وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــامعة الشهيد حمه لخضر بالـــوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

رقم الترتيب :

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: دغمان عائشة و برتيمة إيمان

الموضوع

دراسة البنية البلورية لمركب فافيبيرافير باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

نوقشت يوم /2020/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

زروال صورية	أستاذ محاضر صنف أ	جامعة الوادي	رئيسا
تيوة بلخير	أستاذ محاضر صنف ب	جامعة الوادي	مناقشا
مفتاح نسيمة	أستاذ محاضر صنف أ	جامعة الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية : 2020/2019

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

نهدي هذا العمل

إلى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز "امي الحبيبة"

إلى من أنار دربي وأعانني وتعب في تعليمي وسندي في الدنيا "أبي العزيز"

إلى كافة أخوتي وأصدقائي

إلى كل من لم يذكرهم لساني ولم يخطهم قلمي

شكر وعرفان

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي والذي اهلنا الصحة والعافية والعزيمة،

فالحمد لله حمدا كثيرا.

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذة الفاضلة "مفتاح نسيمة" على كل ما قدمته لنا من توجيهات

ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء

لجنة المناقشة الموقرة.

كما نتقدم بشكر كل من دعمنا وساعدنا.

فهرس المحتويات:

العنـــــــوان	الصفحة
الإهـــــــداء	I
الشكر والعرفان.....	II
فهرس المحتويات.....	III
فهرس الأشكال.....	VI
فهرس الجداول.....	III
قائمة الرموز.....	IX
المقدمة العامة.....	01
مراجع المقدمة العامة.....	03
الفصل الأول: نظرية الدراسة الوظيفية للكثافة	
مقدمة.....	05
I.عمومياتحول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT).....	05
I.1. معادلة شرودنغر(Equation de Schrödinger).....	05
I.2.تقريب بورن –اوبنهايمر (Born Oppenheimer).....	06
I.3.تقريب هارتري (Approximation de Hartree).....	07
I.4.تقريب هارتري–فوك (Approximation de Hartree–Fock).....	08
I.5.نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).....	09
I.1.5. نظرية توماس– فرمي (Théorie de Thomas–Fermi).....	09
I.2.5.نظرية هوهنبارغ– كوهن (Théorie de Hohenberg–Kohn).....	11
I.3.5.معادلة كوهن – شام (Equation de Kohn–Sham).....	11
I.4.5.حلول معادلة كوهن – شام.....	13
I.5.5.وظائف تبادل – ارتباط.....	14
I.6.تقريبات دالة الكثافة.....	15
I.1.6.تقريب كثافة الموضع (LDA).....	15
I.2.6.تقريب تدرج المعمم (GGA).....	15
I.7. برنامج غوصيان09 (Gaussie09).....	15
I.8. غوص فيو(Gauss View).....	16

I.8.1. الطرائق شبه عملية.. 17
I.8.2. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT.. 17
I.9. الفئات الأساسية (Basis Sets)... 18
I.10.المدارات الجزيئية HOMO وLUMO....................................... 19
الخاتمة... 19
قائمة مراجع الفصل الأول... 20
الفصل الثاني: طرق التحليل الطيفي المدروسة
مقدمة... 24
I.1. الأشعة تحت الحمراء.. 24
II.1.1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء 24
II.1.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء... 25
II.1.3. امتصاص الأشعة تحت الحمراء 26
II.1.4. أنواع الحركات الاهتزازية.. 27
II.1.5. التغير في عزم ثنائي الأقطاب.. 28
II.1.6. جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء 29
II.2. تأثير رامان Raman Eeffect.. 30
II.2.1. مبدأ عمل مطيافية رامان.. 30
II.2.2. طرق التشتت.. 30
II.2.3. طيف رامان للاهتزاز.. 32
II.2.4. طيف الدوران لرامان.. 33
II.2.5. مطياف رامان المفرق.. 33
خاتمة... 34
قائمة مراجع الفصل الثاني... 35
الفصل الثالث: الدراسة النظرية لمركب فافيبيرافير باستعمال DFT
مقدمة 39
III.1. مركب فافيبيرافير (Favipiravir),,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, 39
III.1.1.الخصائص الفيز وكيمياوية... 40
III.1.2. بعض مشتقات المركب فايبيرافير(Favipiravir)........................ 40

فهرس المحتويات

2.III. الدراسة النظرية لمركب T-705 و مشتقاته..... 41

1.2.III. الوسائل و البرامج المستعملة..... 41

2.2.III.المركبات المدروسة..... 42

3.2.III.إيجاد التشكل الجزيئي عن طريق الوظيفة B3LYP والقاعدة(d,p)++6-31G... 42

4.2.III. التشكل الجزيئي لمركب فافيبيرافير Favipiravi..... 45

5.2.III.التشكل الجزيئي لمشتقات المركب فافيبيرافيرFavipiravir..... 47

6.2.III. حساب طاقة التشكل لمركب فافيبيرافير (Favipiravir) ومشتقاته..... 53

7.2.III. دراسة طيفية لمركب فافيبيرافير باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة..... 55

1.7.2.III. حساب أنماط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)..... 55

2.7.2.III.الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان..... 61

خاتمة..... 64

قائمة مراجع الفصل الثالث..... 65

الخاتمة العامة..... 67

ملخص

فهرس الأشكال:

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول:	
(1-I)	خوارزمية حل معادلة كوهن.....	14
(2-I)	واجهة برنامج Gauss View.....	16
(3-I)	توضيح للمدارات الجزيئية HOMO و LUMO.....	19
	الفصل الثاني:	
(1-II)	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	26
(2-II)	اهتزازت الشد المتماثل وغير المتماثل.....	28
(3-II)	أنواع الاهتزاز بالانحناء.....	28
(4-II)	رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء.....	29
(5-II)	يوضح مفعول رامان.....	30
(6-II)	تشتت رايلي.....	31
(7-II)	يوضح تشتت ستوكس.....	32
(8-II)	تشتت ضد ستوكس.....	32
(9-II)	يوضح رسم تخطيطي لمطياف رامان المفرق.....	34
	الفصل الثالث:	
(1-III)	البنية الكيميائية لمركب Favipiravir.....	39
(2-III)	منحنيات بيانية لقياس نسبة التقارب بين القيم التجريبية والنظرية لطول الروابط في التقريبات الاربعة المختارة.....	44
(3-III)	التشكل الجزيئي لمركب T-705 باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).....	45
(4-III)	التشكل الجزيئي للمركب T-1105.....	48
(5-III)	التشكل الجزيئي للمركب T-705-Cl.....	48
(6-III)	التشكل الجزيئي للمركب T-705-Br.....	49

فهرس الأشكال

(7-III)	المدار الجزيئيHOMO و LUMO لمركب فافيبيرافير (Favipiravir).....	54
(8-III)	المدار الجزيئيHOMO و LUMO لمركبT-1105.....	54
(9-III)	المدار الجزيئي HOMO و LUMO لمركب T-705-Cl.....	54
(10-III)	المدار الجزيئي HOMO و LUMO لمركب T-705-Br.....	55
(11-III)	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705.....	61
(12-III)	الطيف النظري لرامان للمركب T-705.....	61
(13-III)	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-1105.....	62
(14-III)	الطيف النظري لرامان للمركب T-1105.....	62
(15-III)	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705-Cl.....	63
(16-III)	الطيف النظري لرامان للمركب T-705-Cl.....	63
(17-III)	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705-Br.....	63
(18-III)	الطيف النظري لرامان للمركب T-705-Br.....	64

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الثالث	
(1-III)	يجمع أطوال الروابط والزوايا الثلاثية والرباعية لمركبT-705باستعمال الوظيفة B3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	45
(2-III)	يلخص مواضع الذرات لمركبT-705 باستعمال الوظيفةB3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).....	47
(3-III)	يجمع أطوال الروابط للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).....	49
(4-III)	يجمع الزاويا الثلاثية للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	50
(5-III)	يجمع الزاويا الرباعية للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	51
(6-III)	يلخص احداثيات الذرات للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفةB3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	52
(7-III)	قيم الطاقة الكلية للتشكل و طاقة HUMO وLUMO للمركبات المدروسة.....	53
(8-III)	أنماط و وسائط الاهتزاز للمركب T-705 باستخدام الوظيفةB3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	55
(9-III)	أنماط ووسائط الاهتزاز للمركب T-1105 باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p).....	57
(10-III)	أنماط و وسائط الاهتزاز للمركب T-705-Cl باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة(6-31G++(d,p).....	58
(11-III)	أنماط و وسائط الاهتزاز للمركبT-705-Brباستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة 6-31G++(d,p)	59

قائمة الرموز

Ψ دالة الموجة.

H هاملتون النظام.

E طاقة النظام.

H_e الهاملتون الإلكترونات.

U_i الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K.

V_i الكمون الفعال لهارتري.

E_f طاقة فيرمي.

$F(\rho)$ دالة هوهنبارغ–كوهن.

T الطاقة الحركية.

V_{ee} طاقة التفاعل إلكترون–إلكترون.

V_H كمون هارتري.

T_e الطاقة الحركية للإلكترونات.

V_X كمون تبادل الإلكترونات.

V_C كمون ارتباط الإلكترونات.

V_{XC} كمون تبادل–ارتباط.

T_n الطاقة الحركية للأنوية.

C_{ij} معاملات النشر لدالة الموجة.

φ_j دالة الموجة.

ρ_{in} الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون.

E_{HF} طاقة هارتري فوك.

T_{TF} الطاقة الحركية لتوماس فيرمي.

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

E_e الطاقة الكلية للإلكترونات.

ε_i طاقة النظام عند الموضع r.

قائمة الرموز

DFT نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

LDA تقريب كثافة الموضع.

GGA تقريب التدرج المعمم .

μ عزم ثنائي القطب.

N معامل التسوية.

L طول الرباطة.

q الشحنة في الذرات المكونة للرابطة.

ν التردد .

h ثابت بلانك .

λ الطول الموجي .

IR مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

المقدمة العامة

المقدمة العامة

شهدت النمذجة الجزيئية في السنوات الأخيرة تطورا مذهلا، مما ساعد العلماء على تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للعديد من المركبات والمواد. حيث سمحت الزيادة في القوة الحسابية للحواسيب بتطبيق النمذجة الجزيئية على الهياكل المعقدة بشكل متزايد وأكثر صرامة ودقة. وهكذا أصبحت النمذجة الجزيئية تقنية جديدة لفهم الظواهر الكيميائية والفيزيائية وأداة للعمل في العديد من المجالات كالكيمياء، الفيزياء، الصيدلة، الطب والتكنولوجيات الحديثة. فالميزة المشتركة لطرق النمذجة هي وصف المستوى الذري للأنظمة الجزيئية وقد يشمل ذلك معالجة الذرات باعتبارها أصغر وحدة فردية وبالتالي تمكننا نمذجة جزئي بواسطة جهاز الحاسوب من إعطاء معلومات حول هندسة وشكل الجزئي، وبعض الخصائص الفيزيوكيميائية بالإضافة إلى تحديد بنية وطاقة الجزيئات. من بين أهم النظريات التي تعتمد عليها النمذجة الجزيئية نذكر نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT والتي يتم استخدمها كأداة رياضية من اجل حل مشاكل الانظمة المتعددة الاجسام والتي يعتمد مبدئها على التعامل مع الكثافة الإلكترونية بدلا من دالة الموجة، وهي تمكننا من الاقتراب من النتائج التجريبية ونستطيع من خلالها معرفة خواص المركب الفيزيائية والكيميائية [1].

من جهة اخرى تعتبر مشتقات البيرازين كاربوكساميد أهمية كبيرة في علاج عدة فيروسات، حيث تتميز هذه المركبات بقدرتها على خفض مستوى الفيروس في جسم الإنسان ومن بين هذه المشتقات مركب-6fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide والمعروف باسم فافيبيرافير (Favipiravir) والذي يرمز له ب (T-705) الذي بدوره يمنع بشكل انتقائي وقوي من فيروسات RNA وهوله تأثير فعال ضد فيروس إنفلونزا ولقد تم الإعلان عنه حاليا كدواء لفيروس كورونا الخطير (covide-19) [2].

في هذه المذكرة سنقوم بدراسة بعض الخواص لمركب فافيبيرافير ($C_5H_4FN_3O_2$) وثلاث من مشتقاته. الهدف من دراستنا هو تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات والمتمثلة في الطاقة، عزم ثنائي القطب، بنية النظام وتشكل الجزيئي، تحديد مختلف أنواع حركة الجزيء لإيجاد الأنماط الاهتزاز وذلك باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) عن طريق استخدام برنامج Gaussian09.

قسمنا العمل في دراستنا هاته إلى ثلاث فصول وهي كالتالي:

- ✓ الفصل الأول: وفيه تطرقنا إلى دراسة نظرية وتوضيح لمبادئ نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

✓الفصل الثاني: وفيه تم عرض أهم طرق التحليل الطيفي عن طريق استخدام الأشعة تحت الحمراء وتشتت رامان.

✓الفصل الثالث: قمنا فيه بعرض نتائج الحساب النظري لمركب فافيبيرافير وذلك بالاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) والترددات المحسوبة في الأشعة تحت الحمراء ورامان.

وفي الأخير نختم بخلاصة عامة حول النتائج المتحصل عليها.

قائمة مراجع المقدمة العامة

[1] صبرينة كباس، دراسة بواسطة النمذجة الجزيئية للبنية والخصائص الفيزيوكيميائية لبعض الجزيئات النيكليوزيدية المضادة للفيروسات، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.

[2] Du, Yin-Xiao, and Xiao-Ping Chen. "Favipiravir: pharmacokinetics and concerns about clinical trials for 2019-nCoV infection." (2020).

الفصل الأول

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

مقدمة:

في عشرينات القرن الماضي قام العالم اروين شرودينغر بالتعبير عن حركة الإلكترونات والأنوية بعبارة رياضية، تعرف هذه العبارة بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية ولكن هذه المعادلة لديها حل دقيق إلا في حالة ذرة الهيدروجين، أما الذرات متعددة الإلكترونات عجز العلماء عن إيجاد حلول لهذه المعادلة مما أدى بهم الى اكتشاف بما يسمى نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) والتي اكتشفت عام 1927م من طرف العالمين توماس وفيرمي [1]. نال على إثرها العالمان Water Kohn وJohn Anthony Pople عام 1998م جائزة نوبل في الكيمياء[2].

I . عموميات حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

I.1 . معادلة شرودينغر (Equation de Schrödinger):

تعتبر معادلة شرودينغر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكونتي للبلورات، حيث يوصف نظام الجسيمات (أيونات +الكترونات) المتفاعلة بالمعادلة التالية [3]:

$$H\,\Psi = \mathrm{E}\,\Psi \qquad (\mathrm{I}.1)$$

H يمثل مؤثر الهاميلتون .

Ψ دالة الموجة

E طاقة النظام.

كما أن الهاميلتون الكلي لنظام هو عبارة عن مجموع الطاقات الحركية لكل الجسيمات (m_i) للنظام وطاقة التفاعل فيما بينها، وعند غياب الحقل الخارجي يكتب كما يلي :

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

حيث :

$T_{\mathrm{e}} = \sum_i \frac{\mathrm{p_i}^2}{2\,\mathrm{m_i}} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2{}_i)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات .

$\mathrm{T}_n = \sum_\alpha \frac{p^2{}_\alpha}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_\alpha{}^2)$ تمثل الطاقة الحركية للأنوية.

$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}|}$ تمثل طاقة تفاعل إلكترون– إلكترون

$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\overrightarrow{R_\alpha}-\overrightarrow{R_\beta}|}$ تمثل طاقة تفاعل نواة– نواة.

$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,\alpha}\frac{e^2 Z_e}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_\alpha}|}$ تمثل تفاعل إلكترون – نواة.

i و j معاملات خاصة بالإلكترونات.

α و β معاملات خاصة بالأنوية.

m و M كتل الإلكترونات والأنوية .

$|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|$ المسافة بين إلكترونيين .

$|\overrightarrow{R_\alpha} - \overrightarrow{R_\beta}|$ المسافة بين الأنوية .

$|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_\alpha}|$ المسافة بين الإلكترون والنواة .

$\nabla^2{}_i = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ مؤثر لابلاس .

I.2. تقريب بورن –اوبنهايمر (Born Oppenheimer):

نستعمل تقريب بورن–اوبنهايمر (approximation de Born Oppenheimer) لتبسيط حل معادلة شرودينغر، يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، وبما أن هناك اختلاف كبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الأنوية في حين أن حركة الإلكترونات سريعة جدا مقارنة بحركة النواة، اي النواة ساكنة بالنسبة للإلكترون و بالتالي تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة أمام حركة الإلكترونات

$T_N \cong 0$ وطاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة V_{N-N}= cte [4].

اذن يصبح الهاملتوني الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي كالتالي:

$$H = H_e + H_n \qquad (I.3)$$

حيث:

$$H_n = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n} \qquad (I.4)$$

ويسمى H_n بهاملتون الأنوية:

$$H_n = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\overrightarrow{R_\alpha} - \overrightarrow{R_\beta}|}$$

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \qquad (I.5)$$

ويسمى H_e بهاملتون الإلكترونات.

$$H_e = \sum_{i=1}^{n} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\overrightarrow{r_I} - \overrightarrow{r_J}|} - \sum_{i,\alpha}^{n} \frac{z_\alpha e^2}{|\overrightarrow{r_I} - \overrightarrow{R_\alpha}|}$$

ومنه معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \qquad (I.6)$$

هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستعمل تقريب آخر يسمى تقريب هارتري (Approximation de Hartree) حيث يستخدم هذا التقريب في الكيمياء الكمية لدراسة خصائص الذرات، اما في الجسم الصلب فنستعمل طرق عديدة وحديثة وأكثر دقة وفاعلية مثل نظرية دالة الكثافة (DFT) [5] .

I.3. تقريب هارتري (Approximation de Hartree):

في عام 1927م وضع العالم الإنجليزي هارتري أول نموذج لوصف الذرات عديدة الإلكترونات [6]، حيث اعتمد على نموذج الإلكترون المستقل اي ان كل إلكترون يتحرك بمفرده في حقل متوسط متولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى وبتالي هذا التقريب يحول مشكلة عدد كبير من الإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد[8،7]، إذن يمكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الحالة لكل الإلكترونات [9] بحيث:

$$\Psi_e(r_{1,}\, r_{2,}\, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1\,(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \qquad (I.7)$$

الطاقة الكلية للجملة هي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E_e = \sum_{i=1}^{Ne} E_i \qquad (I.8)$$

ويكتب الهاملتوني الكلي للجملة كالتالي :

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i \qquad (I.9)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} {\nabla_i}^2 + U_i(\overrightarrow{r_i}) + V_i(\overrightarrow{r_i})$$

يمثل H_i هاملتونيان الإلكترون i

وتكتب معادلة شرودنغر في حالة الذرات أحادية الإلكترون والتي تسمى **بمعادلة هارتري** كالتالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}{\nabla_i}^2 + U_i(\vec{r_i}) + V_i(\vec{r_i})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \mathrm{E}\,\Psi_i(\vec{r}) \qquad (\mathrm{I}.10)$$

حيث:

$U_i(\vec{r_i}) = -\sum_k \frac{z_k e^2}{|r_i - R_k^0|}$ يمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k

R_k^0 يمثل موضع الأنوية.

$V_i(\vec{r_i}) = V_{\mathrm{H}}(\vec{r_i}) = -\int d\vec{r'}\,\rho\left(\vec{r'}\right)\frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r'}|}$ يمثل الكمون الفعال لهارتري.

