

الحمد لله
الرحمن الرحيم



دانشکده مهندسی برق و رباتیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی افزارهای میکرو و نانوالکترونیک

محاسبه بار الکتریکی در افزارهای نانو با روش متعادل سازی الکترونگاتیویتی

نگارنده: پریناز بیانی پور

استاد راهنما

دکتر احسان رحیمی

تیر ۱۳۹۶

شماره: ۱۴۹۳
تاریخ: ۸۲، ۶، ۲۷

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای پریناز بیانی پور با شماره دانشجویی ۹۳۰۴۲۱۴ رشته مهندسی برق گرایش الکترونیک تحت عنوان: محاسبه بار الکتریکی در افزاره های نانو با روش متعادل سازی الکترونگاتیویته که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۴/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۸۸،۶) درجه بسیار خوب ☐ ☐ مردود

نوع تحقیق: ☒ نظری ☐ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	احسان زهیدی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم	-	-	-
۳- استاد مشاور	-	-	-
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	هادی گرامی	استاد	
۵- استاد ممتحن اول	علی شجاع	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	نعمت الله رحیمی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: محمد باقر عارفی
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: محمد

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

پدر و مادر عزیزتر از جانم

که در تمام مراحل زندگی حامی و پشتیبان بودند.

تقدیر و سپاس

از جناب آقای دکتر احسان رحیمی که راهنمای من در

انجام این پژوهش بوده اند.

تعهد نامه

اینجانب پریناز بیانی پور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته برق- الکترونیک دانشکده برق و رباتیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با عنوان محاسبه بار الکتریکی در افزارهای نانو با استفاده از روش متعادل سازی الکترونگاتیویتی تحت راهنمایی احسان رحیمی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

با توجه به کاهش ابعاد افزاره‌های الکترونیکی در مقیاس نانو و لزوم استفاده از سامانه‌های مولکولی در این افزاره‌ها، در این پژوهش به محاسبه بار الکتریکی در چند دسته مولکول آلی پرداخته شده است که مدل‌های ساده‌ی اولیه برای افزاره‌های نانو هستند. با توجه به اهمیت مولکول‌های کربن و هیدروژن در صنعت الکترونیک مولکولی سه دسته از هیدروکربن‌ها جهت محاسبه‌ی توزیع بار الکتریکی انتخاب شده است. این هیدروکربن‌ها در سه دسته‌ی گوناگون شامل آلکان‌ها، دی‌آلیل‌ها و آلکادین‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در هر دسته ساختار پیوندی متفاوت است.

کاهش ابعاد افزاره در مقیاس مولکولی باعث می‌شود حرکت حتی یک الکترون نیز تاثیر به‌سزایی در عملکرد آن داشته باشد، از سوی دیگر ویژگی‌های الکتریکی سامانه‌ی مولکولی باردار با حالت خنثی آن متفاوت است، بنابراین محاسبه‌ی توزیع بار الکتریکی سامانه‌ی مولکولی از اهمیت ویژه‌ای در فهم رفتار افزاره‌های نانو برخوردار است. روش به کار گرفته شده برای محاسبه‌ی توزیع بار الکتریکی روش متعادل‌سازی الکترونگاتیویتی است. با توجه به این‌که این روش از مجموعه روش‌های نیمه تجربی است نیازمند تطابق داده‌های به دست آمده با یک روش محاسباتی است. بنابراین ابتدا روش تساوی الکترونگاتیویتی برای محاسبه‌ی توزیع بار الکتریکی با استفاده از الگوریتم ژنتیک برای حالت خنثی و حالت باردار به مولکول‌ها اعمال شده، سپس نتایج با یک روش قابل اطمینان و دقیق با عنوان نظریه‌ی تابع چگالی تطابق داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد در حالت خنثی مجموع مربعات خطای بار الکتریکی به دست آمده در دو روش برای آلکان‌ها، دی‌آلیل‌ها و آلکادین‌ها به ترتیب برابر $۳۶۵/۵۳۷$ ، $۰/۰$ و $۲/۳۳۶$ است. این در حالی است که برای حالت باردار این میزان به مقادیر $۸/۱۷۷$ ، $۲/۶۵۳$ و $۳/۶۱۶$ افزایش پیدا می‌کند. بنابراین می‌توان گفت روش تساوی الکترونگاتیویتی برای مولکول‌های خنثی از دقت خوبی برخوردار است، اما در حالت باردار دقت روش کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی:

بار الکتریکی، روش تساوی الکترونگاتیویتی، الگوریتم ژنتیک، نظریه‌ی تابع چگالی

لیست مقالات استخراج شده

(۱) تحلیل اثر فاصله بر روی انتقال بار به روش تساوی الکترونگاتیویته، ارائه شده در بیست و پنجمین کنفرانس برق ایران، اردیبهشت ماه ۱۳۹۶، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

فهرست مطالب

۱ فصل اول مقدمه.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ مروری بر الکترونیک مولکولی.....	۳
۳-۱ ضرورت محاسبه‌ی بار الکتریکی در سامانه‌ی مولکولی.....	۳
۴-۱ چشم‌اندازی بر پژوهش‌های انجام شده.....	۶
۲ مدل‌سازی سامانه مولکولی و محاسبه بار الکتریکی در آن.....	۱۱
۱-۲ مقدمه.....	۱۲
۲-۲ مدل‌سازی سامانه مولکولی با راهکار شیمی کوانتومی.....	۱۲
۱-۲-۲ نظریه اوربیتال مولکولی هارتری فوک.....	۱۴
۲-۲-۲ نظریه تابع چگالی.....	۱۷
۳-۲ مدل‌سازی سامانه مولکولی با راهکار مکانیک مولکولی.....	۱۹
۴-۲ مدل‌سازی گرافیکی.....	۲۰
۴-۲ پتانسیل الکترواستاتیک.....	۲۰
۵-۲ محاسبه بار الکتریکی.....	۲۱
۱-۵-۲ تحلیل جمعیتی مولیکن.....	۲۲
۲-۵-۲ تطابق پتانسیل الکترواستاتیک.....	۲۴
۳ روش تساوی الکترونگاتیویتی.....	۲۷
۱-۳ مقدمه.....	۲۸
۲-۳ مفهوم الکترونگاتیویتی.....	۲۸
۳-۳ مفهوم ضریب سختی.....	۳۴
۴-۳ روش تساوی الکترونگاتیویتی.....	۳۴

۴	پیا‌ده‌سازی روش تساوی الکترونگاتیوی‌تی با الگوریتم ژنتیک	۳۷
۴-۱	مقدمه	۳۸
۴-۲	مروری بر روش بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک	۳۸
۴-۲-۱	تابع برازندگی	۴۰
۴-۲-۲	عملگر انتخاب	۴۱
۴-۲-۳	عملگر آمیزش یا ترکیب	۴۱
۴-۲-۴	عملگر جهش	۴۲
۴-۳	نحوه‌ی محاسبه‌ی بار در روش نظریه تابع چگالی	۴۳
۴-۴	پیا‌ده‌سازی روش تساوی الکترونگاتیوی‌تی با الگوریتم ژنتیک	۴۳
۵	شبیه‌سازی مولکول‌ها و محاسبه بارالکتریکی	۴۷
۵-۱	مقدمه	۴۸
۵-۲	معرفی مولکول‌های شبیه‌سازی شده	۴۸
۵-۳	محاسبه‌ی توزیع بارالکتریکی در مولکول‌های خنثی	۴۹
۵-۴	محاسبه‌ی توزیع بارالکتریکی مولکول‌های باردار	۵۴
۵-۵	بررسی الکترونگاتیوی‌تی و ضریب سختی	۵۷
۵-۶	راستی آزمایی نتایج به دست آمده	۵۸
۵-۷	تحلیل اثر فاصله بر انتقال بارالکتریکی	۵۹
۵-۸	نتیجه‌گیری	۶۲
۵-۹	کارهای آینده	۶۵

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱-الف) سطوح انرژی پیش از اتصال فلز مولکول (ب) سطوح انرژی پس از اتصال فلز مولکول ۵
- شکل ۱-۲-پتانسیل الکترواستاتیکی (الف) پاریدین (ب) بنزن ۲۱
- شکل ۱-۳-پتانسیل یونیزاسیون و وابستگی الکترون نسبت به انرژی خلاء در مولکول یا اتم ۲۹
- شکل ۱-۴-نمودار گردشی الگوریتم ژنتیک ۴۰
- شکل ۲-۴-ترکیب تک نقطه‌ای ۴۲
- شکل ۳-۴-جهش به روش ژن جزئی ۴۳
- شکل ۱-۵-ساختار مولکول‌های شبیه سازی شده، (الف) CH_4 از دسته آلکان‌ها، (ب) C_2H_6 از دسته آلکادین‌ها (ج) C_7H_{10} از دسته دی آلیل‌ها، (د) هیدروفلوئورید (HF) ۴۹
- شکل ۲-۵- تطبیق بارهای به دست آمده از دو روش DFT و EEM با استفاده از الگوریتم ژنتیک برای مولکول‌های خنثی -الف- مولکول C_9H_{20} ، ب- مولکول $C_{10}H_{18}$ ، ج- مولکول $C_{10}H_{16}$ ۵۱
- شکل ۳-۵- مجموع مربعات خطا برای بارالکتریکی حاصل از دو روش DFT و EEM در مولکول‌های خنثی، الف- آلکان‌ها، ب- آلکادین‌ها، ج- دی آلیل‌ها ۵۳
- شکل ۴-۵- تطبیق بارهای به دست آمده از دو روش DFT و EEM با استفاده از الگوریتم ژنتیک برای مولکول‌های باردار -الف- مولکول C_9H_{20} ، ب- مولکول $C_{10}H_{18}$ ، ج- مولکول $C_{10}H_{16}$ ۵۵
- شکل ۵-۵- مجموع مربعات خطا برای بارالکتریکی حاصل از دو روش DFT و EEM در مولکول‌های باردار، الف- آلکان‌ها، ب- آلکادین‌ها، ج- دی آلیل‌ها ۵۶
- شکل ۶-۵- ساختار مولکول $C_{15}H_{26}$ از دسته‌ی دی آلیل‌ها در حالت باردار ۵۹
- شکل ۷-۵- تغییرات بار الکتریکی محاسبه شده در دو روش EEM و DFT با افزایش فاصله ۶۱
- شکل ۸-۵- تغییرات انرژی محاسبه شده در دو روش EEM و DFT با افزایش فاصله ۶۱
- شکل ۹-۵- مجموع مربعات خطا در دو روش DFT و EEM به تفکیک دسته مولکول‌ها، (الف) مولکول خنثی، (ب) مولکول باردار ۶۴

فهرست جدول‌ها

- جدول ۵-۱- میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها ۵۲
- جدول ۵-۲- میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها ۵۷
- جدول ۵-۳- مقادیر بهینه ضریب سختی و الکترونگاتیویته کربن و هیدروژن باردار شده ۵۸
- جدول ۵-۴- الکترونگاتیویته و ضریب سختی محاسبه شده با روش EEM ۶۰

فصل اول

مقدمه

اولین تحلیل در راستای کوچک‌سازی قطعات الکترونیکی، در سال ۱۹۵۶ توسط گوردون مور بنیان‌گذار اینتل ارائه شد. بر طبق این تحلیل که به قانون مور موسوم است، هر ۱۸ ماه تعداد ترانزیستورهای بکار رفته در ریزپردازنده‌های اینتل دو برابر می‌شود. بر همین اساس ابعاد گیت ترانزیستورها با شرط ثابت بودن اندازه تراشه سیلیکونی، نصف می‌شوند. کاهش ابعاد گیت باعث افزایش سرعت کلیدزنی ترانزیستور و به تبع آن کاهش مصرف انرژی می‌شود، با این وجود کاهش ابعاد با موانعی از جمله پیدایش اثرات کوانتومی رو به روست و به ناچار در نقطه‌ای متوقف می‌شود. بنابراین برای ادامه رشد صنعت الکترونیک باید به فکر فناوری‌های جایگزین بود، فناوری که مشکلات گذشته را حل کرده و به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. فناوری نانو الکترونیک و الکترونیک مولکولی از جمله راهکارهای ارائه شده برای ادامه پیاده‌سازی قانون مور معرفی شده اند.

به طور کلی دو دسته از افزاره‌های نانو الکترونیکی مطرح هستند که هم به عنوان تقویت کننده و هم به عنوان کلید به کار می‌روند. دسته‌ی اول شامل افزاره‌های نانوالکترونیک کوانتومی حالت جامد و دسته‌ی دوم افزاره‌های الکترونیک مولکولی هستند. در هر دو دسته با بهره‌گیری از اثرات کوانتومی متفاوت به ساخت قطعه پرداخته شده است.

ساخت افزاره‌ی نانوالکترونیک اثر کوانتومی در حالت جامد، رهیافتی است که در آن، افزاره را بر اساس مواد نیم‌رسانایی که قبلاً نیز مورد استفاده بوده است (سیلیکون-ژرمانیوم)، با ساختار جدید ارائه می‌دهد. الکترونیک مولکولی رهیافت نوین دیگری است که هم اساس کار و هم مواد مورد استفاده را تغییر می‌دهد. در این روش به جای استفاده از نیم‌رساناهایی مانند سیلیکون و ژرمانیوم از یک سامانه‌ی مولکولی (مثلاً نیم‌رساناهای آلی) برای انجام کلید زنی استفاده می‌شود. محرک چنین رویکردی این است که ساختار مولکول خود در مقیاس نانومتر است. آنچه در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است، بررسی سامانه‌های مولکولی از لحاظ خواص الکترونیکی برای به کارگیری در

افزاره‌های نانو مقیاس است.

۲-۱ مروری بر الکترونیک مولکولی

همان‌طور که گفته شد یک راهکار موثر برای کوچک‌سازی وسایل الکترونیکی، ساخت قطعات در ابعاد مولکولی و اتمی است. این طرح اولین بار در سخنرانی سال ۱۹۵۹ توسط فیزیک‌دان برجسته آقای ریچارد فینمن^۱ مطرح شد. او در سخنرانی خود گفت: "من نمی‌دانم چه طور می‌توان کوچک‌سازی را با یک روش عملی انجام داد، اما می‌دانم ماشین‌های محاسباتی بسیار بزرگ هستند و اتاق‌ها را پر می‌کنند. چرا نتوانیم آن‌ها را بسیار کوچک‌تر کنیم و آن‌ها را به صورت سیم‌ها و عناصر کوچک درآوریم؟ به عنوان مثال قطر سیم‌ها باید ۱۰ تا ۱۰۰ اتم باشد و مدارها تنها چند آنگستروم طول داشته باشند. راهکارهای زیادی وجود دارد که بتوان آن‌ها را کوچک‌تر کرد. من هیچ قانونی در فیزیک مشاهده نمی‌کنم که بگوید، نمی‌توان کامپیوترها را از اندازه‌ای که اکنون هستند کوچک‌تر کرد. مسلماً در این موضوع فواید قطعی وجود دارد." [۱]. سوالی که در اینجا مطرح می‌شود این است که آیا می‌توان از خواص الکتریکی ذاتی موجود در مولکول‌ها برای جایگزینی آن‌ها با افزاره‌های بزرگ‌تر استفاده کرد؟ دانش الکترونیک مولکولی به این سوال پاسخ می‌دهد. الکترونیک مولکولی به فناوری بهره‌برداری از مولکول‌های منفرد، گروه‌های کوچک مولکولی، نانو لوله‌های کربنی و سیم‌هایی از جنس فلز یا نیم‌رسانا در مقیاس نانو، برای انجام عملکردهای الکترونیکی گفته می‌شود.

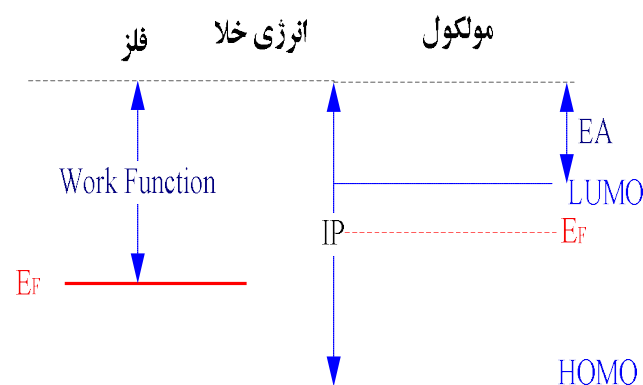
۳-۱ ضرورت محاسبه‌ی بار الکتریکی در سامانه‌ی مولکولی

برای آن که یک مولکول قابلیت انجام عملکردهای الکترونیکی را داشته باشد، لازم است سامانه‌ی مولکولی شرایط متناسب با عملکرد مورد نظر را برآورده کند. برای مثال برای استفاده از مولکول به عنوان یک کلید، ساختار مولکول باید دارای دو حالت پایدار برای وضعیت خاموش و روشن باشد.

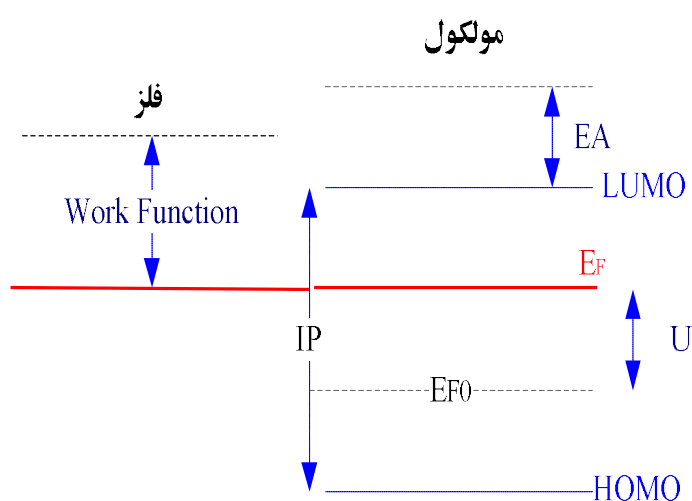
^۱ Richard Feynman

مشابه کلید معمولی، کلید مولکولی نیز در دو وضعیت خاموش و روشن باید عملکرد مورد نظر مدار را از خود نشان دهد. مثلاً در حالت روشن اجازه‌ی عبور یک جریان خاص را بدهد و با خاموش شدن جریان قطع شود. علاوه بر این نباید به طور ناگهانی تغییر وضعیت دهد. شاید بتوان گفت کلید مولکولی مهم‌ترین عنصر برای جایگزینی مدارهای مجتمع قبلی با مدارهای مجتمع مولکولی است این کلیدها باید بتوانند در شرایط مختلف مانند شرایط دمایی متغیر وضعیت خود را حفظ کنند. همچنین با سایر عناصر مدار که در ابعاد مولکولی نیستند به خوبی تعامل برقرار کنند و علاوه بر این عملکرد آن‌ها تحت تاثیر سایر سامانه‌های مولکولی در مدار قرار نگیرد. این شرایط مستلزم داشتن ساختار شیمیایی پایدار و دانستن نحوه‌ی انتقال بار الکتریکی در مولکول است.

به عنوان مثال یک افزاره‌ی نانو دو پایه را در نظر بگیرید. این افزاره از یک مولکول و یک اتصال فلزی تشکیل شده است. پیش از اتصال، فلز و مولکول هرکدام دارای یک سطح فرمی مشخص با توجه به ساختار خود هستند، اما پس از اتصال مشابه سایر اتصال‌ها (فلز-نیم‌رسانا، نیم‌رسانا-نیم‌رسانا) باید سطح فرمی در مجموعه فلز-مولکول یکسان باشد که این امر از طریق انتقال بار بین فلز و مولکول انجام می‌شود. در شکل (۱-۱) افزاره و سطوح انرژی قبل و بعد از اتصال مولکول-فلز نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱-۱-الف) سطوح انرژی پیش از اتصال فلز مولکول (ب) سطوح انرژی پس از اتصال فلز مولکول

مطابق شکل (۱-۱) با توجه به این که سطح فرمی در مولکول و فلز متفاوت است، انتقال بار از سمت فلز به سمت مولکول رخ می دهد و تا زمانی که سطح فرمی فلز و مولکول با هم برابر شوند، ادامه دارد. این انتقال بار یک شبکه بار مثبت در فلز و یک شبکه بار منفی در مولکول ایجاد می کند و باعث ایجاد یک میدان الکترواستاتیکی بین فلز و مولکول می شود [۲]. از این رو انتقال بار و اثرات ناشی از آن عملکرد افزاره را تحت تاثیر قرار می دهد. علاوه بر این با توجه به کاهش ابعاد افزاره در مقیاس مولکول، حرکت حتی یک الکترون نیز تاثیر به سزایی در عملکرد آن خواهد داشت و از سوی دیگر ویژگی های الکتریکی سامانه ی مولکولی باردار با حالت خنثی آن متفاوت است، بنابراین محاسبه ی

توزیع بار الکتریکی سامانه‌ی مولکولی از اهمیت ویژه‌ای در فهم رفتار افزاره‌های نانو برخوردار است. با توجه به استفاده از سامانه‌های مولکولی در این افزاره‌ها، پیش از هر چیز برای پیش بینی عملکرد افزاره، لازم است توزیع بار الکتریکی در سامانه‌ی مولکولی مورد استفاده، محاسبه شود. برای تحقق این امر ابتدا باید سامانه‌ی مولکولی مورد نظر را مدل‌سازی کرد. مدل‌سازی یک سامانه در همه‌ی زمینه‌های علمی از اهمیت خاصی برخوردار است. مدل‌ها عموماً برای توصیف یک سامانه یا پدیده برای پیش بینی رفتار آن به کار می‌روند. معمولاً برای یک سامانه می‌توان چندین مدل ارائه داد که سامانه‌های مولکولی نیز از همین قاعده پیروی می‌کنند. بنابراین پژوهشگر باید با توجه به کار مورد نظر خود روش مناسب را انتخاب کند. علاوه بر این، نکته‌ی دیگری که در اینجا اهمیت دارد قوانین حاکم بر سامانه‌های مولکولی برای مدل‌سازی آن‌ها است. برای توصیف عملکرد سامانه‌های مولکولی از مکانیک کوانتومی استفاده می‌شود. مکانیک کوانتومی در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم برای رفع نواقص موجود در مکانیک کلاسیک به وجود آمد. تا پیش از این تمام رخداد‌های طبیعی بر اساس قوانین مکانیک کلاسیکی تعریف می‌شدند اما نظریه‌ی نسبیت و هم‌چنین برخی پدیده‌های میکروسکوپی، مکانیک کلاسیک را به چالش کشید. بر همین اساس مکانیک کوانتومی به وجود آمد که علاوه بر پدیده‌های میکروسکوپی، رفتار ذرات میکروسکوپی مانند اتم‌ها و مولکول‌ها را به خوبی توصیف می‌کند. در مکانیک کلاسیک هر الکترون به عنوان یک بار نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شود که مقدار بار و مختصات مکانی آن کاملاً مشخص است، این در حالی است که در مکانیک کوانتومی هر الکترون به صورت موج تعریف می‌شود که مکان و مقدار آن از طریق احتمال به دست می‌آید. بنابراین توصیف سامانه‌های مولکولی باید با استفاده از قوانین حاکم بر مکانیک کوانتومی انجام شود.

