

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

بررسی سطح انرژی پتانسیل MP2/aug-cc-pVTZ سامانه CO-CO با محاسبه

ضریب دوم ویریا ل گاز CO

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا نوربالا

استاد مشاور:

دکتر منصور نمازیان

پژوهش و نگارش:

مرضیه زهرایی

مهرماه ۸۹

تقدیم به:

## ساحت شریف حضرت رضا (ع)

تشکر:

حمد و سپاس پروردگار مهربان را که توفیق کسب دانش را به من عطا فرمود. یگانه معبود من، سایه مهرت همواره بر سرم بوده و توجه خاص تو مایه ترقی و پیشرفت من در تمامی مراحل زندگی بوده است.

اینک که توفیق تهیه این مجموعه ناچیز را یافته‌ام مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به تمام عزیزانی که در این مدت از محضرشان کسب فیض نموده‌ام ابراز می‌دارم. صمیمانه‌ترین سپاس و تشکر را به استاد راهنمای بزرگواریم جناب آقای دکتر نوربالا که بدون سعه صدر، دلسوزی‌های بی‌دریغ و راهنمایی‌های سودمند ایشان انجام این تحقیق غیر ممکن می‌نمود تقدیم می‌دارم.

سپاس و قدر دانی از جناب آقای دکتر نمازیان، استاد مشاور گرانقدرم و آقایان دکتر کمالوند و دکتر انصاری پور که داوری این تحقیق را بر عهده داشتند. سپاس از نور چشمانم پدر و مادر دلسوز و مهربانم که دعای خیرشان همواره بدرقه راهم بوده. و آرامش روحی و آسایش فکری‌ام را مرهون الطاف بی‌کرانشان هستم. سپاس از همسر مهربانم، مهدی که در تمام این مدت یاور و تکیه‌گام بود و محبت هایش هرگز فراموشم نخواهد شد.

سپاس از یاران همیشگی، برادرم، محمود و خواهرانم مریم و راضیه به خاطر همراهی بی‌دریغشان.

و سپاس از سرکار خانم قاسمی، سرپرست محترم بخش شیمی و سایر همکاران شرکت ذوب آهن اصفهان که با همیاری و مهربانی پیمودن مسیر را برایم هموار نمودند.

## چکیده:

در این تحقیق ضریب دوم ویریا برای گاز مونواکسید کربن از روش MP2/aug-cc-pVTZ در دامنه دمایی ۱۰۰ تا ۶۰۰ کلوین با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده و تصحیح‌نشده محاسبه شده است.

همچنین به منظور بررسی تاثیر فاکتور بولتزمن بر روی مقادیر ضریب دوم ویریا، محاسبات با در نظر گرفتن این فاکتور با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده و تصحیح‌نشده انجام گرفت. در بخش بعدی پایداری مکانیک کوانتومی سامانه CO-CO مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور، مقادیر فرکانس‌های شیوه‌های ارتعاشی سامانه CO-CO در موقعیت‌های تعادلی قعر چاه پتانسیل با استفاده از سطح نظری MP2 و مجموعه پایه aug-CC-pVTZ محاسبه گردید. هدف از اجرای این پروژه محاسبه مقادیر ضریب دوم ویریا، مقایسه با مقادیر تجربی و ارزیابی پتانسیل‌های بین مولکولی سامانه CO-CO با روش‌های شیمی محاسباتی است.

