

رقم الترتيب:.....

الرقم التسلسلي:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء



مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية وتحليلية

إعداد الطالبة: عويسي صابرينه

تحت عنوان:

الدراسة البنيوية والفيزيوكيميائية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد

نوقشت يوم: 07 / 06 / 2017

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر ب	مازري راضية
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	بوشقرة سماح
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد ب	كراسع عائشة
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر أ	خلف عبد الحميد

الموسم الجامعي: 2016/2017

الإهداء

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقيهما

إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

إلى والدي الكريمين أدامهما الله لي.

إلى أخواتي هاجر - صفاء - سارة - سندس.

إلى من شجعني على مواصلة مسيرتي العلمية رفيق درسي زوجي البشير.

إلى أساتذتي وكل من علمني حرفاً.

إلى كل من شجعني وساعدني على إتمام هذا العمل.

إلى من جمعني لهم مقاعد الدراسة الجامعية دفعة كيميا. عضوية خلية 2017/2016

إلى الشموع التي تحترق لنضيء الآخرين.

إلى كل من نسيه القلم وتذكره القلب.

أهدي هذا العمل المنواضع مراجعياً من المولى عز وجل أن يتخذ القبول والنجاح.

وفي الأخير أرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعاً يستفيد منه جميع الطلبة المترشحين المقبلين على النسخ.

التشكرات

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقتني إلى انجاز هذا العمل أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل وفي تذليل ما وجهناه من صعوبات، وأخص بالذكر الأستاذ المشرف " عبد الحميد خلف " الذي أشرف على هذا العمل فكان نعم المشرف ونعم النصوح وفقه الله لما يحب ويرضى.

كذلك أتقدم بوافر الشكر والعرفان إلى الأستاذة " عائشة كراسع " التي لم تبخل علي بتوجيهاتها القيمة ونصائحها الصائبة وصبرها معي كانت عوناً لي في إتمام هذا العمل وفقها الله لما فيه الخير من النجاح والتفوق.

كما أقدم شكري إلى كل أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة المذكرة.

- أستاذة راضية مازري.
- أستاذة سماح بوشقرة.

و إلى الذين مهدوا لي طريق العلم والمعرفة إلى جميع أساتذتي الأفاضل.

وإلى كل من ساعدني في إتمام هذا العمل المتواضع ولو بكلمة طيبة وابتسامة صادقة.

إليكم كلكم أخلص التشكرات.

فهرس المحتويات

I	فهرس المحتويات
V	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
IX	فهرس الرموز
2	المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول الأشعة السينية

8	1-I- المقدمة
8	2-I- طبيعة الأشعة السينية
9	3-I- انتاج الأشعة السينية
12	4-I- انعراج الأشعة السينية
14	5-I- أطيف الأشعة السينية
14	1.5-I- الطيف المستمر
15	2.5-I- الطيف المنقطع (المميز)
16	6-I- أنواع أمواج الأشعة السينية
17	7-I- التقنيات المستعملة في الدراسة البلورية
17	1.7-I- طريقة المسحوق
19	2.7-I- طريقة البلورة الدوارة
19	3.7-I- طريقة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات
21	8-I- الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستعمال بلورة أحادية
22	1.8-I- دراسة أولية للبنية البلورية باستعمال الأشعة السينية
24	2.8-I- تسجيل شدات الانعكاس
25	3.8-I- استرجاع المعطيات
28	4.8-I- تحديد الصيغة الفراغية
28	5.8-I- تنقية الصيغة الفراغية
28	6.8-I- وصف الصيغة الفراغية
29	9-I- البرامج المستخدمة في دراسة الصيغ الفراغية

