





دانشگاه پیام نور

واحد اردکان

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

دانشکده شیمی

گروه علمی شیمی

مطالعه ی ساختاری و الکترونی [۲] رتوکسانهای دهنده و پذیرنده ی تیوفن

سعید راحمی

استاد راهنما:

دکتر مسعود همدانیان

استاد مشاور:

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

اینجانب سعید راحمی دانشجوی ورودی سال ۸۶ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می‌دهم چنانچه در پایان نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته‌ام. با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تایید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

اینجانب سعید راحمی دانشجوی ورودی سال ۸۶ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می‌نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب و... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب و... و به صورت مشترک و با ذکر استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می‌باشد

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

همسر مهربانم

دخترانم ملیکا وزینب راحمی

وحید راحمی

و به حسین آمینی

سپاسگزاری:

پروردگارا چه کسی را توانایی بر ان است که گوشه ای از انعام تو را به باد آورد تا شکر آن را به جای آورد.

اینک که گذر زمان اجازه داد و توانستم بار این پایان نامه را به سر منزل مقصود برسانم بر خود لازم می دانم که از زحمات جناب آقای دکتر مسعود همدانیان که راهنمایی این پایان نامه را برعهده داشتیم سپاسگزاری نمایم

همچنین از آقای دکتر رضای بهجت منش اردکانی که مشاور اینجانب در انجام این پایان نامه بوده اند تشکر می کنم. و با سپاس و قدر دانی از تمام کسانی که در طی این دوره راهنمای اینجانب بوده اند

بارالها به تمام کسانی که مرا یاری داده اند تا خوشه ای از خرمن علم بچینم تو خود آنگونه که بهتر می دانی ارج عنایت بفرما

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مباحث تئوری
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- روش‌های مکانیک مولکولی
۴	۳-۱- روش‌های ساختار الکترونی
۵	۱-۳-۱- روش‌های آغازین
۵	۱-۳-۱-۱- روش پیوند ظرفیتی
۶	۲-۳-۱-۱- روش اوربیتال مولکولی
۷	۲-۳-۱- روش‌های نیمه تجربی
۸	۴-۱- تقریب بورن اوپنهایمر
۱۰	۵-۱- معادلات انرژی هارتری فاک
۱۱	۶-۱- معادلات روتان
۱۲	۷-۱- منابع خطا در محاسبات مکانیک کوانتومی
۱۳	۸-۱- همبستگی الکترون
۱۴	۱-۸-۱- روش برهم کنشی آرایشی (CI)
۱۴	۲-۸-۱- نظریه اختلال مولر-پلست
۱۵	۳-۸-۱- روش تابع چگالی (DFT)
۱۵	۱-۳-۸-۱- قضیه کوهن-هوهنبرگ
۱۵	۲-۳-۸-۱- روش کوهن-شام
۱۷	۳-۳-۸-۱- پیدا کردن اوربیتال‌های کوهن-شام
۱۸	۴-۳-۸-۱- چگونگی محاسبه تابعی دانسیته
۱۸	۵-۳-۸-۱- تابع انرژی تبادل-همبستگی
۲۰	۶-۳-۸-۱- قابلیت DFT
۲۱	۷-۳-۸-۱- اشکالات روش DFT
۲۱	۹-۱- روش‌های پیشرفته کوانتومی

۲۱	۱۰-۱- فرضیه قشر داخلی ثابت
۲۲	۱۱-۱- اوربیتال‌های اتمی و انواع آن
۲۲	۱-۱-۱۱-۱- اوربیتال‌های اسلیتری
۲۳	۱-۱-۱۱-۲- اوربیتال‌های گوسینی
۲۳	۱۲-۱- مجموعه پایه
۲۴	۱-۱۲-۱- انواع مجموعه‌های پایه
۲۴	۱-۱-۱۲-۱- مجموعه‌ی توابع پایه‌ی حداقل
۲۵	۱-۱۲-۲- مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
۲۵	۱-۱۲-۳- مجموعه‌های پایه سه گانه
۲۵	۱-۱۲-۴- مجموعه‌ی پلاریزه پایه
۲۶	۱-۱۲-۵- مجموعه‌های پایه نفوذی
۲۶	۱۳-۱- نظریه اتم در مولکول
۲۹	۱۴-۱- خطای انطباق سری پایه

