

فصل اول

مقدمات و مبانی نظری

۱) مقدمه

علم نانو مطالعه پدیده‌ها و بکارگیری مواد در مقیاس اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی می‌باشد. خواص مواد در این مقیاس، تا حد زیادی با خواص در مقیاس‌های بزرگتر فرق دارد. به عبارت دیگر، علم نانو مطالعه پدیده‌ها در مقیاس نانومتر می‌باشد. توانایی ایجاد و مدیریت ذرات و اشیاء در این مقیاس با هدف تهیه مواد جدید که خواص و در نتیجه کاربردهای ویژه‌ای دارند، فناوری نانو نام دارد. روشن است که علم نانو بعنوان پیش‌نیاز فناوری نانو باید مورد توجه قرار گیرد.

علم نانو یک همگرایی از فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی، علم مواد و تعداد دیگری از شاخه‌های علوم است که درباره بکارگیری و توصیف خواص مواد در مقیاس‌های آنگستروم تا میکرون بحث می‌کند.

فکر آغازین در فناوری نانو توسط ریچارد فاینمن^۱ در سال ۱۹۵۹ مطرح گردید. وی عنوان کرد که با فراگیری دانش و مهارت دانشمندان در زمینه ساخت ترانزیستورها و سایر قطعات در مقیاس‌های کوچک، خواهیم توانست آنها را کوچکتر ساخته تا نهایتاً به محدوده طبیعی خودشان در مرز عدم قطعیت کوانتومی نزدیک شویم. فناوری نانو در یک تقسیم‌بندی کلی به سه شاخه تقسیم می‌شود.

^۱ Richard Feynman

فناوري نانو تر: مطالعه سامانه‌هاي زيستي و زنده كه در ابتدا در محيط آبي پرورش يافته‌اند، مانند مواد ژنتيكي، آنزيم‌ها و اجزاي سلولي ديگر در اين شاخه قرار مي‌گيرد.

فناوري نانو خدك: در اين شاخه، مطالعه سامانه‌هاي غيرزنده كه زمينه‌هاي برسي علوم فيزيك، شيمي و مواد هستند، صورت مي‌گيرد.

فناوري نانو محاسباتي: در ساخت مواد خودسامان و خودترميم بي‌شك نرم‌افزارهايي نياز خواهد بود كه طراحي آنها جزو موضوعات اين شاخه قرار مي‌گيرد. به علاوه، زمينه‌هايي مانند شبیه‌سازي و مدل‌سازي مواد نانو ساختار، در اين بخش جاي مي‌گيرند.

به طور كلي، فناوري نانو اهداف متعددي در زمينه علوم مواد، الكترونيك، اپتوالكترونيك و مغناطيس، زير ساخت‌هاي بهداشتي و تشخيص پزشكي و نيز در مورد محيط زيست دنبال مي‌كند.

نانومواد در سال‌هاي اخير به دليل کاربرد بالا در حوزه‌هاي مختلف، گسترش قابل توجهي يافته‌اند. نانومواد از ساختارهاي متعددي مانند نانولوله‌هاي كربني، مواد نانومتخلخل، بسپارهاي نانوساختار، نانوسراميك‌ها، نانوكامپوزيت‌ها و نانوپودرها تشكيل شده‌اند.

موضوع اين پايان‌نامه مطالعه جريان سيال درون نانولوله‌هاي مختلف مي‌باشد. محاسبات اصلي اين مطالعه با روش شبیه‌سازي ديناميك مولكولي صورت مي‌گيرد. در اين فصل مفاهيم و مقدمات موردنياز به اختصار مورد بحث قرار خواهد گرفت. در اين راستا، در بخش‌هاي بعدي، معرفي نانولوله‌هاي كربني، روش‌هاي محاسبه ساختار مولكولي و شبیه‌سازي‌هاي رايانه‌اي معرفي مي‌گردد. در بخش پاياني نيز، اهداف موردنظر در اين تحقيق شرح داده مي‌شود.

۱ ۲) نانولوله‌هاي كربني

نانولوله‌هاي كربني يكي از چندشكلي‌هاي كربن هستند كه در آنها نسبت طول به قطر مي‌تواند تا بيش از يك ميليون باشد. اين تركيبات براي اولين بار در سال ۱۹۹۱ توسط سوميو اييجيما در لكهاي از دوده جداسازي و شناسايي شدند [۱]. اين مولكول‌هاي كربني استوانه‌اي خواص بي‌نظيري دارند كه آنها را براي بكارگيري در فناورهاي نانو الكترونيك، اپتيك و زمينه‌هاي ديگر علم مواد مناسب مي‌سازد. نانولوله‌هاي كربني خواص الكتريكي بي‌نظير، استحکام فوق‌العاده و نيز هدايت گرمائي موثري را نشان مي‌دهند. نانولوله‌هاي كربني هم‌چون خانواده ساختارهاي فولرني، ساختار كربني بسته دارند. در حالي كه فولرن‌ها كروي شكل هستند، يك نانولوله