وتصبح هاملتونيان الإلكترون كالتالي:

$$\mathrm{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}{\nabla_i}^2 + V_{eff}(r_i) \qquad (\mathrm{I}.11)$$

حيث يمكن التعبير على الكمون الفعال بالعلاقة:

$$V_{eff}(r) = V_{\mathrm{H}}(r_i) + V_{ext}(r_i) \qquad (\mathrm{I}.12)$$

وتصبح معادلة شرودنغر للإلكترونات كالتالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}{\nabla_i}^2 + V_{eff}(r_i)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \qquad (\mathrm{I}.13)$$

حيث: $\Psi_i(r)$ تمثل دالة الموجة للإلكترون المستقل.

I.4. تقريب هارتري–فوك (Approximation de Hartree–Fock):

بعد سنوات من تقريب هارتري قام العالم فوك (Fock) بتطوير هذا التقريب وكان ذلك عام 1930م [10]، وهذا لأن دالة الموجة لهارتري لا تحترم مبدا الاستبعاد لباولي لأن الالكترون عبارة عن فرميون (Fermion) اي ان دالة الموجة لا متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله تقريب هارتري، حيث استخدم فوك **محدد سلاتر** بدلا من دالة الموجة لهارتري لتصحيح هذا العيب[11] .

$$\Psi_e = \Psi_e(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r_1}) & \Psi_1(\vec{r_2}) \dots \dots & \Psi_1(\vec{r_n}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r_1}) & \Psi_n(\vec{r_2}) \dots \dots & \Psi_n(\vec{r_n}) \end{vmatrix} \qquad (\mathrm{I}.14)$$

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

إذن معادلة هارتري – فوك تكتب كالتالي:

$$\frac{-\nabla^2}{2m}\Psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + V_{\mathrm{H}}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}\Psi^*{}_j\left(\overrightarrow{r'}\right)\Psi_i\left(\overrightarrow{r'}\right)\Psi_j(\vec{r}) = \mathrm{E}_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad (\mathrm{I}.15)$$

والفرق بين التقريبين هو حد كمون التبادل V_x:

$$V_x = -\sum_j \int \frac{d\vec{r}}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}\Psi^*{}_j\left(\overrightarrow{r'}\right)\Psi_i\left(\overrightarrow{r'}\right)\Psi_j(\vec{r}) \qquad (\mathrm{I}.16)$$

عند استخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلا نوعا ما وغير دقيق لأن تقريب هارتري– فوك يهمل تفاعلا كميا هاما وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة، هناك بديل فعال للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهذه الطريقة تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة [12].

I.5. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)

المفهوم الأساسي لهذه النظرية هو أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته.

$$\mathbf{E = E\ (\rho)}$$

❖مبدأ نظرية DFT يعتمد على عدم التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالة الكثافة الإلكترونية القابلة للقياس بإعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مشكلة نظام متعدد الجسيمات الى نظام وحيد الجسيم [13].

❖الهدف الرئيسي لنظرية دالة الكثافة هو إيجاد الحالة الأساسية انطلاقا من البحث عن القيمة الدنيا للطاقة بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم [13].

I.5.1. نظرية توماس– فرمي (Théorie de Thomas–Fermi):

أول من اكتشف هذه النظرية هما العالمان توماس وفيرمي سنة 1927 م [7]، حيث قاموا بإجراء عدة تقسيمات صغيرة على منطقة بريلوان واعتبروا الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة وذلك بصياغة الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعلومة لغاز متجانس [14،15] وعليه الطاقة الكلية لنظام تكتب كالتالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \qquad (I.17)$$

حيث تعطى كثافة غاز متجانس بالشكل :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} {E_f}^{3/2} \qquad (I.18)$$

حيث: E_f تمثل طاقة فيرمي.

تكتب الطاقة الحركية لغاز متجانس كالآتي:

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \qquad (I.19)$$

من المعادلتين (I.18) و(I.19) نتحصل على :

$$T = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \qquad (I.20)$$

الطاقة الحركية لتوماس فيرمي تعطى كالتالي:

$$T_{TF} = \int T dr \qquad (I.21)$$

اذن:

$$T_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}\, dr \qquad (I.22)$$

حيث اهملا كل من توماس وفيرمي الارتباط بين الإلكترونات. ومنه الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس– فيرمي تكتب بالشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}dr + \int V(r)\rho(r)\, dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr \qquad (I.23)$$

وضع العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) وكوهن (Kohn) في عام 1964م القاعدة الأساسية لنظرية DFT من خلال نظريتهما التي اثبتوا بها أنه يمكن حساب خصائص النظام باستغلال الكثافة إلا أنها لم تطبق إلا بعد ما جاء العالم كوهن وأكملها والذي بدوره وجد تطبيقا لها [1].

I.2.5. نظرية هوهنبارغ– كوهن (Théorie de Hohenberg–Kohn):

هذه النظرية يمكن تطبيقها في حالة نظام من الجسيمات المتفاعلة وتعتمد على نظريتين:

❖ **النظرية الأولى:**

افترض العالمان هوهنبارغ وكوهن ان الطاقة الكلية لنظام من الإلكترونات المتفاعلة الواقعة في كمون خارجي هي دالة لكثافة الإلكترونات:

$$E(\rho) = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r)\, dr \qquad (I.24)$$

حيث: $\int \rho(r)\, V_{ext}(\quad)dr$ هو تفاعل إلكترون – نواة

$F[\rho]$ هي دالة هوهنبارغ – كوهن ومعروفة على أنها دالة وحيدة من اجل أي نظام متعدد الالكترونات وتكتب على شكل :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \qquad (I.25)$$

حيث تمثل:

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

$V_{e-e}[\rho]$: طاقة التفاعل إالكترون– إلكترون.

لكن هذين المقدارين لم تعرفهم النظرية بعبارة تحليلية.

❖ **النظرية الثانية:**

برهن العالمان بأن الكثافة الالكترونية للحالة الاساسية توافق اقل قيمة للطاقة وجميع الخصائص المرتبطة بهذا النظام هي دالة لكثافة الالكترونات وتكتب كالآتي :

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \qquad (I.26)$$

حيث تمثل ρ_0 كثافة الحالة الأساسية.

يمكننا تحديد الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للحالة الأساسية في حالة كمون خارجي معطى عندما نتمكن من تحديد دالة هوهنبارغ – كوهن وهذا ما عجزت عليه النظرية .

I.3.5. معادلة كوهن – شام (Equation de Kohn–Sham):

في 1965م طور كل من كوهن وشام نظرية (DFT) [16] وهذا من خلال وضع معادلات مشابهة لمعادلة شرودنغر من أجل الدوال الموجية التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية [1] .

حيث تتمحور فكرتهما بتحويل جملة الالكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي الى نظام غير متفاعل تتحرك فيه الالكترونات ضمن كمون (kohn–Sham) الذي ينشئ من كل الأنوية والألكترونات الأخرى التي تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{eff}(r)$ ولها نفس الكثافة الالكترونية ρ(r) والتي يمكن ان نجدها عن طريق حل مجموعة من معادلات شرودينغر للجسيم مع الأخذ بعين الاعتبار مبدا الاستبعاد لباولي.

❖ افترض العالمين كوهن – شام العبارة التالية :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \qquad (I.27)$$

T_e : هي الطاقة الحركية للإلكترونات في عدم وجود اي تأثيرات وبنفس الكثافة وتعرف T_s بالطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، تعطى بالعلاقة التالية:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \right| \Psi_i \rangle \qquad (I.28)$$

والكمون V_{e-e} يكتب كالتالي:

$$V_{e-e}[\rho] = E_{\mathrm{H}}[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_{\mathrm{H}}[\rho]) \qquad (I.29)$$

حيث: $E_{\mathrm{H}}[\rho]$ تمثل طاقة هارتري وهي طاقة تأثير إلكترون– إلكترون وتكتب بالشكل التالي:

$$E_{\mathrm{H}}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r\prime)}{|r-r\prime|} d^3r d^3r' \qquad (I.30)$$ وعليه:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + E_{XC}[\rho] \qquad (I.31)$$

E_{XC} يمثل طاقة تبادل– ارتباط ويعطى بالعلاقة التالية :

$$E_{XC}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_{\mathrm{H}}[\rho]) \qquad (I.32)$$

اذن طاقة كوهن – شام التي تعبر عن الكثافة تكتب كالآتي:

$$E_{ks}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r)\, \rho(r) d^3r \qquad (I.33)$$

وتتلخص معادلة كوهن– شام كالتالي :

$$\mathrm{H}_{ks}\Psi_i = E_i\Psi_i \qquad (I.34)$$

اذن:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_{\mathrm{H}}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad (I.35)$$

حيث: $\Psi_i(\vec{r})$ تمثل دالة الموجة للإلكترون i

$V_{ion}(\vec{r})$: كمون الأنوية.

$V_{\mathrm{H}}(\vec{r})$: كمون هارتري ويعطى بالعلاقة التالية :

$$V_{\mathrm{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\overrightarrow{r_1})\rho(\overrightarrow{r_2})}{|\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2}|} d\overrightarrow{r_1} d\overrightarrow{r_2} \qquad (\mathrm{I}.36)$$

كمون النظام الحقيقي الذي هو الكمون الفعال للإلكترونات الغير متفاعلة يكون كالاتي:

$$V_{eff} = V_{\mathrm{H}} + V_{XC} + V_{ext} \qquad (\mathrm{I}.37)$$

حيث: V_{XC} : كمون التبادل والترابط ويعطى بالعلاقة :

$$V_{XC} = V_C + V_X \qquad (\mathrm{I}.38)$$

ومنه : $$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \qquad (\mathrm{I}.39)$$

وعليه يمكن كتابة معادلة كوهن شام بالشكل التالي:

$$\mathrm{H}\Psi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \qquad (\mathrm{I}.40)$$

الكثافة في هذه الحالة تكتب كالتالي:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \qquad (\mathrm{I}.41)$$

حيث المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة .

I.4.5. حلول معادلة كوهن – شام:

ان حساب بنية عصابات الطاقة في مختلف الطرق تركز مبدئيا على DFT وذلك حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن – شام. وعليه فإن دالة الموجة الأساسية تعطى كما يلي[16،17]:

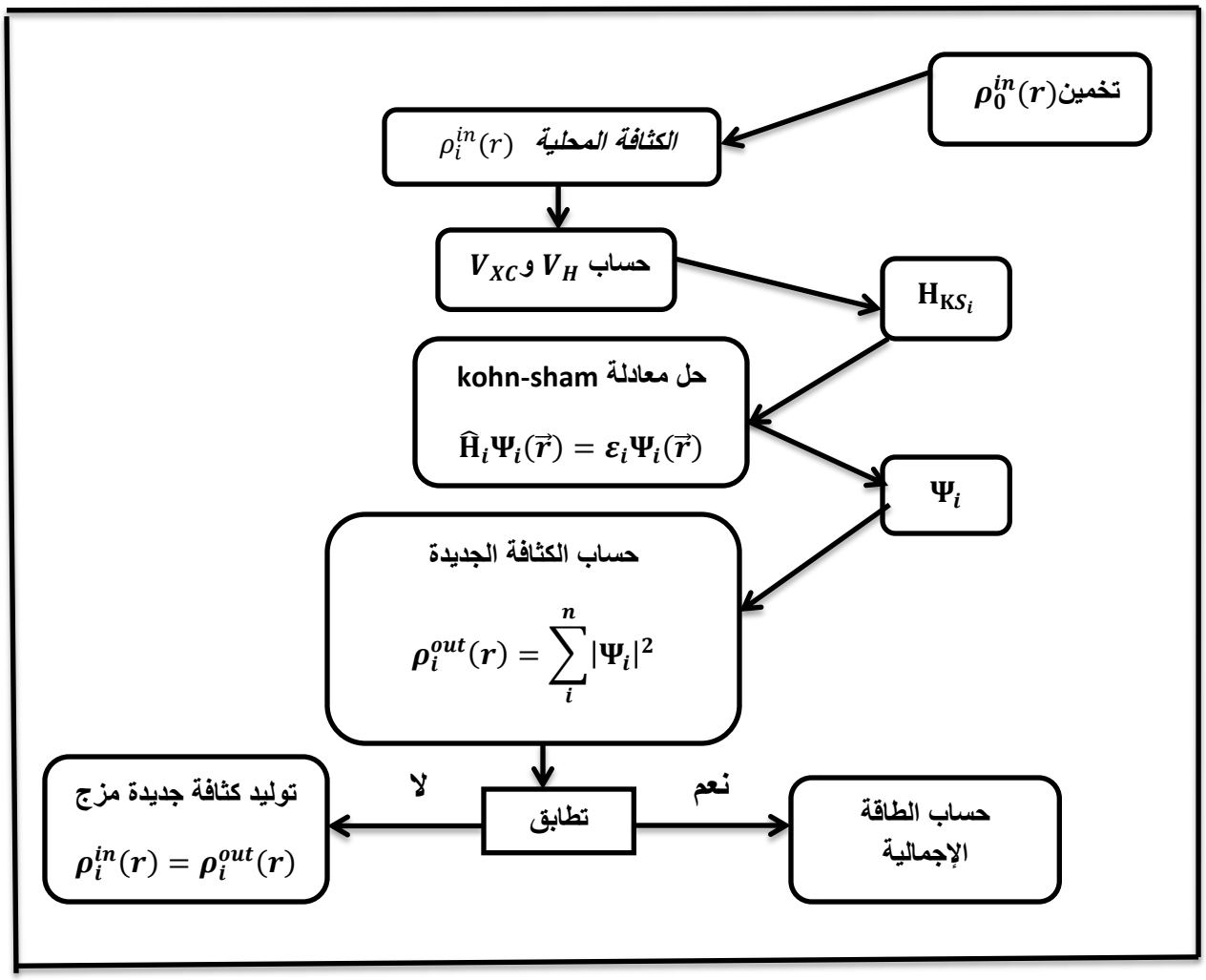
$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij}\, \varphi_j(r) \qquad (\mathrm{I}.42)$$

اين C_{ij} تمثل معاملات نشر لدالة الموجة و φ_j هي دالة الموجة.

لحل معادلة كوهن – شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول، أين تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، ولحساب المعاملات C_{ij} يتطلب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل التالي بحيث طاقة النظام تؤخذ صغيرة. حلول معادلات كوهن – شام تعطى:

$$(H - \varepsilon_i)C_i = 0 \qquad (I.43)$$

H هاملتون كوهن – شام



الشكل (I–1): خوارزمية حل معادلة كوهن– شام.

I. 5. 5 . وظائف تبادل – ارتباط:

تعتمد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة على دقة وصف كمون تبادل – ارتباط وبسبب غموض عبارة كمون التبادل – ارتباط وهذا ما يجعل حل المعادلات صعبا نوعا ما. فتم الاعتماد على كمونات التبادل– ارتباط عديدة وتقريبية ولم يتم التوصل الى الشكل المضبوط لهذا الكمون إلى غاية وقتنا الحالي.

I.6. تقريبات دالة الكثافة:

I.6.1. تقريب كثافة الموضع (LDA):

اقترح كل من كوهن وشام تقريب الكثافة الموضعية لحل مشكلة وظيفة تبادل- ارتباط الذي يعتبران اغلبية المواد الصلبة هي قريبة من حدود غاز الإلكترونات المتجانس [18] .

اسس هذا التقريب كلا من العالمين كوهن وشام سنة 1965م [19] والفكرة الرئيسة لهذا التقريب هي اعتبار نظام الالكترونات اللامتجانس كنظام متجانس محليا وطاقة تبادل – ارتباط تكتب بالشكل التالي[20]:

$$E_{XC}{}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}{}^{LDA}\big(\rho(\vec{r})\big) d^3r \qquad (I.44)$$

حيث ان طاقة تبادل – ارتباط تقسم إلى قسمين:

$$\varepsilon_{XC}{}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_{X}{}^{LDA}(\rho) + \varepsilon_{C}{}^{LDA}(\rho) \qquad (I.45)$$

I.6.2. تقريب تدرج المعمم (GGA):

هذا التقريب هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع وهو يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ عبر تدرجها $\nabla\rho(r)$ وعبارة الطاقة تكتب على الشكل التالي [21]:

$$E_{XC}{}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}\,[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \qquad (I.46)$$

حيث: $\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الالكترونية.

لإيجاد وحساب الخواص الفيزيوكيميائية للمركبات والمواد يوجد العديد من البرنامج الحاسوبية التي تعتمد على نظرية الدالة الوظيفية. نذكر أحد هذه البرامج والتي تم استعمالها في هذا البحث:

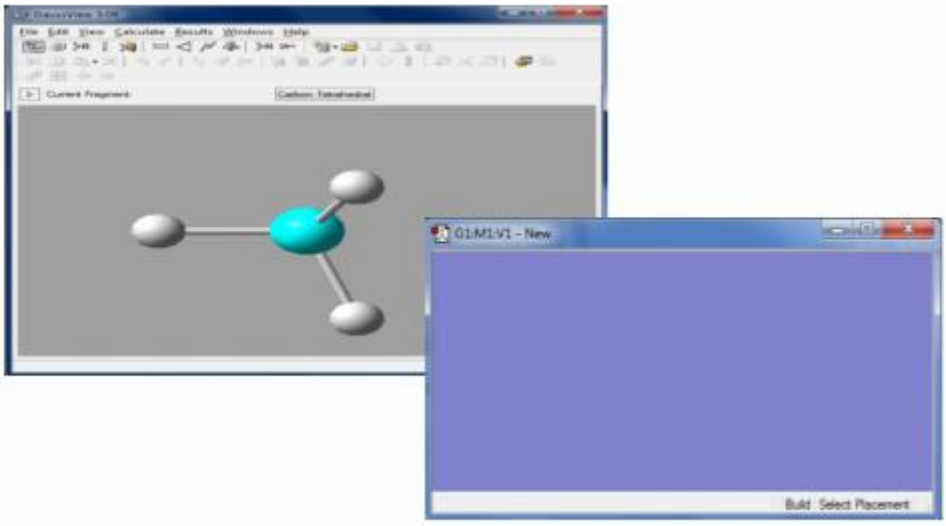
I.7. برنامج غوصيان09 (Gaussien 09):

هو برنامج يستعمله غالبا الكيميائيين والفيزيائيين الحاسوبيين حيث استخدمت أول نسخة له عام 1970م، انشئ على يد العالم البروفيسور جون بوبل (John Pople) وفريق بحثه في جامعة كارنيجي ميلون (Milon)، قام كل من البروفيسور وطلابه بإجراء بحوث في الكيمياء الكمومية وغيرها باستخدام هذا البرنامج [22].

I.8.غوص فيو(Gauss View):

هو عبارة عن واجهة رسومية ومن أحد برامج سلسلة Gaussian09 لبرامج البنية الإلكترونية ومن أشهر البرامج المستخدمة في الكيمياء الحاسوبية كما يعمل في نظام تشغيل ويندوز ولينوكس، تم تصميمه بأخذ كل احتياجات المستخدم حيث يمكن ادخال التعليمات والأوامر الحسابية يدويا ويستعمل لغرض حساب خصائص المركبات والجزئيات مثل[23]:

- الطاقات الجزيئية للهياكل، طاقات التفاعل.
- عزم الثنائي القطب، الشحنات الذرية و الكمونات الكهربائية.
- الترددات الاهتزازية، المدرات الجزيئية.
- مسارات التفاعل.
- خصائص الرنين النووي المغناطيسي NMR.



الشكل (I-2): واجهة برنامج Gauss View

يحتوي برنامج **غوص فيو** على مجموعة من الطرق والنظريات المختلفة لمعالجة المسائل الكيميائية ودراسة خواص المركبات. يمكن اختيار احد هذه الطرق على حسب نوعية المركبات وخصائص الدراسة ونذكر من أهم الطرق:

أ- طرق الميكانيكا الجزيئية (Molecular Mechanics Methods) .