## فهرست مطالب

- ۱ فصل اول: مروری بر مباحث نظری..... ۱
- ۲ (۱-۱) مقدمه..... ۲
- ۳ (۲-۱) روش‌های شیمی محاسباتی..... ۳
- ۳ (۱-۲-۱) روش میدان نیرو..... ۳
- ۵ (۲-۲-۱) روش ساختار الکترونی..... ۵
- ۵ (۱-۲-۲-۱) روش‌های نیمه تجربی..... ۵
- ۶ (۲-۲-۲-۱) روش‌های از اساس..... ۶
- ۷ (۳-۲-۱) نظریه میدان خود سازگار..... ۷
- ۸ (۴-۲-۱) محاسبات هارتری-فاک محدودشده و محدودنشده..... ۸
- ۹ (۵-۲-۱) روش‌های هم‌بستگی الکترونی..... ۹
- ۱۰ (۶-۲-۱) نظریه تابعیت چگالی..... ۱۰
- ۱۳ (۷-۲-۱) روش‌های نسبیتی..... ۱۳
- ۱۴ (۳-۱) مجموعه پایه..... ۱۴
- ۱۶ (۱-۳-۱) مجموعه‌های پایه حداقل..... ۱۶
- ۱۷ (۲-۳-۱) مجموعه‌های پایه ظرفیتی شکافته..... ۱۷
- ۱۸ (۳-۳-۱) مجموعه‌های پایه قطبیده..... ۱۸
- ۱۹ (۴-۳-۱) توابع نفوذی..... ۱۹
- ۱۹ (۵-۳-۱) مجموعه‌های هم‌بستگی - سازگار..... ۱۹
- ۲۱ (۶-۳-۱) خطای قطع مجموعه پایه..... ۲۱
- ۲۱ (۷-۳-۱) خطای برهم‌نهی مجموعه پایه..... ۲۱
- ۲۳ (۴-۱) نیروهای بین ملکولی و انرژی پتانسیل بین ملکولی..... ۲۳
- ۲۴ (۱-۴-۱) پتانسیل برهم‌کنش برد کوتاه..... ۲۴
- ۲۵ (۲-۴-۱) سهم الکترواستاتیک..... ۲۵
- ۲۵ (۳-۴-۱) سهم القایی..... ۲۵

۲۶	..... سهم پاشندگی (۵-۴-۱)
۲۶	..... ضریب دوم ویریا (۵-۱)
۲۸	..... استخراج معادله حالت ویریا با استفاده از مکانیک آماری (۱-۵-۱)
۳۲	..... حد کلاسیکی ضرایب ویریا (۲-۵-۱)
۳۴	..... توابع انرژی پتانسیل (۶-۱)
۳۵	..... پتانسیل کره سخت (۱-۶-۱)
۳۶	..... پتانسیل کره نرم (۲-۶-۱)
۳۶	..... پتانسیل چاه مربعی (۳-۶-۱)
۳۷	..... پتانسیل چاه مثلثی (۴-۶-۱)
۳۹	..... پتانسیل ساترلند (۵-۶-۱)
۳۹	..... پتانسیل چاه دوزنقه‌ای (۶-۶-۱)
۴۰	..... پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند (۷-۶-۱)
۴۰	..... پتانسیل لنارد-جونز (۸-۶-۱)
۴۴	..... کربن مونوکسید و خواص آن (۷-۱)
۴۵	..... تاریخچه (۱-۷-۱)
۴۵	..... روش‌های تهیه (۲-۷-۱)
۴۵	..... مصارف صنعتی (۳-۷-۱)

