



دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه
مرکز ساری

پایان نامه برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان پایان نامه:

مطالعه‌ی محاسباتی با روش DFT:

الف) تاثیر دوپه شدن حلقه‌ی "دی بورینین" بر پارامترهای NMR در نانولوله‌های بور- نیتريد.

ب) بررسی شکافتگی انرژی ترکیبات حلقوی چهار عضوی دو ظرفیتی ۳،۱- دی هالو-۳،۱- دی بوراتان-۲- ایلیدن و آنالوگ- های سنگین تر آن از گروه ۱۴.

صبورا عابدینی

استاد راهنما: آقای دکتر ستار ارشدی

استاد مشاور: آقای دکتر احمد رضا بخردنیا

بهمن ۱۳۸۹

سورة
الاحقاف
الاحقاف
الاحقاف

اینجانب صبورا عابدینی دانشجوی ورودی سال ۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی گواهی می‌نمایم چنانچه در پایان‌نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته‌ام با نقل قول مستقیم یا غیرمستقیم منبع و مآخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان‌نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در این صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

اینجانب صبورا عابدینی دانشجوی ورودی سال ۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی گواهی می‌نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان‌نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه پیام‌نور می‌باشد.

بهمن ۱۳۸۹

تقدیریم بہ

پدر و مادر مہربانم

چکیده:

(الف) مطالعات محاسباتی بر پایه روش تئوری تابعیت چگالی (DFT)، برای بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های بور-نیتريد (BNNTs) دوپه شده با حلقه‌ی دی‌بورینین انجام شد. مدل‌های مورد مطالعه شامل مدل کامل و مدل‌های دوپه شده با حلقه‌ی دی‌بورینین از نانولوله‌های بور-نیتريد زیگزاگ (۶،۰) می‌باشند. در ابتدا هر یک از ساختارهای مورد مطالعه بهینه‌سازی شدند و سپس جابه‌جایی شیمیایی محاسبه شده (CS) برای هر یک از ساختارهای بهینه شده به پارامترهای جابه‌جایی شیمیایی ایزوتروپیک (CS^I) و آنیزوتروپیک (CS^A) تبدیل شدند. نتایج نشان داد که بیشترین تاثیرات بر تانسورهای جابه‌جایی شیمیایی برای هسته‌های ^{11}B و ^{15}N که در نزدیکترین همسایگی حلقه‌ی دوپه شده قرار داشته باشند، مشاهده می‌شود. این تاثیرات برای اتم‌های نیتروژن بیشتر از اتم‌های بور است. همچنین میزان گپ انرژی در مدل دوپه شده با حلقه در مقایسه با مدل کامل کاهش پیدا می‌کند.

(ب) ترکیبات دارای کربن‌های دو ظرفیتی، کربن‌ها نامیده می‌شوند. کربن‌ها یکی از مهمترین حد واسطه‌هایی هستند که در واکنش‌های شیمیایی بکار می‌روند و چندگانگی حالت پایه، مبنای واکنش‌پذیری آنها می‌باشد و این ویژگی به خواص رزونانسی و القایی استخلاف‌ها بستگی دارد. یکی از جالب‌ترین ترکیبات ارگانو بوران‌ها، او ۳- دی بورا اتان -۲- ایلیدن‌ها هستند، که از دسته کربن‌های با فعالیت بالا هستند. شکافتگی انرژی حالت یکتایی - سه‌تایی ($\Delta G_{(T-S)}$) برای او ۳- دی بورا اتان -۲- ایلیدن و آنالوگ‌های سنگین‌تر آن (با فرمول بسته‌ی $MCH_2B_2X_2$: که $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ و $X=H, F, Cl, Br, I$) در سطح تئوری UB3LYP/6311++G(3df,2p) بدست آمد و با هم مقایسه شد. نتایج نشان داد که حالت یکتایی همواره از حالت سه‌تایی پایدارتر است. همچنین بین $\Delta G_{(T-S)}$ با (i) حجم اتمی عناصر گروه ۱۴ ($M = C, Si, Ge, Sn$ and Pb), (ii) زاویه‌ی $B-M-B \angle$ و (iii) $\Delta(LUMO-HOMO)$ برای حالت یکتایی، رابطه‌ی خطی وجود دارد. با توجه به $\Delta G_{(T-S)}$ به دست آمده اثر استخلاف بر شکاف انرژی یکتایی - سه‌تایی در ترکیب کاربونی به صورت $MCH_2B_2F_2 > MCH_2B_2Cl_2 > MCH_2B_2Br_2 > MCH_2B_2I_2 > MCH_4B_2$ می‌باشد. در صورتی که این روند برای آنالوگ‌های سنگین‌تر (ژرمیلن، استانیلن و پلمیلن) به صورت معکوس است. چنین روندی برای سیلین‌ها قابل توصیف نیست. سطوح انرژی تاخوردگی رسم شده برای هر دو حالت یکتایی و سه‌تایی به عنوان تابعی از زاویه‌ی دای‌هدرال C-B-M-B نشان داد ترکیبات مسطح تمایلی به تاخوردگی ندارند و انرژی تاخوردگی برای ترکیبات مسطح بیشتر از ترکیبات نامسطح است.

