

فهرست

صفحه

عنوان

فصل اول

مقدمه

- ۱ - ۱ - زمينه‌ی تاريخی مکانیک کوانتومی ۱
- ۱ - ۲ - معادله وابسته به زمان شرودینگر ۳
- ۱ - ۳ - معادله مستقل از زمان شرودینگر ۴
- ۱ - ۴ - شیمی کوانتومی ۶
- ۱ - ۵ - شیمی محاسباتی ۷
- ۱ - ۵ - ۱ - روش های مکانیک مولکولی ۷
- ۱ - ۵ - ۲ - روش های ساختار الکترونی ۸
- ۱ - ۵ - ۲ - ۱ - روش های آغازین ۸
- ۱ - ۵ - ۲ - ۲ - روش های نیمه تجربی ۱۳
- ۱ - ۵ - ۲ - ۳ - روش های تابعیت چگالی (DFT) ۱۴
- الف - روش X_α ۱۶
- ب - تقريب چگالی موضعی (LDA) و چگالی اسپین موضعی (LSDA) ۱۶
- ج - تقريب گرادیان تعمیم یافته (GGA) ۱۷
- ۱ - ۵ - ۳ - روش های هیبریدی ۱۷
- ۱ - ۶ - مجموعه پایه ۱۸
- الف - اوربیتال های شبه هیدروژنی ۱۹

- ب - اوربیتال های نوع اسلیتری (STO) ۱۹
- ج - اوربیتال های نوع گوسینی (GTO) ۲۰
- ۱ - ۶ - ۱ - مجموعه پایه کمینه ۲۱
- ۱ - ۶ - ۲ - مجموعه پایه توسعه یافته ۲۱
- ۱ - ۶ - ۳ - مجموعه پایه ظرفیتی شکافته ۲۲
- ۱ - ۶ - ۴ - مجموعه پایه قطبیده ۲۳
- ۱ - ۶ - ۵ - مجموعه پایه نفوذی ۲۴
- ۱ - ۷ - ۱ - نرم افزارهای شیمی محاسباتی ۲۴
- ۱ - ۷ - ۱ - آشنایی با نرم افزار HyperChem ۲۵
- ۱ - ۷ - ۲ - آشنایی با نرم افزار Gaussian 98 ۲۶
- ۱ - ۸ - ۱ - توصیف گرهای واکنش پذیری ۲۶
- ۱ - ۸ - ۱ - سختی و اصل بیشترین سختی (MHP) ۲۷
- ۱ - ۸ - ۲ - قطبش پذیری و اصل کمترین قطبش پذیری (MPP) ۲۹
- ۱ - ۸ - ۳ - الکتروفیلیسیته و اصل کمترین الکتروفیلیسیته (MEP) ۳۰
- ۱ - ۹ - ۱ - واکنش نو آرای چارمن ۳۲

فصل دوم

بخش اول: بررسی نظری واکنش نوآرای چارمن

- ۲ - ۱ - معرفی نوآرای چارمن مورد مطالعه ۳۵
- ۲ - ۱ - ۱ - بهینه سازی شکل مولکولها ۳۶
- ۲ - ۲ - بررسی واکنش نوآرای چارمن بر اساس توصیفگرهای واکنش پذیری ۳۷
- ۲ - ۲ - ۱ - روش HF/6-31G** و تقریب جاناک ۳۷
- ۲ - ۲ - ۱ - ۱ - بررسی نوآرای چارمن از نظر قطبش پذیری ۳۷

۴۰	۲-۲-۱-۲ - بررسی نوآرایی چاپمن از طریق انرژی
۴۰	۲-۲-۱-۳ - بررسی نوآرایی چاپمن از نظر سختی
۴۱	۲-۲-۱-۴ - بررسی نوآرایی چاپمن از نظر الکتروفیلیسیته
۴۴	۲-۲-۲ - روش HF/6-31G** و انرژی یونیزاسیون و الکترونخواهی
۴۷	۲-۲-۳ - استفاده از روش HF/6-31++G** و تقریب جاناک
۵۰	۲-۲-۴ - استفاده از روش B3LYP/6-31G** و تقریب جاناک
۵۰	۲-۲-۴-۱ - بررسی نو آرایی چاپمن از نظر قطبش پذیری
۵۱	۲-۲-۴-۲ - بررسی نوآرایی چاپمن از طریق انرژی
۵۱	۲-۲-۴-۳ - بررسی نوآرایی چاپمن از نظر سختی
۵۳	۲-۲-۴-۴ - بررسی نوآرایی چاپمن از نظر الکتروفیلیسیته
۵۵	۲-۲-۵ - بررسی MEP از طریق تغییرات پتانسیل شیمیایی و سختی
۶۱	۲-۳ - نتیجه گیری

بخش دوم: برهم کنش کاتیون- π

۶۴	۲-۴ - مقدمه
۶۶	۲-۵ - برهم کنش کاتیون ها با اسیدهای نوکلئیک
۶۹	۲-۶ - بهینه سازی ساختارها
۷۱	۲-۷ - بررسی آروماتیسیته با استفاده از NICS
۷۳	۲-۸ - انرژی برهم کنش
۷۵	۲-۹ - محاسبات
۷۷	۲-۱۰ - شرح کار و نتایج
۸۰	۲-۱۰-۱ - کمپلکس های سیتوزین
۸۱	۲-۱۰-۲ - کمپلکس های تایمین