۴-۱ چشم‌اندازی بر پژوهش‌های انجام شده

به طور کلی دو روش عمده برای توصیف یک سامانه‌ی مولکولی وجود دارد که از طریق آن‌ها می‌توان سامانه را مدل‌سازی نمود. این دو روش عبارتند از :

(۱) راهکار شیمی کوانتومی

(۲) راهکار مکانیک مولکولی

هر یک از راهکارهای فوق خود شامل چند زیر مجموعه هستند. در راهکار شیمی کوانتومی روش‌ها اغلب بر پایه‌ی یکی از سه نظریه‌ی زیر است:

نظریه اوربیتال مولکولی هارتری فوک^۱

نظریه تابع چگالی^۲

نظریه کوانتومی مونت کارلو (پیوند والانس)^۳

تمام نظریه‌های فوق روش‌های اولیه یا آغازین^۴ در جهت حل معادله شرودینگر با استفاده از کمترین فرضیات موجود است. با وجود اینکه روش‌های آغازین نتایج بسیار دقیقی را به دست می‌دهد، با این حال پیاده‌سازی این روش‌ها نیازمند محاسبات پیچیده و پرهزینه است [۳].

از میان سه نظریه‌ی فوق، دو نظریه‌ی تابع چگالی و اوربیتال مولکولی هارتری فوک پرکاربردترین روش‌ها در روش‌های آغازین به شمار می‌روند. نظریه اوربیتال مولکولی برای زمان‌های طولانی در محاسبات کوانتومی به کار گرفته می‌شد اما رفته رفته در اوایل دهه‌ی ۱۹۹۰ نظریه‌ی تابع چگالی جایگزین آن شد. علت این امر آن بود که نظریه‌ی تابع چگالی هزینه محاسباتی تقریباً یکسانی با نظریه اوربیتال مولکولی داشت اما نتایج حاصل از آن در بسیاری از پدیده‌ها قابل اطمینان‌تر بود [۳]. آغاز محاسبات شیمی کوانتومی با تقریب‌های هارتری فوک است که به یک معادله‌ی شرودینگر چند الکترونی اعمال شد. مدل‌های هارتری فوک اولین بار در سال ۱۹۵۰ تحت آزمایش قرار گرفتند، زمانی که اولین کامپیوتر دیجیتال در دسترس قرار گرفتند. امروزه موفقیت‌ها و شکست‌های این مدل به خوبی آشکار شده است. به جز مواردی که شامل فلزات انتقالی^۵ نباشد، این مدل توصیف مناسبی از

^۱ Hartree Fock Molecular Orbital

^۲ Density Functional Theory

^۳ Monte Carlo theory or valence bond theory

^۴ Ab initio

^۵ فلزات انتقالی (Transition metals) به عناصر گروه ۳-۱۲ جدول تناوبی گویند که در آن‌ها زیر لایه‌ی d کاملاً پر نشده است.

حالات و ترکیبات پایدار به دست می‌دهد. همچنین انواع زیادی از تطبیقات ترموشیمیایی را در برمی‌گیرد. با این وجود مدل‌های هارتری فوک در محاسبه‌ی واکنش‌های ترموشیمیایی شامل شکست یا تشکیل یک پیوند ضعیف عمل می‌کند. یکی از اشکالات این مدل آن است که توصیف کاملی از همبستگی الکترون‌ها به دست نمی‌دهد. به عبارت دیگر در این مدل این مساله که حرکت یک الکترون، حرکت سایر الکترون‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد، در نظر گرفته نمی‌شود. دو راهکار بنیادی برای بهبود نواقص مدل هارتری فوک به وجود آمده است. راهکار اول یک توصیف انعطاف پذیرتر از حرکت الکترون‌ها را در ترکیب حالت پایه و حالت برانگیخته در مدل هارتری فوک را ارائه می‌دهد. مدل مولر پلست (MP)^۱ و تعامل حالات (CI)^۲ دو نمونه بسیار رایج از این نوع هستند. علاوه بر این دومین مدل مولر پلست (MP2)، پرکاربردتر است که در بسیاری از مدل‌سازی‌ها به کار گرفته می‌شود. این مدل توصیف بسیار خوبی از حالات و ترکیبات پایدار شامل واکنش‌های ترموشیمیایی جایی که پیوندها شکسته یا تشکیل می‌شوند، به دست می‌دهد. یک راهکار دیگر در بهبود مدل هارتری فوک در نظر گرفتن حرکت الکترون‌هاست. به این صورت که در روابط یک بخش برای محاسبه‌ی این که حرکت یک الکترون سایر الکترون‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد در نظر گرفت. در عمل این محاسبه بر پایه‌ی حل دقیق یک سامانه‌ی آرمانی و معرفی پارامترهای تجربی انجام می‌شود[۴].

در روش نظریه تابع چگالی با استفاده از روابط پیچیده‌ی ریاضی بار الکتریکی محاسبه می‌شود که نتایج حاصل از آن بسیار دقیق و قابل اطمینان است. با این وجود استفاده از این روش نیازمند هزینه‌های محاسباتی زیاد، از جمله نیاز به حافظه‌های بالا، پردازنده‌های قوی و سخت افزارهای گران قیمت است. همچنین انجام محاسبات بسیار زمان‌بر بوده و در عمل تنها برای سامانه‌های مولکولی کوچک قابل پیاده‌سازی است. بنابراین در سامانه‌های بزرگتر استفاده از زیر مجموعه‌های راهکار مکانیک مولکولی مانند روش تساوی الکترونگاتیویتی برای محاسبه‌ی بار الکتریکی ترجیح داده

¹ Møller-Plesset

² Configuration interaction

می‌شود. در راهکار مکانیک مولکولی یک یا چند پارامتر به صورت تجربی تعریف می‌شوند که با استفاده از این پارامترها بار الکتریکی محاسبه می‌شود. در روش تساوی الکترونگاتیویتی، ضریب سختی و الکترونگاتیویتی به صورت تجربی در نظر گرفته می‌شوند، سپس بار الکتریکی با استفاده از روابط الکترونگاتیویتی محاسبه می‌شود. برای حصول اطمینان از نتایج به دست آمده، لازم است ابتدا در سامانه‌های کوچک نتایج با یک روش دقیق مانند تابع چگالی مقایسه شود. پس از رسیدن به تطابق لازم در نتایج حاصل از دو روش، می‌توان از پارامترهای تجربی به دست آمده به طور مستقیم در سامانه‌های بزرگ‌تر برای محاسبه‌ی بار الکتریکی استفاده کرد.

بنابر آن‌چه گفته شد در فصل دوم پایان‌نامه، ابتدا راهکار شیمی کوانتومی برای مدل‌سازی سامانه‌ی مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌چنین نظریه‌ی اوربیتال مولکولی هارتری فوک و نظریه‌ی تابع چگالی از زیر مجموعه‌های این راهکار مرور شده اند. در ادامه مکانیک مولکولی به عنوان راهکار دوم معرفی شده است. علاوه بر این دو راهکار، مدل‌سازی گرافیکی به عنوان راهکاری تکمیلی برای مدل‌سازی سامانه‌های مولکولی به اجمال بررسی شده است و پتانسیل الکترواستاتیکی از نمونه مدل‌های گرافیکی ارائه شده است. در ادامه‌ی این فصل دو روش محاسبه‌ی بار الکتریکی بر اساس راهکارهای ذکر شده معرفی شده است. روش تساوی الکترونگاتیویتی از زیر مجموعه راهکارهای مکانیک مولکولی است که در فصل سوم بررسی شده است. در فصل سوم ابتدا الکترونگاتیویتی و ضریب سختی به عنوان پارامترهای تجربی مورد استفاده در این روش به تفصیل تشریح شده اند و روابط مربوط به آن‌ها نوشته شده است. سپس روش تساوی الکترونگاتیویتی برای محاسبه‌ی بار الکتریکی در سامانه‌ی مولکولی معرفی شده است. پیاده‌سازی این روش نیازمند ابزارهای ریاضی است. الگوریتمی که در این پایان‌نامه برای پیاده‌سازی روش EEM مورد استفاده قرار گرفته است الگوریتم ژنتیک است. در فصل چهارم ابتدا الگوریتم ژنتیک و نحوه‌ی پیاده‌سازی آن مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه نحوه‌ی محاسبه‌ی بار الکتریکی در روش تساوی الکترونگاتیویتی از طریق الگوریتم

ژنتیک شرح داده شده است. این روش برای دسته ای از هیدروکربن‌ها برای حالت خنثی و باردار پیاده‌سازی شده است. در فصل پنجم نتایج حاصل از پیاده‌سازی الگوریتم برای مولکول‌ها آورده شده و در پایان به تحلیل داده‌ها و نتیجه‌گیری پرداخته شده است.

فصل دوم

مدل سازی سامانه مولکولی و

محاسبه بار الکتریکی در آن

۱-۲ مقدمه

هدف این فصل آشنایی با روش‌های محاسبه بار الکتریکی بر اساس روش‌های شیمی کوانتومی در سامانه‌های مولکولی است. مهم‌ترین جز در بار الکتریکی مولکول‌ها، الکترون‌ها هستند. بنابراین برای محاسبه بار الکتریکی، پیش از هر چیز لازم است با رفتار الکترون در اتم‌ها و مولکول‌ها آشنا شد. بر همین اساس راهکارهای مختلفی برای مدل‌سازی سامانه‌های مولکولی و درک ساختار آن‌ها وجود دارد. در این فصل ابتدا به بررسی مدل‌ها و نظریه‌های موجود برای توصیف یک سامانه‌ی مولکولی پرداخته شده است و راهکار شیمی کوانتومی، مدل‌های گرافیکی و راهکار مکانیک مولکولی شرح داده شده است. در راهکار شیمی کوانتومی نظریه‌های مختلفی مطرح می‌شود که بر اساس آن چگالی الکترون محاسبه می‌گردد، سپس با استفاده از چگالی الکترون می‌توان بار الکتریکی مولکول را محاسبه کرد. نظریه‌ی تابع چگالی و مدل اوربیتال مولکولی هارتری فوک از جمله نظریه‌های پرکاربرد برای محاسبه‌ی چگالی الکترون است که در ادامه‌ی فصل ارائه شده است. در مدل‌های گرافیکی^۱، توابعی مانند پتانسیل الکترواستاتیکی وجود دارد که با استفاده از آن بار الکتریکی قابل محاسبه است. بنابراین پتانسیل الکترواستاتیک در مولکول از دیگر مفاهیمی است که برای درک محاسبات بار الکتریکی در این فصل تشریح شده است. در پایان چند دسته از مهم‌ترین روش‌های محاسبه‌ی بار الکتریکی که بر اساس این مدل‌سازی‌ها انجام می‌شود، آورده شده است.

۲-۲ مدل‌سازی سامانه مولکولی با راهکار شیمی کوانتومی

مدل‌های شیمی کوانتومی همگی بر اصل معادله‌ی شرودینگر که اواخر دهه‌ی ۱۹۲۰ مطرح شد استوار است [۴]۰. این راهکار مولکول را به صورت مجموعه‌ای از الکترون‌ها و هسته‌ها بدون در نظر گرفتن مرجعی برای پیوندهای شیمیایی در نظر می‌گیرد. یکی از اساسی‌ترین روش‌ها در محاسبه‌ی انرژی

^۱ Graphical Models

یک مولکول، استفاده از مفاهیم اولیه و حل معادله‌ی شرودینگر برای سامانه است. در معادله‌ی (۱-۲) معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان آورده شده است. در این رابطه H ، هامیلتونی سامانه شامل انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل سامانه است. Ψ تابع موج، به صورت تابعی از مختصات مکان ذرات موجود در سامانه است.

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

همان‌طور که ذکر شد، سامانه‌ی مولکولی دارای دو بخش مهم الکترون‌ها و هسته‌ها است. با توجه به وزن متفاوت الکترون‌ها و هسته‌ها می‌توان در محاسبات از یک تقریب مناسب استفاده کرد. تقریب بورن اوپنهایمر^۱ بیان می‌کند که چون هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند حرکت آنها بسیار آهسته‌تر از الکترون‌ها است. بنابراین می‌توان الکترون‌ها را به صورت متحرک در میدان‌های دور هسته‌ی ثابت در نظر گرفت [۳]. با در نظر گرفتن این تقریب، انرژی جنبشی هسته صفر خواهد بود و انرژی پتانسیل آن به یک جمله‌ی ثابت تبدیل خواهد شد. بنابراین معادله‌ی شرودینگر به رابطه‌ی (۲-۲) کاهش پیدا خواهد کرد [۳].

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} (r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_{el} \quad (2-2)$$

در رابطه‌ی فوق مشابه رابطه‌ی (۱-۲) H ، هامیلتونی سامانه است، با این تفاوت که انرژی جنبشی هسته در آن صفر است. هم‌چنین Ψ_{el} فقط تابع موج الکترون را نشان می‌دهد زیرا هسته ثابت فرض شده است. E_{el} انرژی الکترونیکی، وابسته به مختصات هسته‌ها (R_i) است، بنابراین برای هر ساختار یا وضعیت، توزیع الکترونیکی متفاوت و در نتیجه انرژی الکترونیکی متفاوت وجود دارد. با توجه به این که E_{el} تابعی از مکان تمام هسته‌ها است بنابراین یک تابع چند بعدی است که معمولاً شکل بسیار پیچیده‌ای دارد.

^۱ Born-Oppenheimer approximation

در روش کوانتومی با استفاده از حل معادله‌ی شرودینگر سطوح انرژی و تابع موج الکترون بدست می‌آید. محاسبه‌ی تابع موج برای الکترون از آنجا اهمیت دارد که با انتگرال گیری از مجذور دامنه‌ی تابع موج، می‌توان میزان بار الکتریکی در اوربیتال‌ها را به دست آورد. در رابطه‌ی (۳-۲) احتمال حضور الکترون در فضا آورده شده است. این احتمال همواره برابر یک است، بنابراین با داشتن تابع موج الکترون می‌توان توزیع بار الکتریکی در فضا را به دست آورد.

$$P = \int |\Psi(r, t)|^2 dr^3 \quad (3-2)$$

روابط فوق برای یک الکترون نوشته شده است حال در یک سامانه‌ی مولکولی با توجه به وجود تعداد زیاد الکترون نیازمند حل معادلات بس ذره‌ای و استفاده از ابر رایانه‌ها است. روش‌های متفاوتی برای حل این معادله وجود دارد. در ادامه دو نظریه اوربیتال مولکولی و تابع چگالی تشریح شده است.

۲-۲-۱ نظریه اوربیتال مولکولی هارتری فوک

با وجود تقریب بورن اپنهايمر، حل معادله‌ی شرودینگر در یک سامانه‌ی N الکترونی نیازمند تقریب‌های بیشتر برای ساده‌سازی و رسیدن به جواب است. یکی از مواردی که باعث پیچیدگی معادله‌ی شرودینگر می‌شود این است که، در حالت کلی حرکت یک الکترون، حرکت سایر الکترون‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. طبق تقریب هارتری فوک، حرکت الکترون‌ها مستقل از یکدیگر بوده و همبستگی الکترون‌ها در نظر گرفته نمی‌شود. نکته‌ی دیگری که در اینجا وجود دارد آن است که الکترون‌ها در دسته‌ی فرمیون‌ها قرار می‌گیرند، بنابراین تابع موج آن‌ها باید نسبت به جابجایی دو الکترون پادمتقارن باشد. برای برقراری این شرط، از دترمینان اسلیتر^۱ استفاده می‌شود. طبق این دترمینان شرط نا متقارن بودن تابع موج به صورت خودکار برقرار می‌شود.^۲ در رابطه‌ی (۴-۲) این دترمینان برای N الکترون آورده شده است [۴].

^۱ Slater determinant

^۲ برای آشنایی بیشتر با مفاهیم فرمیون و دترمینان اسلتر به پیوست مراجعه کنید.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (4-2)$$

در رابطه‌ی فوق χ_i برابر حاصل ضرب اوربیتال مولکولی و اسپین فضایی است و $\chi_i(1)$ به این معنی است که اسپین i ، اوربیتال χ ام توسط الکترون (1) اشغال شده است.

تقریب هارتری فوک اثر تبادل^۱ (بر هم کنش الکترون‌ها با اسپین موازی) را به خوبی در بر می‌گیرد اما شامل اثر همبستگی الکترون^۲ (بر هم کنش الکترون‌ها با اسپین پاد موازی) نمی‌شود. این تقریب منجر به زوج معادلات دیفرانسیلی می‌شود که هر کدام شامل مختصات یک الکترون منفرد است. با وجود این که این معادلات با استفاده از روش‌های تقریبی مشابه میدان خود سازگار^۳ (SCF) قابل حل است، اما می‌توان با استفاده از تقریب‌های دیگر به یک معادله‌ی جبری برای معادلات هارتری فوک رسید. از آنجایی که مولکول‌ها از اتم‌ها تشکیل شده اند بنابراین می‌توان اوربیتال مولکولی را به صورت ترکیب خطی از مجموعه‌های پایه که به عنوان توابع پایه ϕ شناخته شده اند، بیان کرد [۴].

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{basis function}} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5-2)$$

هر الکترون زمانی که به هسته اتمی نزدیک می‌شود تابع موجی مشابه اوربیتال اتمی آن اتم پیدا می‌کند بنابراین با توجه به این که معمولاً ϕ در موقعیت هسته تمرکز یافته است، از آن‌ها به عنوان اوربیتال اتمی یاد می‌شود. بر همین اساس به رابطه‌ی (۵-۲) تقریب ترکیب خطی اوربیتال اتمی^۴ (LCAO) گفته می‌شود. در این رابطه C ضریبی نامشخص است که به میزان مشارکت اوربیتال اتمی در اوربیتال مولکولی بستگی دارد و به آن (به اشتباه) ضریب اوربیتال مولکولی گفته می‌شود.

¹ Exchange Effect

² Correlation Effect

³ self-consistent-field

⁴ Linear Combination of Atomic Orbitals

حال تقریب هارتری فوک و LCAO به طور همزمان به معادله‌ی شرودینگر اعمال می‌شود و معادلاتی موسوم به معادلات روشن-هال^۱ به وجود می‌آید [۴].

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon \mathbf{Sc} \quad (۶-۲)$$

در رابطه‌ی فوق ε انرژی اوربیتال، S ماتریس همپوشانی^۲ (جایی که توابع پایه با هم تداخل دارند) و F ، ماتریس فوک مشابه هامیلتونی در معادله‌ی شرودینگر است. ماتریس فوک خود شامل سه بخش به صورت معادله‌ی (۷-۲) است [۴].

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (۷-۲)$$

در رابطه‌ی فوق H^{core} هامیلتونی هسته، $J_{\mu\nu}$ انرژی کولمب و $K_{\mu\nu}$ انرژی تبادل است که در روابط (۲-۸) تا (۲-۱۰) تعریف شده اند [۴].

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int \phi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r} \right] \phi_{\nu}(r) dr \quad (۸-۲)$$

در رابطه‌ی فوق دو جمله هامیلتونی هسته‌ی تک الکترونی را تشکیل می‌دهند، همان طور که ملاحظه می‌شود، هامیلتونی هسته بر هم کنش همه‌ی الکترون‌های دیگر را حذف می‌کند.

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^{\text{basis function}} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (۹-۲)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^{\text{basis function}} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda | \sigma\nu) \quad (۱۰-۲)$$

در روابط فوق P ماتریس چگالی است که به صورت مجموع ضرب دو ضریب اوربیتال مولکولی در تمام اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده است [۴].

¹ Roothaan-Hall

² Overlap Matrix

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occupied molecular orbitals}} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (11-2)$$

علت وجود ضریب ۲ در رابطه‌ی فوق آن است که هر اوربیتال مولکولی شامل دو الکترون با اسپین متفاوت است.

$(\mu\nu|\sigma\lambda)$ انتگرال دو الکترون است که از رابطه‌ی (۱۲-۲) به دست می‌آید [۴].

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \iint \phi_\mu(r_1) \phi_\nu(r_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \phi_\lambda(r_2) \phi_\sigma(r_2) dr_1 dr_2 \quad (12-2)$$

چنانچه هر یک از توابع پایه‌ی $\phi_\mu, \phi_\nu, \phi_\lambda$ و ϕ_σ روی یک هسته‌ی مجزا متمرکز شده باشند، آن‌گاه رابطه‌ی (۱۲-۲) یک رابطه‌ی انتگرالی چهار مرکزی است. با m انتخاب مختلف برای هر تابع پایه انتظار می‌رود که تعداد انتگرال‌های دافعه‌ی الکترونی بر روی توابع پایه با m^4 افزایش یابند

۲-۲-۲ نظریه تابع چگالی

همان طور که گفته شد، از معایب نظریه‌ی هارتری فوک آن است که در آن همبستگی الکترون در نظر گرفته نمی‌شود. بنابراین نظریه تابع چگالی مطرح شد. بر اساس نظریه تابع چگالی کوهن-شم انرژی تبادل و وابستگی در یک الکترون گاز واحد، می‌تواند از روی چگالی آن الکترون محاسبه شود. در این نظریه انرژی الکترونیکی حالت پایه (E) به صورت مجموع انرژی جنبشی (E_T) ، انرژی الکترون-هسته (E_V) ، انرژی الکترون-الکترون (E_J) و انرژی تبادل-همبستگی (E_{XC}) مطابق رابطه‌ی (۱۳-۲) تعریف می‌شود [۴].

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (13-2)$$

در رابطه‌ی فوق همه‌ی بخش‌ها به جز انرژی جنبشی، به چگالی الکترون وابسته هستند. تعریف چگالی الکترون در رابطه‌ی (۱۴-۲) آورده شده است [۴].

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitals}} |\psi_i(r)|^2 \quad (۱۴-۲)$$

در رابطه‌ی فوق ψ_i اوربیتال مولکولی کوهن-شم نامیده می‌شود و عمل جمع روی همه‌ی جفت الکترون‌ها انجام می‌شود. مشابه تقریب LCAO در نظریه هارتری فوک، برای مجموع توابع پایه متناهی بخش‌های انرژی E به ترتیب از روابط (۱۵-۲) تا (۱۸-۲) به دست می‌آید.

$$E_T = \sum_{\mu}^{\text{basis function}} \sum_{\nu} \int \phi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_{\nu}(r) dr \quad (۱۵-۲)$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{\text{basis function}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_A^{\text{nuclei}} \int \phi_{\mu}(r) \left| \frac{Z_A}{|r-R_A|} \right| \phi_{\nu}(r) dr \quad (۱۶-۲)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\text{basis functions}} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (۱۷-۲)$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r), \dots) dr \quad (۱۸-۲)$$

در روابط فوق Z بار هسته، R-r فاصله‌ی بین الکترون و هسته، P ماتریس چگالی مشابه رابطه‌ی (۲-۲) و (۱۱) و $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ انتگرال دو الکترون مشابه رابطه‌ی (۱۲-۲) است. F تابع تبادل-همبستگی است که به چگالی الکترون وابسته است. حداقل سازی مقدار انرژی متناظر با ضریب اوربیتال مولکولی نامشخص، ماتریسی را ایجاد می‌کند که به نام معادلات کوهن-شم شناخته می‌شوند. مشابه معادله روثن-هال، معادله‌ی کوهن-شم به شکل رابطه‌ی (۱۹-۲) است [۴].