واژگان کلیدی: DFT، نانولوله‌ی بور-نیتريد، دی‌بورینین، جابه‌جایی شیمیایی، آنیزوتروپیک، ایزوتروپیک، یکتایی، سه‌تایی، کربن، سیلین، ژرمیلن، استانیلن، پلمیلن، شکاف انرژی یکتایی - سه‌تایی.

مقدمه ۱

فصل ۱: درآمدی بر شیمی محاسباتی

۱-۱- پیشگفتار ۴

۲-۱- فرازهایی از شیمی محاسباتی ۵

۳-۱- بررسی روش‌های محاسباتی ۶

۱-۳-۱- روش‌های مکانیک مولکولی ۶

۲-۳-۱- روش‌های نیمه تجربی ۸

۳-۳-۱- روش‌های مکانیک کوانتومی از اساس ۹

۴-۳-۱- روش نظریه‌ی تابعیت چگالی ۱۰

۱-۴-۳-۱- تئوری نظریه‌ی تابعیت چگالی ۱۱

۲-۴-۳-۱- معادلات کوهن-شم ۱۳

۳-۴-۳-۱- اوربیتال‌های کوهن-شم ۱۵

۴-۱- انواع مجموعه‌های پایه ۱۷

۴-۱- ۱- مجموعه‌های پایه‌ی حداقل ۱۷

۴-۱- ۲- مجموعه‌های پایه‌ی دوتایی زتا ۱۸

۱-۴-۳- مجموعه پایه‌ی پلاریزه..... ۱۸.....

۱-۴-۴- مجموعه‌های پایه‌ی نفوذی..... ۱۹.....

فصل ۲: تاثیر دوپه شدن حلقه‌ی "دی‌بورینین" بر پارامترهای NMR در نانولوله‌های

بور-نیتريد

بخش ۱: نانولوله‌های بور- نیتريد

۲-۱-۱- مقدمه‌ای بر نانولوله‌های بور- نیتريد..... ۲۱.....

۲-۱-۲- خواص کلی نانولوله‌های بور- نیتريد..... ۲۲.....

۲-۱-۳- روش‌های تهیه‌ی نانولوله‌های بور- نیتريد..... ۲۳.....

۲-۱-۴- انواع نانولوله‌های بور- نیتريد بر اساس بردار کایرالیتة..... ۲۵.....

۲-۱-۵- خواص الکترونی نانولوله‌های بور- نیتريد..... ۲۸.....

۲-۱-۶- نانولوله‌های بور- نیتريد دوپه شده..... ۲۸.....

بخش ۲: بحث و نتیجه‌گیری

۲-۲-۱- روش‌های محاسباتی..... ۳۰.....

۲-۲-۲- داده‌های محاسباتی..... ۳۲.....

۲-۲-۲-۱- داده‌های NMR..... ۳۲.....

۲-۲-۲-۲- داده‌های ساختاری..... ۳۶.....

۲-۲-۳- تفسیر و تحلیل داده‌ها..... ۳۸.....

۲-۲-۳-۱- بررسی ساختاری نانولوله‌های مورد مطالعه..... ۳۸.....

۳۹.....۲-۲-۳-۲- بررسی پارامترهای NMR

۴۵.....۲-۲-۴- جمع‌بندی نتایج

فصل ۳: بررسی شکافتگی انرژی ترکیبات حلقوی چهار عضوی دو ظرفیتی ۳،۱-
دی‌هالو-۳،۱-دی‌بور اتان-۲- ایلیدن و آنالوگ‌های سنگین‌تر آن از گروه ۱۴.

