

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی معدنی

عنوان:

بررسی نظری ساختار، پیوند، ویژگی‌های طیفی و نوری کمپلکس‌های ایریدانفتالن‌ها به روش تابعگان
چگالی

استاد راهنما:

دکتر مریم دقیقی اصلی

استاد مشاور:

دکتر رضا غیاثی

پژوهشگر:

مرجان میرشاه ولد

تابستان 1391



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Central Tehran Branch

Faculty of Science – Department of chemistry

“M.Sc” Thesis

On: Inorganic Chemistry

Subject:

**Theoretical study of structure, bonding, spectroscopic properties of
iridanaphthalene complexes by DFT method**

Advisor:

Dr. Maryam Daghighi Asl

Consulting - Advisor:

Dr. Reza Ghiasi

By:

Marjan Mirshahvalad

Summer 2012

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...

پدرانمان
مادرانمان
استادانمان

تقدیم به:

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان
است

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می گراید
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به پدر و مادر عزیز و مهربانم تقدیم می کنم

فهرست مطالب

فصل اول: مروری بر شیمی محاسباتی

1-1 کلیات.....	2
2-1 نیروهای بین مولکولی.....	2
1-2-1 انواع نیروهای بین مولکولی.....	3
1-1-2-1 نیروهای الکترواستاتیکی.....	4
2-1-2-1 نیروهای القایی.....	4
3-1-2-1 نیروهای پراکندگی.....	5
3-1 روش های مدل سازی کامپیوتری.....	5
1-3-1 مکانیک مولکولی.....	5
2-3-1 مکانیک کوانتومی.....	7
1-2-3-1 روش های نیمه تجربی.....	7
2-2-3-1 روش های آغازین.....	8
1-2-2-3-1 تقریب هارتزی- فاک.....	9
2-2-2-3-1 نظریه ی اختلال مولر- پلست.....	10
3-2-2-3-1 روش بر همکنش های پیکربندی.....	11
4-2-2-3-1 روش میدان خودسازگار چند پیکربندی.....	11
3-2-3-1 نظریه ی تابع چگال(DFT).....	11
4-1 مجموعه های پایه.....	13
1-4-1 مجموعه پایه حداقل.....	14
2-4-1 مجموعه پایه ظرفیتی شکافته.....	14
3-4-1 تابع های پایه نفوذی.....	15
4-4-1 مجموعه های پایه قطبش پذیر.....	15
5-1 نرم افزارهای به کار رفته در این مطالعه.....	16
6-1 ویژگی های سخت افزاری.....	18

18.....7-1- شرح محاسباتی.....

فصل دوم: مقدمه

21.....1-2 آشنایی با آروماتیک ها.....

22.....2-2 بنزن.....

25.....1-2-2 ساختار بنزن.....

28.....2-2-2 گرمای هیدروژن دار شدن بنزن و پایداری حلقه بنزن.....

28.....3-2-2 انرژی رزونانس حلقه بنزن.....

29.....4-2-2 توصیف اوربیتال مولکولی بنزن.....

30.....5-2-2 اثرات منفی بنزن.....

30.....3-2 منابع هیدروکربنی آروماتیک های ساده.....

30.....4-2 نفتالن.....

33.....5-2 متالابنزن ها.....

35.....6-2 کاربرد متالابنزن ها.....

هشت 7-2 ساختار الکترونی متالابنزن های دارای فلز مرکزی

38.....وجهی.....

41.....8-2 فوق قطبش پذیری.....

44.....9-2 ایریدابنزن.....

48.....10-2 محاسبه انرژی پایداری آروماتیکی.....

48.....11-2 ایریدابنزنوالن ها.....

50.....12-2 ایریداهتروبنزن ها.....

51.....13-2 ایریدانفتالن.....

فصل سوم: تجزیه و تحلیل

54.....1-3 بحث انرژی.....

55.....2-3 گشتاورهای دو قطبی.....

56.....3-3 قطبش پذیری.....

58.....4-3 ساختار مولکولی کمپلکس ها.....