الفصل الثاني: النمذجة الجزيئية

371-II- المقدمة
372-II- ميكانيك الكم
381.2-II- تقريب بورن-أوبنهايمر
392.2-II- معادلات هار تري-فوك
393.2-II- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT
403-II- الطريقة النصف التجريبية
414-II- الميكانيك الجزيئية
411.4-II- الطاقة الفراغية
432.4-II- أمثلة لحقول القوة في الميكانيك الجزيئية
435-II- أسطح الطاقة الكامنة
446-II- طاقات المدارات الجزيئية الحدودية HOMO و LUMO
451.6-II- طاقة التآين
452.6-II- الألفة الإلكترونية
453.6-II- الكمون الكيميائي
454.6-II- القساوة
455.6-II- الليونة
466.6-II- نيكلوفيليسي تي
467.6-II- الكتر وفيليسي تي
467-II- مساحات الكمون الالكتر وستاتيكي (MESP)
478-II- أنواع الحسابات
471.8-II- الهندسة الجزيئية
472.8-II- تحسين الهندسة (البنية)
473.8-II- حسابات نقطة واحدة
484.8-II- حسابات تحول الحالة (الحالة الانتقالية)
485.8-II- الكثافة الإلكترونية - حسابات Spin نماذج رسومية وخرائط
486.8-II- التفاعلات الكيميائية

48النوي
489-II- الترددات الاهتزازية الجزيئية و أهميتها
491.9-II- حساب التردد الاهتزازي للجزيئة بصيغة ميكانيك الكم
502.9-II- أنواع الاهتزازات الجزيئية
501.2.9-II- الاهتزاز بالاستطالة
512.2.9-II- الاهتزاز بالانحناء
5210-II- طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN)
521.10-II- الرنين النووي المغناطيسي للبروتون-1
532.10-II- الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13
5411-II- أجهزة وبرمجيات الكمبيوتر

الفصل الثالث: الدراسة البلورية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة

الأشعة السينية

601-III- المقدمة
602-III- الدراسة البلورية
603-III- حفظ الشدات
614-III- تحليل وتنقية الصيغة
635-III- وصف البنية
656-III- وصف التراص

الفصل الرابع: الدراسة البنيوية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة

النمذجة الجزيئية

711-IV- المقدمة
712-IV- طرق الحساب المستخدمة
793-IV- منحى الطاقة للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
794-IV- الخواص الطيفية
1.4-VI- حساب الترددات الاهتزازية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
79كلوريد

82	2.4-IV- وصف أنماط الاهتزاز للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.....
82	1.2.4-IV- اهتزاز في المستوي (A').....
85	2.2.4-IV- اهتزاز خارج المستوي (A'').....
86	3.4-IV- تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN).....
89	5-IV- حساب طاقات المدارات الجزيئية الحدودية.....
	6-IV- مساحة الكمون الالكتروستاتيكي للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.....
91	كلوريد.....
93	الخاتمة العامة.....
95	الملحق.....

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول		
8	الطيف الكهرومغناطيسي وموقع الأشعة السينية منه.	(1-I)
9	مخطط لأنبوب كوليديج للأشعة السينية.	(2-I)
10	طريقة التوزيع الإلكتروني.	(3-I)
11	طريقة انبعاث الفوتون من الذرة.	(4-I)
12	المستويات الشبيكية.	(5-I)
12	انعراج الأشعة السينية عند اصطدامها بذرات المستويات الشبيكية.	(6-I)
13	انعراج الأشعة السينية.	(7-I)
15	الطيف المستمر والطيف المتقطع.	(8-I)
16	مصدر بعض خطوط الأشعة السينية.	(9-I)
18	الجهاز المستخدم في طريقة المسحوق.	(10-I)
18	رسم توضيحي لأقواس دوائر متتالية على فلم ديباي شيرر.	(11-I)
19	رسم تخطيطي لطريقة البلورة الدوارة.	(12-I)
20	مختلف الدورات من أجل انزياح الموضع P.	(13-I)
21	رسم تخطيطي لجهاز الانعراج ذو أربع حلقات.	(14-I)
22	الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستخدام بلورة أحادية.	(15-I)
23	البلورات المختارة من أجل الانعراج.	(16-I)
23	جهاز الغونيو متر.	(17-I)
24	مطياف الأشعة السينية.	(18-I)
31	نافذة برنامج WinGX.	(19-I)
32	نافذة برنامج SHELX.	(20-I)
الفصل الثاني		
44	رسم توضيحي لأسطح الطاقة الكامنة الانتقال من (A) إلى (C) الأقل في الطاقة.	(1-II)
44	رسم للمدرات الجزيئية الحدودية HOMO و LUMO	(2-II)
51	الاستطالة المزدوجة المتناظرة والغير متناظرة.	(3-II)