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon \mathbf{Sc} \quad (۱۹-۲)$$

در معادلات کوهن-شم بخش‌های ماتریس فوک به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} - F_{\mu\nu}^{\text{XC}} \quad (۲۰-۲)$$

در رابطه‌ی فوق H^{core} هامیلتونی هسته و $J_{\mu\nu}$ مشابه معادله‌ی روثن-هال به ترتیب از روابط (۸-۲) و (۹-۲) تعریف می‌شوند. هم‌چنین F^{XC} نشان‌دهنده‌ی تبادل و همبستگی است که به توابع پایه‌ی به

کار گرفته شده بستگی دارد. در اینجا باید توجه داشت که با جایگذاری $K_{\mu\nu}$ (انرژی تبادل هارتری فوک) به جای F^{XC} در رابطه‌ی فوق، همان معادله‌ی روشن-هال به دست می‌آید. نکته‌ی دیگری که وجود دارد آن است که انرژی تبادل-همبستگی خود بر سه نوع است که بر اساس آن‌ها مدل‌های مختلفی از نظریه تابع چگالی را ارائه می‌دهد. در این پایان نامه از مدل B3LYP به کار گرفته شده است. با توجه به پیچیدگی این مدل‌ها و برای دور نشدن از مبحث اصلی از ذکر انواع انرژی تبادل-همبستگی خودداری شده است.

۳-۲ مدل‌سازی سامانه مولکولی با راهکار مکانیک مولکولی

در بخش گذشته به روش‌های آغازین پرداخته شد. یک راهکار بهتر و ارزان تر از روش شیمی کوانتومی استفاده از پارامترهای تمام تجربی است. در این روش یک تابع تجربی برای انرژی پتانسیل سامانه در نظر گرفته می‌شود. برای این کار ابتدا یک شکل تحلیلی برای ارائه‌ی تابع پتانسیل سامانه در نظر گرفته می‌شود سپس مشابه روش نیمه تجربی، نتایج حاصل باید با داده‌های آزمایشگاهی و یا داده‌های حاصل از محاسبات آغازین همخوانی داشته باشند. در منابع مختلف بخش‌های متفاوتی برای توصیف تابع انرژی پتانسیل به صورت تجربی در نظر گرفته شده است. بخش‌های مشترک که همه به یک مفهوم واحد اشاره می‌کنند شامل، تابع انرژی تجربی، تابع انرژی پتانسیل، پتانسیل تجربی و میدان نیرو هستند [۴]. به طور کلی استفاده از پتانسیل تجربی برای مطالعه‌ی تطابق مولکولی جز راهکارهای مکانیک مولکولی محسوب می‌شود. با توجه به قوانین فیزیکی، اگر بارالکتریکی در یک سامانه مشخص باشد با استفاده از قانون کولمب می‌توان انرژی پتانسیل را محاسبه نمود. پس چنانچه انرژی سامانه در دسترس باشد می‌توان به روشی مانند حداقل کردن یک تابع که به انرژی مربوط است، توزیع بارالکتریکی را به دست آورد.

مکانیک مولکولی با یک نظریه‌ی صریح مانند معادله‌ی شرودینگر آغار نمی‌شود، بلکه تصویری از یک ساختار مناسب مولکول به دست می‌دهد. در این راهکار، بر خلاف راهکار شیمی کوانتومی که در آن

مولکول‌ها به صورت مجموعه‌ای از الکترون‌ها و هسته‌ها در نظر گرفته می‌شد، مولکول‌ها به صورت ترکیبی از پیوندهای اتمی مدل‌سازی می‌شوند. هم چنین مکان اتم‌ها در بهترین مکان مطابق با داده‌های ساختاری شناخته شده تنظیم می‌شود. این راهکار بسیار ساده تر از حل معادله‌ی شرودینگر برای حرکت الکترون‌هاست، اما از سوی دیگر نیازمند یک توصیف صریح از پیوند شیمیایی است. علاوه بر این لازم است اطلاعات زیادی درباره‌ی ساختار مولکول در دسترس باشد. در فصل بعدی روش تساوی الکترونگاتیویته که موضوع اصلی این پژوهش است از زیر مجموعه‌های این راهکار به شمار می‌رود که در فصل بعدی به تفصیل ارائه شده است.

۴-۲ مدل‌سازی گرافیکی

با وجود این که شیمی کوانتومی و مکانیک مولکولی دو راهکار اصلی برای مدل‌سازی سامانه‌ی مولکولی هستند، اما اغلب نتایجی عددی از این دو راهکار به دست می‌آید. مثلاً حرارت واکنش شیمیایی یا نموداری از ساختار متعادل مولکول از جمله‌ی این نتایج است. اما کمیت‌های دیگری مانند توزیع الکترون‌ها، چگالی اسپین و پتانسیل الکترواستاتیک وجود دارند که از مدل‌های شیمی کوانتومی به وجود آمده اند اما با این راهکار به خوبی قابل بیان نیستند [۴]. در اینجا مدل‌های گرافیکی کامپیوتری برای مدل‌سازی به کار گرفته می‌شوند. در ادامه پتانسیل الکترواستاتیک به عنوان یکی از این کمیت‌ها معرفی شده است.

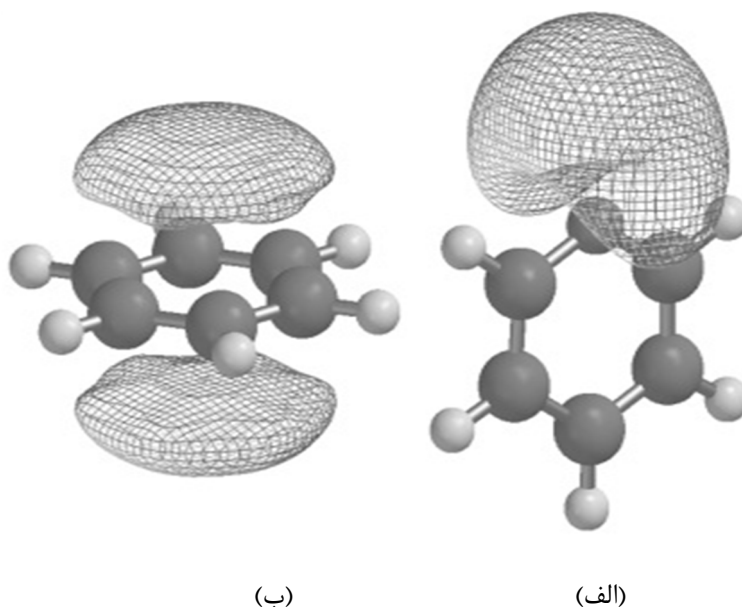
۴-۲-۱ پتانسیل الکترواستاتیک

پتانسیل الکترواستاتیک به صورت انرژی واکنش یک بار نقطه‌ای مثبت در نقطه‌ی p با هسته و الکترون‌های یک مولکول تعریف می‌شود. طبق تعریف این پتانسیل از رابطه‌ی (۲-۲۱) به دست می‌آید [۴].

$$\varepsilon_p = \sum_A^{nuclei} \frac{Z_A}{R_{AP}} - \sum_{\mu}^{basis\ function} \sum_v P_{\mu v} \int \frac{\phi_{\mu}^*(r) \phi_v(r)}{r_p} dr \quad (2-21)$$

در رابطه‌ی فوق مجموع اول روی تمام هسته‌ها ست، Z_A عدد اتمی و R_{AP} فاصله‌ی بین هسته و بار نقطه‌ای است. مجموع دوگانه‌ی دوم روی تمام توابع پایه است، $P_{\mu\nu}$ ماتریس چگالی است و انتگرال واکنش کولمبی بین الکترون‌ها و بار نقطه‌ای را نشان می‌دهد که فاصله‌ی تفکیک بین الکترون و بار نقطه‌ای است.

در شکل (۲-۱۱) پتانسیل الکترواستاتیک برای دو مولکول بنزن و پایدین نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص است که با وجود ساختار مشابه این دو مولکول پتانسیل متفاوت در آن‌ها باعث تفاوت آشکار در رفتار مولکول در واکنش‌های الکترون‌دوستی^۱ می‌شود.



شکل ۲-۱- پتانسیل الکترواستاتیکی (الف) پایدین (ب) بنزن [۴]

۵-۲ محاسبه بار الکتریکی

بار اتمی جزئی یک توصیف کننده‌ی موثر برای تفسیر نتایج حاصل از محاسبات شیمی کوانتومی است. به عبارت دیگر با استفاده از بار اتمی می‌توان توزیع بار الکتریکی سراسری مولکول را به دست آورد و با استفاده از آن رفتار شیمیایی مولکول را پیش بینی کرد. برای بدست آوردن بار اتمی، به هر

^۱ الکترون دوستی به تمایل یک مولکول برای واکنش با مولکولی که قابلیت دادن یک جفت الکترون را دارد گویند.

اتم در مولکول یک بار جزئی اختصاص داده می‌شود. با توجه به این که از یک سو بار اتمی به طور فیزیکی مشاهده پذیر نیست و از سوی دیگر هیچ تعریف دقیقی در مکانیک کوانتومی برای آن وجود ندارد، مدل‌های مختلفی برای محاسبه‌ی بار اتمی پیشنهاد شده است. به طور کلی می‌توان این مدل‌ها را به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی کرد. در گروه اول مدل‌هایی هستند که در آن تابع موج مولکول، به توابع پایه‌ی سازنده‌ی آن جز بندی می‌شود. تحلیل جمعیتی مولیکن^۱ و تحلیل جمعیتی طبیعی^۲ (NPA) در این گروه قرار می‌گیرند. گروه دوم شامل مدل‌هایی هستند که چگالی الکترون مولکولی را به نواحی اتمی در فضای فیزیکی تقسیم‌بندی می‌کنند. این نواحی به وسیله‌ی تحلیل توپولوژیکی اتم در مولکول بادر^۳ (AIM) در چگالی الکترون مولکولی تعریف می‌شوند. همچنین با استفاده از چگالی پرومولکولار که توسط هرشفلد^۴ ارائه شد می‌توان نواحی اتمی را تعریف کرد. تحلیل جمعیتی هرشفلد^۵ از نمونه مدل‌های این گروه است. گروه سوم مدل‌هایی هستند که بر اساس بازتولید پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی، بار اتمی را محاسبه می‌کنند. الگوهای مختلفی برای تطبیق بار اتمی با پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی وجود دارد. الگوی MSK^۶ و الگوی بارهای ناشی از پتانسیل الکترواستاتیک (CHEL)^۷ نمونه‌هایی از این الگوها هستند [۵]. در ادامه تحلیل جمعیتی مولیکن به عنوان نمونه‌ای از گروه اول و تطابق پتانسیل الکترواستاتیکی به عنوان نمونه‌ای از گروه سوم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۵-۱ تحلیل جمعیتی مولیکن

همان‌طور که گفته شد در مدل‌های گروه اول برای محاسبه‌ی بار از تقسیم‌بندی توابع موج به توابع پایه استفاده می‌شود. حال با توجه به نظریه‌ی هارتری فوک چگالی الکترون از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۴]:

¹ Mulliken Population Analysis

² Natural Population Analysis

³ Bader's Atoms-In-Molecules

⁴ Hirshfeld

⁵ Hirshfeld Population Analysis

⁶ Merz-Kollman-Singh

⁷ Charges from Electrostatic Potentials

$$\rho(r)dr = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) \quad (22-2)$$

در رابطه‌ی فوق $P_{\mu\nu}$ ماتریس چگالی است و مجموع روی تمام توابع پایه ϕ انجام می‌شود. با انتگرال گیری از رابطه‌ی فوق در سراسر فضا تعداد کل الکترون‌ها مطابق رابطه‌ی (23-2) به دست می‌آید.

$$= \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \int \rho(r)dr = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) dr \quad (23-2)$$

$S_{\mu\nu}$ ماتریس همپوشانی است. رابطه‌ی فوق برای نظریه‌ی تابع چگالی و مدل‌های مرتبط با آن به صورت مشابه نوشته می‌شود. نکته‌ای که در اینجا اهمیت دارد آن است که می‌توان تعداد الکترون‌ها را به صورت مجموع حاصل ضرب ماتریس چگالی و المان‌های ماتریس همپوشانی نوشت (رابطه (24-2)).

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \quad (24-2)$$

این رابطه الکترون‌ها را به دو بخش تقسیم می‌کند. بخش اول شامل الکترون‌هایی است که به عناصر قطری وابسته هستند و بخش دوم مربوط به عناصر غیر قطری است.

طبق نمای مولیکن، جمعیت الکترون‌ها در تابع پایه ϕ_{μ} از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [4].

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\nu}^{\text{basis function}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (25-2)$$

بنابراین الکترون‌های موجود در اتم A ، q_A و بار الکتریکی Q_A به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند [4].

$$q_A = \sum_{\mu}^{\text{basis functions on atom } A} q_{\mu} \quad (26-2)$$

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (27-2)$$

در رابطه‌ی (27-2) Z بار هسته است.

۲-۵-۲ تطابق پتانسیل الکترواستاتیک

در بخش گذشته، پتانسیل الکترواستاتیکی معرفی شد. این پتانسیل به صورت یکتا از روی تابع موج الکترون قابل محاسبه است، با این وجود روش مشخصی برای محاسبه‌ی آن وجود ندارد. به طور کلی تطابق پتانسیل الکترواستاتیکی در چند مرحله انجام می‌شود. ابتدا مراحل زیر برای محاسبه‌ی تابع موج و ماتریس چگالی انجام می‌شود [۴]:

(۱) تعریف شبکه ای از مجموعه نقاط در اطراف مولکول، عموماً این شبکه محدوده‌ای خارج از سطح واندروالس را احاطه می‌کنند و تا چندین آنگستروم بالای این سطح گسترش می‌یابند. این شبکه ممکن است چندین هزار یا چند ده هزار نقطه را دربرگیرد. واضح است که انتخاب دقیق شبکه محدودیت‌هایی را برای محاسبات ایجاد می‌کند، هم‌چنین تطبیق بار نهایی به این انتخاب وابسته است.

(۲) محاسبه‌ی پتانسیل الکترواستاتیک در هر نقطه از شبکه

(۳) در مرحله‌ی آخر، بهترین تطبیق شبکه با استفاده از کمینه‌ی مربعات به دست می‌آید. تطبیق به این صورت است که با جایگزینی هسته و الکترون‌هایی از دنباله‌ای از بار Q_A یک پتانسیل الکترواستاتیک تقریبی به دست می‌آید که باید با پتانسیل به دست آمده از مرحله‌ی اول همخوانی داشته باشد. بارهایی که بیشترین همخوانی را داشته باشند بارهای مورد نظر در مولکول خواهند بود [۴].

$$\varepsilon_p^{approx} = \sum_A^{nuclei} \frac{Q_A}{R_{Ap}} \quad (2-28)$$

روش تطبیق پتانسیل الکترواستاتیک نسبت به روش مولیکن به دلیل محاسبه‌ی انتگرال موجود در تعریف پتانسیل (رابطه‌ی (۲-۲۱)) برای هزاران نقطه، هزینه‌ی بالاتری دارد. با این وجود به جز روش‌های نیمه تجربی، این هزینه برای رسیدن به تابع موج اندک است.

به طور کلی نمی‌توان گفت کدام روش بهترین بار الکتریکی را به دست می‌دهد، هر کدام مزایا و

معایبی به همراه دارند. انتخاب روش تا حد زیادی به کاربرد بار الکتریکی و میزان سهولت در انجام محاسبات و هزینه‌ی نهایی بستگی دارد. در فصل سوم روشی نیمه تجربی ارائه می‌شود که علاوه بر پیاده‌سازی آسان، به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است.

فصل سوم

روش تساوی

الکترون گاتیویتی

۱-۳ مقدمه

در این فصل روش تساوی الکترونگاتیویته^۱ (EEM) به عنوان یک راهکار تجربی و بدون نیاز به محاسبات پیچیده ریاضی، برای محاسبه ی بارالکتریکی معرفی شده است. این راهکار یک روش نیمه تجربی از نظریه تابع چگالی است. در این روش با پارامتربندی الکترونگاتیویته^۲ و ضریب سختی^۳ به عنوان پارامترهای تجربی، توزیع بارالکتریکی در سامانه ی مولکولی محاسبه می شود [۶]. پس از مدل سازی و محاسبه ی انرژی سامانه ی مولکولی، پیاده سازی این روش نیازمند آشنایی با مفهوم الکترونگاتیویته و ضریب سختی و نحوه ی محاسبه ی آنهاست. به همین منظور در این فصل ابتدا مفهوم الکترونگاتیویته و ضریب سختی و روابط مربوط به آنها بیان شده است. سپس ایده ی اصلی در به وجود آمدن روش تساوی الکترونگاتیویته مطرح شده است.

۲-۳ مفهوم الکترونگاتیویته

خواص ذاتی گونه های شیمیایی (اتم ها و یون ها) ورودی های مهمی برای تعیین ویژگی های سامانه های ترکیبی مانند مولکول ها یا یون مولکول ها هستند [۷]. یکی از پارامترهای اتمی شناخته شده که استفاده ی فراوانی در شیمی دارد، الکترونگاتیویته است. مفهوم الکترونگاتیویته به عنوان یکی از قدیمی ترین ابزارها برای پیشگویی و شرح پیوندها و واکنش های شیمیایی به وجود آمده است. الکترونگاتیویته یا الکترونگاتیویته یک اتم میزان تمایل نسبی آن اتم برای کشیدن الکترون های یک پیوند به سمت هسته خود است. هم چنین طبق تعریف پائولی الکترونگاتیویته، مقدار توان یک اتم در مولکول برای جذب الکترون به سمت خود است، که می توان آن را به صورت متوسط پتانسیل یونیزاسیون^۴ و الکترون دوستی^۵ بیان کرد [۷-۸] در رابطه ی (۱-۳) تعریف الکترونگاتیویته یک گونه شیمیایی X موسوم به الکترونگاتیویته پائولی و مولیکن آورده شده است.

¹ Electronegativity Equalization Method

² Electronegativity

³ Hardnesse

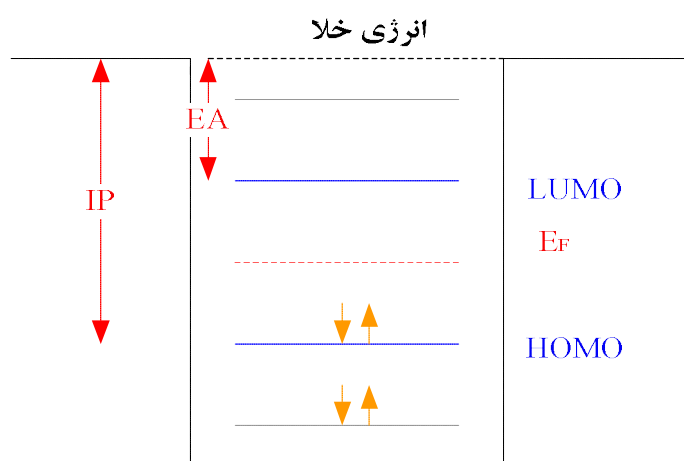
⁴ Ionization Potential

⁵ Electron Affinity

$$\chi_x = \frac{IP + EA}{2} \quad (1-3)$$

در رابطه‌ی فوق IP پتانسیل یونیزاسیون است که به صورت انرژی مقید الکترون در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO)^۱ تعریف می‌شود. به عبارت دیگر پتانسیل یونیزاسیون، انرژی لازم برای خارج کردن الکترون از HOMO به خارج از اتم یا مولکول است. همچنین EA انرژی وابستگی الکترون به انرژی مقید الکترون در پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)^۲ گفته می‌شود که همان انرژی لازم برای اضافه کردن یک الکترون در LUMO است [۲]. برای درک بهتر این دو پارامتر در شکل (۱) میزان پتانسیل یونیزاسیون و وابستگی الکترون نسبت به انرژی خلاء به صورت گرافیکی نشان داده شده است.

همان‌طور که از رابطه‌ی (۱-۳) مشخص است، الکترونگاتیویتی باید ماهیتی انرژی‌یک داشته باشد و از سوی دیگر باید با تعریف پائولی یعنی توان جذب الکترون مطابقت داشته باشد. بنابراین می‌توان الکترونگاتیویتی را به صورت یک پتانسیل منفی (μ) در یک سامانه الکترونی در نظر گرفت که از رابطه‌ی (۲-۳) به دست می‌آید.



شکل ۱-۳- پتانسیل یونیزاسیون و وابستگی الکترون نسبت به انرژی خلاء در مولکول یا اتم

^۱ Highest Occupied Molecular Orbital

^۲ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

از دیدگاه فیزیکی پتانسیل شیمیایی به معنی عدم تمایل به جذب ابر الکترونی (الکترون گریزی) است و دارای مقداری ثابت در سرتا سر فضا برای حالت پایه اتم یا مولکول یا ماده است. این مقدار برابر شیب انرژی بر حسب N (مشتق انرژی نسبت به N) می باشد. بر اساس تعریف الکترون گاتیویتی، می توان گفت پتانسیل شیمیایی مفهومی مشابه الکترون گاتیویتی و در جهت منفی آن دارد به عبارت دیگر پتانسیل شیمیایی منفی الکترون گاتیویتی است [۹].

$$\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(x)} \quad (2-3)$$

x متغیر مختصات چرخش است.

از دیدگاه ترمودینامیکی، پتانسیل شیمیایی به عنوان انرژی آزاد مولار شناخته شده است. این انرژی نوعی پتانسیل است که در طی یک واکنش جذب یا آزاد می شود. معادله ی بنیادی ترمودینامیک برای سامانه الکترونی متشکل از N جزء در معادله ی (۳-۳) آورده شده است. در این رابطه، G انرژی آزاد گیبس، S آنترپی سامانه، T دما، V حجم و P فشار در سامانه است [۹-۱۰].

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^n \mu_i dN_i \quad (3-3)$$

در دما و فشار ثابت رابطه ی (۳-۳) به صورت رابطه ی (۴-۳) خلاصه می شود و بنابراین پتانسیل شیمیایی برای گونه ی i ام از رابطه ی (۵-۳) به دست می آید [۱۰].

$$dG = \sum_i^n \mu_i dN_i \quad (4-3)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (5-3)$$

در رابطه ی (۵-۳) همه ی مقادیر جدا از i ثابت در نظر گرفته شده است.

همچنین بر اساس تعریف تراز فرمی و تابع توزیع فرمی-دیراک، پتانسیل شیمیایی در حد دمای صفر با تراز فرمی برابر است. تراز فرمی (E_F) سطحی از انرژی است که تمام سطوح انرژی پایین تر از آن پر

و سطوح انرژی بالاتر از آن خالی هستند. در رابطه‌ی (۳-۶) تابع توزیع فرمی دیراک آورده شده است [۲].

$$f(E, \mu) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - \mu)}{KT}}} \quad (۳-۶)$$

$$E = E_F = \mu \quad (۳-۷)$$

$T \rightarrow 0$

با توجه به تعریف الکترون‌گاتیویته در رابطه‌ی (۳-۲)، برای رسیدن به عبارتی برای الکترون‌گاتیویته باید انرژی را به صورت تابعی از N (تعداد الکترون‌ها در سامانه) نوشته شود. انرژی کل در مولکول تابعی از انرژی پتانسیل خارجی ناشی از هسته‌ها، تعداد الکترون‌ها و فواصل بین اتمی است. این انرژی شامل انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل هسته-هسته، انرژی پتانسیل الکترون-الکترون و انرژی الکترون-هسته است. در روابط (۳-۸) تا (۳-۱۲) تعریف این انرژی‌ها آورده شده است [۱۱].

$$E_{mol} = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{m} \quad (۳-۸)$$

$$T = \langle \psi_{mol} | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \psi_{mol} \rangle = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \psi_{mol}(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} \quad (۳-۹)$$

$$V_{ne} = \langle \psi_{mol} | -\sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} | \psi_{mol} \rangle = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \rho_{mol}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۳-۱۰)$$

$$V_{ee} = \langle \psi_{mol} | \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{mol} \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\Gamma_2^{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (۳-۱۱)$$

$$V_m = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (۳-۱۲)$$

در روابط فوق ρ چگالی الکترون، Γ_2 ماتریس چگالی مرتبه اول و $R_{\alpha\beta}$ فاصله‌ی بین اتم α از اتم β ام است. Z_{α} و Z_{β} به ترتیب بار هسته اتم α ام و مختصات اتم α ام هستند همچنین روابط در واحد اتمی نوشته شده اند. در روابط (۳-۱۱) و (۳-۱۲)، انرژی برای دو ذره‌ی مشابه نوشته می‌شود، بنابراین دو

برابر انرژی محاسبه می‌شود که لازم است با ضریب $1/2$ انرژی صحیح محاسبه شود.