بخش ۱: کاربن‌ها

۴۸.....۳-۱-۱- کاربن‌ها

۴۹.....۳-۱-۱- تفاوت کاربن‌های یکتایی و سه‌تایی

۵۰.....۳-۱-۱- ساختار متیلن

۵۲.....۳-۱-۱- شکل خطی و غیر خطی مرکز کاربن

۵۳.....۳-۱-۱- اثرات الکترونی

۵۵.....۳-۱-۱- اثرات فضایی

۵۸.....۳-۱-۲- سنتز کاربن‌ها

۵۹.....۳-۱-۳- دی‌بوریل کاربن‌ها

۶۲.....۳-۱-۳- واکنش‌های دی‌بوریل کاربن‌ها

۶۴.....۳-۱-۴- مراحل انجام محاسبات

بخش ۲: بحث و نتیجه‌گیری

۶۶.....۳-۱-۲- داده‌های محاسباتی

۶۶.....	۳-۲-۱-۱- داده‌های انرژی.....
۷۲.....	۳-۲-۱-۲- داده‌های ساختاری.....
۷۶.....	۳-۲-۱-۲- محاسبات اسکن.....
۸۵.....	۳-۲-۲- تفسیر و تحلیل داده‌ها.....
۹۰.....	جدول ضمیمه.....
۹۴.....	مراجع.....

مقدمه

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از علم شیمی است که با کمک رایانه‌ها و با استفاده از نتایج شیمی تئوری به حل معادلات شیمیایی متفاوت می‌پردازد. در شیمی محاسباتی، از طریق برنامه‌های رایانه‌ای و روش‌های محاسباتی مناسب و همچنین با استفاده از داده‌های بدست آمده از شیمی تئوری، ساختار و خواص مولکول‌ها محاسبه و پردازش می‌شوند. یک عامل بسیار مهم در تمام محاسبات انتخاب یک روش و یک مجموعه پایه مناسب است. این انتخاب معمولاً بر اساس نوع کمیت مولکولی مورد نظر، دقت مورد نیاز و مولکول مورد مطالعه صورت می‌گیرد. در این پایان‌نامه با استفاده از روش نظریه تابعیت چگالی (DFT) به بررسی محاسباتی بر روی دو موضوع کاملاً متفاوت پرداخته‌ایم. که به ترتیب در قسمت‌های (الف) و (ب) آورده شده است:

الف) از معروفترین نانولوله‌های غیرکربنی نانولوله‌های بور- نیتريد می‌باشند. نانولوله‌های بور- نیتريد خالص عمدتاً عایق هستند و باند گپ الکترونیکی پهنی دارند. با دوپه کردن یا همان ایجاد نقص در نانولوله‌های بور- نیتريد خواص الکترونیکی این ترکیبات بهبود پیدا می‌کند و باند گپ الکترونیکی آنها کاهش می‌یابد. همچنین ایجاد نقص روی خواص الکترواستاتیکی این نانولوله‌ها تاثیر می‌گذارد. در روش سنتز با واکنش جانشینی می‌توان نانولوله‌های بور- نیتريد آلاینده مناسبی را تهیه کرد. وجود نقص در نانولوله‌های بور- نیتريد می‌تواند باعث کاربردهای بسیاری از جمله کاربردهای نوری و مغناطیسی شود. از جمله تکنیک‌های متنوع برای مطالعه‌ی خواص فیزیکی مواد اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) است. در این پایان‌نامه با دوپه کردن حلقه "دی- بورینین" (Diborinin) نقصی در نانولوله بور- نیتريد زیگراک (۶،۰) ایجاد کردیم. از آنجاییکه جابه‌جایی شیمیایی (CS) در سایت‌هایی از هسته‌های ^{15}N و ^{11}B به دانسیته‌ی الکترونی در سایت‌های این هسته‌ها حساس هستند بنابراین تغییراتی را که باعث اختلال می‌شوند، احساس می‌کنند. به همین دلیل با دوپه کردن حلقه‌ی "دی‌بورینین"، به بررسی تغییرات پارامترهای رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و تاثیر آن بر تانسورهای پوشیدگی شیمیایی برای هر یک از هسته‌های ^{15}N و ^{11}B پرداخته-ایم. همچنین تاثیر این نقص را بر ساختار الکترونی و باند گپ الکترونیکی نانولوله‌های آلاینده مورد بررسی قرا داده‌ایم.

