

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه :

بررسی محاسباتی واکنش درون مولکولی حلقه زایی آلن-آزید :

سنتز هترو سیکل های نیتروژن دار

دانشجو :

اکرم صادقی مقدم

استاد راهنما :

دکتر آرش جباری

استاد مشاور :

پروفسور سید جواد سید زاده صابونچی

شهریور ۱۳۸۹

چکیده

موضوع پایان نامه: بررسی محاسباتی واکنش درون مولکولی حلقه زایی آلن-آزید: سنتز هتروسیکل‌های نیتروژن دار.

هدف: سنتز ایندول‌های سیکلوپنتن شده می باشد.

روش تحقیق:

ساخت پیوند های کربن-کربن در ترکیباتی که دارای ممانعت فضایی زیادی می باشند یکی از مسائلی می باشد که همواره توجه شیمیدانان را به خود جلب نموده است. بنابراین هدف، در این پروژه بررسی مکانیسم واکنش گرمایی حلقوی شدن ترکیب ۲- (آلنیل) فنیل آزید، (که منجر به تشکیل ایندول سیکلوپنتن شده میشود) با استفاده از شیمی محاسباتی می باشد. لازم به ذکر است که محاسبات با روش (UB3LYP,B3LYP/DFT) و سری پایه 6-31G(d) انجام شده است.

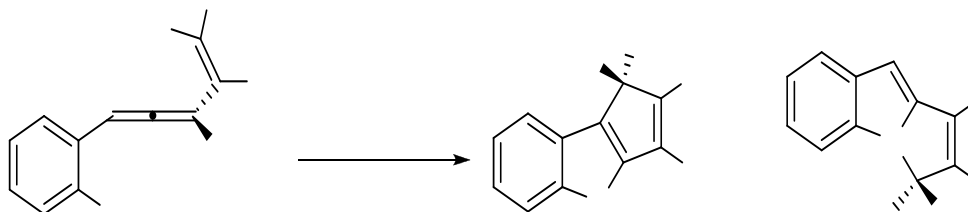
مطالعات انجام شده نشانگر این مطلب است که واکنش طی سه مرحله انجام می پذیرد:

(۱) واکنش حلقه زایی درون مولکولی آلن-آزید.

(۲) خارج شدن گاز نیتروژن و تشکیل حدواسطهای دی رادیکالی.

(۳) بسته شدن زنجیر و تشکیل محصول سیکلوپنتن شده که در نتیجه واکنش دی رادیکالها می باشد.

واژگان کلیدی: حلقه زایی، آلن، آزید، دی رادیکال.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
	فصل اول: مقدمه
۴	۱ مقدمه
۴	۱-۱ تئوری شیمی محاسباتی
۷	۱-۱-۱ شیمی محاسباتی
۹	۲-۱-۱ روشهای شیمی محاسباتی
۱۰	۱-۲-۱-۱ روش مکانیک مولکولی
۱۲	۲-۲-۱-۱ روشهای Ab initio
۱۳	۱-۲-۲-۱-۱ تئوری اوربیتال مولکولی
۱۴	۳-۲-۱-۱ روشهای نیمه تجربی
۱۵	۴-۲-۱-۱ روش DFT
۱۸	۵-۲-۱-۱ روش دینامیک مولکولی
۱۸	۳-۱-۱ مجموعه های پایه
۲۰	۱-۳-۱-۱ انواع مجموعه های پایه
۲۰	۱-۳-۱-۱ مجموعه پایه حداقل
۲۰	۲-۱-۳-۱-۱ سری پایه های دوتایی زتا