پتانسیل شیمیایی در یک اتم منحصر به فرد در مولکول (برابر با پتانسیل شیمیایی در مولکول) به صورت تابعی از تعداد الکترون‌ها و فواصل بین آن‌ها مطابق رابطه‌ی (۳-۱۳) تعریف می‌شود [۱۱].

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right)_{N_{\beta} \dots R_{\alpha\beta}} \quad (3-13)$$

یک راهکار ساده برای رسیدن به مشتقات فوق، نوشتن انرژی مولکول به صورت بخش‌های اتمی است. برای این منظور می‌توان چگالی الکترون ρ را به صورت تکه‌های اتمی α تقسیم‌بندی کرد. در رابطه‌ی (۳-۱۴) این بخش‌بندی آورده شده است [۱۱].

$$\rho_{mol}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{mol}(\vec{r}) \quad (3-14)$$

با توجه به بخش‌بندی فوق، انرژی جاذبه الکترون-هسته با فرض تقارن کروی بار اتمی ابر $\rho_{\beta}(\vec{r})$ از روابط (۳-۱۵) و (۳-۱۶) قابل محاسبه است [۱۱].

$$V_{ne} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho_{\alpha}^{mol}(\vec{r})}{|\vec{r} - R_{\alpha}|} d\vec{r} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho_{\beta}^{mol}(\vec{r})}{|\vec{r} - R_{\alpha}|} d\vec{r} \quad (3-15)$$

$$V_{ne} \approx - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho_{\alpha}^{mol}(\vec{r})}{|\vec{r} - R_{\alpha}|} d\vec{r} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (3-16)$$

همچنین با انتگرال‌گیری در ناحیه‌ی Ω_{α} ، انرژی جنبشی به صورت رابطه‌ی (۳-۱۷) به دست می‌آید

$$T = \sum_{\alpha} T_{\alpha}^{mol} = \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \frac{1}{2} \nabla^2 \gamma(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} \quad (3-17)$$

علاوه بر این می‌توان انرژی دافعه‌ی الکترون-الکترون را به دو بخش درون اتمی^۱ و میان اتمی^۲ به صورت رابطه‌ی (۳-۱۸) نوشت [۱۱].

^۱ Intra atomic

^۲ Inter atomic

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} d\vec{r}_1 \int_{\Omega_{\alpha}} d\vec{r}_2 \frac{\Gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} d\vec{r}_1 \int_{\Omega_{\beta}} d\vec{r}_2 \frac{\Gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (۱۸-۳)$$

در قسمت دوم رابطه‌ی فوق با در نظر گرفتن Γ_2 به صورت ضرب $\rho(r_1)$ و $\rho(r_2)$ که r_1 و r_2 متعلق به دو ناحیه اتمی متفاوت هستند، می‌توان رابطه‌ی (۱۸-۳) را به صورت رابطه‌ی (۱۹-۳) بازنویسی کرد.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} d\vec{r}_1 \int_{\Omega_{\alpha}} d\vec{r}_2 \frac{\Gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (۱۹-۳)$$

با توجه به بخش‌بندی مولکول به نواحی اتمی، انرژی مولکول از رابطه‌ی (۲۰-۳) به دست می‌آید.

$$= \sum_{\alpha} [T_{\alpha}^{mol} + V_{ne}^{mol, \alpha} + V_{ee}^{mol, \alpha}] + \sum_{\alpha} [-N_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (۲۰-۳)$$

در رابطه‌ی فوق بخش اول انرژی درون اتمی و بخش دوم انرژی میان اتمی است. همان‌طور که ملاحظه شد، انرژی درون اتمی وابسته به تعداد الکترون‌هاست. با نوشتن سری تیلور برای این انرژی رابطه‌ی (۲۲-۳) به دست می‌آید. با توجه به تعریف انرژی درون اتمی، انرژی کل مولکول از رابطه‌ی (۲۳-۳) قابل محاسبه است [۱۱].

$$E_{mol} = \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{mol} = \sum_{\alpha} (E_{\alpha, mol}^{intra} + E_{\alpha, mol}^{inter}) \quad (۲۱-۳)$$

$$E_{\alpha}^{intra} = E_{\alpha}^{*} + \left(\frac{\partial E_{\alpha}^{*}}{\partial N} \right) \Delta N_{\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{\alpha}^{*}}{\partial N^2} \right) (\Delta N_{\alpha})^2 \quad (۲۲-۳)$$

$$= E_{\alpha}^{*} + \mu^{*} \Delta N_{\alpha} + \eta^{*} (\Delta N_{\alpha})^2$$

$$E_{mol} = \sum_{\alpha} (E_{\alpha}^{*} + \mu_{\alpha}^{*} \Delta N_{\alpha} + \eta_{\alpha}^{*} (\Delta N_{\alpha})^2 - N_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} N_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}) \quad (۲۴-۳)$$

حال با تعریف پتانسیل شیمیایی موثر و ضریب سختی موثر به صورت رابطه‌ی (۲۴-۳)، رابطه‌ی

(۲۵-۳) با مشتق گیری از رابطه ی (۲۳-۳) نسبت به N برای پتانسیل شیمیایی به دست می آید [۱۱].

$$\mu_{\alpha}^* = \mu_{\alpha}^0 + \Delta\mu_{\alpha} \quad \eta_{\alpha}^* = \eta_{\alpha}^0 + \Delta\eta_{\alpha} \quad (25-3)$$

$$\mu_{\alpha} = \left(\frac{\partial E_{mol}}{\partial N_{\alpha}} \right)_{N_{\beta \neq \alpha}, R_{\alpha\beta}} = (\mu_{\alpha}^0 + \Delta\mu_{\alpha}) + 2(\eta_{\alpha}^0 + \Delta\eta_{\alpha}) \Delta N_{\alpha} - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\beta} - N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (26-3)$$

لازم به ذکر است، در روابط فوق، η ضریب سختی مولکول است، که در بخش بعدی مفهوم آن بیان شده است. حال با توجه به روابط (۲-۳) و (۲۵-۳) می توان رابطه ی الکترونگاتیویتی را به صورت زیر نوشت [۱۱].

$$\chi_{\alpha} = (\chi_{\alpha}^0 + \Delta\chi_{\alpha}) + 2(\eta_{\alpha}^0 + \Delta\eta_{\alpha}) q_{\alpha} - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (27-3)$$

۳-۳ مفهوم ضریب سختی

ضریب سختی به صورت پایداری در مقابل تغییر شکل یا قطبش ابر الکترونی در اتم ها، یون ها و یا مولکول ها تحت یک اختلال کوچک در فرایند شیمیایی تعریف می شود. این پارامتر به صورت مشتق پتانسیل شیمیایی نسبت به تعداد الکترون ها و در نتیجه مشتق دوم انرژی نسبت به تعداد الکترون ها تعریف می شود. در رابطه ی (۲۷-۳) تعریف ضریب سختی آورده شده است [۱۲].

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad (28-3)$$

۴-۳ روش تساوی الکترونگاتیویتی

در رابطه با الکترونگاتیویتی آقای پار^۱ توجیه کرد که الکترونگاتیویتی پتانسیل شیمیایی منفی از یک

^۱ Parr

سامانه الکترونیکی مانند یک مولکول یا یک اتم است و به طور همزمان نشان داد که الکترونگاتیویتی در سرتاسر اتم یا مولکول برابر خواهد بود. علاوه بر این آقای سندرسون^۱ نشان داد هنگامی که چند اتم برای تشکیل یک مولکول با هم ترکیب می‌شوند، الکترونگاتیویتی آنها برابر خواهد شد^۰ پس از آن آقای مورتیر^۲ و همکارانش تعریف پار برای الکترونگاتیویتی و مفهوم تساوی الکترونگاتیویتی سندرسون را به کار گرفته روش تساوی الکترونگاتیویتی را به وجود آوردند [۱۳]. این روش یک روش سریع در محاسبه‌ی بار الکتریکی است که ایده‌ی اصلی آن از نظریه‌ی تابع چگالی گرفته شده است. این روش به طور قابل توجهی از روش‌های آغازین که در فصل دوم مورد بحث قرار گرفت، سریع‌تر عمل می‌کند. با توجه به این که این روش جز روش‌های تجربی محسوب می‌شود، دو پارامتر اصلی یعنی الکترونگاتیویتی و ضریب سختی به صورت تجربی تعیین شده و با توجه به مقادیر به دست آمده بار الکتریکی به دست می‌آید.

نحوه‌ی تعیین مقادیر الکترونگاتیویتی و ضریب سختی، از چالش‌های پیش رو در پیاده‌سازی این روش است. معمولاً برای تعیین این مقادیر از روش‌های بهینه‌سازی استفاده می‌شود. در فصل بعدی تعیین پارامترها و پیاده‌سازی این روش از طریق الگوریتم ژنتیک آورده شده است.

^۱ Sanderson

^۲ Mortier

فصل چهارم

پیاده‌سازی روش تساوی
الکترونگاتیویتی با الگوریتم
ژنتیک

۱-۴ مقدمه

همان‌طور که در فصل دوم گفته شد، محاسباتی که به صورت تجربی انجام می‌شوند نیازمند تنظیم نتایج با یک روش دقیق و قابل اطمینان هستند. با توجه به این که روش تساوی الکترونگاتیویته نیز از زیرمجموعه روش‌های تجربی است لازم است نتایج به دست آمده از این روش با یک روش با دقت بالا (معمولاً محاسبات شیمی کوانتومی) تطابق داده شود. این کار از طریق محاسبات ریاضی انجام می‌شود. روش ریاضی که در این پایان‌نامه مورد استفاده قرار گرفته است، روش بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک است. بنابراین در این فصل ابتدا الگوریتم ژنتیک معرفی شده است، در ادامه محاسبه‌ی بار در روش نظریه تابع چگالی (DFT) به عنوان یک روش دقیق برای حصول اطمینان از نتایج به دست آمده، آورده شده است. در پایان فصل پیاده‌سازی روش (EEM) از طریق الگوریتم ژنتیک ارائه شده است.

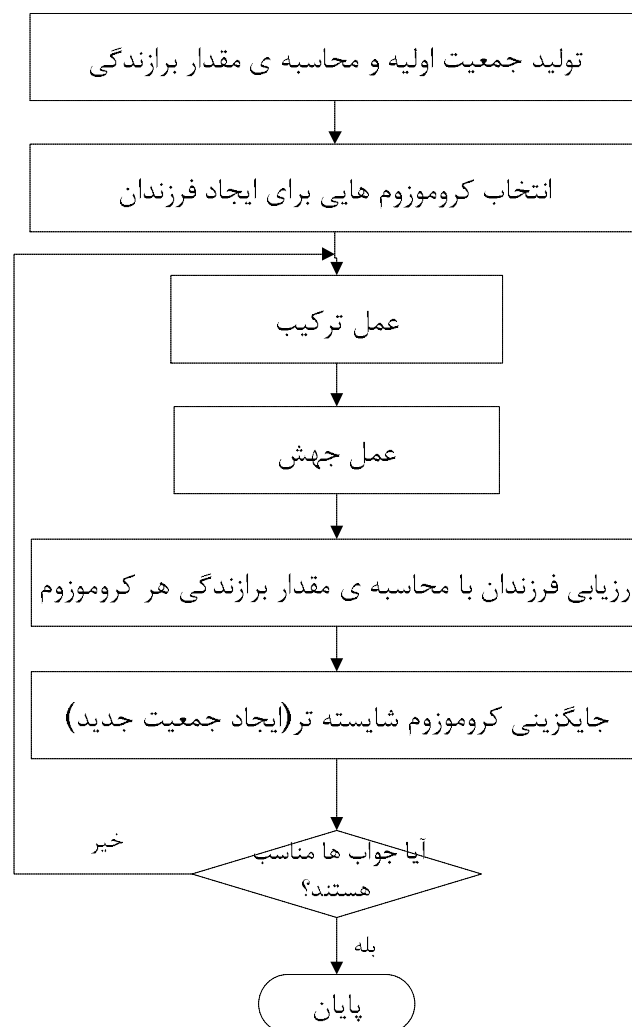
۲-۴ مروری بر روش بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک

الگوریتم ژنتیک یک روش فرا ابتکاری است که در مسائل بهینه‌سازی به کار گرفته می‌شود. این روش بر اساس نظریه‌ی تکاملی داروین پایه‌گذاری شده است. الگوریتم با مجموعه‌ای از نمونه‌ها کار می‌کند که کروموزوم نامیده می‌شوند. هر کروموزوم با توجه به برازندگی می‌تواند پاسخ مساله باشد. برازندگی^۱ مقداری حقیقی است که نشان می‌دهد پاسخ تا چه اندازه برای حل یک مساله‌ی معین مناسب است. نمونه‌های اولیه به صورت تصادفی تولید می‌شوند و پس از آن با انجام عملگرهای ترکیب و انتخاب، نسل جدید تولید می‌شوند و جایگزین نمونه‌های قبلی برای رسیدن به برازندگی لازم می‌شوند. این مراحل تکرار می‌شوند تا زمانی که برخی شرایط برای توقف الگوریتم برقرار شود [۱۴].

در این پژوهش الگوریتم توسط نرم افزار متلب پیاده‌سازی می‌شود. روش کار الگوریتم به این صورت

^۱ Fitness

است که تعدادی نمونه (کروموزوم) به صورت تصادفی به الگوریتم داده می‌شود. با توجه به نوع مسئله یک تابع برازندگی برای آن تعریف می‌شود. متغیر مورد نظر با تابع برازندگی مقایسه می‌شود، در صورتی که با استفاده از نمونه‌ها، متغیر مورد نظر به مقدار مطلوب نزدیک باشد، همان نمونه‌ها به عنوان خروجی در نظر گرفته می‌شود. در غیر این صورت نمونه‌هایی که برازندگی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند انتخاب می‌شوند و عملگرهای ژنتیکی مانند آمیزش، جهش بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود تا نمونه‌های جدیدی تولید شوند. نمونه‌های جدید دوباره در الگوریتم تکرار می‌شوند تا در نهایت مقدار بهینه برای نمونه‌ها به دست آید. مقدار بهینه، نمونه‌ای است که به ازای آن متغیر مورد نظر به کمترین اختلاف با تابع برازندگی برسد. در شکل (۴-۱) نمودار گردشی الگوریتم ژنتیک نشان داده شده است.



شکل ۴-۱- نمودار گردش الگوریتم ژنتیک

در ادامه تابع برازندگی و عملگرهای ژنتیکی معرفی شده است.

۴-۲-۱ تابع برازندگی

تابع برازندگی، محاسباتی است که میزان کیفیت پاسخها در حل یک مساله ی خاص را تعیین می کند. برای هر مساله تابعی برازندگی متناسب برای همان مساله تعیین می شود. مشابه پدیده های ژنتیکی هر کروموزوم معرف یک ژن خاص است [۱۴]. بنابراین در همان ابتدا نمونه های اولیه در تابع برازندگی مورد ارزیابی قرار می گیرند چنانچه نمونه های اولیه برازندگی لازم برای حل را داشته باشند به عنوان پاسخ در نظر گرفته می شوند در غیر این صورت باید پس از آن که عملگرهای ژنتیکی به آن اعمال شد مجددا در تابع برازندگی ارزیابی شود.

۴-۲-۲ عملگر انتخاب

الگوریتم ژنتیک از تابع برازندگی جهت ارزیابی میزان مناسب بودن پاسخ استفاده می‌کند و با استفاده از عملگر انتخاب نمونه‌هایی که دارای برازندگی بیشتر هستند را انتخاب می‌کند. نحوه‌ی کار عملگر به گونه‌ای است که در آن نمونه‌هایی با برازندگی بیشتر شانس بالاتری برای انتخاب شدن و حتی ترکیب با یکدیگر، نسبت به نمونه‌هایی با برازندگی کمتر دارند. روش‌های مختلفی برای انتخاب کروموزوم شایسته تر وجود دارد روش چرخه رولت^۱، روش دوره‌ای^۲ و روش رتبه‌بندی^۳ از جمله‌ی این روش‌ها هستند [۱۴-۱۵]. روش رتبه‌بندی در ابتدا جمعیت ژنتیکی را دسته بندی می کند و سپس هر کروموزوم، یک مقدار برازندگی را از بین دسته بندی به خود می‌گیرد. در بدترین حالت، رتبه برابر ۱ خواهد بود و بعد ۲ و... بهترین رتبه برابر n خواهد بود. که n تعداد کروموزوم‌ها در جمعیت است. در این صورت تمامی کروموزوم‌ها یک فرصت و شانس برای انتخاب شدن خواهند داشت. انتخاب با جایگزینی است که اجازه می‌دهد اشخاص بیش از یک بار انتخاب شوند. عیب این روش این است که ممکن است به همگرایی کند و آهسته منجر شود چون بهترین کروموزوم‌ها اختلاف زیادی با همدیگر نخواهند داشت [۱۵].

۴-۲-۳ عملگر آمیزش یا ترکیب^۴

ترکیب به معنی باز ترکیب اطلاعات ژنتیکی بین کروموزوم‌ها است و در واقع عملگر ترکیب یک روش برای اشتراک اطلاعات ما بین کروموزوم‌ها است [۱۴-۱۵]. این عملگر خصیصه‌های والدین را برای ساختن فرزندان ترکیب می‌کند تا این که کروموزوم‌های بهتری ایجاد شوند به طور معمول عملگر ترکیب روی یک جفت از کروموزوم‌ها عمل می‌کند و دو فرزند برای هر جفت تولید می‌شود. عملگر ترکیب می‌تواند روی چندین والد نیز عمل کند که در این صورت خصیصه‌های بیش از دو والد را

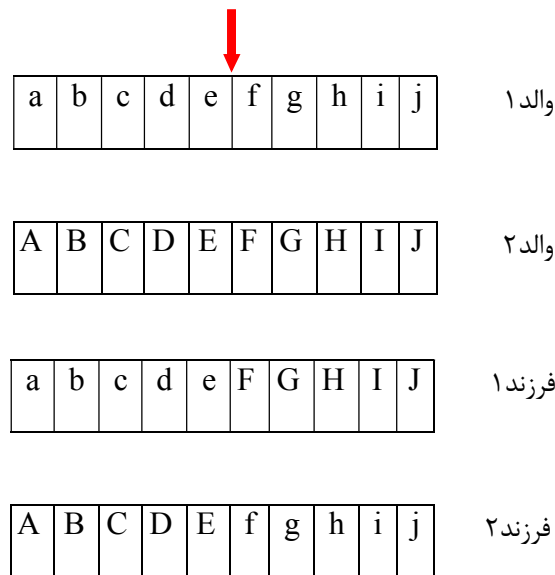
¹ Roulette Wheel Selection

² Tournament

³ Ranking Selection

⁴ Crossover

برای تولید فرزندان ترکیب می کند. علاوه بر این عملگر ترکیب می تواند بیش از دو فرزند را برای هر گروه از والدین تولید کند. وظیفه اصلی این عملگر بهبود برازندگی جمعیت است. عملگر ترکیب برای حفظ تنوع و گوناگونی جمعیت اجازه نمی دهد که فرزندان فقط ژن های خوب را به ارث ببرند. پیاده سازی این عملگر به روش کدگذاری کروموزوم ها وابسته است. بر حسب این که ژن های والد چگونه ژن های فرزندان را تولید می کنند عملگر ترکیب به انواع مختلفی تقسیم می شود. یکی از متداول ترین روش ترکیب، ترکیب تک نقطه ای^۱ است. در این روش یک نقطه به طور تصادفی در کروموزوم های - والد انتخاب شده و با همدیگر ترکیب می شوند مثالی از ترکیب تک نقطه ای در شکل (۴-۲) نمایش داده شده است [۱۴-۱۵].



شکل ۴-۲- ترکیب تک نقطه ای

۴-۲-۴ عملگر جهش

بعد از اعمال عملگر ترکیب به منظور اجتناب از همگرایی به بهینه ی محلی و ایجاد تنوع و گوناگونی در جمعیت با استفاده از عملگر جهش یک تعداد از کروموزوم های به دست آمده تغییر داده می شوند. با این عمل کروموزوم های جدیدی که به احتمال در کل جمعیت وجود نداشته اند به وجود می آیند.

²One-Point Crossover

مشابه عملگر ترکیب، برای انجام جهش نیز روش‌های متفاوتی وجود دارد. یکی از این روش‌ها، روش ژن جزئی است. در این روش یک ژن از کروموزوم به طور تصادفی انتخاب شده و مقدار آن به طور تصادفی عوض می‌شود. شکل (۳-۴) مثالی از جهش به روش ژن جزئی را نشان می‌دهد [۱۴-۱۵].

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

کروموزوم اولیه

A	B	C	d	E	F	G	H	I	J
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

کروموزوم جهش

یافته

شکل ۳-۴- جهش به روش ژن جزئی

۳-۴ نحوه محاسبه بار در روش نظریه تابع چگالی

برای انجام محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) باید از نرم افزارهای شیمی محاسباتی استفاده شود. از جمله‌ی این نرم‌افزارها می‌توان به نرم‌افزار گوسین^۱ اشاره نمود. ابتدا مولکول مورد نظر در نرم‌افزار رسم می‌شود، سپس محاسبات گفته شده در بخش (۲-۲-۲) انجام می‌شود. پس از اجرای شبیه‌سازی، در خروجی این نرم‌افزار یک فایل متنی ایجاد می‌شود که با استفاده از آن می‌توان فاصله‌ی بین اتمی و بارالکتریکی را با استفاده از روش (DFT) به دست آورد. در این پژوهش از روش BLYP/6-31G نرم‌افزار گوسین استفاده شده است. با توجه به نیاز به انجام محاسبات ریاضی پیچیده در این روش، این مرحله از محاسبات بسیار وقت‌گیر است.

۴-۴ پیاده‌سازی روش تساوی الکترونگاتیویتی با الگوریتم ژنتیک

طبق تعریف آورده شده در فصل سوم، با استفاده از (EEM)، الکترونگاتیویتی اتم α در یک مولکول N اتمی از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۶، ۱۳]:

^۱ Gaussian 98

$$\chi_{\alpha} = (\chi_{\alpha}^0 + \Delta\chi_{\alpha}) + 2(\eta_{\alpha}^0 + \Delta\eta_{\alpha}) - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1-4)$$

در رابطه‌ی فوق χ_{α}^0 و η_{α}^0 به ترتیب الکترونگاتیویتهی اتم α مولکول و ضریب سختی اتم به تنهایی (بدون در نظر گرفتن اتصال به سایر اتم‌ها) است. $\Delta\chi_{\alpha}$ و $\Delta\eta_{\alpha}$ به ترتیب تصحیح در نظر گرفته شده برای الکترونگاتیویتهی و ضریب سختی اتم ناشی از اتصال اتم به سایر اتم‌ها در مولکول یا کریستال است. $R_{\alpha\beta}$ فاصله‌ی میان اتمی بین دو اتم α و β و q_{α} بار اتمی روی اتم α است. بخش آخر در رابطه‌ی فوق تاثیر سایر اتم‌ها (مولکول‌ها)ی اطراف اتم مورد نظر را نشان می‌دهد.

