

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٠٧٤٩١

دانشگاه

مجتمع علوم
دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

تعیین سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه

NF_3-NF_3 با روش از اساس

و

محاسبه ضریب دوم ویریا ل گاز

NF_3

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا نوربالا

استاد مشاور:

دکتر منصور نمازیان

پژوهش و نگارش:

علی دهقانی

اسفند ماه ۱۳۸۶

۱۰۷۴۹۸

کتابخانه
دانشگاه
شیراز

۱۳۸۷ / ۱ / ۲۳

تقدیم به

قطب دایرهٔ امکان حضرت بقیه... الاعظم (عج)، او که تمام صاحبان فضل گدای انعام اویند.

تقدیم به آن که از شیرۀ جانش خلوص، صفا، پاکی و عشق و محبت به کامم چکانید و آن که برای رشد و تعالی من خود شمع گونه می سوخت و درس صبر و استقامت به من داد. آنان که خویشان را همواره مرهون فضائل و کمالات روحی و اخلاقی آنها دانسته، از دعاهایشان بهره مند می گردم،

آنان که هرگز فراموششان نخواهم کرد

پدر و مادرم

تقدیر و تشکر

مَنْ عَلَّمَنِي حَرْفًا فَقَدْ صَيَّرَنِي عَبْدًا

حمد و سپاس بیکران خدای عَزَّ وَجَلَّ را که توفیق خوشه‌چینی از خرمن علم و مسرت بزرگان را به من عطا نمود.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمدرضا نوربالا که در طول دوره کارشناسی ارشد افتخار شاگردی ایشان را داشتم و همواره از رهنمون‌های ایشان بهره‌مند بوده‌ام به‌طوری‌که بدون ارشادات و پیگیری‌های ایشان انجام این تحقیق غیرممکن می‌بود نهایت قدردانی و تشکر را دارم.

از استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر منصور نمازیان که در طول این دوره همواره مشوق من بودند کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر بهزاد حقیقی استاد متخصص صاحب‌نظر خارج از گروه و جناب آقای دکتر حسین فرخ‌پور استاد متخصص صاحب‌نظر داخل گروه به‌خاطر نظرات و راهنمایی‌های ارزنده‌شان قدردانی می‌کنم. همچنین از جناب آقای دکتر قاسم انصاری پور نماینده تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم.

از همسر خوب و مهربانم که تکیه بر حضورش قدم‌هایم را در این راه استوارتر ساخت تشکر و قدردانی می‌کنم و همچنین از فرزندم مسیح به‌خاطر صبر و تحملش تشکر می‌کنم.

از برادر عزیزم کریم دهقانی به‌خاطر زحماتی که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد برای اینجانب کشیدند تشکر می‌کنم.

از دوستان دوره تحصیلات تکمیلی به‌خصوص محمد عباسی‌نیا که از کمک و یاری ایشان بهره‌مند شده‌ام تشکر و قدردانی می‌کنم.



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد





شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی آقای علی دهقانی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:

شیمی / شیمی فیزیک

تحت عنوان: تعیین سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 با روش از اساس و محاسبه ضریب دوم ویریا ل گاز NF_3

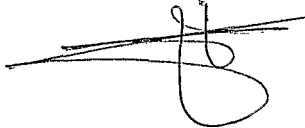
و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۶/۱۲/۱۵ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۸/۷ به حروف هجده و هفتاد صدم و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان	نام و نام خانوادگی	امضاء
استاد / استادان راهنما:	دکتر محمدرضا نوربالا	
استاد / استادان مشاور:	دکتر منصور نمازیان	
متخصص و صاحب نظر داخلی:	دکتر حسین فرخ پور	
متخصص و صاحب نظر خارجی:	دکتر بهزاد حقیقی	

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر قاسم انصاری پور

امضاء:



