

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی - شیمی فیزیک

بررسی تابع چگالی الکترونی در پیوندهای هالوژنی

توسط

همام زرینی

استاد راهنما

دکتر کیومرث اسکندری
دکتر داوود عاجلو

بهمن ۸۸



وزارت علوم تحقیقات و فن‌آوری
دانشگاه علوم پایه دامغان
دانشکده شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی - شیمی فیزیک

بررسی تابع چگالی الکترونی در پیوندهای هالوژنی

توسط

همام زرینی

استاد راهنما

دکتر کیومرث اسکندری
دکتر داوود عاجلو

بهمن ۸۸

این صفحه با تأییدیه کمیته علمی جایگزین شود.

تقدیم بہ پدر و مادر کرامی

و

ہمسرفداکارم

سپاسگزاری

ستایش...

مخصوص خداست که هستی او اول است، بی آنکه قبل از او اولی باشد و آخر است، بی آنکه بعد از او آخر و انتهایی باشد. و ستایش مخصوص خداست که خود را به ما شناساند و از نعمت بینهایت شکرش بهره‌ای به ما الهام کرد و از درهای نامنتهای علم به ربوبیتش، بر ما گشود. چنان ستایشی که در طول عمر در شمار بندگان ستایشگزار حق باشیم و از خاصانی که به مقام عفو و رضا و خشنودی او سبقت یافتند، گوی سبقت بریم.

سپاس و قدردانی فراوان خدمت پدر و مادر گرامی‌ام به پاس تمام زحماتی که در دوران پرفراز و نشیب زندگی‌ام متحمل شده‌اند. از همسر عزیزم و فداکارم به جهت صبر در سختی‌های دوران تحصیل و کمک‌های بی‌دریغ ایشان که این راه را برای من بسیار هموار کرد کمال تشکر را دارم. از زحمات استاد راهنمایم جناب آقای دکتر اسکندری را ارج می‌نهم که با صبر و حوصله بسیار مرا در مسیر این رساله هدایت فرمودند که حقیقتاً بدون راهنمایی‌های ارزنده ایشان این مجموعه به انجام نمی‌رسید. از جناب آقای دکتر عاجلو، بواسطه‌ی کمک‌های بی‌منت ایشان هم در زمینه‌ی علمی و هم در سایر موارد در طول این دوران سپاسگذارم.

زندگی صحنه یکتای هنرمندی ماست

هرکسی نغمه خود خواند و از صحنه رود

صحنه پیوسته بجاست

خرم آن نغمه که مردم بسیار ندیده‌یاد.

چکیده

بررسی تابع چگالی الکترونی در پیوندهای هالوژنی

توسط
همام زرینی

در بخش اول این پایان نامه لاپلاسی چگالی الکترونی برای توصیف پیوندهای هالوژنی بین برخی مولکول‌های حاوی هالوژن، $A - X$ ، و آمونیاک بکار گرفته شده است. نشان داده خواهد شد که توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی اتم هالوژن می‌تواند بدرستی توانایی یا عدم توانایی مولکول $A - X$ را در تشکیل پیوند هالوژنی پیش‌بینی کند، صرف نظر از اینکه ماهیت نیروهای پایدارکننده‌ی کمپلکس تشکیل شده از پیوند هالوژنی چه باشند. علاوه بر این، توپولوژی ناحیه‌ی تمرکز بار لایه‌ی ظرفیت (VSCG) اتم هالوژن در مولکول $A - X$ ، قبل از تشکیل کمپلکس، در کنار بسیاری از جنبه‌های پیوند هالوژنی بررسی می‌شود. در حقیقت، پیوند هالوژنی برهمکنش بین ناحیه‌ای از تهی‌شده‌گی بار (هول) در اتم هالوژن و ناحیه‌ای از تمرکز بار (لومپ) در دیگر مولکول است. وجود هول در VSCG اتم هالوژن شرط لازم برای تشکیل پیوند هالوژنی است.

در بیان توپولوژی لاپلاسی چگالی الکترونی، یک هول متناسب با نقطه‌ی بحرانی $(+1, 3)$ در VSCG اتم هالوژن است. برای بعضی از مولکول‌های حاوی اتم کلر، نشان داده می‌شود که موقعیت نقطه‌ی بحرانی (CP) هول تعیین‌کننده‌ی هندسه‌ی فضایی پیوند هالوژنی است. علاوه بر آن، قدرت پیوند هالوژنی می‌تواند توسط مشخصات CP در VSCG اتم کلر تعیین می‌شود. بطور خاص، رابطه‌ی خطی بسیار خوبی بین چگالی انرژی جنبشی در CP هول و انرژی پیوند هالوژنی وجود دارد.

