

محاسبه و مقایسه آنتالپی تشکیل به روش های مکانیک کوانتومی

فریبرز باقری^۱

^۱ کارشناس ارشد، شیمی، گرایش شیمی فیزیک، دبیر شیمی شاغل در دبیرستانهای شهرستان اندیکا

نام نویسنده مسئول:

فریبرز باقری

چکیده

این مقاله در رابطه با بررسی دقت روش های مکانیک کوانتومی در محاسبه ی آنتالپی تشکیل انجام گرفته است. روشهای مکانیک کوانتومی بررسی شده عبارتند از: $G_2, G_3, B3lyp, HF$ و از توابع پایه مختلف استفاده شده است. روش کار بدین صورت است که با استفاده از ساختار بهینه شده مولکولها، اقدام به محاسبه آنتالپیهای تشکیل به روشهای *atomization* و *formation* کرده، برای انجام این کار اطلاعات تجربی را از کتابهای هند بوک و اطلاعات تئوری را از خروجیهای گوسین خارج کردیم. و در مرحله بعد با استفاده از فرمولهایی که در اختیار داشتیم، واریانس، انحراف معیار (که نشان دهنده میزان خطاست) را با استفاده از مقایسه ی داده های تجربی و تئوری به دست آوردیم. سپس میزان خطای هر روش را مشخص، روشی را که میزان خطای کمتر داشته، و روشی را که میزان خطای بیشتر داشته، را مشخص کردیم. **واژگان کلیدی:** روش های مکانیک کوانتومی، محاسبه ی آنتالپی.

مقدمه

محاسبه آنتالپی تشکیل مولکول (۱- بوتانول)

آنتالپی استاندارد تشکیل

برای اندازه گیری مقدار مطلق آنتالپی یک ماده، روشی وجود ندارد تنها مقادیر نسبت به یک مرجع می تواند تعیین شود. آنتالپی استاندارد واکنشی را که در آن یک مول ماده از عناصرش در حالت های مرجع ایجاد می شود، آنتالپی استاندارد تشکیل ΔH_f° نامیده می شود. که به صورت تغییر گرمای به دست آمده در نتیجه تشکیل ۱ مول از ترکیب عناصر سازنده اش در فشار ۱ atm تعریف می شود.

برای محاسبه آنتالپی تشکیل مولکولهای مختلف به شیوه زیر عمل کردیم. در این راستا به طور مثال به محاسبه آنتالپی تشکیل مولکول ۱- بوتانول به دوروش atomization و formation پرداختیم. با دقت مقادیر تئوری را از فایل های خروجی گوسین و مقادیر تجربی را از کتابهای هند بوک خارج کرده و در صفحات اکسل به طور جداگانه ذخیره می کنیم.

اما اطلاعاتی را که برای محاسبات آنتالپی تشکیل نیاز داریم شامل:

۱- تعداد اتمهای هر مولکول که شامل اتمهای $(Br - Cl - F - N - O - H - C)$

۲- H_f انرژی هارتری - فاک مولکولها $(Br_2 - Cl_2 - F_2 - N_2 - O_2 - H_2 - C)$

۳- H_f انرژی هارتری - فاک اتمیزه شدن، اتمهای $(Br - Cl - F - N - O - H - C)$

۴- ZPE انرژی نقطه صفر مولکولهایی که می خواهیم آنتالپی تشکیل آنها را محاسبه کنیم.

۵- Thermal Correction to enthalpy براساس کوانتوم که از خروجی گوسین به دست می آوریم.

۶- Thermal Correction to enthalpy براساس تجربی، که از کتابهای هند بوک خارج می کنیم.

۷- atomization energy در دمای ۲۹۸ $(Br_2 - Cl_2 - F_2 - N_2 - O_2 - H_2 - C)$

اما محاسبات مقدماتی که باید انجام شوند تا محاسبات آنتالپی تشکیل را انجام دهیم، شامل مراحل زیر می باشد.

۱- محاسبه $H_f + zpe$ برای مولکولهای $(Br_2 - Cl_2 - F_2 - N_2 - O_2 - H_2 - C)$

۲- $H_f + zpe$ برای مولکولهای مختلف که در حال بررسی داریم.

۳- محاسبه Thermal Correction to enthalpy در دمای ۲۹۸ K که طبق فرمول به دست می آید.

اثر حرکت انتقالی و چرخشی روی آنتالپی

اثر حرکت انتقالی و چرخشی روی آنتالپی طبق فرمول زیر می باشد:

$$H = 5/2 \frac{RT}{100} = 2.5 * 8.314 * \frac{298}{100} = 6.19393$$

وقتی که محاسبات اولیه را انجام دادیم، به انجام محاسبات اصلی طبق دوروش زیر می پردازیم. که این کار را برای مولکول ۱- بوتانول انجام دادیم.

روش کار

دوروش عمده برای محاسبه آنتالپی تشکیل

برای محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل مولکولها از دو روش زیر استفاده شده است.

(۱) روش: atomization (۲) روش: formation

جدول مقادیر آنتالپی تشکیل استاندارد formation و Atomization با روش و مجموعه پایه: Hf-6-311G برحسب
kJ/mol

