

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۴۹۱/۱۱

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

بررسی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سیستم CO-CO
با روش MP2

استاد راهنما: دکتر محمدرضا نوربالا

استاد مشاور: دکتر حسین فرخپور

پژوهش و نگارش: محمد عباسی نیا

مهرماه ۱۳۸۷

۱۳۸۸/۷/۱

کتابخانه دانشگاه یزد
تیمسارک

۱۲۶۸۱۸

به نام خدا

منت خدای را غمزه‌دل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به خاطر تمامی زحمات و فداکاری‌هایشان برای رسیدن من به این نقطه از زندگی

و همچنین تقدیم به خواهرانم



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی آقای محمد عباسی نیا دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:
شیمی / شیمی فیزیک

تحت عنوان: بررسی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سیستم CO-CO با روش MP2

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۷/۷/۲۴ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۲۱ به حروف نوزده و بیست و یک صدم
و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان

نام و نام خانوادگی

امضاء

استاد/ استادان راهنما:

دکتر محمدرضا نوربالا

استاد/ استادان مشاور:

دکتر حسین فرخ پور

متخصص و صاحب نظر داخلی:

دکتر نسرین سهرابی

متخصص و صاحب نظر خارجی:

دکتر محسن افتاده

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر فرید (محمد) مالک

امضاء:

چکیده

در این تحقیق، سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی سامانه CO-CO با استفاده از سطح نظری MP2 مطالعه شده است. برای ارزیابی اثرات مجموعه‌های پایه مختلف روی پتانسیل‌های محاسبه شده، از تعدادی مجموعه پایه استفاده گردید که مجموعه پایه aug-cc-pVTZ به عنوان مجموعه پایه مناسب انتخاب شد. منحنی‌های پتانسیل اصلاح‌نشده در سطح نظری MP2 شکل متداول پتانسیل برهم‌کنش شامل بخش‌های جاذبه‌ای و دافعه‌ای را که منجر به چاه پتانسیل می‌گردد، نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند که شکل اصلی منحنی‌های انرژی پتانسیل اصلاح‌نشده با توجه به نوع مجموعه پایه بکار برده شده تفاوت چندانی نمی‌کند ولی پارامترهای مربوط به این منحنی‌ها نسبت به تغییر مجموعه پایه حساس می‌باشند. روش اصلاح از بالا به پایین (CP) که جهت حذف اثر خطای برهم‌نهی به کار برده شد، شکل منحنی‌های انرژی پتانسیل را تغییر نمی‌دهد، ولی روی پارامترهای منحنی‌های انرژی پتانسیل به خصوص عمق چاه پتانسیل تاثیر می‌گذارند.

در بخش بعدی این تحقیق سطوح انرژی بین مولکولی دقیق‌تری برای سامانه CO-CO با روش MP2/aug-cc-pVTZ محاسبه شده است. طول پیوند منومر CO در هر نقطه بهینه شده است. سطوح انرژی برهم‌کنش بین مولکولی اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در جهت‌گیری‌های مختلف دو منومر نسبت به یکدیگر محاسبه شده‌اند و روند تغییرات عمق چاه پتانسیل، موقعیت چاه پتانسیل، پهنا در نیمه‌راه عمق چاه پتانسیل و قطر برخورد کره سخت مطالعه شده است. سطوح انرژی پتانسیل بین مولکولی به دست آمده در حالت اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده کاملاً به فاصله بین مولکولی R و جهت‌گیری‌های مختلف دو منومر نسبت به هم، بستگی دارند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مبانی نظری در شیمی محاسباتی
۲	(۱-۱) مقدمه
۳	(۲-۱) مکانیک کوانتومی
۴	(۱-۲-۱) روش‌های از اساس
۵	(۱-۲-۱) تقریب بورن-آپنهایمر
۷	(۲-۲-۱) نظریه تابعیت چگالی
۱۰	(۳-۲-۱) روش‌های نیمه تجربی
۱۰	(۳-۱) معادله شرودینگر
۱۱	(۱-۳-۱) دترمینان‌های اسلیتر
۱۳	(۴-۱) روش هارتری-فاک
۱۵	(۱-۴-۱) سامانه‌های پوسته بسته
۱۵	(۲-۴-۱) سامانه‌های پوسته باز
۱۷	(۵-۱) همبستگی الکترونی
۱۸	(۱-۵-۱) روش برهم‌کنش پیکربندی
۱۸	(۲-۵-۱) روش برهم‌کنش پیکربندی کامل
۱۹	(۳-۵-۱) روش‌های محدود شده برهم‌کنش پیکربندی
۲۰	(۴-۵-۱) روش اختلالی مولر-پلست
۲۳	(۶-۱) مجموعه پایه
۲۵	(۱-۶-۱) مجموعه‌های پایه حداقل
۲۶	(۲-۶-۱) مجموعه‌های پایه ظرفیتی شکافته