چکیده

در این تحقیق، سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه $NF_3 - NF_3$ با استفاده از سطح نظری $MP2$ و مجموعه پایه $cc - pVTZ$ در جهت گیری های مختلف دو منومر نسبت به یکدیگر مطالعه شده است. منحنی های انرژی پتانسیل اصلاح نشده شکل متداول پتانسیل برهم کنش شامل بخش های دافعه ای و جاذبه ای را نشان می دهند که منجر به چاه پتانسیل می گردد. روش تصحیح از بالا به پایین که جهت حذف اثر خطای برهنه می مجموعه پایه به کار برده شد، شکل منحنی های انرژی پتانسیل برهم کنش $NF_3 - NF_3$ را تغییر نمی دهد ولی روی پارامترهای منحنی های انرژی پتانسیل به خصوص عمق چاه پتانسیل تاثیر می گذارند. همچنین نشان داده شده که پتانسیل بین مولکولی به دست آمده کاملاً به فاصله بین مولکولی R و جهت گیری های محوری مختلف دو منومر نسبت به یکدیگر بستگی دارد ولی نسبت به چرخش دو منومر نسبت به یکدیگر تغییر محسوسی نمی کند.

در بخش بعدی این تحقیق، محاسبات نظری ضریب دوم ویرال NF_3 گازی در دامنه دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین با استفاده از سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه $NF_3 - NF_3$ محاسبه شده در بخش قبلی انجام گرفت. محاسبات با استفاده از پتانسیل های تصحیح نشده و تصحیح شده با روش تصحیح از بالا به پایین صورت گرفت. مقایسه نتایج محاسبات با داده های تجربی گردآوری شده نشان داد که تصحیح از بالا به پایین برای سطوح انرژی پتانسیل بین مولکولی حاصل از محاسبات از اساس الزامی است.

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: مبانی نظری در شیمی محاسباتی

۲	(۱-۱) مقدمه
۵	(۲-۱) معادله شرودینگر
۶	(۱-۲-۱) هامیلتونی مولکولی
۷	(۲-۲-۱) تقریب بورن-آپنهاইمر
۹	(۳-۲-۱) روش هارتری-فاک
۱۲	(۴-۲-۱) مجموعه پایه
۱۳	(۱-۴-۲-۱) اوربیتال های اتمی نوع اسلیتر
۱۴	(۲-۴-۲-۱) اوربیتال های اتمی نوع گوسی
۱۶	(۳-۴-۲-۱) مجموعه پایه حداقل
۱۶	(۴-۴-۲-۱) مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
۱۷	(۵-۴-۲-۱) مجموعه های پایه همبستگی- سازگار
۲۰	(۶-۴-۲-۱) خطای قطع مجموعه پایه
۲۰	(۷-۴-۲-۱) خطای برهمهپی مجموعه پایه
۲۲	(۵-۲-۱) اصل وردشی
۲۳	(۱-۵-۲-۱) سامانه های پوسته بسته
۲۴	(۲-۵-۲-۱) سامانه های پوسته باز
۲۶	(۳-۱) همبستگی الکترونی
۲۶	(۱-۳-۱) روش برهم کنش پیکربندی

۲۷	(۲-۳-۱) روش اختلالی مولر-پلست
۳۱	(۴-۱) نیروهای بین مولکولی
۳۳	(۱-۴-۱) پتانسیل برهم کنش گستره بلند
۳۶	(۲-۴-۱) پتانسیل برهم کنش گستره کوتاه
۳۷	(۳-۴-۱) روابط تجربی پتانسیل های بین مولکولی
۳۷	(۱-۳-۴-۱) پتانسیل کره- سخت
۳۹	(۲-۳-۴-۱) پتانسیل کره نرم
۴۰	(۳-۳-۴-۱) پتانسیل ساترلند
۴۰	(۴-۳-۴-۱) پتانسیل لنارد- جونز
۴۲	(۴-۴-۱) سطوح انرژی پتانسیل
۴۶	(۵-۱) نیتروژن تری فلوراید
۴۵	(۱-۵-۱) تهیه و تولید نیتروژن تری فلوراید
۴۹	(۲-۵-۱) کاربرد نیتروژن تری فلوراید
۵۳	(۳-۵-۱) ایمنی
۵۲	(۴-۵-۱) روش های تمیزکاری نیتروژن تری فلوراید از اتمسفر
۵۳	(۵-۵-۱) حمل و نقل و نگهداری
۵۴	(۶-۱) ضریب دوم ویريال
۵۷	(۱-۶-۱) استخراج معادله حالت ویريال از طریق مکانیک آماری
۶۲	(۷-۱) اهداف تحقیق

