





۹۲۲۰۲۰۳۴۰

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی آروماتیسسته ترکیبات پیریدین استخلاف دار شده باکمک شاخص های مختلف و
انترپی شانون اتمی به عنوان توصیف گر واکنش پذیری در بنزاین های استخلاف دار شده

استاد راهنما:

دکتر سیامک نوری زاده

استاد مشاور:

دکتر عبدالهادی فرخ نیا

نگارنده :

رضوان جمال الدین

بهمن ماه سال ۱۳۹۲

و تشکر و سپاس از استاد پرمایه و دانشمندم

الگوی علم و اخلاق

که با تدریس فوق العاده و بیان جذاب و گیرایش مرا به رشته‌ام

علاقه‌مند نمود

استادی که بسیار از او آموختم

چنان آقای دکتر نوری زاده

فصل اول : مقدمه

۲	۱-۱ تاریخچه پیدایش شیمی کوانتومی
۳	۱-۱-۱ تعریف کوانتا
۳	۲-۱ مکانیک کوانتومی و توصیف آن
۴	۳-۱ گسترش نظریه مکانیک کوانتوم
۶	۴-۱ معادله شرودینگر
۷	۵-۱ شیمی محاسباتی
۸	۶-۱ روش‌های شیمی محاسباتی
۸	۱-۶-۱ روش مکانیک مولکولی
۹	۲-۶-۱ روش نیمه تجربی
۱۰	۳-۶-۱ روش آغازین
۱۱	۴-۶-۱ روش تابعیت دانسیته
۱۱	۱-۴-۶-۱ قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن
۱۲	۲-۴-۶-۱ روش کوهن-شام
۱۳	۳-۴-۶-۱ تقریب دانسیته موضعی
۱۳	۴-۴-۶-۱ تقریب دانسیته اسپین موضعی
۱۳	۵-۴-۶-۱ تقریب گرادیان تعمیم یافته
۱۴	۷-۱ توابع پایه
۱۴	۱-۷-۱ اوربیتال‌های هیدروژن مانند
۱۵	۲-۷-۱ اوربیتال‌های نوع اسلتری
۱۵	۳-۷-۱ اوربیتال‌های نوع گوسینی
۱۶	۴-۷-۱ مجموعه پایه کمینه
۱۷	۵-۷-۱ مجموعه پایه توسعه یافته
۱۷	۶-۷-۱ مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
۱۷	۱-۶-۷-۱ توابع پایه دو ظرفیتی
۱۸	۲-۶-۷-۱ توابع پایه سه ظرفیتی
۱۸	۷-۷-۱ توابع پایه قطبیده

۱۸	۸-۷-۱ توابع پایه نفوذی
۱۹	۸-۱ برنامه‌های کامپیوتری در شیمی محاسباتی
۱۹	۱-۸-۱ نرم‌افزار HyperChem
۲۰	۲-۸-۱ نرم افزار Gaussview
۲۱	۳-۸-۱ برنامه Gaussian
۲۴	۴-۸-۱ نرم افزار Multiwfn
۲۵	۵-۸-۱ نرم افزار AIM2000
۲۶	۹-۱ انتروپی شانون
۲۸	۱۰-۱ آروماتیسیته
۲۹	۱-۱۰-۱ روش‌های تشخیص آروماتیسیته

فصل دوم : انتروپی شانون به‌عنوان توصیف‌گر واکنش‌پذیری در بنزاین‌های استخلاف‌دار شده

۳۲	۱-۲ مقدمه‌ای بر نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها
۳۲	۲-۲ مشکلات نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها
۳۳	۳-۲ تقسیم‌بندی مولکول‌ها برحسب چگالی انرژی جنبشی لاگرانژی
۳۴	۴-۲ مثال‌هایی از مولکول‌هایی با جاذب‌های غیرهسته‌ای
۳۵	۵-۲ معرفی سیستم‌های مورد مطالعه
۳۶	۶-۲ کمیات مورد بررسی در این مطالعه
۳۶	۷-۲ بررسی مولکول بنزاین
۳۷	۱-۷-۲ بررسی مولکول بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۳۹	۲-۷-۲ بررسی مولکول بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۴۰	۳-۷-۲ بررسی مولکول بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس $G(r)$
۴۲	۴-۷-۲ بررسی مولکول بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس $G(r)$
۴۳	۸-۲ مولکول ۳- هیدروکسی بنزاین
۴۳	۱-۸-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۴۴	۲-۸-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ

۴۶	۹-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی بنزاین
۴۶	۱-۹-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۴۷	۲-۹-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۴۹	۳-۹-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی بنزاین با روش HF در تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس G(r)
۵۰	۴-۹-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۵۱	۱۰-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو بنزاین
۵۱	۱-۱۰-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۵۳	۲-۱۰-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۵۴	۱۱-۲ بررسی مولکول ۴- نیترو بنزاین
۵۴	۱-۱۱-۲ بررسی مولکول ۴- نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۵۵	۲-۱۱-۲ بررسی مولکول ۴- نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۵۷	۳-۱۱-۲ بررسی مولکول ۴- نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس G(r)
۵۸	۴-۱۱-۲ بررسی مولکول ۴- نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۵۹	۱۲-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی هیدروکسی بنزاین
۶۰	۱-۱۲-۲ بررسی مولکول ۳ و ۶- دی هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۶۱	۲-۱۲-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۶۲	۳-۱۲-۲ بررسی مولکول ۳ و ۶- دی هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس G(r)
۶۴	۴-۱۲-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۶۵	۱۳-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی نیترو بنزاین
۶۵	۱-۱۳-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۶۶	۲-۱۳-۲ بررسی مولکول ۳ و ۶- دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۶۸	۳-۱۳-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس G(r)
۶۹	۴-۱۳-۲ بررسی مولکول ۳و ۶- دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۷۱	۱۴-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی ۴- نیترو بنزاین
۷۱	۱-۱۴-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی ۴- نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۷۲	۲-۱۴-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی ۴- نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۷۳	۱۵-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو ۴- هیدروکسی بنزاین
۷۳	۱-۱۵-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو ۴- هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ

۷۵	۲-۱۵-۲ بررسی مولکول ۳-نیترو-۴-هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۷۶	۲-۱۶-۲ بررسی مولکول ۴و۵-دی هیدروکسی بنزاین
۷۶	۲-۱۶-۱ بررسی مولکول ۴و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۷۷	۲-۱۶-۲ بررسی مولکول ۴و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۷۹	۲-۱۶-۳ بررسی مولکول ۴و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۸۰	۲-۱۶-۴ بررسی مولکول ۴و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۸۱	۲-۱۷-۱۷ بررسی مولکول ۴و۵-دی نیترو بنزاین
۸۱	۲-۱۷-۱ بررسی مولکول ۴و۵-دی نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر حسب ρ
۸۳	۲-۱۷-۲ بررسی مولکول بررسی مولکول ۴و۵-دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۸۴	۲-۱۷-۳ بررسی مولکول ۴و۵-دی نیترو بنزاین با روش HF در تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس G(r)
۸۵	۲-۱۷-۴ بررسی مولکول ۴و۵-دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس G(r)
۸۷	۲-۱۸-۱۸ بررسی مولکول ۳و۴-دی هیدروکسی بنزاین
۸۸	۲-۱۸-۱ بررسی مولکول ۳و۴-دی هیدروکسی بنزاین با روش HF در تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۸۸	۲-۱۸-۲ بررسی مولکول ۳و۴-دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۰	۲-۱۹-۱۹ بررسی مولکول ۳و۴-دی نیترو بنزاین
۹۰	۲-۱۹-۱ بررسی مولکول ۳و۴-دی نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۱	۲-۱۹-۲ بررسی مولکول ۳و۴-دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۳	۲-۲۰-۲ بررسی مولکول ۳و۵-دی هیدروکسی بنزاین
۹۳	۲-۲۰-۱ بررسی مولکول ۳و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۹۴	۲-۲۰-۲ بررسی مولکول ۳و۵-دی هیدروکسی بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی مولکولی بر اساس ρ
۹۵	۲-۲۱-۲ بررسی مولکول ۳و۵-دی نیترو بنزاین
۹۵	۲-۲۱-۱ بررسی مولکول ۳و۵-دی نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۷	۲-۲۱-۲ بررسی مولکول ۳و۵-دی نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۸	۲-۲۲-۲ بررسی مولکول ۳-هیدروکسی ۶-نیترو بنزاین
۹۸	۲-۲۲-۱ بررسی ۳-هیدروکسی ۶-نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۹۹	۲-۲۲-۲ بررسی ۳-هیدروکسی ۶-نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۱۰۰	۲-۲۳-۲ بررسی مولکول ۳-هیدروکسی ۵-نیترو بنزاین
۱۰۰	۲-۲۳-۱ بررسی مولکول ۳-هیدروکسی ۵-نیترو بنزاین با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ

۱۰۲	۲-۲۳-۲ بررسی مولکول ۳- هیدروکسی ۵- نیترو با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر حسب ρ
۱۰۳	۲-۲۴ بررسی مولکول ۳- نیترو ۵- هیدروکسی بنزاین
۱۰۳	۲-۲۴-۱ بررسی مولکول ۳- نیترو ۵- هیدروکسی با روش HF و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۱۰۴	۲-۲۴-۲ بررسی مولکول ۳- نیترو ۵- هیدروکسی با روش B3LYP و تقسیم‌بندی بر اساس ρ
۱۰۶	۲-۲۵ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی ۵- نیترو بنزاین
۱۰۶	۲-۲۵-۱ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی ۵- نیترو با روش HF و تقسیم‌بندی مولکولی بر حسب ρ
۱۰۷	۲-۲۵-۲ بررسی مولکول ۴- هیدروکسی ۵- نیترو بنزاین با روش B3LYP و تقسیم‌بندی مولکولی بر حسب ρ
۱۰۸	۲-۲۶ نتیجه‌گیری

فصل سوم : بررسی آروماتیسیته‌ی ترکیبات پیریدین استخلاف‌دار شده با فلوئور

۱۱۱	۳-۱ آروماتیسیته
۱۱۱	۳-۱-۱ قاعده هوکل
۱۱۲	۳-۱-۲ مسطح بودن
۱۱۲	۳-۱-۳ یکسان بودن طول پیوندها
۱۱۲	۳-۱-۴ خاصیت مغناطیسی ویژه
۱۱۲	۳-۲ معرفی شاخص‌های آروماتیسیته به‌کار رفته در این تحقیق
۱۱۳	۳-۲-۱ شاخص HOMA
۱۱۳	۳-۲-۲ شاخص FLU
۱۱۴	۳-۲-۳ شاخص NICS
۱۱۵	۳-۲-۴ شاخص SA
۱۱۷	۳-۳ معرفی سیستم‌های مورد مطالعه و روش محاسباتی
۱۱۸	۳-۴ بررسی مقادیر شاخص‌های حاصل شده برای ترکیبات فلوئوردار شده پیریدین
۱۲۰	۳-۴-۱ بررسی آروماتیسیته ترکیبات فلوئوردار شده پیریدین با شاخص HOMA
۱۲۱	۳-۴-۲ بررسی آروماتیسیته ترکیبات فلوئوردار شده پیریدین با کمک شاخص FLU
۱۲۳	۳-۴-۳ بررسی آروماتیسیته ترکیبات فلوئوردار شده پیریدین با کمک شاخص NICS
۱۲۴	۳-۴-۴ بررسی آروماتیسیته ترکیبات فلوئوردار شده پیریدین با کمک شاخص SA