فصل دوم: محاسبه ضریب دوم ویریا گاز مونوکسید کربن با سطح نظری MP2 و

۴۷	..... مجموعه پایه Aug-cc-pVTZ
۴۸	..... مقدمه (۱-۲)
۵۱	..... زمینه تاریخی محاسبات ضریب دوم ویریا (۲-۲)
۶۷	..... بحث و نتیجه‌گیری (۳-۲)
۶۸	..... فصل سوم: بررسی بسامدهای ارتعاشی
۶۹	..... تجزیه و تحلیل بسامدهای ارتعاشی (۱-۳)
۷۲	..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): نمایش روش محاسبات کوانتومی..... ۸
- شکل (۲-۱): مجموعه پایه بهبودیافته ظرفیتی شکافته..... ۱۸
- شکل (۳-۱): مجموعه پایه بهبودیافته قطبیده..... ۱۹
- شکل (۴-۱): (الف) پتانسیل بر هم کنش دو اتم. (ب) تابع  $f$ -مایر آن بر حسب فاصله دو اتم..... ۳۴
- شکل (۵-۱): بر هم کنش بین دو ملکول بر اساس مدل‌های مختلف..... ۳۸
- شکل (۶-۱): ضریب دوم ویريال محاسبه شده با استفاده از چند مدل پتانسیل برای آرگون..... ۴۳
- شکل (۱-۲): نمایش هندسهٔ عمومی سامانه CO-CO مورد مطالعه..... ۵۳
- شکل (۲-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $0^\circ$ ..... ۵۳
- شکل (۳-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $30^\circ$ ..... ۵۴
- شکل (۴-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $30^\circ$ ..... ۶۰
- شکل (۵-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $60^\circ$ ..... ۶۱
- شکل (۶-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $60^\circ$ ..... ۶۲
- شکل (۷-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $90^\circ$ ..... ۶۳
- شکل (۸-۲): ضریب دوم ویريال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $90^\circ$ ..... ۶۴

- شکل (۲-۹): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه  $\theta$  برابر  $120^\circ$  ..... ۶۵
- شکل (۲-۱۰): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه  $\theta$  برابر  $120^\circ$  ..... ۶۱
- شکل (۲-۱۱): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده برای زاویه  $\theta$  برابر  $150^\circ$  ..... ۶۲
- شکل (۲-۱۲): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده برای زاویه  $\theta$  برابر  $150^\circ$  ..... ۶۸
- شکل (۲-۱۳): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما برای زاویه  $\theta$  برابر  $180^\circ$  ..... ۶۴
- شکل (۲-۱۴): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده و تصحیح‌نشده در زوایای  $\theta$  و  $\phi$  میانگین‌گیری شده ..... ۷۰
- شکل (۲-۱۵): ضریب دوم ویریال گاز CO به عنوان تابعی از دما با احتساب وزن آماری ..... ۷۱

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): پارامترهای پتانسیل چاه مربعی (sw) و پتانسیل لنارد-جونز (LJ) ..... ۴۲
- جدول (۲-۱): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO بر حسب  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده و تصحیح‌شده در دامنه‌ی دمایی 100 تا 600 کلوین برای زاویه‌ی  $\theta$  برابر  $0^\circ$  ..... ۵۳
- جدول (۲-۲): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده. در دمایی 100 تا 600 کلوین و  $\theta$  برابر  $30^\circ$  ..... ۵۴
- جدول (۲-۳): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر 30 ..... ۵۵
- جدول (۲-۴): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $60^\circ$  ..... ۵۶
- جدول (۲-۵): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $60^\circ$  ..... ۵۷
- جدول (۲-۶): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $90^\circ$  ..... ۵۸
- جدول (۲-۷): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $90^\circ$  ..... ۵۹
- جدول (۲-۸): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $120^\circ$  ..... ۶۰
- جدول (۲-۹): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $120^\circ$  ..... ۶۱
- جدول (۲-۱۰): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌شده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $150^\circ$  ..... ۶۲
- جدول (۲-۱۱): ضریب دوم ویریا ل مولکول CO با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده. در دمایی 100 تا 600 درجه کلوین و  $\theta$  برابر  $150^\circ$  ..... ۶۳