فصل دوم: محاسبه پتانسیل بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 با روش $MP2/cc-pVTZ$

- ۶۴ (۱-۲) مقدمه
- ۶۶ (۲-۲) مطالعه مولکول NF_3
- ۶۷ (۳-۲) مطالعه سامانه NF_3-NF_3
- ۶۸ (۴-۲) روش محاسبات
- ۷۳ (۵-۲) تاثیر برهم کنش NF_3-NF_3 بر روی مقادیر بهینه شده r_2 و r_3 به ازای زوایای مختلف θ_1 و θ_2 در زاویه دو وجهی ϕ ثابت
- ۷۴ (۶-۲) بررسی اثر تغییر زاویه θ_1 و θ_2 بر روی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی در زاویه دو وجهی ϕ ثابت
- ۷۶ (۷-۲) بررسی تغییرات D_e ، R_e و $\Delta R_{1/2}$ منحنی های انرژی پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده نسبت به زاویه θ_1 و θ_2 در ϕ ثابت
- ۸۰ (۸-۲) بررسی اثر تغییر زاویه دو وجهی ϕ در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه، بر روی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی
- ۸۲ (۹-۲) بررسی تغییرات D_e ، R_e و $\Delta R_{1/2}$ منحنی های انرژی پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده نسبت به زاویه دو وجهی ϕ
- ۸۵ (۱۰-۲) تاثیر برهم کنش سامانه NF_3-NF_3 بر روی مقادیر بهینه شده r_2 و r_3 به ازای زوایای مختلف دو وجهی ϕ در θ_1 و θ_2 ثابت
- ۸۷ (۱۱-۲) تغییرات انرژی برهم کنش اصلاح نشده سامانه NF_3-NF_3 بر حسب زاویه ϕ به ازای مقادیر ثابت R در θ_1 و θ_2 ثابت

۸۸	۱۲-۲) تغییرات انرژی برهم‌کنش اصلاح‌شده سامانه NF_3-NF_3 برحسب زاویه ϕ به ازای مقادیر ثابت R در θ_1 و θ_2 ثابت
۹۱	۱۳-۲) سطح انرژی پتانسیل برای سامانه NF_3-NF_3
۹۴	۱۴-۲) بحث و نتیجه‌گیری
۹۵	۱۵-۲) مطالعه سهم $NF_3(plan.)$ در انرژی برهم‌کنش بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3
۹۹	۱۶-۲) بررسی پارامترهای تغییرات D_e ، R_e و $\Delta R_{1/2}$ منحنی‌های انرژی پتانسیل اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده سامانه $NF_3-NF_3(plan.)$
۹۹	۱۷-۲) بحث و نتیجه‌گیری
	فصل سوم: محاسبه ضریب دوم ویريال گاز NF_3
۱۰۱	۱-۳) مقدمه
۱۰۲	۲-۳) زمینه تاریخی محاسبات ضریب دوم ویريال
۱۰۴	۳-۳) محاسبه ضریب دوم ویريال گاز نیتروژن تری‌فلوراید
۱۱۰	۴-۳) بحث و نتیجه‌گیری
۱۱۱	مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۶	جدول (۱-۱) سهم‌ها در انرژی پتانسیل بین مولکولی مولکول‌های همانند در ۲۵ درجه سانتیگراد
۴۸	جدول (۲-۱) خواص فیزیکی نیتروژن تری‌فلوراید NF_3
۴۸	جدول (۳-۱) خواص مولکولی نیتروژن تری‌فلوراید
۴۸	جدول (۴-۱) خواص ترمودینامیکی نیتروژن تری‌فلوراید NF_3
۵۷	جدول (۵-۱) مقدار ضریب تراکم‌پذیری $Z = PV/nRT$ برای Ar در ۲۵ درجه سانتیگراد
۶۷	جدول (۱-۲) آرایه Z مربوط به مونومر NF_3
۶۷	جدول (۲-۲) مقایسه مقادیر تجربی گشتاور دوقطبی NF_3 با مقادیر محاسبه‌شده با روش $MP2/cc-pVTZ$
۶۷	جدول (۳-۲) مقایسه مقادیر تجربی زاویه پیوندی و طول پیوند NF_3 با مقادیر محاسبه‌شده با روش $MP2/cc-pVTZ$
۶۸	جدول (۴-۲) آرایه Z مربوط به زاویه دو وجهی ϕ صفر درجه هندسه ارائه شده در شکل (۵-۲)
۷۸	جدول (۵-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه‌شده برای کمپلکس NF_3-NF_3 بر اساس پتانسیل اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ برای زوایای مختلف θ_1 و θ_2 در زاویه دو وجهی ϕ ثابت صفر درجه را نشان می‌دهد.
۸۲	جدول (۶-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه‌شده برای کمپلکس NF_3-NF_3 بر اساس پتانسیل اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ در زوایای دو وجهی مختلف را نشان می‌دهد.

