



دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری نوآرایی بکمن  
و سرعت جابجایی شیمیایی هسته ها بعنوان معیاری از آروماتیسیت

نگارنده:

مریم درداب

استاد راهنما:

دکتر سیامک نوری زاده

استاد مشاور:

دکتر مهرداد بامداد

شهریور ماه ۸۸

# فهرست

صفحه

عنوان

## فصل اول

۱-۱	مقدمه‌ای برای مکانیک کوانتومی.....	۱
۲-۱	نظریه دوپرووی در مکانیک کوانتومی.....	۳
۳-۱	اصل عدم قطعیت هایزنبرگ.....	۴
۴-۱	معادله شرودینگر.....	۴
۵-۱	روش‌های تقریبی برای حل معادله شرودینگر.....	۶
۱-۵-۱	روش تغییر.....	۷
۲-۵-۱	روش اختلال.....	۸
۶-۱	شیمی محاسباتی.....	۹
۱-۶-۱	روش‌های نظری مکانیک مولکولی.....	۹
۲-۶-۱	روش‌های نظری ساختار الکترونی.....	۱۰
۱-۲-۶-۱	روش‌های نیمه تجربی.....	۱۰
۲-۲-۶-۱	روش‌های آغازین.....	۱۱
۱-۲-۲-۶-۱	روش هارتری-فاک ( $HF$ ).....	۱۱
۲-۲-۲-۶-۱	روش مولر-پلست ( $MP_n$ ).....	۱۳
۳-۲-۶-۱	روش‌های تابعیت چگالی ( $DFT$ ).....	۱۳
۱-۳-۲-۶-۱	تقریب $X\alpha$ .....	۱۵
۲-۳-۲-۶-۱	تقریب چگالی موضعی ( $LDA$ ).....	۱۵
۳-۳-۲-۶-۱	تقریب گرادیان تعمیم یافته.....	۱۷
۴-۳-۲-۶-۱	روش‌های هیبریدی.....	۱۸
۷-۱	شمای کلی $DFT$ .....	۱۹
۸-۱	مجموعه پایه.....	۱۹
۱-۸-۱	مجموعه پایه ظرفیتی شکافته.....	۲۲

۲۲	.....	۲-۸-۱) توابع پایه قطبیده
۲۳	.....	۳-۸-۱) توابع پایه نفوذی
۲۳	.....	۹-۱) نرم افزارهای شیمی کوانتومی
۲۴	.....	۱-۹-۱) نرم افزار Hyperchem
۲۴	.....	۲-۹-۱) نرم افزار Gaussian 98W
۲۶	.....	۳-۹-۱) نرم افزار Gaussveiw
۲۷	.....	۱۰-۱) نوآرایی بکمن
۳۰	.....	۱۱-۱) سختی و اصل ماکزیمم سختی
۳۲	.....	۱۲-۱) قطبش پذیری و اصل مینیمم قطبش پذیری
۳۳	.....	۱۳-۱) الکتروفیلیسیته و اصل مینیمم الکتروفیلیسیته
۳۴	.....	۱۴-۱) آروماتیسیته
۳۵	.....	۱-۱۴-۱) جابه‌جایی غیر وابسته هسته‌ها (NICS)
۳۶	.....	۲-۱۴-۱) بررسی خاصیت آروماتیسیته با استفاده از جاروب NICS

## فصل دوم / بخش اول

۳۹	.....	۱-۲) بررسی نوآرایی بکمن
۳۹	.....	۲-۲) معرفی مولکول‌های بررسی شده در نوآرایی بکمن
۴۳	.....	۳-۲) بهینه‌سازی مولکول‌ها
۴۳	.....	۴-۲) یافتن روش و مجموعه پایه مناسب
۴۷	.....	۵-۲) بررسی نوآرایی بکمن از طریق توصیف‌گرهای مختلف کوانتومی
۴۷	.....	۱-۵-۲) بررسی نوآرایی بکمن از طریق انرژی
۴۷	.....	۲-۵-۲) بررسی نوآرایی بکمن از طریق سختی
۴۸	.....	۳-۵-۲) بررسی نوآرایی بکمن از طریق قطبش پذیری
۴۹	.....	۴-۵-۲) بررسی نوآرایی بکمن از طریق الکتروفیلیسیته
۵۶	.....	۶-۲) بررسی محصولات نوآرایی بکمن
۵۶	.....	۱-۶-۲) بررسی محصولات نوآرایی بکمن از طریق انرژی
۵۶	.....	۲-۶-۲) بررسی محصولات نوآرایی بکمن از طریق سختی
۵۷	.....	۳-۶-۲) بررسی محصولات نوآرایی بکمن از طریق قطبش پذیری
۵۷	.....	۴-۶-۲) بررسی محصولات نوآرایی بکمن از طریق الکتروفیلیسیته
۶۰	.....	۷-۲) نتیجه‌گیری