فهرست جداول، اشکال و نمودارها

صفحه	عنوان
۳۱	جدول (۱-۱) ۳- دو قطبی های مفید در واکنشهای حلقه زایی
۳۴	جدول (۲-۱) انرژی های برآورد شده اوربیتال پیشناز دو قطبی دوست های کربن
۴۴	جدول (۳-۱) همبستگی اسپین در تجزیه آزو
۶۰	جدول (۴-۱) نتیجه حلقه زایی آلن و آزید با استخلافات مختلف
۶۵	جدول (۱-۲) فرمول شیمیایی گونه های مورد بررسی
۸۶	جدول (۱-۳) مقادیر محاسبه شده انرژی آزاد گیبس برای کلیه مراحل حلقه زایی ترکیب ۲- (۳،۳- متیل، وینیل) آلنیل اتیلن آزید
۸۶	جدول (۲-۳) مقادیر محاسبه شده انرژی آزاد گیبس برای کلیه مراحل حلقه زایی ترکیب ۲- (۳،۳- متیل، وینیل) آلنیل فنیل آزید

مقدمه

موضوع مورد تحقیق در این پروژه بررسی محاسباتی واکنش درون مولکولی حلقه زایی آلن-آزید: سنتز هتروسیکل های نیتروژن دار میباشد.

ساخت پیوند های کربن-کربن در ترکیباتی که دارای ممانعت فضایی زیادی هستند، یکی از مسائلی می باشد که همواره توجه شیمیدانان را به خود جلب می نماید. در این راستا واکنشهای حلقوی شدنی که از طریق حدواسطهای دی رادیکالی انجام می پذیرد به خاطر سهولت انجام و حداقل بودن سطح انرژی فعال سازی آن در مقایسه با واکنشهای عادی، از اهمیت زیادی برخوردار می باشند. لازم به ذکر است که علی رغم اهمیت این دسته از واکنشها، محدودیتهایی در رابطه با آن وجود دارد که در واقع محدود بودن واکنشهای ایجاد دی رادیکالها میباشد. در سالهای اخیر بررسیهایی در رابطه با واکنش درون مولکولی (۳،۳-متیل، وینیل) آلنیل فنیل آزید به محصولات مربوطه آن بوده که تحت شرایط ملایم حرارتی انجام می پذیرد، انجام پذیرفته است. بررسیهای اولیه بیانگر این امر می باشد که واکنش طی سه مرحله انجام می پذیرد که عبارتند از:

۱- واکنش حلقه زایی درون مولکولی آلن-آزید.

۲- خارج شدن گاز نیتروژن و تشکیل حدواسطهای دی رادیکالی.

۳- بسته شدن زنجیر و تشکیل حلقه پنج عضوی در نتیجه واکنش دی رادیکالها.

دو امکان جهت انجام مرحله آخر وجود دارد که بسته شدن از طریق کربن-کربن یا از طریق

کربن- نیتروژن میباشد. در این پروژه ما به بررسی جزئیات مکانیسم واکنش با استفاده از روشهای محاسباتی (B3LYP,UB3LYP/DFT) و سری پایه (d) ۳۱G-۶ و تغییرات انرژی در حین انجام آن می پردازیم.

۱- مقدمه

در این فصل مقدماتی راجع به شیمی محاسباتی، واکنشهای حلقه زایی [۲+۳] و مختصری در رابطه با دی رادیکالها و آزیدهای آلی و نیز سنتز ایندولها از طریق حدواسطهای ایندولیدین به صورت تجربی و آزمایشگاهی آمده است، که در ادامه فصل، هر کدام در جای خود توضیح داده خواهد شد.

۱-۱- تئوری شیمی محاسباتی

شیمی تئوری، یا به عبارتی مکانیک کوانتوم ملکولی، علم مرتبط کننده حرکت و برهمکنش متقابل الکترونها و هسته ها به خواص مولکولی است. در نتیجه پیشرفت در استفاده از سیستم های کامپیوتری، استراتژی تحقیقات شیمیایی تجربی از تئوری متمایز شده است. محاسبات تئوری از روشهای آزمایشگاهی قدرتمندتر است، چون توسط جنبه های عملی محدود نمی شوند. هر ذره شیمیایی می تواند به طریق تئوری مورد بررسی قرار گیرد. بررسی محاسبات روی کاتیون ها، آنیون ها و دیگر حد واسط های فعال ممکن است به طریق تجربی مشکل باشد. اطلاعات دقیق در رابطه با حد واسطهای واکنش، حالت برانگیخته و... ممکن است تنها از طریق محاسبات بدست آیند(۱).