HF-6-311G					
	$\Delta H F$	Atomization	Atomization	Formation	Formation
Molecule	(EXP)	$\Delta H_f 298 K$ (Semi Exp)	$\Delta H_f \text{Exp} 298 K$	$\Delta H_f 298 K(\text{Qua})$	$\Delta H_f \text{exp} 298 K$ (SemiExp)
1-Butanole	-274.9	1732.6	1896.6	747.1	911.1
ethyle methyl ether	-216.4	1392.7	1524	529.6	660.8
cyanogen	135.1	767.1	793.8	355	381.7
Acetyl Flouride	-138.8	783.3	843.6	39.2	99.6
Methyl acetat	-413.3	1420.7	1529.8	305.8	414.9
Cyanogen Bromide	186.2	860.9	867.3	395.3	401.8
Ethy lamine	-47.5	1285.6	1400.2	506.6	621.2
hydrazine	95.4	1189.9	1260.6	243.3	314.1
propionitrile	51.7	1475.2	1567.4	818.5	910.7
Thrimethyl amine	-23.6	1717.6	1865	816.3	963.7
1.2butadien	162.3	1529.9	1633.3	1163.1	1266.4
1.3butadien	110	1481.5	1584.9	1114.6	1218
Trans-2-butendintril	340.2	2099.8	2163.5	1275.6	1339.2
acrylonitrile	180.6	1439.6	1504.2	905.2	969.8
2.2-Dimethyl propan	-168	2022.2	2213.5	1288.4	1479.7
2-methyl butan	-153.6	2033.3	2224.6	1299.6	1490.9
C5H12normal	-146.9	2033.1	2224.4	1299.3	1490.6
Methan	-74.6	458.3	518.6	213.7	274
Ethane	-84	859.1	952.2	492.3	585.3
Propan	-103.8	1250.7	1376.5	761.5	887.3
Boutan	-125.7	1641.8	1800.4	1030.3	1188.9
2 methel propan	-134.2	1637	1795.6	1025.5	1184.1
butaneonitrile	33.6	1838	1962.9	1059	1183.9

جدول مقادیر آنتالپی تشکیل استاندارد formation و Atomization با روش و مجموعه پایه : B3LYP-AUG-CC-PVTZ
بر حسب kJ/mol

B3LYP-AUG-CC-PVTZ					
	Delta H F	Atomization	Atomization	Formation	Formation
Molecule	(EXP)	ΔH_f 298 K (Semi Exp)	ΔH_f Exp 298 K	ΔH_f 298 K(Qua)	ΔH_f exp 298 K (SemiExp)
1-Butanole	-274.9	-31.8	127.8	-1048.9	-889.2
ethyle methyl ether	-216.4	-39.3	88.6	-1058.7	-930.8
cyanogen	135.1	150.4	176.2	150.5	176.3
Acetyl Flouride	-138.8	-351.9	-292.6	-1381.9	-1322.7
Methyl acetat	-413.3	-223.1	-116	-2273.3	-2166.2
Cyanogen Bromide	186.2	193	199	181.3	187.3
Ethy lamine	-47.5	89.1	199.9	96	206.8
hydrazine	95.4	150.8	218.7	153.2	221.1
propionitrile	51.7	177.7	267	182.3	271.7
Thrimethyl amine	-23.6	165.5	308.1	174.7	317.3
1.2butadien	162.3	291.4	391.9	298.3	398.8
1.3butadien	110	250.4	350.9	257.3	357.8
Trans-2- butendinril	340.2	419.9	481.7	419.9	481.8
acrylonitrile	180.6	267.2	329.9	269.5	332.2
2.2-Dimethyl propan	-168	125.7	311.3	139.5	325
2-methyl butan	-153.6	132.2	317.7	145.9	331.4
C5H12normal	-146.9	133.1	318.6	146.8	332.4
Methan	-74.6	-17.1	41.3	-12.5	45.9
Ethane	-84	28.1	118.3	35	125.2
Propan	-103.8	63	184.9	72.1	194.1
Boutan	-125.7	98.1	251.8	109.5	263.3
2 methel propan	-134.2	93.1	246.8	104.6	258.3
butaneonitrile	33.6	211.3	332.4	218.3	339.4

روش atomization برای مولکول (۱- بوتانول)

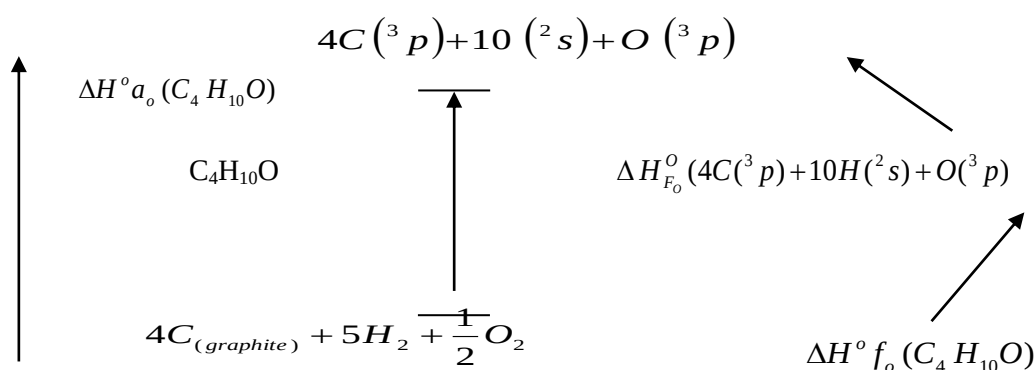
۱- بوتانول در دمای صفردرجه کلوین به کربن ، هیدروژن و اکسیژن اتمی می شود. عناصر در حالت پایدارشان می توانند اتمها را تشکیل داده ویا مولکول ۱- بوتانول را بسازند. گرمای تشکیل ۱- بوتانول در صفردرجه کلوین ، ΔH_f^θ می باشد. برای آنکه ۱- بوتانول به اتمهای سازنده اش تبدیل شود به مقداری انرژی که انرژی اتمی شدن (ΔH_{a0}) گفته می شود نیاز دارد. H و O به راحتی از عناصر در حالت پایدارشان تشکیل می شوند، تنها مشکل در کربن می باشد. می دانیم کربن در یک شبکه وسیع مانند الماس قرار گرفته است به علت تعداد زیاد اتمها در این مولکول بزرگ انجام محاسبات کوانتومی امکان پذیر نمی باشد بنابراین از مقدار تجربی استفاده می کنیم.

