



١٤٢١



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی - فیزیک

# بازه های کوانتومی تقسیم شده: رده جدیدی از زیرسامانه های کوانتومی

دانشجو:

فرناز حیدرزاده

استاد راهنما:

دکتر شانت شهبازیان

استاد مشاور:

دکتر مینو دبیری

۱۳۸۹ / ۷ / ۲۴

مجلس استادی  
دانشگاه شهید بهشتی

زمستان - ۱۳۸۸

۱۴۳۰۰۲



دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

« صورتجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۱۱۰۰۲/۲۰۰/د مورخ ۲۷/۱۰/۸۸ جلسه  
هیأت داوران ارزیابی پایان نامه خانم فرناز حیدرزاده به شماره شناسنامه ۱۱۶۲۰  
صادره از تهران متولد ۱۳۶۴ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی  
- شیمی فیزیک  
با عنوان:

بازه های کوانتومی تقسیم شده: رده جدیدی از زیرسامانه های کوانتومی

به راهنمایی:

آقای دکتر شانت شهبازیان

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۴/۱۱/۸۸ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوران  
و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۲۵/۱۰/۷۵ پایان نامه  
مزبور با نمره ۲ درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: آقای دکتر شانت شهبازیان

۲- استاد مشاور: خانم دکتر مینو دبیری

۳- استاد داور: آقای دکتر افشین شفیعی

۴- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر فرشاد ابراهیمی

**تقدیم به:**

دو چشمه بی کران محبت و فداکاری، پدر و مادر عزیزم که همواره حامی من بوده اند.

**تقدیم به:**

خواهر و برادر مهربانم، دوست و یاور من در زندگی.

## با سپاس از:

زحمات بی دریغ، تلاش های بی وقفه و راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر شانت شهبازیان که هرگز فراموش نمی شوند.

## چکیده

در این مطالعه، رده جدیدی از زیرسامانه های کوانتومی که بر اساس شرط یکتایی انرژی جنبشی ناحیه ای شناسایی می شوند، به دقت مورد بررسی قرار گرفته اند. این زیرسامانه ها که "بازه های کوانتومی تقسیم شده" نامیده می شوند، زیرسامانه های قابل قبول در چهارچوب "نظریه کوانتومی زیرسامانه های باز مناسب" هستند که از تعمیم "نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها" به منظور بررسی زیرسامانه هایی به غیر از اتم های توپولوژیک حاصل شده است. با به کارگیری معادله شار صفر خالص که مشخص کننده بازه های کوانتومی تقسیم شده است، این رده جدید از زیرسامانه ها در گونه های اتمی و مولکولی متنوعی شناسایی شدند و خواص آنها به دقت مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا، نحوه تغییر این زیرسامانه با اعمال اختلالات خارجی و همچنین در حین ارتعاشات مولکولی نیز مورد توجه قرار گرفت. این بررسی که به وضوح عمومیت بازه های کوانتومی تقسیم شده و همچنین قابلیت آنها در آشکارسازی ساختار ظریف افت و خیز الکترونی را در سامانه های مختلف نشان می دهد، بیانگر این مطلب است که بازه های کوانتومی تقسیم شده زیرسامانه هایی با کاربردهای خاص خود هستند و ارزش بررسی عمیق تر را دارند. در گامی فراتر و در راستای تعمیم "نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها" به منظور توصیف سیستم های پوزیترونی، این رده از زیرسامانه ها در سامانه پوزیترونی نیز مورد بررسی قرار گرفتند. به وضوح دیده می شود که بازه های کوانتومی تقسیم شده را با استفاده از معادله شار صفر خالص تعمیم یافته، حتی در سامانه های غیر الکترونی نیز می توان مورد مطالعه قرار داد.