در یک مولکول N اتمی، الکترونگاتیویتهی اتم‌ها و بار اتمی نامشخص است. برای محاسبه‌ی مقادیر واقعی نیازمند حل $N+1$ معادله‌ی خطی خواهیم بود. N معادله از طریق موازنه‌ی الکترونگاتیویتهی تک تک اتم‌ها به دست می‌آید. $(\chi_{eq} = \dots = \chi_{\beta} = \chi_{\alpha})$ ، معادله‌ی تکمیلی از برابر قرار دادن بارکل مولکول با جمع بار اتم‌ها به دست می‌آید. نمایش ماتریسی معادلات به صورت زیر خواهد بود [۱۳، ۱۶]:

$$\begin{bmatrix} 2\eta_1^* & 1/R_{12} & \dots & 1/R_{1N} & -1 \\ 1/R_{21} & 2\eta_2^* & \dots & 1/R_{2N} & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1/R_{N1} & 1/R_{N2} & \dots & 2\eta_N^* & -1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\beta} \\ q_{\beta} \\ \vdots \\ q_{\beta} \\ \chi_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\chi_1^* \\ \chi_2^* \\ \vdots \\ \chi_N^* \\ Q \end{bmatrix} \quad (2-4)$$

در رابطه‌ی (۲-۴)، $R_{\alpha\beta}$ فاصله‌ی میان اتم بین دو اتم α و β و q_{α} بار اتمی روی اتم است. و η_{α}^* به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$\chi_{\alpha}^* = \chi_{\alpha}^0 + \Delta\chi_{\alpha} \quad (1 \leq \alpha \leq N) \quad (3-4)$$

$$\eta_{\alpha}^* = \eta_{\alpha}^0 + \Delta\eta_{\alpha} \quad (4-4)$$

با توجه به رابطه مشخص است، با داشتن χ_{α}^* و η_{α}^* به سادگی بارالکتریکی اتم به دست خواهد آمد. هم‌چنین χ_N ، الکترونگاتیویتهی مولکول، به صورت متوسط هارمونیک الکترونگاتیویتهی‌های اتم‌ها به تنهایی (χ_{α}^0) تعریف می‌شود و از رابطه‌ی (۵-۴) به دست می‌آید [۱۷].

$$\chi_N = N \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\chi_i} \right)^{-1} \quad (5-4)$$

مشکلی که در اینجا وجود دارد آن است که χ_α^* و η_α^* به طور مستقیم قابل محاسبه نیستند، بنابراین باید با استفاده از تطابق^۱ الکترونگاتیویتی و ضریب سختی را به دست آورد. در تطابق مقدار کمیت (در اینجا بار اتمی) اندازه گیری شده از یک روش تجربی با اندازه گیری‌ها در یک روش محاسباتی دقیق مقایسه می‌شود. در اینجا بار اتمی در روش (EEM)، باید به گونه‌ای محاسبه شود که تا حد امکان به بار اتمی محاسبه شده در نظریه تابع چگالی (DFT) نزدیک باشد. برای روشن تر شدن نحوه محاسبه در ادامه مراحل انجام محاسبات آورده شده است:

(۱) ابتدا لازم است دسته‌ای از مولکول‌ها انتخاب شوند. این مولکول‌ها باید شامل اتم‌هایی باشند که لازم است بار اتمی آن‌ها را محاسبه شود. اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، کربن و فلوئور پنج اتم شیمیایی هستند که محاسبه‌ی بار اتمی آن‌ها به دلیل کاربردهای گسترده در صنایع دارویی مورد توجه است. در این پژوهش سه دسته از هیدروکربن‌ها به دلیل کاربرد وسیع آن‌ها در الکترونیک مولکولی انتخاب شده‌اند.

(۲) پس از انتخاب دسته مولکول‌ها، با شبیه سازی آن‌ها در نرم افزار گوسین، بار اتمی آن‌ها با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) به دست می‌آید. علاوه بر این فاصله‌ی میان اتمی $R_{\alpha\beta}$ نیز در همین برنامه محاسبه می‌شود.

(۳) در مرحله‌ی آخر با استفاده از پیاده‌سازی الگوریتم ژنتیک، بهترین χ_α^* و η_α^* محاسبه می‌شود. محاسبه به گونه‌ای انجام می‌شود که بار اتمی بدست آمده از (EEM) بیشترین مطابقت را با بار اتمی بدست آمده در مرحله‌ی دوم داشته باشد. همان‌طور که گفته شد، الگوریتم ژنتیک نیازمند

^۱ Calibration

تعریف یک تابع برازندگی است. ساده ترین تابع برازندگی که برای محاسبات در نظر گرفته می شود

روش حداقل مربعات^۱ است که از رابطه ی (۴-۶) به دست می آید [۱۳، ۱۶، ۱۷]:

$$\Delta q = \sum_{Z=1}^{N_{el}} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^{N_{i,z}} (q_{\alpha iz}^{EEM} - q_{\alpha iz}^{DFT})^2 \quad (۴-۶)$$

در رابطه ی فوق Z ، نشان دهنده ی یک المان از N_{el} المان، i نشان دهنده ی یک مولکول از M مولکول

موجود و α نشان دهنده ی یک اتم در مولکول i ام در المان Z ام است.

لازم به ذکر است که پیش از اجرای الگوریتم در نرم افزار متلب باید بارالکتریکی و شعاع اتمی در نرم

افزار گوسین محاسبه شده باشند و سپس داده ها در برنامه ی مورد نظر بارگذاری شوند. در این پژوهش

ابتدا محاسبات برای مولکول های خنثی آورده شده و سپس راهکاری برای مولکول های باردار ارائه شده

است.

^۱ Least Square

فصل پنجم

نتایج شبیه سازی مولکول‌ها و

محاسبه بارالکتریکی

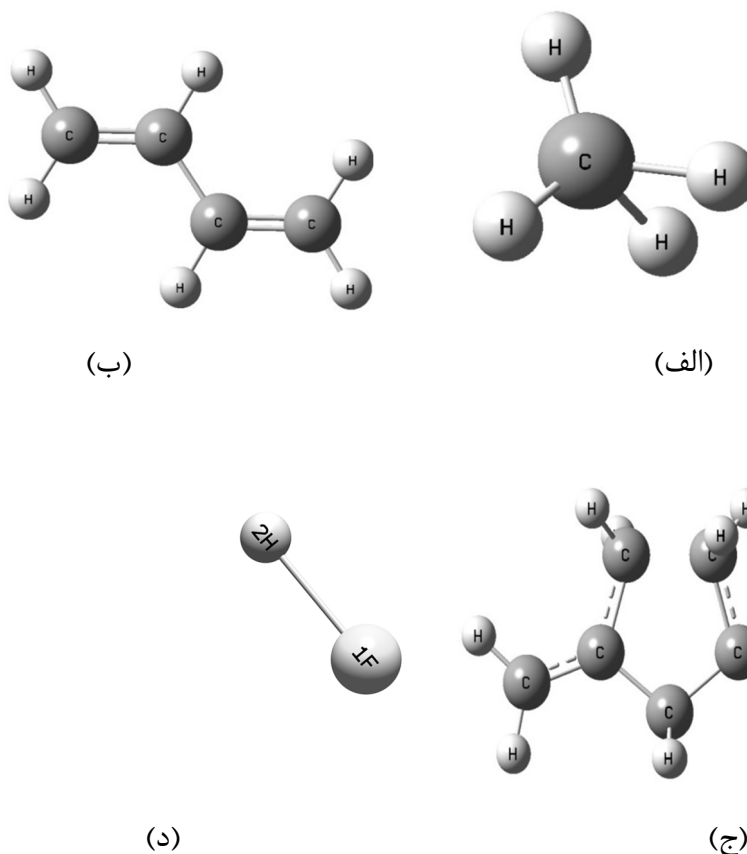
۵-۱ مقدمه

در فصل گذشته محاسبه‌ی بارالکتریکی با روش تساوی الکترونگاتیویتی بررسی شد. طبق آن چه که گفته شد، ابتدا به شبیه‌سازی مولکول‌ها با روش DFT پرداخته شده است، در این مرحله بار الکتریکی و فواصل میان اتمی از روش مزبور به دست می‌آید. در مرحله‌ی بعد اطلاعات وارد الگوریتم ژنتیک شده تا با استفاده از آن فرآیند محاسبه‌ی بارالکتریکی و بهینه‌سازی مقادیر الکترونگاتیویتی و ضریب سختی انجام شود. مراحل فوق برای سه دسته مولکول هیدروکربن با ساختار پیوندی متفاوت در دو حالت خنثی و باردار انجام شده است. هدف از انتخاب این سه دسته ارزیابی کارایی روش (EEM) در پیوندهای متفاوت مولکولی است. علاوه بر این یکی دیگر از مواردی که در انتقال بر الکتریکی موثر است، فواصل میان‌اتمی است. برای تحلیل این اثر یازده مولکول هیدروفلوئورید در فواصل اتمی متفاوت شبیه‌سازی شده و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفته است. در این فصل ابتدا مولکول‌های شبیه‌سازی معرفی شده اند. پس از آن به بررسی نتایج حاصل از پیاده‌سازی روش (EEM) روی سه دسته مولکول هیدروکربن در دو حالت خنثی و باردار پرداخته شده است و میزان کارایی روش بر هر دسته در هر دو حالت بررسی شده و به تحلیل نتایج پرداخته شده است. سپس با راستی آزمایی اعتبار نتایج مورد ارزیابی قرار گرفته است. در ادامه به تحلیل اثر فاصله‌ی میان اتمی در هیدروفلوئوریدها پرداخته شده است. در پایان نتیجه گیری و پژوهش‌های آینده ارائه شده است.

۵-۲ معرفی مولکول‌های شبیه‌سازی شده

در این پژوهش بار الکتریکی برای ۲۱ هیدروکربن خنثی و ۲۶ هیدروکربن باردار به دلیل کاربرد فراوان اتم‌های کربن و هیدروژن به ویژه کربن در صنعت الکترونیک با دو روش DFT و EEM محاسبه شده است. این هیدروکربن‌ها خود شامل سه دسته‌ی آلکان‌ها، آلکادین‌ها و دی‌آلیل‌ها با ساختار پیوندی متفاوت هستند. آلکان‌ها دارای پیوندهای یگانه بین کربن و هیدروژن هستند. آلکادین‌ها ترکیبی از پیوندهای یگانه و دوگانه بین کربن و هیدروژن هستند. دسته‌ی دی‌آلیل‌ها علاوه بر

پیوندهای یگانه و دوگانه، دارای پیوندهای آروماتیک نیز هستند. تنوع ساختار پیوندی در مولکول‌های انتخابی باعث اطمینان از پاسخ‌های به دست آمده برای تعمیم به سایر مولکول‌ها می‌شود. با توجه به تنوع پیوند در این سه دسته مولکول، می‌توان تاثیر نوع پیوند در انجام محاسبات را بررسی نمود. علاوه بر سه دسته هیدروکربن، به منظور بررسی اثر فاصله در بارالکتریکی، ۱۱ مولکول هیدروفلوئورید شبیه‌سازی شده‌اند. دو اتمی بودن این مولکول‌ها باعث سهولت در بررسی اثر فاصله در مولکول می‌شود. در شکل (۵-۱) ساختار یک نمونه مولکول از هر دسته آورده شده است.



شکل ۵-۱- ساختار مولکول‌های شبیه سازی شده، الف) CH_4 از دسته آلکان‌ها، ب) C_2H_6 از دسته

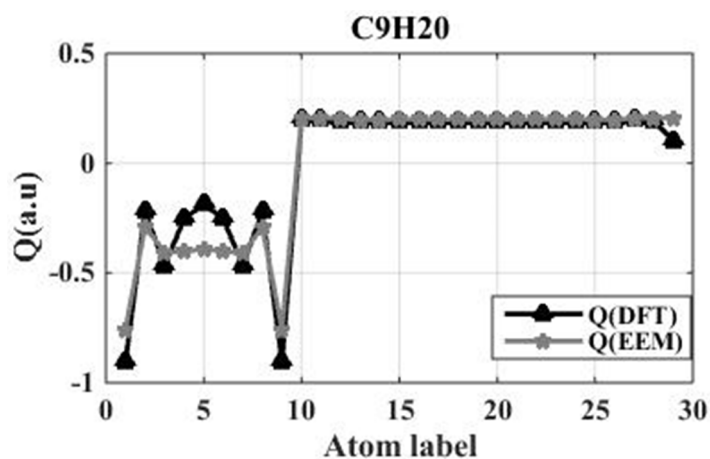
آلکادین‌ها ج) C_7H_{16} از دسته دی آلکیل‌ها، د) هیدروفلوئورید (HF)

۵-۳ محاسبه‌ی توزیع بارالکتریکی در مولکول‌های خنثی

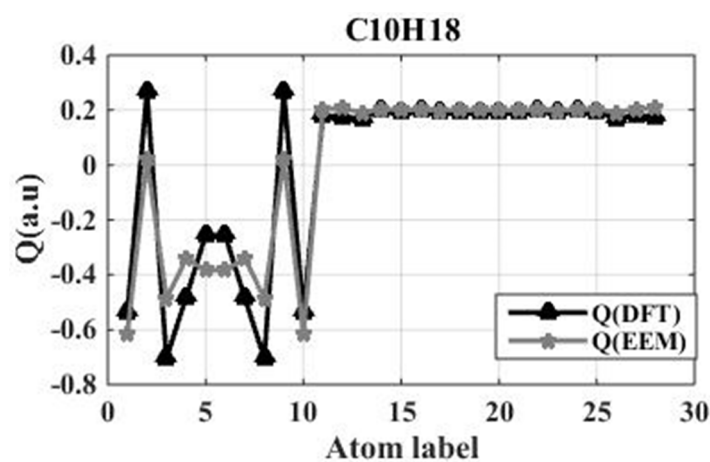
برای شروع کار، ابتدا لازم است نتایجی که برای مولکول‌های خنثی در مقالات مختلف آورده شده

است مورد بررسی قرار گیرد. به همین منظور، یک دسته‌ی کوچک از مولکول‌های خنثی شامل ۲۱ مولکول هیدروکربن، شبیه‌سازی شده و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفته است. این مولکول‌ها شامل ۹ مولکول آلکان، ۸ مولکول آلکادین و ۴ مولکول دی‌آلیل است. نتیجه تطبیق مولکول‌ها با دو روش DFT و EEM در شکل (۵-۲) برای مولکول C_9H_{20} از دسته آلکان‌ها، مولکول $C_{10}H_{18}$ از دسته آلکادین‌ها و مولکول $C_{10}H_{16}$ از دسته دی‌آلیل‌ها آورده شده است.

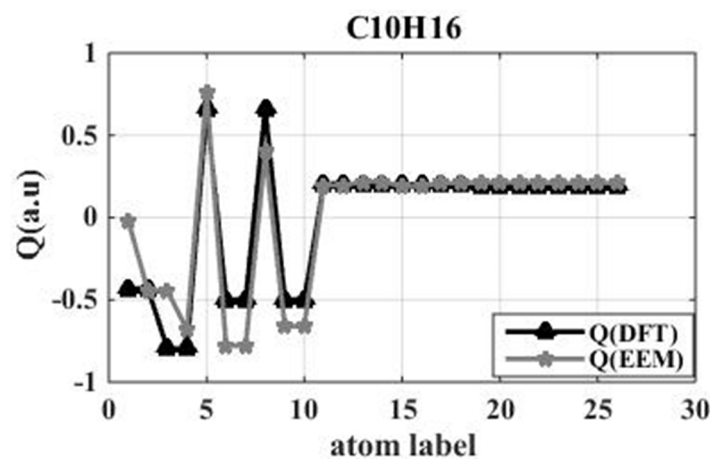
بر اساس نتایج، مشاهده می‌شود که الگوریتم ژنتیک برای مولکول‌های خنثی به خوبی پاسخ می‌دهد. دلیل انتخاب این سه دسته آن است که هیدروکربن‌هایی با پیوندهای مختلف مورد بررسی قرار گیرند. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، الگوریتم ژنتیک به خوبی قادر است بارهای الکتریکی DFT و EEM در یک مقدار بهینه از الکترونگاتیویته و ضریب سختی بهینه را با هم تطبیق دهد. به ویژه در نقاطی که تغییرات بار کمتر است می‌توان به تطابق کامل در دو روش محاسبه‌ی بار رسید.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵-۲ - تطبیق بارهای به دست آمده از دو روش DFT و EEM با استفاده از الگوریتم ژنتیک برای

مولکول های خنثی -الف- مولکول C_9H_{20} ، ب- مولکول $C_{10}H_{18}$ ، ج- مولکول $C_{10}H_{16}$

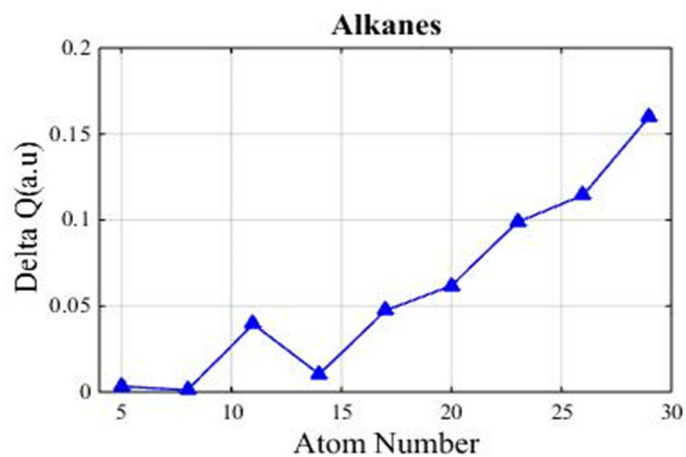
در شکل (۳-۵) مجموع مربعات خطا برای بارالکتریکی حاصل از دو روش EEM و DFT در هر سه دسته مولکول آورده شده است. مجموع مربعات خطا از رابطه‌ی (۴-۶) محاسبه شده است که برای سهولت دسترسی مجدداً در رابطه‌ی (۵-۱) آورده شده است.

$$\Delta q = \sum_{Z=1}^{N_{el}} \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^{N_{iz}} \left(q_{oiz}^{EEM} - q_{oiz}^{DFT} \right)^2 \quad (۵-۱)$$

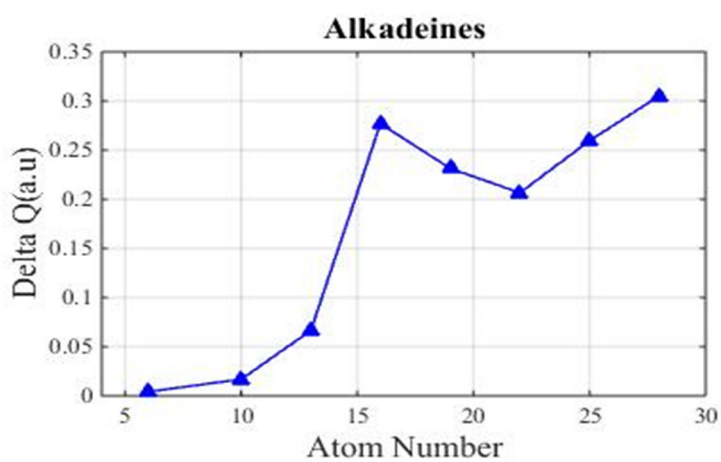
انتخاب مولکول‌ها در هر دسته به گونه‌ای است که در هر مولکول یک اتم کربن و دو اتم هیدروژن به مولکول قبلی اضافه می‌شود. با توجه به شکل مشخص است که به طور کلی مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به این که افزایش اتم‌ها روند بهینه‌سازی را دشوارتر می‌کند این نتیجه قابل توجیه است. لازم به ذکر است که برای مولکول C_4H_{10} در دسته‌ی آلکان‌ها، مولکول C_7H_{12} و C_8H_{14} برای آلکادین‌ها و مولکول C_8H_{12} در دی آلیل‌ها مجموع مربعات خطا نسبت به مولکول قبلی در هر دسته کاهش نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل خطای احتمالی در عملکرد الگوریتم باشد که با توجه به محاسبات عددی در الگوریتم دور از انتظار نیست. در جدول (۵-۱) میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها در هر دسته آورده شده است. میانگین مجموع مربعات خطا در آلکان‌ها و آلکادین‌ها مقداری مثبت است در دی آلیل این مقدار منفی است که علت آن کم بودن تعداد مولکول‌های مورد بررسی است که در حالت باردار اصلاح شده است.