جدول مقادیر آنتالپی تشکیل استاندارد Atomization با روش G2 و G2(mp2) بر حسب kJ/mol

		G2,G2(mp2) kJ/mol	
		Atomization	Atomization
Molecule	$\Delta H_f(\text{exp})$ kJ/mol	$\Delta H_f(\text{exp})_{298}$ kJ(Quantum)G2	$\Delta H_f(\text{exp})_{298}$ kJ(Quantum) G2(mp2)
ethyle methyl ether	-216.4	-1731.7	-2470.7
cyanogen	135.1	-519.3	-816.4
Ethy lamine	-47.5	-906.3	-1231
hydrazine	95.4	-1088.8	-1731.4
propionitrile	51.7	-684.1	-1408.4
Thrimethyl amine	-23.6	-1220.4	-1742.6
1.2butadien	162.3	-1051.2	-1380
1.3butadien	110	-1101.6	-1447.2
Trans-2-butendintril	340.2	-1506.4	-2098.1
acrylonitrile	180.6	-1048.4	-1455
2.2-Dimethyl propan	-168	-1777.3	-2450.4
Methan	-74.6	-429	-650.9
Ethane	-84	-751.4	-1087.2
Propan	-103.8	-1085.6	-1534.1

قانون هس^۱

ازادغام آنتالپی استانداردچند واکنش می توان آنتالپی واکنش دیگری را به دست آورد.چنین کاربردی برای قانون اول ترمودینامیک به قانون هس موسوم است.آنتالپی استاندارد واکنشی که جمع چند واکنش منفرد به دست می آیدبا مجموع آنتالپی های استاندارد آن واکنش برابر است. اهمیت قانون هس در این است که اگر کسب اطلاعات مستقیم از واکنش مورد نظر مشکل باشد می توان آن را از واکنش های دیگر به دست آورد.محاسبه گرمای استاندارد تشکیل چه از روش مستقیم وچه از روش غیرمستقیم منجر به یک نتیجه خواهدشد. در روش atomization (برای مولکول $C_4H_{10}O$) می خواهیم $\Delta H_{f,298}^\theta$ را برای مولکول ۱- بوتانول حساب کنیم، در ابتدا باید گرمای تشکیل مولکول را در صفردرجه کلوین محاسبه کرده سپس آن را برای دمای ۲۹۸k بدست آوریم. شکل زیر محاسبه گرمای تشکیل به روش اتمی شدن را نشان می دهد.



$$\Delta H_{f,0}^\circ = \Delta H - \Delta H_{a,0}^\circ$$

$$\Delta H = 4C(^3p) + 10H(^2s) + O(^3s)$$

$$\Delta H_{f,0}^\circ = 4C(^3p) + 10H(^2s) + O(^3s) - (E_{0,C_4H_{10}O} - 4E_{0,C} - 10E_{0,H} - E_{0,O})^-$$

$$\Delta H_a^\circ(C_4H_{10}O) = 4(-37.680242) + 10(-0.4998098) - 74.802494962 - (-231.9570623)$$

$$= (-230.544691) + (231.9570623)h$$

$$= 1.4123713 \times 2625.5 \text{ kJ.mol}^{-1} = 3708.18084815 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{fo}^\circ(C_4H_{10}O) = 4(711.2) + 10(216.035) + 246.6 - 3708.18084815$$

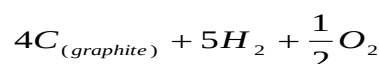
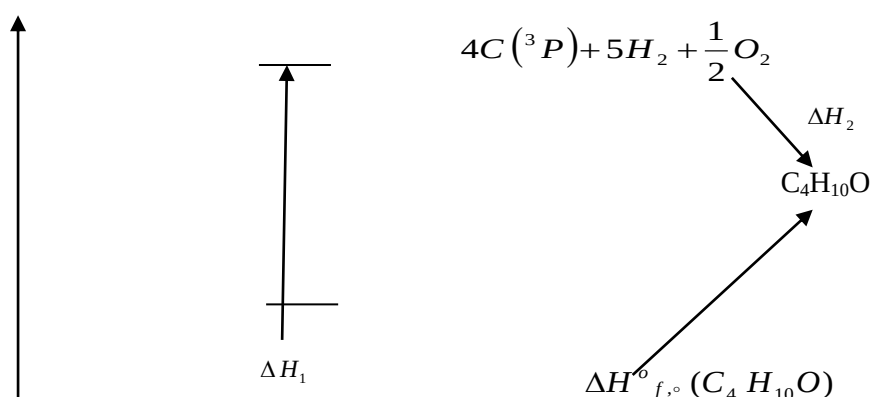
$$= 5251.75 - 3708.18084815 = 1543.56914185 \text{ kJ mol}^{-1}$$

روش formation

جدول مقادیر آنتالپی تشکیل استاندارد formation با روش G2 و G2(mp2) بر حسب kJ/mol

	G2,G2(mp2) kJ/mol		
		Formation	Formation
Molecule	$\Delta H_f(\text{exp})$ kJ/mol	$\Delta H_f(\text{exp})_{298}$ k(sem exp)G2	$\Delta H_f(\text{exp})_{298}$ k(sem exp)G2(mp2)
ethyle methyl ether	-216.4	-1598.3	-2337.3
cyanogen	135.1	-491.9	-789
Ethy lamine	-47.5	-910.1	-1234.7
hydrazine	95.4	-972.3	-1615
propionitrile	51.7	-611.6	-1335.9
Thrimethyl amine	-23.6	-1126.7	-1649
1.2butadien	162.3	-946.6	-1275.5
1.3butadien	110	-997.1	-1342.7
Trans-2-butendintril	340.2	-1441.3	-2033
acrylonitrile	180.6	-982.7	-1389.4
2.2-Dimethyl propan	-168	-1583.7	-2256.8
Methan	-74.6	-367.9	-589.8
Ethane	-84	-657.1	-993
Propan	-103.8	-958.2	-1406.8

شکل زیر بیانگر روش formation برای مولکول ($C_4H_{10}O$) است.



$$\Delta H_{f,0}^o(C_4H_{10}O) = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_{f,0}^o = \Delta H_1 + (E_{0,C_4H_{10}O} - 4E_{0,C} - 10E_{0,H} - E_{0,O})$$

$$\Delta H_{f,0}^o(C_4H_{10}O) = 4(711.2 \text{ kJ.mol}^{-1}) + [-231.9570623 - 4(-37.6860242)]$$

$$-5(-1.117606) - \frac{1}{2}(-149.5079652)]h = 2844.8 \text{ kJ/mol} - 0.8709529 \times 2625.5h$$

$$= 598.1116105 \text{ kJ/mol}$$

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 استثنائاتی 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 تئوری 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.