- ۹۶ جدول (۷-۲) آرایه Z مربوط به مونومر $NF_3(plan.)$
- ۹۶ جدول (۸-۲) آرایه Z مربوط به سامانه $NF_3 - NF_3(plan.)$ ارائه شده در شکل (۲-۱۳).
- جدول (۹-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ برای زاویه‌های دو وجهی صفر، ۳۰ و ۶۰ درجه در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه
- ۱۰۶ جدول (۱-۳) مقادیر ضریب دوم ویریا با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه ϕ برابر $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ و 60° در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه
- ۱۰۶ جدول (۲-۳) مقادیر ضریب دوم ویریا با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه ϕ برابر $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ و 60° در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه
- ۱۰۸ جدول (۳-۳) مقادیر ضریب دوم ویریا با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده و پتانسیل‌های تصحیح‌نشده متوسط‌گیری شده روی زاویه ϕ در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه
- جدول (۴-۳) مقادیر ضریب دوم ویریا گاز نیتروژن تری‌فلوراید با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده متوسط‌گیری شده روی زاویه ϕ برای زاویه θ_2 صفر درجه و 180° درجه در θ_1 ثابت صفر درجه

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۳	شکل (۱-۱) سامانه پوسته بسته
۲۵	شکل (۲-۱) روش هارتری-فاک محدود شده
۲۵	شکل (۳-۱) روش هارتری-فاک محدود نشده
۳۴	شکل (۴-۱) یک مولکول با یک ممان دو قطبی دائمی یک ممان دو قطبی در مولکول مجاور القا می‌کند. توجه کنید که برهم‌کنش در هر دو مورد از نوع جاذبه است
۳۸	شکل (۵-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در مدل کره سخت
۳۹	شکل (۶-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در مدل کره نرم
۴۰	شکل (۷-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در مدل ساترلند
۴۲	شکل (۸-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در مدل پتانسیل لنارد-جونز
۴۷	شکل (۹-۱) طیف IR نیتروژن تری فلوراید
۴۷	شکل (۱۰-۱) طیف جرمی نیتروژن تری فلوراید
۶۱	شکل (۱۱-۱) در منطقه هاشور نخورده $P-V$ معادله ویریال معتبر است. مناطق هاشورخورده که معادله قابل استفاده نیست مربوط به گاز یونیزه شده، منطقه تبدیل فاز و سیال متراکم است
۷۱	شکل (۱-۲) نمایش هندسه عمومی سامانه NF_3-NF_3 مورد مطالعه
۷۲	شکل (۲-۲) جهت‌گیری‌های مختلف دو مونومر نسبت به یکدیگر برای زوایای مختلف θ_1 و θ_2 در زاویه ثابت ϕ صفر درجه

شکل (۳-۲) تغییرات r_2 (شکل بالایی) و r_3 (شکل پایینی) به ازای زوایای مختلف θ_1 و θ_2 در زاویه دو وجهی ϕ ثابت صفر درجه، علامت‌های: \circ برای زوایای θ_1 و θ_2 به ترتیب 180° و 0° درجه، \bullet برای زوایای θ_1 و θ_2 صفر درجه و Δ برای زوایای θ_1 و θ_2 به ترتیب 0° و 180° درجه می‌باشند.