52	أشكال الاهتزاز بالانحناء.	(4-II)
الفصل الثالث		
64	تمثيل للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج .ORTEP	(1-III)
64	الخلية البلورية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(2-III)
65	اسقاطات المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد على المستويات (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) .	(3-III)
66	تراص المركب على المستوي (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) .	(4-III)
الفصل الرابع		
71	تمثيل للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج .Gaussian	(1-IV)
79	منحنى الطاقة للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(2-IV)
82	طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(3-IV)
83	تأرجح المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد في المستوي.	(4-IV)
83	استطالة الرابطة C-CL.	(5-IV)
83	استطالة الرابطة C=N.	(6-IV)
84	استطالة الرابطة C-H لحلقة البنزان نمط 70.	(7-IV)
84	استطالة الرابطة C-H لحلقة البنزان نمط 71.	(8-IV)
84	استطالة الرابطة N-H في المستوي.	(9-IV)
85	تأرجح الرابطة C=N والرابطة N-N خارج المستوي.	(10-IV)
85	تأرجح الرابطة N-H خارج المستوي.	(11-IV)
86	تأرجح الرابطة C-H نمط 29.	(12-IV)
86	تأرجح الرابطة C-H نمط 30.	(13-IV)
87	تمثيل للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج .Chem Draw	(14-IV)
88	طيف ^1H RMN التجريبي.	(15-IV)
88	طيف ^{13}C RMN التجريبي.	(16-IV)

89	قيم HOMO و LUMO وفرق الطاقة بينهما للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(17-IV)
91	كثافة الشحنة الكلية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد المرسومة ببرنامج Gaussian.	(18-IV)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
الفصل الأول		
14	الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب Rx.	(1-I)
16	أنواع أمواج الأشعة السينية.	(2-I)
17	الطرق التجريبية لدراسة البنية البلورية.	(3-I)
الفصل الثالث		
61	نتائج التنقية وشروط الحفظ.	(1-III)
62	مواضع الذرات ومعاملات التحريك الحراري الإيزوتروبي.	(2-III)
67	أطوال الروابط بين الذرات.	(3-III)
68	قيم الزوايا الثلاثية.	(4-III)
الفصل الرابع		
72	قيم شحن الذرات المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد لـ Mulliken.	(1-IV)
73	قيم الروابط بين الذرات بالطريقة النصف تجريبية PM3.	(2-IV)
74	قيم الزوايا الثلاثية بين الذرات بالطريقة النصف تجريبية PM3 .	(3-IV)
75	قيم الروابط بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT) .	(4-IV)
76	قيم الزوايا الثلاثية بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT).	(5-IV)
77	قيم الزوايا الرباعية بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT).	(6-IV)
80	الترددات الاهتزازية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(7-IV)
87	قيم طيف ¹ H RMN.	(8-IV)
87	قيم طيف ¹³ C RMN.	(9-IV)
90	حساب طاقات المدارات الحدودية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.	(10-IV)

فهرس الرموز

الرمز	المعنى
DFT	= Density Functional Theory.
MNDO	= Modified Neglect of Diatomic Overlap.
ZDO	= Zero Differential Overlap.
CNDO	= Complete Neglect of Differential Overlap.
INDO	= Intermediate Neglect of Differential Overlap.
SAM1	= Semi-Ab-Initio Model 1.
AM1	= Austin Model 1.
PM3	= Parameterized Method 3.
AMBER	= Assisted Model Building with Energy Refinement.
CHARMM	= Chemistry at HARvard Molecular Mechanics.
MMX	= Force fields include third- and fourth-orde.
OPLS	= Optimised Potentials for Liquid Simulations.
DREIDING	= A generic force field for molecular simulations.
MMFF	= The Merck molecular force field.
GROMOS	= Gronigen Molecular Simulation.
HOMO	= Highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	= Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
SOMO	= Singly Occupied Molecular Orbital.
TCNE	= Tetracyanoethylene.
MESP	= Electrostatic Potential Surface.
TMS	= Tetramethylsilan.
RMN	= Résonance Magnétique Nucléaire.