استوانه‌ای شکل است و می‌تواند انتهای آن با یک ساختار نیم کرووی از فولرن‌ها بسته شود. قطر نانولوله‌ها در حدود چند نانومتر است، ولی درازای آنها می‌تواند تا چند میکرون و یا حتی تا چند میلی‌متر باشد [۲]. پیوند شیمیایی در نانولوله‌های کربنی بیشتر ماهیت sp^2 دارد که باعث استحکام منحصر به فرد آنها می‌شود. معمولاً نانولوله‌های کربنی توسط نیروهای واندروالسی در کنار یکدیگر در یک ردیف قرار گرفته و ساختارهای طناب مانندی را تولید می‌کنند. تحت فشارهای بالا، نانولوله‌های کربنی می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند. در این حالت، برخی از پیوندهای sp^2 به پیوندهای sp^3 تبدیل می‌شوند و تحت این شرایط سیمهای طویل و محکمی از اتصال نانولوله‌های کربنی به هم ساخته می‌شوند.

نانولوله‌های کربنی، همان‌طور که در شکل ۱-۱ دیده می‌شود، می‌توانند تک دیواره^۲ و یا چند دیواره^۳ باشند. در واقع نانولوله چنددیواره متشکل از چند نانولوله تک دیواره تودرتو و هم‌محور است. ساختار یک نانولوله تک دیواره از پیچش بخش مشخصی از یک صفحه گرافن^۴ (یک لایه مسطح کربنی به ضخامت یک اتم از جنس گرافیت) حاصل می‌شود. بخش خاصی از گرافن که به این منظور انتخاب می‌شود، بستگی به بردار کایرال $C_h(n,m)$ دارد که با دو عدد n و m مشخص می‌شود. این بردار، لوله‌کننده نانولوله و تعیین‌کننده قطر نانولوله است.

$$C_h = na_1 + ma_2$$

۱ ۱

بردارهای یکته a_1 و a_2 در شکل ۱-۱ مشخص شده‌اند. اگر $m=0$ باشد، نانولوله زیگزاگ^۵ و اگر $m=n$ باشد، نانولوله صندلی^۶ و در غیر این صورت نانولوله کایرال^۶ نامیده می‌شود.

از موضوعات بسیار جالب و مهم، تعیین ساختار یک نانولوله به طور تجربی است. مطالعات صورت گرفته نشان داده است که طیف پراش رامان می‌تواند اطلاعات ساختاری کاملی از یک سامانه یک بعدی مثل نانولوله‌های کربنی بدست دهد. تصویربرداری تشدیدي هم‌کانونی رامان تک نقطه‌ای (در ابعاد میکرون)^۷ یک نانوله کربنی می‌تواند کایرالیته آن را معین کند. اندازه‌گیری بسامد شیوه تنفسی شعاعی و استفاده از نظریه انتقالات تشدیدي، تعیین n و m نانولوله را امکان‌پذیر می‌سازد. این روش می‌تواند نقص‌های ساختاری در یک نانولوله (شامل اتصال دو نانولوله متفاوت) را آشکار سازد. حذف خطوط تشدیدي مربوط به بعضی از شیوه‌های تنفسی شعاعی و جابجایی بسامد و تغییر شکل برخی خطوط دیگر، شواهد این نقص‌های ساختاری هستند [۵، ۳].

² Single wall carbon nanotube

³ Graphene

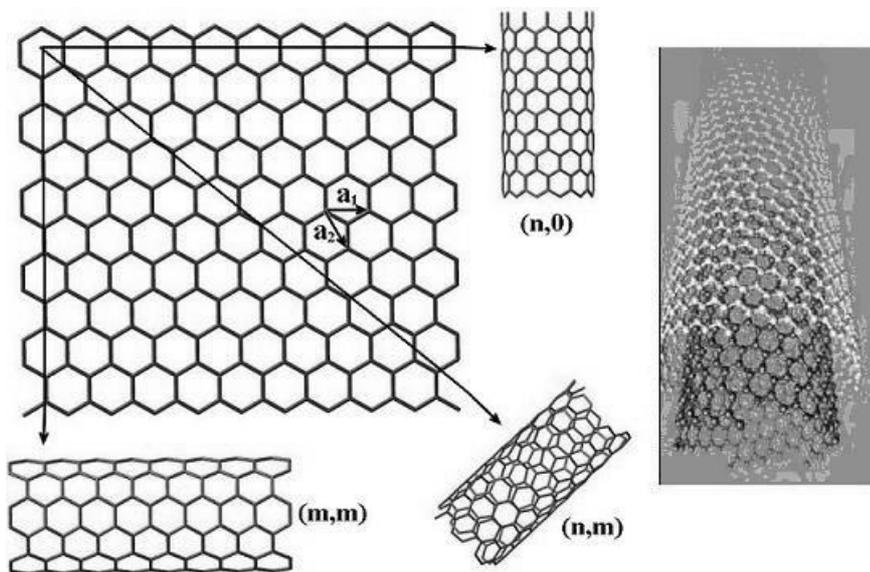
⁵ Armchair

⁷ Resonant confocal micro-Raman spectroscopy

² Multi wall carbon nanotube

⁴ Zigzag

⁶ Chiral



شکل ۱: نانولوله کربنی چنددیواره (راست) و انواع مختلف نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (چپ) شامل نانولوله‌های زیگزاگ ($m=0$)، صندلی ($m=n$) و کایرال ($m \neq n \neq 0$).

