





صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد (M.Sc.)

نام و نام خانوادگی دانشجو: لیلا رضایی در تاریخ: ۹۰/۴/۲۷ رشته: شیمی فیزیک
از پایان نامه خود با عنوان: مطالعه تئوری دانسیته الکترونی اوربیتالهای پای در صفحات بور
نیتریدی هالوژندار شده

با درجه عالی و نمره ۱۸/۶۲ دفاع نموده است.

نام و نام خانوادگی اعضاء هیات داوری سمت امضاء اعضای هیات داوری

۱- دکتر سارا فخرایی استاد راهنما

۲- دکتر زهرا شرفی استاد مشاور

۳- دکتر مریم بهادری استاد داور

۴- دکتر سید محمد اعظمی استاد داور

مراتب فوق مورد تایید است. مدیر/ معاونت پژوهشی

مهر و امضاء



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد مرودشت
دانشکده علوم پایه - گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد M.Sc.
گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

**مطالعه تئوری دانسیته الکترونی اوربیتالهای پای در صفحات بور
نیتریدی هالوژن دار شده**

استاد راهنما:

دکتر سارا فخرایی

استاد مشاور:

دکتر زهرا شرفی

نگارش:

لیلا رضایی

تابستان ۱۳۹۰

تقدیم به

دو تکیه گاه، همیشگی زندگی، پدر عزیز و مادر مهربانم که هر آنچه دارم از

برکت فداکاری های عاشقانه آنهاست و در این مدت، همواره صمیمانه مرا

یاری کردند.

و تقدیم به

همسر م و دخترم که با حمایت های بی شائبه خود مرا یاری نمودند.

پاسکزاری

بعد از حمد و ستایش یگانه هستی و شکر و سپاس به درگاه قادر مطلق، به حکم ادب و احترام شکر و سپاس خود را خدمت استاد بزرگوار سرکار خانم دکتر سارا فخرایی که در تمام مراحل تهیه و تدوین این پایان نامه با صبر و حوصله از هر گونه راه‌نمایی دریغ نورزیدند، تقدیم می‌کنم و همچنین از همه‌ی اساتید محترم سرکار خانم دکتر زهرا شرفی و سرکار خانم دکتر مریم بهادری که در طول دوران تحصیل در محضر آنها درس‌های بسیار آموختم و جناب آقای دکتر سید محمد اعظمی که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را پذیرفته‌اند کمال شکر و سپاس را دارم.

چکیده

در این تحقیق ساختار صفحه بور- نیتريدی شامل ۲۵ اتم بور، ۲۵ اتم نیتروژن و ۱۹ حلقه بور نیتريد به عنوان ساختار پایه در نظر گرفته شد و استخلافهای فلئور، کلر و برم به ترتیب بر روی نیتروژن شماره ۵۰ و بور شماره ۵ جایگزین گردید. بهینه سازی، تست فرکانس و محاسبه ی تابع موج کلیه ساختارها در سطح تئوری hf/6-31g(d) انجام شد. تجزیه و تحلیل AIM و NBO بر روی توابع موج ساختارهای ذکر شده در همان سطح تئوری انجام گردید. در تحلیل AIM از تابع موج صفحه بور- نیتريدی، سهم دانسیته الکترونی مربوط به اوربیتالهای π و σ را از هم جدا گردید. نتایج حاصل از این روش نشان داد که در تحلیل چگالی الکترونی مربوط به کلیه ی نقاط بحرانی اوربیتال های π و σ ، پس از هالوژندار شدن نانو صفحه ی بور نیتريدی تنها خواص الکترونی مربوط به γ نقطه ی بحرانی نزدیک به استخلافهای هالوژنی تغییرات قابل ملاحظه ای می کند. پس از جایگزینی هالوژنها، پیوندهای π بین استخلاف و صفحه ایجاد می گردد که هم در اتصال از سمت نیتروژن و هم بور این امر مشهود است. توزیع دانسیته ی الکترونی مربوط به اوربیتال های π در نانو صفحه ی بور نیتريدی بدون هالوژن تقریباً یکنواخت است ولی هالوژندار کردن این صفحات موجب توزیع نامتناسب دانسیته الکترونی می شود به طوری که توزیع یکنواخت دانسیته ی الکترونی اوربیتال های π را هم بطور کلی تحت تاثیر قرار می دهد. پس از جایگزینی هالوژنها از سمت نیتروژن و بور بار الکتريکی هر دو اتم مثبت تر شده است و قطبیت پیوندهای متصل به آنها تغییر خواهد کرد. همچنین، جایگزینی استخلاف موجب تغییر در دانسیته الکترونی نقاط بحرانی و طول پیوندهای B-N در حلقه متصل به استخلاف شده که این امر باعث از بین رفتن تقارن حلقه و کاهش آروماتیک بودن حلقه می شود. نتایج محاسبه شاخص HOMA در این حلقه این موضوع را تایید کرده و نتایج نشان می دهد که مقدار شاخص آروماتیک بودن در حلقه بور نیتريدی متصل به استخلاف نسبت به ملکول بورازین کمتر خواهد شد.