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يدرس علم البلورات البنية البلورية للمواد وتركيبها ويعتبر أحد العلوم الهامة لدراسة أشكالها ومظاهرها وكان يعد حتى نهاية القرن التاسع عشر علما وصفاً ينحصر مضمونه الأساسي في دراسة الأشكال الخارجية للبلورات ووصفها، ولكن مع اكتشاف البنية الذرية للمادة صار علم البلورات يعنى بدراسة البنية الداخلية الفراغية للبلورات وعلاقتها بصفاتها الأساسية والثانوية عن طريق دراسة ارتباط وترتيب ذراتها أو جزيئاتها. [01]

وللحصول على المعطيات البلورية المحددة للمركبات الصلبة يجب معرفة ودراسة البنية الداخلية للبلورات، لهذا قام الباحثون بالبحث عن سبل لتطوير هذا العلم المهم، ولا يكون هذا إلا باستعمال انعراج الأشعة السينية، ومن هنا نلتمس الأهمية العظيمة للأشعة السينية ولعلم البلورات لدراسة أكثر دقة، وللأشعة السينية قدرة على اختراق المادة وبها أصبح بالإمكان الحصول على معطيات حتى للبلورات الصغيرة جداً. [02]

أصبح تحديد البنى البلورية بواسطة الأشعة السينية أمراً سهلاً ومبسوطاً نظراً لاكتشاف تقنيات عملية جديدة وكذلك تطور الاعلام الآلي مكن من معالجة المعطيات المتحصل عليها بسهولة تامة، وبتطوره ظهرت تقنيات جديدة لدراسة المركبات وتتمثل فيما يسمى بالنمذجة الجزيئية، والتي تعتبر من بين تطبيقات الطرق النظرية التي تعتمد على الحساب، وذلك من أجل حل الإشكاليات المتعلقة ببنية الجزيئات ومالها من علاقة بالتفاعلات الكيميائية، حيث تمكن الباحث من التنبؤ والتحقق، ومن ثم تفسير وتحليل إمكانية إجراء تجربة من عدمها. [03]

من هذا المنطلق جاء هذا العمل والمتمثل في إجراء مقارنة بين النتائج المقدمة من خلال انعراج الأشعة السينية وطرق النمذجة الجزيئية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

يشتمل عملنا هذا على جزئين، الجزء الأول نظري والآخر عملي.

حيث يحتوي الجزء النظري على فصلين:

الفصل الأول: تعرفنا فيه على عالم الأشعة السينية وكيفية إنتاجها وتطبيقاتها لمعرفة أسرار التركيب البلوري.

الفصل الثاني: تم التطرق فيه للنمذجة الجزيئية وعلاقتها بالنمذجة الحاسوبية والحساب.

كما يحتوي الجزء التطبيقي أيضا على فصلين :

الفصل الثالث: درسنا في هذا الفصل البنية البلورية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة الأشعة السينية.

الفصل الرابع: تطرقنا فيه إلى دراسة بنيوية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة النمذجة الجزيئية، كما قارنا النتائج المتحصل عليها مع تلك التي تخص الأشعة السينية.

وفي الأخير تم إنهاء المذكرة بعون الله بخاتمة عامة تم فيها تلخيص مجمل النتائج المتحصل عليها.

