

مقدمه‌ای بر شیمی محاسباتی

- قوانین مکانیک کلاسیک که توسط گالیله، نیوتن، و بعدها توسط اویلر، لاگرانژ، هامیلتون، ژاکوبی و دیگران فرمول‌بندی شده‌اند به مدت تقریباً سه قرن ثابت باقی ماندند.

- در پایان قرن نوزدهم اکثر فیزیک‌دان‌ها تصور می‌کردند که فیزیک به پایان خودش نزدیک شده‌است.

سر ویلیام سسیل دمپایر در تاریخچه‌ی علم نوشت:

"به نظر می‌رسد که چهارچوب اصلی یک‌بار و برای همیشه شکل گرفته است و اندک تلاش‌های باقیمانده به بهبود محاسبه‌ی ثابت‌های فیزیکی در ارقام چندم اعشار اختصاص خواهد یافت."

- توسعه‌ی فیزیک کلاسیک در اوایل قرن بیستم با اولین مانع مواجه شد. این مانع در دو حوزه‌ی سرعت‌های بالا و مقیاس‌های کوچک اتفاق افتاد.

- مشکل سرعت‌های بالا توسط اینشتین با معرفی نسبیت خاص که دینامیک کلاسیکی را در سرعت‌های قابل مقایسه با سرعت نور تصحیح می‌کند، با موفقیت حل شد.

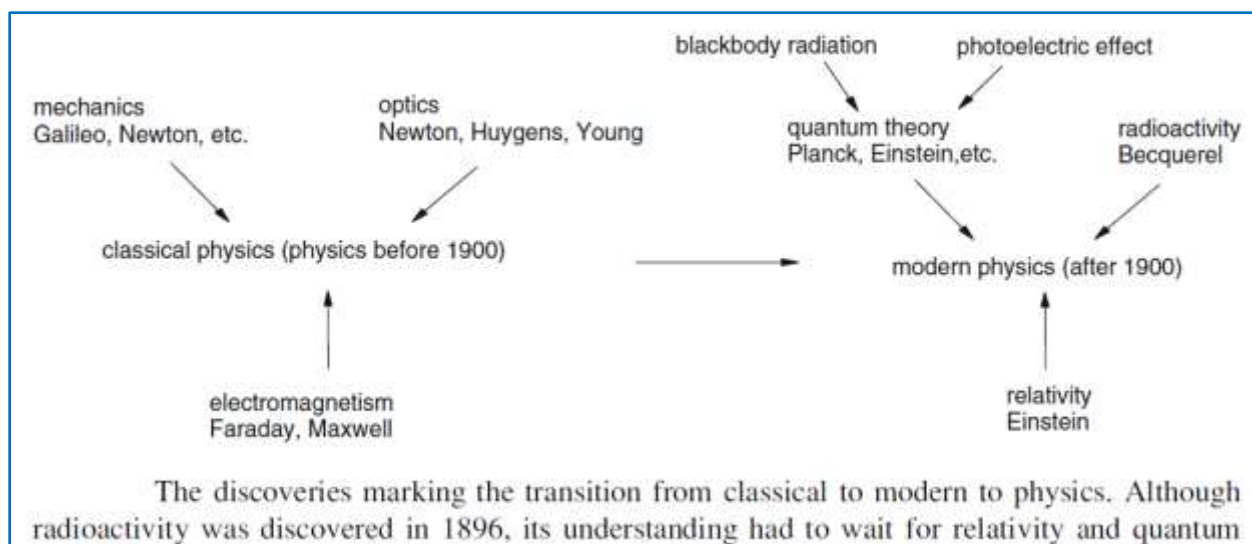
- بنیانگذاران مکانیک کوانتومی یعنی بوهر، پلانک، هایزنبرگ، شرودینگر، دیراک، بورن و دیگران، مشکل فیزیک مقیاس‌های کوچک را حل کردند.

- تلفیق مکانیک کوانتومی و نسبیت خاص که برای توصیف رفتار ذرات میکروسکوپی با سرعت‌های بالا به کار گرفته می‌شود و به الکترودینامیک کوانتومی

مشهور است، توسط دیراک، هایزنبرگ و پاولی فرمول‌بندی شد و بعدها دایسون، فاینمن و دیگران آن را تکمیل کردند.

- شیمی به مطالعه‌ی ساختار، واکنش‌پذیری و خواص مولکول‌ها می‌پردازد.
- شیمی نظری مسائل شیمیایی را به کمک روش‌های ریاضی و قوانین فیزیکی مطالعه می‌کند.
- شیمی محاسباتی، مسائل شیمیایی را به کمک محاسبات کامپیوتری مورد بررسی قرار می‌دهد و از همه‌ی روش‌های کلاسیکی و کوانتومی استفاده می‌کند.

گذار تاریخی فیزیک از کلاسیک به مدرن



چالش اصلی در مطالعات فیزیکی در بررسی برهمکنش‌هاست.

انواع برهمکنش‌ها

Fundamental interactions.

Name	Particles	Range (m)	Relative strength
Strong interaction	Quarks	$<10^{-15}$	100
Weak interaction	Quarks, leptons	$<10^{-15}$	0.001
Electromagnetic	Charged particles	∞	1
Gravitational	Mass particles	∞	10^{-40}

- برهمکنش‌های قوی و ضعیف مختص هسته‌های اتمی هستند.
- کوارک‌ها عناصر سازنده‌ی پروتون‌ها و نوترون‌ها هستند و لپتون‌ها شامل ذراتی مانند الکترون و نوترینو می‌باشند.
- برهمکنش‌های قوی یا نیروی هسته‌ی قوی، نوکلئون‌ها (پروتون و نوترون) را در کنار هم نگه می‌دارد.
- برهمکنش‌های ضعیف یا نیروی هسته‌ای ضعیف، مسئول تجزیه‌ی رادیواکتیوتی هستند که در آن نوترون به پروتون و الکترون تجزیه می‌شوند.
- در بیرون از هسته‌ی اتم، برهمکنش‌های گرانشی و الکترومغناطیسی ظاهر می‌شوند.
- نیروی جاذبه‌ی گرانشی، نیروی بین دو جرم است که بر جهان حکمرانی می‌کند.

$$V_{grav}(r_{ij}) = -C_{grav} \frac{m_i m_j}{r_{ij}}$$

$$C_{grav} = 6.7 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{kg}^2$$

- نیروی الکترومغناطیس، نیروی بین بارهای در حال حرکت است که به برهمکنش کولمبی مشهور است.

$$V_{elec}(r_{ij}) = C_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$C_{elec} = 9.0 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$$

