، آرزو

که محبت را در لوح زندگی‌ام تفسیر کرد و به من قدرت داد تا در مسیر دانش سرشار از امید بمانم.

و تقدیم به:

روح پاک پدر و پدربزرگم، که همچون کوهی پرافتخار، درس زندگی و استواری را به من آموختند.

مادرم، که همچون دریایی بیکران، محبت و عشق را در گوشم زمزمه کرد.

مادربزرگم، که زیبا زیستن را به من آموخت،

برادر و خواهرانم، که همواره مشوق من بوده و هستند.

چکیده

مفهوم نیروهای بین مولکولی، در مبحث تئوری مولکولی، بر اساس اهمیت کار واندروالس متمرکز شده است. محاسبات مکانیک کوانتومی، روشی را برای بدست آوردن پتانسیل‌های بین مولکولی مولکولها، ارائه می‌دهد. در سالهای اخیر محاسبات مکانیک کوانتومی سطح بالا برای ایجاد سطوح انرژی پتانسیل (PES) با دقت بالا، برای گونه‌های مولکولی خیلی کوچک و کوچک با موفقیت بکار گرفته شده است. محاسبات با استفاده از تئوری *RHF*، مرتبه دوم مولر-پلست (*MP2*) و مرتبه چهارم (*MP4*) با مجموعه توابع پایه aug-cc-pvXZ با X=D, T, Q از سری‌های ثابت همبستگی انجام شد. محاسبات با برنامه گمس انجام گردید و برای محاسبه PES کمپلکسروش ابرمولکول انتخاب شد. انرژی برهمکنش بصورت $\Delta E(R) = E_{ab}(R) - E_a - E_b$ تعریف می‌شود که E_a و E_b (یا E_b) به ترتیب انرژی-های کمپلکس و مونومر بوده و R فاصله بین مونومرها را نشان می‌دهد.

در این مطالعه، شش ساختار پتانسیل برای F_2-N_2 پیشنهاد گردید. شش ساختار مورد بررسی در تعیین PES عبارتند از: ساختار موازی (H) با (R, ۰, ۹۰, ۰)، ساختار خطی (L) با (R, ۰, ۰, ۰)، ساختار T1 شکل با (R, ۹۰, ۰, ۰) یا T2 (R, ۹۰, ۰, ۰)، ساختار بعلاوه (+) با (R, ۹۰, ۹۰, ۹۰) و ساختار X شکل با (R, ۹۰, ۹۰, ۴۵). محاسبات مکانیک کوانتومی بر اساس میزان سازگاری مدیریت خطا انجام شد. همچنین انرژی‌های برهمکنش برای F_2-N_2 در مجموعه توابع پایه مختلف محاسبه شد و در نهایت در حد مجموعه توابع پایه (CBS) برونمایی شد. انرژی‌های CBS در سطح نظری MP_2 به تابع تحلیلی، برازش شدند.

نتایج *RHF* نشان داد که پایدارترین ساختار کمپلکس F_2-N_2 در فرم خطی در فاصله تعادلی ۵/۳ انگستروم و انرژی $14/11 \text{ cm}^{-1}$ بود. در سطح نظری $MP2$ پایدارترین ساختار کمپلکس F_2-N_2 در فرم موازی در فاصله تعادلی ۳/۲ انگستروم و انرژی $202/75 \text{ cm}^{-1}$ بود. در سطح نظری $MP4$ پایدارترین ساختار کمپلکس F_2-N_2 در فرم متقاطع در فاصله تعادلی ۳/۲ انگستروم و انرژی $1814615/9^1 \text{ cm}^{-1}$ بود. همچنین سطوح انرژی پتانسیل محاسبه شده با روش از اساس از مقادیر فرآیند برازش برای ساختارهای مختلف کمپلکس F_2-N_2 در سطح نظری MP_2 بیشتر است.