المراجع

المراجع

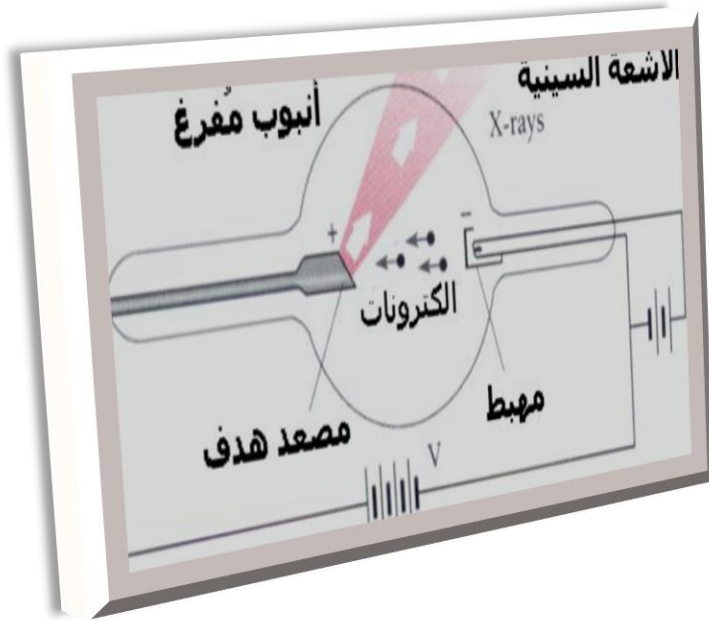
- [01] - محمد غالب (علم البلورات) جامعة دمشق (1983).
- [02] - أ.د. محمود نصر الدين (الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها) الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس (2008).
- [03] - سمر باكوبن وأحلام هوده (تدريبات في مجال النمذجة الجزيئية) مركز أبحاث الشرق الأوسط للجينات والتقنية البيولوجية، رأسنحاش، قضاء بترون، لبنان.

الجزء النظري

عموميات حول الأشعة السينية

1

الفصل



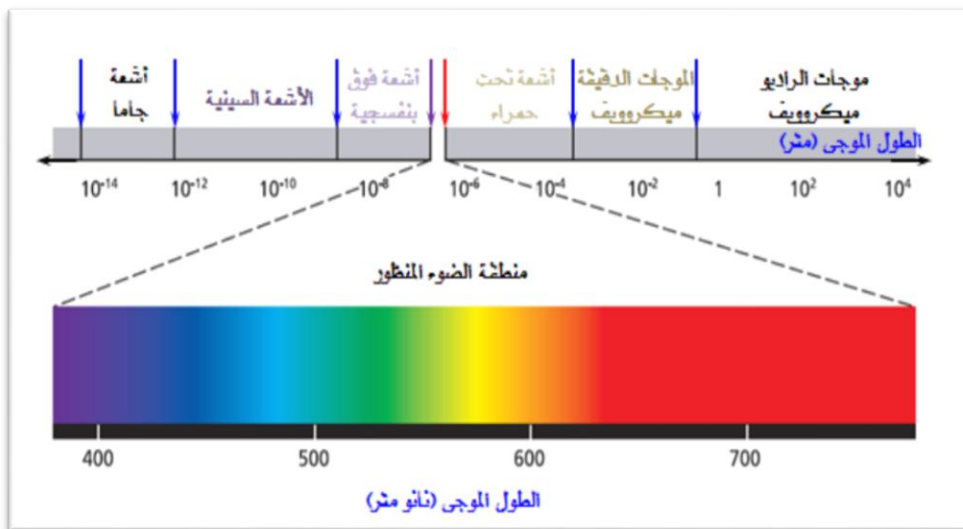
1-I- المقدمة

في عام 1895م اكتشف العالم الألماني وليام رونتجن، أشعة قادرة على اعطاء ظلا لكل جسم يعترض مسارها، ولجهله لطبيعتها أطلق عليها الأشعة السينية. [01] ولقد تم تحديد طبيعة هذه الأشعة سنة 1912م، وفي هذه السنة بالذات تم اكتشاف ظاهرة حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات، وهذا الاكتشاف أثبت الطبيعة الموجية لهذه الأشعة وزود بطريقة جديدة لدراسة بنية المادة. [02]