ب- هاتري فوك (Ab initio-Hartree Fock).

ت- الطرق شبه عملية (Semi-Empirical Methods).

ث- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

I.8.1. الطرائق شبه عملية : تعتمد طريقة الحساب في الطرق الشبه عملية على معادلة شرودنغر إلا أن في هذا النوع من الحسابات يتم حل معادلة شرودنغر بمعاملات تجريبية تسحب من قاعدة بيانات التكاملات ذات نتائج عالية الدقة. وتعد الطرق شبه العملية بطيئة مقارنة بطرق الميكانيكا الجزيئية، إلا أنها أسرع نوعا ما من طرق Ab initio أين تتطلب طاقة أقل من أساليب Ab initio [24]، حيث تهمل جميع التكاملات ثنائية الإلكترون لتسريع عملية الحساب. تستخدم هذه الطريقة في حساب الطاقات الذرية والجزيئية وحساب عزم ثنائي القطب وبعض الأطياف الإلكترونية مثل IR و أيضا خصائص أخرى. تمتلك طريقة semi-empirical العديد من الأنواع أهمها: PM3, CNDO, MNDO, AM1, SAM1 [24, 25].

- **PM3:** أكثر الطرق انتشارا من بين أساليب semi-empirical [24]، حيث يمكن بواسطتها حساب الخصائص البنيوية، الطاقة الكلية وحرارة التشكل، وهي تعتبر من أدق الطرق النصف تجريبية [26].
- **CNDO(Complete Neglect of Differential Overlap):** هذه الطريقة لا تأخذ بعين الاعتبار إلكترونات التكافؤ [25]، ولديها إمكانية كبيرة لنمذجة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمركب وذلك نتيجة لمعالجتها للتفاعلات الإلكترونية ذات المركز الواحد بطريقة أفضل، وتستخدم لمعرفة زوايا رابطة التكافؤ بدقة كبيرة وهي ضعيفة نوعا ما في معرفة الهندسة الجزيئية الكلية [26].
- **MNDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap):** وهو اختصار لـ اهمال تعديل تداخل ثنائي الذرة. تعتمد على إهمال الجزيئات ثنائية الذرة، أي أنها تهمل الفارق بين المدرات الذرية في الذرات المختلفة [27]، وهي تعطي نتائج مقبولة لمختلف الأنظمة العضوية [24].
- **AM1:** وهي مقترحة من طرف Dewar عام 1985 [27]، وهي طريقة سريعة جدا لنمذجة المركبات العضوية وتستخدم لتحسين طاقات التنشيط وتوقع الهندسة الجزيئية [24].
- **SAM1:** اقترحها Dewar عام 1933، وهي احدث طريقة حيث تشمل الارتباط الإلكتروني [28]، وتستخدم لتقدير معاملات الارتباط بالنسبة للجزيئات العضوية الكبيرة جدا [28].

I.8.2. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT:

ومن بين تقريبات نظرية الدالة الوظيفية للكثافة نذكر:

- تقريب الكثافة المحلية **(LDA)**: هو أبسط تقدير للمشكلة الكاملة يعتمد على كثافة الإلكترونات فقط في الأنظمة ذات دوران عالي. استخدمت في حساب طاقة النطاق، أما نتائج الهندسة والحسابات الجزيئية تكون أقل دقة.
- الدوال الوظيفية الهجينة: يتم دمج نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT مع نظرية هارتري فوك HF لوصف الدالة الوظيفية لطاقة التبادل. والطريقة الأكثر استخدام للحسابات الجزيئية نتيجة للدقة العالية في نتائجها خاصة للمركبات العضوية هي:

B3LYP: Becke's 3 parameter exchange correlation functional which uses 3.

هو STO–nG وهي دالة هجينة تصف طاقة الإلكترونات في الحالة الأساسية، أي عندما تكون الإلكترونات في حالة الارتباط القوي والتي تعطي الكمون الفعال لهذه الإلكترونات المترابطة.

- **MPW1PW91** : هي عبارة عن دالة تحسب طاقة تشكل الجزيء وهي ترتكز على غاز الإلكترونات المرتبطة فيما بينها وتدرج الارتباط وهي تعطي أطياف الاهتزاز بما في ذلك طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان [29].

I.9. الفئات الأساسية (Basis Sets):

وهي عبارة عن فئة من الدوال المستخدَمة للتعبير عن شكل المدارات الجزيئية، وذلك من خلال الجمع الجبري الخطي لهذه الدوال والشكل العام لها. أبسط الفئات الأساسية تُستخدَم لإجراء حسابات أولية لأخذِ نظرةٍ أولية على خاصيةٍ ما أو عدةِ خواصَّ للجزيء، كمثال:

STO–3G تعني حلَّ أوربيتالٍ من نوع سلاتر من خلال تقريبه إلى ثلاثة المدارات من نوع غاوصيان.

ولكن إحدى مشكلات فئات الحد الأدنى يكمن ضَعْف هذه الطريقة في أنها تُصنِّف الإلكترونات على أنها بنفس الأهمية. لهذا لجأ العلماء الى ما يسمى ب: مجموعات اساس التكافؤ المقسم. مثال:

3–21G : وهي عبارة عن مجموعة اساس ذات تكافؤ منقسم، حيث يتم استخدام مدارت من نوع غواصيان لتقريب مدرات من نوع سلاتر، حيث نجد فيها قسمين من الأرقام وهي:

القسم الأول يحوي الرقم 3 وهو يعني أن المدارات من نوع سلاتر سوف تستخدم عن طريق تقريب ثلاث مدارات من نوع غاوصيان. القسم الثاني يحوي الرقم 21 وهو يعني أس ثنائي أي الحساب سيتم على مرحلتين، حيث في المرة الأولى سيتم التقريب فيها باستخدام مدارين من نوع غاوصيان . وأما في المرة الثانية

سيتم الحل فيها عن طريق التقريب باستخدام مدار من نوع غاوصيان. وهناك مجموعات أساس ذات أس ثلاثي مثل : 6−31G و6−311G. ويمكن إضافة + أو++، على سبيل المثال :

+6−31G : هي دالة ذات تكافؤ منقسم للذرات الثقيلة .

++6−31G : هي دالة ذات تكافؤ منقسم للذرات الثقيلة والهيدروجين.

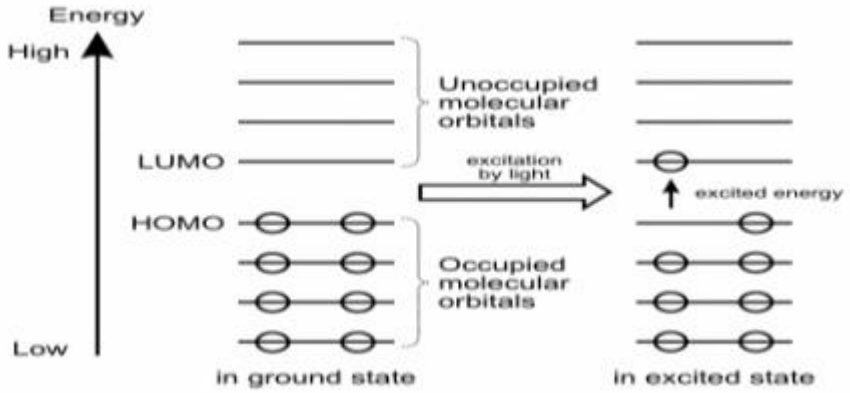
كما يمكننا إضافة اسم المدار d أو d,p مثل 6−31G+(d,p) [22].

I.10. المدارات الجزيئية HOMO وLUMO :

HOMO : يمثل أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات.

LUMO : يمثل أدنى مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات.

وهذه المدارات تدعى باسم المدارات الحدودية.



الشكل (I−3) : توضيح للمدارات الجزيئية HOMO وLUMO

إن كل دائرة تمثل إلكترون في المدار الجزيئي وعندما يمتص الإلكترون طاقة كافية فإنه ينتقل من مدار HOMO إلىLUMO [30].

الخاتمة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى نظرية الدالة الوظيفية للكثافة حيث انها مرت بعدة تقريبات أهمها تقريب بورن اوبنهايمر وتقريب هارتري− فوك. كما فصلنا في نظرية DFT التي قامت بتبسيط معادلة شرودينغر وذلك بالاستغناء عن دالة الموجة وتعويضها بالكثافة الإلكترونية. كما تطرقنا لوصف لبرنامج "غوصيان09" و"غوص فيو" الذي يساعدنا على ايجاد الخواص الجزئية للمركبات اعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

قائمة مراجع الفصل الأول

[1] زنات حليمة، دراسة خصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو اهمية في البصريات غير الخطية، مذكرة ماستر، جامعة مسيلة، (2017).

[2] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Density functional theory (DFT)." Phys. Rev 136 (1964): B864.

[3] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X_2GdIn (X=Au, Cu, Ag)، رسالة دكتوراه، جامعة سطيف، (2013).

[4] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." Physical review B 45.23 (1992): 13244.

[5] MEZIANI, Amel. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012).

[6] Zohier. A, Etude des propriétés structurales, électriques et magnétiques du compose $LiNaO_3$, Mémoire de Master, Université Dr. Tahar Moulay, (2018).

[7] عميرات مسعودة، دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2015).

[8] Hartree, D. R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods." PCPS 24.1 (1928): 89.

[9] Liberman, David A. "INFERNO: A better model of atoms in dense plasmas." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 27.3 (1982): 335-339.

[10] Jucys, Adolfas Pranaitis. "Some aspects of the development of the methods of calculation of atomic structures." International Journal of Quantum Chemistry 1.S1 (1967): 37-43.

[11] Slater, John C. "Quantum physics in America between the wars." International Journal of Quantum Chemistry 1.S1 (1967): 1-23.

[12] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." Physical review 140.4A (1965): A1133.

[13] Cohen, Morrel H., et al. "Total energy density as an interpretative tool." The Journal of Chemical Physics 113.8 (2000): 2990-2994.

[14] Nagy, A., and K. D. Sen. "Atomic Fisher information versus atomic number." Physics Letters A 360.2 (2006): 291-293.

[15] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger genschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente." Zeitschrift für Physik "48.1-2 (1928): 73-79.

[16] W.Kohn and L.J.Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys.Rev.140,A 1133-A1338 (1965).

[17 Cottenier, Stefaan. "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 4.0 (2002): 41.

[18] J.P. Perdew and Y. Wang , Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev.B 45 ,13244-13249 (1992).

[19] P.Blaha,K.Schwarz,P.Sorantin,S.B.Tricky,Cham.Phys.Lett.399 (1990).

[20] J.Perdew,W.Wang,Phys.Rev.B45,13,244 (1992).

[21] Pedrew,J.P.,Burke,K.andErnzenhot,M.Phys.Rev.lett.77385 (1996).

[22] غياث جمال عساف، مقدمة في الكيمياء الحسابية تمارين في استخدام برنامجGaussian09، جامعة عزت بايسال بولو/ تركيا، الإصدار الأول (2017).

[23] Bartok, A., the Gaussian Approximation Potential: Berlin Springer Heidelberg Dordrecht London New York.p96,2010.

[24] Yong, D., computational chemistry : a practical guide for applying technique to real world problems, 2004.

[25] Bewars, E.G., computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics,2016.

[26] رشيدة زواري أحمد، دراسة البرامترات المحبة للماء والكارهة للماء على السطح المشترك (محب للماء/ كاره للماء) للمضادات الحيوية الماكروليدية ذات16 ذرة، مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء، جامعة ورقلة، (2012).

[27] Dalal HARKATI , Etude de la structure et des propriétés physico-chimique associées , de quelques molécules bioactives à intérêt pharmaceutique, thèse de doctorat, université de Mohamed Khider Biskra, (2013).

[28] Schaefer III , H.F. Quantum chemistry : the development of ab initio methods in molecular electronic structure theory . courier corporation, (2012).

[29] Mahdjoubi djaafer berzekh, "Etude des modes de vibration internes dans le 1,3,5 tribromo-2,4,6 triméthyle-benzéne (TBM) '' Thèse de magister, Uni Mentouri Constantine, Alg (2008).

[30] Walid Boussebaa, Contribution à l'étude antioxydant et l'étude de structure-activité de quelques dérives dithioliques, Mémoire de Master, université kasdi merbeh ouargla, Département sciences de matière, (2012).

الفصل الثاني:

طرق التحليل الطيفي المدروسة

مقدمة

التحليل الطيفي هو علم يعتمد على تحليل الأشعة المنبعثة أو المنعكسة عن أية مادة بواسطة جهاز خاص يطلق عليه اسم المطياف [1]. ولكل مادة طيفها المميز الذي لا يطابق أية مادة أخرى. حيث يهتم هذا العلم بتحليل الإشعاعات الكهرومغناطيسية المنبعثة والممتصة من الذرات أو الجزيئات [2]. فطرق الانبعاث الطيفي تعتمد على إثارة ذرات أو جزيئات المادة بواسطة الطاقة الإشعاعية أو الطاقة الحرارية أو الطاقة الكهربية ثم قياس شدة الأشعة المنبعثة من هذه الذرات أو الجزيئات بعد رجوعها إلى حالة الاستقرار. أما طريقة الامتصاص الطيفي فتعتمد على امتصاص المادة لجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية في الحالة الذرية أو الجزيئية، هذا الجزء الممتص من الأشعة يسمى بالامتصاص وهو يتناسب طرديا مع تركيز لمادة الامتصاص وتركيز المادة.

II . 1. الأشعة تحت الحمراء :

الأشعة تحت الحمراء هي جزء من الطيف الكهرومغناطيسي لا يستطيع الإنسان رؤيتها بالعين المجردة وهي تقع بين الطيف المرئي وطيف أشعة المايكروويف وهي لها كل خواص الضوء الأساسية التي تتمثل بظواهر الانتشار والانكسار والتداخل، الانعراج والاستقطاب، وتنبعث من الشمس أو من منابع اصطناعية لها قدرة عالية على الاختراق والنفوذ وترددها أقل من تردد الأشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي وهي تعتبر إحدى طرق النقل الحراري كالحمل والتوصيل تستخدم في الأجهزة المنزلية مثل الفرن وأجهزة التحكم عن بعد[3].

II . 1. 1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أبسط أساليب التحليل الطيفي كما أنها أقل تكلفة [4]، وتعتبر هذه المطيافية من الطرق الاساسية في دراسة المواد والتي من خلالها يمكننا التعرف على بنية المادة من دون التأثير على خصائصها [5]، حيث لا تكفي طاقة الإشعاع تحت الأحمر لإحداث إثارة إلكترونية في أغلب المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازت امتطاط وانثناء في الروابط، حيث أن كل أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزازت من هذا القبيل، لذلك تمتص في منطقة تحت الأحمر وذلك بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممه وحدوثها يعني

أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [1]. يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء الى مناطق واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي، حيث يقسم نطاق هذه الأشعة إلى ثلاث مناطق وهي:

❖ **الأشعة تحت الحمراء القريبة:** وهي الأشعة الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى التالي : $1400-4000\ cm^{-1}$.

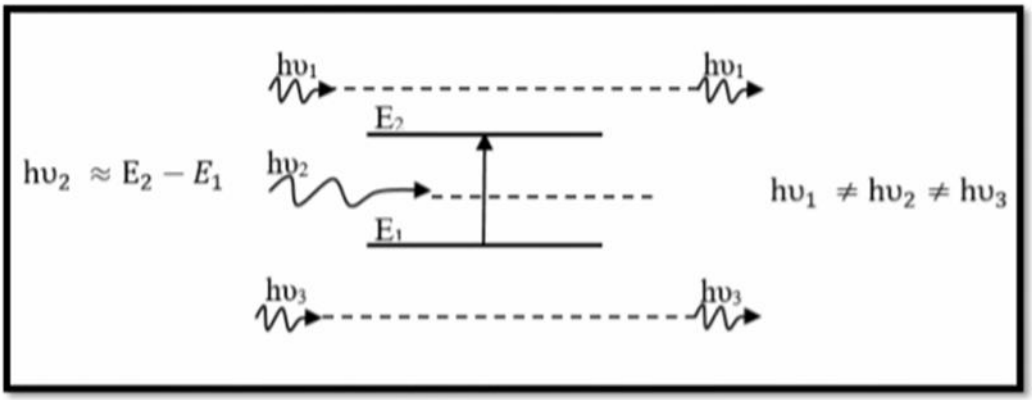
❖ **الأشعة تحت الحمراء البعيدة:** وهي الأشعة الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى التالي: $400-20\ cm^{-1}$.

❖ **الأشعة تحت الحمراء الوسطى:** وهي الأشعة الواقعة بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي : $4000-400\ cm^{-1}$. هذه المنطقة اكتشفت سنة 1924 م وهي تعتبر أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، حيث يطلق عليها منطقة البصمة لأنها تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في الغازات، والسوائل ويحدث فيها جميع الامتصاصات المميزة للمجاميع الوظيفية في المركبات العضوية [6].

II.1.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

عند امتصاص الأشعة تحت الحمراء من طرف الجزيء يؤدي ذلك إلى تداخل بين المجال الكهربائي للأشعة المارة لتردد مناسب مع المجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي القطب الكهربائي للرابطة الكيميائية لجزيئات المادة. ويحصل الامتصاص إلا في حالة التوافق بين ترددي هذين المجالين وتنقل الرابطة الكيميائية من مستوى اهتزازي منخفض إلى مستوى اهتزازي أعلى، وبعدها يعود الجزيء إلى المستويات الأكثر استقرار، وتشع الطاقة الممتصة. وهذا الامتصاص ينجم عنه زيادة في الحركة الاهتزازية أو الدورانية للجزيئات [7].

إن التحليل الطيفي يستند على الأشعة تحت الحمراء الممتصة، ومن خلال هذه الأشعة يتم الكشف عن هوية المادة المدروسة وذلك انطلاقا من الخصائص الاهتزازية لروابطها الكيميائية، وتوفر هذه الأشعة كمية الطاقة التي يمكنها أن تسبب انتقالات بين المستويات الاهتزازية والدورانية للروابط الكيميائية [8].



الشكل (II−1) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء[9].

في مطيافية IR يقاس العدد الموجي بدلا من الطول الموجي ويقدر بوحدة cm^{-1} وعند حصول المحلل الكيميائي على معلومات بدلالة الطول الموجي لابد من تحويلها إلى العدد الموجي.

العلاقة بين الطاقة E والتردد تعطى كما يلي:

$$E = h\upsilon$$

حيث : h يمثل ثابت بلانك ويعطى:

$$h = 6.62.10^{8}\text{erg.sec.molecule}^{-1}$$

والعلاقة بين الطول الموجيλ والتردد υ بالعلاقة:

$$c = \upsilon\lambda$$

اين c تمثل سرعة الضوء وتعطى كالتالي[10]: $C= 3\times10^{8}$ m/s

II.3.1. امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عند امتصاص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة بعبارة أخرى أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، وذلك مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيمياوية في الجزيء، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات[11]. ويتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية:

- كتلة الذرة.

- قوة الروابط المكونة للجزيء.
- الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.

وبالتالي يمكننا القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيء تعتمد على نوع الذرات وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية.

ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء على عدد الذرات المكونة له وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء بمعنى هل الجزيء خطي أو غير خطي. عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية تساوي 3n−5 أما عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية تساوي 3n−6.

تمثل الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء حيث تمثل كل انتقالة اهتزازية مستوى طاقة اهتزازي [6,12,13].

II.4.1. أنواع الحركات الاهتزازية:

ينتج الاختلاف في قوة الروابط التساهمية وأيضا الزوايا المشكلة بينها في الجزيئات المتعددة الذرات حركة اهتزازية للذرات في مواقع مختلفة [14]. حيث قيمة تردد الاهتزاز تعتمد على عاملين:

✓ نوع الرابطة بين الذرات.