۸۲ ۲ - ۱۰ - ۳ - کمپلکس های یوراسیل
۸۳ ۲ - ۱۰ - ۴ - بررسی آروماتیسیته ی کمپلکس ها
۸۴ ۲ - ۱۰ - ۵ - تجزیه و تحلیل بارها
۸۷ ۲ - ۱۱ - نتیجه گیری
۱۰۱ مراجع و منابع

۱-۱- زمینه‌ی تاریخی مکانیک کوانتومی

آنچه که فیزیک کلاسیک نامیده می‌شود مجموعه‌ای از نظریات است که در قرن‌های ۱۸ و ۱۹ به آرامی گسترش یافت. این نظریات شامل قوانین نیوتن^۱ در توصیف حرکت اجسام ماکروسکوپی و معادلات ماکسول^۲ در توصیف رفتار موج‌های الکترومغناطیس مانند نور بود. سیستم‌های کلاسیکی از قوانین دقیق ریاضی تبعیت می‌کنند، به طوری که با داشتن اطلاعات کافی از حالت کنونی آن‌ها می‌توان به طور دقیق آینده آن‌ها را پیش‌بینی کرد. مکانیک کوانتومی در جایی که فیزیک کلاسیک نتوانست بعضی پدیده‌های طبیعی را توجیه کند شکل گرفت و در واقع مکانیک را کامل‌تر و جامع‌تر کرد.

در طول سال‌های ۱۹۰۰ ماهیت اتم‌ها و مولکول‌ها هنوز به صورت یک راز باقی بود و بنابراین برهم کنش تابش با ماده ناشناخته بود و برای حل کردن این معما یک تئوری جدید و اساسی لازم بود. اندیشه کوانتوم - مقادیر مشخص و گسسته برای انرژی - برای نام این تئوری استفاده شد.

اولین جرعه برای آغاز مطالعات کوانتومی در سال ۱۸۵۹ توسط گوستاو کیرشهف^۳ زده شد. کیرشهف با مطالعه تابش جسم سیاه ثابت کرد انرژی نشر شده از جسم سیاه فقط به دما و فرکانس بستگی دارد و این موضوع باعث ایجاد چالش برای بسیاری از فیزیکدانان شد که از آن جمله می‌توان به استفن^۴، بولتزمن^۵ و وین^۶ اشاره کرد. اما سرانجام پلانک^۷ فرمول صحیح معمای تابش جسم سیاه را به دست آورد. پس از آن پلانک کوشید تا یک استنتاج تئوریک برای این مسئله ارائه دهد. برای انجام

1. Newton laws
 2. Maxwell equations
 3. Gustav Kirchhoff
 4. Stefan
 5. Boltzmann
 6. Wien
 7. Planck

این کار او در مرحله بعد حدس زد تشعشع نه به صورت جریانی پیوسته، بلکه در قالب پیمانه‌ها یا کوانتاهای مجزا از انرژی است. این مطالعات ارزنده پلانک منجر به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۱۸ توسط وی شد.

گام بعدی در توسعه فیزیک کوانتوم توسط انیشتین^۱ برداشته شد. وی در سال ۱۹۰۵ با آزمودن اثر فوتو الکتریک - آزاد شدن الکترون‌ها از سطح فلزات یا شبه رساناها با تاباندن نور - به نتایجی دست یافت که مغایر با تئوری الکترومغناطیس ماکسول بود. انیشتین برای رفع این مشکل نظریه کوانتومی بودن نور را مطرح کرد و متوجه شد نظریه پلانک می‌تواند برای نور نیز به‌کار رود. وی کوانتاهای نور را فوتون نامید و انرژی هر فوتون را به صورت $h\nu$ در نظر گرفت. اثر فوتوالکتریک نشان می‌داد که نور علاوه بر رفتار موج مانند - توسط یانگ^۲ در سال ۱۸۰۱ ثابت شد - رفتار ذره مانند نیز دارد.

به موازات این مطالعات، پژوهش‌ها در مورد ساختار اتم توسط دانشمندان دیگر نیز نهایتاً به گسترش دانش کوانتوم انجامید. در سال ۱۹۱۱ رادرفورد^۳ مدل سیاره‌ای را برای اتم پیشنهاد کرد که در آن الکترون‌ها در مدارهایی حول هسته می‌چرخند، اما مشکل اساسی این مدل این بود که طبق نظریه الکترومغناطیسی کلاسیک یک ذره باردار شتاب دار انرژی خود را به شکل امواج الکترومغناطیس (نور) تابش می‌کند. طبق این نظریه الکترون می‌بایست انرژی خود را به تدریج از دست می‌داد و با حرکت مارپیچی به سمت هسته حرکت می‌کرد. بنابراین بر طبق فیزیک کلاسیک اتم رادرفورد متلاشی می‌شد. در سال ۱۹۱۳ بور^۴ مقاله‌ای انقلابی در مورد اتم هیدروژن نوشت، او قوانین اصلی حاکم بر خطوط طیفی را کشف کرده بود. بور فرض کرده بود که اندازه حرکت الکترون در اتم هیدروژن کوانتیده است