- جدول (۲-۱۲): ضریب دوم ویریال مولکول CO بر حسب  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده و تصحیح‌شده در دامنه‌ی دمایی 100 تا 600 کلوین برای زاویه  $\theta$  برابر  $0^\circ$  ..... ۶۴
- جدول (۲-۱۳): ضریب دوم ویریال مولکول CO بر حسب  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده و تصحیح‌شده در دامنه‌ی دمایی 100 تا 600 کلوین ..... ۶۵
- جدول (۲-۱۴): ضریب دوم ویریال مولکول CO بر حسب  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  با استفاده از پتانسیل‌های تصحیح‌نشده و تصحیح‌شده در دامنه‌ی دمایی 100 تا 600 کلوین با احتساب وزن آماری ..... ۶۶
- جدول (۳-۱): مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  برای زاویه  $\theta$  برابر  $30^\circ$  بهینه‌شده CO-CO با استفاده از IPS‌های اصلاح‌شده ..... ۶۹
- جدول (۳-۲): مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  برای زاویه  $\theta$  برابر  $60^\circ$  برای سامانه بهینه‌شده CO-CO با استفاده از IPS‌های اصلاح‌شده ..... ۷۰
- جدول (۳-۳): مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  برای زاویه  $\theta$  برابر  $90^\circ$  برای سامانه بهینه‌شده CO-CO با استفاده از IPS‌های اصلاح‌شده ..... ۷۰
- جدول (۳-۴): مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  برای زاویه  $\theta$  برابر  $120^\circ$  برای سامانه بهینه‌شده CO-CO با استفاده از IPS‌های اصلاح‌شده ..... ۷۰
- جدول (۳-۵): مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  برای زاویه  $\theta$  برابر  $150^\circ$  برای سامانه بهینه‌شده CO-CO با استفاده از IPS‌های اصلاح‌شده ..... ۷۱

فصل اول:  
مروری بر مباحث نظری

شیمی شاخه‌ای از علم تجربی است که درباره شناخت خواص، ساختار و ارتباط بین خواص و قوانین مربوط به آنها بحث می‌کند. این علم با ترکیب، ساختار و نیروهایی که این ساختارها را بر پا نگه داشته سر و کار دارد [۱].

شیمی فیزیک، گرایشی از شیمی است که بر پایه فیزیک پیشرفته بنا نهاده شده است. اصولاً می‌توان تمام سیستم‌های شیمیایی را با استفاده از نظریه مکانیک کوانتومی شرح داد. این نظریه از لحاظ ریاضی پیچیده بوده و عمیقاً شهودی است. به هر حال در عمل و به طور واقعی تنها بررسی سامانه‌های ساده شیمیایی با مکانیک کوانتومی امکان‌پذیر است و در اکثر مواقع باید از تقریب استفاده کرد. بنابر این درک کامل مکانیک کوانتومی برای تمامی مباحث شیمی کاربرد ندارد. زیرا نتایج مهم این نظریه با استفاده از مفاهیم ساده‌تری قابل درک و به کارگیری می‌باشد. با اینکه در بسیاری موارد ممکن است مکانیک کوانتومی نادیده گرفته شود، اما از مفهوم اساسی آن یعنی کوانتومی کردن انرژی نمی‌توان صرف‌نظر کرد. شیمی‌دان‌ها برای بکارگیری کلیه روش‌های طیف‌نمایی به آثار و نتایج کوانتوم وابسته‌اند [۲].

اهداف شیمی نظری مطالعه و محاسبه خواص زیر است:

- یافتن آرایش هندسی هسته‌ها در حالت پایدار مولکول.

- محاسبه خواص مولکول‌ها (نظیر بارهای اتمی، ممان دو قطبی، قطبش‌پذیری، پوشیدگی‌ها

و ثابت‌های جفت‌شدگی (NMR).

- محاسبه انرژی‌های مربوط به آرایش‌های هندسی پایدار مولکول‌ها.

- تعیین مسیر و محاسبه سرعت تبدیل یک مولکول پایدار به مولکول پایدار دیگر.

- وابستگی زمانی ساختارهای مولکولی و خواص آنها.

امروزه در مطالعه خواص مولکولی و محاسبه کمیت‌های شیمیایی و فیزیکی مواد از رایانه‌ها

به عنوان ابزار آزمایشگاهی استفاده می‌شود.

یک رابطه متقابل بین شیمی محاسباتی و شیمی نظری وجود دارد و بسط نظریه‌ها باعث ایجاد زمینه‌های محاسباتی دیگری می‌شود. یکی از مسایل اصلی در شیمی محاسباتی، انتخاب روش مناسب نظری برای حل مسئله مورد نظر است.