۱۲۸	۵-۳ نتیجه گیری
۱۲۹	منابع

شماره دانشجویی: ۹۰۲۳۱۰۳	نام: رضوان	نام خانوادگی: جمال‌الدین
عنوان پایان‌نامه: بررسی آروماتیسیته ترکیبات پیریدین استخلاف‌دار شده با کمک شاخص‌های مختلف و انتروپی شانون اتمی به عنوان توصیف‌گر واکنش‌پذیری در بنزاین‌های استخلاف‌دار شده		
استاد راهنما: دکتر سیامک نوری‌زاده		
استاد مشاور: دکتر عبدالهادی فرخ‌نیا		
گرایش: شیمی فیزیک	رشته: شیمی	درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد
گروه: شیمی	دانشکده: علوم	دانشگاه: شهید چمران اهواز
تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۱۳۹۲ تعداد صفحه: ۱۳۲		
کلید واژه‌ها: آروماتیسیته، شانون آروماتیسیته، شاخص HOMA، شاخص NICS، شاخص FLU، نظریه اتم‌ها در ملکول‌ها، انرژی جنبشی لاگرانژی، چگالی الکترونی		
<p>چکیده: این تحقیق مشتمل بر دو قسمت است: در قسمت اول سعی می‌شود تا به جای چگالی الکترونی که در نظریه AIM مرسوم استفاده می‌شود با استفاده از چگالی انرژی جنبشی لاگرانژی، فضای ملکولی به محدوده‌های اتمی مجزایی تقسیم گردد. این روش برای تعدادی از ساختارهای استخلاف‌دار شده‌ی سیستم بنزاین با (استخلاف‌دار شده با گروه‌های هیدروکسی و نیترو) که در نمودار خطوط هم‌تراز خود جاذب غیرهسته‌ای (NNA) نشان می‌دهند به کار گرفته شد. مشاهده گردید که با استفاده از چگالی انرژی جنبشی لاگرانژی در تقسیم‌بندی ملکولی هیچ NNA در نمودارهای مربوطه ظاهر نمی‌شود و تعداد محدوده‌ها به تعداد اتم‌ها در ملکول است. برای هر کدام از ملکول‌های مورد بررسی مقدار انتروپی شانون کل به ازای واحد حجم در هر کدام از محدوده‌های اتمی محاسبه گردید. مشخص شد که در تمامی موارد همواره اتم‌های کربن نزدیک‌تر به موقعیت استخلاف انتروپی شانون کمتری نسبت به مابقی اتم‌های حلقه دارد و این امر نیز به نوع و محل استخلاف بستگی ندارد. از آنجا که موقعیت‌هایی که انتروپی کمتری دارند به منظور افزایش انتروپی خود تمایل بیشتری به انجام واکنش دارند می‌توان ادعا نمود در سیستم‌های بنزاینی مورد بررسی اتم مجاور به اتم‌های استخلاف‌دار شده جهت انجام واکنش مستعدتر می‌باشند. در کل می‌توان نتیجه</p>		

گرفت که انتروپی شانون کل در واحد حجم توصیف‌گر مناسبی جهت تعیین موقعیت‌های فعال یک ملکول می‌باشد. در قسمت دوم آروماتیسیتی تمام حالت‌های ممکن برای ملکول پیریدین دو، سه، چهار و پنج استخلاف‌دار شده با اتم فلورئور مورد بررسی قرار گرفته است. بهینه‌سازی ساختارها در سطح محاسباتی B3LYP/6-31+G** انجام شد. شاخص‌های مختلف آروماتیسیتی شامل SA، FLU، NICS(1)، NICS(0) و HOMA برای ساختارهای بهینه شده محاسبه گردیدند. مشخص گردید که اگرچه همبستگی یارابطه‌ای بین شاخص‌های آروماتیسیتی در نظر گرفته شده وجود ندارد اما برای هر سری از ملکول‌ها با تعداد استخلاف یکسان با افزایش تقارن در سیستم مقدار SA کاهش می‌یابد. از آن‌جا که افزایش تقارن موجب افزایش پایداری سیستم‌ها می‌گردد بنابراین انتظار می‌رود ملکول‌های با تقارن بالاتر خصلت آروماتیسیتی بیشتری نشان می‌دهند. این واقعیت به درستی در مقادیر SA محاسبه شده‌ی این ترکیبات دیده می‌شود. در نتیجه به‌نظر می‌رسد شاخص آروماتیسیتی شانون در پیش‌بینی آروماتیسیتی این دسته از ترکیبات استخلاف‌دار شده موفق‌تر از مابقی شاخص‌ها عمل می‌کند.

فصل اول

مقدمه

مکانیک موجی با عمیق‌ترین سطح ممکن، به ما نشان داده است که چه رخ می‌دهد. مکانیک موجی از افکار شیمیدانان تجربی سود پرده، افکار تراوش یافته از ذهن کسانی که عمر خود را در آزمایشگاه‌ها سپری کرده‌اند و به ذهن خود اجازه داده‌اند پرواقعیتهایی که یافته‌اند، فعالانه تکیه داشته باشند و نشان داده است که چگونه این واقعیتهای پیکدیگر چور در می‌آیند، چگونه همگی از منطقی واحد پیروی می‌کنند و چگونه می‌توان این رابطه‌ی پنهانی موجود میان آن‌ها را آشکار کرد.