در بخش دوم این پایان‌نامه، با انتگرال‌گیری بر روی اتم‌های تعریف شده بر اساس نظریه‌ی QTAIM ویژگی‌های انتگرال‌گیری شده اتمی را برای اتم‌های درگیر در پیوندهای هالوژنی بدست می‌آوریم. ویژگی‌هایی همچون جمعیت الکترونی اتم، انرژی کل اتم و مولفه‌های انرژی اتمی. بررسی این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که در بیشتر موارد جمعیت الکترونی اتم هالوژن (کلر و برم) ضمن تشکیل پیوند هالوژنی کاهش می‌یابد. در حقیقت با تشکیل پیوند هالوژنی اتم کربن متصل به هالوژن بیشترین افزایش بار الکترونی را نشان می‌دهد. بررسی مولفه‌های انرژی اتمی نیز نشان می‌دهد که عامل اصلی در تشکیل پیوند هالوژنی، کاهش انرژی جنبشی اتم هالوژن می‌باشد.

فهرست

۱	مقدمه	۱
۱	مقدمه	
۲	۱.۱ مکانیک کوانتومی	۱.۱
۴	۲.۱ محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و ویژگی‌های مولکولی	۲.۱
۷	۳.۱ مجموعه‌های پایه	۳.۱
۷	۱.۳.۱ اوربیتال‌های نوع اسلیتری	۱.۳.۱
۸	۲.۳.۱ اوربیتال‌های گوسی شکل	۲.۳.۱
۹	۳.۳.۱ طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه	۳.۳.۱
۱۲	۴.۱ چگالی الکترونی	۴.۱
۱۵	۲ روش‌ها	
۱۶	۱.۲ نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها	۱.۲
۱۷	۱.۱.۲ توپولوژی چگالی الکترونی	۱.۱.۲
۱۹	۲.۱.۲ اتم در مولکول	۲.۱.۲
۲۱	۳.۱.۲ مسیرهای پیوند و ویریال، نمایش هندسی مولکولی و ویریالی	۳.۱.۲
۲۲	۴.۱.۲ لاپلاسی چگالی الکترونی	۴.۱.۲
۲۳	۵.۱.۲ تمرکز بار لایه‌ی ظرفیت	۵.۱.۲
۲۶	۶.۱.۲ مشخصات پیوند	۶.۱.۲
۲۷	۱.۶.۱.۲ چگالی الکترون در ρ_b BCP	۱.۶.۱.۲
۲۷	۲.۶.۱.۲ شعاع پیوندی اتم $r(b)$ و طول مسیر پیوند	۲.۶.۱.۲
۲۸	۳.۶.۱.۲ لاپلاسی چگالی الکترونی در $\nabla^2 \rho_b$ BCP	۳.۶.۱.۲
۲۸	۴.۶.۱.۲ الپتیسیته پیوند (ϵ)	۴.۶.۱.۲
۲۹	۷.۱.۲ ویژگی‌های اتمی	۷.۱.۲
۲۹	۱.۷.۱.۲ جمعیت الکترونی اتم $[N(\Omega)]$ و بار اتمی $[q(\Omega)]$	۱.۷.۱.۲
۲۹	۲.۷.۱.۲ حجم اتمی $[Vol.(\Omega)]$	۲.۷.۱.۲
۳۰	۳.۷.۱.۲ انرژی جنبشی $[T(\Omega)]$	۳.۷.۱.۲
۳۰	۴.۷.۱.۲ لاپلاسی $[L(\Omega)]$	۴.۷.۱.۲