ب) ترکیبات دارای کربن‌های دو ظرفیتی، کربن‌ها نامیده می‌شوند. کربن‌ها یکی از مهمترین حدواسط‌هایی هستند که در واکنش‌های شیمیایی بکار می‌روند. درک واکنش‌پذیری شیمیایی این

سیستم‌ها و مطالعه ساختار الکترونی آنها در تفاوت بین حالت‌های یکتایی و سه‌تایی می‌باشد. در گذشته مدت‌ها کاربن‌ها یکی از دسته‌های مهم حد واسطه‌های کربن با فعالیت بالا تشخیص داده شده بودند که در لایه ظرفیت خودشان ۶ الکترون داشتند و چندگانگی حالت پایه مبنای واکنش‌پذیری آنها بود و این ویژگی به خواص رزونانسی و القایی استخلاف‌ها بستگی دارد.

در این پایان‌نامه یک مطالعه مقایسه‌ای از طریق نظریه تابعیت چگالی (DFT) بر روی کنفیگوراسیون‌های مختلف یعنی (1A_1) σ^2 یکتایی؛ (1B_1) P^2 یکتایی؛ (1B_1) $\sigma^1 P^1$ یکتایی؛ $\sigma^1 P^1$ (3B_1) سه‌تایی) برای ترکیب ۳،۱-دی‌هالو-۳،۱-دی‌بوراتان-۲-یلیدن و آنالوگ‌های سنگین‌تر آن از عناصر گروه ۱۴ با فرمول بسته $MCH_2B_2X_2$: درحالتیکه $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ و $X=H, F, Cl, Br, I$ انجام داده‌ایم. هدف از این بررسی مطالعه پایداری مشتقات کاربن‌های یکتایی و سه‌تایی، بررسی اثر استخلاف بر انرژی کاربن‌های یکتایی و سه‌تایی، مقایسه‌ی سدانرژی تاخوردگی مشتقات کاربن‌های یکتایی نسبت به مشتقات کاربن‌های سه‌تایی و بررسی مقدار اختلاف انرژی اوربیتال‌های LUMO و HOMO و رابطه آن با حجم اتمی عناصر گروه ۱۴.

فصل ۱

درآمدی بر شیمی محاسباتی

۱-۱- پیشگفتار

شیمی محاسباتی به خارج از مرزهایی که شیمی را از علوم فیزیک، بیولوژی و کامپیوتر جدا می‌کرد، توسعه یافته است.

با استفاده از کامپیوتر کشف مولکول‌هایی که در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی غیر عملی و غیرممکن بود میسر گشت. سیمای شیمی محاسباتی شامل مدلسازی مولکولی، روش‌های محاسباتی و طراحی مولکول به کمک کامپیوتر و همچنین داده‌های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می‌باشد. در این رشته، از کامپیوتر برای پیش‌بینی ساختار مولکولی، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در این رشته، از نتایج شیمی محض که در قالب برنامه‌های موثر کامپیوتری درآمده‌اند برای ساختار و خواص مولکول‌ها و جامدات استفاده می‌شود. در حالی که نتایج آن معمولاً کامل کننده اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند. از این رشته، به گستردگی برای طراحی داروها و مواد نو استفاده می‌شود. یکی از عمومی‌ترین برنامه کامپیوتری محاسبات شیمی کوانتومی سری گوسین^۱ است که به وسیله گروه جان پاپل^۲ توسعه یافته است. گوسین ۹۸ قابلیت پیشگوئی انواع خواص مولکول‌ها و واکنش‌ها که شامل موارد زیر می‌باشد را دارد:

- ۱- ساختار و انرژی‌های مولکول‌ها
- ۲- انرژی‌ها و ساختار حالت‌های انتقالی
- ۳- فرکانس‌های ارتعاشی
- ۴- طیف IR و رامان
- ۵- خواص ترموشیمیایی
- ۶- انرژی‌های پیوند و واکنش
- ۷- مسیر واکنش
- ۸- اوربیتال‌های مولکولی
- ۹- بارهای اتمی
- ۱۰- مومنتوم‌های چند قطبی
- ۱۱- پوشش NMR و توانائی جذب مغناطیسی
- ۱۲- شدت‌های منشوری چرخشی ارتعاشی

¹.Gaussian

².John Pople

۱۳- الکترونخواهی و پتانسیل یونیزاسیون

۱۴- قابلیت پلاریزاسیون و فوق پلاریزاسیون

۱۵- پتانسیل‌های الکترواستاتیک و دانسیته الکترون

محاسبات می‌تواند بر روی سیستم‌های در حالت فاز گازی یا در محلول و در حالت پایه یا تحریکی اتفاق افتد. پس، گوسین ۹۸ می‌تواند به عنوان ابزار قوی برای نواحی شیمیایی شبیه اثرات جایگزینی، مکانیزم واکنش‌ها، سطوح انرژی پتانسیل و انرژی‌های تحریکی بکار رود.