- 5-3 آنالیز اوربیتال های جبهه ای 59
- 6-3 فوق قطبش پذیری 61
- 7-3 جابه جایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) 63

فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات

- 1-4 نتیجه گیری کلی 67
- 2-4 کارهای آینده 68
- پیوست 69
- منابع و مراجع 80

صفحه

عنوان

47.....	جدول 1-2
55.....	جدول 1-3
56.....	جدول 2-3
57.....	جدول 3-3
59.....	جدول 4-3
60.....	جدول 5-3
62.....	جدول 6-3
64.....	جدول 7-3

عنوان

صفحه

1-3 نمودار.....65

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
22.....	شکل 1-2
23.....	شکل 2-2
24.....	شکل 3-2
24.....	شکل 4-2
26.....	شکل 5-2
27.....	شکل 6-2
32.....	شکل 7-2
33.....	شکل 8-2
35.....	شکل 9-2
37.....	شکل 10-2
40.....	شکل 11-2
44.....	شکل 12-2
45.....	شکل 13-2
46.....	شکل 14-2
48.....	شکل 15-2
50.....	شکل 16-2
50.....	شکل 17-2
51.....	شکل 18-2
51.....	شکل 19-2
52.....	شکل 20-2
54.....	شکل 1-3
58.....	شکل 2-3

چکیده پایان نامه (شامل خلاصه، اهداف، روش های اجرا و نتایج به دست آمده): در این مطالعه ساختار الکترونی و ویژگی های کمپلکس ایریدانفتالن استخلاف دار شده در موقعیت پارا نسبت به اتم ایریدیم با

استفاده از نرم افزار گوسین و با استفاده از نظریه ی تابعگان چگالی مورد بررسی قرار دادیم. ساختار کمپلکس های ایریدانفتالن استخلاف دار شده در موقعیت پارا نسبت به قطعه ی فلزی بر اساس روش mpw1pw91 و مجموعه ی پایه ی **6-311G** برای اتم های نافلزی و مجموعه ی پایه ی LANL2DZ برای اتم فلزی بهینه کردیم. تاثیر قرار دادن استخلاف های متفاوت الکترون کشنده و الکترون دهنده بر روی ویژگی های کمپلکس ها، مانند طول پیوندها، قطبش پذیری، اوربیتال های جبهه ای، ویژگی آروماتیسیتهی کمپلکس ها با استفاده از روش جابه جایی شیمیایی مستقل از هسته و هم چنین ماهیت پیوندهای Ir-C بر اساس آنالیز ساختاری مورد مطالعه قرار دادیم.

فصل اول

مروري بر شيمي محاسباتي

1-1 کلیات

شیمی محاسباتی، پدیده های شیمیایی را بدون انجام آزمایش های تجربی امکان پذیر می کند. این روش نه تنها مولکول های پایدار را مورد بررسی قرار می دهد بلکه مولکول هایی با طول عمر کوتاه، حد واسط های ناپایدار و حتی حالت های گذار را نیز مورد بررسی قرار می دهد. هم چنین از این روش می توان اطلاعاتی راجع به مولکول ها و واکنش هایی که بررسی آن ها از روش تجربی غیر ممکن است، به دست آورد. برای شروع یک مطالعه محاسباتی جنبه های زیادی باید در نظر گرفته شود از جمله این که روش های محاسباتی باید با توجه به اندازه سیستم مورد مطالعه و ویژگی هایی که مورد نظر است انتخاب شوند.

2-1 نیروهای بین مولکولی

موضوع اصلی بیان نیروی بین دو مولکول توسط یک تابع انرژی پتانسیل است. در فاصله بی نهایت بین 2 اتم، هیچ گونه برهمکنشی وجود ندارد و انرژی کل سیستم دو اتمی با مجموع انرژی های دو اتم مجزا برابر است.

اگر دو اتم به اندازه ی جزئی از هم فاصله داشته باشند، برهمکنش بین آنها بر انرژی کل سیستم تأثیر می گذارد و آن را افزایش می دهد. با توجه به متقارن بودن اتم ها، انرژی برهمکنش بین آنها تنها به فاصله ی r بستگی دارد و مستقل از جهت گیری نسبی آنها است. تغییر انرژی کل که ناشی از برهمکنش بین دو اتم است به عنوان تابع انرژی پتانسیل بین دو مولکول شناخته شده است.

بر این اساس، پتانسیل بین مولکولی عبارت است از تفاوت انرژی کل سیستم دو اتمی در جدایی بی نهایت و هنگامی که دو اتم به فاصله r از یک دیگر قرار گرفته باشند این تفاوت انرژی از لحاظ عددی با کار لازم برای آوردن دو اتم از فاصله ی بی نهایت به فاصله ی r برابر است.

