

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



مولکول مایع یونی متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات بر روی سطح آلومینیوم کایرال: خواص الکترونی و ساختاری

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد

نوبر جلیلی

استاد راهنما: دکتر فریبا نظری

مرداد ۱۳۹۰

چکیده

انانتیومرهای مولکول‌های کایرال دارای خواص متفاوت و یا حتی متضاد هستند. به همین جهت تهیه-ی مواد خالص نوری در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع دارویی از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از راه‌های به‌دست آوردن انانتیومر خالص، جداسازی و یا سنتز نامتقارن آن‌ها با استفاده از سطوح کایرالی است که بتوانند جذب انانتیوویژه نشان دهند. سطوح بریده شده از بلورهای مکعبی مرکز وجوه پر با اندیس‌های میلر متفاوت و غیر صفر، کایرال هستند. به همین دلیل در تحقیق پیش رو جذب مولکول کایرال متیل ۲-آمونیم کلرید پروپانوات بر روی سطح کایرال آلومینیوم با اندیس‌های میلر (۸۵۴) با روش‌هایی بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعیت چگالی، با استفاده از تابع تابع PBE در تقریب GGA و توابع پایه‌ی موج تخت بررسی شد. مولکول یاد شده متعلق به گروه مایعات یونی مشتق شده از اسیدهای آمینه است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مولکول متیل ۲-آمونیم کلرید پروپانوات به‌صورت انانتیوویژه بر روی سطح آلومینیوم^S (۸۵۴) جذب تفکیکی دارد. انانتیومر R این مولکول با اختلاف انرژی ۰/۳۹۵۸ الکترون ولت جذب قوی‌تری نسبت به مولکول S نشان می‌دهد. هر دو انانتیومر از طرف اتم‌های اکسیژن و کلر خود با سطح آلومینیوم برهم‌کنش می‌کنند. نیروی جذبی قوی میان آلومینیوم و اکسیژن و ناقص بودن عدد کئوردیناسیون اتم‌های سطح کایرال^S (۸۵۴) باعث تفکیک مولکول بر روی سطح آلومینیومی می‌شود. اتم کلر در انانتیومر R و S این مولکول به ترتیب با اتم کینک و اتم قسمت هموار سطح برهم‌کنش می‌کند. محاسبات بارهای لاودین و چگالی حالت‌های تصویر شده‌ی اتم‌های برهم‌کنشی این نتایج را تایید می‌کنند. محاسبه‌ی ترابرد الکترونی حاصل از جذب این مولکول بر روی سطح آلومینیوم^S (۸۵۴) با استفاده از روش پراکندگی انجام شد. نتایج نشان داد جذب هر دو انانتیومر باعث افزایش احتمال عبور الکترون می‌شود که این افزایش ترابرد در حضور انانتیومر R بسیار بیش‌تر است. جذب مولکول بر روی سطح و برهم‌کنش آن با اتم‌های واکنش‌پذیر سطح به دلیل نقص عدد کئوردیناسیون، مقاومت این اتم‌ها را در برابر عبور الکترون کاهش می‌دهد. جذب این مولکول بر روی سطح آلومینیوم غیر کایرال (۱۱۱) نیز بررسی شد. این سطح تمایزی میان انانتیومرها ایجاد نمی‌کند و ساختار جذبی دو انانتیومر بر روی سطح (۱۱۱) بسیار شبیه است. هر دو انانتیومر از طرف اتم کلر در موقعیت بالای اتم آلومینیوم جذب می‌شوند و گروه آمینی موجود در کاتیون متیل ۲-آمونیم پروپانوات با سطح برهم‌کنش ضعیفی دارد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۱	مقدمه‌ی عمومی
۵	مراجع
	فصل دوم
	روش‌های محاسباتی
۶	۱.۲- مقدمه
۷	۲.۲- مکانیک کوانتومی
۹	۱.۲.۲- روش‌های بر اساس تابع موج
۱۲	۲.۲.۲- روش‌های بر اساس چگالی الکترونی: نظریه‌ی تابعیت چگالی
۱۵	۳.۲.۲- فضای معکوس
۱۶	۴.۲.۲- توابع پایه
۱۷	۵.۲.۲- شبه‌پتانسیل
۱۸	۳.۲- محاسبات فونون
۱۹	۴.۲- ترابرد الکترونی
۲۰	۱.۴.۲- روش پراکندگی
۲۲	مراجع
	فصل سوم
	مروری بر کارهای گذشته
۲۳	۱.۳- مقدمه
۲۴	۲.۳- سطوح کایرال و نام‌گذاری آنها
۲۶	۳.۳- مروری بر مطالعات انجام شده بر روی سطوح کایرال
۲۶	۱.۳.۳- بررسی جذب مولکول‌ها بر روی سطوح کایرال
۳۰	۲.۳.۳- بررسی ساختار سطوح کایرال
۳۷	مراجع