نانولوله‌ها محکم‌ترین مواد روی زمین هستند. مقاومت کششی (که از مرتبه چندین GPa است) و ضریب کشسان آنها نشان از استحکام و سفتی آنها دارد. رفتار الکتریکی نانولوله‌های کربنی نیز جالب می‌باشد. اگر اختلاف n m مضربی از سه باشد، نانولوله خاصیت فلزی و در غیر این صورت رفتار نیمه‌رساناها را نشان می‌دهد [۶]. هم‌چنین، به لحاظ نظری، نانولوله‌های فلزی می‌توانند چگالی جریان الکترونی را از خود عبور دهند که هزار بار بزرگتر از مقداری است که از فلزاتی مثل نقره و مس عبور می‌کند. به دلیل ابعاد نانومتری نانولوله‌های کربنی، انتقال الکترون در این ترکیبات به صورت انتشار در طول محور آنها از طریق نانولوله‌های کربنی از طریق اثرات کوآنتومی صورت می‌گیرد.

انتظار می‌رود همه نانولوله‌های کربنی هدایت گرمایی خوبی داشته باشند. مطالعات نشان داده است که هدایت گرمایی نانولوله‌ها با کاهش قطر افزایش می‌یابد. برای مثال اندازه‌گیری هدایت گرمایی یک نمونه نانولوله کربنی تک‌دیواره با قطر $9/8$ nm در دمای اتاق مقداری بیش از 2000 W/mK را نشان داده است. در حالی که هدایت گرمایی مس تنها 375 W/mK می‌باشد. هدایت گرمایی در نانولوله‌های کربنی چنددیواره کمتر از نانولوله‌های تک‌دیواره است. با کاهش تعداد لایه‌ها در این نانولوله‌ها هدایت گرمایی افزایش می‌یابد. در این

نانولوله‌ها، هدایت گرمایی تابع قطر نانولوله است که بیانگر این است که برهم‌کنش فنون‌ها و الکترون‌های بین لایه‌ها در این نانولوله‌ها بر روی هدایت گرمایی آن تأثیر دارد [۹ ۷].

خواص ویژه نانولوله‌های کربنی، کاربردهای فراوان و گاهی رویایی را برای این دسته از ترکیبات متصور می‌سازد. مطالعات فراوانی بر روی کاربرد آنها در غربالگری مولکولی [۱۱ ۱۰]، کاتالیزورهای گزینش‌گر بر اساس شکل مولکول [۱۳ ۱۲]، زیست‌حسگرها [۱۵ ۱۴]، ذخیره‌سازی انرژی و هیدروژن [۱۷ ۱۶] و ابزارهای نانوالکترونیک [۱۹ ۱۸] صورت گرفته‌است.

شکل هندسی نانولوله‌های کربنی امکان استفاده از آنها را برای انتقال سیالات پیشنهاد می‌کند. جریان سیال درون نانولوله‌ها می‌تواند تقلیدی از جریان سریع و گزینشی در کانال‌های زیستی باشد و اهمیت زیادی در سامانه‌های نانوالکترومکانیکی دارد [۲۱ ۲۰]. همچنین، استفاده از این ترکیبات در انتقال دارو به داخل سلول‌ها و یا حتی داخل بخش خاصی از سلول در بافت هدف، مورد توجه و مطالعه بوده‌است [۲۲].

جریان سیال در نانولوله‌ها کاربردهای متنوعی در نانو فناوری مخصوصاً در نانوماشین‌های با قسمتهای متحرک دارد. برای مثال، برای انتقال سیال در سامانه‌های هیدرولیکی یا انتقال مولکولهای واکنش‌دهنده به داخل محفظه واکنش می‌توان از نانولوله‌های کربنی استفاده کرد [۲۳]. مطالعه جریان گازها و مایعات درون نانولوله‌های کربنی می‌تواند برای مطالعه جریان مخلوط واکنش درون نانو واکنشگاه‌های آینده راهی باز کند.

۱ ۲ ۱) سنتز نانولوله‌های کربنی

به طور کلی، سنتز نانولوله‌های کربنی طی سه روش اصلی تخلیه قوس الکتریکی^۶، تابش لیزر^۷ و نشست بخار شیمیایی^۸ (CVD) صورت می‌گیرد.