✓ كتلة الذرات المرتبطة.

اين الذرة الأخف تهتز بترددات أعلى من الذرات الأثقل. وايضا الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة المزدوجة[6]. وتنقسم الحركات الاهتزازية إلى قسمين:

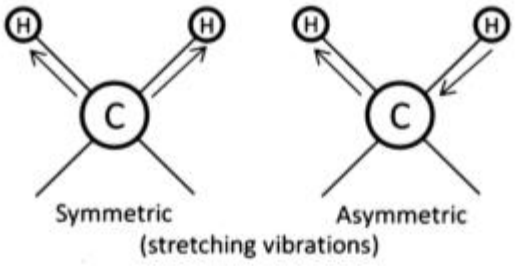
- **اهتزازت التمدد:**

اهتزاز التمدد ينشأ عن تغير المسافة بين الذرات في اتجاه محور الرابطة وهو نوعان :

✓ تمدد بسيط : وهو يشمل تمدد رابطة واحدة فقط .

✓ تمدد مزدوج : وهو يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في آن واحد وهو ينقسم إلى قسمين :

- تمدد مزدوج متماثل : وفيه يتم تمدد للرابطتين معا أوتقلصهما معا.
- تمدد مزدوج غير متماثل : وفيه تتمدد إحدى الروابط بينما الأخرى تنكمش بالتزامن مع الأولى [15].

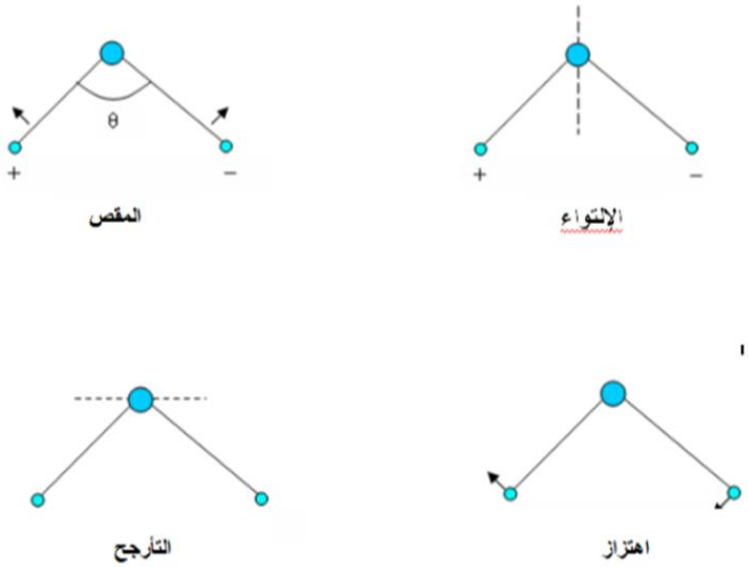


الشكل(II-2): اهتزازت الشد المتماثل وغير المتماثل [8].

- **اهتزازت الثني:**

وهي اهتزازت ناتجة عن تغير الزاوية بين رابطتين ويشمل:

- ✓ **الإلتواء**
- ✓ **المقص**
- ✓ **اهتزاز**
- ✓ **تأرجح.** [16]



الشكل(II-3): أنواع الاهتزاز بالانحناء [17].

II.5.1. التغير في عزم ثنائي الأقطاب:

عند امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء في أي حركة اهتزازية يستلزم حدوث تغير في عزم ثنائي الأقطاب للجزيء كنتيجة للحركة الاهتزازية، فإذا كان تواتر الإشعاع يساوي تواتر الاهتزاز الطبيعي للجزيء فانه يحصل انتقال من مستوى طاقة اهتزازي ادنى إلى مستوى أعلى طاقة [11] .

يحسب عزم ثنائي الأقطاب للرابطة القطبية من العلاقة:

$$\mu = ql \qquad (II-1)$$

q: الشحنة في الذرات المكونة للرابطة.

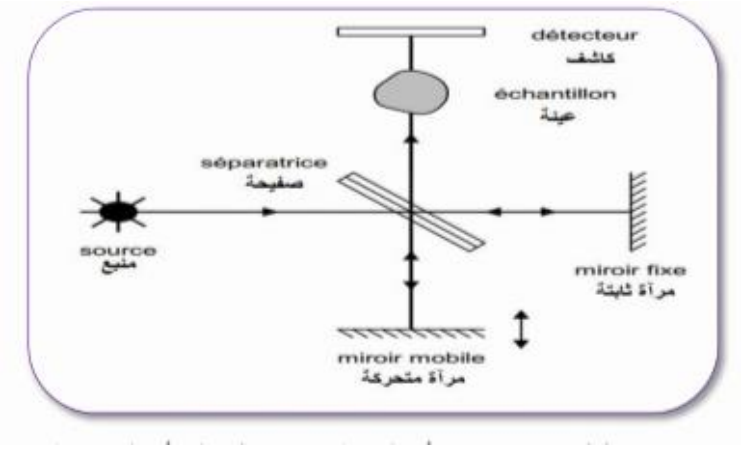
l: طول الرابطة.

التغير في الطول الربطة يؤدي إلى تغير في عزم ثنائي الأقطاب بصورة دورية وبتغير عزم ثنائي الأقطاب ينشأ تيارا كهربائيا متذبذبا [18].

II.6.1. جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء:

هو جهاز بسيط مكوناته الأساسية هي مصدر الأشعة تحت الحمراء، حامل للعينة وكاشف ويعتبر هذا الجهاز من أفضل الأجهزة الطيفية المستخدمة في التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات .

ومبدأ عمله موضح في الشكل (II-4):



الشكل(II-4): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء[17].

يحتوي جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء على مجزئ يقوم بتقسيم الحزمة الضوئية القادمة من المصدر إلى حزمتين. فتتجه إحدى الحزمتين إلى مرآة متحركة وذلك يسمح بالتحكم بطريق الشعاع الضوئي لإحداث فرق في المسير بين الحزمتين والحصول على أهداب التداخل. ثم تنعكس الحزمتان من جديد وتتجهان نحو العينة

ومن ثم تعود الكاشف، فيقوم الكاشف بتحويل الإشارة الضوئية الواردة إلى إشارة كهربائية، وبعملية تحويل رياضية تسمى تحويل فورييه تحول الإشارة الضوئية الملتقطة إلى الطيف الأشعة تحت الحمراء[19].

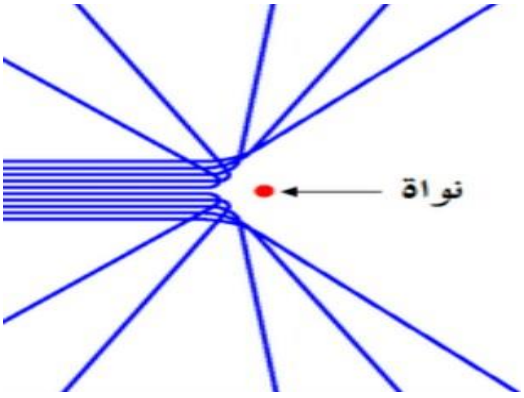
II.2. تأثير رامان Raman Effect:

يتناول أثر رامان Raman Effect تبعثر (انتشار) الضوء على المستوى الجزيئي الكمومي اعتماداً على تفاعل الفوتونات الواردة مع الجزيئات وما ينتج من هذا التفاعل[20]، وينسب إلى العالم الهندي شاندراسخارا فنكاتا رامان (1888–1970) Chandrasekhara Venkata Raman الذي اكتشفه عام 1928.

حيث حصل رامان على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1930 [21].

II.2. 1. مبدأ عمل مطيافية رامان:

عندما يتفاعل الضوء مع الجزيئات في أحد الغازات أو السوائل أو إحدى المواد الصلبة، فإن الغالبية العظمى من الفوتونات تتشتت أو تنتشر بنفس طاقة تشتت الفوتونات الساقطة. وتُعرف هذه الظاهرة بالتشتت المرن أو تشتت .Rayleigh وسيتشتت عدد صغير من هذه الفوتونات، حوالي 1 فوتون من كل 10 ملايين فوتون، بتردد مختلف عن الفوتون الساقط. وتُسمى هذه العملية بالتشتت غير المرن، أو تأثير Raman نسبة للسيد C.V. Raman. ومنذ ذلك الوقت، أُستخدم تأثير Raman في مجموعة واسعة من التطبيقات بدءًا من التشخيصات الطبية وحتى علوم المواد وتحليل التفاعلات. حيث يسمح Raman للمستخدم بجمع التوقيع الاهتزازي للجزيء، مما يعطي نظرة على كيفية تجمُّعه، وكذلك كيفية تفاعله مع الجزيئات الأخرى المحيطة به [20].

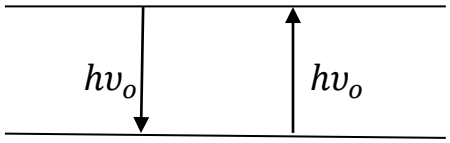


الشكل(II–5) : يوضح مفعول رامان[22].

II.2. 2. طرق التشتت:

✓ **تشتت رايلي:**

تعرف هذه الظاهرة فيزيائيا بأنه تصادم مرن بين الفوتون والجزيء دون اكتساب أو فقدان للطاقة، اين يمر جزء كبير من الاشعة الواردة دون أن تغير مسارها ولا يحدث أي أفعال متبادلة بين المادة و الإشعاعات. هذه الاشعاعات تنتشر في جميع الاتجاهات وتحافظ على تواتر الموجة الواردة للعينة لآنها تملك طاقة غير كافية للانتقال إلى مستوى طاقة أعلى. ويسمى هذا التبعثر أو تشتت رايلي Rayleingh scattering (تشتت مرن).



الشكل (II−6): تشتت رايلي

✓ **تشتت رامان :**

تنتشر نسبة قليلة من شدة الحزمة الواردة إلى العينة لكنها لا تحافظ على تردد الحزمة بل تختلف في ترددتها وتفسر هذه الظاهرة بتصادم غير مرن بين الفوتونات والجزيئات ويكون هناك اكتساب وفقدان للطاقة عند الانتقال من مستوى طاقة اقل E' إلى مستوى طاقة أعلى E'' [19] .

يعرف هذا النوع من التشتت بتشتت رامان نسبة إلى العالم الذي اكتشفه Raman scattering ويمكن تصنيف تشتت رامان إلى حالتين:

- **<u>الحالة الأولى:</u> *تشتت ستوكس***

بتطبيق مبدأ انحفاظ لطاقة نجد:

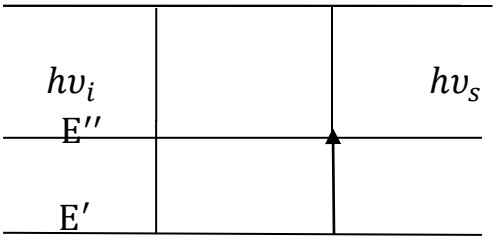
$$E'' + h\upsilon_i = E' + h\upsilon_s \qquad (8-II)$$

ومنه

$$\Delta\upsilon = \upsilon_i - \upsilon_s = \frac{E''-E'}{h} \qquad (9-II)$$

حيث أننا نجد الإزاحة في هذه الحالة سالبة أي أن $\upsilon_s < \upsilon_i$.

يعطي الفوتون الوارد المتواجد في مستوى طاقة أعلى E'' طاقة إلى الجزيء مما يؤدي إلى انتقاله لمستوى طاقة اقل E'.



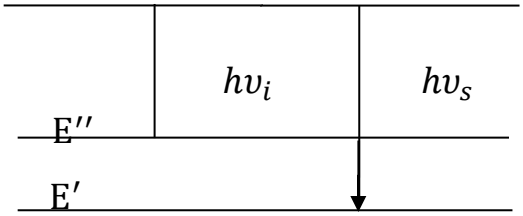
الشكل (II−7) : يوضح تشتت ستوكس

❖ **الحالة الثانية: تشتت ضد ستوكس**

بتطبيق مبدأ انحفاظ لطاقة نجد:

$$E' + h\upsilon_s = \mathrm{E}'' + h\upsilon_i \qquad (10-\mathrm{II})$$

$$\Delta\upsilon = \upsilon_i - \upsilon_s = -\frac{\mathrm{E}''-E'}{h} \qquad (11-\mathrm{II})$$



الشكل(II−8) : تشتت ضد ستوكس

في هذه الحالة نجد $\Delta\upsilon < 0$ أي أن $\upsilon_i < \upsilon_s$

يسمى تردد الإشعاع المتشتت ذو تردد عالي بتردد ضد ستوكس[23].

II.3.2. طيف رامان للاهتزاز:

في حالة انتشار الضوء وحيد الموجة فإن الجزيء يولد استقطابا مهتزا وعموما الجزيء يكون أكثر استقطابا عند تمدد الرابطة المتواجدة بين ذرتين بالمقارنة مع حالة تقلصهما وينتج عن ذلك ثنائي قطب متحرر وبالتالي طيف اهتزاز لمطيافية رامان [24].

تعطى مستويات الطاقة الاهتزازية لجزيء ثنائي الذرة كما يلي [25]:

$$E = \left(V + {}^{1}/_{2}\right) hc\, w_e - \left(V + {}^{1}/_{2}\right)^2 hcX_e\overline{W}_e \qquad (12 - II)$$

$$G = \left(V + {}^{1}/_{2}\right)\overline{W}_e - \left(V + {}^{1}/_{2}\right)^2 X_e\overline{W}_e \qquad (13 - II)$$

ويعطى العدد الموجي بالعلاقة التالية:

تخضع الانتقالات المسموح بها بقواعد الاختبار ($\Delta V = \pm 1$)

الانتقال $V'=1 \leftarrow V'' = 0$ هوالانتقال الذي يتوافق مع الاهتزازات رامان لخط ستوكس والذي يعطى ب:

$$\Delta\bar{\upsilon} = G'(\upsilon') - G''(\upsilon'') = (1 - 2X_e)\overline{W}_e \qquad (14 - II)$$

في درجة الغرفة تكون اغلب الجزيئات في الحالة الأساسية $V'' = 0$ فان خطوط ستوكس تكون أكثر شدة، أما العدد المتبقي من الجزيئات في الحالة $V'=1$ فتكون خطوط ضد ستوكس ذات شدة ضعيفة .

4.2.II. طيف الدوران لرامان:

هناك اختلافات جوهرية بين طيف الدوران في حالة رامان وطيف الدوران في حالة الامتصاص (الأشعة تحت حمراء) منها قاعدة الانتقاء :

في حالة الامتصاص $\Delta J = \pm 1$ وأما في طريقة رامان الانتقاء يكون $\Delta J = \pm 2$ حيث ينتج عن ذلك فرق بين خطين متتاليين قدره 4B بدلا من 2B في حالة الامتصاص الدوران. تعطى مستويات طاقة الدورانية لجزيء ثنائي الذرة ب:

$$E = Bhcj(j + 1) \qquad (15 - II)$$

والعدد الموجي يعطى ب:

$$G = B(j + 1) \qquad (16 - II)$$

تخضع الانتقالات المسموحة لقواعد الاختبار $\Delta j = 0, \pm 2$

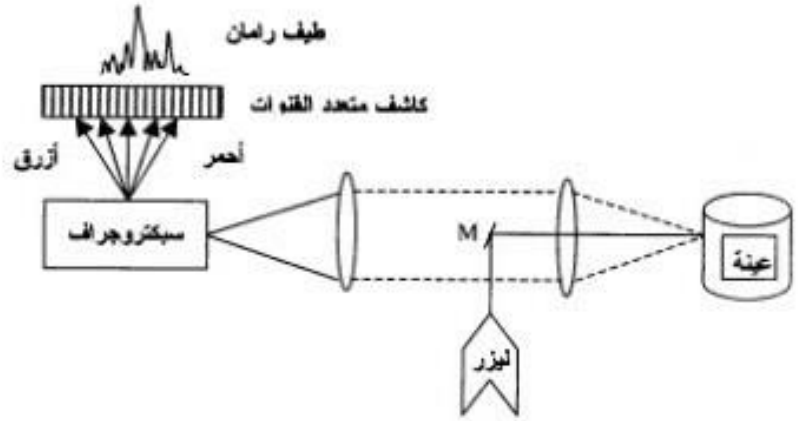
$$\Delta\bar{\upsilon} = \pm 4B\left(j + {}^{3}/_{2}\right) \qquad (17 - II)$$

ينتج عن ذلك فرق بين خطين متتاليين يساوي 4B.

5.2.II. مطياف رامان المفرق:

يعمل على رسم شدة رامان (الفوتونات/ثانية) مقابل الإزاحة (بـ مقلوب السنتمتر)، كما أن مصدر الإنارة هو الليزر والطول الموجي المثير 632.81 nm، حيث أنه يتكون من:

- ❖ مصدر الإنارة (الليزر) (laser) Source .
- ❖ محلل يفصل إشارات رامان إلى مكوناتها من الأطوال الموجية Monochromator .
- ❖ وحدة تجميع بصرية لتجميع فوتونات رامان المتشتتة Collection Optics .
- ❖ كاشف Detector .
- ❖ وحدة حاسب للحصول على الاستخدام الأمثل للفوتونات المجمعة ولتخزين وإظهار الأطياف[20].



الشكل (II-9) : يوضح رسم تخطيطي لمطياف رامان المفرق.

خاتمة :

من أهم التقنيات التجريبية الأكثر استخداما لدراسة تصرف وسلوك الجزيئات في بنية المادة هي طرق التحليل الطيفي والمتمثلة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية رامان، فكل منهما مكملة للأخرى فهما تستندان إلى نفس المبدأ الفيزيائي، أما الإختلاف فيكون من حيث طبيعة مبدأ التفاعل أي الحالة النشطة للإهتزازت، ولبناء صورة اهتزازية كاملة للجزئ فمن الضروري استخدام كل تقنيات التحليل.

قائمة مراجع الفصل الثاني

[1] سميحة بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة بواسطة مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012.

[2] مروة رزاق زواري، دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلور ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2019.

[3] فريد نصور، دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الرصاص، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية- سلسلة العلوم الأساسية، المجلد (41)، العدد (1)، (2019).

[4] VINCENT MAZET, "développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de ligne de base et du spectre de raies", thèse de doctorat, univ- Henri Poincaré, (2005).

[5] Reig, F. Bosch, JV Gimeno Adelantado, and MCM Moya Moreno. "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples." Talanta 58.4 (2002): 811-821.

[6] FRANCIS.ROUESSAC-ANNICK ROUESSAC, method techniques instrumentals moderns, Masson Paris, (1992).

[7] Derrick, Michele R., Dusan Stulik, and James M. Landry. Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, 2000.

[8] Polfer, Nicolas C., and Philippe Dugourd, eds. Laser photodissociation and spectroscopy of mass-separated biomolecular ions. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2013.

[9] دقة مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[10] McGraw-Hill; Encyclopaedia of Science & Technology, 10th Edition, Volume 9 (I-LEV),page190.

[11] عبد المنعم السيد الأعسر، "التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية و البيو كيميائية"، الدار العربية للنشر والتوزيع، مصر، صفحة 67-59، (1992).

[12] M.BOHIC, Caractérisation de la surface de la pigment traites par des polysters , thèse de doctorat, Ecole de paris, (2007).

[13] C .NAGAMOUITOU , Traitement thermique et caractérisation physico-chimique de matériau carbonés , Rapport de stage, centre de recherche sur la matière divisé, université d'orléans, (2006).

[14] روبرت بكسوك، توماس كانز، أيان موكليام، دونالد شيلدر، الطرائق الحديثة للتحليل الكيميائي ترجمة باسم محمد السعيدي ومقداد عبد الستار مهدي، مكتبة المربد سامراء720736، الطبعة الأولى، صفحة 224-215.

[15] Stuart, B. H. "Spectral analysis." Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, (2004).

