

## بررسی تابع تقسیم و مقایسه ظرفیت گرمایی در روش های HF و B3LYP

فریبرز باقری<sup>۱</sup>، حمید خادم مسجدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، شیمی، گرایش شیمی فیزیک، دبیر شیمی شاغل در دبیرستانهای شهرستان اندیکا  
<sup>۲</sup> دکترای تکنولوژی آموزشی، فرهنگی (راهبر آموزشی شهرستان شوش دانیال ع) و استاد دانشگاه های فرهنگیان و پیام نور.

نام نویسنده مسئول:

فریبرز باقری

### چکیده

توصیف تصویر دقیقی از رفتار الکترون با استفاده از مفهوم موجی یا ذره ای در فیزیک کلاسیکی غیر ممکن است. مفاهیم فیزیک کلاسیکی با آزمایش در دنیای ماکروسکوپی توسعه پیدا کرده اند و بدرستی، دنیای میکروسکوپی را توصیف نمی کنند. تکامل، مغز انسان را طوری شکل داده است که بتواند پدیده های ماکروسکوپی را درک کند و با آنها سر و کار داشته باشد. سیستم عصبی انسان برای سر و کار داشتن با پدیده ها در سطح اتمی و مولکولی تکامل نیافته است، بنابراین اگر چنین پدیده هایی را بطور کامل درک نکنیم تعجب آور نیست. در دهه ی ۱۹۵۰ یک باور عمومی وجود داشت که محاسبات آغازین با معنی خواص مولکولی برای تمام مولکولها به غیر از مولکولهای بسیار کوچک غیر ممکن است. در ۱۹۵۹ مولیکن<sup>۱</sup> و روتان<sup>۲</sup> مشکل انجام محاسبات مکانیک کوانتومی دقیق روی مولکولهای چند اتمی را سخت بودن ارزیابی انتگرالهای چند مرکزی تعیین کردند. امروزه این مشکل حذف شده است. پیشرفتهای بسیار اساسی در شیمی کوانتومی در سالهای اخیر، محاسبات مکانیک کوانتومی را به یک ابزار برای کمک به پاسخ دادن به پرسشهای بسیار زیادی درباره ی فرایند های شیمیایی مورد علاقه تبدیل کرده است. جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۹۸ بطور مشترک به والتر کوهن<sup>۳</sup> یکی از توسعه دهندگان نظریه تابعی - دانسیته و جوهرن ا. پوپل<sup>۴</sup> یکی از توسعه دهندگان مجموعه برنامه گوسین تعلق گرفت.

**واژگان کلیدی:** رفتار ذرات، پدیده های ماکروسکوپی، تابع تقسیم.

<sup>1</sup> -Molliken

<sup>2</sup> -Rotan

<sup>3</sup> -Walter Kohn

<sup>4</sup> -John A. Popel

## مقدمه

### شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی علمی است که خواص مواد مانند انرژی، ممان دوقطبی، ظرفیت گرمایی، آنتروپی، آنتالپی که بطور مستقیم قابل اندازه گیری نیستند را تحلیل و اندازه گیری می کند، و در آن از علومی مانند ریاضی و آمار استفاده می کند. شیمی محاسباتی از حدود نیم قرن پیش با کارهای نظری که بر روی ملکولهای کوچک انجام شده بود شروع شد و سپس به سیستمهای بزرگ و چند جزئی رسید. چهار روش اصلی برای محاسبه خواص مولکولی عبارتند از:

روشهای آغازین - روشهای نیمه تجربی - روش تابعه دانسیته و روش مکانیک مولکولی

### روش آغازین

در محاسبات آغازین (یا اصول اولیه) از هامیلتونی واقعی استفاده می شود. در یک محاسبه ی SCF هارتری - فاک<sup>۵</sup> حاصل ضرب پادمقارن  $\Phi$  توابع تک الکترون که  $\int \Phi * \hat{H} \Phi d\tau$  را حداقل می کند، به دست می آید که  $\hat{H}$  هامیلتونین واقعی است. این روش ساختار هندسی ملکول را با دقت موجود در روش تجربی محاسبه می کند. محاسبات این روش به اندازه کافی جامع هستند که بتوانند خصوصیات حالات گذار و برانگیخته را تعیین نمایند. اما طولانی بودن زمان محاسبات و نیاز به ذخیره سازی اطلاعات و داده ها برای ملکولهای بزرگ روشهای آغازین را مشکل کرده است. Ab initio یک کلمه لاتین به معنی (از آغاز) است و محاسبه ای را نشان می دهد که بر اصول بنیادی استوار است.