فباكتشافها أحدثت قفزة علمية كبيرة، كما ساهمت الأشعة السينية سواء بالأبحاث التي جرت حولها أو بتلك التي جرت بواسطتها في دفع العلوم خطوات إلى الأمام، فأتت دراسة الفلورة التي تحدثها الأشعة السينية في بعض مركبات اليورانيوم استطاع بكرال (Becquerel) بشيء من الصدفة من اكتشاف النشاط الإشعاعي في مركبات اليورانيوم، فكان اكتشافه اللبنة الأولى في بناء صرح الفيزياء والكيمياء النووية. كما استطاع لوي (Laue) أن يبرهن على وجود تناظر معين في بعض الأجسام الصلبة وأن يخطو الخطوة الأولى في طريق إرساء قواعد فيزياء وكيمياء الأجسام الصلبة والبلوريات. [03]

2-I- طبيعة الأشعة السينية:

الأشعة السينية X هي نطاق من الطيف الكهرومغناطيسي تقع بين أشعة جاما العالية الطاقة، والأشعة فوق البنفسجية الأقل في الطاقة. وبالتالي فهي أشعة غير مرئية، لأن طاقة فوتوناتها أكبر من طاقة الأشعة المرئية بكثير مما يعني أن ترددها كبير وطولها الموجي قصير. والأشعة السينية ذات أطوال موجات في نطاق 10⁻⁸-10⁻¹⁰م ولذا يعبر عن طول الموجة في نطاق الأشعة السينية بوحدات الأنجستروم (Å). [04]



الشكل (1-I): الطيف الكهرومغناطيسي وموقع الأشعة السينية منه.

تملك الأشعة السينية ككل أشكال الطاقة المنبعثة، خاصية مزدوجة موجية وجسيمية، يمكن تشبيهها في الحالة الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء وتعطى طاقتها ب: [05]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots (I - 1)$$

حيث:

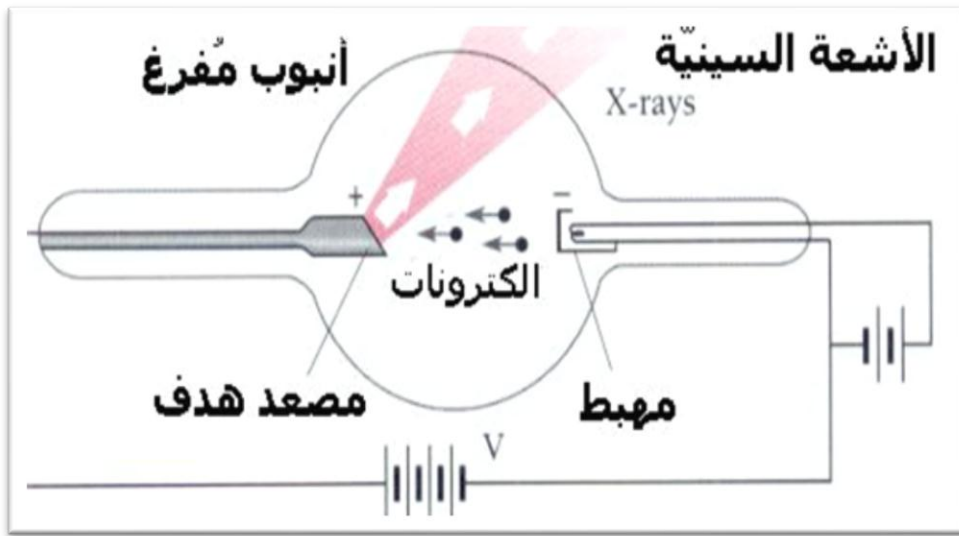
$$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = h \quad \text{: ثابت بلانك.}$$

$$3 \cdot 10^8 \text{ m/s} = C \quad \text{: سرعة الضوء في الفراغ.}$$

$$\lambda \quad \text{: طول الموجة (m).}$$

I-3- إنتاج الأشعة السينية :

تتولد الأشعة السينية من قصف هدف معين بالكاترونات بطاقة (10-100 KeV) في أنبوب كوليديج للأشعة السينية، الموضحة في الشكل (I-2).



الشكل (I-2): مخطط لأنبوب كوليديج للأشعة السينية.

اشتقت التسمية من اسم صانعه، و هو أنبوب مفرغ من الهواء و مكون من إلكترودين:

- مهبط باعث للإلكترونات، و هو عبارة عن سلك من التنغستان مسخن بفعل جول الحراري.