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

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

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

روشهای (G2 و G3)

روش (G3): این روش شامل ۷ مرحله است:

مرحله اول: HF-311 G می باشد که فقط مولکول و ساختار مولکول را پیدا می کند.

مرحله دوم: اما برای اینکه بتوانیم انرژی مولکول را پیدا کنیم باید ZPE را داشته باشیم. در این مرحله با همان روش مولکول ایتیمایز شده و همان تابع پایه انرژی مولکول را پیدا می کند. برای پیدا کردن فرکانسهای ارتعاشی مشتق دوم نیاز است که اگر از یک روش پیچیده استفاده شود زمان زیادی طول می کشد. بنابراین باید روش سبک فرکانسها را پیدا می کند. در ضمن تجربه نشان داد که حتی سبک ترین روش مکانیک کوانتوم فرکانسهای ارتعاشی را خوب پیدا می کند.

مرحله سوم: دوباره یک مرحله ایتیمایز است. مولکولی که قبلاً bases set و روش RHF ایتیمایز شده ساختار آن را بهتر و دقیق تر پیدا می کند. اما چگونه؟ از full mp2 استفاده می کند. به معنای این است که تمام اربیتالهای مولکولی را در نظر می گیرد.

مرحله چهارم: یک single point است و ارتباط بین حرکت الکترونهارا مشخص می کند. یعنی اربیتالهای مولکولی کم انرژی را بین اربیتالهای مولکولی پر انرژی تر جایگزین می کند. چرا؟ چون اگر برای تابع موج مولکول از ترکیب خطی چندین اربیتال استفاده کنیم انرژی پایین تر می آید.

مرحله پنجم: mp4 نظریه پرترویشن مرحله چهار است. یک محاسبه طولانی و پیچیده است. RHF نمیتواند correlation-Energy را حساب کند. این مرحله تصحیح دوم و چهارم انرژی را بر روی همان تابع پایه انجام می دهد.

مرحله ششم: از اربیتالهای دیفیوز استفاده می کند. مثل مراحل بالا. در این مرحله از اربیتالهای نفوذی استفاده می شود تا اربیتالها پخش شوند. یعنی اگر مولکول بزرگ باشد به طور مثال اگر یک هیدروژن این طرف مولکول باشد با هیدروژن طرف دیگر مولکول برهمکنش اربیتالی داشته باشد.

مرحله هفتم: این مرحله که مرحله آخر می باشد نیز یک single point است. که اربیتالهای تقارنی را در نظر می گیرد.

G3 انرژی را از ترکیب این ۷ مرحله به دست می آورد و یک سری داده های تجربی به آن اضافه می کند تا داده های تئوری و تجربی برهم منطبق شوند.

روش G2 و متغیرهای آن

روش ۲ G و ۳ G جانشین هایی برای روش انرژی همراه با صحت و سقم بالا به صورت وسیع مورد استفاده قرار می گیرد .
روش ۱ G نیز یک روش جایگزین است که مورد استفاده قرار می گیرد، نسبتاً نتایج کمی برای در دسترس است .
روش ۲ G دارای ۹ مرحله است که شامل:

۱- $H_F - 6-31 G$ بهینه سازی هندسی

۲- برآورد $HF/6-31/G$ ZPE

۳- بهینه سازی $MP2/6-31/G$ ، G_1 و G_2 و فرکانس های ترکیبی برای بهینه سازی $MP2$ در دسترس نیست .

۴- برآورد و تخمین انحصاری- موضوع $MPA/6-311G$

۵- برآورد تخمین انحصاری - موضوع $MPA/6-311G$

۶- برآورد تخمین انحصاری - موضوع $MPA/6-311G(2df)$

۷- برآورد تخمین انحصاری - موضوع $QCISp(t)6-311G$

۸- برآورد تخمین انحصاری - موضوع $MQ2/6-311G$

۹- تصحیح سطح بالاتر تجربی ($H12$) برای برآورد هر کدام از خطاهای موجود از طریق ارتباط الکترون ها

روش ۲ G از لحاظ روش های انرژی یک روش وقت گیر است .

۳ G از لحاظ مقایسه با ۲ G سریع تر و خیلی مورد اطمینان تر است.

مروری بر کارهای انجام شده

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^۲ و روتان^۳ مشکل انجام محاسبات مکانیک کوانتومی دقیق روی مولکولهای چند اتمی انجام 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 راه 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^۴ یکی از توسعه دهندگان نظریه تابعی - دانسیته و جون اپوپل^۵ یکی از توسعه دهندگان مجموعه برنامه گوسین تعلق گرفت.

در سال ۱۹۹۷ مارتل^۶ بر اساس روش تابعی دانسیته انرژی اتمی شدن ۴۴ مولکول کوچک یک تاسه اتم هیدروژن رامحاسبه کرد. که خطای مطلق میانگین بر حسب kcal/mol برای $B3lyp/cc-pvdz$ ۸/۵ و برای $B3lyp/cc-pvtz$ ۳/۱ می باشد.

در سال ۱۹۹۸ فیلر و پیترسون^۷ در یک مطالعه بر روی انرژی اتمی شدن ۶۶ مولکول کوچک برای روش HF با مجموعه های پایه aug-cc-pvtz و aug-cc-pvdz خطای مطلق میانگین ۸۸ و ۶۶ kcal/mol را به دست آورد.

در سال ۲۰۰۴ وایتک و موروکوما^۸ برای نمونه ای شامل ۶۶ مولکول ۱۳۰۴ فرکانس ارتعاشی خطای مطلق میانگین بر حسب سانتی متر معکوس ۶۹ برای AM1، ۷۴ برای PM3، ۳۰ برای HF/cc-pvdz و ۲۹ برای B3LYP/cc-pvdz را به دست آورد.