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۰	۱-۱۴-۱- تصحیح موازنه دو عضوی
۳۱	۱۵-۱- سیستم‌های مولکولی میزبان-میهمان
۳۱	۱-۱۵-۱- انواع سیستم‌های میزبان-میهمان
۳۲	۱۶-۱- مطالعات تئوری روی سیستم‌های میزبان-میهمان
۳۲	۱-۱۶-۱- جداسازی استرئوایزومرهای R و S میهمان بتابوتیرولاکتون با میزبان بتاسیکلو دکستراین
۳۴	۲-۱۶-۱- کمپلکس الحاقی CBPQT با میهمان‌های تترا تیا فولوالن و او ۵ دی اکسی نفتالن
۳۵	۱۷-۱- سیستم میزبان-میهمان مورد تحقیق در این پژوهش
۳۶	۱-۱۷-۱- روش سنتز ترکیبات مورد مطالعه
۳۸	فصل دوم: محاسبات

۳۹	۲-۱ - مقدمه
۳۹	۲-۲ - آشنایی با نرم افزار گوسین
۴۰	۲-۲-۱ - اطلاعات ورودی یک برنامه ی گوسین
۴۱	۲-۲-۲ - اطلاعات خروجی یک برنامه ی گوسین
۴۱	۲-۲-۳ - محاسبه ی تک نقطه ای و بهینه سازی هندسی
۴۲	۲-۳ - بهینه سازی ساختارها
۴۹	۲-۴ - برهمکنش های میزبان با میهمان
۶۳	فصل: سوم نتیجه گیری
۶۴	۳-۱ - بررسی خطای انطباق سری پایه و تصحیح انرژی سیستم های میزبان- میهمان
۶۴	۳-۲ - بررسی انرژی سیستم ها
۶۶	۳-۳ - بررسی ممان دوقطبی مولکول ها
۶۶	۳-۴ - بررسی ترازهای HOMO و LUMO
۶۸	۳-۵ - پیوند هیدروژنی درون مولکولی در میهمان ۱ - تیوفنه
۶۹	۳-۶ - بررسی برهم کنش های میزبان با میهمان در ۱T-RX
۷۰	۳-۷ - بررسی برهم کنش های میزبان با میهمان در ۲T-Rx
۷۲	۳-۸ - بررسی برهم کنش های میزبان با میهمان در ۳T-RX
۷۳	۳-۹ - بررسی ساختاری میهمان های دو تیوفنه و سه تیوفنه در حالت آزاد و در داخل ترکیبات رتوکسان

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۷۵	۳-۱۰ - نتیجه گیری کلی
۷۶	۳-۱۱ - پیوست الف برنامه ی ورودی محاسبه ی خطاهای بهینه سازی در ۱T-RX
۸۸	۳-۱۲ - ترجمه لغات به کار گرفته شده در پایان نامه
۹۰	۳-۱۳ - مراجع

