

سلامت و رفاه

۱۰۴۰۱۲

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

گروه شیمی

تاثیر استخلاف بر روی ساختار الکترونی حلقه‌های

چهارعضوی عناصر گروه IV

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

زهرة درودی

استاد راهنما

دکتر فریبا نظری

استاد مشاور

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

خرداد ۱۳۸۶

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۳

۱۰۴۰۱۲



جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

شماره:
تاریخ:

دانشگاه پیام نور

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی	
بخش نشریات	
شماره ثبت	۵۵
شماره دفتر	۱۸۶
شماره رکورد	۸۶/۶۱

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: تأثیر استخلاف بر روی ساختار الکترونی حلقه های ۴ عضوی عناصر گروه IV که توسط خانم زهره درودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۶/۳/۲۹ نمره: ۱۹۱۷ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

۱۳۸۷/۱۵/۱۳
اعضاء

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
دکتر فریبا نظری	استاد راهنما	استادیار	
دکتر رضا بهجت منش اردکانی	استاد مشاور	استادیار	
دکتر محمدرضا نوربالا	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محسن افتاده	نماینده گروه آموزشی	استادیار	



بسمه تعالی


صور تجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: تأثیر استخلاف بر روی ساختار الکترونی حلقه های ۴ عضوی عناصر گروه IV که توسط خانم زهره درودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۶/۳/۲۹ نمره: ۱۹/۷ درجه ارزشیابی: عالی

۳۸۷ / ۴ / ۱۳

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
دکتر فریبا نظری	استاد راهنما	استادیار	
دکتر رضا بهجت منش اردکانی	استاد مشاور	استادیار	
دکتر محمدرضا نوربالا	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محسن افتاده	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

من نمی‌دانم ممکن است در نظر جهانیان چگونه به نظر برسم،
اما به نظر خودم شبیه پسر بچه‌ای در حال بازی در ساحل دریا
بوده‌ام و در حال تفریح، ریگ نرمتر و یا صدف زیباتری که
متفاوت از بقیه باشد، پیدا کرده‌ام، حال آنکه اقیانوس عظیمی
از حقیقت ناشناخته پیش روی من گسترده است.

نیوتن (۱۷۲۶-۱۶۴۲)

به نام خداوند حکیم که جز نام زیبایش طرحی بر رواق کلبه‌ی دلم نقش ندارد و همواره خودم را زیر باران الطاف حکیمانه‌اش احساس کرده‌ام. خداوندی که جهان هستی را با هزاران رمز و راز آفرید و به ما نیز لذت درک این شگفتی‌ها را عطا فرمود.

ما به آن مقصد عالی نتوانیم رسید هم مگر پیش نهد لطف شما گامی چند

از سرکار خانم دکتر فریبا نظری که در مدت انجام این تحقیق از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره‌مند بوده‌ام تشکر و قدردانی می‌نمایم. پشتکار و نوع جهان‌بینی ایشان همیشه الگوی من خواهد بود.

متشکرم از جناب آقای دکتر بهجت منش اردکانی که با وجود مشغله‌های فراوان مشاور انجام این پایان‌نامه بوده‌اند و به همراه جناب آقای دکتر نوربالا زحمت تصحیح آنرا بر عهده داشتند. از دانشگاه پیام‌نور مرکز اردکان به ویژه جناب آقای بهجتی، همچنین از مرکز تحصیلات تکمیلی زنجان به ویژه جناب آقای دکتر عبدالهی برای کلیه‌ی هماهنگی‌های به موقع و موثری که انجام دادند، تشکر می‌نمایم.

از زحمات بی‌دریغ پدر و مادر عزیزم سپاسگزارم و دعای خیر ایشان را بزرگترین حامی و پشتیبان خود می‌دانم، همچنین از جناب آقای بذرافشان، همسر بزرگووارم کمال تشکر را دارم چرا که عبور از فراز و نشیب انجام این تحقیق، مدیون گذشت و بزرگواری‌های ایشان بوده است.

از سرکار خانم دکتر مهتاب غریبی که همچون سنگ صبوری دانا و راه‌گشا مرا همراهی نمودند، و نیز از تمامی دوستانی که مهربانی و صمیمیتشان را دریغ نکردند، تشکر می‌نمایم و برای ایشان آرزوی موفقیت و سعادت دارم.