### روش تابع دانسیته

روش تابعه دانسیته تلاشی برای محاسبه ی تابع موج مولکولی صورت نمی گیرد بلکه در این روش دانسیته احتمال الکترونی مولکول  $\rho$  محاسبه شده و سپس از  $\rho$  انرژی الکترونی مولکولی محاسبه می شود. روش مکانیک مولکولی یک روش مکانیک کوانتومی نیست، و در آن از یک عملگر هامیلتونی یا تابع موج مولکولی استفاده نمی شود. در عوض در این روش مولکول به صورت مجموعه ای از اتمها که به وسیله پیوندها در کنار هم نگه داشته شده اند در نظر گرفته می شود و انرژی مولکولی بر حسب ثابتهای نیرو برای خمش و کشش پیوندی و پارامترهای دیگر بیان می کند. در روش هارتری - فاک همبستگی الکترون در نظر گرفته نمی شود اما روش تابع دانسیته، همبستگی الکترونی را در نظر می گیرد.

### روش مکانیک مولکولی

روش مکانیک مولکولی یک روش مکانیک نیوتنی است، که وقتی مولکولهای آن قدر بزرگ باشند که نتوان از روشهای نیم تجربی استفاده کرد قابلیت کاربرد دارند. روش مکانیک مولکولی (MM) کاملاً متغیر از روشهای نیم تجربی است. مکانیک مولکولی یک روش مکانیک کوانتومی نیست، زیرا بایک هامیلتونی الکترونی یا تابع موج یا دانسیته الکترونی سر و کار ندارد. در این روش از مدلی برای مولکول استفاده می شود که در آن اتمها به وسیله پیوندها در کنار یکدیگر نگه داشته می شود.

### روش نیمه تجربی

روش نیمه تجربی به ۲ روش تقسیم می شود: ۱- روش AM1 ۲- روش PM3 (روش پارامتری ۳) برای تمام مولکولها به کار می روند و تمام الکترونها و الانس را بررسی می کنند. نظریه MO (اربیتال مولکولی) نیمه تجربی به دو گروه تقسیم می شوند. آنهایی که از یک هامیلتونی استفاده می کنند که مجموع جمله های تک الکترون است، و آنهایی که از هامیلتونینی استفاده می کنند، که علاوه بر جمله های تک الکترونی شامل جمله های دافعه دو الکترونی است.

**تابع تقسیم و اهمیت آن**

تابع تقسیم را به خاطر اهمیت خاصی که دارد با دقت بیشتری مورد توجه قرار می دهیم. تابع تقسیم کانونیکال همان  $Q$  است، یعنی :

$$Q = \sum_i e^{-E_i / KT} = \sum_{E_i} g(E) e^{-E_i / KT}$$

که  $g(E)$  تعداد همترازی سیستم است ، وقتی که انرژی آن برابر با  $E$  باشد . تعداد همترازی به انرژی بستگی دارد و معمولاً با افزایش  $E$  زیاد می شود ، به همین دلیل تعداد همترازی را به صورت  $g(E)$  نمایش داده ایم .  
فرض کنید انرژی حالت پایه برابر با صفر باشد ، در این صورت تابع تقسیم را می توان چنین نوشت :

$$Q = g(0) + \sum_{E>0} g(E) e^{-E / KT}$$

توجه کنید که چون  $E_0=0$  است ، انرژی ترازهای بالاتر

همگی مثبت اند. از یک طرف موقعی که  $(T \rightarrow 0)$  تمام جملات نمایی در معادله ی (۳-۳) صفر می شود ، بنابراین :

$$Q \rightarrow g(E_0) \quad (T \rightarrow 0)$$

و اگر  $T \rightarrow \infty$  هر یک از جملات نمایی برابر با واحد می شود ، به این ترتیب

$$Q = \sum_E g(E) \quad (T \rightarrow \infty)$$

و از طرف دیگر وقتی  $T \rightarrow 0$  تمام مولکولها در حالت پایه قرار می گیرند ، یعنی فقط حالت پایه ( برای توزیع سیستم در آن ) در دسترس است و موقعی که  $T \rightarrow 0$  تمام ترازها برای سیستم در دسترس است ، بدیهی است که برای دماهای بینابین چنین داریم :

$$g_0 < Q < \sum_E g(E)$$

بنابراین مفهوم فیزیکی تابع تقسیم را می توان چنین بیان کرد : تابع تقسیم ، متوسط تعداد حالت های قابل دسترس برای سیستم را نشان می دهد.