1-2-1 انواع نیروهای بین مولکولی

بر اساس دانش کنونی، نیروهای بین ذره ای را می توان به چهار دسته تقسیم بندی نمود:

1-گرانشی

2-الکترومغناطیسی

3-هسته ای قوی

4-هسته ای ضعیف

نیروهای هسته ای قوی عامل ایجاد پیوند بین نوترون ها و پروتون های درون هسته بوده و محدوده ی عمل کرد آن ها در حدود 10 nm است. از طرف دیگر امروزه معلوم شده نیروهای هسته ای ضعیف دارای منشا الکترومغناطیسی بوده و مانند نیروهای هسته ای دارای برد کوتاه هستند. با توجه به این که ابعاد مولکولی به طور معمول از مرتبه $5 \times 10 \text{nm}$ هستند لذا این نیروهای هسته ای نمی توانند مشارکت مؤثری در نیروی بین مولکولی داشته باشند. بر عکس، نیروهای گرانشی دارای برد بسیار بلند بوده و می توانند به عنوان منبع جاذبه ی بین مولکولی در نظر گرفته شوند. اما از لحاظ بزرگی در حدود 10 برابر کمتر از نیروهای بین مولکولی هستند بنابراین نیروهای بین مولکولی باید دارای یک منشا الکترومغناطیسی باشند. منبع برهمکنش می تواند ناشی از ذرات باردار، الکترون ها و پروتون هایی که یک اتم یا مولکول را تشکیل می دهند، باشد. بر اساس ماهیت مولکول های برهمکنش دهنده سه عامل ممکن است بر نیروی جاذبه ی بین آنها مؤثر باشد که به صورت زیر خلاصه می شوند.

1-1-2-1 نیروهای الکترواستاتیکی

معلوم شده که بعضی از مولکول ها مانند HCl به علت توزیع غیر یکنواخت بار الکتریکی در مولکول، دارای ممان دو قطبی دائمی اند. بنابراین بخشی از انرژی برهمکنش برد بلند این نوع مولکول ها از برهمکنش الکترواستاتیکی بین ممان های دو قطبی آن ها ناشی می شود. به خاطر این که انرژی الکترواستاتیکی بین دو دوقطبی ارتباط قوی با جهت گیری نسبی آنها دارد، لذا گاهی به آن انرژی جهت گیری می گویند.

2-1-2-1 نیروهای القایی

اگر برهمکنش بین یک مولکول با گشتاور دو قطبی دائمی و یک مولکول غیر قطبی را در نظر بگیرید میدان الکتریکی یک مولکول دو قطبی توزیع بار الکتریکی را در مولکول دیگر تغییر داده و یک گشتاور دو قطبی القایی را در آن به وجود آورد. دو قطبی القا شده با دو قطبی القا کننده برهمکنش انجام داده و یک نیروی جاذبه تولید می شود. به هنگام برهمکنش دو مولکول قطبی این سهم القایی هم زمان با سهم الکترواستاتیکی وجود دارد.

3-1-2-1 نیروهای پراکندگی

این نیرو با ارزیابی افت و خیز در مقدار دانسیته ی الکترونی قابل بررسی است. این نیرو برای مولکول ها در حالت پایه همواره مقدار منفی خواهد داشت و در واقع از نوع جاذبه است که به نیروهای واندروالس معروف است. در برهمکنش دو مولکول که هیچ کدام از آن ها گشتاور دو قطبی دائمی ندارند درک منشا انرژی جاذبه ممکن است تا حدودی مشکل به نظر برسد. با این وجود می توان تصور نمود که در یک مولکول فاقد گشتاور دو قطبی دائمی، الکترون ها دارای یک حرکت پیوسته بوده و دانسیته ی الکترونی در مولکول به طور پیوسته در زمان و مکان در حال نوسان است. بنابراین در هر لحظه از زمان هر مولکول دارای یک دو قطبی الکتریکی لحظه ای خواهد بود. دو قطبی لحظه ای ایجاد شده در یک مولکول، یک دو قطبی لحظه ای را در مولکول دوم القا می کند. دو قطبی القا شده در مولکول دوم و دو قطبی القا کننده در مولکول اول با هم برهمکنش انجام داده و نتیجه ی آن انرژی جاذبه ای است که انرژی پراکندگی نامیده می شود.