نتایج حاصله از روش NBO نشان داد جایگزینی استخلاف هالوژنی از سمت بور به میزان بسیار قابل توجهی بر روی پایداری صفحه بور نیتريدی تأثیر گذار بوده و برجسته ترین انتقالات آن در اتصال از سمت بور، از هالوژن به صفحه اتفاق می افتد. در حالی که میزان انرژی این پایداری در اتصال استخلاف از سمت نیتروژن قابل ملاحظه نیست. پس از هالوژندار شدن نانو صفحه بور نیتريدی، تنها بارهای اتمی طبیعی اتم های واقع بر حلقه شش ضلعی بور نیتريدی متصل به استخلاف هالوژنی و بیشتر از همه اتم نیتروژن یا بور متصل به استخلاف تغییرات قابل توجهی می کنند و بار اتمی طبیعی سایر اتم های ساختار نسبتاً ثابت باقی می ماند. بنابراین هالوژندار کردن نانو صفحه ی بور نیتريدی، می تواند قطبیت پیوند ها، بارهای اتمی، دانسیته ی الکترونی و طول پیوند های حلقه بور نیتريدی که هالوژنها مستقیماً به آن وصل شده اند را تحت تاثیر قرار دهد (در مورد بخش های دیگر ساختار این تغییرات بسیار ناچیزند). بنابراین می توان تنها با انتخاب یک استخلاف هالوژنی مناسب، با توجه به نیاز کاربردی، بار اتمی و دانسیته الکترونی را به صورت اختصاصی در این بخش از نانو صفحه ی بور نیتريدی افزایش یا کاهش داد، بدون آنکه سایر بخش های ساختار دستخوش تغییرات خواص الکترونی شوند. این موضوع می تواند برای مطالعه ی جذب ملکولها بطور جهت گیری شده بر سطح ساختارهای ملکولی دیگر از جمله نانو داروها و مولکولهای زیستی مفید واقع شود.

فهرست مطالب

فصل ۱ مقدمه ای از مکانیک کوانتومی	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ معادله مستقل از زمان شرودینگر	۴
۳-۱ تئوری میدان خود سازگار هارتری فاک	۵
۴-۱ محدودیت‌های روش HF، همبستگی الکترونی	۹
۵-۱ مجموعه های پایه	۱۰
۱-۵-۱ انواع مجموعه پایه	۱۰
۱-۱-۵-۱ مجموعه ی پایه ی حداقل	۱۰
۲-۱-۵-۱ مجموعه های پایه زتای دو گانه وزتای سه گانه و زتای چهار گانه	۱۲
۳-۱-۵-۱ مجموعه پایه ظرفیتی شکافته	۱۲
۴-۳-۵-۱ مجموعه های پایه پلاریزه	۱۳
۱-۴-۳-۵-۱ 6-31G* یا 6-31G(d)	۱۴
۲-۴-۳-۵-۱ 6-31G** یا 6-31G(d,p)	۱۴
۶-۱ فرکانس های ارتعاشی	۱۵
فصل ۲: روش تحقیق (نگرشی بر نظریه‌های شیمی کوانتومی)	۱۶
۱-۲ نظریه‌ی اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM)	۱۷
۱-۱-۲ مقدمه	۱۷
۲-۱-۲ اتم چیست؟	۱۹
۳-۱-۲ پیوند چیست؟	۲۲
۲-۲ نظریه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)	۲۸
۱-۲-۲ مقدمه	۲۹
۲-۲-۲ اوربیتال‌های طبیعی (NOs)	۲۹
۳-۲-۲ اوربیتال‌های اتمی طبیعی (NAOs)	۳۱
۴-۲-۲ اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBOs)	۳۱
۵-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی طبیعی (NHOs)	۳۲
۶-۲-۲ محاسبه انرژی اختلال مرتبه دوم توسط NBO	۳۴
۷-۲-۲ اطلاعات فایل خروجی NBO	۳۵
فصل ۳ بحث و نتایج	۳۶
۱-۳ معرفی نانو ساختار های بور نیتریدی	۳۷