در سال ۲۰۰۶ ساتل مییر^۹ برای ۱۳۵۶ ترکیب که فقط شامل عناصر C, H, O, N, P, S, F, Cl, Br, I خطای مطلق میانگین برآنتالپی تشکیل در دمای ۲۹۸ محاسبه شد. که برای روش AM1 و PM3 خطای مطلق میانگین به ترتیب ۹/۲ و ۷/۲ kcal/mol می باشد.

در سال ۲۰۰۷ کورتیس^{۱۰} برای ۲۷۰ آنتالپی تشکیل (ردیف دوم جدول تناوبی) و برای تمام ۴۵۴ اختلاف انرژی (ردیف سوم) خطای مطلق میانگین ۱۱.۲ kcal/mol برای روش G3 و ۴/۴ kcal/mol برای روش B3LYP به دست آورد.

² -Moliken

³ -Rotan

⁴ -Walter Kohn

⁵ -John A. Popel

⁶ -Martell

⁷ -Fellr-Peterson

⁸ -Witek-Morokuma

⁹ -Sattlmeyer

¹⁰ - Courtis

گوسین

گوسین مجموعه ای از برنامه های به هم پیوسته است که انواع محاسبات اوربیتال مولکولی Ab initio و نیمه تجربی را انجام می دهند.

روش ها در دسترس در Gaussian 98

روشهای در دسترس در Gaussian 98 شامل: HF, CASSCF, GVB, MP2, MP3, MP4 (SDQ), MP4 (SQTQ), MP5, OVGF, BD, QCISD(T) OR (TQ), CCSD, QCISD, CCD, CI, G1, G2, G2MP2, DFT, روش های مکانیک مولکولی ZINDO, TD, CIS, کامل، مجموعه پایه

مجموعه های پایه در Gaussian 98

مجموعه های پایه در Gaussian 98 به صورت زیر می باشد.

CEP-121G, CEP-31G, CEP-4 G, SHC, D 95V, D 95.6-311G, 6-31G, 4-31G, 6-21G, 3-21G, STO – 3 G
DCC-PV(DT)Z, (DTQ5)Z, CC-PV, SDD, SDDAII, LANL2DZ, LANL2MB
EPR – II, III, MIDIX, TZV, SVP, SV, CC- PV6Z

روش های مرکب دانسیته (DFT)

Gaussian 98 گستره وسیعی را برای مدل های نظریه تابع مرکب دانسیته ارائه می دهد. انرژی گرادیان های تحلیلی و فرکانس های تحلیلی واقعی برای تمام مدل های DFT در دسترس است.

میدان واکنش خودسازگار (SCRF) را می توان با محاسبات انرژی های DFT، فرکانس ها و بهینه سازی ها به کار برد. در نظریه هارتری فاک انرژی بصورت زیر است :

$$E_{HF} = V + \langle hp \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle \quad (13-2)$$

که در آن :

V انرژی دافعه هسته ای

P ماتریس دانسیته ی الکترونی

$\langle hp \rangle$ انرژی یک الکترون (جنبشی + پتانسیل)

$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ دافعه کولنی کلاسیک الکترون ها

$-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ انرژی تبادل حاصل از ماهیت کوانتومی الکترون است .

نمونه ای از خط فرمان گوسین برای انجام محاسبات

```
#Method / Basis set type of calculation
#HF/ cc-pVdZ opt freq
```

واژه های کلیدی مرتبط با روش های DFT

واژه های کلیدی مرتبط با روش های DFT به صورت زیر می باشد.

: Freq

این واژه کلیدی محاسباتی، ثابتهای نیرو و فرکانس های ارتعاشی حاصل را محاسبه می کند.

: Gen-

یک سری مجموعه توابع پایه استاندارد در Gaussian 98 ذخیره شده اند، این مجموعه های پایه را می توان بوسیله واژه کلیدی مناسب در بخش مسیر مشخص کرد. واژه کلیدی Gen این امکان را می دهد که از یک مجموعه توابع پایه مشخص شده توسط کاربر در محاسبات Gaussian 98 استفاده شود.

: HF-

این واژه کلیدی، یک محاسبه هارتری - فاک را درخواست می کند.

OPT-:

این واژه کلیدی انجام یک بهینه سازی هندسی را درخواست می کند. تنظیم شکل هندسی چندان ادامه می یابد تا یک نقطه ایستا از رویه پتانسیل یافت شود. در صورت وجود از گرادیان ها استفاده می شود. برای روش های هارتری فاک و کلیه روشهای DFT و نیمه تجربی، الگوریتم پیش فرض جهت کمینه سازی (بهینه سازی تا یک کمینه موضعی) و بهینه سازی به حالت های گذار و نقاط زینی از مرتبه بالاتر، الگوریتم برنی با استفاده از مختصات داخلی افزونه می باشد.

در قسمت Multipl charge، بار و چندگانگی اسپینی وارد می شود. برای Multiplicity یا چندگانگی اسپینی از رابطه $2s+1$ استفاده می شود.

در قسمت Molecule specification اطلاعات مربوط به ملکول بهینه شده از chem3D به این قسمت از گوسین وارد می شود. با کلیک بر روی گزینه Run گوسین شروع به محاسبه می کند.

بهینه سازی به یک حالت گذار یا نقطه زینی از مرتبه بالاتر

98 Gaussian شامل یک روش جدید برای یافتن ساختارهای گذار می باشد. این روش STQN که بوسیله اچ بی. اشگل ۱۱ و همکاران پیاده سازی شده است از یک گذر همزمان درجه دوم برای نزدیک شدن به ناحیه درجه دوم حالت گذار استفاده می کند و سپس با استفاده از الگوریتم شبه نیوتن یا دنبال کردن ویژه مقدارها، بهینه سازی را کامل می کند. همانند الگوریتم پیش فرض برای کمینه سازی، به طور پیش فرض بهینه سازی را برحسب مختصات داخلی افزونه انجام می دهد. این روش وقتی به طور موثر همگرا می شود که یک برآورد تجربی از هسین و ساختارهای آغازین مناسب در اختیار باشد.