در روش تخلیه قوس الکتریکی، دو میله گرافیتی به منبع تغذیه متصل می‌شوند. فاصله این دو میله از یکدیگر در حدود چند میلی‌متر ثابت نگه داشته می‌شود. تخلیه الکتریکی در اثر جریان مستقیم ۵۰ تا ۱۰۰ آمپر و اختلاف پتانسیل تقریباً ۲۰ ولت ایجاد می‌شود. در اثر ایجاد قوس الکتریکی، کربن بخار شده و پلاسمای داغی تولید می‌گردد که از آن نانولوله‌ها حاصل می‌شوند. برای جلوگیری از آلودگی و ایجاد ترکیبات ناخواسته، تمام مجموعه در محیط گاز بی‌اثر قرار می‌گیرد. نانولوله‌های تولیدی با این روش غالباً کوتاه هستند و ابعاد و جهت‌های

^۶ Arc discharge

^۷ Laser ablation

^۸ Chemical vapor deposition

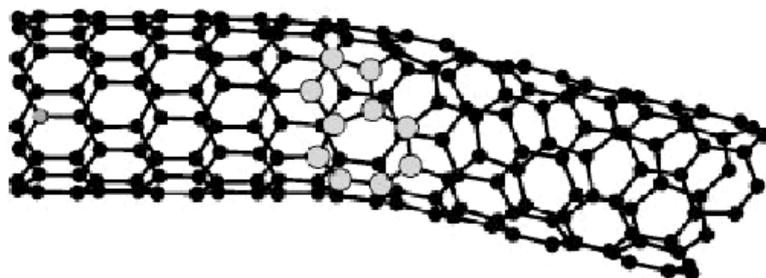
آنها تصادفی می‌باشد. بازده این روش بین ۳۰ تا ۹۰ درصد است و نانولوله‌های حاصله احتیاج به جداسازی و خالص‌سازی دارند و نانولوله‌های تک دیواره تولیدی به مقدار کمی نواقص ساختاری دارند.

در روش دوم، برای تبخیر هدف گرافیتی، از تب‌های لیزری و یا تابش مداوم نور لیزر استفاده می‌شود. بازده این روش بسیار بالا و بیش از ۷۰٪ می‌باشد. در این روش، دسته نانولوله‌های طویل (۵ تا ۲۰ میکرومتر) با قطر ۱ تا ۲ نانومتر تولید می‌شود. در این روش، نانولوله‌های تک دیواره با قطر معین و قابل انتخاب و با نواقص ساختاری بسیار کم و معمولاً خالص تولید می‌شوند. ولی این روش به دلیل استفاده از لیزر و تجهیزات برقی گران بوده و در حال توسعه است.

در روش نشست بخار شیمیایی (CVD)، منبع کربنی عموماً گازهای متان، منوکسیدکربن یا استیلن می‌باشد. منبع انرژی این مولکول‌ها را تجزیه می‌کند و اتم‌های کربن فعال تولید می‌کند. اتم‌های کربن تولیدی بر روی کاتالیزوری که روی زیرلایه‌های کاشته شده، نفوذ کرده و نانولوله‌ها در شرایط مناسب رشد می‌کنند. بازده این روش بین ۲۰ تا ۱۰۰ درصد است. با این روش می‌توان نانولوله‌های تک دیواره طویل با قطر بین ۰/۶ تا ۴ نانومتر و نانولوله‌های چنددیواره با قطر خارجی ۱۰ تا ۲۴۰ نانومتر تولید کرد. این روش نسبتاً ساده است و قطر نانولوله‌های تک دیواره قابل تعیین یا انتخاب است. محصول این روش نسبتاً خالص ولی غالباً همراه با نواقص ساختاری می‌باشد. این روش بالقوه برای استفاده در تولید انبوه مناسب است.

همان‌طور که اشاره شد، در تولید نانولوله‌ها علاوه بر ساختارهای کامل و بدون نقص، امکان وجود نقص‌های مطلوب و نامطلوب نیز وجود دارد. تغییر شکل‌هایی مانند خم و انحناء و اتصال نانولوله‌ها به یکدیگر، از طریق جایگزینی حلقه‌های کربنی پنج و هفت ضلعی به جای حلقه‌های شش ضلعی ایجاد می‌شود. ایجاد نقص ساختاری از طریق حضور حلقه‌های غیر شش ضلعی در شکل ۱ ۲ نمایش داده شده است.

روش CVD برای تولید نانولوله‌های کربنی چند شاخه نوع Y (CNTY) استفاده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که نوع کاتالیزور و نوع منبع تولید کربن هر دو روی تولید CNTY ها اثر دارد. در حالی که استفاده از متان و اتان به عنوان منبع تولیدکننده کربن در روش CVD نمی‌تواند CNTY تولید کند، تیوفن ماده بسیار مفیدی برای این کار است و سرعت جریان بالای بخار تیوفن موجب تولید نانولوله‌های Y شکل می‌گردد. از طرف دیگر کاتالیزورهای دوتایی Co/Mg، Co/Mg یا Co/Ca موجب رشد CNTY می‌شوند در حالی که کاتالیزورهای کبالت، منیزیم، کلسیم و Mg/Ca هیچ CNTY را تولید نمی‌کنند. در این روش، معمولاً دمای بالا مورد نیاز است [۲۴ ۲۵].



شکل ۱ ۲: وجود حلقه‌های پنج‌ضلعی و هفت‌ضلعی (که با دایره‌های روشن و بزرگ نمایش داده شده‌اند) در نانولوله‌های کربنی می‌تواند ساختارهای حدواسطی ایجاد کند که امکان اتصال دو نانولوله را فراهم می‌کند.