**محاسبه ی تابع تقسیم**

چون محاسبه ی خواص ترمودینامیکی منوط به داشتن تابع تقسیم می شود. محاسبه ی تابع تقسیم برای سیستم هایی که بین ذرات آن اثرات متقابلی وجود داشته باشد معمولاً بسیار مشکل است . بنابراین چنین مواردی را کنار می گذاریم و به محاسبه تابع تقسیم برای حالتی که هیچ نیروی بین مولکولی وجود ندارد ( گاز ایده آل ) اکتفا می کنیم.

**تابع تقسیم مولکولی**

محاسبه ی خواص ترمودینامیکی گاز ایده آل منوط به داشتن تابع تقسیم  $n$  مولکولی ( $Q$ ) است . با تقریب نسبتاً خوبی می توان انرژی یک مولکول را به صورت جمع انرژی های الکترونی

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_{elec} + \mathcal{E}_{trans} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{vib}$$

، انتقالی ، چرخشی و ارتعاشی نوشت :

که  $\mathcal{E}_{elec}$  ،  $\mathcal{E}_{trans}$  ،  $\mathcal{E}_{rot}$  ،  $\mathcal{E}_{vib}$  به ترتیب انرژی های الکترونی ، انتقالی ، چرخشی و ارتعاشی مولکول و  $\mathcal{E}_i$  انرژی کل

مولکول در حالت  $I$  ام است . اگر از این معادله  $\mathcal{E}_i$  را در معادله ی  $q = \sum_i \exp(-\mathcal{E}_i / KT)$  قرار دهیم چنین نتیجه می گیریم:

$$q = \sum e^{-\epsilon_{elec} / KT} \sum e^{-\epsilon_{TRANS} / KT} \sum e^{-\epsilon_{ROT} / KT} \sum e^{-\epsilon_{VIB} / KT}$$

$$q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib}$$

که  $q_{vib}$ ،  $q_{rot}$ ،  $q_{trans}$ ،  $q_{elec}$  را به ترتیب تابع تقسیم الکترونی، انتقالی، چرخشی و ارتعاشی می نامند. در این فصل این کمیت ها را محاسبه خواهیم کرد.

**تابع تقسیم الکترونی گازهای ایده آل تک اتمی**

تابع تقسیم الکترونی گاز ایده آل تک اتمی از رابطه زیر به دست می آید.

$$q_{elec} = \sum_{\epsilon_{ie}} g_{ie} e^{-\epsilon_{ie} / KT}$$

**تابع تقسیم انتقالی گازهای ایده آل تک اتمی**

تابع تقسیم انتقالی گاز ایده آل تک اتمی از رابطه ی زیر محاسبه می شود.

$$q_{trans} = \sum_i e^{-\epsilon_{it} / KT}$$

**توابع ترمودینامیکی گاز ایده آل تک اتمی**

چون گازهای تک اتمی فاقد درجات آزادی ارتعاشی و چرخشی هستند، روابطی که تا اینجا به دست آوریم، برای محاسبه ی خواص ترمودینامیکی آنها کفایت می کند

**تابع تقسیم مولکولی گازهای ایده آل دو اتمی**

در این مورد علاوه بر درجات آزادی انتقالی و الکترونی باید درجات آزادی چرخشی و ارتعاشی را نیز در نظر گرفت. محاسبه ی تابع تقسیم انتقالی هیچ تفاوتی با مولکول تک اتمی ندارد، فقط باید جرم کل مولکول را در نظر گرفت. بنابراین اگر  $m_1$ ،  $m_2$  اتم های تشکیل دهنده ی مولکول باشد تابع تقسیم انتقالی چنین به دست می آید:

$$q_{trans} = \left( \frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{1/2} V$$

**تابع تقسیم الکترونی گازهای ایده آل دو اتمی**

تابع تقسیم الکترونی گازهای ایده آل دو اتمی از رابطه زیر به دست می آید.

$$q_{elec} = g_{0e} e^{De / KT} + g_{1e} e^{-\epsilon_2 / KT}$$

**تابع تقسیم چرخشی گازهای ایده آل دو اتمی**

معادله ی شرودینگر را می توان برای یک چرخنده ی صلب حل کرد و ترازهای انرژی مجاز آن را به دست آورد.