**فصل دوم / بخش دوم**

۶۲ .....*NICS* بررسی خاصیت آروماتیسیته با استفاده از سرعت  
 ۶۲ .....*NICS* شرح روش محاسباتی سرعت  
 ۹۷ .....*NICS* تفکیک سهم الکترون‌های  $\pi$  و  $\sigma$  در اندیس  
 ۹۷ .....*NICS* معرفی معادله‌ای برای سهم‌های الکترونی در  
 ۱۴۴ .....*NICS* مقایسه سهم الکترون‌های  $\pi$  و  $\sigma$  در مولکول‌های مختلف  
 ۱۵۰ ..... نتیجه‌گیری

**منابع**

۱۵۲ ..... منابع

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱) مقدمه ای برای مکانیک کوانتومی

جی. رابرت. اوپنهایمر<sup>۱</sup> در کتاب علم و فرزانه‌گی در رابطه با سرگذشت کوانتوم چنین می‌گوید: "شاید هرگز تمامی تاریخ این حادثه روایت نشود". برای عرضه کردن آن هنری به آن اندازه توانا لازم است که برای روایت کردن سرگذشت اودیپوس<sup>۲</sup> یا کرامول<sup>۳</sup> ضرورت داشته است، ولی این حادثه در قلمروی چندان دور از تجربه‌های روزانه‌ی ما صورت پذیرفته است که کم‌تر احتمال آن می‌رود که شاعر یا مورخی از آن با خبر شود. این داستان، سرگذشت انقلابی پر تلاطم است؛ سرگذشت فروپاشی و انقراض فیزیکی از خود راضی است که سالیان دراز بر حوزه‌ای محدود فرمان رانده بود و سرگذشت دوران فطرتی است که نابودی‌اش را از پیش، تناقضات درونی‌اش رقم زده بودند، و سرانجام سرگذشت ظهور توفان آسای نظامی از هفت آب گذشته یعنی مکانیک کوانتومی است.

هر وقت علم در جایی به بن بست برخورد کرده و نتوانسته پدیده‌ها را با علمی که دارد توجیه کند علم کامل‌تر و دقیق‌تر شده است، مکانیک کوانتومی هم دقیقاً در زمانی که مکانیک کلاسیک نتوانست بعضی از پدیده‌های طبیعی را توجیه کند شکل گرفت و در واقع مکانیک را کامل‌تر و جامع‌تر کرد.

مکانیک کلاسیک در مورد چرایی و چگونگی حرکت اجسامی به جرم و حجمی که برای بشر قابل درک و مشاهده است، می‌پردازد. وقتی بشر به حدی از تکامل علمی رسید که به بررسی حرکت ذرات ریزی مثل الکترون، پروتون، فوتون و ... پرداخت به تناقضی فاحش بین تجربه و نظریه مکانیک کلاسیک برخورد و بر آن شد تا با اصلاح کردن و فرضیات مناسب در جنبه نظری

<sup>1</sup> J. Robert. Oppenheimer

<sup>2</sup> Oddipus

<sup>3</sup> Kromul

هم به نتایج تجربی دست پیدا کند تا بتواند به پیشگویی پدیده‌ها بپردازد. بر این اساس، مکانیک کوانتوم قدیم بیان شد که با پذیرفتن سینماتیک و اصلاح دینامیک مکانیک کلاسیک توانست برخی از پدیده‌ها مثل گسسته بودن طیف‌های تابشی اتم‌ها، اثر فوتوالکتریک، اثر کامپتون و توجیه تابش بر جسم سیاه بپردازد. ولی این نظریه ایرادهایی داشت و به همین دلیل عمر زیادی نداشت و جای خود را به مکانیک کوانتوم جدید داد. مکانیک کوانتومی شاخه‌ای بنیادی از فیزیک نظری است که در مقیاس اتمی و زیراتمی به جای مکانیک کلاسیک و الکترومغناطیس کلاسیک به کار می‌رود. مکانیک کوانتومی بنیادی‌تر از مکانیک نیوتنی و الکترومغناطیس کلاسیک است، زیرا در مقیاس‌های اتمی و زیراتمی که این نظریه‌ها با شکست مواجه می‌شوند، می‌تواند با دقت زیادی بسیاری از پدیده‌ها را توصیف کند. مکانیک کوانتومی به همراه نسبیت عام پایه‌های فیزیک جدید را تشکیل می‌دهند.