نشست حرارتی غیرکاتالیزوری استیلن روی سطح مس در فشار جو منجر به تولید نانولوله‌های کربنی خالصی با شکل خمیده می‌شود. نانولوله‌های Y شکل و چندشاخه محصولات جانبی این روش هستند [۲۶]. کاهش اتانول بوسیله منیزیم داخل ظرف استیل ضدزنگ در دمای 600°C نانولوله‌های چنددیواره به شکل خیزران با بازده بالا تولید می‌کند. در این روش نیز مقداری نانولوله‌های Y شکل در محصول مشاهده می‌شود [۲۷]. روش دیگر برای سنتز CNTY استفاده از کاتالیزور آهنی با مقداری ناخالصی نیتانیم است. با انتخاب غلظت نیتانیم، سنتز CNTY و نیز نانولوله‌های با اتصالات چهار شاخه‌ای قابل تنظیم است. در این روش، از زایلن به عنوان منبع کربن استفاده می‌شود [۲۸]. یکی دیگر از روش‌های تولید نانولوله‌های شاخه‌دار، جوش دادن نانولوله‌هایی که بر روی هم قرار دارند، با استفاده از تابش پرتو الکترونی پراورزی است. در این روش، فرصت برای آلودگی نمونه کمتر است و با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی تجاری هم قابل انجام است [۲۹ ۳۰].

۱ ۳) روش‌های محاسبه ساختار مولکولی

مطالعه خواص مولکول‌ها، ساختن و تبدیل آنها موضوع علم شیمی است. بدیهی است که در این ارتباط، دانستن ساختار بهینه (آرایش هندسی هسته‌ها در مولکول در پایدارترین حالت)، انرژی‌های مربوط به آن، سرعت تبدیل یک مولکول پایدار به مولکول دیگر و برخی خواص، مانند ممان دوقطبی و قطبش پذیری، اهمیت بسیار زیادی دارد. شیمی نظری، که در واقع توصیف فلسفی، فیزیکی و ریاضیاتی از شیمی است، با توسعه روش‌های مختلف و نیز ارتقاء توان رایانه‌ها نقش مهمی در محاسبه و ارزیابی این خواص دارد. در این بخش، روش‌های

مکانیک کوانتومی (روش‌های اساس و روش‌های نیمه‌تجربی، نظریه تابعیت چگالی) و مکانیک مولکولی، که می‌توانند برای محاسبه ساختار مولکولی استفاده شوند، به اختصار توصیف می‌شوند.

۱ ۳ ۱) روش اساس

دسته‌ای از محاسبات که مستقیماً از اصول نظری منتج شده‌اند و هیچ داده تجربی در آنها وارد نمی‌شود، روش‌های اساس نام دارند. محاسبات مکانیک کوانتومی اساس محاسبات تقریبی هستند. تقریب‌ها معمولاً تقریب‌های ریاضی مثل استفاده از شکل تابعی ساده‌تر یا حل تقریبی یک معادله دیفرانسیلی می‌باشند.

۱ ۱ ۳ ۱) هارتري فاک^۹

روش هارتري فاک یک روش وردشی برای حل معادله شرودینگر مستقل از زمان غیرنسبیتی برای سامانه‌های چند الکترونی است که در آن از تقریب اساسی بورن اینهایمر استفاده می‌شود.

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad ۲ ۱$$

برای یک موقعیت خاص هسته‌ها، هامیلتونی به صورت زیر است.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{IJ}} \quad ۳ ۱$$

در این هامیلتونی، μ جرم کاسه الکترون و هسته (که تقریباً معادل با جرم الکترون است)، Z_I و Z_J بار هسته‌های I و J، r_{iI} فاصله هسته I و الکترون i، r_{IJ} فاصله بین هسته‌های I و J و r_{ij} فاصله الکترون‌های i و j است. مشکل اساسی حل معادله شرودینگر به جمله سوم در هامیلتونی برمی‌گردد که مربوط به انرژی پتانسیل دافعه الکترون الکترون می‌باشد. در روش میدان خودسازگار هارتري فوک، با استفاده از تقریب میدان نیروی مرکزی، توابع موج چندالکترونی مولکولی به صورت دترمینانی از توابع موج تک الکترونی بسط داده می‌شوند که خود از حل معادلات هارتري فوک بدست می‌آیند. در این تقریب، هر الکترون در میدان نیروی هسته‌ها و میدان متوسط ایجادشده توسط سایر الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود. معادله هارتري فوک تک الکترونی به صورت زیر بدست می‌آید.

$$\hat{f}_1 \phi_i(\mathbf{I}) = \epsilon_a \phi_i(\mathbf{I}) \quad ۴ ۱$$

^۹ Hartree-Fock

در این رابطه، ε_a انرژی اسپین ارییتال φ_a و عملگر فوک برای الکترون شماره ۱ است که به صورت زیر تعریف شده است.

