

دانشگاه یزد
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی فیزیک

بررسی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه NO-NO

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا نوربالا

استاد مشاور:

دکتر منصور نمازیان

پژوهش و نگارش:

اسحق ایراندوست

شهریورماه ۱۳۹۲

چکیده

برای بررسی انرژی برهم کنش بین مولکولی سامانه NO-NO محاسبات با روش همبستگی B3LYP،UMP2 و QSISD(T) با استفاده از مجموعه‌های همبستگی سازگار دانینگ، cc-pVTZ و cc-pVDZ و همچنین تکمیل شده دو مجموعه، با افزایش توابع پخش aug-cc-pVDZ و aug-cc-pVTZ و مجموعه پایه 6-311+G و تکمیل شده مجموعه با افزایش توابع نفوذی *6-311+G انجام گرفته است. با هر یک از روش‌ها و مجموعه‌های پایه ذکر شده، چهار حالت مختلف و ۳۷ مقدار برای فاصله بین مونومرها با قدم‌های ۰/۲ انگستروم بین ۲/۸Å تا ۱۰Å اختیار شده است. تصحیح CP برای حذف خطای BSSE برای تمام محاسبات به کار برده شد، تنها منحنی‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از مجموعه‌های همبستگی سازگار دانینگ تکمیل شده، با افزایش توابع پخش aug-cc-pVDZ و aug-cc-pVTZ با روش‌های UMP2 و QCISD(T) در همه حالت‌ها شکل متداول پتانسیل برهم کنش، شامل بخش‌های دافعه‌ای و جاذبه‌ای را نشان می‌دهند که منجر به چاه پتانسیل می‌گردد. همچنین پارامترهای مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل، عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e و پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ همچنین قطر کره سخت محاسبه و نشان داده شد که به مجموعه پایه به کار برده شده حساس هستند. با تصحیح CP، مقادیر مربوط به D_e و $\Delta R_{1/2}$ به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کنند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تصحیح CP برای استخراج منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی برای این سامانه ضروری است. محاسبات نشان می‌دهد که افزودن توابع قطبیده به مجموعه‌های پایه همبستگی سازگار باعث افزایش عمق چاه پتانسیل در پتانسیل اصلاح‌شده و کاهش پهنای در نیمه‌راه عمق چاه در پتانسیل اصلاح‌شده و افزایش آن در پتانسیل اصلاح‌نشده در روش‌های B3LYP،UMP2 و QCISD(T) می‌شود.

با توجه به مقایسه خصوصیات مولکولی مانند گشتاور دوقطبی و طول پیوندی مونومر NO محاسبه شده با مجموعه‌های پایه و روش‌های مختلف ذکر شده و میزان نزدیکی این مقادیر به مقادیر تجربی و کمتر بودن خطای BSSE با استفاده از مجموعه پایه و روش QCISD/aug-cc-pVTZ به عنوان بهترین مجموعه پایه و روش انتخاب شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱) فصل اول
۳	۱-۱) مقدمه
۵	۲-۱) شیمی محاسباتی
۶	۱-۲-۱) تاریخچه‌ی شیمی محاسباتی
۷	۲-۲-۱) مفاهیم شیمی محاسباتی
۸	۳-۲-۱) طبقه‌بندی روش‌های محاسباتی
۹	۳-۱) روش‌های از اساس
۱۰	۱-۳-۱) روش هارتری-فاک
۱۱	۲-۳-۱) روش‌های ورای هارتری-فاک
۱۱	۱-۲-۳-۱) نظریه‌ی اختلال مولر-پلست
۱۳	۲-۲-۳-۱) روش برهم‌کنش پیکربندی
۱۴	۳-۲-۳-۱) روش خوشه‌ی جفت‌شده
۱۵	۴-۲-۳-۱) روش برهم‌کنش پیکربندی مربعی
۱۶	۵-۲-۳-۱) روش‌های شیمی کوانتومی ترکیبی
۱۶	۳-۳-۱) روش‌های تابعیت چگالی
۱۸	۴-۱) روش‌های نیمه‌تجربی
۱۹	۵-۱) روش‌های مکانیک مولکولی
۲۰	۶-۱) توابع پایه