واژه کوانتوم (به معنی «بسته» یا «دانه») در مکانیک کوانتومی از اینجا می‌آید که این نظریه به بعضی از کمیت‌های فیزیکی (مانند انرژی یک اتم در حال سکون) مقدارهای گسسته‌ای نسبت می‌دهد. بسیاری از شاخه‌های دیگر فیزیک و شیمی از مکانیک کوانتومی به عنوان چهارچوب خود استفاده می‌کنند؛ مانند فیزیک ماده چگال، فیزیک حالت جامد، فیزیک اتمی، فیزیک مولکولی، شیمی محاسباتی، شیمی کوانتومی، فیزیک ذرات بنیادی، و فیزیک هسته‌ای. پایه‌های مکانیک کوانتومی در نیمه اول قرن بیستم به وسیله هاینبرگ<sup>۱</sup>، ماکس پلانک<sup>۲</sup>، دوبروی<sup>۳</sup>، نیلس بور<sup>۴</sup>، شرودینگر<sup>۱</sup>، ماکس بورن<sup>۲</sup>، دیراک<sup>۳</sup>، پاولی<sup>۴</sup> و دیگران ساخته شد. بعضی از جنبه‌های بنیادی این نظریه هنوز هم در حال پیشرفت است.

---

<sup>1</sup> Heisenberg  
<sup>2</sup> Max Planck  
<sup>3</sup> De Broglie  
<sup>4</sup> N.Bohr

همانطور که میدانیم در توجیه پدیده فوتوالکتریک انیشتن با در نظر گرفتن نور بصورت بسته‌های انرژی یا ذراتی بنام فوتون توانست جایزه نوبل را دریافت کند. در واقع نور خاصیت دوگانه‌ای دارد، در برخی از آزمایشات مثل دوشکاف یانگ فقط با در نظر گرفتن حالت موجی نور مطابقت دارد و با ذره‌ای بودن نور در تناقض است و در برخی دیگر از پدیده‌ها مثل فوتوالکتریک نور باید ذره‌ای در نظر گرفته شود تا این پدیده توجیه شود و با موجی بودن نور در تناقض است. نور واقعا موج الکترومغناطیس است یا ذره؟ مکانیک کوانتوم جواب این سوال را به خوبی می‌دهد. در واقع بین این دو خاصیت یک ارتباطی برقرار می‌کند و بیان می‌کند که نور به هیچ وجه نه موج کلاسیک است و نه ذره کلاسیک.

## ۱-۲) نظریه دوبروی در مکانیک کوانتومی

قدم مهم در روشن شدن تناقضات بین مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی توسط دوبروی فیزیکدان فرانسوی برداشته شد. ایشان کسی بود که این تفکر را که نه تنها فوتون‌ها بلکه تمام ذرات دارای خواص موجی هستند، پیشنهاد و اثبات کرد. این خواص با قوانین کلاسیکی قابل بیان نیستند، ولی نقش مهمی در پدیده‌های اتمی بازی می‌کنند. معلوم شده است که کوانتوم تابش الکترومغناطیسی، یعنی فوتون‌ها، با اندازه حرکت آنها یعنی  $P = E/c$  مشخص می‌شوند. در ضمن موج نوری با فرکانس  $\nu$  دارای طول موج  $\lambda = \nu/c$  است. با حذف فرکانس از این رابطه‌ها، رابطه بین طول موج و اندازه حرکت فوتون به دست می‌آید  $\lambda = h/P$ .

در صورتی که خواص فوتون‌ها و سایر ذرات همان‌گونه که با فرضیه دوگانگی موج و ذره پیش-بینی شد، واقعاً نظیر هم باشند، این رابطه باید برای هر ذره کاربرد داشته باشد. به این طریق،

<sup>1</sup> Schrödinger

<sup>2</sup> Max Born

<sup>3</sup> Dirac

<sup>4</sup> Pauli



فرمول طول موج دوبروی بدست آمد. طول موج دوبروی به ذره‌ای با اندازه حرکت  $P$  برای بیان خواص موجی آن نسبت داده می‌شود. اگر سرعت ذره ای با جرم سکون  $m$  در مقایسه با سرعت نور کم باشد، فرمول طول موج دوبروی را می‌توان به صورت معادله (۱-۱) نوشت:

$$\lambda = h/mv \quad (1-1)$$

### (۳-۱) اصل عدم قطعیت<sup>۱</sup> هایزنبرگ

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ (۱۹۲۶) بیان می‌دارد که تعیین دقیق مکان و اندازه حرکت جسمی به کوچکی الکترون ناممکن است. هرچه تلاش کنیم که یکی از این کمیت‌ها را دقیقتر تعیین کنیم، از دقت کمیت دیگر، نامطمئن‌تر هستیم. از این رو، این دو نوع عدم قطعیت با هم مرتبطند. به گفته هایزنبرگ، حاصلضرب عدم قطعیت در موقعیت یک شیء  $(\Delta x)$  و عدم قطعیت در اندازه حرکت آن  $(\Delta mv)$  برابر یا بزرگ‌تر از حاصل بخش ثابت پلانک،  $h$  و  $2\pi$  است:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \hbar \quad (2-1)$$

عدم قطعیت در اندازه گیری، برای اشیایی به کوچکی الکترون بسیار مهم است، در حالی که برای اشیا با اندازه معمولی بی‌اهمیت است [۱-۲].