1. Einstein

2. Young

3. Rutherford

4. Bohr

و الکترون تنها مقید به حرکت روی یکی از دایره‌های مجاز است. از این رو، در سال ۱۹۲۳ دوبروی^۱ در تز دکترای خود پیشنهاد کرد که ممکن است حرکت الکترون‌ها روی مدارها دارای جنبه موجی باشد و در نهایت نظریه دوگانگی موج و ذره را برای تمام ذرات به ویژه الکترون‌ها پیشنهاد کرد.

علم کوانتوم در سال‌های بعد توسط شرودینگر^۲ و هایزنبرگ^۳ گسترش یافت. هایزنبرگ اولین مقاله را در زمینه‌ی مکانیک کوانتومی در سال ۱۹۲۵ انتشار داد و دو سال بعد اصل عدم قطعیت خود را مطرح کرد. کارهای هایزنبرگ با استفاده از روش ماتریسی ارائه می‌شد که ۵۰ سال قبل توسط کی‌لی^۴ معرفی شده بود، از این رو هایزنبرگ را پایه‌گذار مکانیک ماتریسی می‌دانیم. در سال ۱۹۲۶ شرودینگر با انتشار مقاله‌ای، معادله شرودینگر را برای اتم هیدروژن ارائه داد که منادی ایجاد مکانیک موجی بود. شرودینگر ثابت کرد که فرمول بندی مکانیک موجی با فرمول بندی مکانیک ماتریسی یکی است [۱-۳].

۱-۲ - معادله وابسته به زمان شرودینگر

شرودینگر رابطه دوبروی ($\lambda = h/p$) را برای تدوین معادله‌ای به کار برد که الکترون را بر حسب خواص موجی تعریف می‌کرد؛ نقشی که این معادله در مکانیک کوانتوم ایفا می‌کند مشابه نقشی است که قوانین نیوتن و اصل بقای انرژی در مکانیک کلاسیک ایفا می‌کنند. معادله شرودینگر، یک معادله موجی بر حسب تابع موج یا تابع حالت (Ψ) است و با معادله‌ی (۱-۱) نشان داده می‌شود:

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

1. de Broglie
2. Schrödinger
3. Heisenberg
4. Cayley

H اپراتور هامیلتونی^۱ یا هامیلتونین نامیده می‌شود و معادل انرژی کل سیستم است:

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (۱-۲)$$

در این معادله V پتانسیل اعمال شده و m جرم سیستم مورد نظر است. از حل معادله شرودینگر تابع موج به دست می‌آید که تابعی از زمان و مختصات فضایی ذرات سیستم است. تابع موج نباید به عنوان یک موج فیزیکی تصور شود. تابع Ψ یک وجود ریاضی مجرد است که درباره حالت سیستم اطلاعات می‌دهد. هر چیزی را که بتوان درباره‌ی سیستم در یک حالت بخصوص به دست آورد در تابع حالت نهفته است. با استفاده از تابع موج می‌توان چگالی احتمال را محاسبه کرد و حرکت ذرات سیستم را مورد بررسی قرار داد. با حل معادله شرودینگر می‌توان مشخصه‌های دیگر سیستم از قبیل انرژی، اندازه حرکت خطی و زاویه‌ای را نیز مشخص کرد [۴].

۱-۳ - معادله مستقل از زمان شرودینگر

برای اتم یا مولکول منزوی، نیروهای عمل کننده تنها به مختصات ذرات باردار سیستم بستگی دارند و مستقل از زمان هستند. بنابراین انرژی پتانسیل (V) یک سیستم منزوی مستقل از زمان (t) است. برای یک سیستم یک ذره‌ای یک بعدی با V مستقل از زمان معادله شرودینگر با معادله‌ی (۱-۳) تعریف می‌شود:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (۱-۳)$$

در این صورت می‌توان متغیرهای زمان و مختصات را از هم جدا کرد؛ حال آن دسته از جوابهای این معادله که با معادله‌ی (۱-۴) مطابق باشند، جستجو می‌شوند:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (۱-۴)$$

1. Hamiltonian operator

با قرار دادن $\partial^2\Psi/\partial x^2 = f(t)d^2\psi/dx^2$ و $\partial\Psi/\partial t = \psi(x)df/dt$ در (۱ - ۳) و تقسیم کردن آن به $f\Psi = \Psi$ معادله‌ی (۱ - ۵) به دست می‌آید:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} \quad (۱ - ۵)$$

به طور کلی انتظار داریم طرفین معادله (۱ - ۵) برابر با کمیتی باشند که تابعی از x و t است. اما، از آنجا که سمت راست این معادله به x بستگی ندارد، بنابراین تابعی که طرفین (۱ - ۵) باید با آن برابر باشند مستقل از x است. سمت چپ (۱ - ۵) مستقل از t است، بنابراین این تابع باید مستقل از t نیز باشد. پس از آنجا که تابع مورد نظر مستقل از هر دو x و t است، باید یک ثابت باشد. این ثابت را E است. E دارای بعد مشابه با V است، بنابراین، دارای ابعاد انرژی است. مکانیک کوانتومی به صورت فرض بیان می‌کند که E در واقع انرژی سیستم است.