فهرست اشکال

صفحه	شکل
۳۲	شکل ۱-۱ - انتقال بار از DFBZ-TEG به $CBPQT^{+}$ در یک سیستم مولکولی میزبان- میهمان
۳۳	شکل ۱-۲ - ساختار فضائی مشتقات مختلف بتا سیکلو دکستراین و بتا بوتیرو لاکتون
۳۴	شکل ۱-۳ - میزبان سیکلو بیس پارا کوات ρ فیلین ($CBPQT^{+}$) بین دو موقعیت میهمان تترایا فولوالن (TTF) و ۱ و ۵ دی اکسی نفتالن در حال حرکت رفت و برگشت است
۳۵	شکل ۱-۴ - اوربیتالهای لایه مرزی سیستم میزبان- میهمان در سیستم $(PF_6)^-$ ($CBPQT$)(TTF) همراه با سهم هر قسمت در اوربیتالهای لایه مرزی
۳۶	شکل ۱-۵ - مراحل سنتز nT-DEG
۳۷	شکل ۱-۶ - واکنش nT-DEG با مولکول میزبان ($CBPQT^{+}$)
۳۷	شکل ۱-۷ - تغییر رنگ در ترکیبات میزبان- میهمان nT-RX با تعداد تیوفن میهمان
۴۳	شکل ۲-۱ - ساختار بهینه شده میزبان بر اساس روش B ³ LYP با مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۴۴	شکل ۲-۲ - ساختار بهینه شده بر اساس روش B ³ LYP با مجموعه پایه ۶-۳۱G* مولکول میهمان الف) یک تیوفن ب) دو تیوفن ج) سه تیوفن
۴۵	شکل ۲-۳ - ساختار بهینه شده بر اساس روش B ³ LYP با مجموعه پایه ۶-۳۱G* الف) ۱T-RX ب) ۲T-RX ج) ۳T-RX
۴۹	شکل ۲-۴ - طرح مولکولی حاصل از محاسبات AIM برای برهم کنش میزبان با میهمان در ۱T-RX با روش B ³ LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۵۰	شکل ۲-۵ - طرح مولکولی حاصل از محاسبات AIM برای برهم کنش میزبان با میهمان با روش B ³ LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G* الف) ۲T-RX ب) ۳T-RX
۶۹	شکل ۳-۱ - تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در میهمان ۱- تیوفن
۷۱	شکل ۳-۲ - شاهد تجربی برای تشکیل پیوند هیدروژنی در ۲T-RX بین اکسیژنهای گروه اتری میهمان و حلقه‌ی مثبت پیریدینیوم (در نقاط a)

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۸	جدول ۱-۱: تشخیص نوع پیوند در نقطه بحرانی با استفاده از محاسبه AIM
۴۰	جدول ۱-۲: قسمت‌های مختلف بخش ورودی و اطلاعات موجود در هر قسمت در برنامه‌ی گوسین
۴۱	جدول ۲-۲: دستورات ارائه شده در این پروژه همراه با خط فرمان هر دستور
۴۶	جدول ۳-۲: اطلاعات محاسباتی و الکترونی ساختارهای مختلف بهینه شده میزبان - میهمان با مجموعه پایه $6-31G^*$ با روش (B ³ LYP) و هارتری فاک
۴۷	جدول ۴-۲: اطلاعات محاسباتی و الکترونی ساختارهای مختلف بهینه شده میزبان - میهمان با مجموعه پایه $6-31G^*$ با روش (B ³ LYP) و هارتری فاک
۴۸	جدول ۵-۲: اطلاعات محاسباتی و الکترونی ساختارهای مختلف بهینه شده میزبان - میهمان با مجموعه پایه $6-31G^{**}$ با روش (B ³ LYP)
۵۱	جدول ۶-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 1T-RX با روش HF/6-31G*
۵۲	جدول ۷-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 1T-RX با روش HF/6-311G*
۵۳	جدول ۸-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 1T-RX با روش B ³ LYP/6-31G*
۵۴	جدول ۹-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 1T-RX با روش B ³ LYP/6-311G*
۵۵	جدول ۱۰-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 2T-RX با روش HF/6-31G*
۵۶	جدول ۱۱-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 2T-RX با روش HF/6-311G*
۵۷	جدول ۱۲-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 2T-RX با روش B ³ LYP/6-31G*
۵۸	جدول ۱۳-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 2T-RX با روش B ³ LYP/6-311G*
۵۹	جدول ۱۴-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 3T-RX با روش HF/6-31G*
۶۰	جدول ۱۵-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 3T-RX با روش HF/6-311G*
۶۱	جدول ۱۶-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 3T-RX با روش B ³ LYP/6-31G*