اگر چه محاسبات مکانیک کوانتومی روی مولکول‌های مهم زیست‌شناختی، به دلیل اندازه بزرگ آنها فوق‌العاده دشوار است، اما زیست‌شیمی‌دان‌ها مطالعات مکانیک کوانتومی روی صورت‌بندی‌های مولکول‌های زیست‌شناختی، اتصال آنزیم-سوبسترا<sup>۱</sup> و حلال‌پوشی مولکول‌های زیست‌شناختی را شروع کرده‌اند [۳].

امروزه شرکت‌های متعددی، نرم‌افزارهایی برای انجام محاسبات شیمی کوانتومی مولکولی تولید کرده و به فروش می‌رسانند که به عنوان نمونه می‌توان به نرم‌افزارهای: گاوسین ۹۸، گاوسین ۲۰۰۳، گاوسین ۲۰۰۹، GAMESS، Torbomole، Molpro، Spartan و HyperChem اشاره کرد.

## ۱-۲) روش‌های شیمی محاسباتی

روش‌های شیمی محاسباتی به پنج دسته عمده تقسیم می‌شوند. روش‌های میدان نیرو، روش‌های ساختار الکترونی (شامل روش‌های نیمه‌تجربی و روش‌های از اساس)، روش‌های هم‌بستگی الکترونی، نظریه تابعیت چگالی و روش‌های نسبیتی. در زیر این روش‌ها به اختصار معرفی خواهند شد.

### ۱-۲-۱) روش میدان نیرو

در روش میدان نیرو<sup>۲</sup> (FF) که به روش مکانیک مولکولی<sup>۳</sup> (MM) نیز معروف است، انرژی الکترونی ( $E_e$ ) تابعی از موقعیت هسته‌ها و مولکول به مانند مدل گوی و میله در نظر گرفته می‌شود.

---

1. Substrate  
2. Force Field  
3. Molecular Mechanics

پارامترهایی که در تابع انرژی پتانسیل وارد می‌شوند، با یافته‌های آزمایشگاهی تطبیق داده شده‌اند. در مجموع برای حل معادله شرودینگر، جنبه‌های کوانتومی حرکت هسته‌ها حذف می‌شوند و حرکت هسته‌ها با مکانیک سیالات و بر اساس قانون دوم نیوتن توصیف می‌شود. اساس روش میدان نیرو این است که مولکول‌ها ترکیبی از واحدهای ساختمانی در نظر گرفته می‌شوند که در مولکول‌های مختلف یکسان هستند. برای مثال، همه پیوندهای C-H در مولکول‌های مختلف دارای طول موج‌های تعادلی مرجع و ضریب سختی<sup>۱</sup> یکسانی می‌باشند. محاسبات میدان نیرو قادر به پیش‌بینی انرژی‌ها و سد انرژی‌های تبدیل درونی<sup>۲</sup> هم‌صورت‌های<sup>۳</sup> مختلف است. گام‌های اصلی در محاسبات میدان نیرو یافتن انرژی کل E و کمینه کردن آن نسبت به فواصل بین اتمی است. انرژی کل یک سامانه مولکولی به صورت زیر بسط داده می‌شود.

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (1-1)$$

$E_{str}$  = انرژی مربوط به کشش پیوند بین دو اتم

$E_{bend}$  = انرژی مربوط به تغییر زاویه پیوندی

$E_{tors}$  = انرژی مربوط به چرخش حول یک پیوند

$E_{cross}$  = تاثیر جفت شدگی بین سه عبارت اول روی انرژی کل مولکول

$E_{el}$  و  $E_{vdw}$  = برهمکنش بین اتم‌هایی که مستقیماً با یکدیگر پیوند ندارند

انرژی‌های مختلف برحسب فواصل بین اتمی بسط داده می‌شوند و محاسبات در جهت کمینه

کردن انرژی کل معادله (1-1) بهترین مقادیر فاصله‌ها را می‌یابد [۳].