شیمی محاسباتی ساختمان ها و ساختارهای شیمیایی واکنشها را به صورت عددی و براساس قوانین فیزیک شبیه سازی می کند. این شبیه سازی به شیمیدان ها این امکان را می دهد که یک پدیده یا اثر طبیعی شیمیایی را با اجرا کردن محاسبات در کامپیوتر با سرعتی بیشتر از روش آزمون واکنش ها و ترکیبات بصورت عملی و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دهند. شیمی محاسباتی به ما این امکان را می دهد که شکل هندسی، واکنش پذیری، طیف و سایر خصوصیات را محاسبه کنیم. هر روش یک

سری مزایا و معایب دارد. انتخاب روش به تعدادی فاکتور شامل طبیعت مولکول، نوع اطلاعات خواسته شده، قابلیت دسترسی پارامترهای اندازه گیری شده تجربی مناسب و همچنین قابلیت دسترسی منابع کامپیوتری و زمان بستگی دارد. سه فاکتور مهم در این رابطه عبارتند از:

- **اندازه مدل:** اندازه مدل یک عامل محدود کننده برای یک روش ویژه است. عموماً بار و نمایش تعداد اتمها منجر به ایجاد محدودیت در روش های محاسباتی می گردد.

- **قابلیت دسترسی پارامتر:** تعدادی از روش ها به پارامترهای اندازه گیری شده تجربی، برای ایفای محاسبات نیاز دارند. اگر مدل شامل اتم هایی باشد که پارامترهایش با روش مخصوص قابل دسترسی نباشد آن روش ممکن است نتایج ضعیفی را ارائه دهد.

- **منبع کامپیوتری:** اگر چه تئوری شیمیایی نقش مهمی را در کار شیمیدان محاسباتی ایفا می کند، پیشگویی فیزیکی قابل مشاهده با ظرفیت کامپیوتر قابل دسترس محدود می گردد.

توسعه کاربرد نرم افزارهای مدلسازی مولکولی، مطالعه سیستم های پیچیده شیمیایی را امکانپذیر می سازد. یکی از عمومی ترین برنامه های کامپیوتری شیمی محاسباتی، نرم افزار سری گوسین^۱ است، که بوسیله گروه جان پاپل^۲ در پیتزبورگ توسعه یافته است [۱]. نرم افزار گوسین ۰۳ انواع خواص مولکولها و واکنش ها که شامل موارد زیر می باشد را پیش بینی می کند [۱]:

- ساختار و انرژی مولکول ها

- انرژی و ساختار حالت های انتقالی

۱ -Gaussian

۲ -John Pople

- فرکانس های ارتعاشی

- طیف IR و رامان

- خواص ترموشیمیایی

- انرژی های پیوند و واکنش

- مسیر واکنش

- بارهای اتمی

- گشتاورهای چند قطبی

- پوشش NMR و توانایی جذب مغناطیسی

- شدت های منشوری چرخشی ارتعاشی

- الکترونخواهی و پتانسیل یونیزاسیون

- قابلیت پلاریزاسیون و فوق پلاریزاسیون

- پتانسیل های الکتروستاتیک و دانسیته الکترون

محاسبات می تواند بر روی سیستم های در حالت گازی یا محلول، و در حالت پایه یا برانگیخته اتفاق افتد. پس نرم افزار گوسین می تواند به عنوان ابزار قوی برای موارد شیمیایی، شبیه اثرات جایگزینی، مکانیسم واکنش ها و سطوح انرژی پتانسیل بکار رود. در برنامه گوسین این امکان وجود دارد که از مدل های DFT استفاده گردد. بطوریکه در شیمی محاسباتی می توان از روش های زیر استفاده کرد:

مکانیک مولکولی که براساس مدل گوی و فنرهایی از مولکول ها می باشد.

روش های نیمه تجربی که ترکیبی از تئوری و آزمایش هستند.

روش های DFT مبتنی بر راه حل های تقریبی از معادله شرودینگر با انشعاب تابع موجی که

خصوصیت محوری روش محاسباتی Ab initio و نیمه تجربی می باشند.