۳۷ تاریخچه	۱-۱-۳
۳۸ ساختار و خواص نانو صفحات بور نیتریدی	۲-۱-۳
۳۸ کاربرد نانو صفحات بور نیتریدی	۳-۱-۳
۴۱ روش محاسباتی	۲-۳
۴۲ تحلیل AIM	۱-۲-۳
۵۵ AIM از محاسبات	۲-۲-۳
۶۲ تحلیل NBO	۳-۲-۳
۶۳ NBO از محاسبات	۴-۲-۳
۶۹ نتیجه گیری نهایی	۲-۳
۷۲ پیوست‌ها	
۷۲ «پیوست الف»	
۷۶ «پیوست ب»	
۸۰ منابع:	

فهرست جداول

جدول (۱-۲): انواع نقاط بحرانی (نام کامل، علامت اختصاری، انحنای (r, s)	۲۵
جدول (۲-۲): انواع اوربیتال‌های پیوندی طبیعی و علائم آن‌ها	۳۴
جدول (۱-۳): نمایش اوربیتال‌های σ دارای مقادیر ویژه قابل ملاحظه، در صفحه بور-نیتريدی بدون استخلاف	۴۴
جدول (۲-۳): نمایش اوربیتال‌های σ در مولکول BN sheet -F در موقعیت اتصال فلئور به نیتروژن شماره	۴۵
جدول (۳-۳): نمایش اوربیتال‌های σ در مولکول BN sheet -F در موقعیت اتصال فلئور به بور شماره ۵	۴۶
جدول (۴-۳): نمایش اوربیتال‌های π در صفحه بور-نیتريدی بدون استخلاف	۴۷
جدول (۵-۳): نمایش اوربیتال‌های π در مولکول BN sheet -F در موقعیت اتصال فلئور به نیتروژن	۴۸
شماره ۵۰.....	
جدول (۶-۳): نمایش اوربیتال‌های π ساختار BN sheet -F در موقعیت اتصال فلئور به بور شماره ۵ ..	۴۹
جدول (۷-۳): گراف‌های AIM، نقاط بحرانی و مسیر پیوند برای دانستیه الکترونی σ و π مربوط به کلیه	
ساختارهای در حالت بدون استخلاف و هالوژندار شده در موقعیت اتصال هالوژن به نیتروژن شماره ۵۰ ..	۵۳
جدول (۸-۳): گراف‌های AIM، نقاط بحرانی و مسیر پیوند برای دانستیه الکترونی σ و π مربوط به کلیه	
ساختارهای در حالت بدون استخلاف و هالوژندار شده در موقعیت اتصال هالوژن به بور شماره ۵.....	۵۴
جدول (۹-۳): مقادیر دانسیته الکترونی اوربیتال‌های σ و π هفت نقطه بحرانی نزدیک به هالوژن، برای	
اتصال از سر نیتروژن شماره ۵۰.....	۵۷
جدول (۱۰-۳): مقادیر دانسیته الکترونی اوربیتال‌های σ و π هفت نقطه بحرانی نزدیک به هالوژن، برای	
اتصال از سر بور شماره ۵.....	۵۷
جدول (۱۱-۳): بارهای اتمی و طول پیوندها و شاخص آروماتیک بودن نانو صفحه بور نیتريدی در مورد	
اتصال از سر نیتروژن شماره ۵۰.....	۵۹
جدول (۱۲-۳): بارهای اتمی و طول پیوندها و شاخص آروماتیک بودن نانو صفحه بور نیتريدی در مورد	
اتصال از سر بور شماره ۵.....	۵۹
جدول (۱۳-۳): شکل و محل اتصالات استخلاف‌ها به نانو صفحه بور نیتريدی	۶۳
جدول (۱۴-۳): انرژی انتقالات بار طبیعی بین هالوژن و نانو صفحه بور نیتريدی در سطح تئوری hf/6-	
31g(d)، در موقعیت اتصال هالوژن به نیتروژن شماره ۵۰ (مقادیر انرژی بر حسب kcal/mol است).....	۶۵
جدول (۱۵-۳): انرژی انتقالات بار طبیعی بین هالوژن و نانو صفحه بور نیتريدی در سطح تئوری hf/6-	
31g(d)، در موقعیت اتصال هالوژن به بور شماره ۵ (مقادیر انرژی بر حسب kcal/mol است).....	۶۶
جدول (۱۶-۳): بارهای اتمی طبیعی بر روی هالوژن‌ها و حلقه بور نیتريدی شامل نیتروژن شماره ۵۰ ...	۶۸
جدول (۱۷-۳): بارهای اتمی طبیعی بر روی هالوژن‌ها و حلقه بور نیتريدی شامل بور شماره ۵.....	۶۸