۳۱	۵.۷.۱.۲	انرژی اتمی کل $[E_e(\Omega)]$
۳۲	۲.۲	پتانسیل الکترواستاتیک
۳۲	۱.۲.۲	پتانسیل الکترواستاتیک و پیوند هالوژنی
۳۳	۲.۲.۲	حفره σ
۳۶			۳ پیوند هالوژنی: برهمکنش لومپ- هول
۳۶	۱.۳	پیوند هالوژنی
۳۷	۱.۱.۳	از پیوند هیدروژنی تا پیوند هالوژنی
۳۸	۲.۱.۳	زمینه‌ی تاریخی
۳۸	۳.۱.۳	تعریف و اصطلاحات
۳۹	۴.۱.۳	مشخصات و کاربردها
۴۲	۲.۳	جزئیات محاسبات
۴۳	۳.۳	توپولوژی لاپلاسی چگالی الکترونی
۴۳	۴.۳	پیوند هالوژنی در CH_3X
۴۹	۵.۳	مشخصات هول
۵۵	۶.۳	نتیجه‌گیری
۵۷			۴ بررسی ویژگی‌های انتگرال‌گیری شده‌ی اتمی در تشکیل پیوند هالوژنی
۵۷	۱.۴	مقدمه
۵۸	۲.۴	جزئیات محاسبات
۵۸	۳.۴	بحث و نتیجه‌گیری
۵۸	۱.۳.۴	گراف‌های مولکولی و ویژگی‌های BCP
۶۰	۱.۱.۳.۴	مقدار کم چگالی الکترونی در BCP ρ_b
	۲.۱.۳.۴	مقدارهای نسبتاً کم و مثبت لاپلاسی چگالی الکترونی،
۶۰		$\nabla^2 \rho_b$
۶۰	۳.۱.۳.۴	مقدار مثبت چگالی انرژی کل در H_b, BCP
۶۱	۲.۳.۴	ویژگی‌های انتگرال‌گیری شده‌ی اتمی
۶۱	۱.۲.۳.۴	تشکیل پیوند هالوژنی بین NH_3 و CH_3Br
۶۷	۲.۲.۳.۴	تشکیل پیوند هالوژنی بین NH_3 و CF_3Cl
۶۷	۳.۲.۳.۴	پیوندهای هالوژنی در دیگر مولکول‌ها
۶۷	۴.۴	نتیجه‌گیری
۷۴			منابع

لیست تصاویر

- ۱.۱ نمایش شماتیک از مجموعه‌ی پایه‌ای $G-31$ - ۶ اتم کربن ۱۱
- ۱.۲ چگالی الکترونی (چپ) و میدان بردار گرادیان (راست) در صفحه‌ی مولکولی BF_3 . بردارهای آبی متصل‌کننده‌ی اثر هسته‌ها در مسیر پیوند هستند. بردارهای قرمز رنگ جای بیسین‌های اتمی در سطح مقطع سطوح جریان صفر در این صفحه را تعیین می‌کند. دایره‌های کوچک کشیده شده بر روی سه مسیر پیوند، نقاط بحرانی پیوند BCP در پیوند $B-F$ هستند (برگرفته از منبع [۳۱]). ۲۰
- ۲.۲ چهار تصویر سه بعدی از چگالی اتم‌ها و گروهی از اتم‌ها در BF_3 . خارجی‌ترین سطح، پوش هم چگالی $0.002 au$ است. IAS توسط خطوط عمودی بین نمادهای اتمی علامت‌گذاری شده است. کره‌های بزرگتر، نشان‌دهنده‌ی هسته‌های اتم فلوئور (طلایی) و اتم بور (آبی کبود) هستند. خطوط متصل‌کننده‌ی هسته‌ها، مسیر پیوند را نمایش می‌دهند. نقاط بحرانی پیوند توسط نقاط قرمز مشخص شده‌اند. BCP ها معمولاً بر روی IAS که توسط دو اتم متصل به هم به اشتراک گذاشته شده‌اند، امتداد می‌یابند (برگرفته از منبع [۳۱]). ۲۱
- ۳.۲ تصویر برجسته‌ی چگالی الکترونی ρ در صفحه‌ای که شامل هسته‌ی اتم آرگون است (برگرفته از [۳۳]). ۲۴
- ۴.۲ نقشه‌ی کانتوری L در اتم آرگون. علاوه بر میله‌ی بیشینه در L هسته، دو لایه‌ی تراکم بار نیز دیده می‌شود. خارج از هر تراکم بار، یک لایه‌ی تهی شده‌ی بار نیز دیده می‌شود. هر زوج از نواحی تراکم بار و تهی شدگی بار متناسب با یکی از سه لایه‌ی کوانتومی M و L ، K و L است. ۲۵
- ۵.۲ تصویر برجسته‌ی $L = -\nabla^2 \rho$ در همان صفحه‌ی شکل ۴.۲ (برگرفته از [۳۳]). ۲۵
- ۶.۲ نمایش منقطع شده‌ی ρ برحسب فاصله از هسته برای چگالی الکترونی متقارن گروهی اتم گوگرد آزاد 3P (برگرفته از [۳۳]). ۲۶
- ۷.۲ نمایش $L(r)$ در همان مقیاس تصویر ۶.۲. این تابع سه لایه‌ی M و L ، K و L تشکیل دهنده‌ی اتم گوگرد را نشان می‌دهد. هر لایه شامل ناحیه‌ای از تمرکز بار محلی (مکان‌های تیره) و ناحیه‌ی تهی شده‌ی محلی (مکان‌های روشن) است (برگرفته از [۳۳]). ۲۷