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶۲	جدول ۱۷-۲: برهم‌کنش‌های میزبان با میهمان در 3T-RX با روش B ³ LYP/6-311G*
۶۴	جدول ۱-۳: محاسبه انرژی برهم‌کنش بین میزبان و میهمان در داخل رتوکسان‌ها

- ۶۵ جدول ۲-۳: ΔE رتوکسان
- ۶۶ جدول ۳-۳: طول موج انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ میهمان های تیوفن دار با استفاده از روشهای مکانیک
- ۶۷ جدول ۳-۴: تراز LUMU ی میزبان ورتوکسان ها در روش هارتری فاک بر حسب هارتری
- ۶۷ جدول ۳-۵: طول موج انتقالات بار رتوکسانها با استفاده از روشهای مکانیک کوانتومی در مجموعه پایههای مختلف بر حسب نانومتر
- ۷۳ جدول ۳-۶: زاویه دی هدرالی (بین دو گوگردی که به حالت آنتی با یکدیگر قرار دارند.) در میهمانهای دو وسه تیوفنه در حالت آزاد و در داخل ترکیب رتوکسان در روشها و مجموعه پایههای متفاوت
- ۷۴ جدول ۳-۷: فاصله بین دو گوگردی که به حالت آنتی با یکدیگر قرار دارند. در میهمانهای دو وسه تیوفنه در حالت آزاد و در داخل ترکیب رتوکسان در روشها و مجموعه پایههای متفاوت بر حسب آنگستروم
- ۷۴ جدول ۳-۸: فاصله ی بین نیتروژنهای قطری در میزبان ورتوکسانها بر حسب آنگستروم در روشها و مجموعه پایههای مختلف

فهرست اختصارات

AIM	Atom in Molecule
AM ₁	Austio Model ₁
BSSE	Basis Set Super Position Error
BP	Bond Path
CCP	Cage Critical Point
CNDO	Complete Neglect of Differential OverLap Method
CI	Configuration Interactin
DFT	Density Functional Theory
ESM	Electronic Sructur Method
INDO	intermediate Neglect Differential Over Lap Method
MNDO	Modified Neglect of Differential OverLap Method
MMM	Molecular Mechanic Methods
MO	Molecular Orbital Method
PM ₃	Parametric Method Number ₃
RCP	Ring Critical Point
SP	Single Point
VB	Valance Bond Method

چکیده

تشکیل کمپلکس الحاقی بین جزء با کمبود الکترون (پذیرنده الکترون) به عنوان مثال (سیکلو بیس (پارا کوات -p- فنیلن) و جزء غنی از الکترون (دهنده الکترون) به عنوان مثال (ا۱و۴- هیدروکسی بنزن، ا۵- دی اکسی نفتالن، ۳- بای فنل، ۴- بنزیدین، ا۴و۴- هیدروکسی بنزن و مشتقات تترا تیا فولوالن)، امروزه توجه بسیاری از شیمیدان‌ها را به خود جلب نموده است. به این ترکیبات دهنده- پذیرنده الکترون، میزبان- میهمان گفته می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت میهمان یک ماده کاتیونی، آنیونی، خنثی از مواد معدنی یا آلی است که درون یک ساختار حلقوی قرار دارد. بین میزبان و میهمان برهم‌کنش‌های متفاوتی مانند دهنده- پذیرنده، پیوند واندروالسی و پیوند هیدروژنی وجود دارد. به طور معمول به علت انتقال باری که از سمت ترکیبات میزبان به میهمان وجود دارد از ترکیبات میزبان- میهمان در ساخت ترکیبات دارای خواص نوری و سنسورها استفاده می‌شود. اگر چه در دو دهه اخیر مطالعات فراوانی در تشکیل کمپلکس‌های الحاقی صورت پذیرفته است اما تشکیل کمپلکس الحاقی بین $CBPQT^{+4}$ و مشتقات تیوفن دار در هیچ جا گزارش نشده بود تا اینکه در مارس سال ۲۰۰۸ میلادی یک سری از [۲] رتوکسان‌های دهنده- پذیرنده تیوفن بر اساس تشکیل کمپلکس الحاقی $CBPQT^{+4}$ با میهمان‌های nT-DEG پوشیده شده با تری ایزوپروپیل سولفونات (TIPSoft) سنتز شد که n در واقع تعداد تیوفن‌های میهمان بود که از یک تا سه متغیر است. و مشاهده شد که ماکزیم انتقال بار به میزان قوی به تعداد واحدهای تیوفن وابسته است.