[16] عبد العزيز والعبيدي، محاضرات في الكيمياء التحليلية، كلية التربية للعلوم الصرفة، (2016).

[17] Vincent Mazet, Développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de lignes de base et du spectre de raie, univ-Henri Poincaré, (2005).

[18] P.GALES, Techniques spectrophotomètre UV/Visible, Mesures physiques Annecy. MPH2 SEME3, (2011) .

[19] محدادي نوية، تحديد تركيب الأصناف اللونية الرئيسية لرمل كثبان منطقة ورقلة وتحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).

[20] محمد عبد القادر محرم، سميرة محمد ربيع، "أساسيات مطيافية رامان "، دار النشر للجامعات، مصر، (2001).

[21] A.EL HAJI, ''Cours de spectroscopie Vibrationnelle'', Université Mohamed V. (www. Fsr.ac.ma 13/06/2017 ,21 :33 :35).

[22] Graves, P. R. G. D. J., and D. Gardiner. "Practical raman spectroscopy." Springer (1989).

[23] Schmitt, Martin, and Jurgen Popp. "Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century." Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering 37.1-3 (2006): 20-28 .

[24] أحمد الصفار، الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية، الصفحات 125-100، (1991).

[25] Raman, Chandrasekhara Venkata, and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. "A new type of secondary radiation." Nature 121.3048: 501-502 (1928).

الفصل الثالث

الدراسة النظرية لمركب فافيبيرافير

باستعمال DFT

مقدمة

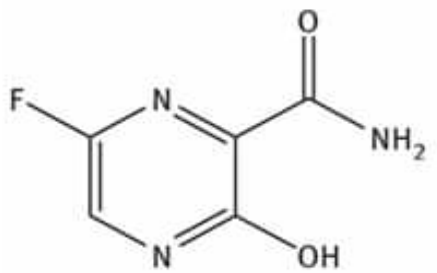
أظهرت العديدة من الأعمال التي درست في السنوات الأخيرة، أن الحسابات المستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT تعطي نتائج جيدة ولا سيما الأنظمة الجزيئية المعقدة الكبيرة نسبيا. سنعرض في هذا الفصل نتائج الحساب النظري اعتمادا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لأهم الخصائص البنيوية والمطيافية لمركب فافيبيرافير (6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide). في البداية سنعرض تعريف مختصر لهذا المركب.

III.1. مركب فافيبيرافير (Favipiravir):

في عام 2002م تم الإبلاغ عن جزئ جديد للبرازيين يدعى: Favipiravir (فافيبيرافير) او افيغان (Avigan)[1]. التركيب الكيميائي لهذا المركب هو:

(6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide) والمعروف أيضًا برمز (**T-705**).

هو دواء مضاد لفيروسات الإنفلونزا [2]، تم تطويره من قبل شركة توياما كيمكال (Toyama Chemical Company) في اليابان. في فبراير 2020، تمت دراسة الفافيبيرافير في الصين للعلاج التجريبي لمرض فيروس كورونا (nCoV-2019)[3]. ينتمي **T-705** إلى عائلة البيرازين كاربوكساميد [4] (pyrazine carboxamide)، اي ينتمي إلى فئة المركبات العضوية المعروفة باسم pyrazines، حيث أن هذه المركبات تحتوي على حلقة pyrazine وهي عبارة عن دورة أرومتيه غير متجانسة مكونة من ستة ذرات، ذرتي نيتروجين وأربع ذرات كربون[5]. **T-705** هو مركب بيرازين صغير يحتوي على ثلاثة بدائل (F-، OH-، CONH2-) في مكانه. بسبب مجموعة الهيدروكسيل، يُظهر هذا المركب خواصًا حمضية [6].

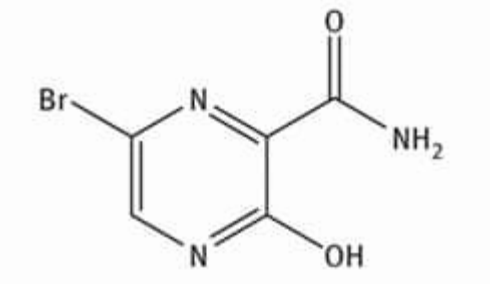


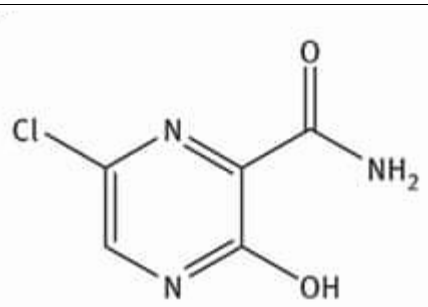
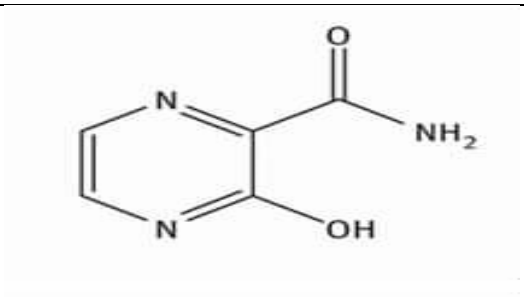
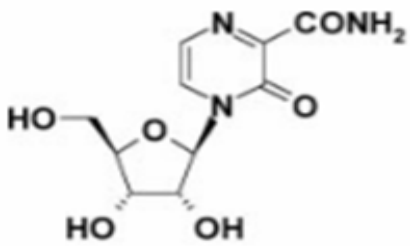
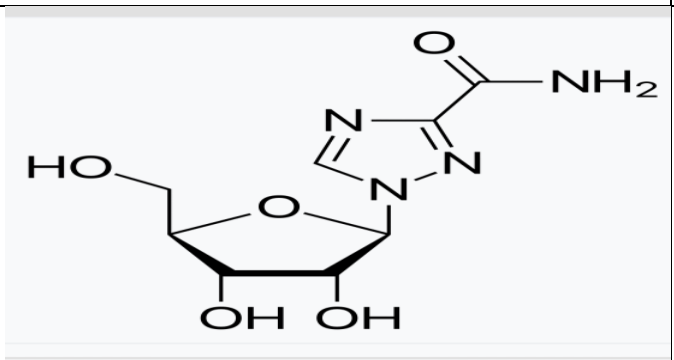
الشكل (III-1): البنية الكيميائية **لمركب *Favipiravir***

III.1.1.الخصائص الفيز وكيمياوية [7] :

المركب	Favipiravir (T−705)
الصيغة الكيميائية	$C_5H_4FN_3O_2$
الاسم العلمي	6−Fluoro−3−hydroxypyrazine−2−carboxamide
الكتلة المولية g/mol	157.1
نقطة الانصهار c°	187−193
الحالة الفيزيائية	صلب
اللون	اصفر فاتح
معامل التجزئة Log P	−0.831
ثابت الحموضة PKa	5.1
الذوبانية	قابل للذوبان في الماء بشكل دقيق

III.1.2. بعض مشتقات المركب فايبيرافير (Favipiravir)[7]:

الاسم حسب IUPAC	المركب
−amino−6−bromopyrazine−2−carboxylic acid (T-705-Br)	

	3−amino−6−chlorpyrazine−2−carboxylic acid **(T-705-Cl)**
	6−oxo−1H−pyrazine−3−carboxamide **(T-1105)**
	3 ,4−dihydro−3−oxo−4−β−D−ribofuranosyl−2−pyrazinecar−boxamide (**T−705 ribofuranose**)
	1−[(2R , 3R,4S,5R)−3,4−dihydroxy−5−(hydroxyméthyl)oxolan−2−yl]−1,2,4−triazole−3−carboxamide **(T-1106)**

2.III. الدراسة النظرية لمركب T−705 ومشتقاته:

1.2.III. الوسائل والبرامج المستعملة:

- **جهاز كومبيوتر محمول** نوع Lenovo ذات الخصائص التالية:

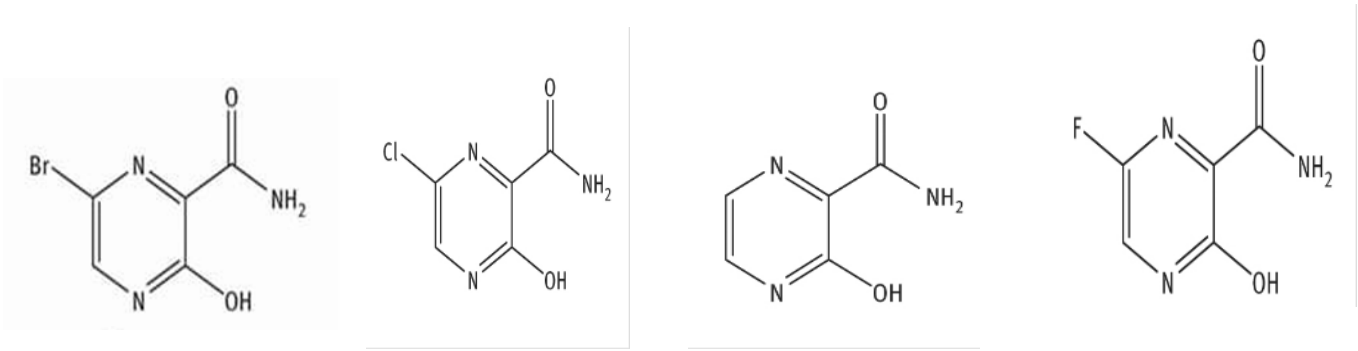
المعالج: Intel(R) core(TM) i5−3320M CPU @ 2.60GHz 2.60GHz

الذاكرة المثبتة(RAM): 4.00GO(3.70 GO utilisable)

- **برنامج Gaussian09** باستعمال وظيفة التبادل B3LYB مع القاعدة 6−31G++

III.2.2.المركبات المدروسة:

سيتم دراسة المركب (T−705) وثلاث من مشتقاته:



(T-705-Br) **-D-** | **(T-705-Cl)** **-C-** | **(T-1105)** **-B-** | **(T-705)** **-A-**

III.3.2. التشكل الجزيئي لمركب فافيبيرافير Favipiravir:

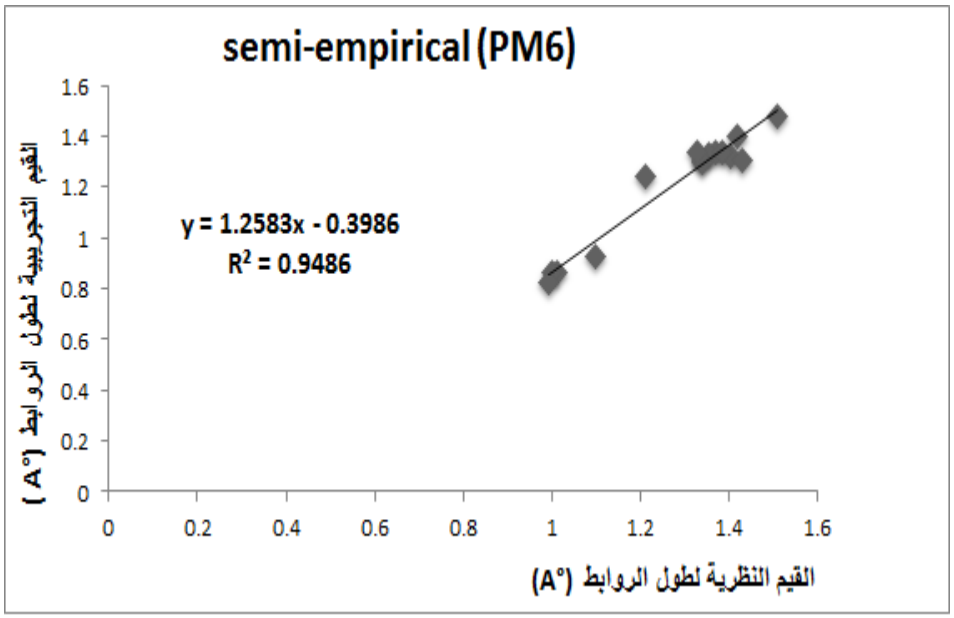
لإيجاد التشكل الجزيئي للمركب فافيبيرافير قمنا برسم المركب باستعمال الواجهة الرسومية لبرنامج غوص فيو (Gauss view)، حيث اخترنا أربعة طرق للحساب ثم قمنا بمقارنتها بالقيم التجريبية وذلك لمعرفة احسن تقريب والاعتماد عليه في بقية العمل وذلك من أجل الحصول على أفضل النتائج.

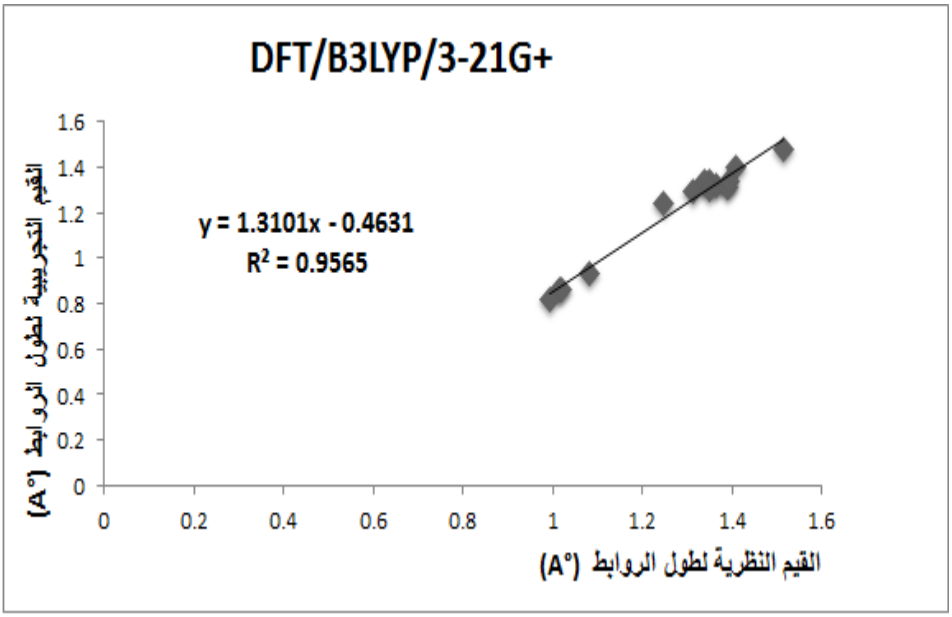
1- اخترنا أول تقريب Semi−empirical مع اختيار الوظيفة PM3.

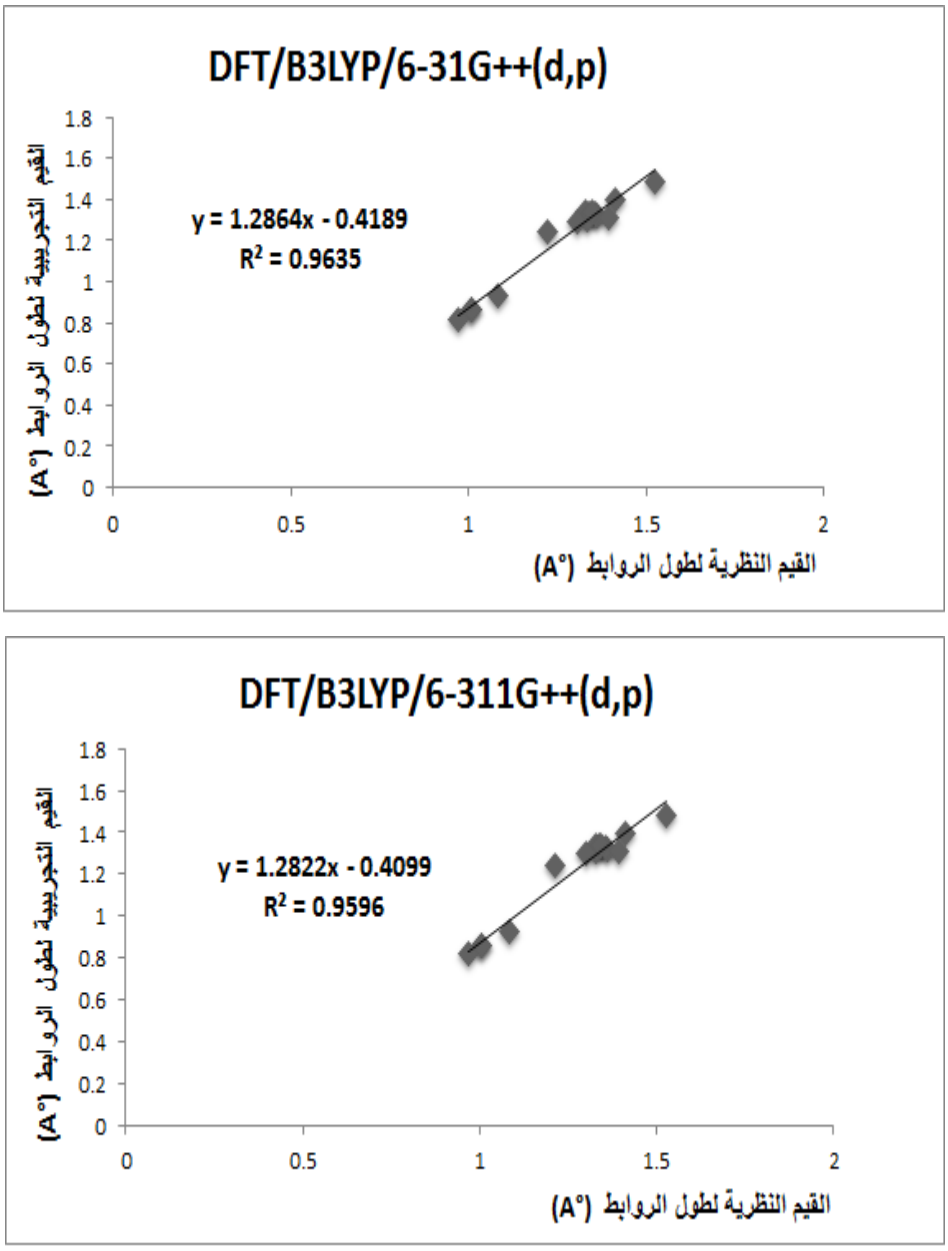
2- التقريب الثاني هونظرية الكثافة الوظيفية DFT مع:

- إختيار الوظيفة B3LYP والقاعدة 3−21G+.
- اختيار الوظيفة B3LYP مع القاعدة 6−31G++(d,p) .
- اختيار الوظيفة B3LYP مع القاعدة 6−311G++(d,p).

تحصلنا على اربعة نتائج لكل من الشكل الجزيئي للمركب وطول الروابط بين الذرات وقيم الزوايا. ثم قمنا بمقارنة النتائج النظرية المتحصل عليها مع القيم التجريبية والممثلة في الرسومات البيانية التالية:


semi-empirical (PM6)
y = 1.2583x - 0.3986
R² = 0.9486
القيم التجريبية لطول الروابط (A°)
القيم النظرية لطول الروابط (A°)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6


DFT/B3LYP/3-21G+
y = 1.3101x - 0.4631
R² = 0.9565
القيم التجريبية لطول الروابط (A°)
القيم النظرية لطول الروابط (A°)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6



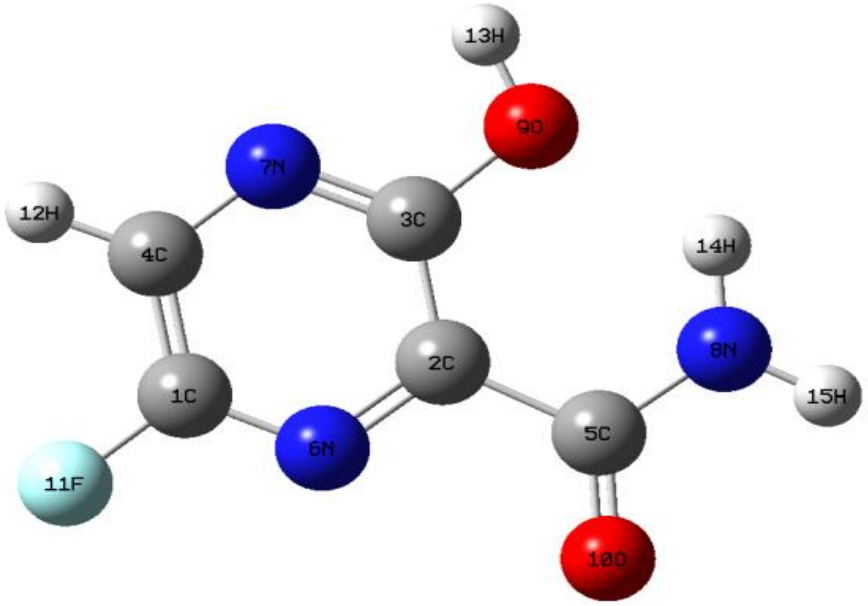
الشكل (III-2): منحنيات بيانية لقياس نسبة التقارب بين القيم التجريبية والنظرية لطول الروابط في التقريبات الاربعة المختارة.