- ۸.۲ پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی، در واحد هاتری، در $0.001 \text{ electron Bohr}^{-3}$ ۳۴
- ۳۴ سطوح هم چگالی CF_3Cl (برگرفته از منبع [۵۶]).
- ۹.۲ پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی، در واحد هاتری، در $0.001 \text{ electron Bohr}^{-3}$ ۳۴
- ۳۴ سطوح هم چگالی CF_3I (برگرفته از منبع [۵۶]).
- ۱.۳ تصویر شمائی از XB . پذیرنده $XB(D)$ که خنثی یا گونه آنیونی، دهنده ها X که اتمهای هالوژن هستند و محدود به گستره وسیعی از آرایشهای مولکولی شدند. ۳۹
- ۲.۳ کمپلکس آلدوز ردوکتاز انسانی ($NADP^+$) با بازدارنده. در این کمپلکس پیوند هالوژنی کوتاهی بین $Br-O$ تشکیل شده است که در توانایی بازدارنده نقش دارد. ۴۱
- ۳.۳ نقشه‌ی برجسته از منفی لاپلاسی چگالی الکترونی در مولکول CH_3Br در صفحه‌ی HCB_r . پیکان نشان دهنده‌ی هول در VSCC اتم برم می‌باشد. ۴۴
- ۴.۳ هول در VSCC برم در پوش‌های صفر (دسته‌ای از نقاط که $L = 0$) برای CH_3Br ۴۵
- ۵.۳ نقشه‌ی برجسته از منفی لاپلاسی چگالی الکترونی در مولکول CH_3F در صفحه‌ی HCF ۴۶
- ۶.۳ نقشه‌ی برجسته از منفی لاپلاسی چگالی الکترونی در مولکول CH_3Cl در صفحه‌ی $HCcl$. پیکان نشان دهنده‌ی هول در VSCC اتم کلر است. ۴۷
- ۷.۳ نقشه‌ی L برای آمونیاک (چپ) و CH_3Cl (راست). سطوح در $L = 0.15 \text{ au}$ رسم شده‌اند. مولکول‌ها طوری جهت‌گیری کرده‌اند که لومپ در VSCC نیتروژن با هول در VSCC کلر در یک ردیف قرار بگیرند. ۴۸
- ۸.۳ چهار ($3, +1$) CP در VSCC اتم کلر در مولکول CH_3Cl . یکی از این‌ها CP (که با پیکان نشان داده شده) متناسب با "هول" در برهمکنش "لومپ-هول" است. ۴۹
- ۹.۳ دو نوع مختلف از CP در VSCC اتم کلر در CH_3Cl و $Phenyl-Cl$. الف) ($3, +1$) CP. ب) ($3, -3$) CP یا هول. ۵۱
- ۱۰.۳ نقاط بحرانی ($3, +1$) در VSCC اتم کلر. بترتیب از راست به چپ در بالا: F_2HC-Cl ، F_3C-Cl و F_2HC-Cl در پائین: MeH_2C-Cl ، Me_2C-Cl و Me_3C-Cl ۵۲
- ۱۱.۳ CPs ($3, +1$) در VSCC اتم کلر. بترتیب از راست به چپ در بالا: $Phenyl-Cl$ ، $4-F-Phenyl-Cl$ ، $4-Pyridyl-Cl$ ، $4-NH_2-Phenyl-Cl$ ۵۲
- ۱۲.۳ گراف L در VSCC اتم کلر در الف) CH_3Cl و ب) $Phenyl-Cl$. مربع نشان‌دهنده‌ی CP ($3, -3$) یا راس (V)، دایره ($3, -1$) CP یا یال (E) و مثلث ($3, +1$) CP یا وجه (F). در هر دو گراف، یکی از وجه‌ها در طرف مخالف گراف قرار دارد و در این تصویر نشان داده نشده. ۵۳

- ۱.۴ گراف مولکولی در مولکول‌های $Phenyl - Cl \cdots NH_3$ (سمت راست) و $CH_3Cl \cdots NH_3$ (سمت چپ). BCP. مربوط به پیوند هالوژنی کمپلکس‌های $Phenyl - Cl \cdots NH_3$ و $CH_3 - Cl \cdots NH_3$ با یک پیکان از دیگر BCPs متمایز شده است. ۵۹
- ۲.۴ گراف ویریال از مولکول $CH_3Cl \cdots NH_3$. پیکان نشان دهنده‌ی نقطه‌ی بحرانی بین CH_3Cl و NH_3 می‌باشد. ۵۹

فصل اول

مقدمه

فصل ۱

مقدمه

در یک تعریف کلی، می‌توان شیمی را علمی دانست که ساختمان، تبدیل و خاصیت مواد را بررسی می‌کند، و در این میان شیمی نظری شاخه‌ای از علم شیمی است که در آن از روش‌های ریاضی و قوانین بنیادین فیزیک، برای بررسی مسائل شیمی استفاده می‌شود.