در این پروژه ترکیبات میزبان- میهمان فوق مورد مطالعه تئوری قرار گرفت در بهینه‌سازی ساختارهای فوق از دو روش هارتری فاک و دانسیته تابع چگالی با مجموعه پایه‌های *۳۱G-۶ و *۳۱G-۶ استفاده شد و ثابت گردید که انتقال بار از میهمان به میزبان به تعداد واحدهای تیوفن وابسته است. برای محاسبه خطاهای بهینه از خطای انطباق سری پایه استفاده شد. جهت تعیین برهم‌کنش‌های اتم‌های میزبان و میهمان از نرم افزار AIM با همان روش‌ها و مجموعه پایه‌های قبلی استفاده گردید. نوع برهم‌کنش‌های میان میزبان و میهمان از نوع واندروالسی و پیوند هیدروژنی بود و در نهایت مشخص شد برای ترکیبات میزبان- میهمان روش هارتری فاک موثرتر بوده و روش B3LYP برای برهم‌کنش‌های از نوع واندروالسی و پیوند هیدروژنی پاسخی به خوبی به روش هارتری فاک ارائه نمی‌نماید.

فصل اول

مباحث تئوری

۱ -۴- مقدمه

قبل از دهه‌ی هفتم قرن بیستم میلادی به علت سرعت پایین رایانه‌ها، پیشرفت در شیمی محاسبات بسیار آهسته بود و به نرم‌افزارهای ابتدایی مانند POLYATOM و IMBOL خلاصه شده بود. اما با افزایش سرعت و قدرت رایانه‌ها بهینه سازی در مقیاس بزرگ به آسانی صورت گرفت. بنابراین نرم افزارهای متعددی مانند Gaussian (که نسخه‌های آن هر ساله ویرایش و توسعه می‌یابد و برحسب همان سال نام گذاری می‌گردد)، HyperChem و Mopac در این زمینه ارائه گردیده است. شیمی محاسباتی در پیش‌بینی بسیاری از خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی کاربرد دارد. از جمله این خصوصیات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد

- انرژی پیوندها و واکنش‌ها
- انرژی و ساختار مولکول‌ها
- ممان‌های چدق‌طبی
- قطبش‌پذیری و فوق‌قطبش‌پذیری [۱]
- کمیت‌های ترمودینامیکی مانند آن‌تروپی و ظرفیت گرمایی
- حالت حد واسط مکانیسم واکنش‌ها
- پدیده‌های کوانتومی
- مکانیسم فعال آنزیم‌ها
- تعیین ثابت سرعت واکنش‌ها
- خواص پلیمرها
- انرژی و ساختار حد واسط‌ها
- اوربیتال‌های مولکولی
- طیف IR و رامان [۲-۴]
- ویژگی‌های ترموشیمی
- پدیده‌های وابسته به زمان
- محاسبه خواص حالت گذار
- مطالعه نیروهای بین مولکولی
- بررسی ماهیت پیوندها در جامدات

بنابراین دانشمندان علوم گوناگون با استفاده از محاسبات رایانه‌ای در پیش‌بینی خواص مولکول‌ها با یکدیگر در حال رقابت هستند. اما آنچه که برای آنها محدودیت ایجاد کرده است. این است که پیش بینی هر دسته از خواص مولکول‌ها نیاز به استفاده از یک روش مخصوص به خود را دارد.