### (۴-۱) معادله شرودینگر

از مکانیک کلاسیک می‌دانیم که در بررسی حرکت ذره ابتدا معادله حرکت آن ذره را پیدا می‌کنند و بر اساس آن در مورد چگونگی حرکت بحث می‌کنند. در حالت کلاسیک، بطور کلی این معادله با استفاده از لاگرانژین مربوط به حرکت ذره حاصل می‌گردد. همچنین می‌دانیم که در

<sup>1</sup> Uncertainty principle

مکانیک کوانتومی، بر اساس نظریه دوپرووی در مورد ذرات دو دیدگاه موجی و ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود و اصل مکملی نور مانع از این می‌شود که این دو تصویر را به صورت همزمان بکار ببریم. ولی برای توصیف کامل حرکت، هر دو دیدگاه باید در نظر گرفته شوند. بر این اساس معادله‌ای که به حرکت این ذرات کوانتومی حاکم است، معادله شرودینگر نامیده می‌شود.

برای توصیف حالت یک سیستم در مکانیک کوانتومی، وجود تابعی از مختصات به نام تابع موج یا تابع حالت  $\Psi$  پذیرفته شده است. از آنجا که عموماً حالت سیستم با زمان تغییر می‌کند،  $\Psi$  تابعی از زمان نیز هست. برای یک سیستم تک‌ذره‌ای - یک‌بعدی داریم:

$$\Psi = \Psi(x, t) \quad (3-1)$$

تابع موج تمام اطلاعات ممکن درباره‌ی یک سیستم را داراست. بنابراین، به جای صحبت کردن از "حالتی که با تابع موج  $\Psi$  توصیف می‌شود" گفته می‌شود "حالت  $\Psi$ ". قانون دوم نیوتون می‌گوید که چگونه حالت بعدی (یا حالت آینده) یک سیستم مکانیک کلاسیکی را با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن پیدا کرد. برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، به معادله‌ای نیاز است که بگوید چگونه تابع موج با زمان مکان تغییر می‌کند. برای یک سیستم تک‌ذره‌ای - یک‌بعدی این معادله به صورت رابطه (۴-۱) بیان می‌شود.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (4-1)$$

مفهوم تابع موج و معادله‌ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد در سال ۱۹۲۶ میلادی توسط اروین شرودینگر فیزیکدان اطریشی (۱۸۷۷-۱۹۶۱) ارائه شد. در این معادله که معادله وابسته به زمان شرودینگر (یا معادله موجی شرودینگر) نامیده می‌شود،  $i = \sqrt{-1}$ ،  $m$  جرم ذره و

$V(x,t)$  تابع انرژی پتانسیل سیستم است.

معادله وابسته به زمان شرودینگر شامل مشتق اول تابع موج نسبت به زمان است، اگر تابع موج سیستم را در زمان  $t_0$  بدانیم، در آن صورت با استفاده از این معادله می‌توان تابع موج (حالت) آینده سیستم را در هر زمانی محاسبه کرد.

معادله وابسته به زمان شرودینگر ظاهر پیچیده‌ای دارد. خوشبختانه، در بسیاری از کاربردهای مکانیک کوانتومی در شیمی از این معادله استفاده نمی‌شود، بجای آن، از معادله ساده‌تر مستقل از زمان شرودینگر استفاده می‌شود. برای یک سیستم تک ذره ای- یک بعدی معادله مستقل از زمان شرودینگر به صورت رابطه (۵-۱) می‌باشد:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (5-1)$$

که در آن  $E$  انرژی کل ذره است و انرژی پتانسیل  $V$  تابعی از زمان نیست بلکه تنها به مکان بستگی دارد. این موضوع در صورتی صحت دارد که روی سیستم نیروی خارجی وابسته به زمان اعمال نشود. اگر اپراتور هامیلتونی<sup>۱</sup> که انرژی کل سیستم را نشان می‌دهد با معادله (۶-۱) تعریف شود:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (6-1)$$

پس معادله مستقل از زمان شرودینگر شکل ساده معادله (۷-۱) را می‌گیرد.

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

### ۵-۱) روش‌های تقریبی برای حل معادله شرودینگر

معادله شرودینگر فقط برای سیستم‌هایی مانند ذره در جعبه، نوسانگر هماهنگ، چرخنده صلب، اتم هیدروژن و سیستم‌های ساده به طور دقیق قابل حل است. به هر حال این معادله برای

<sup>۱</sup>Hamiltonian Operator

اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها به علت وجود جملات دافعه بین الکترونی در هامیلتونی، در هیچ‌گونه دستگاه مختصاتی جدایی پذیر نیست و حل دقیق معادله شرودینگر را غیر ممکن می‌کند. بنابراین می‌بایست از روشهای تقریبی کمک گرفت. از متداولترین روش‌های تقریبی روش تغییر<sup>۱</sup> و روش اختلال<sup>۲</sup> می‌باشد.