۱-۲- فزاینده‌های از شیمی محاسباتی

دو حوزه وسیع در شیمی محاسبه‌ای وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آنها اختصاص دارد:

۱- مکانیک مولکولی:

مکانیک مولکولی شبیه‌سازی شده، برای پیش‌گویی ساختارها و ویژگی‌های مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک استفاده می‌کند.

۲- مکانیک کوانتومی:

در این روش‌ها، قوانین مکانیک کوانتومی را بیشتر از قوانین فیزیک کلاسیک در محاسبات خود استفاده می‌کنند. قوانین مکانیک کوانتومی، انرژی و دیگر ویژگی‌های یک مولکول را احتمالاً از طریق حل یک معادله شرودینگر بدست می‌آورند. در علم مکانیک کوانتومی، خواص مولکولی به برهمکنش‌های میان الکترون‌ها و هسته‌ها و حرکت الکترون‌ها مربوط می‌شود.

هر دو حوزه محاسبات یکسانی نظیر محاسبات زیر را انجام می‌دهند:

❖ محاسبه انرژی یک ساختار مولکولی ویژه (آرایش فضایی اتم‌ها، هسته‌ها و الکترون‌ها). ویژگی‌های مربوط به انرژی نیز ممکن است توسط برخی روش‌ها محاسبه شوند.

❖ بهینه‌سازی شکل مولکول‌ها، که ساختار مولکولی با کمترین مقدار انرژی را مشخص می‌کند. بهینه‌سازی شکل مولکول‌ها در درجه اول به شیب انرژی- مشتق اول انرژی نسبت به موقعیت اتم‌ها بستگی دارد.

❖ محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی مولکول‌ها که از جنبش بین اتمی در مولکول ناشی می‌شود. این فرکانس‌ها به مشتق دوم انرژی نسبت به ساختار اتمی بستگی دارند. این محاسبات ممکن است دیگر ویژگی‌های مرتبط با مشتق دوم را نیز پیش‌گویی نماید. محاسبات فرکانس برای همه روش‌های شیمی محاسبه‌ای امکان‌پذیر نیست.

روش نیمه تجربی، روش‌های مکانیک کوانتومی از اساس و روش‌های نظریه تابعیت چگالی از انواع روش‌های مکانیک کوانتومی می‌باشند.

۱-۳- بررسی روش‌های محاسباتی

۱- روش‌های مکانیک مولکولی^۱

۲- روش‌های نیمه تجربی^۲

۳- روش‌های مکانیک کوانتومی از اساس^۳

۴- روش‌های نظریه تابعیت چگالی^۴

چون در پایان‌نامه بحث روی روش‌های تئوری تابعیت چگالی می‌باشد، بنابراین در این قسمت روش چهارم به طور مفصل بررسی می‌گردد.

۱-۳-۱- روش‌های مکانیک مولکولی

در این نوع محاسبات انرژی سیستم تنها بر مبنای موقعیت هسته محاسبه می‌گردد. این نوع محاسبات برای مدل‌سازی سیستم‌های شیمیایی بسیار بزرگ و نامتقارن از جمله پروتئین‌ها و پلیمرها، کاربرد وسیعی دارند. این نوع محاسبات منحصراً تجربی بوده و فرضیه اساسی آنها بر این اصول استوار است:

❖ - هر اتم به صورت یک ذره با جرم معین در نظر گرفته می‌شود.

❖ - هر پیوند شیمیایی به صورت یک فنر ارتجاعی با یک ثابت نیروی مشخص در نظر گرفته می‌شود که این مقدار ثابت نیرو، به میزان برهمکنش دو اتم تشکیل دهنده پیوند بستگی دارد.

¹.Molecular Mechanics Methods

².Semiempirical Methods

³.ab initio Methods

⁴.Density functional theory

❖ - تابع انرژی پتانسیل، بر پایه پارامترهای تجربی برای هر سیستم در نظر گرفته می‌شود.
❖ - در این روش تنها برهمکنش بین اتم‌ها بررسی می‌شود بدون اینکه الکترون‌ها هویت مستقل داشته باشند.