فصل چهارم

نتیجه و بحث

۳۹	۴. ۱- مطالعه‌ی برهم‌کنش مولکول کایرال متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (AlaC_1Cl) با
۳۹	۴. ۱. ۱- جزئیات محاسباتی
۴۲	۴. ۱. ۲- توده‌ی آلومینیوم
۴۲	۴. ۱. ۳- سطح (^{85}C) آلومینیوم
۴۵	۴. ۱. ۴- مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (R و S)
۴۷	۴. ۱. ۵- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات با سطح ^{85}C آلومینیوم
۴۸	۴. ۱. ۶- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (R) با سطح ^{85}C
۵۹	۴. ۱. ۷- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (S) با سطح ^{85}C
۶۹	۴. ۱. ۸- مقایسه‌ی برهم‌کنش $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{R})$ و $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{S})$ با سطح ^{85}C آلومینیوم و
۸۵	۴. ۱. ۹- محاسبه‌ی ترابرد الکترونی حاصل از پایدارترین ساختارهای جذبی
۸۹	۴. ۲- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید با سطح آلومینیوم (۱۱۱)
۸۹	۴. ۲. ۱- جزئیات محاسباتی
۹۰	۴. ۲. ۲- سطح آلومینیوم (۱۱۱)
۹۰	۴. ۲. ۳- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (R) با سطح آلومینیوم
۹۳	۴. ۲. ۴- برهم‌کنش مولکول متیل ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات (S) با سطح آلومینیوم
۹۵	۴. ۲. ۵- مقایسه‌ی برهم‌کنش مولکول $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{R})$ و $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{S})$ بر روی سطح
۱۰۳	نتیجه‌گیری نهایی
۱۰۵	مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۹	شکل (۱.۲) هادی متصل شده بین دو الکتروود (مخزن الکترون)
۲۰	شکل (۲.۲) مدهای هادی الکترون در نمونه‌های با ابعاد کوچک، منظور از N و μ در شکل به ترتیب مدهای هادی و پتانسیل شیمیایی الکتروودهای چپ و راست است.
۲۱	شکل (۳.۲) شمای کلی یک اتصال مولکولی
۲۴	شکل (۱.۳) شمای کلی یک سطح غیرهمگن و جایگاه‌های متفاوت آن
۲۵	شکل (۲.۳) سطح کایرال با اندیس‌های میلر (۸۵۴) (سمت چپ) و (۸۵۴) (سمت راست)، لبه‌ی پله‌ها با رنگی متفاوت نشان داده شده است. خط بالای اندیس‌های میلر نشان دهنده‌ی جهت منفی محور هاست. خط‌چین صفحه‌ی انعکاس را نشان می‌دهد.
۲۶	شکل (۳.۳) نام‌گذاری سطوح کایرال: شکل سمت راست سطح $(۸۵۴)^R$ و شکل سمت چپ سطح $(۸۵۴)^S$ را نشان می‌دهد.
۳۲	شکل (۴.۳) آرایش اتم‌ها در سطح $(۵۳۱)^S$ از پهلوی لایه‌های اتمی متفاوت شماره‌گذاری شده‌اند. عدد کئوردیناسیون لایه‌ی اول ۶، لایه‌ی دوم ۸، لایه‌ی سوم ۱۰ و لایه‌ی چهارم ۱۱ است. فاصله‌ی میان لایه‌ها با d_{ij} نشان داده شده است.
۳۳	شکل (۵.۳) شمایی از سطوح (۲۱۰) (سمت چپ) و (۳۱۱) (سمت راست) با موقعیت‌های اتمی ایده‌آل و موقعیت‌های این اتم‌ها هنگامی که نوآرایی ساختاری داشته‌اند به ترتیب در ردیف بالا و پایین نشان داده شده است. رنگ‌های متفاوت لایه‌های اتمی متفاوت را نشان می‌دهد [۳۷].
۳۴	شکل (۶.۳) نمای پهلوی از سطح ایده‌آل (۲۲۱)، شماره‌های درون اتم‌ها شماره‌ی لایه‌ها هستند. فاصله‌های عمودی و مولفه‌های موازی با سطح بردار جابه‌جایی اتم‌ها به ترتیب با d_{ij} و r_{ij} نشان داده شده است. تعداد ردیف‌های اتمی سطح (۲۲۱) برابر ۳ است.
۳۶	شکل (۷.۳) صفحه‌ای با اندیس‌های میلر (۲۲۱) سمت راست و صفحه‌ای با اندیس‌های میلر (۱۱۱) سمت چپ نمایش داده شده است.
۴۱	شکل (۱.۴) نمودارهای مربوط به بهینه‌سازی پارامترهای $E_{cut-off}$ و $K-point$ برای مولکول/سطح
۴۲	شکل (۲.۴) سلول واحد فلز آلومینیوم در آرایش مکعبی مرکز وجوه پر (fcc)
۴۳	شکل (۳.۴) سلول واحد سطح آلومینیوم $(۸۵۴)^S$

- شکل (۴.۴) سطح کایرال آلومینیوم با نمایه‌ی میلر (۸۵۴) و آرایش S ۴۴
- شکل (۵.۴) مکان‌های فعال سطح آلومینیوم^S (۸۵۴)، اتم‌های لبه‌ی پله با رنگ متفاوت نشان داده شده‌اند. ۴۵
- شکل (۶.۴) ساختار بهینه شده‌ی مولکول متیل ۲-آمونیم کلرید پروپانوات، ساختار S شکل سمت راست و ساختار R شکل سمت چپ ۴۶
- شکل (۷.۴) زاویه مولکول نسبت به سطح وقتی مولکول از جانب اکسیژن شماره‌ی دو به موقعیت جذبی بالای کینک نزدیک می‌شود. ۴۹
- شکل (۸.۴) شمای کلی از محدوده‌ی انرژی و تعداد دفعات تکرار شده برای ساختارهای نهایی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ بر روی سطح آلومینیوم^S (۸۵۴)، توضیحات مربوط به طبقه‌بندی ساختارهای نهایی در جدول (۸.۴) آورده شده است. ۵۴
- شکل (۹.۴) ساختارهای اولیه (سمت چپ) و نهایی (سمت راست) پایدارترین ساختارهای جذبی $AlaC_1Cl(R)$ در موقعیت‌های متفاوت موجود بر روی سطح: (a) موقعیت کینک، (b) لبه‌ی پله، (c) اتم گوشه و (d) قسمت هموار سطح ۵۵
- شکل (۱۰.۴) نمودار انرژی جذب برای پایدارترین ساختارهای مولکول $AlaC_1Cl(R)$ بعد از بهینه‌سازی به همراه لایه‌های سطح ۵۷
- شکل (۱۱.۴) ساختار اولیه (سمت چپ) و ساختار نهایی (سمت راست) $AlaC_1Cl(R)$ ، ساختار d، مولکول از طرف اکسیژن شماره‌ی دو بر روی لبه‌ی پله‌ی سطح آلومینیوم^S (۸۵۴) قرار گرفته است. ۵۸
- شکل (۱۲.۴) شمای کلی از محدوده‌ی انرژی و تعداد دفعات تکرار شده برای ساختارهای نهایی مولکول $AlaC_1Cl(S)$ بر روی سطح آلومینیوم^S (۸۵۴) ۶۴
- شکل (۱۳.۴) ساختارهای اولیه (سمت چپ) و نهایی (سمت راست) پایدارترین ساختارهای جذبی $AlaC_1Cl(S)$ در موقعیت‌های متفاوت موجود بر روی سطح: (e) موقعیت کینک، (f) لبه‌ی پله، (g) اتم گوشه و (h) قسمت هموار سطح ۶۵
- شکل (۱۴.۴) نمودار انرژی جذب برای پایدارترین ساختارهای مولکول $AlaC_1Cl(S)$ بعد از بهینه‌سازی به همراه لایه‌های سطح ۶۷