### ۱-۵-۱) روش تغییر

متداولترین روش تقریبی روش تغییر است. از فرض مکانیک کوانتومی، می‌توان قضیه تغییر را استنتاج کرد. فرض کنید  $\hat{H}$  اپراتور هامیلتونی مستقل از زمان برای یک سیستم مکانیک کوانتومی باشد. اگر  $\Phi$  هر تابع نرمال و خوش رفتاری<sup>۳</sup> از مختصات ذرات سیستم باشد، آنگاه:

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau \geq E_{gs} \quad (۸-۱)$$

که در آن  $E_{gs}$  انرژی واقعی حالت پایه سیستم است و انتگرال در تمام فضا است. در روش تغییر، تعداد زیادی توابع نرمال و خوش رفتار متفاوت، اختیار می‌شوند و برای هر یک از آنها انتگرال تغییر  $\int \Phi^* H \Phi d\tau$  محاسبه می‌شود. به موجب قضیه تغییر، تابعی که کمترین مقدار را برای  $\int \Phi^* H \Phi d\tau$  حاصل کند نزدیکترین تقریب به انرژی حالت پایه را نتیجه می‌دهد. این تابع را می‌توان به عنوان یک تقریب برای تابع موج حالت پایه به کار برد و می‌توان از آن برای محاسبه تقریب‌هایی از دیگر خواص مولکولی حالت پایه، علاوه بر انرژی، استفاده کرد. در این صورت:

$$\frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_{gs} \quad (۹-۱)$$

که دیگر لزومی برای نرمال بودن  $\Phi$  نیست، اما باید خوش رفتار باشد.

<sup>1</sup> Variation Method

<sup>2</sup> Perturbation Method

<sup>3</sup> Well-behaved

معمولاً، تابع دیگری که دارای یک یا چند پارامتر نامعین باشد اختیار می شود، و این پارامترها بهینه می شوند تا انتگرال تغییر مینیمم شود [۳].

### ۱-۵-۲) روش اختلال

فرض کنید که  $\hat{H}$  اپراتور هامیلتونی مستقل از زمان برای سیستمی باشد که حل معادله شرودینگر  $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$  برای آن مورد نظر است. در تقریب نظریه اختلال،  $\hat{H}$  به دو قسمت تقسیم می شود.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (10-1)$$

که در آن  $\hat{H}^0$  اپراتور هامیلتونی برای سیستمی است که معادله شرودینگر را برای آن می توان دقیقاً حل کرد و  $\hat{H}'$  جمله ای است که اثرات آن کوچک است. سیستم با هامیلتونی  $\hat{H}^0$  را سیستم مختل نشده،  $\hat{H}'$  را ترم اختلال، و سیستم با هامیلتونی  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$  را سیستم مختل شده می نامند. می توان نشان داد که انرژی  $E_n$  حالت  $n$  سیستم مختل شده را می توان مطابق معادله (۱۱-۱) نوشت:

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots \quad (11-1)$$

که در آن  $E_n^0$  انرژی حالت سیستم مختل نشده، و  $E_n^1, E_n^2, \dots$  را تصحیح مرتبه اول، مرتبه دوم، ... برای انرژی می نامند. اگر مسئله برای اختلال مناسب باشد، آنگاه کمیت های  $E_n^1, E_n^2, \dots$  با افزایش مرتبه تصحیح اختلال کاهش پیدا می کند.

برای پیدا کردن  $E_n^0$  معادله شرودینگر  $\hat{H}\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$  برای سیستم مختل نشده حل می شود. نظریه اختلال نشان می دهد که تصحیح مرتبه اول  $E_n^1$  در انرژی مطابق معادله (۱۲-۱) است:

$$E_n^1 = \int \Psi_n^{0*} \hat{H}' \Psi_n^0 \quad (12-1)$$

از آنجا  $\Psi_n^0$  معلوم است،  $E_n^1$  به سهولت محاسبه می شود [۳].