ومن خلال هذه المقارنة توصلنا إلى أن أفضل تقريب الذي أعطى أفضل تقارب مع القيم التجريبية هو التقريب **DFT/B3LYP/6-31G+(d,p)** حيث $R^2 = 0.9635$.

وعليه سنعتمد على هذه الوظيفة و القاعدة في بقية العمل.

4.2.III. إيجاد التشكل الجزيئي عن طريق الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G+(d,p):

التشكل الجزيئي للمركب فافيبيرافير **(T-705)** موضح في الشكل (III-3) كالآتي:



الشكل (III-3): التشكل الجزيئي لمركب **T-705** باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p)

الجدول التالي يجمع جميع طول الروابط والزوايا الداخلية والرباعية المتحصل عليها لمركب T-705 وذلك باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p) و مقارنتها بالنتائج التجريبية [8].

الجدول (III-1): أطوال الروابط والزوايا الداخلية والرباعية لمركب T-705 باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

طول الرابطة (A°)		الرابطة	الزاوية الداخلية (°)		اسم الزاوية الداخلية	الزاوية الرباعية (°)		الزاوية
القيم التجريبية	القيم النظرية		القيم التجريبية	القيم النظرية		القيم التجريبية	القيم النظرية	
1.244	1.221	**C5-O10**	123.1	122.857	**O10-C5-N8**	179.2	0.0432	**O10-C5-C2-N6**
1.318	1.362	**C5-N8**	119.7	120.422	**O10-C5-C2**	-0.4	-179.948	**N8-C5-C2-N6**
1.481	1.525	**C5-C2**	117.3	116.720	**N8-C5-C2**	-0.7	-179.950	**O10-C5-C2-C3**

N8-C5-C2-C3	0.0577	179.7	**N6-C2-C3**	118.271	121.4	**C2-N6**	1.339	1.335
N6-C2-C3-O9	180.0192	-179.1	**N6-C2-C5**	114.851	121.4	**C2-C3**	1.413	1.397
C5-C2-C3-O9	0.0129	-1.0	**C3-C2-C5**	126.876	120.7	**C3-O9**	1.359	1.328
N6-C2-C3-N7	0.0007	-1.0	**O9-C3-N7**	116.226	115.6	**C3-N7**	1 .331	1.340
C1-C2-C3-N3	179.994	178.9	**O9-C3-C2**	121.145	123.5	**C4-N7**	1.332	1.306
N7-C4-C1-N6	0.008	-0.9	**N7-C3-C2**	122.628	120.8	**C4-C1**	1.395	1.309
N7-C4-C1-F11	180.018	178.6	**N7-C4-C1**	118.951	121.2	**C4-H12**	1.085	0.930
F11-C1-N6-C2	180.0	-179.3	**N7-C4-H12**	118.713	119.4	**C1-N6**	1.306	1.295
C4-C1-N6-C2	-0.004	0.2	**C1-C4-H12**	122.335	119.4	**C1-F11**	1.347	1.339
C3-C2-N6-C1	0.0004	0.7	**N6-C1-F11**	117.504	116.8	**N8-H14**	1.008	0.860
C5-C2-N6-C1	180.005	-179.2	**N6-C1-C4**	123.702	123.3	**N8-H15**	1.009	0.860
C1-C4-N7-C3	-0.007	0.6	**F11-C1-C4**	118.793	119.9	**O9-H13**	0.971	0.820
O9-C3-N7-C4	-180.014	-179.8	**C5-N8-H14**	122.942	120.0			
C2-C3-N7-C4	0.003	0.3	**C5-N8-H15**	116.823	120.0			
			H14-N8-15	120.234	120.0			
			C1-N6-C2	118.440	116.3			
			C4-N7-C3	118.006	117.0			
			C3-O9-H13	107.257	109.5			

نلاحظ أن اكبر طول رابطة سجل عند الرابطة **C5-C2** بطول يساوي **A°** 1.525 بينما اصغر رابطة سجلت عند الرابطة **O9-H13** بطول يساوي **A°** 0.971. بينما اكبر زاوية داخلية سجلت عند الزاوية **N6-C1-C4** بقيمة يساوي °123.702 بالمقابل اصغر زاوية داخلية سجلت عند الزاوية **C3-O9-H13** بقيمة يساوي °107.257.

تمكنا من خلال هذه الدراسة النظرية من إيجاد أدق شكل هندسي لمركب **T-705** وذلك من خلال القيم الدقيقة لطول الروابط والزوايا الثلاثية والرباعية. فعند مقارنة هذه النتائج مع القيم التجريبية[8] نجد تقارب كبير بين النتائج. والفرق الضئيل الموجود بين القيم ربما يرجع إلى أن النتائج التجريبية اجريت على الحالة الصلبة لهذا المركب بينما النتائج النظرية اجريت على المركب في الحالة الغازية.

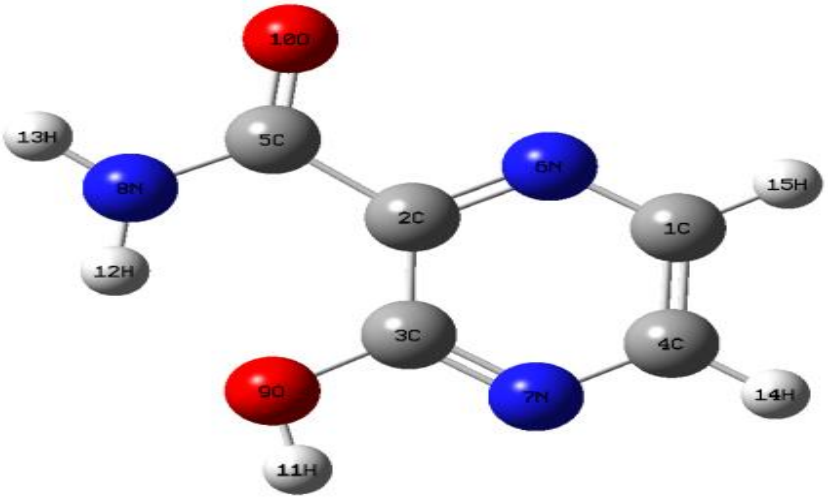
الجدول (III-2): مواضع الذرات لمركب T-705 باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

رقم الذرة	اسم الذرة	X	Y	Z
1	C	-1 .8544261	-0.5069853	0.0002121
2	C	0.3960519	-0.1865137	0.0000847
3	C	0.1460032	1.2051208	-0.0000551
4	C	-2.1112049	0.8650679	0.00011626
5	C	1.7589253	-0.8716760	-0.0000355
6	N	-0.6528149	-1.0195629	0.0002223
7	N	-1.0842007	1.7132258	-0.0000472
8	N	2.9528493	-0.0595850	0.0009191
9	O	1.666446	2.1027678	-0.0005875
10	O	1.8384424	-2.0907583	-0.0007967
11	F	-2.8954244	-1.3618886	-0.0000367
12	H	-3.1192589	1.2669381	-0.0003117
13	H	0.7704128	2.9896376	-0.0001777
14	H	2.7886986	0.9470015	0.0008728
15	H	3.7553402	-0.5112832	0.0004876

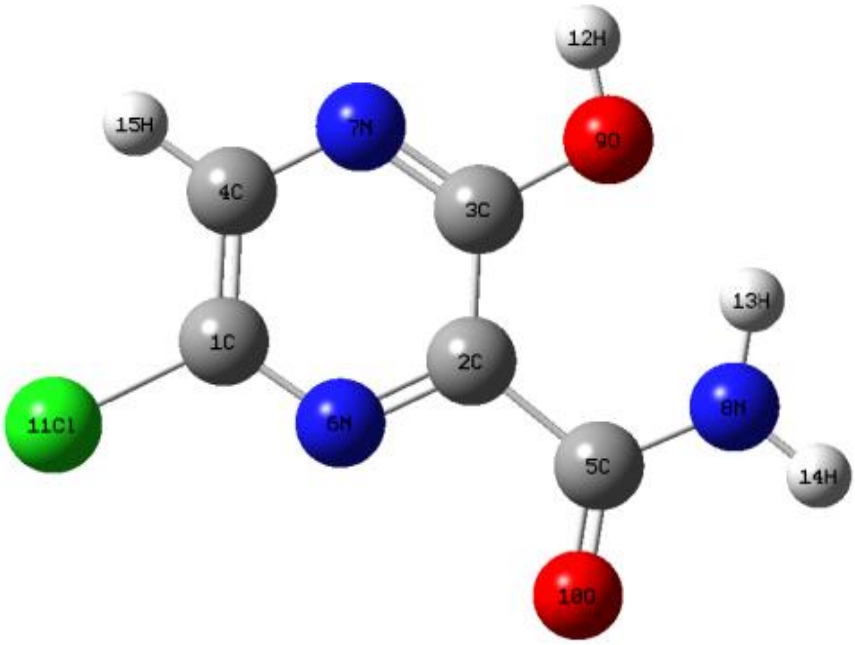
III .5.2. التشكل الجزيئي لمشتقات المركب فافيبيرافير Favipiravir:

لإيجاد التشكل الجزيئي لمشتقات مركب فافيبيرافير والمتمثلة في T-705-Br, T-1105 وT-705-Cl قمنا بنفس العمل مع مشتقات المركب باختيار DFT والوظيفة B3LYP مع القاعدة 6-31G++(d,p).

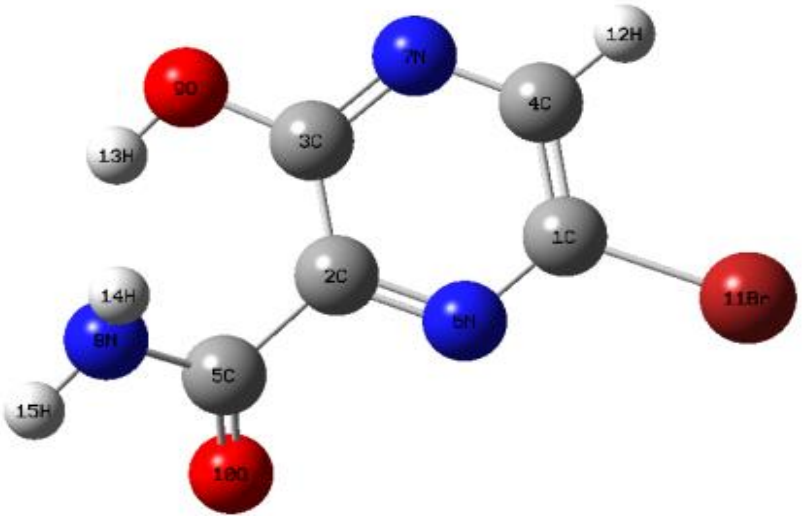
التشكل الجزيئي للمشتقات موضحة في الأشكال التالية:



الشكل (III-4): التشكل الجزيئي للمركب **T-1105**.



الشكل (III-5): التشكل الجزيئي للمركب T-705-Cl



الشكل (III-6): التشكل الجزيئي للمركب T-705-Br.

تم جمع نتائج طول الروابط والزوايا الثلاثية والرباعية للمركبات الثلاثة T-1105، T-705-Cl، T-705-Br في الجداول التالية:

الجدول (III-3): أطوال الروابط للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

المركب المشتق -1-	الرابطة	طول الرابطة (A°)	المركب المشتق -2-	الرابطة	طول الرابطة (A°)	المركب المشتق -3-	الرابطة	طول الرابطة (A°)
T-1105	C1-C4	1.395	T- 705-Cl	C1-C4	1.4006	T-705-Br	C1-C4	1.404
	C1-N6	1.3337		C1-N6	1.315		C1-N6	1.3138
	C1-H15	1.0863		C1-Cl11	1.7524		C1-Br11	1.902
	C2-C3	1.4173		C2-C3	1.414		C2-C3	1.4171
	C2-C5	1.5266		C2-C5	1.5261		C2-C5	1.5081
	C2-N6	1.3351		C2-C6	1.3375		C2-N6	1.3387
	C3-N7	1.3278		C3-N7	1.3305		C3-N7	1.3346
	C3-O9	1.3589		C3-O9	1.3574		C3-O9	1.3476
	C4-N7	1.3367		C4-N7	1.3311		C4-N7	1.3273
	C4-H14	1.0867		C4-H15	1.0851		C4-H12	1.0863
	C5-N8	1.3637		C5-N8	1.3627		C5-N8	1.3979
	C5-O10	1.2222		C5-O10	1.2215		C5-O10	1.2149
	N8-H12	1.0085		N8-H13	1.0085		N8-H14	1.0153
	N8-H13	1.0091		N8-H14	1.0092		N8-H15	1.0149
	O9-H11	0.972		O9-H12	0.9717		O9-H13	0.9753

الجدول (III-4): الزوايا الداخلية للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

المركب	اسم الزاوية الداخلية	الزاوية الداخلية (°)	المركب	اسم الزاوية الداخلية	الزاوية الداخلية (°)	المركب	اسم الزاوية الداخلية	الزاوية الداخلية (°)
T-1105	C4-C1-N6	121.329	T-705-Cl	C4-C1-N6	122.299	T-705-Br	C4-C1-N6	121.958
	C4-C1-H15	121.387		C4-C1-Cl11	119.336		C4-C1-Br11	119.253
	N6-C1-H15	117.283		N6-C1-Cl11	118.364		N6-C1-Br11	118.783
	C3-C2-C5	126.551		C3-C2-C5	126.876		C3-C2-C5	122.863
	C3-C2-N6	118.528		C3-C2-N6	118.271		C3-C2-N6	120.573
	C5-C2-N6	114.92		C5-C2-N6	114.851		C5-C2-N6	116.429
	C2-C3-N7	122.864		C2-C3-N7	122.522		C2-C3-N7	120.968
	C2-C3-O9	121.121		C2-C3-O9	121.235		C2-C3-O9	124.110
	N7-C3-O9	116.013		N7-C3-O9	116.244		N7-C3-O9	114.913
	C1-C4-N7	120.96		C1-C4-N7	119.712		C1-C4-N7	121.082
	C1-C4-H14	121.961		C1-C4-H15	122.183		C1-C4-H12	121.155
	N7-C4-H14	117.078		N7-C4-H15	118.103		N7-C4-H12	117.761
	C2-C5-N8	116.843		C2-C5-N8	116.697		C2-C5-N8	114.500
	C2-C5-O10	120.645		C2-C5-O10	120.491		C2-C5-O10	122.885
	N8-C5-O10	122.511		N8-C5-O10	122.810		N8-C5-O10	122.397
	C1-N6-C2	119.097		C1-N6-C2	119.190		C1-N6-C2	117.740
	C3-N7-C4	117.22		C3-N7-C4	118.003		C3-N7-C4	117.660
	C5-N8-H12	122.931		C5-N8-H13	122.993		C5-N8-H14	117.128
	C5-N8-H13	116.796		C5-N8-H14	116.804		C5-N8-H15	112.996
	H12-N8-H13	120.271		H13-N8-H14	120.201		H14-N8-H15	113.549
	C3-O9-H11	106.957		C3-O9-H12	107.300		C3-O9-H13	109.893

الجدول (III-5): الزوايا الرباعية للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

T-1105		T-705-Cl		T-705-Br	
الزاوية	الزاوية الرباعية (°)	الزاوية	الزاوية الرباعية (°)	الزاوية	الزاوية الرباعية (°)
N6-C1-C4-N7	0.0	N6-C1-C4-N7	-0.010	N6-C1-C4-N7	0.196
N6-C1-C4-H14	180	N6-C1-C4-H15	-180.018	N6-C1-C4-H12	-179.798
H15-C1-C4-N7	180	Cl11-C1-C4-N7	179.995	Br11-C1-C4-N7	179.346
H15-C1-C4-H14	0.0	Cl11-C1-C4-H15	-0.013	Br11-C1-C4-H12	-0.648
C4-C1-N6-C2	0.0	C4-C1-N6-C2	0.006	C4-C1-N6-C2	-1.169
H15-C1-N6-C2	180	Cl11-C1-N6-C2	-179.998	Br11-C1-N6-C2	179.675
C5-C2-C3-N7	180	C5-C2-C3-N7	-180.013	C5-C2-C3-N7	-176.506
C5-C2-C3-O9	0.0	C5-C2-C3-O9	-0.009	C5-C2-C3-O9	2.436
N6-C2-C3-N7	0.0	N6-C2-C3-N7	-0.010	N6-C2-C3-N7	-0.879
N6-C2-C3-O9	180	N6-C2-C3-O9	179.993	N6-C2-C3-O9	178.063
C3-C2-C5-N8	0.0	C3-C2-C5-N8	0.017	C3-C2-C5-N8	-39.168
C3-C2-C5-O10	180	C3-C2-C5-O10	180.022	C3-C2-C5-O10	135.608
N6-C2-C5-N8	180	N6-C2-C5-N8	180.014	N6-C2-C5-N8	145.035
N6-C2-C5-O10	0.0	N6-C2-C5-O10	0.018	N6-C2-C5-O10	-40.187
C3-C2-N6-C1	0.0	C3-C2-N6-C1	0.003	C3-C2-N6-C1	1.487
C5-C2-N6-C1	180	C5-C2-N6-C1	180.006	C5-C2-N6-C1	177.386
C2-C3-N7-C4	0.0	C2-C3-N7-C4	0.006	C2-C3-N7-C4	-0.116
O9-C3-N7-C4	180	O9-C3-N7-C4	-179.99	O9-C3-N7-C4	-179.151
C2-C3-O9-H11	180	C2-C3-O9-H12	-179.98	C2-C3-O9-H13	0.369
N7-C3-O9-H11	0.0	N7-C3-O9-H12	0.018	N7-C3-O9-H13	179.370
C1-C4-N7-C3	0.0	C1-C4-N7-C3	0.003	C1-C4-N7-C3	0.452
H14-C4-N7-C3	180	H15-C4-N7-C3	180.011	H12-C4-N7-C3	-179.552
C2-C5-N8-H12	0.0	C2-C5-N8-H13	0.014	C2-C5-N8-H14	-41.443
C2-C5-N8-H13	180	C2-C5-N8-H14	179.988	C2-C5-N8-H15	-176.282
O10-C5-N8-H12	180	O10-C5-N8-H13	-179.989	O10-C5-N8-H14	143.751
O10-C5-N8-H13	0.0	O10-C5-N8-H14	0.016	O10-C5-N8-H15	8.912

نلاحظ من الجدول (III-3) ان اطول رابطة في المشتقات الثلاث سجلت عند الرابطة C1-C4 بطول يساوي 1.395 **A°** للمركب T-1105 و **A°** 1.4006 للمركب T-705-Cl و**A°** 1.404 للمركب T-705-Br.