در مقیاس اتمی:

$$C_{elec} = 1$$

$$C_{grav} = 2.4 \times 10^{-43}$$

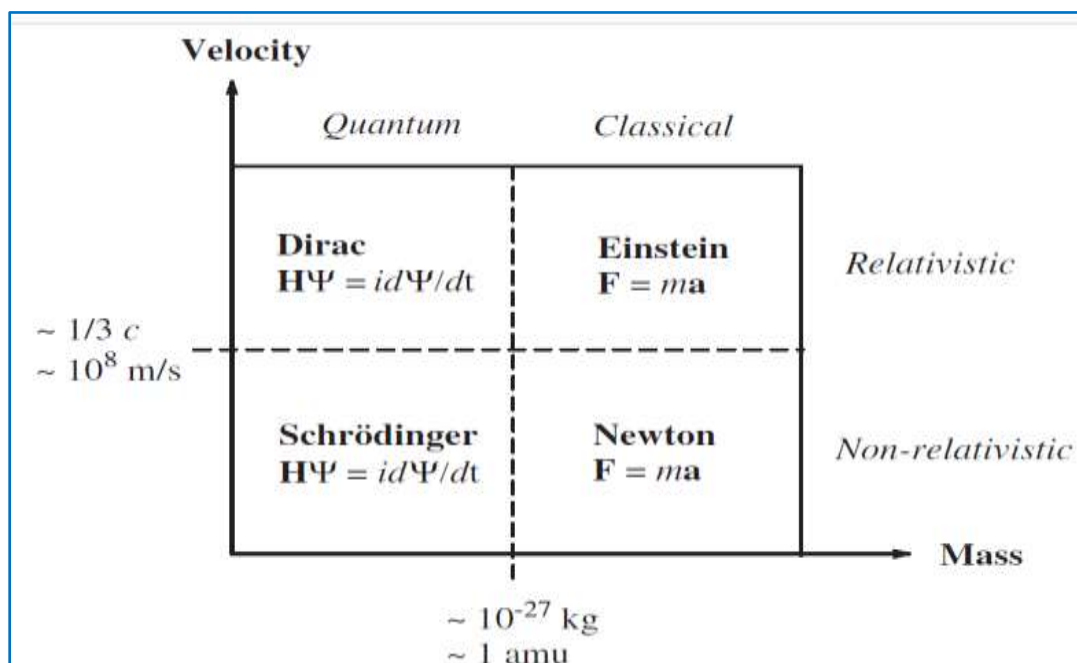
- برهمکنش غالب در اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها از نوع الکترومغناطیس است. برهمکنش کولمبی در مقیاس اتمی

$$V_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

- در برهمکنش پروتون و الکترون:

$$\frac{V_{elec}}{V_{grav}} = 10^{39}$$

دیاگرام جرم-سرعت و حوزه‌های مختلف فیزیک



مکانیک کلاسیک در هندسه‌ی اقلیدوسی فرمول‌بندی شده‌است.

اصول اساسی مکانیک کلاسیک

- جرم ثابت

- طول ثابت

- زمان ثابت

- سرعت می تواند بینهایت باشد.

در مکانیک کلاسیک برای تعیین حالت سیستم کمیات موقعیت (r) و اندازه حرکت (p) ضروری است.

$$p = mv$$

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2r}{dt^2} = ma$$

$$F = - \frac{dV}{dr}$$

$$- \frac{dV}{dr} = m \frac{d^2r}{dt^2} \rightarrow r(t)$$

مکانیک کلاسیک دو ذره

معرفی مرکز جرم و جرم کاهش یافته

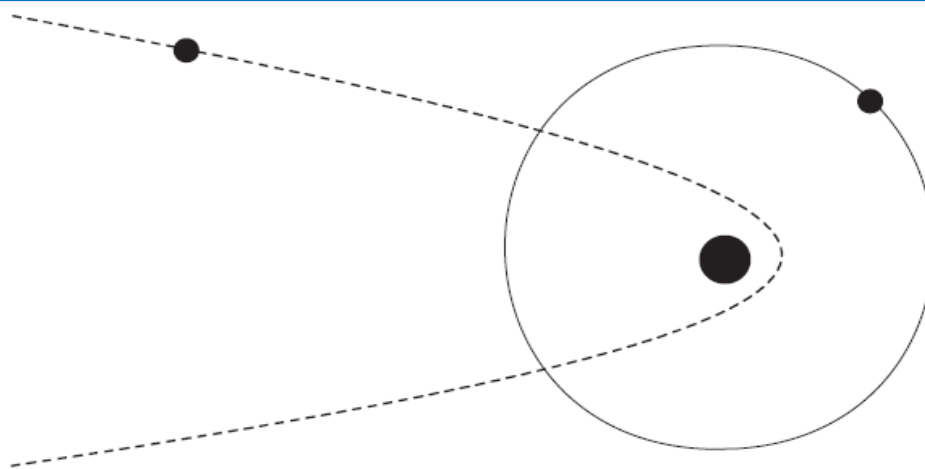
$$r = \frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i}$$

$$\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$$

سیستم زمین و خورشید

$$m_{Sun} = 3 \times 10^5 m_{Earth}$$

$$\mu = \frac{m_{Earth} m_{Sun}}{m_{Earth} + m_{Sun}} \cong \frac{m_{Earth} m_{Sun}}{m_{Sun}} \cong m_{Earth}$$

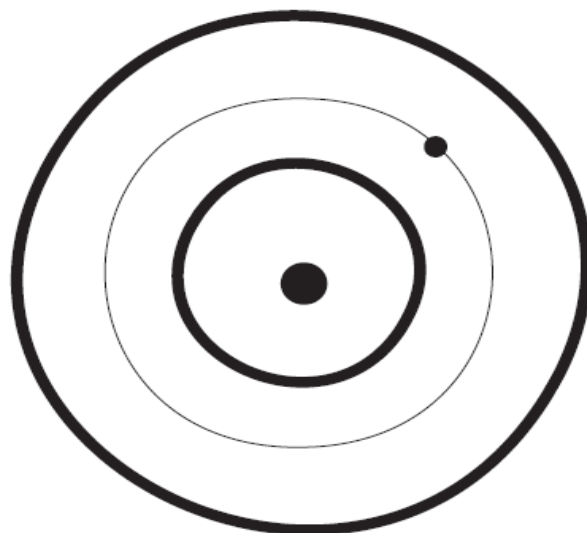


Bound and unbound solutions to the classical two-body problem.

سیستم منظومه‌ی شمسی

تاثیر برهمکنش سایر سیارات در گردش زمین به دور خورشید

تصحیح برهمکنش با تقریب هارتری-فاک

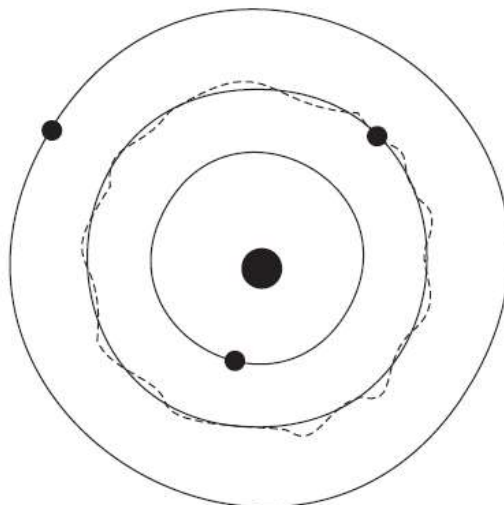


A Hartree-Fock model for the solar system.