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-J(J+1) \theta_r / T}$$

که  $\theta_r$  را دمای مشخصه ی چرخش مولکول می نامند. که در این صورت رابطه بالا را می توان به صورت زیر نوشت.

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}, \quad q_{rot} = \frac{t}{2\theta_r}$$

تابع تقسیم مولکول هایی مانند  $H_2$ ،  $O_2$ ،  $N_2$  که در آنها دو اتم تشکیل دهنده ی مولکول، یکسان است چنین معین می شود:

$$q_{rot} = \frac{T}{2\theta_r}$$

که به فاکتور ۲ عدد تقارن گویند. عدد تقارن نشان دهنده ی تعداد آرایش های تمیز ناپذیر برای مولکول است.

### تابع تقسیم ارتعاشی

حرکت ارتعاشی یک مولکول را می توان تقریباً به صورت یک نوسانگر هماهنگ در نظر گرفت. معادله ی شرودینگر برای یک نوسانگر هماهنگ به طور دقیق حل شده است. با داشتن ترازهای ارتعاشی، می توان تابع تقسیم ارتعاشی مولکول دو اتمی را محاسبه کرد:

$$q_{vib} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

که  $\theta_v$  را دمای مشخصه ی ارتعاش مولکول می نامند.

با داشتن تابع تقسیم ارتعاشی می توان سهم ارتعاشی را در ظرفیت گرمایی محاسبه کرد.

### سهم درجه ی آزادی ارتعاشی در ظرفیت گرمایی

سهم درجه ی آزادی ارتعاشی در ظرفیت گرمایی از رابطه زیر به دست می آید.

$$C_{V,vib} = NK \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

### توابع ترمودینامیکی گازهای ایده آل دو اتمی

اکنون با داشتن سهم درجات آزادی مختلف در تابع تقسیم مولکولی می توان Q را برای گازهای ایده آل دو اتمی به دست آورد. انرژی کل مولکول را می توان چنین نوشت:

$$\mathcal{E}_I = \mathcal{E}_{elec} + \mathcal{E}_{trans} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{vib}$$

در این صورت تابع تقسیم مولکولی از این قرار است:

$$q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib}$$

بنابراین به طور کلی می توان تابع تقسیم مولکولی را برای مولکول های دو اتمی به صورت زیر نوشت:

$$q = g_{0e} e^{D_e/KT} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/5} V \frac{T}{\sigma \theta_r} \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

ظرفیت گرمایی گاز ایده آل دو اتمی طبق رابطه زیر به دست می آید.

$$\frac{S}{NK} = \ln \left[ \left[ \frac{2\pi(m_1 + m_2)KT}{h^2} \right]^{1/5} \frac{Ve^{\frac{5}{2}}}{N} \right] + \ln \left( \frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T})$$

$$+ \ln g_{0e}$$

**مولکولهای چند اتمی**

تفکیک انرژی مولکولی  $\epsilon$  به سهم های انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی برای مولکولهای چند اتمی با استفاده از تقریب بورن - اپنهایمر صورت می گیرد.

**تابع تقسیم انتقالی مولکول چند اتمی**

تابع تقسیم انتقالی مولکولهای چند اتمی از رابطه زیر به دست می آید.

$$q_{tr} = \left( \frac{2\pi(m_1 + m_2)kt}{h^2} \right)^{3/2} v$$

**سهم حرکت انتقالی در ظرفیت گرمایی مولکول چند اتمی**

سهم حرکت انتقالی در ظرفیت گرمایی مولکولهای چند اتمی از رابطه زیر به دست می آید.

$$Nk \frac{3}{2} = C_{V_{tr}}$$

**تابع تقسیم الکترونی مولکول چند اتمی**

تابع تقسیم الکترونی مولکولهای چند اتمی از رابطه زیر به دست می آید.

$$q_{el} = g_0 e^{\frac{D_e}{kT}}$$

**سهم حرکت های الکترونی مولکول چند اتمی ظرفیت گرمایی**

سهم حرکت های الکترونی مولکول چند اتمی ظرفیت گرمایی به شکل زیر است.