بينما طول الرابطة المميز للمركب T-705-Br عند الرابطة C_1-Br_{11} تساوي **A°** 1.902 وطول الرابطة المميز للمركب T-705-Cl عند الرابطة C_1-Cl_{11} تساوي **A°** 1.7524.

الجدول التالي يلخص إحداثيات الذرات للثلاثة مشتقات المركب فافيبيرافير:

الجدول (III -6): احداثيات الذرات للمركبات الثلاثة باستعمال الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

T-1105				T-705-Cl			
الذرة	X	Y	Z	الذرة	X	Y	Z
C1	2.2971243	0.2226201	0.0	C1	-1.5776662	0.0114559	0.0000336
C2	0.0000000	0.3495919	0.0	C2	0.7026650	-0.1720012	0.0000430
C3	-0.0311202	-1.0674149	0.0	C3	0.7705586	1.2403427	-0.0000068
C4	2.2410662	-1.1712567	0.0	C4	-1.5045993	1.4101023	-0.0002224
C5	-1.2060992	1.2854501	0.0	C5	1.8780583	-1.1453719	-0.0000356
N6	1.1866655	0.9613084	0.0	N6	-0.5043352	-0.7482144	0.0000971
N7	1.0681042	-1.8122908	0.0	N7	-0.3156230	2.0086717	-0.0001995
N8	-2.4384999	0.7016454	0.0	N8	3.1260808	-0.5982261	0.0002118
O9	-1.2095611	-1.7440421	0.0	O9	1.9636965	1.8877140	0.0000639
O10	-1.0536913	2.4980878	0.0	O10	1.6840924	-2.3513405	-0.0003898
H11	-0.9924747	-2.6914419	0.0	Cl11	-3.1480549	-0.7662607	0.0001349
H12	-2.5716049	-0.2980290	0.0	H12	1.7752439	2.8409485	0.0002508
H13	-3.2352454	1.3209054	0.0	H13	3.2894170	0.3969927	0.0006553
H14	3.1391417	-1.7830674	0.0	H14	3.9045805	-1.2404776	0.0003413
H15	3.2464884	0.7508642	0.0	H15	-2.3915759	2.0351947	-0.0005698

T-705-Br			
الذرة	X	Y	Z
C1	0.9885788	0.2485322	0.0069887
C2	-1.2458677	-0.1549892	-0.0029793

C3	−1.4913587	1.2377532	−0.0931675
C4	0.7521426	1.6300674	−0.0752812
C5	−2.3478130	−1.1840277	−0.0363863
N6	0.0072596	−0.6247622	0.0304068
N7	−0.4834831	2.1118108	−0.1292175
N8	−3.5027088	−0.8195845	0.6619033
O9	−2.7204436	1.7851115	−0.1692691
O10	−2.2799377	−2.2020486	−0.6959639
Br11	2.780784	−0.3860358	0.0626884
H12	1.5736453	2.3405384	−0.0970214
H13	−3.3979362	1.0839617	−0.1466957
H14	−3.3760740	−0.3624104	1.5595538
H15	−4.2055944	−1.5516032	0.6752379

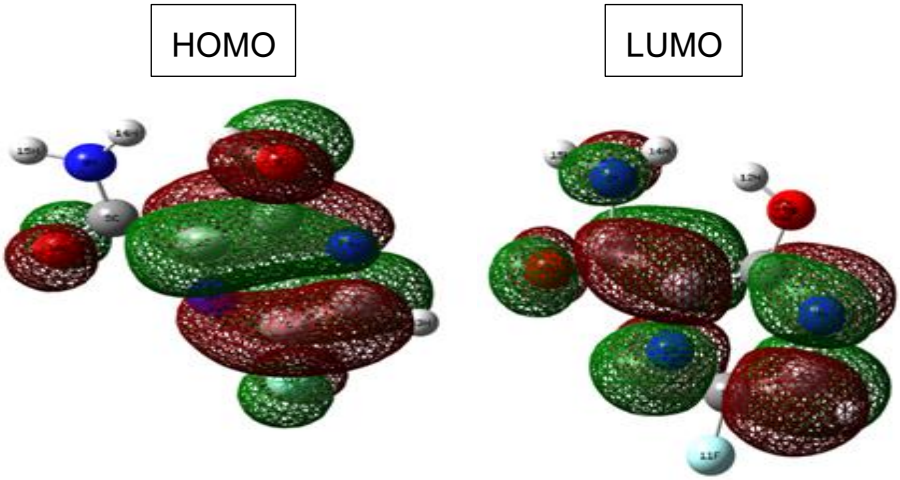
III.6.2.حساب طاقة التشكل لمركب فافيبيرافير (Favipiravir) ومشتقاته:

يحتوى الجدول (III−7) على نتائج قيم الطاقة للبنية الأكثر استقرار للمركب T−705 ومشتقاته والتي تم حسابها بواسطة DFT والوظيفة B3LYP مع القاعدة 6−31G++(d,p). وكذلك نتائج طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وطاقة أدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) وكذلك فرق الطاقة بينهما. حيث ان فجوات الطاقة بين HOMO وLUMO مسؤولة إلى حد كبير عن الخصائص الكيميائية والطيفية للجزيئات. فمثلا كلما قلت قيمة الفارق في طاقة LUMO وHOMO لمركب ما يدل على القابلية الشديدة للتفاعل. وتجدر الإشارة إلى أن المركبات لها عزم ثنائي القطب كبير وهذا معيار أساسي لتفاعل مستقبلات الدواء.

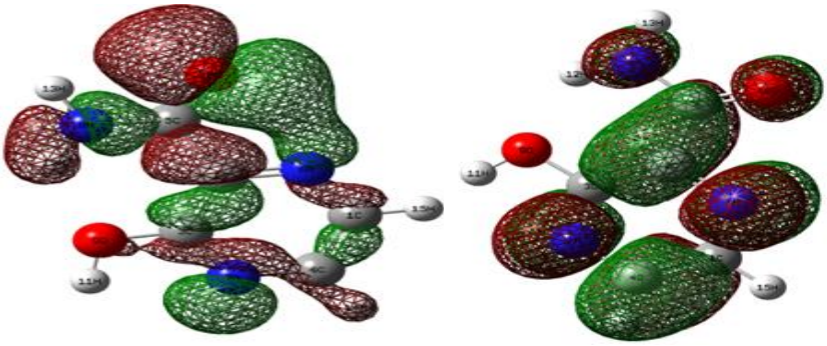
الجدول (III−7): قيم الطاقة الكلية للتشكل وطاقة HOMO وLUMO للمركبات المدروسة.

Parameters	T−705	T−1105	T−705−Cl	T−705−Br
E totale (au)	−607.53	−508.285	−967.878	−3079.403
Moment Dipolar (Debye)	5.984	5.003	5.848	3.687
LUMO (eV)	−2.678	−2.304	−2.630	−2.636
HOMO (eV)	−7.566	−7.185	−7.232	−7.232
Gap Energy	4.884	4.881	4.602	4.596

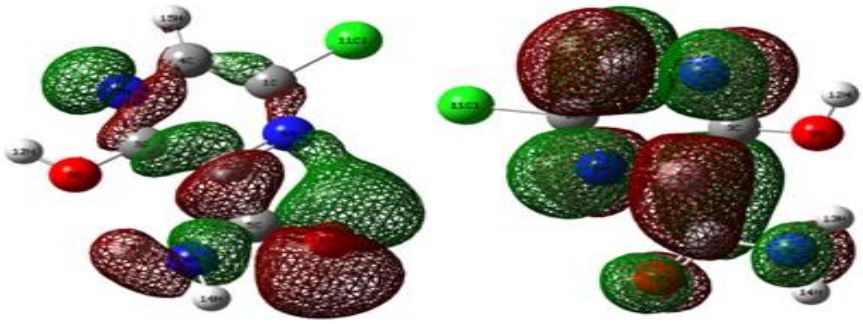
مخطط الكثافة لـ HOMO و LUMO لـ T-705 ومشتقاته موضحة في الشكل التالي:



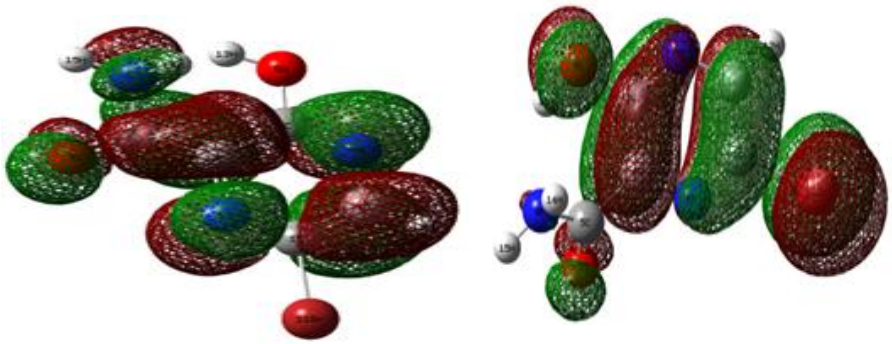
الشكل (III-7) : المدار الجزيئيHOMO و LUMO لمركب فافيبيرافير (Favipiravir).



الشكل (III-8) : المدار الجزيئيHOMO و LUMO لمركبT-1105.



الشكل(III-9) : المدار الجزيئي HOMO و LUMO لمركب T-705-Cl.



الشكل(III-10) : المدار الجزيئي HOMO و LUMO لمركب T-705-Br.

III.7.2.دراسة طيفية لمركب فافيبيرافير باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة:

III.7.2.1. حساب أنماط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

سيتم تقديم دراسة اهتزازية لمركب فافيبيرافير ومشتقاته، حيث اعتمدنا على التحليل الطيفي للأشعة التحت حمراء واشعة رامان لتحديد أنواع الاهتزازات المختلفة لأنماط الاهتزاز وذلك باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

الجدول (III-8) : أنماط ووسائط الاهتزاز للمركب T-705 باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

نوع الحركة	شدة القمم المحسوبة في		الترددات المحسوبة	
	RAMAN	IR	DFT / B3LYP/6-31G++(d,p)	رقم النمط
اهتزاز NH, OH	0.679	3.259	25.97	1
تأرجح OH	1.518	0.625	97.91	2
تأرجح C=O,NH	0.333	1.917	179.28	3
تأرجح OH	0.364	6.477	215.77	4
اهتزاز NH2,OH	0.141	224.451	337.64	5
اهتزاز CO, CF	1.711	3.795	350.52	6
تأرجح OH	2.499	10.818	382.75	7
اهتزاز NH	1.954	0.162	398.44	8
اهتزاز CH	2.022	2.910	419.87	9

10	459.89	3.955	0.529	اهتزاز CH
11	483.43	89.967	1.486	تأرجحNH
12	496.46	0.072	6.840	تمددCF,CH
13	572.09	40.309	0.075	اهتزاز NH
14	588.42	6.640	1.649	تمددCH,OH,NH
15	624.70	28.185	2.941	تأرجحNH,CH
16	634.28	1.008	0.530	اهتزاز NH
17	708.90	15.174	7.499	تمدد NH,C=N,CN
18	745.12	0.294	1.120	تأرجح C=C,CF
19	801.87	3.531	1.426	اهتزاز C=O,CH
20	809.63	30.266	4.451	اهتزاز CF
21	924.65	13.370	0.181	تأرجح CH
22	983.16	9.843	22.197	اهتزاز NH,OH
23	1096.63	37.390	8.059	تأرجح OH
24	1133.06	42.180	11.450	تأرجح C=O
25	1201.61	188.770	0.656	اهتزاز OH,NH
26	1268.85	49.201	11.437	اهتزاز NH
27	1308.66	124.378	8.488	CF,CH,OH
28	1335.30	3.172	35.774	CH
29	1352.24	106.305	17.892	CO,CH
30	1448.55	79.883	3.183	CC,OH,NH
31	1483.31	397.931	5.260	OH
32	1618.54	9.222	8.198	CO,CN
33	1626.27	83.162	64.625	NH2
34	1633.59	76.178	6.894	NH2,OH
35	1773.56	371.879	41.972	NH2 ,OH
36	3214.83	4.788	152.465	C=O,NH2,OH
37	3591.41	54..558	144.670	CH
38	3732.69	117.346	52.101	OH
39	3765.98	100.473	129.471	NH2

الجدول (III-9): أنماط و وسائط الاهتزاز للمركب T-1105 باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

نوع الحركة	شدة القمم المحسوبة في		الترددات المحسوبة	
	RAMAN	IR	DFT/B3LYP/6-31G++(d,p)	رقم النمط
تأرجح NH	0.146	2.873	28.85	1
تأرجح CH	1.298	0.259	102.72	2
اهتزاز NH	0.396	11.772	252.49	3
تأرجح CH	1.241	23.188	258.49	4
اهتزاز NH	0.393	198.013	340.30	5
تمدد OH	2.404	4.657	368.51	6
تمدد NH	3.493	4.889	391.64	7
تأرجح OH	0.312	2.686	448.46	8
تأرجح OH	1.774	79.238	495.69	9
تمدد OH	0.696	15.924	544.86	10
تأرجح OH	0.459	52.367	569.12	11
تمدد الحلقة OH	4.058	6.731	588.74	12
تأرجح NH	0.226	4.144	613.34	13
تمدد الحلقة NH	2.437	6.562	621.89	14
تمدد الحلقة NH	12.793	8.156	726.94	15
تأرجح NH	0.424	1.177	739.03	16
تأرجح CC,CH	1.378	5.535	812.71	17
اهتزاز CH	0.236	18.405	880.01	18
تمدد الحلقة CH	7.557	6.702	901.08	19
تأرجح CH	0.106	0.0216	977.82	20
تأرجح CH	26.549	33.319	1081.48	21
تمدد الحلقة NH	2.906	14.615	1104.08	22
تمدد الحلقة CH	11.974	39.602	1140.08	23
تأرجح OH	3.725	151.526	1192.06	24
تأرجح CH	4.493	11.501	1263.17	25
تأرجح OH	5.830	19.881	1283.99	26
تأرجح CH	43.463	65.438	1318.69	27

تأرجح NH	14.437	122.285	1372.79	28
تمدد الحلقة CH	5.692	177.162	1454.21	29
تمدد متماثل CH	0.012	27.336	1494.04	30
تمدد متماثلNH	28.711	83.571	1602.38	31
تمدد الحلقة OH	51.648	17.880	1617.94	32
تأرجح NH	6.563	120.638	1630.58	33
تمدد OC	39.521	381.181	1770.77	34
تأرجح CH	81.011	0.405	3186.54	35
اهتزاز CH	247.614	27.382	3203.18	36
مقص NH2	147.466	51.180	3592.54	37
تمدد NH	53.673	122.439	3734.20	38
تأرجح OH	146.006	79.953	3753.97	39

الجدول (III-10) : أنماط ووسائط الاهتزاز للمركب T-705-Cl باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

نوع الحركة	شدة القمم المحسوبة في		الترددات المحسوبة	
	RAMAN	IR	DFT/B3LYP/6-31G++(d,p)	رقم النمط
تأرجح NH	0.659	3.416	30.54	1
تأرجح CH	0.994	0.143	88.54	2
تأرجح NH	0.486	2.608	153.52	3
اهتزاز CH	1.628	4.781	176.97	4
مقص OH	0.716	5.907	176.97	5
تمدد NH	0.107	196.836	336.21	6
تأرجح CH	1.089	20.164	366.87	7
تأرجح CH	5.294	13.068	367.83	8
اهتزاز CH	6.628	0.208	381.91	9
تأرجح NH	4.532	0.614	407.09	10
تأرجح OH	0.253	0.445	455.11	11
اهتزاز CH	1.601	93.598	488.45	12
تمدد NH	0.618	38.819	566.88	13
تأرجح NH	1.211	18.631	570.71	14
تمدد الحلقة CN	1.625	34.847	617.88	15
تأرجح NH	0.273	4.616	622.80	16
تأرجح OH	3.035	18.017	665.09	17

18	742.41	0.018	0.589	تأرجح OH
19	757.71	18.838	6.797	تأرجح NH
20	801.72	4.196	1.259	اهتزاز NH
21	923.92	12.759	19.105	تمدد CH,CC
22	929.52	7.549	0.084	تأرجح CH
23	1097.00	42.333	9.397	تأرجح NH
24	1130.53	70.462	6.037	تأرجح CH
25	1173.41	140.843	17.726	تأرجح CH
26	1202.38	81.781	4.535	تأرجح OH
27	1287.24	55.702	5.007	تأرجح NH
28	1321.35	51.507	32.640	اهتزاز OH
29	1348.76	122.944	17.734	تأرجح CH
30	1428.30	17.354	6.186	تأرجح CH,OH
31	1461.45	393.340	3.080	تمدد CH
32	1600.30	11.659	18.591	تمدد CH,OH
33	1608.40	16.035	65.608	تمدد الحلقة OH
34	1630.88	151.496	6.634	مقص NH2
35	1773.82	356.504	39.007	تأرجح C=O
36	3214.94	3.275	119.266	تأرجح CH
37	3592.58	53.464	157.003	تمدد NH
38	3733.63	119.362	55.180	اهتزاز NH
39	3760.20	101.672	149.401	تأرجح CH

الجدول (III-11) : أنماط ووسائط الاهتزاز للمركب T-705-Br باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p).

