



شیمی محاسباتی

(رشته شیمی)

دکتر محسن افتاده دکتر رضا بهجت منش اردکانی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام(ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	یازده
فصل اول: مقدمه	۱
هدف‌های یادگیری	۱
۱-۱- اصول بنیادین	۵
۱-۱-۱- انرژی	۵
۱-۲- الکتروستاتیک	۷
۱-۳- ترمودینامیک	۷
۱-۴- مکانیک کوانتومی	۸
۱-۵- مکانیک آماری	۹
سؤالات چندگزینه‌ای	۱۲
فصل دوم: روش‌های آغازین	۱۵
هدف‌های یادگیری	۱۵
۱-۲- مقدمه	۱۶
۲-۲- تقریب هارتری فاک	۱۷
۳-۲- مراحل محاسبه HF	۱۹
۴-۲- روش‌های بنانه‌دادن تابع موج HF مولکول‌ها با الکترون‌های زوج نشده	۲۱
۵-۲- هم‌بستگی	۲۳
۶-۲- نظریه اختلال مولر-پلست MP	۲۶
۷-۲- برهم‌کنش آرایشی CI	۲۷
۸-۲- میدان خود سازگار چند آرایشی MCSCF	۲۹
۹-۲- آرایش خوشه‌ای CC	۳۰
۱۰-۲- روش‌های مونت کارلو کوانتومی QMC	۳۰
۱۱-۲- اوربیتال‌های طبیعی	۳۲
۱۲-۲- کاربردهای روش آغازین	۳۲
۱۳-۲- روش G2 و انواع آن	۳۴

۳۵	۲-۱۴- روش مجموعه پایه کامل CBS
۳۵	۲-۱۵- نتیجه گیری
۳۵	سؤالات چند گزینه ای
۳۷	فصل سوم: محاسبات مکانیک مولکولی و نیمه تجربی
۳۷	هدف های یادگیری
۳۸	۳-۱- مقدمه
۳۹	۳-۲- مکانیک مولکولی
۴۴	۳-۲-۱- انواع میدان های نیرو FF در روش MM
۴۴	۳-۳- روش های نیمه تجربی
۴۷	۳-۳-۱- مدل هوکل و توسعه یافته هوکل
۴۸	۳-۳-۲- روش صرف نظر کردن از همپوشانی دیفرانسیلی NDO
۴۹	۳-۳-۳- روش CNDO و مشتقات آن
۵۰	۳-۳-۴- روش AM1 و PM3
۵۱	۳-۳-۵- روش SAM1 و نظریه گوسین
۵۲	۳-۳-۶- روش تقریب همپوشانی دیفرانسیلی صفر ZDO
۵۲	۳-۳-۷- کارایی و مقایسه روش های نیمه تجربی
۵۵	سؤالات چند گزینه ای
۵۹	فصل چهارم: نظریه تابعیت چگالی
۵۹	هدف های یادگیری
۶۰	۴-۱- مقدمه
۶۰	۴-۲- نظریه بنیادین
۶۶	۴-۳- ملاحظات محاسباتی در DFT
۶۸	۴-۴- تکنیک های مقیاس خطی
۶۸	سؤالات چند گزینه ای
۷۱	فصل پنجم: بهینه ساختار و محاسبات فرکانس
۷۱	هدف های یادگیری
۷۲	۵-۱- مقدمه
۷۴	۵-۲- بنانهادن ماتریس Z
۷۶	۵-۳- بهینه سازی
۷۷	۵-۴- سطح نظری
۷۸	۵-۵- تقریب نوسانگر هماهنگ
۷۸	۵-۶- فرکانس های ناهماهنگ
۷۹	۵-۷- آنالیز ارتعاشی
۷۹	۵-۷-۱- ماتریس هسین جرمی و قطری نمودن آن
۸۰	۵-۷-۲- تعیین محورهای اصلی اینرسی
۸۱	۵-۷-۳- تولید مختصات در چارچوب چرخش و انتقال

۸۲	۵-۷-۴- تبدیل ماتریس هسین به مختصات درونی و قطری نمودن آن
۸۳	۵-۷-۵- محاسبه جرم کاسته شده، ثابت‌های نیرو و جابه‌جایی‌های کارتزینی
۸۵	۵-۸- شدت پیک‌ها و انرژی نقطه صفر
۸۵	۵-۹- انرژی‌های نقطه صفر و تصحیحات ترمودینامیکی
۸۶	سؤالات چند گزینه‌ای

۸۹	فصل ششم: دینامیک مولکولی و شبیه‌سازی مونت کارلو
۸۹	هدف‌های یادگیری
۹۱	۶-۱- مقدمه
۹۳	۶-۲- شبیه‌سازی مونت کارلو
۹۴	۶-۲-۱- روش متروپولیس
۹۸	۶-۲-۲- الگوریتم شبیه‌سازی مونت کارلو
۹۹	۶-۲-۳- شرایط مرزی
۱۰۱	۶-۲-۴- شعاع قطع و اثر دنباله
۱۰۴	۶-۲-۵- آرایش اولیه
۱۰۶	۶-۲-۶- الگوریتم‌های حرکت
۱۰۸	۶-۳- دینامیک مولکولی
۱۱۰	۶-۳-۱- الگوریتم شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۱۱۱	۶-۳-۲- آرایش اولیه
۱۱۳	۶-۳-۳- محاسبات نیرو
۱۱۵	۶-۳-۴- انتگرال‌گیری از معادله حرکت
۱۱۸	سؤالات چند گزینه‌ای

۱۲۱	فصل هفتم: مجموعه پایه
۱۲۱	هدف‌های یادگیری
۱۲۲	۷-۱- مقدمه
۱۲۳	۷-۲- سیماهای انقباضی
۱۲۴	۷-۳- نمادها
۱۲۵	۷-۴- اصلاح الکترون‌های قشر داخلی
۱۲۶	۷-۵- مجموعه پایه‌های متداول
۱۲۸	سؤالات چند گزینه‌ای

۱۳۱	فصل هشتم: آنالیز جمعیت
۱۳۱	هدف‌های یادگیری
۱۳۲	۸-۱- مقدمه
۱۳۴	۸-۲- آنالیز جمعیت مولیکن
۱۳۵	۸-۳- آنالیز مرتبه پیوند طبیعی NBO
۱۳۷	۸-۴- اتم در مولکول AIM
۱۴۰	۸-۵- بارهای الکتروستاتیک

۱۴۱	۸-۶- خواص الکتریکی
۱۴۳	سؤالات چندگزینه‌ای

۱۴۷	فصل نهم: سطوح انرژی پتانسیل و جستجوی ساختارهای واسطه
۱۴۷	هدف‌های یادگیری
۱۴۸	۹-۱- مقدمه
۱۴۸	۹-۲- PES آدیاباتیک
۱۴۹	۹-۳- محاسبه PES و برازش نتایج آن
۱۵۱	۹-۴- ساختار واسطه
۱۵۲	۹-۵- پیش‌بینی مکانیک مولکولی
۱۵۳	۹-۶- سطح نظری
۱۵۳	۹-۷- جستجوی حد واسط در فرایندهای شیمیایی
۱۵۶	۹-۸- اثرات حلال
۱۵۶	۹-۹- چک لیست روش‌ها در یافتن ساختارهای واسطه
۱۵۷	سؤالات چندگزینه‌ای

۱۶۱	فصل دهم: روش‌های QM/MM
۱۶۱	هدف‌های یادگیری
۱۶۲	۱۰-۱- مقدمه
۱۶۳	۱۰-۲- سهم انرژی
۱۶۳	۱۰-۳- الگوریتم QM/MM
۱۶۴	۱۰-۴- روش ONIOM
۱۶۵	۱۰-۵- روش چندلایه‌ای
۱۶۷	سؤالات چندگزینه‌ای

۱۷۱	فصل یازدهم: حلال‌پوشی
۱۷۱	هدف‌های یادگیری
۱۷۲	۱۱-۱- مقدمه
۱۷۲	۱۱-۲- محاسبات SCRF
۱۷۳	۱۱-۳- روش‌های پیوسته
۱۷۴	سؤالات چندگزینه‌ای

۱۷۷	فصل دوازدهم: روابط ساختار- خاصیت
۱۷۷	هدف‌های یادگیری
۱۷۸	۱۲-۱- مقدمه
۱۷۹	۱۲-۲- QSPR
۱۸۱	۱۲-۳- QSAR
۱۸۲	۱۲-۴- QSAR سه بعدی

۱۸۴	سؤالات چند گزینه‌ای
۱۸۷	فصل سیزدهم: نرم‌افزارهای کاربردی در شیمی محاسباتی
۱۸۷	هدف‌های یادگیری
۱۸۸	۱-۱۳- مقدمه
۱۸۹	۲-۱۳- نرم‌افزارهای مجتمع
۱۸۹	۱-۲-۱۳- Alchemy
۱۹۰	۲-۲-۱۳- Chem3D
۱۹۰	۳-۲-۱۳- ACD
۱۹۱	۴-۲-۱۳- HyperChem
۱۹۱	۵-۲-۱۳- SPARTAN
۱۹۲	۳-۱۳- نرم‌افزارهای محاسبات از اساس و DFT
۱۹۲	۱-۳-۱۳- ADF
۱۹۳	۲-۳-۱۳- Crystal
۱۹۴	۳-۳-۱۳- Gaussian
۱۹۵	۴-۳-۱۳- GAMESS
۱۹۶	۵-۳-۱۳- MOLPRO
۱۹۶	۶-۳-۱۳- Q-Chem
۱۹۷	۴-۱۳- نرم‌افزارهای محاسبات نیمه تجربی
۱۹۷	۱-۴-۱۳- AMPAC
۱۹۷	۲-۴-۱۳- MOPAC
۱۹۸	۵-۱۳- نرم‌افزارهای شبیه‌سازی مولکولی
۱۹۸	۱-۵-۱۳- MacroModel
۱۹۸	۲-۵-۱۳- MOE
۱۹۹	۳-۵-۱۳- PC Model
۱۹۹	۴-۵-۱۳- TINKER
۲۰۰	۶-۱۳- نرم‌افزار گرافیکی GaussView
۲۰۰	سؤالات چند گزینه‌ای
۲۰۳	پیوست: تحلیل کد فرترن شبیه‌سازی مونت کارلوی لنارد - جونز
۲۲۵	پاسخ‌نامه
۲۲۷	منابع

پیشگفتار

در گذشته روش‌های شیمی محاسباتی فقط توسط مجربین خاصی به منظور حل پاره‌ای از مسائل و مشکلات به کار گرفته می‌شد و درک و قابلیت‌های آن برای همه روشن نشده بود. امروزه با پیشرفت‌های صورت گرفته در کتب، نرم‌افزارها و سیستم‌های سخت‌افزاری، استفاده از روش‌های محاسباتی به راحتی برای هر شیمی‌دانی میسر شده است؛ چرا که اصول بنیادین به همراه جزئیات آن برای هر کدام از روش‌های محاسباتی به صورت تخصصی در کتب و منابع علمی معتبر، فراوان یافت می‌شود. کتاب‌های دیگری نیز وجود دارد که در آن‌ها چگونگی کاربرد روش‌های شیمی محاسباتی برای محاسبات ساده‌ای که برای دانشجویان مناسب است توضیح داده شده است. اغلب این منابع به شرح و بسط فرمول‌های بنیادین هر روش پرداخته و کمتر به نتایج تجربی و شیوه کار توجه کرده‌اند. به کارگیری این روش‌ها برای مسائل تحقیقاتی دنیای واقعی مشکلات خاص خود را دارد. این واحد درسی به دانشجو این توانمندی را می‌دهد که بتواند بر روی سیستم‌های واقعی، مطالعات نظری را به کار برد و از نتایج آن در پیشرفت علوم مختلف بهره گیرد. این واحد درسی بیشتر بر روی روش‌های محاسباتی کاربردی تکیه دارد تا نظریه‌های مرتبط با آن‌ها. هر فصل سعی دارد فقط اصول بنیادین روش‌ها را بیان کند و تمرکز آن بیشتر بر روش‌های عملی می‌باشد. در پایان هر فصل نیز مراحل اجرایی و مشکلات پیش روی محاسبات را فهرست می‌نماید.

توصیه ما به دانشجویان آن است که پس از فراگیری هر فصل سعی کنند به منابع ارجاعی در انتهای هر فصل رجوع کرده، نظریه هر روش را با دقت بیشتر و

صرف نمودن زمان بیشتر فراگرفته و به حل نمونه‌های ارائه شده به کمک نرم افزار مربوطه اقدام کنند. دوباره تأکید می‌کنیم که هدف از این واحد درسی، تکرار فرمول‌های مفصل غیرضروری نبوده و فقط شامل مفاهیم بنیادین لازم برای درک موضوعات مرتبط می‌باشد.

در پیوست منبع این درس، تعدادی نرم افزار معرفی شده است که برخی از آنها استفاده فراوانی در شیمی محاسباتی دارند. این واحد درسی، بیشتر جنبه آشنا کردن دانشجو با پروژه‌های تحقیقاتی در شیمی محاسباتی را هدف قرار می‌دهد و در دوره های تحصیلات تکمیلی در مقاطع کارشناسی ارشد و دکترا نیز قابل تدریس و استفاده می‌باشد. امید است این واحد درسی یاور شیمی دانان در حل مسائل دنیای واقعی و مشهود باشد.

هدف‌های کلی درس

آشنایی دانشجو با:

۱. فرضیات بنیادین در هر یک از روش‌های محاسباتی
۲. تقسیم بندی روش‌های محاسباتی در شیمی کوانتومی و مکانیک آماری
۳. انواع روش‌های آغازین و نیمه تجربی
۴. اساس روش‌های تقریبی در حل معادله شرودینگر برای سیستم‌های مولکولی
۵. ترتیب دقت در روش‌های آغازین و مکانیک مولکولی
۶. منابع خطا در هر یک از روش‌های محاسباتی
۷. تقریب‌های به کار گرفته شده در هر یک از محاسبات نیمه تجربی
۸. پارامتری نمودن روش‌های محاسباتی
۹. محدودیت‌های روش‌های محاسباتی در به کارگیری آنها برای انواع سیستم‌های مولکولی
۱۰. تقریب‌های میدان نیرو در روش مکانیک مولکولی و انواع میدان نیرو
۱۱. چگونگی استنتاج خواص فیزیکی مرتبط با نمونه ماکروسکوپی
۱۲. مراحل شبیه سازی مونت کارلو با معرفی انواع الگوریتم‌های مختلف انتگرال گیری عددی معادلات حرکت

۱۳. بنا نهادن چگونگی ساختار هندسی مولکول و استفاده از آن در نرم افزارهای مرتبط با شیمی محاسباتی
۱۴. نقش مجموعه پایه در توصیف شکل اوربیتال‌ها و چگونگی استنتاج ضرایب اوربیتال‌های مولکولی
۱۵. انواع مجموعه پایه و مقدار CPU لازم برای محاسبات انتگرال‌های الکترونی
۱۶. شبیه‌سازی حرکت‌های ارتعاشی مولکولی
۱۷. آنالیز جمعیت، انواع آن و به‌دست آوردن اطلاعات مرتبط با سهم تابع موج یا چگالی بار هسته‌ها و خواص مرتبط با آن
۱۸. تشخیص ساختار حالت گذار^۱ به کمک دیاگرام مختصات واکنش
۱۹. روش‌های متداول در یافتن ساختار حالت گذار
۲۰. چگونگی استنتاج سطح انرژی پتانسیل و اطلاعات دریافتی از آن
۲۱. پارامتری نمودن جملات میدان نیرو برای یک سیستم معین
۲۲. الگوریتم‌های روش‌های ترکیبی QM/MM شامل روش‌های ONIOM
۲۳. چگونگی محاسبات در فاز مایع و بررسی برهم‌کنش بین گونه‌ها و حلال
۲۴. چگونگی بسط و توسعه مجموعه پایه‌های موجود برای به‌دست آوردن نتایج دقیق‌تر با استفاده از روش ترکیبی
۲۵. خطای ترکیب مجموعه پایه BSSE و تأثیر آن بر انرژی‌های برهم‌کنش بین گونه‌ها

فصل اول

مقدمه

هدف‌های یادگیری

- پس از یادگیری دقیق مطالب این فصل باید بتوانید:
۱. مدلی برای پیش‌بینی ساختار مولکولی ارائه کنید.
 ۲. انواع روش‌های تقریبی را در شیمی محاسباتی نام ببرید.
 ۳. عمده نیازهای محاسباتی در شیمی محاسباتی را بیان کنید.
 ۴. تعریفی از انرژی صفر و انرژی کل سیستم‌های مولکولی ارائه دهید.
 ۵. چگونگی پیش‌بینی خواص اتم و یا مولکول با استفاده از مکانیک کوانتومی را بیان کنید.
 ۶. به دست آوردن خواص مولکولی با استفاده از نظریه هلمن-فینمن را توضیح دهید.
 ۷. روش استنتاج خواص ترمودینامیکی مولکول‌ها در فاز گاز را به کمک شیمی محاسباتی توضیح دهید.
 ۸. روش‌هایی برای محاسبه و استنتاج خواص ترمودینامیکی فاز ممتراکم، نام ببرید.
 ۹. چگونگی استنتاج خواص ترمودینامیک به کمک تابع توزیع برای سیستم را شرح دهید.
 ۱۰. برخی از انواع متوسط‌گیری در مجموعه‌ها را نام ببرید.

هدف‌های کلی

آشنایی دانشجویان با:

۱. مدل‌ها در شیمی محاسباتی
۲. عمده نیازهای محاسباتی در شیمی محاسباتی
۳. اصول بنیادین در شیمی محاسباتی
۴. کاربرد ترمودینامیک آماری در محاسبه خواص ترمودینامیکی

واژگان کلیدی فصل اول

حل دقیق، حل تقریبی، انرژی صفر، معادله پویسون، معادله هلمن-فینمن، خواص ترمودینامیکی

اولین قدم در راه شکل‌گیری یک فرضیه، نتیجه منطقی یا حدسی از واقعیت‌های شناخته شده و سپس مقایسه تمامی داده‌ها و بسط و گسترش جزئیات آن‌ها است. اگر این فرضیه با حقایق شناخته شده سازگار باشد، در این صورت به یک نظریه که به‌طور معمول قابل انتشار است، منتهی می‌شود. خصوصیات مشترک اغلب نظریه‌ها توانایی تشریح پدیده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی نتایج آزمایشات است که می‌تواند به شکل ریاضی نمایش داده شوند. وقتی یک نظریه کشف می‌شود، همواره برای چندین سال صحیح بوده و گاه به یک قانون علمی تبدیل می‌شود. یکی از متداول‌ترین راه‌های استفاده از روش‌های علمی، مدل‌ها هستند. یک مدل، راهی ساده برای تشریح و پیش‌بینی نتایج علمی است. مدل‌ها توصیف‌کننده‌های ریاضی ساده یا به‌طور کامل غیرریاضی هستند. مدل‌ها بسیار مفیدند، زیرا به ما اجازه می‌دهند تا پدیده‌ها را بدون نیاز به انجام دستکاری‌های ریاضی پیچیده و دیکته شده به وسیله روش نظری، درک یا پیش‌بینی کنیم. محققان تجربی، استفاده از مدل‌ها را ادامه می‌دهند، به نحوی که آن‌ها را به دروسی آموزشی در شیمی تبدیل می‌کنند. هم‌چنین آن‌ها انتظار دارند به قوانینی از این مدل‌ها دست یابند. یکی از مفیدترین مدل‌ها، مدل توصیف ساختار نقطه‌ای لوئیس از پیوند شیمیایی است. این مدل توصیف کاملی از این نوع مولکول‌ها نمی‌باشد؛ زیرا شامل انرژی‌های جنبشی ذرات و برهم‌کنش کولنی بین الکترون‌ها و هسته‌ها نیست. نتایج مدل لوئیس قادر است الگوهای پیوند شیمیایی را پیش‌بینی کند و معرف قدرت

پیوندها (پیوندهای یگانه، دوگانه و...) می‌باشد. یک مثال از مدل کمی، قانون تروتون است که برای پیش‌بینی نقاط جوش مایعات نرمال به کار می‌رود.

تقریب‌ها، روش‌های دیگری هستند که اغلب در شیمی با آن‌ها مواجه می‌شویم. حتی اگر یک نظریه، توصیف ریاضی از پدیده‌های شیمیایی را ارائه دهد، مشکلات ریاضی به قدری زیاد است که حل دقیق یک مسئله را ناممکن می‌سازد. اگر نتایج کمی مورد نیاز باشد، بهترین روش اغلب فقط قسمتی از کار خواهد بود و به ناچار یک تقریب در بخشی دیگر از محاسبه به کار می‌رود. برخی از روش‌های تقریبی متداول شامل تغییر پارامتر، اختلال، توابع ساده شده و پارامترهای برازش شده برای بازتولید نتایج تجربی هستند. تقریب دیگر، استفاده از میانگین به جای توصیف ریاضی دقیق می‌باشد. مکانیک کوانتومی، توصیف ریاضی از رفتار الکترون‌ها که هرگز به شکل واقعی دیده نشده‌اند، می‌باشد. با این وجود، معادلات مکانیک کوانتومی هرگز به‌طور دقیق برای غیر از اتم هیدروژن حل نشده‌اند. بنابراین، محاسبات اساسی در شیمی شامل حل‌های تقریبی است. برخی از این راه‌حل‌ها نسبت به نتایج تجربی، بسیار ناپخته و برخی دیگر بسیار دقیق هستند. نکات مهمی در این موضوع وجود دارد: اول، لازم است شیمی‌دانان محاسباتی دانشی از هر یک از تقریب‌های استفاده شده و دقت نتایج پیش‌بینی شده را داشته باشند. دوم، به‌دست آوردن نتایج بسیار دقیق نیازمند استفاده از کامپیوترهای بسیار پر قدرت است. سوم، اگر معادلات را بتوان به‌طور تحلیلی حل نمود، بسیاری از کارهایی که قبلاً فقط با ابرکامپیوترها انجام می‌شدند، امروزه بر روی کامپیوترهای PC بسیار دقیق‌تر و سریع‌تر اجرا خواهند شد.

در به‌کارگیری این روش‌ها، نکته قابل تأمل این است که اگر تقریبی استفاده می‌شود باید دقت آن مورد سؤال قرار گیرد. محاسبات انرژی مولکول‌ها و واکنش‌ها اغلب تلاش برای به‌دست آوردن دقت شیمیایی به معنای خطای کمتر از ۱ کیلوکالری بر مول است. این میزان برای توصیف برهم‌کنش‌های واندروالسی که ضعیف‌ترین برهم‌کنش‌های مورد نظر در شیمی می‌باشند، کافی است. اغلب شیمی‌دانان هیچ پاسخی برای دقت‌های بیشتر ندارند. یک شیمی‌دان محاسباتی باید نظریه‌ها، مدل‌ها و تقریب‌هایی را که برای درک و انجام اهداف تحقیقاتی مفید هستند، بداند. ارزش چنین ابزارهای قدرتمند به ایده‌آل بودن آن‌ها نیست. به شیمی‌دانان توصیه می‌شود که

تقریب‌های شیمی محاسباتی و آنچه باعث بهتر شدن نتایج می‌شوند را توسعه دهند. شیمی محاسباتی با روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک راه مهم، مدل‌کردن سیستم مولکولی قبل از ساخت مولکول در آزمایشگاه است. اگرچه مدل‌های محاسباتی ممکن است ایده‌آل نباشند، اما آن‌ها اغلب قادرند ۹۰٪ خصوصیات ترکیبات ناممکن را تخمین بزنند. در این صورت نتایج محاسباتی اطلاعات بسیار مفیدی دارند؛ زیرا برای ساخت فقط یک ترکیب شیمیایی علاوه بر ماه‌ها وقت در آزمایشگاه، نیاز به مواد خام گرانبها بوده و علاوه بر این، ممکن است در این فرایند، زباله‌های سمی نیز تولید شوند.

استفاده دوم از شیمی محاسباتی، درک مسئله به صورت کامل‌تر است. برخی خواص مولکولی وجود دارد که می‌توانند با سهولت بیشتری در مقایسه با ابزارهای تجربی به دست آورده شوند. همچنین، بینش حاصل شده از نتایج محاسباتی نسبت به پیوند مولکولی، از روش‌های تجربی غیر قابل استنتاج است. بنابراین، بسیاری از شیمی‌دانان تجربی، استفاده از مدل‌های محاسباتی را برای به دست آوردن اطلاعات اضافی از ترکیبات لازم می‌دانند. هم‌چنان‌که استفاده از شیمی محاسباتی رو به سهولت است، شیمی‌دانان محاسباتی حرفه‌ای، سعی به مدل‌سازی مسائل مشکل‌تر دارند. در این گونه موارد همواره مسائل، به قدری مشکل می‌شوند که فقط یک کارشناس زبده و متبحر قادر به درک آنهاست.

عمده نیازهای محاسباتی در شیمی محاسباتی، شامل موارد زیر است:

(الف) انرژی مولکولی و ساختارهای مولکولی

(ب) بهینه‌سازی ساختاری با شروع از یک ورودی اولیه

(ج) انرژی و ساختارهای حالت‌های واسطه

(د) انرژی‌های پیوندی

(ه) انرژی‌های واکنش و تمامی خواص ترمودینامیکی

(و) اربیتال‌های مولکولی

(ز) ممان‌های چندقطبی

(ح) بارهای اتمی و پتانسیل الکتروستاتیکی

(ط) فرکانس‌های ارتعاشی

ی) طیف‌های رامان و مادون قرمز

ک) طیف NMR

ل) خواص مغناطیسی

م) قطبش‌پذیری و فوق قطبش‌پذیری

ن) مسیر واکنش

س) پتانسیل یونیزاسیون و پرتون خواهی

خ) حالات برانگیخته مدل‌سازی شده

ظ) خواص سطحی مدل‌سازی شده

در مدل‌سازی واقعی یک سیستم، مجبور خواهیم بود که شرایطی را برای تشکیل سیستم به همراه عواملی برای نزدیکتر شدن این مدل به سیستم واقعی ساخته و پرداخته کنیم. تمامی فرایندهای طبیعی مرتبط با حداقل یکی از شرایط زیر است:

الف) افزایش در پایداری: این پایداری شامل پایداری در ساختار، پایداری در انرژی، پایداری در پتانسیل و غیره است. در طی مدل‌سازی مفهوم ترمودینامیکی پایداری همان تا حد امکان کمتر بودن انرژی سیستم است.

ب) تقارن: از آنجا که طبیعت، تقارن، و نه یکسان بودن را دوست دارد، تمامی مدل‌ها سعی دارند از این شرط تبعیت کنند.

ج) کوانتیده بودن: برای یک سیستم پایدار، هر چیزی کوانتیده می‌باشد. خواص و کمیت‌ها همگی کوانتیده هستند.

د) همگن بودن: تعدادی از فرایندهای طبیعی نظیر نفوذ، تفکیک و... مرتبط با رفتار همگن بودن ذرات هستند.

۱-۱- اصول بنیادین

۱-۱-۱- انرژی

انرژی یکی از مفیدترین مفاهیم در علم است. تحلیل انرژی پدیده‌ها می‌تواند فرایندهای مولکولی را پیش‌بینی کند. در تمام روش‌های شیمی محاسباتی، انرژی به گونه‌ای تعریف می‌شود که سیستم با کمترین انرژی، پایدارترین سیستم است. بنابراین یافتن شکل یک مولکول، متناظر با یافتن آرایشی از آن با کمترین انرژی است.

مقدار انرژی در یک سیستم، اغلب به دو شکل انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل تقسیم می‌شود. انرژی جنبشی ممکن است به حرکت‌های ارتعاشی، انتقالی و چرخشی مجزا شود. موارد فوق مربوط به انرژی جنبشی هسته‌ها بوده و با انرژی جنبشی ناشی از حرکت‌های الکترونی متفاوت است. انرژی پتانسیل ممکن است به صورت یک عبارت کلی همانند قانون کولن یا به شکل عبارت‌های جزئی‌تر مانند انرژی‌های کشش پیوندی، خمش پیوندی، انرژی‌های کنفورماسیونی، پیوندهای هیدروژنی و غیره بیان شود. فرایندهای شیمیایی می‌توانند به فرایندهای آدیباتیک و دیاباتیک تقسیم شوند. فرایندهای دیاباتیک به‌طور معمول همراه با یک مسیر با کمترین انرژی است که در آن فقط تغییر حالت، لازم است. در فرمول‌بندی نمایش ریاضی وار مولکول‌ها، لازم است تا سیستم مرجع به عنوان انرژی صفر تعریف شود. این انرژی صفر متفاوت از تقریبی است که در فصول بعدی در این کتاب می‌آید. برای روش‌های آغازین و DFT که در آن تمامی الکترون‌ها، در یک سیستم مدل‌سازی می‌شوند، انرژی صفر متناظر با ساختاری است که همه هسته‌ها و الکترون‌ها در یک فاصله معین از یکدیگر قرار داشته باشند. اغلب روش‌های نیمه تجربی از انرژی ظرفیت^۱ استفاده می‌کنند که متناظر با الکترون‌های ظرفیت کاسته شده و تولید یون‌هایی در یک فاصله معین می‌باشد. تعدادی روش‌های مکانیک مولکولی از حالت‌های استاندارد به عنوان انرژی نقطه صفر استفاده می‌کنند، ولی اغلب این روش‌ها از مولکول فاقد فشار درونی^۲ به عنوان انرژی نقطه صفر استفاده می‌کنند. برای برخی دیگر روش‌ها، انرژی نقطه صفر دلخواه است. حتی با یک تقریب ویژه، مقادیر انرژی کل نسبت به روش‌های انرژی صفر اغلب بسیار غیردقیق هستند. به‌طور متداول، وجود این عدم دقت را همواره ناشی از خطای سیستماتیک می‌دانند. دقیق‌ترین مقادیر، اغلب انرژی‌های نسبی به دست آمده از کسرکردن انرژی‌های کل با استفاده از محاسبات جداگانه هستند. این امر دلیلی برای آن است که چرا اختلاف انرژی بین کنفورماسیون‌ها و انرژی‌های تفکیک می‌تواند بسیار دقیق محاسبه شود.

1. Valance energy
2. Strainless molecule

۱-۱-۲- الکتروستاتیک

الکتروستاتیک، مطالعه برهم‌کنش‌ها بین اجسام باردار است. الکتروستاتیک به فقطیسی سیستم مولکولی را تشریح نمی‌کند، بلکه برای درک برهم‌کنش‌های الکترون‌ها که با تابع موج یا چگالی الکترونی تشریح می‌شوند بسیار مهم است. ستون مرکزی الکتروستاتیک، قانون کولن است. دیگر تابع بسیار مفید در الکتروستاتیک، پتانسیل الکتروستاتیک است که تابعی تعریف شده در هر نقطه در فضای سه بعدی است. اگر یک ذره باردار به یک سیستم اضافه شود، بدون ایجاد مزاحمت برای سیستم، انرژی قرارگرفتن آن در هر نقطه از فضا برابر با حاصل ضرب پتانسیل الکتروستاتیک در بار الکتریکی آن ذره است. در بیان قانون کولن فرض بر آن است که بارها در خلاء از هم جدا هستند. معادله پویسون^۱ که برای به دست آوردن خواص الکتروستاتیک مولکول‌ها به کار می‌رود، پتانسیل الکتروستاتیک را به چگالی بار مرتبط می‌سازد.

$$\nabla^2 \phi = -\rho \quad (1-1)$$

این معادله ممکن است به صورت عددی یا گاهی به صورت تقریب‌های تحلیلی حل شود.

۱-۱-۳- ترمودینامیک

ترمودینامیک که برخی از مفاهیم انرژی، انرژی آزاد و آنتروپی را پوشش می‌دهد، موضوعی نیست که نیاز چندانی به کار تحقیقاتی مبسوطی داشته باشد. علت آن را می‌توان دو مورد دانست: کامل بودن یا موجود بودن کارهای قبلی در این زمینه و عدم توانایی در فراهم کردن بینشی مفصل از فرایندهای شیمیایی. نتایج محاسبات تجربی می‌تواند به ترمودینامیک مربوط شود. نتیجه محاسبات، بسته به نوع محاسبات انجام شده شامل انرژی‌های درونی، انرژی‌های آزاد و غیره است. از جمله معایب نرم-افزارهای محاسباتی، مشخص نکردن نوع انرژی فهرست شده است که این موضوع ناشی از اختلاف در واژه‌شناسی^۲ بین شیمی محاسباتی و ترمودینامیک است.

1. Poisson

2. Terminology

۱-۴-۱- مکانیک کوانتومی

مکانیک کوانتومی توصیف ریاضی صحیح از رفتار الکترون‌ها و در نهایت توصیف شیمی با استفاده از ریاضی است. از دیدگاه نظری، مکانیک کوانتومی می‌تواند هر خاصیتی از یک اتم یا مولکول مجزا را به‌طور دقیق پیش‌بینی کند. در عمل، معادلات مکانیک کوانتومی، به‌طور دقیق، فقط برای سیستم‌های تک‌الکترونی حل شده‌اند. روش‌های زیادی برای حل تقریبی سیستم‌های چند الکترونی توسعه یافته‌اند. این تقریب‌ها می‌توانند بسیار مفید باشند؛ اما محقق باید بداند در چه شرایطی تقریب به کار رفته اعتبار دارد و صحت نتایج، به چه میزان مورد نیاز است. دو فرمول‌بندی معادل در مکانیک کوانتومی به وسیله شرودینگر و هایزنبرگ ارائه شده است که در این کتاب فقط از روش شرودینگر استفاده شده است. با تعیین تابع موج در مکانیک کوانتومی، هر خاصیتی از یک مولکول منفرد قابل تعیین است. این کار با تعیین مقدار قابل انتظار عملگر آن خاصیت، $\langle \rangle$ ، انجام می‌گیرد. اگر تابع موج استفاده شده دقیق باشد، مقدار انرژی، همان مقداری است که از معادله شرودینگر به‌دست می‌آید، اما برای تابع موج تقریبی، فقط می‌توان انرژی تقریب را محاسبه کرد. به این انرژی، انرژی تغییر^۱ می‌گویند، زیرا همواره مقدار آن از انرژی دقیق، بیشتر یا مساوی است. با قرار دادن عملگرهای مختلف در عبارت مقدار قابل انتظار می‌توان خواص مشاهده پذیر مختلف را به‌دست آورد؛ مانند ممان دوقطبی یا چگالی الکترونی. بجز انرژی، خواص دیگر تغییری نیستند؛ زیرا برای به‌دست آوردن تابع موج در روش‌های شیمی محاسباتی، فقط از هامیلتونی استفاده می‌شود. روش دیگر در به‌دست آوردن خواص مولکولی، استفاده از نظریه هلمن-فینمن^۲ است. این نظریه بیان می‌کند که مشتق انرژی نسبت به خاصیت P به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{dE}{dP} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle \quad (۲-۱)$$

این رابطه اغلب برای محاسبه خواص الکتروستاتیک استفاده می‌شود. همه روش‌های تقریبی از نظریه هلمن-فینمن تبعیت نمی‌کنند؛ بلکه فقط روش‌های تغییری

1. Variational energy
2. Hellmann-Feynman

مانند HF^1 , $MCSCF^2$, CI^3 و CC^4 از این نظریه تبعیت می‌کنند.

۱-۵-۱- مکانیک آماری

مکانیک آماری، ابزار ریاضی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد توده‌ای با استفاده از توصیف مولکولی مواد است. اغلب مفاهیم مکانیک آماری هنوز در مرحله یک سری نوشته بر روی کاغذ است. از آنجایی که تاکنون متخصصین مکانیک کوانتومی نتوانسته‌اند معادله شرودینگر را دقیق حل کنند، متخصصین مکانیک آماری، نقطه شروعی برای تحقیق دقیق ندارند. صرف نظر از این محدودیت، با استفاده از مکانیک آماری برخی نتایج بسیار مفید برای مواد توده‌ای قابل دستیابی است.

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مولکول‌ها در فاز گاز نیاز به تعریف مفهوم دما و استفاده از مجموعه‌های آماری است. برای این منظور در ادامه محاسبات فرکانس ارتعاشی با استفاده از مکانیک کوانتومی از محاسبات مکانیک آماری برای تعیین خواص ترمودینامیکی در فشار پایین استفاده می‌شود. برای خواص ترمودینامیکی فاز متراکم، اغلب از دینامیک مولکولی یا محاسبات مونت کارلو برای به دست آوردن داده‌های آماری استفاده می‌شود (فصل ششم). مقداری از یک مایع مانند یک قطره آب را در نظر بگیرید که متشکل از N مولکول مجزا است. برای تشریح ساختار هندسی این سیستم اگر فرض کنیم که مولکول‌ها صلب باشند، هر مولکول می‌باید با شش عدد تشریح شود: سه مختصه فضایی و سه مختصه برای تشریح جهت‌گیری چرخشی آن. این فضای $6N$ بعدی موسوم به فضای فاز است. محاسبات دینامیکی می‌باید فهرستی از سرعت‌ها را ارائه دهد. یک نقطه مجزا در این فضای فاز که با Γ مشخص می‌شود متناظر با ساختار هندسی ویژه‌ای از همه مولکول‌ها در این سیستم است. برای تشریح سیستم واقعی لازم است که آرایش‌های ممکن و احتمال رخداد هر یک از آن‌ها تعیین شود. احتمال یک آرایش رخ داده تابعی از آن آرایش است. این انرژی مجموع انرژی پتانسیل ناشی از نیروهای دافعه و جاذبه مولکولی است و انرژی جنبشی ناشی از حرکت مولکولی است. برای یک گاز ایده‌آل فقط انرژی جنبشی باید در نظر گرفته

-
1. Hartree-Fock
 2. Multiconfiguration of self consistent field
 3. Configuration interaction
 4. Coupled cluster

شود. برای یک گاز مولکولی انرژی جنبشی متشکل از حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است. برای سهولت بحث، انرژی سیستم را بدون اطلاق نوع انرژی در نظر می‌گیریم. اختلافی بین انرژی سیستم متشکل از مولکول‌ها با انرژی مولکول‌های مجزا وجود دارد. مقداری انرژی در کل سیستم وجود دارد که قابل اندازه‌گیری به‌عنوان دمای سیستم است. با این وجود همه مولکول‌ها دارای انرژی یکسان نیستند. مولکول‌های مجزا انرژی کمتر یا بیشتر وابسته به حرکات و برهم‌کنش با دیگر مولکول‌ها را دارا هستند. احتمال یافتن مولکول‌ها با هر انرژی مفروضی وجود دارد. این احتمال وابسته به دمای سیستم است. تابعی که نسبت تعداد مولکول‌ها با انرژی‌های مختلف به تعداد مولکول‌ها در حالت دیگر را ارائه دهد همان تابع توزیع بولتزمن است:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (3-1)$$

حالت‌های در دسترس با انرژی بیشتر ناشی از افزایش تعداد هم‌ترازی حالت‌هاست. وقتی این اتفاق رخ می‌دهد، درصد مولکول‌ها در هر حالت به حالت دیگر با ضرب معادله بالا در تعداد حالت‌های در دسترس به‌دست می‌آید. بنابراین، در دمای بالاتر احتمال یافتن مولکول‌ها با انرژی بالاتر، بیشتر است. وقتی خاصیتی از یک سیستم به‌طور تجربی اندازه‌گیری می‌شود، نتیجه حاصل برابر متوسط آن خاصیت روی همه مولکول‌ها با انرژی‌های مربوطه‌شان است. این کمیت مشاهده‌پذیر با تعیین آن خاصیت برای هر حالت انرژی ممکن سیستم، $A(\Gamma)$ و ضرب آن در احتمال یافتن سیستم در آن حالت انرژی، $w(\Gamma)$ ، به‌دست می‌آید. این متوسط وزنی می‌باید با یک تابع توزیع، Q ، نرمال شود؛ یعنی:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum w(\Gamma)A(\Gamma)}{Q} \quad (4-1)$$

$$Q = \sum w(\Gamma) \quad (5-1)$$

این روش برای یافتن متوسط وزنی برای خواص گازهای ایده‌آل و سیستم‌های مکانیک کوانتومی با ترازهای انرژی ناپیوسته استفاده می‌شود؛ اما برای طراحی شبیه‌سازی‌های کامپیوتری برای گازهای حقیقی و فازهای متراکم روش مناسبی نیست، زیرا تعیین هر

حالت انرژی ممکن، کار بسیار سختی است. با این وجود، این روش دارای عدم قطعیت آماری مرتبط با تعداد حالت‌های نمونه M است:

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (۶-۱)$$

هم‌چنین خطاهای سیستماتیک نیز باید در نظر گرفته شوند. روش دیگر در فرمول‌بندی این مسئله استفاده از مشتقات توابع توزیع بدون تابع وزنی است. این عمل با استفاده از مجموعه فرمول‌های زیر میسر می‌شود:

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \\ A &= -k_B T \ln Q \\ P &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \\ C_V &= 2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \\ H &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \\ S &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Q \\ G &= k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - k_B T \ln Q \end{aligned} \quad (۷-۱)$$

دیگر توابع ترمودینامیکی را می‌توان از این کمیت‌ها محاسبه کرد. چنین محاسباتی برای محاسبه خواص ناشی از الزام در نظر گرفتن همه ترازهای انرژی سیستم برای به‌دست آوردن Q هنوز ایده‌آل نیست.

به‌دست آوردن مقادیر با ارزش A ، S و G که به مقدار زیادی وابسته به ترازهایی با انرژی بالاتر هستند کار سخت‌تری است. این توابع وابسته به مقدار حقیقی Q هستند و نه به مشتقات آن. چندین روش دیگر معادل با میانگین آماری وجود دارد. یکی از آن‌ها استفاده از متوسط زمانی است. در این فرمول‌بندی یک محاسبه برای شبیه‌سازی حرکت مولکول‌ها طراحی می‌شود. در هر مرحله از شبیه‌سازی، خاصیت برای یک