$$C_{V_{el}} = 0$$

**تابع تقسیم چرخشی مولکول چند اتمی**

برای محاسبه تابع تقسیم چرخشی مولکولهای چند اتمی باید مولکولها را به دو دسته خطی و غیرخطی تقسیم بندی کرد. برای مولکولهای چند اتمی خطی  $\theta_{rot}$  همانند یک مولکول دو اتمی است بنابراین:

**تابع تقسیم چرخشی برای مولکولهای چند اتمی خطی**

تابع تقسیم چرخشی برای مولکولهای چند اتمی خطی از رابطه زیر به دست می آید.

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

$\sigma$  عدد تقارن است و  $\theta_{rot}$  دمای مشخصه چرخشی است:

$$\theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

**محاسبه تابع تقسیم چرخشی مولکولهای چند اتمی غیر خطی**

تابع تقسیم چرخشی مولکولهای چند اتمی غیر خطی طبق مراحل زیر صورت می گیرد:

**الف) یافتن مرکز جرم مولکول**

مرکز جرم مولکولها طبق روابط زیر محاسبه می شود.

$$X_{CM} = \frac{\sum m_i x_i}{M}$$

$$Y_{CM} = \frac{\sum m_i y_i}{M}$$

$$Z_{CM} = \frac{\sum m_i z_i}{M}$$

موقعیت X، Y و Z اتمها در مولکول بوسیله  $X_i$ ،  $Y_i$  و  $Z_i$  مشخص شده است.

**ب) یافتن مولفه های ممان اینرسی**

ممان اینرسی را برای یک مولکول چند اتمی به شکل یک ماتریس نشان می دهند و ماتریس ممان اینرسی گفته شده وبه شکل زیر تعریف می شود:

$$I = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}$$

هر کدام از مولفه های این ماتریس توسط فرمولهای زیر بدست می آید.

$$I_{xx} = \sum m_i [(Y_i - Y_{CM})^2 + (Z_i - Z_{CM})^2]$$

$$I_{yy} = \sum m_i [(X_i - X_{CM})^2 + (Z_i - Z_{CM})^2]$$

$$I_{zz} = \sum m_i [(X_i - X_{CM})^2 + (Y_i - Y_{CM})^2]$$

این مولفه ها عناصر قطری ماتریس ممان اینرسی هستند. بعد از قطری کردن ماتریس و استفاده از روابط ریاضی تابع تقسیم چرخشی برای مولکولهای چند اتمی غیرخطی به شکل زیر بدست خواهد آمد:

$$q_{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{2kt}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_a I_b I_c)^{\frac{1}{2}}$$

محاسبه تابع تقسیم چرخشی برای هر دسته از مولکولها با توجه به ممانهای اینرسی شان متفاوت است.

تابع تقسیم چرخشی مولکولهای چند اتمی غیرخطی را می توان به شکل زیر خلاصه نمود:

$$q_{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\theta_a \theta_b \theta_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

**سهام حرکتی چرخشی در ظرفیت گرمایی**

سهام حرکتی چرخشی در ظرفیت گرمایی برای مولکولهای چند اتمی غیرخطی و خطی از روابط زیر به دست می آید.

**مولکولهای چند اتمی غیر خطی**

سهام حرکتی چرخشی در ظرفیت گرمایی برای مولکولهای چند اتمی غیرخطی از رابطه زیر به دست می آید

$$C_{V_{rot}} = \frac{3}{2} Nk$$

**مولکولهای چند اتمی خطی**

سهام حرکتی چرخشی در ظرفیت گرمایی برای مولکولهای چند اتمی خطی از رابطه زیر به دست می آید

$$C_{V_{rot}} = Nk$$

**تابع تقسیم ارتعاشی مولکولهای چند اتمی**

مولکولهای خطی دارای  $3N-5$  مد ارتعاشی و مولکولهای غیرخطی دارای  $3N-6$  مد ارتعاشی هستند. برای یافتن انرژی ارتعاشی مولکولهای چند اتمی از بسط تیلور حول نقطه تعادلی استفاده می شود.