واژگان کلیدی:

سطح پتانسیل بین مولکولی، کمپلکس واندروالس، از اساس.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- | | |
|---|---------------------------------|
| ۱ | ۱-۱- مقدمه |
| ۳ | ۲-۱- تاریخچه پژوهشهای انجام شده |
| ۴ | ۳-۱- اهمیت و هدف پژوهش |

فصل دوم: تئوری

- | | |
|----|--|
| ۶ | ۱-۲- انرژی پتانسیل بین مولکولی |
| ۷ | ۲-۲- محاسبه انرژی بین مولکولی |
| ۸ | ۳-۲- خاستگاه نیروهای بین مولکولی |
| ۹ | ۴-۲- انواع نیروهای بین مولکولی |
| ۱۱ | ۵-۲- اجزاء انرژی پتانسیل برهمکنش بین مولکولی |
| ۱۲ | ۶-۲- شیمی محاسباتی |
| ۱۳ | ۷-۲- انواع روشهای شیمی محاسباتی |
| ۱۳ | ۸-۲- روش مکانیک کوانتومی |
| ۱۴ | ۱-۸-۲- روش نیمه تجربی |
| | ۲-۸-۲- روش از اساس |

۱۵	۹-۲- تقریب بورن-اپنهایمر
۱۷	۱۰-۲- روش میدان خودسازگار هارتری-فاک
۲۳	۱۱-۲- روشهای ورای هارتری-فاک
۲۳	۱-۱۱-۲- نظریه اختلال مولر-پلست
۲۶	۱۲-۲- توابع پایه
۳۰	۱۳-۲- خطای برهم‌نهی مجموعه پایه و مسئله کارایی روش آویزش فصل سوم: بحث و نتایج
۳۶	۱-۳- جزئیات محاسبات
۳۷	۲-۳- روند انجام محاسبات
۳۷	۱-۲-۳- محاسبه خواص مولکولی فلونور و نیتروژن
۴۰	۲-۲-۳- ساختارهای محاسبه شده
۴۳	۳-۲-۳- سطح انرژی پتانسیل N_2-F_2
۴۴	۴-۲-۳- حد توابع پایه بی نهایت
۷۳	۵-۲-۳- خطای بر هم نهی و کارآرایی روش آویزش
۷۴	۶-۲-۳- تجزیه انرژی پتانسیل بین مولکولی
۷۶	۷-۲-۳- فرایند برازش
۷۷	۸-۲-۳- نتایج
۷۸	۳-۳- پیشنهاد برای پژوهشهای آینده
۸۰	۴-۳- جدول ها
۸۶	مراجع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان شکل
۱۳	شکل (۱-۲): روشهای مختلف شیمی محاسباتی
۴۱	شکل (۱-۳) موقعیت نسبی مولکولها در ابر مولکول
۴۲	شکل (۲-۳) ساختارهای مورد مطالعه در این پایان نامه، مولکول با اتمهای پر رنگ N2 و مولکول با اتمهای کم رنگ F2 است.
۴۵	شکل (۳-۳): انرژی برهمکنش در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار ساختارخطی (L).
۴۶	شکل (۴-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار موازی (H).
۴۷	شکل (۵-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار متقاطع (+).
۴۸	شکل (۶-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای برای ساختار (X).
۴۹	شکل (۷-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار T1.
۵۰	شکل (۸-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح RHF با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار T2.
۵۲	شکل (۹-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار ساختارخطی (L).
۵۳	شکل (۱۰-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار موازی (H).
۵۴	شکل (۱۱-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار متقاطع (+).
۵۵	شکل (۱۲-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای برای ساختار (X).
۵۶	شکل (۱۳-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار T1.
۵۷	شکل (۱۴-۳): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح MP2 با مجموعه توابع پایه مختلف و

حد CBS برای ساختار T2.