با مساوی قرار دادن سمت راست معادله با E و سپس انتگرال‌گیری، $f(t)$ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$f(t) = Ae^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad (۱ - ۶)$$

سمت چپ معادله (۱ - ۵) را نیز با E مساوی قرار داده تا معادله‌ی (۱ - ۷) تا بدست آید:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (۱ - ۷)$$

معادله (۱ - ۷) معادله مستقل از زمان شرودینگر برای ذره‌ای با جرم m است که در یک بعد حرکت می‌کند.

جواب‌های ψ برای معادله مستقل از زمان شرودینگر (۱ - ۷) توابع موج (مستقل از زمان) هستند. این حالت‌ها، حالت‌های ایستا نامیده می‌شوند. برای هر سیستم معین تعداد زیادی جواب‌های متفاوت، با مقادیر انرژی متفاوت، بدست می‌آید. به طور کلی، مکانیک کوانتومی تنها احتمال (و نه به-

طور قطعی) نتیجه‌ی یک اندازه‌گیری را می‌دهد. به هر حال، هنگامی که سیستمی در یک حالت ایستا قرار دارد، اندازه‌گیری انرژی آن به طور قطعی منجر به یک مقدار بخصوص انرژی می‌شود که با تابع موج ψ سیستم مطابقت دارد. سیستم‌های مختلف دارای شکل‌های متفاوت برای تابع پتانسیل $V(x_1, \dots, z_n)$ هستند. بنابراین هامیلتونی آن‌ها متفاوت است و این موضوع باعث می‌شود تا با حل معادله (۱ - ۷) برای سیستم‌های مختلف، مجموعه‌های متفاوتی از توابع مجاز و انرژی‌های مجاز حاصل شود.

معادله‌ی شرودینگر به‌طور دقیق تنها برای یک سری سیستم‌های ساده قابل حل است که از آن جمله می‌توان به ذره در جعبه، نوسانگر هماهنگ، چرخنده صلب و اتم هیدروژن اشاره کرد. با به کار بردن تقریب‌هایی می‌توان آن را برای سیستم‌های پیچیده‌تر حل نمود. دو روش اصلی برای حل این معادله در سیستم‌های پیچیده قضیه وردشی^۱ و نظریه اختلال^۲ است [۴].

۱ - ۴ - شیمی کوانتومی

شیمی کوانتومی، مکانیک کوانتومی را در مسائل مربوط به شیمی به کار می‌برد. مولکول‌ها، الکترون و هسته‌هایی که آن‌ها را ساخته‌اند از مکانیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند. در عوض، حرکات آن‌ها توسط قوانین مکانیک کوانتومی معین می‌شود. کاربرد مکانیک کوانتومی برای ساختار اتمی، پیوند مولکولی و طیف بینی، شیمی کوانتومی را تشکیل می‌دهد. یکی از اهداف اولیه در شیمی کوانتومی حل معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر است تا بتوان ساختار الکترونی اتم‌ها و مولکول‌ها را تعیین کرد. تمام خواص مولکولی، در اصل، با حل معادله‌ی شرودینگر برای مولکول قابل محاسبه است. همان‌گونه که اشاره شد به علت دشواری‌های زیادی که در حل معادله‌ی شرودینگر مولکولی وجود دارد باید تقریب‌هایی را وارد

1. Variation theorem
2. Perturbation theory

کرد. تا حدود سال ۱۹۶۰ سطح تقریبها به میزانی بود که محاسبات تنها منجر به اطلاعات کیفی و نه کمی می‌شد. از آن به بعد با کاربرد کامپیوترها، محاسبات توابع موج مولکولی تا به آن حد دقیق شده است که اطلاعات کمی قابل اعتمادی برای موارد بسیاری به دست آمده است.

۱-۵ - شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی شامل مدل سازی مولکولی، روش‌های محاسباتی و طراحی مولکول به کمک کامپیوتر و همچنین داده‌های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می‌باشد. به طور کلی دو حوزه وسیع در شیمی محاسبه‌ای وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش پذیری آنها اختصاص دارد؛ این دو حوزه شامل مکانیک مولکولی^۱ و تئوری ساختار الکترونی^۲ است.

۱-۵-۱ - روش‌های مکانیک مولکولی

مکانیک مولکولی قوانین فیزیک کلاسیک را برای هسته‌ی مولکول‌ها بدون ملاحظه‌ی صریح الکترون‌ها به کار می‌بندد. با روش‌های مکانیک مولکولی می‌توان سیستم‌های بزرگ مثل ساختارهای بیوشیمیایی و مولکول‌های بزرگ آلی فلزی را مورد بررسی قرار داد و ساختار هندسی آنها را در فاز گازی تعیین کرد.

