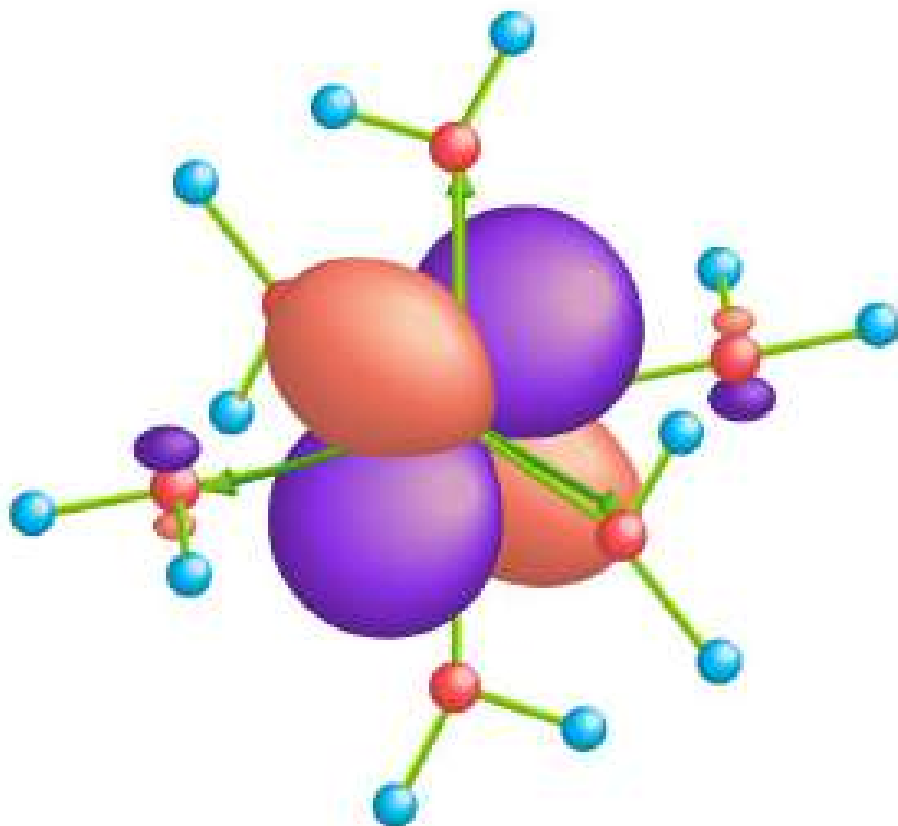


روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

مقدمة عملية مختصرة

محمد صبري أحمد عبد المطلب



روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

مقدمة عملية مختصرة

تأليف

محمد صبري أحمد عبد المطلب



روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

محمد صبري أحمد عبد المطلب

الناشر مؤسسة هنداوي

المشهرة برقم ١٠٥٨٥٩٧٠ بتاريخ ٢٦ / ١ / ٢٠١٧

يورك هاوس، شبيت ستريت، وندسور، SL4 1DD، المملكة المتحدة

تليفون: ١٧٥٣ ٨٣٢٥٢٢ (٠) ٤٤ +

البريد الإلكتروني: hindawi@hindawi.org

الموقع الإلكتروني: <https://www.hindawi.org>

إن مؤسسة هنداوي غير مسئولة عن آراء المؤلف وأفكاره، وإنما يعبر الكتاب عن آراء مؤلفه.

تصميم الغلاف: ليلي يسري

الترقيم الدولي: ٩٧٨ ١ ٥٢٧٣ ١٩٣٢ ٥

صدر هذا الكتاب عام ٢٠٢٠.

صدرت هذه النسخة عن مؤسسة هنداوي عام ٢٠٢٠.

جميع حقوق النشر الخاصة بتصميم هذا الكتاب وتصميم الغلاف محفوظة لمؤسسة هنداوي.

جميع حقوق النشر الخاصة بنص العمل الأصلي محفوظة للسيد الدكتور محمد صبري أحمد

عبد المطلب.

المحتويات

٧	نبذة عن المؤلف
٩	شكر
١١	مقدمة
	١- ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية من منظور بعض
١٥	المفاهيم الأولية؟
٣٣	٢- استخدامات في التعليم
٦١	٣- الأطياف الجزيئية
١٠١	٤- المواد الفلزعضوية والمترابكات
١٢٣	٥- الديناميكا الجزيئية
١٣٧	الملاحق
	قائمة ببعض الكلمات والمصطلحات الواردة في الكتاب (وفق حروف
١٥٥	الهجاء العربية)
	قائمة ببعض الكلمات والمصطلحات الواردة في الكتاب (وفق حروف
١٦٣	الهجاء الإنجليزية)

نبذة عن المؤلف

الأستاذ الدكتور محمد صبري أحمد عبد المطلب: أستاذ الكيمياء المتفرغ بكلية العلوم جامعة عين شمس، الحائز على العديد من الجوائز في مجال الكيمياء.

تخرّج محمد صبري في كلية العلوم جامعة عين شمس عام ١٩٦٦م بتقدير ممتاز مع مرتبة الشرف الأولى، وحصل على الدكتوراه في الكيمياء الطيفية عام ١٩٧٣م من جامعة فريدرش شيلر بألمانيا. حصل على جائزة الدولة التقديرية في العلوم الأساسية عام ٢٠١٣م، ووسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى عام ٢٠١٤م (للمرة الثانية)، وجائزة الدولة التشجيعية في الكيمياء عام ١٩٨٤م، ووسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى عام ١٩٨٥؛ وذلك تقديراً لإسهاماته العلمية المتميزة في مجالات الكيمياء الضوئية وعلوم الأطياف والنانوتكنولوجيا والكيمياء الشمسية والبيئة، ولبنائه مدرسة علمية منتشرة في العديد من الجامعات والمؤسسات البحثية الوطنية، وتأسيسه مركز الطاقة الضوئية ومعامل النانوتكنولوجيا الضوئية والشمسية وكيمياء الحاسوب بجامعة عين شمس، ولدوره في تعميق أواصر العلاقات الدولية بتنظيم ورئاسة مؤتمرات عديدة منذ عام ١٩٩١م في مجال الكيمياء الضوئية والطاقة الشمسية والبيئة، ولمشاركته في العديد من المشروعات البحثية التطبيقية، بتمويل من السوق الأوروبية المشتركة وأكاديمية البحث العلمي المصرية وصندوق الشراكة المصرية الأمريكية.

شكر

إلى كل أساتذتي الراحلين الذين أعدُّونا بإخلاص لنحملَ مشعلَ العلم نبراسًا
للتابعين.

وإلى كل تلامذتي النابهين المخلصين، وزملائي وأصدقائي الأوفياء الودودين.
وإلى أسرتي الكبيرة التي تكفلتني بالحب والحنان، وحفّزتني لتقبُّل العلم
والمعرفة وعشقهما.

وإلى أسرتي الصغيرة التي يَسَّرت لي السُّبُل:

زوجتي أ.د. انتصارات الشبكي؛

وأبنائي: د. نجوى، ود. محمد، ود. يسرا عبد المطلب، ود. أحمد هنداوي؛

وحفيداتي: ياسمين، ومي، وليلى، ونور.

مقدمة

نُعاصر اليومَ طفراتٍ — بشكل يفوق الخيال — في قدرات الحواسيب (سواءً المكتبية الصغيرة، أو محطات العمل، أو الحواسيب الفائقة) المتاحة في الأسواق، والتي أصبحت أقوى أسياً في جميع النواحي، وذلك من حيث عدد المعالجات (النوى) وسرعتها في إجراء العمليات الحسابية، سواء بالتوازي أو بالتتابع، وسعة ذاكراتها وسعة تخزين النتائج. نتج عن ذلك قيام الأفراد — باحثين كانوا أو طلاباً في الجامعات أو حتى في المدارس الثانوية — باقتناء معدات البحث والتعلم الخاصة بهم في معاملهم أو حتى في منازلهم.

في عام ١٩٧٤ قمتُ مع عدد من طلابي في الدراسات العليا بتنفيذ برنامجٍ صغيرٍ لحسابات التركيب الإلكتروني لجزيئات عضوية بسيطة مثل الأنيلين والبريدين وغيرهما، وكان الحاسوب متاح آنذاك في مركز الحساب العلمي، الذي أنشأه المرحوم أ.د. فتحي البديوي، أستاذ الفيزياء بكلية العلوم في جامعة عين شمس، يُنجز المهمة في حوالي ١٦ دقيقة كاملة، ونحصل على النتائج العددية مطبوعةً لنقوم بتحليلها واستخلاص خصائص بسيطة لهذه الجزيئات، وكانت عمليات معقدةً جداً إذا ما قُورنت بالمتاح حالياً. فاليوم وباستخدام المتوفر — سواء من الحواسيب الصماء أو البرامج — نحصل على النتائج قبل أن يرتد إلينا طرف، بل أصبح في الإمكان أيضاً بسهولة ويسرٍ إجراء حسابات معقدة لمرَكَّبات كيميائية وبيولوجية كبيرة جداً باستخدام حُرَم برمجيات هائلة متاحة مجاناً للأكاديميين، أو ما يمكن شراء رخصة تشغيله. وليس المراد فقط هو حسابات التركيب الإلكتروني لهذه المركَّبات أو المتراكبات أو العديد من المواد، بل أيضاً خواصها الكيميائية والفيزيائية والديناميكية الحرارية وجميع أنواع أطيافها، وتفاعلاتها أيضاً سواءً في الحالة الأرضية أو كيمياء الحالة المثارة (الكيمياء الضوئية)، وكل هذه المهام تُنجز في وقتٍ قصير وبتكلفة أقل.

ما أهداف المهام الواجب تنفيذها؟ ولماذا تُنفَّذ؟

تُنفَّذ المهام الحسابية لثلاثة أسباب واضحة (V.I.P.) وهي «ت^٢»؛ أي: تحقّق، وتفسّر، وتنبأ. وهي باختصار: **التحقّق** (Validate) من صحة القياسات العملية، **تفسير** (Interpret) النتائج العملية، **التنبؤ** (Predict) بمركبات وبمتراكبات جديدة ذات خواصّ معينة ومطلوبة .

وسيُشرح ذلك بعدد من الأمثلة الفعلية في الفصول التالية.

ونظرًا لاهتمامنا الشديد بالتعليم، خاصةً التعليم الذاتي، فسندّم أمثلة عديدة مرئية لنتائج حسابية بحُزَم البرامج المتاحة (انظر ملحق (١)) لشرح وتفسير مبادئ أساسية في بعض أفرع الكيمياء. وسيجد القارئ عددًا من أمثلة صُمّمت خصيصًا لتمارين الطلاب، ومشروعات حسابية للمختبر باستخدام حُزَم بعض البرامج المتاحة؛ ذلك لتعميق المفاهيم الصحيحة لأساسيات الكيمياء، ليس فقط على المستوى الثانوي أو التعليم الجامعي، بل أيضًا على مستوى مُتقدّم يخدم الأبحاث لطلاب الدراسات العليا على مستوى الماجستير والدكتوراه، وعلى مستوى الباحثين المؤهلين بالدرجات العلمية للترقي في وظائفهم البحثية وفي مواقعهم في بعض الصناعات، كالكيمياء الدوائية، والبيئية، ومواد الطاقة، والخلايا الشمسية، والأصبغ وغيرها.

وسأقدّم شرحًا مختصرًا، وإن كان وافيًا، لأمثلة توضح خطوات العمل، وللطرق المستخدمة في حسابات الخواص المختلفة وحُزَم بعض برامج كيمياء الكم المتاحة، وبرامج عرض النتائج الرسومية ومصادرها، بالإضافة إلى نوعية الحواسيب.

سأتجنّب تمامًا الخوض في كل ما يُنفر القارئ المبتدئ من هذا المجال الخصب، وخاصةً النظريات الرياضية لميكانيكا الكم وطرق حلّها (الخوارزميات)، بل سألجّ إلى الطرق الحسابية الأكثر شيوعًا والأسرع والأكثر دقة للحصول على نتائج نظرية تتوافق مع النتائج العملية. وفي يقيني أن هذا النهج سيجذب مزيدًا من الدارسين، ويفتح المجال للاستزادة الذاتية للتعلم والتوسع في المعرفة، وكلما اقتضت الحاجة.

وتُعد الكيمياء الحاسوبية رخيصة الكلفة إلى حدٍّ ما، إذا قُورنت بإجراء التجارب العملية، وهي سريعة مُقارَنَةً بالتجربة، وهي كذلك آمنة بيئيًا. لكنها لا تحلّ محلّ التجربة، التي ما زالت تُمثّل حقيقةً لطبيعة ما ندرسه معملًا. علاوةً على ذلك، فإنه لصنع شيء ما — مثل أدوية جديدة، أو مواد جديدة للطاقة مثلًا — يجب إجراء التجارب في المعمل. لكن

أصبح اللجوء إلى الحسابات أمرًا بديهيًا وموثوقًا به لجدوى اقتراح المادة المراد تحضيرها، وذلك قبل الشروع في إجراء التجارب معملياً.

وصدق الرأي القائل إننا في الكيمياء الحاسوبية نحاكي سلوكَ الجزيئات الحقيقية بمساعدة النماذج التي تعكس بدقة كبيرة سلوكَ الذرات والجزيئات في الواقع. ويمكن اعتبار هذه المقدمة دليلاً عملياً أولياً ومحفزاً لِرشدٍ ويعطي دَفْعَةً لكل مهتمٍّ بمعرفةِ هذا المجال الهام، وقد يكون مُلهِمًا لمحبي العلم والتعلُّم كي يَستزيدوا ويتعمَّقوا في خوضِ هذه الرقعة الممتدة، ودراسةِ أبعادها وحدودها المترامية، والإلمام بِدُروبها دونَ دليلٍ سوى كُتَيِّبَاتٍ شرحِ حَزَمِ البرامج المختلفة.

لا كمالَ في العلم، ولَيَنهَلُ كُلُّ دارِسٍ قَدَرَ اهتمامه واحتياجاته، ويتعمَّق بما يُطبق لتحقيقِ ما يصبو إليه، لُمُواكبةِ ما يجري على الساحة العالمية. وَمَن سار على هذا الدرب قد يُضيف ويبتكر، لتكون لنا الريادةُ والسَّبْقُ؛ لهذا تطلَّبَ الأمرُ تقديمَ هذا المجال باللغة العربية الأم، لسلامة الفهم وتجنُّبًا للعوائق اللغوية، ولتخطي حاجز الاستيعاب باللغة الأجنبية. وأنا على يقينٍ أن هذا العمل سيُساهم في تحقيق المأمول من انتشار هذا الفرع من العلوم المعاصرة، وتثبيت مفاهيم التعلم والفهم للابتكار في مجالات تعليمية وأبحاث علمية وتطبيقية ذات مردود اقتصادي ووقَّع إيجابي على المجتمع. وعلى الله قصد السبيل.

المؤلف

أ.د. محمد صبري أحمد عبد المطلب

الفصل الأول

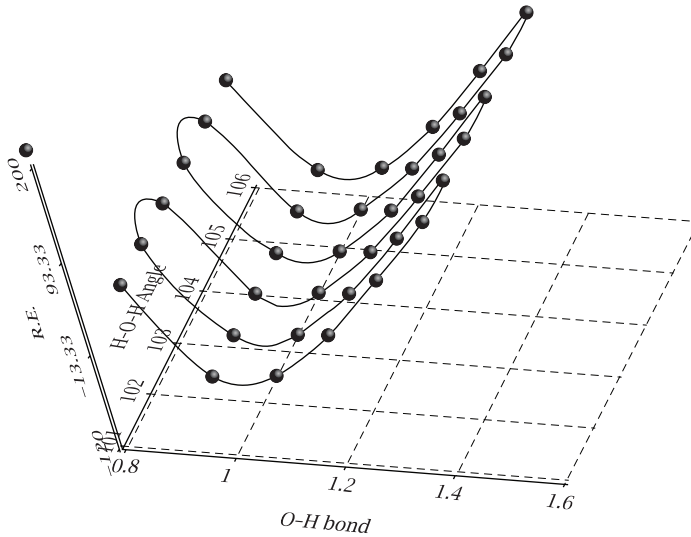
ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية من منظور بعض المفاهيم الأولية؟

سنتعرّف في هذا الفصل بصورة سريعة ومبدئية على بعض الخطوط العريضة لما نستطيع عمله بالكيمياء الحاسوبية، وسنوضّح المفاهيم بحلّ بعض الأمثلة التي قد تُثير شغفَ القارئ وتساؤلاته، متضمنةً عدداً من المفاهيم الأولية وبعض المصطلحات المتداولة، منها:

- (١) ما الهندسة الجزيئية؟ وما الشكل الأمثل؟
- (٢) كيفية الحصول على الشكل الهندسي الأمثل وملفات إدخال البيانات المستخدمة لذلك لبعض حُرُم البرامج، وعلى الأخص برنامج أوركا (أحدث إصدار).
- (٣) ما منحنيات طاقة الوضع في بُعْدَيْن وثلاثة أبعاد؟
- (٤) كيفية الحصول على منحنيات طاقة الوضع في الحالة الأرضية والمثارة، ومعرفة الجهد اللازم لتكسير جزيء في كلّ من الحالات الأرضية والمثارة.
- (٥) كيفية تتبّع المسار الكيميائي للتفاعل مع إعطاء أمثلة واقعية.
- (٦) النشاط الكيميائي وخريطة التوزيع الإلكتروني وأكوادها الملونة ومعاملات النشاط.
- (٧) التعرف على أشكال أوربيتالات المواجهة، واستخدام طاقاتها لحسابات معاملات النشاطية.
- (٨) كيف تُحقّق وتفسّر نتائج الحسابات المختلفة حقيقةً معملية (كمثال خمول جزيء الأسيتاميد تجاه تفاعله مع الماء)؟

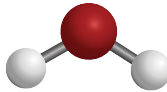
الكيمياء الحاسوبية (وتُسمّى أيضاً النمذجة الجزيئية؛ فالمصطلحان يعنيان الشيء نفسه) عبارة عن مجموعة من التقنيات وحُرُم البرامج لإيجاد حلول للمشكلات الكيميائية باستخدام جهاز كمبيوتر. والقضايا التي يتم بحثها في إطار هذا العلم بشكل عام هي:

(١) الهندسة الجزيئية



شكل ١-١: يُوضَّح — باستخدام منحنيات طاقة الوضع النسبية في ثلاثة أبعاد — الشكل الهندسي الأقل طاقةً (الأكثر استقرارًا) لجزيء الماء (شكل ٢-١) عند الأبعاد ذات الإحداثيات: طول الرابطة بين ذرتي الأكسجين والهيدروجين = ٠,٩٦ أنجستروم، والزوايا بين ذرتي الهيدروجين والأكسجين = ١٠٤,٣٣ درجات. فنقطة الإحداثيات هذه تُمثِّل وجود الجزيء في الشكل المثالي في حالة الاتزان.

أشكال الجزيئات في الفراغ تمثلها أطوال الروابط Bonds، والزوايا Angles، والزوايا بين سطحين Dihedral Angles. وشكل ١-١ يوضَّح إحدى طرق معرفة الشكل الهندسي الأمثل، وهو الأكثر استقرارًا لجزيء الماء (شكل ٢-١). هذا الشكل يُوضَّح مفهومًا هامًا جدًا في الكيمياء الحاسوبية، وهو منحنيات طاقة الوضع.



شكل ٢-١: جزيء ماء.

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...

إن كيفية الحصول على الشكل والطريقة المستخدمة لذلك هما غاية في الأهمية في موضوعات كيميائية مختلفة، ولناقشات علمية قادمة ستُجرى في حينها. بعد أن استخدمنا إحدى واجهات البرامج لبناء شكل جزيء الماء، اخترنا رابطة الهيدروجين مع الأكسجين وحددنا مدى لتغيير طول الرابطة بعدد محدد من الخطوات. يقوم البرنامج بحساب بروفيل الطاقة عند كل مسافة مقيدة ليعطي أقل طاقة ممكنة عند هذه المسافة (أطوال الرابطة المتحكم فيها). وكذلك اختيرت الزاوية ومدى التغير المطلوب في قيمتها، وقام البرنامج بحساب الطاقة عند كل زاوية (عملية مسح مقيدة Scan). هاتان العمليتان تم حسابهما معاً عند كل إحداثي ذي مُتغيرين متزامنين (مسافة وزاوية)، ثم قمنا برسم قيم الطاقة النسبية عند كل إحداثي ثنائي تمثله كل كرة مصممة ظاهرة على السطح المرسوم. ومن الممكن استخدام حزمة برامج أوركا ٤,٢ (ORCA 4.2)، وهي متاحة مجاناً للأكاديميين: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlxt/>.

ونستخدم ملف الإدخال الآتي:

ملف إدخال البيانات المطلوبة لإجراء حسابات لجزيء الماء للحصول على السطح الموضَّح في شكل ١-١.

```
! LC-BLYP 6-31G(d) OPT # Functional LC-BLYP and Basis Set 6-31G(d)
# Optimization using the keyword OPT
% geom scan # the method
B 0 1 = 0.80,1.2,6 # OH Bond
A 1 0 2 = 102.0,105.0,6 # HOH Angle
End
End
% Pal Nprocs 10 end # parallel processing using 10 cores
* INT 0 1 # internal coordinates, charge=0, singlet=1
O 0 0 0 0.0000 0.0000 0.0000
H 1 0 0 0.9600 0.0000 0.0000
H 1 2 0 0.9600 104.000 0.0000
* # one has to terminate with *
```

تُستخدم علامة # للتوضيح فقط للمستخدم ويهملها البرنامج The sign # is used as a remark ONLY

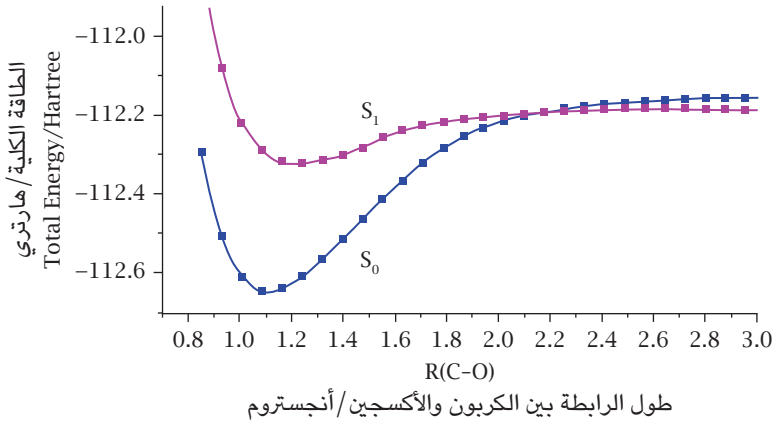
نلاحظ أن الإحداثيات الداخلية بها جزء «مُظَلَّل بالأصفر»، وهو يدلُّ على ربط الذرات بعضها ببعض، والزوايا الموجودة بين الروابط. ويستطيع القارئ أن يَنسخ هذا ويُسمِّي الملف water.inp مثلاً؛ حيث يُقرأ بواسطة أوركا، بالتعامل مع نافذة الأوامر Commands or Terminals على الحاسوب لاستدعاء البرنامج «أوركا» كالتالي: C:\orca4\orca water.inp > water.out. هذا على فرض أن الملف والبرنامج موجودان على القسم C:\ في القرص الصلب للحاسوب. وبعد انتهاء الحسابات سوف تُخزَّن النتائج في الملف المختار water.out؛ لذا وجب على الدارس أن يلجأ إلى كتاب تعليمات أوركا، وهو متاح مجاناً على موقع أوركا على الإنترنت: https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlexit/?view=detail&df_.id=68

(وقد يحتاج المستخدم إلى إنشاء حساب له في الموقع مجاناً كي يستطيع الولوج إليه.) هذه النوعية من الحسابات استخدمنا فيها نظرية دالية الكثافة (تُسمَّى الحسابات النظرية لدالية الكثافة Density Functional Theory) وهي تعتمد على حل معادلة شرودنجر باستخدام تقريبٍ بطريقةٍ مبتكرة، حصل بسببها عالِمان أمريكيان على جائزة نوبل في الكيمياء في ثمانينيات القرن الماضي. وتُبنى هذه الطريقة على حسابات مباشرة للكثافة الإلكترونية (متخطية الدوال الموجية)، ومنها نحصل على طاقة الجزيء. والمقصود بـ «دالية» هو دالة الكثافة الإلكترونية المعرفة أو المتعلقة بدالة الأبعاد الفراغية والزمن. وحسابات الكثافة الدالية DFT عادةً ما يكون إجراؤها يسيراً نسبياً. ويُمكن الرجوع إلى الموقع الإلكتروني التالي (انظر ملحق (٤) للمزيد من المراجع) لمعرفة المزيد من الوصف لهذه الطريقة: http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/coomer/dft_intro.html

وخلاصة القول أن هذه الطريقة تُعدُّ حلاً تقريبياً لمعادلة شرودنجر تتخطى به حلول الدوال الموجية للوصول إلى الطاقة مباشرةً. وفي هذا المقام يجدر الإشارة إلى أن مُنحنيات طاقة الوضع ذات قيمة في الحصول على معلوماتٍ عن الجزيء المراد دراسته؛ معلوماتٍ عن سلوك تفتُّته، ليس فقط في الحالة الأرضية العادية، لكن أيضاً في الحالات المثارة (بامتصاص الضوء مثلاً).

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...

والمثال التالي يوضح تغيّر المسافة بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين في جزيء أول أكسيد الكربون، وذلك في كلتا الحالتين الأرضية والمثارة (تُعرّف باسم حالات «سُنجلت»، وتعني: إلكترونات لها حركة مغزلية — أي دوران حول محورها — في اتجاهين متضادين).



شكل ٣-١: تغيّر طاقة جزيء CO مع تغيّر طول الرابطة. المسافة الرأسية بين عمق المنحنى عند حوالي ١,١ أنجستروم وبين الخط الأفقي عند البُعد حوالي ٢,٣ أنجستروم تعطي طاقة التفكّث للجزيء.

وشكل ٣-١ يُبيّن استقرارًا في طاقة جزيء أول أكسيد الكربون عند طول الرابطة ١,١ أنجستروم «في الحالة الأرضية»، وبمقارنة عمق المنحنى الطاقة في حالة S_0 يتّضح أن الجزيء احتاج إلى طاقة أكبر لتكسيه (لإبعاد الكربون عن الأكسجين، ومقدارها حوالي ١١٠٠ كيلوجول لكل مول) من تلك التي يحتاجها الجزيء وهو في الحالة المثارة S_1 (أي يسهّل تكسير الجزيء في الحالة المثارة، ويحتاج إلى حوالي ٣٩٤ كيلوجولًا للمول).

ويجدر الإشارة في هذا المقام إلى أن طاقة تفكّث أو تكسير الجزيئات تقلّ رأسياً في هاليدات الهيدروجين (أحماض: هيدرو فلوريك، هيدرو كلوريك، هيدرو بروميك إلى هيدرو أيوديك)؛ وذلك لضَعْف الرابطة بين الهيدروجين وبين أيون الهاليد. ويستطيع الدارس أن يُجري حسابات مُماثلة لما أجريناه على أول أكسيد الكربون ليحسب بنفسه

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

طاقة تكسير أو طاقة تفتيت المركب، وكذلك طول الرابطة. ولتسهيل المهمة سنطرح النتائج العملية المقاسة في جدول ١-١، ويقوم الدارس بتحقيقها حسابياً.

جدول ١-١: طاقة تفتت بعض الجزيئات الثنائية وطول الرابطة.

الجزيء	طاقة التفتت بالكيلوجول لكل مول	طول الرابطة بالأنجستروم
CO	١٠٠٠	١,١٠
HF	٥٧٠	٠,٩٢
HCl	٤٣٠	١,٢٧
HBr	٣٧٠	١,٤١
HI	٣٠٠	١,٦٣

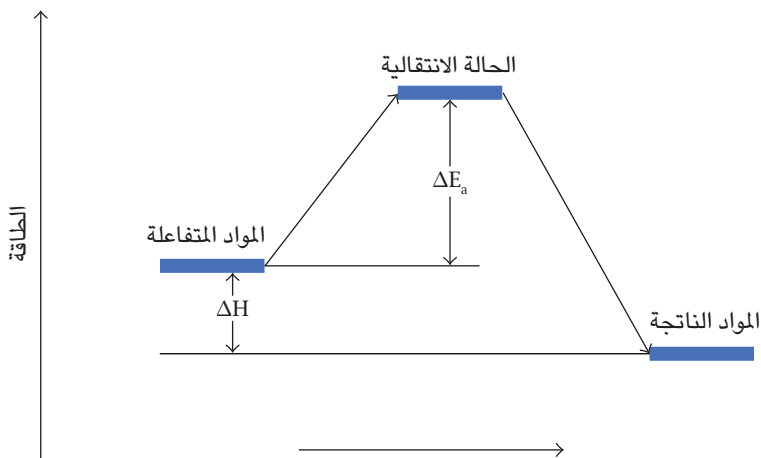
وملف الإدخال (ملف المهمة) المستخدم لبرنامج أوركا كما يلي:

```
! SP def2-SVP def2/J TightSCF #
% method scanguess pmodel end
% cis Nroots 2 # الحالات الأرضية والمثارة وعددها 2
end
% paras rCO= 0.85,3.0,20; # سيتم تغيير طول الرابطة على 20 خطوة
من قيمة 0.85 إلى 3.0 أنجسترومات
end
% Pal Nprocs 8 end # استخدام حسابات متوازية بعدد 8 بروسيسورات
* xyz 0 1
O 0.0 0.0 0.0
C 0.0 0.0 {rCO}
*
```

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...

(٢) مسار التفاعل الكيميائي

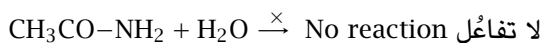
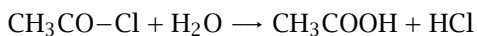
مسار التفاعل ونظرياته هما من الموضوعات التي تظهر عادةً عبر المخططات، مثل شكل ٤-١.



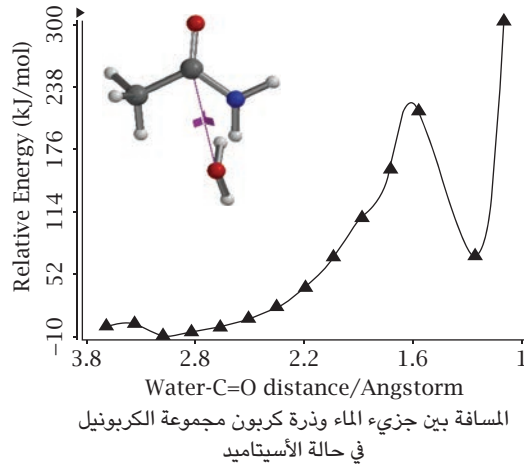
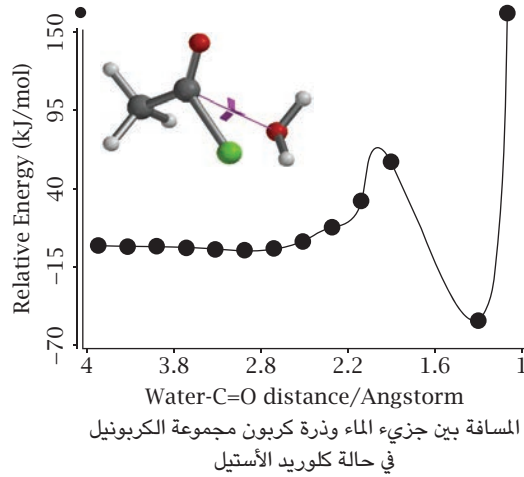
شكل ٤-١: مسار التفاعل، ويوضحه تغير الطاقة مع إحداثي داخلي (محور السينات)؛ حيث تحتاج المواد المتفاعلة إلى طاقة التنشيط (دلتا إي) لتصل إلى الحالة الانتقالية، ومنها هبوطاً إلى المواد الناتجة. والفرق في الطاقة هو دلتا إتش، وهي طاقة التفاعل.

(٣) لماذا يحدث التفاعل الكيميائي؟

نودُّ الإجابة عن هذا التساؤل بمثال مشهور نعرضه ونشرحه في هذا المقام. هذا المثال يُعنى بمفهوم هام في الكيمياء، خاصةً في الكيمياء العضوية، وهو: لماذا يُحوّل كلوريد الأسيتيل إلى حمض الأسيتيك (الخليك) بالتفاعل مع الماء، بينما لا يحدث هذا التفاعل بين الماء والأسيتاميد حسب الآتي:



روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



شكل ١-٥: مُنحني الطاقة النسبية لتفاعل الماء مع كلٍّ من الأسيتاميد (الشكل الأسفل) وأستيل الكلوريد مرورًا بالحالة الانتقالية. يُلاحظ أن التفاعل مع الأسيتيل كلوريد نتج عنه استقرار في الطاقة بحوالي ٤٠ كيلوجول/المول، مُقارَنَةً بطاقة المواد المتفاعلة. بينما تسبَّب التفاعل مع الأسيتاميد في عدم استقرار الناتج بحوالي ٢٥+ كيلوجول/المول، وهو تفاعل غير جاذب من ناحية طاقة النواتج.

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...

لذا، سنحاول الآن الإجابة باستخدام نتائج حسابات تفاعل جزيء الماء مع كلٍّ منهما على حدة. والأسلوب المتَّبَع في الحسابات بصورة بسيطة هو إجراء مسحٍ على المسافة بين جزيء ماء وبين كلوريد الأستيل أو الأسيتاميد.

شكل ١-٥ يبين نتائج الحسابات؛ حيث يتَّضح استقرارُ الأستيل كلوريد باقتراب جزيء الماء منه (أعلى طاقة سالبة عند ١,٤ أنجستروم، مُقارَنةً بالطاقة قبل التفاعل)؛ فتحلُّ مجموعة هيدروكسيل من الماء محلَّ الكلوريد. الوضع مختلفٌ مع الأسيتاميد، الذي تقل طاقته (طاقة نسبية موجبة عند حوالي ١,٥ أنجستروم، مُقارَنةً بالطاقة قبل التفاعل)؛ لذا فباقتراب جزيء الماء لا يتم التفاعل.

سنذكرُ في الصفحات التالية المزيد من الأدلة على خمول الأسيتاميد وعدم قدرة مجموعة الأمين (NH_2) على ترك مكانها لمجموعة الهيدروكسيل.

(٤) النشاط الكيميائي

يَكُنُّ النشاط الكيميائي في السؤال: كيف سيتصرَّف الجزيء الكيميائي عندما يلتقي مع جزيء آخر؟

لذا فالنشاط الكيميائي بصورة عامة يُمكن النظر إليه على أنه قدرة المركبات الكيميائية على التفاعل فيما بينها لتكوين مركبات كيميائية جديدة. وسنستدلُّ على النشاط الكيميائي بطريقتين نظريتين من حسابات الكم:

أولاً: خريطة الكثافة الإلكترونية طبقاً لطاقة الجهد الإلكتروستاتيكي

سنستدلُّ هنا على نشاط الجزيء كيميائياً وأيُّ الأماكن على سطحه ستكون أكثر نشاطاً واستعداداً للتفاعل مع الجزيئات الأخرى؛ فعلى سبيل المثال، إن معرفة أين تتركز الإلكترونات (المواقع المحبّة لشحنة الأنوية؛ النيكليوفيلات)، وأين تريد أن تذهب هذه الإلكترونات (المواقع المحبة للشحنة الإلكترونية؛ الإلكتروفيلات) تمكننا من التنبؤ بالمكان الذي ستهاجم فيه أنواعٌ مختلفة من الكواشف جزيئاً ما.

سنأخذ المثال التالي في حالة جزيء الماء (شكل ١-٢ وشكل ١-٦) لتوضيح المفاهيم بصورة عاجلة.



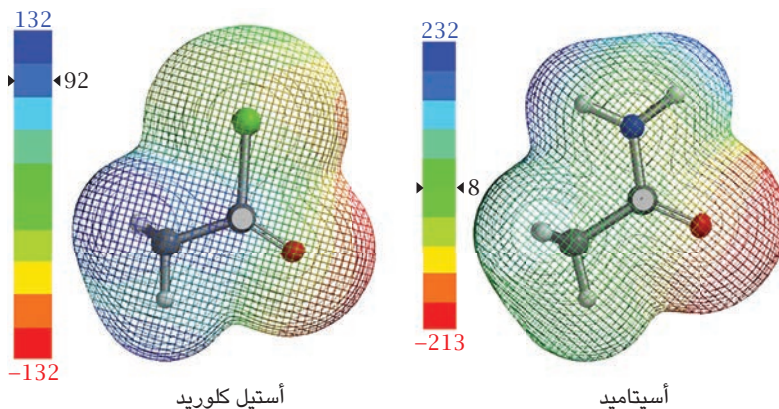
شكل ٦-١: خريطة كود الألوان للكثافة الإلكترونية الموزعة طبقاً لطاقة الجهد الإلكتروستاتيكي (Electrostatic Potential Energy map (ESP map). القيم العددية على دليل الألوان هي قيم الطاقة بالوحدة المذكورة أعلاه. واللون الأحمر يدل على كثافة إلكترونية عالية طاقتها القصوى هي -165 kJ . وتندرج الألوان، ومن ثمّ قيم هذه الطاقة، إلى أن تصل إلى أقلّ كثافة إلكترونية بطاقة موجبة أقصاها قيمة للون الأزرق هي 257 kJ .

وشكل ٦-١ سيوضح خريطة توزيع الكثافة الإلكترونية طبقاً للجهد الإلكتروستاتيكي مقاساً بالكيلوجول (كيلوجول kJ).

حيث يوضح شكل ٦-١ أن جزيء الماء قطبي؛ أحد القطبين سالب على ذرة الأكسجين، والآخر موجب بين ذرتي الهيدروجين. ذرات الهيدروجين فقدت مقادير من شحنات إلكترونية تمثلها المنطقة الزرقاء، اكتسبتها ذرة الأكسجين، وتمثل هذه الشحنات باللون الأحمر كما ذكر سابقاً. هذه الخريطة توضح أماكن غنية بالشحنات الإلكترونية بقيمة متدرجة، ابتداءً من اللون الأحمر وصولاً إلى مناطق فقيرة (زرقاء اللون) في تلك الشحنات الإلكترونية.

سنستدل في هذا المقام على النشاط الكيميائي لكلوريد الأسيتيل وخمول الأسيتاميد، بحساب أسطح طاقة الجهد الإلكتروستاتيكي كما في شكل ٧-١.

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...



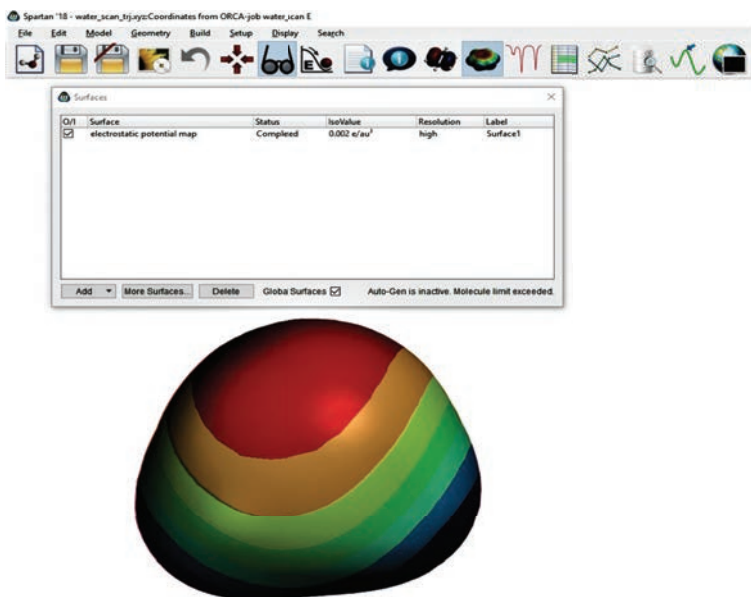
شكل ٧-١: يوضح خريطة كود الألوان للكثافة الإلكترونية الموزعة طبقاً لطاقة الجهد الإلكتروستاتيكي (أو باختصار، الخريطة الإلكتروستاتيكية) لكل من الأسيتاميد وكلوريد الأسيتل.

ونستطيع باستخدام هذه الخرائط تفسير إمكانية التفاعل بصرياً؛ فشكل ٧-١ يوضح أنّ رغبة «ذرة كربون مجموعة الكربونيل» في جزيء الأسيتاميد في إلكترونات الماء صغيرة جداً، وتكاد تكون منعدمة، مُقارَنةً بمثلثتها في جزيء الأسيتل كلوريد الذي تزداد فيه الرغبة في الإلكترونات لتصل قيمة الجهد الإلكتروستاتيكي إلى ٩٢ كيلوجولاً/مول (لاحظ كود اللون على ذرة الكربون التي يحدث عندها التفاعل؛ فهي زرقاء في حالة كلوريد الأسيتل، وخضراء في حالة الأسيتاميد؛ وهو الجزيء الخامل). لذا فقابلية تفاعل كلوريد الأسيتل مع النيكليوفيلات (مثل الماء) تكون مرتفعة.