جدول (الف-۱): مقادیر محاسبه شده ی چگالی الکترونی (ρ)، لاپلاسیین چگالی ($\nabla^2 \rho$)، انرژی جنبشی الکترونی (G)، انرژی پتانسیل الکترونی (V) و انرژی الکترونی کل (H) برای نقاط بحرانی سیگما شماره ۱ الی ۷ هنگام اتصال از نیتروژن ۵۰ و بور ۵ برای ساختار BN sheet ۷۲

جدول (الف-۲): مانند جدول (الف-۱) برای ساختار BN sheet-F ۷۳

جدول (الف-۳): مانند جدول (الف-۱) برای ساختار BN sheet-Cl ۷۴

جدول (الف-۴): مانند جدول (الف-۱) برای ساختار BN sheet-Br ۷۵

جدول (ب-۱): مقادیر محاسبه شده ی چگالی الکترونی (ρ)، لاپلاسیین چگالی ($\nabla^2 \rho$)، انرژی جنبشی الکترونی (G)، انرژی پتانسیل الکترونی (V) و انرژی الکترونی کل (H) برای نقاط بحرانی پای شماره ۱ الی ۷ هنگام اتصال از نیتروژن ۵۰ و بور ۵ برای ساختار BN sheet ۷۶

جدول (ب-۲): مانند جدول (ب-۱) برای ساختار BN sheet-F ۷۷

جدول (ب-۳): مانند جدول (ب-۱) برای ساختار BN sheet-Cl ۷۸

جدول (ب-۴): مانند جدول (ب-۱) برای ساختار BN sheet-Br ۷۹

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): نمایش مفهوم بخش‌های مجموعه پایه 3-21G ۱۳
- شکل (۱-۲): توزیع فضایی چگالی الکترون را در ملکول اتیلن نشان می‌دهد ۱۹
- شکل (۲-۲): تراکم ابر الکترونی بیشینه در مرکز ملکول اتیلن را نشان می‌دهد ۲۰
- شکل (۳-۲): خاصیت مشابه ۱۱۰ کربن در شبکه الماس را نشان می‌دهد ۲۰
- شکل (۴-۲): طرح‌های یکسان مولکول اتیلن را زمانی که چگالی، بیشترین مقدار را در هسته دارد، نشان می‌دهد ۲۱
- شکل (۵-۲): نمودارهای مولکولی (خطوط، چگالی الکترونی بیشینه) را نشان می‌دهند ۲۴
- شکل (۶-۲): نمایش سه خطوط $\nabla\rho(r)$ که به نقطه بحرانی ختم شده و نشان دهنده ی سطح بین اتمی و طول پیوند می‌باشد ۲۳
- شکل (۱-۳): ساختار BN sheet. هالوژن‌ها در موقعیت R و متصل به اتم نیتروژن شماره ۵۰ و بور شماره ۵ در BN sheet قرار می‌گیرند ۴۲
- شکل (۲-۳): گراف AIM برای BN sheet حاصل از σ ها (برای کل مولکول) ۵۱
- شکل (۳-۳): گراف AIM برای BN sheet حاصل از π ها (برای کل مولکول) ۵۲
- شکل (۴-۳): نمایش کلی نقاط بحرانی تاثیر پذیر از جایگزینی استخلاف R بر روی نیتروژن شماره ۵۰ در صفحات بور نیتریدی ۵۶