این روش با گزینه های QST2 و QST3 درخواست می شود. QST2 به دو سری مشخصات مولکولی برای واکنش دهنده ها و محصولات بعنوان ورودی نیاز دارد در حالی که QST3 به سه سری مشخصات مولکولی نیاز دارد: واکنش دهنده ها، محصولات و یک ساختار اولیه برای حالت گذاری با همان ترتیب. ترتیب اتم ها باید در همه مشخصات مولکولی یکسان باشد.

این روش به رغم مشابهت سطحی با روش گذر همزمان خطی برای یافتن ساختارهای گذار با آن اختلاف بسیار دارد. OPT=QST2 یک حدس برای ساختار گذار ایجاد می کند که در نیمه راه میان محصولات و واکنش دهنده هاست.

Effective Core Potential : ECP-

عملگرهای ECP مجموع حاصلضرب عملگرهای توابع شعاعی چند جمله ای، توابع گوسی و تصویر گشتاور زاویه ای هستند. بنابراین ورودی ECP مشخص می کند روی هر مرکز اتمی از کدام پتانسیل استفاده شود و سپس مجموعه ای از سه تایی های (ضریب، توان R، نما) را برای هر جمله در هر گشتاور زاویه ای از ECP لحاظ می کند. چون تنها چند جمله نخست از گشتاور زاویه ای با هم تفاوت دارند پتانسیل بصورت (۱) جملاتی برای حالت کلی، معمولاً d یا f برای تصاویر بالاتر و (۲) جملاتی اضافی برای هر گشتاور زاویه ای خاص بیان می شود. بنابراین، برای یک پتانسیل LP-31 G که شامل تصویر شده S و p خاص می باشد، ورودی شامل جمله کلی (d و بالاتر) و جمله s-d (یعنی آنچه که به جمله کلی افزوده می شود تا مولفه S را بسازد) و جمله p-d می شود.

SP -:

این واژه کلیدی محاسبه انرژی تک نقطه را درخواست می کند. هنگامی که هیچ واژه کلیدی برای نوع محاسبه منظور نشده باشد، این واژه پیش فرض قرار می گیرد.

SCRF:

این واژه کلیدی درخواست می کند که محاسبه در حضور حلال، با بکار گیری مدل انزاگر، در مدل پیوستار قطبیده (PCM) (کره های همپوشان) متعلق به توماسی و همکاران، مدل پیوستاران قطبیده هم دانسیته (IPCM) (ایستا)، یا یک PCM هم دانسیته خود سازگار اجرا شود.

مدل انزاگر^{۱۲}

برای مدل انزاگر (SCRF = Dipole)، شعاع حل شونده بر حسب انگستروم و ثابت دی الکتریک حلال بصورت دو عدد حقیقی با فرمت آزاد در یک خط از جریان ورودی خوانده می شود. شعاع مناسب حل شونده با یک محاسبه حجم مولکولی فاز گازی (در یک مرحله مجزا) محاسبه می شود.

مدل های IPCM و SCI-PCM

برای مدل های IPCM و SCI-PCM ورودی شامل یک خط مشخص کننده ثابت دی الکتریک حلال و مقدار اختیاری هم دانسیته می شود.

مدل های PCM

واژه های کلیدی و گزینه های مشخص کننده جزئیات مربوط به محاسبات PCM (PCM = SCRF، DPCM، CPCM یا IEFPCM) را می توان در یک بخش ورودی اضافی مشخص نمود که بایک خط خالی خاتمه می یابد، البته مشروط بر آنکه گزینه Read هم مشخص می شود. واژه های کلیدی موجود در این بخش ورودی از همان قوانین کلی ورودی گوسین پیروی می کند. با انتخاب کف چاه به عنوان نقطه صفر، سهم تابع تقسیم ارتعاش عبارت خواهد بود از:

$$q_v = \prod_k \frac{e^{-\theta_{v,k}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}}$$

و با انتخاب اولین سطح انرژی به عنوان صفر انرژی ($v=0$) تابع تقسیم ارتعاشی برابر است با:

$$q_v = \pi_k \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}}$$

برنامه گوسین کف چاه را به عنوان صفر انرژی در نظر می گیرد. نهایتاً تنها اختلاف میان دو مرجع، فاکتوری اضافی $\theta_{v,k}/2$ است که انرژی ارتعاشی نقطه صفر در معادله انرژی درونی E_v است. در عبارتهای ظرفیت گرمایی و آنتروپی، این فاکتور به صورت دیفرانسیل نسبت به دما ظاهر خواهد شد.

گوسین چاه پتانسیل را به عنوان تراز حالت پایه در نظر می گیرد، این در حالی است که می دانیم هیچ مولکولی در قعر چاه پتانسیل قرار نمی گیرد و به اندازه $h\nu/2$ انرژی دارد پس از فرمول (hf+zpe) استفاده می کنیم. همچنین تمامی مقادیر به دست آمده از گوسین بر حسب هارتری بوده که برای تبدیل آن به کیلو ژول در عدد ۲۶۲۵/۵ ضرب می شود.

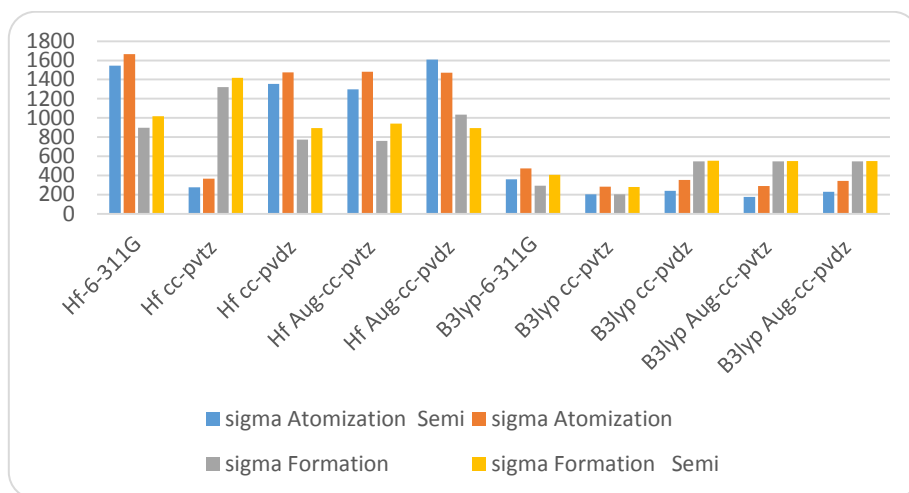
مقایسه روش Hf و B3LYP

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

جدول مقادیر سیگمای آنتالپی استاندارد تشکیل Atomization و Formation باروشهای Hf و B3LYP با مجموعه های پایه مختلف