مولکول‌ها که در شیمی بصورت ترکیبی از اتم‌ها تعریف می‌شوند، به طور کلی مجموعه‌ای از ذرات باردار - هسته‌های مثبت و الکترون‌های منفی - می‌باشند. مولکول‌ها بعلاوه این که شامل هسته‌ها و تعداد الکترون‌های متفاوت هستند و یا بعلاوه این که مراکز هسته‌ها در موقعیت‌های فضایی متفاوتی قرار دارند، متفاوت هستند. شیمی کوانتومی زیرشاخه‌ای از شیمی نظری است که بر روی حل مسائل شیمیایی توسط مکانیک کوانتوم متمرکز شده است.

برای یک مجموعه از هسته‌ها و الکترون‌ها، شیمی کوانتومی قادر به محاسبه‌ی مواردی از این قبیل می‌باشد:

- بهترین آرایش هندسی اتم‌ها که با حالت پایه مولکول مطابقت دارد کدام است؟
- انرژی‌های متناظر با هر آرایش هندسی کدام است؟
- ویژگی‌های آن مولکول چیست؟ (ویژگی‌هایی همچون ممان دوقطبی، قطبش پذیری، ثابت‌های جفت شدگی NMR^۱ و ...).

- سرعت تبدیل یک مولکول پایدار به یک مولکول دیگر چقدر است؟
 - چگونه مولکول‌های مختلف با هم وارد واکنش می‌شوند؟
- در این فصل تلاش خواهیم کرد که به معرفی برخی از مفاهیم و ابزارهای مورد استفاده در شیمی کوانتومی بپردازیم.

^۱NMR Coupling Constants

۱.۱ مکانیک کوانتومی

در سال ۱۹۲۵، اروین شرودینگر^۲ و ورنر هایزنبرگ^۳ بطور مستقل مکانیکی را توسعه دادند که می‌توانست بسیاری از نارسایی‌های مکانیک کلاسیک را توجیه کند. روش شرودینگر بر مبنای معادلات دیفرانسیل جزئی بود، درحالی‌که هایزنبرگ از جبر ماتریسها کمک می‌گرفت. هرچند که یک سال بعد نشان داده شد که هر دو روش از نظر ریاضیات با هم معادلند.

در رهیافت شرودینگری، حالت یک سیستم توسط یک تابع ریاضی ψ تعیین می‌شود و معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر حاکم بر چگونگی تغییرات ψ با زمان است. اما برای سیستم‌هایی که وابسته به زمان نیستند، می‌توان شکل ساده‌تری از معادله‌ی شرودینگر را به کار برد که معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر نامیده می‌شود:

$$\hat{H}(r)\psi(r) = (\hat{T} + \hat{V})\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.1)$$

در این رابطه r بردار مکان الکترون، \hat{H} عملگر هامیلتونی است که مجموع عملگرهای انرژی جنبشی \hat{T} و انرژی پتانسیل \hat{V} می‌باشد. E انرژی کل سیستم و ψ تابع حالت یا تابع موج سیستم است. در ابتدا شرودینگر ψ را به صورت نوعی موج که وابسته به سیستم است تصور کرد. به زودی معلوم شد که این تفسیر اشتباه است. تصویر درستی از ψ توسط ماکس بورن در سال ۱۹۲۶ ارائه شد. بورن اصل موضوعه‌ای^۱ معرفی کرد که بیان می‌کند $|\psi|^2$ چگالی احتمال برای یافتن ذرات در نواحی مختلف در فضا است. هامیلتونی برای سیستمی شامل یک الکترون و یک هسته با بار Z را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2 Z}{r} \quad (2.1)$$

که در آن m و e به ترتیب جرم و بار الکترون و \hbar ثابت پلانک و ∇^2 عملگر لاپلاسی است که به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.1)$$

^۲Erwin Schrödinger

^۳Werner Heisenberg

^۱Postulate

می‌توان هامیلتونی را با استفاده از واحدهای اتمی^۲ به شکلی ساده‌تر نوشت:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\psi(r) = E\psi(r) \quad (۴.۱)$$

در واحد اتمی، جرم یک الکترون به عنوان واحد جرم و بار پروتون به عنوان واحد بار در نظر گرفته می‌شود. همچنین $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ واحد اندازه حرکت زاویه‌ای، بوهر^۱ واحد طول و هارتری^۲ واحد انرژی خواهد بود [۱].