.....	مقدمه	۱
.....	فصل اول: نظریه کوانتومی زیرسامانه های باز مناسب (QTPOS)	۱۱
.....	۱-۱ مرور اولیه	۱۲
.....	۱-۱-۱ چگالی تک-الکترونی $\rho(r)$	۱۲
.....	۱-۱-۲ میدان برداری گرادیان چگالی تک-الکترونی $\vec{\nabla}\rho(r)$	۱۶
.....	۱-۱-۳ میدان لاپلاسی چگالی تک-الکترونی $\nabla^2\rho(r)$	۲۲
.....	۲-۱ اصول ریاضی	۲۵
.....	۱-۲-۱ توصیف کوانتومی ناحیه ای	۲۶
.....	۲-۲-۱ یکتایی انرژی جنبشی ناحیه ای	۳۱
.....	۳-۲-۱ معیار شناسایی زیرسامانه های خوش-تعریف: معادله شار صفر خالص	۳۵
.....	۴-۲-۱ فرایند وردش برای زیرسامانه ها	۴۳
.....	۳-۱ روش های موجود برای طبقه بندی زیرسامانه های الکترونی	۴۵
.....	۱-۳-۱ اتم های توپولوژیک (TA)	۴۷
.....	۲-۳-۱ خوشه ها	۵۲
.....	۳-۳-۱ مطالعات قبلی	۶۰
.....	۴-۱ یکپارچه سازی زیرسامانه ها در ورای اتم های توپولوژیک (TA): معرفی بازه های کوانتومی	
.....	تقسیم شده (QDB)	۶۲

فصل دوم: ریخت شناسی و خواص عمومی بازه های کوانتومی تقسیم شده (QDB) ..... ۶۶

۱-۲ رئوس مطالب ..... ۶۷

۲-۲ اتم هیدروژن (H) ..... ۶۷

۳-۲ اتم هلیوم (He) ..... ۷۹

۴-۲ اتم هیدروژن در میدان الکتریکی همگن ..... ۸۵

۵-۲ یون مولکول هیدروژن ( $H_2^+$ ) ..... ۹۲

۶-۲ مولکول هیدروژن ( $H_2$ ) ..... ۹۸

۷-۲ یون مولکول هیدروژن مثلثی ( $H_3^+$ ) ..... ۱۰۲

فصل سوم: نگاهی عمیق تر بر بازه های کوانتومی تقسیم شده (QDB) ..... ۱۰۶

۱-۳ رئوس مطالب ..... ۱۰۷

۲-۳ واکنش بازه های کوانتومی تقسیم شده در برابر ارتعاشات مولکولی ..... ۱۰۷

۳-۳ مولکول های دیگر ..... ۱۱۲

۴-۳ انواع دیگر بازه های کوانتومی تقسیم شده: QDB درونی و QDB ظرفیت ..... ۱۱۷

۵-۳ کاربردهای بازه های کوانتومی تقسیم شده ..... ۱۲۰

۶-۳ شناسایی بازه های کوانتومی تقسیم شده در سامانه های غیر الکترونی ..... ۱۲۴

۷-۳ نتیجه گیری ..... ۱۲۸

مراجع ..... ۱۲۹



# مقدمه

---

The deepest part of Theoretical Chemistry must end up in Quantum Mechanics.

— R. P. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics*

## مقدمه

برطبق دیدگاه رایج، قوانین فیزیک بر کلیه پدیده‌ها در دنیای پیچیده ما حکمرانی می‌کنند، در جالیکه در حوزه دنیای میکروسکوپی این قوانین اصول مکانیک کوانتومی می‌باشند. معادله پایه در مکانیک کوانتومی غیر نسبیتی معادله شرودینگر است که با صرف نظر کردن از مسئله پیچیده کوانتیزه کردن میدان الکترومغناطیسی، معادله بنیادی فیزیک حاکم بر تحول الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشد. برطبق اصول موضوعه مکانیک کوانتومی، حالت یک سامانه به طور کامل به وسیله تابعی به نام تابع موج یا تابع حالت  $\psi(r, t)$  مشخص می‌شود، که طبق رابطه (۱) به وسیله معادله شرودینگر وابسته به زمان<sup>۱</sup> تحول می‌یابد.