بطورکلی روش‌های شیمی محاسباتی به دو دسته تقسیم می‌گردند.

۱- روش‌های مکانیک مولکولی^۱ (MMM)

۲- روش‌های ساختار الکترونی^۲ (ESM)

۱-۲ روش‌های مکانیک مولکولی

روش مکانیک مولکولی یا میدان نیروی تجربی (EFF) یک روش به طور کامل تجربی است. که به وسیله‌ی آن می‌توان خواص مولکول‌های بزرگ آلی و فلزی (تا چند هزار اتم) را مورد بررسی قرار داد. در روش فوق از قوانین فیزیک کلاسیک برای پیش‌بینی ساختار مولکول‌ها استفاده می‌شود. در این روش به مولکول‌ها به صورت اتم‌هایی که از طریق پیوند در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، نظر می‌شود. بنابراین در این روش، انرژی مولکولی به صورت مجموع برخی از انواع انرژی‌ها به عنوان تابعی از مختصات هسته‌ای بیان می‌گردد. این انرژی‌ها شامل عبارت‌هایی شبیه عبارت نوسانگر هماهنگ برای تغییرات انرژی مربوط به کشش و خمش پیوندها می‌باشد. و جمله‌های دیگر جهت بیان تغییرات انرژی مربوط به چرخش حول پیوندهای یگانه (سدهای چرخشی) و نشان دادن اثرات مربوط به ممانعت‌های فضایی در صورت وجود حلقه‌های کوچک و برهم‌کنش بین گروه‌های قطبی است. به پارامترها در عبارت ((انرژی کششی و خمشی)) مقدار داده می‌شود تا با داده‌های تجربی مشخص، برای مولکول‌های کوچک وفق یابد. در این روش‌ها با استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای طول پیوند مولکولی زاویه‌ها و صورت بندی به صورت سیستماتیک تغییر می‌یابد، تا ساختاری که در آن عبارت انرژی مولکولی به کمترین مقدار خود رسیده است، مشخص گردد. با یک محاسبه‌ی مکانیک مولکولی علاوه بر پارامترهای هندسی تعادلی، مقدار ΔH_f در فاز گازی را نیز می‌توان به دست آورد. از برنامه‌های رایج مکانیک مولکولی، برنامه‌هایی مثل MM₂ و MM₃ که توسط آلینجر^۳ و همکارانش تهیه گردیده، می‌باشد اما می‌توان به برنامه‌های دیگر مکانیک مولکولی مثل AMBER [۶و۵] و CHARAM نیز اشاره کرد که برای مطالعه‌ی خواص پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها اختراع شده است [۵]. از مهم‌ترین نقاط ضعف روش‌های مکانیک مولکولی می‌توان به در نظر نگرفتن الکترون‌ها اشاره کرد. بنابراین روش‌های مکانیک مولکولی قادر به پیش‌بینی هندسه‌هایی که شامل فرایندهای تشکیل پیوند، گسستن پیوند و خواص مولکولی که مربوط به برهم‌کنش‌های اوربیتال مولکولی است، نمی‌باشد.