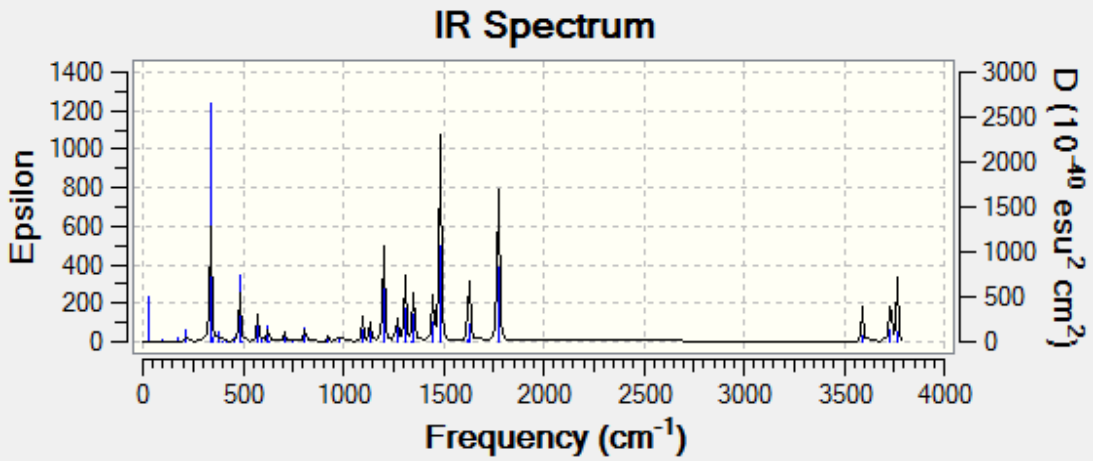
نوع الحركة	شدة القمم المحسوبة في		الترددات المحسوبة	
	RAMAN	IR	DFT/B3LYP/6-31G++(d,p)	رقم النمط
تأرجح NH	1.908	7.700	63.96	1
تأرجح CH	1.583	2.472	108.90	2
تأرجح NH	2.932	0.139	139.52	3

4	145.86	4.207	1.302	تأرجح CN
5	258.90	4.704	0.321	اهتزاز OH
6	288.60	2.465	8.708	تأرجح NH
7	358.14	7.420	1.570	تأرجح NH
8	379.07	0.465	3.004	تأرجح NH
9	400.82	7.822	1.214	اهتزاز CH
10	434.12	39.820	3.473	تأرجح NH
11	482.09	17.988	0.526	تأرجح OH
12	561.26	8.167	1.401	اهتزاز CH
13	615.34	29.589	1.462	تمدد NH
14	634.02	40.348	1.298	تأرجح NH
15	644.93	41.570	3.087	تمدد CN
16	715.54	84.657	1.438	تأرجح NH
17	750.20	30.545	3.651	اهتزاز OH
18	758.42	95.642	7.073	تأرجح OH
19	787.31	9.429	2.359	تأرجح NH
20	830.74	24.242	0.670	تأرجح NH
21	918.55	15.875	18.991	تمدد لحلقة CH
22	1023.61	3.390	0.427	تأرجح CH
23	1092.32	18.580	9.576	تأرجح NH
24	1117.90	8.189	4.508	تأرجح NH,CH
25	1167.35	93.475	16.439	تمدد CH
26	1221.96	61.380	3.081	تأرجح OH
27	1307.98	19.121	6.866	تأرجح NH,OH
28	1328.22	259.115	14.683	اهتزاز OH
29	1359.01	23.837	19.057	تأرجح CH
30	1415.91	205.885	5.529	تمدد CH
31	1477.29	313.814	8.314	تأرجح CH
32	1581.54	50.346	27.676	تأرجح OH

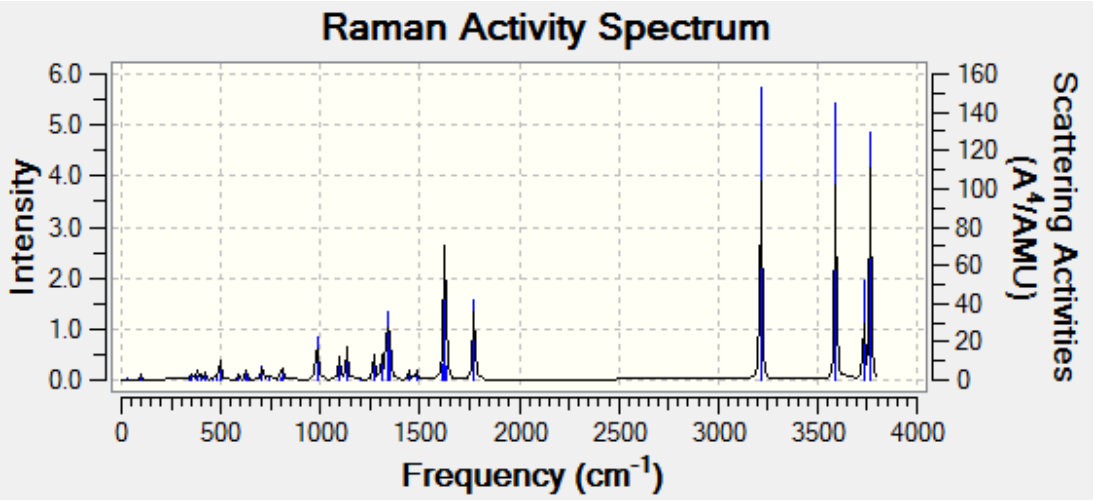
33	1612.82	20.908	40.905	تمدد الحلقة OH
34	1630.63	102.114	5.718	مقص NH2
35	1799.05	287.903	59.315	تأرجح C=O
36	3202.96	3.454	105.488	تمدد CH
37	3528.50	53.051	169.875	مقص NH2
38	3645.74	51.062	93.675	اهتزاز NH
39	3656.27	214.780	73.923	تأرجح OH

III.2.7.2.الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان:

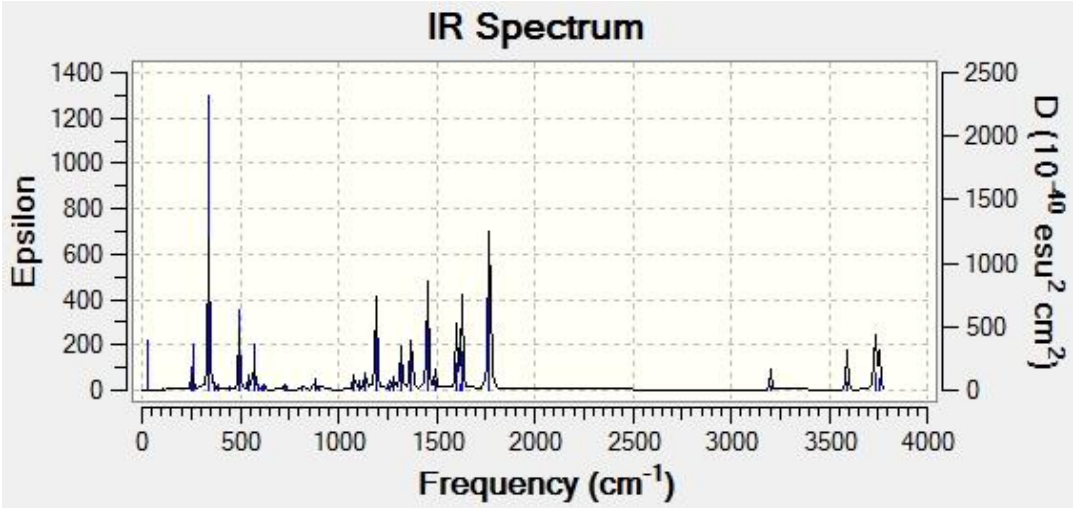
طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء ورامان المحسوب عن طريق برنامج Gaussian09، مع اختيار الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p) موضحة في الأشكال التالية :



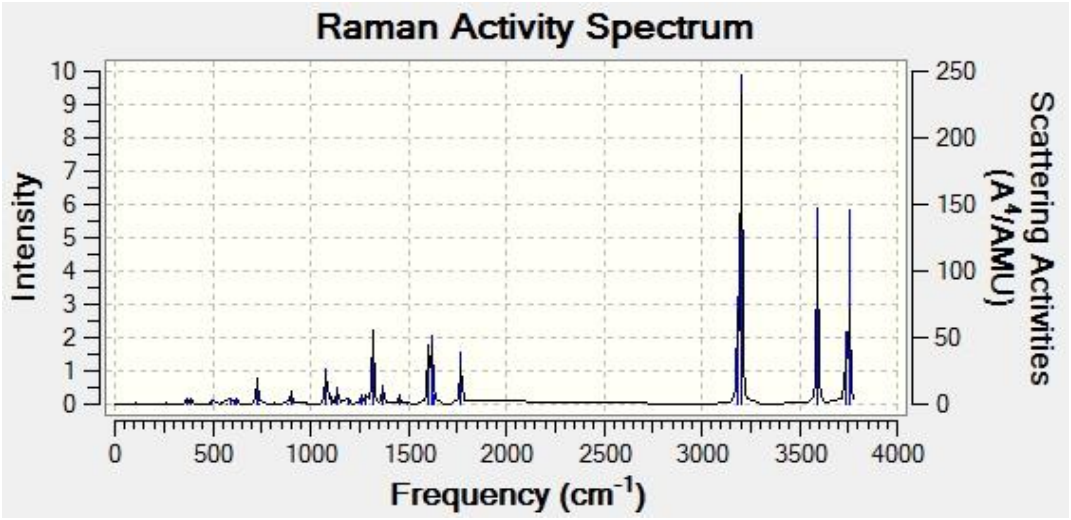
الشكل (III-11) : الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705.



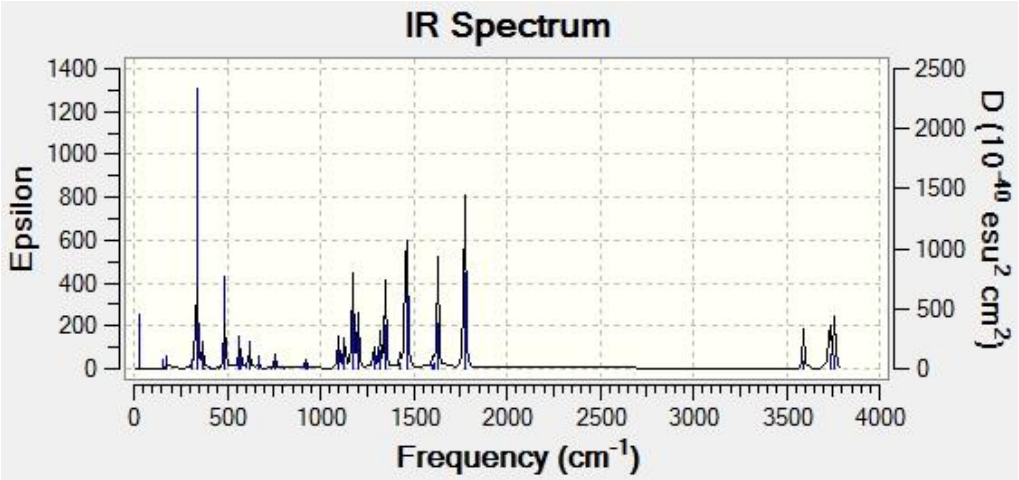
الشكل(III-12) : الطيف النظري لرمان للمركب T-705.



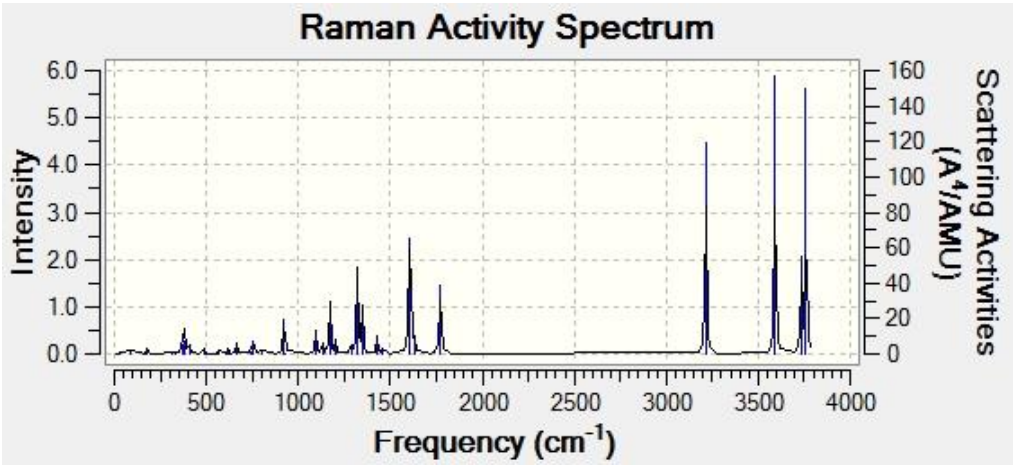
الشكل(III-13) : الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-1105.



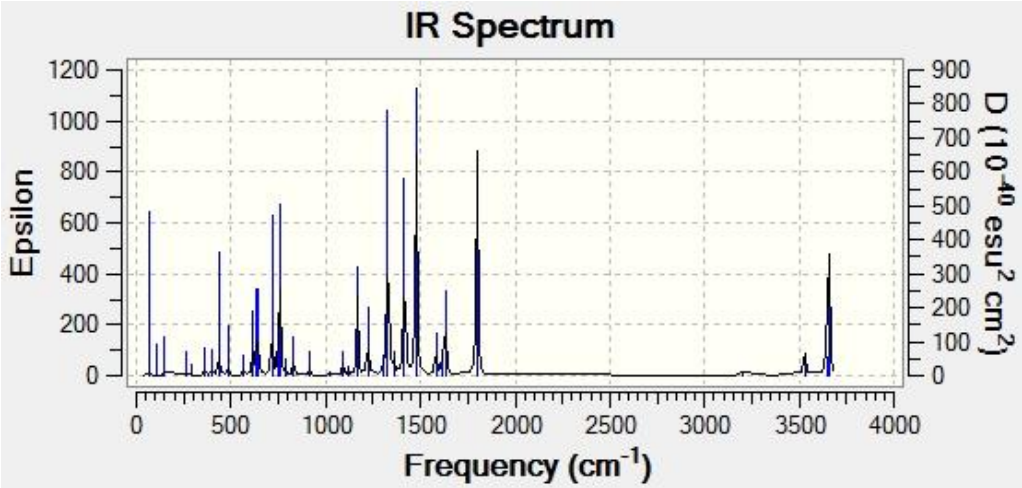
الشكل(III-14) : الطيف النظري لرامان للمركب T-1105.



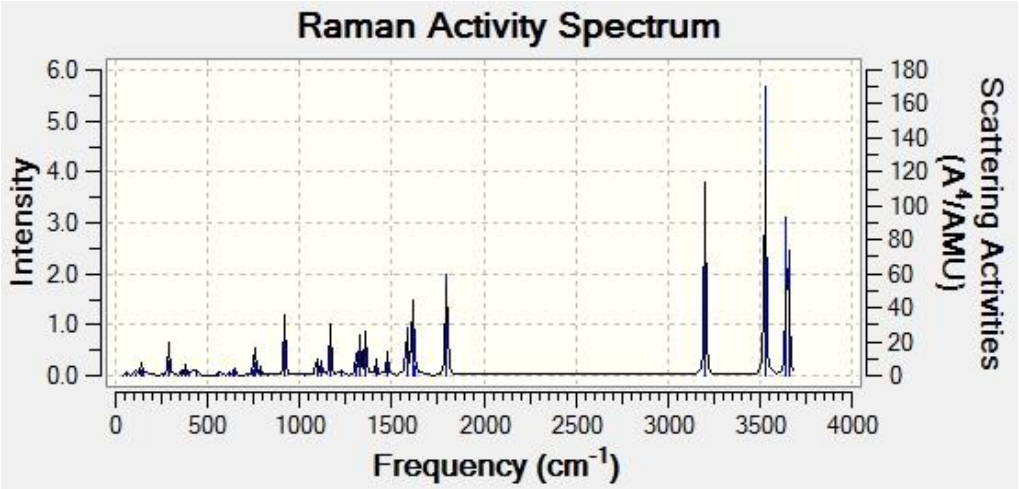
الشكل(III-15) : الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705-Cl.



الشكل(III-16): الطيف النظري لرامان للمركب T-705-Cl.



الشكل(III-17) : الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء للمركب T-705-Br.



الشكل(III-18) : الطيف النظري لرامان للمركب T-705-Br.

خاتمة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة نظرية مفصلة للخصائص البنيوية وطيفية لمركب فافيبيرافير وذلك باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) في برنامج Gaussian09 وقد استعملنا عدة تقريبات للوصول إلى افضل تقريب للحصول على افضل النتائج.

يمكن تلخيص هذه النتائج كما يلي:

1- البنية الهندسية لتشكل الجزيئي .

2- طول الروابط وزاويا بين الذرات.

3- مواضع الذرات .

4- الترددات الأشعة تحت الحمراء ورامان .

5- المدارات الجزيئية للمركبات المدروسة.

أكدت هذه النتائج دقة وصحة الحساب وقدرة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) في حساب خصائص المكبات لأنها أعطتنا نتائج نظرية قريبة من القيم التجريبية لطول الروابط .

قائمة مراجع الفصل الثالث

[1] Smee, Donald F., et al. "Effects of the combination of favipiravir (T-705) and oseltamivir on influenza A virus infections in mice." Antimicrobial agents and chemotherapy 54.1: 126-133 (2010).

[2] Sleeman, Katrina, et al. "In vitro antiviral activity of favipiravir (T-705) against drug-resistant influenza and 2009 A (H1N1) viruses." Antimicrobial agents and chemotherapy 54.6: 2517-2524 (2010).

[3] Seneviratne, Suranjith L., et al. "Favipiravir in Covid-19".

[4] Antonov, Liudmil. "Favipiravir tautomerism: A short theoretical report." (2020).

[5] pyrazinecarboxamide (YMDB00976) – Yeast Metabolome Database.

[6] Guo, Qi, et al. "The complete synthesis of favipiravir from 2-aminopyrazine." Chemical Papers 73.5: 1043-1051 (2019).

[7] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Favipiravir.

[8] Shi F, Li Z, Kong L, et al. Synthesis and crystal structure of 6-fluoro-3-hydroxypyrazine-2-carboxamide. Drug Discov Ther.;8:117-20 (2014).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم في هذا العمل دراسة البنية الهندسية للتشكل الجزيئي، والأطياف النظرية ل الاشعة تحت الحمراء و مطيافية رامان لمركب Favipiravir وثلاث من مشتقاته (T-1105، T-705-Cl و T-705-Br) وذلك باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) و التي تعتبر من النظريات المعتمدة في العصر الحالي حيث أنها تعتمد على الكثافة الالكترونية خلافا لباقي النظريات وهذا ما جعلها تلقى استحسانا من طرف العلماء وكذا قامت بحل جل المشاكل التي واجهتهم في الدراسة. لدراسة البنية الهندسية للتشكل الجزيئي استخدامنا الوظيفة B3LYP مع القاعدة 6-31G++(d,p) للحصول على نتائج قريبة من النتائج التجريبية. حيث تطرقنا في بداية هذا العمل إلى دراسة تفصيلية للخصائص الهيكلية لكل مركب والمتمثلة في الطاقة، طول الروابط، الزوايا باستعمال العديد من الطرق والقواعد نذكر منها Semi-empirical مع اختيار الوظيفة PM3، نظرية الكثافة الوظيفية DFT مع اختيار الوظيفة B3LYP والقواعد 3-21G+، 6-31G++(d,p) و 6-311G++(d,p) بالإضافة إلى دراسة مستويات الطاقة HOMO و LUMO. اظهرت النتائج أن الوظيفة B3LYP مع القاعدة 6-31G++(d,p) تعطي أفضل النتائج و القريبة من النتائج التجريبية في حساب الخصائص الهيكلية للمركبات المدروسة. قلة قيمة الفارق في طاقة HOMO و LUMO لمركب ما، يدل على القابلية الشديدة للتفاعل، ومنه فإنه حسب النتائج فإن المركب T-705-Br هو الأكثر فعالية.

كما تمكنا من ايجاد الترددات وأنماط الاهتزاز والأطياف النظرية لكل من الأشعة تحت الحمراء واشعة رامان للمركبات المدروسة.

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة نظرية للخصائص الفيزيوكيميائية لمركب 6- فلورو-3-هيدروكسي بيرازين-2-كاربوكساميد أو ما يدعى فافيبيرافير (T-705) وايضا ثلاث من مشتقاته. T-705 هو مركب من عائلة البيرازين ذا أهمية بالغة خاصة في مجال الطب وذلك لأنه مضاد قوي ضد فيروسات RNA وأيضا ضد فيروس كورونا (Covid-19). اعتمادا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) واستعمال التبادل الوظيفي B3LYP والقاعدة 6-31G++(d,p) تمكننا من تحديد البنية الجزيئية المحسنة وترددات وأنماط الاهتزاز لمركب فافيبيرافير ومشتقاته الثلاث. النتائج النظرية المتحصل عليها للتشكل الجزيئي كانت على توافق كبير مع النتائج التجريبية وهذا ما يبين الأهمية البالغة لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) في دراسة للخصائص الفيزيوكيميائية للمركبات.

الكلمات المفتاحية: فافيبيرافير، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة(DFT)، الوظيفةB3LYP، القاعدة 6-31G++(d,p)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية رامان.

Abstract

In our work, we have theoretically studied the physiochemical properties of 6-fluoro-3-hydroxyperazine-2-carboxamide compound or the so-called Favipiravir (T-705) and also three of its derivatives. T-705 is a compound Belongs to the pyrazine family of great importance especially in the field of medicine, because it is a powerful anti-RNA viruses and also against the Corona virus (Covid-19). Based on the density functional theory (DFT) and using the B3LYP and the basis 6-31G++(d, p) we were able to determine the enhanced molecular structure, frequencies and vibration patterns of Favipiravir and three of its derivatives. The theoretical results obtained for molecular conformation were in great agreement with the experimental results, which indicates the great importance of the theory of the density functional Theory (DFT) in the study of the physiochemical properties of the compounds.

Key words: Favipiravir, Density Functional Theory (DFT), B3LYP function, base 6-31G++(d, p), infrared spectroscopy, Raman spectroscopy.