مکانیک مولکولی یک مولکول را به صورت آرایشی از اتم‌ها در نظر می‌گیرد که به وسیله پیوندها گرد هم جمع شده‌اند. این روش غیر مکانیک کوانتومی است و از اپراتور هامیلتونی یا تابع موج استفاده نمی‌کند. این روش‌ها انرژی پتانسیل کل در مولکول را به صورت مجموع برخی انرژی‌ها در نظر می‌گیرند. این انرژی‌ها شامل انرژی کشش و خمش پیوندها، تغییرات انرژی مربوط به چرخش حول پیوندهای یگانه، سدهای چرخشی و انرژی مربوط به برهم کنش اتم‌هایی که با هم پیوند ندارند

1. Molecular Mechanic

2. Electronic structure theory

مانند انرژی‌های وان دروالس و الکترواستاتیک و ... می‌باشد [۵]. برای به‌دست آوردن مقدار این انرژی‌ها از روابط کلاسیک استفاده می‌شود. دو راه تعیین ثابت‌ها در این توابع کلاسیکی داده‌های تجربی و محاسبات کوانتوم مکانیکی روی همان مولکول است. اصطلاح میدان نیرو به یک مجموعه‌ی خاص از این توابع انرژی و ثابت‌ها اطلاق می‌شود. شماری از میدان‌های نیرو که در نرم‌افزارها به کار می‌روند شامل AMBER، CHARM، CFF، CHEAT، FFF، MM1، OPLS، YETI، UFF، ECEPP، MM2، MM3، MMFF هستند که تفاوت آنها در تعداد توابع، پیچیدگی و روش تعیین پارامترهای ثابت در آنهاست [۶].

۱-۵-۲ - روش‌های ساختار الکترونی

روش‌های ساختار الکترونی، قوانین مکانیک کوانتومی را بیشتر از قوانین فیزیک کلاسیک در محاسبات خود استفاده می‌کنند. این روش‌ها با تکیه بر معادله‌ی شرودینگر به تشریح مولکول با در نظر گرفتن رفتار صریح ساختار الکترونی آن می‌پردازند. عموماً این روش‌ها به سه زیر گروه تقسیم می‌گردند که شامل روش‌های نیمه تجربی^۱، روش‌های آغازین^۲ و نظریه تابعیت چگالی (DFT)^۳ هستند.

۱-۵-۲-۱ - روش‌های آغازین

واژه‌ی *ab initio* واژه‌ای لاتین و به معنای از ابتدا می‌باشد؛ کاربرد این واژه به این دلیل است که در این روش در محاسبه‌ی انتگرال‌های معادله‌ی شرودینگر مولکولی از هیچ داده‌ی تجربی استفاده نمی‌شود. روش‌های محاسباتی آغازین، معادله‌ی شرودینگر ($H\psi = E\psi$) را با در نظر گرفتن یک سری تقریب‌های ریاضی حل می‌کنند. با اینکه هامیلتونی کامل برای یک مولکول به‌راحتی به‌دست می‌آید،

1. *Semiempirical*

2. *Ab initio*

3. *Density Functional Method*

اما حل معادله‌ی شرودینگر به طور دقیق حتی برای مولکول‌های کوچک امکان پذیر نیست. هامیلتونی شامل انرژی سینتیک برای هسته‌ها (A) و الکترون‌ها (a)، انرژی دافعه‌ی بین هسته‌ها (با فاصله- R_{AB})، انرژی پتانسیل جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها (با فاصله‌ی r_{Aa}) و انرژی پتانسیل دافعه‌ی بین الکترون‌ها (با فاصله r_{ab}) است [۷].

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^{nuclei} \frac{1}{(M_A / m_e)} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_a^{electrons} \nabla_a^2 - \sum_A^{nuclei} \sum_a^{electrons} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + \sum_{A>B}^{nuclei} \sum_B^{nuclei} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{a>b}^{electrons} \sum_b^{electrons} \frac{1}{r_{ab}} \quad (۸-۱)$$

ماکس بورن^۱ و رابرت اپنهایمر^۲ با استفاده از این واقعیت که هسته‌ها خیلی سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند نشان دادند که بررسی جداگانه‌ی حرکت‌های الکترونی و هسته‌ای یک تقریب بسیار خوب است. هسته‌ها به علت جرم زیادتری که نسبت به الکترون دارند، خیلی آهسته‌تر حرکت می‌کنند و در مدت زمانی که هسته‌ها فاصله‌ی کوتاهی را طی می‌کنند، الکترون‌ها تعداد زیادی از چرخه‌های حرکت را انجام می‌دهند.

تقریب بورن - اپنهایمر عملگرهای انرژی سینتیک برای حرکت هسته‌ای در معادله‌ی (۸-۱) را حذف می‌کند، همچنین با استفاده از این تقریب فاصله‌ی هسته‌ها (R_{AB}) در یک پیکربندی خاص ثابت در نظر گرفته می‌شود در نتیجه جمله‌ی مربوط به دافعه‌ی هسته‌ها به یک عدد ثابت تبدیل می‌شود [۴].