نام خانوادگی دانشجو: درودی نام: زهره

عنوان پایان نامه: تاثیر استخلاف بر روی ساختار الکترونی عناصر گروه IV

استاد راهنما: دکتر فریبا نظری

استاد مشاور: دکتر رضا بهجت منش اردکانی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک

دانشگاه: پیام نور دانشکده: علوم تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۶/۳/۲۹ تعداد صفحه: ۱۵۸

کلید واژه‌ها: اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO)، اتم در مولکول (AIM)، آروماتیسیته، جابجایی شیمیایی مربوط به هسته (NICS)، حلقه‌های چهار عضوی، برهمکنش موثر غیرپیوندی، برهمکنش درون مولکولی، الکترون دوستی، قطبش پذیری، فوق قطبش پذیری.

چکیده:

با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی گونه‌های حلقوی M_4X_4 در حالت‌های خنثی، آنیونی و کاتیونی مطالعه شده‌اند. در این فرمول عمومی M نشان دهنده‌ی عناصر کربن، سیلیسیم و ژرمانیم و X استخلاف‌های H, F, Cl, OH, MgH, BH₂, NH₂ و Li است. همچنین $C_2Si_2H_4$ ، $C_2Ge_2H_4$ و $Si_2Ge_2H_4$ به عنوان ترکیباتی که حلقه‌های مخلوط از عناصر گروه چهارم دارند، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این گونه‌ها در سطح B3LYP/6-311++G* بهینه شده‌اند و از تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های طبیعی پیوندی (NBO) برای تعیین مرتبه‌ی پیوندها، الکترون‌های آزاد روی هر اتم و برهمکنش‌های موثر غیر پیوندی استفاده شده‌است.

برای بررسی ماهیت پیوندها و برهمکنش‌های بین مولکولی از محاسبات اتم در مولکول (AIM) استفاده شده است و نیز مقادیر NICS (جابجایی شیمیایی وابسته به حلقه) برای مطالعه‌ی اثر جایگزینی روی خاصیت آروماتیسیته برای حلقه‌های چهار عضوی عناصر گروه IV (C, Si و Ge) محاسبه شده است. همچنین ما پتانسیل شیمیایی، سختی شیمیایی، قطبش‌پذیری و فوق قطبش‌پذیری و الکترون دوستی را برای تمام گونه‌های خنثی، آنیونی و کاتیونی ترکیبات M_4X_4 و حلقه‌های مخلوط گزارش کرده‌ایم.

این مطالعات نشان می‌دهد پیوندهای Ge-Ge و Si-Si ضعیفتر از پیوندهای C-C هستند، هرچند خوشه‌های Ge_4 و Si_4 با برهمکنش‌های بین‌مولکولی و برهمکنش‌های موثر غیرپیوندی پایدار می‌شوند. در بیشتر گونه‌ها، انتقال بار موجب کاهش مرتبه‌ی پیوند و افزایش الکترون‌های آزاد می‌شود. بررسی‌های مبتنی بر NICS نشان می‌دهد $Ge_4(MgH)_4$ بیشترین خاصیت آروماتیسیته را بین تمام گونه‌های مورد مطالعه دارد. همچنین $Ge_4(MgH)_4$ تنها ترکیبی است که در حالت‌های خنثی، آنیونی و کاتیونی ساختار AIM آن خوشه‌ای است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه‌ی عمومی
۲	۱-۱ مقدمه‌ای بر ساختار اتم و شیمی کوانتومی
۶	۲-۱ هدف از انجام این تحقیق
۸	فصل دوم : معرفی روش‌های محاسباتی و پارامترهای محاسبه شده
۹	۱-۲ مقدمه
۹	۲-۲ روش میدان خودسازگار هارتری
۱۱	۳-۲ روش میدان خودسازگار هاتری- فاک
۱۲	۴-۲ نظریه‌ی تابعیت چگالی
۱۲	۱-۴-۲ نظریه‌ی هوهنبرگ- کوهن
۱۴	۲-۴-۲ روش کوهن - شام
۱۷	۳-۴-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۱۸	۴-۴-۲ روش X_α
۱۹	۵-۴-۲ تقریب چگالی - اسپین موضعی (LSDA)
۲۰	۶-۴-۲ تابعیت‌های گرادیان اصلاح شده
۲۱	۷-۴-۲ تابعیت‌های هیبریدی
۲۴	۵-۲ تجزیه و تحلیل اتم در مولکول (AIM)
۲۷	۶-۲ تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های طبیعی پیوندی (NBO)
۲۹	۷-۲ قطبش‌پذیری و فوق قطبش‌پذیری
۳۰	۸-۲ خاصیت آروماتیسیته