$$i \hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t) \quad (1)$$

در این رابطه،  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r, t)$  عملگر هرمیتی هامیلتونی است که از عملگرهای انرژی جنبشی و پتانسیل تشکیل شده است. تابع حالت که به مختصه ذرات و زمان وابسته است یک موجودیت ریاضی در یک فضای مجرد است، که حاوی تمام اطلاعات قابل حصول در مورد سامانه‌های کوانتومی است. لازم به ذکر است که مکانیک کوانتومی برخلاف مکانیک کلاسیک دارای ماهیت آماری است؛ به عبارت دیگر، تنها می‌توان احتمال وقایع مختلف را بر اساس آن پیش بینی کرد. به منظور تعبیر این تابع، ماکس بورن پیشنهاد کرد که  $\psi^*(r, t)\psi(r, t) = |\psi(r, t)|^2$  چگالی احتمال یافتن ذرات در نقاط مختلف فضای سه بعدی است [۱]. در نتیجه، تابع موج باید مقید به یک سری قیدهای ریاضی باشد، مانند آنکه باید در همه نقاط فضا تک مقدار، پیوسته و متناهی باشد و همچنین بهنجارش پذیر باشد.

<sup>۱</sup> Time-dependent Schrödinger equation

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (2)$$

برطبق اصول موضوعه مکانیک کوانتومی، به هر مشاهده پذیر فیزیکی یک عملگر هرمیتی خطی  $\hat{A}$  نسبت داده می شود که مقدار چشمداشتی<sup>۱</sup> آن از طریق رابطه (۳) به دست می آید:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d\tau \quad (3)$$

در حالی که مشاهده پذیر با هامیلتونی جابه جاپذیر باشد،  $[\hat{A}, \hat{H}] = (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) = 0$  مقدار چشمداشتی برابر یکی از ویژه مقادیر مشاهده پذیر است چون این گونه مشاهده پذیرها دارای مجموعه ویژه توابع کامل مشترک با  $\hat{H}$  هستند. در غیر این صورت رابطه (۳)، تنها یک "مقدار متوسط" را نتیجه می دهد که حاصل میانگین گیری بر روی مشاهدات بیشماری است که بر روی سامانه انجام شده است. تحول زمانی مقدار متوسط  $\hat{A}$  از طریق معادله هایزنبرگ<sup>۲</sup> توصیف می شود (رابطه ۴) که با استفاده از معادله شرودینگر، مزدوج مختلطش و خاصیت هرمیتی  $\hat{H}$  به دست می آید.

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (4)$$

با استفاده از این رابطه، برای مشاهد پذیر مستقل از زمان  $\hat{B}$  که با  $\hat{H}$  جابه جا می شود  $d\langle \hat{B} \rangle/dt = 0$  است. به علاوه، با انتخاب مشاهده پذیرهای خاص روابط مهمی حاصل می شود که سه عدد از آنها با جایگزینی  $\hat{A}$  با حاصل ضرب جرم و عملگر مکان  $m\hat{r}$  عملگر تکانه خطی  $\hat{p}$  و عملگر  $\hat{p} \cdot \hat{p}$  (حاصل ضرب نقطه ای عملگرهای مکان و تکانه خطی) به دست می آیند. هر سه این عملگرها مستقل از زمان هستند، در نتیجه جمله دوم در سمت راست رابطه (۴) صفر می شود،  $\partial \hat{A} / \partial t = 0$ . همچنین، برای سامانه ای حاوی  $N$

<sup>۱</sup> Expectation value

<sup>۲</sup> Heisenberg's equation

ذره عملگر هامیلتونی غیر نسبیتی (با صرف نظر کردن از میدان های مغناطیسی) به صورت زیر نوشته می-شود:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m_i} \right) \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V} \quad (5)$$

در این رابطه، عملگر انرژی جنبشی حاوی مربع تکانه خطی برای هر ذره است که در آن  $\hat{V}^2 = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2$  عملگر لاپلاسی است. حال، با محاسبه جابه جاگر  $[\hat{H}, \hat{A}]$  می توان به سهولت روابط توصیف کننده تحول مقدار متوسط هر یک از سه عملگر فوق با زمان را به دست آورد [۱]:

۱. رابطه اول قضیه ارنفست<sup>۱</sup>:

$$\hat{A} = m \hat{r} = \sum_{i=1}^N m_i \hat{r}_i \xrightarrow{\text{رابطه ۴}} m \frac{d\langle \hat{r} \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle \quad (6)$$

۲. رابطه دوم قضیه ارنفست<sup>۲</sup>:

$$\hat{A} = \hat{p} = \sum_{i=1}^N \hat{p}_i = \sum_{i=1}^N -i\hbar \vec{\nabla}_i \xrightarrow{\text{رابطه ۴}} \frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle -\vec{\nabla} \hat{V} \rangle = \langle \hat{F} \rangle \quad (7)$$

۳. قضیه ویريال<sup>۳</sup>:

$$\hat{A} = \hat{r} \cdot \hat{p} = \sum_{i=1}^N \hat{r}_i \cdot \hat{p}_i \xrightarrow{\text{رابطه ۴}} \frac{d\langle \hat{r} \cdot \hat{p} \rangle}{dt} = 2\langle \hat{T} \rangle + \langle -\hat{r} \cdot \vec{\nabla} \hat{V} \rangle \quad (8)$$

در این روابط،  $m_i$ ،  $\hat{p}_i$  و  $\vec{\nabla}_i = (\partial/\partial x_i)\mathbf{i} + (\partial/\partial y_i)\mathbf{j} + (\partial/\partial z_i)\mathbf{k}$  به ترتیب بیانگر جرم، عملگر مکان، عملگر تکانه خطی و عملگر برداری گرادیان برای ذره  $i$ -ام هستند. مشابه مکانیک کلاسیک، عملگر

<sup>۱</sup> First relation of Ehrenfest's theorem

<sup>۲</sup> Second relation of Ehrenfest's theorem

<sup>۳</sup> Virial Theorem

نیرو  $\hat{F}$  به صورت منفی گرادیان عملگر انرژی پتانسیل تعریف می شود؛ از اینرو،  $\langle \hat{F} \rangle$  نیروی ارنفست نامیده می شود.

از آنجاکه در اکثر مواقع انرژی پتانسیل به زمان وابسته نمی باشد و تنها تابعی از مختصه فضایی است، کافی است معادله شرودینگر مستقل از زمان<sup>۱</sup> را که در رابطه (۹) ارائه شده است، بررسی شود.

$$\hat{H} \psi(r) = E \psi(r) \quad (9)$$

معادله شرودینگر مستقل از زمان، یک معادله ویژه مقدار است که در آن خاصیت هرمیتی  $\hat{H}$  (که لازمه آن صفر شدن  $\psi$  در  $\pm\infty$  است) تضمین می کند که ویژه مقادیر حقیقی و ویژه توابع اورتونرمال هستند؛ در حقیقت، نتیجه حل این معادله طیفی از ویژه مقادیر و ویژه توابع نظیر آنهاست. در این راستا، تابع موج یک حالت خالص<sup>۲</sup> کوانتومی به صورت زیر نوشته می شود:

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (10)$$

این تابع موج یک تابع مختلط است هرچند همانطور که در رابطه (۱۱) نشان داده شده است، چگالی احتمال نظیر آن، یک تابع حقیقی مستقل از زمان است. بنابراین این حالت ها، حالت های ایستای خالص<sup>۳</sup> نامیده می شوند، بدین معنی که چگالی احتمال آنها با زمان تغییر نمی کند.