**سهام حرکتی ارتعاشی مولکولهای چند اتمی در ظرفیت گرمایی**

سهام حرکتی ارتعاشی مولکولهای چند اتمی در ظرفیت گرمایی از رابطه زیر به دست می آید.

$$C_{V_{vib}} = Nk \sum_i^{3N-5} \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_i/T}}{(1-e^{-\theta_i/T})^2}$$

**رابطه توابع ترمودینامیکی با تابع تقسیم**

بدانستن تابع تقسیم یک سیستم استفاده از رابطه متوسط کمیات قادر به محاسبه تمامی توابع ترمودینامیکی برای آن سیستم هستیم. رابطه انرژی، آنترپی، فشار، انرژی هلمهولتز، آنتالپی و انرژی گیبس با تابع تقسیم به صورت زیر می باشد.

$$E_{\phi} = KT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$S = K \left[ \ln Q + T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right]$$

$$P = KT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_{N,T}$$

$$A = -KT \ln Q$$

$$H = KT \left[ \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln v} \right)_T \right]$$

$$G = -KT \left[ \ln Q - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln v} \right)_T \right]$$

**روش کار با نرم افزار chem3D**

بعد از باز شدن برنامه با دو بار کلیک کردن در صفحه محل تایپ نام ملکول ظاهر می گردد، نام ملکول نوشته شده سپس با زدن کلید Enter شکل ملکول در مختصات ۳ بعدی ظاهر می گردد، با انتخاب گزینه calculation گزینه MOPAC و بعد از آن گزینه Minimaiz Energie تعیین شده و پنجره ای باز میشود در آن گزینه Theory و در این گزینه روش AM1 تعیین میشود سپس با انتخاب گزینه Run برنامه شروع به محاسبات اولیه می نماید. عمل بهینه سازی برای یک ملکول با گزینه Minimaiz Energie صورت می گیرد، در بهینه سازی طول پیوندها و زوایا تعیین شده و بر اساس آن انرژی ملکول محاسبه می شود، همه پیوندها و زوایا تغییر می کند تا کمترین انرژی حاصل گردد، در این حالت ملکول به ساختار واقعی و پایدار خود رسیده است و همه فرکانسهای ارتعاشی مثبت هستند. بعد از اتمام محاسبات مجدداً در قسمت calculation روی گزینه Gaussian کلیک کرده و creat input file را انتخاب می کنیم سپس در قسمت Theory گزینه close shell و روش انتخابی HF یا B3LYP و مجموعه پایه و همچنین توابع نفوذی یا قطبیده را می توان مشخص کرد. با کلیک گزینه RUN تمامی اطلاعات از مراحل گذرانده شده در Notepad با پسوند gjf ذخیره شده و برای محاسبات کاملتر آماده تحویل به برنامه Gaussian میباشد.

**روش کار با نرم افزار گوسین**

هر دستور در گوسین دارای یک کلید واژه است مثلاً "دستور برای انجام یک محاسبه هارتری - فاک با کلید واژه HF، محاسبه فرکانسها با کلید واژه Freq و انجام بهینه سازی با Opt صورت می گیرد. در قسمت Route section روش و مجموعه پایه ای که محاسبات باید طبق آن صورت گیرد مشخص میشود.

اگر روش خاصی بیان نشود گوسین با انتخاب خود از روش HF استفاده می نماید، همچنین اگر مجموعه پایه ای بوسیله کاربر انتخاب نگردد نرم افزار خود از روش STO-3G استفاده خواهد کرد. بعد از انتخاب روش مورد نظر برای محاسبات و مجموعه پایه نوبت به دادن دستور مورد نیاز به گوسین می باشد مثلاً "اگر بهینه سازی ملکول مد نظر باشد دستور opt به گوسین داده می شود. معمولاً در هر زمان یک دستور قابل اجراست اما استثنایایی برای ترکیب دو کلید واژه با هم وجود دارد مثلاً "opt می تواند با Freq تلفیق شود.