## ۱-۶) شیمی محاسباتی

شیمی کوانتومی، دانش کاربرد مکانیک کوانتومی در مسائل مربوط به شیمی است. شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسائل شیمی با کمک رایانه‌ها دارد. در این رشته از رایانه‌ها برای پیش‌بینی ساختار مولکولی، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در این رشته از نتایج شیمی محض که در قالب برنامه‌های موثر کامپیوتری درآمده‌اند، برای محاسبه ساختار و خواص مولکول‌ها و جامدات استفاده می‌شود. در حالی که نتایج آن معمولاً کامل‌کننده اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند اما در برخی موارد می‌تواند منجر به پیش‌بینی پدیده‌های مشاهده نشده شیمیایی شود. از این رشته به‌گسترده‌گی برای طراحی داروها و مواد نو استفاده می‌شود. محاسبات شیمی کوانتومی به‌طور کلی به دو شاخه اصلی روش‌های نظری مکانیک مولکولی<sup>۱</sup> و روش‌های نظری ساختار الکترونی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شود.

### ۱-۶-۱) روش‌های نظری مکانیک مولکولی

روش مکانیک مولکولی یک روش تجربی است که به آن میدان نیروی تجربی<sup>۳</sup> هم می‌گویند. این روش کاری با تابع موج و یا هامیلتونی الکترونی ندارد، لذا اساساً یک روش مکانیک کوانتومی واقعی نیست. در عوض روش مذکور از الگوی یک مولکول که در آن اتم‌ها توسط پیوندها به همدیگر متصلند، شروع می‌شود. این روش چون نیازی به حل معادله شرودینگر ندارد سریع

<sup>1</sup> Molecular Mechanic Theory

<sup>2</sup> Electronic Structure Theory

<sup>3</sup> Force Field

انجام می شود، اما دقت خیلی بالایی ندارد. چند روش متداول مکانیک مولکولی از این قرارند: *MM1 MM2 MM3 MM4 MMFF .CFE .EFF .OPLS .SDFE .NEMO .PFF* و *TraPPE* و *TRIPOS* که هر کدام بیانگر یک میدان نیرو می باشد [۴].

### ۱-۶-۲) روش های نظری ساختار الکترونی

روش های ساختار الکترونی مستقیماً از قوانین مکانیک کوانتومی استفاده می کنند و اساس آنها بر معرفی هامیلتونی الکترونی برای مولکول ها و حل معادله شرودینگر با استفاده از تقریب های گوناگون ریاضی است که بر اساس نوع هامیلتونی و شیوه حل معادله به سه روش زیر تقسیم می شوند.

- نیمه تجربی<sup>۱</sup>
- آغازین<sup>۲</sup>
- تابعیت چگالی<sup>۳</sup>

### ۱-۶-۲-۱) روش های نیمه تجربی

در این روش عموماً از یک هامیلتونی ساده استفاده می شود که البته اپراتور هامیلتونی دقیق نیست و ضمناً در این نوع محاسبات، از داده های تجربی یا از پارامترهایی که می توانند برای هماهنگی با داده های تجربی تنظیم شوند، کمک می گیرند. و معادله شرودینگر به صورت تقریبی حل می شود. برای حل این معادله بخش هایی از داده ها تقریب زده می شوند و یا کاملاً حذف می گردند. محاسبات فقط شامل الکترون های لایه ظرفیت است و معمولاً از الکترون های داخلی

<sup>1</sup> Semiempirical Method

<sup>2</sup> Ab Initio Method

<sup>3</sup> Density Functional Theory

صرف نظر می‌شود. و از هیچ مجموعه پایه‌ای استفاده نمی‌شود [۴-۶]. چندین نظریه نیمه تجربی بهبود یافته توسعه پیدا کرده که از آنها می‌توان به روش های *MINDO*, *MNDO*, *CNDO* و *AM1*, *INDO*, *PM3* اشاره کرد [۴-۵].

### ۱-۲-۲-۶-۱) روشهای آغازین

در روش آغازین که روش کاملاً نظری است، هامیلتونی صحیح مولکولی را جهت محاسبات مکانیک کوانتومی به کار می‌برند. در محاسبات این روش که تمام الکترون‌های اتم‌های تشکیل دهنده مولکول در محاسبات شرکت دارند، سعی می‌شود تا بدون استفاده از داده‌های تجربی جوابی را به دست آورند. این روش یک روش محاسباتی تقریبی مکانیک کوانتومی است که از دو تقریب اصلی تغییر و اختلال برای حل معادله شرودینگر استفاده می‌نماید.

روش های آغازین متداول عبارتند از:

الف) روش هارتری-فاک<sup>۱</sup> (*HF*) که از تقریب تغییر استفاده می‌شود.

ب) روش مولر-پلست<sup>۲</sup> (*MP<sub>n</sub>*) که از تقریب اختلال برای پیدا کردن تابع موج و انرژی سود می‌جویند.