۷۵

شکل (۴-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در زاویه دو وجهی ثابت صفر درجه، برای سه مقدار θ_1 و θ_2 علامت‌های: Δ ، \star و \bullet به ترتیب مربوط به زاویه‌های θ_1 و θ_2 صفر درجه، θ_1 180° و θ_2 صفر درجه و θ_1 180° و θ_2 صفر درجه به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ می‌باشد. منحنی‌های بخش بالایی و پایینی به ترتیب به پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده مربوط می‌باشد.

۷۹

شکل (۵-۲) نمایش هندسه عمومی سامانه NF_3-NF_3 مورد مطالعه

شکل (۶-۲) جهت‌گیری‌های مختلف دو مونومر نسبت به یکدیگر برای زوایای مختلف ϕ در زوایای ثابت θ_1 و θ_2 صفر درجه

۸۰

۸۱

شکل (۷-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ برای هفت مقدار زاویه دو وجهی ϕ در θ_1 و θ_2 ثابت 0° درجه علامت‌های: \star برای 0° ، \circ برای 10° ، \bullet برای 20° ، \square برای 30° ، \times برای 40° ، Δ برای 50° و \ast برای 60° درجه می‌باشد. منحنی بالایی به پتانسیل اصلاح‌نشده و منحنی پایینی به پتانسیل اصلاح‌شده مربوط می‌باشد.

۸۴

- شکل (۸-۲) تغییرات r_2 (شکل بالایی) و تغییرات r_3 (شکل پایینی) به عنوان تابعی از زاویه
 ۸۶ دو وجهی ϕ مختلف محاسبه شده با روش $MP2/cc-pVTZ$
- شکل (۹-۲) تغییرات انرژی برهم کنش اصلاح نشده سامانه NF_3-NF_3 بر حسب زاویه ϕ به
 ۸۹ ازای مقادیر ثابت R در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه، محاسبه شده با روش
 $MP2/cc-pVTZ$
- شکل (۱۰-۲) تغییرات انرژی برهم کنش اصلاح شده سامانه NF_3-NF_3 بر حسب زاویه ϕ به
 ۹۰ ازای مقادیر ثابت R در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه، محاسبه شده با روش
 $MP2/cc-pVTZ$
- شکل (۱۱-۲) سطوح انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 سطوح
 ۹۲ بالایی و پایینی به ترتیب به پتانسیل های اصلاح نشده و اصلاح شده مربوط
 می شوند.
- شکل (۱۲-۲) نمودار مقطعی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی سامانه NF_3-NF_3 نمودارهای
 ۹۳ بالایی و پایینی به ترتیب به پتانسیل های اصلاح نشده و اصلاح شده مربوط
 می شوند.
- شکل (۱۳-۲) نمایش هندسه عمومی سامانه $NF_3 - NF_{3(plan.)}$ مورد مطالعه برای زاویه دو
 ۹۵ وجهی ϕ صفر درجه در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه
- شکل (۱۴-۲) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی $NF_3 - NF_{3(plan.)}$ به صورت تابعی از
 ۹۸ فاصله بین مولکولی به دست آمده از روش $MP2/cc-pVTZ$ ، علامت های: \circ ، \star
 به ترتیب برای پتانسیل های اصلاح نشده و اصلاح شده مربوط می شوند.