فصل ۱

مقدمه ای از مکانیک کوانتومی

۱-۱ مقدمه

کاربرد قوانین مکانیک کوانتومی در مسائل شیمی، عرصه علم شیمی را متحول ساخته است. فرضیه اصلی و تئوری‌های مکانیک کوانتومی پایه‌های محکمی برای پیش بینی خواص شیمیایی قابل مشاهده سیستم های میکروسکوپی (الکترونها، هسته اتمها و مولکولها) ایجاد می کنند. قوانین بنیادی مکانیک کوانتومی بیان می کند که سیستم های میکروسکوپی به وسیله ی توابع موج، که به طور کلی تمام خواص فیزیکی آنها را مشخص می کنند، تشریح می گردد. به طور ویژه، عملگرهایی مختص به هر کمیت فیزیکی قابل مشاهده وجود دارند که هنگامی که با تابع موج^۱ بکار برده می شوند، توانایی پیش بینی احتمال یافتن یک مقدار مشخص و یا گستره‌ای از مقادیر از قبیل (برداری، نرده ای و غیره) برای یک کمیت فیزیکی قابل مشاهده را فراهم می آورند.

به واسطه تلاش های بسیاری از دانشمندان، مکانیک کوانتومی طی نیمه اول قرن بیستم توسعه داده شده است. در سال ۱۹۲۹، شرودینگر^۲ مکانیک موج، تابع موج و معادله دیفرانسیلی موج را که اکنون ستون اصلی یافته های امروزی و مدل سازی ریاضی برای بررسی مکانیک کوانتومی می باشد، ارائه کرده است. به طور کلی ملکولها به عنوان الکترونهايي که هسته های دارای بار مثبت را احاطه کرده اند، تعریف می شوند. تنها نیروی فیزیکی مهم برای پدیده شیمیایی، برهمکنش نیروی کولنی بین این ذرات باردار می‌باشد. جاذبه کولنی بین این دو دسته از ذرات باردار، پایه اتم ها و ملکولها را تشکیل می دهد. پتانسیل بین دو ذره با بار های q_j, q_i که به میزان r_{ij} از یکدیگر فاصله دارند به وسیله معادله (۱-۱) نشان داده می شود:

^۱ . Wave function

^۲ . Schrödinger

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1-1)$$

در کنار پتانسیل بین دو ذره، یک معادله برای تفسیر دینامیک سیستم که بیانگر تغییرات سیستم در طول زمان است، مورد نیاز می باشد. در مکانیک کلاسیک معادله (۲-۱)، قانون دوم نیوتن^۱ می باشد که F نیروی وارد شده به ذره، و m جرم ذره و a شتاب می باشد.

$$F = ma \quad (2-1)$$

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (3-1)$$

الکترون ها ذرات بسیار سبکی هستند که نمی توانند توسط مکانیک کلاسیک تفسیر شوند. الکترون ها هر دو خصوصیات موج و ذره را نشان می دهند و بایستی بر حسب تابع موج Ψ تفسیر گردند. معادله مکانیک کوانتومی متناظر با قانون دوم نیوتن برای این ذرات میکروسکوپی، معادله وابسته به زمان شرودینگر^۲ می باشد:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4-1)$$

زمانی که عملگر هامیلتونین^۳، \hat{H} مستقل از زمان می باشد، وابستگی زمانی تابع موج به صورت یک تابع زمانی ساده تفکیک می گردد:

$$\hat{H}(r,t) = \hat{H}(r) \quad (5-1)$$

$$\Psi(r,t) = \Psi(r) e^{-iEt/\hbar} \quad (6-1)$$

$$\hat{H}(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (7-1)$$

معادله مستقل از زمان شرودینگر^۴ دوگانگی ذره، موج را تفسیر می کند که میدان تابع موج احتمال یافتن یک ذره در یک نقطه معین را تعیین می کند [۱].