- شکل (۴. ۱۵) ساختار اولیه (سمت چپ) و ساختار نهایی (سمت راست) $AlaC_1Cl(S)$ ، ساختار J هنگامی که از طرف اکسیژن شماره‌ی دو روی اتم کینک سطح آلومینیوم $S(۸۵۴)$ قرار گرفته است. ۶۷
- شکل (۴. ۱۶) اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO برای مولکول‌های $AlaC_1Cl(R,S)$ ۷۲
- شکل (۴. ۱۷) سیستم برهم‌کنشی (سمت چپ) و سیستم غیربرهم‌کنشی (سمت راست) ۷۳
- شکل (۴. ۱۸) شماره‌گذاری اتم‌های مورد بررسی در $AlaC_1Cl(R)$ (تصویر سمت راست)، $AlaC_1Cl(S)$ (تصویر سمت چپ) و سطح آلومینیوم $S(۸۵۴)$ برای محاسبه‌ی انتقال بار و ترسیم چگالی حالت‌های تصویر شده ۷۳
- شکل (۴. ۱۹) اختلاف بار میان سیستم برهم‌کنشی و غیربرهم‌کنشی برای مولکول R (شکل بالا) و مولکول S (شکل پایین) بر روی سطح آلومینیوم $S(۸۵۴)$ ۷۵
- شکل (۴. ۲۰) اختلاف چگالی بار بین سیستم سطح/مولکول با سطح و مولکول تنها برای مولکول $AlaC_1Cl(R)$ بر روی سطح آلومینیوم $S(۸۵۴)$ ، شکل‌های a تا d عبور صفحه را از طول سطح و اتم‌های مختلف، نشان می‌دهد. ۷۶
- شکل (۴. ۲۱) اختلاف چگالی بار بین سیستم سطح/مولکول با سطح و مولکول تنها برای مولکول $AlaC_1Cl(S)$ بر روی سطح آلومینیوم $S(۸۵۴)$ ، شکل‌های e تا j عبور صفحه را از طول سطح و اتم‌های مختلف، نشان می‌دهد. ۷۷
- شکل (۴. ۲۲) چگالی حالت‌های تصویر شده برای اتم‌های آلومینیومی که در برهم‌کنش شرکت دارند. سمت راست (شکل‌های ۱ تا ۶) مولکول R بر روی سطح و سمت چپ (شکل ۷ تا ۱۲) مولکول S بر روی سطح جذب شده است. ۷۸
- شکل (۴. ۲۳) چگالی حالت‌های تصویر شده برای اتم‌های کربن، اکسیژن شماره‌ی یک و اکسیژن شماره‌ی دو که در برهم‌کنش شرکت دارند. سمت راست (شکل‌های ۱ تا ۶) مولکول R بر روی سطح و سمت چپ (شکل ۷ تا ۱۲) مولکول S بر روی سطح جذب شده است. در آخر نیز چگالی حالت تصویر شده‌ی اوربیتال p اتم کلر برای مولکول R (سمت راست) و مولکول S (سمت چپ) آورده شده است. ۸۰