نحصل على هذه الخرائط باستخدام الواجهات الرسومية لحزم البرامج الحاسوبية. والمثال التالي قد يوضح مدى سهولة حصولنا على هذه الخرائط الإلكترونية.

نحصل على شكل ٨-١ بالضغط على  في القائمة الأفقية، ثم نختار حسابات خريطة الجهد الإلكتروستاتيكي، وسيظهر المربع الصغير أعلى يسار النافذة، وبالنقر عليه نحصل على شكل السطح المطلوب.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

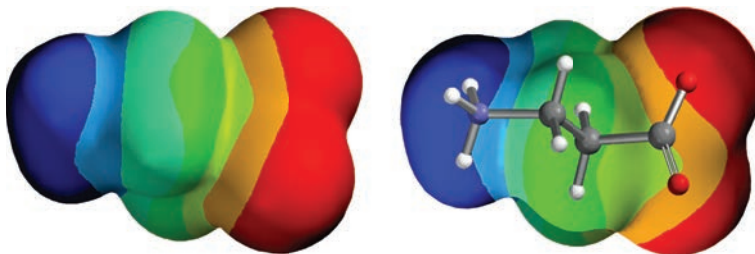


شكل ٨-١: واجهة برنامج سبرتان، وكيفية الحصول على سطح خريطة توزيع الشحنات طبقاً لطاقة الجهد الإلكتروستاتيكي.

وأشهر الأمثلة التي تُعزّز ما ذكرناه وتوضّحه، هو مثالُ الجزيء المزدوج الشحنات كما يُوَضّحه الحمض الأميني (بيتا ألانين)؛ حيث ينتقل بروتون من مجموعة الكربوكسيل (فتُصبح حاملاً لشحنة سالبة، ويتلوّن السطح باللون الأحمر دليلاً على وجود إلكترونات)، إلى مجموعة الأمين (فتُصبح حاملاً لشحنة موجبة، وتتلوّن الخريطة في هذه المنطقة باللون الأزرق دليلاً على الفقر الإلكتروني أو وجود شحنة كهربية موجبة). وخريطة الجهد الإلكتروني في شكل ٩-١ توضح ذلك بصورة جليّة.

والمنطقة الخضراء، بين الأحمر والأزرق، لا تحمّل شحنات؛ وهي منطقة مجموعة الإيثان. وفي هذه المنطقة الخضراء تكون الرابطة تساهمية. أمّا طرفا الجزيء الأحمر والأزرق فيدلان على قطبية الجزيء.

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...



شكل ١-٩: يوضح خريطة الكثافة الإلكترونية في حالة البيتا-ألانين.

ما ذُكر يُشير إلى إمكانية استخدام الكيمياء الحاسوبية في شرح المفاهيم العلمية وأساسياتها لطلاب التعليم الثانوي والجامعي على حدٍّ سواء. والفصل التالي يحتوي على أمثلة أساسية لذلك.

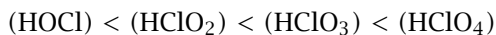
وكتطبيق عملي مباشرٍ لما تمكَّننا منه استخداماتُ هذه السطوح، سنستعرض كيف نستطيع استنتاج قوة الأحماض — على سبيل المثال — كما سنوضحه في المثال التالي لمقارنة قوى أحماض الكلور الأكسجينية المعبر عنها بمقياس pKa العملي (انظر جدول ١-٢) بعضها ببعض. والمقصود هنا بقوة الحمض هو سهولة فصل البروتون منه. وسنعرض المزيد في هذا الشأن في الفصل الثاني.

جدول ١-٢

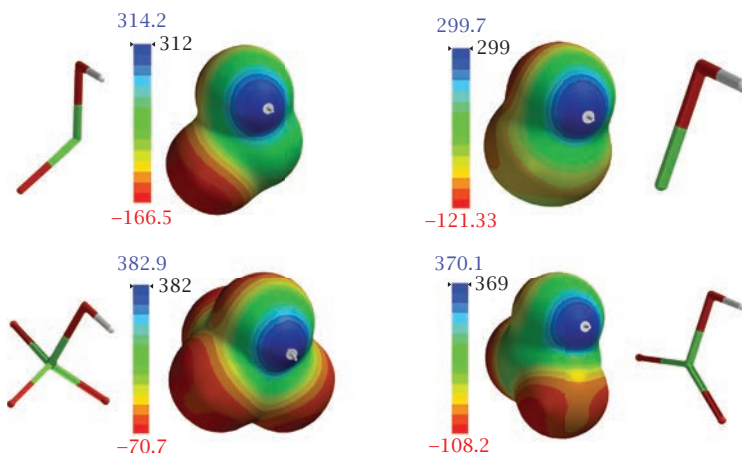
الحمض	أعلى قيمة لسطح الجهد الإلكتروني (kJ)	مقياس قوة الحمض pKa
الهيوكلورس (HOCl)	٢٩٩,٧١	٧,٤٩
الكلوروس (HClO ₂)	٣١٤,١٧	١,٩٤
الكلوريك (HClO ₃)	٣٧٠,١٤	١-
البيركلوريك (HClO ₄)	٣٨٢,٨٨	١,٦٠-

لذا فاللون الأزرق الدال على الفقر الإلكتروني هو محل الاهتمام في هذا المقام؛ فأعلى قيمة للجهد الإلكتروني موجب يحملها بروتون حمض البيركلوريك، وهو أقوى هذه

الأحماض. وطبقًا للقيم العددية في جدول ١-٢، وبالإشارة إلى الأسطح الإلكترونية المبيّنة في شكل ١-١٠؛ يكون ترتيب هذه الأحماض بحسب قوتها كالتالي:



ومن الأمور المشوّقة محاولة إيجاد علاقة بيانية بين القيم العددية للمتغيرات في جدول ١-٢. وشكل ١-١١ يمثل منحنى تصاعديًا للعلاقة بين قوة الحمض وطاقة الجهد الإلكتروني الموجهة والملوّنة باللون الأزرق في شكل ١-١٠.



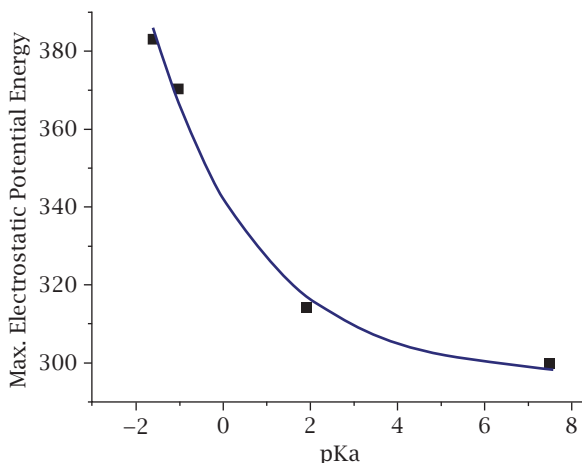
شكل ١-١٠: يوضح خريطة سطح الجهد الإلكتروني لأحماض الكلور الأكسجينية؛ حيث يتركز اللون الأزرق حول ذرة الهيدروجين دليلاً على فقدانها إلكترونات الرابطة لصالح ذرة أكسجين الرابطة OH.

وسنقدّم مثلاً آخر عن قوة الأحماض في الفصل الثاني.

ثانيًا: معاملات النشاط الكيميائي من أوربيتالات المواجهة

توجد بعض المعاملات التي نستطيع حسابها، وتُسمّى «معاملات النشاط» Reactivity Indices، وهي تشير إلى نشاطية أفراد سلسلة من المركبات ومشتقاتها مقارنة بعضها

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...



شكل ١-١١: العلاقة الأسية بين مقياس قوة الحمض والقيمة القصوى لطاقة الجهد الإلكتروستاتيكي على ذرة الهيدروجين.

ببعض هذه المعاملات يمكننا حسابها من طاقة أوربيتالات المواجهة Frontier Molecular Orbitals (HOMO – LUMO). فمستويات الطاقة داخل أي جزيء وطاقة الأوربيتالات تُحسب دائماً عند حسابات الشكل الأمثل للجزيء. وأعلى أوربيتال مشغول بالإلكترونات HOMO ستكون طاقته السالبة أكبر من أدنى أوربيتال خاو أو غير مملوء بالإلكترونات LUMO، وأهم ثلاثة معاملات وأكثرها انتشاراً قد عُرِّفت في المراجع العلمية كالآتي:

«إيتا» القسوة ($\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$): مقياس الصعوبة أو القسوة في إعطاء إلكترونات، ويدل على الاستقرار الكيميائي أو الخمول الكيميائي. ويجدر الإشارة إلى أن مقلوب القسوة يُشار إليه بالليونة في التخلي عن الإلكترونات، ويُسمى هذا المقياس Softness = $1/\eta$ (مقياس السيولة).

«ميو» الجهد الكيميائي ($\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$): وهو مقياس القدرة على النشاطية؛ فانخفاض طاقة LUMO (اللومو) يزيد من حامضية الجزيء؛ حيث يقيس الإلكتروفيليسيتي (أي القدرة على اكتساب الإلكترونات)، وهو مقياس للحامضية، وارتفاع قيمة طاقة HOMO (الهومو) يقيس القدرة على إعطاء الإلكترونات؛ أي هو مقياس للقاعدية

(النيوكليوفيليسيستي). لذا يُعد ميو معاملاً للقابلية على تبادل الإلكترونات مع الجزيئات المتفاعلة.

«أوميجا» الإلكتروفيليسيستي ($\omega = \mu^2/2\eta$): مقياس الرغبة في البحث عن الإلكترونات أو القدرة على جذبها.

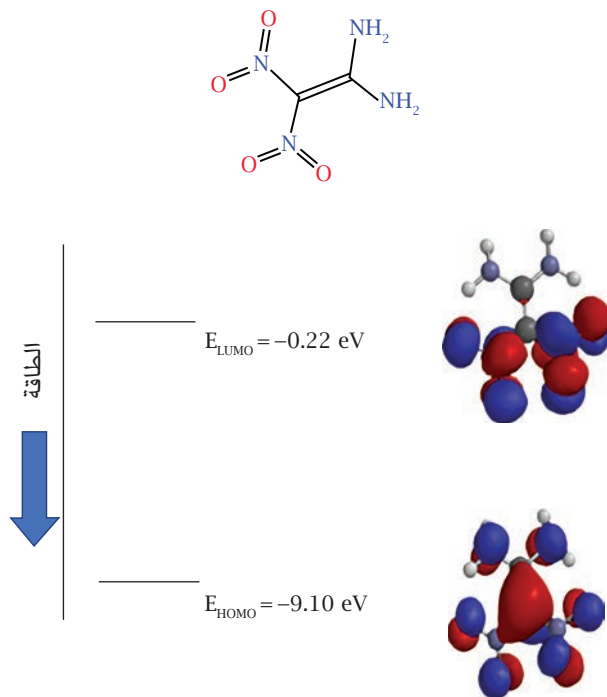
وجداول ١-٣ يحوي نتائج حُصل عليها من حسابات بسيطة لأوربيتالات المواجهة، ومنها حُسبت المعاملات لبعض مركبات النيترو؛ حيث يتضح من القيم العددية أن مركب فوكس-٧ هو أكثرها نشاطيةً كيميائيةً؛ فهو أقلُّ هذه المركبات قسوةً إلكترونية (أقل قيمة للمعامل إيتا)، وأقل رغبةً في اكتساب مزيد من الإلكترونات (أقل قيمة عددية للمعامل أوميجا)، بينما يظهر أقلُّ قدرةً على تبادل الإلكترونات (أقل قيمة للمعامل ميو).

جدول ١-٣: معاملات النشاطية الكيميائية لبعض مركبات النيترو العضوية و طاقة أوربيتالات المواجهة.

اسم المركب	ω	μ	η	E LUMO (eV)	E HOMO (eV)
ثلاثي نيترو بنزين	٤,٤٩	٦,٥٣-	٤,٧٥	١,٧٨-	١١,٢٨-
ثلاثي نيترو طولوين	٤,١٤	٦,١٢-	٤,٥٢	١,٦٠-	١٠,٦٤-
ميتا-نيترو بنزين	٣,٧٠	٥,٨٦-	٤,٦٤	١,٢٢-	١٠,٥٠-
نيترو بنزين	٢,٧٩	٥,٠٧-	٤,٦٠	٠,٤٨-	٩,٦٧-
ثنائي نيترو، ثنائي أمينو-إيثلين Fox-7	٢,٤٥	٤,٦٦-	٤,٤٤	٠,٢٢-	٩,١٠-

ويمكننا استخدام أي برنامج متاح مثل سبارتان، وبحسابات نظرية دالية الكثافة DFT تحت نفس الظروف (نفس الدالية Functional، ونفس مجموعة أو فئة الأوربيتالات الأساسية Basis Set (انظر ملحق ٨))؛ وذلك للحصول على هذه الأوربيتالات وطاقتها. وشكل ١-١٢ يعطي مثالاً على قيمة مستويات الطاقة لهذه الأوربيتالات المعنية وأشكالها في حالة مركب النيترو المعروف باسم فوكس-٧، وهو مركب اكتُشف حديثاً عام ١٩٩٨ من قِبَل باحثين في السويد.

ما الذي يمكننا عمله بالكيمياء الحاسوبية ...



شكل ١-١٢: مُستويات طاقة أوربيتالات المواجهة وأشكالها للمركب فوكس-٧.

ومرةً أخرى سنستدل على خمول الأسيتاميد تجاه الماء باستخدام معاملات النشاطية، التي حُسبت من أوربيتالات المواجهة. جدول ١-٤ يلخص هذه النتائج.

جدول ١-٤: معاملات النشاطية للأسيتاميد وكلوريد الأستيل.

الجزئي	ω	μ	η	E LUMO	E HOMO
الأسيتاميد	٠,٧١	٢,٩١-	٥,٩٩	٣,٠٨	٨,٩-
كلوريد الأستيل	١,٩٢	٤,٦٧-	٥,٦٧٥	١,٠١	١٠,٣٤-

وتُوضَّح نتائج جدول ١-٤ أنَّ كلوريد الأستيل ذو إلكتروفيلية عالية؛ لذا فهو سيتفاعل مع إلكترونات ذرة أكسجين جزيء الماء. بينما قيمة أوميغا المنخفضة للأسيتاميد لن تُمكنه من التفاعل مع الماء مثل كلوريد الأستيل. كما أن إيتا مرتفعة في حالة الأسيتاميد دليلاً على خموله، بينما مقياس الجهد الكيميائي مُتمثلاً في مقياس ميو يدلُّ على ضَعْف الأسيتاميد للتفاعلات الإلكترونية مع الماء، وذلك عكس كلوريد الأستيل. لقد حَقَّقَتْ وأَيَّدَتْ كُلُّ نتائج الحسابات، سواء المصوَّرة أو المرسومة بيانياً أو عددياً، ما حُصِّل عليه معملياً من أن الأسيتاميد خاملٌ تجاه الماء، بينما أظهر كلوريد الأستيل نشاطاً ملحوظاً بتفاعله مع الماء مُكوِّناً حمض الخليك.

الخلاصة

تضمَّنَ هذا الفصل عدداً من المفاهيم الأولية وبعض المصطلحات المتداولة، ومنها تعرَّفنا على:

- (١) بعض الخطوط العريضة والمبدئية لما نستطيع عمله بالكيمياء الحاسوبية.
- (٢) ما هي الهندسة الجزيئية، وما هو الشكل الأمثل.
- (٣) كيفية الحصول على الشكل الهندسي الأمثل، والملف المستخدم لذلك.
- (٤) ما هي منحنيات طاقة الوضع في بُعدين وثلاثة أبعاد.
- (٥) كيف نحصل على منحنيات طاقة الوضع في الحالة الأرضية والمثارة، ومعرفة الجهد اللازم لتكسير جزيء في كُلِّ من الحالات الأرضية والمثارة.
- (٦) كيفية تتبُّع المسار الكيميائي للتفاعل.
- (٧) تتبُّع منحنى الطاقة لتفاعل الماء مع كُلِّ من كلوريد الأستيل والأسيتاميد مروراً بالحالة الانتقالية.
- (٨) النشاط الكيميائي وخريطة التوزيع الإلكتروني وأكوادها الملونة ومعاملات النشاطية.
- (٩) كيف نَسْتنتج قوة الحمض من قيمة أقصى جهد إلكتروستاتيكي.
- (١٠) التعرف على أشكال أوربيتالات المواجهة واستخدام طاقاتها لحسابات معاملات النشاطية.
- (١١) كيف حَقَّقَتْ وفَسَّرَتْ نتائج الحسابات المختلفة حقيقةً معملية؛ وهي خمول جزيء الأسيتاميد تجاه تفاعله مع الماء.

الفصل الثاني

استخدامات في التعليم

سنتعلّم ونتعرف بالأمثلة المحلولة على المفاهيم التالية:

- (١) تدرّج بعض خواصّ الذرات وجزيئاتها في الجدول الدوري للعناصر.
- (٢) استخدام خريطة الكثافة الإلكترونية الموزّعة تبعًا للطاقة الإلكترونية في التعرف على قوة الحامض.
- (٣) طاقات الجزيئات وحالاتها الانتقالية وتوتوماتها.
- (٤) انتقال البروتون: اتزان بين الشكّلين كيتو وإينول في الحالة الأرضية والحالة المثارة.
- (٥) تفاعلات الاستبدال والإضافة في المركبات العضوية وغير العضوية.
- (٦) نزع الهيدروجين من الميثان بواسطة شق الهيدروكسيل.
- (٧) تفتيت فورمات الإيثيل إلى إيثلين وحمض فورميك.
- (٨) الأزمرة الهندسية (سيس – ترانس).

إنّ شغف الطلاب بالحواسيب وقدرتهم على استعمالها يجب أن نستفيد منهما في التعليم والتعلم، ليكونا حافزًا على تعميق فهم الموضوعات الهامة في الكيمياء والفيزياء بصورة أفضل. خاصّةً قدرة البرامج المتاحة على عرض صور ورسومات لخواصّ على مستوى الذرات والجزيئات، والتي يصعب تخيلها دون إجراء حسابات الكمّ باستخدام البرامج المتاحة وواجهاتها الرسومية.

مثال (١): تدرُّج خواصِّ العناصر

تدرُّج خواصِّ بعض الذرات في الجدول الدوري (انظر ملحق (٧)) وبعض الجزيئات الكيميائية مثل الأحماض، على سبيل المثال لا الحصر، يُمكن رؤيته في شكلٍ صورٍ مرئية؛ ممَّا يعمِّق من المفهوم فتظلُّ الصورة عالقةً في الأذهان؛ لأن غالبية الطلاب يَمْتَلِكُون ذاكرة فوتوغرافية ممتازة.



Li-H



C-H



F-H



K-H



Br-H

شكل ٢-١: تدرُّج السالبية الكهربائية من يسار إلى يمين الجدول الدوري في الدورة الأولى، وتدرُّج الحجم من أعلى إلى أسفل المجموعة الأولى والمجموعة السابعة.

سَنَعْتَبِر حالة هيدريدات (HX) بعض العناصر X في الجدول الدوري طبقاً لموضعها، سواء في دورة أو في مجموعة، ونرى التدرُّج فوتوغرافياً في التوزيع الإلكتروني كما هو موضَّح في شكل ٢-١ تبعاً لموضع العنصر.

الليثيوم هو العنصر رقم ٣ في الجدول الدوري للعناصر، وله إيجابية كهربية مرتفعة جداً؛ نظراً لسهولة فقده للإلكترون الخارجي؛ ومن ثمّ فالليثيوم لا يوجد إلا وهو يحمل شحنة موجبة وهو ما يعكسه شكل سطح خريطة توزيع الكثافة الإلكترونية طبقاً للجهد الإلكترونيستاتيكي (التوزيع الإلكتروني المغطى باللون الأزرق)، بينما يحمل الهيدروجين في هذه الحالة — خاصةً مع عناصر المجموعة الأولى أ — شحنة إلكترونية سالبة، فيصبح لون السطح أحمر دليلاً على ذلك. وبالانتقال إلى يمين الجدول الدوري مروراً بالكربون ووصولاً إلى الفلورين، تنعكس صورة الألوان بالتدرج كما توضحه الألوان؛ فالفلورين يحمل الشحنة السالبة، ومن ثمّ يكون السطح المحيط به ذا لون أحمر عكس الليثيوم. وإذا ما قارننا بين عناصر نفس المجموعة، كما في حالة انتقالنا أسفل عناصر المجموعة الأولى أ، أو المجموعة السابعة أ، على سبيل المثال، فسنرى تأثير الزيادة في حجم العنصر على اللون. والرابطة هنا أيونية، ويعكس ذلك شدة اللونين الأحمر والأزرق.

مثال (٢): التغير في حجم الذرات والسالبية الكهربائية

حجم العنصر له تأثير قوي على الحامضية، وهي سهولة إعطاء البروتون. وسنوضح كيف نستفيد من كيمياء الحاسوب في شرح وتعميق هذا المفهوم، وذلك باعتبار المثال التالي. خذ على سبيل المثال بعض الأحماض الثنائية مثل بعض أحماض الهالوجينات، وهي حمض الهيدروفلوريك HF، وحمض الهيدروكلوريك HCl، وحمض الهيدروأبيديك HI. قمنا بإجراء حسابات الكم (باستخدام حزمة برامج سبارتان ١٨ وباستخدام طريقة:

Method: ωB97X-D

Basis set: 6-31G*

ولا محلّ لشرحها في هذا المقام حتى نركّز على الفوائد. انظر ملحق (٤) للاطلاع على المراجع المناسبة) ودعوني أذكّر القارئ بأننا الآن نركّز على فائدة كيمياء الحاسوب في التعليم. حصلنا على جدول ٢-١ الذي يتضمّن بعض النتائج العددية لبعض الخواص المحسوبة والموضحة في الجدول. فلننحصر القيم العددية وعلاقاتها فيما بينها وبين تركيب الحمض من هالوجينات مختلفة تزداد حجوماً من أعلى إلى أسفل الجدول.

جدول ١-٢: بعض النتائج العددية لبعض خواص الأحماض المحسوبة.

الشحنة الإلكترونية الهالوجين	الهيدروجين	طاقة السطح الإلكتروستاتيكي الموجبة (كيلوجول)	طول الرابطة	الحمض الثنائي
٠,٤٤-	٠,٤٤+	٣٢٢,٧٤	٠,٩٢٧	FH
٠,٢٧-	٠,٢٧+	٢١٦,٦٨	١,٢٨٥	ClH
٠,٢٠-	٠,٢٠+	١٨٩,٩٩	١,٤٢٧	IH

وبنظرة فاحصة سريعة يتضح الآتي:

أولاً: زيادة في طول الرابطة H-X مقاسة بالأنجستروم هبوطاً من الفلورين، مروراً بالكورين إلى الأيودين، وهذا دليل على ضَعْفِ الرابطة بين هذه العناصر وبين الهيدروجين. نلاحظ من الشحنة الإلكترونية على كلٍّ من ذرتي الرابطة اختلافاً في الإشارة؛ فالسالب يعني وجود شحنة إلكترونية على الهالوجين، وتقل من الفلورين إلى الأيودين. بينما يحمل الهيدروجين شحنة موجبة، دليلاً على فقدانه قدرًا من شحنته الإلكترونية؛ لذلك فالرابطة أيونية أي ذات قطبٍ موجبٍ هو ذرة الهيدروجين المتأينة، وقطبٍ آخرٍ سالبٍ هو ذرة الهالوجين المتأينة. تقلُّ الشحنات على كلٍّ من القطبين هبوطاً بحسب الزيادة في حجم ذرة الهالوجين لضعفٍ قُدرتها على سحب إلكترون الرابطة؛ أي لضعفٍ سالبيتها الكهربائية (حيث تُعرف السالبة الكهربائية على أنها قُدرة الذرة على سحب إلكترونات الرابطة بينها وبين ذرة الرابطة). هذا يعني ضَعْفَ الرابطة الأيونية كلما انتقلنا من الفلورين إلى الكورين إلى الأيودين؛ لذا فحامضية الهيدروفلوريك أضعفُ بكثيرٍ من حامضية حمض الهيدروكلوريك، وأقواها حامضية هو حمض الهيدروأيوديكي لسهولة إعطائه للبروتون.

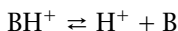
ثانياً: طاقة السطح الإلكترونية الموجهة المقاسة بالكيلوجول بالقرب من البروتون تكون ذات قيمة كبيرة في حالة حمض الهيدروفلوريك، وتقل كلما ضعفت السالبة الكهربائية للهالوجين.

مثال (٣): الأحماض الكيميائية

الأحماض من المواد الكيميائية الأساسية، وقوتها تعتمد على سهولة فقدانها لنواة ذرة الهيدروجين (أي البروتون الذي يحمل شحنة موجبة)، وذلك طبقاً لأحد تعريفات الأحماض الأكثر تداولاً. وبعض الأحماض تفقد البروتون بسهولة وتكون أحماضاً قوية مثل حمض النيتريك، وبعضها لا يفقد البروتون بسهولة بل يحمل جزءاً من الشحنة الموجبة فيكون أقل تأيئاً وأقل حامضية، مثل حمض الخليك، وذلك حسب الاتزان التالي:



ففي حالة الأحماض القوية يَنزاح التفاعلُ بالكامل ناحية اليمين، بينما تقلُّ الإزاحة بحسب قوة الحمض. وتُقاس قوة الأحماض على مقياس سالب لوغاريتم لثابت الاتزان K ، ويُرمز له بالرمز pK_a . وكلما صغرت قيمته العددية ازدادت الحامضية. ومن الممكن اعتبار القواعد بطريقة مماثلة لتتمكن على نفس المقياس من معرفة قوتها بالصورة الآتية:



حيث عُوِّلت القاعدة B المُلتصق بها البروتون معاملة الحمض BH^+ . وبالطبع فكلما ازدادت قوة القاعدة أي قدرتها على عدم التفريط في البروتون، ارتفعت قيمة pK_a لهذه القاعدة.

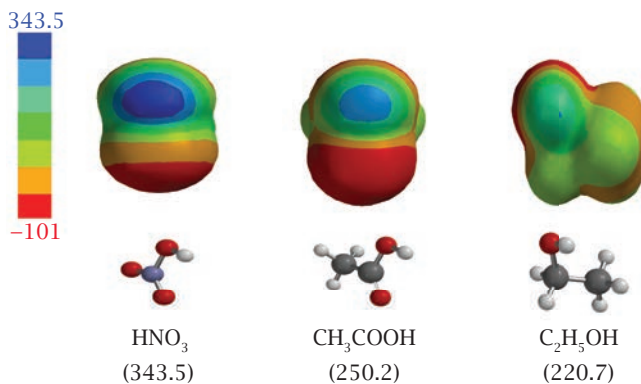
وللتعبير عن قوة الحمض يُمكننا استخدام خريطة الطاقة الإلكترونية القريبية من البروتون كما يُوَضِّح الرسم التالي في شكل ٢-٢.

مثال (٤): طاقات الجزيئات وتوتوماتها (Tautomers)

وحالاتها الانتقالية

التوتومر هو كل أيزومر واحد من اثنين أو أكثر من أيزومرات المركب التي توجد معاً في حالة توازن، ويتمُّ تبادل أشكالها بسهولة عن طريق هجرة أو انتقال ذرة أو مجموعة داخل نفس الجزيء.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



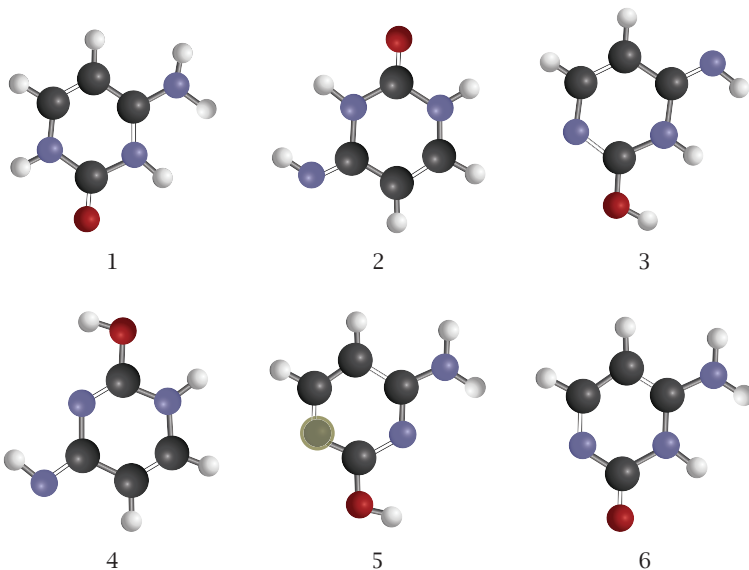
شكل ٢-٢: لاحظ التدرُّج في لون البروتون من الأكثر زرقَةً في حالة حمض النيتريك، مرورًا بـ حمض الخليك، وصولًا إلى الكحول الإيثيلي الأضعف حامضيةً. القِيَمُ العددية هي قِيَمُ الطاقة بالكيلوجول، وهي قِيَمُ موجبة دالّة على الشحنة الموجبة ومُعَبَّرَةٌ عن قوة الحامض كميًّا.

وهذه النوعية من الحسابات تُخبرنا أيُّ من التوتومات (الأيزومر) هو المفضَّل من حيث الطاقة وهو في حالة الاتزان مع عددٍ آخر من توتومات المركب الكيميائي. وكذلك فنحن نحسب الحالة الانتقالية وطاقات المُتفاعلات، ومدى سرعة سير التفاعل. والمثال التالي سيُوضِّح بعض هذه المفاهيم.

جميع التوتومات المشتقة من السيتوزين Cytosine — وهو إحدى القواعد البيوكيميائية الحيوية الهامة — تحدث بانتقال البروتونات في الجزيء حيث تُغيَّر موضعها. وكلها تكون في حالة اتزان ديناميكي (حركي) فيما بينها. ويُفحص شكل الجزيء الأصلي بواسطة حزمة حسابات سبارتان ١٨ لتوليد قائمة بالتوتومات الممكنة. ثم تُجرى حسابات مجمَّعة للحصول على الأشكال الهندسية المثالية لكلٍّ من التوتومات ولحساب طاقاتها. وقد استخدمنا الطريقة الآتية: نوع الوظيفة (Job type): Equilibrium Geometry؛ الدالية (Method): ωB97X-D؛ فئة الأساس «أوربيتالات» (Basis set): 31-6G*.

وشكل ٢-٤ يوضِّح واجهة برنامج سبارتان ١٨. ويُلاحظ من النتائج العددية الملخَّصة في جدول ٢-٢ أن التوتومات الثلاثة الأولى هي فقط الأكثر استقرارًا، وأعلىها وزنًا هو التوتومر رقم ١، وذلك تبعًا لقيمة وزنه طبقًا لبولتزمان.

استخدامات في التعليم



شكل ٢-٣: توتومرات السيتوزين.

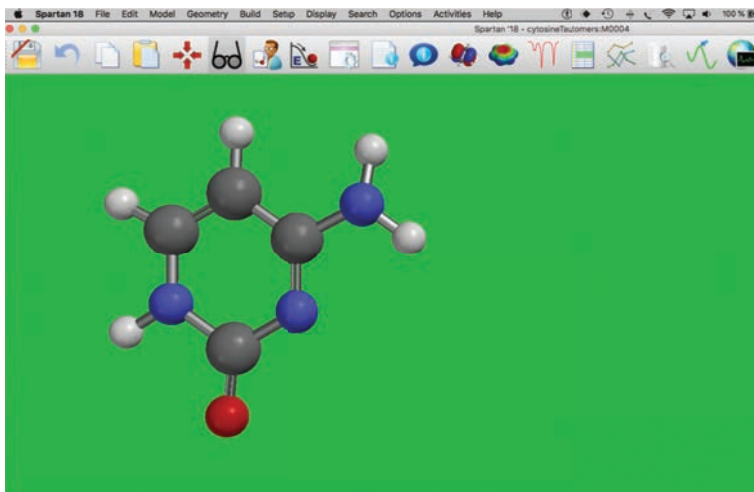
جدول ٢-٢: الطاقة النسبية ووزن التوتومر (احتمال وجوده).

توتومر	القيمة الجُزئية للتوتومر حسب وزن بولتزمان	الطاقة النسبية (kJ/mol)
١	٠,٨٠٦	٥,٢٧-
٢	٠,٠٩٦	٠,٠٠-
٣	٠,٠٩٨	٠,٠٣-
٤	٠,٠٠٠	٥٧,٠٣
٥	٠,٠٠٠	٩٦,٤٩
٦	٠,٠٠٠	٢٢,٧٣

وكثير من الجزيئات ذات القيمة الحيوية توجد في أشكال توتومرية مختلفة وذات طاقات مختلفة. وكمثالٍ آخر، نعرض حالة جزيء اليوريدين، وله ثلاثة توتومرات مُمكنة هي كما في شكل ٥-٢. أكثرها شيوعًا (بنسبة ١٠٠٪) واستقرارًا هو التوتومر ١. بينما لا

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

وجودَ للأشكال الأخرى بالرغم من إمكانية وجودها على الورق فقط، وذلك تبعاً للحسابات الموجزة في جدول ٣-٢.



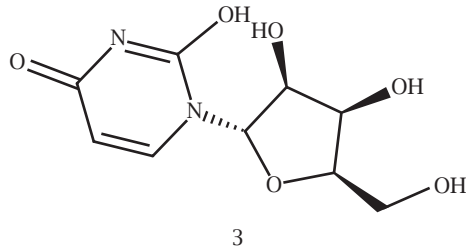
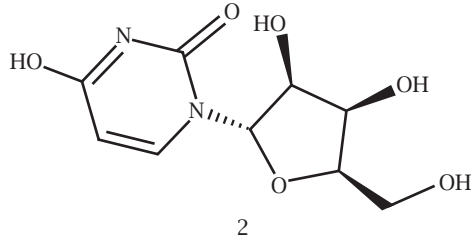
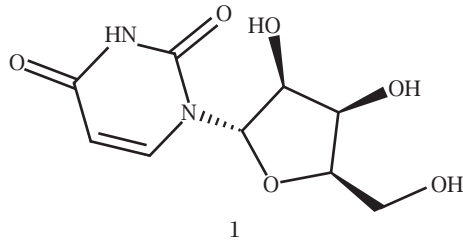
شكل ٣-٤: واجهة برنامج سبارتان.

جدول ٣-٢: موجز نتائج تُوضِّح أهمية توتومر ١ لليوريدين.

توتومر	الطاقة النسبية كيلوجول/مول	وزن بولتزمان
١	٤٦,٧٨-	١,٠٠٠
٢	٠,٠٠	٠,٠٠٠
٣	٦١,١٣	٠,٠٠٠

مثال (٥): انتقال البروتون: اتزان بين الشكلين كيتو وإينول

ثمّة نوع آخر من التوتومريزم يُسمّى الكيتو-إينول، وينتج من انتقال بروتون من مجموعة هيدروكسيل فتحوّل إلى كيتون. شكل الكيتو هو الغالب في حالة التوازن لمُعظم الكيتونات. ومع ذلك، فشكل الإينول مهمٌ لبعض التفاعلات. وفي عملية التحول بين



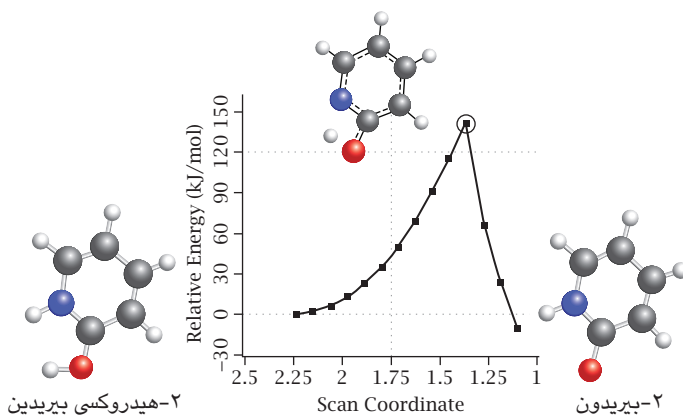
شكل ٢-٥: توتومات اليوريدين المحتملة.

الشكلين يُعد الوسيط المنزوع البروتون، والمشار إليه باسم أنيون إينولات، مهمًا في كيمياء الكربونيل، ويُعزى ذلك في جزء كبير منه إلى أنه مُحِب قويٌّ لشحنة النواة. يحدث هذا التحويل لأن شكل الكيتو، بصفة عامة، هو الأكثر استقرارًا من توتومر الإينول الخاص به؛ لذلك فشكل الكيتو في حالة الاتزان هو الشكل المفضل لأنه الشكل الأقلُّ في الطاقة، أي الأكثر استقرارًا. وجدول ٢-٤ يوضّح ذلك في حالة توتوميرزم بين ٢-هيدروكسي بريدين و٢-بريدون، كما هو مُبيّن في شكل ٦-٢ أيضًا.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

جدول ٢-٤: سيادة الكيتو كما تُبينها الطاقة النسبية ووزن بولتزمان.

التوتومر	الطاقة النسبية (kJ/mol)	وزن التوتومر
الإينول -OH	٠,٠٠	٠,٠٩٩
الكيتو =O	٥,٤٩-	٠,٩٠١



شكل ٦-٢: انتقال البروتون مرورًا بالحالة الانتقالية وهي الأقل استقرارًا، وصولًا إلى البيريدون الأكثر استقرارًا من ٢-هيدروكسي بيريدين.

باستخدام برنامج جاوسيان ١٦ تمَّ عمل مسح لان انتقال بروتون الهيدروكسيل إلى ذرة النيتروجين في نواة البيريدين، فحصلنا على المنحنى الموضح في شكل ٦-٢، وهو يُمثِّل التغيُّر النسبي في الطاقة مع تغيير المسافة بين ذرتي الأكسجين والنيتروجين، ويُطلَق عليها إحداثي المسح كما في شكل ٦-٢. والجدول الآتي يُمثِّل ملف إدخال البيانات في برنامج جاوسيان، ويلاحظ أهمية اختيار الذرة المُنتقلة والذرة المنتقل إليها، وعدد الخطوات، وقيمة كل خطوة بالأنجستروم. وهذا يُمثِّل السطر الأخير في ملف المُهمة.

استخدامات في التعليم

```
% chk=K:\h-abst\2-hydroxypyridine.chk
# opt=modredundant wb97xd/6-31g(d) scrf=(cpcm,solvent=water)
geom=connectivity scf=maxcycle=300
2-hydroxypyridine

0 1

N          0.38621846      1.16441058      0.00000000

H          2.43945257      0.85636738      0.00000000
1 2 1.0
2 5 1.5 4 1.5
3 6 1.5 7 1.5
4 7 1.5 8 1.0
5 6 1.5 9 1.0
6 11 1.0
7 10 1.0
8
9
10
11 12 1.0
12
B 12 3      S      10      -0.10
```

ملحوظات على ملف المهمة:

- (١) مهمّة المسح تتم بالأمر الموضّح بعد علامة #.
- (٢) أُجريت الحسابات في الوسط المائي باستخدام الموديل المحدّد في تنفيذ المهمة وهو:

```
scrf=(cpcm,solvent=water)
```

وهنا يجدر بنا الإشارة إلى أهمية اعتبار الوسط واختيار المذيب المناسب، مع ملاحظة أثر المذيب على الاتزان، فهو مهم جداً. وفي حُرْم البرامج الحاسوبية كلها تم تكوين قاعدة بيانات خاصة بخواصّ المذيب وقطبيّته (مذيب قطبي قوي كالماء، أو مذيب غير قطبي مثل السيكلوهكسان).