صفحه	عنوان
۲۷	۱-۶-۳) مجموعه‌های پایه قطبیده
۲۷	۱-۶-۴) توابع نفوذی
۲۸	۱-۶-۵) مجموعه‌های همبستگی - سازگار
۲۹	۱-۷) خطای قطع مجموعه پایه
۳۰	۱-۸) خطای برهم‌نهی مجموعه پایه
۳۱	۱-۹) نیروهای بین‌مولکولی
۳۲	۱-۹-۱) پتانسیل برهم‌کنش برد بلند
۳۴	۱-۹-۲) پتانسیل برهم‌کنش برد کوتاه
۳۴	۱-۱۰) توابع انرژی پتانسیل
۳۵	۱-۱۰-۱) الگوی کره‌ی سخت
۳۵	۱-۱۰-۲) الگوی مراکز جاذبه یا دافعه
۳۶	۱-۱۰-۳) الگوی ساترنلند
۳۷	۱-۱۰-۴) الگوی پتانسیل لنارد-جونز
۳۸	۱-۱۱) کربن منوکسید و خواص آن
۳۸	۱-۱۱-۱) تاریخچه
۳۹	۱-۱۱-۲) روش‌های تهیه
۳۹	۱-۱۱-۳) مصارف صنعتی
۴۰	۱-۱۱-۴) نقش کربن منوکسید در فیزیولوژی و غذا
۴۰	۱-۱۲) اهداف این تحقیق
۴۱	فصل دوم: اثر مجموعه‌های پایه مختلف بر روی پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی سامانه CO-CO
۴۲	۲-۱) مقدمه

۴۴	۲-۲) مطالعه سامانه CO-CO
۵۱	۳-۲) پتانسیل‌های برهم‌کنش بین مولکولی اصلاح‌شده برای سامانه CO-CO
۵۶	۴-۲) قطر کره سخت CO
۵۶	۵-۲) بحث و نتیجه‌گیری
۵۹	فصل سوم: محاسبه پتانسیل بین‌مولکولی سامانه CO-CO با روش MP2/cc-pVTZ
۶۰	۳-۱) مقدمه
۶۰	۳-۲) روش محاسبات
۶۱	۳-۳) تأثیر برهم‌کنش سامانه CO-CO بر روی مقادیر بهینه شده r_D
۶۳	۴-۳) نمایش سطح انرژی پتانسیل اصلاح‌نشده سامانه CO-CO
۶۴	۳-۴-۲) روند تغییرات R_e , De و $\Delta R_{1/2}$ منحنی‌های انرژی پتانسیل اصلاح‌نشده نسبت به ϕ در یک θ_2 ثابت
۶۷	۳-۴-۳) روند تغییرات R_e , De و $\Delta R_{1/2}$ منحنی‌های انرژی پتانسیل اصلاح‌نشده نسبت به θ_2 در یک ϕ ثابت
۷۶	۳-۴-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش اصلاح‌نشده سامانه CO-CO بر حسب زوایای θ_2 و ϕ به‌ازای مقادیر ثابت R
۷۷	۳-۴-۳-۱) بررسی تغییرات انرژی برهم‌کنش اصلاح‌نشده سامانه CO-CO بر حسب زوایای ϕ در θ_2 ثابت به‌ازای مقادیر ثابت R
۸۲	۳-۴-۳-۲) بررسی تغییرات انرژی برهم‌کنش اصلاح‌نشده سامانه CO-CO بر حسب زوایای θ_2 در ϕ ثابت به‌ازای مقادیر ثابت R
۸۷	۵-۳) نمایش سطح انرژی پتانسیل اصلاح‌شده سامانه CO-CO