- ۲۱ ۱-۶-۱) مجموعه‌های پایه‌ی کمینه
- ۲۲ ۲-۱-۶-۱) مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت- شکافته
- ۲۲ ۳-۱-۶-۱) مجموعه‌های پایه‌ی همبستگی- سازگار
- ۲۳ ۴-۱-۶-۱) مجموعه‌های پایه‌ی موج- صفحه
- ۲۳ ۲-۶-۱) خطای قطع مجموعه‌ی پایه
- ۲۴ ۳-۶-۱) خطای برهم‌نهی مجموعه‌ی پایه
- ۲۴ ۱-۳-۶-۱) تعیین BSSE با استفاده از روش بویز و برنادی
- ۲۵ ۷-۱) نرم‌افزارهای محاسبات از اساس
- ۲۵ ۸-۱) نیروهای بین‌مولکولی
- ۲۸ ۹-۱) انرژی بین‌مولکولی
- ۳۰ ۱۰-۱) منشاء نیروهای بین‌مولکولی
- ۳۱ ۱-۱۰-۱) سهم الکترواستاتیک
- ۳۲ ۲-۱۰-۱) سهم القایی
- ۳۲ ۳-۱۰-۱) سهم پراکندگی
- ۳۲ ۱۱-۱) برخی از انواع مدل‌های پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی
- ۳۳ ۱-۱۱-۱) پتانسیل کره‌ی سخت
- ۳۳ ۲-۱۱-۱) پتانسیل کره‌ی نرم
- ۳۴ ۳-۱۱-۱) پتانسیل چاه مربعی
- ۳۵ ۴-۱۱-۱) پتانسیل ساترلند
- ۳۶ ۵-۱۱-۱) پتانسیل لنارد- جونز

۳۷	۱-۱۲) سطح انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی
۳۸	۱-۱۳) نیتروژن اکسید و خواص آن
۳۸	۱-۱۳-۱) کاربردهای نیتروژن اکسید
۳۹	۱-۱۳-۲) نقش نیتروژن اکسید در بدن
۳۹	۱-۱۴) اهداف این تحقیق:
۴۱	۲) فصل دوم
۴۲	۲-۱) مقدمه
۴۳	۲-۲) مطالعه سامانه NO-NO
۴۶	۲-۳) پتانسیل های برهم کنش بین مولکولی اصلاح شده برای سامانه NO-NO
۶۵	۲-۳-۱) تاثیر حذف خطای BSSE بر پتانسیل برهم کنش NO-NO در روش UMP2
۶۵	۲-۳-۱-۱) قطر کره سخت NO-NO با روش UMP2
۶۶	۲-۳-۲) تاثیر حذف خطای BSSE بر پتانسیل برهم کنش NO-NO در روش B3LYP
۶۷	۲-۳-۳) تاثیر حذف خطای BSSE بر پتانسیل برهم کنش NO-NO در روش QCISD(T)
۶۸	۲-۴) بحث و نتیجه گیری
۶۹	۳) فصل سوم
۷۰	۳-۱) مقدمه
۷۰	۳-۲) محاسبه انرژی پتانسیل برهم کنش NO-NO با ثابت فرض کردن طول پیوند منومرها
		۳-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی های انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی سامانه NO-NO با مجموعه های مختلف به روش UMP2
۷۹	
		۳-۴) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی های انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی سامانه NO-NO با مجموعه های مختلف به روش B3LYP
۸۰	

- ۵-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سامانه NO-NO با مجموعه‌های مختلف به روش QCISD(T) ۸۱
- ۶-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم‌کنش NO-NO با مجموعه پایه cc-pVDZ به روش UMP2, B3LYP و QCISD(T) ۸۸
- ۷-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم‌کنش NO-NO با مجموعه پایه Aug-cc-pVDZ به روش UMP2, B3LYP و QCISD(T) ۸۸
- ۸-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم‌کنش NO-NO با مجموعه cc-pVTZ به روش UMP2, B3LYP و QCISD(T) ۸۹
- ۹-۳) مقایسه خصوصیات مربوط به منحنی‌های انرژی پتانسیل برهم‌کنش NO-NO با مجموعه Aug-cc-pVTZ به روش‌های UMP2, B3LYP و QCISD(T) ۹۰
- ۱۰-۳) مقایسه مجموعه پایه و روش‌های مختلف بر اساس گشتاور دوقطبی و طول پیوند مولکول NO ۹۱
- ۱۱-۳) بحث و نتیجه‌گیری ۹۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) برخی خواص فیزیکی و شیمیایی نیتروژن اکسید	۳۸
جدول (۱-۲) آرایه Z مربوط به هندسه سامانه NO-NO ارائه شده در شکل (۱-۲)	۴۵
جدول (۲-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش UMP2 و مجموعه پایه $6-311+G^*$	۴۷
جدول (۳-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش UMP2 و مجموعه پایه cc-pVDZ	۴۸
جدول (۴-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش UMP2 و مجموعه پایه aug-cc-pVDZ	۴۸
جدول (۵-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش UMP2 و مجموعه پایه cc-pVTZ	۴۹
جدول (۶-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش UMP2 و مجموعه پایه aug-cc-pVTZ	۴۹
جدول (۷-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر	

- اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش B3LYP و
 ۵۰ مجموعه پایه cc-pVDZ
- جدول (۸-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق
 $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش B3LYP و
 ۵۰ مجموعه پایه aug-cc-pVDZ
- جدول (۹-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق
 $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش B3LYP و
 ۵۱ مجموعه پایه cc-pVTZ
- جدول (۱۰-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه
 عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش B3LYP و مجموعه
 ۵۱ پایه aug-cc-pVTZ
- جدول (۱۱-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه
 عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش QCISD(T) و
 ۵۱ مجموعه پایه cc-pVDZ
- جدول (۱۲-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه
 عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش QCISD(T) و
 ۵۲ مجموعه پایه aug-cc-pVDZ
- جدول (۱-۳) آرایه Z مربوط به هندسه سامانه NO-NO با طول مونومرهای ثابت ۷۱
- جدول (۲-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق
 $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر
 اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با فرض کردن طول مونومرها ثابت و
 استفاده از روش UMP2 برای حالت T ۷۲

- جدول (۳-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با فرض کردن طول مونومرها ثابت و استفاده از روش B3LYP برای حالت T ۷۲
- جدول (۴-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با فرض کردن طول مونومرها ثابت و استفاده از روش QCISD(T) برای حالت T ۷۳
- جدول (۵-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از مجموعه پایه cc-pVDZ و چند روش مختلف در حالت T ۸۲
- جدول (۶-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از مجموعه پایه aug-cc-pVDZ و چند روش مختلف در حالت T ۸۲
- جدول (۷-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از مجموعه پایه cc-pVTZ و چند روش مختلف در حالت T ۸۳
- جدول (۸-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه‌راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس NO-NO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از مجموعه پایه aug-cc-pVTZ و چند روش مختلف در حالت T ۸۳
- جدول (۹-۳) مقادیر طول پیوند NO محاسبه شده توسط مجموعه‌های پایه و روش‌های مختلف ۹۱
- جدول (۱۰-۳) مقادیر گشتاور دوقطبی NO محاسبه شده توسط مجموعه‌های پایه و روش‌های مختلف ۹۱

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳۰	شکل (۱-۱) شکل کلی انرژی پتانسیل جفت مولکولی و نیروهای بین‌مولکولی
۳۳	شکل (۲-۱) پتانسیل کره‌ی سخت
۳۵	شکل (۳-۱) پتانسیل کره‌ی نرم
۳۵	شکل (۴-۱) پتانسیل چاه مربعی
۳۷	شکل (۵-۱) پتانسیل ساترلند
۳۷	شکل (۶-۱) پتانسیل لنارد- جونز
	شکل (۱-۲) نمایش هندسه عمومی سامانه NO-NO مطالعه شده در این تحقیق. $N(1)-O(2)$ و $N(3)-O(4)$ دو مونومر ۱ و ۲ می‌باشند. r_d طول پیوندی مونومر NO در دایمر NO-NO و R فاصله بین مراکز ثقل دو مونومر که بر روی محور Z قرار گرفته‌اند می‌باشند. θ_1 و θ_2 به ترتیب زوایای بین محورهای پیوندی مونومرهای ۱ و ۲ با محور Z هستند. ϕ زاویه دو وجهی بین محورهای پیوندی مونومرهای ۱ و ۲ با محور Z می‌باشد.
۴۳	
۴۵	شکل (۲-۲) نمایش چهار پارامتر مربوط به منحنی لنارد- جونز
	شکل (۳-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش $UMP2/6-311+G^*$ حالت‌های مختلف: علامت‌های \times برای $H1$ ، \star برای $H2$ ، \square برای T و $+$ برای P به کار برده شده است.
۵۳	
	شکل (۴-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش $UMP2/6-311+G$ و علامت \square برای T ، به کار برده شده است.
۵۴	
	شکل (۵-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش $UMP2/cc-pVDZ$ حالت‌های مختلف: علامت‌های \times برای $H1$ ، \star برای $H2$ ، \square برای T و $+$ برای P به کار برده شده است.
۵۵	
	شکل (۶-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش $UMP2/aug-cc-pVDZ$ حالت‌های مختلف: علامت‌های \times برای $H1$ ، \star برای $H2$ ، \square برای T و $+$ برای P به کار برده شده است.
۵۶	