- ۵۸ شکل (۳-۱۵): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار ساختار خطی (L).
- ۵۹ شکل (۳-۱۶): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار موازی (H).
- ۶۰ شکل (۳-۱۷): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار متقاطع (+).
- ۶۱ شکل (۳-۱۸): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار (X).
- ۶۲ شکل (۳-۱۹): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار T1.
- ۶۳ شکل (۳-۲۰): انرژی برهمکنش N2-F2 در سطح $MP4$ با مجموعه توابع پایه مختلف و حد CBS برای ساختار T2.
- ۶۴ شکل (۳-۲۱): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF برای ساختار ساختار خطی (L).
- ۶۵ شکل (۳-۲۲): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF برای ساختار موازی (H).
- ۶۶ شکل (۳-۲۳): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF ساختار متقاطع (+).
- ۶۷ شکل (۳-۲۴): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF ساختار (X).
- ۶۸ شکل (۳-۲۵): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF ساختار T1.
- ۶۹ شکل (۳-۲۶): حد CBS برهمکنش N2-F2 در سطوح $MP4$ ، $MP2$ و RHF ساختار T2.
- ۷۰ شکل (۳-۲۷): مقایسه سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده با روش از اساس در سطح نظری RHF برای ساختارهای مختلف برهمکنش N2-F2.

۷۱ شکل (۳-۲۸): مقایسه سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده با روش از اساس در سطح نظری MP2 برای ساختارهای مختلف برهمکنش N_2-F_2 .

۷۲ شکل (۳-۲۹): مقایسه سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده با روش از اساس در سطح نظری MP4 برای ساختارهای مختلف برهمکنش N_2-F_2 .

۷۷ شکل (۳-۳۰): مقایسه سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده با روش از اساس و مقادیر حاصل از فرایند برازش در سطح نظری MP2 برای ساختارهای مختلف برهمکنش N_2-F_2 .

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
۳۸	جدول (۱-۳): مقادیر بهینه شده طول پیوند (\AA) و انرژی (E_h) در سطح نظری $MP2$ برای مولکول F_2 و N_2 در مجموعه توابع پایه مختلف
۳۹	جدول (۲-۳): ممان چهار قطبی (a.u.) مولکولهای F_2 و N_2 در سطح $MP2$ با مجموعه توابع پایه مختلف.
۳۹	جدول (۳-۳): فرکانس مونومرهای F_2 و N_2 در سطح $MP2$ با مجموعه توابع پایه مختلف (cm-1)
۸۰	جدول (۴-۳): سطح انرژی پتانسیل (cm-1) بر همکنش N_2-F_2 در حد بینهایت مجموعه توابع پایه مختلف در سطح نظری RHF در فاصله های مختلف $R(\text{\AA})$ برای ساختارهای مورد محاسبه.
۸۱	جدول (۵-۳): سطح انرژی پتانسیل (cm-1) بر همکنش N_2-F_2 در حد بینهایت مجموعه توابع پایه مختلف در سطح نظری $MP2$ در فاصله های مختلف $R(\text{\AA})$ برای ساختارهای مورد محاسبه.
۸۲	جدول (۶-۳): سطح انرژی پتانسیل (cm-1) بر همکنش N_2-F_2 در حد بینهایت مجموعه توابع پایه مختلف در سطح نظری $MP4$ در فاصله های مختلف $R(\text{\AA})$ برای ساختارهای مورد محاسبه.
۸۳	جدول (۷-۳): انرژی CBS حاصل از برهمکنش N_2-F_2 در R کمینه برای ساختارهای مختلف در سطح نظری RHF، $MP2$ و $MP4$.
۸۴	جدول (۸-۳): خطای BSSE (هارتری) برهمکنش N_2-F_2 در R کمینه برای مجموعه توابع پایه Aug-cc-PVDZ
۸۴	جدول (۹-۳): خطای BSSE (هارتری) برهمکنش N_2-F_2 در R کمینه برای مجموعه توابع پایه Aug-cc-PVTZ
۸۴	جدول (۱۰-۳): خطای BSSE (هارتری) برهمکنش N_2-F_2 در R کمینه برای مجموعه توابع پایه Aug-cc-PVQZ
۸۵	جدول (۱۱-۳): ضرایب بدست آمده از فرایند برازش در سطح $MP2$ برای مقادیر CBS از برهمکنش N_2-F_2
۸۵	(۱۲-۳): متوسط درصد انحراف نسبی (AD%) برای مراحل فرایند برازش در ساختارهای مختلف

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

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 و پاسخگویی به برخی مسائل و مشکلات علم شیمی و بیان کوانتومی آنهاست در واقع شیمی کوانتومی، مکانیک کوانتومی را در مسائل مربوط به شیمی بکار می‌برد [۱].