- شکل (۲۴.۴) چگالی حالت‌های تصویر شده برای اتم‌های هیدروژن شماره‌ی یک نیتروژن،
 ۸۴ شکل‌های سمت راست (شکل‌های ۱ تا ۳) متعلق به مولکول R بر روی سطح و سمت چپ
 (شکل ۴ تا ۶) متعلق به مولکول S بر روی سطح جذب شده است.
- شکل (۲۵.۴) ناحیه‌ی الکتروود راست و چپ و سه ناحیه‌ی پراکندگی که ترابرد الکترونی آن‌ها
 ۸۶ محاسبه شده است، از بالا به پایین به ترتیب سطح آلومینیوم تنها، مولکول R بر روی سطح و
 مولکول S بر روی سطح در ناحیه‌ی پراکندگی قرار دارند.
- شکل (۲۶.۴) منحنی احتمال عبور برحسب انرژی برای ناحیه‌ی پراکندگی سطح آلومینیوم
 ۸۷ تنها (۸۵۴)
- شکل (۲۷.۴) منحنی احتمال عبور برحسب انرژی برای $AlaC_1Cl(R)$ (سمت راست) و
 ۸۷ $AlaC_1Cl(S)$ (سمت چپ) بر روی سطح آلومینیوم (۸۵۴)
- شکل (۲۸.۴) مکان‌های فعال جذبی موجود بر روی سطح آلومینیوم (۱۱۱)، لایه‌های مختلف با
 ۹۰ رنگ‌های متفاوت نشان داده شده‌اند.
- شکل (۲۹.۴) پایدارترین ساختار جذبی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ بر روی سطح آلومینیوم (۱۱۱)،
 ۹۲ شکل سمت راست نمای پهلو و شکل سمت چپ نمای بالای ساختار را نشان می‌دهد.
- شکل (۳۰.۴) پایدارترین ساختار جذبی مولکول $AlaC_1Cl(S)$ بر روی سطح آلومینیوم (۱۱۱)،
 ۹۵ شکل سمت راست نمای پهلو و شکل سمت چپ نمای بالای ساختار را نشان می‌دهد.
- شکل (۳۱.۴) شماره‌گذاری اتم‌هایی که در برهم‌کنش درگیر شده‌اند، شکل سمت راست مربوط
 ۹۶ به مولکول R و شکل سمت چپ مربوط به مولکول S است.
- شکل (۳۲.۴) نمودار اختلاف بارهای ایجاد شده در برهم‌کنش میان مولکول (R) (شکل بالا)،
 ۹۷ مولکول (S) (شکل پایین) با سطح آلومینیوم (۱۱۱)
- شکل (۳۳.۴) اختلاف چگالی بار برای سیستم $AlaC_1Cl(R)$ بر روی سطح (۱۱۱) در حالت
 ۹۸ برهم‌کنشی و غیربرهم‌کنشی
- شکل (۳۴.۴) اختلاف چگالی بار برای سیستم $AlaC_1Cl(S)$ بر روی سطح (۱۱۱) در حالت
 ۹۸ برهم‌کنشی و غیربرهم‌کنشی
- شکل (۳۵.۴) چگالی حالت‌های تصویر شده‌ی اتم‌های برهم‌کنشی، در سمت راست تصویر
 ۹۹ (شکل ۱ تا ۶) حالت‌های مربوط به مولکول R و در سمت چپ (شکل ۷ تا ۱۲) حالت‌های
 مربوط به مولکول S بر روی سطح آلومینیوم (۱۱۱) آورده شده‌اند.

عنوان

صفحه

شکل (۴. ۳۶) چگالی حالت‌های تصویر شده بر اوربیتال s و p اتم آلومینیوم شماره‌ی دو، سمت راست (شکل ۱ و ۲) تصویر مربوط به مولکول R و سمت چپ (شکل ۳ و ۴) مربوط به مولکول S بر روی سطح (۱۱۱) است.

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴۱	جدول (۱.۴) پارامترهای بهینه شده جهت انجام محاسبات در سیستم‌های توده‌ی فلز، سطح (۸۵۴) آلومینیوم، مولکول تنها و مولکول/سطح
۴۴	جدول (۲.۴) عدد کثوردیناسیون برای لایه‌های مختلف اتمی سطح (۸۵۴)
۴۶	جدول (۳.۴) پارامترهای بهینه شده برای مولکول S (ستون سمت راست) و مولکول R (ستون سمت چپ)
۵۰	جدول (۴.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ در موقعیت جذبی کینک بر روی سطح آلومینیوم $S^{(854)}$
۵۱	جدول (۵.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ در موقعیت‌های جذبی موجود بر روی قسمت هموار سطح آلومینیوم $S^{(854)}$
۵۲	جدول (۶.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ در موقعیت‌های جذبی پله بر روی سطح آلومینیوم $S^{(854)}$
۵۳	جدول (۷.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $AlaC_1Cl(R)$ در موقعیت جذبی بالای اتم گوشه بر روی سطح آلومینیوم $S^{(854)}$
۵۴	جدول (۸.۴) طبقه‌بندی حالت‌های نهایی مشاهده شده برای مولکول $AlaC_1Cl(R)$ بر روی سطح آلومینیوم $S^{(854)}$
۵۶	جدول (۹.۴) طول پیوندهای محاسبه شده در مقیاس آنگستروم به روش MP4 و DFT برای پیوندهایی که در ساختارهای پایدار دیده شده است. (a) تابع پایه برای این محاسبه (cc-pVTZ) است.
۵۸	جدول (۱۰.۴) فرکانس‌های ارتعاشی نواحی برهم‌کنشی برای پایدارترین ساختار مولکول (R)، واحدها بر حسب cm^{-1} هستند.
۵۹	جدول (۱۱.۴) فرکانس‌های ارتعاشی نواحی برهم‌کنشی برای ساختار (i) تفکیک نشده‌ی مولکول (R)، واحدها بر حسب cm^{-1} هستند.
۶۱	جدول (۱۳.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $AlaC_1Cl(S)$ در موقعیت‌های جذبی پله بر روی سطح آلومینیوم $S^{(854)}$

- ۶۲ جدول (۱۴.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{S})$ در موقعیت‌های جذبی موجود بر روی قسمت هموار سطح آلومینیوم $^{\text{S}}(854)$
- ۶۳ جدول (۱۵.۴) حدس‌های اولیه و انرژی‌های جذب برای ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{S})$ در موقعیت جذبی بالای اتم گوشه بر روی سطح آلومینیوم $^{\text{S}}(854)$
- ۶۴ جدول (۱۶.۴) طبقه‌بندی حالت‌های نهایی مشاهده شده برای مولکول $\text{AlaC}_1\text{Cl}(\text{S})$ بر روی سطح آلومینیوم $^{\text{S}}(854)$
- ۶۸ جدول (۱۷.۴) فرکانس‌های ارتعاشی نواحی برهم‌کنشی برای پایدارترین ساختار مولکول (S) ، واحدها بر حسب cm^{-1} هستند.
- ۶۹ جدول (۱۸.۴) فرکانس‌های ارتعاشی نواحی برهم‌کنشی برای ساختار (j) تفکیک نشده‌ی مولکول (S) ، واحدها بر حسب cm^{-1} هستند.
- ۸۹ جدول (۱۹.۴) پارامترهای بهینه‌ی استفاده شده در انجام محاسبات سیستم سطح آلومینیوم $\text{AlaC}_1\text{Cl} / (111)$
- ۹۱ جدول (۲۰.۴) ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول (R) بر روی موقعیت‌های متفاوت جذبی موجود بر روی سطح آلومینیوم (111)
- ۹۴ جدول (۲۱.۴) ساختارهای امتحان شده‌ی مولکول (S) بر روی موقعیت‌های متفاوت جذبی موجود بر روی سطح آلومینیوم (111)