۳۱.....	۹-۲ مجموعه‌ی پایه
۳۳.....	۱۰-۲ پتانسیل شیمیایی، سختی شیمیایی و الکترون دوستی
۳۴.....	فصل سوم : تاریخچه
۳۵.....	۱-۳ سیکلوتادیان ، مشتقات و کمپلکس‌های فلزی آن
۳۹.....	۲-۳ گونه‌های سنگین تر از سیکلوتادیان
۴۴.....	فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری
۴۵.....	۱-۴ مقدمه
۴۶.....	۲-۴ حلقه‌های ساده
۴۶.....	۱-۲-۴ بررسی ساختار الکترونی ترکیبات ختشی
۷۲.....	۲-۲-۴ بررسی ساختار الکترونی ترکیبات یونی
۷۳.....	۱-۲-۲-۴ بررسی ساختار الکترونی گونه‌های یونی گروه a
۹۱.....	۲-۲-۲-۴ بررسی ساختار الکترونی گونه‌های یونی گروه b
۱۱۰.....	۳-۲-۲-۴ بررسی ساختار الکترونی گونه‌های یونی گروه c
۱۳۳.....	۳-۴ حلقه‌های مخلوط
۱۴۵.....	۴-۴ نتیجه گیری
۱۴۵.....	۱-۴-۴ حلقه‌های ساده
۱۴۵.....	۱-۱-۴-۴ بررسی ماهیت پیوندها
۱۴۷.....	۲-۱-۴-۴ پیوند درون مولکولی
۱۴۸.....	۳-۱-۴-۴ روند تغییرات انرژی HF
۱۴۸.....	۴-۱-۴-۴ تغییرات خاصیت الکترون دوستی
۱۵۱.....	۵-۱-۴-۴ تغییرات قطبش پذیری
۱۵۱.....	۶-۱-۴-۴ بررسی خاصیت آروماتیسیته
۱۵۴.....	۷-۱-۴-۴ بررسی ساختار الکترونی
۱۵۴.....	۲-۴-۴ حلقه‌های مخلوط
۱۵۴.....	۱-۲-۴-۴ چگالی بار و ماهیت پیوندها

١٥٥.....	٢-٢-٤-٤ خاصيت آروماتيسيته
١٥٥	٣-٢-٤-٤ ساختار الكتروني
١٥٧	منابع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۳	جدول (۱-۲) لیستی از تابعیت‌های مختلف روش تابعیت دانسیته (DFT).....
۲۵	جدول (۲-۲) انواع نقاط بحرانی.....
۵۷	جدول (۱-۴) اطلاعات مربوط به انرژی، خواص نوری غیرخطی و الکترون‌دوستی برای ترکیبات M_4X_4 ...
۵۸	جدول (۲-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات C_4X_4
۶۰	جدول (۳-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات Si_4X_4
۶۲	جدول (۴-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات Ge_4X_4
۶۵	جدول (۵-۴) داده‌های NICS در گروه ترکیبات M_4X_4
	جدول (۶-۴) اطلاعات مربوط به انرژی، خواص نوری غیرخطی و الکترون‌دوستی برای گونه‌های
۸۰	یونی C_4X_4
۸۱	جدول (۷-۴) خصوصیات پیوندی برای گروه ترکیبات $[C_4X_4]^-$
۸۴	جدول (۸-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات $[C_4X_4]^+$
۸۶	جدول (۹-۴) داده‌های NICS در گونه‌های یونی گروه ترکیبات C_4X_4
	جدول (۱۰-۴) اطلاعات مربوط به انرژی، خواص نوری غیرخطی و الکترون‌دوستی برای گونه‌های
۹۸	یونی Si_4X_4
۹۹	جدول (۱۱-۴) خصوصیات پیوندی برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^-$
۱۰۱	جدول (۱۲-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^+$
۱۰۳	جدول (۱۳-۴) داده‌های NICS در گونه‌های یونی گروه ترکیبات Si_4X_4
	جدول (۱۴-۴) اطلاعات مربوط به انرژی، خواص نوری غیرخطی و الکترون‌دوستی برای گونه‌های
۱۱۷	یونی Ge_4X_4
۱۱۸	جدول (۱۵-۴) خصوصیات پیوندی برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^+$
۱۲۱	جدول (۱۶-۴) خصوصیات پیوندی در گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^-$
۱۲۴	جدول (۱۷-۴) داده‌های NICS در گونه‌های یونی گروه ترکیبات Ge_4X_4
	جدول (۱۸-۴) اطلاعات مربوط به انرژی، خواص نوری غیرخطی و الکترون‌دوستی برای گونه‌های
۱۳۸	خنثی ویونی ترکیبات $M_2M_2H_4$