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t)\psi(r, t) = \psi^*(r) e^{\frac{iEt}{\hbar}} \times \psi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} = \psi^*(r) \psi(r) = |\psi(r)|^2 \quad (11)$$

در حالت های ایستای خالص، مقدار چشمداشتی یک مشاهده پذیر مستقل از زمان،  $\partial \hat{A} / \partial t = 0$ ، را می-توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

<sup>۱</sup> Time-independent Schrödinger equation

<sup>۲</sup> Pure State

<sup>۳</sup> Pure Stationary State

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{R^3} \left( \psi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \right)^* \hat{A} \left( \psi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \right) d\tau = \int_{R^3} \psi^*(r) \hat{A} \psi(r) d\tau \quad (12)$$

واضح است که مقدار چشمداشتی  $\hat{A}$  در یک حالت ایستای خالص مستقل از زمان است،  $d\langle \hat{A} \rangle / dt = 0$ ، در نتیجه معادله هایزنبرگ به رابطه (۱۳) کاهش می یابد.

$$\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle = 0 \quad (13)$$

این معادله که تنها برای حالت های ایستای خالص صادق است، "قضیه ابرویريال"<sup>۱</sup> نامیده می شود. همانطور که قبلاً ذکر شد، با جایگزینی  $\hat{A} = \hat{r} \cdot \hat{p}$  در قضیه ابرویريال، قضیه ویريال برای حالت های ایستای خالص به دست می آید:

$$2\langle \hat{T} \rangle + \langle -\hat{r} \cdot \vec{\nabla} \hat{V} \rangle = 0 \rightarrow 2\langle \hat{T} \rangle = \langle \hat{r} \cdot \vec{\nabla} \hat{V} \rangle \quad (14)$$

با در نظر گرفتن تعریف ارائه شده برای عملگر نیرو، سمت راست قضیه ویريال را می توان به صورت  $\langle -\hat{r} \cdot \vec{\nabla} \hat{V} \rangle = \langle \hat{r} \cdot \hat{F} \rangle = \gamma$  نوشت که "ویريال سامانه" نامیده می شود. به علاوه، اگر  $\hat{V}$  در دستگاه کارتزین تابع همگن مرتبه  $n$  باشد، به وسیله قضیه اوپلر رابطه (۱۴) به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$2\langle \hat{T} \rangle = n \langle \hat{V} \rangle = -\gamma \quad (15)$$

بدینسان، با داشتن میانگین انرژی جنبشی، میانگین انرژی پتانسیل یک سامانه مقید در حالت ایستای خالص نیز معلوم می شود و برعکس [۱]. تا اینجا هیچ فرضی خاصی در مورد سامانه در نظر گرفته نشده است، هرچند به این دلیل که در فصول آینده سامانه های مولکولی (سامانه های مقید هسته ها و الکترون ها) در چهارچوب تقریب بورن-اپنهايمر<sup>۲</sup>  $\hat{H}_{elec} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{elec} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$  عملگر هامیلتونی شامل عملگرهای انرژی جنبشی الکترونی، دافعه الکترون-الکترون و جاذبه هسته-الکترون است) مورد مطالعه قرار می گیرند، کافی است تنها معادله شرودینگر حاوی هامیلتونی الکترونی حل شود (که عبارت است از:

<sup>۱</sup> Hypervirial theorem

<sup>۲</sup> Born-Oppenheimer approximation

در این حالت دافعه هسته-هسته  $V_{nn}$  عددی ثابت است که با انرژی الکترونی جمع می شود. در این حالت می توان "قضیه ویریاال مولکولی"<sup>۱</sup> را از رابطه (۱۴) به دست آورد.

$$2\langle \hat{T}_{elec} \rangle = -\langle \hat{V}_{elec} \rangle + \sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial r_{\alpha}} \quad (16)$$

در این رابطه  $\hat{V}_{elec} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$  و  $E = E_{ele} + V_{nn}$  انرژی کل مولکول است، همچنین  $r_{\alpha}$  بیانگر مختصات هسته  $\alpha$  و جمله دوم توصیف کننده نیروی وارد بر هسته هاست. جمله دوم برای هندسه مولکول بهینه شده صفر می شود و قضیه ویریاال مولکولی به رابطه (۱۷) کاهش می یابد [۱ و ۲].