- مصعد يمثل الهدف المعدني الذي يحمل داخل الأنبوب العادي على توتر موجب .

يقوم هذا التوتر الكهربائي العالي بتسريع الإلكترونات المنطلقة من سلك التنغستان، حتى تقصف الهدف،

وبذلك يتم إنتاج الأشعة X، هذه الأخيرة يجب أن تبتدأ لأن أكبر جزء من الطاقة الحركية للإلكترونات يحول

إلى حرارة، حيث نجد أن أقل من 1% من هذه الطاقة محولة إلى الأشعة X. [05]

وأن الطيف الناتج من الإلكترونات المثيجة يتألف من حزمة عريضة للطاقات بالإضافة إلى فوتونات بطاقة معينة خاصة بالمعدن الهدف. وقد حدد تردد هذه الفوتونات بقانون Moseley: [01]

$$V = K(Z - 10) \quad \dots (I - 2)$$

حيث أن:

Z : العدد الذري للعنصر الهدف.

K : ثابت.

ويستخدم اليوم السيراميك كمادة للمصعد ويكون مكان اصطدام الإلكترونات عليه مغطى بالموليبدينوم أو بالنحاس أو بالتنجستن. [06]

والمعروف أن الإلكترونات تشغل مستويات الطاقة أو مدارات مختلفة حول النواة في الذرة، ولكي ينتقل الإلكترون من المستوى S_1 إلى المستوى S_2 ، فإنه يحتاج إلى قدر من الطاقة يتوفر في الأشعة السينية، فتمتص الذرة الأشعة X، فيتوفر قدر من الطاقة يساوي الفرق بين طاقة المستوى S_1 وطاقة المستوى S_2 فينتقل الإلكترون جراء هذه الاثارة.

$$\Delta E = ES_1 - ES_2 \quad \dots (I - 3)$$

1s
2s, 2p
3s, 3p, 3d
4s, 4p, 4d, 4f
5s, 5p, 5d, 5f
6s, 6p, 6d, 6f
7s, 7p, 7d, 7f

الشكل (I-3): طريقة التوزيع الإلكتروني.

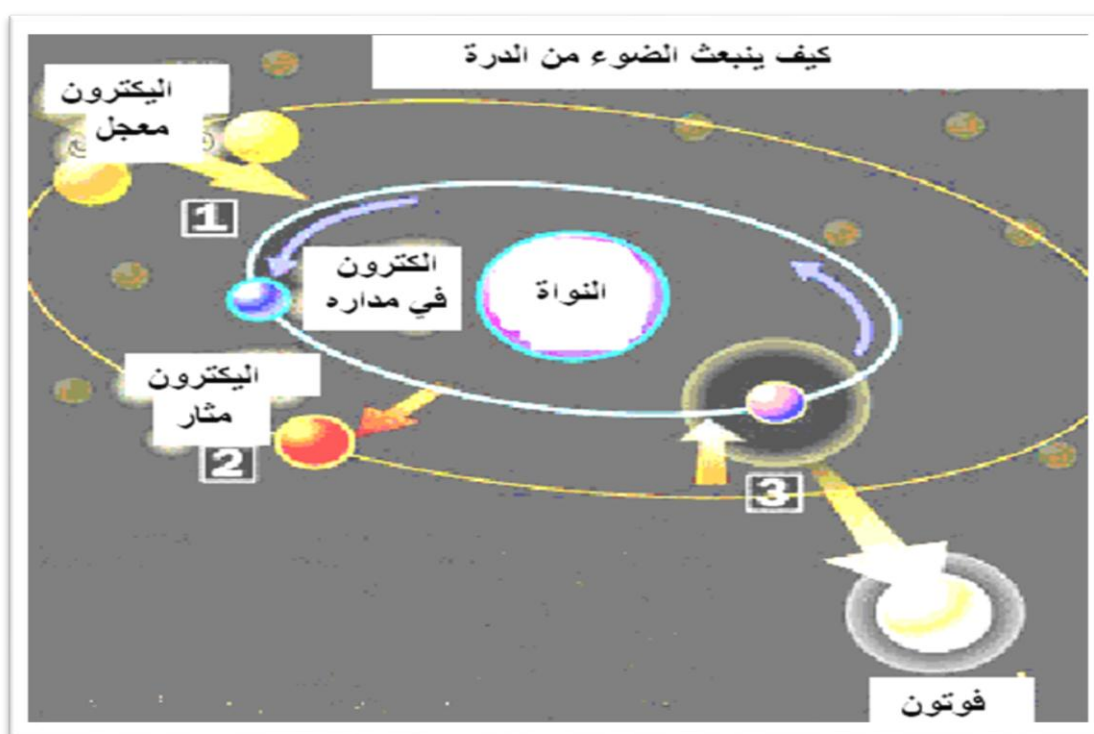
وعندما ينتقل إلكترون من مستوى طاقة عالي إلى مستوى طاقة منخفض ينطلق فوتون يحمل طاقة تساوي فرق الطاقة بين المستويين ΔE .