sigma	Atomization Semi	Atomization	Formation	Formation Semi
Hf-6-311G	1546.5	1666	896.8	1016
Hf cc-pvtz	276.8	367.3	1319.8	1418.7
Hf cc-pvdz	1353.8	1474	775.1	894.2
Hf Aug-cc-pvtz	1298.9	1480.1	759.7	939.7
Hf Aug-cc-pvdz	1608.9	1470.5	1033.4	894.5
B3lyp-6-311G	359.6	474.4	294	406.3
B3lyp cc-pvtz	204.3	282.7	203.5	280.2
B3lyp cc-pvdz	239.3	354.6	546.1	554.8
B3lyp Aug-cc-pvtz	175.4	288.6	547.8	551.7
B3lyp Aug-cc-pvdz	229.4	343.4	546.4	551.8

نمودار سیگما آنتالپی استاندارد تشکیل Atomization و Formation باروشهای Hf و B3LYP با مجموعه های پایه مختلف



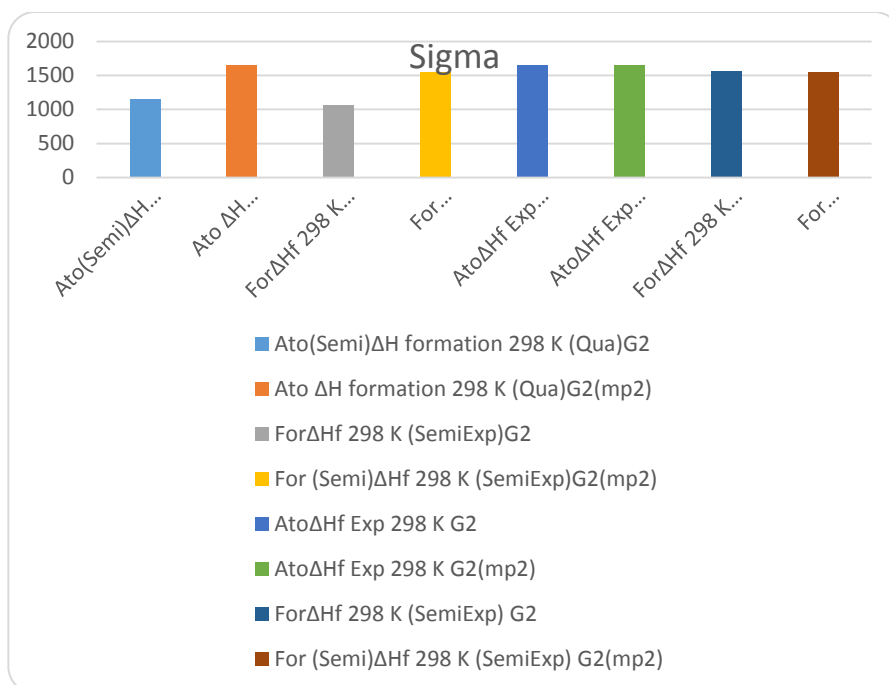
مقایسه آنتالپی استاندارد تشکیل روش G2 و G2(mp2)

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول و نمودار نتیجه می شود که در این دو روش - روش G2 بامتد (formation) کمترین خطا را داده و نسبت به روشهای دیگر از دقت بالاتری برخوردار است و بیشترین خطا مربوط به روش G2 بامتد (atomization) می باشد.

جدول مقادیر سیگما آنتالپی استاندارد تشکیل Atomization و Formation باروشهای G2 و G2(mp2)

G2 و G2(mp2)	Sigma
Ato(Semi)ΔH formation 298 K (Qua)G2	1159.5
Ato ΔH formation 298 K (Qua)G2(mp2)	1643.8
ForΔHf 298 K (SemiExp)G2	1068.2
For (Semi)ΔHf 298 K (SemiExp)G2(mp2)	1551.1
AtoΔHf Exp 298 K G2	1652.6
AtoΔHf Exp 298 K G2(mp2)	1643.8
ForΔHf 298 K (SemiExp) G2	1559.9
For (Semi)ΔHf 298 K (SemiExp) G2(mp2)	1551.1

نمودار سیگما آنتالپی استاندارد تشکیل باروشهای G2 و G2(mp2)



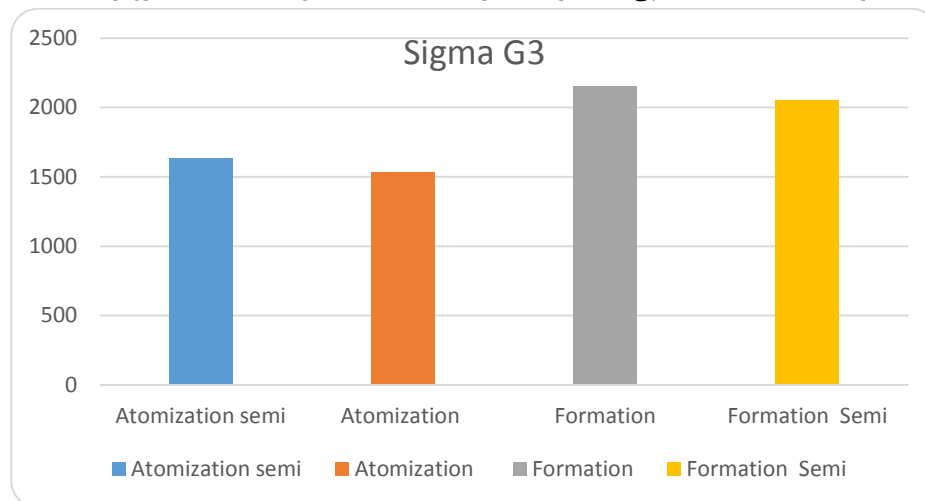
مقایسه آنتالپی استاندارد تشکیل روش G3

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول و نمودار نتیجه می شود که در این روش G3 بامتد (atomization) کمترین خطا را داده و نسبت به روشهای دیگر از دقت بالاتری برخوردار است. و بیشترین خطا مربوط به روش G3 بامتد (formation) می باشد.