در محاسبات ساختار مولکولی به منظور سهولت محاسبات، دافعه‌ی هسته‌ها را در هامیلتونین به حساب نمی‌آورند و آن را به صورت یک جمله‌ی کلاسیکی در آخر محاسبات منظور می‌کنند. به این ترتیب هامیلتونی الکترونی فقط جمله‌های مربوط به الکترون‌ها را شامل می‌شود [۷]:

1. Max Born
2. J. Robert Oppenheimer

$$\hat{H}^{electronic} = -\frac{1}{2} \sum_a^{electrons} \nabla_a^2 - \sum_A^{nuclei} \sum_a^{electrons} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + \sum_{a>b}^{electrons} \sum_b^{electrons} \frac{1}{r_{ab}} \quad (9-1)$$

بنابراین، می‌توان یک آرایش ثابت را برای هسته‌ها فرض کرد، و برای این آرایش، معادله‌ی شرودینگر الکترونی را حل نمود:

$$\hat{H}^{electronic} \psi^{electronic} = E^{electronic} \psi^{electronic} \quad (10-1)$$

و انرژی مولکول در این مرحله به شکل جمع انرژی الکترونی و دافعه‌ی هسته‌ای تعریف می‌شود:

$$E = E^{electronic} + \sum_{A>B}^{nuclei} \sum_B^{nuclei} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (11-1)$$

با تکرار حل معادله‌ی شرودینگر برای آرایش‌های هسته‌ای مختلف، انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته‌ها به دست می‌آید. آن آرایش هسته‌ای که با کمترین مقدار انرژی مطابقت داشته باشد، شکل هندسی تعادلی مولکول است [۴].

در محاسبات آغازین یک مدل برای تابع موج الکترونی انتخاب می‌شود و معادله‌ی شرودینگر الکترونی حل می‌شود. صحت روش به مدلی که برای تابع موج استفاده شده بستگی دارد [۵]. در تقریب هارتزی - فاک^۱ (HF) یا روش میدان خودسازگار^۲ (SCF) تابع موج چند الکترونی ψ برای یک مولکول N الکترونی بر حسب تابع موج تک تک الکترون‌ها و توابع اسپینی α و β نوشته می‌شود:

$$\psi = f_1(1)\alpha f_1(2)\beta \dots f_{N/2}(N)\beta \quad (12-1)$$

توابع موج تک الکترون‌ها را باید به قسمی تعیین کرد که انتگرال وردشی $(\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau)$ حداقل شود. در مرحله‌ی بعد فرض می‌شود مولکول قشر بسته^۳ است (همه‌ی الکترون‌ها در اوربیتال‌ها-ی اشغال شده جفت هستند). تقریب دیگر در این روش، تقریب میدان مرکزی است، با به کار بردن

1. Hartree-Fock
2. Self-Consistent Field
3. Closed shell

این تقریب هر الکترون تحت پتانسیل کروی دیگر الکترون‌ها و هسته‌ی مولکول حرکت می‌کند و به این ترتیب جمله‌ی دافعه‌ی الکترونی تنها به مختصات الکترون مورد نظر بستگی پیدا می‌کند. پتانسیل ناشی از جاذبه‌ی هسته‌ها بر الکترون از پیکر بندی ابتدایی تعیین می‌شود و پتانسیل ناشی از دافعه‌ی الکترون‌ها از تابع موج فرضی به دست می‌آید. با جایگزین کردن این پتانسیل‌ها در هامیلتونی الکترونی، هامیلتونی مؤثر هارتری - فاک بدست می‌آید:

$$H^{eff}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_A^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (13-1)$$

در این رابطه J_j و K_j به ترتیب اپراتورهای کولنی^۱ و تبادل^۲ هستند. اکنون می‌توان معادله‌ی شرودینگر را برای الکترون مورد نظر حل کرد:

$$H^{eff}(1)f_i(1) = \varepsilon_i f_i(1) \quad (14-1)$$

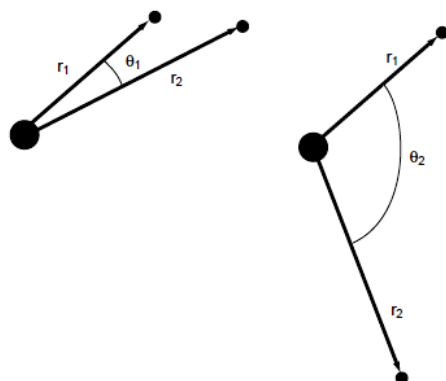
از این معادله f_i که یک اوربیتال بهبود یافته برای الکترون i ام است به دست می‌آید. همچنین ε_i انرژی اوربیتال الکترون i در این مرحله از تقریب است. این فرآیند تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از اوربیتال‌ها-ی بهبود یافته برای تمام N الکترون به دست آید. انرژی کل مولکول به وسیله‌ی روش هارتری - فاک در این مرحله از معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E^{HF} = 2\sum_i^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i - \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A>B}^{nuclei} \sum_B^{nuclei} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (15-1)$$

اوربیتال‌های بهبود یافته بدست آمده در این مرحله برای به دست آوردن اوربیتال‌های بهتر استفاده می‌شوند به این ترتیب که تمام محاسبات را با اوربیتال‌های بهبود یافته تکرار می‌کنند و فرآیند آن قدر تکرار می‌شود تا تغییر قابل توجهی از یک تکرار به تکرار بعدی حاصل نشود. مجموع نهایی اوربیتال‌ها، تابع موج میدان خود سازگار هارتری را به دست می‌دهند [۷].