تعیین اندازه ی انرژی برهمکنش بسیار مشکل است. بنابراین روش های مبتنی بر اندازه گیری های تجربی نمی توانند ماهیت نیروهای بین مولکولی را به درستی بیان کنند و لازم است روش های محاسباتی به کار برده شوند.

3-1 روش های مدل سازی کامپیوتری

1-3-1 مکانیک مولکولی

در مکانیک مولکولی از قانون های مرتبط با فیزیک کلاسیک برای پیش گویی ساختار و ویژگی مولکول ها استفاده می شود. بسیاری از برنامه های کامپیوتری مانند گوسین¹ و هایپرکم² در بر دارنده ی روش های مکانیک مولکولی بوده و این روش ها به طرق متفاوت و با توجه به میدان نیروی به کار برده شده، قابل استفاده هستند. لازم به ذکر است که هر میدان نیرو دارای بخش های اساسی زیر است. دسته ای از رابطه های ریاضی که چگونگی تغییرات انرژی پتانسیل یک مولکول را با توجه به موقعیت اتم های تشکیل دهنده آن تعیین می کنند.

مجموعه ای از پارامترها که تعیین کننده ثابت های نیرو هستند، و به کمک آن ها ارتباط بین ویژگی های اتمی با انرژی و اطلاعات ساختاری مانند طول پیوند و زوایای پیوندی بیان می شود. مکانیک مولکولی در انجام محاسبات، الکترون های سیستم را به وضوح منظور نمی نماید و اثرات الکترونی به طور ضمنی و

¹ Gaussian

² Hyperchem

از طریق پارامترهای تعریف شده بررسی می شوند. از محدودیت های این روش به مورد های زیر می توان اشاره نمود.

هر میدان نیروی ویژه تنها برای سری محدودی از مولکول ها نتیجه های خوبی را به دست می دهد. در نظر گرفتن اثرات الکترونی به طور ضمنی و پارامتری باعث می شود که تخمین های مکانیک مولکولی در مسائل شیمیایی مانند تشکیل پیوند، پیش گویی ویژگی های شیمیایی مولکولی و برهمکنش اوربیتال های مولکولی غیر قابل استناد و ناکارآمد باشد.

1-3-2 مکانیک کوانتومی

محاسبات در بردارنده ی ویژگی های الکترونی، بر پایه ی قوانین مکانیک کوانتومی استوار است. مکانیک کوانتومی بیان می کند که انرژی و سایر ویژگی های وابسته به آن برای یک مولکول با حل معادله شرودینگر به دست می آید:

$$H\psi = E\psi$$

از آن جایی که برای اکثر سیستم ها، و حتی کوچک ترین سیستم های دارای تقارن کامل نیز، حل دقیق معادله ی شرودینگر عملی نیست، روش های مکانیک کوانتومی تقریب های ویژه ای را برای حل معادله ی شرودینگر به کار می برند. محاسبات مولکول ها در شیمی کوانتومی می تواند بر اساس سه روش زیر انجام گیرد:

- روش نیمه تجربی³
- روش آغازین
- نظریه ی تابع چگال (DFT)

1-2-3-1 روش های نیمه تجربی

در روش های نیمه تجربی تنها از الکترون های لایه ظرفیت استفاده شده و الکترون های داخلی به صورت یک پتانسیل مرکزی، در نظر گرفته می شود. استفاده از این روش و وارد کردن پتانسیل موثر، در مورد هایی که مولکول مورد بررسی شامل اتم های سنگین (مانند فلز در برابر پیوندهای آنزیمی) باشد،

³ Semiempirical Method

از نظر زمان و هزینه مقرون به صرفه خواهد بود. در این روش تنها از اوربیتال های نوع اسلیتر (STO) و مجموعه های پایه حداقل برای توصیف اربیتال های اتمی استفاده شده و برای سادگی محاسبات از برخی پارامترهای به دست آمده از اندازه گیری های تجربی نیز استفاده می شود. رایج ترین روش های محاسباتی نیمه تجربی، عبارت اند از: MNDO، PM3، AM1 و MINDO. با توجه به استفاده از پارامترهای تجربی، روش های نیمه تجربی تنها آرایش الکترونی حالت پایه را توصیف می کنند.