فصل اول

مقدمه‌ی عمومی

امروزه بهبود روش‌های ساخت وسایل الکترونیکی با ابعاد میکرو و نانو اهمیت زیادی یافته است. یکی از روش‌های وعده داده شده برای ساخت سیستم‌هایی در ابعاد نانو و با کارایی بالا جذب مولکول‌ها و اتم‌ها به صورت خودکار و منظم یا تجمع آن‌ها در کنار یکدیگر بر روی سطوحی با آرایش اتمی مشخص است. این روش‌ها کنترل دقیق شکل، ترکیب و سازماندهی در مقیاس‌های مزوی ساختارهای تشکیل شده را ممکن می‌سازند. علاوه بر این، روش‌های ساخت آسانی هستند. فهمیدن مکانیسم جذب مولکول‌ها و اتم‌ها و تجمع خود آرایش یافته‌ی^۱ آن‌ها بر روی سطوح مختلف، منجر به خلق محدوده‌ی وسیعی از نانو ساختارها با کاربردهای متفاوت می‌شود [۱].

در تحقیق حاضر جذب مولکول کایرال متیل^۲ ۲- آمونیوم کلرید پروپانوات بر روی سطح کایرال آلومینیوم با اندیس‌های میلر^۲ [۲] (۸۵۴) بررسی شده است. تقاضای روزافزون برای مواد خالص نوری به دلیل کاربردهای وسیع آن‌ها (به عنوان مثال می‌توان صنایع دارویی را نام برد) موجب شده تحقیقات بسیاری بر روی کاتالیزگرهای غیر همگن با رفتار انانتیویژه انجام شود. استفاده از کاتالیزگر غیر همگن انانتیویژه باعث اجتناب از مسائل مربوط به جداسازی انانتیومرها می‌شود [۳]. سطوح فلزی کایرال ذاتی در این میان نقش مهمی دارند و مطالعات بسیاری بر روی آن‌ها انجام گرفته است [۴، ۵]. این سطوح تقارن انعکاسی نداشته و بر تصویر آینه‌ای خود قابل انطباق نیستند. آنچه در این میان کمتر مورد توجه بوده، فهم اصولی شیمی فضایی این سیستم‌ها در سطح مولکولی است. برای تعیین مسیر واکنش در این سطوح دانستن ساختار یا هندسه‌ی جذبی و انرژی جذب ضروری است. به دلیل پیچیدگی این سیستم‌ها تعداد کمی از مطالعات تجربی توانسته‌اند جنبه‌های مهم ساختار جذبی

^۱Self-assembly

^۲Miller indices

همانند جهت‌گیری مولکولی و جایگاه دقیق جذبی بر روی سطوح کایرال را معلوم سازند [۶-۹]. روش‌های نظری بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعیت چگالی نقش به‌سزایی در مطالعه‌ی سطوح کایرال دارند. علاوه بر این، مطالعات نظری در تفسیر نتایج حاصل از روش‌های تجربی ارزشمند هستند [۶، ۹، ۱۰]. در فصل سوم این پایان‌نامه توضیحات مربوط به سطوح کایرال به‌طور مفصل آورده شده است. مولکول یاد شده متعلق به خانواده‌ی مایعات یونی^۱ است. اولین مایع یونی یعنی اتیل آمونیوم نیترات توسط والدن^۲ در سال ۱۹۱۴ گزارش شد [۱۱]. به‌طور معمول مایعات یونی از ترکیب کاتیون‌های آلی به همراه آنیون‌های معدنی یا آلی به‌وجود آمده و دمای ذوب آن‌ها زیر ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد است. امروزه این ترکیبات کاربردهای متنوعی پیدا کرده‌اند، زیرا با اصلاح شیمیایی یون‌های سازنده‌ی آن‌ها به صورت قاعده‌مند، می‌توان به مایع یونی جدیدی با خواص ویژه دست یافت. از جمله کاربردهای آن‌ها می‌توان به تحویل رسانی دارو و استفاده به عنوان جزء ترکیبی فعال دارویی [۱۲]، حلال سبز برای فرایندهای مولکول‌های زیستی غیر قابل حل در دیگر حلال‌ها (مانند سلولز) [۱۳، ۱۴]، الکترولیت باتری‌ها، پیل‌های سوختی و سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی خورشیدی [۱۵، ۱۶]، حلال قابل بازیافت و کاتالیزگر در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی [۱۷-۱۹] اشاره کرد. نظم و چگونگی قرارگیری مولکول‌های مایع یونی بر روی سطوح جامد موضوع بسیاری از مطالعات بوده است. اتکین^۳ و همکارانش به وسیله‌ی میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) ساختار چند مایع یونی را بر روی سطح میکا بررسی کردند. نتایج نشان دادند بسته به نوع مایع یونی بین ۳ تا ۶ لایه از آن بر روی سطح میکا تشکیل می‌شود [۲۰، ۲۱]. در تحقیقی دیگر با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، ساختار $[bmim]^+/[PF_6]^-$ روی سطح گرافیتی مورد مطالعه قرار گرفت. کاتیون آروماتیک این مولکول به صورت مسطح بر روی سطح جهت‌گیری می‌کرد [۲۲]. برهم‌کنش $[emim]^+/[BF_4]^-$ با سطح لیتیم (۱۰۰) به عنوان یک مدل برای الکترود باتری‌های یون لیتیم توسط محاسبات آغازین^۴ مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳]. هدایت بالا و فراریت کم مایعات یونی باعث می‌شود به‌طور گسترده در وسایلی که عملکردشان به انتقال الکترونی وابسته است مورد استفاده قرار گیرند. بسیاری از کاربردهای شیمیایی مهم مایع یونی در مرز مشترک اتفاق می‌افتد. از این میان می‌توان مرز مشترک