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \{ \hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \} \quad 51$$

در این رابطه، \hat{h}_1 عملگر هامیلتونی هیدروژن مانند الکترون شماره ۱، $\hat{J}_u(1)$ عملگر کولنی مربوط به دافعه بین الکترون ۱ و سایر الکترونها و $\hat{K}_u(1)$ عملگر تعویض مربوط به اصلاح انرژی برهم کنش بین الکترون ۱ و بقیه الکترون‌ها با توجه به همبستگی الکترون‌ها می‌باشند. در رابطه ۱۵، جمع بر روی تمام اسپین ارییتال‌ها به جز φ_a صورت می‌پذیرد. بنابراین، جمله دوم در عملگر فوک پتانسیل متوسط حاصل از الکترون‌های دیگر بر روی الکترون ۱ می‌باشد [۳۱].

در اولین مرحله می‌توان هامیلتونی را به صورت جمع هامیلتونی‌های سامانه‌های تک الکترونی نوشت. در نتیجه، تابع موج به صورت دترمینانی از یک مجموعه اسپین ارییتال نوشته می‌شود و عملگر فوک تشکیل شده و معادله هارتری فوک برای یافتن اسپین ارییتال‌های بهبود یافته حل می‌شود و این بار با استفاده از اسپین ارییتال‌های جدید چرخه تکرار می‌گردد. این کار تا زمانی ادامه می‌یابد که اسپین ارییتال‌های حاصل از یک چرخه با اسپین ارییتال‌های بدست آمده در چرخه قبل تفاوت قابل ملاحظه‌ای نداشته باشند. نام میدان خودسازگار (SCF) به همین دلیل به این روش اطلاق می‌گردد. از این تابع موج n الکترونی، سایر کمیت‌ها از جمله انرژی حاصل می‌شود. بدیهی است که صحت و دقت نتایج، به نوع توابع موج تک الکترونی انتخابی بستگی دارد. بدیهی است که در این روش برهم کنش‌های الکتروستاتیکی لحظه‌ای بین الکترون‌ها در نظر گرفته نمی‌شود، هم‌چنین اثرات کوانتومی ناشی از توزیع الکترون‌ها لحاظ نمی‌شود و اثر سایر الکترون‌ها روی یک الکترون خاص به طور متوسط لحاظ می‌شود. به عبارت دیگر، از همبستگی الکترونی صرف‌نظر می‌شود. روش‌های بسیاری برای جبران این نقص ارائه شده‌اند که تحت عنوان روش‌های وری میدان خودسازگار^{۱۰} شناخته می‌شوند.

۱ ۳ ۲) روش‌های نیمه‌تجربی

زمان لازم برای انجام محاسبات هارتری فوک با توان چهارم تعداد توابع پایه افزایش می‌یابد. این افزایش از تعداد انتگرال‌های دو الکترونی لازم برای بنا کردن آرایه فوک ناشی می‌شود. روش‌های نیمه‌تجربی زمان و هزینه محاسبات را با کاهش تعداد این انتگرال‌ها، کم می‌کنند.

¹⁰ Post-SCF

ساختار کلی محاسبات نیمه تجربی مانند محاسبات HF می باشد با این تفاوت که برخی از قسمت های هامیلتونی حذف شده و یا به طور تقریبی وارد می شوند. معمولاً الکترون های قشر داخلی تنها با یک مجموعه پایه حداقل^{۱۱} توصیف می شوند. همچنین قسمتی از انتگرال های دو الکترونی حذف می شوند. برای تصحیح خطای ناشی از این حذف، این روش ها پارامتری شده و مقادیر بهینه پارامترها بوسیله برازش نتایج تجربی یا محاسبات از اساس، بدست می آید. مزیت این روش ها نسبت به روش های از اساس سرعت زیاد آنها و قابلیت بکارگیری آنها برای مولکول های بسیار بزرگ است. اما نتایج این روش ها همراه با خطا هستند و همچنین خواص معتبر کمتری با این روش ها قابل پیش گویی است. اگر مولکول مورد نظر شباهت زیادی با مولکول هایی داشته باشد که اطلاعات آنها برای پارامتری کردن روش نیمه تجربی استفاده شده است، نتایج می توانند بسیار خوب باشند.

برخی از روش های نیمه تجربی عمومی عبارتند از: روش هوکل، هوکل توسعه یافته (EH)، روش چشم پوشی کامل از هم پوشانی دیفرانسیلی (CNDO)، روش چشم پوشی اصلاح شده از هم پوشانی دو اتمی (MNDO)، روش چشم پوشی متوسط از هم پوشانی دیفرانسیلی (INDO)، روش زرنر در چشم پوشی متوسط از هم پوشانی دیفرانسیلی (ZINDO)، روش چشم پوشی متوسط اصلاح شده از هم پوشانی دیفرانسیلی (MINDO)، مدل آستین ۱ (AM1) و روش پارامتری ۳ (PM3). این روش ها می توانند نتایج نسبتاً خوبی برای انرژی و هندسه مولکول های آلی (با امکانات رایانه ای کمتر) فراهم سازند. برخی از این روش ها می توانند برای پیش بینی شیوه های ارتعاشی و ساختار گذار استفاده شوند. ولی در هر صورت، نتایج آنها صحت کمتری نسبت به روش های از اساس دارد. به دلیل عدم استفاده از توابع پایه گسترده و نفوذی، این روش ها عموماً نتایج ضعیفی برای نیروهای بین مولکولی و اندروالز ارائه می دهند.