- جدول (۴-۱۹) خصوصیات پیوندی در گونه‌های ختشی و یونی ترکیبات $M_2M_2H_4$ ۱۳۹
- جدول (۴-۲۰) داده‌های NICS در گونه‌های ختشی و یونی گروه ترکیبات $M_2M_2H_4$ ۱۴۱
- جدول (۴-۲۱) ترکیباتی که پیوندهای درون مولکولی دارند ۱۴۷
- جدول (۴-۲۲) نوع و بار حلقه مربوط به گونه‌ای که بیشترین خاصیت آروماتیسیته را برای هر استخلاف ایجاد می‌کند ۱۵۳

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳۸.....	شکل (۱-۳) ساختار بهینه برای a: کمپلکس LiC_4H_4 b: C_4H_4^- لوزوی c: C_4H_4^- مستطیلی
۳۸.....	شکل (۲-۳) موقعیت اوربیتال مولکولی برای a: LiC_4H_4 b: LiC_6H_6
۳۹.....	شکل (۳-۳) ساختار بهینه برای a: Si_4^{2+} b: Si_4 c و d: Si_4^{2-}
۴۰.....	شکل (۴-۳) زاویه‌ی دووجهی 13DSCB
۱۲۳.....	شکل (۱-۴) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات C_4X_4
۱۲۴.....	شکل (۲-۴) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات Si_4X_4
۱۲۵.....	شکل (۳-۴) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات Ge_4X_4
۱۲۶.....	شکل (۴-۴) اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات C_4X_4
۱۲۷.....	شکل (۵-۴) اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات Si_4X_4
۱۲۸.....	شکل (۶-۴) اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات Ge_4X_4
۱۲۹.....	شکل (۷-۴) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات C_4X_4
۱۳۰.....	شکل (۸-۴) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات Si_4X_4
۱۳۱.....	شکل (۹-۴) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات Ge_4X_4
۱۳۲.....	شکل (۱۰-۴) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[\text{C}_4\text{X}_4]^-$
۱۳۳.....	شکل (۱۱-۴) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[\text{C}_4\text{X}_4]^+$
۱۳۴.....	شکل (۱۲-۴) اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[\text{C}_4\text{X}_4]^-$
۱۳۵.....	شکل (۱۳-۴) اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[\text{C}_4\text{X}_4]^+$
۱۳۶.....	شکل (۱۴-۴) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[\text{C}_4\text{X}_4]^-$

- شکل (۴-۱۵) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[C_4X_4]^+$ ۱۳۷
- شکل (۴-۱۶) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^-$ ۱۳۸
- شکل (۴-۱۷) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^+$ ۱۳۹
- شکل (۴-۱۸) شکل اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^-$ ۱۴۰
- شکل (۴-۱۹) شکل اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^+$ ۱۴۱
- شکل (۴-۲۰) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^-$ ۱۴۲
- شکل (۴-۲۱) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[Si_4X_4]^+$ ۱۴۳
- شکل (۴-۲۲) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^-$ ۱۴۴
- شکل (۴-۲۳) ساختارهای بهینه برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^+$ ۱۴۵
- شکل (۴-۲۴) شکل اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^-$ ۱۴۶
- شکل (۴-۲۵) شکل اوربیتال‌های HOMO برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^+$ ۱۴۷
- شکل (۴-۲۶) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^-$ ۱۴۸
- شکل (۴-۲۷) ساختارهای AIM برای گروه ترکیبات $[Ge_4X_4]^+$ ۱۴۹
- شکل (۴-۲۸) ساختارهای بهینه برای گونه‌های خنثی و یونی ترکیبات $M_2M_2H_4$ ۱۵۰
- شکل (۴-۲۹) اوربیتال‌های HOMO برای گونه‌های خنثی و یونی ترکیبات $M_2M_2H_4$ ۱۵۱
- شکل (۴-۳۰) ساختارهای AIM برای گونه‌های خنثی و یونی ترکیبات $M_2M_2H_4$ ۱۵۲