جدول مقادیر سیگما آنتالپی استاندارد تشکیل Atomization و Formation باروش G3

	G3	G3	G3	G3
	Atomization semi	Atomization	Formation	Formation Semi
Sigma	1630.4	1529.4	2151	2048.7

نمودار (۳-۴): سیگما آنتالپی استاندارد تشکیل Atomization و Formation باروش G3



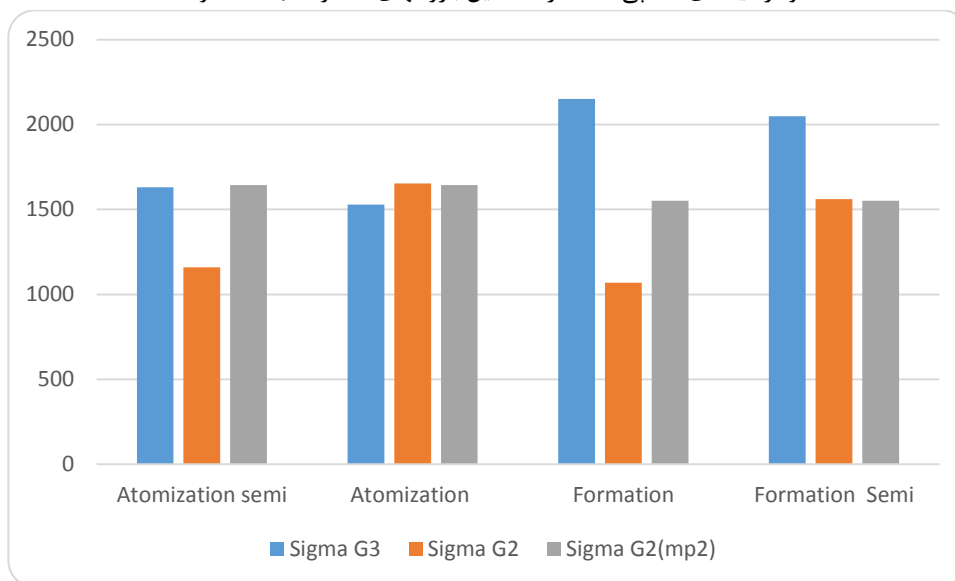
مقایسه آنتالپی استاندارد تشکیل روش G2 و G2(mp2) و G3

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول و نمودار نتیجه می شود که در این روشها - روش G2 بامتد (formation) کمترین خطا را داده و نسبت به روشهای دیگر از دقت بالاتری برخوردار است. و بیشترین خطا مربوط به روش G3 بامتد (formation) می باشد.

جدول مقادیر سیگمای آنتالپی استاندارد تشکیل باروشهای G3 و G2 و G2(mp2)

	Sigma	Sigma	Sigma
	G3	G2	G2(mp2)
Atomization semi	1630.4	1159.5	1643.8
Atomization	1529.4	1652.6	1643.8
Formation	2151	1068.2	1551.1
Formation Semi	2048.7	1559.9	1551.1

نمودار سیگمای آنتالپی استاندارد تشکیل باروشهای G2 و G2(mp2) و G3



نتیجه گیری

بطور کلی در این کار برای محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل نتایج زیر حاصل گردیده است.

(۱) روش B3LYP نسبت به روش HF خطای کمتری داشته و نتایج دقیق تر را نشان داده است.

(۲) برای محاسبه آنتالپی استاندارد در هر دو روش B3LYP و HF مجموعه پایه های یکسان استفاده شده است، که بطور

میانگین مجموعه پایه cc-pvtz خطای کمتری را در مقایسه با دیگر مجموعه پایه ها نشان می دهد.

(3) محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل به روش B3LYP /cc-pVTZ و G2 با متد formation و G3 با متد atomization و G2(mp2) به روش formation کمترین خطا را داشته است.

منابع و مراجع

- ۱- اسلامپور، غ. و جلیلی، س. (مترجم)، (۱۳۸۹)، شیمی کوانتوم قسمت دوم: ساختار الکترونی مولکول و شیمی محاسباتی، نویسنده ایران، ن. لوا، چاپ اول، انتشارات علمی وفنی.
- ۲- پارسافر، غ. (۱۳۸۶)، ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان.
- ۳- پارسافر، غ. نجفی، ب. (مترجم)، (۱۳۸۸)، شیمی فیزیک، جلد اول: ترمودینامیک، نویسنده پی دلیو.
- ۴- اتکینز، جولودی، چاپ اول، انتشارات علمی وفنی.
- ۵- منجمی، م. (مترجم)، (۱۳۸۳)، مرجع کاربران گوسین ۹۸، نویسنده آیلین فریش و مایکل جی، چاپ اول، انتشارات ترجمان خرد.
- 6- R. J. Berry, D. R. F. Burgess, Jr. M. R. Nyden, M. R. Zachariah, C. F. Melius, M. Schwartz, 1996, *J. Phys. Chem.* 100, 7405-7410
- 7- Allendorf, M. D.; Melius, 1997, C. F. *J Phys Chem A*, 101, 2670.
- 8- David R. Lide, ed., 2005, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 9- Gousheng Liu, Jianguo Yu, , 2005, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 717, 15-19.
- 10- 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.
- 11- PATRICIA R. P. BARRETO, ALESSANDRA F. A. VILELA, RICARDO GARGANO, , 2005, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 103, 659-684.
- 12- *Statistical Mechanics and Thermodynamics of Matter*, Joachim E. Lay, HHarper & Row, Publishers, New York.