۱ ۳ ۳ نظریه تابعی چگالی

یکی از روش هایی که در سالهای اخیر رشد بسیار زیادی داشته است و همبستگی الکترونی را لحاظ می کند، روش تابعی چگالی (DFT) است. این روش بر اساس مشاهدات واقع بینانه تصدیق شده، با صحتی مشابه با سایر روش ها، از نظر محاسباتی راحت تر است و بسیاری از مشکلات روش های دیگر را ندارد.

بر اساس این نظریه، انرژی یک مولکول می تواند از چگالی الکترونی (به جای تابع موج آن) بدست آید.

در واقع یک تناظر یک به یک بین چگالی الکترونی و انرژی یک سامانه وجود دارد. تابع موج یک سامانه N

¹¹ Minimal basis set

الکترونی تابع $3N$ مختصه می‌باشد، ولی چگالی الکترونی آن که مربع تابع موج است و در ارزیابی آن روی مختصات $N-1$ الکترون انتگرال گرفته می‌شود، فقط تابع سه مختصه است.

اساس این نظریه بوسیله هوهنبرگ^{۱۲} و کوهن^{۱۳} بنا نهاده شد ولی کاربرد عملی آن بوسیله کوهن و شام^۳ توسعه داده شد که روشی مشابه با روش هارتری فوک را قالب‌بندی کردند. در این روش، چگالی الکترونی به عنوان ترکیب خطی از توابع پایه (که شکل ریاضی آنها مشابه با اسپین‌اریتال‌ها در روش هارتری فوک است) بیان می‌شود. از این توابع که اریتال‌های کوهن شام (KS) نامیده می‌شود، یک دترمینان ساخته می‌شود که از آن چگالی الکترونی که برای محاسبه انرژی استفاده می‌شود، بدست می‌آید. بر این اساس، برای سامانه‌ای که در آن الکترون‌های جفت شده، اریتال‌های تک الکترونی فضایی یکسانی دارند، انرژی الکترونی دقیق حالت پایه یک سامانه n الکترونی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_i^2 \Psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_I^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

۶۱

در این رابطه، $\Psi_i(\mathbf{r}_i; i=1,2,\dots,n)$ اریتال‌های کوهن شام هستند. جمله اول در این رابطه، انرژی جنبشی الکترون‌هاست، جمله دوم جاذبه الکترون هسته و جمله سوم برهم‌کنش کولنی بین توزیع بار کل در دو نقطه r_1 و r_2 را نشان می‌دهد. آخرین جمله انرژی همبستگی تعویض سامانه است که تابعیتی از چگالی دارد و برهم‌کنش‌های غیرکلاسیکی و همبستگی لحظه‌ای الکترون الکترون را لحاظ می‌کند. این جمله‌ای است که چگونگی بدست آوردن آن به طور دقیق شناخته نشده است، اما فهرست کاملی از تابعیت‌های مختلف که هر کدام محاسن و معایب خاص خود را دارند، برای آن ارائه شده است. برخی از این تابعیت‌ها از مکانیک کوانتومی پایه گرفته شده است و بعضی دیگر توابعی هستند که پارامترهای آن برای تولید نتایج تجربی بهینه شده‌اند. خطای روش DFT ناشی از تقریب بکار رفته در توصیف این تابعیت می‌باشد. بنابراین، با تابعیت‌های بهتر می‌توان نتایجی با صحت بالاتر بدست آورد. چگالی بار دقیق حالت پایه ρ در هر نقطه r نیز بوسیله رابطه زیر داده می‌شود.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2$$

۷۱

¹² Hohenberg
³ Sham

² Kohn

اربیتهال‌های کوهن شام با حل معادلات کوهن شام (KS) حاصل می‌شوند. این معادلات با استفاده از اصل وردشی بر روی انرژی الکترونی $E[\rho]$ بدست می‌آیند. معادلات KS برای اربیتال‌های تک الکترونی به شکل زیر هستند.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{11}} + \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + V_{xc}(r_1) \right\} \Psi_i(r_1) = \epsilon_i \Psi_i(r_1) \quad ۸ \ ۱$$

در این رابطه، پتانسیل همبستگی تعویض V_{xc} ، مشتق تابعیتی انرژی همبستگی تعویض می‌باشد. با تابع چگالی بار حدسی $\rho(r)$ و استفاده از شکل تقریبی از وابستگی تابعیتی V_{xc} به چگالی، معادلات کوهن شام حل شده و اولین مجموعه از اربیتال‌های KS حاصل می‌شوند. سپس این اربیتال‌ها برای بدست آوردن چگالی بهبودیافته استفاده می‌شوند و چرخه این محاسبات تا حصول نتایج همگرا در چگالی و انرژی همبستگی تعویض ادامه می‌یابد.

روش‌های مختلفی برای بدست آوردن شکل تقریبی تابعیت انرژی همبستگی تعویض از چگالی ارائه شده است. در تقریب چگالی موضعی (LDA) این تابعیت به شکل زیر فرض شده است.