### ۱-۲-۲-۶-۱) روش هارتری-فاک (*HF*)

یکی از متداولترین نوع محاسبات آغازین روش‌های هارتری-فاک (*HF*) نام دارد که در این روش اولین تقریب به کار گرفته شده تقریب میدان مرکزی<sup>۳</sup> نام دارد. ایده‌ی اصلی هارتری بر این تقریب استوار است که در حالت پایه حرکت هر الکترون مستقل از سایر الکترون‌ها در یک میدان

<sup>1</sup> Hartree-Fock Method

<sup>2</sup> Moller-Plesset Theory

<sup>3</sup> Central Field Approximation



خارجی ناشی از هسته است و بر هم کنش بین تمام الکترون‌ها می‌تواند با یک میدان الکترواستاتیکی جانشین شود، به طوری که چگالی بار میانگین‌گیری روی تمام حالت‌های این الکترون‌ها است.

در این تقریب حالت هر الکترون با یک تابع مستقل  $\phi_i$  مشخص می‌شود که اوربیتال نامیده می‌شود. تابع موج کامل یک سیستم از الکترون‌ها با حاصل ضرب تمام این اوربیتال‌ها نشان داده می‌شود. معادله تک الکترونی برای اوربیتال  $\phi_i$  به صورت معادله (۱۳-۱) می‌باشد.

$$F_i \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (13-1)$$

که در آن:

$$F_i = \nabla^2 + V_c(r) + V_i(r) \quad (14-1)$$

در این جا،  $\nabla^2$ ، عملگر انرژی جنبشی،  $V_c(r)$ ، انرژی پتانسیل کولنی یک الکترون در نقطه‌ی  $r$  ناشی از بر هم کنش با هسته‌ها و بر هم کنش چگالی کل بار ناشی از الکترون‌های موجود در سیستم است. برای خنثی کردن خود-برهم کنش در  $V_c(r)$  نیاز به در نظر گرفتن انرژی  $V_i$  داریم که به صورت معادله (۱۵-۱) بیان می‌شود.

$$V_i(r) = n_i \int 2 \frac{\phi_i(r') \phi_i(r')}{[rr']} dr' \quad (15-1)$$

که در آن  $n_i$  تعداد الکترون‌ها در اوربیتال  $i$ ام می‌باشد. در این صورت پتانسیل کولنی به صورت معادله (۱۶-۱) بیان می‌شود.

$$V_c(r) = \frac{2z}{r} + \sum_j n_j \int 2 \frac{\phi_j(r') \phi_j(r')}{[rr']} dr' \quad (16-1)$$

بنابراین در یک سیستم شامل  $N$  الکترون، هر الکترون در میدان القایی هسته و  $N-1$  الکترون قرار می‌گیرد. معادلات هارتری تعیین تابعی انرژی را با استفاده از توابع  $\phi_i$  میسر می‌سازد و آن جواب خود-سازگار معادله‌ی (۱۳-۱) می‌باشند که باید کمینه شود [۷].

### ۱-۶-۲-۲-۲) روش مولر- پلست ( $MP_n$ )

روش دیگری که به منظور تصحیح روش هارتری- فاک به کار می‌رود روش مولر- پلست ( $MP_n$ ) می باشد [۵] که با استفاده از تئوری اختلال و تصحیحات انرژی محاسبات مربوط به همبستگی الکترونی اعمال می‌شود. اگر فقط تصحیح مرتبه اول انرژی، را در نظر بگیریم روش  $MP_1$  را خواهیم داشت. برای تصحیحات مرتبه بالاتر روشهای  $MP_2$ ,  $MP_3$ ,  $MP_4$  معرفی شده- اند [۳].

### ۱-۶-۲-۳) روش‌های تابعیت چگالی ( $DFT$ )

نظریه تابعیت چگالی ( $DFT$ ) یک روش مدرن تر و قوی تر از سایر روش‌ها برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها، سطوح و برهمکنش بین آن‌هاست [۷]. این نظریه در سال ۱۹۶۴ توسط هوهنبرگ<sup>۱</sup> و کوهن<sup>۲</sup> بیان شد. هوهنبرگ و کوهن با دو قضیه‌ای که ارائه کردند این نظریه را بنا کردند. نظریه تابعیت چگالی در واقع روشی برای پیدا کردن تابع موج حالت پایه یک سیستم چند الکترونی است. طبق این نظریه تمام ویژگی‌های حالت پایه سیستم با چگالی حالت پایه مشخص می‌شود. در  $DFT$  چگالی کلی الکترونی از برهمکنش چگالی‌های تک الکترونی حاصل می‌شود که این چگالی‌ها از توابع موج تک الکترونی بدست می‌آیند. این تابع موج تک الکترونی شبیه به روش هارتری- فاک هستند. مزیت‌های این روش نسبت به سایر روش‌ها عبارتند از:

الف- در  $DFT$  همه چیز به چگالی الکترونی  $\rho(r)$  بستگی دارد که این چگالی الکترونی فقط به سه متغیر وابسته است. در حالی که در روشهای دیگر مثلا روشهای هارتری- فاک تابع موج  $\Psi$  تابعی از  $3n$  متغیر است. بنابراین حجم محاسبات در مقایسه با سایر روش‌ها کاهش می‌یابد.