سی.ا. کولسون

۱-۱ تاریخچه پیدایش شیمی کوانتومی

در اواخر قرن هفدهم میلادی، نیوتن قوانین مکانیک کلاسیکی^۱ را برای حرکت اجسام ماکروسکوپی کشف کرد. مکانیک کلاسیک یا مکانیک نیوتنی^۲ یکی از قدیمی‌ترین و آشناترین شاخه‌های فیزیک است. این شاخه با اجسام در حال سکون و حرکت و شرایط سکون و حرکت آنها تحت تأثیر نیروهای داخلی و خارجی، سر و کار دارد. در اوایل قرن بیستم میلادی فیزیکدانان دریافتند که حرکت ذرات کوچک مثل هسته اتم‌ها و الکترون‌ها را نمی‌توان با قوانین مکانیک کلاسیک توجیه کرد و از این‌رو توجیه حرکت این ذرات با مجموعه‌ای از قوانین به نام مکانیک کوانتوم^۳ انجام پذیرفت. شیمی کوانتوم قوانین مکانیک کوانتوم را در مسایل مربوط به شیمی مورد استفاده قرار می‌دهد. قابل ذکر است که تأثیرات شیمی کوانتوم در تمامی زیرشاخه‌های شیمی محسوس است [۱].

^۱ Classical Mechanics

^۲ Newtonian Mechanics

^۳ Quantum Mechanics

۱-۱-۱ تعریف کوانتا

واژه کوانتا در مکانیک کوانتومی از این جا می آید که این نظریه به بعضی از کمیت های فیزیکی (مانند انرژی یک اتم در حال سکون) مقدارهای گسسته ای نسبت می دهد. بسیاری از شاخه های دیگر فیزیک و شیمی از مکانیک کوانتومی به عنوان چهارچوب خود استفاده می کنند؛ مانند فیزیک ماده چگال، فیزیک حالت جامد، فیزیک اتمی، فیزیک مولکولی، شیمی محاسباتی، شیمی کوانتومی، فیزیک ذرات بنیادی و فیزیک هسته ای. پایه های مکانیک کوانتومی در نیمه اول قرن بیستم به وسیله ورنر هایزنبرگ^۱، ماکس پلانک^۲، لویی دوبروی^۳، نیلس بور^۴، اروین شرودینگر^۵، ماکس بورن^۶، جان فون نویمان^۷، پاول دیراک^۸، ولفگانگ پاولی^۹ و دیگران ساخته شد. بعضی از جنبه های بنیادی این نظریه هنوز هم در حال پیشرفت است [۱].

۱-۲ مکانیک کوانتومی و توصیف آن

مکانیک کوانتومی شاخه ای بنیادی از فیزیک نظری است که در مقیاس اتمی و زیراتمی به جای مکانیک کلاسیک و الکترومغناطیس کلاسیک به کار می رود. مکانیک کوانتومی بنیادی تر از مکانیک نیوتنی و الکترومغناطیس کلاسیک است، زیرا در مقیاس های اتمی و زیراتمی که این نظریه ها با شکست مواجه می شوند، می تواند با دقت زیادی بسیاری از پدیده ها را توصیف کند. مکانیک کوانتومی به همراه نسبیت عام پایه های فیزیک جدید را تشکیل می دهند [۱].

در مکانیک کوانتومی، حالت هر سیستم در هر لحظه به وسیله یک تابع موج توصیف می شود (که در مورد یک اتم تک الکترونی به آن اوربیتال^{۱۰} می گویند). با این تابع ریاضی می توان احتمال

¹ Werner Heisenberg

² Max Planck

³ Louis De Broglie

⁴ Niels Bohr

⁵ Ervin Schrodinger

⁶ Max Born

⁷ John Von Neumann

⁸ Paul Aderian Dirac

⁹ Wolfgang Pauli

¹⁰ Orbital

نتایج مختلف در آزمایش‌ها را پیش‌بینی کرد. مثلاً با آن می‌توان احتمال یافتن الکترون را در ناحیه خاصی در اطراف هسته در یک زمان مشخص محاسبه نمود. برخلاف مکانیک کلاسیک، نمی‌توان همزمان کمیت‌های مزدوج را، مانند مکان و اندازه حرکت، با هر دقتی پیش‌بینی کرد. البته معنی این حرف این نیست که الکترون در تمام این ناحیه پخش شده است. الکترون در یک ناحیه از فضا یا هست و یا نیست. این ناتوانی در تعیین مکان الکترون را اصل عدم قطعیت هایزنبرگ^۱ به‌طور ریاضی بیان می‌کند [۲].