1. Coulomb operator
2. Exchange operator

یکی از محدودیت‌های محاسبات HF این است که اثر همبستگی^۱ الکترون را در نظر نمی‌گیرند. این بدان معناست که HF میانگین دافعه‌ی الکترونی را در نظر می‌گیرد و شامل برهم کنش آشکار الکترون - الکترون نیست. در تئوری HF احتمال یافتن الکترون حول یک اتم از طریق فاصله‌ی آن الکترون تا هسته و نه از طریق فاصله‌ی آن با الکترون‌های دیگر تعیین می‌شود. این مسئله از لحاظ فیزیکی صحیح نیست اما از نتایج تقریب میدان مرکزی است که در روش HF استفاده می‌شود (شکل (۱ - ۱))



شکل (۱ - ۱): دو آرایش مختلف الکترون‌ها اطراف هسته‌ی یک اتم که در نظریه HF دارای احتمال یکسان هستند.

برخی از انواع روش‌ها با محاسبات HF آغاز می‌شوند و سپس با وارد کردن همبستگی الکترونی تصحیح می‌شوند، که از این میان می‌توان به نظریه‌ی اختلال مولر - پلست^۲ اشاره کرد [۶]. در نظریه‌ی اختلال مولر - پلست، هامیلتونی الکترونی مولکول به صورت یک هامیلتونی مختل نشده \hat{H}^0 و یک ترم اختلال \hat{H}' نوشته می‌شود. هامیلتونی مختل نشده مجموع هامیلتونی‌های هارتری - فاک برای N الکترون در مولکول اختیار می‌شود:

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{HF} \quad (۱۶ - ۱)$$

1. Correlation
2. Møller-Plesset

ترم اختلال اختلاف بین هامیلتونی الکترونی و هامیلتونی مختل نشده است:

$$\hat{H}' = \hat{H}^{electronic} - \hat{H}^0 \quad (17-1)$$

با این انتخاب معلوم می‌شود که تابع موج مختل نشده $\psi^{(0)}$ برابر با تابع موج هارتری - فاک

رابطه‌ی (۱ - ۱۲) و انرژی $E^{(0)} + E^{(1)}$ برابر با انرژی هارتری - فاک است [۷].

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \psi^{HF} | H^{electronic} | \psi^{HF} \rangle = \langle \psi^{HF} | \hat{H}^0 | \psi^{HF} \rangle + \langle \psi^{HF} | \hat{H} | \psi^{HF} \rangle \\ &= E^{(0)} + E^{(1)} \end{aligned} \quad (18-1)$$

برای بهبود بخشیدن به انرژی هارتری - فاک می‌توان تصحیح انرژی مراتب بالاتر $E^{(2)}$ ، $E^{(3)}$ و

غیره را حساب کرد. محاسبات مولر - پلست را به MP2، MP3 و MP4 نشان می‌دهند، برحسب آن

که بالاترین مرتبه‌ی تصحیح انرژی کدام مرتبه باشد [۴].

به غیر از روش‌های MP از میان دیگر روش‌های آغازین که همبستگی الکترونی را به حساب

می‌آورند می‌توان به روش‌های (CC)^۱ و برهم کنش آرایشی (CI)^۲ اشاره کرد.

۱-۵-۲-۲ - روش‌های نیمه تجربی

صحت روش‌های کامپیوتری برای مولکول‌ها با تعداد زیاد الکترون محدود است. همچنین محاسبات

روش‌های آغازین برای مولکول‌ها با الکترون‌های زیاد بسیار زمان بر خواهد بود. روش‌های نیمه تجربی،

به اندازه‌ی کافی سریع هستند تا برای تعیین ساختار مولکول‌های بزرگ و مولکول‌های معدنی، حتی در

حالت گذار^۳، به کار می‌روند [۷-۵].

روش‌های نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تر از هامیلتونی واقعی استفاده می‌کنند، به این

ترتیب که در آن‌ها بعضی تقریب‌های روش‌های آغازین به کار می‌رود با این تفاوت که برخی از

1. Coupled Cluster
2. Configuratuin Interaction
3. Transition State

انتگرال‌ها حذف شده و یا با داده‌های تجربی جایگزین می‌شوند. بنابراین می‌توان این روش‌ها را آمیزه-ای از روش‌های آغازین و مکانیک مولکولی دانست. مثلاً در روش CNDO علاوه بر تقریب‌های روش HF از انتگرال همپوشانی نیز صرف‌نظر شده است. مثال‌های دیگر از روش‌های نیمه تجربی شامل AM1, INDO, PM3, MINDO, MNDO, SAM1 و ... است [۷].