تأثیر شیمی کوانتومی در تمام شاخه‌های شیمی مشهود است. شیمی فیزیکدانان در مواردی همچون محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها، تفسیر طیفهای مولکولی به منظور تعیین تجربی خواص مولکولی مانند طولهای پیوند و زاویه‌های پیوند، ممانهای دوقطبی، محاسبه نظری خواص مولکولها، درک نیروهای بین‌مولکولی و بررسی چگونگی تشکیل پیوند در جامدات از شیمی کوانتومی استفاده نموده‌اند. دانشمندان شیمی آلی از این روشها برای برآورد پایداری نسبی مولکولها، محاسبه خواص واسطه‌های واکنش، بررسی مکانیسم واکنشهای شیمیایی، پیش بینی میزان ترکیبات و تحلیل طیفهای NMR استفاده می‌کنند. دانشمندان شیمی تجزیه به صورت گسترده از روشهای طیف سنجی کمک می‌گیرند. شدت و فرکانسهای خطوط طیفی، تنها به کمک

مکانیک کوانتومی قابل فهم و تفسیرند دانشمندان شیمی معدنی از نظریه میدان لیگاند، که یک روش تقریبی مکانیک کوانتومی است، در توضیح خواص یونهای مرکب فلزات واسطه سود می‌برند. بدیهی است که شناخت کافی از این روشها، در به کار گیری صحیح آنها در زمینه‌های پیشرفت قابل توجه شیمی کوانتومی در سالهای اخیر، محاسبات مکانیک کوانتومی را به صورت ابزار با ارزشی برای پاسخ گویی به گونه‌های زیادی از مسائل با اهمیت واقعی شیمیایی در آورده است. دیراک در سال ۱۹۲۹ این طور نوشت : «بدین ترتیب قوانین اساسی فیزیکی، ضروری برای نظریه ریاضی ... مربوط به کل شیمی ، به طور کامل شناخته شده‌اند و تنها مشکل قابل طرح این است که کاربرد دقیق این قوانین منجر به معادلاتی می شوند که پیچیده‌تر از آن هستند که بتوان حلشان کرد.» کاربرد رایانه‌های رقمی بسیار سریع، در حل مسائل شیمی کوانتومی، توانسته است تا حد قابل ملاحظه ای بر مشکلات مورد اشاره دیراک فائق آیند.

به طور معمولی دو روش نظری برای مطالعه ویژگی‌های مولکول‌ها به کار می‌رود:

۱- روش مکانیک مولکولی^۱ (MM)؛

۲- روش مکانیک کوانتومی^۲ (QM).

۱-Molecular mechanics

۲- Quantum mechanics

روش‌های مکانیک کوانتومی خود شامل دو روش محاسباتی می‌باشد.

۱- محاسبات از اساس^۱

۲- محاسبات نیمه تجربی^۲

که در فصل دوم در مورد این روشها توضیح داده شده است.

۱- Ab initio

۲- Semi emperical

در این پایان‌نامه، از روش محاسباتی کوانتومی از اساس در سطح نظری مولر-پلست^۳ استفاده شده است [۲]. همه محاسبات این رساله، با استفاده از نرم‌افزار شیمی کوانتومی *Gamess* انجام شد [۳]. این برنامه برای محدوده وسیعی از سیستم‌های مولکولی تحت شرایط مختلفی طراحی شده است. *Gamess* می‌تواند انرژی، بهینه‌سازی ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و بسیاری از خواص مولکولی دیگر را برای سیستم‌ها در فاز گازی و محلول، پیش‌بینی نماید و قادر است خواص مولکولی را در حالت‌های پایه و برانگیخته محاسبه نماید.