و روش دینامیک مولکولی برای مطالعه مولکولهای در حال حرکت است (۲).

نرم افزار گوسین ۰۳ علاوه بر تئوری هارتری-فاک شامل روشهای MP₂ نیز می باشد، که بدلیل سرو

کار داشتن با اثرات مهمی چون همبستگی الکترونی از پیچیدگی های بیشتری برخوردار است. این

تئوری از آنجا ناشی می شود که حالت های برانگیخته الکترونی نیز می توانند در اوربیتال های اتمی و

مولکولی سهم داشته باشند. بدون شک روشهای محاسباتی محض خیلی جامع، ولی زمان بر و

پرهزینه می باشند. برخی از روشهای کم هزینه، اما از نظر دقت محاسباتی پایین تر روشهای نیمه

تجربی نام دارند که معادله شرودینگر را برای سیستم حل می کنند (۳).

۱-۱-۱ شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی^۱ (که به آن مدلسازی مولکولی نیز گفته می شود) مجموعه ای از تکنیک ها برای

بررسی مسائل شیمی بر روی کامپیوتر می باشد که توسط پاپل شیمی فیزیکدان معروف قرن حاضر و

برنده جایزه نوبل شیمی، پایه گذاری شد.

از شیمی محاسباتی می توان به عنوان علمی که هم قدیمی و هم جوان است یاد کرد. این علم قدیمی

است چراکه پایه های آن در اوایل قرن بیستم بنا نهاده شد و جوان است به لحاظ آن که با اختراع

کامپیوترهای با سرعت بالا در سالهای اخیر می توان محاسبات را به سرعت و در کمترین زمان ممکن

^۱-Computational chemistry

انجام داده، دلایل روی آوردن دانشمندان به علم شیمی محاسباتی به شرح زیر می باشد:

- بهبود در فهم بهتر و آسانتر مسائل شیمی و فیزیک.

- آزمایش سریعتر فرضیه ها و نظریه های جدید.

- کاهش تعداد آزمایش های لازم، صرفه جویی در زمان و هزینه های تحقیقاتی.

- آزمایش های بدون مواد زائد و پسماند.

- امنیت و تمیزی آزمایشها.

انتخاب یک روش محاسباتی خاص در تامین هر یک از امتیازات ذکر شده نقش موثر و مهمی دارد هر

برنامه محاسباتی که هدف خاصی را تامین می کند بر یک مجموعه اصول علمی استوار می باشد.

اصول شیمی محاسباتی به قرار زیر است:

- جستجوی یک زبان برنامه نویسی و یادگیری اصول علمی و اختصارات آن زبان.

- چگونگی انتقال عقاید و خواسته های ما به برنامه محاسباتی و رایانه (مانند ساختار مولکول،

خواص مولکول ها و مواد، واکنش های شیمیایی و...).

- تشخیص کیفیت محاسبات انجام شده که بسیار مهم و مشکل است. که این تشخیص مستلزم

داشتن مفاهیم نظری و اساسی، دیدگاه خاصی که ما در حل مسئله از آن استفاده می کنیم میباشد.

آگاهی از مفاهیم شیمیایی مربوط به آن مسئله، در تشخیص کیفیت محاسبات بی تاثیر نیست.

- همواره مقادیر یافته های تجربی و نتایج محاسبه شده با یکدیگر قابل مقایسه میباشند. بطور کلی

میتوان گفت که شیمی محاسباتی، دانستن مقدار انرژی به عنوان تابعی از مختصات هسته ها است

و خواص مولکول ها و مواد براساس تغییر این انرژی در اثر یک اغتشاش کوچک در سیستم

قابل تعریف می باشد. مواردی که بصورت معمول به شکل محاسباتی بررسی می شوند عبارتند از:

- **شکل هندسی مولکول:** شکل هندسی مولکول ها و پیوندها و زوایای دوجهی.
- **انرژی مولکول ها و حالت گذار:** به ما می گوید که کدام ایزومر در حالت تعادل مناسب است و واکنش با چه سرعتی پیش می رود.
- **واکنش پذیری شیمیایی:** برای مثال دانستن اینکه الکترون ها در کجا متمرکز شده اند (در محل های هسته) و به کجا می روند (محل های الکترون دوست) ما را قادر به پیش بینی این موضوع می کند که کدام یک از انواع عوامل واکنش، یک مولکول را مورد حمله قرار خواهند داد.
- **طیف IR،VU،NMR:** با استفاده از شیمی محاسباتی می توان طیف NMR و UV و IR را محاسبه کرد و اگر مولکول مجهول باشد می توان مشخص نمود که به چه چیزی شبیه بوده و یا شبیه چه چیزی به نظر می رسد.
- **واکنش ماده اولیه با آنزیم:** مشاهده چگونگی قرارگیری مولکول در محل فعال یک آنزیم که منجر به ارائه روشی برای طراحی داروهای بهتر می باشد.
- **خواص فیزیکی مواد:** به خواص مولکولهای منفرد و نحوه واکنش آنها در ماده توده ای شکل بستگی دارند. برای مثال، استحکام و نقطه ذوب یک پلیمر به نحوه قرارگیری مولکولها با هم و شدت نیروهای موجود میان آنها بستگی دارد.

۱-۱-۲ روش های شیمی محاسباتی

در مطالعه شیمی محاسباتی، شیمیدان ها پنج روش اصلی را مورد بررسی قرار داده اند که عبارتند از:

۱- روش مکانیک مولکولی (MM)

۲- روش های Ab initio

۳- روش های نیمه تجربی

۴- روش DFT

۵- روش دینامیک مولکولی (MD)

۱-۱-۲-۱ روش مکانیک مولکولی^۱ (MM):

مکانیک مولکولی مبتنی بر مدلی می باشد که در آن مولکول ها به عنوان مجموعه ای از اتم ها (گوی) در نظر گرفته می شود که توسط پیوندها (فنز) در کنار یکدیگر قرار داده شده اند، اگر طول عادی پیوند و زاویه میان آنها را بدانیم و اینکه چه مقدار انرژی برای باز و کشیده شدن و خمش پیوندها مورد نیاز است، می توانیم انرژی یک مجموعه از اتم ها و پیوندها را محاسبه کنیم و بدین ترتیب شکل هندسی را تغییر دهیم تا کمترین انرژی لازم برای بهینه سازی شکل هندسی بدست آید.

مکانیک مولکولی از سرعت بالایی برخوردار است به طوری که یک مولکول نسبتاً بزرگ شبیه استروئید (کلسترول $C_{27}H_{47}$) می تواند با استفاده از یک کامپیوتر قوی در عرض چند ثانیه بهینه سازی شود. و در یک کامپیوتر شخصی این کار در زمان بیشتری انجام می شود [۴].

روش های مکانیک مولکولی در تعدادی از برنامه های کامپیوتری شامل:

Alchemy ، HyperChem ، Quanta ، Sybyl و MM₃ بکار رفته اند. هر روش مکانیک مولکولی،

بوسیله میدان نیروی ویژه^۲ مربوطه تعریف و توصیف می شود.

۱-Molecular mechanism

۲-Particular filed

یک میدان نیرو دارای اجزاء زیر می باشد:

الف: مجموعه ای از معادلات برای معین کردن این نکته که چگونه انرژی پتانسیل یک مولکول با تغییر مکان اجزاء اتمی آن تغییر می کند.

ب: یک سری از طبقه بندی های اتمی، خصوصیات یک اتم را در زمینه های خاصی از لحاظ

شیمیایی تعریف می کنند. طبقه بندی و نوع اتم ها، مشخصه ها و رفتار ممکن را برای یک عنصر با توجه به محیط آن تعیین می کند. بعنوان مثال یک اتم کربن در یک گروه کربنیل بطور متفاوت از یک کربن در گروه متیل عمل می کند. طبقه بندی اتم ها به هیبریداسیون، بار و سایر اتم هایی که با آن پیوند دارند، ارتباط دارد.