## روابط محاسبات آماری

بعد از اینکه مقادیر تجربی را از کتابهای هند بوک خارج کردیم و مقادیر تنوری را از خروجی گوسین به دست آوردیم. برای اینکه میزان خطا را به تفکیک روش و مجموعه پایه محاسبه کنیم. از روابط آماری زیر استفاده کردیم، تا بتوانیم روشها و مجموعه های پایه را با هم مقایسه کرده و در این میان روش و مجموعه پایه با بیشترین و کمترین میزان خطا را مشخص کردیم.

$$\text{Error} = \sum_{i=1}^n (x_i^{\text{Exp}} - x_i^{\text{cal}})^2$$

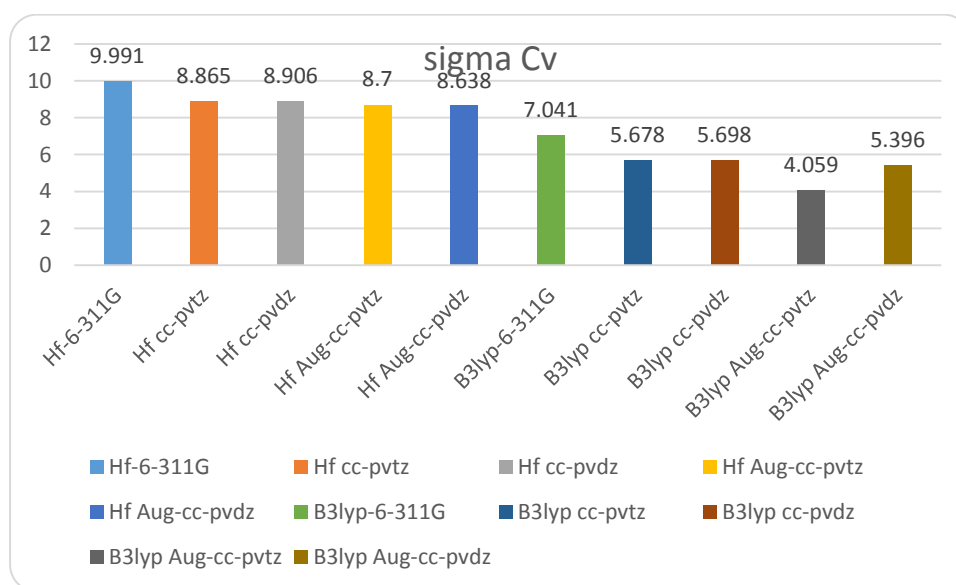
$$\text{Var} = \frac{\text{Error}}{n}$$

$$\text{Sigma} = \sqrt{\text{Var}}$$

جدول مقادیر سیگمای ظرفیت گرمایی باروشهای Hf و B3LYP با مجموعه های پایه مختلف

	sigma
	Cv
Hf-6-311G	9.991
Hf cc-pvtz	8.865
Hf cc-pvdz	8.906
Hf Aug-cc-pvtz	8.7
Hf Aug-cc-pvdz	8.638
B3lyp-6-311G	7.041
B3lyp cc-pvtz	5.678
B3lyp cc-pvdz	5.698
B3lyp Aug-cc-pvtz	4.059
B3lyp Aug-cc-pvdz	5.396

نمودار سیگمای ظرفیت گرمایی باروشهای Hf و B3LYP با مجموعه های پایه مختلف



## نتیجه و مقایسه محاسبه ظرفیت گرمایی

## مقایسه روش Hf و B3LYP

در این دو روش مجموعه پایه های یکسان استفاده شده است. مقایسه مقدار سیگما برای تمامی مجموعه پایه بکار رفته نشان می دهد که روش B3LYP نتایج دقیق تر و میزان خطای کمتری را در مقایسه با روش Hf نشان میدهد. بطور کلی برای محاسبه ظرفیت گرمایی با توجه به مقدار بدست آمده سیگما در جدول نتیجه می شود، روش B3LYP با مجموعه پایه Aug-cc-pvtz کمترین خطا را داده و از دقت بالاتری نسبت به روش و مجموعه پایه های دیگر برخوردار است.

## منابع و مراجع

- ۱- پارسافر، غ. (۱۳۸۶)، ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان.
- ۲- منجمی، م. (مترجم)، (۱۳۸۳)، مرجع کاربران گوسین ۹۸، نویسنده آیلین فریش و مایکل جی، چاپ اول، انتشارات ترجمان خرد.
- 3- Gousheng Liu, Jianguo Yu, , 2005, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 717, 15–19.
- 4- Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 5- Statistical Mechanics and Thermodynamics of Matter, Joachim E. Lay, HHarper & Row, Publishers, New York.
- 6- David R. Lide, ed., 2005, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 7- PATRICIA R. P. BARRETO, ALESSANDRA F. A. VILELA, RICARDO GARGANO, , 2005, International Journal of Quantum Chemistry, Vol 103, 659–684.