۵-۱- میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها

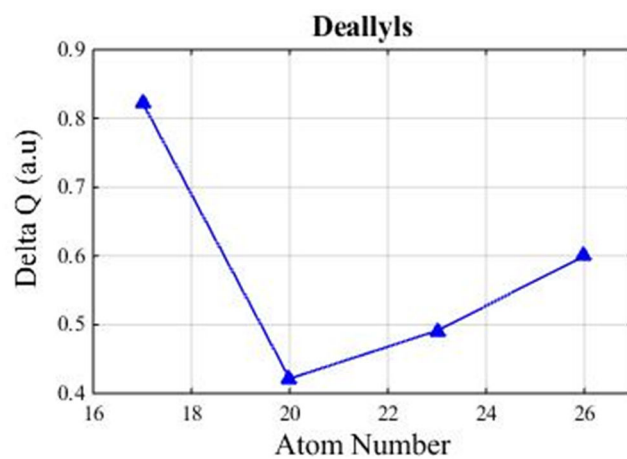
میانگین افزایش مجموع مربعات خطا	دسته مولکول
۰/۰۱۹۶۱۲	آلکان‌ها
۰/۰۴۲۹۸۶	آلکادین‌ها
-۰/۰۷۴۵۹	دی آلیل‌ها



(الف)



(ب)



(ج)

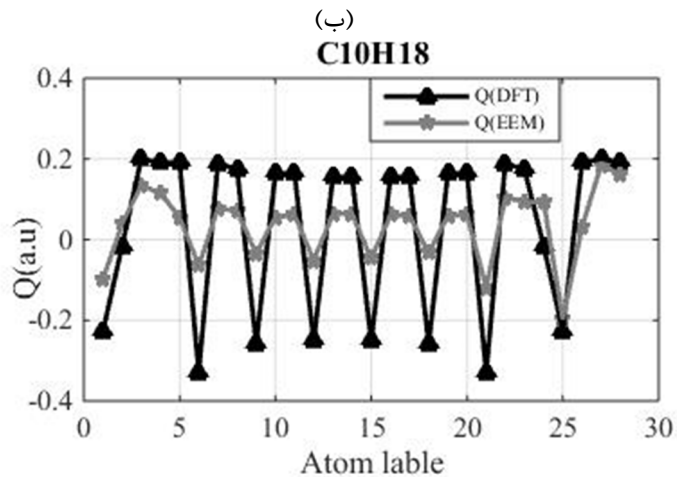
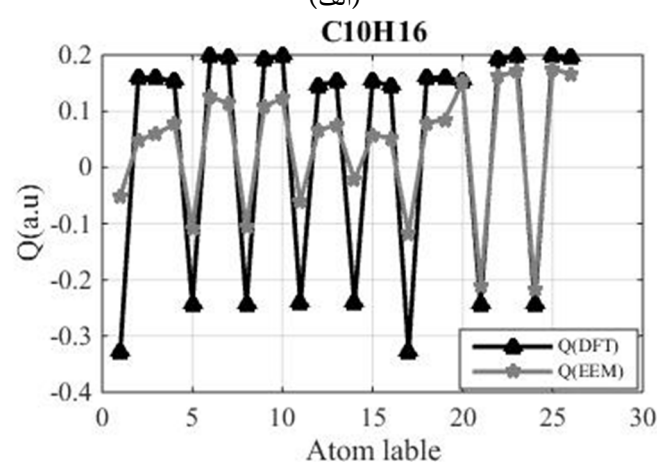
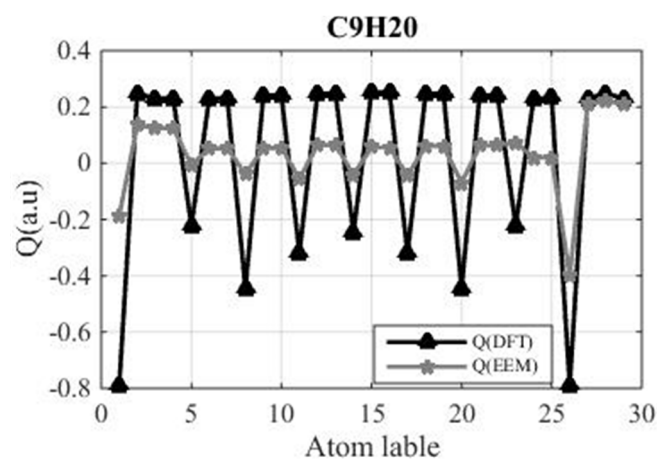
۳-۵- مجموع مربعات خطا برای بارالکتریکی حاصل از دو روش DFT و EEM در مولکول‌های خنثی، الف- آلکان‌ها، ب- آلکادین‌ها، ج- دی‌آلیل‌ها

با توجه به نتایج کمترین مجموع مربعات خطا مربوط به مولکول C_2H_6 از دسته‌ی آلکان‌ها با مقدار $0/001145$ و بیشترین مقدار آن مربوط به مولکول $C_{10}H_{16}$ از دسته‌ی دی‌آلیل‌ها با مقدار $0/599835$ است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بیشترین مجموع مربعات خطا مقداری کوچکتر از ۱ دارد که حاکی از دقت بالای روش برای مولکول‌های خنثی است.^۱

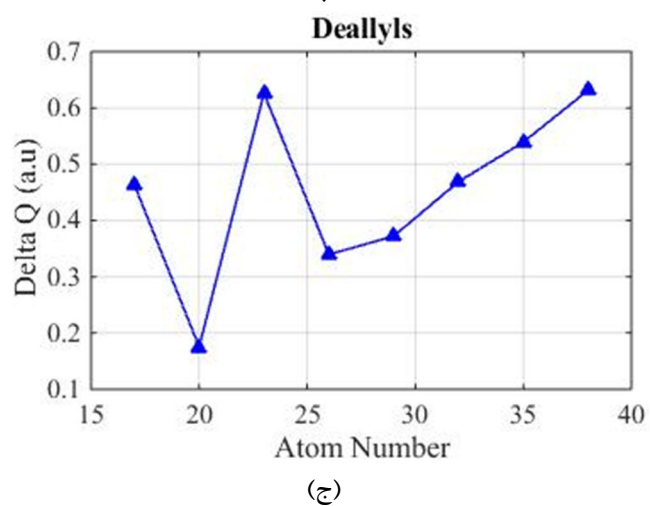
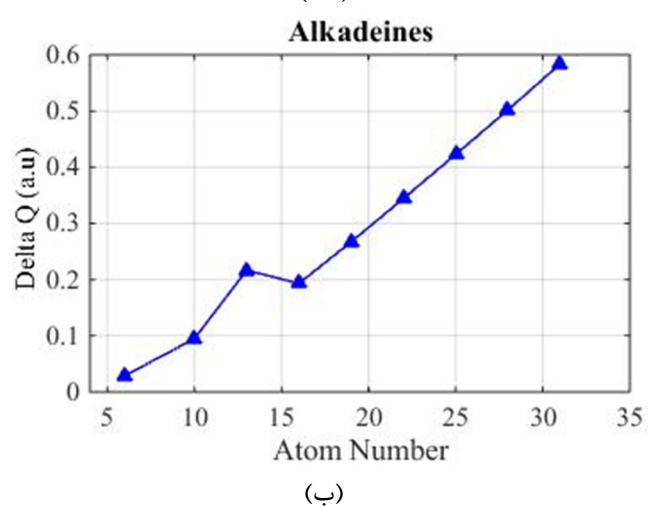
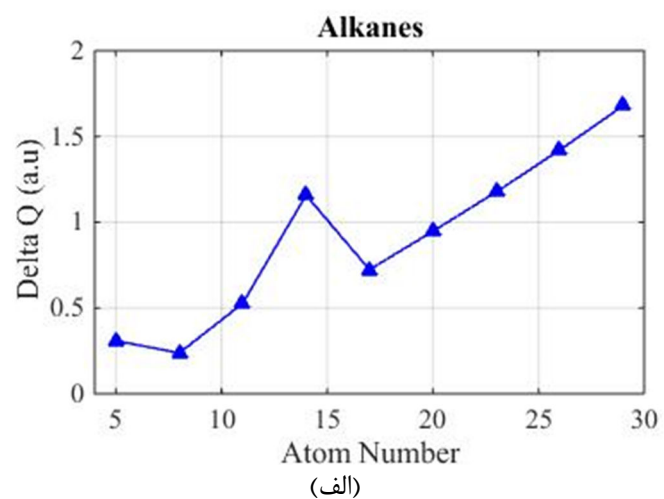
۴-۵ محاسبه‌ی توزیع بارالکتریکی مولکول‌های باردار

پس از اطمینان از پاسخگویی الگوریتم ژنتیک در مولکول‌های خنثی، در مرحله‌ی دوم به شبیه‌سازی مولکول‌ها در حالت باردار پرداخته شده است. در این مرحله علاوه بر باردار کردن مولکول‌ها تعداد آن‌ها نیز برای رسیدن به پاسخ‌های قابل اطمینان‌تر افزایش یافته است. دسته‌ی جدید مولکول‌ها شامل ۲۶ مولکول هیدروکربن در سه گروه مشابه حالت خنثی است. دسته‌ی اول شامل ۹ مولکول آلکان، دسته‌ی دوم ۹ مولکول آلکادین و دسته‌ی سوم ۸ مولکول دی‌آلیل است. در شکل (۴-۵) نتیجه‌ی شبیه‌سازی مولکول با روش DFT و پیاده‌سازی الگوریتم برای مولکول C_9H_{20} از دسته آلکان‌ها، مولکول $C_{10}H_{18}$ از دسته آلکادین‌ها و مولکول $C_{10}H_{16}$ از دسته دی‌آلیل‌ها به طور نمونه آورده شده است. با دقت در شکل دیده می‌شود که با باردار کردن مولکول تغییرات بارالکتریکی در مولکول به طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. همین امر باعث می‌شود تطابق مولکول‌ها از طریق الگوریتم ژنتیک دشوار شود و نتایج به اندازه‌ی کافی مشابه حالت خنثی مطلوب نباشند. علاوه بر این در فصل دوم گفته شد که در روش DFT از روابط پیچیده ریاضی در محاسبات استفاده می‌شود در حالی که در روش EEM با استفاده از روابط ماتریسی ساده بار الکتریکی محاسبه می‌شود. بنابراین افزایش تغییرات بارهای الکتریکی در مولکول باردار از یک سو و عدم روش یکسان در محاسبه‌ی بار از دو روش یاد شده (EEM و DFT) از سوی دیگر باعث می‌شود الگوریتم ژنتیک نتواند به خوبی تطابق لازم در بارها را برای حالت باردار فراهم کند.

^۱ مجموع مربعات خطا و واریانس بارها مربوط به همه‌ی مولکول‌های خنثی در ضمیمه آورده شده است.



شکل ۴-۵- تطبیق بارهای به دست آمده از دو روش DFT و EEM با استفاده از الگوریتم ژنتیک برای مولکول‌های باردار-الف- مولکول C_9H_{20} ، ب- مولکول $C_{10}H_{18}$ ، ج- مولکول $C_{10}H_{16}$



شکل ۵-۵- مجموع مربعات خطا برای بارالکتریکی حاصل از دو روش DFT و EEM در مولکول‌های باردار،
الف) آلکان‌ها، ب) آلکادین‌ها، ج) دی آلیل‌ها

با توجه به نتایج کمترین مجموع مربعات خطا مربوط به مولکول C_2H_4 از دسته‌ی آلکادین‌ها با مقدار ۰/۰۲۸۹۹۹ و بیشترین اختلاف بار مربوط به مولکول C_7H_{16} از دسته‌ی آلکان‌ها با مقدار ۱/۱۷۶۹۰۱ است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بیشترین و کمترین مجموع مربعات خطا به حالت خنثی بیش از دوبرابر افزایش داشته است.^۱

مشابه حالت خنثی، انتخاب مولکول‌ها در هر دسته به گونه‌ای است که در هر مولکول یک اتم کربن و دو اتم هیدروژن به مولکول قبلی اضافه می‌شود. در جدول (۵-۲) میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها در هر دسته آورده شده است. میانگین مجموع مربعات خطا در هر سه دسته مولکول مثبت است که نشان می‌دهد ΔQ با افزایش تعداد اتم‌ها افزایش می‌یابد. پیش از این گفته شد در حالت خنثی ΔQ در دی‌آلیل‌ها مقداری منفی است که علت آن تعداد کم مولکول‌های شبیه‌سازی شده است. در حالت باردار با افزایش تعداد مولکول‌ها مشاهده می‌شود ΔQ در دی‌آلیل‌ها نیز مطابق نتیجه مورد انتظار مقداری مثبت دارد.

جدول ۵-۲ میانگین افزایش مجموع مربعات خطا با افزایش تعداد اتم‌ها

میانگین افزایش مجموع مربعات خطا	دسته مولکول
۰/۱۷۱۱۹۵	آلکان‌ها
۰/۰۶۹۳۳۳	آلکادین‌ها
۰/۰۲۳۹۴۶	دی‌آلیل‌ها

۵-۵ بررسی الکترونگاتیویتی و ضریب سختی

با توجه به آن‌چه در فصل‌های گذشته در مورد روش تساوی الکترونگاتیویتی گفته شد، ضمن محاسبه‌ی بار الکتریکی در این روش باید مقادیر بهینه‌ای برای ضریب سختی و الکترونگاتیویتی به

^۱ مجموع مربعات خطا و واریانس بارها مربوط به همه‌ی مولکول‌های باردار در ضمیمه آورده شده است.

دست آید. در این پژوهش نیز الگوریتم به گونه‌ای پیاده‌سازی شده است که در پایان کار الگوریتم، مقادیری بهینه برای ضریب سختی و الکترونگاتیویته دو اتم هیدروژن و کربن به دست می‌آید. در اینجا دو نکته که حائز اهمیت است نخست این که با توجه به تجربی بودن مقادیر هیچ محدودیتی برای مقادیر به دست آمده وجود ندارد و در مقالات متفاوت بسته به تعداد مولکول‌ها و روش‌های به کار گرفته شده مقادیر متفاوتی برای این دو پارامتر ذکر شده است. نکته‌ی دیگر آن که مقادیر الکترونگاتیویته و ضریب سختی به طور مستقیم به تعداد مولکول‌ها وابسته هستند، به طوری که هر چه تعداد مولکول‌های شبیه‌سازی شده بیشتر باشد، مقادیر به دست آمده برای این دو پارامتر قابل اطمینان‌تر هستند. در جدول (۳-۵) مقادیر الکترونگاتیویته و ضریب سختی برای دو اتم کربن و هیدروژن در دو حالتی که مولکول خنثی و باردار است آورده شده است.

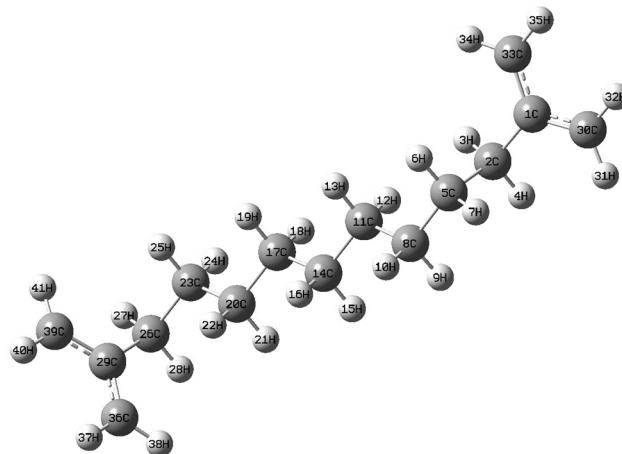
جدول ۳-۵- مقادیر بهینه ضریب سختی و الکترونگاتیویته کربن و هیدروژن باردار شده

Molecule	η_{α}^* (Neutral)	χ^* (Neutral)	η_{α}^* (Charged)	χ^* (Charged)
C	1.0606	0.995	1.2428	0.889
H	4.0412	1.6	1.1921	0.879

۵-۶ راستی آزمایی نتایج به دست آمده

همان‌طور که پیش از این گفته شد، پس از به دست آوردن الکترونگاتیویته و ضریب سختی از روش EEM می‌توان محاسبه‌ی بارالکتریکی را به سادگی از طریق رابطه‌ی ماتریسی (۲-۴) به دست آورد. حال برای اطمینان از نتایج به دست آمده یک مولکول دیگر که در دسته مولکول‌های قبلی وارد نشده است، شبیه‌سازی و با استفاده از مقادیر جدول (۳-۵) بار الکتریکی از روش EEM برای این مولکول محاسبه شده است. برای این منظور مولکول $C_{15}H_{26}$ از دسته‌ی دی‌آلیل‌ها در حالت باردار انتخاب شده است. این مولکول دارای ۴۱ اتم است و ساختار پیچیده‌تری نسبت به مولکول‌های قبلی دارد. در شکل (۵-۶) ساختار این مولکول نشان داده شده است. محاسبه بارالکتریکی از روش DFT برای این

مولکول در یک سیستم ویندوز معمولی ۲ ساعت ۸ دقیقه به طول انجامید این در حالی است که با استفاده از روش EEM در کمتر از چند دقیقه بار الکتریکی محاسبه می‌شود. مجموع مربعات خطا در آن مقداری برابر ۲/۴۶۳ است. با توجه به کاهش چشمگیر در زمان اندازه‌گیری بار الکتریکی استفاده از این روش بسیار مطلوب است.



شکل ۵-۶- ساختار مولکول $C_{15}H_{26}$ از دسته‌ی دی‌آلیل‌ها در حالت باردار

۷-۵ تحلیل اثر فاصله بر انتقال بار الکتریکی

یکی دیگر از مواردی که در انتقال بار الکتریکی در یک سامانه‌ی مولکولی تاثیر گذار است، فواصل میان‌اتمی در مولکول‌هاست. این پارامتر علاوه بر بار الکتریکی انرژی سامانه‌ی مولکولی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این پژوهش به منظور بررسی این اثر، ۱۱ مولکول هیدروفلوئورید خنثی در فواصل اتمی متفاوت شبیه‌سازی شده‌اند و تغییرات بار الکتریکی به دست آمده در آن‌ها از دو روش DFT و EEM مورد بررسی قرار گرفته است. انتخاب این مولکول‌ها به دلیل تفاوت الکترونگاتیویته زیاد بین اتم هیدروژن و فلوئور است. علاوه بر این با توجه به دو اتمی بودن مولکول تغییر فاصله در آن به سهولت و با خطای کمتر انجام می‌شود. در ادامه مراحل انجام کار آورده شده است.

(۱) ابتدا ۱۱ مولکول هیدروفلوئورید در فواصل اتمی متفاوت شبیه‌سازی شده‌اند و توزیع بار

الکتریکی و انرژی از روش DFT برای آن‌ها محاسبه شده است.

(۲) با توجه به محدود بودن تعداد مولکول‌ها پیاده‌سازی الگوریتم ژنتیک منجر به نتایج نامعتبر برای مقادیر الکترونگاتیویتی و ضریب سختی خواهد شد، بنابراین مقادیر این پارامترها از مرجع [۱۳] مطابق جدول (۴-۵) استخراج شده است.

جدول ۴-۵- الکترونگاتیویتی و ضریب سختی محاسبه شده با روش EEM [۱۳]

Molecule	χ_{α}^*	η_{α}^*
H	1	17.95
F	15	19.77

(۳) پس از آن بار الکتریکی برای مولکول‌ها با استفاده از رابطه‌ی ماتریسی (۴-۲) محاسبه شده است. با توجه به دو اتمی بودن و خنثی بودن مولکول بارهای به دست آمده برای دو اتم هم اندازه و قرینه‌ی یکدیگر خواهند بود.

(۴) محاسبه‌ی انرژی، در روش DFT مشابه بارالکتریکی در مرحله‌ی اول با شبیه‌سازی مولکول محاسبه می‌شود. در روش EEM انرژی سامانه مولکولی از رابطه (۵-۲) به دست می‌آید. در این رابطه انرژی به صورت تابعی از بارالکتریکی، الکترونگاتیویتی و ضریب سختی نوشته شده است [۶].

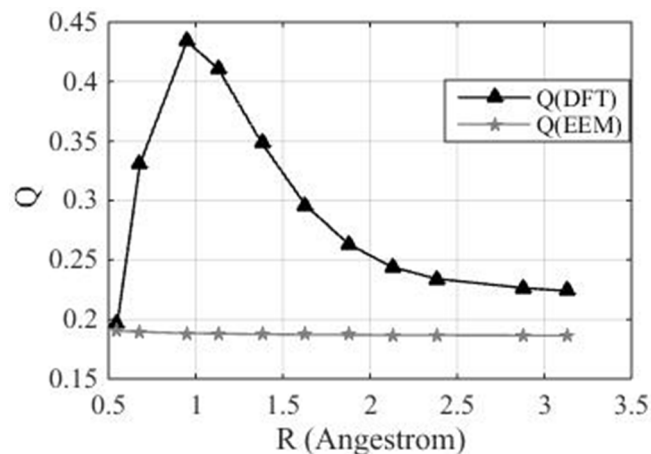
$$E = \sum_{i=1}^N (E_0^i + \chi_i^* q_i + \frac{\eta_i^*}{2} q_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \eta_{ij} (r_{ij}) q_i q_j \quad (2-5)$$

E_0 ، انرژی اولیه‌ی اتم پیش از اتصال برای تشکیل مولکول و $\eta_{ij}(r_{ij})$ ضریب سختی متقابل است که از رابطه‌ی (۵-۳) به دست می‌آید [۶].

$$\eta_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{r_{ij}^2 + (\frac{2}{\eta_i^* + \eta_j^*})^2}} \quad (3-5)$$

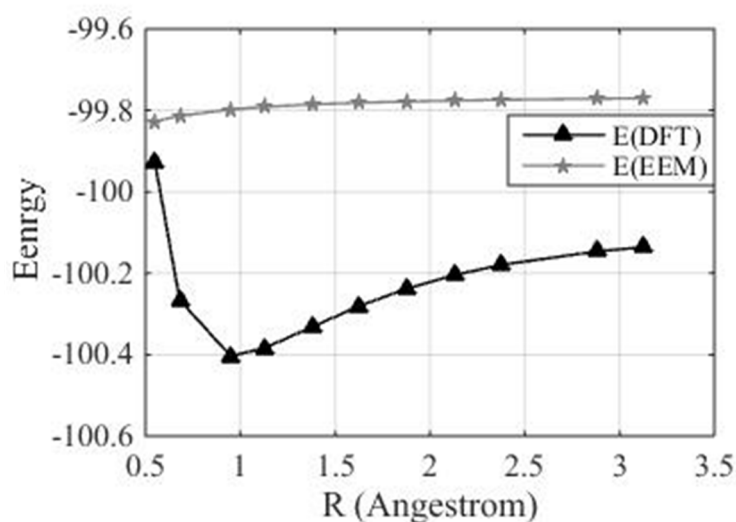
در شکل (۵-۷) نمودار تغییرات بار الکتریکی با تغییر فواصل اتمی نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش فاصله مقدار بارهای محاسبه شده در روش EEM کاهش یافته است. این نتیجه با توجه به رابطه‌ی ماتریسی (۴-۲) برای محاسبه بار مطابقت دارد. آهنگ تغییرات بار با فاصله در این

روش حدود ۰/۰۰۱ برای هر ۰/۵ آنگستروم افزایش فاصله است. بارهای الکتریکی محاسبه شده در روش DFT با افزایش فاصله ابتدا افزایش یافته و سپس کم می‌شود. دلیل این امر آن است که انرژی سامانه مولکولی در حالت تعادل کمینه است. آهنگ تغییرات بار با فاصله در این روش حدود ۰/۱ برای هر ۰/۵ آنگستروم افزایش فاصله است.



شکل ۵-۷- تغییرات بار الکتریکی محاسبه شده در دو روش EEM و DFT با افزایش فاصله

در شکل (۵-۸) نمودار تغییرات انرژی مولکول با تغییر فواصل اتمی نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با تغییر فاصله ضریب سختی متقابل و به تبع آن انرژی مولکولی تغییر می‌کند. مشابه توزیع بار الکتریکی تغییرات انرژی در روش EEM کمتر از روش DFT است.



شکل ۵-۸- تغییرات انرژی محاسبه شده در دو روش EEM و DFT با افزایش فاصله

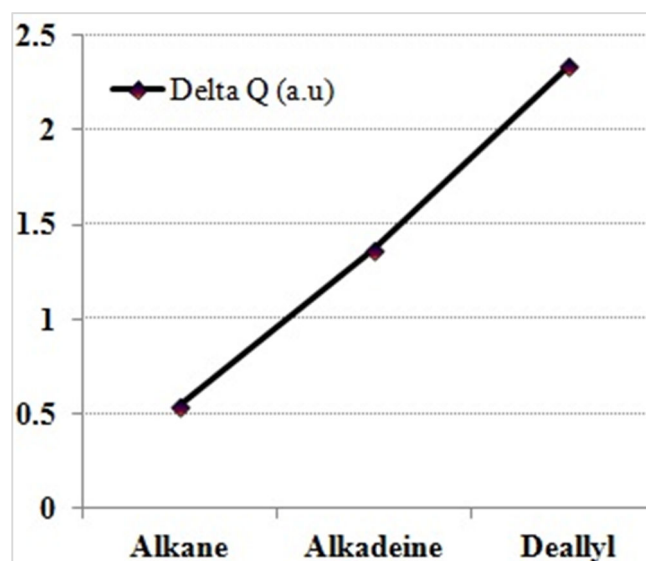
با توجه به نتایج، میزان تغییرات بارهای DFT با فاصله در حد چند دهم است در حالی که تغییرات بارهای EEM با فاصله در حدود چند هزارم است. بنابراین می‌توان گفت، بارهای EEM تاثیرپذیری کمتری نسبت به تغییر فاصله اتمی در مقایسه با بارهای DFT دارند.