عبارت انرژی شامل مجموع چند معادل کلاسیک است. هر کدام از این معادلات جنبه‌های متفاوت مولکول را نظیر کشش پیوندها، خمش زوایا، زوایای دای‌هدرال، برهمکنش‌های الکترواستاتیک، نیروهای واندروالسی و پیوند هیدروژنی را توصیف می‌کنند. میدان‌های نیرو از لحاظ تعداد ترم‌های انرژی، پیچیدگی ترم‌های انرژی و روش به دست آوردن ثابت‌ها متفاوت هستند. هر کدام از ترم‌های انرژی که جنبه‌ای از شکل مولکول را نظیر کشش پیوندها، خمش زوایا، حرکت دای‌هدرال‌ها و وارونگی حلقه توصیف می‌کنند، ترم‌های والانسی نامیده می‌شوند. همه میدان‌های نیرو حداقل یک ترم والانسی و اغلب آنها دارای سه و یا تعداد بیشتری ترم والانسی هستند. ترم‌هایی در عبارت انرژی که بیانگر چگونگی تاثیر یک حرکت مولکول بر سایر حرکت‌های آن هستند، ترم‌های عرضی نامیده می‌شوند. ترم عرضی که معمولاً استفاده می‌شود ترم کشش خمشی است که بیانگر اثر طول پیوند تعادلی در تغییر زاویه پیوندی است. بعضی از میدان‌های نیرو فاقد ترم‌های عرضی هستند و برای جبران آن از توابع الکترواستاتیک استفاده می‌کنند. کشش پیوندی اغلب با معادله نوسانگر هارمونیک توصیف می‌شود. خمش پیوند اغلب با معادله نوسانگر و چرخش پیوند عموماً با ترم کسینوسی توصیف می‌شوند. نیروهای بین مولکولی نظیر برهمکنش واندروالسی و پیوند هیدروژنی اغلب با معادلات لنارد-جونز بیان می‌شود. انتخاب نوع معادلات، اهمیت زیادی در محاسبه انرژی مولکول که از شکل تعادلی مولکول تاثیر می‌پذیرد دارد. انرژی‌های محاسبه شده با مکانیک مولکولی معمولاً انرژی‌های کنفورماسیونی هستند. یعنی انرژی محاسبه شده آن انرژی است که اختلاف انرژی را از کنفورماسیونی به کنفورماسیون دیگر بیان می‌کند. این روش معایب و مزایایی را دارد که در ادامه به بررسی هر کدام می‌پردازیم.

معایب روش مکانیک مولکولی

❖ - عدم بررسی مسائلی همچون شکستن یا تشکیل پیوندها و یا سایر خواص شیمیایی یک مولکول که در آنها الکترون نقش مستقیم دارند.
❖ - عدم اعتماد به مقدار عدد انرژی به دست آمده به کمک محاسبات مکانیک مولکولی.

مزایای روش مکانیک مولکولی

❖ - سریع بودن محاسبات

❖ - برای مجموعه‌های بسیار بزرگ (حتی شامل چندین هزار اتم) هم قابل استفاده می‌باشند.

❖ - به صورت وسیعی در مطالعه ویژگی‌های تعادلی کریستال‌ها (دانسیته، گرمای ویژه، فشردگی و ...) مطالعات دینامیکی، ایجاد شوک در ساختار کریستال‌ها و شبیه سازی انفجار در کریستال‌های مولکولی به کار رفته‌اند.

۱-۳-۲- روش‌های نیمه تجربی

روش‌های نیمه تجربی دارای عملگر هامیلتونی و تابع موج هستند. در این چارچوب، قسمت-های خاصی از اطلاعات، تقریب زده می‌شوند و یا تماماً حذف می‌شوند. غالباً الکترون‌های داخلی در محاسبات نادیده انگاشته شده و از کوچک‌ترین مجموعه‌های پایه استفاده می‌شود. در ضمن تعدادی از انتگرال‌های دوگانه حذف می‌شوند [۱].

اگر مولکولی که با استفاده از روش‌های نیمه تجربی محاسبه می‌شود، مشابه مولکول‌های بانک اطلاعاتی که برای پارامتربندی روش مورد استفاده قرار گرفته باشند، در این صورت نتایج بسیار خوب خواهند بود. در غیر این صورت نتایج جالب نخواهند بود. به عنوان مثال زاویه پیوندی بین اتم‌های کربن در سیکلوپروپان و یا کوبان با اغلب مولکول‌های آلی دیگر تفاوت آشکاری دارد. بنابراین ساختار این مولکول‌ها به خوبی قابل پیش‌بینی نخواهد بود مگر اینکه این نوع مولکول‌ها هم در پارامتربندی در نظر گرفته شوند. البته ذکر این نکته لازم است که روش‌های مکانیک مولکولی نسبت به روش‌های نیمه تجربی از قابلیت پارامتربندی بالاتری برخوردار هستند.