به هر حال معادله‌ی ۴.۱ برای یک سیستم دو ذره‌ای (مانند اتم هیدروژن و یا حتی یون‌های هیدروژن مانند) می‌تواند بطور دقیق حل شود و از حل آن مجموعه‌ای از جواب‌ها بصورت اوربیتال‌های اتمی هیدروژن مانند^۳ بدست آید. اوربیتال‌های هیدروژن مانند به سه عدد کوانتومی، (n, l, m) وابسته هستند و فرم تابعی آنها در بسیاری از کتابها فهرست شده است [۲، ۳، ۴]. برای اتم‌هایی چند الکترونی و همچنین مولکول‌ها عملگر هامیلتونی بطور کلی بصورت زیر می‌باشد:

$$\hat{H} = - \sum_i^{particles} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{particles} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (۵.۱)$$

اولین عبارت در این معادله، انرژی‌های جنبشی ذرات و عبارت دوم انرژی‌های پتانسیل هستند. در صورت نیاز عبارات دیگری نیز می‌توانند به این هامیلتونی اضافه شوند. تمام ویژگی‌های مولکولی، با حل معادله‌ی شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه است. اما متأسفانه همانطور که دیراک در سال ۱۹۲۹ نوشت:

”مشکل تنها در اینجاست که کاربرد دقیق این قوانین (فیزیک) منجر به معادلاتی می‌شود که حل آنها بسیار مشکل است.“

تقریباً هر کوششی برای حل دقیق معادله‌ی شرودینگر مولکولی، حتی برای مولکول‌های کوچک، به یاس مبدل می‌شود. خوشبختانه این واقعیت که هسته‌ها خیلی سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند اجازه می‌دهد که از تقریب بورن-اپنهایمر^۴ [۵] استفاده شود که مسئله را بسیار ساده می‌کند. با کمک

^۲ Atomic Units (au)

^۱ Bohr

^۲ Hartree

^۳ Hydrogen-Like

^۴ Born-Oppenheimer Approximation

این تقریب می‌تواند هامیلتونی مولکولی را به شکل زیر نوشت:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{Electrons}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha}^{\text{Nuclei}} \sum_i^{\text{Electrons}} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i < j}^{\text{Electrons}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.1)$$

که در اینجا جمله‌ی اول انرژی جنبشی الکترونهاست. جمله‌ی دوم پتانسیل جاذبه‌ی الکترون‌ها به هسته‌ها است و جمله‌ی سوم مربوط به دافعه‌ی الکترونهاست. در تقریب بورن-اپنهاایمر هسته‌ها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و بنابراین انرژی جنبشی آنها صفر خواهد بود. دافعه‌ی بین هسته‌ها که در این تقریب یک مقدار ثابت است می‌تواند در پایان محاسبات به انرژی افزوده شود. حرکت هسته‌ها می‌تواند با در نظر گرفتن سطح انرژی پتانسیل^۱ (PES) توصیف شود. روشهای رسیدن به حل معادله‌ی الکترونی شرودینگر تحت عنوان محاسبات ساختار الکترونی^۲ شناخته شده‌اند [۶].

۲.۱ محاسبه‌ی توابع موج الکترونی و ویژگی‌های مولکولی

در شیمی کوانتومی سه دسته‌ی عمده‌ی روش‌های نیمه تجربی^۳، روش‌های آغازین^۴، و نظریه تابعیت چگالی^۵ برای محاسبه‌ی خواص مولکولی بکار می‌روند. در روش‌های نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود. در این محاسبات یا مستقیماً از داده‌های تجربی استفاده می‌شود، یا پارامترهایی به کار گرفته می‌شوند که بتوانند برای هماهنگی با داده‌های تجربی تنظیم شوند.

از طرف دیگر در نظریه‌ی تابعیت چگالی که به اختصار DFT نامیده می‌شود، کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و بدست آوردن تابع موج الکترونی مولکولی نمی‌شود. روش DFT مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ^۶ و کوهن^۷ اثبات شد [۷] و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر مولکول در حالت پایه بوسیله‌ی چگالی الکترون $\rho(x, y, z)$ تعیین می‌گردد. چون در این پایان نامه از روش‌های نیمه تجربی و DFT استفاده نشده است، از بحث بیشتر در مورد آنها پرهیز می‌کنیم و بیشتر توجه خود را معطوف به روش‌های ab-initio می‌کنیم.