- شکل (۷-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش UMP2 /cc-pVTZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۵۷
- شکل (۸-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش UMP2 /aug-cc-pVTZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۵۸
- شکل (۹-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش B3LYP /cc-pVDZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۵۹
- شکل (۱۰-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش B3LYP /aug-cc-pVDZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۶۰
- شکل (۱۱-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش B3LYP /cc-pVTZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۶۱
- شکل (۱۲-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش B3LYP /aug-cc-pVTZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۶۲
- شکل (۱۳-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش QCISD(T) /cc-pVDZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۶۳
- شکل (۱۴-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش QCISD(T) /aug-cc-pVDZ حالت‌های مختلف: علامت‌های × برای H1، ☆ برای H2، □ برای T و + برای P به‌کار برده شده است. ۶۴
- شکل (۱-۳) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به‌صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به‌دست آمده از روش UMP2 برای حالت T و مجموعه‌های پایه: علامت‌های ☆ برای aug-cc-pVTZ، ○ برای aug-cc-pVDZ، □ برای cc-pVDZ، * برای cc-pVTZ و × برای 6-311+G، × برای 6-311+G* به‌کار برده شده است. ۷۴

شکل (۲-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش B3LYP برای حالت T و مجموعه های پایه: علامت های \circ برای aug-cc-pVDZ و \star برای cc-pVTZ، * برای cc-pVDZ و \square برای cc-pVDZ به کار برده شده است. ۷۵

شکل (۳-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش QCISD(T) برای حالت T و مجموعه های پایه: علامت های، \circ برای aug-cc-pVDZ و \square برای cc-pVDZ و \star برای aug-cc-pVTZ، \times برای cc-pVTZ به کار برده شده است. ۷۶

شکل (۴-۳) تغییرات R2 به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش B3LYP برای حالت T و مجموعه های پایه علامت های، \circ برای aug-cc-pVDZ و \square برای cc-pVDZ و + برای aug-cc-pVTZ، \times برای cc-pVTZ به کار برده شده است. ۷۷

شکل (۵-۳) تغییرات R2 به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش UMP2 برای حالت T و مجموعه های پایه: علامت های، \circ برای aug-cc-pVDZ و \square برای cc-pVDZ و + برای cc-pVDZ، \times برای cc-pVTZ به کار برده شده است. ۷۸

شکل (۶-۳) تغییرات R2 به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش QCISD(T) برای حالت T و مجموعه های پایه: علامت های، \square برای aug-cc-pVDZ و \times برای cc-pVDZ به کار برده شده است. ۷۸

شکل (۷-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از مجموعه پایه cc-pVDZ برای حالت T در روش های مختلف: علامت های، \circ برای B3LYP و \star برای UMP2 و \square برای QCISD(T) به کار برده شده است. ۸۴

شکل (۸-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از مجموعه پایه aug-cc-pVDZ برای حالت T در روش های مختلف: علامت های، \circ برای B3LYP و \star برای UMP2 و \square برای QCISD(T) به کار برده شده است. ۸۵

شکل (۹-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از مجموعه پایه cc-pVTZ برای حالت T در روش های مختلف: علامت های، \circ برای B3LYP و \star برای UMP2 و \square برای QCISD(T) به کار برده شده است. ۸۶

شکل (۳-۱۰) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی NO-NO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از مجموعه پایه aug-cc-pVTZ برای حالت T در روش‌های مختلف: علامت‌های، ○ برای B3LYP و ☆ برای UMP2 و □ برای QCISD(T) به کار برده شده است. ۸۷

فصل اول
مبانی نظری

(۱-۱) مقدمه

ایزاک نیوتن در اواخر قرن هفدهم، مکانیک کلاسیکی یعنی قوانین حرکت اجسام ماکروسکوپی را کشف کرد. در اوایل قرن بیستم، فیزیکدانان دریافتند که مکانیک کلاسیکی نمی‌تواند رفتار ذرات بسیار کوچک مانند الکترون‌ها، هسته‌ی اتم‌ها و مولکول‌ها را به درستی توجیه کند. رفتار چنین ذراتی با مجموعه قوانینی به نام مکانیک کوانتومی توصیف می‌شود [۱].