این روش یکی از انواع روش‌های ساختار الکترونی می‌باشد. یعنی برای دستیابی به تابع موج مولکولی به حل معادله شرودینگر می‌پردازد. اما در این روش از یک هامیلتونی ساده‌تر استفاده می‌شود به عبارت دیگر، این روش با به کارگیری تکنیک‌های تقریبی روش‌های از اساس، ضمن محدود کردن اوربیتال‌های مولکولی مفروض، فقط با در نظر گرفتن الکترون‌های لایه والانس، به همراه استفاده از اطلاعات تجربی از جمله اطلاعات مربوط به ساختار و انرژی‌های تشکیل ترکیبات آلی، به حل تقریبی معادله شرودینگر می‌پردازد و به این ترتیب مشکل انتگرال‌های پیچیده تا حد بسیار زیادی حل می‌شود. به این دلیل که در روش‌های نیمه تجربی فقط الکترون‌های لایه والانس منظور می‌شوند برای حل معادله شرودینگر هم باید از هامیلتونی الکترونی ظرفیتی استفاده کرد.

معایب روش نیمه تجربی

❖ - این روش‌ها قادر به پیش‌بینی صحیح اطلاعات مربوط به ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی، ترکیبات نیترو، واکنش‌های شیمیایی و حالت‌های برانگیخته نیستند.

مزایای روش نیمه تجربی

- ❖ - به دلیل تقریب‌های به کار رفته، سرعت محاسبات آنها زیاد می‌باشد.
- ❖ - این روش‌ها در محدوده وسیعی از سیستم‌ها به کار رفته‌اند.
- ❖ - توصیف‌های کیفی قابل قبولی را برای سیستم‌های مولکولی ارائه می‌دهند.
- ❖ - پیش‌بینی کمی نسبتاً صحیحی از انرژی و سایر کمیت‌ها را ارائه می‌دهند.

۱-۳-۳ - روش‌های مکانیک کوانتمی از اساس

از بین کلیه روش‌های محاسباتی، روش‌های از اساس مطمئن‌ترین و قابل اعتمادترین روش‌ها می‌باشند زیرا بهترین تقریب‌های ریاضی برای سیستم‌های واقعی به کار گرفته می‌شوند. از لحاظ لغوی از اساس نشان دهنده محاسبه بر اساس اصول بنیادی می‌باشد. به طوری که در این روش‌ها از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود و پارامترهای تجربی به کار گرفته نمی‌شوند. بعبارت دیگر، در این روش‌ها یک الگو برای تابع موج الکترونی انتخاب می‌شود و معادله شرودینگر به کمک تعداد معینی از ثابت‌های فیزیکی مثل جرم و بار الکترون‌ها و هسته‌های اتمی، مقادیر اساسی ثابت‌های فیزیکی مثل سرعت نور^۱ یا ثابت پلانک^۲ به عنوان تنها ورودی‌های معادله، بدون به کارگیری هیچ تقریبی حل می‌شود. اما از آنجائی که حل دقیق معادله شرودینگر، تنها برای اتم‌های هیدروژن مانند امکان‌پذیر است و حل دقیق آن برای مولکول‌ها ممکن نیست باید به دنبال روش‌های عددی و یا تقریبی برای حل این معادله بود. در نتیجه انواع مختلف روش‌های از اساس بر مبنای تقریب به کار رفته و مدل شیمیایی انتخاب شده از هم قابل تشخیص‌اند. در روش‌های از اساس با حل معادله شرودینگر مولکولی و محاسبه تابع موج، انرژی الکترونی سیستم با دقت قابل قبول و در برخی موارد بسیار عالی و در دامنه وسیعی از خواص مهم فیزیکی و شیمیایی تعیین می‌شوند [۲].

^۱. $C=2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

^۲. $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

معایب روش‌های مکانیک کوانتومی از اساس

- ❖ - روش‌های از اساس، دقتشان صد در صد نبوده و در نهایت از نوعی تقریب استفاده می‌کنند.
- ❖ - این محاسبات از نظر زمانی برای مولکول‌های بزرگ زمان‌بر می‌باشند.
- ❖ - برای سیستم‌های بسیار بزرگ (سیستم‌های با بیش از ۵۰ اتم) محدودیت‌های زمانی، امکان استفاده از روش‌های از اساس را نمی‌دهند و در این گونه موارد به کارگیری روش‌های نیمه تجربی توصیه می‌شوند.