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad ۹ \ ۱$$

در این رابطه، $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ انرژی همبستگی تعویض برای هر الکترون در یک گاز الکترونی همگن با چگالی یکنواخت است. طبیعی است که چنین ساختار همگنی یک تقریب است زیرا نه بار مثبت هسته‌ها و نه بار منفی الکترونی در مولکول‌های واقعی توزیع یکنواختی ندارند. برای جبران اثر این تقریب، معمولاً یک تصحیح غیرموضعی که تابعی از ρ است، به این معادله افزوده می‌شود.

اگرچه اربیتال‌های تک‌الکترونی KS قطعاً معادل با اربیتال‌های تک‌الکترونی در روش HF نیستند (مثلاً مقادیر ویژه آنها بر خلاف اربیتال‌ها در روش HF، با انرژی‌های حاصل از طیف‌سنجی فتوالکترون مطابقت ندارد) اما همانند اربیتال‌ها در سایر روش‌ها، رفتار الکترون‌ها در مولکول را، به خوبی توصیف می‌کنند [۳۲].

۱ ۳ ۴) خطای پوش مجموعه پایه

سیاری از مجموعه‌های پایه روی هسته متمرکز شده‌اند و مشکل طولانی‌شدن زمان محاسبه، استفاده از یک مجموعه پایه کامل را غیرممکن می‌سازد. کامل نبودن مجموعه پایه در بیشتر سامانه‌ها منجر به خطای مطلق

در انرژی می‌شود. اما اگر انرژی‌های نسبی مورد نظر باشد، معمولاً کامل نبودن مجموعه پایه منجر به یک خطای ثابت در انرژی‌های نسبی می‌شود. بنابراین استفاده از یک مجموعه پایه متعادل مهم است.

ثابت نگهداشتن موقعیت مجموعه پایه روی هسته‌ها، برای یک مجموعه پایه متراکم مجاز است، در غیر این صورت شناور بودن مجموعه پایه با افزایش تعداد متغیرها، زمان محاسبات را طولانی می‌کند. اما موقع مقایسه انرژی‌ها در هندسه‌های مختلف، مجموعه‌پایه‌های ثابت روی هسته‌ها، منجر به خطا می‌شوند. کیفیت مجموعه‌پایه در همه هندسه‌ها یکسان نیست، زیرا ممکن است چگالی الکترونی اطراف یک هسته به کمک توابع متمرکز روی هسته دیگر بهتر توصیف شود. این امر مواقعی که اثرات کوچکی چون پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندروالسی و یا حالات گذار محاسبه می‌شوند، ایجاد مشکل می‌کند [۳۳ ۳۶].

برای محاسبه انرژی برهم‌کنش دو منومر، $\Delta E_{\text{complexation}}$ ساده‌ترین راه، کسر انرژی دو منومر از انرژی کمپلکس آن دو بر طبق رابطه ۱۰۱ می‌باشد. در ابتدا، هندسه‌های هر دو منومر و کمپلکس بهینه می‌گردد. هندسه بهینه هر منومر در کمپلکس اندکی با هندسه آن به‌تنهایی متفاوت است.

$$\Delta E_{\text{complexation}} = E(\text{AB})_{\text{ab}}^* - E(\text{A})_{\text{a}} - E(\text{B})_{\text{b}} \quad 101$$

علامت ستاره (*) در این عبارت نشانگر هندسه کمپلکس است. نشاننده‌های a و b بیانگر مجموعه‌های پایه مورد استفاده برای محاسبات گونه‌های A و B می‌باشد. در کمپلکس، توابع پایه روی هر منومر، با جبران کامل نبودن مجموعه پایه روی منومر دیگر، در توصیف بهتر ساختار الکترونی آن شرکت می‌کنند. این مشارکت روی انرژی محاسبه‌شده برای کمپلکس اثر گذاشته و موجب خطا در محاسبه انرژی برهم‌کنش می‌گردد. این اثر خطای پوش مجموعه‌پایه^{۱۴} (BSSE) نامیده می‌شود. بدیهی است که ساده‌ترین راه برای حذف این خطا استفاده از مجموعه پایه کامل‌تر است که زمان بیشتری برای محاسبه لازم می‌دارد.

راه تقریبی دیگر برای حذف BSSE، تصحیح متعادل‌کننده^{۱۵} (CP) است. در این روش، مقدار این خطا از اختلاف انرژی منومرها با مجموعه پایه معمولی خودشان، با انرژی محاسبه‌شده آنها در کمپلکس با استفاده از مجموعه کامل حاصل از ادغام دو دسته توابع پایه، تخمین زده می‌شود. بدین ترتیب، چهار انرژی دیگر نیز محاسبه می‌شوند؛ انرژی هر منومر با مجموعه پایه خود، با هندسه‌ای که در ساختار کمپلکس داراست و نیز انرژی هر منومر با هندسه‌ای که در ساختار کمپلکس داراست ولی با مجموعه پایه مورد استفاده در کمپلکس (در هر منومر،

¹⁴ Basis set superposition error

¹⁵ Counterpoise correction