۵-۸ نتیجه‌گیری

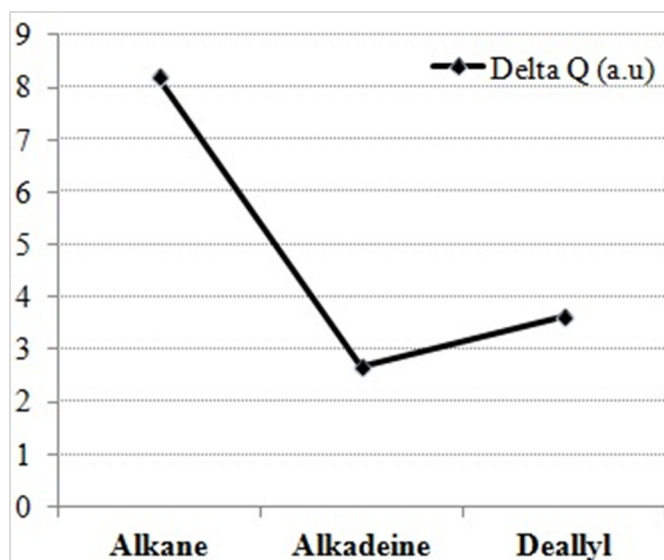
در این پژوهش یک راهکار تجربی برای محاسبه‌ی بار الکتریکی در مولکول‌های باردار با عنوان روش تساوی الکترونگاتیویته (EEM) به کار گرفته شده است. به طور معمول برای محاسبه‌ی بار الکتریکی از روش‌های شیمی کوانتومی از جمله روش DFT استفاده می‌شود. محاسبه‌ی بار در روش DFT بسیار دقیق و قابل اطمینان است، علت استفاده از روش EEM این است که، انجام محاسبات در روش DFT شامل عملیات پیچیده‌ی ریاضی است که برای مولکول‌های پیچیده باعث صرف هزینه و وقت زیاد است. علاوه بر این برای هر مولکول باید محاسبات مجدداً انجام شوند. این در حالی است که در روش EEM، ابتدا با استفاده از دسته مولکول‌های ساده تر ضریب سختی و الکترونگاتیویته به گونه‌ای محاسبه شده اند که تطابق لازم را با بارهای DFT داشته باشند، در نتیجه مقادیر به دست آمده برای سایر مولکول‌ها قابل استفاده هستند. در دسته مولکول‌های پیچیده تر با داشتن ضریب سختی و الکترونگاتیویته با استفاده از رابطه‌ی ماتریسی (۲-۴) بدون نیاز به انجام محاسبات DFT، با انجام عملیات ریاضی ساده بار الکتریکی اتم‌های مولکول قابل محاسبه است. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد، بارهای محاسبه شده در روش EEM تغییر پذیری کمتری با فواصل اتمی دارند، که از مزایای دیگر این روش برای محاسبه توزیع بار الکتریکی به ویژه در افزاره‌های الکترونیکی به شمار می‌رود. علاوه بر این با توجه به شبیه‌سازی‌ها مشاهده شد که به هنگام باردار کردن مولکول‌ها تغییرات بار الکتریکی اتم‌های سازنده‌ی مولکول به طور چشم‌گیری افزایش پیدا می‌کند. که باعث نامطلوب شدن نتایج می‌شود. نکته‌ی دیگری که اهمیت دارد نوع پیوندهای موجود در مولکول‌هاست. در این پژوهش سه دسته مولکول با پیوندهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در شکل‌های (۵-۹) مجموع

مربعات خطا در دو روش DFT و EEM به تفکیک دسته مولکول‌ها در دو حالت خنثی و باردار آورده شده است.^۱ در مولکول‌های خنثی کمترین مقدار ΔQ مربوط به آلکان‌ها و بیشترین مقدار آن مربوط به دی‌آلیل‌ها است. در مولکول‌های باردار کمترین مقدار ΔQ مربوط به آلکادین‌ها و بیشترین آن مربوط به آلکان‌ها است. بنابراین نتیجه می‌شود که باردار کردن مولکول‌ها نتایج حاصل از نوع پیوندها را تغییر می‌دهد. علاوه بر این نتایج افزایش اختلاف بار التریکی حداقل دو برابر و حداکثر چهار برابری را برای حالت باردار نسبت به حالت خنثی نشان می‌دهد. نکته‌ی قابل توجه دیگر آن است که افزایش تعداد مولکول‌ها باعث افزایش دقت در تعیین پارامترهای تجربی و به تبع آن افزایش دقت محاسبات بارالکتریکی می‌شود.

^۱ مجموع مربعات خطا و واریانس بارها مربوط به همه‌ی مولکول‌های باردار و خنثی به تفکیک دسته مولکول‌ها در ضمیمه آورده شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۵-۹- مجموع مربعات خطا در دو روش DFT و EEM به تفکیک دسته مولکول‌ها، الف) مولکول

خنثی، ب) مولکول باردار

نتایج حاصل از تحلیل اثر فاصله نشان می‌دهد بارهای الکتریکی حاصل از روش EEM تغییرپذیری کمتری نسبت به تغییر فواصل اتمی از خود نشان می‌دهند.

۹-۵ کارهای آینده

همان‌طور که گفته شد یکی از دلایل مطلوب نبودن پاسخ‌ها در مولکول‌های باردار، عدم تطابق نوع روش‌های مورد استفاده و تغییرات شدید بار الکتریکی است. بنابراین یک راهکار آن است که از طریقی نحوه‌ی محاسبات را همسان نمود. به عنوان مثال یک راهکار دوبار استفاده از روش EEM برای رسیدن به مقادیر بهینه برای مولکول‌های باردار است. در مقالات متعدد بارهای الکتریکی برای مولکول‌های خنثی محاسبه شده است و مقادیر بهینه برای ضریب سختی و الکترونگاتیویته ارائه شده است. بنابراین با استناد به این مقادیر می‌توان بارهای الکتریکی را از روش (EEM) به دست آورد که با توجه به اعتبار آن‌ها می‌توان گفت مقادیر به دست آمده با مقادیر به دست آمده از روش (DFT) بیشترین تطابق را دارد. بنابراین به جای استفاده مستقیم از بارهای الکتریکی به دست آمده از روش (DFT) می‌توان بارهای الکتریکی را از روش (EEM) به دست آورد. سپس با بهینه‌سازی مقادیر ضریب سختی و الکترونگاتیویته به مقادیر بار الکتریکی برای مولکول باردار رسید. ابتدا با وارد کردن این مقادیر بهینه ضریب سختی و الکترونگاتیویته در حالت خنثی و همچنین فواصل اتمی مولکول در حالت باردار به عنوان پارامترهای ورودی الگوریتم ژنتیک می‌توان در خروجی مقادیر بهینه ضریب سختی و الکترونگاتیویته برای مولکول باردار به دست آورد. همچنین مقادیر بار الکتریکی را محاسبه کرد. این راهکار از یک سو باعث به دست آمدن مقادیر بهینه‌ی ضریب سختی و الکترونگاتیویته برای مولکول‌های باردار می‌شود. اما از سوی دیگر دقت محاسبات را پایین می‌آورد. راهکار دیگر آن است که روابط حاکم بر الکترونگاتیویته برای مولکول‌های باردار را به گونه‌ای تغییر داد که بتوان به طور مستقیم بارهای DFT و بارهای EEM را با هم تطبیق داد.

- [1] R. Lloyd Carroll, Christopher B. Gorman “The Genesis of Molecular Electronics” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, No.41, pp.4378- 4400,2002
- [2] M.Baldo, *Introduction to Nanoelectronic* M.Baldo, MIT OpenCourseWare Publication May 2011
- [3] M. J. Field, *A Practical Introduction the Simulation of Molecular system*, 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, United States of America, 2007
- [4] W.J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, Inc, United States of America, 2003
- [5] P.Matczak, “A Test of Various Partial Atomic Charge Models for Computations on Diheteroaryl Ketones and Thioketones” , *Journal of MDPI computation*, January 2016
- [6] G. Menegon, K. Shimizu, J. P. S. Farah, L. G. Dias and H. Chaimovich, “Parameterization of the electronegativity equalization method based on the charge model 1”, *Phys. Chem*, No. 4, pp.5933-5936, November 2002.
- [7] Robert G. Parr, R.G. Pearson, “ Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity ” *Journal of the American Chemical Society* Vol.105, pp.7512-7516,1983
- [8] M. V. Putz, *Absolute And Chemical Electronegativity And Hardness*, Nova Science Publishers, Inc, New York, 2009
- [9] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms And Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989
- [10] Atkins, Peter; de Paula, Julio (2006). *Atkins' Physical Chemistry* (8th ed.). Oxford University Press
- [11] W.J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, “Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules”, *Journal of the American Chemical Society* Vol.108, pp.4315-4320,1986
- [12] Nazmul Islam, Dulal C. Ghosh ,” The Electronegativity and the Global Hardness Are Periodic Properties of Atoms”, *Journal of Quantum Information Science*, Vol. 1, No. 3, pp. 135-141, 2011
- [13] P. Bultinck , W. Langenaeker , P. Lahorte , F. De Proft , P. Geerlings , M.

Waroquier , and J. P. Tollenaere, “The Electronegativity Equalization Method I: Parametrization and Validation for Atomic Charge Calculations”, *J. Phys. Chem*, No.106, pp.7887–7894, May 2002

[14] J.McCall ,”Genetic algorithms for modelling and optimisation”, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, pp.205-222, 2004

[۱۵]ح. قادر، ش. لطفی و میر م. سید اسفهلان، مروری بر برخی از روشهای بهینه‌سازی هوشمند،

دانشگاه آزاد اسلامی – واحد شبستر، ایران، شبستر، ۱۳۸۹

[16] P. Bultinck , W. Langenaeker , P. Lahorte , F. De Proft , P. Geerlings , C. Van Alsenoy , and J. P. Tollenaere, “The Electronegativity Equalization Method II: Applicability of Different Atomic Charge Schemes”, *J. Phys. Chem*, No.106, pp.7895–7901, May 2002

[17].R.S.Varekova, Z.Jirouskova,J.Vanek, S.Suchomel and J.Koca, “Electronegativity Equalization Method: Parameterization and Validation for Large Sets of Organic, Organohalogene and Organometal Molecule”, *International Journal of Molecular Sciences* Vol. 8, pp.572-582,2007

پیوست آ

۱- الف) فرمیون

در فیزیک ذرات، **فرمیون** نامی که توسط پل دیراک (با الهام گرفتن از نام خانوادگی انریکو فرمی ابداع شد) به ذره ای گفته می شود که توسط آمار فرمی-دیراک مشخص شود. این ذرات از اصل طرد پاولی پیروی می کنند. یک فرمیون ممکن است یک ذره بنیادی باشد، مانند الکترون و یا ممکن است که یک ذره مرکب باشد مانند پروتون. طبق **قضیه اسپین-آمار**، ذرات با اسپین صحیح بوزون هستند و ذراتی با اسپین نیمه صحیح فرمیون های نوترون هستند. در **قضیه اسپین - آمار**، نشان داده می شود که یک تابع موج، با تعویض جای دو فرمیون همسان، منفی می شود. البته در سیستم های بوزونی، با جابه جایی دو بوزون، تابع موج هیچ تغییری نمی کند. علاوه بر این ویژگی اسپین، فرمیون ها یک ویژگی خاص دیگر دارند در نتیجه اصل طرد پائولی، در یک لحظه معین، تنها یک فرمیون می تواند یک حالت کوانتومی خاص را اشغال کند. بدین معنی که اگر چند فرمیون توزیع احتمال فضایی یکسانی داشته باشند، حداقل یک ویژگی هر فرمیون، مانند اسپین باید با سایرین متفاوت باشد فرمیون ها را معمولاً به ماده نسبت می دهند در حالی که بوزون ها معمولاً حامل نیرو هستند، اگرچه که در وضعیت کنونی فیزیک ذرات، تمایز میان این دو مفهوم روشن نیست. طبق تعریف، فرمیون ها ذراتی هستند که از آمار فرمی-دیراک تبعیت می کنند. ذراتی که بوسیله آمار فرمی-دیراک توصیف می شوند، از اصل طرد پاولی پیروی می کنند. به این معنی که تمایل ندارند در کنار هم قرار بگیرند، یعنی فرمیون ها منزوی هستند و هیچ دو فرمیونی نمی تواند در یک لحظه معین، یک حالت کوانتومی را اشغال کنند. این ذرات طبق اصل طرد پائولی هنگامی که در یک حالت کوانتومی قرار می گیرند همدیگر را دفع می کنند و

اگر ذره ای در یک حالت کوانتومی خاص قرار گیرد مانع از آن می شود که ذره دیگری هم بتواند به آن حالت دسترسی یابد.

۲-الف) دترمینان اسلیتر

پائولی نشان داد که بر اساس "نظریه‌ی نسبیتی میدان کوانتومی" باید توابع موج ذرات با اسپین نصف عدد صحیح (فرمیون‌ها) نامتقارن باشد. هم‌چنین باید توابع موج ذرات با اسپین عدد صحیح (بوزون‌ها) متقارن باشد. از این اصل نتیجه‌ی جالبی برای سامانه‌هایی با فرمیون یکسان ب دست می‌آید. شرط متقارن بودن به این معناست که برای دو الکترون با تابع موج ψ رابطه‌ی (۱-پ) صادق باشد.

$$\psi(q_1, q_2, q_3 \dots q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3 \dots q_n) \quad (\text{پ-۱})$$

حال دو الکترون با مختصات و اسپین برابر را در نظر بگیرید در این صورت $q_1 = q_2$ خواهد بود در این صورت:

$$\psi(q_1, q_1, q_3 \dots q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3 \dots q_n) \quad (\text{پ-۲})$$

$$2\psi = 0 \quad (\text{پ-۳})$$

$$\psi(q_1, q_1, q_3 \dots q_n) = 0 \quad (\text{پ-۴})$$

بنابراین نتیجه می‌شود که احتمال یافتن دو الکترون با اسپین مساوی در فضای سه بعدی صفر است. بنابراین اصل "پاد تقارنی پائولی" الکترون‌هایی با اسپین یکسان را وادار به فاصله گرفتن از یکدیگر می‌کند. برای توصیف این وضع اغلب از وجود یک "دافعه‌ی پائولی" صحبت می‌شود. این دافعه یک نیروی فیزیکی واقعی نیست بلکه بازتابی از این حقیقت است که تابع موج الکترونی نسبت به هر نوع جابجایی باید نامتقارن باشد. در سال ۱۹۲۹ اسلیتر نشان داد دترمینانی مطابق آن‌چه که در رابطه‌ی (۲-۴) نوشته شده است، حائز شرایط یک سامانه‌ی چند اتمی است. برای فهم بهتر موضوع اتم هلیوم

با دو الکترون در اوربیتال 1s و 2s را در نظر بگیرید. همچنین α معرف اسپین بالا و β معرف اسپین رو به پایین است. حال دترمینان اسلیتر برای این اتم به صورت رابطه‌ی (پ-۵) خواهد بود.

$$\psi = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{پ-۵})$$

با توجه به رابطه‌ی فوق چنانچه α و β برابر باشند، ψ برابر صفر است و شرط نامتقارنی برقرار خواهد بود.

پیوست ب

۱-ب) جدول نتایج مربوط به همه‌ی مولکول‌ها

جدول پ ۱- مجموع مربعات خطا DFT و EEM و واریانس بارهای به دست آمده از هر دو روش مولکول‌های

خنثی

مولکول	ΔQ	$\sigma^2(\text{EEM})$	$\sigma^2(\text{DFT})$
CH ₄	0.003287	0.18046	0.159335
C₂H₆	0.001145	0.12123	0.114341
C ₃ H ₈	0.039433	0.129859	0.107191
C ₄ H ₁₀	0.010321	0.114651	0.114109
C ₅ H ₁₂	0.047381	0.110117	0.115748
C ₆ H ₁₄	0.061755	0.106112	0.113251
C ₇ H ₁₆	0.098692	0.102473	0.111969
C ₈ H ₁₈	0.114505	0.099941	0.108658
C ₉ H ₂₀	0.160183	0.101041	0.105533
C ₂ H ₄	0.004205	0.081281	0.066886
C ₄ H ₆	0.016841	0.081695	0.080749
C ₅ H ₈	0.066396	0.107621	0.112442
C ₆ H ₁₀	0.276913	0.092679	0.127341
C ₇ H ₁₂	0.23149	0.073565	0.10189
C ₈ H ₁₄	0.206558	0.091154	0.109856
C ₉ H ₁₆	0.259543	0.089711	0.107998
C ₁₀ H ₁₈	0.30511	0.088709	0.105774
C ₇ H ₁₀	0.823595	0.237429	0.385829
C ₈ H ₁₂	0.421463	0.210119	0.210545
C ₉ H ₁₄	0.491094	0.211794	0.176203
C₁₀H₁₆	0.599835	0.167827	0.158709

جدول پ ۲- مجموع مربعات خطا DFT و EEM و واریانس بارهای به دست آمده از هر دو روش مولکول‌های

باردار

مولکول	$Q\Delta$	$\sigma^2(\text{EEM})$	$\sigma^2(\text{DFT})$
CH ₄	0.309159	0.331309	0.120565
C ₂ H ₆	0.237187	0.067635	0.17993
C ₃ H ₈	0.526431	0.114806	0.164945
C ₄ H ₁₀	1.157814	0.036475	0.140497
C ₅ H ₁₂	0.723582	0.044342	0.130259
C ₆ H ₁₄	0.946407	0.032275	0.123698
C₇H₁₆	1.176901	0.02413	0.118868
C ₈ H ₁₈	1.420393	0.018646	0.11461
C ₉ H ₂₀	1.678717	0.014615	0.111614
C₂H₄	0.028999	0.075152	0.039197
C ₄ H ₆	0.094831	0.045258	0.03503
C ₅ H ₈	0.216721	0.049729	0.044691
C ₆ H ₁₀	0.193151	0.024438	0.047568
C ₇ H ₁₂	0.267208	0.016683	0.044921
C ₈ H ₁₄	0.34421	0.012386	0.043684
C ₉ H ₁₆	0.42273	0.009584	0.042257
C ₁₀ H ₁₈	0.501848	0.007578	0.041048
C ₁₁ H ₂₀	0.58366	0.006136	0.040068
C ₇ H ₁₀	0.463773	0.027628	0.09615
C ₈ H ₁₂	0.175327	0.023334	0.046641
C ₉ H ₁₄	0.626032	0.02297	0.071961
C ₁₀ H ₁₆	0.339442	0.013281	0.043244
C ₁₁ H ₁₈	0.372146	0.013466	0.041876
C ₁₂ H ₂₀	0.468781	0.010684	0.040974
C ₁₃ H ₂₂	0.539206	0.008975	0.04008
C ₁₄ H ₂₄	0.631397	0.273856	0.039056

جدول پ ۳- مجموع مربعات خطا DFT و EEM و واریانس بارهای به دست آمده از هر دو روش به تفکیک

دسته مولکول‌ها در حالت خنثی

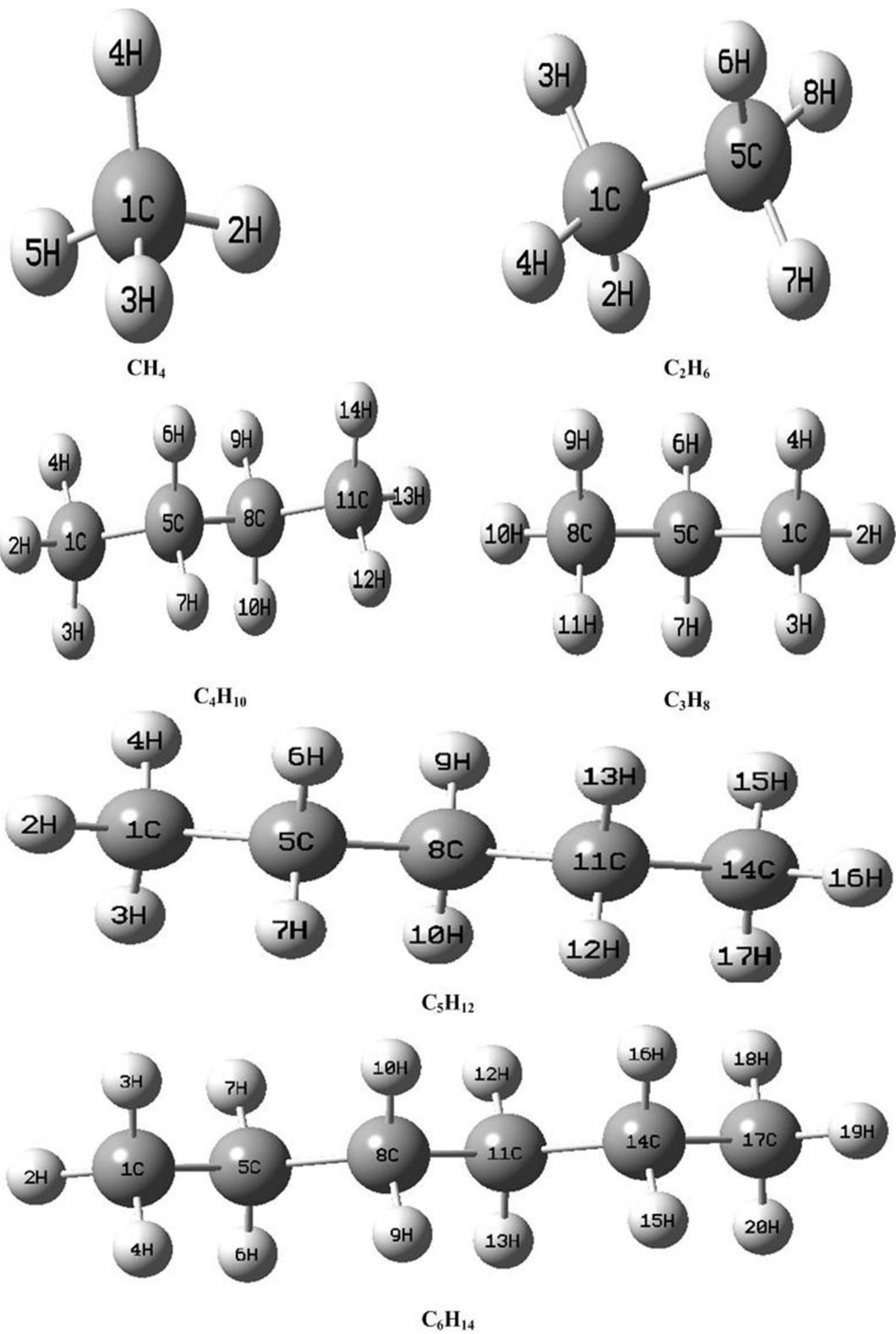
دسته مولکول	$Q\Delta$	$\sigma^2(\text{EEM})$	$\sigma^2(\text{DFT})$
Alkane	0.536702	0.110431	0.113037
Alkadeine	1.365457	0.09187	0.108712
Deallyl	2.335987	0.20557	0.22293

جدول پ ۴- مجموع مربعات خطا DFT و EEM و واریانس بارهای به دست آمده از هر دو روش به تفکیک

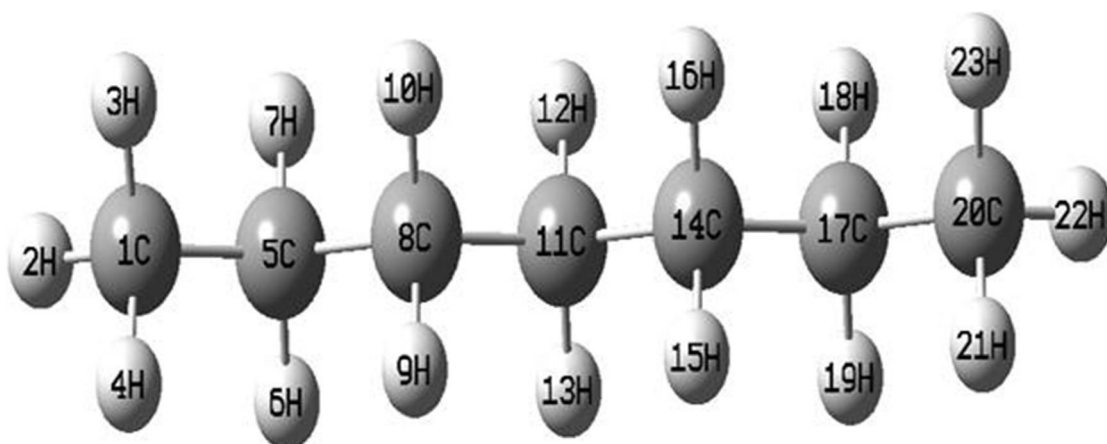
دسته مولکول‌ها در حالت خنثی

مولکول باردار	$Q\Delta$	$\sigma^2(\text{EEM})$	$\sigma^2(\text{DFT})$
Alkane	8.176592	0.044289	0.122114
Alkadeine	2.653358	0.246479	0.269474
Deallyl	3.616104	0.013838	0.047305