مزایای روش‌های مکانیک کوانتومی از اساس

- ❖ - دقت آنها نسبت به روش‌های نیمه تجربی بیشتر است.
- ❖ - پیش‌بینی‌های کمی بسیار دقیق برای تعداد زیادی از انواع سیستم‌ها ارائه می‌دهند.
- ❖ - به یک طبقه خاصی از سیستم‌ها محدود نمی‌شوند. واضح است برای مولکول‌های با بیش از ۱۰ تا ۴۰ اتم، تنها امکان انجام محاسبات از اساس، با استفاده از تئوری پایه (مثل تئوری هارتری-فاک) و مجموعه‌های پایه حداقل ممکن است.

۳-۴- روش‌های نظریه تابعیت چگالی

اساس تئوری تابعیت چگالی که بوسیله های‌هنبرگ و کوهن^۱ پایه گذاری شده است، تعیین انرژی تراز پایه‌ی الکترونی بوسیله‌ی چگالی الکترونی است [۳]. به بیان دیگر یک رابطه مستقیم بین چگالی الکترونی و انرژی سیستم برقرار است. اهمیت این رابطه زمانی آشکار می‌شود که این روش، با روش استفاده از تابع موج مقایسه شود. یک تابع موج با N الکترون شامل $3N$ مختصات است. در حالیکه چگالی الکترون، مربع تابع موج است و بر روی $N-1$ الکترون جمع بسته می‌شود. در نتیجه چگالی الکترون مستقل از تعداد الکترون‌ها بوده و تنها تابع سه مختصه است. در نتیجه برخلاف تابع موج که با افزایش مختصات پیچیده‌تر می‌شود در روش استفاده از چگالی الکترون، تعداد متغیرها برای سیستم‌های با تعداد الکترون متفاوت یکسان خواهد بود (چگالی الکترون مستقل از اندازه‌ی سیستم خواهد بود [۴]). تنها مشکل این روش این است که ثابت شود که یک چگالی الکترونی خاص، انرژی حالت پایه معینی را می‌دهد. تابعی که ارتباط بین این دو کمیت را برقرار می‌کند

¹.Hohenberg & Kohn

مجهول است و در واقع هدف تئوری تابعیت چگالی معرفی تابعیت‌هایی است که چگالی الکترونی و انرژی را به هم ربط دهد [۵].

معایت روش نظریه تابعیت چگالی

- ❖ - بررسی سیستم‌های خیلی بزرگ با استفاده از این روش نتایج رضایت بخشی نمی‌دهد.
- ❖ - ساختار حالت گذار با استفاده از این روش معمولاً بخوبی توصیف نمی‌شود.
- ❖ - روش تابعیت چگالی الکترونی ترازهای برانگیخته‌ای را که با تراز پایه از نظر تقارنی یکسان هستند را به خوبی توصیف نمی‌کند. در نتیجه، نتایج DFT در اینگونه محاسبات با خطای زیادی همراه است.

مزایای روش نظریه تابعیت چگالی

- ❖ - این روش بر پایه الکترون‌های جفت نشده پایه گذاری شده است، در نتیجه آلودگی اسپین^۱ در این روش کمترین مقدار را دارد.
- ❖ - برهمکنش‌های ناشی از نیروهای بین مولکولی (مثلاً واندوالسی) که معمولاً در مقایسه با پیوندهای شیمیایی ضعیف هستند با روش تابعیت چگالی بخوبی قابل بررسی‌اند.
- ❖ - روش‌های تصحیح گرادیانی معمولاً برهمکنش‌های از نوع دافعه‌ی بین مولکولی را بخوبی پیش-بینی می‌کنند.
- ❖ - پیوندهای هیدروژنی که تا حد زیادی الکتروستاتیکی‌اند، بخوبی با روش تابعیت چگالی الکترونی قابل بررسی‌اند و نتایج قابل قبولی می‌دهند.

۱-۳-۴-۱- تئوری نظریه تابعیت چگالی

منظور از تابع^۲ در اینجا نمایشی برای بدست آوردن یک عدد از مجموع‌های متغیر مختصات است. علاوه‌براین، تعریف تابعیت برای فهم ریاضیات مسئله ضروری است. تابعیت^۳ نمایشی است برای تولید یک عدد از یک تابع که خود وابسته به متغیرها باشد. از این رو تابع موج و چگالی الکترونی تابع هستند و انرژی که به تابع موج و چگالی الکترونی وابسته است تابعیت نامیده می‌شود.

^۱.Spin contamination

^۲.Function

^۳.Functional