---

1. Force constant  
2. Interconversion  
3. conformer

## ۱-۲-۲) روش ساختار الکترونی

اگر سعی در تشریح توزیع الکترون‌ها داشته باشیم، ناچار به استفاده از مکانیک کوانتومی هستیم. الکترون‌ها بسیار ریزند و حرکت و توزیع آنها با مکانیک کلاسیک قابل توصیف نیست و بایستی معادله شرودینگر مستقل از زمان را حل کنیم که به صورت زیر است.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

اگر حل ما بدون استفاده از داده‌های آزمایشگاهی باشد روش را از اساس<sup>۱</sup> نامند. در غیر این صورت، آن را روش نیمه تجربی<sup>۲</sup> می‌نامند [۴].

## ۱-۲-۲-۱) روش‌های نیمه تجربی

دقت نتایج روش‌های نیمه تجربی با میزان کاهش انتگرال‌های دو الکترونی کاهش می‌یابد. این روش فقط به لایه ظرفیت اتم‌ها توجه می‌کند. نقش الکترون‌های مرکزی در بار هسته در نظر گرفته می‌شود و توابعی ساده برای دافعه بین هسته‌ها و الکترون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. به علاوه، از یک مجموعه پایه حداقل (تعداد حداقل از توابع مورد نیاز برای تطبیق الکترون‌ها در اتم خنثی) برای توصیف اوربیتال‌های الکترون‌های ظرفیت استفاده می‌شود. بنابر این، (در مجموعه پایه حداقل) هیدروژن یک تابع پایه دارد و برای اتم‌های ردیف دوم و سوم جدول تناوبی تنها به چهار تابع پایه متناظر با اوربیتال‌های s و ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) احتیاج است. توابع پایه استفاده شده در روش‌های نیمه تجربی از نوع اوربیتال‌های اسلیتری<sup>۳</sup> می‌باشند. فرض اساسی روش‌های نیمه تجربی، تقریب هم‌پوشانی جزئی صفر<sup>۴</sup> (ZDO) است که از تعدادی از هم‌پوشانی‌های توابع پایه وابسته به اتم‌های مختلف که با یکدیگر پیوند ندارند صرف‌نظر می‌کند. اگر اوربیتال اتمی بر روی اتم A،  $\mu_A$  و اوربیتال اتمی واقع بر اتم B،  $\mu_B$  باشد، تقریب ZDO بیان می‌کند که  $\mu_A \cdot \mu_B = 0$  است، یعنی

- 
1. Ab Initio Method
  2. Semiempirical
  3. Slater Type Orbital (STO)
  4. Zero Differential Overlap

حاصلضرب توابع پایه متعلق به اتم‌های مختلف معادل صفر است، نه اینکه انتگرال چنین حاصلضربی صفر باشد. نتایج این تقریب عبارت است از:

- آرایه هم‌پوشانی به یک آرایه واحد کاهش می‌یابد.

- انتگرال‌های تک‌الکترونی سه مرکزی (با احتساب عملگر به عنوان یک مرکز) همگی صفر

می‌شوند.

- از همه انتگرال‌های دو الکترونی سه و چهار مرکزی که مقادیر آنها به مراتب از مقادیر

انتگرال‌های دو الکترونی کوچک‌تر است، صرف‌نظر می‌شود.

برای جبران چنین تقریبی، انتگرال‌هایی که حاوی متغیرهای قابل‌تنظیم هستند، وارد

معادلات می‌شوند. مقادیر این متغیرها بر اساس محاسبات یا یافته‌های آزمایشگاهی هستند. میزان و

نوع چشم‌پوشی از انتگرال‌های دو الکترونی و چگونگی پارامتری کردن آنها، روش‌های مختلف نیمه

تجربی را بوجود می‌آورد.

- روش AM1: یک روش آسان و سریع با متغیرهای کم است.

- روش PM3: روش خودکاری است که از چند صد مقدار یافته‌های آزمایشگاهی استفاده

می‌کند.

- روش ZINDO: برای محاسبه انرژی در حالت برانگیخته بکار می‌رود.