توسعه‌ی مکانیک کوانتومی در سال ۱۹۰۰ میلادی، با مطالعه‌ی پلانک روی نور منتشر شده توسط جامدات داغ آغاز شد. در اواخر دهه‌ی ۱۸۰۰ میلادی فیزیکدانان شدت نور منتشر شده در فرکانس‌های مختلف به وسیله‌ی یک جسم سیاه داغ را در یک دمای ثابت اندازه‌گیری کردند. نتایج مکانیک آماری و مدل موج الکترومغناطیس در پیش‌بینی منحنی‌های شدت بر حسب فرکانس تابش ناتوان بودند. در سال ۱۹۰۰ میلادی، ماکس پلانک نظریه‌ای ارائه کرد که با منحنی‌های مشاهده شده‌ی تابش جسم سیاه توافق خوبی داشت. پلانک فرض کرد که اتم‌های جسم سیاه می‌توانند انرژی نورانی را با مقادیری به اندازه hv منتشر کنند. که v فرکانس تابش بوده و h یک ثابت تناسب است که ثابت پلانک نامیده می‌شود. کار پلانک را می‌توان شروع مکانیک کوانتومی دانست [۱].

فرضیه پلانک مبنی بر این که تنها مقادیر معینی از انرژی نورانی می‌توانند منتشر شود یا به عبارت دیگر انتشار نور کوانتیده است، در تضاد مستقیم با تمام تفکرات قبلی فیزیک (که انرژی یک موج با دامنه‌ی آن ارتباط داشته و دامنه نیز به‌طور پیوسته از صفر تا مقادیر بزرگ تغییر می‌کند) بود. علاوه بر این، مطابق با مکانیک نیوتنی، انرژی یک جسم مادی می‌تواند به‌صورت پیوسته تغییر کند. اگر کسی انتظار داشته باشد که انرژی یک جسم به‌طور پیوسته تغییر کند، باید انتظار داشته باشد که تابش الکترومغناطیس نشر شده از اتم‌ها نیز به‌صورت پیوسته تغییر کند. با این وجود فقط با فرضیه نشر انرژی کوانتیده می‌توان منحنی‌های درست تابش جسم سیاه را به‌دست آورد. کاربرد دوم کوانتش در اثر فوتوالکتریک بود. در اثر فوتوالکتریک نور تابیده شده روی یک فلز باعث نشر الکترون می‌شود. مشاهده می‌شود که انرژی جنبشی الکترون نشر شده مستقل از شدت نور است، اما با افزایش فرکانس نور افزایش می‌یابد، که این نتیجه در تضاد با نتایج به‌دست آمده از فیزیک کلاسیک است [۱].

در سال ۱۹۰۵ اینشتین^۱ نشان داد که این مشاهدات را می‌توان با در نظر گرفتن نور به‌صورت وجودهایی ذره مانند به نام فوتون، توجیه کرد که انرژی هر فوتون به‌صورت زیر است:

^۱Einstein

$$E_{\text{photon}} = hv \quad (1-1)$$

اثر فوتوالکتریک نشان می‌دهد که نور علاوه بر رفتار موجی مانند که در آزمایش‌های پراش مشاهده می‌شود رفتار ذره مانند نیز دارد.

در سال ۱۹۱۱ رادرفورد^۲ مدل سیاره‌ای اتم را پیشنهاد کرد که در آن الکترون‌ها در مدارهای مختلفی به دور هسته می‌چرخند، درست همان‌طور که سیارات حول خورشید می‌چرخند. به هر حال، این مدل یک مشکل اساسی دارد. یک ذره باردار شتاب‌دار مطابق با نظریه الکترومغناطیس کلاسیکی، انرژی خود را به شکل امواج الکترومغناطیس (نور) تابش می‌کند. الکترونی که با سرعت ثابت حول هسته می‌چرخد شتاب دارد، زیرا راستای سرعت آن به‌طور پیوسته تغییر می‌کند. بنابراین مطابق با مدل رادرفورد، الکترون‌ها باید به‌طور پیوسته انرژی خود را به‌صورت تابش از دست بدهند و با حرکت مارپیچی به سوی هسته حرکت کنند. از این رو، مطابق با فیزیک کلاسیکی (قرن نوزدهم) اتم رادرفورد ناپایدار است و متلاشی خواهد شد. در سال ۱۹۱۳، هنگامی که نیلز بور مفهوم کوانتس انرژی را درباره‌ی اتم هیدروژن به کار برد، راهی برای حل مشکل پیشنهاد کرد. بور فرض کرد که انرژی الکترون در اتم هیدروژن کوانتیده است و الکترون‌ها، تنها مقید به حرکت روی یکی از دایره‌های مجاز هستند. هنگامی که یک الکترون از یک مدار بور به مدار دیگری جهش می‌کند، یک فوتون نور جذب یا نشر می‌کند که فرکانس آن از رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند:

$$E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}} = hv \quad (2-1)$$

در مدل بور به دلیل استفاده‌ی او از مکانیک کلاسیکی برای توصیف حرکت‌های الکترونی در اتم‌ها مشکل اساسی پیش می‌آید. وجود طیف‌های اتمی که فرکانس‌های گسسته دارند، نشان می‌دهد که برخی انرژی‌های مجاز هستند و این موضوع بدین معنی است که انرژی الکترون کوانتیده است. اما در مکانیک کلاسیکی گستره‌ی پیوسته‌ای از انرژی مجاز است.