¹Ionic Liquids

²Walden

³Atkine

⁴1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

⁵1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

⁶Ab initio

الکتروود و مایع یونی در فرآیندهای الکتروشیمیایی و غشای پیل‌های سوختی را نام برد. بنابراین فهم ساختار جذبی مایع یونی بر روی سطح بسیار مهم است. هم‌چنین داشتن اطلاعات از برهم‌کنش سطح فلزی و کاتیون مایع یونی در فرآیندهای آبکاری بسیار مهم است [۲۴].

در پیل‌های سوختی که در دماهای معمولی کار می‌کنند انتقال پروتون بدون آب بسیار مهم است. مایع یونی ایمیدازول^۱ در دمای بالای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد انتقال دهنده‌ی پروتون سریعی است. اما به دلیل تبخیر در دماهای بالاتر از دمای ذوب آن، این انتقال کاهش می‌یابد. در دماهای پایین‌تر از دمای ذوب ایمیدازول در حالت جامد بوده و هدایت آن کمتر است. در یک مطالعه‌ی تجربی نشان داده شده است که ترکیب جامد بدون آب $\text{ImH-Al(H}_2\text{PO}_4)_3$ مشکلات مربوط به ایمیدازول تنها را برطرف می‌کند. این ترکیب تا دمای ۱۳۰ درجه‌ی سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت آن در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ۰/۱ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر است. انرژی فعال‌سازی انتقال پروتون نیز ۰/۲۳ الکترون‌ولت است [۲۵].

علاوه بر توضیحاتی که در بالا ارائه شد، هزینه‌های محاسباتی و امکانات موجود باعث شدند کوچکترین مایع یونی کایرال مناسب برای بررسی جذب مولکولی بر روی سطح کایرال آلومینیوم انتخاب شود. در این تحقیق از نظریه‌ی تابعیت چگالی برای محاسبات استفاده شده است. برای شناختن یک سیستم دانستن پتانسیل برهم‌کنشی و دینامیک سیستم یعنی چگونگی تغییر سیستم با زمان لازم است. یک اتم شامل تعدادی الکترون است که اطراف ذره‌هایی با بار مثبت را احاطه کرده‌اند و پتانسیل بین دو ذره با بارهای q_i و q_j که در فاصله‌ی r_{ij} از هم قرار گرفته‌اند از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (۱.۱)$$

در مکانیک کلاسیک می‌توان از قانون دوم نیوتن برای بررسی دینامیک سیستم استفاده کرد:

$$F = ma \quad (۲.۱)$$

$$- \frac{dV}{dr} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (۳.۱)$$

در معادله‌ی (۳.۱) نیرو، F جرم ذره، a شتاب، r بردار مکان ذره و V پتانسیل ذره است.

الکترون‌ها ذرات بسیار سبکی هستند که نمی‌توان رفتار آن‌ها را با مکانیک کلاسیک توصیف کرد. آن‌ها از خود رفتار دوگانه‌ی موج-ذره نشان می‌دهند و برای توصیف آن‌ها باید از تابع موج ψ استفاده

^۱Imidazole

کرد. معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر^۱ در مکانیک کوانتوم مشابه با قانون دوم نیوتن در مکانیک کلاسیک است.

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4.1)$$

محاسبات انجام شده در تحقیق پیش رو برای حالت‌های ایستا انجام شده و به همین دلیل از معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان^۲ استفاده شده است. در فصل دوم روش محاسباتی به کار رفته در تحقیق حاضر توضیح داده شده است. در فصل سوم کارهایی که در گذشته بر روی سطوح کایرال انجام شده مرور می‌شود. در فصل چهارم نیز برهم‌کنش و ترابرد الکترونی مولکول متیل-۲-آمونیم کلرید پروپانوات با سطح آلومینیوم^۳ (۸۵۴) مورد بررسی قرار گرفته است.

¹Time-dependent Shrodinger's equation

² Time-independent Shrodinger's equation

مراجع

- [1] J. V. Barth, G. Costantini and K. Kern, *Nature*, 437 (2005) 671.
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, New York, 1976.
- [3] G. Held and M. J. Gladys, *Top. Catal.*, 48 (2008) 128.
- [4] G. A. Attard, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3158.
- [5] C. F. McFadden, P. S. Cremer and A. J. Gellman, *Langmuir*, 12 (1996) 2483.
- [6] T. Greber, Z. Sljivancanin, R. Schillinger, J. Wider and B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 056103.
- [7] M. Polcik, F. Allegretti, D. I. Sayago, G. Nisbet, C. L. A. Lamont and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 236103.
- [8] M. J. Gladys, A. V. Stevens, N. R. Scott, G. Jones, D. Batchelor and G. Held, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 8331.
- [9] G. Jones, L. B. Jones, F. Thibault-Starzyk, E. A. Seddon, R. Raval, S. J. Jenkins and G. Held, *Surf. Sci.*, 600 (2006) 1924.
- [10] R. B. Rankin and D. S. Sholl, *Langmuir*, 22 (2006) 8096.
- [11] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 8 (1914) 405.
- [12] Z. Wojnarowska, M. Paluch, A. Grzybowski, K. Adrjanowicz, K. Grzybowska, K. Kaminski, P. Wlodarczyk and J. Pionteck, *J. Chem. Phys.*, 131 (2009) 104505.
- [13] S. S. Y. Tan, D. R. MacFarlane, J. Upfal, L. A. Edye, W. O. S. Doherty, A. F. Patti, J. M. Pringle and J. L. Scott, *Green Chem.*, 11 (2009) 339.
- [14] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 11 (2009) 646.
- [15] P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2238.
- [16] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, New York, 2005.
- [17] J. Gui, H. Ban, X. Cong, X. Zhang, Z. Hu and Z. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 225 (2005) 27.
- [18] G. Driver and K.E. Johnson, *Green Chem.*, 5 (2003) 163.
- [19] A. Zhu, T. Jiang, D. Wang, B. Han, L. Liu, J. Huang, J., Zhang and D. Sun, *Green Chem.*, 7 (2005) 514.
- [20] R. Hayes, S. Z. El Abedin and R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 7049.
- [21] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko and F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13266.
- [22] M. L. Sha, F. C. Zhang, G. Z. Wu, H. P. Fang, C. L. Wang, S. M. Chen, Y. Zhang and J. Hu, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 134504.
- [23] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka and H. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, 131 (2009) 244705.
- [24] E. W. Castner and J. F. Wishart, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 120901.
- [25] M. Nakayama, Y. Sugiura, T. Hayakawa and M. Nogami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 9439.