فصل اول

مقدمه‌ی عمومی

۱-۱ مقدمه‌ای بر ساختار اتم و شیمی کوانتومی

برای ذهن جستجوگر همواره جالب بوده است که بدانند جهان هستی از چه خمیر مایه‌ای ساخته شده است و چه قوانینی در رفتار بین ذرات آن حاکم است. از اینرو می‌توان گفت تلاش بشر برای مطالعه‌ی ساختار ماده قدمتی تاریخی دارد.

تالس فیلسوف یونانی دو هزار و پانصد سال پیش آب را عنصر اصلی سازنده‌ی جهان هستی می‌دانست. بعد از آن ارسطو سه عنصر هوا، خاک و آتش را به عنصرهای پیشنهادی تالس افزود و این دیدگاه تا دوهزار سال بعد نیز مورد پذیرش بود.

در آن زمان نظریه‌ی دالتون با همه‌ی اشتباهاتش گامی رو به جلو برای شناسایی ساختار ماده به حساب می‌آمد. این نظریه اتم‌ها را ذرات تجزیه‌ناپذیر سازنده‌ی ماده معرفی می‌کرد. اما آزمایش‌های تامسون فیزیکدان انگلیسی که جزو پیشگامان مطالعه‌ی ساختار اتم بوده است، نشان داد تمام اتم‌ها دارای ذراتی با بار منفی به نام الکترون هستند. پس از کشف الکترون (نخستین ذره‌ی زیر اتمی) تامسون بی‌درنگ ساختاری برای اتم پیشنهاد کرد که در آن الکترون‌ها با بار منفی در فضای ابر گونه‌ای با بار مثبت پراکنده شده‌اند. مطابق این نظریه جرم اتم از وجود تعداد زیادی الکترون در آن ناشی می‌شود.

در سال ۱۹۰۹ رادرفورد و همکارانش پرتوی از ذرات آلفا (که از واپاشی پرتوزایی طبیعی حاصل می‌شود) را به طور مکرر از یک ورقه‌ی فلزی نازک عبور دادند و انحراف ذرات آلفا پس از برخورد آنها به یک صفحه‌ی فلورسانس بررسی کردند. بیشتر ذرات آلفا پس از عبور از ورقه، منحرف نمی‌شدند اما تعداد کمی از آنها به طور شگفت‌انگیزی متحمل انحراف بزرگی می‌شدند و برخی نیز به عقب بر می‌گشتند. رادرفورد از این آزمایش نتیجه گرفت تنها در صورتی که بار مثبت در هسته‌ی ریز و سنگینی متمرکز باشد، چنین انحراف‌های بزرگی رخ می‌دهد. از اینرو رادرفورد مدل هسته‌دار را مطرح کرد و یک هسته‌ی کوچک متشکل از نوترون‌ها و پروتون‌ها برای اتم در نظر گرفت.

اما مدل اتمی پیشنهادی رادرفورد اشکالات اساسی دارد. یک ذره‌ی شتابدار مطابق با نظریه‌ی الکترومغناطیسی کلاسیکی، انرژی خود را به شکل امواج الکترومغناطیسی (نور) تابش می‌کند. الکترونی که با

سرعت ثابت حول هسته می‌چرخد شتاب دارد، زیرا راستای بردار سرعت آن به طور پیوسته تغییر می‌کند. بنابراین مطابق مدل رادرفورد الکترون‌ها باید به طور پیوسته انرژی خود را به صورت تابش از دست بدهند و با حرکتی مارپیچی به سوی هسته حرکت کنند. از اینرو اتم رادرفورد ناپایدار است و متلاشی می‌شود [۱].