^۱ Potential Energy Surface

^۲ Electronic structure calculations

^۳ Semiempirical Methods

^۴ ab-initio

^۵ Density Functional

^۶ Hohenberg

^۷ Kohn

روش‌های **ab-initio**

واژه‌ی **ab-initio** یا آغازین از ریشه‌ی لاتین آن به معنی “از ابتدا” گرفته شده است. این نام نشان می‌دهد که در این روش‌ها، محاسبات بطور مستقیم از اصول تئوری - بدون هیچ‌گونه استفاده‌ای از داده‌های تجربی- انجام می‌شود. در این محاسبات هامیلتونی واقعی سیستم بکار برده می‌شود، هرچند برای قابل حل شدن معادله‌ی شرودینگر به ناچار باید برخی تقریب‌ها را به کار برد [۸]. تقریب‌های بکار رفته معمولاً از نوع تقریب‌های ریاضی هستند، که مثلاً بکار بردن شکل ساده‌تر تابع یا حل‌های تقریبی برای حل معادلات دیفرانسیل را شامل می‌شوند.

الکترون‌های موجود در سیستم توسط الکترون‌های باقی‌مانده در همان سیستم تحت تاثیر قرار خواهند گرفت. در روش تقریب تک الکترونی، این برهمکنش ناچیز است. به برهمکنش بین الکترون‌ها در سیستم کوانتومی، همبستگی الکترونی^۱ گفته می‌شود. در حد محاسبات هارتری-فاک^۲، تابع موج ضدمتقارن توسط یک دترمینان تقریب زده می‌شود، که نمی‌تواند شامل همبستگی کولومبی^۳ - که منجر به انرژی الکترونی محاسبه‌شده کل می‌شود- باشد و متفاوت از حل دقیق معادله‌ی شرودینگر است. تفاوت در انرژی بین حد HF و مقدار واقعی (نظری)، تحت عنوان انرژی همبستگی^۴ عنوان می‌شود (ارائه شده توسط لاودین^۵) [۹].

باید به این نکته توجه داشته باشیم که بخشی از همبستگی الکترونی، که پیش از این توسط تقریب HF مورد توجه قرار گرفته بود، همبستگی بین الکترون‌هایی با اسپین موازی بوده است. در همسایگی نزدیک یک الکترون، احتمال کمی از حضور الکترون دیگر وجود دارد. برای الکترون‌هایی با اسپین مخالف، این پدیده غالباً بعنوان حفره‌ی کولومبی^۶ شناخته می‌شود. پدیده‌ی مشابه در مورد الکترون‌هایی با اسپین موازی را حفره‌ی فرمی^۷ می‌نامند. بعلاوه در نظر نگرفتن اثرات همبستگی الکترونی، روش هارتری-فاک نمی‌تواند تابع موج صحیحی بدهد. روش‌های دیگر مبتنی بر برهمکنش آرایشی^۸ (CI)، CI چهارتایی^۹ (QCI) و دسته‌ی جفت‌شده^{۱۰} (CC) می‌باشد.

^۱ Electronic correlation^۲ Hartree-Fock calculation^۳ Coulomb Correlation^۴ Correlation energy^۵ Löwdin^۶ Coulomb Hole^۷ Fermi Hole^۸ Configuration Interaction^۹ Quadratic^{۱۰} Coupled Cluster

بطور کلی، تابع موج کامل و انرژی‌های تمام حالات سیستم می‌تواند توسط این روش‌ها بدست آیند. البته در کاربردهای حقیقی بعضی از این تقریب‌ها بکار برده می‌شوند.

روش CC اولین بار توسط کوستر^۱ و کومل^۲ در سال ۱۹۵۸ ارائه شد. این روشی عددی برای توصیف سیستم‌هایی با تعداد الکترون‌های بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این میان، روش‌های CISD، QCISD و CCSD از بقیه رایج‌تر هستند که در اینجا SD نماینده‌ی برانگیختگی‌های یکتایی^۳ و دوتایی^۴ می‌باشد. حتی سطوح بالاتری از QCISD و CCSD بسط یافته‌اند که برانگیختگی سه‌تایی^۵ را شامل می‌شوند و بترتیب روش‌های QCISD(T) و CCSD(T) نامیده می‌شوند [۱۰].