فصل دوم

روش‌های محاسباتی

۱.۲- مقدمه

کشف پدیده‌های مختلف توسط علوم نظری و تجربی انجام می‌شود. علوم نظری برای پیش‌گویی نتایج در پدیده‌هایی که به دلیل محدودیت‌های تجربی امکان مطالعه‌ی آنها وجود ندارد و تفسیر و شبیه‌سازی نتایج حاصل از علوم تجربی به کار می‌رود. علوم تجربی برای اندازه‌گیری و ارزیابی نتایج علوم نظری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دو شاخه از علم با آشکار کردن مشکلات و محدودیت‌های یک‌دیگر راه را برای تکامل علم هموار می‌کنند. شیمی نظری شاخه‌ای از علم نظری است که با استفاده از نظریه‌ی مکانیک کوانتومی و دیگر نظریه‌ها، زمینه‌ی ادراکی و تکنیکی را برای حل مسائل شیمی فراهم می‌کند. این کار توسط شیمی محاسباتی^۱ انجام می‌شود.

در شیمی محاسباتی نام‌گذاری ابزاری که برای پیش‌بینی در اختیار است باید دقیق باشد و به خوبی توصیف شوند. زیرا این کار، به روشن شدن تقریب‌های به کار رفته در زمینه مدل کردن کمک می‌کند. به همین دلیل، ابتدا به آنچه باعث تمایز بین نظریه، محاسبات و مدل کردن شده پرداخته می‌شود. به‌طور کلی، نظریه متشکل از یک یا چند قانون اصلی است که با فرض آنها، رفتار سیستم‌های فیزیکی هدایت می‌شوند. به‌طور معمول این قانون‌ها ذات کمی دارند و به شکل معادلات ریاضی بیان می‌شوند. ذات کمی نظریه‌های علمی موجب می‌شود بتوان آنها را با تجربه آزمود. آزمایش وسیله‌ای است برای تشخیص محدوده‌ای که نظریه می‌تواند به کار رود. به عنوان مثال مکانیک کلاسیک در سیستم‌های ماکروسکوپی به کار می‌رود ولی در سیستم‌های خیلی کوچک قابل کاربرد نیست و باید از مکانیک کوانتوم استفاده کرد. در استفاده از نظریه‌ها دو نکته حائز اهمیت است:

^۱ Computational Chemistry

۱. ساده‌سازی نظریه‌های کلی در شرایط خاص کلید اصلی سودمند انجام شده است.

۲. در زمان ما هنوز برای همه‌ی پدیده‌ها نظریه‌ی کلی وجود ندارد.

اکنون با پشتوانه‌ی نظریه، می‌توان مدل را تعریف کرد. هدف نظریه این است که تا حد امکان، بدون توجه به پیامدهای عملی آن، به عمومیت برسد. ولی مدل شامل تقریب‌های ساده‌کننده‌ای است که بر نظریه‌ی کلی‌تر اعمال می‌شود و کارآمدی عملی آن را افزایش می‌دهد. ارزش مدل در توانایی آن در حل مسائل عملی است. یکی دیگر از جنبه‌های مدل، به ویژه مدل کمی، که آن را از نظریه متمایز می‌کند این است که گاهی ثوابتی در آن به کار می‌رود که به‌طور کامل از تجربه به دست می‌آید. ساده کردن نظریه مدلی به دست می‌دهد که آن را کاربردی می‌کند و در یک فضای شیمیایی مشخص در شرایط خاص صادق است. یک سوال کلیدی هنگام ارزیابی کاربرد مدل نظری این است که سیستم مورد مطالعه چقدر شبیه سیستم‌هایی است که در توسعه‌ی مدل به کار رفته‌اند؟ عمومیت مدل ارائه شده هنگامی تایید می‌شود که با سیستم‌های گوناگون بیشتری مطابقت داشته باشد که از راه مقایسه با تجربه می‌توان آن را ارزیابی کرد.

اکنون با روشن شدن تعریف نظریه و مدل، می‌توان محاسبات را تعریف کرد. محاسبات استفاده از تکنولوژی دیجیتال برای حل معادلات ریاضی در یک نظریه یا مدل خاص است. امروزه ارتباط تنگاتنگی بین توسعه نظریه‌ها و بهبود نرم‌افزارها و سخت‌افزارهای محاسباتی وجود دارد [۱].