در حرکت الکترونی کوانتس رخ می‌دهد، از این رو، در سال ۱۹۲۳ لوئی دوبروی پیشنهاد کرد که ممکن است حرکت الکترون‌ها دارای جنبه‌ی موجی باشد، یعنی به یک الکترون با جرم m و سرعت v یک طول موج وابسته است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (3-1)$$

²Rutherford

که p اندازه حرکت خطی است. دوبروی با مقایسه الکترون با فوتون به این معادله رسید. از اینرو، الکترون‌ها از برخی جنبه‌ها مانند ذرات و از جنبه‌های دیگر مانند موج رفتار می‌کنند. بنابراین ما با دوگانگی به ظاهر متناقض موج- ذره در ماده و نور مواجه هستیم. اتفاقات شرح داده شده بخشی از پدیده‌هایی بود که زمینه‌ی ظهور مکانیک کوانتومی را فراهم کرد [۱].

۱-۲) شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از علم شیمی است که از اصول علوم رایانه‌ای برای حل مسائل شیمی استفاده می‌کند. شیمی محاسباتی از نتایج شیمی نظری که با برنامه‌های رایانه‌ای کارآمد همراه شده باشد، برای محاسبه‌ی ساختار و خواص مولکول‌ها و جامدات استفاده می‌کند. در حالی که شیمی محاسباتی معمولاً منجر به تکمیل اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی می‌شود، در برخی موارد هم می‌تواند پدیده‌های شیمیایی را پیش‌بینی کند. شیمی محاسباتی به طور گسترده‌ای در طراحی داروها و مواد جدید استفاده می‌شود. به کمک شیمی محاسباتی می‌توان خواصی از قبیل ساختار ماده، انرژی‌های مطلق و نسبی، توزیع بار الکترونی، گشتاور دوقطبی یا چندقطبی، فرکانس‌های ارتعاشی، واکنش‌پذیری، سطح مقطع‌های برخورد با ذرات دیگر و سایر کمیت‌های طیف‌سنجی را پیش‌بینی کرد. روش‌های به کار گرفته شده هم حالت‌های ایستا و هم حالت‌های پویا را پوشش می‌دهند.

روش‌های شیمی محاسباتی از روش‌های بسیار دقیق تا روش‌های کاملاً تقریبی طبقه‌بندی می‌شوند. روش‌های بسیار دقیق تنها برای مولکول‌های کوچک قابل اجرا می‌باشند. روش‌های از اساس^۳ بر مبنای اصول بنیادی بنا شده‌اند. سایر روش‌ها، نوعاً با دقت کمتر روش‌های نیمه‌تجربی نامیده می‌شوند، چرا که این روش‌ها از نتایج تجربی استفاده می‌کنند. در هر دوی این روش‌ها از تقریب استفاده می‌شود. این تقریب‌ها انواع مختلفی دارند، فرم‌های ساده شده‌ی معادلات قوانین بنیادی که حل آن‌ها ساده‌تر یا سریع‌تر است و یا تقریب‌هایی که اندازه سامانه را محدود می‌کنند، مثال‌هایی از این نوع تقریب‌ها می‌باشند. برای مثال بیشتر محاسبات از اساس از تقریب بورن- اپنهایمر^۴ استفاده می‌کنند که معادله‌ی شرودینگر را به میزان بسیار زیادی، با تفکیک حرکت هسته و الکترون در طی محاسبات، ساده می‌سازد. در اصل، روش‌های از اساس هنگامی که تعداد تقریب‌ها کاهش می‌یابد به سمت حل دقیق معادلات مربوط همگرا می‌شوند. به هر حال ممکن است تمام تقریب‌ها را

³Ab initio methods

⁴Born Oppenheimer Approximation

حذف کنیم و باز هم مقداری خطا داشته باشیم، که خطای باقیمانده نامیده می‌شود. هدف شیمی محاسباتی حداقل کردن این خطاهای باقیمانده است در حالی که محاسبات نیز قابل اجرا باقی بمانند [۲].