از اشکالات دیگر این مدل اتمی ناتوانی آن در توجیه طیف نشری اتم هیدروژن است. تلاش دانشمندان برای برقراری ارتباط معنی‌دار میان الگوی ثابت طیف نشری و ساختار اتمها منجر به مطرح شدن مدل اتمی جدیدی شد. در سال ۱۹۱۳ بور دانشمند دانمارکی مفهوم کوانتشن انرژی درباره‌ی اتم هیدروژن را مطرح کرد. بور فرض کرد که انرژی الکترون در اتم هیدروژن کوانتیده است و الکترون تنها مقید به حرکت روی مسیرهای دایره‌ای مجاز (مدارها) است که ترازهای انرژی نامیده می‌شود. انرژی این ترازها با فاصله‌ی آنها از هسته نسبت مستقیم دارد. هنگامی که یک الکترون از یک مدار بور به مدار دیگری جهش می‌کند، فوتون نوری جذب یا نشر می‌کند که فرکانس ν آن از رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند. در این رابطه ΔE اختلاف انرژی ترازهایی است که الکترون بین آنها جابجا شده است.

$$\Delta E = h\nu \quad (1-1)$$

کوانتومی بودن از جمله مهمترین ویژگی ذرات زیر اتمی است و بور با کوانتومی در نظر گرفتن مبادله‌ی انرژی هنگام جابجایی بین ترازها، توانست با موفقیت طیف نشری خطی هیدروژن را تفسیر کند. اما علی‌رغم این موفقیت بزرگ او نتوانست طیف نشری خطی اتم عنصرهای دیگر را با مدل پیشنهادی خود توجیه نماید. در سال ۱۹۲۳ لوئی دوبروی فیزیکدان فرانسوی مفهوم دوگانگی موج - ذره را مطرح کرد و به الکترون که ذره‌ای بودن آن قبلاً به اثبات رسیده بود، طول موجی نسبت داد که با جرم و سرعت آن رابطه‌ی عکس دارد. شواهد گوناگونی وجود دارد که درستی دیدگاه دوبروی را ثابت می‌کند. اما به راستی چگونه یک الکترون می‌تواند هم به صورت یک ذره و هم به صورت یک موج رفتار کند؟

امروزه مدل‌های اتمی تامسون، رادرفورد و حتی مدل پیشنهادی دوبروی را پشت سر گذاشته‌ایم و برای توصیف ذرات میکروسکوپی مانند الکترون به جای دیدگاه کلاسیکی در مورد رفتار موج و ذره، از شکل جدیدی از مکانیک به نام مکانیک کوانتومی استفاده می‌کنیم.

مکانیک کوانتومی، پل ارتباطی بین شیمی محاسباتی و شیمی محض است و خواص مولکولی را به حرکت و برهمکنش‌های الکترون‌ها و هسته مرتبط می‌کند و شیمی کوانتومی دانش کاربرد مکانیک کوانتومی در مسائل مربوط به شیمی است.

به نظر می‌رسد توصیف دقیق از رفتار الکترون با استفاده از مفهوم موجی یا ذره‌ای در فیزیک کلاسیکی غیر ممکن است. در مکانیک کلاسیکی اجسام از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر می‌روند و مکان و سرعت هر ذره در هر لحظه از زمان مشخص می‌شود، اما در مکانیک کوانتومی نمی‌توان دقیقتر از حد خاصی درباره‌ی ذره‌ی کوانتومی اظهار نظر کرد و ذرات در تمام نقاط مورد بررسی وجود دارند. مکانیک کوانتومی توزیع الکترون را مانند یک موج در ناحیه‌ی بزرگی از فضا در نظر نمی‌گیرد، بلکه بر مبنای این دیدگاه الگوهای احتمالی که برای توصیف حرکت الکترون به کار می‌رود، مانند امواج رفتار کرده و از یک معادله‌ی موجی پیروی می‌کنند.