	روند تغییرات Re ، D_e و $\Delta R_{1/2}$ نسبت به θ_2 در یک ϕ ثابت برای سطح انرژی	۱-۵-۳
۸۷	پتانسیل اصلاح شده	
	روند تغییرات Re ، D_e و $\Delta R_{1/2}$ نسبت به ϕ در یک θ_2 ثابت برای سطح انرژی	۲-۵-۳
۸۸	پتانسیل اصلاح شده	
	بررسی تغییرات انرژی برهم کنش اصلاح شده سامانه CO-CO بر حسب زوایای	۳-۵-۳
۸۹	ϕ در θ_2 ثابت به ازای مقادیر ثابت R	
	بررسی تغییرات انرژی برهم کنش اصلاح شده سامانه CO-CO بر حسب زوایای	۴-۵-۳
۸۹	θ_2 در ϕ ثابت به ازای مقادیر ثابت R	
۹۱	قطر کره سخت	۶-۳
۹۱	اثر تغییر زاویه دو وجهی ϕ در زاویه ثابت θ_2	۱-۶-۳
۹۱	اثر تغییر زاویه θ_2 در زاویه دو وجهی، ϕ ثابت	۲-۶-۳
۹۲	سطح انرژی پتانسیل برای سامانه CO-CO	۷-۳
۹۹	بحث و نتیجه گیری	۸-۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۸	جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی کربن منوکسید
	جدول (۱-۲) مقادیر محاسبه‌ای عمق چاه پتانسیل D_e در سه مقدار کمینه M و سه نقطه
۴۳	حالت گذار S برای سامانه CO-CO از روش Monte Carlo
۴۷	جدول (۲-۲) آرایه Z مربوط به هندسه سامانه CO-CO ارائه شده در شکل (۱-۲)
	جدول (۳-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه
	راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده برای کمپلکس
	CO-CO بر اساس پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از
۴۷	روش MP2 و چند مجموعه پایه مختلف
	جدول (۴-۲) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه
	راه عمق $\Delta R_{1/2}$ و قطر برخورد کره سخت σ محاسبه شده بر اساس
	پتانسیل‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استفاده از روش
۵۴	MP2/aug-ccpVTZ برای کمپلکس CO-CO
	جدول (۵-۲) مقایسه برخی از خصوصیات تجربی مولکولی CO-CO با مقادیر
۵۸	محاسبه‌شده مجموعه پایه‌های مختلف
	جدول (۱-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه
	راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح‌نشده و
	اصلاح‌شده به‌دست آمده از روش aug-MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس
۶۵	CO-CO برای زاویه θ_2 ثابت ۳۰ درجه و برای γ مقدار زاویه ϕ .
	جدول (۲-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهنای آن در نیمه
	راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح‌نشده و
	اصلاح‌شده به‌دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس
۶۶	CO-CO برای زاویه θ_2 ثابت ۹۰ درجه و برای γ مقدار زاویه ϕ .

- جدول (۳-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهناى آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس CO-CO برای زاویه θ_2 ثابت ۱۲۰ درجه و برای γ مقدار زاویه ϕ . ۶۶
- جدول (۴-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهناى آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس CO-CO برای زاویه ϕ ثابت ۶۰ درجه و برای γ مقدار زاویه θ_2 . ۷۵
- جدول (۵-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهناى آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس CO-CO برای زاویه ϕ ثابت ۱۲۰ درجه و برای γ مقدار زاویه θ_2 . ۷۵
- جدول (۶-۳) مقادیر عمق چاه پتانسیل D_e ، موقعیت چاه پتانسیل R_e ، پهناى آن در نیمه راه $\Delta R_{1/2}$ قطر برخورد کره سخت σ بر اساس پتانسیل اصلاح نشده و اصلاح شده به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ برای کمپلکس CO-CO برای زاویه ϕ ثابت ۱۸۰ درجه و برای γ مقدار زاویه θ_2 . ۷۶