شکل (۱-۳) ضریب دوم ویريال گاز نيتروژن تری فلورايد به عنوان تابعی از دما

علامت‌های: \star ، \circ ، \bullet ، \square ، \times ، \triangle و \ast به ترتیب ضریب دوم ویريال برای زاویه

۱۰۷ ϕ برابر 0° ، 10° ، 20° ، 30° ، 40° ، 50° و 60° در θ_1 و θ_2 ثابت صفر درجه

می‌باشد. منحنی بالایی و پایینی به ترتیب با استفاده از پتانسیل تصحیح‌نشده و

تصحیح‌شده رسم شده‌است

شکل (۲-۳) ضریب دوم ویريال کلی گاز نيتروژن تری فلورايد به عنوان تابعی از دما

۱۰۹ منحنی‌های با علامت‌های \circ و \bullet به ترتیب ضریب دوم ویريال کلی با پتانسیل

تصحیح‌نشده و ضریب دوم ویريال کلی با پتانسیل تصحیح‌شده می‌باشد.

شکل (۳-۳) ضریب دوم ویريال گاز نيتروژن تری فلورايد با استفاده از پتانسیل‌های

تصحیح‌شده متوسط‌گیری شده روی زاویه ϕ به عنوان تابعی از دما منحنی‌های

۱۰۹

با علامت‌های \circ و \bullet به ترتیب برای زاویه θ_2 صفر درجه و 180° درجه در θ_1

ثابت صفر درجه

فصل اول:

اصول و مبانی نظری در

شیمی محاسباتی

(۱-۱) مقدمه

پیشرفت در فن‌آوری رایانه‌ها و توانایی گسترده برنامه‌ها برای محاسبه ساختارهای الکترونی ثابت‌کرده که محاسبات نظری، تحقیقات آزمایشگاهی را حمایت می‌کنند. شیمی محاسباتی^۱ کاربرد اصول نظری و ریاضی در حل مسائل شیمی است. الگوهای مولکولی که یک زیرمجموعه‌ای از شیمی محاسباتی هستند، بر روی پیش‌بینی رفتار مولکول‌های منفرد درون یک سامانه شیمیایی متمرکز می‌شوند. مکانیک مولکولی^۲ و نظریه ساختار الکترونی^۳ دو روش عمده‌ای می‌باشند که در شیمی محاسباتی به پیش‌بینی ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آن‌ها اختصاص داده می‌شوند. روش‌های مکانیک مولکولی که از قوانین فیزیک کلاسیک برای پیش‌بینی خواص مولکول‌ها و ساختارها استفاده می‌کنند و کاملاً تجربی می‌باشند. توسط افرادی همچون الینجر^۴ به‌طور گسترده مورد استفاده و بسط قرار گرفته‌اند این روش‌ها، غیرمکانیک کوانتومی بوده و از عملگر^۵ هامیلتونی و تابع موج^۶ استفاده نمی‌کند. به جای آن، به مولکول به‌صورت اتم‌هایی می‌نگرد که از طریق پیوندها در کنار هم هستند و به‌طور صریح و واضح رفتار الکترون‌ها را در یک سامانه مولکولی نشان نمی‌دهد و محاسبات را بر اساس برهم‌کنش هسته‌ها انجام می‌دهد و برای پیش‌بینی خواص شیمیایی مولکول‌ها، بر قوانین فیزیک کلاسیک تکیه دارد. بنابراین روش مکانیک مولکولی تشکیل و شکستن پیوندها یعنی مواردی که در آن برهم‌کنش اوربیتال‌ها و اثرات الکترونی غلبه دارد را نمی‌تواند توصیف کند این تقریب یعنی چشم‌پوشی از اثرات الکترونی محاسبات مکانیک مولکولی را کم‌خرج می‌سازد و اجازه می‌دهد که این روش‌ها برای سامانه‌های خیلی بزرگ شامل سامانه‌هایی

¹Computational Chemistry

²Molecular Mechanics

³Electronic Structure Theory

⁴Alinger

⁵Operator

⁶Wave Function

با هزاران اتم مثل پروتئین‌ها و بسپارها مناسب باشند. متأسفانه این روش‌ها قادر به محاسبه تغییرات آنروپی و در نتیجه انرژی آزاد گیبس نیستند.