¹ . Newton

² . Time Dependent Schrödinger Equation

³ . Hamiltonian

⁴ . Time Independent Schrödinger Equation

۲-۱ معادله مستقل از زمان شرودینگر

انرژی ها و توابع موج برای یک حالت ایستا و ساکن یک سیستم به وسیله حل معادله شرودینگر مستقل از زمان به دست می آید [۲]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (۸-۱)$$

در این معادله \hat{H} عملگر هامیلتونین می باشد که انرژی های پتانسیل و جنبشی هسته ها و الکترونها را در بر می گیرد. از آنجایی که بعداً خواهیم دید، مشابه انرژی جنبشی کلاسیک ذرات و برهمکنش الکترو استاتیکی کولنی بین هسته ها و الکترون ها می باشد. Ψ یک تابع موج می باشد که یکی از حل های مقدار ویژه معادله می باشد. این تابع موج به مختصات الکترونها و هسته ها بستگی دارد. هامیلتونین از سه بخش تشکیل شده است: انرژی جنبشی هسته ها، انرژی جنبشی الکترون ها و انرژی پتانسیل کولنی بین هسته ها و الکترونها. بنابراین در معادله شرودینگر:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (۹-۱)$$

بطوریکه :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (۱۰-۱)$$

در حل معادله شرودینگر، ۴ تقریب به طور معمول بکار می رود:

- ۱- مستقل از زمان بودن معادله شرودینگر: ما به دنبال حالت هایی هستیم که تابع زمان نباشد.
 - ۲- چشم پوشی از اثرات نسبیتی: این امر تنها زمانی میسر می شود که سرعت الکترونها به سرعت نور نزدیک شود. که این حالت تنها در اتم های سنگین با بارهای هسته ای بسیار زیاد رخ می دهد.
 - ۳- تقریب بورن-اپنهاایمر: تفکیک و جداسازی حرکت الکترونها و هسته ها.
 - ۴- تقریب اوربیتالی: الکترونها در محدوده مشخصی از فضا قرار دارند.
- تقریب بورن-اپنهاایمر بیانگر تفکیک توابع موج الکترونها و هسته ها می باشد. تابع موج کل برابر حاصل ضرب تابع موج الکترون و هسته خواهد بود:

$$\Psi_{e,n} = \chi_n \psi_e \quad (11-1)$$

ایده اصلی تقریب بورن-اپنهایمر این است که الکترونها بسیار سبکتر از هسته ها هستند، به حدی که حرکت هسته ها قابل چشم پوشی خواهد بود. با توجه به این نکته، تابع موج الکترونی ψ_e ، به وسیله حل معادله شرودینگر الکترونی به دست می آید:

$$\hat{H}_e(R_n) \psi(r_e) = E(R_n) \psi(r_e) \quad (12-1)$$

این معادله حاوی موقعیت هسته ها نه به عنوان یک متغیر، بلکه به عنوان یک پارامتر ثابت می باشد. هامیلتونین الکترونی حاوی سه عبارت می باشد: انرژی جنبشی و برهمکنش الکتروستاتیکی بین الکترون ها و هسته ها، و دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها. این هامیلتونین (در واحد اتمی) عبارتست از :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (13-1)$$

انرژی کل در تقریب بورن-اپنهایمر با جمع زدن انرژی دافعه هسته ای با انرژی الکترونی به دست می آید:

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (14-1)$$

که انرژی دافعه هسته ای به وسیله رابطه زیر به دست می آید:

$$E_n = \sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (15-1)$$

۳-۱ تئوری میدان خود سازگار هارتری-فاک^۱ (روش HF)

هامیلتونین الکترونی شامل سه عبارت می باشد که دو عبارت آن در یک زمان بر روی یک الکترون عمل می کنند، انرژی جنبشی و جاذبه هسته-الکترون و عبارت سوم که دافعه جفت الکترون ها را تفسیر می کند. این عبارت اخیر، به مختصات دو الکترون در یک زمان یکسان بستگی دارد و تنها در سیستم های خیلی کوچک قابل حل می باشد [۳].