<sup>1</sup> Hohenberg

<sup>2</sup> Kohen

ب- مورد دیگر این است که در عمل  $DFT$  تمام اندرکنش‌های الکترونی را شامل می‌شود در صورتی که روشهای هارتری-فاک این طور نیست.

ج- چگالی الکترون مشاهده پذیر است در صورتی که تابع موج  $\Psi$  این طور نیست.

د-  $DFT$  می‌تواند برای سیستم‌های خیلی بزرگ به کار رود در صورتی که روش هارتری-فاک برای سیستم‌های کوچک کاربرد دارد [۸].

در معادله کوهن-شام<sup>۱</sup>، معادله (۱۷-۱)، تنها پارامتر نامشخص در محاسبه تابعیت دانسیته، انرژی وابستگی-جایگزینی  $E_{xc}$ <sup>۲</sup> می‌باشد.

$$E_{xc} = T - T_s + V_{ee} - U \quad (17-1)$$

که در این رابطه:  $T$ ، انرژی جنبشی برهمکنشی<sup>۳</sup> و  $T_s$ ، انرژی غیر برهمکنشی و  $V_{ee}$ <sup>۴</sup>، دافعه کولنی و  $U$  برابر است با:

$$U = \int d^3r \int d^3r' n(r)\rho(r')/2|r-r'| \quad (18-1)$$

که انرژی کولنی کلاسیکی<sup>۵</sup> می‌باشد و در ارتباط با دانسیته  $\rho(r)$  است. به طور کلی در این روش انرژی یک سیستم را تابعی از دانسیته فرض کرده و با این فرض محاسبات کوانتوم مکانیکی مختلفی را انجام می‌دهند [۹].

دقت در پیش‌بینی انرژی حالت پایه و توزیع‌های چگالی بستگی به انتخاب تقریب‌های متفاوت

برای  $E_{xc}$  دارد که چند نمونه از این تقریب‌ها در ادامه بحث شده‌اند.

<sup>1</sup> Kohn-Sham

<sup>2</sup> Exchange-Correlation Energy

<sup>3</sup> Interacting Kinetic Energy

<sup>4</sup> Non-Interacting Kinetic Energy

<sup>5</sup> Classical Coulomb Energy

### ۱-۶-۲-۳-۱) تقریب $X\alpha$

ساده‌ترین نوع تقریب روش  $X\alpha$  است که قبل از سال ۱۹۶۴ که هوهنبرگ نظریه‌اش را ارائه کرد توسط اسلیتر<sup>۱</sup> معرفی شد. در این نوع محاسبات در اطراف هر اتم یک فضای کروی و حول کل مولکول نیز یک کره بزرگ‌تر فرض می‌شود تا بدین ترتیب فضای مولکولی به چندین ناحیه پیوسته تقسیم شود. سپس با محاسبه پتانسیل مبادله الکترونی و با صرف نظر کردن از اثرات همبستگی الکترونی و با استفاده از روش‌های آنالیز عددی برای هر کدام از نواحی ذکر شده، انرژی اوربیتال محاسبه می‌شود. دقت این روش در حد دقت محاسبات  $HF$  است. شرایط اعمالی در مرزهای بین این نواحی این است که تابع موج پیوسته بوده و دارای مشتقات پیوسته باشند [۷].

### ۱-۶-۲-۳-۲) تقریب چگالی موضعی ( $LDA$ )<sup>۲</sup>

تقریب چگالی موضعی یک تقریب بسیار ساده و موفق جهت یافتن پتانسیل تبادلی-همبستگی می‌باشد که به وسیله کوهن و شم در سال ۱۹۶۵ بیان شد. از آنجا که پتانسیل تبادلی-همبستگی، مشتق انرژی تبادلی-همبستگی می‌باشد و این انرژی نیز تابع چگالی الکترونی است، پس می‌توانیم نتیجه بگیریم که پتانسیل تبادلی-همبستگی نیز به چگالی الکترونی بستگی دارد. برای سیستم‌های غیرهمگن مقدار پتانسیل تبادلی-همبستگی در یک نقطه خاص نه تنها به مقدار چگالی در آن نقطه، بلکه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است و می‌توان پتانسیل تبادلی-همبستگی را به صورت بسط بر روی مشتقات چگالی نوشت [۱۰].

$$V_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla(\nabla\rho(\vec{r})), \dots] \quad (1-19)$$

وارد شدن گرادیان چگالی در محاسبات، حل معادلات را مشکل می‌کند. از این رو بهترین راه جهت محاسبه‌ی انرژی تبادلی-همبستگی این است که تابعیت چگالی یک نقطه را در نظر گرفته و از

<sup>1</sup> Slater

<sup>2</sup> Local Density Approximation