۱-۵-۲-۳ - روش‌های تابعیت چگالی (DFT)

در روش تابعیت چگالی کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج الکترونی نمی‌شود. روش تابعیت چگالی مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ^۱ و کوهن^۲ در سال ۱۹۶۴ اثبات شد و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت پایه^۳ منحصر به وسیله‌ی چگالی احتمال الکترون $\rho(x, y, z)$ تعیین می‌شود. متأسفانه، در قضیه هوهنبرگ - کوهن چگونگی محاسبه‌ی انرژی حالت پایه (E_{gs}) از روی ρ یا چگونگی پیدا کردن ρ بدون یافتن تابع موج الکترونی، ارائه نمی‌شد. گامی به سوی این اهداف توسط کوهن و شام^۴ برداشته شد، که در سال ۱۹۶۵ معادله‌ای را به‌دست آوردند که E_{gs} را بر حسب سه کمیت چگالی احتمال حالت پایه (ρ)، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کوهن - شام (ψ_i) و انرژی تبادل همبستگی (E_{XC}) بیان می‌کرد [۴].

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) d(r_1) - \sum_{I=1}^N Z_I \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1I}} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (19-1)$$

در معادله‌ی (۱-۱۹) اوربیتال‌های کوهن - شام (ψ_i) از حل معادلات یک الکترونی کوهن - شام پیدا می‌شوند:

1. Hohenberg
2. Kohn
3. Ground State
4. Sham

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_1(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (20-1)$$

V_{XC} در معادله‌ی کوهن - شام پتانسیل تبادل - همبستگی است و با مشتق گرفتن از انرژی تبادل - همبستگی نسبت به چگالی به دست می‌آید:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (21-1)$$

کوهن و شام نشان دادند که به وسیله‌ی ψ_i ها می‌توان چگالی حالت پایه را به دست آورد:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (22-1)$$

با به دست آوردن E_{XC} می‌توان V_{XC} را تعیین کرد. معادله‌ی کوهن - شام می‌تواند از روش خودسازگار حل شود. با یک حدس اولیه برای چگالی الکترونی و یک رابطه‌ی تقریبی برای E_{XC} و تعیین V_{XC} به عنوان تابعی از r معادله‌ی کوهن - شام حل می‌شود تا اولین مجموعه‌ی اوربیتال‌های کوهن - شام به دست آید. این مجموعه اوربیتال، برای به دست آوردن یک چگالی بهتر از معادله‌ی (22-1) به کار گرفته می‌شوند و فرآیند تکرار می‌شود تا اینکه تغییر قابل توجهی در چگالی الکترونی از یک تکرار به تکرار بعدی حاصل نشود [۷و۴].

مزیت استفاده از چگالی الکترونی این است که انتگرال‌های دافعه کولنی، فقط تابع چگالی الکترونی هستند، که یک تابع سه بعدی است و با N^3 متناسب است؛ علاوه بر این همبستگی الکترونی در محاسبات نظریه تابعیت چگالی در نظر گرفته می‌شود. نکته دیگر اینکه زمان محاسبات DFT از محاسبات HF کوتاهتر است و صحت داده‌های به دست آمده در حد نتایج حاصل از MP2 است [۶].

مهمترین ضعف تئوری DFT این است که رابطه‌ی دقیق انرژی تبادل - همبستگی (E_{XC}) و چگالی الکترونی (ρ) شناخته شده نیست، بنابراین پتانسیل تبادل - همبستگی (V_{XC}) نیز نامعلوم

است. برای به کار بردن روش کوهن - شام، از یک E_{XC} تقریبی استفاده شود. تقریب‌های متداول برای E_{XC} شامل روش X_{α} ، تقریب چگالی موضعی (LDA)^۱ و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA)^۲ است [۴].

الف - روش X_{α}

ساده‌ترین روش تقریبی است که روش هارتری - فاک - اسلیتر^۳ نیز نامیده می‌شود، این نوع محاسبات تبادل الکترونی را شامل می‌شود در حالی که از همبستگی الکترون صرف‌نظر می‌کند. انرژی تبادل الکترونی در این روش از معادله‌ی (۱ - ۲۳) تعیین می‌شود:

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (۱ - ۲۳)$$

دقت این روش در حد محاسبات HF و گاهی نیز بهتر است [۸].

ب - تقریب چگالی موضعی (LDA) و چگالی اسپین موضعی (LSDA)^۴

در تقریب چگالی موضعی انرژی تبادل - همبستگی از معادله‌ی (۱ - ۲۴) به دست می‌آید.

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (۱ - ۲۴)$$

در این معادله $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ انرژی تبادل - همبستگی برای هر الکترون در مدل گاز الکترون همگن با چگالی ثابت است.

هر چند معادله‌ی (۱ - ۲۴) یک معادله‌ی تقریبی است، اما دقت بالایی در پیش‌بینی خواص ساختاری دارد. دقت این روش با تغییر چگالی الکترونی در سیستم کاهش می‌یابد و برای بسیاری از مولکول‌ها

1. Local Density Approximation
2. Generalized Gradient Approximation
3. Hartree- Fock- Slater calculation
4. Local Spin Density Approximation