در زمینه‌ی تابع موجی که مبتنی بر روش‌های شیمی کوانتومی ab-initio باشد، تنوع گسترده‌ای از روش‌های محاسباتی وجود دارند که در طول سال‌ها، حل مسئله‌ی همبستگی الکترونی را مورد توجه خود قرار دادند. یکی از عمومی‌ترین این روش‌ها، روش "نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم مولر-پلست"^۶ است که در آن همبستگی الکترونی لحاظ شده است (که به اختصار MP۲ گفته می‌شود). نظریه‌ی اختلال مولر-پلست مرتبه‌ی چهارم، MP۴ نیز غالباً استفاده می‌شود. این روش صحت بسیار بیشتری از روش MP۲ دارد ولی به همان نسبت وقت‌گیرتر است. عموماً در روش‌های مولر-پلست، همبستگی الکترونی بصورت یک عامل اختلال به تابع موج HF افزوده می‌شود. بطور کلی در روش‌های آغازین صحت نسبی بصورت زیر می‌باشد [۸]:

$$HF \ll MP2 < CISD \cong MP4 \cong CCSD < CCSD(T) < CCSDT < FullCI \quad (7.1)$$

عیب بزرگ روش‌های آغازین این است که بسیار وقت‌گیر هستند و فعلاً برای مولکول‌های بزرگ انجام‌پذیر نیستند. هرچند پیشرفت روزافزون رایانه‌ها، افق‌های جدیدی را در بکارگیری این روش‌ها نمایان ساخته است.

^۱Coester

^۲Kümmel

^۳Single

^۴Double

^۵Triple Excitation

^۶Second Order Perturbation Theory of Møller-Plesset

۳.۱ مجموعه‌های پایه

مجموعه‌های پایه^۷، یک توصیف ریاضی از اوربیتال‌های سیستم هستند که برای تقریب‌های نظری محاسباتی یا مدل‌سازی به کار برده می‌شوند. استفاده از مجموعه‌های پایه‌ای مناسب، از ضروریات مهم برای رسیدن به موفقیت در محاسبات می‌باشد. مراجع بسیار مفیدی برای درک و شناخت انواع متعدد سری‌های پایه‌ای وجود دارند که منحصراً به این موضوع پرداخته‌اند [۱۱، ۱۲، ۱۳]. معمولاً دو نوع از مجموعه‌های پایه در شیمی محاسباتی مورد استفاده قرار می‌گیرند: اوربیتال اسلیتر^۸ (STOs) و اوربیتال‌های گوسی شکل^۹ (GTOs).

۱.۳.۱ اوربیتال‌های نوع اسلیتری

جان سی اسلیتر^۱ (۱۹۰۰ - ۱۹۷۶) اولین شخصی بود که محاسبات اوربیتالی را با استفاده از مجموعه‌های پایه‌ای انجام داد. حل معادله‌ی شرودینگر برای اتم هیدروژن یا یون‌های تک اتمی منجر به اوربیتال‌های اتمی می‌شود که تولید توابع شعاعی می‌کند که وابسته به فاصله‌ی الکترون از هسته و تابع کروی هماهنگ است. وی خاطر نشان کرد که می‌توان از تابعی استفاده کرد که تنها شامل تابع کروی هماهنگ و جمله‌ی نمایی باشد. اوربیتال‌های اسلیتر موقعیت حقیقی از چگالی الکترون در ناحیه‌ی ظرفیت و بین آن را نشان می‌دهند، ولی در نزدیکی هسته توصیف خوبی ندارند. عبارت عمومی برای توابع پایه بصورت زیر است:

$$\text{BasisFunction}, BF = N^{-\zeta r} \quad (۸.۱)$$

که N ضریب بهنجارکنندگی^۲، ζ نمای اوربیتال است که توسط این رابطه تعیین می‌شود: $\zeta = (Z - S)n$ که در آن Z عدد اتمی و S ثابت پوششی است و r شعاع برحسب آنگستروم است. STOs توسط توابع وابسته به مختصات کروی نیز توصیف می‌شود:

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (۹.۱)$$

n, l و m بترتیب عدد کوانتومی اصلی برای اوربیتال ظرفیت، عدد اندازه حرکت زاویه‌ای و مغناطیسی هستند و $Y_l^m(\theta, \phi)$ تابع هماهنگ کروی است. STOs اصولاً برای سیستم‌های تک و دو اتمی که

^۷Basis Set

^۸Slater Type Orbitals

^۹Gaussian Type Orbitals

^۱John C Slater

^۲Normalization Constant