1-2-3-2 روش های آغازین

عبارت Ab initio از نظر لغوی به معنای آغازین است اما در این جا به معنای حل دقیق و بدون تقریب معادله ی شرودینگر است. این تعریف نشان می دهد که نتیجه های محاسباتی، به طور مستقیم از اصول نظری به دست می آیند و داده های تجربی و آزمایشگاهی هیچ دخالتی در آن ندارند. در حقیقت این یک تقریب در محاسبات مکانیک کوانتومی است. تقریب ها به طور معمول از تقریب های ریاضی نشأت می گیرند مانند استفاده از یک تابع پیچیده و یا پیدا کردن جواب های تقریبی برای یک معادله دیفرانسیلی پیچیده در یک محاسبه ab initio، نقطه آغاز یک ساختار هندسی از مولکول است که در آن ماهیت و مختصات هر یک از اتم ها تعریف شده است. هم چنین با توجه به اتم های موجود در مولکول مورد نظر یک مجموعه ی پایه از اوربیتالهای اتمی انتخاب می شود. بنابراین در این روش بر خلاف روش های نیمه تجربی، پارامترهای تجربی وارد محاسبات نشده و محاسبات بر قوانین مکانیک کوانتومی و برخی از تابع های فیزیکی نظیر سرعت نور، جرم و بار الکترون، بار هسته ها و ثابت پلانک استوار است.

1-2-2-3-1 تقریب هارتری- فاک

پایین ترین سطح و متداول ترین نوع از محاسبات ab initio، محاسبات هارتری- فاک نامیده می شود که در آن عملگر هامیلتونی شامل دو عبارت انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی است. تقریب اولیه در این نوع محاسبه، تقریب میدان مرکزی خودسازگار است. دافعه ی کلونی الکترون-الکترون با انجام انتگرال گیری از عبارت دافعه محاسبه می شود. این یک محاسبه متغیر است، به این معنا که انرژی های تقریبی محاسبه شده همگی برابر یا بزرگ تر از مقدار انرژی واقعی هستند. یکی از مزیت های این روش، تفکیک معادله ی شرودینگر به تعدادی معادله ی تک الکترونی است که نتیجه ی آن یک تابع موج تک الکترونی بوده که یک اوربیتال نامیده شده و مقدار ویژه ی به دست آمده از آن بیانگر انرژی یک اوربیتال است. تقریب دوم در محاسبات هارتری- فاک این است که یک تابع موج با تعدادی از تابع های ریاضی توصیف می شود. تابع های استفاده شده اغلب اوقات ترکیبی خطی از اوربیتال های گوسینی است. به علت ترکیب خطی

اوربیتال های اتمی، انرژی محاسبه شده بزرگ تر از انرژی حدی هارتری فاک است. به منظور به دست آوردن یک اوربیتال با تقارن p, s یا d تابع های گوسینی در یک تابع زاویه ای ضرب می شوند و سپس این اوربیتال ها به صورت یک دترمینان اسلیتر و با در نظر گرفتن دو شرط اساسی آرایش داده می شوند. شرط اول عبارت است از این که، الکترون ها باید غیر قابل تمییز باشند، شرط دوم آن است که تابع موج باید نسبت به جابجایی دو الکترون نامتقارن باشد.

با وجود استفاده از یک بسط طولانی در اوربیتال های مولکولی و رسیدن به حد نهایی هارتری-فاک، هنوز هم با نقص هایی در تابع موج که بر آمده از تقریب های معادله ی هارتری-فاک هستند، روبرو هستیم. دو منبع مهم خطا در معادلات اولیه وجود دارد، یکی این که کل نظریه بر مبنای معادله شرودینگر است که اثرات نسبیتی در آن لحاظ نشده است، حرکت الکترون های داخلی با سرعتی است که در مقایسه با سرعت نور قابل صرف نظر کردن نیست و این سهم اثرات نسبیتی و ثابت نبودن جرم را نشان می دهد. ولی از آنجایی که اکثر تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی مولکول مربوط به الکترون های ظرفیتی اند، این خطا به طور معمول ثابت بوده و مشکل بزرگی را ایجاد نمی کند. منبع خطای دوم که جدی تر و با اهمیت تر است خطای مربوط به انرژی همبستگی نامیده می شود.