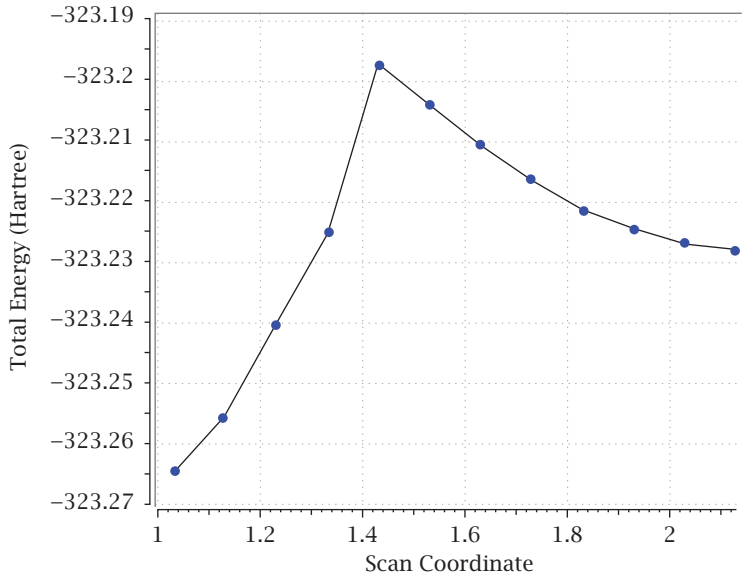
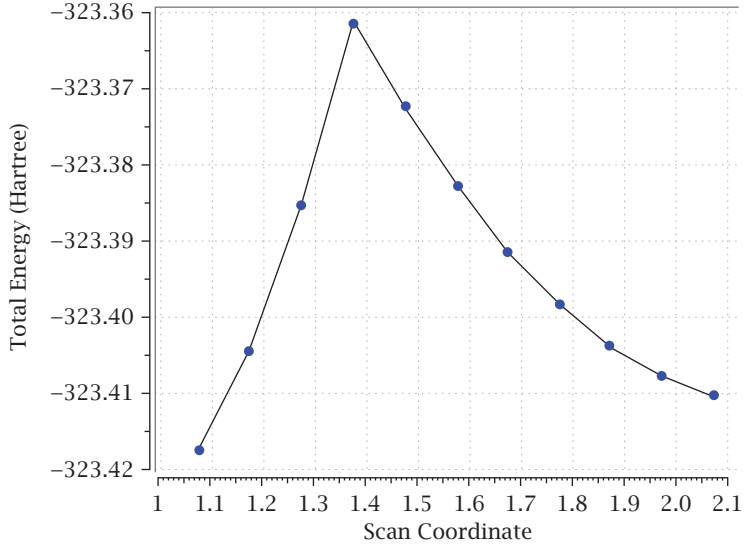
ولدراسة انتقال البروتون في الحالة المثارة (التي من الممكن الوصول إليها بامتصاص الضوء المناسب «باستخدام مصادر الضوء المتوافرة، على سبيل المثال: الدايمود الباعث لأطوال موجات مختلفة») نستخدم الآتي:

```
% chk=K:\h-abst\2-hydroxypyridineEX-2.chk
# opt=modredundant td=(root=1) wb97xd/6-31g(d)
scrf=(cpcm,solvent=water) nosymm geom=connectivity
scf=maxcycle=300

Coordinate
B 12 3 etc. as above.
```

وبذلك نستطيع معرفة سهولة أو صعوبة انتقال البروتون في الحالة المثارة مقارنةً بالحالة العادية (التي تُسمّى بالحالة الأرضية).

استخدامات في التعليم



شكل ٧-٢: مقارنة بين منحنيات طاقة الجهد لانتقال البروتون المحسوبة في الحالة الأرضية (بالأعلى)، والحالة المثارة (بالأسفل).

أولاً: في الحالة الأرضية

كما يوضّح شكل ٧-٢، فحاجز الطاقة بين الإينول والحالة الانتقالية = ١٣٣,٩ كيلوجول لكل مول.

وحاجز الطاقة هبوطاً إلى شكل الكيتو = ١٥٢,٣ كيلوجول/مول.
لذا يكون الكيتو مستقرّاً عن الإينول بمقدار ١٨,٤ كيلوجول/مول.

ثانياً: في الحالة المثارة

حاجز الطاقة للوصول إلى الحالة الانتقالية = ٣١,٥ كيلوجول/مول.
والطاقة هبوطاً للكيتو = ١٤٤,٤ كيلوجول/مول.
لذا يكون شكل جزيئي الكيتو أكثر استقراراً من الإينول بمقدار ١١٢,٩ كيلوجول/مول.
دلالة ذلك هي سهولة انتقال البروتون في الحالة المثارة مقارنةً بالحالة الأرضية.

مثال (٦): نزع الهيدروجين من الميثان بواسطة شق الهيدروكسيل

هذه عملية هامة تَحْدُثُ لتحضير المركبات الكيميائية مثل تكوين جزيء الإيثان من الميثان. فشَقُّ الهيدروكسيل النَشِط كيميائياً (وغيره من الشوارد) يُمكنه نَزْعُ ذرة هيدروجين مُكوِّناً الماء وشَقُّ الميثيل النَشِط الذي بدوره يتَّحد مع شَقِّ ميثيل آخر ناتج بنفس الطريقة ليكون جزيء الإيثان. فعملية تفاعل الشقوق الشاردة (تُسَمَّى الشوارد) مع الجزيئات الكيميائية ذات قيمة كبيرة في الكيمياء التخليقية، خاصةً في التفاعلات المتسلسلة Chain Reactions، وأيضاً في تكسير الجزيئات غير المرغوب فيها التي تُعدُّ ملوثات للبيئة.
برنامج أوركا بسيط جداً كما هو موضح قرين الأسطر. وقد استخدمنا في هذه الحالة الإحداثيات الداخلية، وهي مسافة روابط، وزوايا، وزوايا بين الأسطح.

استخدامات في التعليم

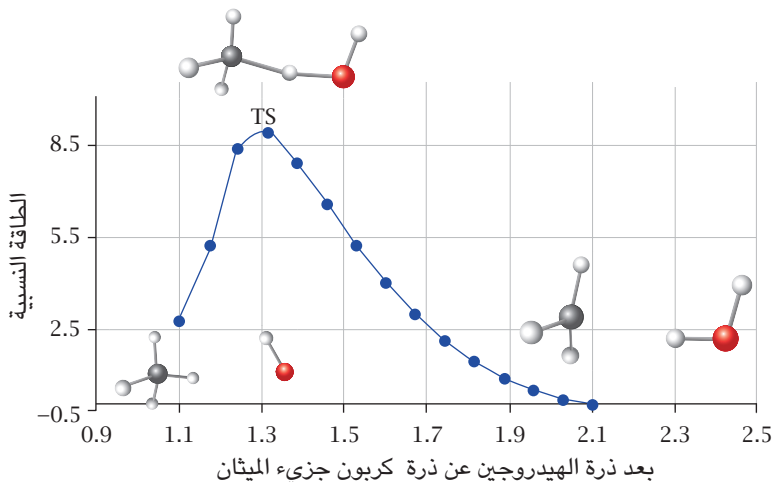
```

! UKS B3LYP SV(P) TightSCF Opt SlowConv      # عملية الحصول على
أفضل شكل
% geom scan B 1 0 = 1.1, 2.1, 15 end End      # مسح هندسي على طول
الرابطة بين ذرتين هما رقم صفر ورقم واحد،
ونبدأ ببعد بينهما بقيمة 1.1 أنجستروم
إلى 2.1 مقسمة على 15 خطوة
% pal nprocs 10 end                          # استخدم عشر معالجات لإجراء حسابات
على التوازي
* int 0 2                                     # الشحنة تساوي صفراً، والحالة
الإلكترونية الثنائية لوجود شق
الهيدروكسيل حاملاً لإلكترون واحد منفرد
C 0 0 0      0.000000      0.000      0.000
H 1 0 0      1.999962      0.000      0.000
H 1 2 0      1.095870      100.445      0.000
H 1 2 3      1.095971      90.180      119.467
H 1 2 3      1.095530      95.161      238.880
O 2 1 3      0.984205      164.40      27.073
H 6 2 1      0.972562      103.807      10.843
*

```

وعندما يقترب شق الهيدروكسيل من جزيء الميثان يبدأ في نزع ذرة هيدروجين مروراً بالحالة الانتقالية؛ حيث يقل استقرار المتفاعلات فيها، ثم عندما يتم النزع يحدث استقرار في النواتج وهي جزيء ماء وشق ميثيل ذو شكل المثلث المستوي. والبرنامج يدرس هذه العملية باعتبار أن ذرة هيدروجين من جزيء الميثان ستبُعد عن ذرة الكربون فيلتقطها الشق الشارد. وشكل رقم ٢-٨ يبين التغير في الطاقة كدالة في المسافة بين ذرة الهيدروجين وذرة كربون جزيء الميثان.

كل ما فعله البرنامج هو حسابات إبعاد ذرة هيدروجين عن ذرة الكربون بمسافات محدّدة، وإجراء ضبط للشكل الأمثل عند كل بُعد وفي وجود شق الهيدروكسيل. ثم نستخدم برنامج واجهة مثل الكم كرافت ChemCraft لعرض وتحليل البيانات في شكل



شكل ٢-٨: يُبين منحنى طاقة الجهد لنزع هيدروجين من جزيء الميثان بواسطة شق الهيدروكسيل، مرورًا بالحالة الانتقالية الأقل استقرارًا.

صور أو رسومات بيانية. أو باستخلاص النتائج العددية وتمثيلها بيانيًا ببرنامج مثل الإكسيل.

وكما هو واضح فشكل ٢-٨ غني عن الشرح. وهنا نلاحظ أن الحالة الانتقالية التي يمرُّ بها كلُّ من المواد المتفاعلة تكون ذات طاقة أقل (أكبر قيمة موجبة) من كلِّ من المواد المتفاعلة ومن النواتج. ولو نسبنا الطاقة إلى طاقة النواتج (وهي الأكثر استقرارًا) لوجدنا أن الحالة الانتقالية أكثر بُعْدًا في طاقتها، تليها الطاقة النسبية للمتفاعلات.

ويمكن للقارئ أو الدارس أن يستخدم البرنامج التالي المُعد بواسطة حزمة برامج جاوسيان ١٦، وهو الأحدث إتاحةً تجاريًا، وذلك للحصول على نفس النتيجة. إن برنامج جاوسيان يسهل التعامل معه خاصةً في بناء الجزيئات باستخدام واجهته الرسومية المسماة جاوسيان فيو ٦ (GausView6)؛ مع ملاحظة أن النسخ الأقدم من كلِّ من البرنامجين ما زالت صالحة لإجراء الحسابات (لاحظ أن العلامة # تسبق تنفيذ الأوامر في برنامج جاوسيان).

```
% nprocshared=44
% chk=K:\h-abst\h-abs-Gaus.chk
# opt=modredundant b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity
Title: H-Abstraction
0 2
C      1.01614623      0.00768095      0.00000000
H      1.36932118      0.51453472      0.87365136

1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 5 1.0
2
3
4
5
6 7 1.0
7
B 1 5 S 15 0.1
```

مثال (٧): تفتيت فورمات الإيثيل إلى إيثيلين وحمض فورميك

يُعد هذا مثالاً على تكسير روابط وتكوين روابط أخرى للحصول على الإيثيلين وحمض الفورميك. وهي بداية أولية لفهم تفتيت الجزيئات غير المرغوب فيها أو الجزيئات الكيميائية الضارة بالبيئة، التي تُعد ملوثات للبيئة.

والملف اللازم لإجراء هذه الحسابات ببرنامج جاوسيان ١٦ واضح وبسيط:

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

```
% nprocshared=8
% chk=Eth-FormatedISSOCIATION.chk
# opt=modredundant wb97xd/6-31g(d) nosymm geom=connectivity
scf=maxcycle=512
```

ethyl formate

```
0 1
C      -0.65256616      1.16676930      -1.95442048
O      -0.53168014      2.35790433      -2.07962747
O      -0.01088964      0.39527858      -1.07560945
H      -1.32693538      0.54116394      -2.55658897
C       0.91982937      1.06027481      -0.19979976
H       0.36091564      1.57366016       0.58648847
H       1.50144675      0.24871850       0.24119493
C       1.80484152      2.02672830      -0.96576515
H       1.21011637      2.84264922      -1.38380714
H       2.55291407      2.45570774      -0.29137317
H       2.32631310      1.51193192      -1.77797724
```

```
1 2 2.0 3 1.0 4 1.0
```

```
2
```

```
3 5 1.0
```

```
4
```

```
5 6 1.0 7 1.0 8 1.0
```

```
6
```

```
7
```

```
8 9 1.0 10 1.0 11 1.0
```

```
9
```

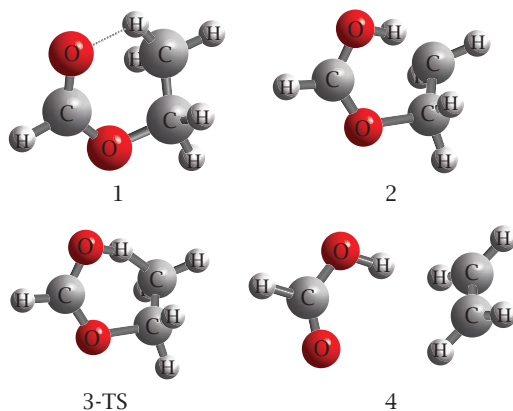
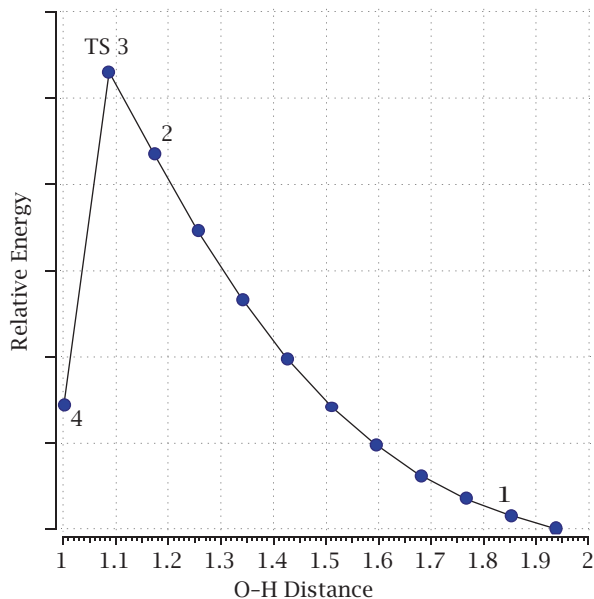
```
10
```

```
11
```

```
D 8 5 3 2 F
```

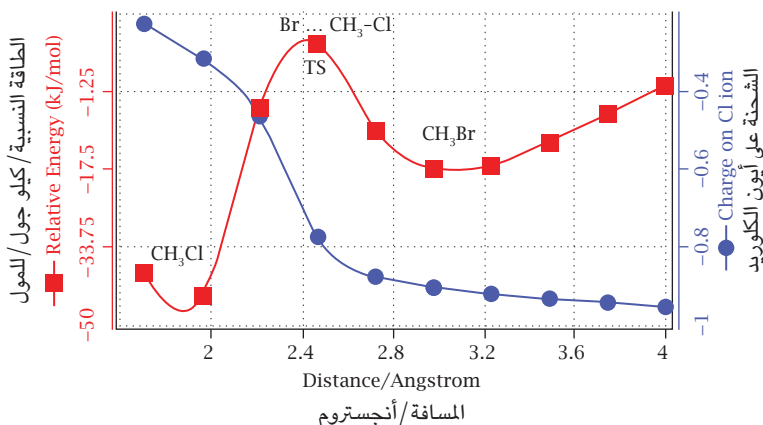
```
B 9 2 S 11 -0.085000
```

ويُلاحظ أنه تم تجميد (F) الزاوية بين المستويات (D) بحيث لا تتغير مع التغير في المسافة بين الأكسجين والهيدروجين. هذه المسافة ستتغير ١١ مرة بسعة خطوة مقدارها -٠.٠٨٥.



شكل ٢-٩: تُظهر الصورة ١ شكلَ الجزيء ووجود رابطة هيدروجينية كما هو واضح بالخط المنقط. ثم تقل المسافة كما في الصورة ٢ لتتكوّن رابطتان بين الهيدروجين وكلّ من ذرتي الأكسجين والكربون وهما غير مستقرتين، ومنها نصل إلى الصورة ٣ وهي الحالة الانتقالية الأعلى طاقةً، وأخيراً ينشطر الجزيء إلى جزيئين، هما الإيثيلين وحمض الفورميك كما في الصورة ٤ لتُصبح المكوّنات أقل استقرارًا.

مثال (٨): تفاعلات الإحلال أو الاستبدال بالميكانيكية الخلفية SN^2



شكل ٢-١٠: تغير الطاقة النسبية باقتراب أيون الكلوريد من بروميد الميثان (المسافة بالأنجستروم بين الكربون والكلوريد). لاحظ أن كلوريد الميثان أكثر استقراراً من بروميد الميثان طبقاً لهذا المخطط. وكلما اقترب أيون الكلوريد من بروميد الميثان، نقصت الشحنة السالبة على أيون الكلوريد لتقترب من ثلاثة أعشار الشحنة السالبة الكاملة عند إحلاله محل البروميد.

باستخدام برنامج مشابه للمثال السابق نستطيع التعرف على إحلال أيون محل أيون آخر في الجزيء، والمثال المشهور في الكتب الدراسية هو إحلال الكلوريد محل البروميد في جزيء بروميد الميثان بالميكانيكية المشهورة بالمهاجمة من الخلف مع قلب الشكل الهرمي لشق الميثان. حيث يقترب أيون الكلوريد من جزيء بروميد الميثان، فيطرد أيون البروميد ويتكون كلوريد الميثان. يحدث انقلاب في شكل شق الميثيل حيث يكون المثلث الوهمي — الذي تشغل رءوسه بثلاث ذرات من الهيدروجين — شكلاً هرمياً منقلباً إلى الاتجاه المعاكس، وذلك مروراً بحالة انتقالية يكون فيها شق الميثيل مستويًا.

مثال (٩): تفاعلات الإضافة

خير مثال هو تفاعل قاعدة لويس مثل جزيء الأمونيا NH_3 مع حمض لويس مثل ثلاثي هيدريد البورون BH_3 أو ثلاثي فلوريد البورون. ومن المعروف أن جزيء الأمونيا قابل لأن يعطي لزوجين من الإلكترونات غير الرابطة المتمركزة على ذرة النيتروجين؛ لذا فجزيء الأمونيا طبقاً لتعريف لويس للقواعد والأحماض هو قاعدة تستطيع منح الإلكترونات.

بينما ذرّة البورون في جزيء هيدريد البورون غيرُ مشبعة بثمانية إلكترونات، بل ينقصها إلكترونان حتى يكتمل تركيبها الإلكتروني الثماني الأكثر استقرارًا؛ لذا فجزيء هيدريد البورون يُعدُّ حمضًا بحسب تعريف لويس للأحماض، وهي المواد المستقبلة للإلكترونات. ولنُشاهد الآن ماذا يحدث من تغييرات في التركيب الإلكتروني لكلٍّ من الأمونيا وهيدريد البورون عندما يقتربان أحدهما من الآخر. هذا ما نحصل عليه من كيمياء الحاسوب بتنفيذ برنامجٍ بسيط مثل البرامج السابقة. البرنامج يصلح للحسابات بحزْمَة برامج جاوسيان، ويمكن للقارئ أن يحوِّله إلى مدخلٍ لبرنامج أوركا بكل سهولة.

```
% chk=BH3-NH3.chk
# opt=modredundant wb97xd/6-31g(d) geom=connectivity

BH3-NH3

0 1
B      -0.23430295      0.40602137      -0.09983751
H       0.91712125      0.43738393      -0.35603801
H      -0.80557074      1.20691359      -0.76408216
H      -0.66017720     -0.66927939      -0.33384476
N      -0.54509957      0.89527950       2.20829718
H      -0.20077814     -0.03464665       2.33744871
H       0.01620960      1.11702795       3.00564255
H      -0.34456420      1.83148834       1.91968229
1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 5 0.5
2
3
4
5 6 1.0 7 1.0 8 1.0
6
7
8
B 5 1 S 12 -0.100000
```

مثال (١٠): الأزمرة الهندسية (سيس - ترانس) Geometric Isomerism

الجزيئات التي تحتوي على رابطة $C=C$ يمكن — كنتيجة للدوران حول هذه الرابطة — أن تأخذ أشكالاً هندسية مختلفة ومستقرة نتيجةً للالتواء Torsion حول الرابطة الثنائية؛ مما ينتج عنه إعادة ترتيب الذرات أو المجموعات المرتبطة بذرتي الكربون. سنوضح المطلوب بمثال مركب ١، ٢-ثنائي كلورو إيثان كالمُبين بشكل ٢-١٤.

ويمكن تعريف زاوية الداى هيدرال (أي الزاوية بين المستويات) على أنها الزاوية بين المستوى المار في الذرات «أ ب ج» والمستوى المار بين الذرات «ب ج د» في حالة الجزيء «أ ب ج د» مثل حالة الجزيء ١، ٢-ثنائي كلورو إيثان كالمُبين بالشكلين ٢-١٤ و ١٥-٢. لإجراء الحسابات سنبدأ بالوضع ترانس ونجعل الجزيء يلتوي حول الزاوية بين المستويين المحددين في شكل ٢-١٥، ومقدارها ١٨٠ درجة، إلى أن نصل إلى زاوية مقدارها صفر بين المستويين، وذلك على ١٠ خطوات؛ فنحصل على الأيزومر الهندسي سيس والمُمثل في شكل ٢-١٦.

سنرى الآن (شكل ٢-١٧) كيف أثر هذا الدوران على الطاقة النسبية، وكيف أثر على طول الرابطة «الثنائية» بين ذرتي الكربون.

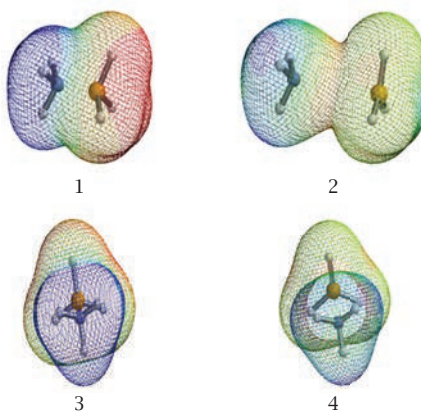
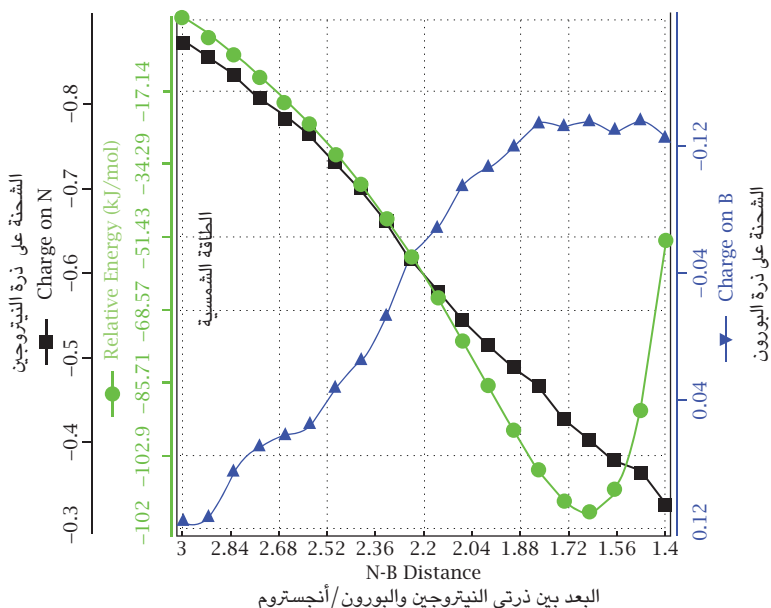
يبين شكل ٢-١٧ أن الرابطة بين ذرتي الكربون يتغير طولها إلى أن يقترب من طول الرابطة الأحادية (١,٣٦ أنجستروم) عند الحالة الانتقالية كنتيجةً للالتواء. وبزيادة الالتواء من حوالي ٦٥ درجة إلى ١٨٠ درجة (في حالة الترانس) تعود الرابطة إلى سابق عهدها عند حوالي ١,٣٢ أنجستروم. وتسلك الطاقة النسبية نفس سلوك طول الرابطة، كما يوضح المنحنى الأسود في شكل ٢-١٧.

وإذا أردنا معرفة صورة الجزيء في حالته الانتقالية، فشكل ٢-١٨ يوضح هذه الصورة للجزيء وهو في الحالة الانتقالية (بين الترانس والسيس).

ماذا أيضًا تستطيع الحسابات توضيحه لنا لنستوعب بالصورة ماذا يحدث بالدوران حول الرابطة بين ذرتي الكربون في هذا الجزيء؟

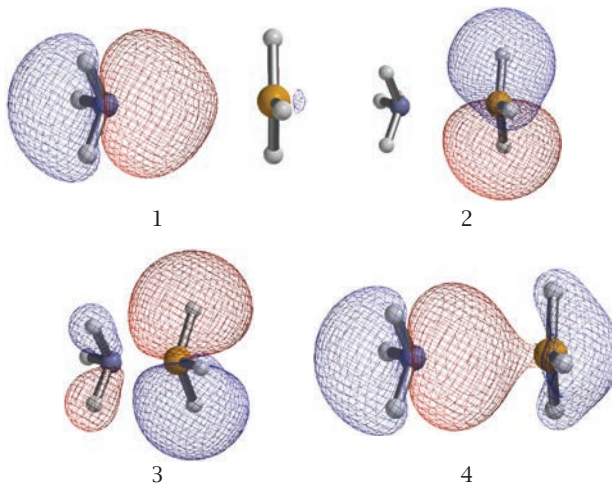
لقد أجرينا هذه الحسابات باستخدام برنامج سبارتان ١٨ النسخة ١,٤. قمنا بإجراء حسابات البروفایل لكل شكل عند الزوايا المحددة بين ١٨٠ درجة إلى ٠ درجة على ١٠ خطوات. استخدمنا الدالية والفئة الأساسية:

استخدامات في التعليم



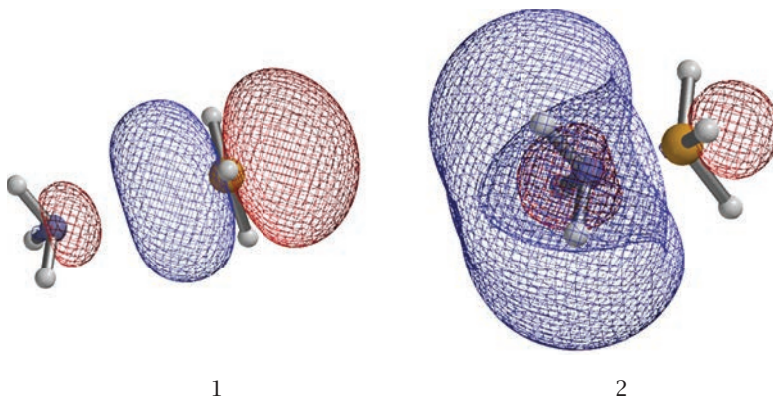
شكل ٢-١١: يوضح التغير في الشحنات على كل من ذرتي النيتروجين والبورون والطاقة النسبية لاقتراب كل من الجزيئين أحدهما من الآخر لتكوين المركب الثنائي، وأثر ذلك على خريطة الجهد الإلكترونياتيكي حيث ينتهي إلى الشكل يمين أعلى الصورة، وفيه جزيء هيدريد البورون وقد ازداد سطح جهده الإلكترونياتيكي احمراراً؛ دليلاً على اكتسابه إلكترونات من الأمونيا التي تزداد رُزْقَةً.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



HOMO before and after addition
قبل الإضافة وأثناء الإضافة وبعد الإضافة

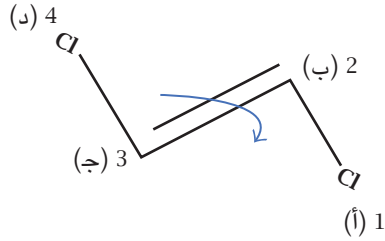
شكل ٢-١٢: تتركز الهومو يتغير موقعه من على الأمونيا (1) المعلقة للإلكترونات إلى ثلاثي هيدريد البورون بعد تكوين مركب الإضافة (4)، مرورًا بالخطوتين (2) و(3).



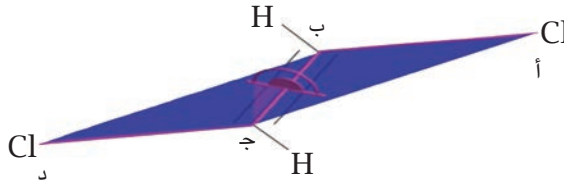
LUMO before and after addition
قبل الإضافة وبعد الإضافة

شكل ٢-١٣: (1) يتمركز أوربيتال اللومو الفارغ على ذرة البورون قبل الالتحام. (2) بينما يتمركز اللومو على جزيء الأمونيا بعد أن تكوّن المركب الثنائي بين الأمونيا وهيدريد البورون.

استخدامات في التعليم

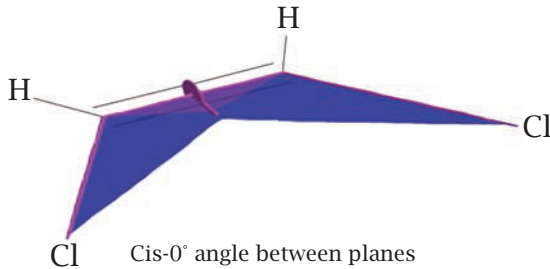


شكل ٢-١٤: مركب ١،٢-ثنائي كلورو إيثان. زاوية الالتواء مُثَلَّت بالسهم الملتوي حول الرابطة الثنائية التي تربط بين ذرتي الكربون (ب) و(ج).



trans-180° angle between planes

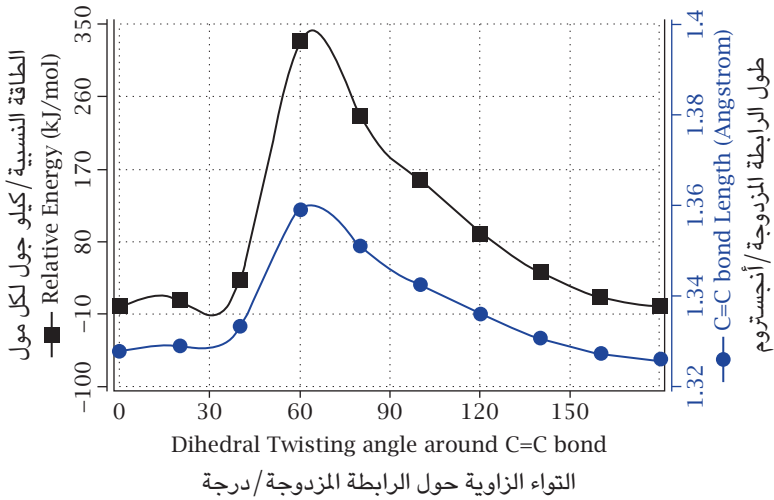
شكل ٢-١٥: مُثَلَّت المستويات وظُلِّت باللون الأزرق، والزاوية بين المستوى «أ ب ج» وبين المستوى «ب ج د» مقدارها ١٨٠ درجة في حالة الأيزومر الهندسي ترانس. وذرتا الكلور متقابلتان في اتجاهين معاكسين.



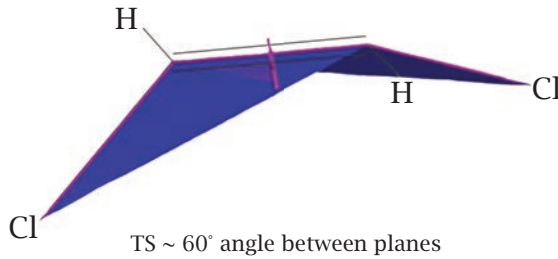
Cis-0° angle between planes

شكل ٢-١٦: يبيِّن الأيزومر سيس وفيه ذرتا الكلور أصبحتا في نفس الجهة، والزاوية بين المستويين أصبحت تساوي ٠ درجة.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

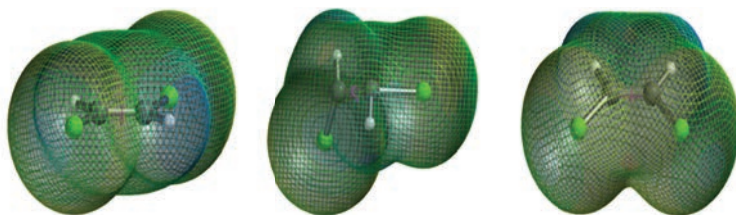


شكل ٢-١٧: أثر تغيير الزاوية بين المستويات على الطاقة النسبية لكلٍّ من أيزومرات ترانس و سيس، وكذلك على طول الرابطة بين ذرتي الكربون، التي تعاني من التواء يبدأ من ١٨٠ درجة (الأيزومر ترانس) إلى ٠ درجة (في حالة السيس أيزومر)، مروراً بالحالة الانتقالية عند حوالي ٦٥ درجة، وهي الأقل استقراراً.

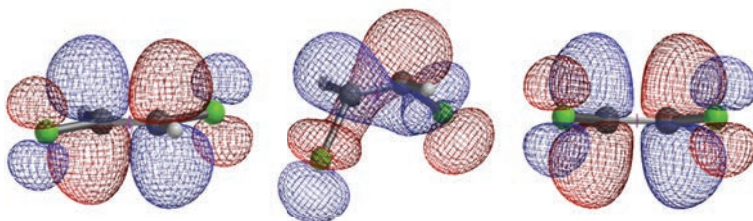


شكل ٢-١٨: صورة الجزيء وهو في الحالة الانتقالية (بين الترانس والسيس)، وهي الأقل طاقةً؛ أي الأقل استقراراً.

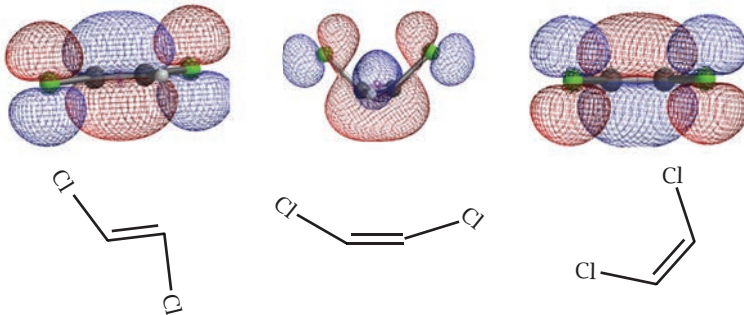
استخدامات في التعليم



(أ) أسطح طاقة الوضع الإلكترونية



(ب) اللومو



(ج) الهومو

شكل ٢-١٩: أوريبتالات المواجهة وخرائط الوضع الإلكترونية لكل من الترانس والسيس وبينهما الحالة الانتقالية.

سنستمر في تقديم المزيد من الأمثلة التعليمية في الفصول التالية.

الخلاصة

شُرحت الأسس العلمية لعددٍ من الظواهر الكيميائية، وذلك بإعطاء أمثلة محلولة، وبتوضيح ملفات إدخال البيانات اللازمة لإجراء الحسابات وتمثيل النتائج بياناً. وبعد دراسة هذا الفصل يستطيع القارئ التعرّف على العديد من المفاهيم الأساسية، منها الآتي:

- (١) تدُرّج حجم الذرات وجزيئاتها في الجدول الدوري للعناصر، وتدُرّج حامضية هاليدات الهيدروجين باستخدام الأكواد الملونة لخرائط الكثافة الإلكترونية الموزعة تبعاً للطاقة الإلكترونية.
- (٢) استخدام خريطة الكثافة الإلكترونية الموزعة تبعاً للطاقة الإلكترونية في التعرف على قوة بعض الأحماض.
- (٣) طاقات الجزيئات وحالاتها الانتقالية وتوتومراتها وحسابات استقرارها ونسبة وجودها بتوزيع بولتزمان.
- (٤) انتقال البروتون: اتزان بين الشكلين كيتو وإينول في الحالة الأرضية والحالة المثارة. واتضحت سهولة هجرة البروتون في الحالة المثارة.
- (٥) تفاعلات الاستبدال بميكانيكية الهجوم من الخلف SN^2 mechanism في مركب عضوي وتفاعلات الإضافة مثل تفاعل الأمونيا كقاعدة مع هيدريد البورون كحمض، وشاهدنا التغيرات في أوربيتالات المواد المتفاعلة كلما اقترب بعضها من بعض.
- (٦) كيفية تفتيت فورمات الإيثيل إلى إيثلين وحمض فورميك، وهو تفاعل هام في تكسير المركبات يُستفاد منه في معرفة كيفية التخلص من المركبات الكيميائية غير المرغوب فيها.
- (٧) كيفية حدوث الأزمة الهندسية (سيس - ترانس)، وما هي التغيرات الإلكترونية المصاحبة للعملية.

الفصل الثالث

الأطياف الجزيئية

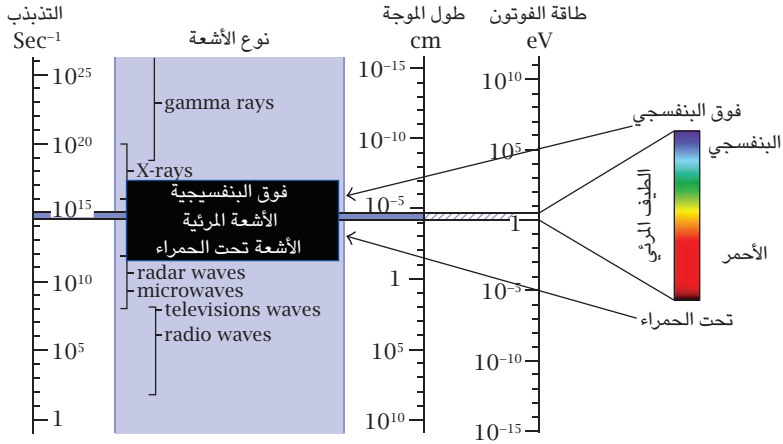
سنعرّض في هذا الفصل إلى دراسة ومعرفة طرق حساب الأطياف الجزيئية؛ حيث سنركّز على نوعين هامّين هما الأكثر شيوعاً، وهما طيف الاهتزازات بالأشعة تحت الحمراء وإزاحات رامان، وطيف الإثارة الإلكترونية بامتصاص أو انبعاث الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية. وسنتعرف على كيفية التنبؤ بنوع وجنس تماثل الحركات الاهتزازية ونشاطيتها، وكذلك التنبؤ بأفضل جزيء كيميائي يعمل كحاجب لأشعة الشمس الضارة (Sunscreen). وسنعرض طريقة حساب لكل نوع من هذه الأطياف. وكذلك سنعرض لديناميكيات الحالة المثارة (الكيمياء الضوئية). ويجدر بنا في هذا المقام ذكر مقدمة لنلمح بعض الأساسيات اللازمة لاستيعاب المجال.

(١) طيف الأشعة الكهرومغناطيسية

يتضمن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية أنواعاً من الأشعة يختلف بعضها عن بعض في طاقاتها؛ ومن ثمّ في أطوال موجاتها وتذبذباتها، وشكل ٣-١ يوضح أنواع الأشعة الكهرومغناطيسية.

تتفاعل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية مع المادة فتحدث بها انتقالات داخلية للإلكترونات. يُثار الإلكترون بامتصاصه في هذه المنطقة ويصبح الجزيء مُثاراً بالضوء. ويعتمد معدل امتصاص الضوء على إسكان الجزيئات الموجودة في الحالة الأرضية، وهي التي تكون مشغولة بكل الجزيئات؛ وعلى شدة الضوء الساقط على الجزيئات؛ وعلى معامل آينشتاين لامتصاص الضوء. أمّا معدل انبعاث الضوء فيعتمد على (أ) الانبعاث التلقائي: المتناسب مع إشغال الحالة المثارة، ومعامل آينشتاين للانبعاث التلقائي بين الحالة المثارة والحالة الأرضية. و(ب) الانبعاث المستحث بالضوء: وهذا يتناسب مع إشغال الحالة

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



شكل ٣-١: طيف الأشعة الكهرومغناطيسية، ويحتوي على عدد من الأنواع منها: أشعة جاما وهي مؤينة، وأشعة إكس وهي تتفاعل مع الإلكترونات الداخلية في المواد، ثم الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، فالأشعة تحت الحمراء، فالأشعة الميكروية، ثم أشعة الراديو (الأقل طاقة)، وتحدث انتقالات في الحركات المغزلية للإلكترونات والنوى في وجود مجال مغناطيسي خارجي.

المثارة وشدة الضوء الساقط من مصدر خارجي على الجزيئات المثارة، وعلى معامل أينشتاين للانبعاث المستحث (وهذا ما أدّى إلى اكتشاف الليزر).

والأطياف ليست خطية بالرغم من حدوث الانتقالات بين مستويات طاقة محددة، بل تأخذ الأطياف المسجلة معملياً هيئة حُرْم طيفية؛ هذه الحُرْم تتبع في شكلها دوالاً رياضية مثل دوال لورانسيان (حُرْم طيفية لها ذيل ممتد)، أو جاوسيان (ليس للحُرْم ذيل)، وهما الأكثر شيوعاً. نحصل على حُرْم طيفية لعدة عوامل، ويمكن للقارئ مراجعة بعض المراجع لمعرفة أسباب اتساع أو ضيق عرض هذه الحُرْم الطيفية المقيسة (Broadening of Spectral Bands).

أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية وفوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي (الذي يتم بامتصاص الضوء في منطقة أشعة الراديو ذات الطول الموجي الكبير، وفي وجود مجال مغناطيسي خارجي) لجزيء ما يمكن حسابها ببساطة باستخدام حُرْم البرامج المتاحة، وإذا كان الجزيء غير موجود عملياً، فإننا نكون قد تنبأنا وعرفنا خواصه الطيفية بطريقة نظرية، ثم نعمل على تحضيره عملياً؛ فقد تكون بعض الصفات

مطلوبة لغرض ما في جزيء ما نبحث عنه لتحقيق هذا الغرض، مثال ذلك البحث عن جزيء قادر على امتصاص ضوء الشمس الضار في المنطقة فوق البنفسجية. وسندرس — من وجهة نظر كيمياء الحاسوب — بعض الأطياف المنتقاة. دراستنا في هذه المرحلة ستقتصر حاليًا على نوعين من الأطياف، هما:

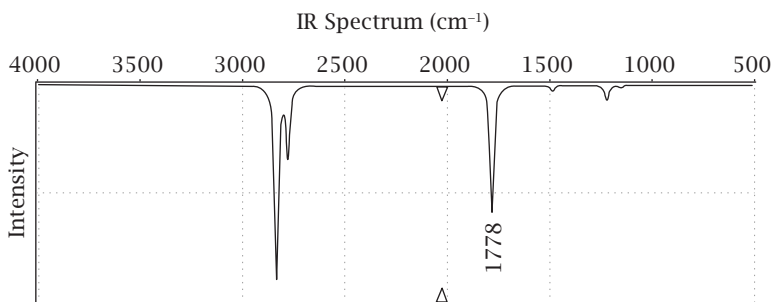
(أ) طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحات رامان (أي طيف الاهتزاز لنوى الذرات): ذلك نظرًا لتداولها على نطاق واسع؛ أولًا في التعرف على المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية، وثانيًا في التعرف على الأشكال الهندسية للمركبات والمترابكات غير العضوية. فطيف الاهتزاز هام جدًا في نظر الكيمياء التخليقية للمركبات العضوية، وفي نظر الكيمياء التحليلية لأشكال المركبات عامة. أمّا الأهمية الثالثة ففي الحصول على معاملات الديناميكا الحرارية. ومعاملات الديناميكا الحرارية المشهورة هي الإنثالبي والطاقة الحرة لجيبس، والإنتروبي، بجانب طاقة المستوى الصفري (المستوى الاهتزازي الصفري، أو حركة الجزيء عند الصفر المطلق، أو محتوى طاقته عند الصفر المطلق). ومصادر مكونات الكميات الحرارية هذه هي: مكون طاقة حركة الاهتزاز، ومكون الطاقة الانتقالية، والحركات الدورانية، ومكون طاقة الحركة الإلكترونية. وحُزِمَ البرامج تحسب معاملات الكيمياء الحرارية عندما نطلب منها حساب طيف الاهتزاز.

(ب) طيف امتصاص وانبعاث الضوء المرئي وفوق البنفسجي: حيث ينتج عنه ألوان كثير من المركبات الكيميائية الهامة مثل الأصباغ. ويُسْتَعْمَل هذا الطيف، ليس فقط في التعرف على ألوان الجزيئات، بل أيضًا في تحليلها ومعرفة درجات تركيزها، بالإضافة إلى استخدامها كمجسات (أدلة) للوسط وللتغير اللوني أثناء تفاعلاتها. وانبعاث الضوء من الجزيئات الكيميائية لا يقل أهمية عن امتصاصه، وهو فرع من فروع الكيمياء الضوئية يُستفاد منه في الكيمياء التحليلية على سبيل المثال لا الحصر.

طيف الأشعة تحت الحمراء

وكما ذكرنا، يتم التعرف على الجزيئات الكيميائية ومجموعاتها من موضع (طاقة) الحركات الاهتزازية بمختلف أنواعها في الطيف. وهناك جداول عدة في كتب الكيمياء العضوية اشتملت على معلومات عن العديد من المجموعات الوظيفية وحركاتها الاهتزازية المختلفة. وبمنظرة فاحصة مقارنة بين المدون في هذه الجداول وبين المقيس معملًا،

نستطيع التعرف على المركبات العضوية البسيطة. أما المركبات المُخلَّقة حديثاً والمعقَّدة، فوجب مقارنة أطيافها المحسوبة بالمقيس عملياً؛ فالطيف المحسوب تكون مصادراً حركة كل حُرْمة امتصاص فيه مرئية بعملية المحاكاة. فمثلاً لو كان مصدر الاهتزازة هو شداً في رابطة بين الأكسجين والكربون في مجموعة كربونيل، لَمَكُنْتُنَا المحاكاة من ملاحظة حركة الشد والارتخاء في هذه الرابطة، ولَتَعَرَّفْنَا مباشرةً على طاقتها وشدتها من رؤية الحركة باستخدام واجهة برنامج الحساب. بالطبع سنحصل على الطيف المحسوب كاملاً (العلاقة بين الطاقة بوحدة مقلوب السننيمتر — أي العدد الموجي — أو ما يُطْلَق عليه التذبذب كما هو شائع، وبين الشدَّة). ونستطيع المقارنة بين الطيف المحسوب بافتراض صيغة كيميائية معينة وتركيب فراغي معين، وبين الواقع العملي المقيس للمادة؛ لنرى مدى التقارب ولنَحَقِّقَ النتائج العملية بكل تفاصيلها وحقيقتها.



شكل ٢-٣: طيف الأشعة تحت الحمراء للفورمالدهيد في الحالة الغازية.

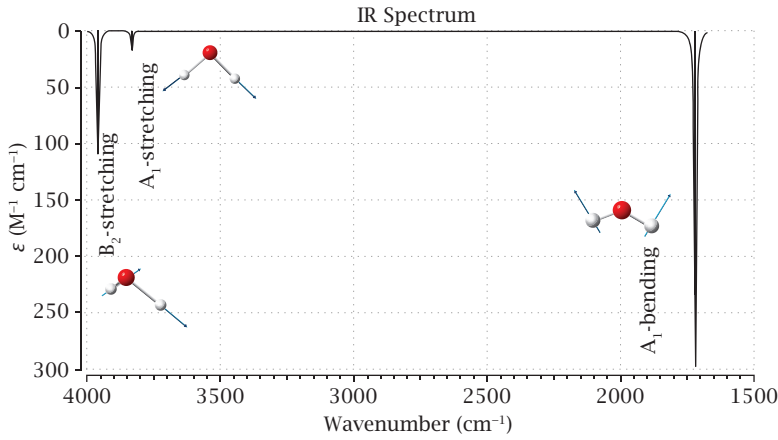
ولمزيد من التوضيح سنعرض معالجة جزيء كالماء بالتفصيل، ثم سندرس عدداً من التطبيقات على جزيئات أخرى.

(أ) طيف الاهتزاز لجزيء الماء

جزيء الماء ينتمي للمجموعة النقطية C_{2v} وله ثلاث حركات اهتزازية تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء، وهي كذلك نشطة بالنسبة إلى إزاحات رامن، وهذه الحركات الثلاث هي: حركة اهتزازية منخفضة الطاقة (عند 1595 سم^{-1}) نتيجة تغير الانحناء؛ أي في

الأطياف الجزيئية

الزاوية بين ذرتي الهيدروجين وذرة الأكسجين، وهي تامة التماثل، ويُرمز لها بلغة نظرية المجموعات بالرمز A_1 . وحركتان نتيجة الشد في الروابط إحداها A_1 أيضًا، وتظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء عند ذبذبة قدرها 3657 سم^{-1} ، والأخرى شد غير متماثل (شد في رابطة وانضغاط في الرابطة الأخرى)، ويُرمز لها بجنس التماثل B_2 ، وتظهر في الطيف عند طاقة قدرها 3756 سم^{-1} .



شكل ٣-٣: طيف الأشعة تحت الحمراء للماء، ويُظهر حُرَم التذبذب الثلاث ومتجهات حركاتها.

ويمكن استنتاج عدد ونوع الاهتزازات (أي تماثلها) من معالجة نظرية واضحة الطريقة باستخدام جدول الصفة أو السمة Character Table لهذه المجموعة النقطية. وجدول ١-٣ يمثل جدول الصفة لهذه المجموعة:

جدول ١-٣: جدول الصفة للمجموعة النقطية C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}		
a_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
a_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
b_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
b_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

عندما تتفاعل الجزيئات الكيميائية مع الأشعة تحت الحمراء، تنتج حركات اهتزازية هي عبارة عن متجهات يمكن استنتاج تماثلها؛ ومن ثمَّ يمكن معرفة ما إذا كانت هذه الاهتزازات ستظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لها. وسنأخذ مثالاً بسيطاً لتوضيح الفكرة وأسلوب الاستنتاج.

والجزيئات الكيميائية يمكنها عمل ثلاثة أنواع من الحركات:

(أ) ٣ حركات انتقالية في اتجاهات x, y, z الممثلة في جداول السمات، ومن ثمَّ نعرف تماثلها من فحص هذه الجداول.

(ب) ٣ حركات دورانية R حول المحاور، وأيضاً تماثلها معروف، ومجموع الحركات الانتقالية والدورانية في الجزيئات المتشعبة (غير الخطية) عددها ٦. أما في حالة الجزيئات الخطية فهي خمس حركات (٣ انتقالية واثنان فقط دورانية حول المحاور المتعامدة على الخط الواصل بين الذرات).

(ج) حركات اهتزازية تعتمد على عدد ذرات الجزيء، ونستنتجها بالمعادلات:

$$\begin{aligned} \text{جزيئات لا خطية } 6 - 3N = \text{Vib} \\ \text{جزيئات خطية } 5 - 3N = \end{aligned}$$

أي بحسب شكل الجزيء. و N هو عدد الذرات، أما العدد ٣ فهو يدل على إحداثيات كل ذرة (x, y, z) . وفي حالة جزيء الماء فإن عدد الحركات الاهتزازية سيكون:

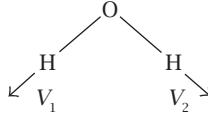
$$\text{Vib} = 3 \times 3 - 6$$

أي ثلاث حركات اهتزازية.

لكن هل هذه الاهتزازات، التي تُسمَّى طريقة الاهتزاز (Mode of Vibration)، ستكون إيجابية في تفاعلها مع الأشعة تحت الحمراء، فيظهر لها طيف يُسمَّى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء؟

هذا ما سنراه فيما يلي بطريقة استنتاجية في صورة مبسطة يمكن تعميمها على أي جزيء فيما بعد.

الأطياف الجزيئية



شكل ٣-٤: متجهات توضّح الشد في الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين.

الشد في روابط جزيء الماء

الشد يمثّله المتجهان V_1, V_2 كما في شكل ٣-٤. ونُجري عليه عمليات التماثل للمجموعة النقطية C_{2v} التي ينتمي إليها جزيء الماء؛ وذلك لتكوين تمثيل (Representation) متجهات الشد في الروابط، وذلك باتّباع أوامر عمليات التماثل، التي ستُمثّل بمصفوفات كما توضّحها المعادلات الآتية لمعرفة السمة القابلة للاختزال (Reducible Representation) لكل عملية تماثل:

$$E \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad x = 2$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad x = 0$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad x = 0$$

$$\sigma_v^{yz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad x = 2$$

ومن مجموع العناصر القطرية في كل مصفوفة نحصل على السمة القابلة للاختزال كما في الجدول الآتي:

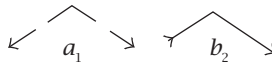
C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
Γ_{vib}	2	0	0	2	$= a_1 + b_2$

بالنظر إلى جدول سمات C_{2v} وفحصه، سنجد أن اهتزازات الشد هي:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 & 1 & 1 & 1 \\ b_2 &= 1 & -1 & -1 & 1 \end{aligned}$$

ومجموع الأرقام في السطرين (أي مجموع جنس تماثل الحركتين) هو ما جاء في الجدول أعلاه.

بالنظر إلى جدول ٣-١ نجد أن التحليل نتج عنه جنسان للتماثل؛ الجنس الأول تام التماثل، والثاني له جنس التماثل b_2 . ويمكن تمثيلهما بالصورة المبينة في شكل ٣-٥.



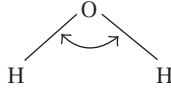
شكل ٣-٥: الشد التماثل، وله جنس التماثل التام a_1 ؛ وغير التماثل، وله الجنس b_2 .

الاهتزاز بين الروابط (انحناء الزاوية) Deformation modes

وهي حركة اهتزازية تُقلِّل وتزيد من الزاوية بين الرابطتين، ويمثلها متجه ذو رأسين كما هو موضَّح في شكل ٣-٦.

هذا السهم ذو الرأسين لن ينتقل من مكانه بفعل عمليات التماثل الأربع (عملية C_2^z و σ_v^{xz} ستنقل الأيمن مكانَ الأيسر وهكذا)، ومن ثَمَّ فإن هذا المتجه سيكون تامَّ

الأطياف الجزيئية



شكل ٣-٦: السهم ذو الرأسين يمثل التشوه أو الانحناء في الزاوية بين الرابطين.

التمائل a_1 . وبناءً عليه، توجد طريقة واحدة للاهتزاز المشوه للزاوية بين الروابط طبقاً للجدول الآتي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
$\Gamma_{bending}$	1	1	1	1	$= a_1$

تطبيق قواعد الاختيار Selection Rules

هذه القواعد تعتمد على تكامل رياضي لثلاث كميات نعبر عنها بتمائلها:

$$\Psi_g = a_1 \quad (١)$$

الحالة الاهتزازية للجزيء قبل تفاعله مع الأشعة تحت الحمراء، وهي دائماً تامة التماثل.

$$\Psi_e = 2a_1 + b_2 \quad (٢)$$

وهي طرق الاهتزازات المختلفة في جزيء الماء، والتي استنتجت كما رأينا.

(٣) مؤثر (Operator) ينقل الحركة من Ψ_g إلى Ψ_e ويسمى (Oscillating Dipole Moment) العزم المتردد بين القطبين ($\vec{\mu}$)، وله ثلاثة مركبات في اتجاهات x ، y ، z ، وهي $\vec{\mu}_x$ و $\vec{\mu}_y$ و $\vec{\mu}_z$. وتماثلها يشبه تماثل المحاور x و y و z حيث يمكن معرفتها بنظرة إلى جدول السمات للمجموعة (انظر جدول ٣-١).

وتقول لنا قاعدة الاختيار متى سيكون حاصل الضرب $\Psi_g \mu \Psi_e$ دالة تامة التماثل (a_1) أو غير تامة التماثل (أي جنس تماثل آخر غير a_1). فإذا كان حاصل الضرب تام التماثل، فسيكون لتكاملها مساحة تحت المنحنى (لأنها ستكون دالة زوجية، وتكامل الدوال الزوجية له دائماً قيمة أكبر من الصفر)؛ وعندئذٍ يظهر لطريقة الاهتزاز مساحة

تحت منحني في طيف الأشعة تحت الحمراء. ففي حالة الاهتزازة a_1 مثلاً، نجد أن حاصل ضرب $\Psi_g \mu \Psi_e$ يكون أيضاً تاماً التماثل:

Ψ_g	$= a_1$	1	1	1	1
μ_z	$= a_1$	1	1	1	1
Ψ_e	$= a_1$	1	1	1	1
$\Psi_g \mu_x \Psi_e$	$= a_1$	1	1	1	1

وعليه ستكون الاهتزازات من جنس a_1 نشطة في الطيف، وكذلك الاهتزازات من النوع b_1 ستكون أيضاً نشطة؛ نظراً لأنه توجد مركبة μ_y لها نفس نوع التماثل للحركة الاهتزازية b_1 .

$\Psi_g(a_1)$	1	1	1	1
$\mu_y(b_2)$	1	-1	-1	1
$\Psi_e(b_2)$	1	-1	-1	1
$\Psi_g \mu_y \Psi_e$	1	1	1	1

إزاحات رامان لجزيء الماء

رامان هو فيزيائي هندي حاصل على جائزة نوبل عام ١٩٣٠؛ لاكتشافه في عام ١٩٢٨ ظاهرة تشتت الضوء المرئي للمبة الزئبق (حالياً نستخدم مصدراً ضوئياً قوياً الشدة مثل ضوء ليزر مرئي) عندما يتفاعل مع الجزيء، فيُزاح الضوء المنتشت عن الضوء الساقط على الجزيء بمقدار طاقة تساوي الطاقة الضوئية اللازمة لعمل الحركة الاهتزازية. وسمي هذا النوع من الأطياف باسم مكتشفه.

ويُعد طيف رامان مكملاً لطيف الأشعة تحت الحمراء، كما سيتضح من مثال الماء وبعض الأمثلة الأخرى في هذا الفصل.

الأطياف الجزيئية

وبنفس طريقة الأشعة تحت الحمراء، يمكن معرفة نشاط أثر رامان على جزيء الماء، وذلك بأن يحلّ المؤثر α_{ij} محلّ μ و α_{ij} لها ستة مركبات هي: α_{xz} ، α_{xy} ، α_{yz} ، α_{zz} ، α_{yy} ، α_{xx} وتعبّر α_{ij} عن مدى سهولة تتبّع حركة الإلكترونات على الجزيء للمركبة الكهربائية للأشعة الضوئية، وتُسمّى مؤثر الاستقطابية، وجنس تماثلها هو نفسه جنس تماثل xy ، xz ، yz ، xx ، yy ، zz وأي مركبة أخرى في جداول السمة؛ وعليه فإن الحركات الثلاث الاهتزازية لجزيء الماء، وهي $2a_1 + b_2$ ، ستكون أيضاً نشطة وتظهر في أطياف رامان لجزيء الماء كما في جدول ٢-٣.

جدول ٢-٣: طاقة الحركات الاهتزازية في جزيء الماء.

	IR, cm^{-1}	Raman, cm^{-1} *	
شد (str) b_2	٣٧٥٦	٣٧٥٦	(غير مستقطبة)
شد (str) a_1	٣٦٥٧	٣٦٥٧	(مستقطبة)
انحناء (bend) a_1	١٥٩٥	١٥٩٥	(مستقطبة)

* طريقة الاهتزاز (a_1) لا تتغير من استقطاب الضوء.

وبالرغم من ظهور كل الاهتزازات في كلّ من طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحة رامان، فإن رامان تقدّم معلومة مفيدة عن نوع الاهتزازة، وهي خاصية استقطاب الضوء؛ فكل الحركات الاهتزازية ذات جنس التماثل التام لا تتغير من استقطابية الضوء الساقط على الجزيء، ويُطلق على هذه الحركات الاهتزازية خاصية مستقطبة، وكل ما عداها تكون غير مستقطبة. وللاستزادة في المعلومات المتخصصة يمكن للقارئ الرجوع إلى المراجع في هذا الموضوع.

(ب) جزيء الفورمالدهيد

ينتمي جزيء الفورمالدهيد إلى نفس مجموعة الماء؛ حيث شكله الهندسي يشبه الماء، لكنّ عدد ذراته ٤. وطيف الفورمالدهيد يحوي ٦ حركات اهتزازية؛ ثلاث منها شد في الروابط، وثلاث تغيير في الزوايا. التغير في الزوايا يحتاج طاقة أقل من الشد في الروابط. وطبقاً

لجدول ٣-٣ فالثلاث قِيم الأقل طاقةً تُناظر التشويه في الزوايا بالاهتزاز. والثلاث قِيم الأعلى في الطاقة تُناظر شدَّ وارتخاء الروابط، وهي على الترتيب: الشد بين الأكسجين والكربون، ثم الشد المتماثل بين كلٍّ من ذرتي الهيدروجين والكربون، والشد غير المتماثل (شد في رابطة)، وارتخاء في الرابطة الأخرى بين ذرتي الهيدروجين والكربون وهي الأعلى قيمةً؛ حيث تحتاج عملية الاهتزاز غير المتماثلة طاقةً أعلى.

جدول ٣-٣: طاقة الاهتزازات وشدتها.

	ν	I
☐	1147	0.01
☐	1217	0.08
☐	1481	0.04
☐	1777	0.67
☐	2774	0.36
☐	2828	1.00

وحيث إن الفورمالدهيد ينتمي إلى المجموعة النقطية C_{2v} ، فإنه يمكن تصنيف حركاته الاهتزازية طبقاً لهذا التماثل.

(ج) مقارنة رتبة رابطة الكربونيل في عدة مركبات

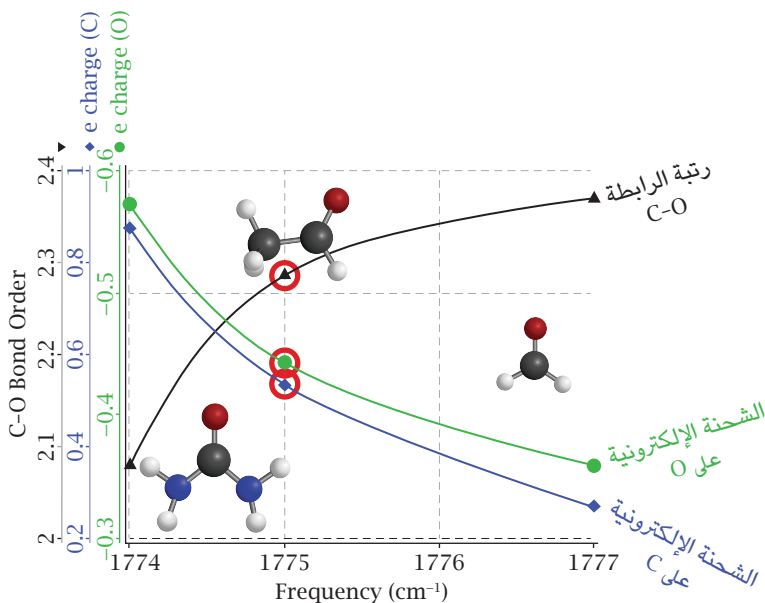
والمثال التالي سيوضح لنا التغيُّر الحادث في طيف الاهتزاز (الشد في رابطة الكربونيل بين الكربون والأكسجين) بتغيير طبيعة وشكل الجزيء، وذلك في حالة الفورمالدهيد والأسيتالدهيد واليوريا.

والآن، حان موعد تقديم برنامج حساب طيف الاهتزاز تبعاً لمتطلبات حزمة برامج أوركا.

والملف الآتي يوضح كيفية حساب طيف الاهتزاز لأي جزيء (فقط حدّد إحداثيات الجزيء).

الأطياف الجزيئية

```
! RKS BP def2-TZVP RI TightSCF Grid5 NoFinalGrid
# perform a geometry optimization first
! Opt
# Run an analytical or numerical frequency calculation afterwards
! AnFreq # or just ``! Freq''
end
* xyz 0 1
Coordinates
*
```



شكل ٣-٧: التغير في طاقة اهتزازة الشد في الرابطة بين الكربون والأكسجين في الفورمالدهيد (إلى اليمين)، والأسيتالدهيد (في منتصف الشكل)، واليوريا (أسفل يسار الشكل). فمع زيادة قوة الرابطة ومدى سُمكها (رتبة الرابطة) كما في حالة الفورمالدهيد، تزداد الطاقة اللازمة للشد في الرابطة. ويمكن ملاحظة العلاقة العكسية بين شحنات ذرات الرابطة ورتبتها بطريقة عددية (كمية)، وليس مجرد طريقة وصفية.

(د) أمثلة أخرى

وعامةً نستطيع استنتاج عددٍ وتماتلٍ الحركات الاهتزازية المختلفة لأي جزيء كيميائي إذا ما عرّفنا شكله الهندسي. معرفة الشكل الهندسي تمكّننا من تصنيف الجزيء إلى المجموعة النقطية المناسبة. وكذلك إذا عرّفنا الطيف، فإننا نستطيع أن نستنتج الشكل الهندسي.

جدول ٣-٤: عدد ونوع اهتزازات الشد في الرابطة لجزيئات غير عضوية ذات أشكال هندسية وتماتل مصنّف طبقاً للمجموعات ذات النقطة.

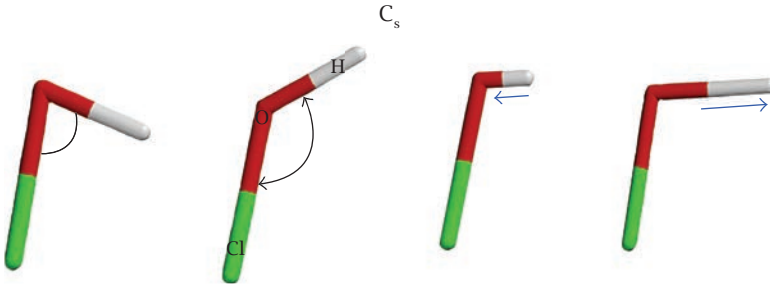
أمثلة جزيئات	النشاط		جنس الاهتزاز	التماتل
	IR	Raman	Species	Symmetry
Cr(CO) ₆	—	+	a ₁	O _h
	—	+	e _g	
	+	—	t _{1u}	
ClO ₄ [—] CCl ₄	—	+	a ₁	T _d
	+	+	t ₂	
XeF ₄	—	+	a _{1g}	D _{4h}
	—	+	b _{1g}	
	+	—	e _u	
BF ₃ ClO ₃ [—] Fe(CO) ₅	—	+	a ₁ '	D _{3h}
	+	+	e'	
	—	+	2a ₁ '	
	+	+	e'	
	+	—	a ₂ ''	
NH ₃	+	+	a ₁	C _{3v}
	+	+	e	
H ₂ O	+	+	a ₁	C _{2v}
	+	+	b ₂	
HOCl	+	+	a'	C _s
	+	+	a''	

الأطياف الجزيئية

جدول ٣-٤ يشتمل على معلومات لأطياف الاهتزاز لعدد من المركبات البسيطة والمعقدة؛ فالجدول يوضح نوع تماثل متجهات الحركات الاهتزازية، وهل ستكون نشيطة (+) أم خاملة (-) أي لا نشاهدها في طيف الاهتزازات، سواء طيف الأشعة تحت الحمراء أو طيف رامان. وحصلنا على هذه النتائج المدونة في جدول ٣-٤ باستخدام أسلوب نظري مبني على أسس نظرية المجموعات للتنبؤ بنوع تماثل الحركات الاهتزازية ونشاطيتها. ويمكن للقارئ الرجوع إلى مرجع مناسب في نظرية المجموعات في الكيمياء والأطياف. ولتحقيق بعض ما جاء في جدول ٣-٤ سنستعرض بعض الأمثلة. ووجب التركيز على أن النتائج في جدول ٣-٤ تُعنى فقط بالشد في الروابط. سنستكمل المناقشة ونهتم أيضاً باهتزازات التشوه في الزوايا.

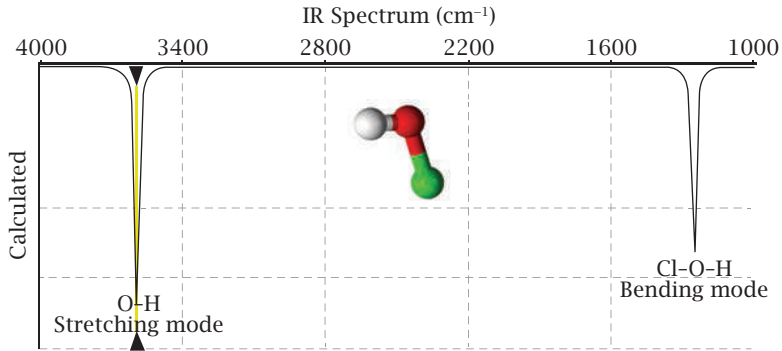
سنبدأ بالمجموعة C_s ويمثلها جزيء حمض الهيبوكلورس $HOCl$ ، ثم الأمونيا (C_{3v})، ثم أنيون حمض الكلوريك ClO_3^- (D_{3h})، ثم رابع كلوريد الكربون وتماثله رباعي الأوجه Td . وملحق (٦) يحتوي على جداول السمات لبعض المجموعات الهامة.

أولاً: طيف الاهتزاز لحمض الهيبوكلورس ($HOCl$ (C_s))



شكل ٣-٨: متجهات الشد والانضغاط في الرابطة بجانب التشوه في الزاوية.

تنبأت المعالجات في نظرية المجموعات بوجود اهتزازة شد في الرابطة بين الهيدروجين والأكسجين ذات تماثل a' تكون نشيطة بالنسبة إلى طيف الأشعة تحت الحمراء وكذلك رامان. ولاستكمال الصورة، فإن معالجة التشوه في الزاوية — كما وضّحت في شكل ٣-٨ — بسهم منحني ذي رأسين؛ ينتج عنها، طبقاً لنظرية المجموعات، طريقة اهتزازية



شكل ٩-٣: طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض الهيبيكلورس.

واحدة لها أيضًا جنس التماثل التام a' ، وتؤكد القياسات العملية للطيف وجود حُرْمَتَيْن لامتصاص ضوء الأشعة تحت الحمراء كما بيَّنها شكل ٩-٣.

ثانيًا: طيف الاهتزاز للأمونيا (C_{3v})

بالرجوع إلى نتائج جدول ٣-٤، يتضح أن شد الروابط في جزيء الأمونيا هو من النوع:

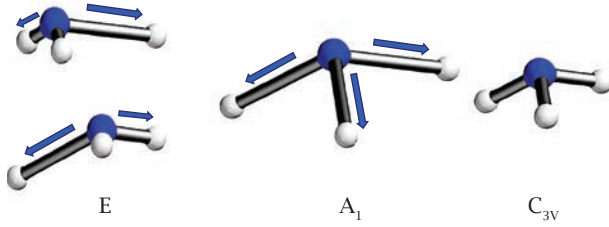
$$a_1 + e$$

كما مُثِّلَتْ متجهاتُ الشد في شكل ٣-١٠. وهنا نلاحظ أن الحركة الاهتزازية من النوع e ثنائية، ويمثِّلها صورتان متكافئتان في التماثل ومتساويتان في الطاقة، فتظهر كحُرْمَة واحدة في الطيف (degenerate in symmetry and in energy).

وبفحص طيف رامان للجزيء المبين في شكل ٣-١١ اتضح وجود حُرْمَتَيْن عند طاقات عالية، وهي تمثِّل الشد في الروابط بجانب وجود حُرْمَتَيْن أُخْرَيَيْن عند طاقات أقل، وهي في الغالب نتيجة التغير في الزوايا. وبدراسة المتجهات الدالة على التغير في الزوايا، وعددها ثلاثة، تبينَ أنهما تشابهان الشد في الروابط من حيث التماثل. يوضح شكل ٣-١٢ هذه الاهتزازات التي تشوّه شكل الجزيء.

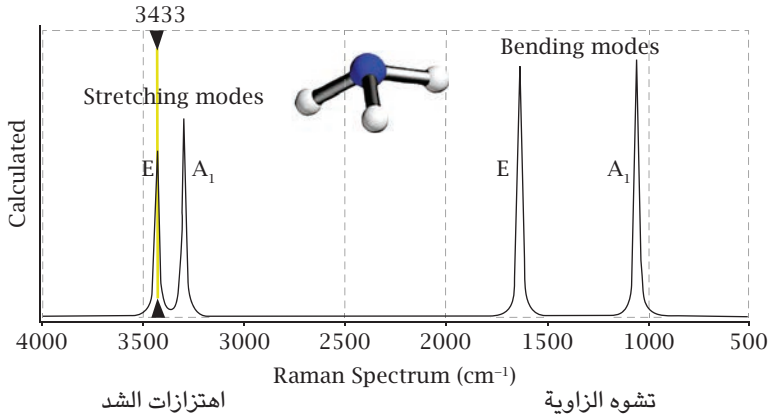
الأطياف الجزيئية

Stretching vibrations: $a_1 + e = \text{two modes}$



شكل ٣-١٠: جزيء الأمونيا وحركات الشد في الروابط ونوع تماثلها.

وفي هذا المقام نود التنويه إلى أن طريقة الاهتزاز من النوع a_1 ينتج عنها زيادة جميع الزوايا أو نقصانها جميعاً في آنٍ واحد. وهذا ممكنٌ حدوثه ما دام الجزيء غير مستوي الشكل.

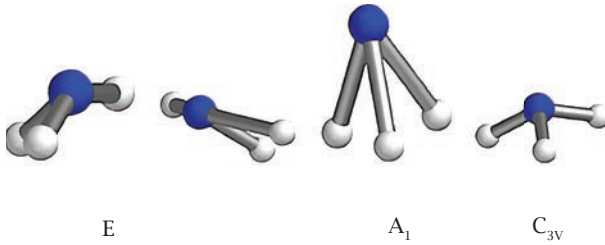


شكل ٣-١١: طيف رامان لجزيء الأمونيا.

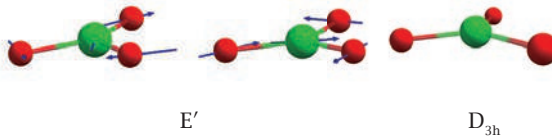
ثالثاً: طيف الاهتزاز لأنيون حمض الكلوريك (D_{3h})

يبيّن شكل ٣-١٣ أن الجزيء مثلثيّ مستوٍ، وجميع زواياه الثلاث متساوية وقيمتها 120° درجة. وبتحليلها بأسلوب نظرية المجموعات نجد أنها تنتج نوعين من الحركات الاهتزازية؛ أحدهما الحركة الاهتزازية a_1' (تامة التماثل)، وتُعد غير مقبولة فيزيائياً؛ حيث لا يمكن زيادة جميع الزوايا أو نقصانها في آنٍ واحد؛ لذلك استبعدنا هذا النوع من شكل ٣-١٣. النوع الآخر له التماثل e' ، وله صورتان مختلفتان من الحركات الاهتزازية لكنّ لهما نفس الطاقة (degenerate).

Bending vibrations: $a_1 + e = \text{two modes}$



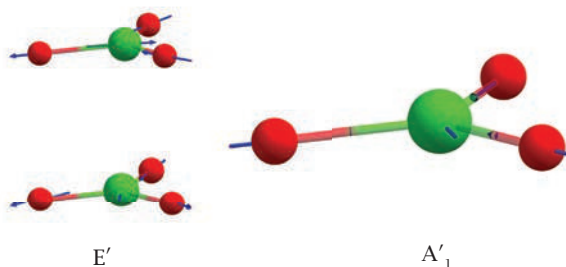
شكل ٣-١٢: جزيء الأمونيا وحركات الانحناء بين الروابط (التشوّه) ونوع تماثلها.



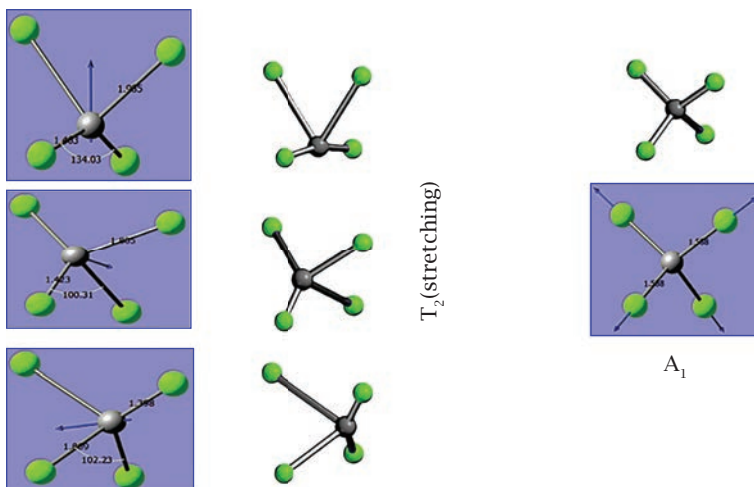
شكل ٣-١٣: الشكل الهندسي لأنيون حمض الكلوريك والحركة الاهتزازية الثنائية الصورة ذات الطاقة المتساوية.

وبخصوص الشد في الروابط الثلاث، فشكل ٣-١٤ يحقق النتائج المُدرّجة في جدول ٣-٤.

الأطياف الجزيئية



شكل ٣-١٤: نوعا اهتزازات الشد في أنيون حمض الكلوريك.



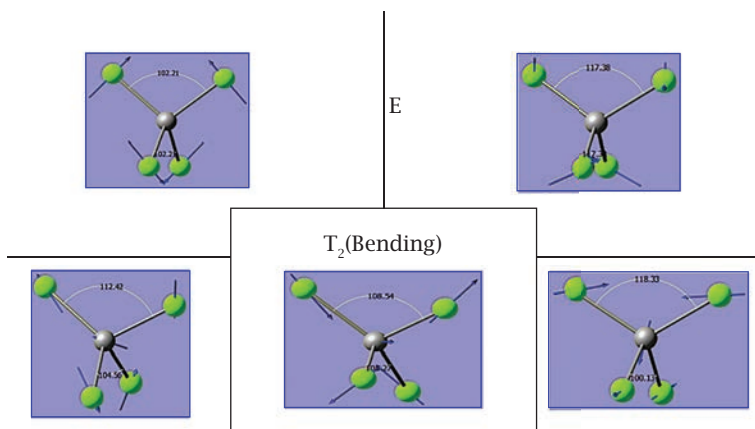
شكل ٣-١٥: نوعا اهتزازات الشد في جزيء رابع كلوريد الكربون.

لقد أُجريت غالبية هذه الحسابات باستخدام حُرْم برنامج جاوسيان ١٦؛ وذلك لإمكاناته الحسابية في الحصول بسهولة على كلٍّ من طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان. وسنعرض ملف إدخال البيانات في نهاية مناقشة هذا الموضوع.

رابعاً: طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان لرابع كلوريد الكربون (Ta)

طبقاً لما جاء في جدول ٣-٤ فطيف الأشعة تحت الحمراء سيحتوي على حزمة امتصاص واحدة من النوع الثلاثي الصورة T_2 ، وهذا ما نلاحظه فعلاً في الطيف المقيس، وتظهر عند التذبذب ٨٠٦ سم^{-١}؛ وذلك لأن حركة الشد الأخرى المتوقعة (شكل ٣-١٥) هي من النوع التام التماثل a_1 ، وهي غير نشطة في الأشعة تحت الحمراء. بينما تظهر اهتزازات الزوايا، ويمثلها ستة أسهم ذوات رأسين، ستظهر أيضاً حزمة واحدة من النوع الثلاثي الصورة T_2 ، إلا أن شدتها ضعيفة، فلا نشاهدها عملياً في حالة هذا الجزيء.

وعند تحليل أسهم اهتزازات الزوايا، وعددها ستة، ينتج ثلاثة أنواع من الاهتزازات هي من النوع a_1 ، e ، t_2 . وكلها نشطة وتظهر في طيف رامان. ومرة أخرى نرى أن النوع a_1 لا يمكن حدوثه فيزيائياً في شكل الهرم الرباعي؛ ومن ثم سنشاهد نوعين فقط من حركات التغير في الزوايا، كما يظهر في شكل ٣-١٦، وكذلك في طيف رامان المبيّن في شكل ٣-١٧.



شكل ٣-١٦: نوعا اهتزازات الزوايا في جزيء رابع كلوريد الكربون.

وقد استخدمنا برنامج جاوسيان ١٦ لسهولة الحصول منه على كل من أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء ورامان. وملف إدخال البيانات هو كالتالي:

الأطياف الجزيئية

```
# opt freq=raman wb97xd/6-31g(d) geom=connectivity
```

```
CCl4
```

```
0 1
```

```
C      0.000000000      0.000000000      0.000000000
```

```
1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 5 1.0
```

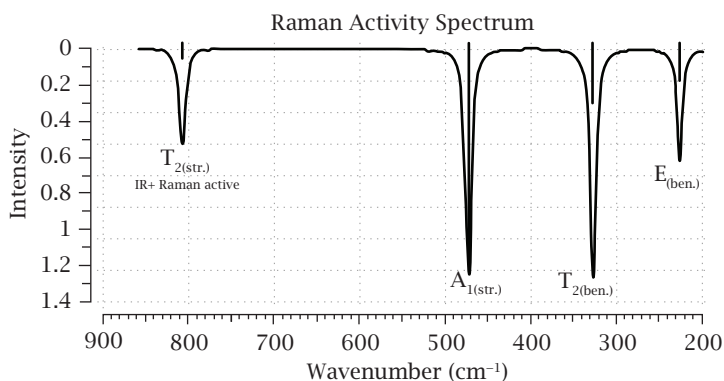
```
2
```

```
3
```

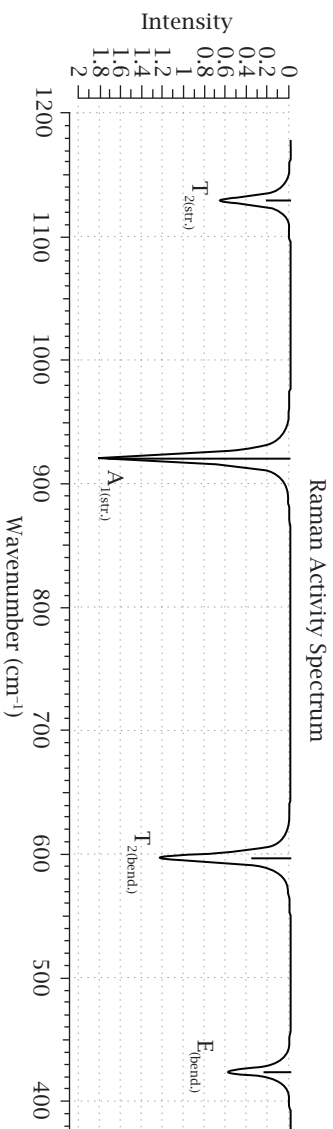
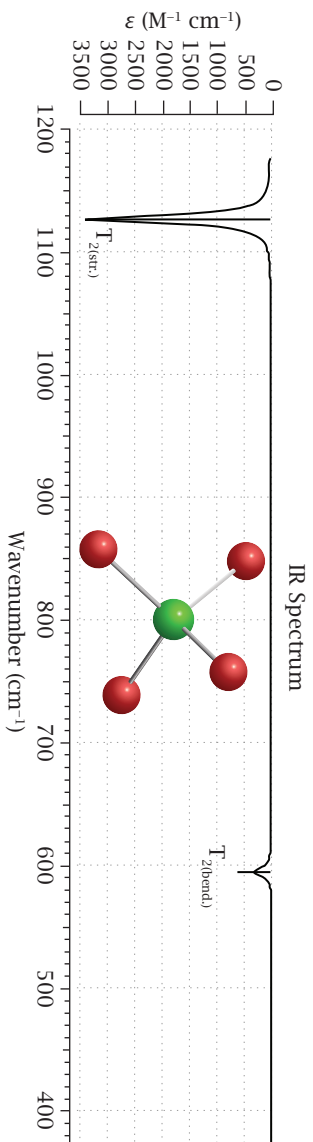
```
4
```

```
5
```

باستخدام واجهة جاوسيان فيو ٦ يمكن بسهولة بناء الجزيئات وتحديد طريقة الحسابات.



شكل ٣-١٧: طيف رامان لجزيء CCl_4 ، ويُظهر أربع حُرْم تمثل ٩ حركات اهتزازية (واحدة ذات بُعْد واحد A_1 ، وواحدة ذات بُعْدَيْن E ، واثنيتين من الاهتزازات كلٌّ منهما ثلاثية الأبعاد T_2).



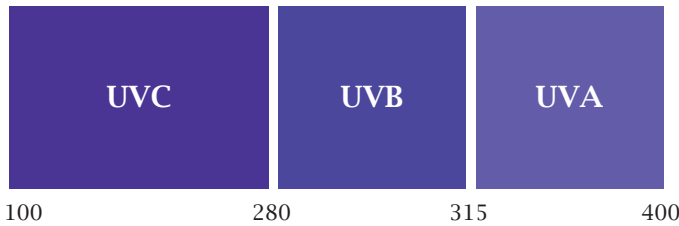
شكل ٣-١٨: يُظهر حركات الاهتزاز في طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان لأيون حمض البيروكلوريك.

وقد قمنا أيضًا بإجراء الحسابات على أنيون حمض البيركلوريك، وحصلنا على نتائج مشابهة، لكن الاهتزازات تحدث عند طاقات مرتفعة مقارنةً بمثيلاتها في حالة جزيء رابع كلوريد الكربون. وبيّن شكل ٣-١٧ أطياف الأشعة تحت الحمراء ورامان لهذا الأنيون. ونلاحظ ظهور حركات التشوّه من النوع T_2 نتيجة التشوّه في الزوايا ولكن بشدة ضعيفة.

طيف امتصاص وانبعاث الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية

سنعالج الموضوع بصورة عملية تطبيقية. السؤال المطروح في هذا المقام هو كيف نختار مادة حاجبة لضوء الشمس الضارة في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف؟ ومعروف أن المنطقة فوق البنفسجية يمتد طولها الموجي من حوالي ١٠٠ نانومتر وحتى حوالي ٤٠٠ نانومتر. وتُقسّم إلى ثلاث مناطق، أكثرها ضررًا للإنسان هي المنطقة المسماة UVC، كما في شكل ٣-١٩.

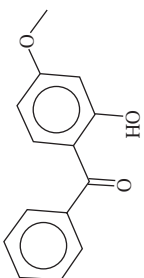
وحاجبات ضوء الشمس وامتصاص الضوء في هذه المناطق ذات قيمة تطبيقية كبيرة. وقد تم اختيار عدد من هذه المركبات، والتي يمكننا تسميتها فلاتر أو مرشحات للضوء، وشكل ٣-٢٠ يبيّن بعض هذه المركبات وأطياف امتصاصها. ويمكن للقارئ التعرف على أنسب هذه المواد من حيث شدة امتصاصها للضوء ومدى امتصاصها للأطوال الموجية غير المرغوب تعرّض الإنسان لها، وذلك بفحص الأطياف المحسوبة والمبيّنة في شكل ٣-٢١.



تقسيم مناطق الأشعة فوق البنفسجية حسب أطوال موجاتها

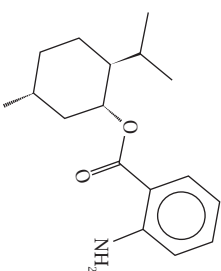
شكل ٣-١٩: تقسيمات منطقة الأشعة فوق البنفسجية غير المرئية.

المواد الحاجبة لضوء الشمس الضار
الفلاتر الضوئية - Sunscreens



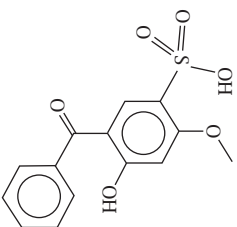
Oxybenzone

1



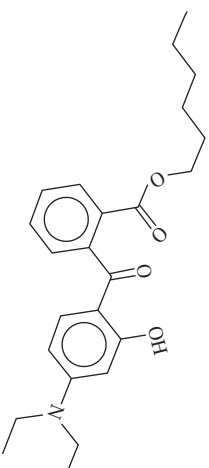
Menthyl Anthranilate

2



Benzophenone-4

3



Dimethylamino hydroxybenzoyl
hexa benzoate

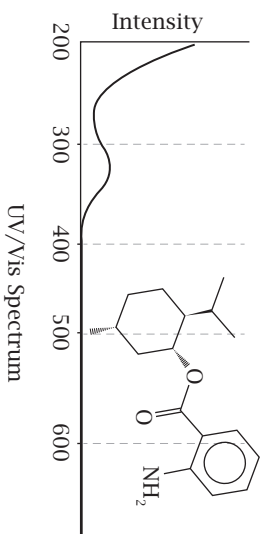
4

شكل ٣-٢٠: بعض الفلاتر الضوئية، وهي مركبات كيميائية عضوية ذات استقرار ضوئي كبير، ولا يسهل تكسيرها بالضوء المتص.

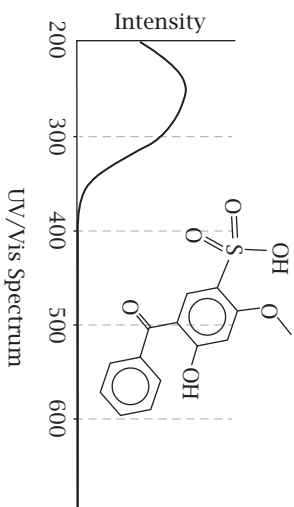
Oxybenzone



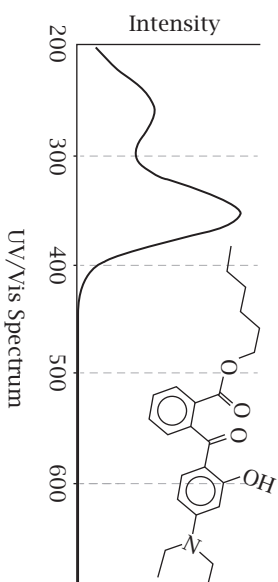
Menthyl Anthranilate



Benzophenone-4



Dimethylamino hydroxybenzoyl
hexa benzoate



شكل ٢-٢١: أطراف الامتصاص الضوئية لحاجبات الضوء، التي تمتص بدرجات مختلفة في المنطقة فوق البنفسجية. والفاحص يستطيع بسهولة التمييز بينها بحسب الاستخدام المطلوب.

(أ) كيف نحسب طيف «الامتصاص»؟

يبدأ الجزيء في امتصاص الضوء وهو في الحالة الأرضية ذات الشكل الهندسي الأكثر استقرارًا؛ لذا يستلزم الأمر إجراء عملية التفضيل أو الحصول على الشكل الأنسب، التي تُسمَّى Optimization، وذلك قبل إجراء عملية حساب الطيف.

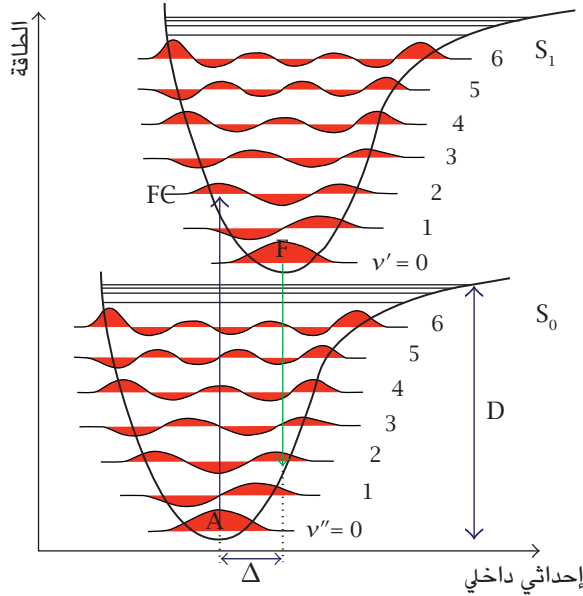
```
! WB97X-D3 DEF2-SVP DEFE/J RICOSX LARGEPRINT
% TDDFT NROOTS 6
      TRIPLETS FALSE
      END
! CPCM(ETHANOL)
* XYZ CHARGE MULTIPLICITY
COORDINATES
*
```

(ب) كيف نحسب طيف «الانبعاث الفلوريسيني»؟

يبدأ الجزيء في عملية انبعاث الضوء الفلوريسيني، وهو في الحالة المثارة ذات الشكل الهندسي الأكثر استقرارًا أو الشكل الهندسي الأفضل، كما هو واضح في شكل ٣-٢٢؛ لذا يستلزم الأمر إجراء عملية التفضيل أو الحصول على الشكل الهندسي الأنسب بالعملية التي تُسمَّى Optimization، وذلك قبل إجراء عملية حساب الطيف الفلوريسيني. وقد تحدث عمليتنا الحساب في آنٍ واحد كما في الملف التالي.

```
! OPT WB97X-D3 DEF2-SVP DEFE/J      # أجز عملية النمذجة
RICOSX LARGEPRINT                    # الهندسية للحالة المثارة
% TDDFT                               # استخدام الامتداد الزمني لنظرية الكثافة الدالية
      iRoot 1 NROOTS 6                # تم اختيار موضع حزمة الامتصاص 1 الأعلى
                                      # امتصاصًا للضوء (ذات الشدة العالية) لتمثل الشكل الهندسي
                                      # المثالي في الحالة الأرضية التي يُثار منها الإلكترون
      END
! CPCM(ETHANOL)                       # احسب أثر المذيب (الإيثانول)
% Pal Nprocs 10 End
* XYZ CHARGE MULTIPLICITY
COORDINATES                           # الإحداثيات
*
```

الأطياف الجزيئية



شكل ٣-٢٢: يبيّن انتقالات إلكترونية بين الحالة الأرضية S_0 والحالة المثارة S_1 .

والملاحظ من شكل ٣-٢٢ حدوث الانتقالة الإلكترونية رأسياً بامتصاص الضوء A إلى حالة تُسمّى فرانك-كوندن (Frank-Condon State, FC) فلا يتغيّر شكله الهندسي (أي لا يتغيّر الإحداثي الهندسي الداخلي)، ثم يفقد طاقة اهتزازية مغيراً شكله الهندسي الممثل في الإحداثي الداخلي ليصل إلى الوضع الأنسب والأقل طاقةً. عندئذ يبدأ في الانتقال رأسياً مشعاً الضوء الفلوري سيني الممثل بالسهم ذي اللون الأخضر. وتمثل قيمة Δ مقدار التغير في الشكل الهندسي بين الحالة الأرضية والحالة المثارة. ونلاحظ أن الارتفاع D يمثل طاقة كسر أو تفتّت الرابطة في حالة كان الإحداثي الداخلي هو طول رابطة. ونلاحظ كذلك أن كلاً من منحنيات الطاقة يشتمل على حالات اهتزازية ذات احتمالات حدوث؛ حيث تُعطي احتمالاتها بمربع القيم الظاهرة (مربع المساحات الحمراء)، التي تزداد قيمتها على الأطراف كلما زاد رقم المستوى الاهتزازي v .

يمكن ذكر تطبيقات ظاهرة الفلورة أو الانبعاث الفلوريسيني أو الوميض الضوئي للمراحل المختلفة من التعليم، ويمكن استخدامها أيضاً لمعالجة بعض الموضوعات المتداخلة؛ على سبيل المثال، صحة العين وتوفير الطاقة. الهدف هو إظهار كيف يمكن للفلورة أن تساعد الطلاب على التعرف على بعض المفاهيم المتعلقة بشكل أساسي بفيزياء وكيمياء المواد، من خلال تشجيع دراسة الظواهر والأجهزة القريبة منهم، وحتى في بيئتهم اليومية. بالإضافة إلى ذلك، نسعى إلى تحقيق ذلك على مراحل التعليم المختلفة مثل مرحلة ما قبل الثانوي والثانوي والجامعي؛ لأن ظاهرة الفلورة تمكّن الطلاب تدريجياً من تعميق معارفهم وفقاً لهذه المراحل التعليمية.

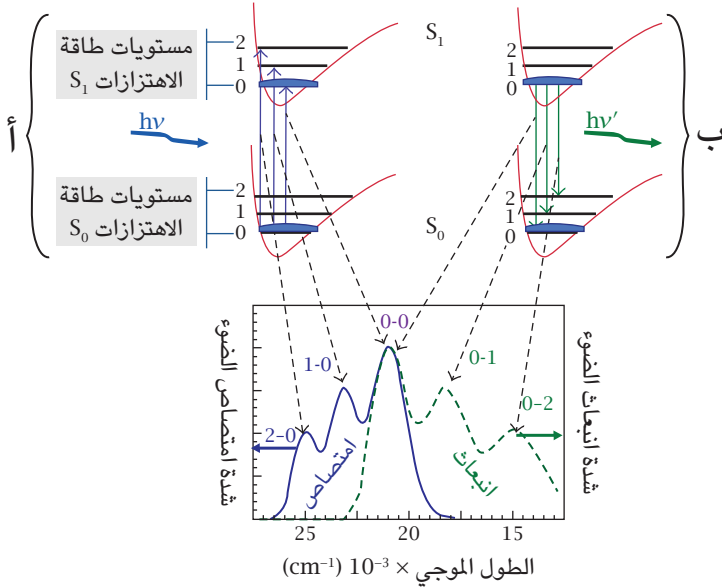
وتظهر الفلورة في كثير من مواد الحياة اليومية التي تحيط بالطلبة، مثل الصبغات المستخدمة في صناعة بعض أنواع الملابس، وبطاقات الهوية، والأوراق النقدية، والمستندات الرسمية الهامة (منعاً للتزيف)، وغيرها.

(٢) الانتقالات الإلكترونية المدمجة بالحركات الاهتزازية: ديناميكا الحالات المثارة (طيف الامتصاص والانبعاث للجزيئات الكيميائية)

سنُعنى هنا بحسابات الطيف الإلكتروني المدمج مع الحركات الاهتزازية (Vibronic Coupling)، وسنوضح هذا المفهوم بالإشارة إلى شكل ٣-٢٣، الذي يعطي مزيداً من التفاصيل مقارنةً بشكل ٣-٢٢؛ حيث نلاحظ في المنطقة {أ} أن كلاً من منحنيات الطاقة في الحالة الأرضية أو المثارة يشتمل على عدة حالات اهتزازية ذات احتمالات حدوث [حيث تُعطي احتمالاتها بمربع القيم الظاهرة (مربع المساحات الزرقاء)]، تزداد قيمتها على الأطراف، بينما تقل قيمتها في الوسط كلما زاد رقم.

المستوى الاهتزازي v من ٠ إلى ١، إلى ٢ وهكذا. وعندما يمتص الجزيء الضوء ذا طول الموجة المناسب (أي له الطاقة المساوية أو الأعلى قليلاً من الفرق بين الحالة S_0 والحالة S_1)، فإن الانتقالات الإلكترونية تحدث من مستوى الطاقة الاهتزازي $v = 0$ في الحالة S_0 إلى مستويات اهتزازية مختلفة في الحالة S_1 ؛ مما ينتج عنها الطيف المحتوي على عدة حُرَم امتصاص، وهي الممثلة بيانياً (بالمنحنى ذي اللون الأزرق) في يسار المستطيل الدال على الطيف في شكل ٣-٢٣. هذه الحُرَم الثلاث تدل على اندماج الحركات الإلكترونية مع الحركات الاهتزازية. وما يحدث في المنطقة {ب} هو عكس ما شاهدناه من عمليات المنطقة {أ}؛ فما يحدث في المنطقة {ب} هو حالة فقدٍ للطاقة الضوئية أثناء الانتقالات

الأطياف الجزيئية



شكل ٣-٢٣: يبيّن الانتقالات الإلكترونية المُدمّجة مع الحركات الاهتزازية لامتصاص وانبعاش الضوء، والأطياف الناتجة كحُرْم. لاحظ التشابه بين حُرْم الانتقالات على يمين ويسار الانتقالة $0 \rightarrow 0$ وكأن الجانبين منحنى وصورته في المرآة (Mirror Image).

الإلكترو-اهتزازية؛ ليعود الجزيء إلى حالته الأرضية عن طريق إشعاع الضوء (عملية فلورسنس). الانتقالات الإلكترونية حدثت من مستوى الطاقة الاهتزازي $\nu = 0$ في الحالة المثارة S_1 إلى مستويات اهتزازية مختلفة في الحالة الأرضية S_0 فنتج عنها الطيف المحتوي على عدة حُرْم انبعاش ضوئي، وهي الممثلة بيانياً (بالمنحنى ذي اللون الأخضر) في يمين المستطيل الدال على الطيف. هذه الحُرْم الثلاث تدل على اندماج الحركات الإلكترونية مع الحركات الاهتزازية.

أجهزة قياس الطيف الإلكتروني العملية، والتي تُسمّى سبكتروفوتومتترات (Spec-trophotometers) في عمومها ليس لديها قوة التفريق اللازمة للحصول على هذه الحُرْم، التي حصلنا عليها نظرياً في حالة جزيء البنزين المبين في شكل ٣-٢٤، الذي سنعتبره مثالاً جيداً سنعالجه بشيء من التفصيل لاحقاً. النتائج العملية لطيف جزيء البنزين

في مذيب الهكسان تُظهر حُزْمَة امتصاصٍ عريضةً واحدةً وضعيفةً، قَمَّتْها عند طولٍ موجي يُقَدَّر بحوالي ٢٢٠ نانومتراً (أي ٤٥٤٥٠ سم^{-١} تقريباً). هذه الحُزْمَة العريضة والضعيفة نتجت عن انتقال إلكترونية غير مسموح بها من وجهة نظر تماثل الجزيء، إلا أنها ظهرت نتيجةً اكتسابها قدرًا من السماح باندماج الحركات الاهتزازية بالانتقال الإلكترونية.

استطعنا حساب طيف الامتصاص والفلورسنس للبزين في الحالة الغازية باستعمال حُزْمَة برامج أوركا ٢،٤. وحصلنا على الأطياف الموحدة الشدة (Normalized) المبيّنة في شكل ٣-٢٤.

خطوات الحساب صريحة ومباشرة، ونعرضها كآلاتي:

(١) نحسب الشكل الأمثل وقيم الاهتزازات في الحالة الأرضية كما في حالة طيف الاهتزاز، وملف إدخال البيانات كالتالي:

```
# BENZ-GS
! BP86 DEF2-SVP OPT FREQ
* XYZ 0 1
C 0.000000000000
C
C 0.357161000000
H
H 0.774917000000 0.636932000000
C
C 0.357161000000
H 0.509243000000
H 0.774917000000 0.636932000000 0.509243000000
C 0.000000000000 0.661561000000
H 0.000000000000 1.762972000000
H 0.000000000000
*
```

الأطياف الجزيئية

(٢) نحسب الشكل الأمثل وقيم الاهتزازات في الحالة المثارة، وملف إدخال البيانات كالتالي:

```
# BENZ-ES
! BP86 DEF2-SVP OPT FREQ
% TDDFT NRROOTS 5
      IROOT 1
END
% PAL NPROCS 25 END
* XYZ 0 1
Coordinates optimized GS geometry
*
```

(٣) نحسب طيف الامتصاص الديناميكي باستخدام الكلمة الدالة على الديناميكا في الحالة المثارة (Excited State Dynamics “ESD”) وملف الإدخال لإجراء المهمة كالتالي:

```
# BENZ(ABS)
! B3LYP DEF2-SVP ESD(ABS) TIGHTSCF GRID4 RIJCOSX CC-PVTZ/C
% TDDFT NRROOTS 5
      IROOT 1
END
% ESD GSHESSIAN
      ESHESSIAN
      DOHT              TRUE
END
% PAL NPROCS 25 END
* XYZ 0 1
Coordinate of optimized GS geometry
*
```

ويُخرج البرنامج ملفاً يحتوي على طيف الامتصاص، الذي يمكن تمثيله بيانياً كما في شكل ٣-٢٤، باستخدام أي برنامج للرسم البياني مثل أورجن (Origin). وفيما يلي عينة من البيانات الرقمية في ملف الطيف (BENZ-ESD-ABS.Spectrum):

Energy	TotalSpectrum	IntensityFC	IntensityHT
10786.134777			
10807.078728			
10828.022679			
10848.966630			

وبنظرة سريعة إلى الأرقام نكتشف أنَّ أي انتقال لها شدة يكون مصدرها هو الاندماج بين الحالة الإلكترونية والحركات الاهتزازية، وذلك بملاحظة أن مصدر الشدة الكلية هو شدة (HT= Herzberg-Teller vibronic transition).
(٤) نحسب طيف الفلورسنس الديناميكي، ويكون ملف الإدخال كالسابق مع تغييرٍ وحيدٍ هو ESD(FLUOR) بدلاً من ESD(ABS).

وجب الرجوع إلى وثائق برنامج أوركا ودليلها؛ للمزيد من التفاصيل لهذه الحسابات الهامة.

نلاحظ من منحنيات أطيايف الامتصاص والفلورسنس في شكل ٣-٢٤ أن الانتقالات $0 \rightarrow 0$ غير منطبقة بعضها على بعض؛ دليلاً على أن الشكل الهندسي لجزيء البنزين المثار مختلفٌ عن الشكل الهندسي له في الحالة الأرضية.

ومن مخرجات حسابات الديناميكا في الحالة المثارة معامل مهم، وهو معدل انبعاث الضوء كما توضّحه العيّنة الآتية من المخرجات:

```

-----
ORCA EXCITED STATE DYNAMICS
-----
Requested calculation:                ...fluorescence
Coordinate system:                    ...Deloc. Internal
                                      (BAKER)
Lineshape function:                   ...Voigt
Excited state PES:                    ...adiabatic hessian
Ground state hessian:                 BEN-GS.hess
Reading ground state hessian:         ...done
Excited state hessian:                BEN-ES.hess
Reading excited state hessian:        ...done

As an ES Hessian was given, HessFlag is now AH!

Writing GS hessian to:                BEN-ESD-FLUOR.GS.hess
Writing ES hessian to:                BEN-ESD-FLUOR.ES.hess

***Everything is set, now computing the correlation function***

Homogeneous linewidth is:
Inhomogeneous linewidth is:
Number of points:                      65536
Maximum time:                          1061.77 fs
Spectral resolution:
Temperature used:                      298.15 K
Z value:
Cutoff for the correlation function:

Adiabatic energy difference:
0-0 energy difference:

with 0.00% from FC and 100.00% from HT

The fluorescence spectrum was saved in  BEN-ESD-FLUOR.spectrum

****ORCA ESD FINISHED WITHOUT ERROR****

```

ويتضح أن معدل الفلورسنس هو $2,707 \times 10^{-6}$ ثانية في الحالة الغازية للبنزين. ولو أردنا معرفة هذا المعدل كدالة في المذيب، فكلُّ المطلوب هو ضرب هذه القيمة في مربع معامل الانكسار للمذيب.

وباتباع الطريقة السابقة يمكن أيضاً حساب معدلات التفسفر (Phosphorescence) وطيف الفسفرة إذا كانت الحركة الإلكترونية المغزلية مقترنة بحركة الأوربيتالات (spin-orbit coupling). للحصول على ذلك، يجب تحديد ESD(PHOSP) في المدخلات الرئيسية ويجب ذكر الهاسيان المحسوب سابقاً للحالة الأرضية ground state hessian (GS) وحالة ثلاثية التعددية المغزلية triplet state (TS). والأخيرة تُحسب بنفس الطريقة المذكورة سابقاً بتغيير التعددية الإلكترونية إلى ٣ بدلاً من ١.

وتحتاج أيضاً إلى إدخال فرق الطاقة بين الحالة الأرضية والحالة الثلاثية (دون أي تصحيح)؛ وذلك بحسابها وإدخال القيمة المُعرفة بالعلامة DELE.

سنأخذ جزيء ألفا-ثنائي أستيل كمثالٍ للمدخلات باستخدام TDDFT:

```
# DIACETYL (PHOSP)
! B3LYP DEF2-TZVP(-F) ESD(PHOSP) TIGHTSCF GRID5 GRIDX5
RIJCOSX RI-SOMF(1X)
CPCM(ETHANOL)

% TDDFT          NROOTS 20
                  DOSOC TRUE
                  TDA FALSE
                  IROOT 1

END

% ESD GSHESSIAN "DIACETYL-GS.hess"
      TSHESSIAN "Diacetyl-GSTRIplet.hess"
      DOHT TRUE
      DELE 16530.8

END
```

الأطياف الجزيئية

% PAL NPROCS 25 END

* xyz 0 1

C	-0.186236000000	-2.412254000000	-0.052421000000
C	1.316469000000	-2.408367000000	-0.138410000000
O	1.992685000000	-3.378614000000	-0.397529000000
C	2.008481000000	-1.047648000000	0.137597000000
C	3.511240000000	-1.043969000000	0.052512000000
O	1.332300000000	-0.077545000000	0.397348000000
H	-0.609129000000	-1.644534000000	-0.718662000000
H	-0.501995000000	-2.131537000000	0.966372000000
H	-0.572300000000	-3.405882000000	-0.313131000000
H	3.897311000000	-0.050524000000	0.313909000000
H	3.827545000000	-1.324260000000	-0.966227000000
H	3.933628000000	-1.812068000000	0.718641000000

*

وجبت الإشارة إلى أننا سنحسب للحالات الثلاثية التعددية عدة مرات. والمثال الحالي يُحسب فقط للحالة الأولى (T_1). وتحدد الحالة بالعلامة IROOT في الطريقة TDDFT، ونُغيّرُها إلى IROOT 2 أو 3 لحسابات (T_2 و T_3) حسب المطلوب. وكذلك وجبت الإشارة إلى أن الإحداثيات المعطاة هي للشكل الهندسي الأمثل للجزيء في الحالة الأرضية حيث تتم الانتقالات الإلكترونية إليها في حالة التفسفر.

تتم حسابات معدلات التفسفر من حالات T_1 و T_2 و T_3 وتُجمع لأخذ المتوسط للتبسيط والسهولة. وتم الحصول على القيم ٧,١٧٥ و ٠,٤٥٦ و ٣٦٠,٢٤ ومتوسطها هو القيمة ١٢٢,٦ ثانية^{-١}، وهي قيمة تقترب من المقيسة معملياً، خاصةً لو أخذنا في الاعتبار توزيع إسكان الحالات حسب بولتزمان (Boltzmann population). ويُلاحظ أيضاً أن التفسفر نتج من حالات هيرتز-برج-تيلر للاندماج بين الانتقالات الإلكترونية والاهتزازية، وذلك بنسبة ٥٤٪، ومن حالة فرانك-كوندن بنسبة ٤٦٪.

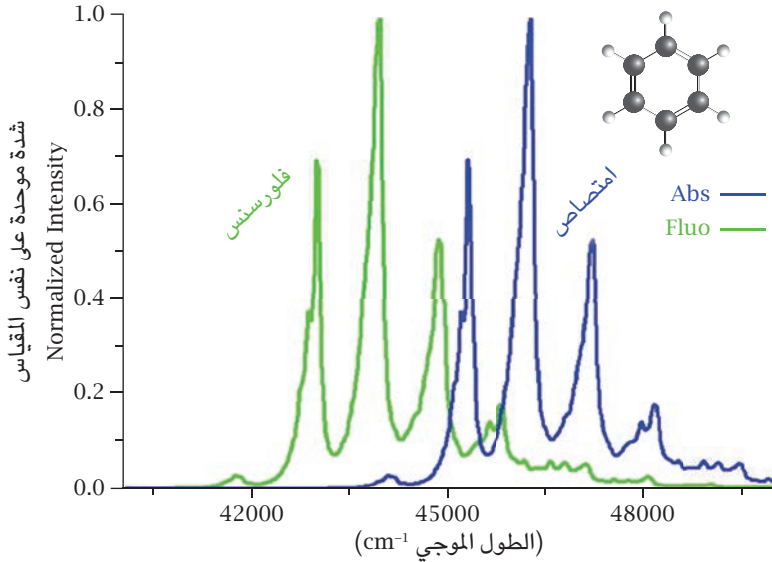
وشكل ٣-٢٥ يبين طيف التفسفر الذي حصلنا عليه نظرياً بهذه الطريقة. طيف التفسفر لثنائي الأستيل يكاد ينطبق شكلاً على المقيس معملياً.

ولحساب معدل الانتقالات للإشعاعية للعبور بين الحالات الإلكترونية المختلفة (Intersystem Crossing (ISC)) نستخدم طريقةً مشابهةً يوضحها ملف إدخال البيانات التالي:

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

```
# DIACETYL (ISC)
! B3LYP DEF2-TZVP(-F) ESD(ISC) TIGHTSCF GRID5 GRIDX5 RIJCOSX
RI-SOMF(1X)
CPCM(ETHANOL)
% TDDFT NROOTS 5
      SROOT 1
      TROOT 1
      TROOTSSL 0
      DOSOC TRUE
END
% ESD ISCISHESS "Diacetyl-GS.hess"
      ISCFSHESS "Diacetyl-GSTRIPLET.hess"
      USEJ TRUE
      DOHT true
      IFREQFLAG REMOVE
      DELE 4528.5 #S1-T1
END
% PAL NPROCS 35 END
* xyz 0 1
C      -0.187524000000      -2.397704000000      0.024981000000
C      1.321800000000      -2.377703000000      0.107700000000
O      1.962925000000      -3.413124000000      0.352731000000
C      2.003203000000      -1.078508000000      -0.107730000000
C      3.512524000000      -1.058498000000      -0.024987000000
O      1.362070000000      -0.043062000000      -0.352686000000
H      -0.538814000000      -1.399884000000      -0.277072000000
H      -0.613366000000      -2.671970000000      1.004686000000
H      -0.513347000000      -3.157146000000      -0.702400000000
H      3.838334000000      -0.299057000000      0.702401000000
H      3.938381000000      -0.784228000000      -1.004688000000
H      3.863815000000      -2.056317000000      0.277063000000
*
```

الأطياف الجزيئية



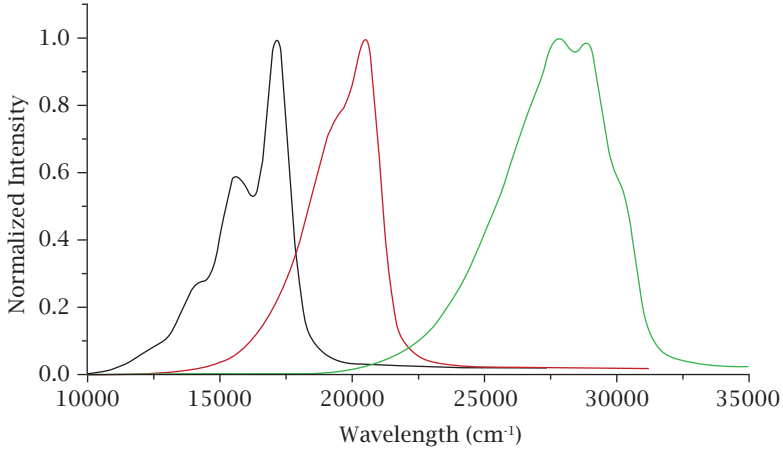
شكل ٣-٢٤: طيف الامتصاص (المنحنى ذو اللون الأزرق) والانبعاث (المنحنى ذو اللون الأخضر) لجزيء البنزين في الحالة الغازية.

أول ملحوظة نود الإشارة إليها هي ما يخص الإحداثيات؛ ففي هذه الحالة قد اعتبرنا إحداثيات الجزيء المثالية في حالة التعددية الثلاثية، وهي الحالة التي سينتقل إليها الإلكترون (يمكنك مقارنة الإحداثيات في كلا الملفين السابقين).
والملاحظة الهامة الثانية هي أن كل حالة ثلاثية التعددية تتضمن مستويات ثلاثة تحتية موضحة في شكل ٣-٢٦.

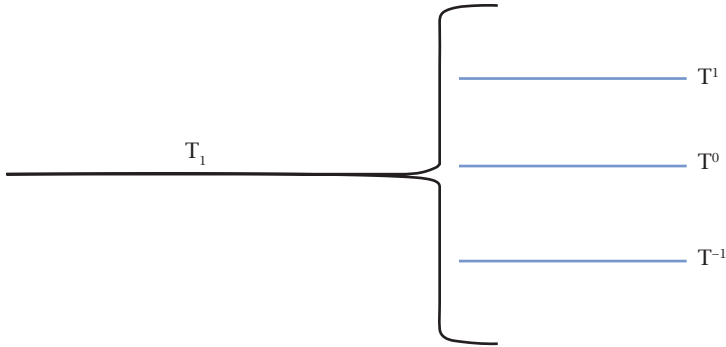
وبالإشارة إلى ملف الإدخال السابق تُحدّد هذه المستويات التحتية الثلاثة بالعلامة TROOTSSL؛ ومن ثم يتم تكرار الحسابات عدداً من المرات لكل حالة تعددية ثلاثية. ثم تُجمع كلها لتحديد معدل الانتقال اللاإشعاعية بين S_1 و T_1 . ويتم تكرار ذلك مع T_2 ومع T_3 وهكذا.

والملاحظة الثالثة هي حساب الفرق بين حالة السينجلت S_1 وحالة التريبليت T_1 ؛ فهذه تُحسب من حسابات طاقة الانتقالات السينجلت والتريبليت عند حساب الاندماج بين الحالات بالعلامة DOSOC TRUE عند حسابات طيف الفلورسنس أو عند حسابات الشكل الهندسي الأمثل في الحالة المثارة السينجلت.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



شكل ٣-٢٥: أطيايف الامتصاص الإلكتروني (باللون الأخضر)، والفلورسنس (باللون الأحمر)، والتفسفر (باللون الأسود) لثنائي الأستيل.



شكل ٣-٢٦: يوضح الحالات البينية المتضمنة في الحالة الثلاثية التعددية.

ونتايج الحسابات بيّنت أن حساب معدل الانتقالات للإشعاعية بين الحالات التعددية المختلفة هو:

$$k_{ISC} = 5.37 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

وهي قيمة تُقارن بصورة جيدة مع المقيس معملياً. ونود الإشارة هنا إلى أن هذه الحسابات المتقدمة تُعنى بكيمياء الحالة المثارة (علم الكيمياء الضوئية)، وهي حسابات تستهلك وقتاً كبيراً وتُعد مرتفعة التكلفة، إلا أن نتائجها مطلوبة بشدة للتعرف على مركبات ومواد فسفورية جديدة ذات قيمة اقتصادية وصديقة للبيئة. وللمواد الفسفورية العديد من التطبيقات الهامة في مجالات مختلفة مثل الإضاءة بالصمامات الثنائية الباعثة للضوء (OLED)، وفي العديد من المواد الإلكترونية البصرية، وتُستخدم كذلك كمجسات للمواد البيولوجية وفي الكيمياء التحليلية.

الخلاصة

تعرفنا في هذا الفصل على عددٍ من المفاهيم الأساسية الهامة في الطيف، والآن نستطيع فهم:

(١) دراسة ومعرفة طرق حساب الأطياف الجزيئية.

(أ) طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحات رامان (طيف الاهتزاز) لبعض المركبات البسيطة؛ حيث أخذنا أمثلة تبين التغير في طاقة اهتزازة الشد في الرابطة بين الكربون والأكسجين في مجموعة الكربونيل في بعض المركبات البسيطة؛ فمع زيادة قوة الرابطة ومدى سُمكها (رتبة الرابطة) تزداد الطاقة اللازمة للشد في الرابطة. ويمكن ملاحظة العلاقة العكسية بين شحنات ذرات الرابطة ورتبتها بطريقة عددية (كمية) أيضاً، وليس مجرد طريقة وصفية.

(ب) تعلمنا كيفية التنبؤ بعدد ونوع تماثل جزيء الماء باستخدام مبادئ نظرية المجموعات.

(ج) حساب طيف الاهتزاز لبعض الأحماض الأكسجينية للكحول، وبعض الجزيئات الأخرى ذات التماثل المختلف، وكيفية تحديد جنس تماثل الاهتزازات المختلفة وطاقتها.

(د) طيف الإثارة الإلكترونية بامتصاص الضوء أي طيف الامتصاص الإلكتروني؛ حيث درسنا كيف نختار حاجبات الضوء كمثال تطبيقي. بعبارة أخرى، استطعنا أن نتنبأ ونختار أحسن حاجب للضوء الشمسي الضار.

(هـ) عملية حساب انبعاث الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية، وتعلمنا ملقاً عاماً لحساب الفلورسنس؛ حيث يُشترط الحصول على الشكل الهندسي الأمثل في الحالة المثارة، التي سينبعث منها الضوء.

(و) حساب الأطياف الإلكترونية المُدمجة بالحركات الاهتزازية باستخدام ديناميكية الحالات المثارة. فأوضحنا كيف نحصل على طيف الامتصاص والانبعاث الفلوريين والتفسفر ومعدلات هذه الانتقالات، وكذلك حساب معدلات الانتقالات اللاإشعاعية بين الحالات الإلكترونية المختلفة (معدل العبور من الحالة الأحادية التعدد إلى الحالة الثلاثية التعدد). وهذه النتائج قيمة جدًا في مجال كيمياء الحالة المثارة (الكيمياء الضوئية).

(٢) تعتمد الدراسة على الإلمام بمبادئ علم التماثل في الكيمياء ومصطلحاته.

الفصل الرابع

المواد الفلز عضوية والمتراكبات

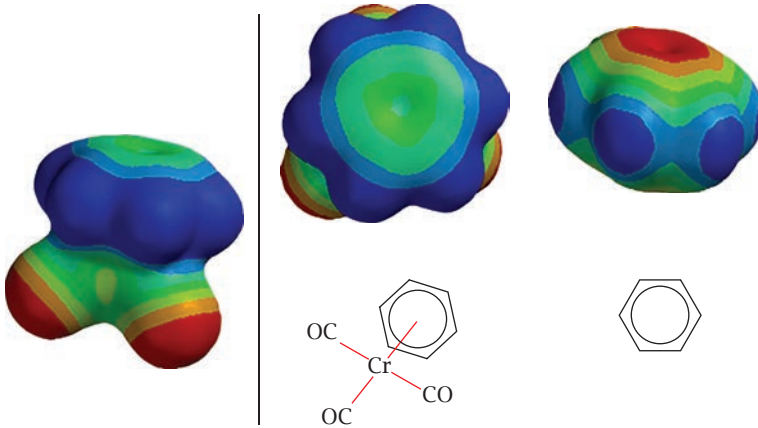
سندرس في هذا الفصل حسابات الكم لبعض المواد الفلز عضوية، خاصةً ما يُعرَف باسم مُتراكبات السندوتش، بهدف التعرُّف على تركيبها والتوزيع الإلكتروني فيها وكيفية ترابطها. وسنتعرَّف كذلك على بعض المتراكبات غير العضوية، وأثر الذرَّات والمجموعات الطرفية فيها على انقسام أوربيتالات الفلز الانتقالي، في ضوء نظرية المجال الليجاندِي Ligand Field Theory، ثم نتعرَّض لمتراكبات انتقال الطاقة. وتشمل الدراسة أيضًا مركبات الاحتواء ذات الأهمية في مجالاتٍ تطبيقية، منها زيادة ذوبانيَّة المُتراكبات التي تُستخدَم في الصيدلة.

(١) المواد الفلز عضوية

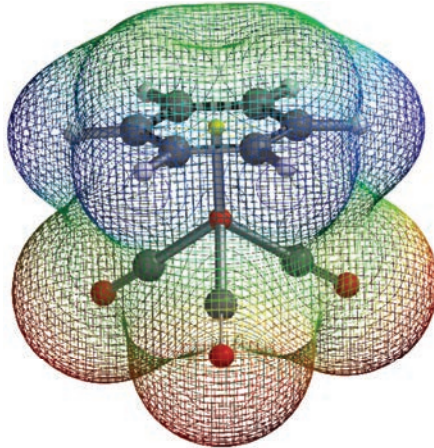
اكتشف العالم الألماني أوتو فيشر عام ١٩٥١ متراكب الحديد مع السيكلوبنتادين الذي سُمِّي الفيروسين Ferrocene. حيث تقع ذرة الحديد بين مجموعتين من السيكلوبنتادين؛ مما جعل العلماء يُطلقون على هذه النوعية من المتراكبات الفلز عضوية اسم «متراكبات السندوتش» sandwich complexes. يصعب تخيُّل نوع الرابطة بين الفلز والمركب العضوي (الليجاند)؛ لذا سنقوم هنا بعرض صور مرئية لنتائج الحسابات لأسطح الفيروسين والروثاسين ومتراكب البنزو ثلاثي كربونيل الكروم، لتتعرَّف على طبيعة الروابط وأوربيتالاتها والتوزيع الإلكتروني فيها.

سنأخذ أولاً مُتراكب بنزو ثلاثي كربونيل الكروم، وهو من المركبات الفلز عضوية، مثالاً لنبدأ به. ولمعرفة أثر وجود الثلاثي كربونيل كروم على سَحَب أو إعطاء إلكترونات للبنزين، قُمنا بإجراء الحسابات وحصلنا على خريطة الجهد الإلكتروني كما في شكل ٤-١. وبفحص الصورة ومقارنتها بالبنزين غير المُرتبط، نرى بوضوح أن مجموعات

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

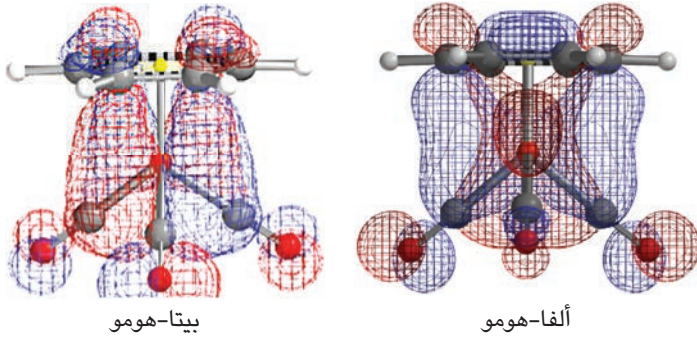


شكل ١-٤: خريطة الجهد الإلكتروني لمترابك كربونيل الكروم مع البنزين.



شكل ٢-٤

الكربون تظهر باللون الأحمر؛ دليلاً على سَحَب الإلكترونات من البنزين، الذي أصبح أكثر زُرْقَةً. أي أن الصورة تكفي لمعرفة مَنْ المُعْطِي وَمَنْ السَّاحِب للإلكترونات في هذا المترابك. يوضح شكل ١-٤ أن البنزين قد فقد قدرًا من إلكتروناته التي سحبتها مجموعات الكربونيل في المترابك (لاحظ تغير اللون الأحمر في جزيء البنزين إلى اللون الأخضر، وهو



شكل ٣-٤: أوربيتالات الربط بين الكروم وجزيء البنزين ومجموعات الكربونيل.

في ترابط مع كربونيل الكروم دليلاً على فقر إلكترونات (ويدل اللون الأحمر في مجموعات الكربونيل على قدرتها على سحب الإلكترونات لتصبح غنية إلكترونياً).

وشكل ٢-٤ يُظهر كل تفاصيل الجزيء.

ولمعرفة كيف تكونت الرابطة بين الكروم وجزيء البنزين، قمنا بحسابات للحصول على شكل الأوربيتالات الرابطة ومثلناها في شكل ٣-٤.

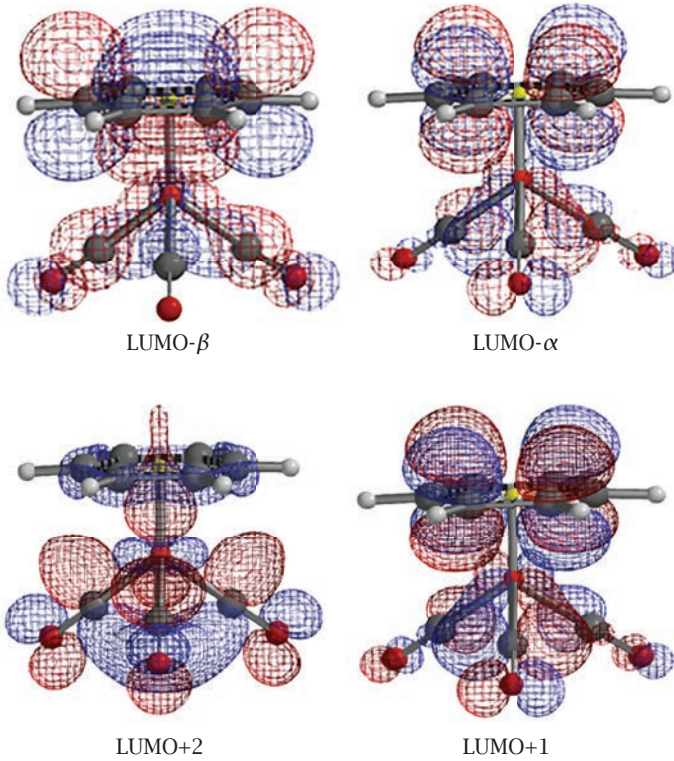
أما أوربيتالات اللومو فقد مثلناها في شكل ٤-٤.

وسندرس الآن مركب الفيروسين، وهو يتكوّن من جزيئين من حلقة السيكلوبنتادايين، بينهما ذرة من فلز الحديد. وشكل ٥-٤ يبيّن تركيب هذا الجزيء المشوّق وخريطة جهده الإلكترونياتيك من منظور رأسي وآخر جانبي.

أما أوربيتالات الترابط فقد وضّحناها في شكل ٦-٤. وفيها نلاحظ الترابط بين الحلقين وذرة الحديد عن طريق هذه الأوربيتالات الممتدة على كل الجزيء.

أما الحالة الثالثة فهي مركب الروثاسين، وهو يُشبه الفيروسين إلا أن الفلز المُستخدَم هو عنصر الروثينيم الموجود أسفل الحديد في نفس مجموعته في الجدول الدوري للعناصر، ويتميّز عن الفيروسين بطول المسافة بين الليجاندات العضوية، كما أن شكله الهندسي المثالي يُظهر تطابق مجموعتي السيكلوبنتادايين إحداهما فوق الأخرى (وضع خسوف مجموعة بمجموعة أخرى).

وللمقارنة من حيث الشكل (انظر شكل ١٠-٤) فقد جمعنا المركبات الثلاثة السابقة في شكل واحد لتتضح صورتها الهندسية، ومن ثمّ نوع تماثلها.



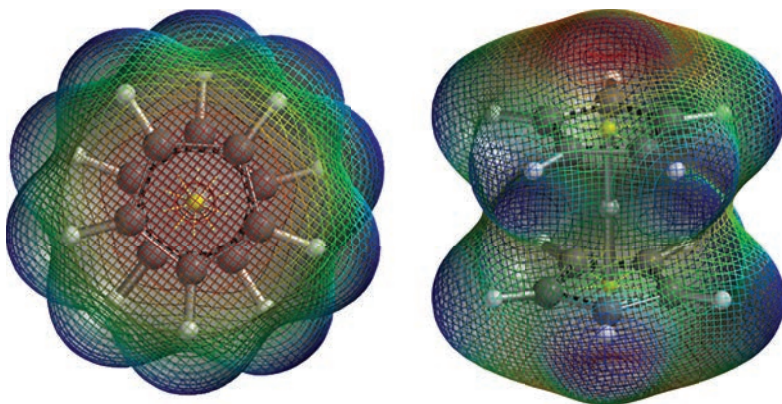
شكل ٤-٤: أوربيتالات اللومو غير الرابط بين الكروم وجزيء البنزين ومجموعات الكربونيل.

يوضح شكل ٤-١٠ الانقسام في أوربيتالات d على ذرات الفلزات الثلاثة بأثر المجال الليجاني. هذا الانقسام سيكون بحسب التماثل الذي يمكن تلخيصه بمجرد النظر إلى جداول الصفات للمجموعات المذكورة في شكل ٤-١٠.

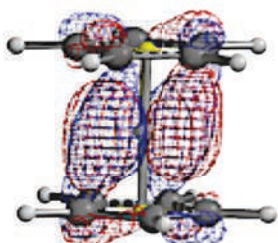
(٢) المترابكات ونظرية المجال الليجاني (LFT) Ligand Field Theory

من المعروف أن فلزات العناصر الانتقالية (الواقعة بين مجمع عناصر s ومجمع عناصر p، وتُسمى عناصر انتقالية لموقعها هذا) تستطيع تكوين مترابكات مع العديد من الجزيئات الكيميائية، التي تُسمى ليجاند. وتكون الرابطة بين الليجاند وبين أوربيتالات d أو أوربيتالات f (في حالة اللانثانيدات والأكتينيدات) من النوع التناسقي؛ حيث تستطيع

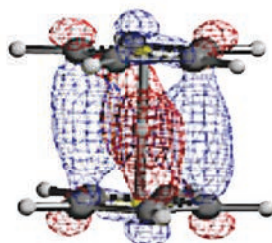
المواد الفلزعضوية والمترابكات



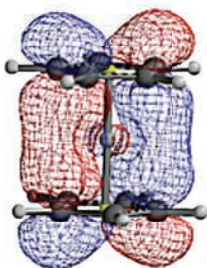
شكل ٤-٥: تركيب الفيروسين، ويتَّضح أن الحلقَتَيْن العضويتَيْن في وضع «ستجرد» بالنسبة إلى علاقة إحداهما بالأخرى. ويدل لونهما الأحمر على أن الحلقَتَيْن تحملان شحنتا إلكترونية.



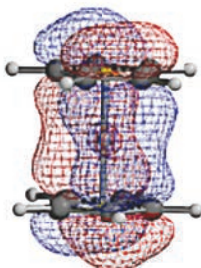
HOMO- β



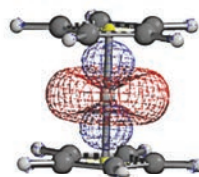
HOMO- α



HOMO-2(β)



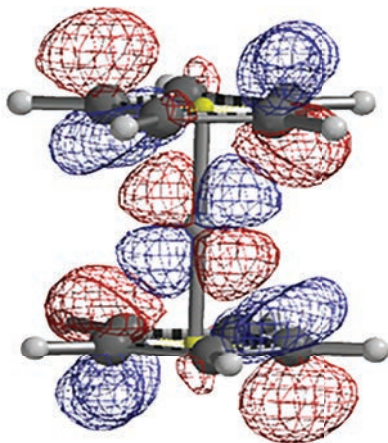
HOMO-2(α)



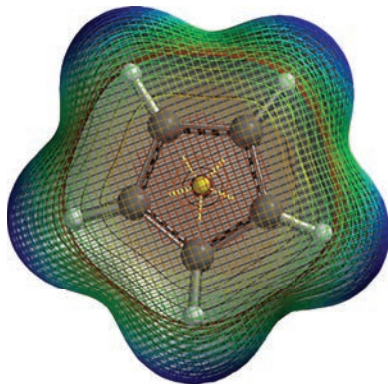
HOMO-1

شكل ٤-٦: عدد من الأوربيتالات الرابطة، والتي تشمل معظم أجزاء الفيروسين.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



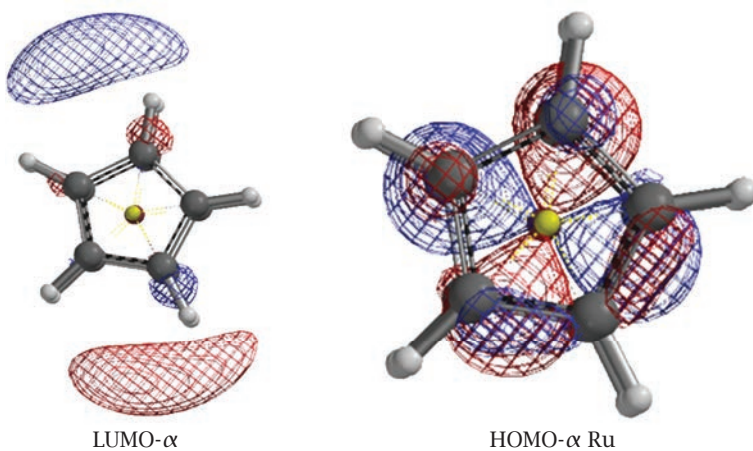
شكل ٧-٤: واحد من الأوربيتالات عكس الرابطة، وهو أوربيتال $LUMO-\infty$.



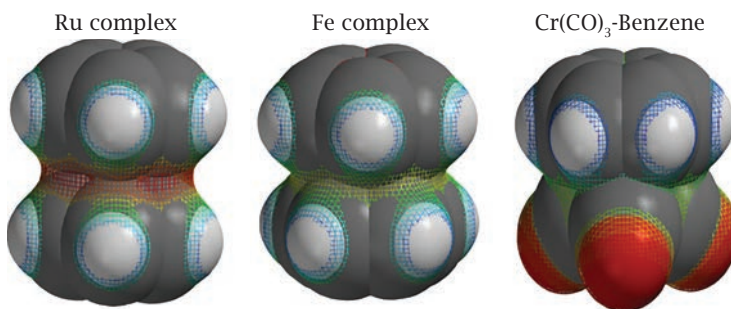
شكل ٨-٤: تركيب الروثاسين، ويتبين أن الحلقتين العضويتين في وضع خسوف كلي بالنسبة إلى علاقة إحداهما بالأخرى. ويدل لونهما الأحمر على أن الحلقتين تحملان شحنات إلكترونية.

الليجاند إعطاء زوجين من الإلكترونات (عدد ٢ إلكترون) إلى الأوربيتالات الخاوية على الذرة أو الأيون الانتقالي.

المواد الفلزعضوية والمترابطات



شكل ٩-٤: أوربيتال واحد من الأوربيتالات الرابطة وعكس الرابطة.



D _{5h}	أوربيتالات d
A' ₁	Z ²
E' ₂	(x ² -y ² , xy)
E'' ₁	(xz, yz)

D_{5h}

D _{5d}	أوربيتالات d
A _{1g}	Z ²
E _{1g}	(xz, yz)
E _{2g}	(x ² -y ² , xy)

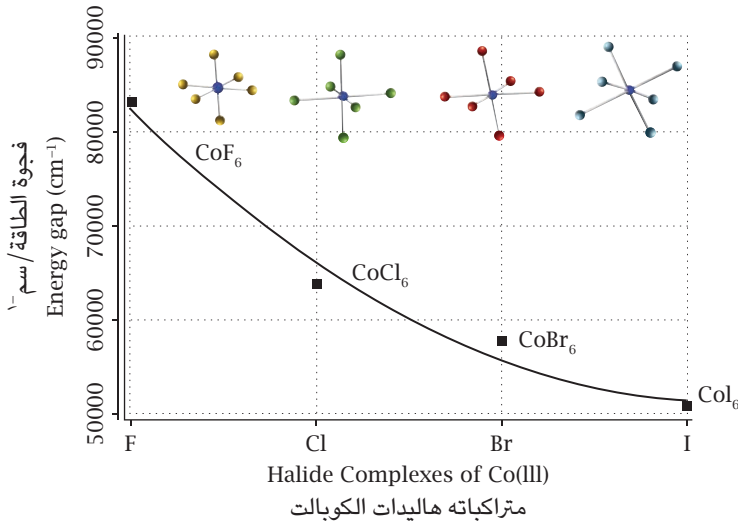
D_{5d}

C _{3v}	أوربيتالات d
A ₁	Z ²
E	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)

C_{3v}

شكل ١٠-٤: الصورة الهندسية لجسمات المترابطات الثلاثة وتماثل أوربيتالات d على كل فلز فيها.

وجود عدد من الليجاندات بالقرب من العنصر الانتقالي يؤدي إلى انقسامات في أوربيتالات الفلز الانتقالي نتيجة مجال إلكتروستاتيكي يُسمى المجال الليجاند. ويمكن بسهولة معرفة هذه الانقسامات الأوربيتالية وتمثيلها طبقاً لتمثيل شكل المترابك، وذلك بالنظر إلى جداول السمات، ومصدرها هو نظرية المجموعات. وسنوضح لاحقاً مثالاً لهذه الانقسامات في حالة مترابك ثماني الأوجه.



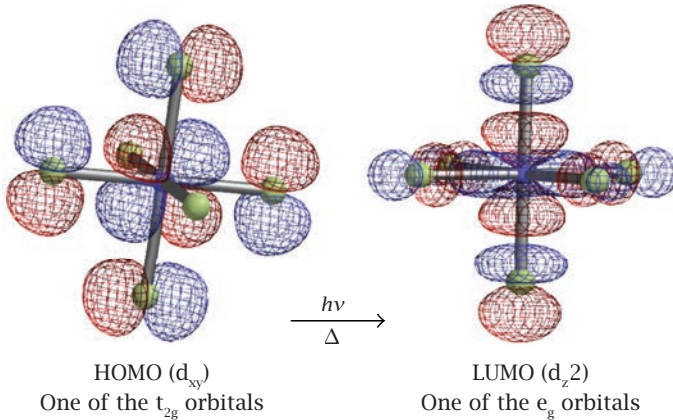
شكل ٤-١١: تغير مقدار فجوة الطاقة بتغير الهاليد؛ حيث تتضح قوة الليجاند في حدوث الانقسام بين أوربيتالات الفلز الانتقالي، التي تسبب امتصاص الضوء نتيجة الانتقال الإلكترونية $t_{2g} \rightarrow e_g$.

تكون هذه المترابكات في محاليلها ذات ألوان ضعيفة مرئية؛ نظراً لانتقال الإلكترونات بين الفجوة الموجودة بين أوربيتالات d نتيجة المجال الليجاند. هذه الانتقال الإلكترونية مصدرها الأساسي هو $(d \rightarrow d)$ ، وهي انتقال محظورة نظرياً، وتكتسب بعض السماحية عملياً نتيجة تشوّه في شكل الجزيء في صورته الواقعية. وأشهر الأمثلة المتداولة هو اللون البنفسجي الفاتح لمترابك $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ الذي يمتص الضوء في المدى الأصفر-الأخضر،

وتظهر له حُزْمَة امتصاصٍ ضعيفة قَمَّتْها عند طول موجي يُقارب ٥٠٠ نانومتر. مصدر الانتقالة هو من أوربيتالات $t_{2g} \rightarrow e_g$.

فالفلوريد يُسبَّب أقوى انقسام، بينما يُسبَّب الأيوديد أقل فجوة في الطاقة. وشكل ٤-١٣ يبيِّن أشكالاً مجسَّمة لأوربيتالات d الخمسة على أيون الكوبالت، المنقسمة بفعل وجود ٦ ليجاندات من أيون الهاليد (مثل الفلورين) إلى فئتين:

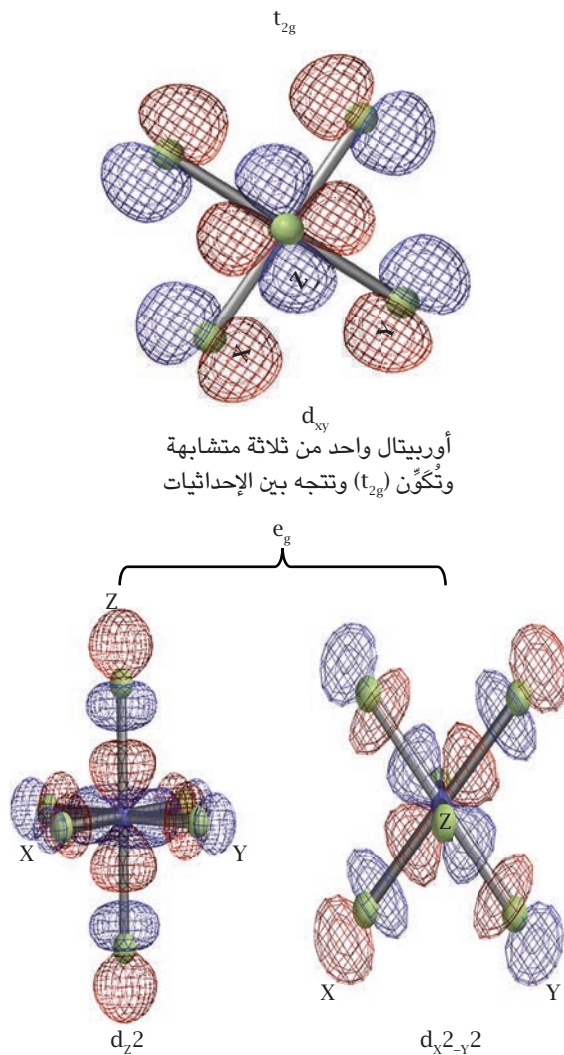
- فئة e_g المكوَّنة من أوربيتالين، وهي الأعلى في الطاقة.
- وفئة t_{2g} المكوَّنة من ثلاثة أوربيتالات، وهي الأقل في الطاقة (وجب ملاحظة امتزاج هذه الأوربيتالات بأوربيتالات الليجاند الطرفية).



شكل ٤-١٣: يعطي صورة مجسمة للأوربيتالات المشتركة في الانتقالة الإلكترونية بين أوربيتالات المواجهة («الهومو» في اليسار، إلى «اللومو» في اليمين) بتأثير امتصاص ضوء يتناسب مع الفجوة بينهما Δ .

التماثل لن يكون ثمانيَّ الأوجه مُنتظماً؛ نظراً لوجوب التشوُّه الحادث في الجزيئات اللاخطية، وبالأخصَّ الحالات المُتساوية الطاقة لينخفض التماثل حول الذرة المركزية كما يُفسَّر مؤثر يان-تيلر. وفي حالة المترابكات حيث تكون الليجاند جزيئات ماء أو أمونيا (أو غيرهما من المُعقَّدات الأخرى غير المستوية)، فإن وجود ذرات الهيدروجين سيقلِّل من التماثل الكلي للجزيء.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



شكل ١٣-٤: يمثّل الأوربيتالات المنقسمة بفعل المجال الليجاندي.

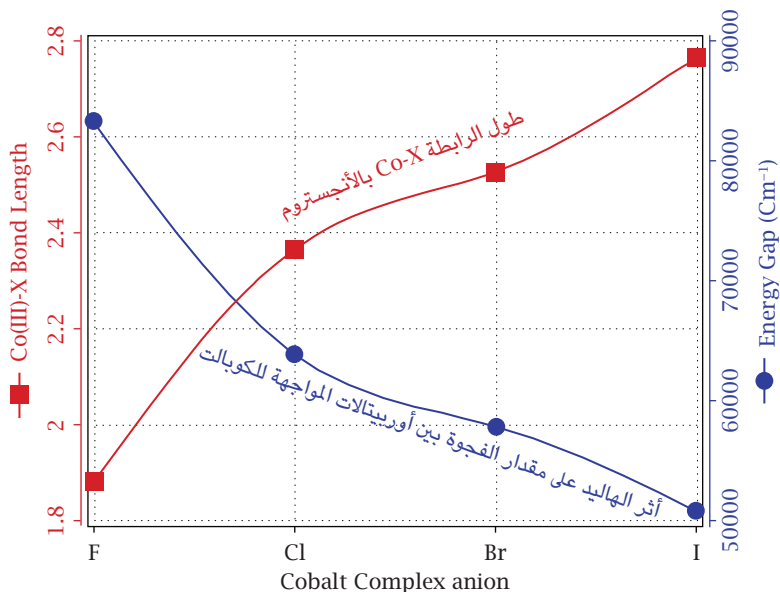
شكل ٤-١٤ يبيّن العلاقة العكسية بين طول الرابطة ومقدار فجوة الطاقة؛ فالمنحنى «الأزرق» يبيّن زيادة مقدار الفجوة المقدّرة بوحدات العدد الموجي (سم^{-١}) كلما صغر طول الرابطة. ونذكر أن الفجوة هي مقدار الانقسام بين طاقة أعلى أوربيتال به إلكترونات HOMO وبين طاقة أقل أوربيتال فارغ LUMO. وبملاحظة شكل ٤-١٤ نجد أن سعة الفجوة بالترتيب: $F > Cl > Br > I$.

ففي حالة الفلوريد تكون الفجوة كبيرة، وتقلّ في حالة الكلوريد، وتقل أكثر في حالة البروميد، حتى تصل إلى أقل فجوة في حالة الأيوديد. ولنعمّق من فهمنا، نرى أنّ لغة الأرقام والأعداد هي لغة كمية وليست وصفية؛ لذا فجدول ٤-١ يبيّن هذه العلاقات المبيّنة في شكل ٤-١٤ رقمياً.

جدول ٤-١: العلاقات المبيّنة في شكل ٤-١٤ رقمياً.
تغير خواص المترابك تبعاً لقوة الليجاند (الهاليد) لمُترابطات الهاليد مع الكوبالت الثلاثي.

Co-X	Relative Energy (kJ/mol)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	Co-X Bond Length	LUMO-HOMO (eV)	~ Δ(Cm ⁻¹)
F	-1392429	-7.01	3.31	1.88	10.32	83251.44
Cl	-7069710	-8.47	-0.55	2.366	7.92	63890.64
Br	-4000000	-8.02	-0.85	2.528	7.17	57840.39
I	0	-7.38	-1.08	2.766	6.3	50822.10

وفي العادة تكون فجوة الطاقة بين HOMO و LUMO ليست هي نفسها الفجوة بين أوربيتالات d الخمسة؛ أي أنها ليست الفجوة d - d. هذا يستلزم أن تقتصر الحسابات على أوربيتالات الفلز وبعض أوربيتالات الذرة المركزية على الليجاند، وذلك يتمّ بطريقة حسابية مُلائمة، اسمها المختصر: (CASSCF)؛ أي الفراغ النشط تماماً للمجال المتّسق ذاتياً. فهي طريقة تمكّننا من اختيار الأوربيتالات المطلوب دراستها، وهي نفسها المعنّية بالدراسة. والمثال التالي سيوضّح ذلك في حالة مترابك النيكل مع الماء $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.



شكل ٤-١٤: مخطط يبيّن العلاقة العكسية بين طول الرابطة بين أيون الكوبالت المركزي وأيون الهالوجين الطرفي (المنحنى الأحمر)، وبين قوة الليجاند (ويمثلها مقدار فجوة الطاقة)؛ حيث يزداد طول الرابطة بالترتيب من اليسار إلى اليمين: $F < Cl < Br < I$.

طريقة الفراغ النشط تمامًا للمجال المتسق ذاتيًا Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)

هي طريقة متقدمة تجدها في حزم برامج أوركا وجاوسيان وغيرهما من حزم البرامج المستخدمة في الكيمياء الحاسوبية، وهي من أدق الطرق الملائمة لدراسة متراكبات العناصر الانتقالية؛ فهي تمكّننا من اختيار الأوربيتالات المطلوب دراستها، وتمكّننا من تحديد مصادر الانتقالات الإلكترونية بين هذه الأوربيتالات ومعرفة خواصها لمقارنتها بالمقاس معملياً.

المثال الآتي سيوضح كيفية استخدام هذه الطريقة.
وملف إدخال البيانات لبرنامج أوركا سيكون كالتالي:

المواد الفلزعضوية والمترابكات

```

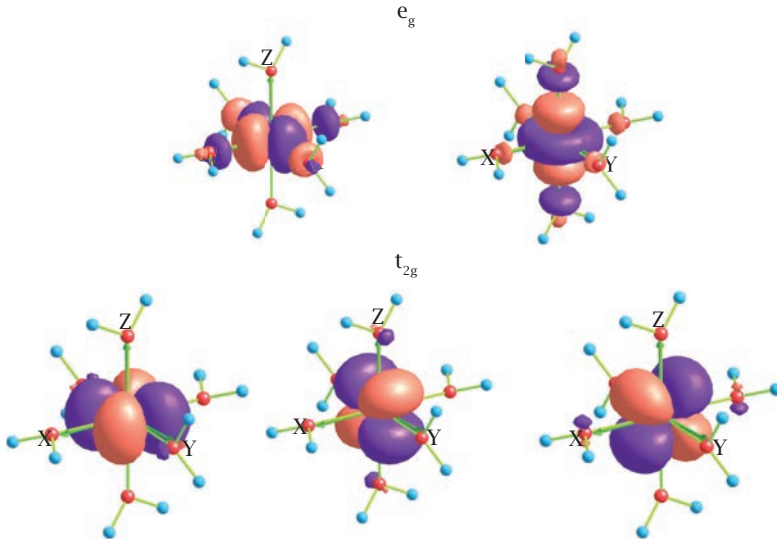
! def2-SVP def2-SVP/C UNO Grid4 NoFinalGrid NORMALPRINT
NoFrozenCore
% casscf
nel 8 # عدد 5 إلكترونات
norb 5 # عدد 5 الأوربيتالات
mult 3,1 # التعددية أو الحالات الإلكترونية هي تربلت وسنجلت
nroots 10,15
actorbs d0rbs # الأوربيتالات المعنية هي من النوع d
trafostep ri أسلوب تسريع الحسابات
nevpt2 true استخدام حسابات الارتباط الديناميكي للإلكترون
maxiter 100 عدد مرات التكرار المسموح للبرنامج بعملها
# للحصول على المطلوب

end
% output
print[p_basis]2
print[p_mos]1
end
% pal Nprocs 10 end
* xyz 2 3
Ni 0.000000000 0.000000000 0.000000000
O 0.167527746 2.075000421 -0.028917746
O -2.080819174 0.006205030 -0.068407455
O -0.092017432 -0.182219621 -2.071993729
O 0.091708228 0.182291237 2.072015185
O 2.080807548 -0.006079552 0.068431457
O -0.167583458 -2.074991725 0.029063168
H 0.057509542 2.563391230 0.809504888
H -0.132867981 2.661355759 -0.748357928
H 0.607991162 0.079551857 -2.698982216
H -0.949528029 -0.035783847 -2.515628657
H -2.659014055 0.737240598 0.219520104
H -2.555930731 -0.828085532 0.109931321
H 0.949046333 0.035913949 2.515993800
H -0.608529217 -0.079773855 2.698621547
H 2.555858866 0.828252504 -0.109868226
H 2.658966087 -0.737052189 -0.219721925
H 0.133019801 -2.661272567 0.748482936
H -0.057652283 -2.563423111 -0.809357079
*

```

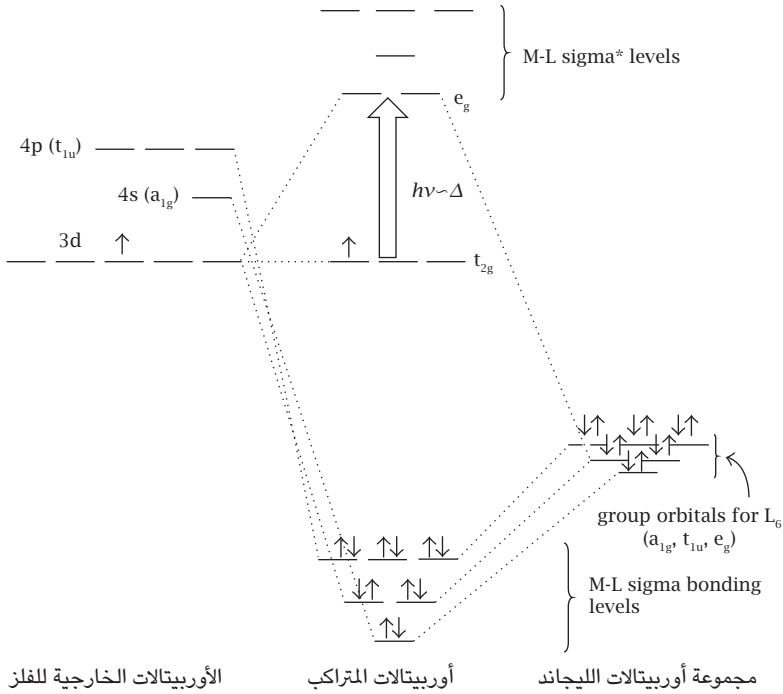
(٣) متراكبات انتقال الطاقة Energy Transfer Complexes

من المعروف أن أملاح اللانثانيدات يصعب عليها امتصاص الطاقة الضوئية؛ فأيون اللانثانيد مثل التيربيوم لا يمتص الضوء بطبيعته، لأسباب لا يتسع المجال هنا لشرحها. لكنّ لحسن الحظ يمكن لأشعة الليزر ذات الشدّة العالية أن تُجبر التيربيوم على امتصاص الطول الموجي المناسب. ومن الظواهر المدهشة ملاحظة أنّ بعض متراكبات اللانثانيدات تُظهر وميضاً ضوئياً مميزاً بعدد حُرْم انبعاثٍ ضوئيٍّ محدّدٍ المكان (الطول الموجي) في نهاية المنطقة المرئية وتحت الحمراء، إذا ما امتصّت هذه المتراكبات الضوء في المنطقة فوق البنفسجية أو حتى المرئية والقريبة من فوق البنفسجية. يُعزى ذلك إلى ما يُسمّى انتقال الطاقة. فكيف يتمّ انتقال الطاقة؟



شكل ٤-١٥: يُبين أوربيتالات فلزّ النيكل (كمثال لأوربيتالات أيّ عنصرٍ انتقاليٍّ آخر) الناتجة من حسابات «كاس سكف» على مُترابك النيكل الثنائي. ويُلاحظ مساهمة من أوربيتالات الليجاند في روابط سيجما لأوربيتالات e_g المُتمركزة على المحورين «س» و«ص»؛ حيث إنه لا يوجد احتمالات تكوين روابط باي مع الأوربيتالات المُتمركزة بين المحاور مثل: (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) .

المواد الفلزعنوية والمترابكات



شكل ٤-١٦: مخطط مستويات الطاقة الجزيئية لمُترابك التيتانيوم مع عدد ٦ ليجاندات. وعلى الدارس المُهتم أن يرجع إلى أحد مراجع تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء لمعرفة لماذا نسمي الأوربيتالات باستخدام جنس تماثلها طبقاً لشكلها الهندسي (مجموعتها)، وكيف صَنَّفْنَا مجموعة الأوربيتالات لكل الليجاندات مجتمعة إلى: a_{1g} , t_{1u} , e_g .

خذْ على سبيل المثال شكلُ مُترابك التيربيوم مع مركب الكراون إيثر في شكل ٤-١٧. بالفحص نكتشف أن الكراون إيثر يحتوي على كروموفور (جزء أو مجموعة قادرة على امتصاص الضوء). عمل هذا الكروموفور يُشبهُ عمل الهوائي في الراديو والتليفزيون. فهذا الهوائي يمتصُّ الضوء في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف، ثم ينقل الهوائي طاقة الضوء إلى المستويات المناسبة في أيون التيربيوم، وهي مستويات عالية الطاقة ولا يمكن ملؤها بامتصاص الضوء المباشر، بل بانتقال الطاقة لها من قِبَل الهوائي (الكروموفور).

عندئذٍ يبدأ أيون التيربيوم المثار في الاسترخاء إلى الحالة الأرضية بالتخلُّص من هذه الطاقة الزائدة، فيقوم بعملية انبعاث الضوء ليفرغ الحالة المثارة. ويمكن حساب طاقة الترابط بين الكراون إيثر وبين أيون التيربيوم باستخدام المعادلة البسيطة:

$$BE = E_{\text{Complex}} - (E_{\text{Tb ion}} + E_{\text{CE}})$$

حيث القِيم التي نحصل عليها للطاقات هي:

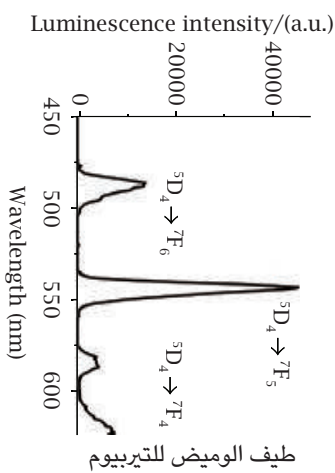
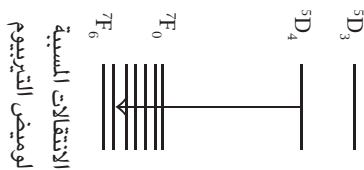
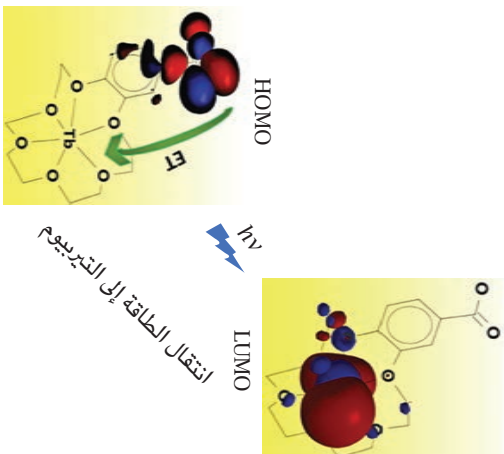
$$E_{\text{Complex}} = -2076.35, E_{\text{Tb}} = -820.69 \text{ and } E_{\text{CE}} = -1255.61/\text{Hartree}$$

ومنها نحصل على طاقة الترابط ومقدارها بالكيلوجول لكل مول هو ١٥٣,٣٦، وهو مقدار يدلُّ على مُتراكِبٍ مستقرٍ نظرًا لانطلاق طاقة عند تكوينه.

$$BE = -153.36 \text{ kJ/mol}$$

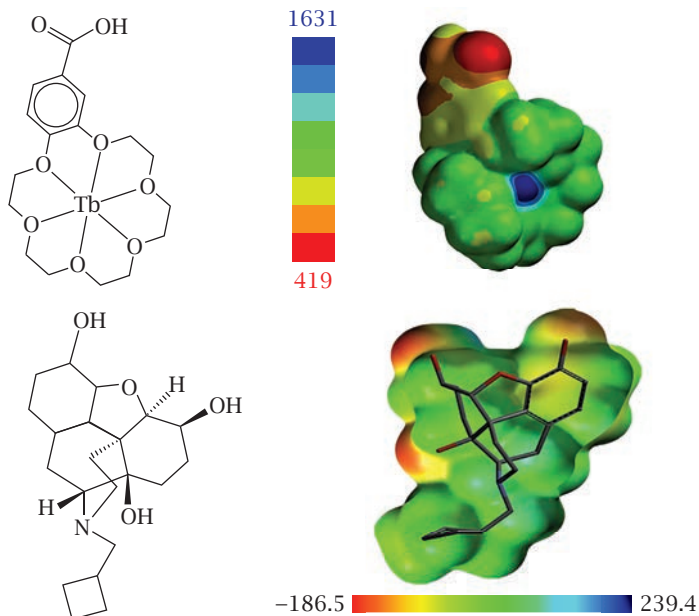
وَيُمكننا استخدام هذه الظاهرة في التعرُّف على بعض الأدوية، خاصةً بمقادير مُتناهية في الصغر تصل إلى النانو جرام (جزء من ألف مليون جزء من الجرام). فبعض الأدوية لديها القدرة على تثبيط الانبعاث الضوئي بصورة كمية؛ فدواء النالبوفين nalbuphine مثلاً يُعدُّ من المُخدرات التي تظهر في دم المتعاطي بكميات صغيرة يصعب الكشف عنها.

وتساعدنا كيمياء الحاسوب في التعرُّف على خريطة التوزيع الإلكتروني لمعرفة ميكانيكية التفاعل بين متراكب التيربيوم مع الكراون إيثر، ومع النالبوفين كما في شكل ٤-١٨. حيث يمكن معرفة أحسن أماكن التفاعل، التي ينتج عنها تثبيط في شِدَّة طيف الانبعاث الضوئي لأيون التيربيوم في المتراكب، وذلك بزيادة إضافة المخدر إلى محلول المتراكب الانبعاثي. نرى من شكل ٤-١٨ أن إحدى مجموعات الهيدروكسيل ذات الكثافة الإلكترونية العالية (الأكثر احمرارًا) تستطيع التفاعل مع أيون التيربيوم المُوجِب (اللون الأزرق في منتصف المتراكب)؛ فيتكوّن متراكب جديد من الدواء ومن متراكب التيربيوم كما في شكل ٤-١٩. وهذا يتسبَّب في تفريغ طاقة التيربيوم بنقل الطاقة مرة أخرى إلى الدواء، الذي يقوم بإهدارها حراريًا.

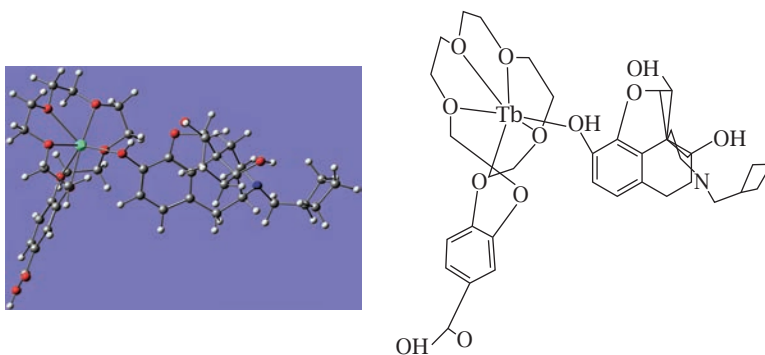


شكل ١٧-٤: يبين [من اليسار] الجزء المتصّ الضوء الساقط عليه، ثم يقوم الهومو الملوء بالإلكترونات بنقل الطاقة الضوئية المُمتصة إلى اللومو المتمركز على أيون التيربيوم. ويقوم أيون التيربيوم بتفريغ هذه الطاقة على هيئة وميض ضوئي على شكل حُرْم ذات أطوال موجية مميزة في المنطقة الحمراء من الضوء المرئي، كما يظهر في الحليّف الموجود في يمين الشكل.

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



شكل ٤-١٨: خريطة الجهد الإلكتروستاتيكي (التوزيع الإلكتروني) لمركب الكراون إيثر ولدواء النالوفين المُخدَّر.



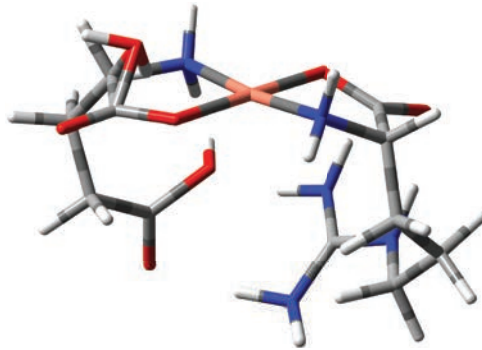
شكل ٤-١٩: يظهر تفاعل النالوفين مع التيربيوم كراون إيثر.

(٤) مترابكات الاحتواء

احتواء بعض المواد داخل فراغ البيتا-سيكلودييكسترين

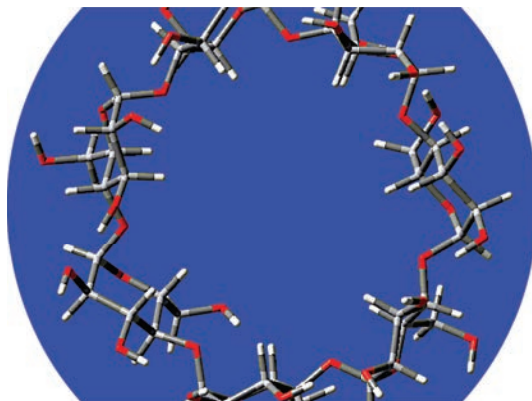
إن احتواء بعض المواد داخل فراغ البيتا-سيكلودييكسترين يُستخدَم عادةً في نقل الدواء وزيادة الذوبانية للعديد من المركبات الهامة، سواء في صناعة الأدوية أو الصناعات الأخرى. فيمكن للسيكلودييكسترين كإحدى هذه المواد الاحتوائية أن ينقل الدواء إلى أماكن مُعينة داخل جسم الإنسان دون أن يتأثر بالوسط المحيط. وللمزيد من التطبيقات ومعرفة أنواع المواد الاحتوائية، يُرجى الرجوع إلى المراجع المَعْنِية.

هنا نستخدم طريقةً مُتقدمة للحسابات كي نستطيع التعامل مع مثل هذه النوعية من المركبات الكبيرة والمعقدة؛ فجزء البيتا-سيكلودييكسترين — وهو من السكريّات الصديقة للبيئة وغير ضارٍّ صحياً — يحتوي على ١٤٧ ذرة و٦٠٢ إلكترون. هذا بجانب احتوائه على جزيئات مُترابكات للكوبالت أو للنحاس.

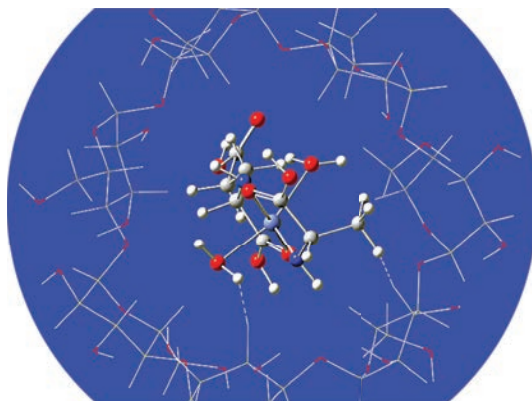


شكل ٤-٢٠: الشكل الهندسي الأمثل لمترابكات الكوبالت والنحاس مع الليجاند للأحماض الأمينية المُختلطة.

الطريقة المتبعة هي تقسيم المترابك إلى طبقتين؛ طبقة داخلية تحتوي على المترابك الذي يُراد احتواؤه، وطبقة أخرى خارجية تتكوّن من البيتا-سيكلودييكسترين. يُمكننا برنامج جاوسيان من اختيار كل طبقة على حدة ONIOM. والطبقة الداخلية المطلوب حسابها بدقة كبيرة تُسمّى نتائجها بالنتيجة العليا، وفيها نستخدم دالية متقدمة وعدداً



شكل ٤-٢١: جزيء البيتا-سيكلوديسترين ويظهر الفراغ الكبير داخله.



شكل ٤-٢٢: متراكب الكوبالت المحتوى داخل البيتا-سيكلوديسترين. الخطوط المتقطعة تُظهر الروابط الهيدروجينية بين متراكب الكوبالت والبيتا-سيكلوديسترين.

وأفراً من فئة الأوربيتالات الأساسية، وهي بطيئة حسابياً. أما الطبقة الخارجية فنختارها للمعالجة بطرق الحساب شبه الوضعية السريعة نسبياً Semiempirical methods.

وكما حسبنا من قبل، فطاقة الترابط هي الفرق بين طاقة المترابك وطاقة مكوناته الحرة:

$$\Delta E_B = E_{MC-CD} - (E_{CD} + E_{MC})$$

وكذلك يمكّننا البرنامج من حساب قيمة فرق الطاقة الحرة لجيبس من حسابات الديناميكا الحرارية:

$$\Delta G_B = G_{MC-CD} - (G_{CD} + G_{MC})$$

الْخُلَاصَة

بعد دراستنا لهذا الفصل نستطيع معرفة الآتي:

- (١) حسابات الكم لبعض المواد الفلزعضوية بهدف التعرف على تركيبها والتوزيع الإلكتروني فيها، وأي الأجزاء تكون مُستقبلة للإلكترونات وأيّها تكون مُعطية لها، كما في حالة مركب بنزو ثلاثي كربونيل الكروم.
- (٢) تعرّفنا على مُترابكات السندوتش للحديد والروثينيوم (وهي الفيروسين والروثروسين)، وكيف تتربط المجموعات العضوية مع الفلز مكوّنة السندوتش وبداخلها الفلز.
- (٣) تعرّفنا على بعض المترابكات غير العضوية مثل هاليدات الكوبالت، وأثر الذرّات والمجموعات الطرفية فيها على انقسام أوربيتالات الفلز الانتقالي، في ضوء نظرية المجال الليجاندني Ligand Field Theory.
- (٤) تغير طول الرابطة بين الليجاند والفلز المركزي، وأثر ذلك على الفجوة الإلكترونية.
- (٥) طبيعة الانتقال الإلكترونية المُسببة لِطيف الامتصاص الإلكتروني.
- (٦) مترابكات انتقال الطاقة، ودرّسنا مثال التيربيوم والكارون إيثر، وكيف نُطبّق طيف انبعائه في تعيين تركيزات ضئيلة من دواء مُخدر.
- (٧) عرفنا ما هي مركبات الاحتواء ذات الأهمية في مجالات تطبيقية منها زيادة ذوبانية المترابكات، التي تُستخدَم في الصيدلة.
- (٨) كيفية حساب طاقة الترابط لهذه المترابكات.

الفصل الخامس

الديناميكا الجزيئية

سنهتّم في هذا الفصل بالتعرّف على طريقة مُتقدّمة في الحسابات هي ما يُسمّى الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولى (Ab-Initio Molecular Dynamics (AIMD). التقريب المُستخدَم هو تقريب بورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer Approximation لفصل حركة النوى الثقيلة الوزن عن حركة الإلكترونات الخفيفة الوزن. سندرس كمثال جزيئاً مُهمّاً مثل حمض الكافيك، الذي يؤثر على عددٍ من الوظائف البيولوجية للإنسان، كعلاج للسرطان، وكمضاد للتأكسد. وسنتعرّف على تغير بعض خواص هذا الجزيء أثناء حركته، سواء في حالته المثارة أو في الحالة الأرضية.

(١) حسابات الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولى

وفيها تُطبّق قوانين الحركة على الجزيئات؛ ومن ثَمَّ يمكن محاكاة حركة الجزيء حيث يتغيّر شكله وتركيبه الإلكتروني مع مرور الزمن؛ أيّ أن هذه الطريقة تدرس الجزيئات وهي تتحرّك في مسار زمني عادةً في المدى الزمني الفيمتوثانية – البيكوثانية. هذا المسار هو ما يُطلق عليه تراجيكتوري Trajectory. سنقوم بتتبّع حركة الأجزاء المختلفة في الجزيء موضع الدراسة؛ أيّ سنتتبّع الروابط والمجموعات وعلاقاتها بعضها ببعض بالزمن في المسار.

سنستخدم حزمة برامج أوركا الحديثة أو جاوسيان في إجراء هذه النوعية من الحسابات. وفيما يلي سنعرض مع الشرح نسخة من ملف المُدخلات لكلّ منهما.

أولاً: ملف أوركا

يُعنى هذا الملف بالحسابات في الحالة المثارة. والفرق الوحيد بين حسابات الديناميكا الجزيئية في الحالة المثارة والحالة الأرضية، هو السطر الثالث، الذي يجب إلغاؤه عند إجراء حسابات الحالة الأرضية.

```
# MD name of molecule
! MD cam-b3lyp def2-SVP RIjcosx
% tddft Nroots 4 end
% md
timestep 0.50 fs
initvel 350 k
thermostat Berendsen
350 k timecon 10 fs
dump position stride
1 file "File_Name.xyz"
scflog append
Name.xyz #
run 2000
printlevel medium
end
% Pal Nprocs 10 end
* xyz 0 1
COORDINATE
*
```

الديناميكا الجزيئية #
سعة خطوة الزمن وهى نصف فيمتو ثانية #
نبدأ بسرعة الجزيء عند 350 كالفن #
ثبّت الحرارة بطريقة #
براندسن عند 350 كالفن، وثابت التكاملات هو 10 فيمتو ثانية
اكتب نتائج التراجيكتوريز في #
ملف يتم تسميته من قِبَل المستخدم
أكمل كتابة النتائج ولا تبدأ من جديد #
في حالة وجود الملف
عدد مرات الحساب يساوي ألفي مرة؛ أي سعة #
زمن المسار ستكون 1000 فيمتو ثانية

ثانيًا: ملف جاوسيان

المثال الذي سندرسه بالتفصيل هو لجزيء حمض الكافيينك شكل ٥-١. لذا فقد أعطينا الإحداثيات الخاصة بهذا الجزيء فيما يلي:

```
% mem=4GB
% nprocshared=10
% chk=Caffeic_MD_EX.chk
# td b3lyp/6-31g(d,p) nosymm geom=connectivity
admp=(stepsize=2500, maxpoints=4000) formcheck
Caffeic ab initio MD EX
0 1
C          2.38350900    0.79559804   -0.05656182
C          2.82857533   -0.53410279    0.02237747
C          1.90659280   -1.57798413    0.10158762
C          0.54020865   -1.30783420    0.10208782
C          0.07417628    0.01755532    0.02058471
C          1.01862261    1.05965039   -0.05645069
C          -1.34843067    0.36672248    0.01393460
C          -2.40079107   -0.47681526    0.00970378
C          -3.82979996   -0.08695524   -0.03368771
O          -4.70491691   -0.87350873   -0.32665528
O          -4.16317090    1.20411138    0.26039488
O          3.27046969    1.82792432   -0.13351865
O          4.19274180   -0.69712435    0.01660757
H          -3.40123250    1.69034116    0.60541730
H          4.17119761    1.47026144   -0.12632815
H          4.43110370   -1.63152533    0.07034523
H          -2.26548684   -1.55272375   -0.02322617
H          -1.53252196    1.44170782   -0.01512737
H          -0.15759374   -2.13481604    0.16817112
H          0.69806635    2.09519986   -0.12059955
H          2.25950030   -2.60467389    0.16526502
```

```

1 2 1.0 6 2.0 12 1.5
2 3 1.0 13 1.5
3 4 2.0 21 1.0
4 5 1.0 19 1.0
5 6 1.0 7 1.5
6 20 1.0
7 8 1.5 18 1.0
8 9 1.0 17 1.0
9 10 2.0 11 1.5
10
11 14 1.0
12 15 1.0
13 16 1.0
14
15
16
17
18
19
20
21

```

أهم ما جاء في هذا الملف هو السطر الذي يبدأ بالكلمة الدالة (Keyword) على إجراء حسابات الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولية (admp).

admp = (stepsize = 2500, maxpoints = 4000)

• admp تعني الكلمة الدالة علي طريقة حساب الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولية.

• $2500 = \text{stepsize}$ تعني سعة الخطوة الزمنية 0.25 فيمتو ثانية.

• $4000 = \text{maxpoints}$ تعني عدد الخطوات الزمنية وهي:

$(1000 = 0.25 * 4000)$ فيمتو ثانية).

(أ) ما الهدف؟

وقبل أن نستعرض النتائج سنسأل أنفسنا: ما الذي نريد الحصول عليه من هذه الحسابات؟

وسنبدأ بالإجابة العاجلة ونذكر أننا بصدد حساباتٍ لجزيء ذي أهمية في حياتنا، وهو جزيء حمض الكافيك. نريد معرفة حركة الجزيء في مدى زمني هو ألف فيمتو ثانية (أي واحد بيكو ثانية)، ومنها سنعرف مدى ثبات هذا الجزيء عند أزمنة المسار المختلفة. سنعرف حامضية مجموعات الهيدروكسيل فيه، وسنتعرف أيضًا على التغيرات في طاقة النوى؛ سواء الطاقة الديناميكية أو الطاقة الوضعية. بل نريد ونستطيع أيضًا معرفة أطوال بعض الروابط الهامة بين مجموعات الجزيء بعضها وبعض. ونود أن نعرف أيضًا إذا ما كان الجزيء سيقوم بحركات التواءٍ حول الرابطة الثنائية في السلسلة الجانبية لحمض الكافيك.

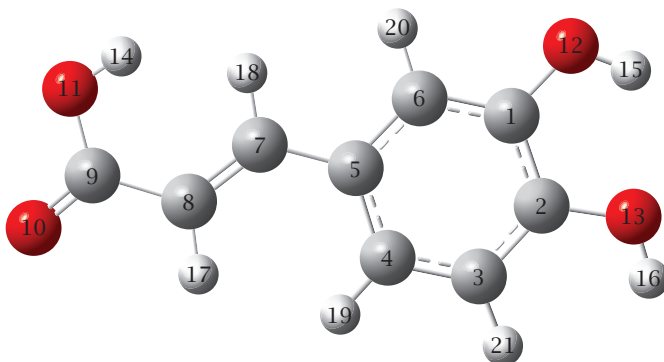
كل المعلومات التي سنتمكن من الحصول عليها ستفيد في معرفة الخواص الحركية والشكلية للجزيء، خاصةً إذا ما قارناها بنفس الخواص في الحالات الإلكترونية المختلفة، مثل مقارنة الحالة المثارة بالحالة الأرضية.

(٢) حمض الكافيك

وجب علينا أيضًا أن نذكر أهمية حمض الكافيك (3,4-Dihydroxycinnamic acid). وهو من الأحماض الفينولية المتوافرة طبيعيًا، ومعروف أنها ذات صفات تؤثر على مجموعة واسعة من الوظائف البيولوجية، بالإضافة إلى كونها ذات نشاط كمضادات للأكسدة، والتي من شأنها تعديل السرطن، وأصبحت تُستخدم كعوامل وقاية كيميائية من السرطن. وتشير الدراسات إلى أن اتباع نظام غذائي غني بالفواكه والخضروات يقلل من خطر الإصابة بالسرطن في البشر؛ مما يُشير إلى أن بعض المكونات الغذائية مثل حمض الكافيك قد تكون فعالة في الوقاية من السرطن. وسنهتم هنا بدراسة ديناميكية حمض الكافيك، وأثر حركة الجزيء على بعض خواصه، وذلك في مدى زمني يُقدَّر بألف فيمتو ثانية؛ أي خلال بيكو ثانية واحدة وهو في الحالة المثارة.

(٣) تحليل النتائج

سنبدأ بالتعرّف على كيفية استخلاص النتائج من مخرجات برنامج جاوسيان وعرضها باستخدام الواجهة الرسومية لبرنامج جاوسيان فيو.



شكل ٥-١: الصورة الهندسية لجزيء حمض الكافيك وقد رُقمت الذرات.

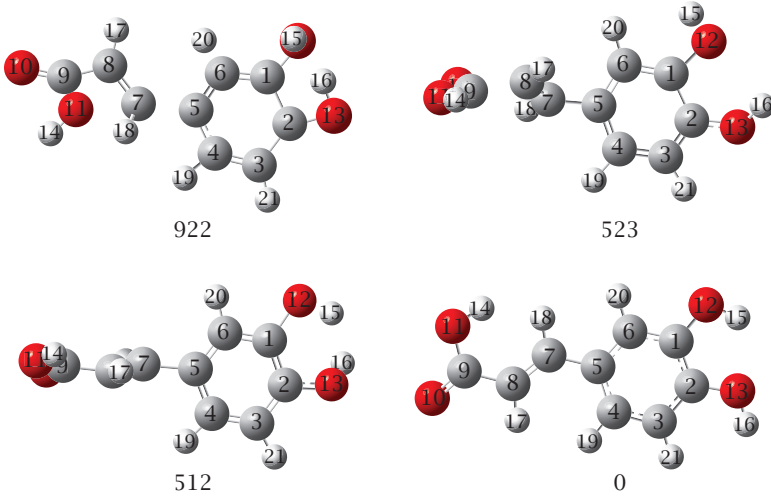
يحتوي هذا الجزيء على مجموعتي هيدروكسيل ترتبطان بذرتي الكربون ١ و ٢ في حلقة البنزين. كما يحتوي على مجموعة إيثيلين ترتبط بالذرة رقم ٥ في حلقة البنزين. ترتبط مجموعة الإيثيلين من خلال الذرة رقم ٨ بمجموعة كربوكسيلية. يمكن النظر إلى هذا الجزيء على أنه مُشتق ترانس للإيثيلين (ويُسمّى في هذه الحالة E (Entgegen)، ٣، ٤-داي هيدروكسي فينيل كربوكسيل إيثيلين).

تم رصد الجزيء عند أزمنة مختلفة في المسار كالمبيّنة بشكل ٥-٢. ومقارنةً بالزمن ٠ نجد أن:

(١) عند زمن مقداره ٥١٢ فيمتو ثانية، حدثت التواءات ودوران ممّا جعل مجموعة الإيثيلين تُصبح مُتعادمة على باقي الجزيء. كما انفصلت ذرة الهيدروجين رقم ١٥ عن ذرة الكربون رقم ١٢.

(٢) عند زمن في المسار مقداره ٥٢٣ فيمتو ثانية، انفصلت مجموعة الكربوكسيل عن باقي الجزيء، وكذلك فقد انفصلت ذرتا الهيدروجين ذواتا الرقمين ١٥ و ١٩ عن

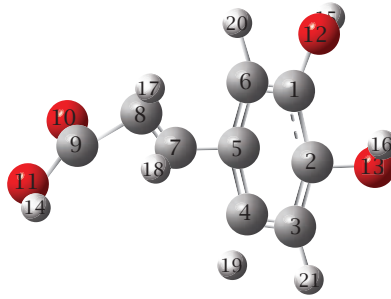
ذرتي الكربون ذواتي الرقمين ١٢ و ٤ على الترتيب. ونلاحظ أيضًا أنه قد حدث مزيد من الالتواءات والدوران؛ مما أدّى إلى بقاء مجموعة الإيثيلين مُتعامدة على باقي الجزيء. (٣) عند ٥٢٩ فيمتو ثانية انفصلت كلُّ مجموعة الإيثيلين، وكذلك انقسمت مجموعة الكربوكسيل لنلاحظ وجود شق هيدروكسيل حر.



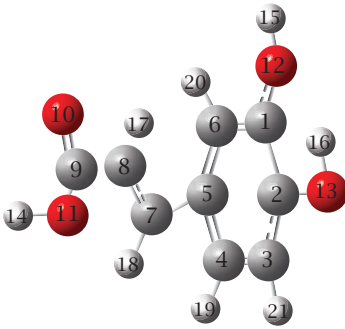
شكل ٥-٢: رصد صور الجزيء عند أزمنة مختلفة في المسار تُقدَّر بالفيمتو ثانية.

وبمرور الوقت، وكما نلاحظ في شكل ٥-٣، تلتحم أو تلتوي من جديد أجزاء الجزيء أو تنفصل مثلما يحدث في الأزمنة من ٥٤٠ إلى ٩٧١ فيمتو ثانية. ولعرض الصورة كاملة، خاصة ما يحدث في أزمنة المسار المختلفة لأطوال الروابط، فقد حصلنا على صور المسارات من نتائج جاوسيان عن طريق واجهته الرسومية جاوسيان فيو، ونعرضها في شكل ٥-٤. ومن الشكل نستطيع التعرف على الزمن الذي تَقْصُر فيه الرابطة أو تزداد طولاً. ويُلاحظ من شكل ٥-٤ أن أكبر تَغْيَر يحدث في الرابطة (C8-C9)؛ مما يشير إلى سهولة انفصال مجموعة الكربوكسيل. يليه تَغْيَر طول الرابطة الأحادية (C5-C7). بينما يحدث أقل تَغْيَر في الرابطة الثنائية في مجموعة الإيثيلين، التي يحدث فيها الالتواء.

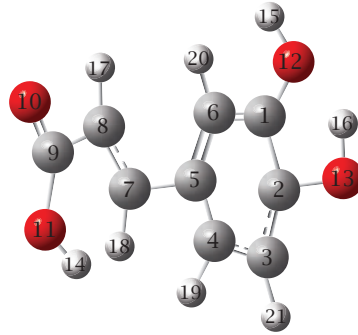
روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها



540



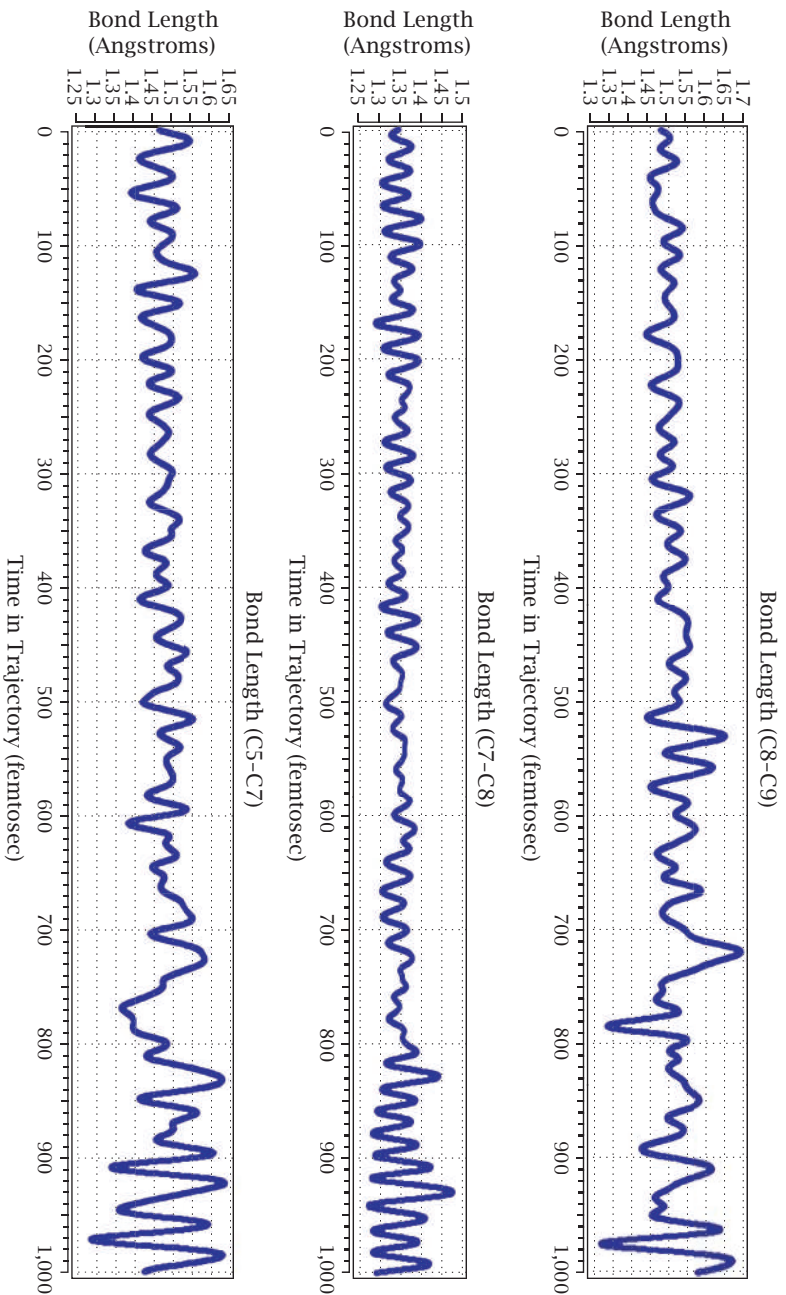
971



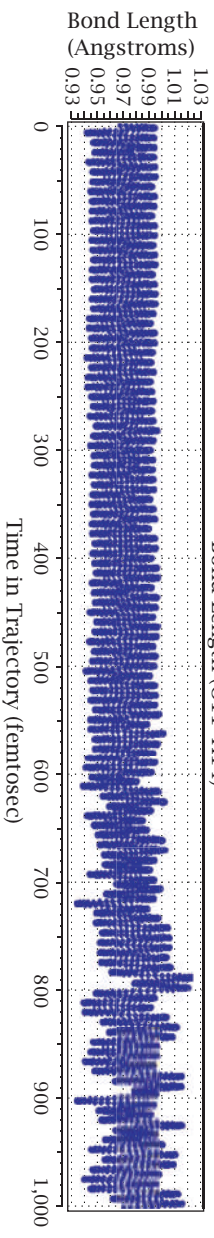
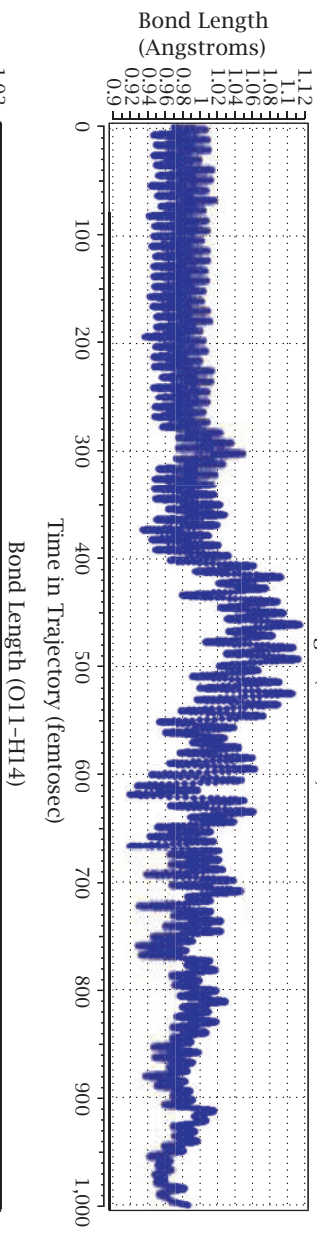
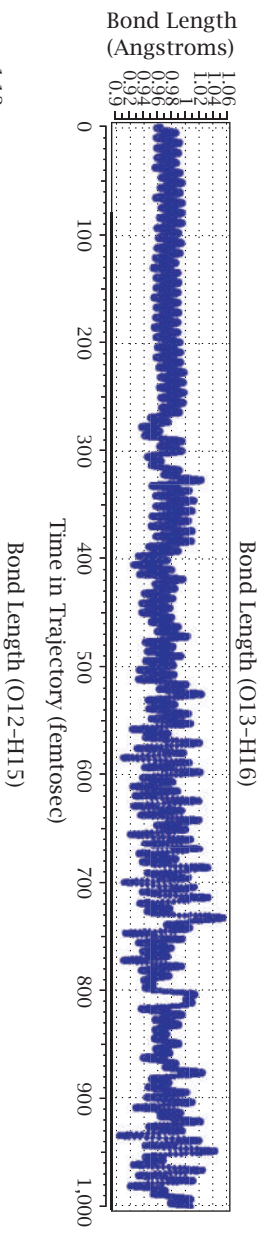
830

شكل ٣-٥: صور الجزيء خلال أزمنة مختلفة في المسار تُقَدَّر بالفيمتو ثانية.

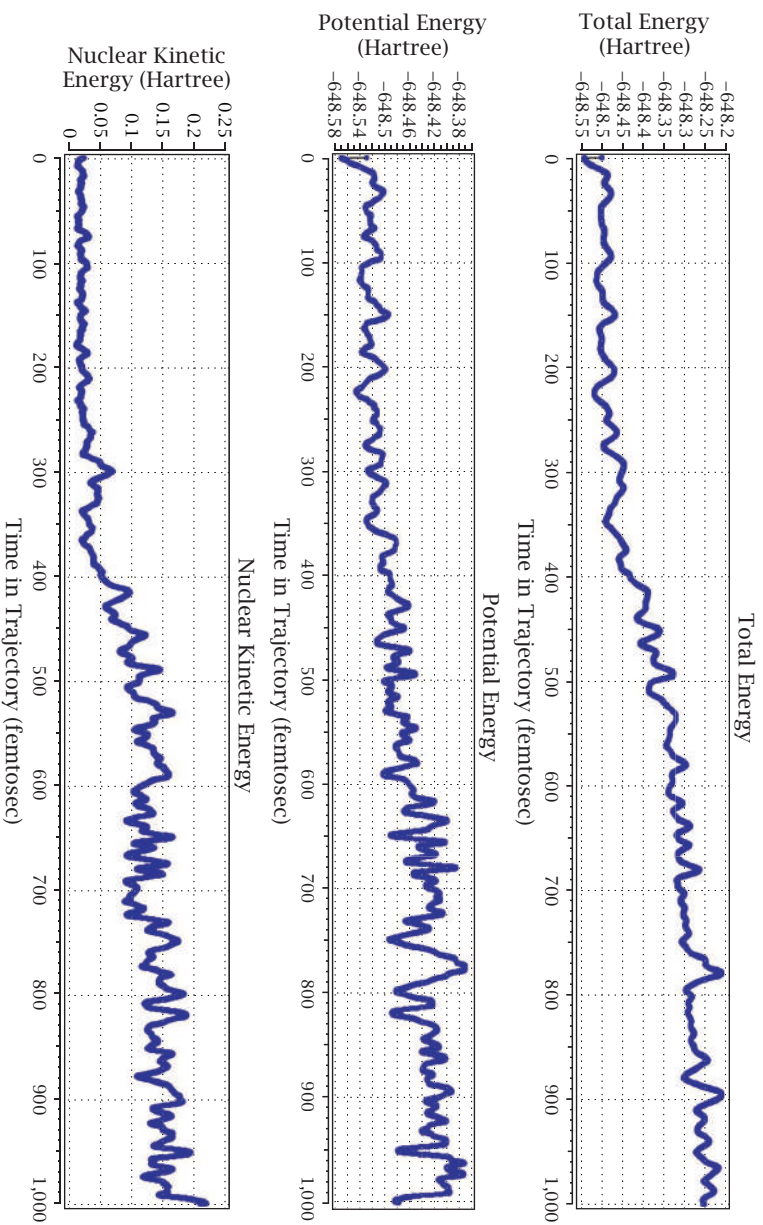
وبنظرة سريعة إلى شكل ٥-٦ يُمكننا ملاحظة التغيُّر الحادث في طاقة الجزيء، سواء الطاقة الديناميكية للنَّوى، أو طاقة وضعها، أو الطاقة الكلية؛ حيث تزداد الطاقة عامَّةً بعد مرور حوالي ٣٥٠ فيمتو ثانية من بدء الحركة. وجدير بالذكر أنَّنا قد أجرينا نفس الحسابات على الحالة الأرضية ولم نشاهد تغيُّرات ملموسة في طاقة الجزيء بمرور الوقت، ولا أي انشطارٍ في أجزائه ومجموعاته المختلفة؛ دليلاً على استقرار الجزيء في الحالة الأرضية. ويمكن الرجوع للشكلين ٥-٧ و ٥-٨ للمقارنة بمثيلاتهما في الحالة المثارة.



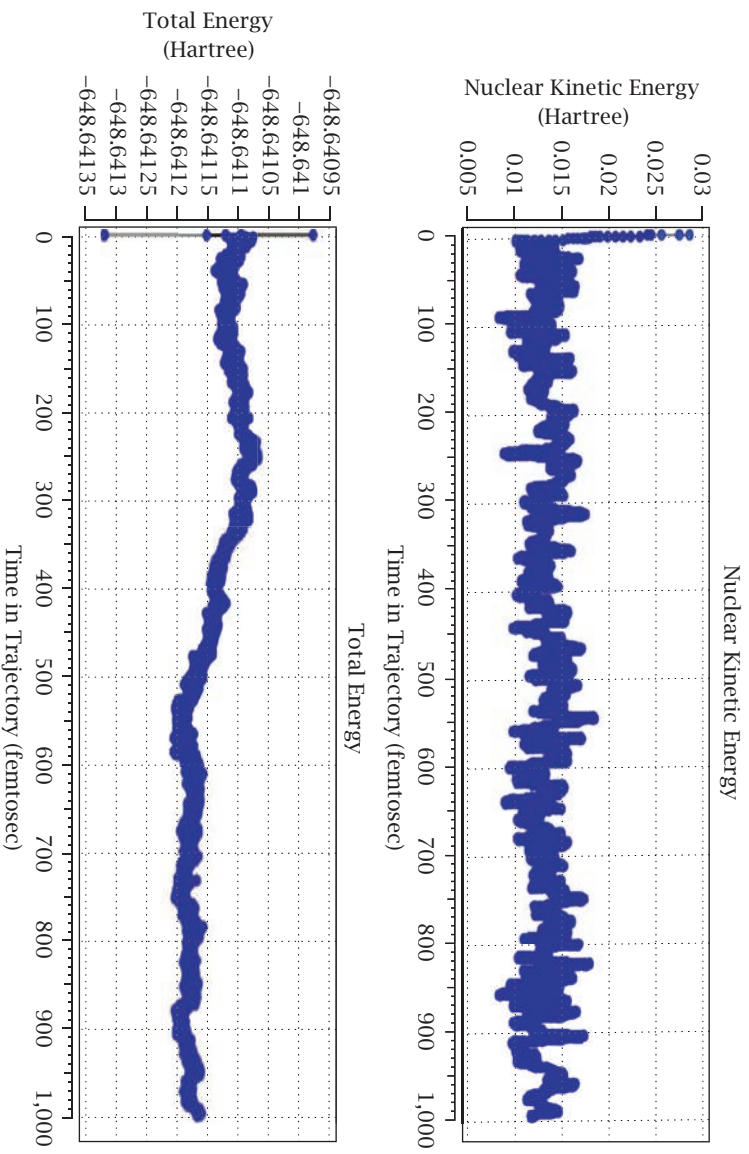
شكل ٥-٤: التغير في أطوال الروابط في زمن المسار في الحالة المثارة.



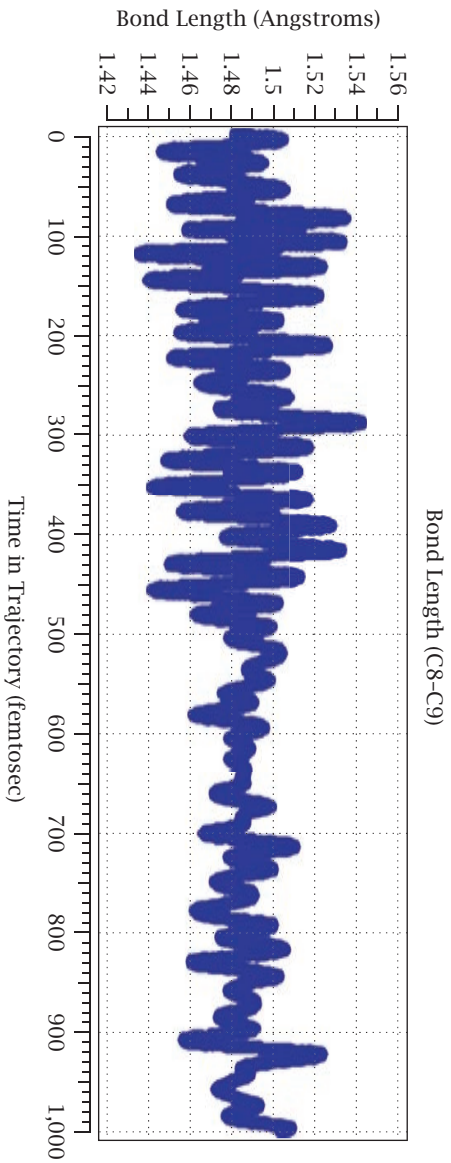
شكل ٥-٥: طول الرابطة O-H وانفصال البروتون يكون أكبر ما يمكن في حالة مجموعة الهيدروكسيل O12-H15.



شكل ٥-٦: طاقات الجزيء الديناميكية وطاقة الوضع والطاقة الكلية أثناء زمن المسار في الحالة الثانية.



شكل ٧-٥: طاقات الجزيء الديناميكية والطاقة الكلية أثناء زمن المسار في الحالة الأرضية.



شكل ٨-٥: التغير في طول الرابط (C8-C9) في زمن المسار في الحالة الأرضية. ومع مرور الوقت لا يتغير طول الرابطة إلى المدى الذي يتسبب في انشطارها.

الخلاصة

- (١) تعرّفنا في هذا الفصل على طريقة متقدمة في الحسابات، وهي الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولية، والتي تعتمد على تقريب بورن-أوبنهايمر لفصل حركة النوى الثقيلة الوزن عن حركة الإلكترونات الخفيفة الوزن، مع استخدام نظرية الدالية الإلكترونية.
- (٢) تعرّفنا على ملفات إدخال المعلومات لإجراء الحسابات إما بحزَم برنامج أوركا، وإما بحزَم برنامج جاوسيان.
- (٣) درسنا حالة حمض الكافيك المتوافر طبيعياً في الغذاء والقهوة، وهو من المواد الهامّة في مكافحة السرطان.
- (٤) شاهدنا التغيّر الحادث في خواص الجزيء في زمن المسار.
- (٥) لقد حدّدتُ بعض المفاتيح، وعلى الدارس اللجوء إلى دليل البرامج والمراجع للاستزادة في المعرفة.

الملاحق

ملحق (١) قائمة بحُرْم البرامج المتاحة عالميًا

تُستخدَم برامج كيمياء الكم في الكيمياء الحاسوبية، وتشمل معظمها نظرية الكثافة الدالية (DFT) أو الميكانيكا الجزيئية (MM) أو طرق كيمياء الكم شبه الوضعية (Semiempirical). والبرامج قد تكون مفتوحة المصدر ومُتاحة مجانًا، خاصةً للأكاديميين، أو تكون برمجيات تجارية. ومعظمها حُرْم كبيرة، وغالبًا ما تحتوي على عدة برامج منفصلة؛ حيث تمّ تطويرها على مدى عقود من الزمن. والجدول الآتي يتضمّن بعض أهمّ هذه البرامج وأكثرها انتشارًا، مرتّبة أبجديًا.

جدول ١

اسم البرنامج	المصدر	نوع الرخصة
ACES	http://www.qtp.ufl.edu/aces/	مجاني
ADF	https://www.scm.com/amsterdam-modeling-suite/	تجاري
GAMESS (UK)	http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/gamess-uk/	أكاديمي مجاني
GAMESS (US)	https://chemcompute.org/gamess/index.html	أكاديمي مجاني
*GAUSSIAN	http://gaussian.com	تجاري

اسم البرنامج	المصدر	نوع الرخصة
ORCA	https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlxt/	أكاديمي مجاني
Q-Chem	http://www.q-chem.com	تجاري
* Spartan	https://www.wavefun.com	تجاري

* برامج لها واجهة المستخدم الخاصة بها لعرض النتائج الرسومية (Graphical User Interface (GUI)). وتتوافر أيضاً واجهات مُستقلة لباقي البرامج وأكثرها انتشارًا هما: ChemCraft (<http://www.CemCraft.com>) وهو تجاري، وأفوجادرو Avogadro (<https://avogadro.cc>) وهو مفتوح بالمجان.

ملحق (٢): تعريفات مُختصرة في عُجالة

تُوفّر الكيمياء الحاسوبية مجموعة أدوات مُتعددة الاستخدامات لدراسة البنية الإلكترونية، وأطياف المركبات والمترابكات الكيميائية وتفاعلاتها وميكانيكياتها.

ولأننا سنلتزم بتقديم المفاهيم والطرق وتطبيقاتها دون الخوض في المعادلات الرياضية، وجب علينا أن نستعرض المفاهيم العامة بصورة مختصرة جدًا، ونستعرض بعضها في صورة معادلات ضرورية كما يلي:

سنستخدم نموذج الإلكترونات لميكانيكا الكم (QM) بهدف حلّ للتفاعلات بين النوى والإلكترون. ومن أهم التقريبات لنتمكن من الحصول على الحلول، هو تقريب بورن-أوبنهايمر (BO) المهم! ويسمى أيضًا تقريب أدبياتي. وفي الأساس، النواة أثقل بكثير وأقل قدرة على الحركة من الإلكترونات؛ ومن ثمّ، يمكننا فصل حركات الإلكترونات عن حركة النواة وحلها بشكل مُستقل. وبسبب تقريب BO، تعاملنا مع النوى كنقاط مشحونة بحجم يساوي الصفر؛ مما يعني أننا نعمل في $3N-6$ من الأبعاد في حالة جزيئات لا خطية أو $3N-5$ للجزيئات الخطية؛ حيث N تمثل عدد النوى.

والرموز المستخدمة الأساسية تستلزم تقديم معادلة شرودنجر المستقلة غير المُعتمدة على الزمن (SE):

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i$$

حيث H هو أمر (مؤثر) هاملتونيان، وبساي هي الدالة الموجية المناسبة للهاملتونيان E_i هي الطاقة المناسبة. وفي حالة ذرة الهيدروجين ذات الإلكترون الواحد تصبح معادلة شرودنجر في الصورة الرياضية:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i - \frac{e^2}{r} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

حيث مربع دل هو أمر (مؤثر) الحركة الثلاثي الأبعاد و r هي بُعد الإلكترون ذي الشحنة e عن النواة. ويبسّط استخدام الوحدات الذرية شكل المعادلة إلى:

$$\frac{-1}{2} \nabla^2 \Psi_i - \frac{1}{r} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

ومعادلة شرودنجر في حالة جزيء يحتوي على عدد من الإلكترونات والنوى تصبح أكثر تعقيداً:

$$H = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

فالحد الأول في هاملتونيان يمثل أمر (مؤثر) الحركة لعدد من الإلكترونات، والحد الثاني يمثل طاقة الوضع للتنافر بين الإلكترونات وعدد من النوى، والحد الثالث يمثل التنافر بين الإلكترونات بعضها وبعض. وقد استبعدنا حدًا رابعًا يمثل التنافر بين النوى بعضها وبعض.

ملحق (٣): الطرق العامة للحسابات

والكيمياء الحاسوبية لديها مجموعة مختارة من الأساليب أو الأدوات لدراسة هذه الموضوعات لتجيب عن هذه الأسئلة. تنتمي الأدوات الرئيسية المتاحة إلى خمس فئات عامة كما هو موضح أدناه.

الميكانيكا الجزيئية (MM)

وهي تعتمد على نموذج لجزيء يُمثَّل كمجموعة من الكرات (الذرات) التي عُقدت معًا ببيات تمثِّل الروابط. إذا كنَّا نعرف أطوال اليايات والزوايا بينها، ومقدار الطاقة اللازمة كي تمتدَّ وتنتنى هذه اليايات، يُمكننا حساب طاقة مجموعة مُعينة من الكرات واليايات. ويتمُّ تغيير الشكل الهندسي في جزيءٍ ما حتى يتمَّ الوصول إلى أدنى طاقة تمثِّل الشكل الهندسي المثالي أو الأمثل، ويتم ذلك بإجراء تغييرات في هندسة الجزيء حتى الوصول إلى هذه الطاقة الأدنى.

والميكانيكا الجزيئية تتَّمتُّ بسرعاتٍ عالية جدًّا حتى بالنسبة إلى الجزيئات الكبيرة؛ حيث يمكن الوصول إلى الشكل الهندسي المثالي في ثوانٍ على كمبيوتر سطح مكتب قوي (محطة عمل)، أو حتى على جهاز كمبيوتر شخصي، حيث تستغرق المهمة بضعة ثوانٍ فقط.

حسابات من المبادئ الأولى (من اللغة اللاتينية: ab initio)

تعتمد الحسابات التي من المبادئ الأولى على حلٍّ معادلة شرودنجر. هذه المعادلة هي واحدة من المعادلات الأساسية الحديثة في الفيزياء والكيمياء.

فهي تصف ضمن أشياء أخرى كيف تتصرَّف الإلكترونات في الجزيء؛ حيث تقوم طريقة ab initio بحل معادلة شرودنجر لجزيء، وتمنحنا حلول المعادلة طاقة الجزيء والدوال الموجية. والدالة الموجية هي دالة رياضية تُستخدم لحساب الأماكن المحتمل وجود الإلكترون فيها في الجزيء (الأوربيتالات). ومن خريطة توزيع الإلكترون هذه يُمكننا أن نعرف أشياء مثل قطبية الجزيء، والأماكن التي من المحتمل أن تتعرَّض للهجوم من قبل النيكلوفيلات والإلكتروفيلات.

ومن المعلوم أنه لا يمكن حل معادلة شرودنجر حلًّا دقيقًا حقيقيًّا لأي جزيء يحتوي على أكثر من إلكترون واحد؛ ومن ثمَّ تُستخدم التقريبات. وأقلُّ المستويات الحسابية تقريبيةً هو مستوى حسابات المبادئ الأولية الأكثر كلفةً من ناحية زمن الحل وقدرات الحواسيب المستخدمة. وقد سهَّلت أجهزة اللاب توب الحديثة السريعة وذات المعالجات السداسية النواة — المتوافرة منذ عام ٢٠١٨ — الكثير من الوقت، إلَّا أنها ما زالت غير رخيصة بالنسبة إلى الأفراد؛ فثمن الجهاز منها يفوق ٢٥٠٠ دولار أمريكي. أما محطات الحسابات السطحية المتعددة النويات (ما بين ٣٢ إلى ٤٠ نواة) فيتراوح

سعرها بين ١٠٠٠٠-١٥٠٠٠ دولار أمريكي. وفي الجامعات والمراكز البحثية المهتمة بالبحث العلمي والدراسات المتقدمة لا يمثل هذا السعر أي مشكلة؛ إذ يمكن تدبيره بسهولة لإنشاء معمل كيمياء أو فيزياء الحاسوب، الذي يُستثمر لسنوات عديدة في البحث العلمي والتدريب والتعليم.

الحسابات شبه الوضعية

تعتمد على حل معادلة شرودنجر بطرق أكثر تقريبيةً من مستوى طرق المبادئ الأولية؛ فتعتمد الطريقة على نوعٍ من مكتبة تكاملات رياضية جُمعت من خلال إيجاد أفضل المواءمات لبعض الكيانات المحسوبة مثل الهندسة أو الطاقة (مثل حرارة التكوين أو طاقة التأين)، والمقاربة للقيم المُقاسة بالطرق التجريبية. وخلط قيمٍ تجريبية في الطريقة الرياضية للحصول على أفضل القيم المحسوبة يُسمَّى بارامتر. وهذا الخلط بين النظرية والتجربة هو الذي يجعل من الطريقة «شبه وضعية»؛ فهي تعتمد على معادلة شرودنجر، لكنها مُطعمة بالقيم التجريبية (وكلمة الوضعية تعني التجريبية). والحسابات بهذه الطريقة أسرع بكثير من تلك المحسوبة بطريقة المبادئ الأولية؛ لذا فهي مُفيدة في حالة الجزيئات الكبيرة.

حسابات دالية الكثافة

(وتُسمَّى الحسابات النظرية لدالية الكثافة Density Functional Theory). وهي — مثل الطريقتين السابقتين — تعتمد على حل معادلة شرودنجر باستخدام تقريب بطريقة مُبتكرة حصل بسببها عالم أمريكي على جائزة نوبل في الكيمياء في ثمانينيات القرن الماضي. وتُبنى هذه الطريقة على حسابات مباشرة للكثافة الإلكترونية (مُخطّية الدوال الموجية)، ومنها نحصل على طاقة الجزيء. و«دالية» هي دالة الكثافة الإلكترونية المُعرّفة أو المتعلقة بدالة الأبعاد الفراغية والزمن.

حسابات الكثافة الدالية DFT عادةً ما يكون إجراؤها أسرع من الحسابات المبدئية الأولية، ولكنها بالطبع أبطأ بكثير من الحسابات شبه الوضعية. ويمكن الرجوع إلى الموقع

http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/coomer/dft_intro.html

وخلاصة هذه الطريقة أنها حل تقريبي لمعادلة شرودنجر تتخطى به حلول الدوال الموجية.

حسابات الديناميكا الجزيئية

وفيها تُطبَّق قوانين الحركة على الجزيئات؛ ومن ثَمَّ يمكن محاكاة حركة الجزيء حيث يتغيَّر شكله مع مرور الزمن.

ويمكن أيضًا محاكاة حركة عددٍ من جزيئات الماء مثلًا حول الجزيء المُذاب لمعرفة طبيعة التفاعل بين المذيب والمُذاب.

أي أنها تدرس الجزيئات وهي تتحرك.

وفي الختام، وتبعًا لعدد ذرات الجزيئات ودقة الحسابات المطلوبة يتم اختيار طريقة الحساب، وفي حالة الجزيئات البيولوجية المُعقَّدة تُستخدم أبسط صور الحسابات بميكانيكا الجزيئات. وأعمُّ الطرق المُستخدمة في الحسابات هي المعتمدة على نظرية الكثافة الدالية.

ملحق (٤): مواقع بعض التعريفات والمراجع العلمية السريعة

Basis Sets

https://www.southampton.ac.uk/assets/centresresearch/documents/compchem/DFT_L8.pdf.

https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/storages/uni-rostock/Alle_MNF/Chemie_Schulz/Computerchemie_3/basis_sets.pdf.

https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/storages/uni-rostock/Alle_MNF/Chemie_Schulz/Computerchemie_3/basis_sets.pdf.

Density Functionals

<http://webs.ftmc.uam.es/juancarlos.cuevas/Talks/JC-Cuevas-DFT.pdf>.

http://www.attacalite.com/wp-content/uploads/2017/04/pdf_DFT4beginners.pdf.

The Fundamentals of Density Functional Theory (revised and extended version).

http://puccini.chimica.uniba.it/didattica/corsi/solid_state_chem/dft.pdf.

https://www.qchem.com/qchemwebsite/manual/qchem43_manual/sect-DFT.html.

Which Functional should we use? <https://dft.uci.edu/pubs/RCFB08.pdf>.

ORCA_Manual/<https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlxt/?cat=1&sid=400e8c700bbede1dc948e240cd791261>.

ملحق (٥): بعض الجداول المفيدة في التحويل بين وحدات الطاقة

جدول وحدات الطاقة والتحويل فيما بينها.

Hartree	kJ/mol	kCal/mol	eV*
1	2625.4996	627.5090	27.2116

* 1 eV = 8065.5 cm⁻¹

جدول مقاطع الكسور العشرية للوحدات أو مضاعفاتها.

الرمز	المقطع	المضاعف	الرمز	المقطع	الكسر
de	ديكا (Deka-)	10 ¹	d	ديسي (Deci-)	10 ⁻¹
h	هيكثو (Hecto-)	10 ²	c	سنتي (Centi-)	10 ⁻²
k	كيلو (Kilo-)	10 ³	m	ميلي (Milli-)	10 ⁻³
M	ميغا (Mega-)	10 ⁶	M	ميكرو (Micro-)	10 ⁻⁶
G	جيجا (Giga-)	10 ⁹	n	نانو (Nano-)	10 ⁻⁹
T	تيرا (Tira-)	10 ¹²	p	بيكو (Pico-)	10 ⁻¹²
			f	فيمتو (femto-)	10 ⁻¹⁵
			a	أتو (Atto-)	10 ⁻¹⁸

* جدول التحويل بين وحدات الطاقة.

	hartree	eV	cm ⁻¹	kcal/mol	kJ/mol	J	Hz
Hartree	1	27.2107	219474.63	627.503	2625.5	43.60 × 10 ⁻¹⁹	6.57966 × 10 ⁺¹⁵
eV	0.0367502	1	8065.73	23.0609	96.4869	1.60210 × 10 ⁻¹⁹	2.41804 × 10 ⁺¹⁴
cm ⁻¹	4.55633 × 10 ⁻⁶	1.23981 × 10 ⁻⁴	1	0.00285911	0.0119627	1.98630 × 10 ⁻²³	2.99793 × 10 ⁺¹⁰
kcal/mol	0.00159362	0.0433634	349.757	1	4.18400	6.95 × 10 ⁻²¹	1.04854 × 10 ⁺¹³
kJ/mol	0.00038088	0.01036410	83.593	0.239001	1	1.66 × 10 ⁻²¹	2.50607 × 10 ⁺¹²
J	2.294 × 10 ⁺¹⁷	6.24181 × 10 ⁺¹⁸	5.03445 × 10 ⁺²²	1.44 × 10 ⁺²⁰	6.02 × 10 ⁺²⁰	1	1.50930 × 10 ⁺³³
Hz	1.51983 × 10 ⁻¹⁶	4.13558 × 10 ⁻¹⁵	3.33565 × 10 ⁻¹¹	9.53702 × 10 ⁻¹⁴	6.62561 × 10 ⁻³⁴	1	

* This table was taken from <http://mccammon.ucsd.edu/~dzhang/energy-unit-conv-table.html>.

ملحق (٦): قائمة لبعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	yz, zx
A_u	1	1	-1	-1	x	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, zx)$

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, zx)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_{1'}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2'}$	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(xy)	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1''}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2''}$	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		yz, zx
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(y^2, z^2)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(x, y)	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_{2'}$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, zx)

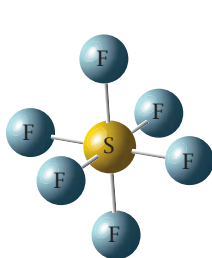
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)(yz, zx)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	-2	1	0		(x, y)

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_{2'}$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)

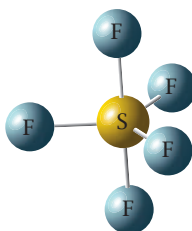
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	
T_2	3	0	-1	-1	1		(xy, yz, zx)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1		1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1		1	1	-1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0		2	2	0	-1	2		
T_{1g}	3	0	-1	1		-1	3	1	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{2g}	3	0	1	-1		-1	3	-1	0	-1		
A_{1u}	1	1	1	1		1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1		1	-1	1	-1	-1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)
E_u	2	-1	0	0		2	-2	0	1	-2		
T_{1u}	3	0	-1	1		-1	-3	-1	0	1		
T_{2u}	3	0	1	-1		-1	-3	1	0	1	-1	

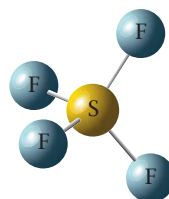
بعض الأشكال الهندسية المجسمة لبعض الجزيئات الكيميائية



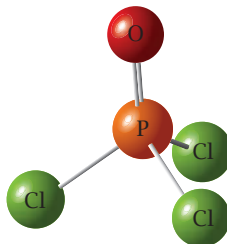
$\text{SF}_6(O_h)$



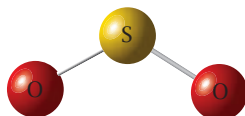
$\text{SF}_5(D_{3h})$



$\text{SF}_4(T_d)$



$\text{SF}_4(T_d)$



$\text{SO}_2(C_{2v})$

ملحق (٧): الجدول الدوري

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية																		VIIA																	
																		2																	
1																		He																	
H																																			
IIA																																			
3		4																5		6		7		8		9		10							
Li		Be																B		C		N		O		F		Ne							
11		12																13		14		15		16		17		18							
Na		Mg		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		IB		IIB		Al		Si		P		S		Cl		Ar					
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
55		56				72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs		Ba				Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
87		88				104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118	
Fr		Ra				Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Cn		Uut		Uuq		Uup		Uuh		Uus		Uuo	
اللائثيات																																			
الاكتينيات																																			
57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71							
La		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu							
89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103							
Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr							

ملحق (٨): الفئات الأساسية من الأوربيتالات Basis Sets

تُقَرَّب الدالة الموجية الجزيئية على أنها جمعٌ جبري خطي للأوربيتالات الذرية، وخلال هذا التقريب يمكن توليف أوربيتالات جزيئية عن طريق دمج دوال أبسط.

هذه الفئة من الدوال تُسمَّى بالفئات الأساسية، وهي عبارة عن فئة من الدوال المستخدمة للتعبير عن شكل الأوربيتالات الجزيئية، وذلك من خلال الجمع الجبري الخطي لهذه الدوال. ويمكننا إيجاد التوزيع الإلكتروني حول النواة باستخدام عدة طرق، كاستخدام دوال موجية لوصف حركة إلكترون واحد، تعتمد على حلول معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين، أو دوال Slater ودوال جاوس (جاوسيان) والأوربيتالات من نوع ، ويُرمَز لها بـ STOs، والأوربيتالات من نوع جاوسيان تُسمَّى GTOs.

تُعدُّ كلٌّ من دوال جاوس ودوال Slater من الدوال البسيطة رياضياً، ويمكن القول إن الأوربيتالات من نوع Slater ذات نتائج جيدة مقارنةً بالأوربيتالات من نوع جاوس؛ ولكن في المقابل، الأوربيتالات من نوع جاوس تُعدُّ ذات حلٍّ أبسط وأسرع مقارنةً بأوربيتالات من نوع Slater. وكحل لهذه المشكلة يمكن التعبير عن الأوربيتالات من نوع Slater من خلال تقريبها باستخدام أوربيتالات من نوع جاوس (ذات الحل الاقتصادي من حيث الوقت والسهولة). وعلى سبيل المثال:

STO-3G تعني دالة Slater، وتُقَرَّب باستخدام ثلاثة أوربيتالات من نوع جاوس. ونستعرض فيما يلي بعض التصنيفات لهذه الفئات الأساسية لتوضيح المفهوم بالأمثلة.

أبسط الفئات الأساسية تُستخدم لإجراء حسابات أولية لأخذ نظرة أولية على خاصية ما أو عدة خواص للجزيء. يكمن ضعف هذه الطريقة في أنها تُصنَّف الإلكترونات على أنها بنفس الأهمية، والشكل العام لها هو STO-nG.

وكمثال على هذه الفئة سنفترض الحالة STO-3G، وتعني حلٌّ أوربيتالي من نوع Slater من خلال تقريبه إلى ثلاثة أوربيتالات من نوع جاوسيان.

إحدى مشكلات فئات الحد الأدنى أنها تُعدُّ جميع الإلكترونات متساوية، ولكن في الحقيقة إلكترونات كلٍّ من الغلافين الداخلي والخارجي غير متساوية؛ لذا نحن بحاجة إلى طريقة للتمييز بين إلكترونات الأوربيتالات الذرية. وحلُّ هذه المشكلة يكمن في إجراء حسابات سريعة وبسيطة على إلكترونات الغلاف الداخلي، وفي المقابل إجراء حسابات دقيقة على إلكترونات الغلاف الخارجي، ويتم ذلك من خلال مُضاعفة عدد «الأوربيتالات من نوع Slater STOs»، وتُسمَّى أساً ثنائياً (DZ) Double Zeta.

وكمثال سنفترض الفئة 21G-3، وهي عبارة عن فئة أساس ذات تكافؤ مقسم. هنا تُستخدم أوربيتالات من نوع جاوسيان لتقريب أوربيتالات من نوع سلاتر، ونجد فيها قسَمَيْن من الأرقام:

القسم الأول فيه رقم ٣، ويعني أن الأوربيتالات من نوع سلاتر سوف تُستخدم عن طريق تقريب ثلاثة أوربيتالات من نوع جاوسيان.

القسم الثاني ٢١، ويعني أسًا ثنائيًا Double Zeta حيث سيتم الحساب على مرحلتين؛ في الأولى تقريب باستخدام أوربيتالين من نوع جاوسيان، وفي الثانية سيتم الحل عن طريق التقريب باستخدام أوربيتال من نوع جاوسيان؛ أي كل إلكترون في الطبقة الخارجية يُحسب مرتين: المرة الأولى لنفس الإلكترون STO-2G، وفي المرة الثانية يُستخدم STO-1G للإلكترون.

بشكل عام تكون احتمالية وجود الإلكترون بالقرب من النواة عالية جدًا، وتتناقص هذه الاحتمالية عند الابتعاد عن النواة، وعند المسافات البعيدة قد لا نجد الإلكترونات فيها، ولكن في بعض الأنظمة وخاصة الشوارد والذرات في الحالة المثارة يجب استخدام دالة الانتشار لضمان زيادة المسافة التي نحسب فيها وجود الإلكترون. ويُرمز عادةً عند إضافة دالة الانتشار بالرموز التالية:

+ للذرات الثقيلة عدا الهيدروجين.

++ للذرات الثقيلة والهيدروجين.

مثال:

+31-6 دالة ذات تكافؤ منقسم للذرات الثقيلة G.

++31-6 دالة ذات تكافؤ منقسم للذرات الثقيلة والهيدروجين G.

في بعض الحالات قد يُنشئت (يُستقطب) الإلكترون من مداره إلى مدار آخر، وعندها يجب أخذ خاصية الاستقطاب بعين الاعتبار؛ فدالة الاستقطاب تعطي تفسيرًا أدق على مكان وجود الإلكترون، أو المكان الذي قد يوجد فيه. تُضاف الرموز التالية للدلالة على الاستقطاب:

* لجميع الذرات باستثناء الهيدروجين.

** لجميع الذرات بالإضافة إلى ذرة الهيدروجين.

يمكن بكل بساطة إضافة اسم الأوربيتال.

مثال:

$6-31G^*$ أو $6-31G(d)$ هي عبارة عن فئة أساس ذات تكافؤ منقسم واستقطاب لجميع الذرات عدا ذرة الهيدروجين.

$6-31G^{**}$ أو $6-31G(d,p)$ هي عبارة عن مجموعة أساس ذات تكافؤ منقسم واستقطاب لجميع الذرات مع ذرة الهيدروجين.

في الذرات الكبيرة لا يمكن استخدام مجموعات الأساس العادية؛ لذا طُوِّرت هذه الطريقة بحيث تقوم باستبدال الإلكترونات في الطبقات الداخلية بتقريبات شبه مهمة؛ ومن ثمَّ يتم الاهتمام بالإلكترونات الأغلفة الخارجية؛ حيث إنها تعبر عن جميع الخصائص الكيميائية مثل: قوة الرابطة، وطاقة التأين، وما إلى ذلك.

عند القيام بعملية حسابية ما، تستطيع أن تستخدم أكثر من فئة أساسية، شريطة أن تقوم بتحديد الفئة المستخدمة لكل نوع من الذرات ضمن البرنامج المستخدم.

قائمة ببعض الكلمات والمصطلحات الواردة في الكتاب (وفق حروف الهجاء العربية)

المصطلح	المعنى
Equilibrium	اتّزان
Broadening	اتساع أو تعريض
Run	إجراء العمليات الحسابية
Singlet	الأحادية
Inner coordinate	إحداثي داخلي
Zuzammen	أحدهما في نفس اتجاه الآخر (الأزمة الهندسية)
Raman shifts	إزاحة رامان
Substitution	استبدال
Stability	استقرار
Acetaldehyde	الأسيتالدهيد
Addition	إضافة
Decay	اضمحلال – تهميد
Spectra	أطياف (جمع طيف)
Optimized	الأفضل (الأنسب – الأمثل)
Maximum	أقصى

المصطلح	المعنى
Append	أكمل باقي النتائج
Absorption	امتصاص
Ammonia	الأمونيا
Emission	انبعاث
Proto transfer	انتقال البروتون
Energy transfer	انتقال الطاقة
Orbitals	أوربيتالات
Frontier orbitals	أوربيتالات المواجهة
Molecular orbitals	أوربيتالات جزيئية
Atomic orbitals	أوربيتالات ذرية
Beta-Alanine	البيتا-ألانين
Beta-Cyclodextrin	بيتا-سيكلوديكسترين
Picosecond	بيكو ثانية
Quenching	تشبيط
IR	تحت الحمراء
Degrade	تضمحل
Chain reactions	تفاعلات متسلسلة
Dissociate	تفتت
Degradation	تفتت أو تكسير
Born-Oppenheimer approximation	تقريب بورن-أوبنهايمر
Irreducible representation	تمثيلة غير قابلة للاختزال (مجردة)
Reducible representation	تمثيلة قابلة للاختزال (مزيدة)
Tautomers	التوتومرات (الظاهرة تُسمى التوتوميريزم)
Tri-Nitrobenzene	ثلاثي نيترو بنزين

المصطلح	المعنى
Tri-Nitrotoluene	ثلاثي نيترو طولوين
Boron trihydride	ثلاثي هيدريد البورون (حمض لويس)
Triplet	الثلاثية
Fox-7	ثنائي نيترو، ثنائي أمينو-إيثلين
Thermodynamics	الثيرموديناميكا
Periodic Table	الجدول الدوري
Character table	جدول السمة (أو الصفة)
Root	جذر
Chemical potential	الجهد الكيميائي
Sunscreen	حاجب لأشعة الشمس
Ground state	الحالة الأرضية
Transition state	حالة انتقالية
Frank – Condon State (FC)	حالة فرانك-كوندن، التي يصل إليها الجزيء المثار دون تغيير في شكله الهندسي
Excited state	حالة مثارة
Atomic size	حجم ذري
Program package	حزمة برامج
Acetic acid	حمض الأسيتيك-الخليك
Formic acid	حمض الفورميك
3,4-Dihydroxycinnamic acid	حمض الكافيك
Lewis acid	حمض لويس (مثل ثلاثي هيدريد البورون المستقبل للإلكترونات)
Electrostatic potential energy map	خريطة طاقة الجهد الإلكتروستاتيكي
Inactive	خمول
Drug	دواء

المصطلح	المعنى
Period	دورة
Molecular dynamics	الديناميكا الجزيئية
AIMD	الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولية
Solubility	ذوبانية
Bond order	رتبة الرابطة
Electrophilicity	الرغبة في الإلكترونات
Nucleophilicity	الرغبة في شحنة النواة الموجبة
NMR	الرنين النووي المغناطيسي
Time	زمن (وقت)
Electronegativity	السالبية الكهربية
Stepsize	سعة الخطوة
Double-head arrow	سهم ذو رأسين
Softness	سهولة (ليونة)
Hydroxyl radical	شارد هيدروكسيل
Semiempirical methods	شبه الوضعية
Electronic charge	شحنة إلكترونية
Acidic strength	شدة الحامضية
Radicals	شوارد
Light	ضوء
Binding energy	طاقة الترابط
Reaction energy	طاقة التفاعل
Activation energy	طاقة التنشيط
Potential energy	طاقة الوضع
Relative energy	طاقة نسبية

المصطلح	المعنى
Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)	طريقة الفراغ النشط تمامًا للمجال المتسق ذاتيًا
ONIOM	طريقة حسابية في حُرْم برامج جاوسيان لتقسيم الجزيئات الكبيرة إلى طبقات
Bond length	طول الرابطة
Wavelength	الطول الموجي
Spectrum	طيف
Electromagnetic spectrum	الطيف الكهرومغناطيسي
Nprocs	عدد المُعالِجات المشاركة (أوركبا)
Nprocshared	عدد المُعالِجات المشاركة (جاوسيان)
Wavenumber	العدد الموجي
Entgegen	عكس بعضهما بعضًا (الأزمرة الهندسية)
Inverse relationship	علاقة عكسية
Pal	عمليات التوازي
Electron rich	غنى إلكتروني
Energy gap	فجوة الطاقة
Ru	فلز الروثينيوم
Organometallic	الفلزعضوية
Fluorescence	الفلورسنس
Ethyl formate	فورمات الإيثيل
Formaldehyde	الفورمالدهيد
UV	فوق بنفسجي
Basis set	فئة الأوربيبتالات الأساسية (الفئة الأساسية)
Femtosecond	فيمتو ثانية
Base	قاعدة

المصطلح	المعنى
Lewis base	قاعدة لويس (مثل الأمونيا المعطية للإلكترونات)
Split	قسم (تقسم)
Hardness	قسوة (صلابة - جمود)
Polar	قطبي
Acid strength	قوة الحمض
Electron density	كثافة إلكترونية
Reagents	كواشف
Color code	كود ألوان
Keto – Enol	كيتو-إينول
Lanthanides	اللانثانيدات
LUMO	اللومو (الأوربيتال الأقل طاقةً والخواوي من الإلكترونات)
Vectors	متجه
Complex	متراكب
Inclusion complex	متراكب احتوائي
Sandwich complex	متراكب سندوتش
Degenerate	متساو
Degenerate in symmetry	متساو في التماثل
Degenerate in energy	متساو في الطاقة
Reactants	متفاعلات
Centered on	متمركز على
Self-Consistent-Field (SCF)	المجال المتسق ذاتياً
3D	مجسم ثلاثي الأبعاد
Group	مجموعة
Carboxylic group	مجموعة كربوكسيل

المصطلح	المعنى
Simulation	محاكاة
Electrophiles	محب للإلكترونات
Nucleophiles	محب للنوى
Narcotic	مخدر
Solvent	مذيب
Filter	مرشح
Vis	مرئي
Trajectory	مسار (إحداثيات جزيء (أو خاصية) عند زمن معين)
Chemical reaction pathway	مسار التفاعل الكيميائي
Energy level	مستوى الطاقة
Printlevel	مستوى النتائج المطلوبة
Scan	مسح (عمليات حسابية تتم على خطوات محددة ومتغيرة القيمة)
Core	المعالج (قلب أو بروسيسور)
Processors (computer – Hardware)	المعالجات
Reactivity indices	معاملات النشاط الكيميائي
Input file	ملف الإدخال
Formcheck	ملف مُخرجات جاوسيان قابل للتداول على كمبيوتر آخر
Ab-initio	من المبادئ الأولية
Potential energy curves	منحنيات طاقة الوضع
Job	مهمة
Dump position	موقع تخزين النتائج في ملف معين
m-Nitrobenzene	ميثا-نيترو بنزين
Molecular Mechanics (MM)	الميكانيكا الجزيئية
Product	نواتج

المصطلح	المعنى
Hydrogen abstraction	نزع الهيدروجين
Chemical activity	النشاط الكيميائي
Ligand Field Theory	نظرية المجال الليجاند
Group theory	نظرية المجموعات
Density Functional Theory (DFT)	نظرية دالية الكثافة
Points	نقاط
Electron poor	نقص إلكتروني
Molecular modeling	نمذجة جزيئية
Nitrobenzene	نيترو بنزين
Halides	هاليدات
Molecular geometry	هندسة جزيئية
Antenna	هوائي
HOMO	الهومو (الأوربيتال الأعلى طاقةً والمشغول بالإلكترونات)
Graphics user interface	واجهة المستخدم الرسومية بالبرامج
Boltzmann weight	وزن بولتزمان (في التوتومرات)
Connectivity	الوصل بين ذرات الجزيء
Luminescence	الوميض
Urea	اليوريا
Uridine	اليوردين

قائمة ببعض الكلمات والمصطلحات الواردة في الكتاب (وفق حروف الهجاء الإنجليزية)

المصطلح	المعنى
3,4-Dihydroxycinnamic acid	حمض الكافيك
3D	مجسم ثلاثي الأبعاد
Ab-initio	من المبادئ الأولية
Absorption	امتصاص
Acetaldehyde	الأسيتالدهيد
Acetic acid	حمض الأسيتيك-الخليك
Acid strength	قوة الحمض
Acidic strength	شدة الحامضية
Activation energy	طاقة التنشيط
Addition	إضافة
AIMD	الديناميكا الجزيئية من المبادئ الأولية
Ammonia	الأمونيا
Antenna	هوائي
Append	أكمل باقي النتائج

المصطلح	المعنى
Atomic orbitals	أوربيتالات ذرية
Atomic size	حجم ذري
Base	قاعدة
Basis set	فئة الأوربيتالات الأساسية (الفئة الأساسية)
Beta-Alanine	البيتا-ألانين
Beta-Cyclodextrin	بيتا-سيكلوديكسترين
Binding energy	طاقة الترابط
Boltzmann weight	وزن بولتزمان (في التوتومات)
Bond length	طول الرابطة
Bond order	رتبة الرابطة
Born-Oppenheimer approximation	تقريب بورن-أوبنهايمر
Boron trihydride	ثلاثي هيدريد البورون (حمض لويس)
Broadening	اتساع أو تعريض
Carboxylic group	مجموعة كربوكسيل
Centered on	متمركز على
Chain reactions	تفاعلات متسلسلة
Character table	جدول السمة (أو الصفة)
Chemical activity	النشاط الكيميائي
Chemical potential	الجهود الكيميائي
Chemical reaction pathway	مسار التفاعل الكيميائي
Color code	كود ألوان
Complete Active Space	طريقة الفراغ النشط تمامًا للمجال المتسق ذاتيًا
Self-Consistent Field (CASSCF)	
Complex	متراكب
Connectivity	الوصل بين ذرات الجزيء

المصطلح	المعنى
Core	المعالج (قلب أو بروسيور)
Decay	اضمحلال – تهميد
Degenerate	متساوٍ
Degenerate in energy	متساوٍ في الطاقة
Degenerate in symmetry	متساوٍ في التماثل
Degradation	تفتت أو تكسير
Degrade	تضمحل
Density Functional Theory (DFT)	نظرية دالية الكثافة
Dissociate	تفتت
Double-head arrow	سهم ذو رأسين
Drug	دواء
Dump position	موقع تخزين النتائج في ملف معين
Electromagnetic spectrum	الطيف الكهرومغناطيسي
Electron density	كثافة إلكترونية
Electron poor	نقص إلكتروني
Electron rich	غنى إلكتروني
Electronegativity	السالبية الكهربية
Electronic charge	شحنة إلكترونية
Electrophiles	محب للإلكترونات
Electrophilicity	الرغبة في الإلكترونات
Electrostatic potential energy map	خريطة طاقة الجهد الإلكتروستاتيكي
Emission	انبعاث
Energy gap	فجوة الطاقة
Energy level	مستوى الطاقة

المصطلح	المعنى
Energy transfer	انتقال الطاقة
Entgegen	عكس بعضهما بعضاً (الأزمرة الهندسية)
Equilibrium	اتزان
Ethyl formate	فورمات الإيثيل
Excited state	حالة مثارة
Femtosecond	فيمتو ثانية
Filter	مرشح
Fluorescence	الفلورسنس
Formaldehyde	الفورمالدهيد
Formcheck	ملف مُخرجات جاوسيان قابل للتداول على كمبيوتر آخر
Formic acid	حمض الفورميك
Fox-7	ثنائي نيترو، ثنائي أمينو-إيثلين
Frank-Condon State (FC)	حالة فرانك-كوندن، التي يصل إليها الجزيء المثار دون تغيير في شكله الهندسي
Frontier orbitals	أوربيتالات المواجهة
Graphics user interface	واجهة المستخدم الرسومية بالبرامج
Ground state	الحالة الأرضية
Group	مجموعة
Group theory	نظرية المجموعات
Halides	هاليدات
Hardness	قسوة (صلابة - جمود)
HOMO	الهومو (الأوربيتال الأعلى طاقةً والمشغول بالإلكترونات)
Hydrogen abstraction	نزع الهيدروجين
Hydroxyl radical	شارد هيدروكسيل
Inactive	خمول

المصطلح	المعنى
Inclusion complex	متراكب احتوائي
Inner coordinate	إحداثي داخلي
Input file	ملف الإدخال
Inverse relationship	علاقة عكسية
IR	تحت الحمراء
Irreducible representation	تمثيلة غير قابلة للاختزال (مجردة)
Job	مهمة
Keto-Enol	كيتو-إينول
Lanthanides	اللانثانيدات
Lewis acid	حمض لويس (مثل ثلاثي هيدريد البورون المستقبل للإلكترونات)
Lewis base	قاعدة لويس (مثل الأمونيا المعطية للإلكترونات)
Ligand Field Theory	نظرية المجال الليجاندي
Light	ضوء
Luminescence	الوميض
LUMO	اللومو (الأوربيتال الأقل طاقةً والخواوي من الإلكترونات)
m-Nitrobenzene	ميثا-نيترو بنزين
Maximum	أقصى
Molecular dynamics	الديناميكا الجزيئية
Molecular geometry	هندسة جزيئية
Molecular Mechanics (MM)	الميكانيكا الجزيئية
Molecular modeling	نمذجة جزيئية
Molecular orbitals	أوربيتالات جزيئية
Narcotic	مخدر
Nitrobenzene	نيترو بنزين

المصطلح	المعنى
NMR	الرنين النووي المغناطيسي
Nprocs	عدد المُعالِجات المشاركة (أوركبا)
Nprocshared	عدد المُعالِجات المشاركة (جاوسيان)
Nucleophiles	محب للنَّوى
Nucleophilicity	الرغبة في شحنة النواة الموجبة
ONIOM	طريقة حسابية في حُزْم برامج جاوسيان لتقسيم الجزيئات الكبيرة إلى طبقات
Optimized	الأفضل (الأنسب - الأمثل)
Orbitals	أوربيتالات
Organometallic	الفلزعضوية
Pal	عمليات التوازي
Period	دورة
Periodic Table	الجدول الدوري
Picosecond	بيكو ثانية
Points	نقاط
Polar	قطبي
Potential energy	طاقة الوضع
Potential energy curves	منحنيات طاقة الوضع
Printlevel	مستوى النتائج المطلوبة
Processors (computer-Hardware)	المعالجات
Product	ناتج
Program package	حزمة برامج
Proto transfer	انتقال البروتون
Quenching	تثبيط
Radicals	شوارد

المصطلح	المعنى
Raman shifts	إزاحة رامان
Reactants	متفاعلات
Reaction energy	طاقة التفاعل
Reactivity indices	معاملات النشاط الكيميائي
Reagents	كواشف
Reducible representation	تمثيلة قابلة للاختزال (مزيدة)
Relative energy	طاقة نسبية
Root	جذر
Ru	فلز الروثينيوم
Run	إجراء العمليات الحسابية
Sandwich complex	متراكب سندوتش
Scan	مسح (عمليات حسابية تتم على خطوات محددة ومتغيرة القيمة)
Self-Consistent-Field (SCF)	المجال المتسق ذاتياً
Semiempirical methods	شبه الوضعية
Simulation	محاكاة
Singlet	الأحادية
Softness	سهولة (ليونة)
Solubility	ذوبانية
Solvent	مذيب
Spectra	أطياف (جمع طيف)
Spectrum	طيف
Split	قسم (تقسم)
Stability	استقرار
Stepsize	سعة الخطوة

روعة حسابات كيمياء الكم وتطبيقاتها

المصطلح	المعنى
Substitution	استبدال
Sunscreen	حاجب لأشعة الشمس
Tautomers	التوتومرات (الظاهرة تُسمَّى التوتوميريزم)
Time	زمن (وقت)
Thermodynamics	الثيرموديناميكا
Trajectory	مسار (إحداثيات جزيء (أو خاصية) عند زمن معين)
Transition state	حالة انتقالية
Tri-Nitrobenzene	ثلاثي نيترو بنزين
Tri-Nitrotoluene	ثلاثي نيترو تولوين
Triplet	الثلاثية
Urea	اليوريا
Uridine	اليوريدين
UV	فوق بنفسجي
Vectors	متجه
Vis	مرئي
Wavelength	الطول الموجي
Wavenumber	العدد الموجي
Zuzammen	أحدهما في نفس اتجاه الآخر (الأزمة الهندسية)