## ۱-۲-۲) روش‌های از اساس

انرژی مولکول تابعی از موقعیت هسته‌ها است و طبق تقریب بورن-اوپنهایمر هسته‌ها را

ساکن در نظر می‌گیریم و فقط موقعیت الکترون‌ها را بررسی می‌کنیم. در تصویر بورن-اوپنهایمر،

هسته‌ها بر روی سطح انرژی پتانسیل<sup>۱</sup> حرکت می‌کنند که جوابی از معادله شرودینگر است. PES

مستقل از جرم هسته‌ها است و عملگرهای میلیتونی الکترونی معمولاً به صورت زیر است.

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3-1)$$

---

1. potential Energy surface (PES)

از اثرات نسبیتی صرف نظر می‌شود و این اگماض تا عناصر ردیف چهارم جدول تناوبی ( $Z < 36$ ) با خطای ناچیزی همراه است. در روش‌های از اساس مجبور به حل معادله شرودینگر هستیم. معادله شرودینگر فقط برای مولکول  $H_2^+$  و سامانه‌های تک الکترونی مشابه دارای حل جبری دقیق است. معمولاً مجبور به استفاده از روش‌های تقریبی برای حل این معادله هستیم [۵].

### ۱-۲-۳) نظریه میدان خود سازگار

در این روش با صرف نظر از اثرات نسبیتی، مجبور به استفاده از اثرات کوانتومی اسپین الکترون هستیم. تابع موج الکترونی کل بایستی نسبت به تعویض اسپین‌ها پاد متقارن باشد و اصل طرد پائولی از این ویژگی نتیجه می‌شود. تابع موج کلی یک دترمینان اسلیتری از نوع معادله (۴-۱) است که ستون‌ها به اوربیتال‌های مولکولی (MO) یا توابع موج تک‌الکترونی مربوط می‌شود و ردیف‌ها مربوط به الکترون‌های مختلف می‌باشند.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix} \quad \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4-1)$$

انرژی یک تابع تقریبی  $\Psi$ ، پیشنهاد شده برای یک سامانه از معادله، زیر بدست می‌آید.

$$E_e = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5-1)$$

تابع موج آزمایشی یک تک دترمینان اسلیتری است. از هم‌بستگی  $\Phi$  الکترونی صرف نظر شده و دافعه الکترون-الکترون یک مقدار میانگین خواهد داشت. با انتخاب یک تابع موج آزمایشی به معادلات هارتری-فاک<sup>۱</sup> می‌رسیم. همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، مدل HF نقطه‌ای از درخت محاسبات کوانتومی است که از یک طرف با تقریب‌های دیگر به مدل‌های نیمه

---

1. Hartree Fock equation

تجربی می‌رسد و از طرف دیگر با دترمینان‌های اضافی به سمت حل دقیق معادله شرودینگر پیش می‌رود [۶].

$$H \Psi = E \Psi$$

↓

$\Psi = \text{Single determinant}$

↓

معادله هارتری-فاک

↓ ↓

روش‌های از اساس و روش‌های هم‌بستگی الکترونی روش‌های نیمه تجربی  
شکل (۱-۱): نمایش روش محاسبات کوانتومی.