برای یافتن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از حالت فعلی، نیازمند معادله‌ای هستیم که اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط شرودینگر فیزیکدان اتریشی ارائه گردید. این معادله به صورت زیر پذیرفته شده است:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (۲-۱)$$

در این معادله m جرم ذره و $V(x,t)$ تابع انرژی پتانسیل سیستم است. Ψ تابع موج یا تابع حالت است و به مختصات کارتزین و اسپین ذرات بستگی دارد. فرم دیفرانسیلی مقدار ویژه‌ای این معادله به صورت زیر است.

$$H\Psi = E\Psi \quad (۳-۱)$$

H هامیلتونی و E انرژی سیستم است. خط مشی کلی شیمی کوانتومی در نظر گرفتن گونه‌های شیمیایی به عنوان مجموعه‌ای از هسته‌های مثبت و الکترون‌های منفی است که تحت تاثیر پتانسیل‌های کولنی حرکت می‌کنند و با توجه به این اصول اولیه سعی در حل معادله‌ی شرودینگر دارد. با حل معادله‌ی شرودینگر تمام خواص مولکولی قابل محاسبه است، اما حل این معادله بسیار دشوار است و نیاز به تقریب‌هایی دارد تا مسئله را ساده کند.

هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بر این اساس ماکس بورن و روبرت اپنهایمر نشان دادند حرکت‌های الکترونی و هسته‌ای را می‌توان به شکل جداگانه‌ای بررسی نمود. عملگر هامیلتونی مطابق رابطه‌ی (۴-۱) است:

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (۴-۱)$$

جمله‌های رابطه‌ی بالا به ترتیب عملگر انرژی جنبشی هسته، انرژی جنبشی الکترون‌ها، انرژی پتانسیل دافعه‌ی هسته‌ها، انرژی پتانسیل دافعه‌ی الکترون‌ها و جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته را شامل می‌شود. عملگر انرژی جنبشی هسته‌ای از این رابطه حذف می‌شود و با استفاده از هامیلتونی الکترونی معادله‌ی شرودینگر الکترونی برای به دست آوردن انرژی‌های الکترونی $E_e(Q_1, \dots, Q_N)$ به صورت تابعی از مختصات هسته‌ای مورد حل قرار می‌گیرد، آنگاه این انرژی الکترونی به صورت تابع انرژی پتانسیل در معادله‌ی شرودینگر هسته‌ای به کار می‌رود.

$$(\hat{K}_N + E_e)\Psi_N \equiv \hat{H}_N \Psi_N = E\Psi_N \quad (5-1)$$

هامیلتونی \hat{H}_N برای حرکت هسته‌ای برابر عملگر انرژی جنبشی هسته‌ای \hat{K}_N به اضافه‌ی تابع انرژی الکترونی E_e است. بنابراین E در معادله‌ی بالا هر دو انرژی الکترونی و هسته‌ای را شامل می‌شود و انرژی کل مولکول است. هسته‌ها نسبتاً کند حرکت می‌کنند، الکترون‌ها تقریباً به طور لحظه‌ای انرژی و تابع موج Ψ_e خود را تنظیم می‌کنند تا حرکت هسته‌ها را دنبال کنند.

با وجود تقریب بورن - اپنهایمر معادله‌ی شرودینگر تنها برای مولکول‌های کوچک حل شده است، و برای سیستم‌هایی با الکترون بیشتر نیاز به استفاده از تقریب‌های بیشتری دارد. تا حدود سال ۱۹۶۰ سطح تقریب‌ها طوری بود که محاسبات تنها منجر به اطلاعات کیفی می‌شد، اما با استفاده از کامپیوترها، محاسبات تابع موج مولکولی آنقدر دقیق شده است که می‌توان اطلاعات کمی قابل اعتمادی را در بسیاری از موارد به دست آورد.

امروزه با پیشرفت کامپیوترها محققین توانسته‌اند محاسبات کوانتومی را روی سیستم‌هایی که دارای صدها اتم هستند انجام دهند و با صحت شیمیایی بالایی، انرژی و ساختار بسیاری از مولکول‌ها را تعیین کنند به طوری که در سال ۱۹۹۸ جایزه‌ی نوبل شیمی به آقایان پوپل^۱ و کوهن^۲ به دلیل پیشرفتشان در محاسبات کوانتومی تعلق گرفت.

از جمله مهمترین و شاید بتوان گفت یکی از پرکاربردترین نرم افزارها در زمینه‌ی به کارگیری کامپیوترها در پژوهش شیمی، نرم افزار پر قدرت گوسین^۳ است. این نرم افزار مجموعه‌ای از برنامه‌های به هم پیوسته است که انواع محاسبات اوربیتال مولکولی، نیمه‌تجربی و محاسبات از اساس^۴ را انجام می‌دهد.

^۱ John Pople

^۲ Walter Kohn

^۳ Gaussian

^۴ Ab initio