پدیده‌ی دیگری که منجر به پیدایش مکانیک کوانتومی شد، امواج الکترومغناطیسی مانند نور بودند. ماکس پلانک در سال ۱۹۰۰ هنگام مطالعه بر روی تابش جسم سیاه کشف کرد که انرژی این امواج را می‌توان به‌شکل بسته‌های کوچکی در نظر گرفت. آلبرت انیشتین^۲ از این فکر بهره برد و نشان داد که امواجی مثل نور را می‌توان با ذره‌ای به‌نام فوتون^۳ که انرژی‌اش به‌سامدش بستگی دارد توصیف کرد. این نظریه‌ها به دیدگاهی به‌نام دوگانگی موج-ذره^۴ بین ذرات زیراتمی و امواج الکترومغناطیسی منجر شد که در آن ذرات، ویژگی‌های موج و ذره، هر دو را از خود بروز می‌دادند [۲].

۳-۱ گسترش نظریه مکانیک کوانتوم

در سال ۱۹۳۲ کشف آرتور کامپتون^۵ مبنی بر پراکنده شدن اشعه (X) در اثر برخورد فوتون بالکترون‌ها، تأیید دیگری بر خاصیت کوانتایی بودن نور بود. کارهای پلانک، انیشتین، کامپتون و ... به‌طوری نظریو تجربی نشان دادند که امواج و از جمله نور در مقیاس میکروسکوپی، مانند ذرات رفتار می‌کنند.

¹ Uncertainty Principle

² Einstein

³ Photon

⁴ Wave-Particle duality

⁵ Compton

در سال ۱۹۲۵ دوبروی مفهوم تازه‌ای را بیان کرد: نه تنها امواج رفتار ذره‌مانند دارند، بلکه ذرات مادی نیز خاصیت موج مانند از خود بروز می‌دهند. بنابراین برای الکترون‌ها طول موجی به صورت $\lambda = h/p$ ثابت پلانک، λ طول موج دوبروی و p اندازه حرکت خطی) تعریف کرد [۲]. سپس داویسون^۱ و جرمر^۲ حدس دوبروی را به صورت تجربی با تولید الگوی پراش الکترون‌ها، که سازگار با رابطه دوبروی بود، تأیید کردند. بالاخره در سال ۱۹۲۵ نظریه مکانیک کوانتومی به وسیله شرودینگر و هایزنبرگ به طور جداگانه و با دو فرمول‌بندی متفاوت ارائه شد.

فرمول‌بندی هایزنبرگ که به مکانیک ماتریسی معروف است، برای توصیف ساختار اتمی مشاهده شده از طیف‌ها گسترش یافت. هایزنبرگ با الهام از دیگران پی برد که تنها مقادیر گسسته انرژی بین سیستم‌ها مبادله می‌شود. او کمیت‌های دینامیکی انرژی، مکان، اندازه حرکت خطی و اندازه حرکت زاویه‌ای را با استفاده از ماتریس‌ها بیان کرد. مکانیک ماتریسی در توصیف نور نشر شده و یا جذب شده توسط اتم‌ها بسیار موفق بود.

فرمول‌بندی بعدی که به مکانیک موجی معروف است، در همان سال توسط اروین شرودینگر ارائه شد. در این روش با استفاده از یک معادله موج که به معادله شرودینگر معروف است، دینامیک ذرات میکروسکوپی توضیح داده می‌شود [۲]. بعدها شرودینگر ثابت کرد که دو فرمول-بندی هایزنبرگ و شرودینگر یکسان هستند.

در سال ۱۹۲۶، دیراک و جوردن^۳ که به طور مستقل کار می‌کردند، مکانیک کوانتومی را در یک نسخه انتزاعی فرمول‌بندی کردند، که نظریه تبدیل^۴ نامیده شد. نظریه تبدیل، تعمیمی از مکانیک ماتریسی و مکانیک موجی است و نهایتاً در سال ۱۹۴۸ فاینمن^۵ فرمول‌بندی انتگرال مسیری مکانیک کوانتومی را ارائه داد [۳].