۲.۲- مکانیک کوانتومی

قضیه‌های مکانیک کوانتومی اصولی را پایه‌گذاری می‌کنند که با آن‌ها می‌توان مشاهده‌پذیرها را محاسبه کرد. در مکانیک کوانتومی سیستم‌های میکروسکوپی با تابع موجی توصیف می‌شوند که اطلاعات فیزیکی سیستم در آن نهفته است. مطابق با هر مشاهده‌پذیر فیزیکی، عملگری در مکانیک کوانتومی وجود دارد که هنگامی که بر تابع موج اعمال می‌شود، احتمال یافتن سیستم را در حالتی که یک مقدار ویژه یا محدوده‌ای از مقادیر را برای یک مشاهده‌پذیر نشان می‌دهد، معلوم می‌کند. به دلیل رفتار دوگانه‌ی موج - ذره‌ی الکترون، برای توصیف رفتار الکترون‌ها از معادله‌ی شرودینگر^۱ استفاده می‌شود [۲].

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.2)$$

¹Schrodinger's Equation

در این معادله، H عملگر هامیلتونی، Ψ یک مجموعه از جواب‌های معادله یا ویژه حالت‌های عملگر هامیلتونی است. هر یک از این جواب‌ها یعنی Ψ_n ها متناظر با یک ویژه مقدار یعنی E_n (یک عدد حقیقی) است و به همین دلیل این معادله، معادله‌ی ویژه مقداری^۱ نامیده می‌شود. از آنجایی که در بیشتر موارد تغییر حالت سیستم با زمان مورد نظر نیست، می‌توان عملگر هامیلتونی را مستقل از زمان در نظر گرفت. در این حالت تابع موج وابسته به زمان و مکان به صورت حاصل ضرب تابع موج وابسته به مکان در یک فاکتور فاز در برگیرنده‌ی زمان خواهد بود.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.2)$$

در این صورت معادله‌ی (۱.۲) به معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر (معادله‌ی ۲.۲) تبدیل می‌شود.

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

این معادله به صورت دقیق‌تر شکل زیر را خواهد داشت:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (4.2)$$

در این معادله H هامیلتونی سیستم N الکترونی و M هسته‌ای و Ψ تابع حالت آن است. تابع حالت به متغیرهای مکان هسته (\mathbf{R}_M) و الکترون (\mathbf{r}_N) وابسته است. E مقدار ویژه و معادل انرژی سیستم است. نکته‌ی کلیدی در به کار بردن قوانین مکانیک کوانتومی برای مولکول‌ها این است که هسته‌ی اتمی بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها است (به‌طور تقریبی جرم هر پروتون یا نوترون 1800 برابر جرم الکترون است). این بدین معناست که الکترون‌ها بسیار سریع‌تر از هسته به تغییرات محیط پاسخ می‌دهند. در نتیجه می‌توان معادلات حرکت‌های الکترونی را برای موقعیت ثابت هسته‌ها حل کرد. برای الکترون‌هایی که در میدانی از هسته‌ها حرکت می‌کنند می‌توان آرایش یا حالتی با پایین‌ترین انرژی پیدا کرد که حالت پایه‌ی الکترونی نامیده می‌شود. این تقریب، تقریب بورن - اپنهایمر^۲ است [۳]. اگر M هسته در موقعیت‌های $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ وجود داشته باشند، انرژی حالت پایه به صورت پارامتری به موقعیت هسته‌ها $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ وابسته است. این تابع، سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک نام دارد. تعریف دقیق هامیلتونی بستگی به سیستم فیزیکی مورد مطالعه دارد. برای سیستمی که چند الکترون و چند هسته در برهم‌کنش باشند، معادله‌ی شرودینگر با در نظر داشتن تقریب بورن - اپنهایمر به صورت زیر است:

¹Eigen-value equation

²Born-Oppenheimer

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (5.2)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (6.2)$$

جمله‌ی اول بیانگر انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم انرژی برهم‌کنش الکترون‌ها و مجموعه‌ی هسته‌ها، جمله‌ی سوم انرژی دافعه‌ی بین الکترون‌هاست. معادله‌ی (5.2) معادله‌ی شرودینگر الکترونی است.

روش‌های به‌کار رفته برای حل معادله‌ی الکترونی به محاسبات ساختار الکترونی معروف هستند. در سیستم بسیار ذره‌ای، حل معادله‌ی شرودینگر به صورت دقیق امکان پذیر نیست و نیازمند روش‌های تقریبی است و جمله‌ی مربوط به برهم‌کنش الکترون‌ها در عبارت مربوط به عملگر هامیلتونی قسمت چالش برانگیز مسئله است.

با این‌که حل معادله‌ی شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج مسئله‌ی اساسی در مکانیک کوانتومی است، کمیت قابل اندازه‌گیری احتمال حضور الکترون‌ها در مجموعه‌ی خاصی از مختصات (r_1, r_2, \dots, r_N) است. این احتمال از معادله‌ی (7.2) به‌دست می‌آید که $\Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N)$ در این معادله مزدوج مختلط¹ تابع موج است.

$$P = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (7.2)$$

دو روش کلی برای حل معادله‌ی شرودینگر، روش‌های بر اساس تابع موج و روش‌های بر اساس چگالی الکترونی هستند که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

۱.۲.۲- روش‌های بر اساس تابع موج

در این روش‌ها هدف به دست آوردن تابع موج است. با فرض سیستمی شامل N الکترون، تابع موج الکترونی با یک تقریب خام به صورت حاصل ضرب توابع موج الکترون‌های منفرد در نظر گرفته می‌شود.

$$\Psi(r) = \Psi_1(r) \Psi_2(r) \dots \Psi_N(r) \quad (8.2)$$

تابع موج حاصل، تابع هارتری^۲ نامیده می‌شود. برای دانستن تابع موج تک الکترونی $\Psi_i(r)$ که در معادله‌ی (8.2) آورده شده باید به‌طور هم‌زمان توابع موج مربوط به الکترون‌های منفرد دیگر را که همراه با الکترون هستند در نظر گرفت. اما در حال حاضر با تقریب هارتری آن‌ها غیر برهم‌کنشی در

¹Complex conjugate

²Hartree