۱-۲-۱) تاریخچه‌ی شیمی محاسباتی

اولین محاسبات نظری در شیمی توسط والتر هیتلر^۵ و فریز لاندون در سال ۱۹۲۷ انجام شد. کتاب‌هایی که در روزهای اولیه گسترش شیمی کوانتومی دارای نفوذ بودند شامل مقدمه‌ای بر مکانیک کوانتومی همراه با کاربردها در شیمی از لوئیس پائولینگ^۶ و ای برایت ویلسون^۷ (۱۹۵۳)، کتاب شیمی کوانتومی از والتر ایراینگ^۸ و کیمبال^۹ (۱۹۴۴) و کتاب مکانیک موجی ابتدایی با کاربردها در شیمی کوانتومی از هیتلر بودند. که هر کدام از آن‌ها تاکنون به‌عنوان مرجع‌های اولیه توسط شیمیدانان مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

همراه با پیشرفت فناوری کارآمد رایانه‌ای در دهه ۱۹۴۰، حل دقیق معادلات موج سامانه‌های پیچیده‌ی اتمی یک هدف قابل تحقق شد. در اوایل دهه ۱۹۵۰ اولین محاسبات اوربیتال اتمی انجام شد. شیمیدان‌های نظری از رایانه‌های اولیه به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌کردند. اولین محاسبات هارتری-فاک^{۱۰} روی مولکول‌های دواتمی در سال ۱۹۵۶ در MIT با استفاده از اوربیتال‌های نوع اسلیتر انجام شد. برای مولکول‌های دو اتمی یک مطالعه‌ی اصولی با استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه و محاسبات اولیه با یک مجموعه پایه بزرگ‌تر توسط رانسیل^{۱۱} و نسبت^{۱۲} در سال ۱۹۶۰ انجام شد. اولین محاسبات چند اتمی با استفاده از اوربیتال‌های گوسی در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰ انجام شد.

در سال ۱۹۶۴ محاسبات روش هوکل با استفاده از یک ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی^{۱۳} برای تعیین انرژی‌های الکترونی مربوط به اوربیتال‌های مولکولی از الکترون‌ها π در سامانه‌های هیدروکربنی مزدوج شده برای مولکول‌هایی که از نظر پیچیدگی از بوتادی‌ان تا بنزن طبقه‌بندی می‌شوند، روی رایانه‌های برکلی و آکسفورد^{۱۴} انجام شد. این روش‌های تجربی در دهه ۱۹۶۰ با روش‌های نیمه‌تجربی مانند CNDO^{۱۵} جایگزین

^۵Walter Hitler

^۶Luis Pauling

^۷E Bright Wilson

^۸Walter Eyring

^۹Kimball

^{۱۰}Hartree Fock (HF)

^{۱۱}Runsil

^{۱۲}Nesbet

^{۱۳}Linear Combination of Atomic Orbitals

^{۱۴}Brekeley and Oxford

^{۱۵}Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)

شد. در اوایل دهه ۱۹۷۰، استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای کارآمد مانند ATMOL، GAUSSIAN، IBMOL و POLYTOM آغاز شد [۳].

یکی از اولین اشارات به شیمی محاسباتی را می‌توانیم در کتاب رایانه‌ها و نقش آن در شیمی فیزیک نگارش شده توسط آبراهام هوسکل تائوب^{۱۶} و سیدنی فرناچ^{۱۷} (۱۹۷۰) بیابیم. در طی دهه‌ی ۱۹۷۰ روش‌های مختلف گسترده‌ای به‌عنوان بخشی از نظام پدیدار شونده‌ی شیمی محاسباتی شروع به پیدایش کردند. مجله‌ی شیمی محاسباتی برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ منتشر شد [۴].