پ: یک یا تعداد بیشتری از پارامترها، برای متناسب کردن معادلات و انواع اتم ها با داده های آزمایشگاهی، در محاسبات مکانیک مولکولی، الکترون ها در یک سیستم مولکولی به صورت روشن و واضح عمل نمی کنند. در عوض، محاسبات براساس بر هم کنش های بین هسته ای انجام می شوند. اثرات الکترونی بطور روشن در میدان های نیرو به واسطه پارامترسازی وجود دارند. این تقریب ها، محاسبات مکانیک مولکولی را کاملاً کم هزینه ساخته و ما را قادر می سازد که از بسیاری از این محاسبات برای سیستم های بزرگ استفاده کنیم. البته باید این مسئله را مد نظر قرار داد که این محاسبات فقط برای دسته محدودی از مولکول ها بسته به اینکه یک سری پارامترسازی برای آنها انجام شده باشد، قابل کاربرد و استفاده است. در حقیقت میدان نیرویی وجود ندارد که بتواند بطور کلی و عمومی برای تمام سیستم های مولکولی بکار رود. غفلت از الکترونها در این روش باعث می شود که روش های مکانیک مولکولی نتواند در حل مسایل شیمیایی که در آنها اثرات الکترونیکی

غالب و مسلط باشند، موثر واقع شوند. به عنوان مثال، روش مکانیک مولکولی قادر به توضیح فرایندهایی نظیر تشکیل پیوند یا شکستن پیوند نمی باشد.

در ضمن، خواص مولکولی که به جزئیات دقیق الکترون بستگی دارند بوسیله روش های مکانیک مولکولی قابل توضیح نمی باشند [۵].

۱-۱-۲ روش های *Ab initio*

این روش ها مبتنی بر معادله شرودینگر می باشند که یکی از معادلات بنیادین فیزیک مدرن بوده و توضیح می دهد که چطور الکترون ها در یک مولکول رفتار می کنند. روش *Ab initio*، معادله شرودینگر را برای یک مولکول حل کرده و انرژی مولکولی و تابع موج را به ما می دهد. تابع موج، تابعی ریاضی است که می تواند برای محاسبه توزیع الکترون بکار رود. بر اساس توزیع الکترون می توانیم نحوه قطبیت مولکول، و اینکه کدام قسمت های مولکول توسط هسته دوستها و یا الکترون دوست ها جذب می شوند را توضیح دهیم. معادله شرودینگر برای مولکولهای با بیش از یک الکترون حل نمی شود. بنابراین از تقریب و تخمین استفاده می شود. محاسبه *Ab initio* تنها مبتنی بر تئوری فیزیکی (مکانیک کوانتوم) می باشند. این محاسبات نسبتا کند و آهسته انجام می شوند [۴].

در این روش همه انتگرال ها دقیقا محاسبه می شوند، سری های پایه^۱ بزرگ با روش های *Ab initio* سطح بالا، در تعیین گرماهای تشکیل و هندسه مولکولی، می توانند به دقتی آزمایشی باشند. آنها همچنین برای محاسبات حالات واسطه و برانگیخته مناسب می باشند، اما نیاز به زمان زیادی دارند. از بین کلیه روش های محاسباتی، روشهای *Ab initio* مطمئن ترین و قابل اعتمادترین روشها

^۱-Basis set

میباشند. زیرا بهترین تقریب های ریاضی برای سیستم های واقعی بکار گرفته می شوند. در این روشها از هامیلتونی واقعی استفاده می شود و پارامترهای تجربی بکار گرفته نمی شوند [۶].

۱-۱-۲-۱-۲-۱ تئوری اوربیتال مولکولی Ab initio

معادله شرودینگر در مکانیک کوانتومی نقطه آغازی برای هر بحثی می باشد که فرم وابسته به زمان آن برای ذره در فضای سه بعدی به صورت زیر نوشته می شود.