در روش‌های مکانیک مولکولی، با تعریف پتانسیل‌های بین اتمی، سعی در کمینه کردن انرژی‌های پتانسیل است. از میان روش‌های موجود می‌توان به روش‌های $MM2$ و $MM3$ که توسط الینجر ارائه شده است، اشاره کرد. این روش‌ها در تعیین هندسه مولکولی (طول پیوند و زوایای پیوند) بسیار موفقیت آمیز عمل می‌کنند. با روش‌های $MM2$ و $MM3$ می‌توان انتالپی استاندارد تشکیل مولکول‌ها را در فاز گازی محاسبه کرد. برای هیدروکربن‌ها و ترکیبات آلی که تنها یک گروه عاملی دارند، محاسبه انتالپی استاندارد تشکیل این مولکول‌ها خطایی کمتر از یک کیلو کالری برمول را نشان می‌دهند. در محاسبه طول پیوند در این مولکول‌ها خطا در حد $1\% \text{ \AA}$ است. با استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای طول پیوند مولکولی، زوایا و صورت‌بندی به‌طور سیستماتیک تغییر می‌کند. تا ساختاری که عبارت انرژی مکانیک مولکولی را کمینه می‌کند، پیدا شود.

روش‌های ساختار الکترونی از قوانین مکانیک کوانتومی^۱ در محاسبات استفاده می‌کنند. در مکانیک کوانتومی انرژی و دیگر خواص وابسته به مولکول‌ها به وسیله حل معادله شرودینگر^۲ به دست می‌آید.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

محاسبات روش‌های ساختار الکترونی (مکانیک کوانتومی) با توجه به تقریب‌های ریاضی به کار برده شده در حل معادله شرودینگر، شامل سه دسته از روش‌ها می‌باشند:

۱- روش‌های از اساس^۳ ۲- روش‌های نیمه تجربی^۴ ۳- روش‌های تابعیت چگالی^۵

¹Quantum Mechanics

²Schrodinger Equation

³ Ab initio Methodes

⁴Semiempirical Method

⁵Density-Functional Method

روش‌های از اساس بهترین تقریب ریاضی برای سامانه‌های واقعی و دقیق‌ترین و سازگارترین روش‌ها هستند. روش‌های از اساس از پارامترهای تجربی در محاسبات استفاده نمی‌کنند ولی در عوض محاسبات بر اساس قوانین مکانیک کوانتومی و مقادیر ثابت فیزیکی مثل سرعت نور و ثابت پلانک، جرم و بار الکترون و هسته‌ها پایه‌ریزی شده‌اند.

در روش‌های از اساس از هامیلتونی صحیح استفاده می‌شود (همهٔ برهم‌کنش‌های دافعه‌ای و جاذبه‌ای را دربر می‌گیرد). محاسبات در روش‌های از اساس به‌وسیلهٔ شیمی مدل مشخص می‌شوند. در روش‌های نیمه‌تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی مولکولی صحیح استفاده می‌شود. از داده‌های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به برخی از انتگرال‌هایی که در محاسبه حاصل می‌شوند، استفاده می‌شود و از برخی انتگرال‌ها صرف‌نظر می‌کند. علت استفاده از روش‌های نیمه‌تجربی این است که محاسبات از اساس دقیق برای مولکول‌های نسبتاً بزرگ بسیار مشکل است. روش‌های نیمه‌تجربی در ابتدا برای مولکول‌های مزدوج آلی توسعه یافت و بعداً گسترش داده شد تا تمام مولکول‌ها را در بر گرفت. این روش‌ها فقط الکترون‌های ظرفیت را در نظر می‌گیرند و به‌طور نسبی در مقابل روش‌های از اساس کم‌خرج می‌باشند ولی این روش‌ها برخلاف محاسبات از اساس به‌طور کلی برای محاسبهٔ خواص مولکولی زیاد مورد اعتماد نیستند. برای مولکول‌های بسیار بزرگ محاسبات از اساس وقت‌گیر است ولی روش‌های نیمه‌تجربی برای مولکول‌های خیلی بزرگ مناسب‌تر می‌باشند [۱].

روش‌های تابعیت چگالی کوششی برای حل معادلهٔ شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج الکترونی مولکولی نمی‌کند. روش‌های تابعیت چگالی مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ^۱ و کهن^۲ در سال ۱۹۶۴ اثبات شد و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت

¹Hohenberg

²Kohn