$$2\langle \hat{T}_{elec} \rangle = -\langle \hat{V}_{elec} \rangle \quad (17)$$

با در نظر گرفتن این مرور کوتاه، واضح است که مکانیک کوانتومی با استفاده از معادله شرودینگر و معادله هایزنبرگ که به ترتیب تحول تابع موج و تحول مقادیر چشمداشتی را توصیف می کنند، یک تصویر احتمالاتی از سامانه کل ارائه می دهند. به عبارت دیگر، با حل معادله شرودینگر تابع موج و انرژی سامانه به دست می آیند که مربع مقدار مطلق این تابع موج بیانگر چگالی احتمال پیدا کردن آرایش های فضایی مختلف ذرات سامانه می باشد. در این راستا،  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dr_1 \dots dr_N$  احتمال پیدا کردن همزمان ذرات  $1, \dots, N$  در عنصرهای حجمی  $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N$  می باشد. همچنین، با به کار بردن عملگرهای هرمیتی خطی نظیر مشاهده پذیرهای فیزیکی مختلف، مقادیر چشمداشتی این عملگرها برای سامانه کل به دست می آید. در نتیجه، با داشتن تابع موج به دست آمده از حل معادله شرودینگر می توان به خواص سامانه کل دست یافت، موضوعی که در حوزه شیمی محاسباتی کوانتومی مورد بررسی قرار می گیرد. واضح است که در این چهارچوب، سامانه کوانتومی به صورت یک کل واحد دیده می شود و هویتی مستقل برای زیرسامانه ها در نظر گرفته نمی شود.

<sup>1</sup> Molecular virial theorem

از طرف دیگر، شیمیدانان با نگاهی کاملاً متفاوت به دنیای میکروسکوپی می نگرند که ناشی از مشاهدات آزمایشگاهی ای است که از ابتدای قرن نوزدهم آغاز شده است. شیمیدانان مفاهیم و طبقه بندی های مفیدشان را بدون در نظر گرفتن تحول علم فیزیک و مفاهیم آن ابداع کرده اند. به عنوان مثال، آنها در زبان خود از اتم ها و گروه هایی از اتم ها (گروه های عاملی) با هویت و خواص معین یا الگوهای پیوندی مختلف در ساختار مولکولی صحبت می کنند. به بیان دیگر، در دوران تحول مفاهیم برآمده از تجربه های شیمیایی، شیمیدانان همیشه به تجزیه کردن سامانه های مولکولی به زیرسامانه هایی با خواص معین اندیشیده اند که از کنار هم قرار گرفتن آنها سامانه کل بازیابی می شود. همچنین آنها از مفاهیم برآمده از تجربه های شیمیایی که همواره نظیر فیزیکی روشنی ندارند استفاده کرده اند؛ به بیان دیگر، این "مشاهده پذیر های شیمیایی" به طور مستقل و بدون داشتن عملگر هرمیتی نظیری که مانند مشاهده پذیرهای فیزیکی در مکانیک کوانتومی آنها را توصیف کند، توسعه یافته اند. با این وجود، هر چند این مفاهیم شیمیایی همواره تعریف ریاضی و فیزیکی مشخصی ندارند در حوزه شیمی بسیار مؤثر هستند.

سؤال اصلی ای که مطرح می شود این است که چگونه می توان اطلاعات شیمیایی را با استفاده از مکانیک کوانتومی بازیابی کرد یا به بیان دیگر، زیربنای فیزیکی این مفاهیم برآمده از تجربه های شیمیایی چیست؟ یک رهیافت ممکن در پاسخ به این سؤال یافتن روشی برای تعریف زیرسامانه ها می باشد؛ روشی برای معین کردن مرزهایی در فضای حقیقی به منظور داشتن نواحی سه بعدی نظیر اتم ها در شیمی. به علاوه، تعریف کردن خواص ناحیه ای به منظور محاسبه سهم یا مشارکت زیرسامانه ها در خواص سامانه کل تا تصویری مشابه آنچه در شیمی فرض می شود، به دست آید. به بیان دیگر، می توان جنبه های اصلی چنین رهیافتی را به صورت زیر خلاصه نمود:

۱. تعریف دو زیر بنای اصلی شیمی: اتم و پیوند
۲. تعریف و مشخص کردن الگوهای پیوندی و خواص اتم ها
۳. بررسی انتقال پذیری خواص وابسته به اتم ها و گروه های عاملی



## ۴. بازیابی طبقه بندی های رایج در حوزه های مختلف شیمی

کاوش در این زمینه در راستای یافتن پاسخ مناسب در حوزه "شیمی نظری"<sup>۱</sup> صورت می گیرد که سعی در استفاده از قوانین فیزیک برای توضیح و پیش بینی پدیده های شیمیایی دارد. بدیهی است که طبیعت اصلی مکانیک کوانتومی چنین ابزاری را در اختیار نمی گذارد؛ اصول موضوعه این حوزه به سامانه به صورت کل با مرزهایی در بینهایت می نگرد. هرچند، روش هایی وجود دارند که با در نظر گرفتن فرض هایی اضافه بر اصول موضوعه مکانیک کوانتومی، در راستای بازسازی مفاهیم شیمی تلاش می کنند و بدین وسیله رویکرد های جدیدی را برای اندیشیدن در حوزه شیمی فراهم می نماید. در این راستا، یک رهیافت کارآمد در چهارچوب "نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها"<sup>۲</sup> ارائه گردیده است که به وسیله پیدر<sup>۳</sup> و همکارانش از دهه هفتاد به بعد توسعه یافته است [۲ و ۳]. این نظریه، با بهره گیری از چگالی تک-الکترونی سامانه (به دست آمده از حل معادله شرودینگر) به عنوان منبع اطلاعات، سامانه کل را به یک سری از زیرسامانه های متصل در فضای حقیقی تجزیه می کند؛ این نواحی "اتم های توپولوژیک"<sup>۴</sup> نامیده می شوند. و به علاوه، این نظریه به هریک از زیرسامانه ها خواص معینی نسبت می دهد که بیانگر سهم یا میزان مشارکت آنها در خواص سامانه کل است. در حقیقت این نظریه ابزاری برای تحلیل توزیع چگالی تک-الکترونی یک مولکول در اختیار می گذارد و همچنین به وسیله آن می توان اطلاعات کمی در مورد خواص اتم ها و پیوند بین آنها نظیر آنچه در شیمی فرض می شود، به دست آورد. بدین صورت QTAIM به نوعی مفاهیم شیمی را کمی می نماید. به علاوه، یکی از مزیت های بزرگ استفاده از چگالی تک-الکترونی این است که می توان آن را از طریق آزمایش های پراش اشعه ایکس نیز به دست آورد. در نتیجه می توان تحلیل QTAIM را بر روی چگالی تک-الکترونی تجربی نیز انجام داد و بینش شیمیایی مطلوب را به دست آورد [۴]. همچنین، بدین

<sup>۱</sup> Theoretical chemistry

<sup>۲</sup> Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)

<sup>۳</sup> R. F. W. Bader

<sup>۴</sup> Topological atoms (TA)

وسیله فرصتی برای استخراج مفاهیمی که منحصر به حوزه بلورشناسی هستند از چگالی تک-الکترونی ایجاد می شود، مانند مفهوم سلول ویگنر-سیتز که به احتمال زیاد اولین تلاش در این راستا می باشد [۵].