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

معادله (۱-۱) نشان دهنده حرکت یک ذره (یک الکترون) با جرم m در فضایی به مختصات x و y و z و در زمان t است که تحت تاثیر میدان خارجی \hat{V} قرار دارد. \hbar ثابت پلانک تقسیم بر 2π می باشد و i عدد موهومی و مجذور -1 است. Ψ تابع موجی است که حرکت ذره را توصیف می کند. اگر در رابطه (۱-۱) پتانسیل خارجی \hat{V} مستقل از زمان باشد، آنگاه معادله شرودینگر هم مستقل از زمان خواهد شد و آن را می توان به فرم ساده تر زیر نوشت:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right\} \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2-1)$$

که E انرژی ذره و ∇^2 اپراتور لاپلاسی (مجذور دل) می باشد که بصورت زیر تعریف می شود:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

روابط بالا برای یک ذره تکی می باشند. حال اگر یک مولکول را در نظر بگیریم در رابطه (۲-۱)

پتانسیل خارجی \hat{V} الکتروستاتیک، ناشی از هسته های مولکول می باشد. در این صورت عبارت اول

داخل کروشه معادل انرژی جنبشی (\hat{T}) و عبارت دوم انرژی پتانسیل مولکول (\hat{V}) خواهد بود که

بصورت زیر نشان داده می شوند:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \frac{1}{m_i} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \quad (3-1)$$

برای الکترون ها ($e=1/6.02 \times 10^{-19} c$) $q=-e$ و برای هسته با عدد اتمی Z $q=+Ze$ معمولاً انرژی جنبشی

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{q_j q_k}{|r_k - r_j|} \quad (4-1)$$

و پتانسیل را با عملگر هامیلتونی نشان می دهند که در این صورت معادله شرودینگر به فرم ساده زیر درمی آید:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5-1)$$

برای حل این معادله لازم است تا به مقادیر انرژی (E) و توابع موج (Ψ) دسترسی پیدا کنیم. در این صورت به هنگام اجرای عملگر هامیلتونی بر روی تابع موج، جواب معادله به صورت حاصلضرب توابع موج در مقدار انرژی بدست می آید. عملگر H ، نقش خاصی را در مکانیک کوانتومی ایفا نموده و به افتخار ویلیام هامیلتونی، ریاضیدان قرن نوزدهم که شکل خاصی از مکانیک کلاسیک را توسعه داد که به آسانی می توانست به مکانیک کوانتومی تبدیل شود عملگر هامیلتونی نامیده می شود [6].

۱-۱-۲-۳ روشهای نیمه تجربی^۱

ترکیبی از تئوری و آزمایش، روش نیمه تجربی را می سازد و مبتنی بر معادله شرودینگر است. این روشها جزء روشهای کوانتومی می باشند، که در آنها فقط از الکترونها لایه ظرفیت استفاده می شود و الکترونها داخلی بصورت یک پتانسیل مرکزی در نظر گرفته می شوند. زمان محاسبه در این

^۱- Semi empirical

روشها کوتاه می باشد. اما صحت روشهای بدست آمده از آنها محدود است. در این روشها فقط از اربیتالهای نوع اسلیتر (STO)^۱ و مجموعه پایه حداقل^۲ یا کمینه برای توصیف اربیتالهای اتمی استفاده می شود. عمده ترین روشهای محاسباتی نیمه تجربی MINDO، MNDO، AM1 و PM3 می باشد، یک نکته بسیار مهم در مورد این روشها این است که، روشهای نیمه تجربی فقط آرایش الکترونی حالت پایه را توصیف می نمایند [۲].

۱-۱-۲-۴ روش DFT^۳

روش DFT یا محاسبات توزیع الکترونی، تابع موج را محاسبه نمی کنند بلکه توزیع الکترون ها را بطور مستقیم مشخص می نمایند. در روش های DFT همبستگی الکترونی بوسیله تابع های رایج دانسیته الکترون محاسبه می گردند. روش های DFT از این نظر حائز اهمیت می باشند که شامل اثرات ارتباط الکترونی^۴ می باشند. در واقع این حقیقت که الکترون ها در سیستم مولکولی با یکدیگر برهمکنش می کنند و سعی می کنند از هم بگریزند، در این مدل گنجانده شده است [۷].