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۷	شکل (۱-۱) منحنی تفکیک H_2 از دو روش RHF و UHF
۲۷	شکل (۲-۱) مجموعه پایه بهبود یافته ظرفیت شکافته
۲۷	شکل (۳-۱) مجموعه پایه بهبود یافته قطبیده
۳۵	شکل (۴-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در الگو کره سخت
۳۶	شکل (۵-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در الگو کره نرم
۳۶	شکل (۶-۱) پتانسیل بین مولکولی برحسب فاصله بین مولکولی در الگو ساترلند
۳۷	شکل (۷-۱) نمایش منحنی پتانسیل لنارد- جونز
۴۳	شکل (۱-۲) نمایش هندسه سامانه CO-CO از روش Monte Carlo
۴۵	شکل (۲-۲) نمایش هندسه عمومی سامانه CO-CO مطالعه شده در این تحقیق
۴۶	شکل (۳-۲) نمایش چهار پارامتر مربوط به منحنی لنارد- جونز
۴۸	شکل (۴-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از سطح نظری MP2 و مجموعه‌های پایه مختلف
۴۸	شکل (۵-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از سطح نظری MP2 و مجموعه‌های پایه
۴۹	همبستگی سازگار مختلف
۴۹	شکل (۶-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از سطح نظری MP2 و مجموعه‌های پایه
۵۰	همبستگی سازگار aug-cc-pVTZ
۵۰	شکل (۷-۲) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ در زوایای ϕ
۵۵	مختلف

- شکل (۱-۳) تغییرات r_D به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R برای θ_2 مقدار زاویه θ_2 به ازای زاویه دو وجهی ثابت 30° درجه محاسبه شده با روش
 ۶۲ MP2/aug-cc-pVTZ
- شکل (۲-۳) تغییرات r_D به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R برای θ_2 مقدار زاویه θ_2 به ازای زاویه دو وجهی ثابت 90° درجه محاسبه شده با روش
 ۶۲ MP2/aug-cc-pVTZ
- شکل (۳-۳) تغییرات r_D به عنوان تابعی از فاصله بین مولکولی R برای θ_2 مقدار زاویه θ_2 به ازای زاویه دو وجهی ثابت 120° درجه محاسبه شده با روش
 ۶۳ .MP2/aug-cc-pVTZ
- شکل (۴-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CO-CO در θ_2 ثابت 30° درجه به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ در
 ۶۹ زوایای ϕ مختلف
- شکل (۵-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در θ_2 ثابت 90° درجه، به دست آمده از روش
 ۷۰ MP2/aug-cc-pVTZ در زوایای ϕ مختلف
- شکل (۶-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در θ_2 ثابت 120° درجه، به دست آمده از روش
 ۷۱ MP2/aug-cc-pVTZ در زوایای ϕ مختلف
- شکل (۷-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در ϕ ثابت 60° درجه به دست آمده از روش
 ۷۲ MP2/aug-cc-pVTZ در زوایای θ_2 مختلف
- شکل (۸-۳) انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در ϕ ثابت 120° درجه به دست آمده از روش
 ۷۳

- شکل (۹-۳) انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی CO-CO به صورت تابعی از فاصله بین مولکولی R در ϕ ثابت ۱۸۰ درجه به دست آمده از روش MP2/aug-cc-pVTZ در زوایای θ_2 مختلف
- شکل (۱۰-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از ϕ برای θ_2 ثابت ۳۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۱-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از ϕ برای θ_2 ثابت ۹۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۲-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از ϕ برای θ_2 ثابت ۱۲۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۳-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از θ_2 برای ϕ ثابت ۶۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۴-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از θ_2 برای ϕ ثابت ۱۲۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۵-۳) تغییرات انرژی برهم‌کنش سیستم CO-CO به عنوان تابعی از θ_2 برای ϕ ثابت ۱۸۰ درجه و سه مقدار ثابت R
- شکل (۱۶-۳) سطوح انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، سیستم CO-CO در زاویه ϕ ثابت ۶۰ درجه
- شکل (۱۷-۳) نمودار مقطعی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سیستم CO-CO در زاویه ϕ ثابت ۶۰ درجه
- شکل (۱۸-۳) سطوح انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، سیستم CO-CO در زاویه ϕ ثابت ۱۲۰ درجه
- شکل (۱۹-۳) نمودار مقطعی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سیستم CO-CO در زاویه ϕ

ثابت ۱۲۰ درجه

عنوان

صفحه

شکل (۲۰-۳) سطوح انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، سیستم CO-CO در زاویه ϕ

۹۷

ثابت ۱۸۰ درجه

شکل (۲۱-۳) نمودار مقطعی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی سیستم CO-CO در زاویه ϕ

۹۸

ثابت ۱۸۰ درجه

فصل اول

مبانی نظری در شیمی محاسباتی

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، هسته اتم‌ها و مولکول‌ها را به درستی توجیه کند. رفتار چنین ذراتی با مجموعه قوانینی به نام مکانیک کوانتومی توصیف می‌شود.

شیمی محاسباتی بر پایه این دو روش یعنی روش‌های مکانیک کوانتومی و روش‌های غیرمکانیک کوانتومی مانند روش مکانیک مولکولی^۱ بنا شده است.

روش‌های مکانیک مولکولی توسط افرادی مانند الینجر^۲ به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش‌ها از تابع موج و هامیلتونی استفاده نمی‌شود و بنابراین به این روش‌ها غیرمکانیک کوانتومی می‌گویند. در روش‌های مکانیک مولکولی، با تعریف پتانسیل‌های بین اتمی، سعی در کمینه کردن انرژی پتانسیل می‌کنند. از میان روش‌های موجود می‌توان به روش‌های MM2 و MM3 که توسط الینجر ارائه شد، اشاره کرد.

شیمی کوانتومی، مکانیک کوانتومی را در مسائل مربوط به شیمی به کار می‌برد. تاثیر شیمی کوانتومی در تمام شاخه‌های شیمی مشهود است. شیمی فیزیکدانان از شیمی کوانتومی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها، مانند آنتروپی و ظرفیت گرمایی، تعبیر طیف‌های مولکولی به‌منظور کمک به تعیین تجربی خواص مولکولی، مانند طول‌های پیوندی و زوایای پیوندی، گشتاور دوقطبی، سدهای چرخش درونی و اختلاف بین هم‌صورت‌ها^۳، محاسبه نظری خواص مولکولی، محاسبه خواص حالت گذار در واکنش‌های شیمیایی به‌منظور تخمین ثابت‌های سرعت، درک نیروهای بین‌مولکولی و بررسی تشکیل پیوند در جامدات استفاده می‌کنند.

اگرچه محاسبات مکانیک کوانتومی روی مولکول‌های مهم زیست‌شناختی، به دلیل اندازه بزرگ آن‌ها فوق‌العاده دشوار است، اما زیست‌شیمی‌دانان‌ها مطالعات مکانیک کوانتومی روی

¹ Molecular Mechanics

² Alinger

³ Conformational Isomers

صورت‌بندی‌های^۱ مولکول‌های زیست‌شناختی، اتصال آنزیم-سوبسترا و حلال‌پوشی مولکول‌های زیست‌شناختی را شروع کرده‌اند [۱].

امروزه شرکت‌های متعددی نرم‌افزارهایی برای انجام محاسبات شیمی کوانتومی مولکولی تولید کرده و به فروش می‌رسانند که به‌عنوان نمونه می‌توان به نرم‌افزارهای گاوسین ۹۸ و گاوسین ۲۰۰۳، GAMESS، Q-Chem، Torbomole، Molpro، SPARTAN، Hyper Chem اشاره کرد.

۱-۲) مکانیک کوانتومی^۲

مکانیک کوانتومی، مجموعه قوانین حاکم بر رفتار ذرات میکروسکوپی نظیر الکترون‌ها و هسته‌ها را شامل می‌شود. شیمی کوانتومی، دانش کاربرد مکانیک کوانتومی در مسائل مربوط به شیمی است.

روش‌های مکانیک کوانتومی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

- روش‌های از اساس^۳

- روش‌های نیمه‌تجربی^۴

- روش‌های تابعیت چگالی^۵

روش‌های مکانیک کوانتومی عمدتاً به حل معادله مستقل از زمان شرودینگر^۶ می‌پردازند مانند روش‌های از اساس و نیمه‌تجربی درحالی‌که در روش‌های (DFT)، کوششی برای حل معادله شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود. در یک محاسبه از اساس از هامیلتونی صحیح استفاده می‌شود و از هیچ داده تجربی به‌غیر از مقادیر ثابت‌های فیزیکی بنیادی استفاده نمی‌شود، بنابراین نیاز به رایانه‌های فوق‌سریع می‌باشد. در روش‌های مکانیک کوانتومی مولکولی نیمه‌تجربی از یک هامیلتونی ساده‌تری از هامیلتونی مولکولی صحیح استفاده می‌شود و از

^۱ Conformations

^۲ Quantum Mechanics

^۳ Ab initio

^۴ Semiempirical

^۵ Density Functional Theory (DFT)

^۶ Schrödinger Equation

پارامترهایی که مقادیرشان با داده‌های تجربی یا نتایج محاسبات از اساس تنظیم می‌شوند استفاده می‌شود و نسبتاً سریع است و نیاز به رایانه‌های سریع ندارد.

منظور از حل معادله شرودینگر، محاسبه تابع موج الکترونی، $\Psi(r; R)$ و انرژی الکترونی، $E(R)$ می‌باشد. با کمک این دو کمیت، محدوده وسیعی از خواص مهم شیمیایی و فیزیکی مولکول‌ها قابل تعیین است.

$$\hat{H}\Psi(r; R) = E\Psi(r; R) \quad (1-1)$$

تابع موج در رابطه (1-1)، به صورت حاصل ضرب توابع موج اسپینی و اوربیتالی نوشته می‌شود. از طرفی الکترون‌ها دارای اسپین غیرصحیح بوده و در نتیجه تابع موج کل باید ضدمتقارن باشد [۲].

۱-۲-۱) روش‌های از اساس

سطح انرژی پتانسیل می‌تواند با محاسبات ساختار الکترونی از اساس به دست آید. از اساس ترجمه کلمه‌ای لاتین و به معنی از آغاز می‌باشد و گویای یک محاسبه، بر اساس اصول بنیادی می‌باشد. روش‌های از اساس که بر اساس قضیه تغییر استوار هستند روش‌هایی برای محاسبه انرژی پتانسیل می‌باشند. اصطلاح از اساس نبایستی به معنی صد در صد صحیح تفسیر شود. در یک محاسبه از اساس، از هامیلتونی صحیح استفاده می‌شود و معادله شرودینگر حل می‌گردد و از هیچ داده تجربی، به غیر از مقادیر ثابت‌های فیزیکی بنیادی استفاده نمی‌شود. این هامیلتونی شامل انرژی‌های جنبشی و پتانسیل ذرات تشکیل دهنده مولکول است.

محاسبات از اساس بیشتر اطلاعات معلوم درباره سطوح انرژی پتانسیل را مهیا می‌کند. صحت نتایج محاسبه شده به وسیله تعداد توابع پایه وردشی همبستگی الکترون تعیین می‌شود، که هر دو آن‌ها به تعداد الکترون‌های موجود در سامانه مولکولی بستگی دارد. برای بسیاری از واکنش‌ها، ساختارهای محاسبه شده برای کمینه کردن انرژی پتانسیل در حد نتایج تجربی دقیق

می‌باشد. اغلب فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ تجربی و محاسبه شده از اساس در حد ۵٪ با هم اختلاف دارند. معمولاً این توافق هنگامی که تعداد کل الکترون‌ها کاهش می‌یابد، بهتر می‌شود. برای واکنش‌هایی که از سه یا تعداد کمتری از اتم‌های ردیف دوم جدول تناوبی تشکیل شده‌اند، انرژی‌های فعال‌سازی و گرمای واکنش در محدوده چند کیلو ژول بر مول دقیق می‌باشد. چهار منبع اصلی خطا در محاسبات از اساس وجود دارد که به صورت زیر می‌باشند:

- تقریب بورن-اپنهایمر
- به کار بردن مجموعه پایه غیر کامل
- غیر کامل بودن همبستگی الکترونی
- غیر کامل بودن اثرات نسبیتی

۱-۲-۱- تقریب بورن-اپنهایمر

اگر هسته‌ها و الکترون‌ها را به‌عنوان نقاط مادی در نظر بگیریم، و از برهم‌کنش اسپین-مدار و دیگر برهم‌کنش‌های نسبیتی صرف نظر کنیم، در این صورت هامیلتونی مولکولی به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2-1)$$

که در آن α و β معطوف به هسته‌ها و i و j معطوف به الکترون‌ها هستند. این هامیلتونی تا آن حد هولناک است که در دل هر شیمی‌دان کوانتومی ایجاد وحشت می‌کند، ولی خوشبختانه یک راه تقریبی ساده و خیلی دقیق برای حل آن وجود دارد. کلید حل این مشکل در این جاست که هسته‌ها نسبت به الکترون‌ها به‌مراتب سنگین‌تر هستند، از اینرو الکترون‌ها خیلی سریع‌تر از هسته‌ها در حرکتند و تا آنجایی که به الکترون‌ها مربوط می‌شود، می‌توان با یک تقریب خوب هسته‌ها را به‌عنوان نقاط ثابت تلقی کرد و تنها حرکت الکترون‌ها را در نظر گرفت. بنابراین با ثابت