مسئله مورد نظر در اینجا این است که اتم های توپولوژیک ذکر شده تنها زیرسامانه های سه بعدی قابل قبول در چهارچوب ریاضی نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها (QTAIM) نمی باشند. بررسی دقیق فرآیند ورودش موجود در QTAIM [۳ و ۶-۸]، به همراه یک بررسی جامع در مورد معرفی زیرسامانه هایی به غیر از اتم های توپولوژیک در مقالات مربوطه [۹-۱۵] و همچنین نگاهی به بحث های موجود در رابطه با پایه های ریاضی این نظریه [۱۶-۲۰]، منجر به معرفی "بازه های کوانتومی تقسیم شده"<sup>۱</sup> شده است که رده جدیدی از زیرسامانه های قابل قبول به غیر از اتم های توپولوژیک هستند. در حقیقت، این نواحی به عنوان زیرسامانه های قابل قبول در چهارچوب "نظریه کوانتومی زیرسامانه های باز مناسب"<sup>۲</sup> توصیف می شوند که در واقع از گسترش QTAIM به منظور توصیف و بررسی زیرسامانه هایی به غیر از اتم های توپولوژیک، ناشی می شود. به عبارت دیگر، بازه های کوانتومی تقسیم شده (QDB) زیرسامانه های باز قابل قبول در چهارچوب نظریه کوانتومی زیرسامانه های باز مناسب (QTPOS) می باشند، بر خلاف QTAIM که تنها اتم های توپولوژیک (TA) را به عنوان زیرسامانه های قابل بررسی (بر اساس مشاهدات شیمیایی) در نظر می گیرد و نواحی دیگری را که از نظر ریاضی قابل قبول هستند، کنار می گذارد. با این وجود در این مطالعه نشان داده خواهد شد که QDB موجوداتی خوش-رفتار با کاربردهای خاص خود می باشند؛ این ادعا ها به وسیله مثال های مختلفی که هر کدام آشکار کننده جنبه ظریفی از خصوصیات QDB هستند، تأیید خواهد شد. در این راستا، در اولین مرحله اصول ریاضی QTAIM معرفی خواهی شد و همچنین یک مرور کوتاه از اتم های توپولوژیک (که به خوبی مورد کاوش قرار گرفته اند) و وضعیت حاضر QDB صورت خواهد گرفت. سپس نظریه QTAIM به منظور مطالعه بازه های کوانتومی تقسیم شده (QDB) تعمیم داده خواهد شد و به دنبال آن این زیرسامانه ها به وسیله مثال های گوناگون مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

<sup>۱</sup> Quantum Divided Basins (QDB)

<sup>۲</sup> Quantum Theory of Proper Open Subsystems (QTPOS)

# فصل اول

---

نظریه کوانتومی زیرسامانه های باز

مناسب (QTPOS)

## ۱-۱ مرور اولیه

از آنجا که در مطالعات بعدی تمرکز اصلی بر روی چگالی تک-الکترونی است، در ابتدا خصوصیات این میدان اسکالر معرفی می شود. در مرحله بعد ابزارهای ریاضی مانند میدان برداری گرادیان و میدان لاپلاسی که قادر به آشکارسازی جنبه های ظریف هر میدان اسکالری هستند، معرفی می شوند و برای استخراج اطلاعات از چگالی تک-الکترونی مورد استفاده قرار می گیرند.

۱-۱-۱ چگالی تک-الکترونی<sup>۱</sup>  $\rho(r)$ 

با به کارگیری الگوریتم های محاسباتی موجود در شیمی کوانتومی، می توان معادله شرودینگر مستقل از زمان در چهارچوب تقریب بورن-اپنهایمر را برای هر سامانه مولکولی دلخواهی حل نمود. تابع موج حالت ایستای خالص به دست آمده  $\psi$  تابعی از  $4N$  متغیر است؛ هر یک از  $N$  الکترون به وسیله چهار مختصه توصیف می شود: سه مختصه فضایی  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  و یک مختصه اسپینی  $\omega_i$  برای  $i$ -امین الکترون. همانطور که قبلاً اشاره شد، احتمال یافتن هر یک از  $N$  الکترون در یک عنصر حجمی بسیار کوچک حول  $d\mathbf{x}_i$  برابر است با  $\psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$  که از نظر فیزیکی بر احتمال پیدا کردن یک آرایش خاصی از الکترون ها (هر الکترون در یک بازه مکانی با اسپین معین) اشاره دارد؛  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i) = (x_i, y_i, z_i, \omega_i)$  چهار مختصه توصیف کننده  $i$ -امین الکترون است. احتمال مشاهده تمامی ذرات در کل فضا صد در صد است، همانطور که به وسیله شرط بهنجارش بیان می شود:

$$\sum_{spins} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = \int d\tau |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = 1 \quad (1-1)$$

<sup>۱</sup> One- electron density