۱-۲- تاریخچه پژوهش‌های انجام شده

سطح انرژی پتانسیل بین مولکولها به منظور مدل سازی بر همکنش‌های بین مولکولی در سیستم های فیزیکی یا شیمیایی استفاده می شود. محاسبه خواص ترمو دینامیکی و انتقالی سیالات در مکانیک آماری و شبیه سازی مولکولی مبتنی بر وجود توابع پتانسیل بر همکنش بین مولکولی با دقت مناسب است. روشهای متعددی با دیدگاههای متفاوت برای تعیین پتانسیل بین مولکولی وجود دارد. از جمله این روشها، محاسبات کوانتومی از آغاز است. که با در اختیار داشتن یک تئوری مناسب و امکانات نرم افزاری و سخت افزاری کامپیوتری مناسب برای سیستم‌های کوچک تا متوسط قابل اعمال است. تاکنون چندین برهمکنش بین مولکولی از فلوئور و نیتروژن پیشنهاد شده است. در سال ۱۹۹۰ بر همکنش فلوئور و فلوئور در سطح نظری *MP2* و تابع پایه $6-31G^*$ بررسی شد [۴]. سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی نیتروژن در سطح های نظری *RHF* و *MP2* و توابع پایه *cc-PVXZ* که $X=D, T, Q$ می‌باشد، به وسیله نرم افزار گوسین، برای دو ساختار موازی و *T* توسط محمد کریمی جعفری [۵] بررسی شده است. ابتدا مولکولها در سطح نظری *MP2* و *RHF* بهینه شدند، و خواص مولکولی تعیین گردید. در این پژوهش، نتایج توابع پایه و حد در توابع پایه بی نهایت در سطح نظری *RHF* خیلی به هم نزدیک است. اما در سطح نظری *MP2*، فاصله منحنی ها از همدیگر

زیاد بوده و مرز بین آنها به راحتی قابل تشخیص است. اما در پژوهشی که توسط علی مقاری انجام شده است، سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی فلئور در سطح نظری $MP2$ و $MP4$ و توابع پایه $aug-cc-PVTZ$ به وسیله نرم افزار *Gamess*، مورد مطالعه قرار گرفته است. [۶]. همچنین سطوح انرژی پتانسیل N_2 و H_2 [۷]، متان و متان [۸] و استونیتریل و استونیتریل [۹] قبلا با استفاده از محاسبات کوانتومی از آغاز بررسی شده است.

۱-۳- اهمیت و هدف پژوهش

مخلوط مولکولهای نیتروژن و فلئور در بسیاری از فرایندهای صنعتی و آزمایشگاهی حضور دارند و تعیین توابع ترمودینامیکی و انتقالی مخلوط این دو مولکول حائز اهمیت فراوان است. درک مولفه‌های موثر در برهمکنش بین مولکولهای فلئور و نیتروژن کمک موثری در طراحی بهتر فرایندهای شامل این دو گونه شیمیایی دارد [۱۰].

در این تحقیق، انرژی پتانسیل برهمکنش فلئور با نیتروژن در جهت‌گیری‌های مختلف با استفاده از روش‌های کوانتوم مکانیکی بررسی شده است. همه محاسبات در سطح نظری مولر-پلست مرتبه دوم $MP2$ ، مرتبه چهارم $MP4$ و RHF و مجموعه توابع پایه سازگار با همبستگی $aug-cc-PVXZ$ که $X=D, T, Q$ می‌باشد، انجام شده است.