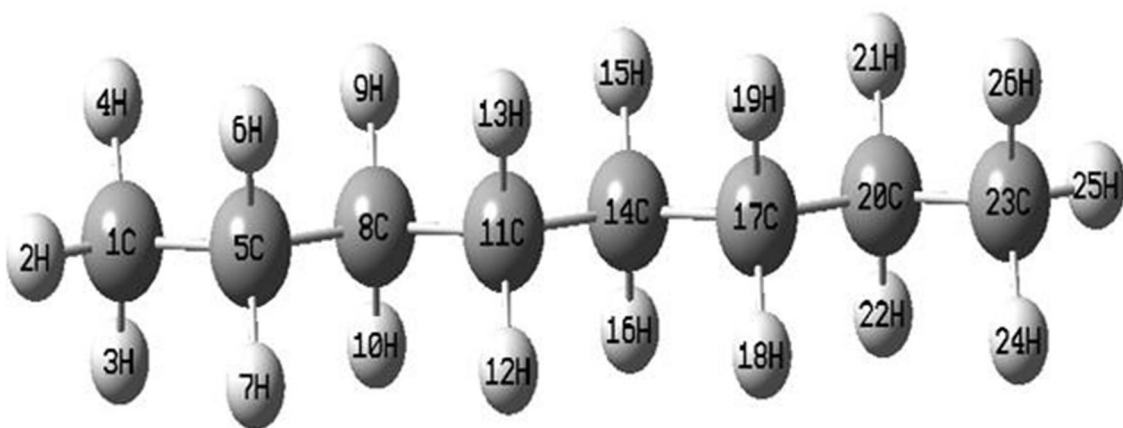
۲-ب) ساختار مولکول‌های شبیه‌سازی شده در نرم‌افزار گوسین



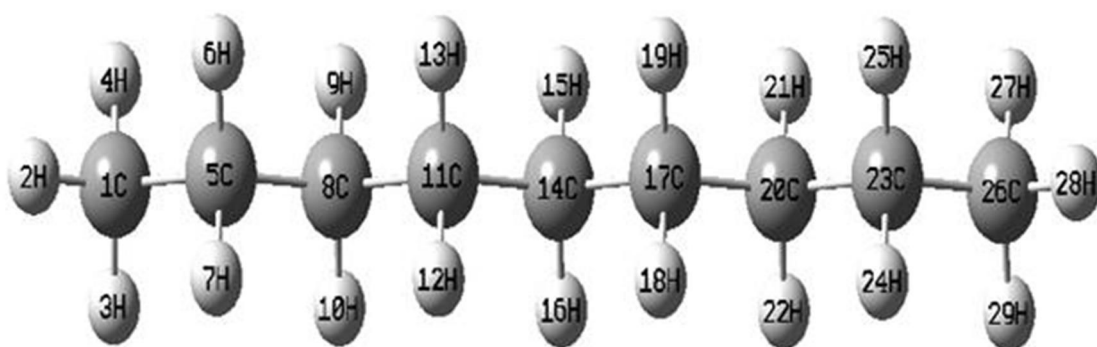
شکل پ-۱- ساختار مولکول‌های دسته اول (آلکان‌ها) با پیوندهای یگانه (CH₄-C₆H₁₄)



C_7H_{16}

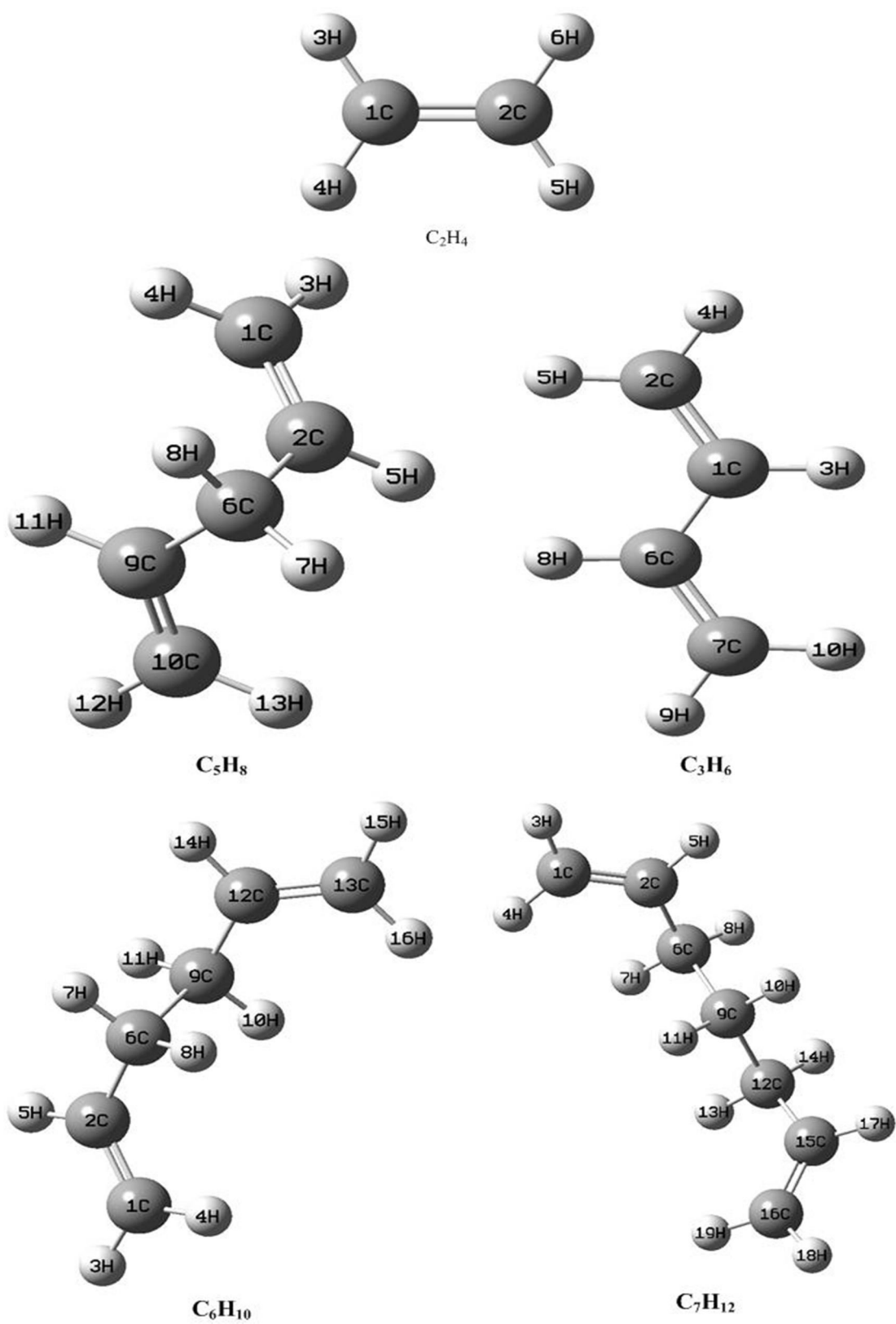


C_8H_{18}

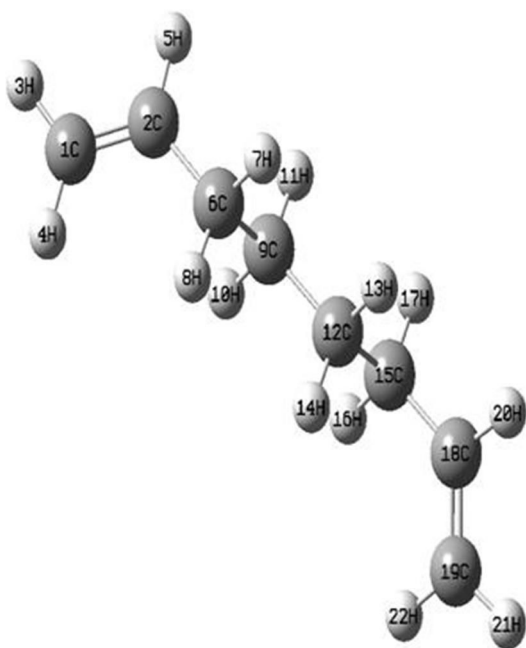


C_9H_{20}

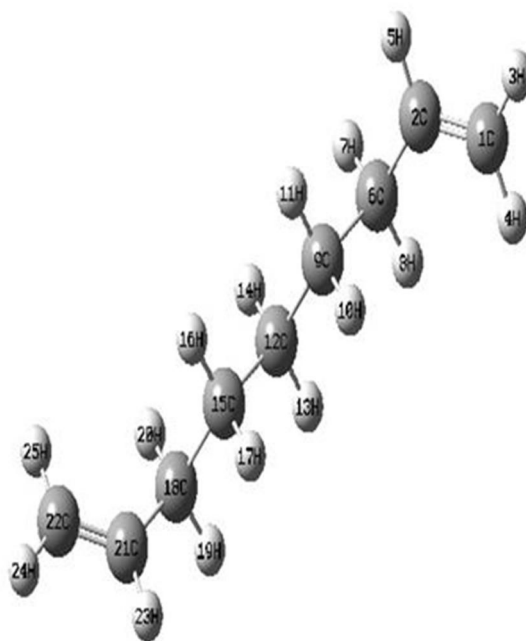
شکل پ- ۲- ساختار مولکول‌های دسته اول (آلکان‌ها) با پیوندهای یگانه (C_7H_{16} - C_9H_{20})



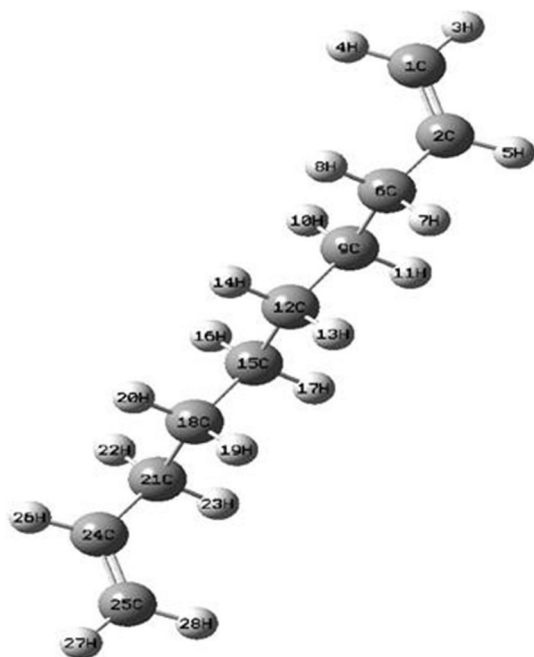
شکل پ-۳- ساختار مولکول‌های دسته دوم (آلکادین‌ها) با پیوندهای دوگانه (C_2H_4 - C_7H_{12})



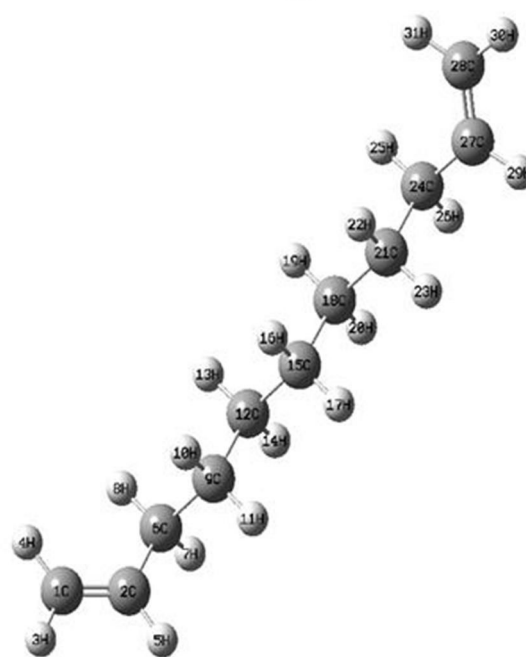
C_8H_{14}



C_9H_{16}

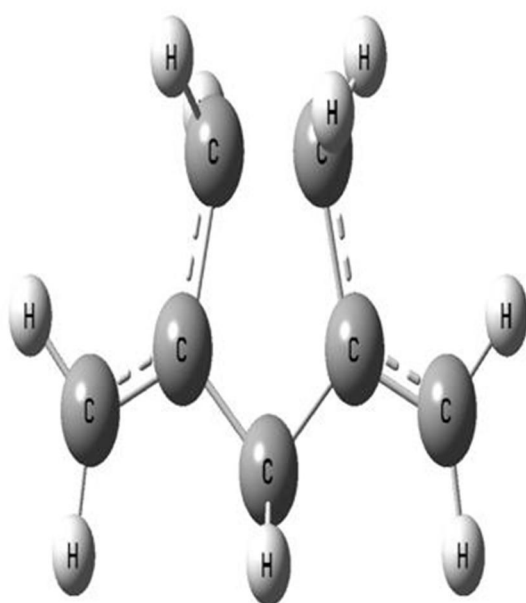


$C_{10}H_{18}$

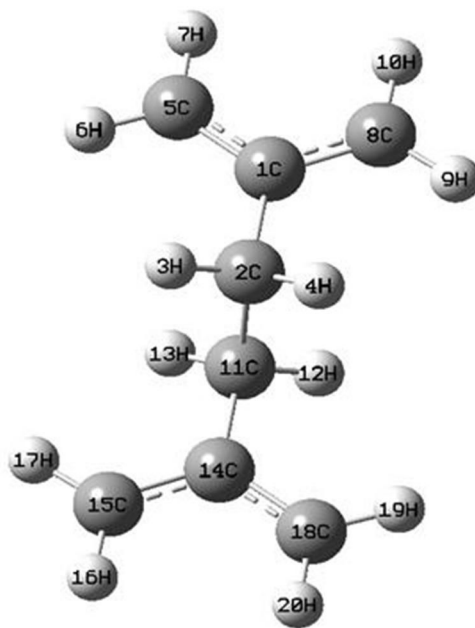


$C_{11}H_{20}$

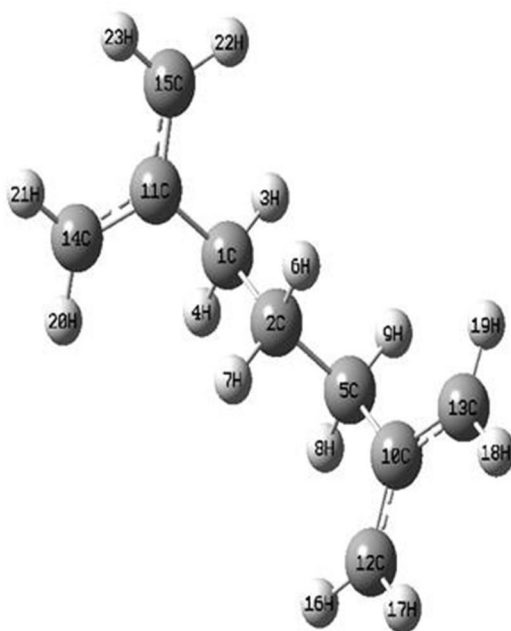
شکل پ-۴- ساختار مولکول‌های دسته دوم (آلکادین‌ها) با پیوندهای دوگانه (C_8H_{14} - $C_{11}H_{20}$)



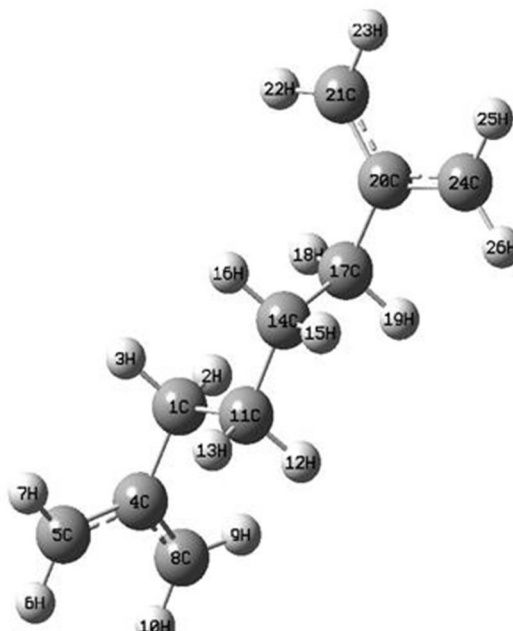
C_7H_{10}



C_8H_{12}

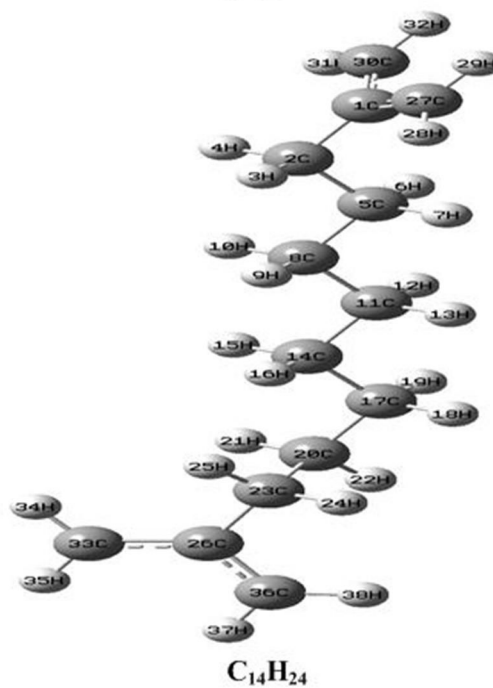
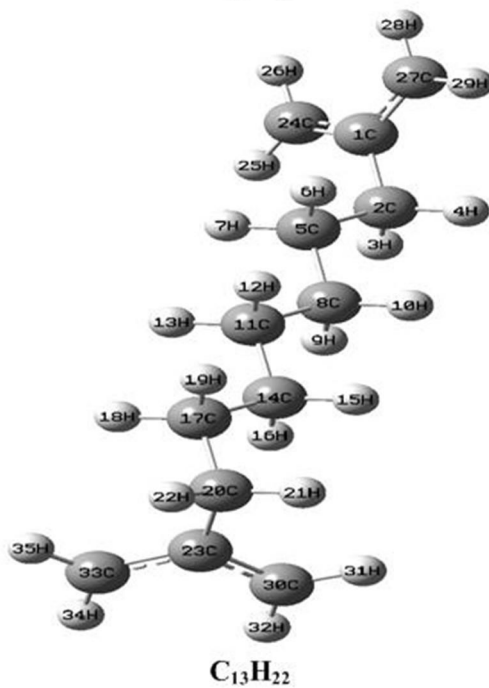
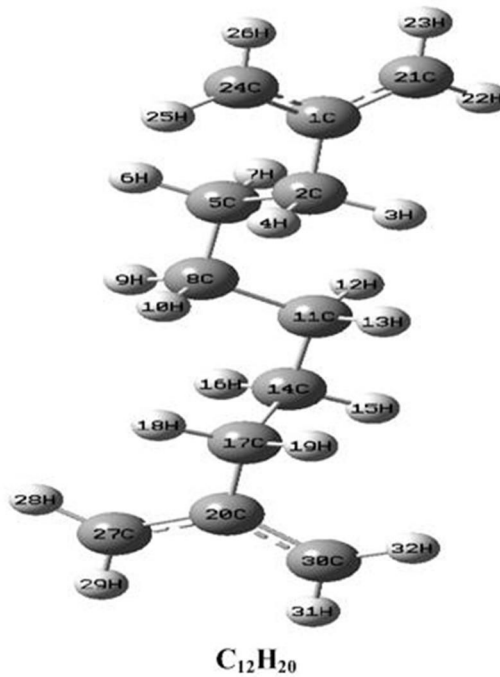
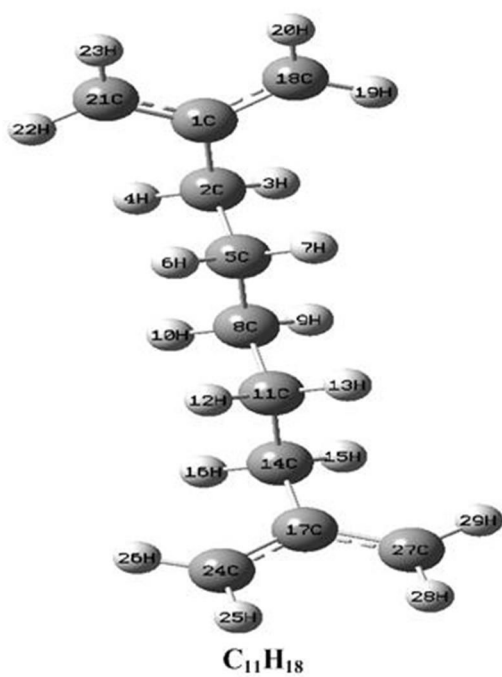


C_9H_{14}



$C_{10}H_{16}$

شکل پ- ۵- ساختار مولکول‌های دسته سوم (دی‌آلیل‌ها) با پیوندهای آروماتیک (C_7H_{10} - $C_{10}H_{16}$)



شکل پ- ۶- ساختار مولکول‌های دسته دوم (دی‌آلیل‌ها) با پیوندهای آروماتیک ($C_{11}H_{18}$ - $C_{14}H_{24}$)

Absract

Due to the reduction of electronic devices scale into Nano and necessity use of molecular systems in the electronic devices, in this dissertation calculation of electronic charges is presented. These models are basic models of nano devices in some groups of organic molecules. By considering the importance of carbon and hydrogen in molecular electronics industry, three groups of hydrocarbons have been selected to calculate electrical charge distributions. These molecular groups are considering in different atomic bond structures such as Alkans, Alkadeines and Deallys which are different in bond structure.

By decreasing dimension of devices in molecular scale, movement of each electron has great influence on the operation of system. On the other hand, electrical properties of molecular systems are different in neutral state and charged state, so calculation of electrical charge distribution plays important role in recognizing behavior of nano devices. The electronegativity equalization method is employed for calculating electrical charge distributions. This is a semi empirical method and should be calibrated by computational method. So first of all, charge distributions are calculated by electronegativity equalization method in genetic algorithm then results are calibrated with accurate method named by density functional theory.

Results show that least squares error of electrical charges in neutral state for both methods of Alkans, Alkadeines and Deallys, are 0.537, 0.365 and 2.336 respectively. In charged state these quantities increase to 8.177, 2.653 and 3.616. To make conclusion from experimental results electronegativity equalization method have high accuracy in neutral state but the accuracy of method decreases in charged state.

Key words:

Electric charge, Electronegativity equalization method (EEM), Genetic algorithm (GA), Density functional theory (DFT)



Faculty of Electrical Engineering and Robotic
M.Sc. Thesis in Micro and Nano Electronic Devices Engineering

**Electronegativity Equalization Method for the
Calculation of Electric Charges in Nano devices**

By: Parinaz Bayanipour

Supervisor:
Ehsan Rahimi

July 2017