1-3-2-2-2-2-2 اختلال مولر- پلست

اثرات همبستگی الکترونی را می توان به صورت یک عبارت اختلال به تابع موج هارتری- فاک اضافه نمود. این روش، نظریه ی اختلال مولر- پلست نامیده می شود. بر مبنای این نظریه، روش HF معادل با اختلال مرتبه ی اول می باشد. یک مقدار کوچک از اثرات همبستگی با استفاده از اختلال مرتبه ی دوم از روش مولر پلست (MP2)، در محاسبات منظور می شود. محاسبات مرتبه ی سوم (MP3) و مرتبه ی چهارم (MP4) نیز به طور عموم مورد استفاده قرار می گیرند. اما اختلال مرتبه ی پنجم (MP5) و درجات بالاتر از آن به دلیل مقرون به صرفه نبودن از نظر زمان محاسباتی به ندرت مورد استفاده قرار می گیرند. در نظریه ی اختلال، هم خوانی یا عدم هم خوانی نتیجه های انرژی محاسبه ای با مقدار واقعی، بستگی به ماهیت سیستم تحت بررسی دارد. یکی از مزیت های این روش دامنه ی کاربردی وسیع آن است که محاسباتی با دقت را ایجاد می کند اما زمان محاسبات بسیار بالایی را نیاز دارد.

1-3-2-2-3-2-3 روش بر همکنش های پیکربندی

در روش برهمکنش های پیکربندی برای وارد کردن اثرات هم بستگی، ترکیبات خطی بیشتری از حالت های پایه و برانگیخته را در به دست آوردن تابع موج استفاده می کنند. محاسبات برهمکنش پیکربندی دارای صحت خیلی بالایی اند. محاسبات برهمکنش پیکربندی بر اساس نحوه و تعداد حالت های برانگیخته در تشکیل هر دترمینان تقسیم بندی می شوند.

1-3-2-2-4 روش میدان خودسازگار چند پیکربندی

در روش میدان خودسازگار چند پیکربندی در مقایسه با روش برهمکنش های پیکربندی، تعداد کمتری از حالت های برانگیخته در نظر گرفته می شود. حالت های برانگیخته ای مدنظر هستند که سهم بیشتری را در انرژی همبستگی دارند ولی به کار بردن این روش مستلزم به کارگیری دقت زیادی در انتخاب حالت های برانگیخته است و نتیجه های درست تری را می دهد.

1-3-2-3 نظریه ی تابع چگال (DFT)

نظریه ی تابع چگال (DFT) در سال های اخیر شهرت زیادی پیدا کرده است. بر مبنای مشاهده های عملی نشان داده شده این روش از نظر سرعت محاسباتی پایین تر از روش های دیگر با دقت و صحت مشابه است. این نظریه نسبت به روش های دیگر *ab initio* در سال های اخیر توسعه ی بیشتری یافته است. در این روش به منظور محاسبه ی انرژی یک مولکول به جای استفاده از یک تابع موج از دانسیته الکترونی استفاده می شود. از مزایای بزرگ DFT، اعمال انتگرال های دافعه ی کولمبی روی یک تابع سه بعدی و منظور کردن اندکی از اثرات هم بستگی الکترونی در حین محاسبه است. این روش از نظر محاسباتی و صحت نتیجه ها، سریع تر و دقیق تر از روش HF می باشد. امروزه اکثر محاسبات DFT، با مجموعه پایه GTO بهینه شده HF، انجام می شوند. البته صحت و درستی نتیجه ها در صورت استفاده از مجموعه های پایه کوچک به میزان زیادی کاهش می یابد. از این رو با توجه به دقت و صحت نتیجه ها، کوچک ترین مجموعه ی پایه مورد استفاده 6-31G است. با به کار بردن تابع های پایه بهتری در محاسبات DFT می توان نتیجه های با حد دقت و صحت نتیجه های روش های محاسباتی MP2 به دست آورد. روش DFT به روش های متعدد دیگری تقسیم می شود که ساده ترین آن روش، Xa نامیده می شود. در این روش محاسباتی اثر تعویض الکترونی در نظر گرفته می شود ولی از اثرات هم بستگی الکترونی چشم پوشی می شود. در یک سری روش های ترکیبی تابع های به دست آمده از روش های دیگر با اجزایی از محاسبات هارتری- فاک که به طور معمول انتگرال های تعویضی هستند تلفیق می شوند. به طور عموم روش های ترکیبی و تصحیح گرادیانی از نقطه نظر صحت و درستی بهترین نتیجه ها را می دهند. از