### ۱-۲-۴) محاسبات هارتری-فاک محدود شده و محدود نشده

هیچ محدودیتی در MOهای بکار رفته برای ساختن دترمینان اسلیتری وجود ندارد. چون این دترمینان بر حسب اسپین اوربیتال‌ها نوشته شده است. تابع موج اوربیتال‌های MO از دو بخش فضایی و اسپینی تشکیل شده است. اگر هیچ محدودیتی بر روی شکل اوربیتال‌های فضایی وجود نداشته باشد، تابع آزمایشی یک تابع موج هارتری-فاک محدود نشده<sup>۱</sup> با اوربیتال‌های مختلف برای اسپین‌های مختلف<sup>۲</sup> است. اگر اوربیتال‌های فضایی شامل تعداد زوج الکترون دارای چندگانگی یک باشد، تابع موج، توصیف‌کننده یک آرایش الکترونی با پوسته بسته است، یعنی برای هر اوربیتال دو الکترون، یکی با اسپین  $\alpha$  و دیگری با اسپین  $\beta$ ، در نظر می‌گیرد. به چنین تابع موجی تابع موج هارتری-فاک محدود شده<sup>۳</sup> گفته می‌شود. اوربیتال‌های فضایی لایه‌باز توسط توابع موج نوع محدود نشده توصیف می‌شوند. به قسمت‌هایی که به صورت دوتایی  $(\beta, \alpha)$  اشغال شده اند، همان

---

1. Unrestricted Hartree-Fock (UHF)  
2. Different Orbitals For Different Spins (DODS)  
3. Restricted Hartree-Fock (RHF)

نیرو اعمال شده و برای قسمت لایه- باز مدل UHF، انرژی مناسبی از اوربیتال را تعیین می‌کند به این روش، روش هارتری- فاک با پوسته باز محدود شده<sup>۱</sup> می‌گویند [۷].

## ۱-۲-۵) روش‌های هم‌بستگی الکترونی<sup>۲</sup>

در روش هارتری- فاک سعی در حل معادله شرودینگر داشتیم و برهم‌کنش واقعی الکترون- الکترون با میانگین این برهم‌کنش‌ها جایگزین شد. اگر چه با استفاده از یک مجموعه پایه بزرگ، تابع موج HF قادر به تعیین ۹۹٪ کل انرژی می‌باشد، لیکن ۱٪ باقیمانده برای توصیف پدیده‌های شیمیایی بسیار مهم است. اختلاف بین انرژی HF و کمترین انرژی ممکن، انرژی هم‌بستگی الکترونی (EC) نامیده می‌شود. مرجع مناسب برای توصیف هم‌بستگی الکترونی، تابع موج محدود شده است، ولی اغلب ترجیح می‌دهند از تابع موج UHF برای گونه‌های لایه- باز استفاده کنند. در مدل RHF، همه الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی جفت شده‌اند دو الکترون در یک MO، فضای فیزیکی یکسانی را اشغال می‌کنند و تفاوت آنها فقط در اسپین آنها است. هم‌پوشانی فضایی بین چنین زوج الکترون‌هایی دقیقاً یک است. در حالی که هم‌پوشانی بین دو الکترون متعلق به زوج‌های مختلف دقیقاً صفر است، زیرا MOها متعامد هستند. این موضوع بدین معنی نیست که دافعه‌ای بین الکترون در MOهای مختلف وجود ندارد (برای  $j \neq i$ ،  $\langle \Phi_i | g | \Phi_j \rangle = 0$  است ولی انتگرال‌های  $\langle \Phi_i \Phi_j | g | \Phi_i \Phi_j \rangle$  و  $\langle \Phi_i \Phi_j | g | \Phi_j \Phi_i \rangle$  ضرورتاً صفر نیستند، g عملگر دو الکترونی می‌باشد).

از آنجایی که انتگرال‌های دافعه الکترون- الکترون تولید اوربیتال‌های مولکولی می‌کنند، انتظار داریم که هم‌بستگی بین زوج الکترون‌های متعلق به MOهای فضایی یکسان قسمت اعظم هم‌بستگی الکترونی را شامل شوند. به هر حال وقتی اندازه مولکول بزرگ شود، تعداد زوج الکترون‌های متعلق به MOهای فضایی مختلف سریع‌تر از آنهایی که متعلق به MO یکسان هستند، رشد می‌کنند. از آنجایی که هم‌بستگی بین اسپین‌های مخالف دارای دو نوع سهم درون و برون اوربیتالی است سهم آن بیشتر از سهم هم‌بستگی بین الکترون‌های با اسپین یکسان است. از اصل

1. Restricted Open Shell Hartree-Fock (ROHF)  
2. Electron Correlation Methods