۱-۲-۲) مفاهیم شیمی محاسباتی

عبارت شیمی نظری ممکن است به‌عنوان یک توصیف ریاضی از شیمی تعریف شده باشد، اگرچه عبارت شیمی محاسباتی معمولاً زمانی که یک روش ریاضی به اندازه کافی گسترش یافته است که می‌تواند به‌صورت خودکار برای اجرا روی رایانه در بیاید، استفاده می‌شود. توجه کنید که در اینجا به واژه‌ی دقیق و واژه‌ی کامل اشاره نشده است، زیرا تنها تعداد معدودی از جنبه‌های شیمی به‌طور دقیق قابل اندازه‌گیری می‌باشند [۵]. به هر حال تمام جنبه‌های شیمی می‌توانند در یک برنامه‌ی محاسباتی یا تقریباً محاسباتی توصیف شوند. مولکول‌ها از هسته‌ها و الکترون‌ها تشکیل شده‌اند. شیمی‌دان‌های محاسباتی معمولاً تلاش می‌کنند تا معادله شرودینگر غیرنسبیتی را حل کنند. در اصل حل معادله شرودینگر در هر دو فرم وابسته به زمان و مستقل از زمان به‌جز برای سامانه‌های کوچک امکان‌پذیر نمی‌باشد. دقت همیشه می‌تواند با صرف هزینه‌های محاسباتی بیشتر بهبود یابد. خطاهای معنی‌دار خودشان را در مدل‌های از اساس که شامل تعداد زیادی الکترون می‌باشند، نشان می‌دهند. این امر مطالعه مولکول‌های برهم‌کنش کننده دارای اتم‌های سنگین مانند فلزات واسطه را پیچیده می‌سازد.

خطا در انرژی می‌تواند کمتر از چند $kJ.mol^{-1}$ باشد. در مورد هندسه مولکولی، طول‌های پیوندی می‌تواند در حد چندین پیکومتر و زوایای پیوندی می‌توانند در حد ۰/۵ درجه پیش‌بینی شوند. برای مولکول‌های بزرگتر که شامل چندین الکترون هستند از نظر محاسباتی تنها با روش‌های تقریبی مانند نظریه‌ی تابعیت چگالی^{۱۸} امکان‌پذیر می‌باشد. در این زمینه اختلاف نظرهایی وجود دارد که آیا روش اخیر صلاحیت توصیف واکنش‌های بیوشیمیایی پیچیده را دارند یا خیر؟ مولکول‌های بزرگ تنها با روش‌های نیمه‌تجربی می‌توانند

¹⁶Abraham Huskel Taub

¹⁷Sidney Ferabach

¹⁸Density Functional Theory (DFT)

مطالعه شوند. در روش‌های QM/MM¹⁹، بخش‌های کوچکی از کمپلکس‌های بزرگ با روش‌های مکانیک کوانتومی بررسی می‌شوند و باقیمانده با روش‌های مکانیک مولکولی مورد بررسی قرار می‌گیرند. این روش که سامانه را به دو جزء اتم‌های QM و MM تقسیم می‌کند، استفاده‌ی فراوانی در فرآیندهای بیوشیمیایی مانند کاتالیز آنزیمی دارد. تعیین مرکز واکنش در این واکنش از اهمیت اساسی برخوردار است چرا که تعیین می‌کند کدام قسمت سامانه باید توسط روش‌های QM بررسی شوند [۶].

دو جنبه‌ی مختلف برای شیمی محاسباتی وجود دارد:

الف) مطالعات محاسباتی می‌توانند برای یافتن یک نقطه‌ی آغاز برای سنتز آزمایشگاهی و یا کمک به فهم داده‌های تجربی مانند منبع و مکان پیک‌های طیف‌سنجی به کار روند.

ب) مطالعات محاسباتی می‌توانند برای پیش‌بینی احتمال وجود مولکول‌های کاملاً ناشناخته و تخمین میزان پایداری آن‌ها، و یا برای کشف مکانیسم واکنش‌هایی که تاکنون با روش‌های تجربی مطالعه نشده‌اند به کار بروند. بنابراین شیمی محاسباتی می‌تواند به شیمیدان‌های تجربی کمک کند و یا می‌تواند آن‌ها را به چالش بکشد که اهداف شیمیایی کاملاً جدیدی بیابند. بخش‌های عمده‌ای که ممکن است در شیمی محاسباتی تشخیص داده شوند در زیر آمده است:

- ۱) ساختارهای مولکولی با استفاده از شبیه‌سازی نیروها، یا روش‌های شیمی کوانتومی دقیق‌تر، برای یافتن نقاط ایستا روی سطح انرژی هنگامی که موقعیت هسته تغییر داده می‌شود.
- ۲) همبستگی بین ساختارهای شیمیایی و خواص شیمیایی
- ۳) کمک به سنتز کارآمد ترکیبات
- ۴) طراحی مولکول‌هایی که به‌طور ویژه با سایر مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند.

۱-۲-۳) طبقه‌بندی روش‌های محاسباتی

- ۱) روش‌های از اساس
- ۲) روش‌های تابعیت چگالی
- ۳) روش‌های تجربی و نیمه‌تجربی
- ۴) روش‌های مکانیک مولکولی

¹⁹Quantum Mechanic (QM)/Molecular Mechanic (MM)