^۱ Molecular Mechanics Methods

^۲ Electronic Structure Methods

^۳ Allinger

۱-۳- روش‌های ساختار الکترونی

اساس روش‌های ساختار الکترونی، مکانیک کوانتومی می‌باشد. در روش‌های ساختار الکترونی از این واقعیت یا این فرضیه استفاده می‌شود که الکترون‌ها و ذرات میکروسکوپی علاوه بر رفتار ذره‌مانند، رفتار موج‌مانند نیز از خود نشان می‌دهند. الکترون‌ها و بقیه‌ی سیستم‌های میکروسکوپی به جای پیروی محض از مکانیک کلاسیک، از مکانیک کوانتومی (که قوانین آن، توسط شرودینگر^۴ در سال ۱۹۲۶ ارائه گردید) پیروی می‌کنند. در مکانیک کوانتومی حالت یک سیستم به وسیله یک تابع ریاضی Ψ ، به نام تابع موج مشخص می‌گردد. هامیلتون^۵ (۱۸۶۵-۱۸۰۵) با وارد کردن تابع هامیلتونی (\hat{H})، برای سیستم شکل دیگری از معادلات حرکت نیوتنی را طراحی کرد. مطابق با یک اصل بنیادی، در مکانیک کوانتومی، متناظر با هر کمیت فیزیکی (نظیر انرژی و اندازه‌ی حرکت) یک عملگر مکانیک کوانتومی وجود دارد.

عملگر هامیلتونی مکانیکی به صورت زیر است

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1-1)$$

هامیلتونی از دو بخش انرژی جنبشی (\hat{T}) و پتانسیل (\hat{V}) تشکیل شده است. مقادیر ممکن برای انرژی یک سیستم، ویژه مقادیر عملگر انرژی \hat{H} هستند، با استفاده از Ψ به عنوان ویژه تابع \hat{H} معادله‌ای به صورت زیر نوشته می‌شود.

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

معادله‌ی (۲-۱) معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر می‌باشد. در معادله‌ی فوق \vec{r} بیانگر موقعیت فضایی ذره، \hat{H} عملگر هامیلتونی، E مقدار انرژی ذره است. در سال ۱۹۵۹ زمانی که حرف و حدیث‌های فراوانی روی حالات و توانایی شیمی کوانتومی پیش آمده بود، پروفیسور کالسون^۶ پیشنهاد کرد، که شیمی کوانتومی می‌تواند، به دو روش اساسی آغازین^۷ و نیمه تجربی^۸ تقسیم گردد.

در محاسبات آغازین هامیلتونی واقعی ملکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. و از نتایج داده‌های تجربی در محاسبات استفاده نمی‌شود. تنها تعداد محدودی از داده‌های تجربی مانند سرعت نور، جرم و بار الکترون و پروتون در محاسبات آغازین مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این روش تمام کمیت‌های لازم به دقت از ابتدا محاسبه می‌گردد. به عبارت دیگر در ابتدا یک سری از توابع پایه بر اوربیتال‌های

^۴ Schrodinger

^۵ Hamillton

^۶ Kalson

^۷ Ab Initio

^۸ Semi-empirical

مولکولی بسط داده می‌شود. و سپس محاسبات دقیقی با استفاده از آن‌ها انجام می‌گیرد. مهم‌ترین روش‌های آغازین عبارتند از
الف - روش پیوند ظرفیتی^۹ (VB)
ب - روش اوربیتال مولکولی^{۱۰} (MO)