¹ . Hartree- Fock Self- Consistent Field Theory

$$\hat{H}^1 = \sum_i^n \hat{H}_i^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_A - r_i} \quad (16-1)$$

$$\hat{H}^2 = \sum_{i<j}^n \hat{H}_{ij}^2 = \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (17-1)$$

برای اجتناب از این مشکل، تقریب ذره مستقل معرفی شده است. برهمکنش هر الکترون با سایر الکترونها به صورت یک میانگین تعریف می شود.

$$\hat{H}^2 = \sum_{i<j}^n \hat{H}_{ij}^2 = \sum_i^n \hat{V}_i^{av} \quad (18-1)$$

سپس معادله شرودینگر که در ابتدا به مختصات (مختصات فضایی و اسپینی) تمام الکترونها بستگی داشت، به این سری از معادلات زیر تقلیل یافته است:

$$\sum_{i=1}^n (\hat{H}_i^1 + \hat{V}_i^{av}) \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = E \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (19-1)$$

$$(\hat{H}_i^1 + \hat{V}_i^{av}) \phi_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = \hat{F}_i \phi_i(x_1) = \epsilon_i \phi_i(x_1)$$

توابع موج $\phi_i(x_i)$ ، اوربیتال های تک اسپین الکترونی^۱ نامیده شده اند. در عمل اوربیتال ها ارتقاء و بهبود یافتند تا یک راه حل یکسان و قابل اطمینان به دست آمد، که می تواند به عنوان راه حلی برای معادلات هارتری فاک شناخته شود:

$$(\hat{H}_i^1 + \hat{V}_i^{av}) \phi_i = \hat{F}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (20-1)$$

مقادیر ویژه ϵ_i به عنوان انرژی های اوربیتال تعریف شده اند. انرژی های اوربیتال یک تفسیر ساده فیزیکی دارد: آنها انرژی لازم را برای خروج الکترون از اوربیتال مولکولی تامین می کنند که به منفی پتانسیل یونیزاسیون، کمیت های قابل مشاهده آزمایش شده مرتبط می شوند (تئوری کوپمن^۲).

توابع موج بایستی نرمال شوند و قانون پائولی^۳ را تصدیق کنند. شرایط نرمال سازی تابع موج را به صورت معادله زیر تعریف می کند.

¹ . One electron spin orbitals
² . Koopman Theorem
³ . Pauli Roul

$$\int \psi^* \psi dx = 1 \quad (21-1)$$

و قاعده پائولی بیان می کند که زمانی که دو مختصات الکترونی با هم مبادله می شوند علامت تابع موج نیز بایستی تغییر کند.

$$\psi_n(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_m) = -\psi_n(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_m) \quad (22-1)$$

این گونه از توابع موج که قاعده پائولی را اثبات می کنند به طور معمول توسط رابطه زیر ارائه می شوند:

$$\psi_n = n^{-1/2} |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n| \quad (23-1)$$

برای نمونه‌های لایه بسته^۱ (تمام الکترونها جفت شده اند) تابع موج نامتقارن به وسیله یک دترمینان اسلیتر از اسپین اوربیتال‌ها ارائه می گردد و برای گونه‌های پیچیده تر (یک یا بیشتر لایه باز) تابع موج نامتقارن بایستی به صورت یک ترکیب خطی از دترمینان‌های اسلیتر بیان شود. یک خاصیت مهم روش هارتری فاک این است که حل آن قاعده تغییر^۲ را تصدیق و اثبات می کند که این قاعده بیان می کند که مقدار پیش بینی شده انرژی که با یک تابع موج ناکامل ارزیابی شده است، همیشه بزرگتر از انرژی واقعی می باشد.

$$E_{SCF} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_{exact} \quad (24-1)$$

در نتیجه کمترین میزان انرژی با بهترین تقریب تابع موج به دست می آید و مینیمم کردن انرژی، معادل با بهینه کردن تابع موج می باشد. انرژی‌های دترمینان‌های اسلیتر^۳ به دست آمده از محاسبات هارتری-فاک به وسیله انتگرال‌های یک و دو الکترونی بیان شده است. برای حالت پایه خواهیم داشت:

$$E = \sum_i^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (25-1)$$

که مجموع بر روی کل اسپین - اوربیتال‌های اشغال شده، انجام می پذیرد:

¹ . Closed Shell
² . Variation Principle
³ . Slater Determinant

$$\langle ij | kl \rangle = \iint \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) dx_1 dx_2 \quad (26-1)$$

$$h_{ii} = \langle i | h | i \rangle = \int \varphi_i^*(x_1) \hat{h}(1) \varphi_i(x_1) dx_1$$

انتگرال دو الکترونی $J_{ij} = \langle ij | ij \rangle$ که دافعه بین دو الکترون واقع در یک اوربیتال را تفسیر می کند، که انتگرال کولنی نامیده می شود و $k_{ij} = \langle ij | ji \rangle$ که تصویر کلاسیک آن به راحتی قابل تجسم نیست، انتگرال تبادل¹ نامیده می شود.

در بسیاری از موارد استفاده از این محدودیت که الکترونها با اسپین های مخالف جفت شده فضاهای یکسانی از اوربیتال را پر می کنند، کارساز می باشد. این امر به روش محدود شده هارتری-فاک (*RHF*) منجر می شود که با روش غیر محدود آن (*UHF*) در تضاد می باشد. انرژی کل برای یک حالت پایه لایه بسته (*RHF*) به وسیله معادله زیر بیان می شود:

$$E_{tot} = E_{nn} + 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (27-1)$$

که E_{nn} دافعه هسته - هسته می باشد. همچنین انرژی اوربیتال برای اوربیتال فضایی لایه بسته به صورت زیر می باشد:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \quad (28-1)$$

تئوری میدان خود سازگار هارتری-فاک به طور قابل ملاحظه ای در تعیین قوانین اولیه توابع موج الکترونی-مولکولی و خواص آنها موفق بوده است. به هر حال، وضعیت مهمی موجود است که فرضیه اصلی تئوری اوربیتال مولکولی، که تابع موج الکترونی می تواند به وسیله ضرب نا متقارن اوربیتال ها تخمین زده شود، برقرار نمی باشد. همچنین وضعیت های دیگری نیز وجود دارند که *SCF* یک تفسیر قابل قبول ارائه می دهد، اما نمی تواند با صحت و دقت انرژی ها را پیش بینی کند.

¹ . Exchange integral

۱-۴ محدودیتهای روش HF، همبستگی الکترونی

تئوری محدود شده میدان خود سازگار هارتری فاک چند عیب دارد [۳]. به عنوان مثال، چنانچه تفکیک ملکول H_2 را در نظر بگیریم:



اتم های هیدروژن مجزا را با استفاده از اوربیتال های پر شده دو الکترونی نمی توان تفسیر کرد، بنابراین H_2 به H^+ و H^- تجزیه می شود، که می توان آن را با اوربیتال پر شده دو الکترونی H^- تفسیر کرد. این مشکل در روش UHF رخ نمی دهد، اما عیب این روش این است که حالت های اسپین خالص را ارائه نمی دهد.

به طور کلی یک محدودیت دیگر روش هارتری-فاک این است که به علت استفاده از تقریب ذره مستقل از رابطه آنی و لحظه ای حرکات الکترونها چشم پوشی می شود، حتی در محدودیت هارتری-فاک اختلاف بین انرژی واقعی (به دست آمده توسط هامیلتونین) و انرژی HF به عنوان انرژی همبستگی شناخته می شود:

$$E_{correlation} = E_{exact} - E_{HF(limit)} < 0 \quad (۲۹-۱)$$

علیرغم اینکه E_{HF} در حدود ۹۹٪ از E_{exact} می باشد، اما این اختلاف از نظر شیمیایی دارای اهمیت می باشد. چندین روش وجود دارد که تلاش می کنند تا انرژی همبستگی را پس از محاسبات هارتری-فاک که روش های $post-HF$ نامیده می شوند، محاسبه کنند. برخی از روش های مهم عبارتند از:

• برهمکنش آرایشی^۱

• تئوری اختلال مولر-پلاست^۲

• SCF چند آرایشی^۳

• تئوری تابع چگالی^۴

^۱ . Configuration Interaction(CI)

^۲ . Møller-Plesset Perturbation Theory (MPn)

^۳ . Multi-Configuration SCF (CASSCF or MCSCF)

^۴ . Density Functional Theory (DFT)