در ابتدا این روش به عنوان یک روش محاسباتی مناسب برآورد همبستگی الکترون پدیدار شده و در آغاز برای استفاده در فیزیک حالت جامد بسط داده شده بود و انرژی همبستگی الکترون در بعضی موارد، انرژی تبادل را به عنوان تابعی از دانسیته الکترونی محاسبه می نمود. روش DFT به صورت کاملاً متفاوت نسبت به روش های قبل آغاز می گردد و مهم ترین فاکتور در این تئوری دانسیته الکترونی $P(r)$ می باشد و اربیتالها بعداً به عنوان وسیله ای جهت محاسبه دقیق انرژی های جنبشی

۱- Slater-Type Orbital
 ۲- Minimum Basis Set
 ۳- Density Functional Theory
 ۴-Electron Correlation

معرفی می شوند [۸]. انرژی یک سیستم n الکترونی می تواند براساس دانسیته احتمال الکترون بیان شود. یعنی انرژی به صورت $\mathcal{E}(P)$ نوشته شود. در عین حال که دانسیته هم به صورت $P(r)$ نوشته میشود یعنی دانسیته تابعی از مختصات فضایی می باشد. در روش DFT انرژی الکترونی یک سیستم، براساس معادله کوهن شام^۱ (ks) به صورت زیر نوشته می شود [۹-۱۰].

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_V + \mathcal{E}_J + \mathcal{E}_{XC} \quad (6-1)$$

عبارت \mathcal{E}_T مربوط به انرژی سینتیکی است که با حرکت الکترون ها بزرگ می شود، عبارت \mathcal{E}_V انرژی پتانسیل است که برهمکنش های هسته - الکترون و هسته - هسته را در بر می گیرد. عبارت \mathcal{E}_J انرژی دافعه الکترون- الکترون است و در نهایت عبارت \mathcal{E}_{XC} عبارت مربوط به انرژی همبستگی و تبادل الکترون ها می باشد. همه این عبارات ها به جز دافعه هسته - هسته توابعی از دانسیته الکترون می باشند به طوری که انرژی الکترونی حالت پایه دقیق یک سیستم n الکترونی را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\mathcal{E}[P] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i(r_1) \nabla_1^2 \Psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{i=1}^N \int \frac{Zie^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} P(r_1) dr_1 \quad (7-1)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \frac{P(r_1)P(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[P]$$

در حالی که دانسیته بار حالت دقیق پایه، $P(r)$ در یک موقعیت r عبارتست از:

$$P(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (8-1)$$

که جمع $\sum_{i=1}^n$ بر روی تمام اربیتالهای sk اشغال شده می باشد با توجه به روابط بالا، اگر اربیتالهای ks

۱- Kohn and sham

بدست آورده شود، انرژی الکترونی حالت پایه مولکول قابل محاسبه خواهد بود. معادلات ks برای اوربیتالهای تک الکترونی به صورت زیر می باشد:

$$\hat{H}_i^{ks} \psi_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \psi_i^{ks} \quad (9-1)$$

که در آن هامیلتونی \hat{H}_i^{ks} شامل مجموع چهار عبارت تک - الکترونی می باشد:

$$(10-1)$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_1^2}_a - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}}}_b + \underbrace{\int \frac{P(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2}_c + \underbrace{V_{xc}(r_1)}_d$$

a - عملگر انرژی جنبشی تک الکترونی.

b - انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون ها و هسته ها.

c - انرژی پتانسیل دافعه بین الکترون i و یک بارفرضی ازدانسیته ابر الکترونی.

d - پتانسیل همبستگی - تبادل، V_{xc} ، است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$V_{xc}[P] = \frac{\delta E_{xc}[P]}{\delta P} \quad (11-1)$$

عبارت E_{xc} در رابطه کوهن - شام دو نوع انرژی را در بر می گیرد که عبارتند از:

۱- انرژی تبادل مکانیک کوانتومی مربوط به اسپین الکترون ها.

۲- انرژی همبستگی دینامیکی مربوط به حرکت الکترون ها.

در صورتی که E_{xc} را داشته باشیم V_{xc} براحتی بدست آمده و از آنجا معادله قابل حل خواهد بود. برای

سهولت در طراحی، تقریب های E_{xc} ، به یک قسمت تبدلی و یک قسمت همبستگی تقسیم می شود