¹ Davisson

² Germer

³ Jordan

⁴ Transform Theory

⁵ Feynman

۴-۱ معادله شرودینگر

نور و ماده هر دو تحت شرایط معینی موج و تحت شرایط مناسب دیگر رفتاری چون ذرات مادی از خود بروز می‌دهند. حالت یک سیستم در مکانیک کوانتومی، به وسیله تابعی از مختصات به نام تابع موج یا تابع حالت Ψ تعیین می‌شود. از آنجا که عموماً حالت سیستم با زمان تغییر می‌کند، Ψ تابعی از زمان نیز هست. مفهوم تابع و معادله‌ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد، در سال ۱۹۲۶ توسط اروین شرودینگر فیزیکدان اتریشی کشف شد. برای یک سیستم تک ذره‌ای یک بعدی معادله شرودینگر به صورت معادله (۱-۱) است:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x,t)}{dx^2} + V(x,t) \Psi(x,t) \quad (1-1)$$

که ثابت \hbar به صورت $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ تعریف می‌شود. در این معادله که معادله وابسته به زمان شرودینگر (با معادله موجی شرودینگر) نامیده می‌شود $\hbar = \sqrt{-1}$ ، m جرم ذره و $V(x,t)$ تابع انرژی پتانسیل سیستم است.

معادله وابسته به زمان شرودینگر ظاهر پیچیده‌ای دارد. خوشبختانه در بسیاری کاربردهای مکانیک کوانتومی در شیمی از این معادله استفاده نمی‌شود. برای یک سیستم تک ذره‌ای یک بعدی معادله مستقل از زمان شرودینگر به صورت معادله (۲-۱) می‌باشد:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2-1)$$

که در آن E انرژی کل ذره است و انرژی پتانسیل V تابعی از زمان نیست بلکه فقط به مکان بستگی دارد. این موضوع در صورتی صحت دارد که بر روی سیستم نیروی خارجی وابسته به زمان اعمال نشود. اگر عملگر هامیلتونی که انرژی کل سیستم را نشان می‌دهد با معادله (۳-۱) تعریف شود:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3-1)$$

آن‌گاه معادله مستقل از زمان شرودینگر شکل ساده معادله (۴-۱) را به خود می‌گیرد [۲]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4-1)$$

تنها مشکل اینجاست که با وجود این که معادله شرودینگر راه حل بسیار قوی برای توصیف اتم‌ها و مولکول‌ها است، اما حل این معادله برای کلیه سیستم‌ها به جز ساده‌ترین آنها بسیار پیچیده و تقریباً غیرممکن است. به طوری که H_2 که ساده‌ترین مولکول است، معادله شرودینگری پیدا می‌کند که نمی‌توان آن را با تحلیل حل نمود. شیمی‌دانان برای حل این مشکل از تقریب‌های متفاوتی استفاده می‌کنند. به هر حال این معادله برای اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها به علت وجود جملات دافعه بین الکترونی در هامیلتونی، در هیچ‌گونه دستگاه مختصاتی جدایی پذیر نیست و نمی‌توان آن را به طور دقیق حل نمود و می‌بایست از روش‌های تقریبی کمک گرفت [۴].

۱-۵ شیمی محاسباتی^۱

شیمی کوانتومی به کمک تکنیک‌های علوم ریاضی و آمار و با استفاده از نرم‌افزارهای کامپیوتری، قوانین مکانیک کوانتوم را به عنوان ابزاری قوی جهت محاسبات مربوط به خواص سیستم‌ها و توجیه و پیش‌بینی رفتار آن‌ها به کار می‌برد. شیمی محاسباتی، شاخه‌ای از علم شیمی کوانتوم است که در ارتباط با تحلیل، بررسی و اندازه‌گیری سیستم‌هایی می‌باشد که به طور مستقیم نمی‌توان آن‌ها را اندازه گرفت و از علوم ریاضی و آمار استفاده و سود می‌برد [۵].

شیمی محاسباتی به دو شاخه اصلی روش مکانیک مولکولی^۲ و ساختار الکترونی^۳ تقسیم می‌شود. این دو، محاسبات همانندی را به روش‌های متفاوت انجام می‌دهند که به طور خلاصه شامل این موارد می‌باشد:

۱- محاسبه انرژی برای یک مولکول خاص

۲- بهینه‌سازی شکل مولکول

این کار به گونه‌ای انجام می‌گیرد که انرژی مینیمم شود و در حدود حالت تعادلی باشد.

۳- محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی که به علت جنبش اتم‌های درون مولکول است.

