

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

ساختار ملکولی و طیف فلورسانس دیمر ترکیب
(۴-نیترو-۲-((۲-مرکاپتواتیل)ایمینو)متیل)-فنل

نگارنده: مهدیس وصالی

استاد راهنما

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور

دکتر رضا امیدیان

بهمن ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط

دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم به پینه‌دستان زحمکش پدرم و اشک شوق کونه‌های مادر عزیزتر از جانم؛
به پاس تمام نگرانی‌ها و خستگی‌های پدر صبورم، بی‌خوابی‌های شبانه‌مادرم که مرا بیشتر از پیش به
سوی موفقیت سوق دادند، باشد که جبران‌کننده‌فره‌ای از زحمات بیشترشان باشد.
و تمام دختران علم دوست سرزمین و خواهرزاده عزیزم که روشن‌نگهدارنده‌ی چراغ علم
خوانند بود.

تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پرودگار را که، هستی مان بخشد و به سمت دانش رهنمونان شد و به هم نشینی رهروان علم مفتخرمان نمود. شایسته است از استاد بزرگوارم "خانم دکتر زینب موسوی تکیه" که همواره راهنما و راه‌گشای نگارنده در اتمام و اکمال پایان نامه بوده است، تقدیر نمایم، همچنین از جناب دکتر رضا امیدیان که زحمات مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را داشته باشم.

بر خود لازم میدانم از پدر فداکار و زحمتمش که در تمام لحظه‌های زندگی، پشتیبان همه جانبه ام بودند و در تمام مراحل تحصیلی حمایت نمودند، و مادر مهربان و دلسوزم که دعاگو و امیدبخش روزهای تلخ زندگی ام بودند، همچنین یگانه خواهرم انیس، که مونس تمام لحظات زندگی ام بودند، تشکر نمایم.

و در نهایت از دوستان عزیزم که با تمام کج خلقی‌هایم، محبتشان را از من دریغ نکردند و مراد اتمام این پروژه یاری نمودند، کمال سپاس را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **مهدیس وصالی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ساختار ملکولی و طیف فلورسانس دایمر ترکیب (۴-نیترو-۲-((۲-مرکاپتواتیل)ایمینو)متیل)-فنل تحت راهنمایی **دکتر زینب موسوی تکیه** متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این مطالعه، محاسبات کوانتومی مربوط به بهینه سازی شکل هندسی حالت پایه، اولین تراز برانگیخته تکی، انرژی انتقالات عمودی و فلورسانس در فاز گازی و حلال آبی برای لیگاند دیمر ترکیب (۴-نیترو-۲-((۲-مرکاپتواتیل)ایمینو)متیل)-فنل، $N-H_2L$ ، و کمپلکس روی آن، $Zn(N-HL)^+$ ، انجام شد و با نتایج مربوط به محاسبات لیگاند و کمپلکس بدون استخلاف آن (H_2L و $Zn(HL)^+$) مقایسه شد. محاسبات با نرم افزار توربومول در سطح نظری B3LYP و سری پایه cc-pVDZ و def2-TZVP انجام شد. با استفاده از انرژی ترازهای برانگیخته طیف UV ساختارهای مورد مطالعه رسم شد.

پارامترهای هندسی نظیر طول پیوندها و زوایای پیوندی در ساختارهای مورد مطالعه، مقایسه شد. نتایج نشان داد که استخلاف های NO_2 در موقعیت پارای حلقه فنولی منجر به کاهش طول پیوند و در نتیجه افزایش فرکانس پیوندهای حلقه کی لیتی می شود. این داده ها با نتایج حاصل از مدهای ارتعاشی مربوط به حلقه کی لیتی توافق خوبی نشان داد.

محاسبات مربوط به نشر فلورسانس نشان داد که این نشر در ترکیبات مورد مطالعه در ناحیه مرئی اتفاق می افتد ولی نشر فلورسانس در مورد کمپلکس $Zn(N-HL)$ در فاز گازی در طول موج بالاتر ناحیه مرئی رخ می دهد. علاوه بر این طول موج این نشر در این کمپلکس نیترو با روی جابجایی بیشتری با لیگاندش نشان می دهد. این موضوع می تواند نشان دهد که استفاده از کمپلکس $Zn(N-HL)$ در فرایند تشخیص در درمان ترانوستیک موثر است.

کلمات کلیدی: DFT، فلورسانس، انتقالات الکترونی، ترانوستیک، توربومول، انرژی برانگیختگی تکی،

شیف باز

فهرست مطالب

فصل ۱ : مقدمه	۱
۱-۱ حالت‌های برانگیخته الکترونی	۲
۲-۱ انتقالات الکترونی	۲
۱-۲-۱ فلوروکروم	۲
۲-۲-۱ عوامل موثر بر فلورسانس	۸
۱-۲-۲-۱ اثر حلال	۸
۲-۲-۲-۱ اثر سختی ساختار	۹
۳-۲-۲-۱ اثر استخلاف	۹
۴-۲-۲-۱ اثر ساختار	۱۰
۳-۱ شیف بازها	۱۰
۴-۱ نقش پیوند در جابجایی قرمز و آبی در طیفها	۱۱
۵-۱ ترانوستیک	۱۲
۶-۱ پیشینه پژوهش	۱۳
فصل ۲ : شیمی محاسباتی	۱۷
۱-۲ مقدمه	۱۸
۲-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)	۱۹
۳-۲ نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT)	۱۹
۴-۲ تابع هیبریدی B3LYP	۲۱
۵-۲ مجموعه پایه	۲۱
۱-۵-۲ توابع پایهی cc-pVDZ و def2-TZVP	۲۱
۶-۲ اثر حلال	۲۲
۱-۶-۲ مدل حلال پیوستار	۲۴
۲-۶-۲ روش مدل حلال پوشی رسانا مانند (COSMO)	۲۵
۷-۲ قدرت نوسانگر	۲۶
۸-۲ محاسبات بهینه‌سازی هندسه و فرکانس	۲۶
۹-۲ نرم افزار توربومول	۲۷
۱۰-۲ نرم افزارهای جانبی	۲۷
۱-۱۰-۲ نرم افزار هایپرکم	۲۷
۲-۱۰-۲ نرم افزار مولیکل	۲۸
۳-۱۰-۲ نرم افزار مولدن	۲۸

فصل ۳: روش محاسبات	۳۰
فصل ۴: بحث و نتایج	۳۳
۱-۴ بهینه‌سازی شکل هندسی حالت پایه	۳۴
۲-۴ تجزیه و تحلیل مدهای ارتعاشی مربوط به حلقه کیلیتی	۳۹
۳-۴ انرژی برانگیختگی انتقالات عمودی	۴۲
۴-۴ بهینه سازی هندسی اولین تراز یکتایی برانگیخته در فاز گازی	۴۷
۵-۴ بهینه سازی هندسی اولین تراز یکتایی برانگیخته در فاز محلول	۴۹
۶-۴ بررسی طیف نشر و جذب الکترونی اولین تراز برانگیخته بهینه شده	۵۰
۷-۴ نتیجه گیری	۵۴
۸-۴ آینده نگری	۵۵
پیوست ۱	۵۶
پیوست-۲ شکلها	۷۵
مراجع	۷۸

فهرست جداول

- جدول (۳-۱): انرژیهای مربوط به بهینه سازی حالت پایه ترکیب $Zn(HL)^+$ با ۳ سری پایهی مختلف -----۳۱
- جدول (۴-۱): مقایسه برخی از پارامترهای هندسی ساختارهای بهینه شده حالت پایه به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی -----۳۸
- جدول (۴-۲): مقایسه برخی از فرکانسهای شیوههای عادی ارتعاشی برحسب (cm^{-1}) برای ترکیبات $Zn(HL)^+$ و $Zn(N-HL)^+$ -----۴۰
- جدول (۴-۳): انرژی، طول موج و قدرت نوسانگر انتقالات عمودی ترکیبات محاسبه شده در فاز گازی و حلال آبی به روش TDDFT/B3LYP و مجموعه پایه های cc-pVDZ و def2-TZVP -----۴۲
- ادامه جدول (۴-۳): انرژی، طول موج و قدرت نوسانگر انتقالات عمودی ترکیبات محاسبه شده در فاز گازی و حلال آبی به روش TDDFT/B3LYP و مجموعه پایه های cc-pVDZ و def2-TZVP -----۴۳
- جدول (۴-۴): شکاف انرژی اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO در فاز گازی و حلال آبی بر حسب الکترون ولت -----۴۴
- جدول (۴-۵): قدرت نوسانگر و انرژیهای انتقالات عمودی و بی دررو اولین حالت برانگیخته الکترونی ساختار با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی -----۴۸
- جدول (۴-۶): قدرت نوسانگر و انرژیهای محاسبه شده ساختار با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول -----۵۰
- جدول پ (۱): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و محلول و ساختار بهینه شده حالت یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول H2L -----۵۶
- جدول پ (۲): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و حلال آبی و ساختار بهینه شده حالت یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول N-H2L -----۶۰
- جدول پ (۳): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و محلول و ساختار بهینه شده حالت یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول $Zn(N-HL)^+$ -----۶۴
- جدول پ (۴): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و حلال آبی برای مولکول $Zn(HL)^+$ -----۶۹

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): انواع حالت های الکترونی: الف) حالت یکتایی پایه ب) حالت یکتایی برانگیخته ج) حالت سه تایی برانگیخته----- ۲
- شکل (۲-۱): نمودار انرژی جابلونسکی برای انتقالات بین ترازهای مختلف انرژی الکترونی ----- ۴
- شکل (۳-۱): نمودار انتقال الکترونی بر طبق اصل فرانک-کاندون: احتمال توزیع انرژی ارتعاشی بین ترازهای مختلف پایه و اولین حالت برانگیخته برای یک مولکول فرضی ----- ۶
- شکل (۴-۱): طیف فلورسانس حاوی طول موج برانگیختگی و نشر ----- ۷
- شکل (۵-۱): ساختار الف: بی فنیل، ب: فلوئورن----- ۹
- شکل (۶-۱): الف) ساختار شیف باز H2L ، ب) ساختار کمپلکس روی با شیف باز H2L ----- ۱۴
- شکل (۷-۱): الف) ساختار نیتروئیل شیف باز H2L ، ب) ساختار نیتروئیل کمپلکس روی با شیف باز H2L ----- ۱۵
- شکل (۱-۴): ساختار ترکیبات: الف) H2L ، ب) Zn(HL)+ ، ج) N-H2L ، د) Zn(N-HL)+ ----- ۳۴
- شکل (۲-۴): ساختار کمپلکس Zn(HL)+ بر اثر واکنش لیگاند H2L با ZnCl2 ----- ۳۵
- شکل (۳-۴): ساختارهای بهینه شده همراه با شماره گذاری اتمها برای: الف) لیگاند H2L ، ب) کمپلکس Zn(HL)+ در فاز گازی----- ۳۶
- شکل (۴-۴): ساختارهای بهینه شده همراه با شماره گذاری برای : الف) ساختار N-H2L ب) کمپلکس Zn(N-HL)+ در فاز گازی ----- ۳۷
- شکل (۵-۴): مقایسه طیف مادون قرمز ساختار Zn(HL)+ با Zn(N-HL)+ با روش DFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی ----- ۴۱
- الف) H2L ----- ۴۶
- شکل (۶-۴): سطوح اوربیتالی مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات مورد مطالعه----- ۴۶
- ادامه شکل (۴-۶): سطوح اوربیتالی مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات مورد مطالعه----- ۴۷
- شکل (۷-۴): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه H2L با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی ----- ۵۱
- شکل (۸-۴): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه Zn(N-HL)+ با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی ----- ۵۱
- شکل (۹-۴): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه N-H2L با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی ----- ۵۲
- شکل (۱۰-۴): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه H2L با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول ----- ۵۲
- شکل (۱۱-۴): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه Zn(N-HL)+ با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول ----- ۵۳

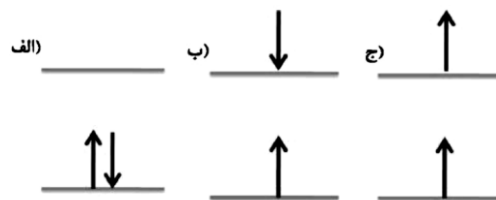
شکل پ(۱): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز
 Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای لیگاند H2L----- ۷۵
 شکل پ(۲): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز
 Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای کمپلکس Zn(HL)+----- ۷۵
 شکل پ(۳): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز
 Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای کمپلکس N-H2L----- ۷۶
 شکل پ(۴): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتمها جز
 Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای کمپلکس Zn(N-HL)+----- ۷۶
 شکل پ(۵): ساختار بهینه شده اولین تراز برانگیختگی یکتایی به روش TDDFT/B3LYP و مجموعه پایههای
 cc-pVDZ و def2-TZVP برای ترکیبات الف(H2L ، ب(N-H2L ، ج(Zn(N-HL)+ در فاز گازی----- ۷۷

فصل ۱ : مقدمه

در این بخش به توضیح مبانی و مفاهیم پدیده فلورسانس^۱، طیف‌های الکترونی و توضیح مختصر علم ترانوستیک^۲ پرداخته می‌شود.

۱-۱ حالت‌های برانگیخته الکترونی

یک پیوند از تراکم الکترونی مناسب در فضای بین دو هسته اتم تشکیل می‌شود. در نظریه اوربیتال مولکولی، از همپوشانی دو اوربیتال اتمی، دو اوربیتال مولکولی جدید پیوندی و ضد پیوندی ایجاد می‌شود که در حالت عادی و پایه، الکترون‌ها در اوربیتال پیوندی که سطح انرژی پایین‌تری دارد، قرار می‌گیرند. تعداد الکترون‌های اکثر مولکول‌ها در حالت پایه زوج است و چندگانگی اسپین الکترون‌ها به صورت یکتایی است. چندگانگی اسپین الکترون‌ها در حالت برانگیخته الکترونی عموماً به دو صورت یکتایی^۳ (S) و سه تایی^۴ (T) است. شکل (۱-۱ الف)، حالت یکتایی پایه و شکل (۱-۱ ب)، حالت یکتایی و سه تایی^۵ برانگیخته را نشان می‌دهد [۱].



شکل (۱-۱): انواع حالت‌های الکترونی: الف) حالت یکتایی پایه ب) حالت یکتایی برانگیخته ج) حالت سه تایی برانگیخته

۱-۲ انتقالات الکترونی

۱-۲-۱ فلوروکروم^۵

پدیده فلورسانس را می‌توان در مولکول‌های آروماتیک چند حلقه‌ای که در تراز انرژی حالت پایه الکترونی

^۱ Fluorescence

^۲ Theranostics

^۳ Singlet

^۴ Triplet

^۵ Fluorochrome

هستند، مشاهده نمود. تراز الکترونی مولکول، توزیع بار منفی و هندسه مولکولی را تعیین می‌کند. برای هر مولکول مشخص، تعدادی تراز الکترونی یکتایی مانند S_0 ، S_1 و S_2 وجود دارد که وابسته به انرژی کل الکترون و تقارن اسپین الکترون‌های مختلف ترازها هستند. بیشتر مولکول‌های آلی در تراز پایه در حالت یکتایی (اسپین‌های جفت) هستند، و در دمای اتاق تعداد بسیار کمی از مولکول‌ها انرژی درونی کافی برای رفتن به ترازهای برانگیخته الکترونی دارند. مولکول‌هایی که توانایی انتقالات الکترونی را دارند، ردیاب‌های فلورسانس یا فلوروکروم یا به بیان ساده‌تر رنگ نامیده می‌شوند. به فلوروکروم‌هایی که با پیوند کووالانسی یا جذب سطحی به مولکول‌های بزرگ‌تر (از قبیل نوکلئیک اسید، لیپید، آنزیم و یا پروتئین) متصل شده‌اند فلوروفور^۱ گفته می‌شود.

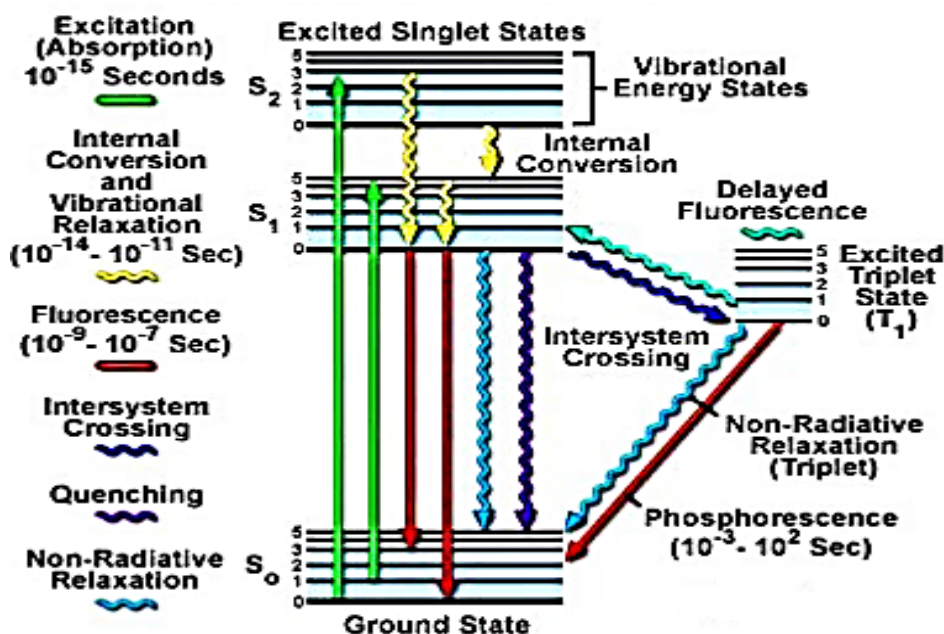
ترازهای انرژی مختلف جذب و نشر نور، توسط یک فلوروفور با نمودار انرژی جابلونسکی^۲ در شکل (۱-۲) نشان داده می‌شود. هر تراز الکترونی به تعدادی سطوح انرژی ارتعاشی و چرخشی تقسیم می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل عمومی این نمودار شامل تراز پایه یکتایی (S_0)، اولین تراز برانگیختگی یکتایی (S_1) و دومین تراز برانگیختگی یکتایی (S_2) است. در شکل (۱-۲)، خطوط افقی پهن‌تر سطوح انرژی الکترونی را نشان می‌دهند و خطوط نازک‌تر افقی درون این خطوط پهن، نشان دهنده ترازهای ارتعاشی مختلف هستند. (هر تراز ارتعاشی شامل چندین تراز چرخشی است که در این شکل نشان داده نشده است). انتقالات بین ترازها با خطوط صاف و موج‌دار نشان داده شده‌اند که خطوط صاف شامل جذب و نشر، خطوط موج‌دار نشان دهنده تبدیل درونی^۳ یا آسایش غیر تابشی^۴ است. خطوط عمودی انتقالات به سمت بالا نشان دهنده فرآیند برانگیختگی سریع (آنی) است. خطوط موج‌دار برای فرآیندهایی است که در مدت زمان آهسته‌تری اتفاق می‌افتند [۲].

^۱ Fluorophore

^۲ Jablonski Diagram

^۳ Internal Conversion

^۴ Non-radiative relaxation



شکل (۱-۲): نمودار انرژی جابلونسکی برای انتقالات بین ترازهای مختلف انرژی الکترونی

جذب نور (فوتون) باعث انتقال از تراز پایه به تراز برانگیخته و نشر خودبه‌خودی فوتون فرآیند برعکس آن است. این دو فرآیند کوانتومی است و سرعت رخداد آن بین ترازهای الکترونی بسیار سریع است. جذب فوتون توسط یک فلوروفور به دلیل برهمکنش بردار میدان الکتریکی نوسان دار نور با بردار گشتاور دوقطبی الکتریکی یک مولکول اتفاق می‌افتد.

با توجه به این که تحریک یک مولکول در حالت یکتایی الکترونی توسط فوتون معمولاً بدون تغییر در جهت گیری اسپین الکترون اتفاق می‌افتد، تراز برانگیخته نیز در بیشتر مواقع در حالت یکتایی باقی می‌ماند. الکترون‌ها در فلورفورهای معمولی با جذب نور مرئی و فرابنفش از حالت پایه S_0 به ترازهای انرژی برانگیخته S_1 و S_2 می‌روند. بلافاصله بعد از جذب، فرآیندهای مختلفی با احتمالات متفاوت ممکن است رخ دهد، اما آسایش به پایین‌ترین تراز ارتعاشی اولین تراز برانگیخته بیشترین احتمال را دارد ($S_1, n=0$ در شکل ۱-۲). این فرآیند، آسایش ارتعاشی خوانده می‌شود (کاهش انرژی بدون نشر نور)، که معمولاً در مدت زمان پیکو ثانیه یا کمتر اتفاق می‌افتد. به دلیل تعداد زیاد درجات آزادی ارتعاشی، مولکول‌ها تقریباً می‌توانند متحمل آسایش ارتعاشی شوند و انرژی اضافی به گرما تبدیل شود که این

انرژی پس از برخورد مولکول‌های حلال به مولکول‌های حالت برانگیخته توسط آن‌ها جذب می‌شود. بنابراین یک مولکول قبل از برگشت به تراز پایه الکترونی مدت زمانی از مرتبه نانو ثانیه (بیشترین زمان برای فلورسانس) در حالت برانگیخته وجود دارد. اگر آسایش از این تراز پایه ارتعاشی در حالت برانگیخته الکترونی به حالت پایه الکترونی با نشر نور همراه شود، فلورسانس نامیده می‌شود. در این صورت انرژی نشر فوتون در حالت برگشت به تراز پایه الکترونی کمتر از انرژی جذب خواهد بود. نشر فلورسانس در ناحیه مرئی و فرابنفش (گستره بین ۷۰۰-۲۵۰ نانومتر) رخ می‌دهد و بیشتر در مولکول‌های فلوروفور دیده می‌شود [۲]. به‌طور کلی می‌توان گفت اتم‌ها و مولکول‌ها در یک طول موج مشخص نور را جذب می‌کنند و بعد از یک بازه زمانی کوتاه که طول عمر^۱ فلورسانس نامیده می‌شود، در یک طول موج بلندتر آن را نشر می‌کنند. پدیده فلورسانس در سه مرحله انجام می‌شود که هر کدام دارای یک بازه زمانی مشخص هستند. در ابتدا تحریک مولکول حساس به نور در مدت زمان 10^{-15} (فمتو ثانیه)^۲ اتفاق می‌افتد و پس از آن آسایش ارتعاشی از تراز برانگیخته به سطح انرژی پایین‌تر که بسیار کندتر و در حد 10^{-12} (پیکوثانیه)^۳ انجام می‌شود. نشر نور در یک طول موج بلندتر و برگشت مولکول به تراز پایه که نیاز به زمانی در حد 10^{-9} (نانو ثانیه)^۴ دارد. اگرچه مدت زمان عمر فلورسانس از تحریک تا نشر نور در حد بیلیون ثانیه است، اما اساس شاخه‌های گسترده طیف سنجی فلورسانس حالت پایا و وابسته به زمان است.

بیشتر فلورفورها قبل از بی‌رنگ شدن توسط نور می‌توانند صدها و هزاران بار چرخه تحریک و نشر را تکرار کنند و بنابراین تعدادی مسیرهای آسایشی دیگر که دارای احتمالات مختلف هستند، با فرآیند نشر فلورسانس رقابت می‌کنند. انرژی الکترون در تراز برانگیخته می‌تواند به صورت غیر تابشی از بین برود (خطوط موج دار آبی فیروزه‌ای در شکل ۱-۲) یا می‌تواند در اثر برخورد با مولکول‌های دیگر این

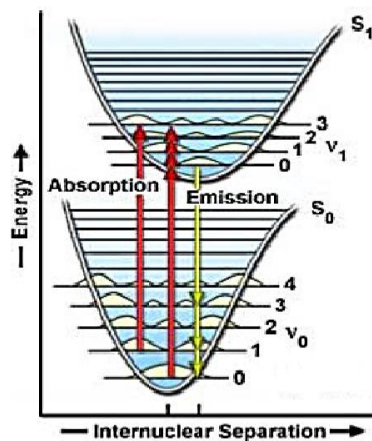
^۱ Life time

^۲ Femtosecond

^۳ Picosecond

^۴ Nanosecond

انرژی در یک فرآیند غیر تابشی دیگر از دست رود (مثل خاموشی^۱ _خط موج دار بنفش در شکل ۲-۱) پدیده دیگری که احتمال وقوع دارد، عبور بین سیستمی^۲ به پایین‌ترین تراز سه‌تایی برانگیخته است (خط موج دار آبی در شکل ۲-۱) به طور کلی، طبق اصل فرانک-کاندون^۳ احتمال انتقال از حالت پایه (S_0) به حالت برانگیخته یکتایی (S_1) در فرایند جذب الکترونی وابسته به میزان شباهت بین توابع موج چرخشی و ارتعاشی حالت‌های پایه و برانگیخته الکترونی است (شکل ۳-۱).



شکل (۳-۱): نمودار انتقال الکترونی بر طبق اصل فرانک-کاندون: احتمال توزیع انرژی ارتعاشی بین ترازهای مختلف

پایه و اولین حالت برانگیخته برای یک مولکول فرضی

با توجه به این اصل، انتقالات برانگیختگی (خطوط قرمز) از تراز پایه به حالت برانگیخته در مدت زمان بسیار کم (فمتو ثانیه) اتفاق می‌افتد و بنابراین، انتقالات به صورت عمودی انجام می‌شوند در این حالت فاصله‌های بین هسته‌ای و اوربیتال‌های پیوندی زمان کافی برای تغییر نخواهد داشت. طول موج بیشینه جذب (خط قرمز مرکزی در شکل ۳-۱)، بیشترین احتمال انتقال از یک مقدار معین فاصله بین هسته‌ای در تراز پایه به یک تراز ارتعاشی مجاز در حالت برانگیخته الکترونی را نشان می‌دهد. مطلوب‌ترین انتقال، انتقالی است که احتمالات چگالی الکترون، ارتعاشی و چرخشی بیشترین همپوشانی در ترازهای پایه و

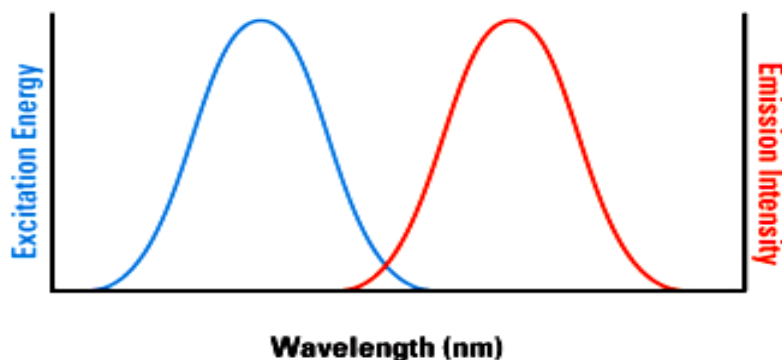
^۱ quenching

^۲ Intersystem crossing

^۳ Franck-Condon principle

برانگیخته را داشته باشد. به هر حال فوتون‌ها با طول موج‌های مختلف ممکن است انرژی کافی برای جذب و انتقالات از فاصله‌های بین هسته‌ای مختلف و ترازهای مختلف انرژی ارتعاشی را فراهم کنند. این اثر باعث ایجاد یک طیف جذبی با قله‌های متفاوت می‌شود. محدوده‌ی وسیع انرژی فوتون‌های جذب شده در فلوروفورها باعث می‌شود که طیف به جای خطوط گسسته به صورت نوارهای پیوسته مشاهده شود [۳-۵].

همان طور که می‌دانیم فلورسانس یکی از انواع فتولومینسانس است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون‌ها) را جذب کرده، برانگیخته می‌شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می‌دهند و در این فرآیند جهت گیری اسپین تغییر نمی‌کند. به دلیل نزدیک بودن ترازهای ارتعاشی در حالت پایه، گستره‌ی انرژی فوتون‌های نشری مختلف خواهد بود. به همین دلیل است که طیف فلورسانس به جای یک خط با قله تیز، یک نوار طیفی پهن با گستره‌ای از انرژی را دارد (یک نمونه از نوار طیفی جذب و نشر خودبخودی در شکل (۴-۱) نشان داده شده است).



شکل (۴-۱): طیف فلورسانس حاوی طول موج برانگیختگی و نشر

در مورد فلورسانس مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله پس از برانگیختگی اتفاق می‌افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور پس از برانگیختگی طولانی‌تر شود به این نوع لومینسانس، فسفرسانس گفته می‌شود که همراه با تغییر جهت گیری اسپین است [۶ و ۷].

به طور معمول فلورسانس در ترکیب‌های آلی که دارای یک یا چند گروه عاملی آروماتیک (فلوروکروم) هستند دیده می‌شود.

جذب انرژی توسط فلوروکروم‌ها به ترازهای ارتعاشی و چرخشی تراز برانگیخته الکترونی در اوربیتال‌های مولکولی مختلف اتفاق می‌افتد. این انتقال‌ها شامل $n \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ رخ می‌باشد، در این بین انتقال جذبی که سبب افزایش شدت فلورسانس می‌شود انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ است [۳]. به دلیل حساسیت شدید نشر فلورسانس و ویژگی‌های خاص آن، این روش یکی از ابزارهای مهم در زیست‌شناسی و ژنتیک محسوب می‌شود.

۱-۲-۲ عوامل موثر بر فلورسانس

۱-۲-۲-۱ اثر حلال

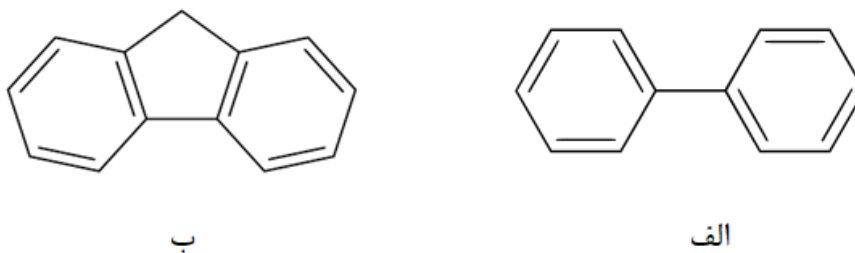
حلال می‌تواند روی فرایند فلورسانس تاثیرگذار بوده به طوری که در حلال‌های قطبی، انرژی انتقال‌های $n \rightarrow \pi^*$ افزایش می‌یابد و در نتیجه یک جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (جابه‌جایی آبی^۱) مشاهده می‌شود که به دلیل حلال پوشانی شدن جفت الکترون غیر پیوندی و به دنبال آن کاهش سطح انرژی اوربیتال n است. در حالی که در این حلال‌ها انرژی انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ کاهش یافته و جابه‌جایی به طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز^۲) مشاهده می‌شود. به دنبال برانگیختگی، قطبیت حلال می‌تواند در جهت کاهش انرژی سطح برانگیخته‌ی π^* تغییر جهت دهد. هنگامی که قطبیت حلال افزایش می‌یابد این اثر بیشتر می‌شود و در نتیجه، نشر در انرژی پایین‌تر با طول موج بلندتر صورت می‌گیرد [۸ و ۹]. هم‌چنین حلال‌هایی که اتم‌های سنگین نظیر Br یا I و یا گروه‌هایی نظیر NO_2 دارند به طور معمول سبب خاموش شدن فلورسانس می‌شوند [۷].

^۱ Blue shift

^۲ Red shift

۱-۲-۲-۲ اثر سختی^۱ ساختار

با مقایسه کردن ساختارهای متفاوت به‌طور تجربی مشخص شده است که فلورسانس در مولکول‌هایی که ساختار سختی دارند، مشاهده می‌شود زیرا با کمتر شدن آزادی حرکت درونی مولکول و همچنین کمتر شدن برهم‌کنش آن با حلال، تبدیل درونی کاهش و در نتیجه شدت فلورسانس افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، بازده کوانتومی^۲ مولکول فلوئورن^۳ که ساختار سختی دارد در حلال سیکلوهگزان برابر ۰/۸ و برای بی‌فنیل^۴ که به راحتی چرخش دارد در همین حلال، ۰/۱۸ گزارش شده است، شکل (۵-۱) [۱].



شکل (۱-۵): ساختار الف: بی فنیل، ب: فلوئورن

۱-۲-۲-۳ اثر استخلاف

وجود گروه‌های الکترون‌دهنده نظیر NH_2 و OH در مولکول، فلورسانس را افزایش می‌دهند و وجود گروه‌های الکترون کشنده مانند Cl ، COOH و NO_2 در مولکول سبب کاهش این نشر می‌شود و گاهی بازدارنده‌ی فلورسانس هستند.

1 Rigidity

[†] Fluorescence quantum yield³ Fluorene^f Biphenyl

۱-۲-۲-۴ اثر ساختار

فلورسانس بیشتر در ترکیب‌هایی دیده شده است که پایین‌ترین سطح انرژی حالت برانگیخته در آن‌ها از نوع π و π^* است تا ترکیب‌هایی که پایین‌ترین سطح انرژی حالت برانگیخته در آن‌ها از نوع n و π^* باشد. زیرا حالت‌های π و π^* طول عمر متوسط کوتاه‌تری دارند و احتمال انجام فرآیندهای آسایشی که با فلورسانس رقابت می‌کنند، کمتر است. بنابراین بیشترین نشر فلورسانس در ترکیب‌هایی دیده می‌شود که دارای گروه عاملی آروماتیک با ترازهای کم انرژی گذار $\pi \rightarrow \pi^*$ است. تعداد کمی از ترکیب‌های آلیفاتیک غیراشباع هم فلورسانس دارند. افزایش وسعت سیستم الکترونی π (برای مثال تعداد پیوند دوگانه مزدوج) سبب جابه‌جایی طیف جذبی و فلورسانس به سمت طول موج‌های بلندتر می‌شود [۱۰].

۱-۳ شیف بازها^۱

شیف بازها که در ترکیباتی نظیر ایمین‌ها یا آزومتین‌ها مشاهده می‌شوند، ترکیب‌هایی با فرمول عمومی $R_3R_2C=NR_1$ هستند که R_2 و R_3 می‌توانند به وسیله گروه‌های آلکیل، آریل، هتروآریل و هیدروژن جایگزین شوند، همچنین جایگزینی در گروه ایمینو ($C=N$) ممکن است به وسیله گروه‌های آلکیل، آریل، هترو آریل، هیدروژن و یا عناصری نظیر Si، Al، B و Sn صورت پذیرد. شیف بازهای شامل گروه‌های آریلی به طور قابل ملاحظه‌ای پایدارتر بوده و راحت‌تر سنتز می‌شوند اما آنهایی که دارای گروه‌های جانشینی آلکیلی هستند، ناپایدارترند. شیف بازهای آلیفاتیک آلدئید به نسبت ناپایدار بوده و به آسانی پلیمر می‌شوند اما گونه‌های آروماتیک آلدئید به دلیل برخورداری از مزدوج شدن موثر، پایدارتر هستند. لازم به یادآوری است که به رغم گذشت بیش از صد سال، نظر به اهمیت این ترکیب‌ها هنوز ویژگی‌های فیزیکی و فعالیت شیف بازها بررسی می‌شوند [۱۴-۱۱]. این ترکیبات به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده شناخته شده‌اند و به دلیل دارا بودن انعطاف‌پذیری زیاد، می‌توانند به صورت حلقه‌ای و غیرحلقه‌ای سنتز شده و به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده‌ی مونو، دی، تری برحسب موقعیت‌های اتصال به

^۱ Schiff base

یون‌های فلزی طراحی شوند [۱۵].

ترکیب‌های شیف باز اهمیت زیادی در زمینه توسعه شیمی کئوردیناسیون و سنتز کمپلکس‌های فلزی دارند. وجود پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در یک مولکول شیف باز در حالت جامد از جمله نیروهای موثر بر پایداری ساختار است.

مقاله‌های بی‌شماری وجود دارند که کاربرد شیف بازها و مشتقات آن‌ها را در کارهای درمانی، تشخیصی و بیولوژی معرفی کرده اند، برای مثال می‌توان از فعالیت شیف بازها به عنوان گونه ردیاب در پزشکی هسته‌ای، ترکیب‌های ضد سرطان، آنتی باکتریال، ضد قارچ و عوامل ضد ویروسی نام برد [۱۶ و ۱۷].

۴-۱ نقش پیوند در جابجایی قرمز^۱ و آبی در طیف‌ها

استحکام پیوند بین دو اتم منجر به تغییر در قدرت، انرژی پیوندی و در نتیجه در فرکانس‌های پیوند مربوطه در طیف الکترومغناطیس می‌شود. به عنوان مثال تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز طیف جذب می‌کنند. فرکانس طبیعی ارتعاشی (کششی و خمشی) یک پیوند از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$N = \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$$

که این رابطه از قانون هوک^۲ در مورد فنرهای ارتعاش کننده بدست آمده است، و در آن k ثابت نیرو و μ جرم کاهش یافته است.

با توجه به رابطه (۱-۱) ارتعاش پیوند بین اتم‌ها با جرم سنگین‌تر (μ بزرگتر) در فرکانس پایین‌تری نسبت به ارتعاش پیوند بین اتم‌ها با جرم سبک‌تر صورت می‌گیرد. همچنین هرچه پیوند محکم‌تر باشد،

^۱ Red shift

^۲ Hooke

ثابت نیروی k بزرگتر بوده و ارتعاش در فرکانس بالاتری نسبت به پیوندهای ضعیف رخ می‌دهد یا اصطلاحاً فرکانس به سمت نواحی آبی^۱ جابه‌جا می‌شود. برعکس جابجایی فرکانس برای پیوندهای ضعیف‌تر به سمت نواحی قرمز جابه‌جا می‌شود. استحکام پیوند به تراکم ابرالکترونی در فضای بین دو هسته وابسته است این تراکم در پیوند ساده کمتر از تراکم الکترونی در پیوندهای دوگانه و سه گانه است بنابراین اختلاف بیشتری بین ترازهای الکترونی و در نتیجه انرژی انتقالی الکترونی در پیوندها با استحکام بیشتر، نسبت به پیوندها با استحکام کمتر مشاهده می‌شود. در اینجا نیز تغییر انرژی الکترونی به سمت مقادیر بیشتر و مقادیر کمتر را به ترتیب جابجایی آبی و جابجایی قرمز انرژی می‌نامند.

۱-۵ ترانوستیک

در دهه‌های اخیر تلاش شده است که برای بررسی وضعیت بیماری، از روش‌هایی با مکانیزم غیر تخریبی^۲ در درون بدن بیمار استفاده نمایند. پیشرفت تکنولوژی در مقیاس نانو توانایی کشف اولیه بیماری را در مراحل سلولی و قبل از این که بافت بیمار یا تومور به وجود آید، فراهم آورده است. در چند سال اخیر، ترانوستیک (برگرفته از دو کلمه درمان^۳ و تشخیص^۴) به عنوان یکی از جدیدترین نگرش‌ها در نانو مطرح شده است که به طور همزمان عمل شناسایی، درمان و ردیابی پس از درمان را امکان پذیر می‌کند. این نگرش را می‌توان نوعی راهبرد درمانی مناسب برای دانش فارماکوژنومیک^۵ (علم شناسایی چگونگی آرایش ژنتیک یک شخص در پاسخ به داروها) و تصویربرداری مولکولی دانست تا به این وسیله بتوان با بهره‌گیری از درک مولکولی بهتر، در انتخاب داروها به طور مؤثرتری عمل کرد.

در چند دهه‌ی اخیر استفاده از ساختارهای مولکولی با ویژگی ترانوستیک به عنوان یکی از جدیدترین نگرش‌ها برای شناسایی، درمان و ردیابی پس از درمان شناخته شده است. ترانوستیک یک راهبرد

^۱ Blue shift

^۲ Noninvasive

^۳ Therapeutic

^۴ Diagnostic

^۵ Pharmacogenomics

درمانی جدید در معرفی و استفاده از مولکول‌هایی است که نظارت در درمان، ایمنی و افزایش اثرپذیری دارو را محقق می‌سازد. در سال‌های اخیر، ترانوستیک که ترکیبی از درمان و تشخیص است، به یکی از روش‌های مهم تحقیقات در مورد سرطان تبدیل شده است و این موضوع بر اساس این فرض بنا شده که می‌توان با تشخیص به موقع در روند رشد سرطان اختلال ایجاد کرده، آن را محدود نمود و درمان پس از آن را آسان‌تر کرد [۱۸]. به طور خلاصه محققان بر این باورند که با دانش ترانوستیک می‌توان در پاسخ به درمان‌ها نظارت داشت و ایمنی و درجه تأثیر دارو را افزایش داد و از درمان‌های نابجای بیماران جلوگیری کرد و در نهایت منجر به کاهش بخش زیادی از هزینه‌های درمان در تمام نظام سلامت گردید. در حال حاضر، موضوع ترانوستیک به یکی از علوم بین رشته‌ای تبدیل شده و در گوشه و کنار جهان، گروه‌های مختلفی سعی بر ایجاد روش‌های جدید و بهبود یافته آن هستند [۱۹-۲۱].

۱-۶ پیشینه پژوهش

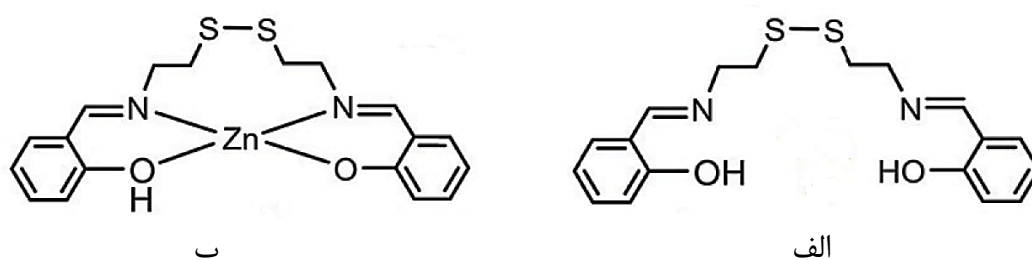
سنتز سیستم‌های مولکولی با ویژگی ترانوستیک از سال ۲۰۰۵ با توجه به توسعه و کاربرد علم نانو مواد مورد توجه قرار گرفت. در ابتدا ترکیبات نانوی سنتز شده تنها در سیتوپلاسم سلولی وارد می‌شدند ولی قابلیت ورود به هسته سلولی نداشتند بنابراین عملکرد مشخصی در تخریب DNA سلول سرطانی نداشتند. اخیراً کمپلکس‌های روی توجه زیادی را در زمینه درمان سرطان به خود جلب کرده است، فلز روی در مقایسه با عناصر دیگر (مثل Fe، Cu، Hg و غیره) حتی در مقادیر^۱ بالا در بدن غیر سمی است [۲۲-۲۴].

از طرف دیگر، تحقیقات زیادی روی کمپلکس‌های روی به عنوان عامل عکسبرداری انجام شده است که این ترکیبات ساختار لیگاند با ویژگی ترانوستیک را که ممکن است در حین عکسبرداری تخریب شود، ثابت و مستحکم نگه می‌دارد. تحقیقات نشان داده است که کمپلکس‌های شیف باز نیز مانع فروپاشی ساختار لیگاند شده و تشکیل کمپلکس روی با یک شیف باز در درون سلول ویژگی ترانوستیک خوبی

^۱ Doses

در تخریب سلول سرطانی دارد [۲۵-۳۱].

بعدها ترکیبات دیگری با ویژگی ترانوستیک معرفی شدند که با وجود این که قابلیت نفوذ به هسته سلولی را داشتند اما مشخص شد که سمیت سلولی^۱ (اثر سیتوکسی) زیادی برای تخریب سلول سرطانی ایجاد نمی کنند. اخیراً، در سال ۲۰۱۹ یک شیف باز با اثر ترانوستیک معرفی شد که با تشکیل کمپلکس Zn، برای تخریب سلول های زنده سرطانی در موش به کار رفت. این ترکیب هم قابلیت نفوذ به هسته سلول سرطانی و هم قابلیت آسیب رساندن به DNA آن را (اثر سیتوکسی) به خوبی نشان داد. نام این شیف باز، دیمر ۲-((۲-مرکاپتو اتیل)ایمینو)متیل-فنل (H_2L) است (شکل الف ۱-۶)، که با تشکیل کمپلکس روی آن (شکل ب ۱-۶) تغییر رنگ فلورسانسی از سبز به آبی مشاهده شد (تشخیص)، و نفوذ این کمپلکس به هسته سلول و برهمکنش آن با سلول سرطانی منجر به تخریب سلول سرطانی گردید (درمان). با وجود این ویژگی ها، شیف باز H_2L معرفی شده و کمپلکس روی ($Zn(HL)^+$) آن در حلال های قطبی نظیر آب، متانول، اتانول، دی اتیل اتر، دی متیل فرماید (DMF) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) به مقدار ناچیز محلول است [۳۲].

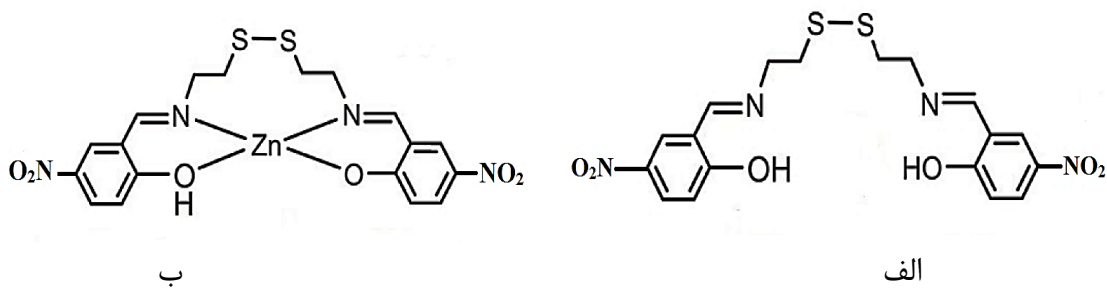


شکل (۱-۶): الف) ساختار شیف باز H_2L ، ب) ساختار کمپلکس روی با شیف باز H_2L

گرچه این لیگاند شیف باز عملکرد مناسبی در تشخیص و درمان سلول سرطانی دارد ولی به دلیل حلالیت کم آن در حلال های ذکر شده استفاده از آن محدود می شود بنابراین در این تحقیق برای افزایش حلالیت کمپلکس مذکور در محیط آبی که بیش از ۷۰ درصد از بدن انسان را تشکیل می دهد، لیگاندی که در موقعیت پارا نسبت به گروه هیدروکسی آن استخلاف نیترو قرار گرفته است

^۱ cytotoxicity

(شکل ۷-۱) برای کمپلکس با روی انتخاب شد و خاصیت فلورسانس نظری آن با روش نظریه تابعی چگالی بررسی و این خاصیت با کمپلکس بدون استخلاف مقایسه گردد تا افزایش و یا کاهش فلورسانس آن که در علم ترانوستیک به عنوان تشخیص اهمیت دارد مورد بررسی قرار گیرد.



شکل (۷-۱): (الف) ساختار نیتروی شیف باز H₂L ، (ب) ساختار نیتروی کمپلکس روی با شیف باز H₂L

فصل ۲ : شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی^۱ زیرمجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن با استفاده از علوم کامپیوتری، روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه روابط شیمیایی با هم آمیخته شده اند [۳۳]. از طریق شیمی محاسباتی می‌توان ساختارهای شیمیایی، واکنش پذیری و سایر خواص مولکول‌ها را بر اساس قوانین فیزیک کوانتومی پیش‌بینی کرد. نتایج به‌دست آمده از شیمی محاسباتی معمولاً کامل‌کننده اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند اما در برخی موارد نیز می‌تواند منجر به پیش‌بینی پدیده‌های مشاهده نشده شیمیایی شود. بنابراین شیمی محاسباتی می‌تواند به شیمی آزمایشگاهی کمک کرده و دریافتن موضوعات شیمیایی با شیمی تجربی رقابت نماید.

در شیمی محاسباتی می‌توان در مورد ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی، واکنش پذیری، منحنی انرژی پتانسیل، انرژی و ساختارهای حالت گذار، مسیر و مکانیسم واکنش‌ها، انرژی پیوندی و انرژی‌های واکنش، قطبش‌پذیری و بار اتم‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی، طیف زیرقرمز، رامان و رزونانس مغناطیسی هسته سامانه‌های مختلف اطلاعات ارزشمندی به دست آورد. همچنین با توجه به اینکه نتایج شیمی محاسباتی کامل‌کننده اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند از این شاخه به گستردگی در طراحی مواد جدید و داروها استفاده می‌شود زیرا در این موارد پیش‌بینی دقیق ویژگی‌های فیزیکی الزامی است [۳۴].

روش‌های شیمی محاسباتی به دو دسته‌ی روش‌های مکانیک مولکولی^۲ (MM) و روش‌های مکانیک کوانتومی^۳ (QM) یا روش ساختار الکترونی تقسیم بندی می‌شوند. شرح این دو روش محاسباتی، در پایان نامه‌های دیگر به صورت کامل آمده است که خواننده را برای مطالعه بیشتر به آن‌ها ارجاع می‌دهیم [۳۵] و از ذکر آن در این پایان نامه صرف نظر می‌شود و تنها به ذکر مختصر روش‌هایی که در این پایان

^۱ Computational Chemistry

^۲ Molecular mechanics

^۳ Quantum mechanics

نامه استفاده شده است، پرداخته می‌شود.

۲-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)^۱

نظریه تابعی چگالی در سال ۱۹۶۴ توسط هوهنبرگ^۲ و کوهن^۳ مطرح شد [۳۶] آن‌ها نشان دادند که انرژی مولکولی حالت پایه، تابع موج و دیگر خواص الکترونی مولکولی، منحصر به وسیله‌ی چگالی احتمال الکترونی حالت پایه تعیین می‌شود. مهم‌ترین مزیت روش DFT نسبت به سایر روش‌های کوانتومی که در آن‌ها معادله شرودینگر^۴ حل می‌شود، افزایش قابل توجه در صحت محاسبات بدون افزایش اضافی در زمان محاسبه می‌باشد [۳۷-۳۹].

۳-۲ نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT)^۵

نظریه TDDFT حالت خاصی از DFT است با این تفاوت که پتانسیل خارجی در آن وابسته به زمان است و در آن از معادله‌ای مشابه معادله شرودینگر وابسته به زمان استفاده می‌شود و به حل مسائل مربوط به اتم‌ها و مولکول‌ها در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی وابسته به زمان می‌پردازد. اثر میدان اعمال شده روی چگالی الکترونی حالت پایه به مجموعه‌ای وابسته است که جمله‌های آن شامل اختلاف انرژی بین حالت‌های الکترونی برانگیخته مختلف J و حالت الکترونی پایه هستند. این انرژی‌ها در ساختار هندسی مولکولی یکسانی محاسبه می‌شوند. (بنابراین با انرژی‌های برانگیختگی عمودی سروکار داریم) با استفاده از روش‌های ریاضی خاص می‌توان اختلاف انرژی بین حالت‌های الکترونی برانگیخته منفرد را بدست آورد. علاوه بر این می‌توان قدرت جذبی الکترونی مربوط به حالت برانگیخته J را نیز محاسبه کرد، بنابراین، میتوان طیف جذبی الکترونی را پیش بینی کرد [۴۰]. به عبارتی دیگر یک نظریه

^۱ Density Function Theory

^۲ Hohenberg

^۳ Kohn

^۴ Schrodinger equation

^۵ Time dependent Density Function Theory

مکانیک کوانتومی است که در فیزیک و شیمی برای بررسی خواص سیستم‌های چند ذره‌ای در حضور پتانسیل‌های وابسته به زمان مثل میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی استفاده می‌شود اثر چنین میدان-هایی بر مولکول‌ها و جامدات برای به دست آوردن ویژگی‌هایی مثل انرژی‌های برانگیختگی و طیف‌های فتوجذبی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. اساس این نظریه در سال ۱۹۸۴ پایه‌گذاری شد. زمانی که رانگ و گراس^۱ یک تئوری را برای معادله وابسته به زمان شرودینگر مطرح کردند [۴۱ و ۴۲].

بسط فرمول DFT حالت پایه نشان می‌دهد که یک رابطه یک به یک بین چگالی وابسته به زمان و پتانسیل در یک شرایط اولیه معین وجود دارد. نظریه رانگ-گراس یک سیستم تک ذره‌ای را در حضور یک میدان الکتریکی وابسته به زمان بررسی می‌کند. هامیلتونی در چنین سیستمی به صورت زیر نوشته می‌شود، (رابطه (۱-۲)):

$$\hat{H}(T) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{EXT}}(T) + \hat{V}_{\text{EE}}^{-1} \quad (2)$$

در این عبارت $\hat{T}$ اپراتور انرژی جنبشی، $\hat{V}_{\text{ext}}(t)$ اپراتور پتانسیل خارجی و $\hat{V}_{\text{ee}}$ اپراتور برهمکنش الکترون الکترون می‌باشد.

بر طبق این نظریه رانگ-گراس اگر دو پتانسیل $V(\vec{r}, t)$ و $\hat{V}(\vec{r}, t)$ بیش از یک تابع وابسته به زمان خالص $C(t)$ با هم اختلاف داشته باشند، چگالی وابسته به زمان یکسان را ایجاد نخواهند کرد. اثبات این نظریه شامل دو مرحله است: اول نشان داده شد که جریان چگالی‌های J_1 و J_2 که به وسیله V_1 و V_2 تولید می‌شوند با یکدیگر تفاوت دارند. دوم با استفاده از معادله پیوستگی، اگر مشخص شد که دو سیستم جریان چگالی‌های متفاوتی دارند، حتماً باید دانسیته‌های الکترونی وابسته به زمان متفاوتی هم داشته باشند [۴۳ و ۴۴].

¹Runge-Gross

۲-۴ تابع هیبریدی B3LYP

تابع B3LYP متداول ترین تابعی است که در محاسبات DFT از سال ۱۹۹۵ به کار رفته است. اولین تابع تبادلی ^۱GGA بوسیله بک^۲ تعریف شد که سهم مبادله انرژی را محاسبه می کند. یک تابع معمول دیگر در GGA تابع LYP است که ترکیبی از توابع لی^۳، یانگ^۴ و پار^۵ است که سهم همبستگی را در انرژی محاسبه می کنند و عدد ۳ نشان دهنده شامل شدن سه پارامتر تجربی است که مقادیر آنها به قسمی انتخاب شدند که محاسبات را بهینه کند [۴۵].

۲-۵ مجموعه پایه^۶

گرچه برای نمایش دقیق تابع موج مولکولها در محاسبات نظری به یک مجموعه توابع پایه کامل نیاز است، ولی به دلیل اینکه استفاده از یک مجموعه پایه نامحدود از نظر محاسباتی مقدور نیست معمولاً از یک مجموعه پایه محدود استفاده می شود به طوریکه بتواند توصیف کاملی از اوربیتالهای اتم یا مولکول مورد نظر داشته باشد و همچنین در حجم و زمان انجام محاسبات صرفه جویی شود. توابع موج، شامل توابع موج هیدروژن مانند، نوع اسلیتری یا گاوسی است که در این بخش از توصیف اجمالی آنها صرفنظر شده و خواننده را برای مطالعه به سایر پایان نامه ها ارجاع می دهیم [۴۶].

۲-۵-۱ توابع پایه^۷ cc-pVDZ و def2-TZVP^۸

مجموعه پایه cc-pVDZ در روشهای محاسباتی شامل یک مجموعه ی پایه ی زتای دوگانه^۹ (DZ) است

^۱ Generalized Gradient Approximation

^۲ Becke

^۳ Lee

^۴ Yang

^۵ Parr

^۶ Basis set

^۷ Correlation-consistent, polarized valence, X-zeta basis; X=D,T,Q,5,6,7

^۸ Second-generation default Valence Triple Zeta Polarization

^۹ Double zeta

که با جایگزین کردن هر تابع نوع اسلیتری^۱ (STO) از یک مجموعه‌ی پایه مینیمال با دو STO که در نمای اوربیتالی^۲ تفاوت دارند به دست می‌آید. در یک مجموعه‌ی پایه‌ی والانس - شکافته شده^۳ (SV) از دو یا چند STO برای هر اوربیتال اتمی (AO) لایه والانس استفاده می‌شود. اما برای هر اوربیتال اتمی (AO) لایه‌ی درونی، تنها یک STO استفاده می‌شود. یک مجموعه پایه SV برای اوربیتال‌های اتمی لایه درونی، مینیمال و برای اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی والانس زتای دوگانه (یا زتای سه‌گانه و...) است. مجموعه‌های والانس - شکافته شده بر طبق تعداد STOهای مورد استفاده برای هر اوربیتال اتمی، لایه والانس زتای دوگانه والانس (VDZ) زتای سه‌گانه والانس (VTZ) و ... نامیده می‌شوند. پس از تشکیل مولکول شکل اوربیتال‌های اتمی واپیچیده شده و مراکز بار آن‌ها جابه‌جا می‌شود. برای در نظر گرفتن این قطبش باید توابع پایه‌ی اسلیتری اضافه شوند که عدد کوانتوم اوربیتالی^۴ l آن‌ها بزرگ‌تر از حداکثر l لایه‌ی والانس اتم حالت پایه باشد. هر مجموعه‌ی پایه از این نوع، یک مجموعه‌ی پایه‌ی قطبی شده^۵ (P) است [۴۷].

مجموعه‌های پایه^۴ def2-TZVP (نسل دوم پیش فرض) که توسط آلریچز^۵ و همکارانش برای محاسبات مولکولی در نرم افزار توربومول طراحی شده اند، شامل مجموعه‌های پایه ظرفیت سه گانه و یک تابع نفوذی می‌باشد که از لحاظ اقتصادی در زمان مقرون به صرفه هستند [۴۸ و ۴۹].

۲-۶ اثر حلال

روش‌های کوانتومی بررسی شده برای یک مولکول منفرد، تنها در فاز گازی مناسب بوده و خواص مولکولی بدست آمده با این روش‌ها برای مولکول‌ها در فشار بالا مناسب نیستند، در حالی که بیشتر واکنش‌های شیمی و بیوشیمی در محلول رخ می‌دهند. بنابراین باید اثرات حلال روی خواص مولکولی

^۱ Slater type orbital

^۲ split-valence

^۳ Polarized basis set

^۴ Second-generation default

^۵ Ahlrichs

مورد بررسی قرار گیرد. اثر حلال با در نظر گرفتن یک محلول رقیق از یک مولکول حل شونده قطبی M در یک حلال قطبی S مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این محلول، گروه‌های مختلف در حلال و حل شونده، متناسب با بار خود به سمت همدیگر جهت‌گیری می‌کنند. علاوه بر این، ممان دوقطبی یک مولکول حل شونده، ممان دوقطبی‌ای در هر مولکول حلال مجاور خود القا می‌کند که به ممان دوقطبی دائمی افزوده می‌شود. نتیجه کلی این جهت‌گیری‌ها و اثرات القایی این است که حلال، یک قطبش توده‌ای در حوزه هر مولکول حل شونده به ایجاد می‌کند. حلال قطبیده، یک میدان الکتریکی که میدان واکنش^۱ نامیده می‌شود (معادله ۲-۲) را در هر مولکول حل شونده ایجاد می‌کند. میدان واکنش، تابع موج الکترونی مولکول حل شونده را نسبت به آنچه در فاز گازی بوده تغییر شکل داده، لذا یک ممان دوقطبی القایی تولید می‌کند که به ممان دوقطبی دائمی فاز گازی M افزوده می‌شود. ممان دو قطبی افزایش یافته M، حلال را بیشتر قطبیده می‌کند. به دلیل ممان دوقطبی القایی اضافی به وسیله میدان واکنش حلال، یک مولکول قطبی در یک حلال قطبی، ممان دوقطبی بزرگتری نسبت به فاز گازی دارد. در نتیجه، تابع موج الکترونی مولکولی و تمام خواص مولکولی دیگر در محلول تا حدودی با مقادیر آن‌ها در فاز گازی اختلاف دارند [۵۰].

$$E_R = \frac{2(E_R - 1)}{(2E_R + 1)A^3} M \quad (2-2)$$

روش دقیق برای بررسی اثرات حلال روی خواص مولکولی، انجام محاسبات مکانیک کوانتومی روی سیستمی شامل یک مولکول حل شونده است که با چندین مولکول حلال احاطه شده است. این محاسبات برای جهت‌گیری‌های مختلف مولکول‌های حلال تکرار می‌شوند و روی این جهت‌گیری‌ها یک میانگین مناسب گرفته می‌شود تا خواص میانگین در یک فشار و دمای معین به دست آیند. معمولاً چنین محاسباتی غیرعملی هستند. محاسباتی که در آن تعدادی از مولکول‌های حلال به طور صریح در

^۱ Reaction field

محاسبات در نظر گرفته شود، محاسبات حلال صریح^۱ نامیده می‌شوند که از توضیح آن صرف‌نظر شده است. روش نظری دیگر اثر حلال، روش محاسباتی نظری ضمنی حلال^۲ است، که در این روش تنها اثر مشخصات فیزیکی حلال مانند ثابت دی‌الکتریک در سیستم در نظر گرفته می‌شود و مولکول حلال در کنار حل شونده به صورت صریح حضور ندارد.

۲-۶-۱ مدل حلال پیوستار^۳

شاید معمول‌ترین راه برای محاسبه اثرات حلال استفاده ضمنی از یک مدل حلال پیوستار است. در اینجا، از ساختار مولکولی حلال صرف‌نظر شده و حلال به صورت یک دی‌الکتریک پیوسته با گستردگی نامتناهی که حفره‌ای شامل مولکول حل شونده M را احاطه می‌کند، در نظر گرفته می‌شود. (یک دی‌الکتریک یک نارسانای الکتریکی^۴ است.) دی‌الکتریک پیوسته با ثابت دی‌الکتریک آن ϵ_r (که گذردهی نسبی نیز نامیده می‌شود) شناسایی می‌شود که مقدار آن ثابت دی‌الکتریک تجربی حلال در دما و فشار محلول است. مولکول حل شونده را می‌توان به طور کلاسیکی به صورت مجموعه‌ای از بارها که با دی‌الکتریک برهمکنش می‌کند بررسی کرد یا می‌توان آن را به طور مکانیک کوانتومی بررسی نمود. در یک بررسی مکانیک کوانتومی، برهمکنش بین یک مولکول حل شونده M و پیوستار دی‌الکتریک اطراف، با یک جمله V_{int} در نظر گرفته می‌شود (معادله ۲-۳)، این جمله به هامیلتونی الکترونی مولکولی (هسته‌های-ثابت) $\hat{H}_M^{(0)}$ افزوده می‌شود که برای M در حالت خلا است.

$$= -\hat{M} \cdot E_R \quad (2-3)$$

$$\hat{V}_{INT}$$

^۱ explicit solvent

^۲ implicit solvent

^۳ Continuum solvent model

^۴ nonconductor

که μ عملگر ممان دوقطبی الکتریکی، E_R میدان واکنش و $\hat{V}_{int}$ انرژی پتانسیل برهم کنش بین μ و E_R است. در کاربرد مکانیک کوانتومی معمولی مدل حلال پوشی پیوسته، تابع موج الکترونی و دانسیته احتمال الکترونی مولکول حل شونده M مجازند از فاز گازی به فاز محلول تغییر کنند تا به خودسازگاری بین توزیع بار M و میدان واکنش حلال برسیم. هر بررسی‌ای که در آن چنین خود سازگاری به دست آید یک مدل میدان واکنش خودسازگار^۱ (SCRF) نامیده می‌شود. نسخه‌های متعددی از مدل‌های SCRF وجود دارند. لحاظ می‌شود این مدل‌ها در چگونگی انتخاب اندازه و شکل حفره‌ای که مولکول حل شونده M را شامل می‌شود و در چگونگی محاسبه V_{int} با هم تفاوت دارند. برای بررسی مدل‌های دیگر در نظر گرفتن حلال به مرجع [۴۰] رجوع شود.

۲-۶-۲ روش مدل حلال پوشی رسانا مانند (COSMO)^۲

این روش معمولاً برای مدل سازی اثرات حلال در شیمی محاسباتی استفاده می‌شود. در واقع یک روش محاسبه برای تعیین برهم کنش الکتروستاتیک^۳ یک مولکول با حلال است. در روش COSMO برای بررسی اثر حلال پوشی، از یک شکل واقعگرایانه مولکول حل شونده استفاده شده و بارهای سطحی روی سطح حفره اطراف مولکول حل شونده، قرار می‌گیرد. اما، این بارها در ابتدا با یک شرط مناسب برای محیط حلال محاسبه می‌شوند. محیط حلال، به جای یک دی الکتریک، یک رسانای الکتریکی است. سپس بارهای اولیه در تابع $(\epsilon_r + 0.5) / (\epsilon_r - 1)$ ضرب می‌شوند تا تقریب‌هایی برای بارهای مناسب برای حلال دی الکتریک بدهند. روش COSMO را می‌توان برای همه‌ی روش‌های شیمی نظری که توزیع بار یک مولکول را تعیین می‌کند، استفاده کرد. روش ساده شده برای پیدا کردن بارها باعث می‌شود که COSMO از نظر محاسباتی سریع باشد [۴۰].

^۱ self-consistent reaction-field (SCRF)

^۲ Conductor-like solvation model

^۳ Electrostatic interaction

۷-۲ قدرت نوسانگر^۱

چنانچه جذب به علت انتقالات الکترونی باشد، برای تعیین کمی شدت پیکها اغلب قدرت نوسانگر (f_{nm}) را به کار می‌برند که به صورت معادله (۲-۴) تعریف می‌شود:

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\bar{\theta}_1}^{\bar{\theta}_2} \epsilon(\bar{\theta}) d\bar{\theta} \quad (2-4)$$

که در این رابطه ϵ_0 ثابت گذردهی خلاء، m_e جرم الکترون، c سرعت نور در خلاء، N_A عدد آووگادرو و ϵ_0 تابعی از $\bar{\theta}$ (عدد موج) است و ضریب جذب مولی^۲ نامیده می‌شود. در طیف سنجی، f_{nm} کمیتی بدون بعد است که بیان کننده احتمال جذب یا نشر تابش الکترومغناطیسی است که بین ترازهای انرژی یک اتم یا مولکول انتقال می‌یابد و حداکثر مقدار این کمیت برابر یک است [۵۰].

۸-۲ محاسبات بهینه‌سازی هندسه و فرکانس

تجربه ثابت کرده است که پیدا کردن هندسه‌ی یک مولکول به‌طور دقیق توسط بهینه‌سازی هندسی ضروری است. با استفاده از محاسبات کوانتومی در یک هندسه‌ی آغازی، با استفاده از تابع موج آزمایشی، انرژی و تابع موج جدید محاسبه شده و سپس محاسبات تا رسیدن به هندسه‌ی جدید که انرژی کمتری دارد، پیش می‌رود. این عمل تکرار می‌شود تا به هندسه‌ی با کمترین انرژی نسبت به نقطه‌ی آغازین برسیم. تشخیص این موضوع مهم است که با محاسبات بتوان کم‌انرژی‌ترین هندسه (که کنفورمری با کم‌ترین انرژی است و به آن نقطه‌ی کلی کمینه^۳ می‌گویند) را به دست آورد، زیرا ممکن است ساختار هندسی در یک کمینه‌ی محلی^۴ پیدا شود [۵۱ و ۵۲].

محاسبات فرکانس به دو دلیل اجرا می‌شوند؛ اولاً برای پیش‌بینی فرکانس‌ها و شدت‌های IR و رامان، ثانیاً اگر هندسه‌ی به‌دست‌آمده از اجرای بهینه‌سازی نقطه‌ی کلی کمینه باشد، همه‌ی فرکانس‌ها حقیقی

^۱ Oscillator Strength

^۲ Molar Absorptivity

^۳ Global minimum

^۴ Local minimum

و مثبت خواهند بود. گرفتن چنین نتیجه‌ای، تأکید می‌کند که نقطه‌ی کلی کمینه را به دست آوردیم. اگر ساختار گذار یا هر نقطه‌ی ایستا نسبت به یک ساختار کمینه داشته باشیم، برخی از فرکانس‌ها مختلط^۱ خواهند بود که با اعداد منفی مشخص می‌شوند و فرکانس‌های موهومی نامیده می‌شوند.

۹-۲ نرم افزار توربومول^۲

نرم افزار توربومول که محاسبات این پژوهش توسط این برنامه انجام شده است، توسط پروفسور آلریچز در سال ۱۹۸۹ در دانشگاه کارلسروهه^۳ طراحی شد و بسیاری از دانشجویان و محققین پسادکتر برای نوشتن کدهای آن در گروه آلریچز همکاری کردند. اما گام موثر در پیشرفت این برنامه در سال ۲۰۰۷ با تاسیس شرکت توربومول با حضور جمعی از محققین و دانشمندان صورت گرفت [۵۴و۵۳]. این نرم‌افزار قادر به انجام محاسبات مربوط به حالت پایه و حالت‌های برانگیخته در سطوح مختلف هم‌چنین بررسی طیف‌ها و خواص مختلف می‌باشد.

۱۰-۲ نرم افزارهای جانبی

امروزه همزمان با پیشرفت‌هایی که در زمینه شیمی محاسباتی صورت گرفته است، استفاده از نرم افزارهای مناسب با توجه به نوع محاسبات اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. در ادامه، چند نمونه از نرم افزارهایی که در این پایان‌نامه استفاده شده‌اند، به اختصار شرح داده شده است.

۱-۱۰-۲ نرم افزار هایپرکم^۴

این نرم‌افزار یک برنامه گرافیکی-محاسباتی است که ساختار مولکول را با استفاده از اطلاعات پایه‌ای موجود در برنامه تصحیح می‌کند. همچنین امکان نمایش ساختار سه بعدی مولکول و اوربیتال‌های

^۱ imaginary frequenc

^۲ Turbomole

^۳ Karlsruhe

^۴ HyperChem

مولکولی با این نرم افزار مقدور می باشد. این نرم افزار شامل روش های محاسباتی آغازین، نیمه تجربی، تابعیت چگالی و روش های مکانیک مولکولی است. امکان بهینه کردن ابتدایی ساختارهای مولکولی را فراهم کرده و کمیت هایی مانند فرکانس های ارتعاشی، انرژی، جرم و حجم مولکول ها و شبیه سازی مونت کارلو^۱ می توانند با این نرم افزار محاسبه شوند. البته کمیت های محاسبه شده از این طریق معمولاً صحت بالایی نداشته و با نتایج تجربی مطابقت ندارد و فقط برای کاهش زمان محاسبات به وسیله نرم افزارها استفاده می شود. ساختار حاصل از این محاسبات با نرم افزارهای دقیق تر بهینه می شود [۵۵].

۲-۱۰-۲ نرم افزار مولیکل^۲

نرم افزاری است که توسط آن ساختار رسم شده در هایپرکم، جهت انجام محاسبات در توربومول آماده سازی می شود. علاوه بر ساختن ورودی، قادر به نمایش هندسه خروجی حاصل از محاسبات، شکل اوربیتال های مولکولی و تشخیص HOMO و LUMO، اندازه طول پیوند و زوایای دو وجهی می باشد.

۲-۱۰-۳ نرم افزار مولدن^۳

نرم افزاری است که برای نمایش گرافیکی مولکول ها مورد استفاده قرار می گیرد. خروجی حاصل از محاسبات، با استفاده از این نرم افزار قابل نمایش است. یکی از خصوصیات این برنامه توانایی ارائه شیوه های ارتعاشی به صورت متحرک است و طیف های ارتعاشی را همراه با شدت هایشان نشان می دهد. همچنین اندازه طول پیوند و زوایای دو وجهی، شکل و نوع اوربیتال ها توسط این نرم افزار قابل نمایش است.

^۱ Monte Carlo method

^۲ molekel

^۳ Molden

فصل ۳ : روش محاسبات

محاسبات کوانتومی برای لیگاند H_2L ، و استخلاف نیتروسی آن در موقعیت پارای حلقه‌ی فنول این ترکیب؛ یعنی $N-H_2L$ ، و سپس کمپلکس هریک از لیگاندهای مورد مطالعه با اتم Zn ؛ یعنی $Zn(HL)^+$ و $Zn(N-HL)^+$ ، در این پایان نامه توسط نرم افزار توربومول ورژن ۶٫۲ با تئوری DFT، سطح نظری B3LYP و سری پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها به جز Zn انجام گردید.

از آنجایی که محاسبات در نرم افزار توربومول برای اتم Zn توسط سری پایه cc-pVDZ به درستی قابل اجرا نمی‌باشد، از توابع پایه کمکی جدید برای اتم Zn استفاده گردید [۵۶]. به این منظور ابتدا

محاسبات مربوط به هندسه تعادلی کمپلکس Zn با سری پایه‌های def2-TZVP^۱، def2-SV(P) و TZVP انجام شد که انرژی کل و زمان مربوط به هر محاسبه در جدول (۳-۱) گزارش شده است [۵۷ و ۵۸]. با توجه به انرژی به‌دست آمده و زمان محاسبات، جدول (۳-۱)، و همچنین دقت سری پایه def2-TZVP نسبت به def2-SV(P) [۵۹] سری پایه def2-TZVP به‌عنوان بهترین سری پایه برای اتم Zn انتخاب شد.

جدول (۳-۱): انرژی‌های مربوط به بهینه سازی حالت پایه ترکیب Zn(HL)+ با ۳ سری پایه‌ی مختلف

Basis set	Energy (Hartree)	Time (hr)
def2-TZVP	-3532.2875	19:05:02
SV(P)	-3532.0333	20:58:47
TZVP	-3524.1553	22:44:43

ابتدا محاسبات مربوط به بهینه سازی هندسه تعادلی برای حالت پایه مولکول‌ها صورت گرفت. سپس، محاسبه اولین حالت برانگیخته تکی، انرژی انتقالات الکترونی عمودی (حالت تحریک شده) با شروع از هندسه بهینه شده حالت پایه در دو فاز گازی و حلال آبی (با دستور COSMO) انجام گردید. با استفاده از نرم افزار اوريجين^۲، طیف جذبی UV و همچنین نمودار نشر مولکول‌های مورد مطالعه رسم شد.

برای محاسبات مربوط به حالت ارتعاشی، ابتدا ساختار هندسی حالت پایه توسط نرم افزار توربومول در فاز گازی با روش DFT و سطح نظری B3LYP و توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP (فقط برای Zn) بهینه سازی شد، سپس از طریق دستور NumForce بسامدهای ارتعاشی محاسبه و فایل‌های محتوی اطلاعات ارتعاشی مولکول‌ها استخراج گردید. خروجی‌های ارتعاشی توربومول به کمک نرم افزار مولدن نمایش داده شد و نهایتاً طیف ارتعاشی حاصل در حالت پایه به کمک نرم افزار اوريجين ترسیم گردید.

^۱ Split-Valence Polarized

^۲ Origin

در تمام سیستم‌های در نظر گرفته شده، سه تا از بالاترین اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده^۱ (HOMOs) و سه تا از پایین ترین اوربیتال‌های مولکولی اشغال نشده^۲ (LUMOs) محاسبه و از نرم افزار مولدن برای نمایش اوربیتال‌ها استفاده شد.

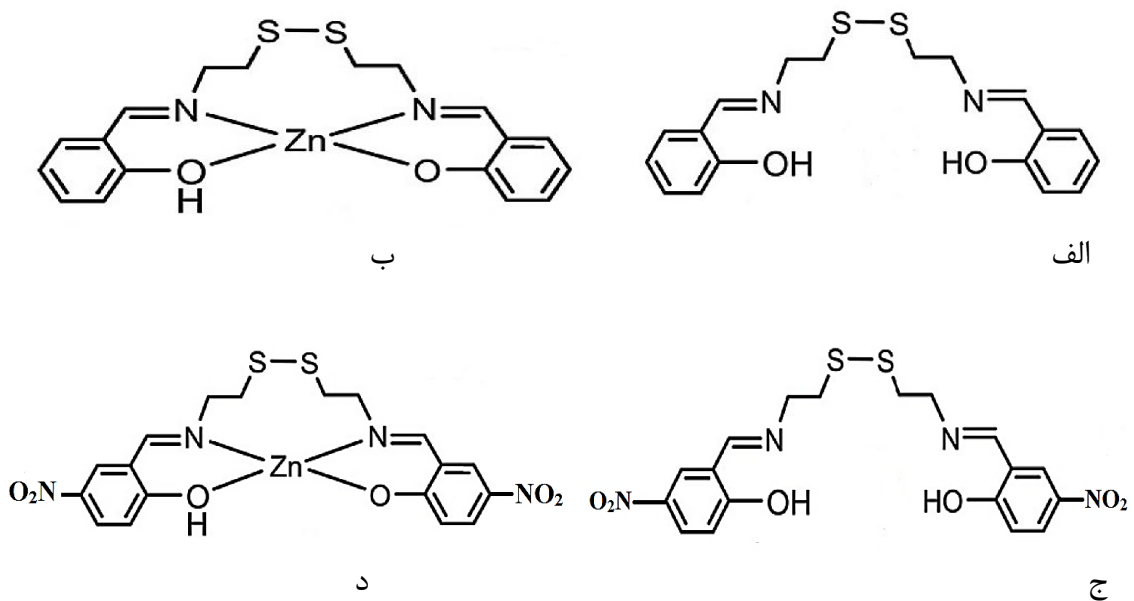
^۱ Highest Occupied Molecular Orbital

^۲ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

فصل ۴ : بحث و نتایج

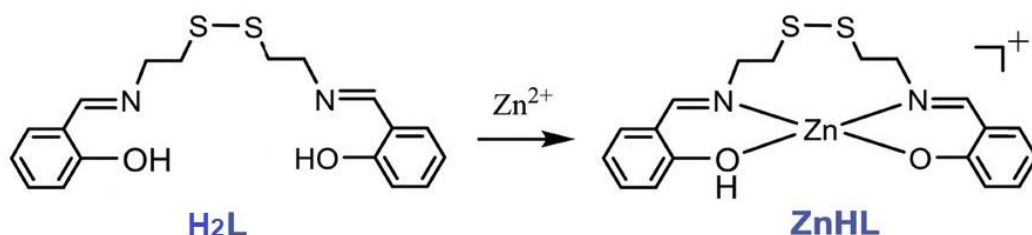
۱-۴ بهینه‌سازی شکل هندسی حالت پایه

در این پژوهش، ساختار هندسی لیگاند H_2L ، و استخلاف نیتروی آن که در موقعیت پارای فنول این ترکیب قرار گرفت، $N-H_2L$ ، و سپس کمپلکس هریک از لیگاندهای مورد مطالعه با Zn ؛ یعنی $Zn(HL)^+$ و $Zn(N-HL)^+$ ، شکل (۱-۴)، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی در حالت پایه بهینه شد. محاسبات در سطح نظری B3LYP و مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز اتم Zn و مجموعه پایه def2-TZVP برای اتم Zn در حالت پایه در فاز گازی و حلال آبی انجام شد. دلیل افزودن استخلاف نیترو، افزایش قطبیت و در نتیجه افزایش حلالیت لیگاند H_2L در محیط آبی است، با توجه به این که مقادیر گشتاور دوقطبی محاسبه شده برای $N-H_2L$ برابر با ۱۲/۹۷ دبای و H_2L برابر با ۸/۰۸ دبای می‌باشد افزایش حلالیت در آب در این لیگاند استخلافی، $N-H_2L$ ، تایید می‌شود.



شکل (۱-۴): ساختار ترکیبات: الف) H_2L ، ب) $Zn(HL)^+$ ، ج) $N-H_2L$ ، د) $Zn(N-HL)^+$

علت در نظر گرفتن کمپلکس‌ها به صورت باردار و یا حذف تنها یک هیدروژن از لیگاند، این است که نتایج تجربی در مورد این لیگاند براساس ترسیم منحنی جاب^۱ [۶۰]، نسبت استوکیومتری اتصال لیگاند به اتم روی را بر پایه تغییرات جذب ۱:۱ نشان داده است [۳۲]. بنابراین لیگاند H_2L که از لحاظ بار خنثی است بر اثر واکنش با $ZnCl_2$ یک H از دست داده و کمپلکس یونی $Zn(HL)^+$ را تشکیل می‌دهد، شکل (۲-۴).

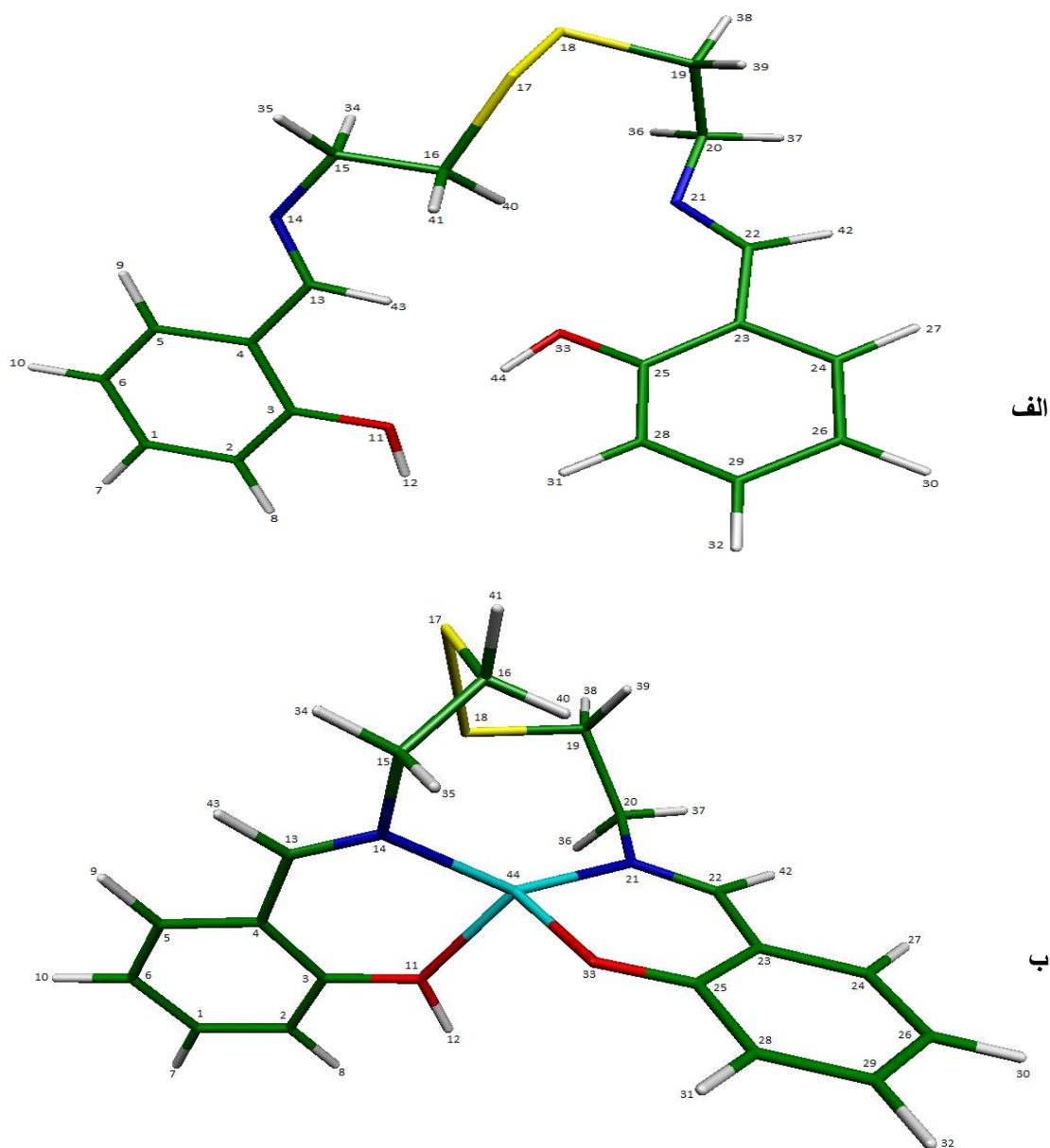


شکل (۲-۴): ساختار کمپلکس $Zn(HL)^+$ بر اثر واکنش لیگاند H_2L با $ZnCl_2$

به منظور بهینه سازی حالت پایه ساختار مولکول‌های مورد مطالعه، هندسه آغازین برای هریک از این مولکول‌ها در نرم افزار هایپرکم رسم و توسط نرم افزار مولیکل برای محاسبه در برنامه توربومول آماده شد. بررسی فرکانس‌های ارتعاشی و عدم مشاهده‌ی فرکانس موهومی در خروجی محاسبات، بهینه شدن این ترکیبات در حالت تعادلی ته چاه پتانسیل (کمینه کلی) را تایید کرد (پارامترهای هندسی شامل طول و زاویای پیوندی در حالت پایه و برانگیخته بهینه شده در جداول ۱ تا ۴ پیوست گزارش شده است).

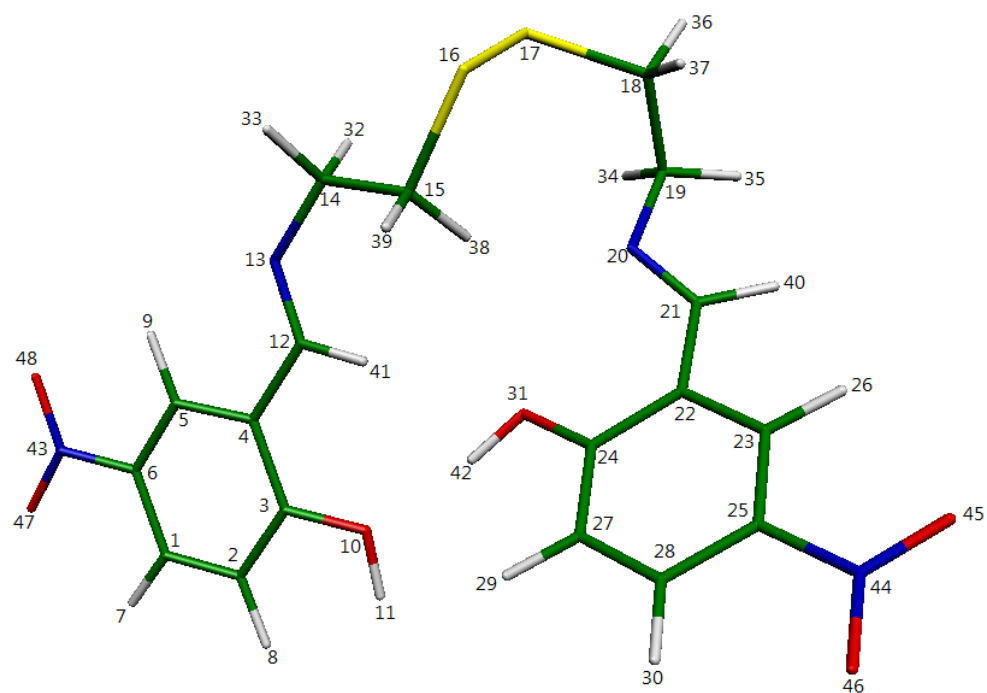
یکی از ساختارهای بهینه شده ترکیب H_2L و کمپلکس Zn آن همراه با شماره گذاری اتم‌ها در نرم افزار مولیکل به ترتیب در شکل (۳-۴) و (۴-۴) نمایش داده شده است. در این شکل‌ها، اتم‌های کربن، نیتروژن، گوگرد، اکسیژن، هیدروژن و روی به ترتیب به رنگ‌های سبز، آبی، زرد، قرمز، خاکستری و آبی فیروزه‌ای نمایش داده شده‌اند.

^۱ Job plot

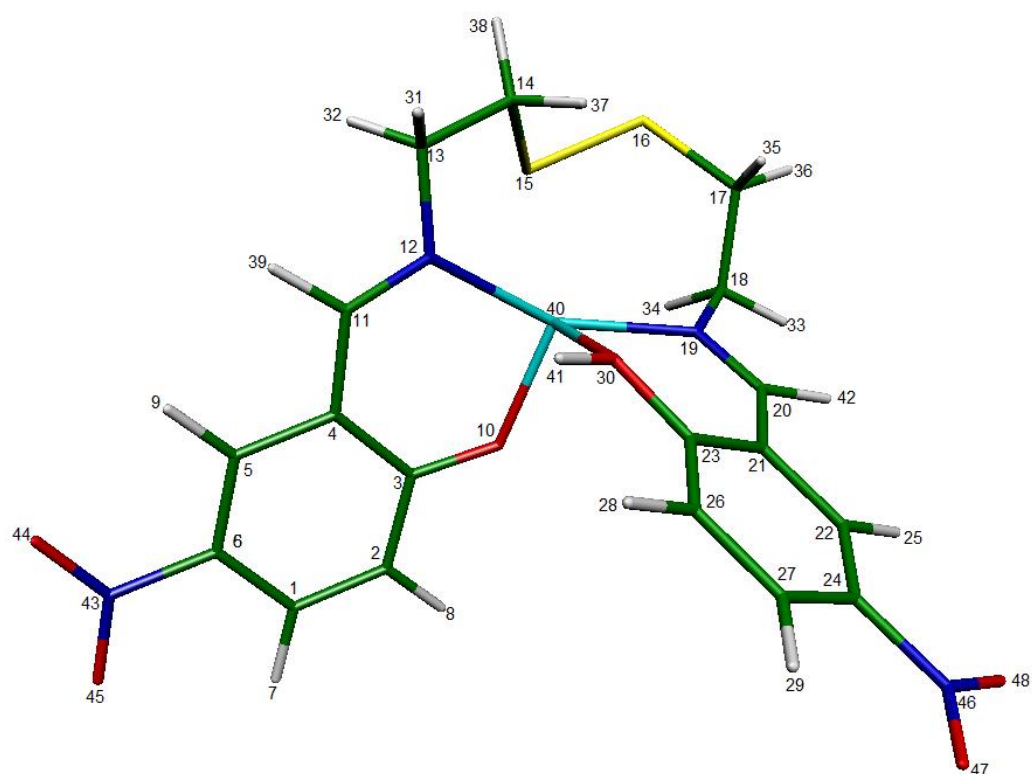


شکل (۳-۴): ساختارهای بهینه شده همراه با شماره گذاری اتم‌ها برای: الف) لیگاند H₂L ، ب) کمپلکس Zn(HL)⁺

در فاز گازی



الف



پ

شکل (۴-۴): ساختارهای بهینه شده همراه با شماره گذاری برای: الف) ساختار N-H2L ب) کمپلکس Zn(N-HL)+

در فازگازی

برخی پارامترهای هندسی نظری شامل طول پیوندها و زاویا در ساختار بهینه شده‌ی برای هریک از لیگاندها با کمپلکس آن‌ها در جدول (۴-۱) با هم مقایسه شدند.

جدول (۴-۱): مقایسه برخی از پارامترهای هندسی ساختارهای بهینه شده حالت پایه به روش DFT/B3LYP و با

مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی

Parameters	Zn(HL) ⁺	Zn(N-HL) ⁺
Distance (Å)		
Zn40-O10	1.904	1.920
Zn40-O30	2.134	2.161
Zn40-N12	2.047	2.052
Zn40-N19	2.074	2.084
N19-C20	1.316	1.311
N12-C11	1.290	1.288
O10-C3	1.306	1.281
O30-C23	1.373	1.370
O30-H41	0.971	0.972
Angle (°)		
N12-Zn40-O10	95.7	87.4
N12-Zn40-N19	145.0	156.2
O30-Zn40-N19	94.7	82.5
O30-Zn40-O10	97.6	106.4

به طور کلی با بررسی طول پیوندها در جدول (۴-۱) برای ساختارهای کمپلکسی مورد مطالعه، مشاهده می‌شود که قرار گرفتن گروه NO₂ در موقعیت پارای حلقه‌ی فنول باعث کاهش جزئی در طول پیوندهای حلقه‌ی کی‌لیتی و افزایش جزئی پیوندهای اطراف اتم روی می‌شود البته این تغییرات قابل ملاحظه نیست. برای مثال در ساختار بهینه شده‌ی حالت پایه در فاز گازی برای ترکیب Zn(HL)⁺، لیگاند H₂L از طریق نیتروژن‌های گروه ایمینی با فاصله‌های پیوندی Zn40-N19 برابر با ۲/۰۷۴ آنگستروم به کاتیون فلزی کئوردینه شده است، درحالی‌که همان طول پیوند در ترکیب Zn(N-HL)⁺ برابر با ۲/۰۸۴

آنگستروم (یعنی به مقدار $0.10/\text{Å}$ آنگستروم افزایش یافته) است، هم چنین فاصله اکسیژن گروه فنلی در لیگاند H_2L با اتم روی، Zn40-O10 ، برابر با 1.904 آنگستروم است، درحالیکه همان طول پیوند در ترکیب Zn(N-HL)^+ برابر با 1.920 آنگستروم (یعنی به مقدار $0.16/\text{Å}$ آنگستروم افزایش یافته) که این تغییرات جزئی نشانگر این است که استخلاف NO_2 باعث افزایش طول پیوندها اطراف اتم روی به طور جزئی شده است. هم چنین با بررسی زوایای پیوندی اطراف اتم روی این کمپلکس ها این نتیجه حاصل می شود که گروه نیترو باعث کاهش زاویه ی O-Zn-N و افزایش زاوایای O-Zn-O و N-Zn-N می شود.

۴-۲ تجزیه و تحلیل مدهای ارتعاشی مربوط به حلقه کی لیتی

طیف ارتعاشی، اطلاعات ارزشمندی از ساختارهای هندسی ترکیبات در اختیار ما قرار می دهد. برای رسم طیف ارتعاشی، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی با روش B3LYP و همان توابع پایه بیان شده در بخش قبلی، از ساختار بهینه شده حالت پایه، به عنوان ورودی محاسبات مربوط به ارتعاشات استفاده گردید. بدین ترتیب که، خروجی بهینه شده حالت پایه به صورت فایل molف از توربومول استخراج و سپس، در نرم افزار مولیکل آماده شد و با استفاده از دستور NumForce محاسبات مربوط به ارتعاشات انجام گردید. طیف IR مربوط به هر ساختار را توسط نرم افزار مولدن رسم و توسط نرم افزار اوربجین نمایش داده شد. طیف IR ساختار کمپلکس Zn با H_2L ، $(\text{Zn(HL)})^+$ و کمپلکس روی با لیگاند H_2L با استخلاف NO_2 یعنی ساختار Zn(N-HL)^+ در شکل (۴-۵) با هم مقایسه شده اند. برخی از مدهای ارتعاشی مربوط به حلقه ی کی لیتی و پیوند با Zn در این دو کمپلکس در جدول (۴-۲) آورده شده است.

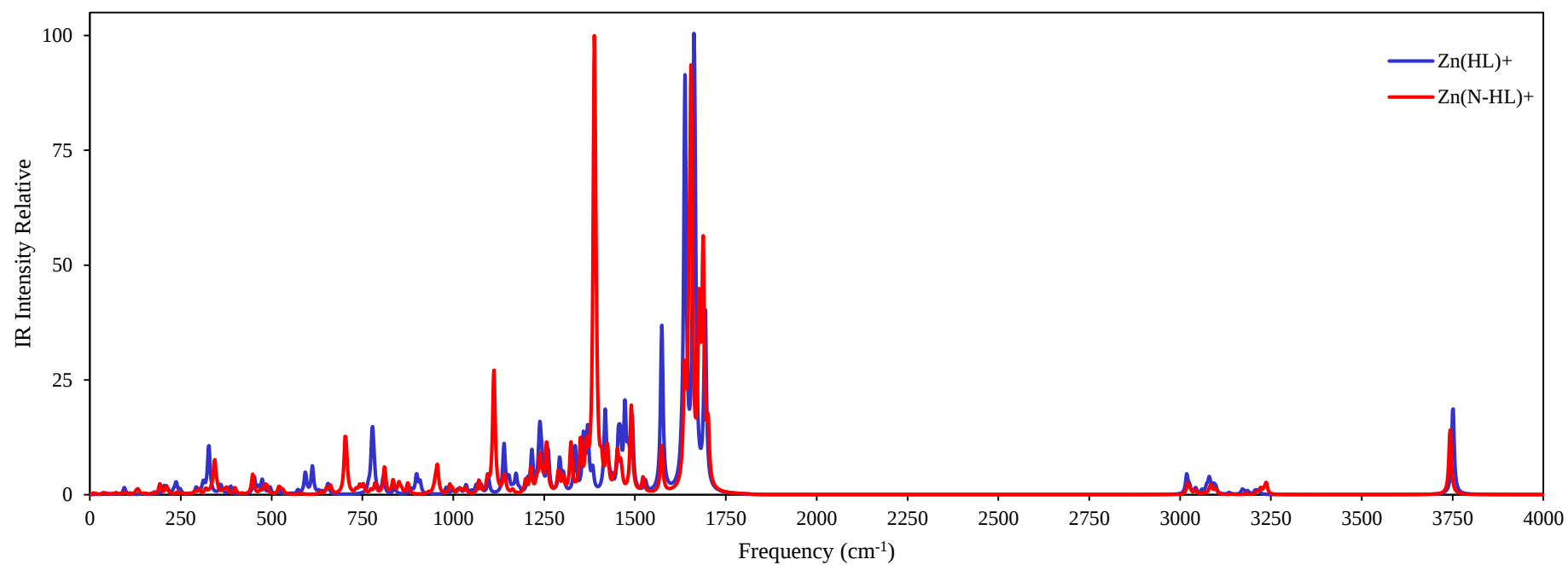
جدول (۴-۲): مقایسه برخی از فرکانس‌های شیوه‌های عادی ارتعاشی برحسب (cm-1) برای ترکیبات $Zn(HL)^+$ و

$Zn(N-HL)^+$

Normal Modes	$Zn(HL)^+$	$Zn(N-HL)^+$
vO-H	3751	3743
vC3-O10	1472	1490
vC23-O30	1243	1257
vC-N	1677	1692
vC-N	1637	1655
vN-Zn	452	447
vN-Zn	419	417
vO-Zn	612	662

با توجه به جدول بالا ارتعاش کششی گروه هیدروکسی (OH) در ترکیبات $Zn(HL)^+$ و $Zn(N-HL)^+$ به ترتیب در فرکانس‌های 3751 cm^{-1} و 3743 cm^{-1} ظاهر می‌شود. همچنین ارتعاش کششی مربوط به $C\equiv N$ های حلقه کی‌لیتی در ترکیبات $Zn(HL)^+$ و $Zn(N-HL)^+$ به ترتیب در فرکانس‌های 1637 cm^{-1} و 1655 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی مربوط به $C=O$ حلقه کی‌لیتی در ترکیب $Zn(HL)^+$ در دو فرکانس 1472 cm^{-1} و 1490 cm^{-1} و در کمپلکس $Zn(N-HL)^+$ در فرکانس‌های 1243 cm^{-1} و 1257 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این اعداد در توافق خوبی با فاصله‌های پیوندی که در جدول (۴-۱) آورده شده، می‌باشد.

ارتعاشات مربوط به $Zn\equiv O$ در فرکانس 612 cm^{-1} و $Zn\equiv N$ در فرکانس‌های 452 cm^{-1} و 419 cm^{-1} ، ظاهر می‌شود همین ارتعاش‌ها در کمپلکس $Zn(N-HL)^+$ به ترتیب در فرکانس 662 cm^{-1} ($Zn\equiv O$) و در فرکانس‌های 447 cm^{-1} و 417 cm^{-1} ($Zn\equiv N$) ظاهر می‌شود. افزایش فرکانس ارتعاشی νZnO در کمپلکس $Zn(N-HL)^+$ نسبت به فرکانس ارتعاش مشابه در کمپلکس $Zn(HL)^+$ نشان دهنده اثر بیشتر زاویه پیوند نسبت به طول پیوند مربوط به اتصال اتم اکسیژن به روی است.



شکل (۴-۵): مقایسه طیف مادون قرمز ساختار Zn(HL)+ با Zn(N-HL)+ با روش DFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز

گازی

تغییر در فرکانس‌های ارتعاشی ذکر شده به خوبی در شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود. در این شکل نوار قرمزی مربوط به کمپلکس Zn(N-HL) مشاهده می‌شود که در فرکانس 1384 cm^{-1} قرار دارد این نوار مربوط به ارتعاش متقارن گروه NO_2 است که در طیف مربوط به کمپلکس Zn(HL) مشاهده نمی‌شود.

۳-۴ انرژی برانگیختگی انتقالات عمودی

در این بخش، برای بدست آوردن طیف جذبی UV-Vis مولکول‌های مورد مطالعه، ۵ انتقال الکترونی اول (انتقالات عمودی) را با روش B3LYP و همان توابع پایه بیان شده در بخش قبلی محاسبه کردیم. برای محاسبات انتقالات عمودی یا جذب الکترونی، ابتدا محاسبات بهینه سازی برای حالت پایه برای ترکیبات مورد مطالعه انجام شد و سپس از خروجی بهینه شده حالت پایه، برای شروع محاسبات انتقالات عمودی استفاده گردید. نهایتاً محاسبات مربوط به ۵ انتقال اول عمودی (انتقال از حالت پایه به حالات مختلف برانگیخته یکتایی) با دستور escf انجام شد. نتایج مربوط به محاسبات TDDFT، شامل طول موج، انرژی و قدرت نوسانگر مربوط به این انتقالات الکترونی در جدول (۳-۴) آورده شده است.

جدول (۳-۴): انرژی، طول موج و قدرت نوسانگر انتقالات عمودی ترکیبات محاسبه شده در فاز گازی و حلال آبی به

روش TDDFT/B3LYP و مجموعه پایه های cc-pVDZ و def2-TZVP

	Vertical Transition					
	Water			Gas		
State	λ (nm)	Energy (eV)	Oscillator Strength	λ (nm)	Energy (eV)	Oscillator Strength
H ₂ L						
S1	305.61	4.05	0.0014	322.28	3.84	0.0023
S2	209.19	4.27	0.0864	295.51	4.19	0.0051
S3	288.97	4.29	0.002	291.26	4.25	0.0622
S4	283.98	4.36	0.0023	290.61	4.26	0.0018
S5	281.19	4.40	0.1963	284.57	4.35	0.0013

ادامه جدول (۳-۴): انرژی، طول موج و قدرت نوسانگر انتقالات عمودی ترکیبات محاسبه شده در فاز گازی و حلال آبی def2-TZVP و cc-pVDZ و مجموعه پایه های TDDFT/B3LYP به روش

N-H ₂ L						
S1	356.64	3.47	0.0002	367.76	3.37	0.0006
S2	350.90	3.53	0.0072	358.25	3.46	0.0009
S3	339.85	3.64	0.0172	348.35	3.55	0.0007
S4	338.87	3.65	0.0005	344.1	3.60	0.0019
S5	321.33	3.85	0.1240	342.64	3.61	0.0022
Zn(HL) ⁺						
S1	393.01	3.15	0.0005	469.62	2.64	0.0001
S2	351.11	3.53	0.0960	355.91	3.48	0.0635
S3	333.77	3.71	0.0632	337.22	3.67	0.0317
S4	302.85	4.09	0.0009	326.23	3.80	0.0012
S5	300.87	4.12	0.0477	314.12	3.94	0.0066
Zn(N-HL) ⁺						
S1	391.46	3.16	0.0060	482.18	2.57	0.0034
S2	360.24	3.44	0.0127	372.94	3.32	0.0701
S3	348.00	3.56	0.1983	359.82	3.44	0.0002
S4	330.85	3.74	0.0087	352.82	3.51	0.0006
S5	324.37	3.82	0.2484	347.53	3.56	0.0009

با توجه به این که اولین انتقال نزدیکتر به ناحیه مرئی اتفاق می افتد بنابراین این انتقال در فرآیند تشخیص در درمان (ترانوستیک) بیشتر مورد توجه است. بنابراین اولین انتقال الکترونی از این محاسبات را مورد بررسی قرار می دهیم. با مشاهده داده ها در جدول (۳-۴)، مشخص می شود که طول موج اولین انتقال برای ساختار H₂L، در فاز گازی در ۳۲۲/۲۸ نانومتر ظاهر می شود. این انتقال در فاز محلول در حدود ۱۷ نانومتر جابه جایی آبی نشان داد. برای ساختار N-H₂L طول موج اولین انتقال در فاز گازی و محلول به ترتیب در ۳۶۷/۷۶ و ۳۵۶/۶۴ نانومتر ظاهر شد که حدود ۱۱ نانومتر جابه جایی آبی در فاز

محلول نشان داد.

مقایسه طول موج‌ها در اولین انتقال در دو لیگاند نشان دهنده‌ی افزایش طول موج به اندازه ۴۵/۴۸ و ۵۱/۰۳ نانومتر در فاز گازی و محلول در لیگاند N-H₂L نسبت به همان فازها در ساختار H₂L هستیم بنابراین در این انتقال الکترونی با جابه‌جایی قرمز روبرو هستیم.

نتایج محاسبات TDDFT برای کمپلکس Zn(HL)⁺ در فاز گازی و حلال آبی، طول موج را برای اولین انتقال الکترونی به ترتیب ۴۶۹/۶۲ و ۳۹۳/۰۱ نانومتر نشان می‌دهد که بیانگر کاهش طول موج به اندازه ۷۶/۶۱ نانومتر در فاز محلول است (جابه‌جایی آبی). برای گونه Zn(N-HL)⁺ نیز طول موج اولین انتقال در فاز محلول به اندازه ۹۰/۷۲ نانومتر جابه‌جایی آبی نشان می‌دهد. مقایسه اولین انتقال در دو کمپلکس نسبت به هم نشان می‌دهد طول موج اولین انتقال الکترونی در فاز گازی در کمپلکس Zn(N-HL)⁺ نسبت به ساختار Zn(HL)⁺ ۱۲/۵۶ نانومتر افزایش (جابه‌جایی قرمز) نشان می‌دهد.

طیف جذبی UV-Vis در دو فاز گازی و حلال آبی برای لیگاندهای مورد مطالعه و کمپلکس آن‌ها با روی در پیوست ۲ شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده است و در جدول (۴-۴) شکاف انرژی بر حسب الکترون ولت مربوط به اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO در فاز گازی و محلول گزارش شده است.

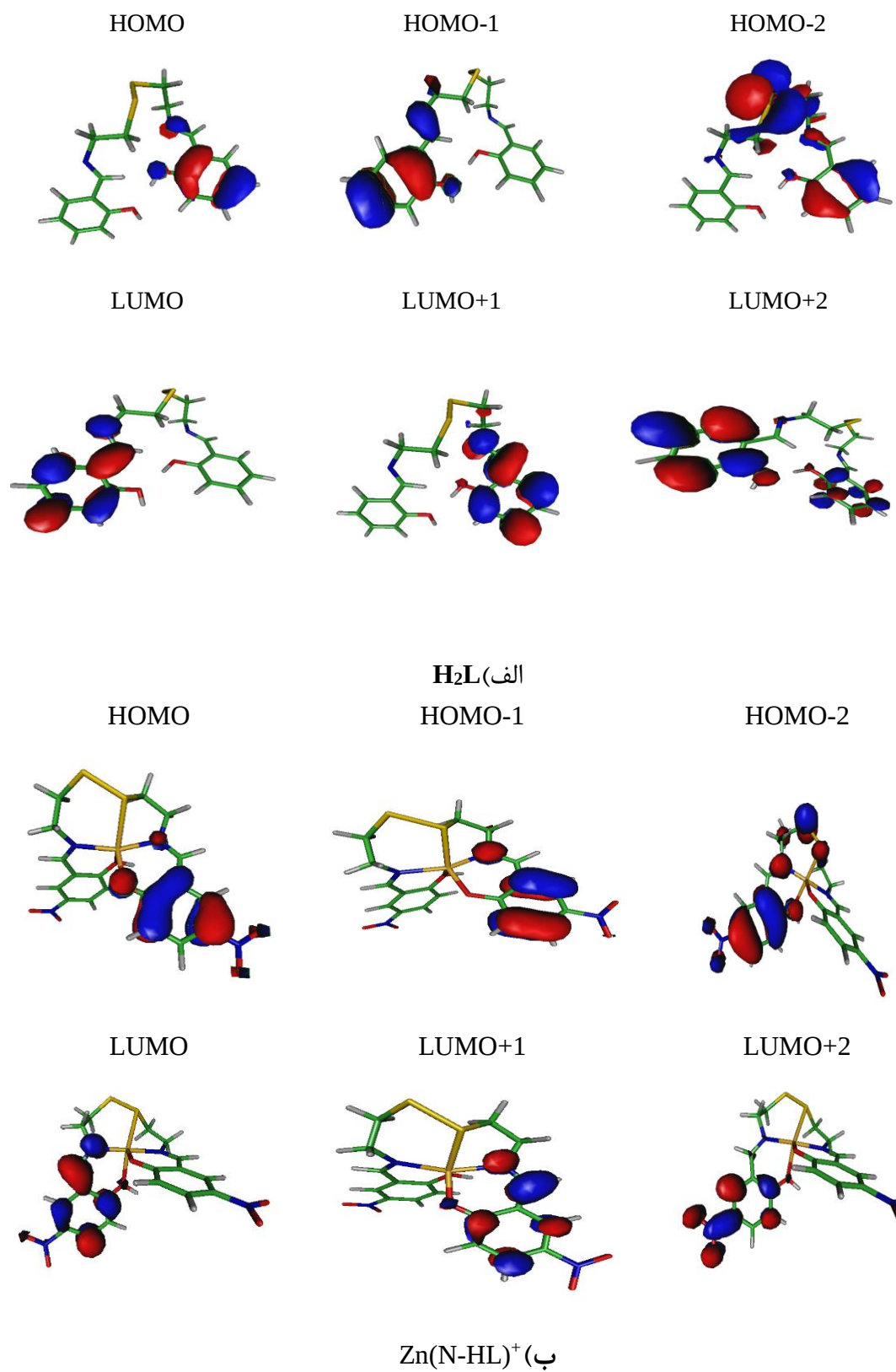
جدول (۴-۴): شکاف انرژی اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO در فاز گازی و حلال آبی بر حسب الکترون ولت

	$\Delta E/eV$			
	H ₂ L	N-H ₂ L	Zn(HL) ⁺	Zn(N-HL) ⁺
Gas	-4.45	-3.76	-3.12	-3.10
Water	-4.93	-3.87	-3.65	-3.64

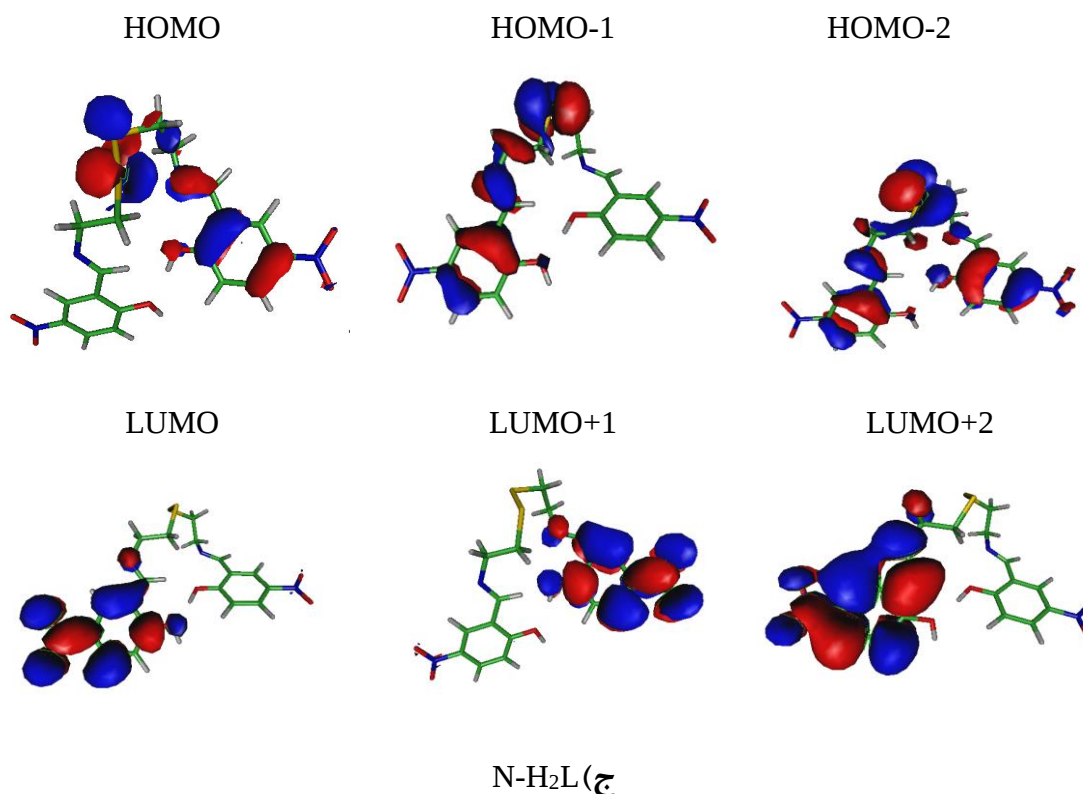
مقایسه طول موج‌های جذب اولین انتقال در فاز گازی با حلال آبی (جدول (۳-۴)) و اختلاف انرژی سطوح اوربیتال مولکولی (جدول (۴-۴)) این نتیجه حاصل می‌شود که در حلال آبی شکاف انرژی بین HOMO و LUMO بیشتر از فاز گازی است و اولین پیک جذبی UV-Vis در حلال آبی به سمت فرکانس‌های بلندتر و طول موج‌های کوتاه‌تر انتقال می‌یابد (جابه‌جایی آبی) در نتیجه انتقال الکترون از $H \rightarrow L$ با انرژی بیشتری در فاز محلول انجام می‌شود.

برای مشاهده و مشخص کردن نوع انتقالات، محاسبات مربوط به اوربیتال‌ها صورت گرفت. با استفاده از خروجی حاصل از این محاسبات، تصویر سه تا از پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی مرزی اشغال شده (HOMO, HOMO-1, HOMO-2) و سه تا از بالاترین اوربیتال‌های مولکولی مرزی اشغال نشده (LUMO, LUMO+1, LUMO+2) که در انتقالات الکترونی در ترکیبات مورد مطالعه مشارکت دارند توسط نرم افزار مولیکل رسم و در شکل (۶-۴) نمایش داده شده است.

همانطور که در شکل (۶-۴) دیده می‌شود اوربیتال‌های HOMO و LUMO در دوطرف پیوندهای حلقه بین دو اتم قرار دارند که این نشان دهنده‌ی این است که انتقالات از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ می‌باشد که اوربیتال‌های مولکولی π و π^* بیشتر بر روی حلقه‌های فنول ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با توجه به این شکل‌ها و خروجی حاصل از محاسبات اوربیتالی در نرم افزار مولیکل، انتقالات با بیشترین طول موج و بیشترین درصد مشارکت در تمام گونه‌ها مربوط به انتقال از بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال اشغال نشده (LUMO) است، بجز ترکیب H_2L در حلال آبی که اولین انتقال از $H-1 \rightarrow L$ می‌باشد.



شکل (۴-۶): سطوح اوربیتالی مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات مورد مطالعه



ادامه شکل (۴-۶): سطوح اوربیتالی مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات مورد مطالعه

۴-۴ بهینه سازی هندسی اولین تراز یکتایی برانگیخته در فاز گازی

در این پژوهش، برای محاسبه نشر یا طول موج فلورسانس، انرژی انتقال از اولین حالت برانگیخته یکتایی (بی دررو)^۱ به حالت پایه نیاز است. از این رو، از ساختار هندسی بهینه شده ترکیبات در سطح پایه، با استفاده از روش نظری و همان توابع ذکر شده در بخش های قبلی به عنوان ورودی برای محاسبات بی دررو استفاده گردید. سپس، ساختار هندسی اولین (پایین ترین) تراز یکتایی برانگیخته در مولکول های مورد مطالعه بهینه و انرژی نشر محاسبه گردید. انرژی انتقالات محاسبه شده به این روش (که در این پایان نامه، فقط برای انتقال از اولین حالت برانگیختگی یکتایی محاسبه شده است)، انرژی انتقال بی دررو نامیده می شوند که دلیل نامگذاری آن تحریک خالص الکترونی (بدون ارتعاشی و چرخشی) است. در واقع هندسه مولکول در حالت بی دررو نسبت به حالت پایه تغییر می کند، در حالیکه در محاسبات مربوط

^۱ Adiabatic

به انتقالات عمودی هندسه مولکول دچار تغییر نمی‌شود و ثابت هستند. به همین دلیل است که برای انتقالات عمودی، محاسبات مربوط به بهینه سازی هندسی صورت نمی‌گیرد.

محاسبات برای ساختارهای H_2L ، $N-H_2L$ و $Zn(N-HL)^+$ صورت گرفت و بهینه سازی ساختار $Zn(HL)^+$ توسط این روش در نرم افزار توربومول با شکست مواجه شد. انرژی اولین حالت برانگیخته (S_1)، اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده (HOMO) و اشغال نشده (LUMO) با بیشترین درصد مشارکت در انتقالات الکترونی عمودی، همچنین قدرت نوسانگر در جدول (۴-۵) گزارش شده است.

جدول (۴-۵): قدرت نوسانگر و انرژی‌های انتقالات عمودی و بی دررو اولین حالت برانگیخته الکترونی ساختار با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی

Vertical Transition				Adiabatic Transition		
Name	Energy (eV)	Oscillator strength	Configuration	Energy (eV)	Oscillator strength	Configuration
H_2L	3.84	0.0023	H→L (71.1) H-1→L (8.8) H-7→L (7.1) H-4→L (4.0)	2.62	0.0002	H→L (91.5)
$N-H_2L$	3.37	0.0006	H→L (93.6)	2.79	0.0006	H→L (99.7)
$Zn(HL)^+$	2.64	0.0001	H→L (99.8)	*	*	*
$Zn(N-HL)^+$	2.57	0.0034	H→L (99.8)	1.18	0.0105	H→L (98.9)

(علامت * مربوط به مواردی است که بهینه سازی هندسه حالت تحریک شده با شکست روبرو بوده است.)

نتایج حاصل از محاسبات بی دررو در جدول (۴-۵)، نشانگر این است که بر اثر استخلاف الکترون کشنده نیترو، انرژی نشر لیگاند $N-H_2L$ نسبت به H_2L افزایش و به سمت مقادیر کمتر طول موج جابه‌جا شده است. همچنین، کاهش انرژی یا افزایش طول موج نشر لیگاند پس از کی‌لیت شدن با کاتیون فلزی روی است که می‌تواند به دلیل سخت شدن ساختار لیگاند پس از تشکیل کمپلکس باشد.

همچنین با توجه به جدول (۴-۵)، قدرت نوسانگر به طور ضمنی نشان دهنده شدت انتقالات است. برای

مثال، افزایش قدرت نوسانگر از مقدار 0.0002 به 0.0006 به ترتیب در لیگاند H_2L و $N-H_2L$ در فاز گازی نمایانگر افزایش شدت فلورسانس در این ترکیب است که می‌توان نتیجه گرفت گروه الکترون کشنده NO_2 (که بازدارنده فلورسانس است) باعث افزایش شدت فلورسانس و جابه‌جایی آبی می‌شود، که دلیل آن حضور گروه الکترون کشنده NO_2 در کنار گروه الکترون دهنده OH بر روی حلقه آروماتیک لیگاند است.

۴-۵ بهینه سازی هندسی اولین تراز یکتایی برانگیخته در فاز محلول

محاسبه انرژی برانگیختگی و بهینه سازی ساختار هندسی اولین تراز یکتایی برانگیخته در فاز محلول برای مولکول‌ها با استفاده از روش TDDFT در نرم افزار توربومول قابل انجام نیست. (این روش فقط قادر به بهینه سازی هندسی حالت پایه و محاسبه انرژی انتقالات عمودی در محیط محلول می‌باشد). در این روش حلال به صورت واحد پیوسته و نه مولکول‌های مجزا محسوب می‌شود، که برای آب از ثابت دی الکتریک $78/35$ استفاده شد. در این بخش، ساختار هندسی اولین تراز برانگیخته الکترونی در محیط حلال در سه گام محاسباتی بهینه شد. در مرحله اول، بهینه سازی ساختار هندسی گونه‌ها در تراز پایه در محیط گازی انجام شد. سپس، بهینه سازی هندسی اولین تراز برانگیخته با شروع از هندسه بهینه شده تراز پایه در فاز گازی انجام و در گام آخر با شروع از هندسه بهینه شده تراز اول برانگیخته، انرژی انتقالات عمودی ۵ تراز اول برانگیخته در محیط حلال، محاسبه شد. که انرژی اولین حالت برانگیخته (S_1)، اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده (HOMO) و اشغال نشده (LUMO) (خالی) با بیشترین درصد مشارکت در انتقالات الکترونی عمودی، همچنین قدرت نوسانگر در جدول (۴-۶) گزارش شده است.

جدول (۴-۶): قدرت نوسانگر و انرژی‌های محاسبه شده ساختار با روش TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-

pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول

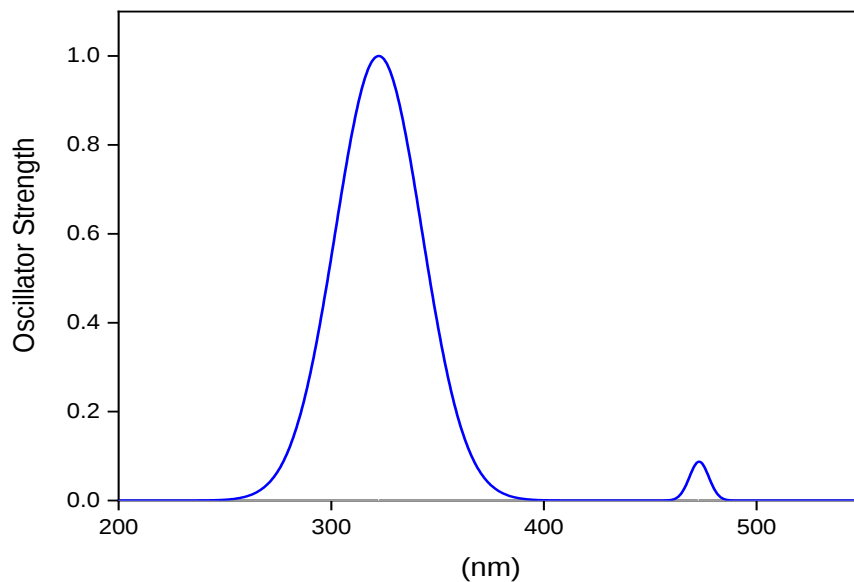
Vertical Transition				Adiabatic Transition		
State	ENERGY (eV)	Oscillator strength	Configuration	ENERGY (eV)	Oscillator strength	Configuration
H ₂ L	4.05	0.0014	H-1→L(45.5) H→L (23.2) H-7→L(11.1) H-3→L (8.1) H-2→L (5.0)	3.08	0.0009	H→L (91.9)
Zn(N-HL) ⁺	3.16	0.0060	H→L (92.3)	2.18	0.0161	H→L (99.4)

نتایج حاصل از محاسبات بی دررو در جدول (۴-۶)، نشانگر این است که بر اثر تشکیل کمپلکس، انرژی نشر لیگاند Zn(N-HL)⁺ نسبت به H₂L کاهش و به سمت مقادیر بیشتر طول موج جابه‌جا شده است، که می‌تواند به دلیل سخت شدن ساختار لیگاند پس از تشکیل کمپلکس باشد. همچنین، از مقایسه نتایج جدول (۴-۵) و (۴-۶) مشخص می‌شود که انرژی انتقالات عمودی و نشر فلورسانس در حلال آبی نسبت به فاز گازی افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل افزایش شکاف انرژی HOMO و LUMO می‌باشد که منجر به جابه‌جایی آبی نسبت به فاز گازی شده است.

۴-۶ بررسی طیف نشر و جذب الکترونی اولین تراز برانگیخته بهینه شده

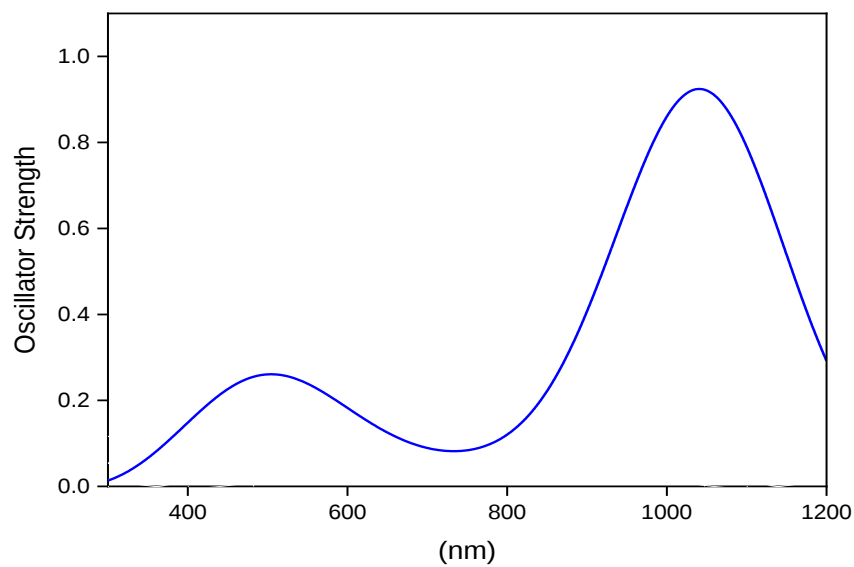
انتقالات الکترونی بین تراز پایه و تراز برانگیخته بهینه شده مطابقت بیشتری با طیف فلورسانس دارد. از این رو در این بخش، طول موج نشر الکترونی پس از بهینه سازی هندسی اولین تراز برانگیخته یکتایی (که معادل با نشر فلورسانس است) با طول موج جذب اولین تراز برانگیخته یکتایی (که معادل با اولین انتقال عمودی از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته یکتایی است) بررسی گردید. که برای این کار، طول موج نشر و جذب اولین تراز برانگیخته یکتایی و شدت آن‌ها را توسط نرم افزار اوربجین رسم و در شکل (۴-۷) تا (۴-۱۱) برای ساختارهای H₂L، N-H₂L و Zn(N-HL)⁺ در فاز گازی و حلال آبی، نشان

داده شده است.



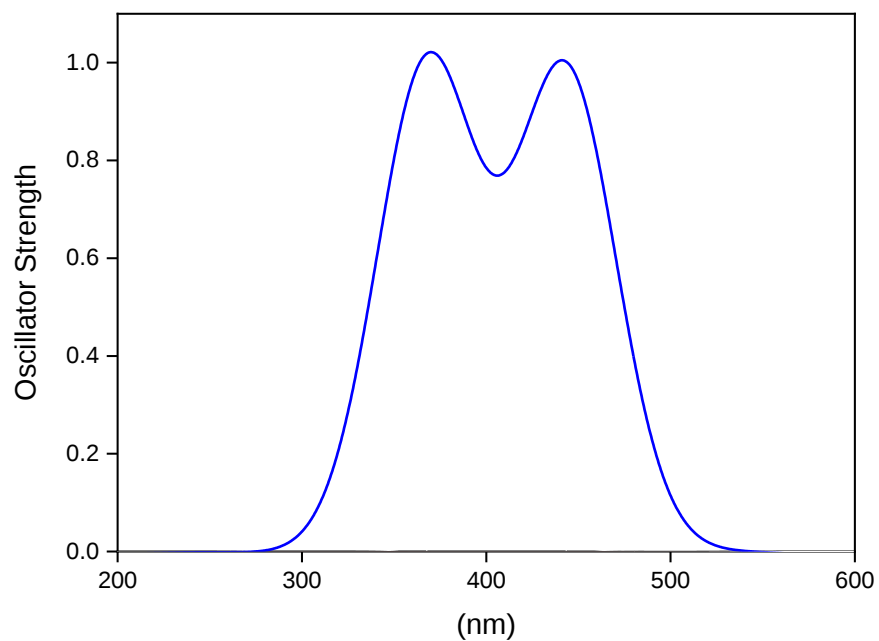
شکل (۴-۷): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه H2L با روش TDDFT-B3LYP

با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی



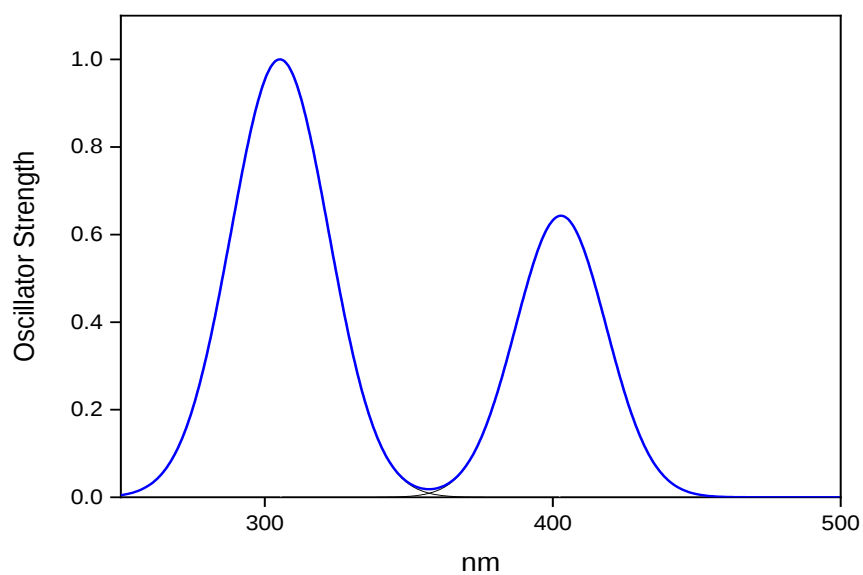
شکل (۴-۸): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه Zn(N-HL)+ با روش TDDFT-B3LYP

با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی



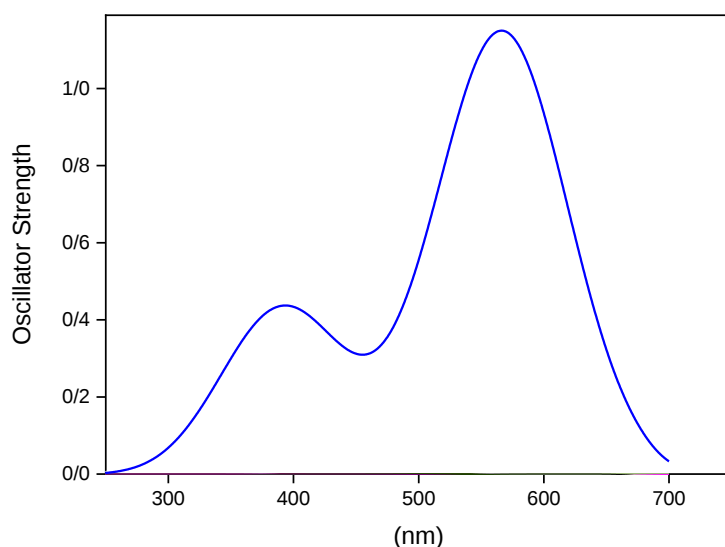
شکل (۴-۹): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه N-H2L با روش TDDFT-

B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز گازی



شکل (۴-۱۰): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه H2L با روش TDDFT-

B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول



شکل (۴-۱۱): مقایسه طول موج جذب و نشر اولین تراز الکترونی برانگیخته برای گونه $\text{Zn}(\text{N-HL})^+$ با روش

TDDFT-B3LYP با استفاده از توابع پایه cc-pVDZ و def2-TZVP در فاز محلول

نتایج حاصل نشان دهنده این است که انرژی فوتون نشری کمتر از مقدار انرژی جذب شده به وسیله مولکول است که این موضوع به دلیل آسایش ارتعاشی (هم پس از جذب و هم پس از نشر) می باشد. تغییر در انرژی فوتون سبب می شود که طیف فلورسانس نسبت به طیف جذب به سمت طول موج های بلندتر جابه جا شود.

مقایسه طیف نشری لیگاند H_2L و $\text{N-H}_2\text{L}$ در فاز گازی با کمپلکس $\text{Zn}(\text{N-HL})^+$ نشان دهنده ی افزایش قابل توجه شدت نشر لیگاند پس از کی لیت شدن با کاتیون فلزی روی است که می تواند به دلیل سخت شدن ساختار لیگاند پس از تشکیل کمپلکس باشد که این مورد، تاثیر سخت شدن ساختار بر شدت نشر یک مولکول را نشان می دهد.

هم چنین با مقایسه این شکل ها مشخص می شود که نشر فلورسانس در همه ترکیبات در ناحیه مرئی اتفاق می افتد ولی نشر فلورسانس در مورد کمپلکس $\text{Zn}(\text{N-HL})$ در فاز گازی در طول موج بالاتر ناحیه

مرئی رخ می‌دهد. این موضوع می‌تواند نشان دهد که استفاده از کمپلکس $Zn(N-HL)$ در فرایند تشخیص در درمان ترانوستیک موثر است.

۴-۷ نتیجه گیری

در این پایان نامه، با استفاده از محاسبات نرم افزار توربومول در سطح B3LYP و مجموعه پایه‌ی cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و def2-TZVP برای Zn، محاسبات کوانتومی مربوط به بهینه سازی شکل هندسی حالت پایه، اولین تراز برانگیخته تکی، انرژی انتقالات عمودی و فلورسانس در فاز گازی و حلال آبی برای لیگاند دیمر ترکیب (۴-نیترو-۲-((۲-مرکاپتوتیل)ایمینو)متیل)-فنل، $N-H_2L$ ، و کمپلکس روی آن، $Zn(N-HL)^+$ ، انجام شد و با نتایج مربوط به محاسبات لیگاند و کمپلکس بدون استخلاف آن (H_2L و $Zn(HL)^+$) مقایسه شد.

نتایج حاصل نشان دهنده این است که انرژی فوتون نشری کمتر از مقدار انرژی جذب شده به وسیله مولکول است که این موضوع به دلیل آسایش ارتعاشی می‌باشد. تغییر در انرژی فوتون سبب می‌شود که طیف فلورسانس نسبت به طیف جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شود. نتایج بررسی طیف فلورسانس نشان داد که اگرچه استخلاف NO_2 بازدارنده‌ی فلورسانس است، اما به دلیل تشکیل کمپلکس روی با لیگاند H_2L به دلیل سخت تر شدن ساختار، نشر فلورسانس در مقادیر بالاتری اتفاق می‌افتد. این موضوع می‌تواند نشان دهد که استفاده از کمپلکس $Zn(N-HL)$ در فرایند تشخیص در درمان موثر است.

با بررسی طیف جذبی الکترونی مشخص شد که تشکیل کمپلکس روی و اثر استخلاف‌های NO_2 منجر به جابجایی قرمز می‌شود. هم‌چنین انتقالات از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته‌ی تکی، بیشتر از نوع HOMO به LUMO هستند که از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ بوده و اوربیتال‌های مولکولی π و π^* بیشتر بر روی حلقه‌های فنول ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

با بررسی طول پیوندها مشاهده می‌شود که قرار گرفتن گروه NO_2 در موقعیت پارای حلقه‌ی فنول باعث

کاهش جزئی در طول پیوندهای حلقه‌ی کی‌لیتی و افزایش جزئی پیوندهای اطراف اتم روی می‌شود. هم‌چنین با بررسی زوایای پیوندی اطراف اتم روی این کمپلکس‌ها این نتیجه حاصل می‌شود که گروه نیترو باعث کاهش زاویه‌ی O-Zn-N و افزایش زاویه‌ی O-Zn-O و N-Zn-N می‌شود.

با نتایج حاصل از مدهای ارتعاشی مربوط به حلقه کی‌لیتی این نتیجه حاصل شد افزایش فرکانس ارتعاشی ν_{ZnO} در کمپلکس $\text{Zn}(\text{N-HL})^+$ نسبت به فرکانس ارتعاش مشابه در کمپلکس $\text{Zn}(\text{HL})^+$ نشان دهنده اثر بیشتر زاویه پیوند نسبت به طول پیوند مربوط به اتصال اتم اکسیژن به روی است.

۴-۸ آینده نگری

- ۱- انجام محاسبات مربوط به ترکیبات مورد مطالعه در حلال‌های قطبی دیگر نظیر DMSO.
- ۲- افزودن استخلاف‌های الکترون کشنده مختلف به حلقه‌ی فنول و بررسی قطبیت در فاز گازی و حلال‌های مختلف.
- ۳- افزودن استخلاف‌های الکترون دهنده مختلف به حلقه‌ی فنول و بررسی و مقایسه جابه‌جایی‌های طول موج جذب و نشر فلورسانس.

پیوست ۱

جدول پ(۱): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و محلول و ساختار بهینه شده حالت

یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول H₂L

cc-pVDZ & def2-TZVP	Ground state		S1 Excited state
	Solve	Gas	Gas
Distance (Å)			
C1-C2	1.396	1.395	1.411
C2-C3	1.401	1.399	1.387
C3-C4	1.411	1.408	1.423
C4-C5	1.409	1.407	1.426
C5-C6	1.393	1.392	1.389
C6-C1	1.403	1.400	1.404
C1-H7	1.092	1.092	1.091
C2-H8	1.094	1.095	1.096
C3-O11	1.378	1.386	1.396
O11-H12	0.973	0.977	0.969
C6-H1	1.092	1.092	1.093
C5-H9	1.091	1.091	1.091
C4-C13	1.478	1.481	1.440
C13-H43	1.099	1.099	1.098
C13-N14	1.279	1.277	1.301
N14-C15	1.459	1.456	1.433
C15-H34	1.106	1.106	1.107
C15-H35	1.105	1.105	1.108
C15-C16	1.531	1.532	1.566
C16-H40	1.100	1.100	1.110
C16-H41	1.104	1.105	1.102

C16-S17	1.847	1.847	1.822
S17-S18	2.099	2.095	2.047
S18-C19	1.853	1.851	1.857
C19-H38	1.103	1.104	1.104
C19-H39	1.101	1.101	1.099
C19-C20	1.532	1.534	1.535
C20-H36	1.104	1.104	1.108
C20-H37	1.111	1.114	1.113
C20-N21	1.457	1.452	1.443
N21-C22	1.280	1.277	1.310
C22-H42	1.110	1.112	1.110
C22-C23	1.474	1.474	1.441
C23-C24	1.410	1.408	1.427
C24-C26	1.394	1.394	1.387
C26-C29	1.400	1.399	1.403
C29-C28	1.396	1.395	1.403
C28-C25	1.405	1.405	1.397
C25-C23	1.419	1.418	1.431
C25-O33	1.356	1.353	1.361
O33-H44	0.980	0.977	0.979
C24-H27	1.094	1.094	1.094
C26-H30	1.092	1.092	1.092
C29-H32	1.093	1.093	1.092
C28-H31	1.093	1.093	1.093
Angel (°)			
C1-C2-C3	120	120	120
C2-C3-C4	121	121	122
C3-C4-C5	118	118	117
C4-C5-C6	122	122	121
C5-C6-C1	120	120	121

ΔY

C6-C1-C2	120	120	119
C1-C2-H8	121	120	120
H8-C2-C3	119	120	120
C2-C3-O11	120	120	121
C3-O11-H12	109	108	108
O11-C3-C4	119	119	117
C4-C5-H9	117	117	117
H9-C5-C6	121	121	121
C5-C6-H10	120	120	120
H10-C6-C1	120	120	120
C6-C1-H7	120	121	121
H7-C1-C2	119	120	120
C3-C4-C13	121	122	120
C5-C4-C13	121	121	123
C4-C13-H43	116	116	115
C4-C13-N14	121	121	124
H43-C13-N14	123	123	122
C13-N14-C15	121	121	123
N14-C15-C16	119	119	116
N14-C15-H34	107	106	109
N14-C15-H35	107	107	110
H34-C15-H35	105	105	106
H34-C15-C16	109	109	107
H35-C15-C16	109	110	109
C15-C16-H40	114	114	113
C15-C16-H41	111	111	111
H40-C16-H41	108	108	110
C15-C16-S17	112	112	110
H40-C16-S17	107	108	112
H41-C16-S17	103	103	100

C16-S17-S18	105	104	114
S17-S18-C19	105	105	115
S18-C19-H38	103	103	97
S18-C19-H39	108	108	107
H38-C19-H39	108	108	109
H38-C19-C20	109	109	111
H39-C19-C20	112	111	112
C19-C20-H36	109	109	109
C19-C20-H37	107	107	105
H36-C20-N21	109	108	112
H37-C20-N21	112	112	112
C20-N21-C22	116	117	115
N21-C22-H42	121	121	118
H42-C22-C23	113	113	112
C19-C20-N21	113	113	112
N21-C22-C23	126	126	130
C22-C23-C24	117	117	117
C22-C23-C25	125	125	126
C23-C24-H27	118	118	118
C23-C24-C26	122	122	123
C24-C26-C29	119	119	120
C26-C29-C28	120	120	119
C29-C28-C25	121	121	122
C28-C25-C23	120	120	120
C25-C23-C24	118	118	117
H27-C24-C26	120	120	120
C24-C26-H30	120	120	120
H30-C26-C29	121	121	120
C26-C20-H32	120	120	121
H32-C29-C28	119	120	120

C29-C28-H31	120	120	120
H31-C28-C25	119	119	118
C28-C25-O33	121	122	121
C25-O33-H44	110	110	108
O33-C25-C23	119	119	119

جدول پ(۲): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و حلال آبی و ساختار بهینه شده حالت

یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول N-H2L

cc-pVDZ & def2-TZVP	Ground state		S1 Excited state
	Solve	Gas	Gas
Distance(Å)			
C1-C2	1.388	1.397	1.390
C2-C3	1.405	1.409	1.404
C3-C4	1.414	1.419	1.414
C4-C5	1.400	1.410	1.401
C5-C6	1.392	1.395	1.389
C6-C1	1.401	1.404	1.398
C1-H7	1.089	1.097	1.089
C2-H8	1.093	1.102	1.093
C3-O10	1.365	1.387	1.364
O10-H11	0.974	0.980	0.970
C6-N43	1.464	1.485	1.476
N43-O47	1.230	1.240	1.226
N43-O48	1.229	1.237	1.225
C5-H9	1.088	1.097	1.089
C4-C12	1.481	1.481	1.480
C12-H41	1.098	1.108	1.098

C12-N13	1.277	1.287	1.278
N13-C14	1.458	1.457	1.446
C14-H32	1.106	1.111	1.106
C14-H33	1.105	1.113	1.103
C14-C15	1.531	1.533	1.535
C15-H38	1.100	1.110	1.102
C15-H39	1.104	1.113	1.102
C15-S16	1.846	1.852	1.885
S16-S17	2.099	2.094	2.064
S17-C18	1.852	1.855	1.839
C18-H36	1.103	1.111	1.104
C18-H37	1.100	1.109	1.099
C18-C19	1.532	1.538	1.538
C19-H34	1.104	1.111	1.105
C19-H35	1.110	1.121	1.111
C19-N20	1.458	1.457	1.450
N20-C21	1.277	1.287	1.289
C21-H40	1.109	1.120	1.110
C21-C22	1.478	1.476	1.459
C22-C23	1.400	1.408	1.407
C23-C25	1.395	1.399	1.399
C25-C28	1.400	1.403	1.413
C28-C27	1.387	1.395	1.394
C27-C24	1.410	1.416	1.399
C24-C22	1.423	1.431	1.416
C24-O31	1.344	1.351	1.394
O31-H42	0.981	0.991	0.970
C27-H29	1.092	1.100	1.095
C28-H30	1.089	1.097	1.089
C25-N44	1.458	1.477	1.415

N44-O45	1.231	1.240	1.278
N44-O46	1.231	1.240	1.276
C23-H26	1.090	1.099	1.090
Angle (°)			
C1-C2-C3	120	120	120
C2-C3-C4	121	121	121
C3-C4-C5	118	118	118
C4-C5-C6	120	120	120
C5-C6-C1	122	122	122
C6-C1-C2	119	118	119
C1-C2-H8	120	120	120
C2-C1-H7	121	122	122
H8-C2-C3	120	120	120
C2-C3-O10	120	120	121
C3-O10-H11	109	108	110
O10-C3-C4	119	119	118
C3-C4-C12	121	122	121
C12-C4-C5	121	120	121
C4-C5-H9	119	119	120
H9-C5-C6	121	121	120
C6-C1-H7	120	119	120
C1-C6-N43	119	119	119
C5-C6-N43	119	119	119
C6-N43-O47	118	118	117
C6-N43-O48	118	117	118
O48-N43-O47	124	125	125
C4-C12-H41	116	117	116
H41-C12-N13	123	124	124
C12-N13-C14	121	121	124
N13-C14-H32	106	106	107

N13-C14-H33	107	107	107
H32-C14-H33	105	104	105
H32-C14-C15	109	109	110
H33-C14-C15	110	109	109
N13-C14-C15	119	119	118
C14-C15-H38	114	114	117
C14-C15-H39	111	112	113
H38-C15-S16	107	107	108
H39-C15-S16	103	103	100
H38-C15-H39	109	108	108
C14-C15-S16	112	112	110
C15-S16-S17	104	104	103
S16-S17-C18	105	105	109
S17-C18-H36	103	103	102
S17-C18-H37	108	108	107
H36-C18-C19	109	109	111
H37-C18-C19	112	111	112
H36-C18-H37	108	108	110
S17-C18-C19	117	118	114
C18-C19-H34	109	109	109
C18-C19-H35	107	107	105
C18-C19-N20	113	113	112
H34-C19-N20	108	108	110
H35-C19-N20	112	112	114
H34-C19-H35	108	108	106
C19-N20-C21	116	116	115
N20-C21-C22	125	126	129
N20-C21-H40	121	121	119
H40-C21-C22	114	114	112
C21-C22-C23	117	117	115

C22-C23-H26	120	121	122
C21-C22-C24	125	125	126
C22-C24-O31	119	119	120
C24-O31-H42	111	110	107
O31-C24-C27	121	122	121
C22-C23-C25	121	121	122
C23-C25-C28	121	121	119
C25-C28-C27	119	119	120
C28-C27-C24	121	121	122
C27-C24-C22	120	120	119
C24-C22-C23	118	118	119
C24-C27-H29	119	119	119
H29-C27-C28	120	120	120
C27-C28-H30	121	122	123
H30-C28-C25	120	119	118
C28-C25-N44	120	118	121
C25-N44-O45	118	118	118
C25-N44-O46	118	117	117
O45-N44-O46	124	125	125
N44-C25-C23	119	119	120
C25-C23-H26	119	119	117

جدول پ(۳): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و محلول و ساختار بهینه شده حالت

یکتایی برانگیخته در فاز گازی مولکول $Zn(N-HL)^+$

cc-pVDZ & def2-TZVP	Ground state		S1 Excited state
	Solvent	Gas	Gas
Distance(Å)			
C1-C2	1.377	1.379	1.381
C2-C3	1.429	1.425	1.458

C3-C4	1.447	1.448	1.466
C4-C5	1.408	1.419	1.379
C5-C6	1.387	1.377	1.417
C6-C1	1.412	1.411	1.399
C1-H7	1.090	1.090	1.090
C2-H8	1.091	1.091	1.090
C3-O10	1.300	1.306	1.260
O10-Zn40	1.946	1.920	2.071
Zn40-O30	2.279	2.322	2.220
Zn40-N12	2.035	2.032	2.236
Zn40-N19	2.045	2.064	1.996
C6-N43	1.452	1.474	1.482
N43-O44	1.233	1.226	1.224
N43-O45	1.233	1.224	1.220
C5-H9	1.090	1.091	1.091
C4-C11	1.449	1.437	1.476
C11-H39	1.101	1.102	1.104
C11-N12	1.298	1.309	1.276
N12-C13	1.476	1.475	1.476
C13-H31	1.103	1.105	1.104
C13-H32	1.101	1.103	1.103
C13-C14	1.529	1.532	1.540
C14-H37	1.101	1.102	1.102
C14-H38	1.097	1.098	1.098
C14-S15	1.867	1.876	1.856
S15-S16	2.096	2.094	2.355
S16-C17	1.846	1.846	1.856
C17-H35	1.100	1.101	1.101
C17-H36	1.102	1.103	1.105

C17-C18	1.537	1.539	1.528
C18-H33	1.101	1.103	1.104
C18-H34	1.101	1.101	1.102
C18-N19	1.480	1.481	1.481
N19-C20	1.293	1.294	1.329
C20-H42	1.099	1.101	1.098
C20-C21	1.460	1.458	1.433
C21-C22	1.406	1.409	1.420
C22-H25	1.090	1.091	1.090
C22-C24	1.389	1.386	1.383
C24-N46	1.468	1.484	1.482
N46-O47	1.227	1.221	1.223
N46-O48	1.228	1.223	1.224
C24-C27	1.399	1.395	1.400
C27-C26	1.390	1.393	1.399
C26-C23	1.399	1.396	1.389
C23-C21	1.416	1.415	1.423
C23-O30	1.361	1.369	1.394
O30-H41	0.974	0.972	0.969
C26-H28	1.092	1.093	1.094
C27-H29	1.089	1.090	1.088
Angle(°)			
C1-C2-C3	121.8	122.0	121.9
C2-C3-C4	117.7	117.6	117.9
C3-C4-C5	119.2	119.3	118.8
C4-C5-C6	120.6	120.7	120.7
C5-C6-C1	121.1	120.9	122.6
C6-C1-C2	119.6	119.4	118.2
C6-N43-O44	117.3	118.5	116.4

C6-N43-O45	117.1	118.1	116.7
O44-N43-O45	125.6	123.3	126.9
N43-C6-C1	119.7	119.6	119.9
C6-C1-H7	118.8	119.6	119.4
H7-C1-C2	121.6	121.0	122.4
C1-C2-H8	121.1	120.7	121.8
H8-C2-C3	117.1	117.2	116.3
C2-C3-O10	118.2	118.2	118.2
C3-O10-Zn40	125.8	126.0	133.3
O10-Zn40-N12	97.0	95.7	85.5
O10-Zn40-O30	95.8	97.6	96.8
O10-C3-C4	124.1	124.2	123.9
C3-C4-C11	124.9	124.9	123.6
C4-C11-H39	114.5	114.7	114.3
C11-C4-C5	115.8	115.6	117.6
C4-C5-H9	120.8	119.9	121.8
H9-C5-C6	118.6	119.3	117.4
C5-C6-N43	119.3	119.5	118.1
H39-C11-N12	117.2	117.8	119.9
C11-N12-C13	117.9	118.0	118.0
N12-C13-H31	110.5	109.9	108.6
N12-C13-H32	110.0	109.7	110.0
H31-C13-C14	108.2	108.2	108.6
H32-C13-C14	110.1	110.6	110.8
C13-N12-Zn40	121.2	120.2	112.3
C13-C14-H37	111.8	111.9	111.5
C13-C14-H38	111.2	110.9	109.8
H37-C14-S15	108.3	108.1	108.7
H38-C14-S15	108.6	108.8	108.8

C14-S15-S16	104.7	105.0	106.3
S15-S16-C17	104.0	104.6	111.1
S16-C17-C18	116.5	116.5	116.1
S16-C17-H35	110.2	109.7	109.8
S16-C17-H36	101.5	101.4	102.5
H35-C17-C18	111.0	111.2	110.1
H36-C17-C18	109.6	109.7	109.9
C17-C18-H33	109.1	108.8	108.7
C17-C18-H34	110.6	110.9	110.2
H33-C18-N19	109.0	108.9	108.9
H34-C18-N19	108.7	108.7	109.8
C18-N19-Zn40	117.6	118.2	117.3
C18-N19-C20	115.9	115.9	114.5
N19-C20-H42	117.2	117.6	116.5
N19-C20-C21	129.6	128.7	129.7
H42-C20-C21	113.2	113.7	113.8
C20-C21-C22	116.4	116.5	117.7
C20-C21-C23	125.8	125.5	126.4
C21-C22-H25	121.1	120.2	120.5
C21-C22-C24	120.3	120.1	121.0
C22-C24-C27	121.6	121.7	122.3
C24-C27-C26	118.9	119.0	117.7
C27-C26-C23	120.1	120.0	120.5
C26-C23-C21	121.2	121.3	122.5
C23-C21-C22	117.8	118.0	115.9
C21-C23-O30	117.7	118.0	117.5
C23-O30-H41	110.6	111.2	109.6
O30-C23-C26	121.1	120.8	120.0
C23-O30-Zn40	122.4	122.8	129.3

O30-Zn40-N19	81.8	82.5	85.4
N19-Zn40-N12	154.2	156.2	161.9
C23-C26-H28	119.9	119.6	119.8
H28-C26-C27	120.0	120.4	119.7
C26-C27-H29	121.6	120.8	122.2
H29-C27-C24	119.4	120.2	120.1
C27-C24-N46	119.4	119.3	119.0
C24-N46-O47	116.7	117.8	116.9
C24-N46-O48	116.8	118.0	117.4
O47-N46-O48	126.4	124.3	125.7
N46-C24-C22	119.0	119.0	118.6
C24-C22-H25	118.6	119.7	118.6

جدول پ(۴): پارامترهای هندسی ساختار بهینه شده حالت پایه در فاز گازی و حلال آبی برای مولکول $Zn(HL)^+$

Ground State	Gas	Solvent
Distance (Å)		
C1-C2	1.389	1.397
C2-C3	1.382	1.393
C3-C4	1.401	1.414
C4-C5	1.400	1.415
C5-C6	1.383	1.391
C6-C1	1.387	1.400
C1-H7	1.082	1.092
C2-H8	1.083	1.093
C3-O11	1.370	1.381
O11-H12	0.955	0.974
C6-H10	1.081	1.091
C5-H9	1.082	1.092
C4-C13	1.471	1.458

C13-H43	1.088	1.100
C13-N14	1.262	1.292
N14-C15	1.459	1.473
C15-H34	1.091	1.101
C15-H35	1.092	1.104
C15-C16	1.526	1.527
C16-H40	1.092	1.103
C16-H41	1.092	1.102
C16-S17	1.825	1.845
S17-S18	2.074	2.101
S18-C19	1.832	1.860
C19-H38	1.089	1.100
C19-H39	1.088	1.099
C19-C20	1.527	1.529
C20-H36	1.094	1.103
C20-H37	1.092	1.103
C20-N21	1.456	1.470
N21-C22	1.288	1.307
C22-H42	1.089	1.010
C22-C23	1.436	1.440
C23-C24	1.422	1.424
C24-C26	1.363	1.383
C26-C29	1.412	1.412
C29-C28	1.368	1.386
C28-C25	1.418	1.422
C25-C23	1.424	1.439
C25-O33	1.281	1.313
O33-Zn44	1.904	1.937
Zn44-O11	2.124	2.119
Zn44-N14	2.047	2.020

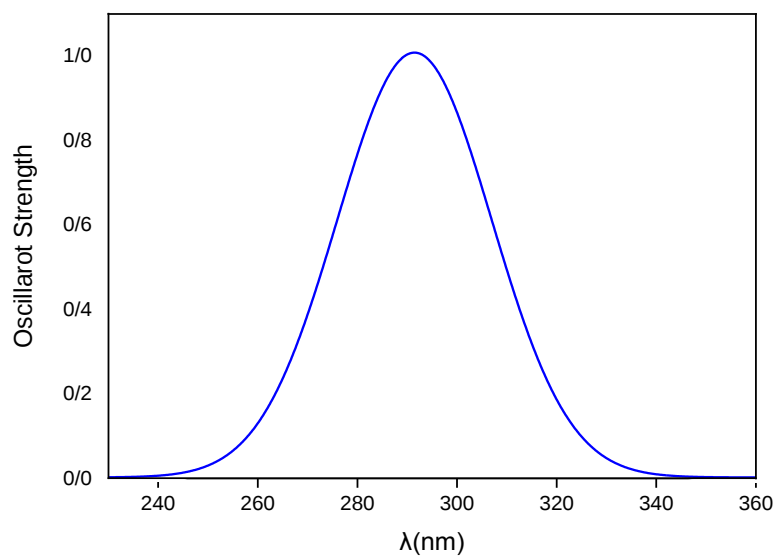
Zn44-N21	2.074	2.003
C24-H27	1.084	1.094
C26-H30	1.081	1.091
C29-H32	1.083	1.093
C28-H31	1.081	1.092
Angel (°)		
C1-C2-C3	120	120
C2-C3-C4	121	121
C3-C4-C5	117	117
C4-C5-C6	122	122
C5-C6-C1	119	119
C6-C1-C2	120	120
C1-C2-H8	120	121
H8-C2-C3	120	119
C2-C3-O11	119	119
C3-O11-H12	112	110
C3-O11-Zn44	130	129
H12-O11- Zn44	118	120
O11-C3-C4	120	120
C4-C5-H9	119	118
H9-C5-C6	119	120
C5-C6-H10	120	120
H10-C6-C1	121	121
C6-C1-H7	120	120
H7-C1-C2	119	119
C3-C4-C13	126	127
C5-C4-C13	116	116
C4-C13-H43	113	114
C4-C13-N14	129	129

H43-C13-N14	118	118
C13-N14-Zn44	127	127
C13-N14-C15	119	118
C15-N14-Zn44	114	116
N14-C15-C16	112	113
N14-C15-H34	110	110
N14-C15-H35	108	108
H34-C15-H35	108	108
H34-C15-C16	110	111
H35-C15-C16	108	107
C15-C16-H40	112	112
C15-C16-H41	109	109
H40-C16-S17	110	109
H41-C16-S17	104	104
C16-S17-S18	104	105
S17-S18-C19	105	105
S18-C19-H38	108	108
S18-C19-H39	109	108
H38-C19-H39	109	109
H38-C19-C20	110	110

H39-C19-C20	111	112
C19-C20-H36	110	110
C19-C20-H37	108	108
C19-C20-N21	112	113
H36-C20-N21	109	109
H37-C20-N21	111	110
C20-N21-C22	118	117
C20-N21-Zn44	123	124
Zn44-N21-C22	119	119
N21-C22-H42	117	117
H42-C22-C23	113	114
N21-C22-C23	130	129
C22-C23-C24	117	116
C22-C23-C25	124	125
C23-C24-H27	119	118
C23-C24-C26	122	122
C24-C26-C29	118	119
C26-C29-C28	122	121
C29-C28-C25	121	122
C28-C25-C23	118	118
C25-C23-C24	119	119

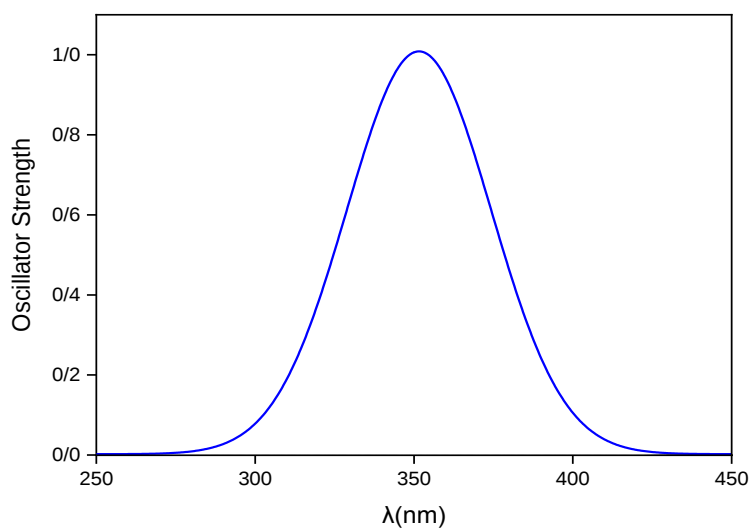
H27-C24-C26	10	120
C24-C26-H30	121	121
H30-C26-C29	121	121
C26-C29-H32	119	120
H32-C29-C28	119	119
C29-C28-H31	121	121
H31-C28-C25	117	117
C28-C25-O33	118	119
C25-O33-Zn44	129	125
O33-C25-C23	123	124
O33-Zn44-O11	106	108
O11-Zn44-N14	87	89
O33-Zn44-N21	95	97
N21-Zn44-N14	145	144

پیوست-۲ شکل‌ها



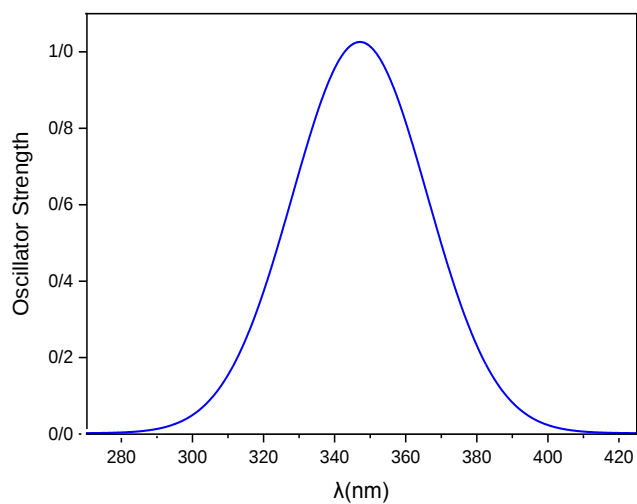
شکل پ(۱): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و

def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای لیگاند H2L

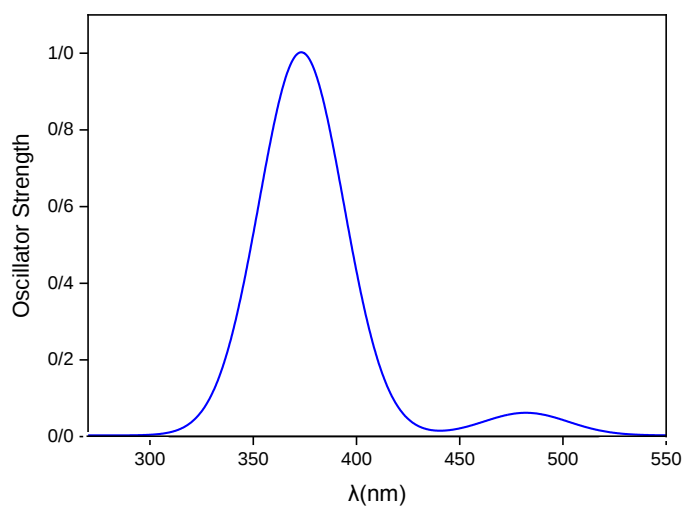


شکل پ(۲): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و

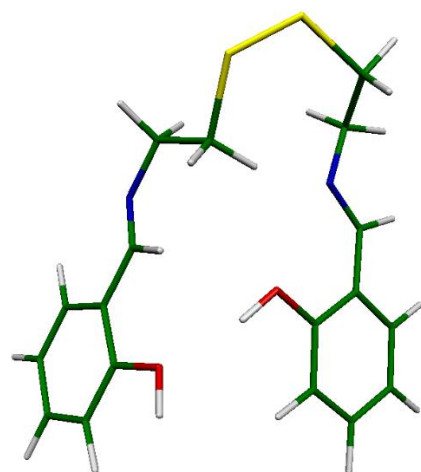
def2-TZVP برای اتم Zn در فاز گازی برای کمپلکس Zn(HL)+



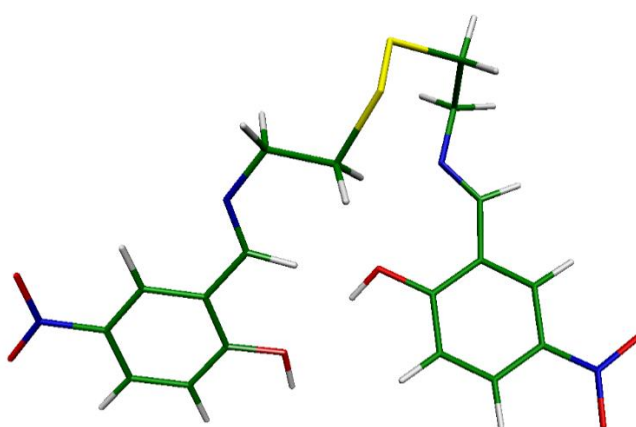
شکل پ(۳): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و N-H₂L برای کمپلکس Zn برای def2-TZVP در فاز گازی



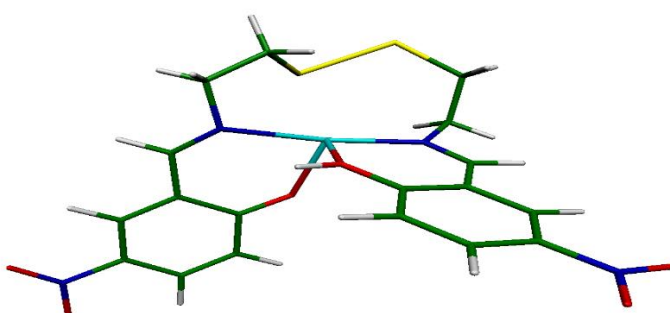
شکل پ(۴): طیف جذبی UV-Vis به روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه cc-pVDZ برای تمام اتم‌ها جز Zn و Zn(N-HL)⁺ برای کمپلکس Zn برای def2-TZVP در فاز گازی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل پ(۵): ساختار بهینه شده اولین تراز برانگیختگی یکتایی به روش TDDFT/B3LYP و مجموعه پایه‌های cc-

pVDZ و def2-TZVP برای ترکیبات الف(H₂L ، ب(N-H₂L ، ج(N-HL)+Zn در فاز گازی

- [1]. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis. Cengage learning.
- [2]. Skoog, D. A., West, D., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). Fundamentals of analytical chemistry., 694-696.
- [3]. Limpouchová, Z., & Procházka, K. (2016). Theoretical principles of fluorescence spectroscopy. In Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems , Cengage learning, 91-149.
- [4]. Thorn, K. (2016). A quick guide to light microscopy in cell biology. Molecular biology of the cell, 27(2), 219-222..
- [5]. Herman, B. (1998). Fluorescence microscopy. Current protocols in cell biology, (1), 2-4.
- [6]. Ronda, C. R. (Ed.). (2007). Luminescence: from theory to applications. John Wiley & Sons,12-16.
- [7.] Bernard, V. (2001). Molecular Fluorescence: Principles and Applications. WCH.,
- [8]. Lakowicz, J. R. (Ed.). (2013). Principles of fluorescence spectroscopy. Springer science & business media.
- [9]. Liu, X., Cole, J. M., & Low, K. S. (2013). Solvent effects on the UV–vis absorption and emission of optoelectronic coumarins: a comparison of three empirical solvatochromic models. The Journal of Physical Chemistry C, 117(28), 14731-14741.
- [10]. Valeur, B. (2003). Molecular fluorescence. Digital Encyclopedia of Applied Physics, 477-531.
- [11]. Jain, R. & Mishra, A. (2012), Microwave synthesis,spectral, thermal, and antimicrobial activities of some transition metal complexes involving 5-bromosalicylaldehyde moiety, J.curr.Chem.Lett.,1(4),163-174.
- [12]. Hine, J., & Yeh, C. Y. (1967). Equilibrium in formation and conformational isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amines. Journal of the American Chemical Society, 89(11), 2669-2676.
- [13]. Campbell, K. N., Sommers, A. H., & Campbell, B. K. (1944). The Preparation of Unsymmetrical Secondary Aliphatic Amines1. Journal of the American Chemical Society, 66(1), 82-84..
- [14]. Munir, C., Ahmad, N., & Yousaf, S. (2011). Synthesis, characterization and pharmacological properties of a cobalt (II) complex of antibiotic ampicillin. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 7(4), 301-308.

- [15]. Raman, N., Raja, J. D., & Sakthivel, A. (2007). Synthesis, spectral characterization of Schiff base transition metal complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies. *Journal of Chemical sciences*, 119(4), 303-310.
- [16]. Khosroo, M., Mohammad, N., & Tahere, J. (2014). New 3, 4-diaminobenzoic acid Schiff base compounds and their complexes: Synthesis, characterization and thermodynamics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 179-185.
- [17]. Coles, S., Hursthouse, M., Kelly, D., Toner, A., & Walker, N. (1998). Halide titanium (IV) Schiff base complexes; fluoride and bromide derivatives and evidence for a new seven-coordinate chloride intermediate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (20), 3489-3494.
- [18]. Pedram, T., & Vahid. E, M,. (2016). Theranostics; Application of Nanosystems for Simultaneous Targeted Therapy and Imaging in Diseases. *Jorjani Biomedicine Journal*, 4(1), 1-14.
- [19]. Torchilin, V. P. (2014). Multifunctional, stimuli-sensitive nanoparticulate systems for drug delivery. *Nature reviews Drug discovery*, 13(11), 813-827.
- [20]. Navyatha, B., & Nara, S. (2019). Gold nanostructures as cancer theranostic probe: promises and hurdles. *Nanomedicine*, 14(6), 766-796.
- [21]. Psarros, C., Lee, R., Margaritis, M., & Antoniadis, C. (2012). Nanomedicine for the prevention, treatment and imaging of atherosclerosis. *Maturitas*, 73(1), 52-60.
- [22]. Beraldo, H., & Gambino, D. (2004). The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarba-zones and their metal complexes. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 4(1), 31-39.
- [23]. Cao, Q., Yang, J., Zhang, H., Hao, L., Yang, G. G., Ji, L. N., & Mao, Z. W. (2019). Traceable in-cell synthesis and cytoplasm-to-nucleus translocation of a zinc Schiff base complex as a simple and economical anticancer strategy. *Chemical Communications*, 55(54), 7852-7855.
- [24]. Rider, S. A., Davies, S. J., Jha, A. N., Clough, R., & Sweetman, J. W. (2010). Bioavailability of co-supplemented organic and inorganic zinc and selenium sources in a white fishmeal-based rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) diet. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 94(1), 99-110.
- [25]. Tang, J., Zhang, M., Yin, H. Y., Jing, J., Xie, D., Xu, P., & Zhang, J. L. (2016). A photoactivatable Znsalen complex for super-resolution imaging of mitochondria in living cells. *Chemical Communications*, 52(77), 11583-11586.
- [26]. Tang, J., Cai, Y. B., Jing, J., & Zhang, J. L. (2015). Unravelling the correlation between metal induced aggregation and cellular uptake/subcellular localization of Znsalen: an overlooked rule for design of luminescent metal probes. *Chemical science*, 6(4), 2389-2397.

- [27]. Divya, K. P., Sreejith, S., Ashokkumar, P., Yuzhan, K., Peng, Q., Maji, S. K., ... & Ajayaghosh, A. (2014). A ratiometric fluorescent molecular probe with enhanced two-photon response upon Zn $^{2+}$ binding for in vitro and in vivo bioimaging. *Chemical Science*, 5(9), 3469-3474.
- [28]. Goldberg, J. M., Wang, F., Sessler, C. D., Vogler, N. W., Zhang, D. Y., Loucks, W. H., ... & Lippard, S. J. (2018). Photoactivatable sensors for detecting mobile zinc. *Journal of the American Chemical Society*, 140(6), 2020-2023.
- [29]. Buccella, D., Horowitz, J. A., & Lippard, S. J. (2011). Understanding zinc quantification with existing and advanced ditopic fluorescent Zinpyr sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 4101-4114.
- [30]. M. Shyamal, P. Mazumdar, S. Maity, S. Samanta, G. P. Sahoo and A. Misra, *ACS Sens.*, 2016, 1, 739.
- [31]. Xie, D., Jing, J., Cai, Y. B., Tang, J., Chen, J. J., & Zhang, J. L. (2014). Construction of an orthogonal ZnSalen/Salophen library as a colour palette for one-and two-photon live cell imaging. *Chemical Science*, 5(6), 2318-2327.
- [32]. Cao, Q., Yang, J., Zhang, H., Hao, L., Yang, G. G., Ji, L. N., & Mao, Z. W. (2019). Traceable in-cell synthesis and cytoplasm-to-nucleus translocation of a zinc Schiff base complex as a simple and economical anticancer strategy. *Chemical Communications*, 55(54), 7852-7855.
- [33]. غریبی م. و مطلبی پور م., (۱۳۹۱) "مبانی و کاربردهای شیمی محاسباتی" چاپ اول، انتشارات اندیشه سرا، تهران، صفحه ۱-۵۰.
- [34]. Aksimentiev, A. (2010). Deciphering ionic current signatures of DNA transport through a nanopore. *Nanoscale*, 2(4), 468-483.
- [35]. بقاءمفرد الف، (۱۳۹۷) "مطالعه ترمودینامیکی پایداری کمپلکس‌های یون روی با کرون اتر متصل به مشتقات N-سالیسیلیدین آنیلین" پایان نامه ارشد.
- [36]. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [37]. Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1), 289-320.
- [38]. Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [39]. Geerlings, P. (1793). Proft FDe, Langenaeker W. *Chem Rev*, 103, 2003.
- [40]. ایرا ن.لواين (۱۳۸۹) "شیمی کوانتومی" جلد دوم، اسلامپور ف. جلیلی س. چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران.
- [41]. Stöhr, M., Van Voorhis, T., & Tkatchenko, A. (2019). Theory and practice of modeling van der Waals interactions in electronic-structure calculations. *Chemical Society Reviews*, 48(15), 4118-4154.

- [42]. E. R. Davidson, D. Feller. (1986). Chem. Rev., 681 86-90.
- [43]. D. R. Hartree. (1928), Proc.Cambr Phil soc., 24 ,115-119.
- [44]. Davidson, E. R., & Feller, D. (1986). Basis set selection for molecular calculations. Chemical Reviews, 86(4), 681-696.
- [45]. <http://chemistry.ncssm.edu/book/chap9> Density Functional Theory (DFT) Methods.pdf.
- [46]. عزیزکریمی ش، (۱۳۹۱) "اثر ریز آب پوشی بر انتقالات الکترونی فنول پروتون دار شده" پایان نامه ارشد.
- [47]. Gökcan, H., Kratz, E., Darden, T. A., Piquemal, J. P., & Cisneros, G. A. (2018). QM/MM simulations with the Gaussian electrostatic model: A density-based polarizable potential. The journal of physical chemistry letters, 9(11), 3062-3067.
- [48]. Peintinger, M. F., Oliveira, D. V., & Bredow, T. (2013). Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. Journal of Computational Chemistry, 34(6), 451-459.
- [49]. Zheng, J., Xu, X., & Truhlar, D. G. (2011). Minimally augmented Karlsruhe basis sets. Theoretical Chemistry Accounts, 128(3), 295-305.
- [50]. F. Plasser, M. Barbatti, A. lia, A. Aquino. (2012), Theor Chem. Acc., 131,1073-1075.
- [51]. S. M. Lee, Y. H. Lee. (2000)., Appl. Phys. Lett., 76 ,2877-2880.
- [52]. M. Greibel, J. Hamekerls. (2007)., comput. Mater. Sci., 39 ,502-507.
- [53]. Ahlrichs, R.; Bar, M.; Baron, H.; Bauernschmitt, R.; Bocker, S.; Ehrig, M.;Eichkorn, K.; Elliott, S.; Furche, F.; Haase, F. Program Package for ab initio, Electronic Structure Calculations, University Karlsruhe (TH) 2002.
- [54]. MacKay, D. J. (1998). Introduction to Gaussian processes. NATO ASI series F computer and systems sciences, 168, 133-166.
- [55]. وصالی شریانی الف. (۱۳۸۶) "آموزش برنامه گوسین وهایپرکم با روش ساده" چاپ اول، انتشارات اندیشه سرا، تهران.
- [56]. <https://> The Basis Sets Exchange (BSE) for Quantum Chemistry.
- [57]. Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. Physical Chemistry Chemical Physics, 7(18), 3297-3305.
- [58]. Weigend, F. (2006). Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. Physical chemistry, 8(9), 1057-1065.
- [59]. https://www.turbomole.org/wp-content/uploads/2019/10/Turbomole_Manual_.pdf
- [60]. Job, Paul (1928). "Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution". Annales de Chimie. 10(9), 113–203.

Abstract

In this study, the quantum calculations of the dimer of 4-Nitro-2 - (((2-mercaptoethyl) imino) methyl) –phenol (N-H₂L) and its complexation with Zn, Zn(N-HL)⁺, performed for the structural optimization, the first singlet excitation, the vertical transition energy and fluorescence in the ground and first excited state for both gas and the aqueous phase. The results of this calculations compared with those of H₂L and Zn(HL)⁺. Calculations were performed using Turbomol program at the B3LYP level of theory and the cc-pVDZ and def2-TZVP basis sets. The studied structures were drawn using the energy of the singlet excitation UV spectra. NO₂ substitutions decreased the bond length and increased the frequency of the total ring bonds.

Geometric parameters such as bond lengths and bond angles in the studied structures were compared. The results showed NO₂ substitution in the phenolic ring leads to a decrease in the bond length and thus increases the frequency of the chelating ring bonds. This is the same as the results of vibration modes.

Fluorescence emission calculations showed that the emission of the studied compounds appears in the visible area. But the emission fluorescence of Zn(N-HL) complex appears above the visible wavelength. This can indicate that the use of complex in the diagnosis process is effective in treatment.

Keywords: DFT, Fluorescence, Electronic transfers, Theranostics, Turbomole, Excitation energy, Schiff base.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

The Molecular structure and Fluorescence spectrum of the dimer of
4-Nitro-2 - (((2-mercaptoethyl) imino) methyl) –phenol: theoretical study

By: Mahdis Vesali

Supervisor:

Dr. Zainab Moosavi-Tekyeh

Advisor:

Dr. Reza Omidian

February 2021