اثر برهمکنش‌های واقعی

اثرات برهمکنش‌ها واقعی لحظه‌ای به طور تحلیلی قابل حل نیست، لذا با روش

عددی شبیه‌سازی می‌شود



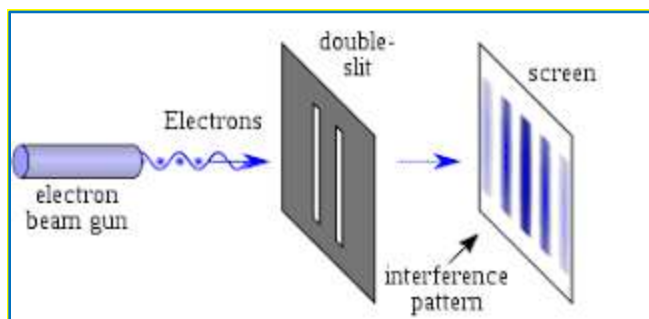
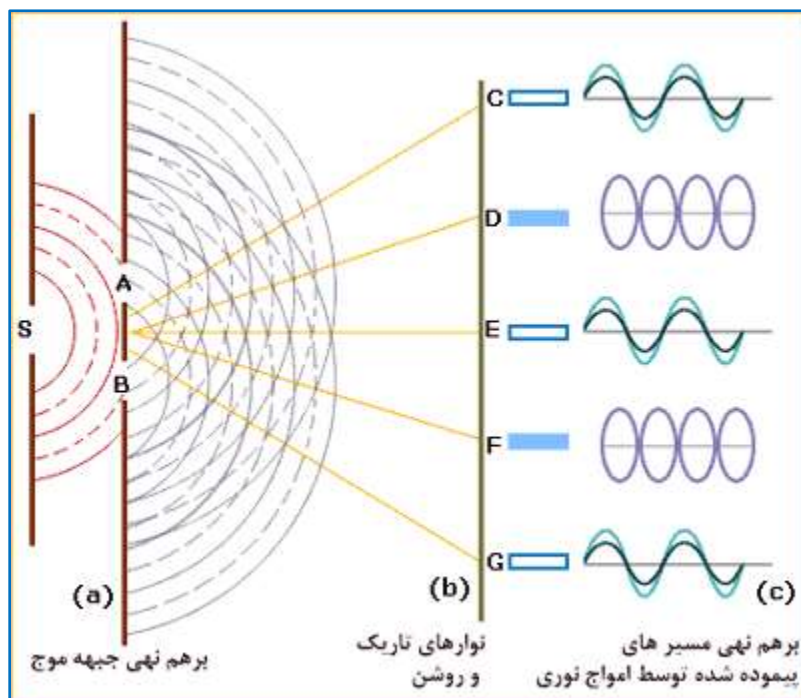
Modeling the solar system with actual interactions.

مکانیک کوانتومی

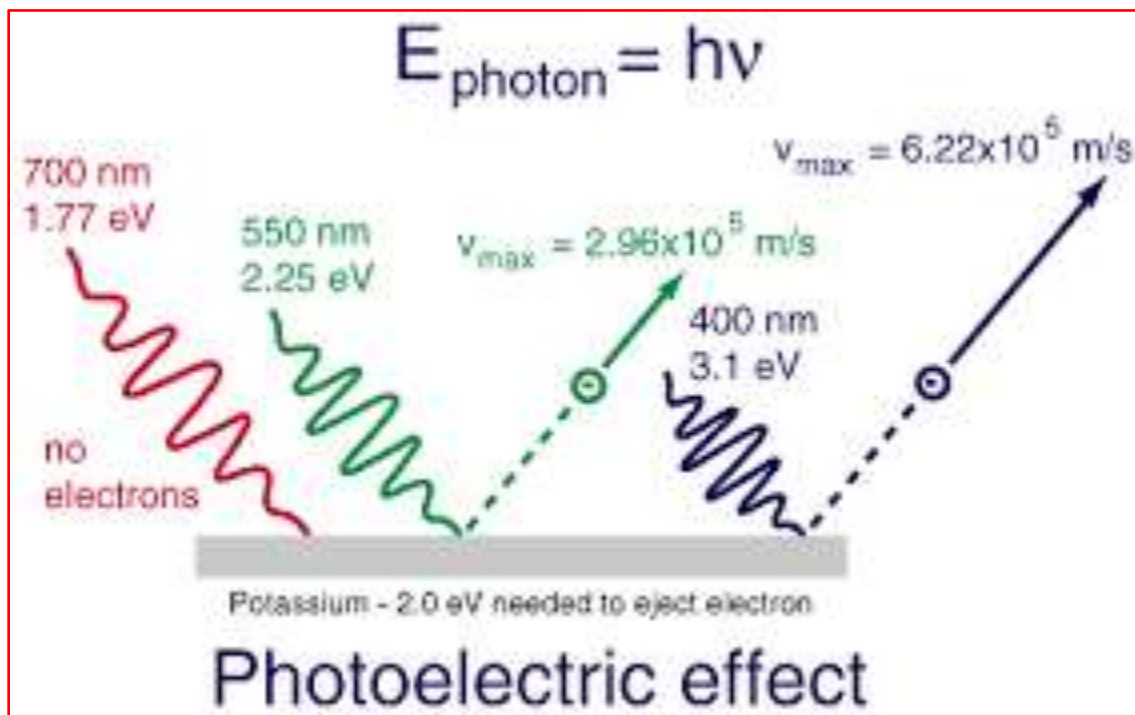
اصلی ترین تفاوت این است که مکانیک کلاسیک ماهیت قطعیت گرایانه دارد در حالی که مکانیک کوانتومی ماهیت احتمالی دارد و اندازه گیری های همزمان کمیت های مکمل با عدم قطعیت همراه است.

شیمی کوانتومی از فرمول بندی مکانیک موجی استفاده می کند.

آزمایش ینگ و ماهیت دوگانه‌ی موج-ذره



اثر فوتوالکتریک



در مکانیک موجی همه‌ی اطلاعات سیستم در تابع موج $\psi(r, t)$ نهفته است.

معادله‌ی موج شرودینگر

$$\hat{H}\psi(r, t) = E\psi(r, t) = \frac{i\hbar\partial\psi(r, t)}{\partial t}$$

$$H = T(r) + V(r, t) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r, t)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$P(r, t) = \psi^2(r, t)$$

معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های هیدروژن مانند به طور تحلیلی و دقیق قابل حل است.

جواب‌های معادله‌ی شرودینگر در سیستم‌های هیدروژن مانند

n	l	m	$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$	Shape and size
1	0	0	$Y_{0,0}(\theta,\varphi)e^{-Zr}$	
2	0	0	$Y_{0,0}(\theta,\varphi)(2 - Zr)e^{-Zr/2}$	
	1	$\pm 1, 0$	$Y_{1,m}(\theta,\varphi)Zre^{-Zr/2}$	
3	0	0	$Y_{0,0}(\theta,\varphi)(27 - 18Zr + 2Z^2r^2)e^{-Zr/3}$	
	1	$\pm 1, 0$	$Y_{1,m}(\theta,\varphi)Zr(6 - Zr)e^{-Zr/3}$	
	2	$\pm 2, \pm 1, 0$	$Y_{2,m}(\theta,\varphi)Z^2r^2e^{-Zr/3}$	

در سیستم‌های چندذره‌ای از روش‌های تقریبی حل عددی انجام می‌شود.

تقریب بورن-اپنهایمر

$$\hat{H}_{tot}\psi_{tot}(R,r) = E_{tot}\psi_{tot}(R,r)$$

$$H_{tot} = H_e + T_n$$

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$$

$$\psi_{tot}(R,r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(R,r)$$

$$\hat{H}_e \psi_e(R, r) = E_e(R) \psi_e(R, r)$$

$$(T_n + E_e) \psi_n(R) = E_{tot} \psi_n(R)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

در الکترومدینامیک کوانتومی برهمکنش کولمبی فقط جمله مرتبه صفر برهمکنش الکترومغناطیسی ست.

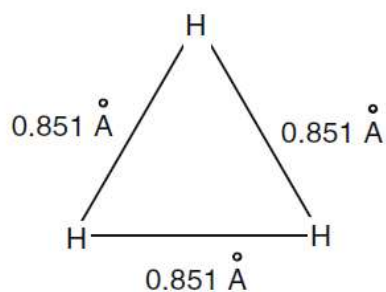
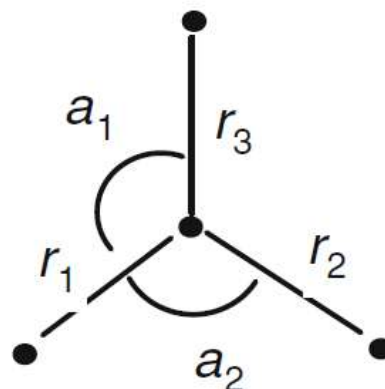
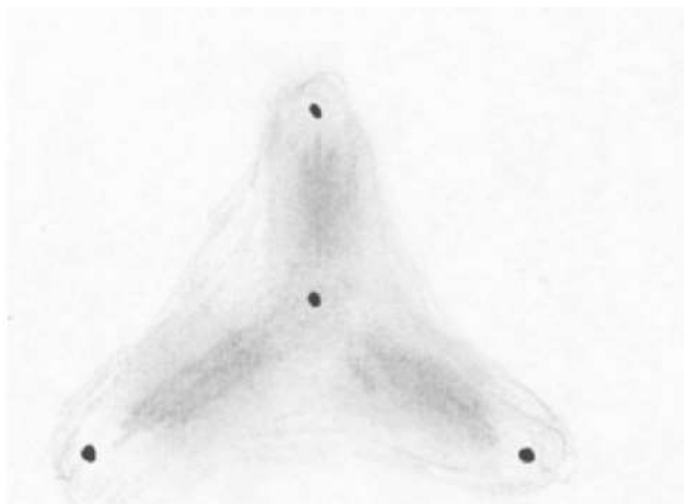
$$c \cong 137$$

تصحیح مرتبه اول برهمکنش الکترون-الکترون

$$V_{elec}(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}} \left[1 - \frac{1}{2} (\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \frac{(\alpha_1 \cdot r_{12} + \alpha_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^2}) \right]$$

$$H_{Dirac} = (c\alpha \cdot p + \beta mc^2) + V_{elec}(r_{12})$$

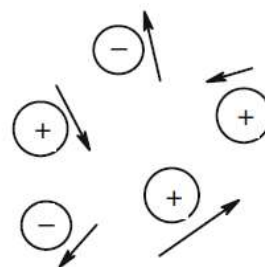
The Born-Oppenheimer Approximation



The H_3^+ cation: 3 protons, 2 electrons

Definite geometry

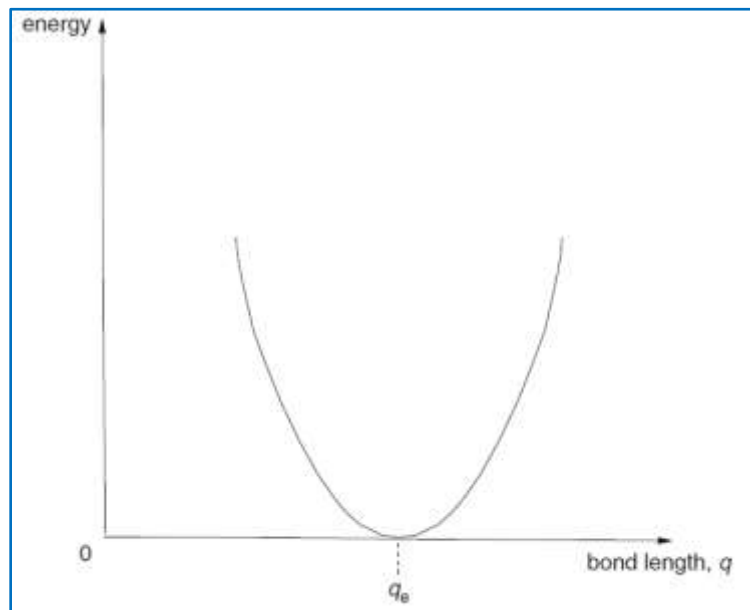
make the masses of the nuclei and electrons equal



No definite geometry

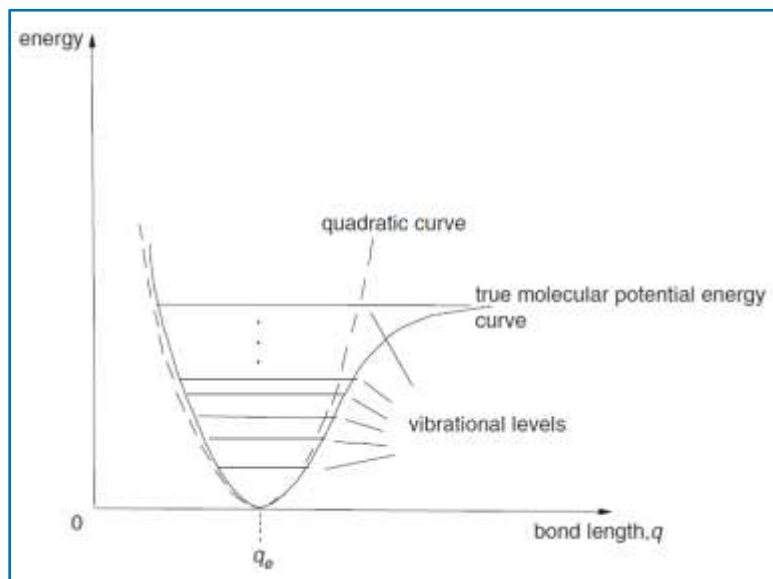
سطوح انرژی پتانسیل

تقریب نوسانگر هماهنگ



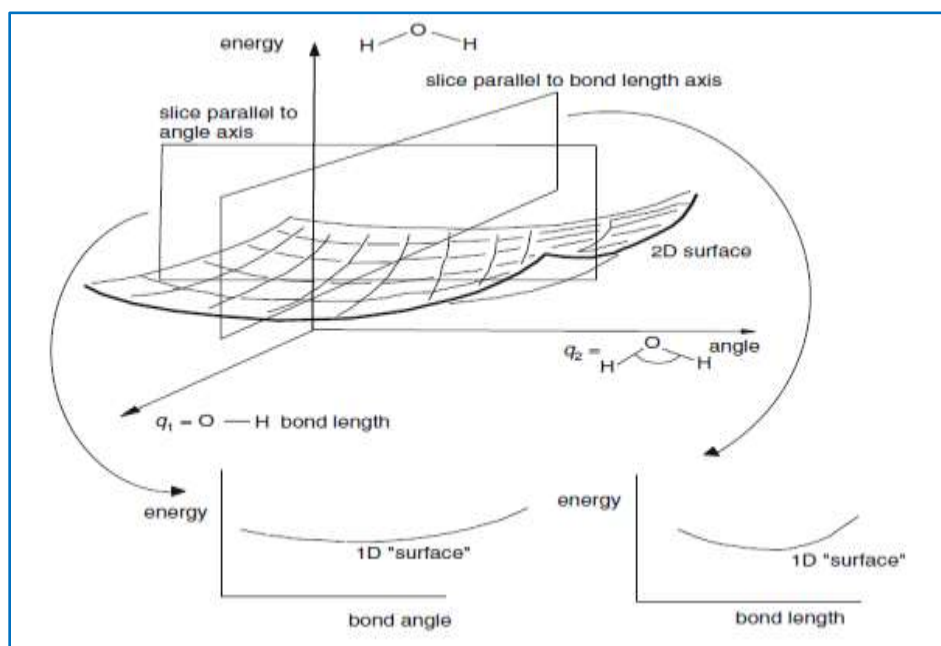
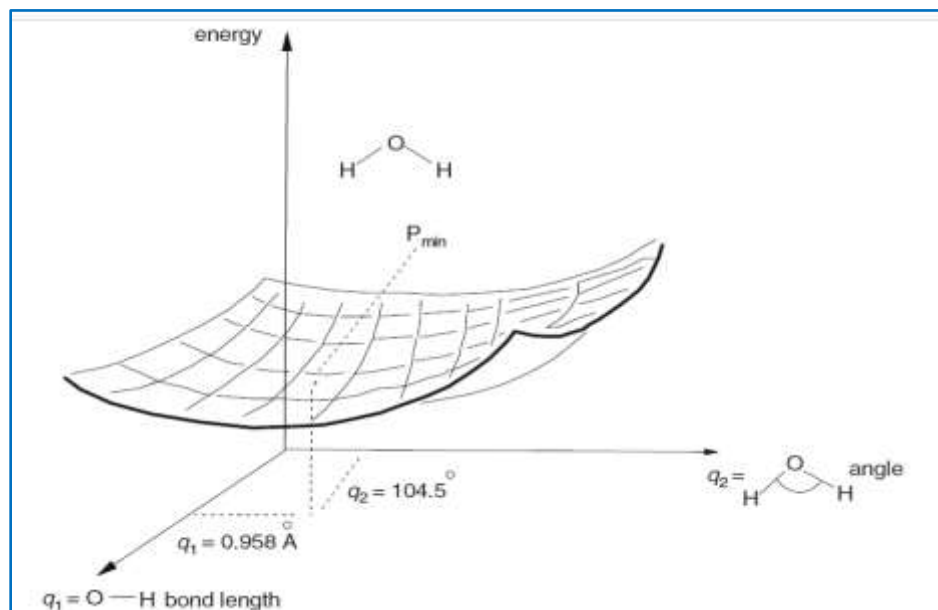
$$V = \frac{1}{2}k(q - q_e)^2$$

نوسانگر ناهماهنگ

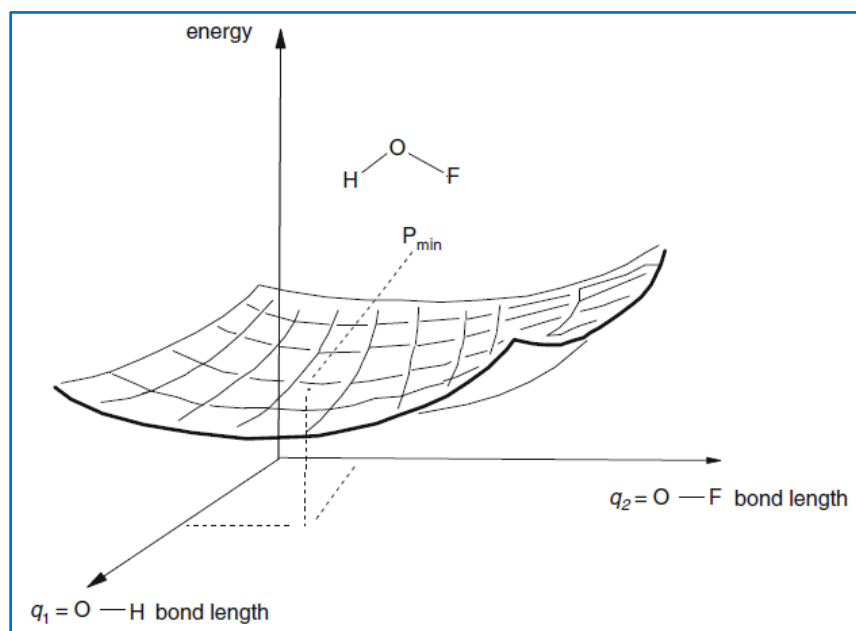


$$V(r) = D_e \{1 - e^{-a(q-q_e)}\}^2$$

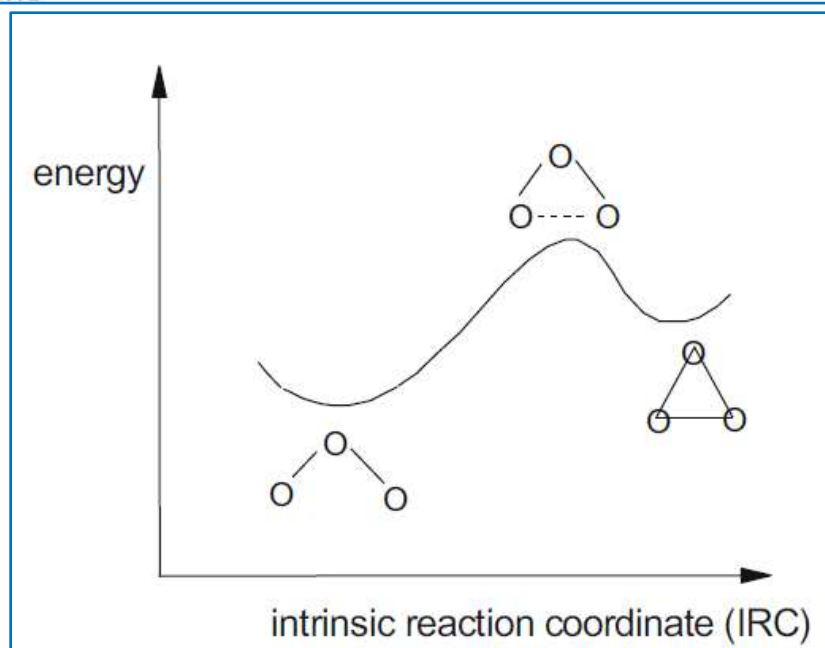
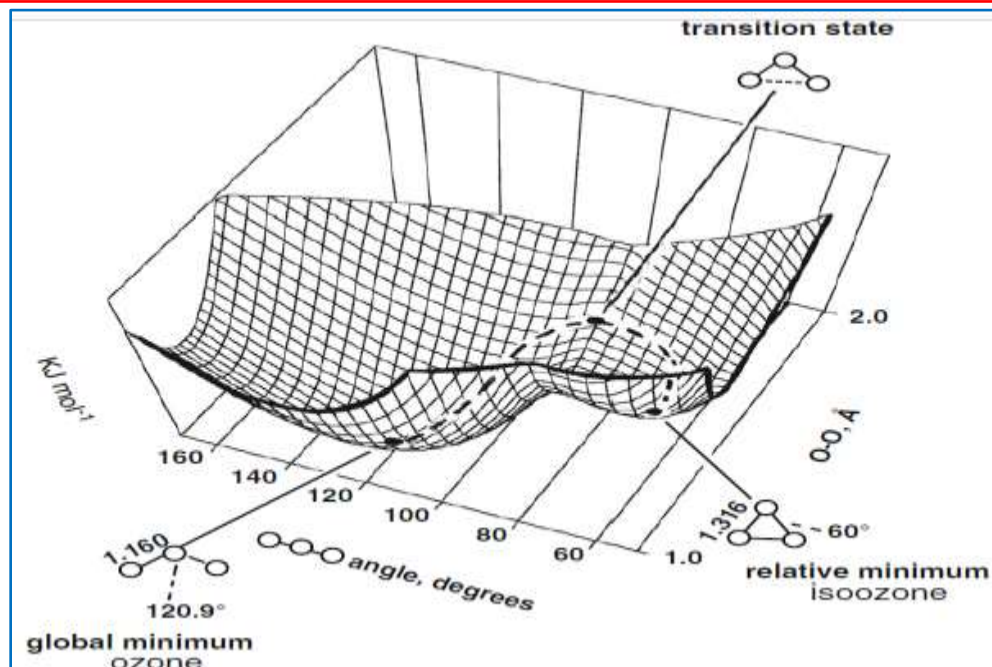
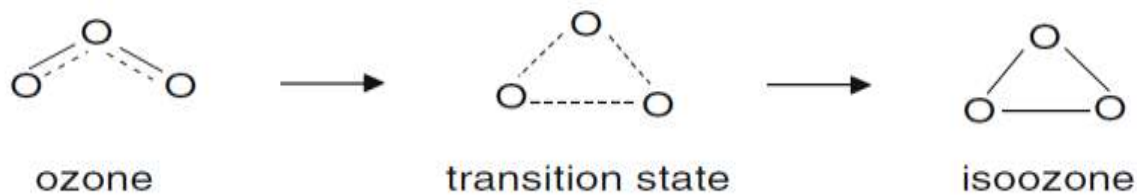
سطوح انرژی پتانسیل مولکول آب

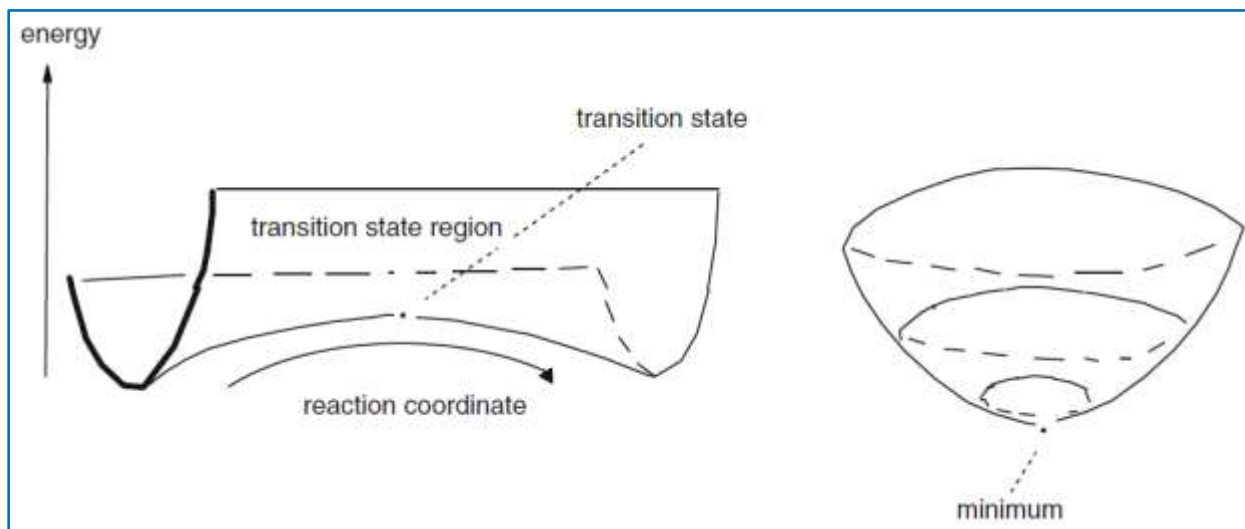


سطوح انرژی پتانسیل مولکول HOF

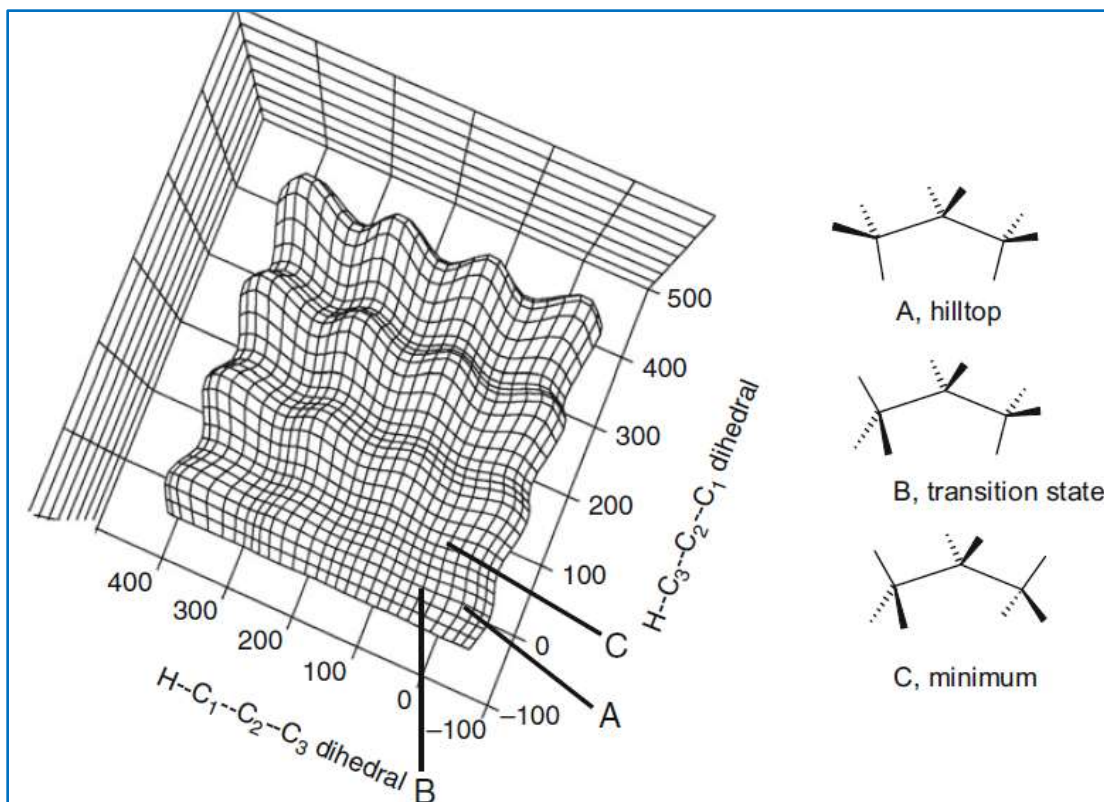


سطوح انرژی پتانسیل یک واکنش و مسیر ذاتی انجام واکنش (IRC)

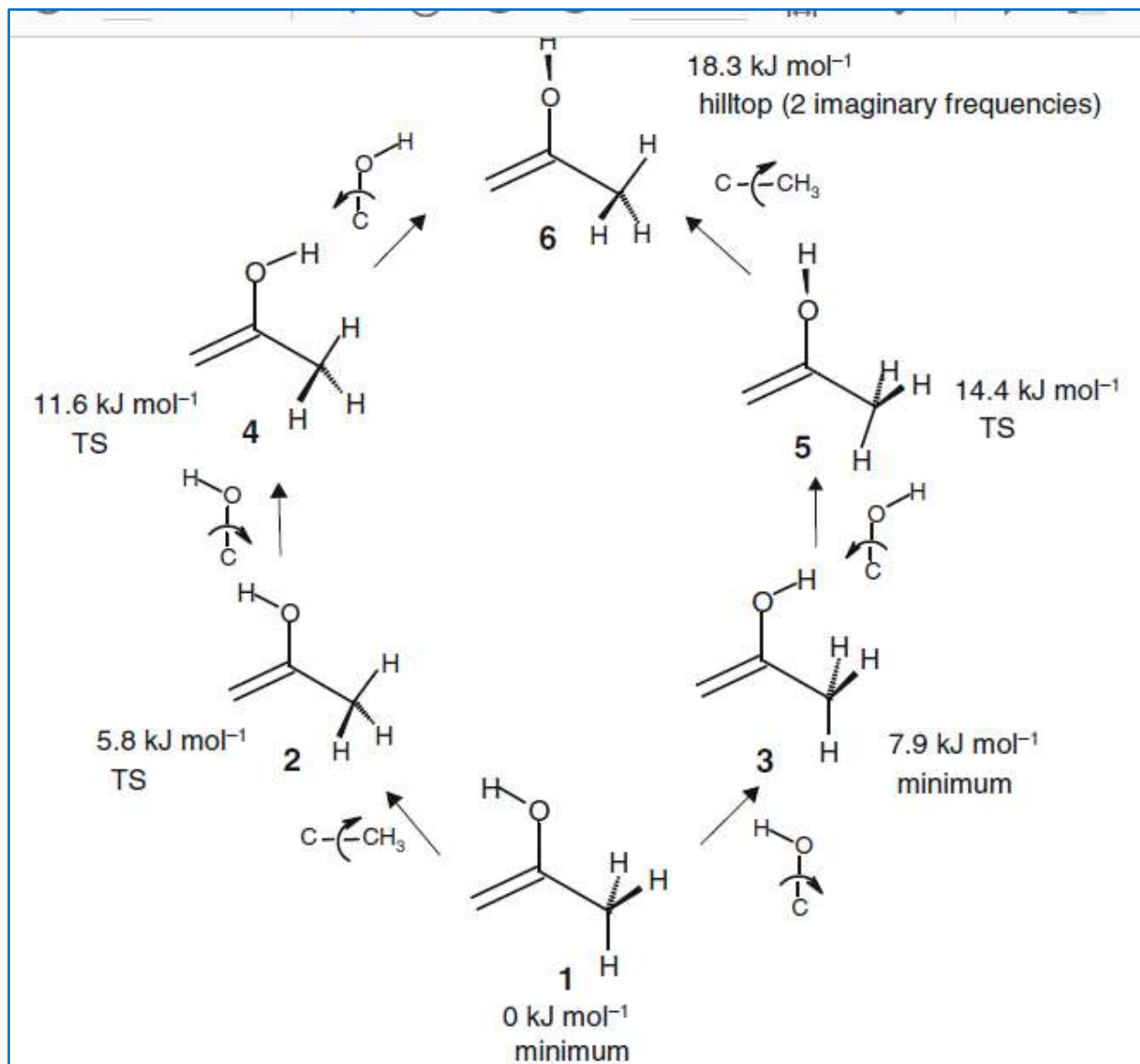




سطوح انرژی پتانسیل پروپان



نقاط ایستا سطوح انرژی پتانسیل مولکول پروپنول



روش‌های محاسباتی

- روش مکانیک مولکولی
- روش‌های ساختار الکترونی
- روش‌های نیمه تجربی
- روش‌های آغازین
- روش‌های نظریه‌ی تابعیت دانسیته (DFT)

روش مکانیک مولکولی

- از مکانیک نیوتنی استفاده می‌کند.
- معادله‌ی شرودینگر استفاده نمی‌شود.
- اتم‌های مولکول را به صورت گلوله‌های جرم‌دار و پیوندها را به شکل میله‌های ارتجاعی مدل‌سازی می‌کند.
- الکترون‌ها به طور صریح در محاسبات دخالت داده نمی‌شود، بنابراین خواص مرتبط با توزیع دانسیته‌ی الکترونی مانند ممان‌های دوقطبی و چندقطبی، قطبش-پذیری مولکول، نوع پیوند و غیره را نمی‌تواند به درستی توصیف کند.
- سرعت انجام محاسبات بالاست.
- برای بهینه‌سازی مولکول‌های بزرگ مثل مولکول‌های زیستی پروتئین‌ها و آنزیم‌ها مناسب است.

- نتایج محاسباتی این روش‌ها ارزش کمی زیادی ندارد و بیشتر برای مقاصد کیفی کارکرد دارد.

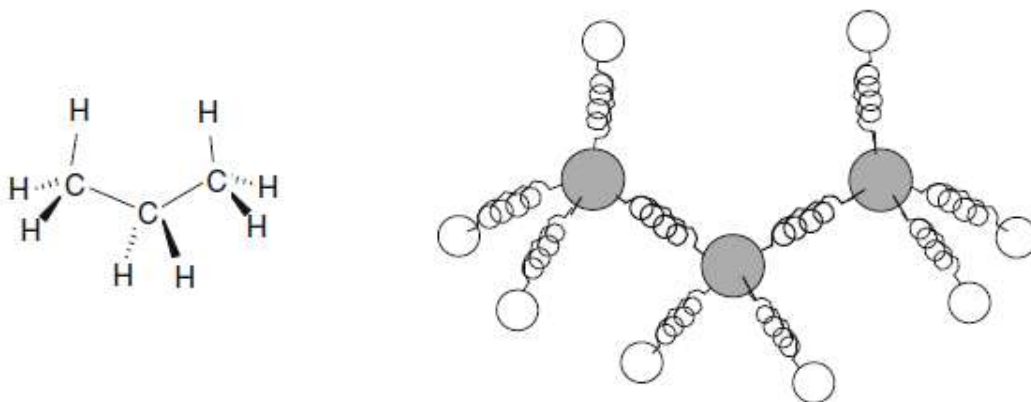


Fig. Molecular mechanics (the forcefield method) considers a molecule to be a collection of *balls* (the atoms) held together by *springs* (the bonds)

- انرژی مولکول از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود.

$$E = \sum_{bonds} E_{stretch} + \sum_{angles} E_{bend} + \sum_{dihedrals} E_{torsion} + \sum_{pairs} E_{nonbond}$$

- برای سیستم‌های بزرگ، ترکیب این روش با سایر روش‌های محاسباتی ارزش کمی هم خواهد داشت.

روش‌های نیمه-تجربی

- حل تقریبی معادله شرودینگر
- بیشتر الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت در محاسبات دخالت داده می‌شود.

- از اطلاعات تجربی و یا اطلاعات حاصل از روش‌های محاسباتی قوی‌تر برای حل معادله استفاده می‌شود.
- سرعت انجام محاسبات بالاست و برای مولکول‌های بزرگ هم کاربرد کمی دارد.

روش‌های آغازین

- همه‌ی الکترون‌ها در محاسبات دخالت داده می‌شود.
- معادله‌ی شرودینگر حل می‌شود.
- ارزش کمی و کیفی معادلات بالاست.
- سرعت انجام محاسبات پایین است.
- در حال حاضر برای مولکول‌های کوچک و متوسط کاربرد دارد.

روش‌های نظریه‌ی تابعیت دانسیته

- یک روش نسبتاً جدید است که به جای روش معمول تابع موج مستقیماً دانسیته‌ی الکترونی را محاسبه می‌کند.
- محاسبات ارزش کیفی و کمی دارد.
- دقت انجام محاسبات تقریباً به اندازه‌ی بعضی از روش‌های آغازین است، اما سرعت انجام محاسبات به مراتب بیشتر است.

- نسبت به روش‌های آغازین سیستم‌های بزرگ‌تری را می‌توان مورد بررسی قرار داد و در فیزیک حالت جامد هم کاربرد دارد.

- اخیراً تعداد زیادی از عملگرهای کوانتومی مانند پتانسیل شیمیایی الکترونی، سختی شیمیایی، الکتروفیلیسیته و غیره بر اساس این روش‌ها معرفی شدند که در محاسبه‌ی پایداری‌های ترمودینامیکی و سینتیکی و همچنین تعیین واکنش‌پذیری مولکول‌ها کاربردهای گسترده‌ای دارند.

هر دو روش اخیر برای مولکول‌های جدید که اطلاعاتی زیادی در مورد آن‌ها در دسترس نیست هم کاربرد دارند.

همچنین در مواردی که داده‌های تجربی لازم برای فرایند پارامترسازی روش‌های مکانیک مولکولی و نیمه-تجربی موجود نیست، از نتایج محاسبات روش‌های آغازین و نظریه‌ی تابعیت دانسیته استفاده می‌شود.

توابع پایه

توابع ریاضی هستند که برای توصیف توزیع دانسیته‌ی الکترونی در اطراف هسته‌ها و رفتار آن‌ها بکار گرفته می‌شود.

Basis Set	Applies to	Polarization Functions	Diffuse Functions
3-21G	H-Xe		+
6-21G	H-Cl	* or **	
4-31G	H-Ne	* or **	
6-31G	H-Kr	through (3df,3pd)	+,++
6-311G	H-Kr	through (3df,3pd)	+,++
D95	H-Cl except Na and Mg	through (3df,3pd)	+,++
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	+,++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (Li-Ar only)	
CEP-31G	H-Rn	* (Li-Ar only)	
CEP-121G	H-Rn	* (Li-Ar only)	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi		
SDD, SDDall	all but Fr and Ra		
cc-pVDZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVTZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVQZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pV5Z	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pV6Z	H, B-Ne	included in definition	added via AUG- prefix (H, B-O)
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	included in definition	
TZV and TZVP	H-Kr	included in definition	
QZVP	H-Rn	included in definition	
MidIX	H, C-F, S-Cl, I, Br	included in definition	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	included in definition	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	+,++,2+,2++
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		
CBSB7	H-Kr	included in definition	+,++

مراجع

- [1] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*, 3th edition, Springer (2016).
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons (1999).
- [3] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley and Sons (2012).
- [4] T. Clark A, *Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York (1985).
- [5] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid-State Materials*, Wiley-VCH (2005).
- [6] A.K. Hartmann, *Practical Guide to Computer Simulations*, World Scientific (2009).

۷- مهتاب غریبی و مریم سادات مطلبی پور، شیمی محاسباتی (۱۳۹۲).