¹ Computational Chemistry

² Molecular Mechanics

³ Electronic Structure

بعضی کارها و تحقیقات بر روی مولکول‌های ناپایدار و یا با پایداری کم انجام می‌شوند. در این حالت است که روش‌های محاسبه‌ای می‌توانند بسیار سودمند بوده و اطلاعات مفیدی راجع به مولکول‌ها و واکنش‌هایی که بررسی آن‌ها به‌طور تجربی غیر ممکن است، در اختیار شیمی‌دانان قرار دهد. پس شیمی محاسباتی محدودیت‌های مطالعات تجربی را ندارد. اما از تقریب‌های فراوانی استفاده می‌کند.

۱-۶ روش‌های شیمی محاسباتی

این روش‌ها به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند که هر دسته خود شامل چندین زیر شاخه می‌باشد.

۱-۶-۱ روش مکانیک مولکولی

روش مکانیک مولکولی که به آن میدان نیروی تجربی^۱ هم می‌گویند و قادر به بررسی سریع مولکول‌های بزرگ آلی می‌باشد. این روش سرعت بسیار بالایی دارد زیرا در این روش معادله شرودینگر حل نمی‌شود. در این روش که روشی غیرکوانتومی است، از تابع موج یا هامیلتونی استفاده نمی‌شود بلکه مولکول به‌صورت اتم‌هایی در کنار هم قرار می‌گیرند. ضمناً برای برهم کنش بین اتم‌های ناپیوندی هم سهمی اختصاص یافته است. با استفاده از یک تابع انرژی پتانسیل برهم کنش ساده بین اتم‌ها بررسی شده و انرژی را براساس معادله‌ی (۱-۵) به‌دست می‌آید:

$$U = E_{\text{stretch}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{bend}} \quad (1-5)$$

که جملات آن به ترتیب، E_{stretch} (انرژی‌های کششی پیوند)، E_{torsion} (انرژی پتانسیل پیچشی)، E_{vdw} (پتانسیل برهم‌کنش واندروالس) و E_{elec} (برهم کنش الکتروستاتیک بین بارهای غیرپیوندی) و E_{bend} (انرژی خمشی پیوند) و U انرژی کلی مولکول می‌باشد.

¹ Empirical Force Field

در اکثر نرم‌افزارهای محاسباتی از چندین روش مکانیک مولکولی از جمله: MM2، MM3، MM4، MMFF، CFF، Tripos، DREIDING، OPLS، AMBER و ... می‌توان استفاده کرد، که هر کدام نشان‌دهنده یک میدان می‌باشند [۶ و ۷]. از این روش‌ها به عنوان روش‌های غیروابسته یاد می‌شود، زیرا از هیچ مجموعه پایه‌ای استفاده نمی‌شود.

از جمله مزایای روش مکانیک مولکولی این است که سرعت بسیار بالایی دارد. به دلیل این که نیازی به حل معادله شرودینگر ندارد گرمای تشکیلی که از این روش محاسبه می‌شود دقیق‌تر از سایر روش‌های محاسباتی است. اما از معایب این روش، این است که دقت بالایی ندارد. این روش الکترون‌ها را صراحتاً در محاسبات خود وارد نمی‌کند. روش‌های مکانیک مولکولی برای حالت‌های گذار که از حالت‌های تعادلی فاصله دارند و برای حالت‌های برانگیخته الکترونی مناسب نیستند.

۱-۶-۲ روش نیمه تجربی^۱

در این روش عموماً از یک هامیلتونی ساده استفاده می‌شود که البته اپراتور هامیلتونی دقیق نیست و ضمناً در این نوع محاسبات، از داده‌های تجربی یا پارامترهایی که می‌توانند برای هماهنگی با داده‌های تجربی تنظیم شوند، کمک می‌گیرند. در این روش از تمام الکترون‌ها در محاسبات استفاده نمی‌شود و محاسبات فقط شامل الکترون‌های لایه ظرفیت است و معمولاً از الکترون‌های داخلی صرف‌نظر می‌شود. روش‌های نیمه تجربی از نظر کوتاهی زمان محاسبه نسبت به روش آغازین برتر هستند. از میان روش‌های محاسبات نیمه تجربی می‌توان به این روش‌ها اشاره کرد: CNDO، MNDO، AM1 و PM3 [۷].

^۱ Semi Empirical Method