انرژی برهمکنش بین مولکولهای فلئور و نیتروژن با استفاده از روش ابرمولکول^۴ برای ۱۳۲ موقعیت نسبی در مولکول انجام شد. همچنین تاثیر افزایش تعداد توابع پایه، افزودن توابع پخشی بررسی شد. همچنین ساختار دارای کمینه انرژی معرفی می‌گردد. مقدار حدی انرژی‌های برهمکنش در حد تعداد بینهایت توابع پایه برآزش شدند. و یک رابطه تحلیلی ریاضی که تابعی از فاصله بین مراکز جرم مولکولها و جهت‌گیری نسبی

آنهاست، به دست می آید. و در آخرین مرحله خطای تابع برازش شده نسبت به نقاط محاسبه شده ارزیابی می شود.

فصل دوم

تئوری

۱-۲- انرژی پتانسیل بین مولکولی

تئوری مولکولی مواد در قرن پنجم میلادی در اندیشه‌های فلاسفه شکل گرفته است. دانشمندان نخستین پیشنهاد نمودند که مواد از ذراتی کوچک به نام اتم که با سرعت بالایی حرکت می‌کنند تشکیل یافته‌اند. مفهوم برهمکنش مولکولی بعدها توسعه داده شد. اما مهمترین پیشرفت نظری در زمینه تئوری نیروهای بین مولکولی در سال ۱۷۳۸ توسط برنولی^۱ ابراز شد.

مفهوم مولکولهای نقطه‌ای (بدون بعد) همراه با نیروهای جاذبه و دافعه اولین بار توسط باسکویچ^۲ در ۱۷۸۳ میلادی مطرح شد ماکسول رفتار سینتیکی گازها را با نظریه نیروهایی که مولکولها برهم وارد می‌کنند، ترکیب نمود. در اواخر قرن نوزدهم بسیاری از تلاشها برای تدوین و تنظیم ارتباط بین خواص مواد و نیروهای بین مولکولی اختصاص یافتند. در حال حاضر مشخص کردن منبع و طبیعت نیروهای بین مولکولی هدف بسیاری از تحقیقات قرار گرفته است.

۱- Bernoulli

۲- Boscovich

۲-۲- محاسبه انرژی بین مولکولی

در این بخش به صورت اجمالی نگاهی به نیروهای بین مولکولی انداخته و انواع این نیروها را مورد بررسی قرار دهیم. یکی از مهمترین مفاهیم در ارتباط با نیروی بین دو مولکول، معرفی و شناخت تابع انرژی پتانسیل آنها می باشد. در ابتدا به بررسی ساده ترین حالت ممکنه یعنی برهمکنش بین دو اتم می پردازیم. اگر اتم A و اتم B هر کدام شامل یک هسته مثبت بوده طوریکه توسط یک ابر الکترونی کروی متقارن با بار منفی احاطه شده باشد، مدل ساده ای از برهمکنش را تشکیل می دهند. حال اگر این دو اتم به اندازه کافی از یکدیگر جدا باشند هیچ برهمکنشی نخواهند داشت و مجموع انرژی این سیستم دو اتمی را می توان از عبارت زیر بدست آورد.

$$E_{tot}(\infty) = E_a + E_b \quad (1-2)$$

که در اینجا E_a و E_b و E_{tot} به ترتیب انرژی اتم A و انرژی اتم B و انرژی کل سیستم می باشد. حال اگر دو اتم با فاصله مشخص r از هم جدا شوند، برهمکنش بین آنها یک جمله اضافه به انرژی کل سیستم می افزاید. اگر در حالت ساده تقارن توزیع بارهای الکتریکی را کروی در نظر بگیریم، انرژی فقط به فاصله بین دو اتم وابسته خواهد بود و به جهت گیری نسبی آنها وابسته نیست لذا، انرژی کل به صورت زیر نوشته می شود.

$$E_{tot}(r) = E_a + E_b + U(r) \quad (2-2)$$

انرژی برهمکنش بین دو اتم که آنرا به عنوان تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی جفتی می شناسیم چنین بیان می شود:

$$U(r) = E_{tot}(r) - E_a - E_b = E_{tot}(r) - E_{tot}(\infty) \quad (3-2)$$

رابطه بین انرژی پتانسیل و نیروی بین دو جسم به صورت زیر است:

$$U(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad (4-2)$$

یعنی: