الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع وطاقة

من إعداد: عهد غدير إبراهيم

الموضوع:

دراسة بنيوية وضوئية لمركب الكينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

نوقشت يوم: 2021/06/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

تيوة بلخير	**أستاذ محاضر قسم –ب- جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي**	**رئيسا**
ريحية غاني	**أستاذ مساعد قسم –أ- جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي**	**مناقشا**
زروال صورية	**أستاذ محاضر قسم –أ- جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي**	**مؤطرة**

الموسم الجامعي:2021/2020.

مخبر: استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

الإهـداء

الحمد لله الذي أحصى كل شيء عددا، وجعل لكل شيء أمدا ولا يشرك في حكمه أحدا ، خلق الجن والإنس وجعلهم طرائق قددا. والحمد لله وكفى والصلاة والسلام على نبي الهدى محمد المبعوث إلى كافة الورى وعلى آله وصحبه المقتفين آثار المصطفى صلّى الله عليه وسلّم.

إليك أمّي يا من علمتني العطاء دون انتظار المقابل ، يا من زرعت في قلبي أسمى معاني الأفاضل، أطال الله في عمرها.

إلى ذلك الصّرح العظيم الذي علمني الخلق الكريم والدي صاحب الفضل الكبير، حفظه الله.

إلى إخوتي وأخواتي سندي في حياتي"ساسية، خليل، مروة،وليد"، وإلى أخي الصغير "صابر" الذي لم يعتبرني يوما أخته الكبرى بل أمّه، ولم أعتبره يوما سوى "ولدي المدلل".

إلى أستاذي الكريم و معلّمي الأول " العربي طريلي" الذي علّمني أنّ تشجيع المعلم لتلميذه دافع قوّي له على التقدم، الذي شجعني دوما على الكتابة و بفضله ما أنا عليه اليوم من فصاحة لسان ولغة.

إلى روح فقيدنا الدكتور" محمد خالد احميدة بشكي" الذي لازالت وفاته صدمة كبيرة وروح الزميلة " دالية بوخزنة" والدكتور الفقيد " محمد عبد الوهاب بن بيتور" رحمهم الله جميعا و أسكنهم فسيح جنانه.

إلى كل الأصدقاء والزملاء: سامية، مريم، حنان، زينب،خيرة .....إلى تلاميذي أبنائي كل باسمه.

إلى كل من يؤمن بأن النجاح لا يؤتى إلّا بعد تضحيات جسام. إلى كلّ هؤلاء أهدي هذا العمل.

إلى كل من ذكره قلبي , ولم يذكره قلمي.

عهد نذير ابراهيم

شكر وعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

"قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون"

صدق الله العظيم

الحمد لله رب العالمين الذي جعل لكل شيء قدرا، وجعل لكل قدر أجلا، وجعل لكل أجل كتابا.اللهم لك الحمد والشكر في الأولى و في الآخرة ولك الحمد و الشكر من قبل ومن بعد. نشكره سبحانه بما منّ علينا من فضله ونعمه لإتمام هذا العمل. فالشكر لله شكرا خالصا جزيلا.

بعد شكر الله و حمده ، أتقدم بجزيل الشكر والامتنان للوالدين الكريمين الذين لم يتوانوا على تشجيعي ودعمي للاستمرار في هذا الطريق طريق العلم والتحصيل. الشكر الجزيل إلى من خصّتني بقبول إشرافها على هذه المذكرة الأستاذة الدكتورة " زروال صورية"، فأشكرها جزيل الشكر على تفانيها و صبرها عليّ، وجهدها العظيم الذي بذلته في سبيل إكمال هذا العمل،وكذا توجيهاتها الثمينة واهتمامها الكبير بهذا البحث لإتمامه في أحسن صورة.

الشكر موصول أيضا إلى لجنة المناقشة والتصحيح التي قبلت تصحيح و مناقشة هذا العمل المتواضع.

شكر خاص للأستاذ الدكتور رئيس قسم الفيزياء " عز الدين بقاص" الذي بدون حرصه و تشجيعه لم أكن لأكمل في هذا الطريق.

كما أتوجه بخالص شكري وامتناني لكل من ساعدني من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل.

"رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ و على والديّ و أن أعمل صالحا ترضاه و أدخلني برحمتك في عبادك الصالحين ".

فهرس المحتويات:

الإهداء	I
شكر وعرفان	II
فهرس المحتويات	III
فهرس الأشكال	V
فهرس الجداول	VI
قائمة الرموز	VII
المقدمة العامة	1
مراجع المقدمة العامة	3

الفصل الأول: مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

I-1- مقدمـــة.....	5
I-2- معادلة شرودينغر(Schrödinger) للبلورة.....	5
I-3- تقريب بورن أوبنهايمر.....	7
I-4- تقريب هارتري.....	7
I-5- تقريب هارتري-فوك.....	8
I -6- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).....	9
I -6-1-نظرية توماس – فيرمي.....	10
I -6-2- نظريتا هوهنبارغ كوهن.....	11
I-6-3- معادلة كوهن-شام.....	13
I-6-4- حلول معادلة كوهن-شام.....	14
I-7- وظائف التبادل-ارتباط.....	15
I-7-1 تقريب كثافة الموضع (LDA).....	16
I-7-2- تقريب التدرج المعمم.....	16
I-7-3- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA.....	17
I-8- الوظائف والدوال الهجينة.....	17
I-9- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المعتمدة على الزمن.....	18
I-10- محدودية وآفاق نظرية الكثافة الوظيفية.....	19
خاتـــمـة.....	19
قائمة مراجع الفصل الأول.....	20

الفصل الثاني: عموميات حول مركبات الكينوكسالين

II-1-مقدمة..... 23
II -2- الكيمياء العضوية..... 23
II-3-الكربون في الطبيعة..... 23
II-4- المقارنة بين خصائص المركبات العضوية وغير العضوية..... 25
II-5- طرق دراسة المواد العضوية..... 26
II-6- تصنيف المواد العضوية..... 26
II-6-1 المركبات الأروماتية والحلقية الأليفاتية..... 26
II-6-2- الحلقيات غير المتجانسة..... 26
II-6-3- عديد الحلقات..... 26
II-7- كينوكسالين..... 27
II-7-1- أهم خواص الكينوكسالين..... 28
II -7-2-تحضير مركبات الكينوكسالين..... 28
II-8- الدراسة الطيفية لمركب الكينوكسالين..... 29
II-8-1- طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الكينوكسالين..... 29
II-8-2- طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين..... 30
II-9- استخدامات مركبات الكينوكسالين..... 31
خاتـــمـــــة..... 32
قائمة مراجع الفصل الثاني..... 33

الفصل الثالث:الدراسة النظرية بواسطة الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب الكينوكسالين

III-1- مقـدمـــة..... 36
III-2- إيجاد التشكل الجزيئي لمركب الكينوكسالين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT). 36
III-3- حساب أنماط ووسائط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب الكينوكسالين..... 43
III-3-1- تمثيل الاهتزازت الموافقة لبعض الترددات..... 46
III-3-2- الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة الـ DFT للأشعة تحت الحمراء و رامان..... 48
III-4- الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-Visible المحسوب بواسطة الـ DFT..... 51
خاتمة..... 53
قائمة مراجع الفصل الثالث..... 54
الخاتمة العامة..... 56

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	حلقة تكرارية لحل معادلة كوهن-شام.....	15
	الفصل الثاني	
(1-II)	الارتباط الكيميائي في الجرافيت.....	23
(2-II)	الارتباط الكيميائي في الماس.....	24
(3-II)	الارتباط الكيميائي في كرة الكربون60.....	24
(4-II)	الصيغة نصف المفصلة لمركب الكينوكسالين.....	27
(5-II)	صورة بالمجهر الإلكتروني لمركب الكينوكسالين.....	27
(6-II)	الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء للكينوكسالين في المجال $4000cm^{-1}$ -0	29
(7-II)	طيف رامان لمركب الكينوكسالين.....	30
(8-II)	الطيف التجريبي للأشعة فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين.....	30
(9-II)	الصيغ المفصلة لبعض المضادات الحيوية القائمة على الكينوكسالين.....	31
(10-II)	صور لبعض المستحضرات الدوائية القائمة على الكينوكسالين ومشتقاته.....	32
	الفصل الثالث	
1-III	التشكل الجزيئي لمركب الكينوكسالين المحسوب بواسطة نظرية الDFT باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	37
2-III	تمثيل أنماط الاهتزاز الموافقة لبعض الترددات.....	47
3-III	طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الكينوكسالين.....	49
4-III	طيف رامان لمركب الكينوكسالين.....	50
5-III	طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين	52

فهرس الجـداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الثاني	
(1-II)	مقارنة بين خصائص المركبات العضوية وغير العضوية.....	25
	الفصل الثالث	
(1-III)	طول الروابط في مركب كينوكسالين المحسوب بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	38
(2-III)	قيم الزوايا في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	39
(3-III)	قيم الزوايا الرباعية في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	40
(4-III)	إحداثيات الذرات في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	42
(5-III)	قيم الترددات المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.....	43

قائمة الرموز

Ψ	دالة الموجة للنظام ،وهي عبارة عن دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات.
E	الطاقة الكلية للنظام.
H	هاميلتون النظام.
T_e	الطاقة الحركية للإلكترونات.
T_n	الطاقة الحركية للأنوية.
V_{e-e}	طاقة التفاعل إلكترون- إلكترون (طاقة تنافر).
V_{e-n}	طاقة التفاعل إلكترون- نواة (طاقة تجاذب).
V_{n-n}	طاقة التفاعل نواة- نواة (طاقة تنافر).
i و j	معاملات خاصة بالإلكترونات.
α و β	معاملات خاصة بالأنوية.
M_e, M_n	كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.
z_α, z_β	الأعداد الذرية للأنوية α و β على الترتيب.
$\lvert r_i - r_j \rvert$	المسافة بين الإلكترونين i و j.

$|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواتين α و β.

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين الإلكترون i و النواة α.

$z_\alpha e$ شحنة النواة.

$H_{élec}$ الهاميلتون الإلكتروني.

H_{noy} الهاميلتون النووي.

$\psi_e(r_1, r_2, ..)$ دالة الموجة لنظام إلكتروني.

$V_i(r_i)$ الكمون الفعال لهارتري.

$U_i(r_i)$ الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية α.

E_{HF} الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة تقريب هارتري-فوك.

V_X حد كمون التبادل.

DFT نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

ρ كثافة الإلكترونات.

ε_i طاقة النظام عند الموضع x.

E_f طاقة فيرمي.

T_{TF} الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي.

E_{TF} الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي.

E_{TFD} فعل التبادل المقترح من طرف ديراك.

$E_c[\rho]$ فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز.

V_{ext} كمون خارجي (كمون الأنوية).

$F(\rho)$ دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T[\rho(r)]$ الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.

$V_{e-e}[\rho(r)]$ طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

T الطاقة الحركية للإلكترونات.

V كمون تفاعل الإلكترونات.

$F(\rho)$ دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

T_S الطاقة الحركية للالكترونات المستقلة.

$V_{eff}(r)$ لكمونات خارجية فعّالة.

E_H طاقة هارتري أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

E_{KS} طاقة كوهن-شام.

E_{xc} عبارة طاقة التبادل-ارتباط.

V_{XC} كمون التبادل-ارتباط.

C_{ij} معاملات النشر لدالة الموجة.

φ_j	دالة الموجة.
ρ_{in}	الكثافة الاولية للشحنة.
H	هاميلتون كوهن-شام.
S	مصفوفة التغطية.
ε_{XC}	كمون التبادل-ارتباط.
ε_X	كمون التبادل.
ε_C	كمون الارتباط.
LDA	تقريب كثافة الموضع.
$E_{xc}^{LDA}(\rho)$	طاقة التبادل-ارتباط في تقريب كثافة الموضع.
GGA	تقريب التدرج المعمم.
$E_{xc}^{GGA}(\rho)$	طاقة التبادل-ارتباط في تقريب التدرج المعمم.
LSDA	تقريب كثافة الموضع للسبين.
E_{xc}^{LSDA}	طاقة التبادل-ارتباط في تقريب الموضع للسبين.
VWN	وظائف الارتباط المحلي.
E_X^{B88}	دالة الترابط ل "بيك".
E_C^{LYP}	دالة الترابط ل "لي"، "يانغ" و "بار".

E_C^{VWN} دالة الترابط ل"فوسكو" وزملاؤه.

PW تعني باردرو-وانغ.

TD DFT نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المعتمدة على الزمن.

Φ_i دالة الموجة.

Φ_i^{KS} دالة الموجة لكوهن شام.

χ دالة الاستجابة الخطية.

χ_S دالة الاستجابة الخطية لنظام غير تفاعلي "نظام كوهن-شام غير التفاعلي"،

σ و π. الروابط الكيميائية بين الذرات.

SP المدارات الهجينة للإلكترونات.

pKa ثابت الحموضة.

DNA الحمض النووي.

IR الأشعة تحت الحمراء.

UV الأشعة فوق البنفسجية.

المقدمة العامة

المـــقدمـــــة العـــامـــة

تعتبر فيزياء الجسم الصلب من أهم المجالات التي تختص في دراسة الأجسام وتحديد طبيعتها، وترتبط دراسة المواد ووصفها وتحديد خصائصها بالتطور التكنولوجي وذلك لاهتمام الباحثين بنوع المادة وأهميتها قبل إدراجها في تكنولوجيا معينة، حيث أن كل خاصية أو ميزة لمركب معين تمتلك أهمية في مجال ما عن غيرها[1].

تنقسم طرق البحث والدراسة إلى ثلاثة أنواع: الطرق التجريبية البحتة والتي يكون فيها عينات، تجارب ومخبر عمل، الطرق الشبه التجريبية أو النصف تجريبية والتي تعتمد على معطيات قبلية مع القيام ببعض التجارب، وأخيرا الطرق النظرية وتتم الدراسة فيها باستخدام جهاز الكمبيوتر وبرامج خاصة، وقد أظهرت هذه الأخيرة فعاليتها في محاكاة الخصائص المميزة للمادة بصفة دقيقة في حدود أخطاء بسيطة.

تطورت نظرية ميكانيك الكم مباشرة بعد الفشل الذريع للميكانيك الكلاسيكي في تفسير بعض الظواهر الفيزيائية على المستوى المجهري، ولا تزال تقدم فهما عميقا للعالم اللامتناهي في الصغر المكون للمادة (ذرات، جزيئات، .....) وكذا استقرارها وبنيتها الإلكترونية[2].

اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينغر وحلولها لعدد معين من الذرات والجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT والتي تهدف لإيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة بنيتها الإلكترونية [3].

ارتكز عملنا في هذه المذكرة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وهي من أنجح النظريات المستعملة حاليا. طورها العلماء كوهن، هوهنبرغ وشام وغيرهم، حيث تكللت جهودهم بجائزة نوبل في الكيمياء لسنة 1998م لكل من العالمين Walter Kohn و John.A Pople.

طريقة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) من الطرق الشبه التجريبية تعتمد على معادلة شرودينغر لكن بتغيير واستبدال الدالة الموجية بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالة الكثافة الإلكترونية)، والدالة الوظيفية هي عبارة عن دالة ينتج حلها دالة أخرى أي دالة الدالة، وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابع لدالة الكثافة [4].

كما توفر طرق التحليل الطيفي والمتمثلة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية رامان (RAMAN)، مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Visible).....، معلومات بنيوية وحيوية حول المادة و تعتبر مكملة لوصف المادة بواسطة حيود الأشعة السينية.

تعتبر المركبات العضوية الحلقية من أهم المركبات المستعملة في العديد من المجالات، وهي تنقسم إلى مركبات حلقية متجانسة وأخرى غير متجانسة (مستبدلة) أين يتم استبدال ذرات الكربون في الحلقات البنزينية بذرات من أنواع أخرى مثل النيتروجين، الأكسجين وغيرهما، فتصبح تمتلك خصائص مهمة تؤهلها لاستعمالها في مجالات عديدة.

في هذه المذكرة سنقوم بدراسة أحد المركبات الحلقية متعددة الحلقات ومتعددة الاستبدال وهو مركب **كينوكسالين ($C_8H_6N_2$)** والذي حقق إنجازًا كبيرا في السنوات الأخيرة في المجالات البيولوجية والصيدلانية بسب احتوائه على العديد من الأنشطة البيولوجية في الجزيء الواحد، فتحتوي مشتقات الكينوكسالين أنشطة مضادة للبكتيريا والفطريات، مضادة لفيروس نقص المناعة البشرية، مضادة للجراثيم، مضادة للسرطان.....الخ.

يحتوي الكينوكسالين في بنيته على حلقتي بنزين مشتركتين في ذرتي كربون إحداهما متجانسة والأخرى تم فيها استبدال ذرتي كربون بذرتين من النيتروجين، أي أن المركب بنيوياً يتألف من حلقتين مندمجتين من البنزين والبيرازين؛ وهو ينتمي بذلك إلى مركبات ديازانفثالين (هيكل نفثالين متضمن لذرتي نتروجين في البنية).

الهدف العام من هذا العمل هو استخدام وتوظيف نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لإيجاد ومعرفة بعض الخصائص الفيزيائية لمركب الكينوكسالين كالطاقة، التشكل الجزيئي، ترددات الاهتزاز و التي تمكن من تسليط الضوء على مختلف حركات الجزيء وفصلها عن بعضها البعض .....الخ ولتحديد كل ذلك تم استخدام سلسلة برامج غاوصيان 09.

تم تقسيم العمل إلى ثلاث فصول و هي:

- الفصل الأول بعنوان مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، وكان الهدف من هذا الفصل تقديم نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFT من مبادئ وقوانين وتقريبات...، كما تم عرض طرق التحليل والتقريبات المقترحة لمعالجة مختلف النقائص.
- الفصل الثاني كان بعنوان عموميات حول مركبات الكينوكسالين، تضمن هذا الفصل مدخل إلى كيمياء الكربون كما تم التطرق أيضا إلى المركبات الحلقية و من بينها الكينوكسالين وهو المركب محور العمل، حيث تناولنا في هذا الفصل أهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية والطيفية والتي سنحاول التأكد منها -نظريا- في الفصل الثالث.
- أما الفصل الثالث والأخير والمعنون بالدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFT لمركب الكينوكسالين، فهو يمثل جوهر الدراسة حيث قمنا فيه بعرض نتائج الحساب النظري لمركب الكينوكسالين بواسطة DFT من تشكل جزيئي و مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان وكذا الأشعة المرئية و فوق البنفسجية.

  في الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة:

[1] زنات حليمة، "دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة المسيلة، 2017.

[2] بوساحة رميسة، " دراسة ذرة الهيدروجين باستعمال نظرية تابعي الكثافة (DFT)"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، الجزائر،2019.

[3] بوغرارة الصافية، "دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهدريد TiFeH"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر،2015.

[4] مسعودة زقعيط، "دراسة الخصائص المرنة لمركب هدريد الليثيوم LiH"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر،2013.

الفصل الأول

مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

I-1- مقدمـــة:

منذ عشرينيات القرن الماضي تم التوصل إلى أنه يمكن التعبير عن التفاعل الحادث بين نظام مكوّن من N جسيم بعبارة رياضية متمثلة في عبارة شرودينغر والتي تعرف بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية.

هناك عدة طرق و أساليب متبعة في حل معادلة شرودينغر لنظام كمومي منها : أساليب ab-initio ، هذه الطرق تجعل من الممكن تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لنظلم ما كهيكله الإلكتروني و طاقة التأين ....الخ.

I-2- معادلة شرودينغر(Schrödinger) للبلورة:

تعتبر معادلة شرودينغر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للمواد[1]، و بحل معادلة شرودينغر المستقلة الزمنية يمكننا وصف أي نظام مجهري وصفا دقيقا انطلاقا من سلوك مكوناته (الإلكترونات و الأنوية) [2]. معادلة شرودينغر المستقلة الزمنية تكتب بالشكل التالي:

$$H\Psi=E\Psi \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

H: هاميلتون النظام.

E: الطاقة الكلية للنظام.

Ψ: دالة الموجة للنظام ،وهي عبارة عن دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات.

هاميلتون نظام بلوري يتألف من عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها ، عبارة عن مجموع الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل بينها ، وفي غياب التفاعل مع الحقل الخارجي، نكتب:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \qquad (2\text{-}I)$$

حيث:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2M_e}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 \qquad (3\text{-}I)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n}\sum_{i=1}^{N_n}\nabla_i^2 \qquad (4\text{-}I)$$

$$V_{e-e} = \sum_{i,i\neq j}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|}\right) \qquad (5\text{-}I)$$

$$V_{n-n} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad (6\text{-I})$$

$$V_{n-e} = \sum_{i,\alpha} \left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right) \left(\frac{z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad (7\text{- I})$$

حيث:

T_e: الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_n: الطاقة الحركية للأنوية.

V_{e-e}: طاقة التفاعل إلكترون- إلكترون (طاقة تنافر).

V_{e-n}: طاقة التفاعل إلكترون- نواة (طاقة تجاذب).

V_{n-n}: طاقة التفاعل نواة- نواة (طاقة تنافر).

i و j : معاملات خاصة بالإلكترونات.

α و β : معاملات خاصة بالأنوية.

M_e, M_n : كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

z_α, z_β : الأعداد الذرية للأنوية α و β على الترتيب.

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j.

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β.

$|r_i - R_\alpha|$:المسافة بين الإلكترون i و النواة α.

$z_\alpha e$: شحنة النواة.

$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial X^2} + \frac{\partial}{\partial Y^2} + \frac{\partial}{\partial Z^2}$: مؤثر لابلاس.

يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام بحل معادلة شرودينغر:

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n})\psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2) = E\psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2) \quad (8\text{-I})$$

يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط، بينما في حالة نظام متعدد الإلكترونات وبسبب التفاعلات الإلكترونية الكثيرة بين الجسيمات المكونة للنظام فإنه لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينغر[3]. فعلى سبيل المثال لا الحصر معادلة شرودينغر ل N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير مثلا عندما يكون $Z=14$ في 1 سم^3 يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريبا. أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة سنتطرق إلى البعض منها[1].

I-3- تقريب بورن أوبنهايمر:

ويسمى أيضا التقريب الأدياباتيكي الكاظم، أين يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية والذي يأخذ بعين الاعتبار الفرق الكبير بين كل من سرعة وكتلة الأنوية و الإلكترونات، حيث نجد بالنسبة للكتلة أين كتلة الأنوية أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات ($m_p = 1836 m_e$)،بينما بالنسبة للسرعة فنجد أن الإلكترونات أسرع بكثير. فيتم حل هذه المعادلات باعتبار الأنوية ساكنة وإهمال طاقتها الحركية [3].

يتم تقسيم الهاميلتونيان إلى جزأين، الجزء الإلكتروني والجزء النووي:

$$H_{élec} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \qquad (9\text{- I})$$

$$H_{noy} = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n} \qquad (10\text{- I})$$

فتصبح معادلة شرودينغر:

$$(T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n})\psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2) = E\psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2) \qquad (11\text{- I})$$

هذا التقريب سهل كثيرا حل المعادلة، ومع ذلك وبسبب حركة الإلكترونات غير المستقلة عن بعضها وتفاعلاتها القوية إلكترون – إلكترون، تبقى الحاجة إلى إجراء تقريب آخر.

I-4- تقريب هارتري:

ويعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، حيث يعتمد تقريب هارتري على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك بشكل منفرد ومستقل في حقل متوسط متولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى. أي يتغير لدينا المشكل من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد[4،5،6]. وبالتالي يصبح من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الأحادية الإلكترونية [7] بحيث:

$$\psi_e(r_1, r_2, ..) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2).....\psi_{N_e}(r_{N_e}) \qquad (12\text{- I})$$

كما تصبح طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \qquad (13\text{- I})$$

يمكن كتابة الهاميلتونيان للإلكترون i بالشكل التالي:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\mathrm{r}_i) + V_i(\mathrm{r}_i) \qquad (14\text{- I})$$

حيث:

$V_i(\mathrm{r}_i) = \frac{1}{2}\sum_{i,i\neq j}\left(\frac{Ke^2}{|r_i - R_j|}\right)$ الكمون الفعال لهارتري.

$U_i(\mathrm{r}_i) = -\sum_{\alpha}\frac{z_\alpha \alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية α.

إذن يمكننا كتابة معادلة شرودينغر ذات الإلكترون الواحد والتي تسمى معادلة هارتري على النحو التالي:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\mathrm{r}_i) + V_i(\mathrm{r}_i)\right)\psi_i(\mathrm{r}_i) = E\psi_i(\mathrm{r}_i) \qquad (15\text{- I})$$

I-5- تقريب هارتري-فوك:

في عام 1930م بيّن العالم فوك أن الدالة الموجية لهارتري (معادلة شرودينغر للجسيم الواحد) لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي [7] ،لأن الإلكترون عبارة عن فيرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارتري، و لتجاوز هذا القصور الموجود في تقريب هارتري قام فوك بتصحيح هذا العيب وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث يوجد N! احتمال لوضع N إلكترون على N موضع[7،9]:

على سبيل المثال أول احتمال وضع N إلكترون في موضع N:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3).....\psi_N(r_N) \qquad (16\text{- I})$$

احتمال آخر :

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_3)\psi_3(r_2).....\psi_N(r_N) \qquad (17\text{- I})$$

وهكذا بتطبيق كل التبديلات نحصل على !N حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بكل محدد يسمى "محدد سلاتر"[8]:

$$\psi_e = \psi_e(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \mathrm{r}_3, ..., \mathrm{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\, \psi_1(r_2) ... \psi_1(r_n) \\ \psi_n(r_1) \psi_n(r_2) ... \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \qquad (18\text{- I})$$

حيث : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: ثابت التوحيد.

تصبح معادلة هارتري-فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد بالشكل التالي: (I -19):

$$E = \int \psi^*(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \mathrm{r}_3, ...) \left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathrm{r}_i, ... \mathrm{R}_1 ....) \right) \right] \psi(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \mathrm{r}_3, ...)\, \mathrm{dr} + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \int \psi^*(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \mathrm{r}_3, ...) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \mathrm{r}_3, ...)\, \mathrm{dr}$$

ويمكن كتابتها أيضا بالشكل التالي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\mathrm{r}) + V_i(\mathrm{r}) \Psi_i(\mathrm{r}) + \mathrm{V}_H(\mathrm{r}) \Psi_i(\mathrm{r}) - \sum_j \int \frac{dr}{|r - r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) = \mathrm{E}_i\, \Psi_i(\mathrm{r}) \qquad (20\text{- I})$$

الحد الذي أحدث فرقا بين تقريب هارتري وتقريب هارتري-فوك هو حد كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_X = -\sum_j \int \frac{dr}{|r - r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) = \mathrm{E}_i\, \Psi_i(\mathrm{r}) \qquad (21\text{- I})$$

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلا نوعا ما، بالإضافة إلى أنه غير دقيق، ففي الواقع يهمل تقريب هارتري-فوك تفاعلا كميا هاما وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة. فمن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة حيث يعتمد احتمال وجود إلكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r'. ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة تقريب هارتري-فوك (E_{HF}) دائما مبالغ فيها.

هناك بديل فعّال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة[10].

I -6- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فإن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية ل N جسيم في مشكلة جسيم واحد أو بالمعنى الأدق للكلمة ثنائي الجسيمات إذا أخذنا بعين الاعتبار إسكان السبين "أعلى" أو "أسفل" مع استبدال دوال الموجات الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام

إلكتروني بدلالة كثافته حيث يتم فيها استبدال عدد إلكترونات النظام N_e بكثافة الإلكترونات الكلية $\rho(\mathrm{r})$ والتي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) [4،11]. وتكتب طاقة النظام من الشكل:

$$E = E(\rho) \qquad (22\text{- I})$$

تاريخيا، يعود أصل نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، إلى عمل توماس وفيرمي في أواخر العشرينات، وفي منتصف الستينات أسس هوهنبارغ-كوهن وشام الشكلية النظرية التي تستند إليها الطريقة الحالية [10،12،13،14].

I -1-6-نظرية توماس – فيرمي:

في سنة 1927م صاغ كل من توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس[12،13]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، أي أنه نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات. حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة[12،13،15].

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، وتكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(\mathrm{r})] dr \qquad (23\text{- I})$$

وتعطى كثافة الغاز المتجانس ب:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right) \frac{1}{3\pi^2} \qquad (24\text{- I})$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس تعطى ب:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \qquad (25\text{- I})$$

حيث:

ε_i: طاقة النظام عند الموضع x.

ρ :كثافة الغاز المتجانس.

E_f : طاقة فيرمي.

من المعادلتين السابقتين(I -24) و(I -25) نجد:

$$E_f = \frac{h^2 \rho^{\frac{2}{3}}}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (26\text{- I})$$

$$T = \frac{3}{5}\frac{h^2 \rho^{\frac{5}{3}}}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (27\text{- I})$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \qquad (28\text{- I})$$

أي:

$$T_{HF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \qquad (29\text{- I})$$

وكما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات ولا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات. إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r) dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\left|r - r'\right|} dr dr' \qquad (30\text{- I})$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولا: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \qquad (31\text{- I})$$

ثانيا: فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \qquad (32\text{- I})$$

I -6-2- نظريتا هوهنبارغ وكوهن:

في عام 1964م قام كل من العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) و كوهن (Kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية الدالية للكثافة من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقا له.

نظرية هوهنبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتلخص في نظريتي أساسيتين هما:

✓ **النظرية الأولى:**

بالنسبة لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي V_{ext} (كمون الأنوية) فإن الطاقة الكلية للنظام تعرف بالكثافة الإلكترونية $\rho(\mathrm{r})$ ، أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت الكثافة الإلكترونية.

$$E = E_{\rho} \qquad (33\text{- I})$$

$$E(\mathrm{r}) = \mathrm{F}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \qquad (34\text{- I})$$

حيث:

$\int \rho(r) V_{ext}(r) dr$: يمثل تفاعل إلكترون-نواة.

$\mathrm{F}[\rho]$: هي دالة هوهانبرغ-كوهن وتعرف على أنها دالة وحيدة من أجل أي نظام متعدد الإلكترونات ويمكن كتابتها على الشكل التالي:

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + \mathrm{V}_{e-e}[\rho(\mathrm{r})] \qquad (35\text{- I})$$

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.

$\mathrm{V}_{e-e}[\rho(\mathrm{r})]$: طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

لكن لم تُعرف العبارة التحليلية لهذين المقدارين.

✓ **النظرية الثانية:**

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho_{fond}(r)$ وتكتب بالشكل التالي:

$$E_{\rho fond}(r) = \min E(\rho) \qquad (36\text{- I})$$

$$E(\rho) = <\Psi|H|\Psi> \qquad (37\text{- I})$$

$$E(\rho) = < \Psi | T + V | \Psi > \quad (38\text{- I})$$

$$E(\rho) = < \Psi | F(\rho) | \Psi > \quad (39\text{- I})$$

حيث:

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

V:كمون تفاعل الإلكترونات.

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

إذن بمعرفة $F(\rho)$ يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة.

I -6-3- معادلة كوهن-شام:

إن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ باولي للاستبعاد يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الاعتبار[10]. ولتحقيق هذه الغاية، قام كل من كوهن وشام بتطوير نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية.

إذن تم التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي لإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعّالة $V_{eff}(r)$ ناتجة عن الانوية والإلكترونات الأخرى، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي، مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي[11] ، وتعطى طاقة كوهن-شام بالعلاقة الآتية:

$$E_{KS} = F(\rho) + \int \rho(r)\, \mathrm{V}_{ext}(r) dr \quad (40\text{-I})$$

$$E_{KS} = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (41\text{-I})$$

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e} < \Psi_i \left| \frac{-h^2}{2M} \nabla_i^2 \right| \Psi_i > \quad (42\text{-I})$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r \quad (43\text{-I})$$

حيث:

$\mathrm{T_S}$: الطاقة الحركية للالكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد (Ψ_i).

$\mathrm{E_H}$: طاقة هارتري أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

يعتمد وصف حالات الإلكترونات الحرة على كل من طاقة هارتري وطاقتها الحركية، رياضيا يتم أخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارتري في عبارة طاقة التبادل-ارتباط E_{xc} [16]و التي تعطى بالشكل:

$$E_{xc}(\rho)=\left[T(\rho)-T_S(\rho)\right]+\left[V_{ee}(\rho)-E_H(\rho)\right] \quad (44\text{- I})$$

و بتطبيق مبدأ التغاير[23]:

$$\frac{\delta E_{XS}}{\delta\Psi_i^*(r)}=\frac{\delta T_S}{\delta\Psi_i^*(r)}+\left[\frac{\delta E_H}{\delta\rho(r)}+\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(r)}+\frac{\delta E_{ext}}{\delta\rho(r)}\right]\frac{\delta\rho(r)}{\partial\Psi_i^*(r)} \quad (45\text{- I})$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle=\delta_{ij}$ نحصل على ما يسمى بمعادلات كوهن-شام:

$$H_{KS}\Psi_i(r)=\left(T_S+V_{eff}(r)\right)\Psi_i(r)=\varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (46\text{- I})$$

$$\rho(r)=\sum_{i=1}\left|\Psi_i(r)\right|^2 \quad (47\text{- I})$$

$$V_{eff}=V_H+V_{XC}+V_{ext} \quad (48\text{- I})$$

$$V_{eff}=\frac{\delta E_H}{\delta\rho(r)}+\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(r)}+\frac{\delta E_{ext}}{\delta\rho(r)} \quad (49\text{- I})$$

$V_{XC}=\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(r)}$: كمون التبادل-ارتباط.

I -6-4:حلول معادلة كوهن-شام:

ترتكز معظم طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، بأخذ بعين الاعتبار استخدامها للكثافة، بالإضافة إلى مدارات كوهن-شام، وتعطى دالة الموجة الأساسية كالتالي [1،17] :

$$\Psi_i(r)=\sum C_{ij}\varphi_j(r) \quad (50\text{- I})$$

حيث:

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة.

φ_j : دالة الموجة.

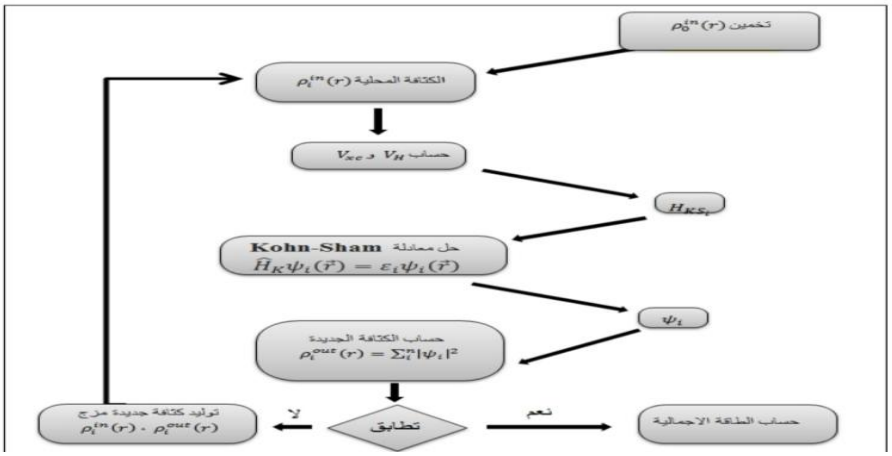
حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، ويتم حسابها في النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب، ولوجود قوى التنافر بين الإلكترونات لشحنتها السالبة تم استخدام حلقة تكرارية والممثلة في الشكل أسفله ، ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الاولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

حلول معادلة كوهن-شام تعطى بالعلاقة التالية:

$$(H-\varepsilon_i S)C_i = S \qquad (51\text{- I})$$

حيث: H : هاميلتون كوهن-شام.

S: مصفوفة التغطية.



الشكل(I-1): حلقة تكرارية لحل معادلة كوهن-شام.

I -7- وظائف التبادل-ارتباط:

إن النتائج التي تعطيها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة تعتمد بشكل أساسي على مدى دقة وصف كمون التبادل-ارتباط. فالعيب الرئيسي في طريقة كوهن-شام هو غموض عبارة كمون التبادل-ارتباط مايجعل حل المعادلات صعبا[15].

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \qquad (52\text{- I})$$

لذلك مر كمون التبادل-ارتباط بالعديد من العمليات التقريبي، لكن لحد الآن لم يتم التوصل إلى الشكل الدقيق والمضبوط لهذا الكمون.

I -7-1 تقريب كثافة الموضع (LDA):

طُرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام عام 1965م، يتمثل في تقريب الكثافة الموضعية (LDA) من أجل حل مشكلة وظيفة التبادل-ارتباط. تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا أو محليا متجانس، أي يعتبر أن أغلب المواد الصلبة قريبة من حدود غاز الإلكترونات المتجانس[18،1].

الفكرة الأساسية التي يقوم عليها هذا التقريب أنه وباستخدام نتائج غاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة تساوي الكثافة المحلية للنظام غير المتجانس وذلك بأخذها على أجزاء متناهية الصغر. و بالتالي يمكننا تحديد قيمة طاقة التبادل-ارتباط، وبذلك الحصول على وصف جيد لخصائص الحالة الأساسية[15].

حيث تعطى طاقة التبادل-ارتباط في هذا التقريب بالعلاقة التالية:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho)=\int \rho(r)\varepsilon_{xc}\left(\rho(r)\right)d^3r \qquad (53\text{- I})$$

مع العلم أن طاقة الارتباط-تبادل تنقسم إلى قسمين مساهمة في الارتباط والمساهمة في التبادل:

$$\varepsilon_{xc}(\rho,r)=\varepsilon_x(\rho,r)+\varepsilon_c(\rho,r) \qquad (54\text{- I})$$

مساهمة التبادل يمكن تحديدها بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس:

$$\varepsilon_c=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \qquad (55\text{- I})$$

أما بالنسبة لمساهمة الارتباط التي يصعب تقييمها، وعادة ما يتم تحديدها من خلال محاكاة مونتي كارلو الكمومية.

I -7-2- تقريب التدرج المعمم:

تقريب كثافة الموضع (LDA) تم أخذه على نموذج غاز الإلكترون أين تكون الكثافة الإلكترونية متجانسة ، في حين أن الأنظمة الذرية أو الجزيئية تختلف كثيرا عن غاز الإلكترون المتجانس. وبشكل عام يمكننا اعتبار أن جميع الأنظمة غير متجانسة ، أي أن الكثافة الإلكترونية غير متجانسة وتختلف من موضع إلى آخر، هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم (GGA) ويسمى أيضا التقريب غير الموضعي (المحلي)[20،19،1].

هذا التقريب هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع حيث يتجاوزه في الدقة وأضاف تغييرات كثافة الإلكترونات ρ عبر تدرجها[19]، وتكتب عبارة الطاقة بالعلاقة التالية:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho)=\int \varepsilon_{xc}\left([\rho],|\nabla\rho|\right)d^3r \qquad (56\text{- I})$$

I -7-3- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA:

إن استخدام مبدأ السبين الإلكتروني أو ما يسمى بمبدأ باولي يعطي درجة حرية إضافية ، لذلك استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية وذلك بتمديد LDA إلى LSDA من أجل تحديد طاقة التبادل-ارتباط. حيث أن طاقة التبادل-ارتباط هي وظيفة لكثافتي السبين صعودا ونزولا لإلكترونين يملكان نفس الطاقة ، والتي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل[21].

عبارة طاقة التبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل:

$$E_{xc}^{LSDA}\left(\rho\uparrow,\rho\downarrow\right)=\int\rho(r)\varepsilon_{xc}\left(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)\right)d^3r \qquad (57\text{- I})$$

حيث: $\rho=\rho\uparrow+\rho\downarrow$.

عموما، تقريب كثافة الموضع وتقريب كثافة الموضع للسبين يعطيان نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية، وذلك من خلال تحديد التغيرات في مجال الطاقة وإعطا قيم جيدة لثوابت المرونة، بالرغم أنه يعطي قيما مبالغا فيها بخصوص طاقة التماسك، في حين تكون النتائج غير دقيقة في حالة الأنظمة غير المتجانسة.

I -8- الوظائف والدوال الهجينة:

إن الجيل الثالث من الوظائف هو ما يسمى بالوظائف الهجينة التي تعتمد على شكل الاتصال الأدياباتيكي، بالإضافة إلى استخدام كلي أو جزئي لتبادل هارتري-فوك في معادلة كوهن-شام[22].

كما أن صيغة الاتصال الأدياباتيكي تبرر نظريا تحديد طاقة تبادل HF انطلاقا من طاقة مدارات كوهن-شام.

في سنة 1993م تم اقتراح أول وظيفة وهي تلك المقترحة من طرف اكسل بيك، وهي تحتوي على 50% من طاقة تبادل هارتري-فوك وتعرف هذه الوظيفة أيضا ب " half and half"[23].

توجد عدة وظائف ودوال هجينة أخرى أهمها PW8، PW91، MPWPW9، LYP والأكثر استخداما حاليا هي المعروفة بالاختصار B3LYP [24].

بالنسبة لجزء التبادل فهو يحتوي على على وظائف التبادل الموضعي، بالإضافة إلى تبادل بيك وتبادل هارتري-فوك ، أما في جزء الارتباط فهي تستخدم وظائف الارتباط المحلي (VWN) وتصحيح تدرج "لي" ، "يانغ" و "بار":

$$E_{XC}^{B3LYP}=E_{XC}^{LSDA}+a_0\left(E_{xc}^{HF}-\varepsilon_x^D\right)+a_X\left(E_X^{B88}-\varepsilon_X^D\right)+a_c\left(E_C^{LYP}-E_C^{VWN}\right) \qquad (58\text{-I})$$

حيث:

E_X^{B88} : دالة الترابط ل "بيك".

E_C^{LYP} : دالة الترابط ل "لي"، "يانغ" و "بار".

E_C^{VWN} : دالة الترابط ل"فوسكو" وزملاؤه.

PW: تعني باردرو-وانغ.

كما تُعطى قيم المعاملات :

$$a_0 = 0.2 \qquad a_x = 0.72 \qquad a_c = 0.81$$

وقد تم تحديدها عن طريق تحسين طاقات الانحلال، طاقة التأين، التجاذبات الإلكترونية أو البروتونية لمجموعة من جزيئات الاختبار، كما يمكن أيضا اعتبارها متغيرات.

I -9- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المعتمدة على الزمن:

تعتبر نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المعتمدة على الزمن (TD DFT) نظرية جد ضرورية ومهمة من أجل دراسة البنيات المثارة (طاقة الإثارة، الاستقطاب، والخصائص الضوئية)، وتكتب معادلات كوهن-شام المعتمدة على الزمن بالشكل التالي [25]:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi_i^{KS}(r_1,t) = H\Phi_i^{KS}(r_1,t) = \left[\frac{-1}{2}\forall^2 + V_{eff}(\rho)(r_1,t)\right]\Phi_i^{KS}(r_1,t) \qquad (59\text{-I})$$

$$\rho(r_1,t) = \sum_{i=1}^{n}\left|\Phi_i^{KS}(r_1,t)\right|^2 \qquad (60\text{-I})$$

ويعطى الكمون الفعال بدلالة الزمن كما يلي:

$$V_{eff}(r_1,t) = V_{ext}(r_1,\mathrm{t}) + \frac{1}{2}\iint\frac{\rho(r_1,\mathrm{t})\rho(r_2,\mathrm{t})}{r_{12}}dr_1dr_2 + V_{XC}(r_1,\mathrm{t}) \qquad (61\text{-I})$$

في هذه النظرية، يتم تحديد الكثافة وتطوير حساباتها بالاعتماد على سلاسل تايلور، ونجد أن العديد من الخصائص مثل الاستقطاب وطاقة الإثارة تتطلب فقط القانون الأول من سلاسل تايلور، هذا الأخير يعتمد على الوظيفة أو الدالة χ والتي تمثل الاستجابة الخطية. بعد تحويل فورييه، نستطيع استبدال المعادلة المتعلقة بالزمن بالمعادلة المتعلقة بالتردد على النحو التالي [25]:

$$\delta\rho(r_1,\omega) = \int\chi(r_1,r_2,\omega)\delta V_{ext}(r_2,\omega)\,dr_2 \qquad (62\text{-I})$$

قام كل من كوهن وشام بكتابة المعادلات المتعلقة بالزمن بتعويض دالة الاستجابة الخطية χ بالدالة χ_S لنظام غير تفاعلي والذي ندعوه بـــ "نظام كوهن-شام غير التفاعلي"، والكمون الخارجي يُستبدل بكمون كوهن-شام الفعّال ، حيث:

$$\chi_S(r_1,r_2,\omega)=\sum_{ij}(n_j-n_i)\frac{\Phi_i(r_1)\Phi_j^*(r_1)\Phi_i(r_2)\Phi_j^*(r_2)}{\omega-(\varepsilon_i-\varepsilon_j)+i\eta} \quad (63\text{-I})$$

في الـ TD DFT ، تعطى الكثافة الإلكترونية لنظام كوهن-شام غير التفاعلي بالشكل التالي:

$$\delta\rho=\chi_S\delta V_{eff} \quad (64\text{-I})$$

التغير في الكمون الفعال δV_{eff} يكتب على شكل مجموع ثلاث أنواع من الكمون:

- كمون كولوم: $\int\frac{\delta\rho(r_1,\omega)\delta\rho(r_2,\omega)}{|r_1-r_2|}dr_1dr_2$

- الكمون الخارجي: $\delta V_{ext}(r_1,\omega)$

و كمون التبادل-ارتباط: $\delta V_{xc}(r_1,\omega)$ حيث:

$$\delta V_{eff}=\int\frac{\delta\rho(r_1,\omega)\delta\rho(r_2,\omega)}{|r_1-r_2|}dr_1dr_2+\delta_{ext}(r_1,\omega)+\delta_{xc}(r_1,\omega) \quad (65\text{-I})$$

I -10- محدودية وآفاق نظرية الكثافة الوظيفية:

نظرا لما قدمته نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) من العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، أخذت محل اهتمام الكثير من العلماء والأبحاث الفيزيائية والكيميائية. أين تغلبت على الكثير من الصعوبات التي واجهتها النظريات السابقة الكمومية.

إلا أنه ورغم إيجابيات هذه النظرية ، مزالت تحوي العديد من العيوب والمشاكل ، أهم هذه المشاكل هو استعمال التقريبات في وصف أنظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة أو معايير لاختيار دالة دون دالة أخرى.

رغم هذه العيوب إلا أن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لازالت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة حاليا وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذه العيوب.

خاتـــمـــة:

في هذا الفصل تطرقنا إلى أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيك الكم دراستها وواجهت صعوبات في ذلك. من أهم هذه التقريبات تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتري-فوك. كما تطرقنا بالتفصيل إلى نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) والتي جاءت أساسا لتبسيط معادلة شرودينغر من خلال استعمال الطاقة كدالة لكثافة الإلكترونات الكلية، حيث من مميزات هذه النظرية إجراء الحسابات وإعطاء قيم دقيقة في وقت قصير مقارنة بالتقريبات الأخرى السابقة.

قائمة مراجع الفصل الأول:

المراجع باللغة العربية:

[1] بري السعدي، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X2GdIn(X=Au,Cu,Au)، أطروحة دكتوراة، جامعة سطيف، 2013.

[4] عميرات مسعودة، دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية، جامعة ورقلة، 2015.

[9] زنات حليمة، "دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة المسيلة، 2017.

[15] مروة رزاق زوازي،" دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة"، مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

المراجع باللغة الأجنبية:

[2] P.Kireev, La physique des semiconducteurs, 2 éme édition , Edition Mir Moscou, 1975. 6v

[3] M.BORN, R.J.Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules, Ann.phys.84,457, 1927.

[5] D.R. Hartree, Proc,The wave mechanics of an Atom with a Non-Coulomb central field. Part |, Cambridge philos.Soc.24(1928)89.

[6] D.R.Hartree, the calculation of atomic structures, John Wiley and Sons, New

York. p376, (1957).

[7] V.Fock, On a possible geometric interpretation of relativistic quantum theory, Z.physic ,61,126(1900).

[8] J.C.Slater,phys, Atomic shielding constants, Rev.35,210(1930).

[10] W.KOHN and L.J.Sham, Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, phys.Rev140,A1133(1965).

[11] M.H.Cohen,D.Frydel, K.Bruke and E.Engel,J.Chem.PhysVol113,(2000).

[12] L.H.Thomas ,Proc, The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of a-particles, Cambridge philos.SOC.23,542(1927).

[13] E.FERMI, la modèle Thomas-Fermi, phys5,2466(1927).

[14] P.C.Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, phys.Rev.B.136.864(1964).

[16] A.Benmakhlof," Simulation des propriétés optiques, électroniques, Magnétiques et streucturales des matériaux semi-conducteurs et/ou métallique", thése de doctorat, université de Bejaia,2017.

[17] S.Cottenier," Density Functional theory and the family of (L)APW-methods:a step-by-step introduction", 6August(2004)

[18] J.Perdew, W.Wang, Density-functional thermochemistry Ⅱ. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction, phys.Rev.B45,244(1992).

[19] J.P.Perdew,S.Burke and M.Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys.Rev.Let.77(1996)3865.

[20] Z.Wu.R.E.Cohen, The large Scale Structure of f(R) Gravity, phys.Rev.B73(2006)235116.

[21] P.A.Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Cambridge philos.Soc.26,376(1930).

[22] J.Harris,R.O.Jones, The surface energy of a bounded electron gas, phys.F :Met.phys,4(1974)1170.

[23] A.D.Becke, J.CHEM, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, phys.98(1993)1372.

[24]A.D.Becke,J.CHEM, Density-functional thermochemistryⅢ. The role of exact exchange, phys.98(1993)5648.

[25] Kherrouba Abdelmadjid," Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition",mémoire de magister, université de Constantine.2012

الفصل الثاني:

عموميات حول

مركبات

الكينوكسالين

II-1-مقدمة:

يعرّف المركب الكيميائي على أنّه أيّ مادة تتكوّن من جزيئات متطابقة مكوّنة من ذرات عنصرين كيميائيين أو أكثر، كما تتكوّن كل المواد الموجودة في الكون من ذرات أكثر من 100 عنصر كيميائي مختلف، وتوجد في شكل نقي ومجتمعة في مركبات، إذ تتكون عينة أي عنصر نقي معين فقط من ذرات مميزة لهذا العنصر، وتكون ذرات كل عنصر فريدة من نوعها، مثلًا ذرات عنصر الكربون تختلف عن ذرات الحديد، كما يتم تمثيل كل عنصر برمز خاص؛ إذ يتكوّن من حرف واحد أو حرفين تبعًا لاسم العنصر الحالي أو الأصلي و يمكن لذرات العناصرالمختلفة أن تتحد مع بعضها البعض لتكوين المركبات الكيميائية[2،1].

II -2- الكيمياء العضوية:

الكيمياء العضوية هي إحدى فروع علم الكيمياء. وتدرس بنية وخواص وتفاعلات المركبات والمواد العضوية، أي المواد التي تحتوي على عنصر الكربون. و هي تهتم بالتفاعلات والمواد الداخلة في تكوين الكائنات الحية أو الناتجة من كائن حي، ولهذا سميت بالعضوية.

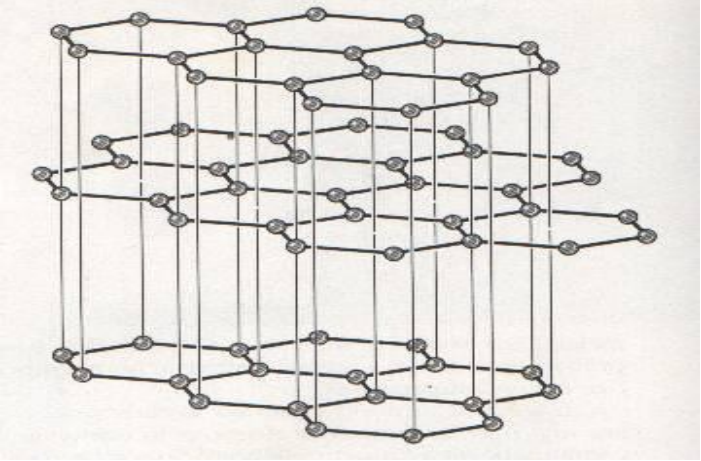
هذه المركبات هي مادة الحياة على الأرض، فهي تشمل المركبات التي يتكون منها جسم الإنسان مثل الكربوهيدرات والبروتينات وغيرها، والمواد الطبيعية المستخلصة من النباتات والحيوانات مثل القطن والصوف، وكذلك المركبات المحضرة بالطرق الكيميائية مثل النايلون والأدوية والدهانات والمبيدات الحشرية وغيرها[2،3].

ولفهم الكيمياء العضوية لا بد لنا من التعرف على عنصر الكربون وطرق ارتباطه في المركبات العضوية.

II-3-الكربون في الطبيعة:

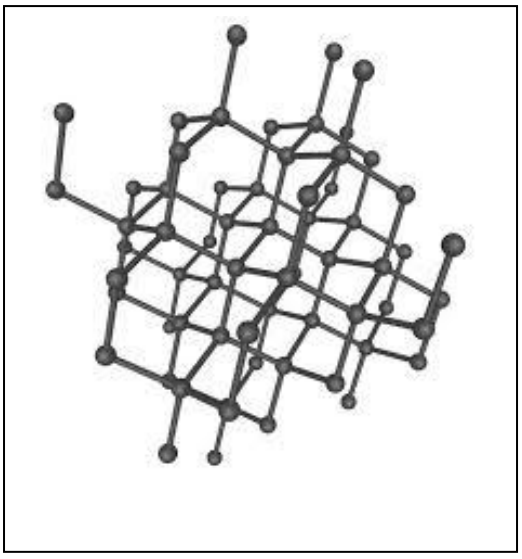
عُرِف الكربون في الطبيعة على صورتين تآصليتين هما الجرافيت والماس[4]. والمتأمل لهاتين الصورتين يستطيع أن يربط بين الشكل والخواص فيهما.

فالجرافيت (الشكل II -1) مكون من صفائح مستوية مصفوفة فوق بعضها البعض، تربطها روابط كهروستاتيكية ضعيفة، ولذلك نجد أنه يستعمل في أقلام الرصاص حيث تنزلق هذه الطبقات وتلتصق بالورق عند الكتابة[5].



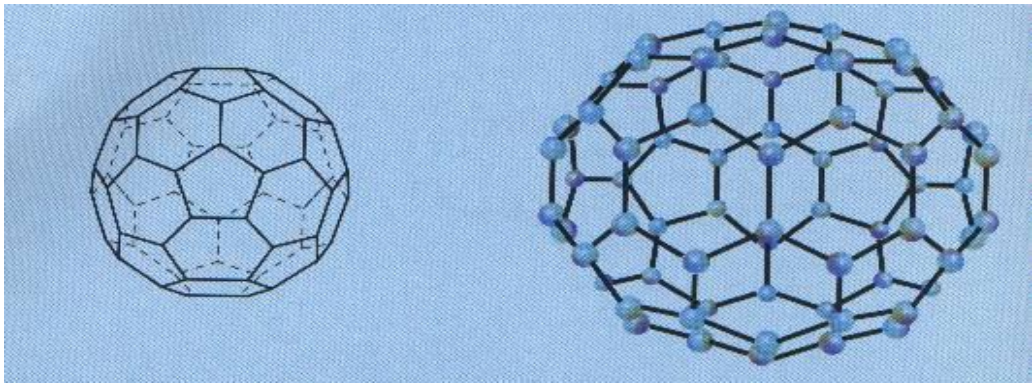
شكل (II -1): الارتباط الكيميائي في الجرافيت[5].

بينما نجد أن ذرات الكربون في الماس مرتبطة ببعضها البعض بروابط كيميائية بحيث ترتبط كل ذرة كربون بأربع روابط مع الذرات الأخرى (الشكل 2)، ويمتاز الماس بالصلابة الشديدة لأنه يلزم كسر عدد كبير من الروابط بين ذرات الكربون لكسر بلورته.



شكل (II-2): الارتباط الكيميائي في الماس[5].

وقد تم اكتشاف صورة تآصلية ثالثة للكربون في أواسط العقد الثمانيني من هذا القرن العشرين تنتج عند قذف الجرافيت بأشعة الليزر القوية، ويوجد الكربون في هذه الصورة على شكل 60 ذرة مرتبطة ببعضها البعض بحيث تقع على رؤوس كرة ذات اثنان وثلاثون وجهًا، عشرون منها أشكال حلقية سداسية[5]، واثنا عشر منها أشكال حلقية خماسية كما يتضح في الشكل (II-3).



شكل(II-3): الارتباط الكيميائي في كرة الكربون60[5].

وللروابط في المركبات العضوية شكلان: الرابطة σ، والرابطة π. تتشكل الأولى من المدارات الهجينة SP^3 في المركبات العضوية الحاوية على روابط أحادية أو بسيطة. والرابطة الثانية تشكلها المدارات الهجينة SP^2 في المركبات العضوية الحاوية على روابط مزدوجة، وتشكلها المدارات الهجينة SP في المركبات العضوية الحاوية على روابط ثلاثية[3].

وعلى عكس المواد غير العضوية، فإن المركبات العضوية تذوب، تغلى، تتأصل، وتتحلل في درجة حرارة أقل من 300°C. وتميل المركبات العضوية المتعادلة لأن يكون ذوبانها أقل في الماء مقارنة بالعديد من الأملاح غير العضوية، فيما عدا بعض المركبات مثل المركبات الأيونية العضوية والكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض الأحماض الكاربوكسيلية حيث تتواجد رابطة هيدروجينية[2].

II-4- المقارنة بين خصائص المركبات العضوية وغير العضوية:

يلخص الجدول الموالي (جدول II-1) أهم الخصائص التي تميز المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية.

الجدول (II-1): مقارنة بين خصائص المركبات العضوية وغير العضوية[2].

الخاصية	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
درجة الانصهار	منخفضة	مرتفعة
الاشتعال	قابلة للاشتعال	غير قابلة للاشتعال
الرائحة	لها رائحة مميزة	ليست لها رائحة
التأين	لا تتأين (روابط تساهمية)	قابلة للتأين (روابط أيونية)
سرعة التفاعل	بطيئة	سريعة
نواتج التفاعلات	ينتج خليط من النواتج غالبا	عادة ما يكون ناتج واحد
البلمرة	قابلة للبلمرة	غير قابلة للبلمرة
التشكل	تتميز بخاصية التشكل	لا تتميز بهذه الخاصية
توصيل الكهرباء	ضعيفة أو غير موصلة	جيدة التوصيل للكهرباء

II-5-طرق دراسة المواد العضوية:

دراسة المواد العضوية ترتكز أساسا على استخدام المطيافية مثل الرنين النووي المغناطيسي، مطيافية الكتلة...الخ وطرق فيزيائية وكيميائية أخرى سواء كانت نظرية بواسطة المحاكاة أو تجريبية، وذلك لتحديد تركيبها وصيغتها الكيميائية وفهم تفاعلاتها، بل وتصنيع مواد يستفيد منها الإنسان، مثل الأدوية والأسمدة والبوليميرات المختلفة المستخدمة أحيانا كعوازل كهربائية ، حرارية أو صوتية[6].

II-6- تصنيف المواد العضوية:

هناك تصنيفان رئيسيان:

مواد عضوية أليفاتية: وهي متسلسلات الكربون وهي مستقيمة وليست حلقية.

مواد عضوية أروماتية: وهي مركبات حلقية وتتكون من حلقة بنزين واحدة على الأقل[4،5].

II-6-1 المركبات الأروماتية والحلقية الأليفاتية:

يمكن للمركبات الحلقية أن تكون مشبعة أو غير مشبعة. ونظرا لقيمة الزاوية بين الروابط بين ذرات الكربون فإن الشكل الذي يحتوى على 6 ذرات كربون يعتبر أكثر الأشكال الحلقية ثباتا؛ ولكن ذلك لا يمنع وجود بعض الحلقات التي تحتوى على 5 ذرات كربون . وفيما عدا ذلك يعتبر نادرالحدوث. وتنقسم الهيدروكربونات الحلقية إلى حلقية أليفاتية، و حلقية أروماتية والتي يطلق عليها أيضا أرينية[2،3].

II-6-2- الحلقيات غير المتجانسة:

الأروماتيات ذات الحلقات غير المتجانسة، يكون فيها ذرة أو أكثر من ذرات الكربون الموجودة في الحلقة الأروماتية مستبدلة بعنصر آخر: وهذه العناصر إما أن تكون الأوكسجين أو الكبريت أو النيتروجين[8] .

الثيوفين: تدخل مركبات الثيوفين كوحدات أساسية لتحضير المركبات الأخرى في العديد من الصناعات الكيميائية مثل صناعة الكيماويات الزراعية وفي الصناعات الدوائية[9].

II-6-3- عديد الحلقات:

الأروماتيات متعددة الحلقات هي جزيئات تحتوى على حلقتين أو أكثر من الحلقات الأروماتية البسيطة مندمجة معا بمشاركة ذرتي كربون مجاورتين مثل: نفثالين، أنثراسين، فينانثرين، هيدرو كربون أروماتي عديد الحلقات، إندول، كوينولين، أيزو كينولين ،الكورونين[7].

II-7- كينوكسالين:

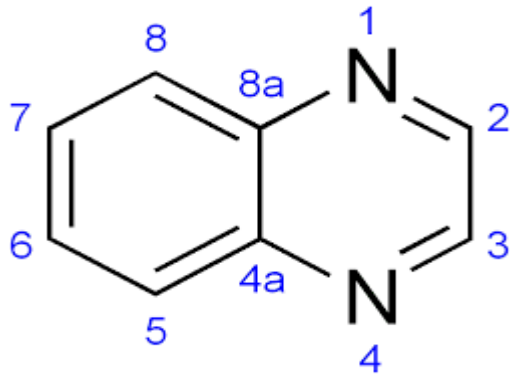
الاسم النظامي (IUPAC): Quinoxaline

أسماء أخرى:

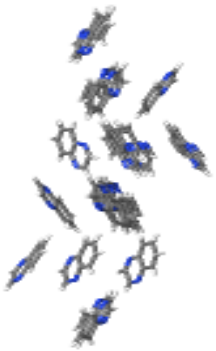
Benzo[a]pyrazine, Benzopyrazine, Benzoparadiazine, 1,4-Benzodiazine, Phenopiazine, Phenpiazine, Quinazine, Chinoxaline[10].

كينوكسالين هو مركب عضوي حلقي نتروجيني صيغته الكيميائية C8H6N2، ويكون على شكل بلورات صفراء إلى بنية اللون[11].

يتألف المركب بنيوياً من حلقتين مندمجتين من البنزين والبيرازين؛ وهو ينتمي بذلك إلى مركبات ديازانفثالين (هيكل نفثالين متضمن لذرتي نتروجين في البنية)، بما فيها كينازولين وفثالازين وسينولين.



شكل (II-4): الصيغة نصف المفصلة لمركب الكينوكسالين[12].



شكل(II-5): صورة بالمجهر الإلكتروني لمركب الكينوكسالين[12].

II-7-1- أهم خواص الكينوكسالين:

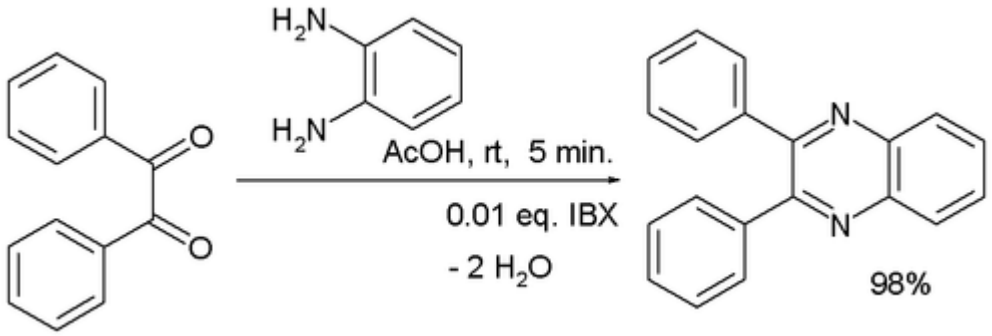
يكون الكينوكسالين في الشروط القياسية على شكل بلورات صفراء إلى بنية اللون، وهي تنحل في الماء وفي المذيبات العضوية مثل الإيثانول وثنائي إيثيل الإيثر والبنزين. يبدي المركب خواصاً قاعدية ضعيفة، حيث تبلغ قيمة pKa=0.60 [13]. و نلخص أهم خصائص هذا المركب في ما يلي:

الصيغة الجزيئية	C8H6N2
الكتلة المولية	130.15 غ/مول
المظهر	بلورات صفراء إلى بنية
نقطة الانصهار	29-32 ^{0}C
نقطة الغليان	223–220 ^{0}C
الذوبانية في الماء	ينحل في الماء

الخصائص الواردة أعلاه معطاة في الحالة القياسية (عند 25^{0}C و 100 كيلوباسكال).

II -7-2-تحضير مركبات الكينوكسالين:

تحضر مركبات الكينوكسالين على العموم من تفاعل تكاثف بين مركب أورثو ثنائي أمين مع ثنائي كيتون. ولتحضير مركب الكينوكسالين يستخدم لذلك التفاعل بين الغليوكسال مع أورثو فينيلديامين (2,1-ثنائي أمينو البنزين) وفق المعادلة التالية[13]:



كما يمكن استخدام البنزين عوضاً عن الغليوكسال باستخدام حمض 2-يودوكسي البنزويك (IBX) كحفاز للعملية.

أما المشتقات المستبدلة فتحضر باستخدام أحماض ألفا كيتون أو ألفا كلورو الكيتونات عوضاً عن ثنائيات الكيتون. كما يمكن تحضير المشتقات من اختزال الأحماض الأمينية المفلورة[14،15].

II-8- الدراسة الطيفية لمركب الكينوكسالين:

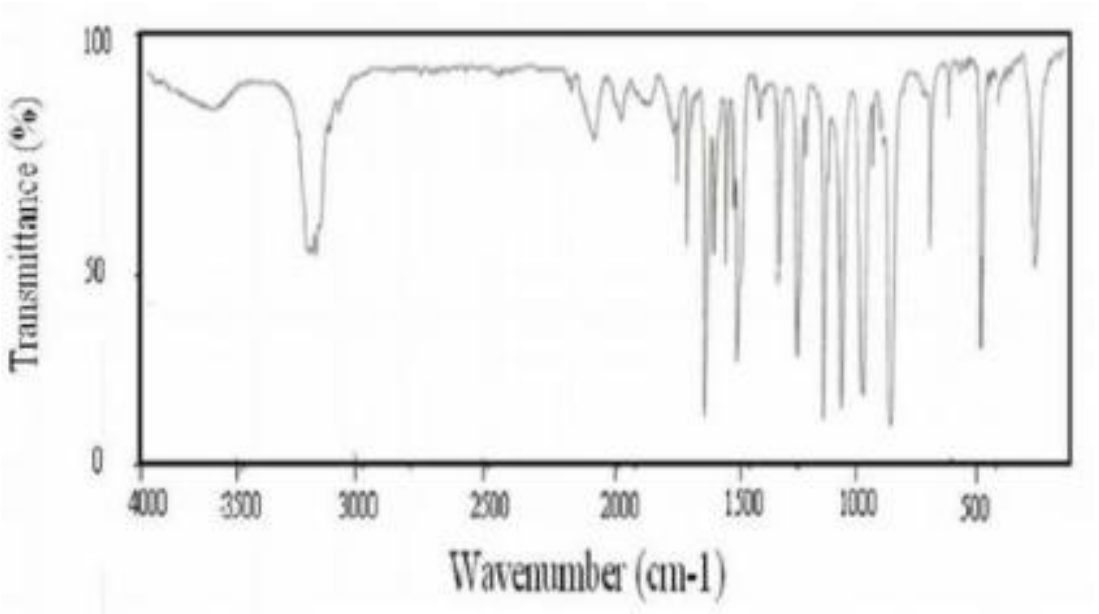
إن المطيافية هي علم تجريبي يهتم بدراسة وتحليل الإشعاعات الكهرومغناطيسية المنبعثة أو الممتصة على حد سواء من طرف الذرات أو الجزيئات[16].

تعتمد طرق التحليل الطيفي على امتصاص وانبعاث الطاقة الإشعاعية، وبتحليل هذه الأشعة يمكن الحصول على معلومات خاصة بالمركب كما ونوعا أي من حيث الأنواع (الذرات) الموجودة في المركب و كميتها (عددها). حيث تعطى المعلومات المتحصل عليها في شكل رسم بياني بين الطاقة الممتصة أو المنبعثة بدلالة المواقع على الطيف الكهرومغناطيسي. ويدعى بالطيف ويقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة[17].

II-8-1- طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كينوكسالين:

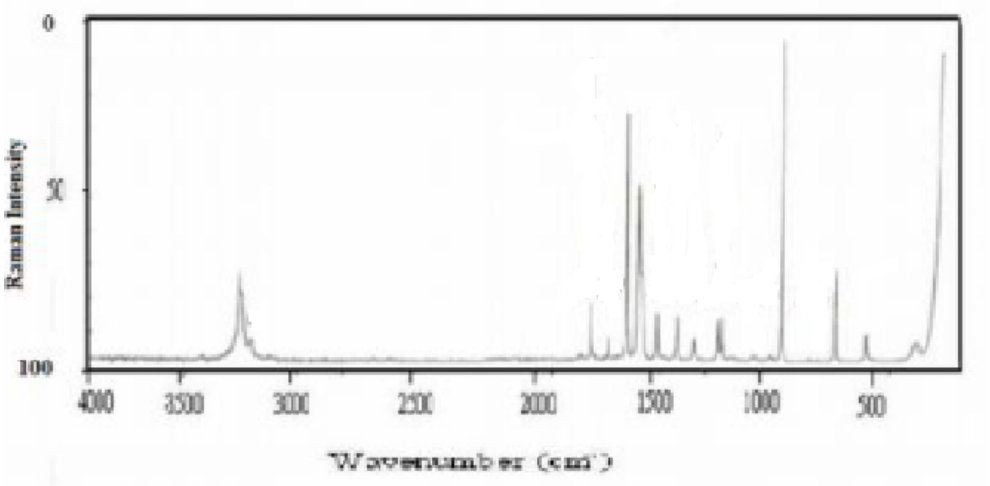
تقوم طاقة الأشعة تحت الحمراء بإحداث اهتزازات في الروابط، وذلك لأنها تمتص في المنطقة تحت الحمراء وتؤدي إلى تغير في العزم القطبي، وتدل الاهتزازات على أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف.

يعطى الشكل (II-6) الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء للكينوكسالين في المجال$^{-1}$4000cm - 0 [18].



الشكل (II-6): الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء للكينوكسالين في المجال$^{-1}$4000cm - 0 [18].

في حين يعطى الشكل (II-7): طيف رامان لمركب الكينوكسالين.

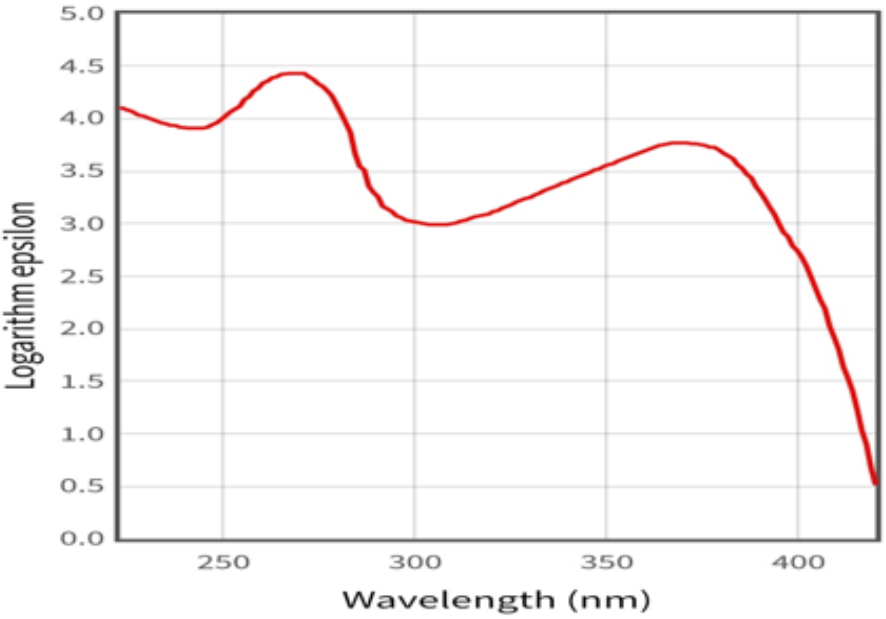


الشكل (II-7): طيف رامان لمركب الكينوكسالين[18].

II-8-2- طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين:

تقوم طاقة الأشعة فوق البنفسجية بإحداث اهتزازات في الروابط، وتدل الاهتزازات على أن المركب قد امتص الأشعة فوق البنفسجية في جزء معين من الطيف.

يعطى الطيف التجريبي للأشعة فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين بالشكل الموالي (II-8) [18]:



الشكل (II-8): الطيف التجريبي للأشعة فوق البنفسجية لمركب الكينوكسالين[18].

II-9- استخدامات مركبات الكينوكسالين:

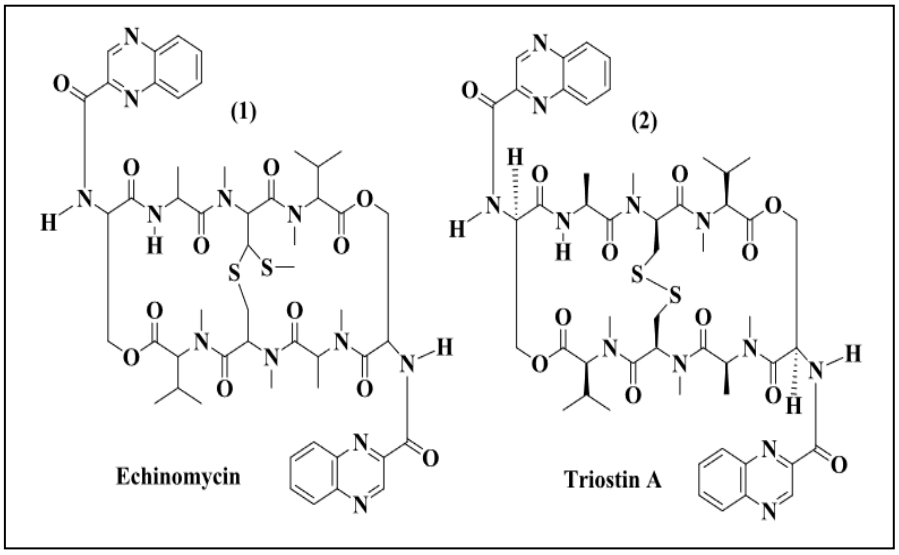
حققت مركبات الكينوكسالين إنجازًا حقيقيًا في السنوات الأخيرة في المجالات البيولوجية والصيدلانية [19].

في الواقع، نواة الكينوكسالين موجودة في بنية العديد من المركبات الطبيعية والاصطناعية. من بين هذه المشتقات و التي يمكن الاستشهاد بها: تم إثبات النشاط المضاد للفطريات لمشتقات الكينوكسالين

5,6-dihydro-indolo[1,2-a]quinoxalines ضد خمسة فطريات ممرضة للنبات على سبيل المثال:

Fusarium graminearum، Pyricularia oryzae، Fusarium oxysporum f.sp vasinfectum ، Alternaria alternata و Alternaria brasslike [20].

في الطب، أحدث اكتشاف المضادات الحيوية القائمة على الكينوكسالين ثورة حقيقية في عالم الأدوية، على سبيل المثال المضادات الحيوية التالية: Echinomycin ، و Triostin A . ومنذ هذا الاكتشاف، استمر البحث في التقدم لمحاولة إيجاد مضادات حيوية أخرى بتركيبات مشابهة لتلك الموجودة في Echinomycin.



الشكل (II-9): الصيغ المفصلة لبعض المضادات الحيوية القائمة على الكينوكسالين[21].

و لقد تمكن بعض الباحثين من اكتشاف العديد من الأنشطة البيولوجية في الجزيء الواحد. فعلى سبيل المثال ، يمكن أن تحتوي بعض مشتقات الكينوكسالين في نفس الوقت على أنشطة مضادة للبكتيريا والفطريات ومضادة لفيروس نقص المناعة البشرية. في حين يملك البعض الآخر أنشطة مضادة للجراثيم، مضادة للفطريات، مضادة للسرطان ومضادة لفيروس نقص المناعة البشرية.

كما تم تقديم سلسلة جديدة من مشتقات 1,4-di-N-oxyde-2-carboxamidequinoxaline لنشاطها المضاد للسل ضد المتفطرة السلية (H37Rv).

يعتبر السرطان مشكلة صحية رئيسية، لذا فإن تطوير عقاقير جديدة أكثر انتقائية وأقل سمية يظل أولوية.

من بين مشتقات الكينوكسالين المُصنَّعة المستخدمة:

(2-{4 -[(7-Chloro-2-quinoxalinyl)oxy]phenoxy}propionate) XK469 [22].

و (chloroquinoxaline sulfamides) EQC [23].

تمارس هذه الجزيئات نشاطًا مثبطًا لـ topoisomerase I ، مما يمنع إعادة تكوين خيط DNA [24].

و لقد لعب عقار الكلوروكين دورا هاما في انقاذ أرواح الملايين من البشر بعد إصابتهم بفيروس كوفيد 19.

الشكل (II-10): صور لبعض المستحضرات الدوائية القائمة على الكينوكسالين ومشتقاته.

خاتـــمـــــة:

تتنوع المركبات الكيميائية العضوية حسب بنيتها وتركيبتها، مما يؤدي إلى اختلاف خصائصها الفيزيائية وكذا الكيميائية وبالتالي يختلف استعمالها من مجال إلى آخر. يعتبر مركب الكينوكسالين مركب حلقي من المركبات متعددة الحلقات حيث يحتوي على حلقتين بنزينيتين إحداهما متجانسة والأخرى مستبدلة بذرات النيتروجين.

يتميز الكينوكسالين بخصائص فيزيائية وكيميائية وحيوية مميزة أعطته أهمية كبيرة لا سيما في المجال الطبي أين أحدث ثورة في صناعة المضادات الحيوية ومختلف المستحضرات الدوائية.

قائـمة مـراجع الفـصـل الثـــانـي:

[1] "Chemical Compounds ", http://www.britannica.com

[2] وائل غالب محمد، وليد محمد السعيطي، " أسس الكيمياء العضوية"، ، جامعة بنغازي، ليبيا، 2008.

[3] د.محمد مجدي واصل،" أساسيات الكيمياء العضوية"، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي. مصر.2010.

[4] كتاب "كيمياء المركبات العضوية الأليفاتية" الجزء الأول، د. محمد جابر عبد الفضيل طه، المؤسسة العربية للعلوم و الثقافة. مصر.2015.

[5] د. محمد بن ابراهيم عبد العزيز الحسن، د. سالم بن سليم سالم الذياب ود. حمد بن عبد الله فهد اللحيدان،

" الكيميياء العضوية الأروماتية"، جامعة الملك سعود، السعودية ، 1992.

[6] عادل شتوح ،"الطرق الفيزيائية لدراسة المركبات العضوية"، مذكرة لنيل شهادة أستاذ التعليم المتوسط تخصص تكنولوجيا، المدرسة العليا للأساتذة ورقلة، الجزائر،2020.

[7] حلا شخير لهيمص، " تحضير وتشخيص بعض المركبات الحلقية الخماسية غير المتجانسة من مشتقات البنزيدين"، مجلة جامعة بابل، حجم 25 رقم 6 .2017.

[8] د.يحي ناصر المبخوت، " الكيمياء العضوية غير المتجانسة "، جامعة الملك سعود، السعودية،2015.

[9] د. محمد بن ابراهيم عبد العزيز الحسن، د. سالم بن سليم سالم الذياب ود. حمد بن عبد الله فهد اللحيدان،

" المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية"، جامعة الملك سعود، السعودية، 1994.

[13] كوثر عدنان غنوم، " اصطناع أحد مشتقات الكينوكسالين ودراسة خصائصه البنيوية والضوئية"، رسالة لنيل شهادة الماجستير، جامعة البعث، سوريا، 2017.

[16] عبد المنعم السيد الأعسر،" التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية"، الدار العربية للنشر والتوزيع،مصر، (1997).

[17] سميحة بوضياف،" دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر ، 2012.

المراجع باللغة الاجنبية:

[10] https://www.wikipedia.org/wiki

[11] Heravi, Majid M. "Facile synthesis of quinoxaline derivatives using o-iodoxybenzoic acid (IBX) at room temperature". Arkivoc. 2006 (16).

[12] M. Rbaa, M. Galai, M. El Faydy, Y. Lakhrissi, M. EbnTouhami, A. Zarrouk, B. Lakhrissi," Synthesis and characterization of new quinoxaline derivatives of 8 hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl medium", Journal of Materials and Environmental Sciences, Issue 1, Page 172-188,2018.

[14] Joana A. Pereira, Ana M. Pessoa, M. Natalia D.S. Cordeiro, Rúben Fernandes, Cristina Prudencio, Joao Paulo Noronha f, Monica Vieira, Quinoxaline, its derivatives and applications: A State of the Art review, European Journal of Medicinal Chemistry, 97 (2015) 664-672.

[15] Nadeem Abad, Youssef Ramli, Walid Ettahiri, Souad Ferfraa, El Mokhtar Essassi,"quinoxaline derivatives : syntheses, reactivities and biological properties", J. Mar. Chim. Heterocycl., 2020, Volume 19, Issue 2, Page 1-62.

[18] C.C.Sangeetha, R.Madivanane, V.Pouchaname, R.Vijaya Prasath, Experimental (FT-IR & FT - Raman) and Theoretical Investigation, Electronic Properties of Quinoxaline, Journal of International ChemTech Research CODEN (USA).

[19] GHALIA MOHAMMED , "Synthese des nouveaux styryles quinoxalines – etudede la reaction de l'epoxidation ". Mémoire de magister. Universite Constantine 1. 2013.

[20] Gavara. L., Synthesis and biological activities of pyrazolo (3-4g) quinoxaline derivatives, Eur. J. Med. Chem. 45, 2010, 5520.

[21] Kim. Y. B; Kim. Y. H; Park. J. Y; Kim. S. K., Bioorg, Synthesis and biological activity of new quinoxaline antibiotics of echinomycin analogues, Med. Chem. Lett. 14, 2004, 541.

[22] Carta. A; Sanna. P; Loriga. M; Setzu. M. G ; La Colla P ; Loddo R., Synthesis and antiproliferative activity of 3-aryl-2-(1H-benzotriazol-1-yl)actrylonitrilles 57, 2002, 19.

[23] Sanna. P ; Carta. A; Loriga. M ; Zanetti. S ; Sechi. L., Synthesis of 3,6,7-substitued-quinoxalin-2-ones for evaluation of antimicrobial and anticancer activity.part2, Il Farmaco. 54, 1999, 169.

[24] Valeriote. F; Corbett. T; Edelstein. M; Baker. L., New in vitro screening model for the discovery of antileukemic anticancer agents. Clin.Sci.Rev.14, 1996, 124.

الفصـل الثالــث

الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب كينوكسالين

III-1- مقـدمـــة:

اهتم كثير من الباحثين في الكيمياء والفيزياء الطبية في الفترة الأخيرة بدراسة مركبات الكينوكسالين ومشتقاتها، وذلك لاستعمالاتها العديدة في المجال الطبي.

ومع تطور ميكانيك الكم، أصبح من الممكن تحديد العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات انطلاقا من حسابات ميكانيك الكم وبالتحديد باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

في هذا الفصل سنقدم نتائج الحساب النظري لأهم الخصائص البنيوية والمطيافية لمركب الكينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

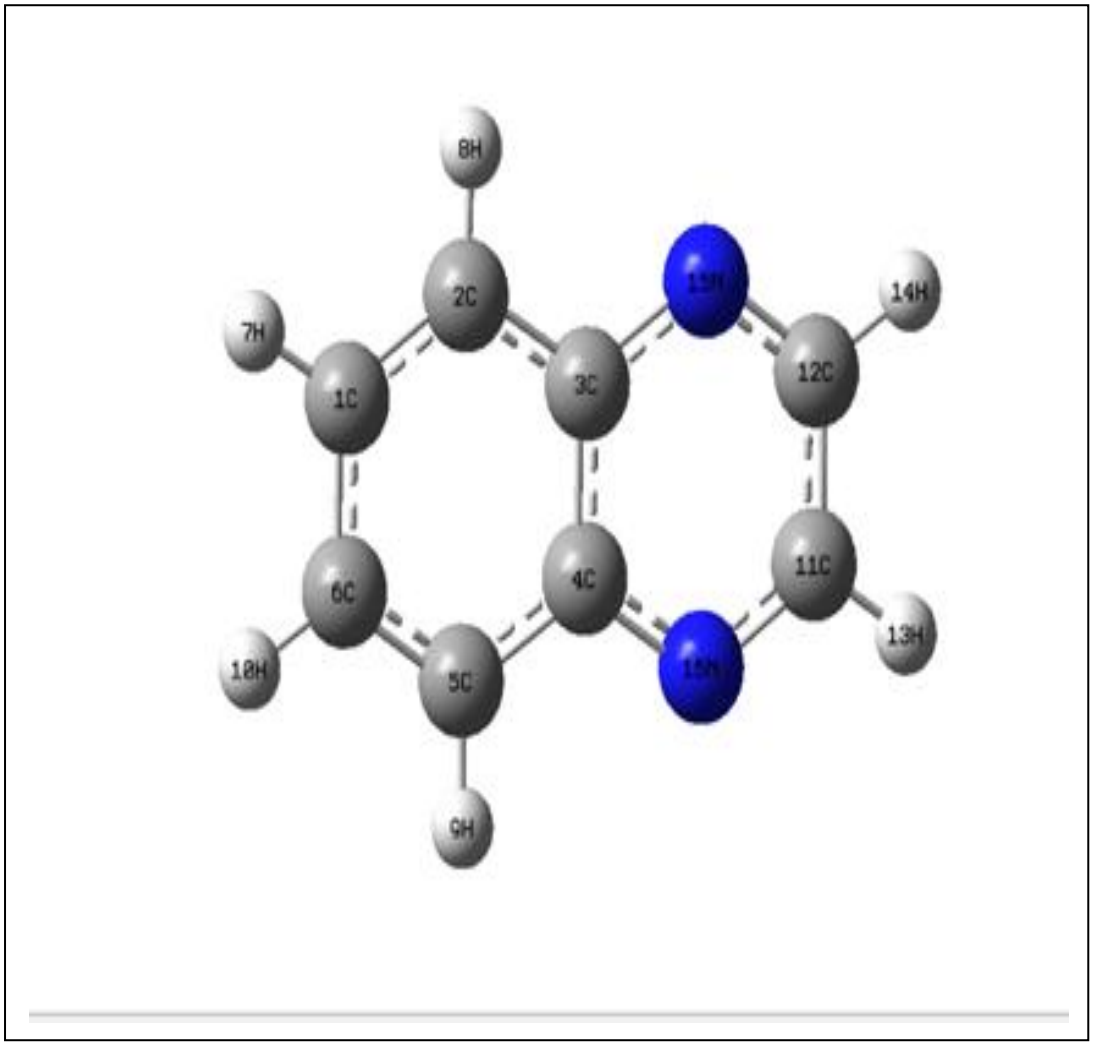
لقد استخدمنا برنامج غوص فيو (Gauss View) كواجهة رسومية وبرنامج غوصيون 09 (Gaussian09) وذلك باختيار واعتماد الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2DZ [1] من أجل إيجاد التشكل الجزيئي والذي يتمثل في أطوال الروابط والزوايا بين ذرات المركب وكذا أنماط الاهتزاز وطيف الأشعة فوق البنفسجية .

III -2- إيجاد التشكل الجزيئي لمركب كينوكسالين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

من أجل إيجاد التشكل الجزيئي قمنا كخطوة أولى برسم الجزيء بواسطة الواجهة الرسومية غوص فيو (Gauss View) ، ثم استخدمنا برنامج غوصيون 09 (Gaussian09) للقيام بكل الحسابات بعد أن اخترنا نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2DZ التي أثبتت نجاعتها في ايجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذا النوع من المركبات العضوية.

التشكل الجزيئي المحسوب لمركب الكينوكسالين موضح في الشكل (III-1)، حيث تمكنا من إيجاد طول الروابط و قيم الزوايا الداخلية و الرباعية.

في هذا التشكل نجد حلقتي بنزين إحداهما متجانسة والأخرى غير متجانسة (هجينة) حيث تحتوي على ذرتين مستبدلتين وهما ذرتي نيتروجين (آزوت)، على الجانب الأيمن للجزيء نجد كل من الرابطتين C12-H14 و C11-H13، في حين نجد على الجانب الأيسر كل من الرابطتين C1-H7 و C6-H10.



الشكل (III-1): التشكل الجزيئي لمركب كينوكسالين المحسوب بواسطة نظرية الDFT باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

الدراسة النظرية مكنتنا من الحصول على نتائج دقيقة لأطوال الروابط (المسافات بين الذرات)، حيث وجدنا أن طول الرابطة بين ذرات الكربون في الحلقة البنزينية المتجانسة (C_{ar}-C_{ar}) يتراوح بين 1.38941A° و 1.43057A°، أما طول الروابط في الحلقة البنزينية غير المتجانسة فنلاحظ أنه حدث عليها تغير وتشوه أين يتراوح طول الروابط فيها بين 1.33567A° و 1.43445A°، حيث طول الروابط بين ذرتي الآزوت و ذرات

الكربون المرتبطة بها يتراوح بين 1.33567A° و 1.38485A°، كما نجد طول الروابط بين الكربون والهيدروجين حوالي 1.08A° .

أما في ما يتعلق بالزوايا بين الذرات، فنجد أن قيم الزوايا الداخلية في الحلقة البنزينية المتجانسة (C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}) تتراوح بين 119.550^0 و 120.671^0، في حين نلاحظ أن هناك تشوها طرأ على حلقة البنزين الثاني (غير المتجانسة) حيث تتغير قيم الزوايا داخلها ما بين: 116.966^0 و 122.247^0، أين نجد أن الزاوية بين ذرة الآزوت N15 وذرات الكربون المحيطة بها تساوي 116.966^0 ونفس القيمة نجدها كذلك بالنسبة للزاوية بين ذرة الآزوت N16 وذرات الكربون المحيط بها، مما يعني أن هناك تناظرا جيدا بينهما.

و بالنسبة للزوايا الرباعية فقيمها إما 0^0، 180^0 أو - 180^0 مما يدل على أن للمركب تشكلا مستويا.

تم تجميع كل نتائج العمليات الحسابية (قيم طول الروابط والزوايا الداخلية والخارجية) في الجداول (III-1)، (III-2) و (III-3).

الجدول (III-1): طول الروابط في مركب الكينوكسالين المحسوب بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

الرابطة	طول الرابطة (A^0)
C1-C2	1.38941
C2-C3	1.42545
C3-C4	1.44214
C4-C5	1.42542
C5-C6	1.38942
C6-C1	1.43057
C1-H7	1.08707
C2-H8	1.08594
C5-H9	1.08594
C6-H10	1.08707
C3-N15	1.38481
N15-C12	1.33570
C11-C12	1.43445

C11-H13	1.08690
C12-H14	1.08689
C4-N16	1.38485
C11-N16	1.33567

الجدول (III-2):قيم الزوايا في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

الزاوية	**الزوايا الداخلية (^{0})**
C6-C1-C2	120.67121
C3-C2-C1	119.78045
C4-C3-C2	119.54728
C5-C4-C3	119.55029
C6-C5-C4	119.77947
C1-C6-C5	120.67132
C4-C3-N15	120.78855
N16-C4-C3	120.78556
C11-N16-C4	116.96677
C12-C11-N16	122.24734
N15-C12-C11	122.24516
C3-N15-C12	116.96677
H7-C1-C2	120.02212
C1-C2-H8	122.16075
H7-C1-C6	119.30667

H10-C6-C1	119.30700
H10-C6-C5	120.02168
C6-C5-H9	122.15971
H9-C5-C4	118.06082
C11-C12-H14	120.41700
C12-C11-H13	120.41273

الجدول (III-3): قيم الزوايا الرباعية في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

الزاوية	الزاوية الرباعية (^{0})
C6-C1-C2-C3 -	0.0002
C6-C1-C2-H8	180.0001
H7-C1-C2-C3	180.0001
H7-C1-C2-H8	0.0
C2-C1-C6-C5	0.0
C2-C1-C6-H10	-180.0
C1-C2-C3-C4	180.0
H7-C1-C6-H10	0.0001
C1-C2-C3-C4	0.0001
C1-C2-C3-N15	-179.9998
H8-C2-C3-C4	-179.9998
H8-C2-C3-N15	0.0003
C2-C3-C4-C5	-0.0006
C2-C3-C4-N16	-179.9991

N15-C3-C4-C5	179.9993
N15-C3-C4-N16	0.0008
C2-C3-N15-C12	179.9997
C4-C3-N15-C12	-0.0002
C3-C4-C5-C6	0.0007
C3-C4-C5-H9	-179.9996
N16-C4-C5-C6	179.9993
N16-C4-C5-H9	-0.001
C3-C4-N16-C11	0.0004
C5-C4-N16-C11	-179.9982
C4-C5-C6-C1	-0.0004
C4-C5-C6-H10	179.9996
H9-C5-C6-C1	179.9999
H9-C5-C6-H10	-0.0001
H13-C11-C12-H14	-0.023
H13-C11-C12-N15	179.9963
N16-C11-C12-H14	-179.9959
N16-C11-C12-N15	0.0027
C12-C11-N16-C4	-0.002
H13-C11-N16-C4	-179.9958
C11-C12-N15-C3	-0.0015
H14-C12-N15-C3	179.9972

إن الجدول (III-4) يلخص النتائج الحسابية لإحداثيات الذرات في مركب كينوكسالين.

الجدول (III-4): إحداثيات الذرات في مركب كينوكسالين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

رقم الذرة	اسم الذرة	X	Y	Z
1	C	- 2.401404	- 0.7152910	- 0.0000090
2	C	- 1.2063600	- 1.4240420	- 0.0000070
3	C	0.0336950	- 0.7210680	0.0000030
4	C	0.0336660	0.7210680	0.0000140
5	C	- 1.2063570	1.4240440	0.0000020
6	C	- 2.4014050	0.7152840	- 0.0000050
7	H	- 3.3493380	-1.2473940	- 0.0000150
8	H	- 1.1781300	- 2.5096180	- 0.0000120
9	H	- 1.1781520	2.5096180	0.0000040
10	H	- 3.3493390	1.2473900	- 0.0000070
11	C	2.3530160	0.7172290	- 0.0000200
12	C	2.3530360	- 0.7172210	0.0000040
13	H	3.2903490	1.2674560	0.0000440
14	H	3.2903330	- 1.2674940	0.0000490
15	N	1.2233480	- 1.4298900	0.0000000
16	N	1.2233600	1.4298930	0.0000060

III-3- حساب أنماط ووسائط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب الكينوكسالين:

يتميز كل جزيء أو مركب بأنواع مختلفة من الحركات، حيث أن كل نوع حركة للجزيء يتناسب ويتوافق مع تردد اهتزاز معين. لذلك كان من بين أهداف عملنا هو تسليط الضوء على مختلف أنماط حركة الجزيء وفصلها عن بعضها البعض.

بعد تعيين هندسة المركب وتشكله الجزيئي، قمنا بإجراء الحسابات النظرية لمختلف أنماط الاهتزاز.

عدد أنماط الاهتزاز يعبر عنها رياضيا بالعلاقة 3N-6 وقد استخدمنا الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ من أجل تحديدها.

يتميز كل نوع من الحركة بخصائص تناظر وتردد خاص.

لدينا 3N-6 نمط اهتزازي للجزيء وهذا يعني 42 تردد اهتزازي لمركب الكينوكسالين الذي يحتوي على 16 ذرة.

يعطي الجدول (III-5) قيم ترددات الاهتزاز وشدة خطوط طيف رامان وطيف الأشعة تحت الحمراء النظرية.

الجدول (III-5): قيم الترددات المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ:

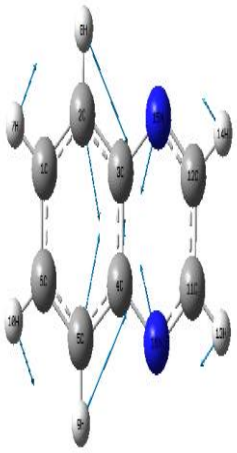
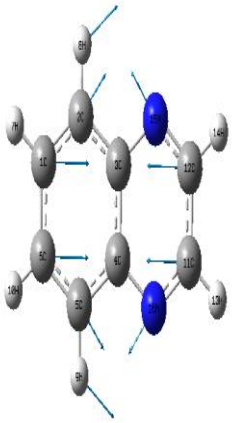
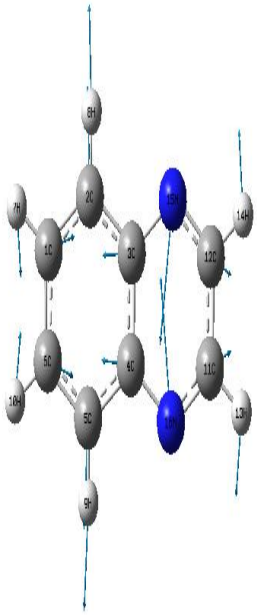
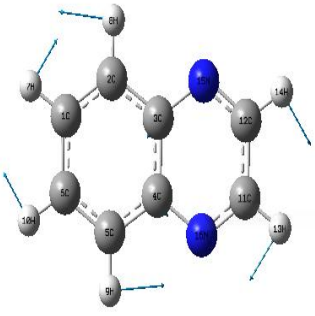
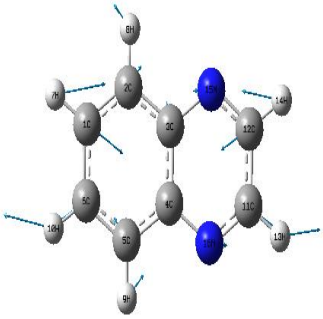
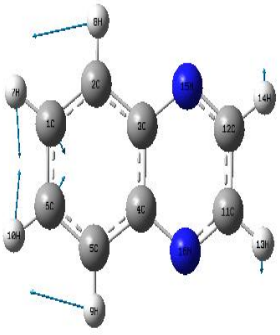
نوع الحركة	شدة القمم المحسوبة في		الترددات المحسوبة (cm^{-1})	
	RAMAN	IR	B3LYP /LanL2DZ	رقم النمط
التواء	0.4463	0.0000	176.58	1
قص حلقي	0.0142	7.8062	187.12	2
قص حلقي	0.0117	5.5126	391.21	3
التواء	4.2424	12.5893	420.85	4
التواء	0.4586	0.0000	485.52	5

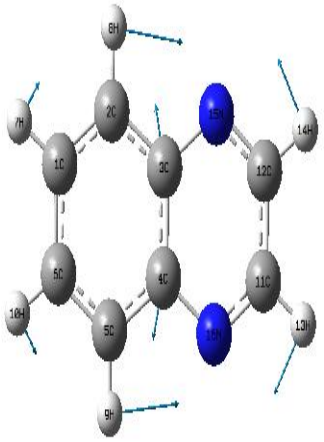
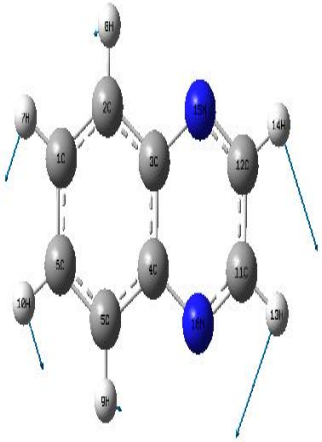
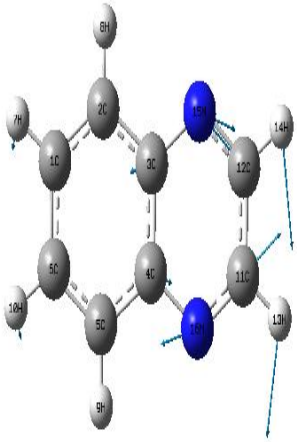
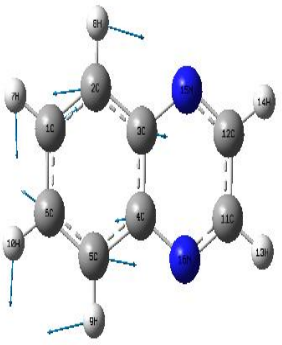
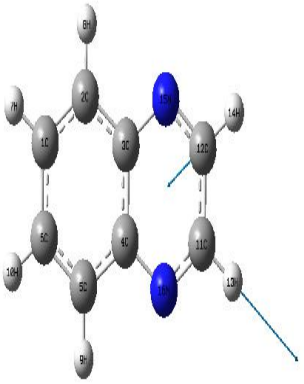
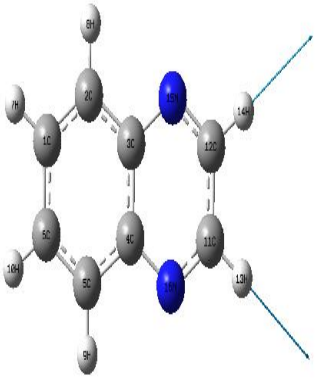
6	514.74	0.6490	0.1502	التواء
7	532.76	0.0688	15.3092	استطالة متناظرة
8	541.86	0.1097	12.2543	تأرجح تشوه
9	613.48	2.2018	0.5312	تشوه
10	662.77	0.0000	1.3121	التواء
11	756.60	4.5542	39.4407	تشوه قص ، تشوه حلقي
12	799.59	78.7558	0.0061	التواء
13	831.57	0.0000	0.6356	التواء
14	847.49	0.2477	0.1734	تشوه
15	900.88	50.4612	0.6098	التواء
16	922.70	0.0000	0.1923	التواء
17	951.30	11.4888	1.5733	تشوه حلقي
18	994.50	0.0000	0.0021	التواء
19	1018.33	5.4378	0.9710	التواء
20	1029.16	2.4431	11.6433	تشوه قص خارج المستوي
21	1044.14	0.0000	0.6160	التواء
22	1046.68	17.6408	18.5725	تشوه قص خارج المستوي
23	1143.06	9.2048	2.0792	تأرجح داخل المستوي
24	1180.65	3.6875	6.4909	تشوه قص خارج المستوي

25	1221.82	0.2025	2.7115	تأرجح داخل المستوي
26	1246.04	1.1390	13.6851	تشوه قص خارج المستوي
27	1303.96	0.3642	1.2223	تأرجح H
28	1321.58	0.9945	4.4455	تشوه قص، حلقة البنزين
29	1403.20	13.9613	42.7659	تشوه قص، تشوه حلقة البنزين
30	1410.27	10.8970	0.5224	تأرجح، تشوه حلقة البنزين
31	1452.74	0.0121	141.3630	تشوه قص
32	1495.14	3.1318	3.9507	تشوه قص
33	1518.87	28.3696	9.6079	تشوه قص
34	1580.79	1.2804	4.1418	تشوه حلقة البنزين
35	1591.89	7.6042	45.6030	تشوه حلقتي البنزين
36	1660.62	0.7094	6.4839	تشوه حلقي البنزين
37	3200.27	3.7265	65.6830	استطالة غير متناظرة
38	3202.13	3.4502	52.7104	استطالة غير متناظرة
39	3217.14	9.1907	99.2547	استطالة متناظرة
40	3224.77	43.0800	233.0072	استطالة متناظرة H13-H14
41	3234.41	13.0343	27.7631	استطالة غير متناظرة H4
42	3242.45	17.7050	282.9794	استطالة متناظرة H6

III-3-1- تمثيل الاهتزازت الموافقة لبعض الترددات:

في الشكل الموالي اخترنا بعض ترددات الاهتزاز لتمثيل حركة الذرات الموافقة.

N^0=11 F=756.60cm^{-1} 	N^0=7 F=532.76 cm^{-1} 	N^0=9 F=613.4 cm^{-1} 
N^0=25 F=1221.82 cm^{-1} 	N^0=14 F=847.49 cm^{-1} 	N^0=20 F=1029.16 cm^{-1} 

N^0=29 F=1403.20 cm^{-1} 	N^0=30 F=1410.27 cm^{-1} 	N^0=34 F=1580.79 c وm^{-1} 
N^0=36 F=1580.79 cm^{-1} 	N^0=37 F=3200.27 cm^{-1} 	N^0=40 F=3224.77 cm^{-1} 

الشكل (III-2): تمثيل أنماط الاهتزاز الموافقة لبعض الترددات.

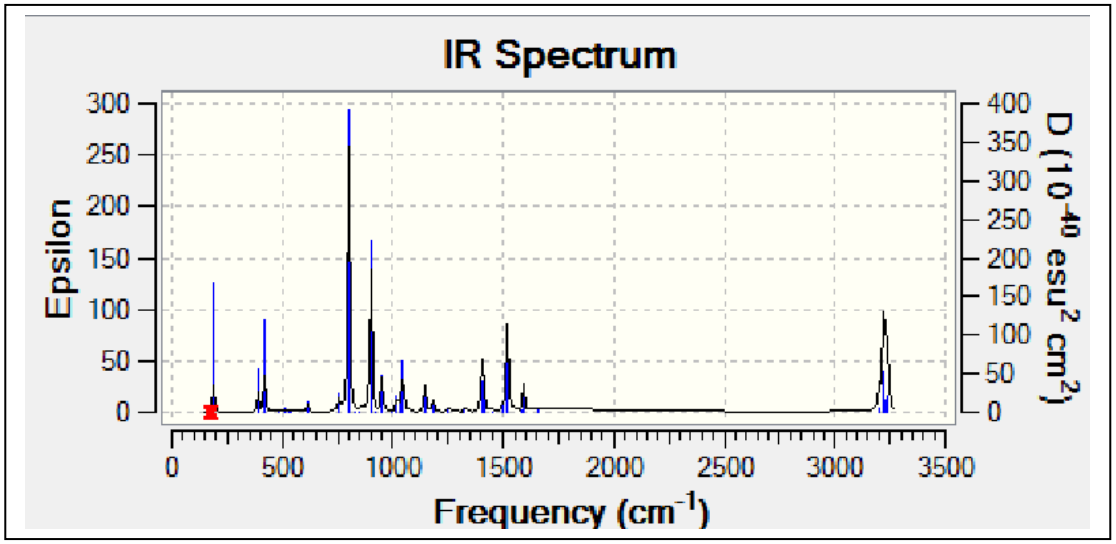
III-3-2- الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة الـ DFT للأشعة تحت الحمراء و رامان:

يعطي الشكل (III-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء المحسوب باستخدام برنامج غوصيون 09 مع الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2DZ و كذلك الطيف التجريبي [2] ، في حين يعطي الشكل (III-4) كل من طيف رامان المحسوب باستخدام نفس القاعدة والوظيفة و الطيف التجريبي [2] .

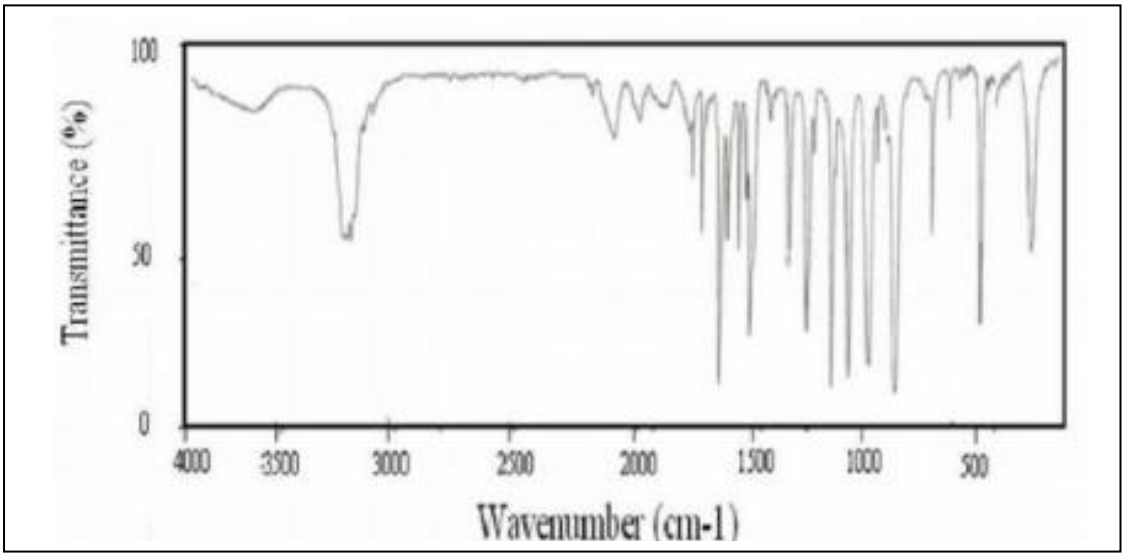
بمقارنة أطياف الأشعة تحت الحمراء المحسوب نظريا مع الأطياف التجريبية لأبحاث سابقة الشكل (III-3)، نلاحظ أن هناك توافقا عاما جيدا ومقبولا سواء من حيث قيم الترددات وشدة القمم.

وبمقارنة طيف رامان النظري الذي وجدناه حسابيا مع الطيف التجريبي لمركب الكينوكسالين الشكل (III-4)، نلاحظ أن هناك توافقا عاما مقبولا في قيم الأعداد الموجية لأنماط الاهتزاز النشطة في رامان، أما في ما يخص شدة القمم فنلاحظ اختلافا في بعض القيم والذي يعزى سببه الى استقطابية الجزيء، فالشدة تختلف باختلاف الاتجاه المختار للعينة أثناء اجراء التجربة.

هذا التوافق الواضح بين حساباتنا والنتائج التجريبية يدل على حسن اختيارنا للقاعدة والوظيفة المناسبتين لايجاد خصائص هذا المركب، كما يدل أيضا على أنه يمكننا الاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لايجاد أنماط الاهتزاز.



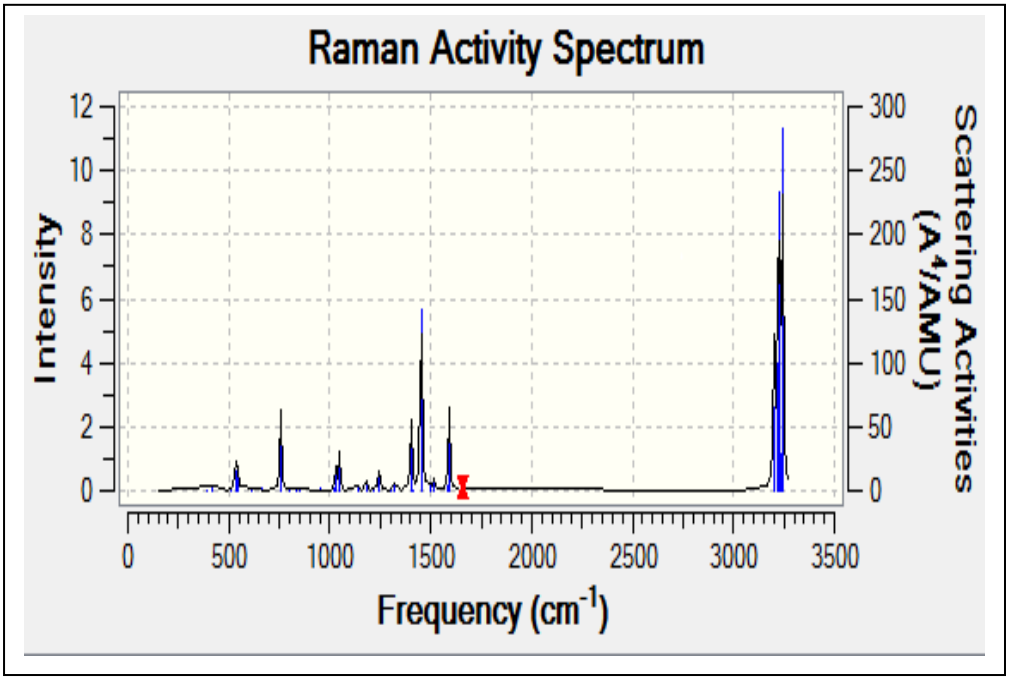
أ



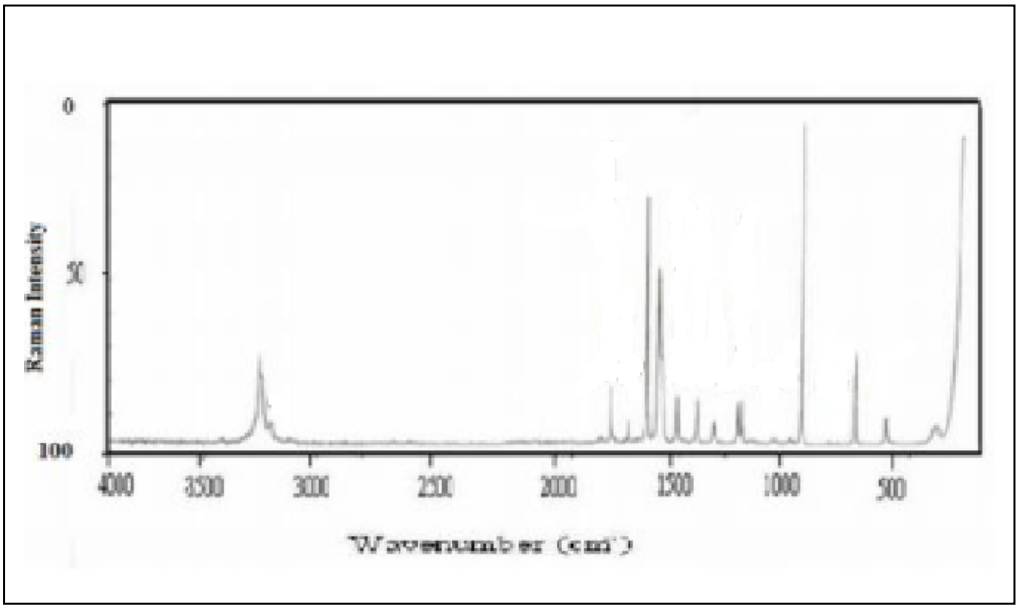
ب

الشكل (3-III): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب الكينوكسالين.

أ : الطيف النظري المحسوب ب: الطيف التجريبي [2] .



أ



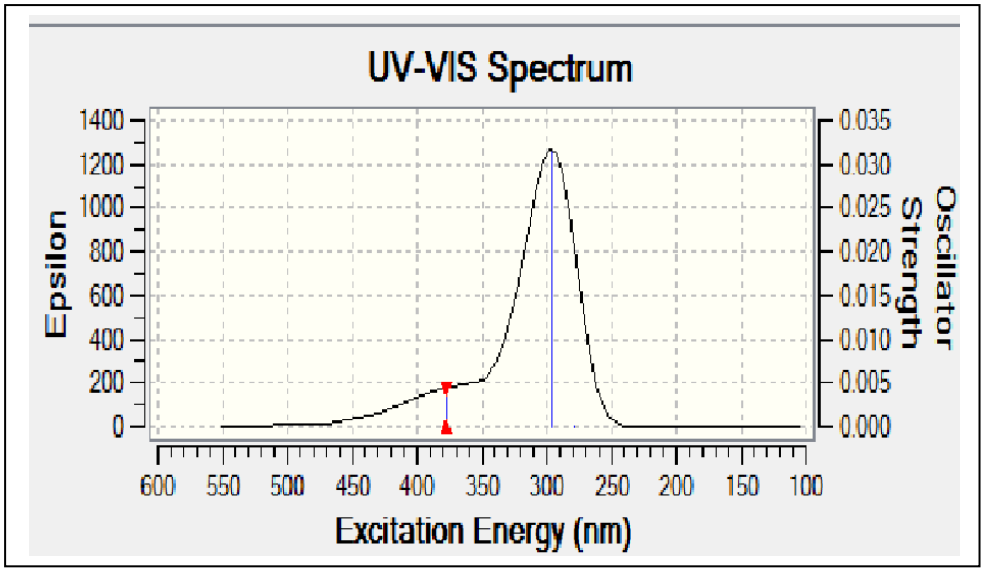
ب

الشكل (4-III): طيف رامان لمركب الكينوكسالين.

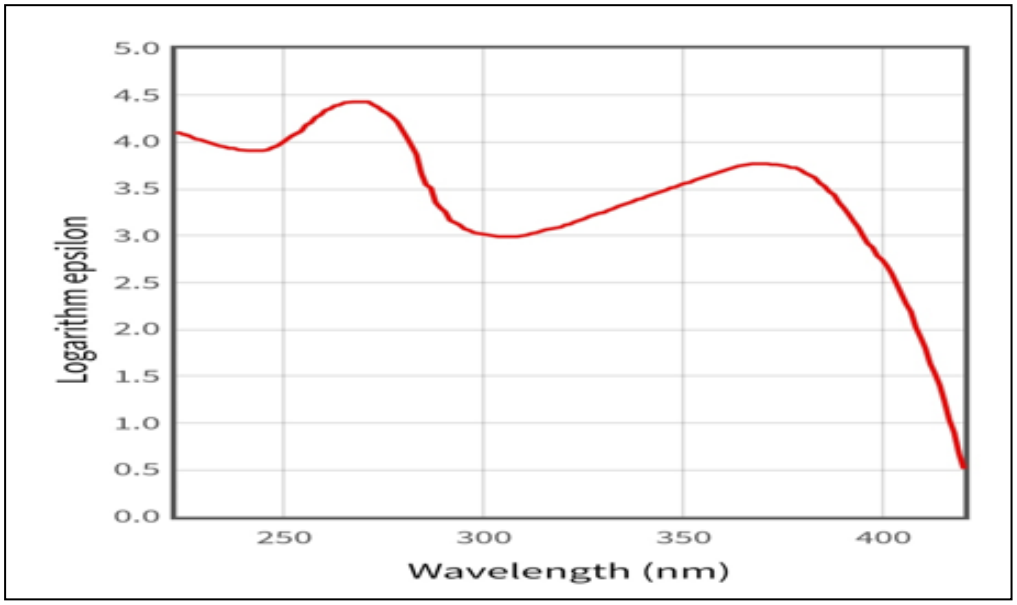
أ : الطيف النظري المحسوب . ب: الطيف التجريبي [2] .

III-4- الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-Visible المحسوب بواسطة الـ DFT :

لقد استخدمنا نفس القاعدة والوظيفة (LanL2DZ/ B3LYP) و لكن باعتماد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المعتمدة على الزمن، من أجل حساب امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية. فتحصلنا على الطيف الموضح في الشكل (III-5-أ). نلاحظ قمة امتصاص شديدة عندnm 300 وهي نفس القيمة المتحصل عليها تجريبيا من طرفSangeetha وزملاؤه (الشكل (III-5-ب)) [2]، و قمة ثانية عريضة و أقل شدة عند nm 420 .



أ



ب

الشكل (III-5): طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمركب كينوكسالين.

أ- الطيف النظري المحسوب. ب- الطيف التجريبي [2].

خاتـــمـــة:

في هذا الفصل تناولنا نتائج الحسابات التي أجريناها على مركب الكينوكسالين وذلك بالاعتماد على الطرق الحسابية القائمة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، وباستخدام سلسلة برامج غوصيون 09 وباختيار الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ تمكننا من الحصول على البنية الهندسية للتشكل الجزيئي، وكذا مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان والأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركب.

مكنت الحسابات النظرية من الحصول و بدقة عالية على التشكل الجزيئي لمركب الكينوكسالين فكانت قيم أطوال الروابط و الزوايا بين الذرات متوافقة مع القيم المعطاة لهذا النوع من المركبات العضوية.

كما تمكنا من حساب مختلف الترددات وأنماط الاهتزاز الموافقة لها لكل من الأشعة تحت الحمراء، رامان و الأشعة المرئية و فوق البنفسجية وكانت متوافقة مع النتائج التجريبية السابقة، وهذا ما يؤكد صحة الحساب و توفقنا في اختيار القاعدة و والوظيفة المناسبتين و بالتالي قدرة نظرية الـ DFT على إعطاء نتائج دقيقة وقريبة من التجربة.

قائـــمـــة مراجـع الفصـل الثالـث:

[1] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[2] C.C.Sangeetha, R.Madivanane, V.Pouchaname, R.Vijaya Prasath, Experimental (FT-IR & FT - Raman) and Theoretical Investigation, Electronic Properties of Quinoxaline, Journal of International ChemTech Research CODEN (USA).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

بعد الثورة الطبية التي أحدثتها المضادات الحيوية في مجال الطب، ارتكزت العديد من الأبحاث على مركبات البنزين المتعدد الاستبدال عموما، وعلى مركبات الكينوكسالين بصفة خاصة والذي هو أساسا عبارة عن مركب حلقي متعدد الحلقة والاستبدال فيه بواسطة النيتروجين.

ومن أجل معرفة تأثير الاستبدال بالنيتروجين، قمنا بدراسة نظرية باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، والتي تعتبر أداة رياضية لحساب وحل مشاكل الأنظمة متعددة الجسيمات التي عجز عن حلها الميكانيك الكلاسيكي والكمومي.

الهدف من هذا البحث هو إجراء دراسة بنيوية للتشكل الجزيئي وكذا تحديد مختلف أطياف كل من الأشعة تحت الحمراء، رامان والأشعة المرئية و فوق البنفسجية لهذا المركب.

الحسابات النظرية DFT باستخدام سلسلة برامج غوصيون 09 باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2D مكنتنا من الحصول على التشكل الجزيئي لمركب كينوكسالين، حيث وجدنا تشكل جزيئي من نوع C_1 والذي يتوافق مع أدنى قيمة للطاقة، كما تم حساب ترددات كل أنماط الاهتزاز و أطياف مختلف الأشعة.

بعد مقارنة نتائج الحساب مع دراسات تجريبية سابقة ونظرية لجدنا أن هناك توافقا جيدا، مما يدل على فعالية نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لحساب خصائص هامة للمركبات الحلقية كالتشكل الجزيئي والمطيافية.

وسيكون من المفيد والمهم للغاية إجراء قياسات تجريبية لطيف الأشعة تحت الحمراء ورامان وخاصة طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للتمكن من اجراء مقارنة أفضل بأخذ كل مجال الأشعة وكذلك إجراء دراسة بنيوية بواسطة حيود الأشعة السينية لهذا المركب للتأكد من النتائج النظرية ومن نجاعة وفعالية الحسابات النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لمركب الكينوكسالين (C8H6N2) وهو من عائلة مركبات ديازانفثالين حيث يحتوي على حلقتين مندمجتين من البنزين والبيرازين أي أن بنيته عبارة عن هيكل نفتالين يتضمن ذرتي نيتروجين.

تم الاعتماد على حسابات ميكانيك الكم باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وبختيار الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2D ، حيث تمكنا من الحصول على تشكل جزيئي قريب جدا من ذلك الذي تم الحصول عليه تجريبيا ونظريا في دراسات سابقة، كما مكنت الحسابات النظرية من التحليل الطيفي وتحديد مختلف أنماط اهتزاز الجزيء وكذا ايجاد الأطياف النظرية للأشعة تحت الحمراء، رامان والأشعة فوق البنفسجية لهذا المركب والتي كانت موافقة جدا للأطياف التجريبية المتحصل عليها سابقا.

الكلمات المفتاحية:

كينوكسالين، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، الوظيفة B3LYP ، القاعدة LanL2D ، التشكل الجزيئي ، التحليل الطيفي.

Abstruct :

In this work, we studied theoretically the Quinoxaline molecule (C8H6N2), a diazanphthalene compound that contains two fused rings of benzene and pyrazine, meaning that its structure is a naphthalene structure that includes two nitrogen atoms.

The calculations are based on quantum mechanics calculations using the Density Function Theory (DFT) , choosing the B3LYP functionl and the LanL2dz base, where we were able to obtain a molecular optimization in agreement with that obtained experimentally and theoretically in previous studies.

Theoretical calculations enabled us to find the IR, Raman and UV-Visible spectra, and the identification of various molecular vibrations, which were very close to the experimental spectra obtained previously.

Key words:

Quinoxaline, Density Function Theory (DFT), B3LYP Function, LanL2D Base, molecular optimization, Spectra.