۱-۱-۳-۱ - روش پیوند ظرفیتی

اولین بررسی‌های مکانیک کوانتومی، تشکیل پیوند مولکولی توسط لاندن^{۱۱} در سال ۱۹۲۷ بود. پس از آن اندیشه‌های او برای به‌دست آوردن یک نظریه‌ی عمومی در باب پیوندهای شیمیایی بسط داده شد. و نظریه پیوند ظرفیت را به وجود آورد. براساس این نظریه، اتم‌ها در هنگام تشکیل پیوند لایه‌ی ظرفیت خود را تکمیل می‌کنند. برای به کار بردن روش VB در مولکول‌های چند اتمی تمام راه‌های ممکن زوج شدن الکترون‌های زوج نشده‌ی مولکول، نوشته می‌شود. هر راه زوج شدن منجر به یکی از ساختارهای رزونانسی مولکول می‌شود. برای هر ساختار رزونانس، یک ویژه تابع پیوند نوشته می‌شود. و تابع مولکولی، به صورت یک ترکیب خطی از ویژه توابع پیوند در نظر گرفته می‌شود. ضرایب در ترکیب خطی، به وسیله‌ی حداقل کردن انتگرال تغییر، یافت می‌شوند. علاوه بر ساختارهای زوج شدن کوالانسی ساختارهای یونی نیز وارد می‌شوند. برای مولکول‌های چند اتمی، تابع موج VB در دسرساز است. به عنوان مثال CH_4 دارای چهار پیوند است، و ویژه تابع پیوند متناظر با مهم‌ترین ساختار رزونانسی (ساختاری که هر اوربیتال اتمی H_{1s} با یکی از هیبریدهای SP^3 کربن زوج می‌شود)، ترکیب خطی از $16=2^4$ دترمینان است. شامل کردن ساختارهای رزونانسی دیگر، باعث پیچیدگی‌های بیشتری در تابع موج می‌شود. محاسبات روش VB دشوارتر از محاسبات روش MO است. روش‌های متنوع MO هنگام محاسبات واقعی توابع موج و خواص مولکولی، روش VB را کم‌اهمیت‌تر می‌سازد. به هر حال، زبان نظریه‌ی VB یک ابزار کیفی ساده برای منطقی کردن بسیاری از روندهای مشاهده شده توسط شیمیادان‌های آلی فراهم می‌کند.

۱-۱-۳-۲ - روش اوربیتال مولکولی

این روش در سال ۱۹۲۷ توسط هوند پایه گذاری شد [۷]. و سپس توسط دیگران توسعه یافت. برای تعیین توابع موج الکترونی دقیق مولکول‌های چند اتمی، به طور عمده از نظریه اوربیتال مولکولی استفاده می‌شود. تابع موج الکترونی یک مولکول چند اتمی به طور هم‌زمان به فاصله پیوندها و

^۹ Valance Bond Method

^{۱۰} Molecular Orbital Method

^{۱۱} Londen

زوایای پیوندها بستگی دارد. یک بررسی نظری کامل از مولکول‌های چند اتمی مستلزم محاسبه تابع موج الکترونی در گستره‌ای از هر کدام از این پارامترها است. از تعبیر $|\Psi|^2$ به عنوان دانسیته احتمال یافتن الکترون در یک سیستم استفاده می‌شود. در تئوری اوربیتال مولکولی تابع موج کل مولکول به ترکیبی از اوربیتال‌های مولکولی ϕ_1 و ϕ_2 و ϕ_n شکسته می‌شود. که این توابع باید راستگوش و نرمال باشند.

$$\iiint \psi_i^* \psi_j d\tau = 1 \quad i = j \quad (3-1)$$

$$\iiint \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad i \neq j \quad (4-1)$$

و Ψ را می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$\vec{\Psi}(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (5-1)$$

از آنجا که هر تابع موج الکترونی باید نسبت به تعویض ذرات نامتقارن باشد. لذا با استفاده از تابع موج اسپینی تابع فوق را نامتقارن می‌نمایند. تابع فوق مجموعه‌هایی از اوربیتال‌های مولکولی است که در هر اوربیتال یک الکترون قرار دارد. یعنی در واقع تابع فوق یک محاسبه‌ی قشر باز است که در هر اوربیتال یک الکترون قرار دارد. در حالی که برای محاسبات قشر بسته در هر اوربیتال دو الکترون با اسپین مخالف وجود دارد. تابع α برای الکترون با اسپین $(+\frac{1}{2})$ و تابع β برای الکترون با اسپین $(-\frac{1}{2})$ شناخته می‌شود. تابع موج قشر بسته برای مولکولی با n الکترون در $\frac{n}{2}$ اوربیتال مولکولی توسط دترمینان زیر بدست می‌آید.