وتعتمد طاقة الفوتون المنبعث على الفرق بين مستويات الطاقة في الذرة، ومن الممكن أن تكون طاقة الفوتون الناتج في مدى الأشعة المرئية، فينتج ضوء مرئي. كما يمكن أن تكون طاقة الفوتون المنبعث في المدى الغير المرئي، فينتج أشعة غير مرئية.

والخلاصة أن ما يحدد طاقة الفوتون المنبعث من الذرة هو الانتقال الإلكتروني بين مستويات الطاقة. وعندما يصطدم الفوتون المنبعث بذرة أخرى، فإن تلك الذرة تمتص طاقة الفوتون من خلال أحد إلكتروناتها لينتقل الإلكترون من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى، أي يحدث له اثاره لأنه امتص طاقة اضافية، ولكي يمتص الإلكترون طاقة الفوتون يجب أن تكون طاقة الفوتون هذه تساوي فرق مستويات الطاقة التي سينتقل لها الإلكترون، كما ذكر سابقا، أي تكون كافية لنقله إلى المستوى الطاقوي الأعلى المتاح له، وذلك يعود إلى طبيعة الذرة وبنية الذرة، وإذا اختلف هذا الشرط فلن يحدث امتصاص الفوتون من قبل الذرة.

ويمكن تلخيص مراحل انبعاث الفوتون الضوئي من الذرة كما في الشكل(4-I) على النحو التالي:

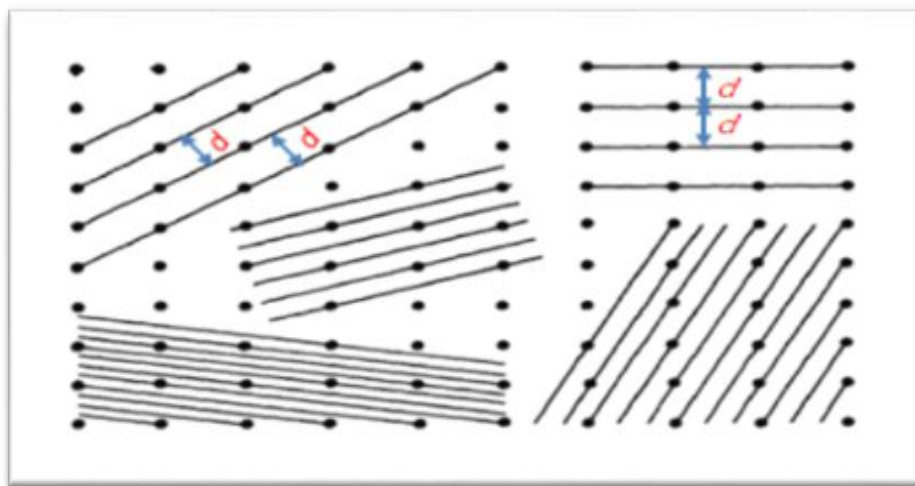
1. اصطدام إلكترون معجّل مع الذرة يعمل على اثارها.
2. ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى.
3. يعود الإلكترون إلى مستوى الطاقة المنخفض وتنتقل فوتونات ضوئية.



الشكل(4-I): طريقة انبعاث الفوتون من الذرة.

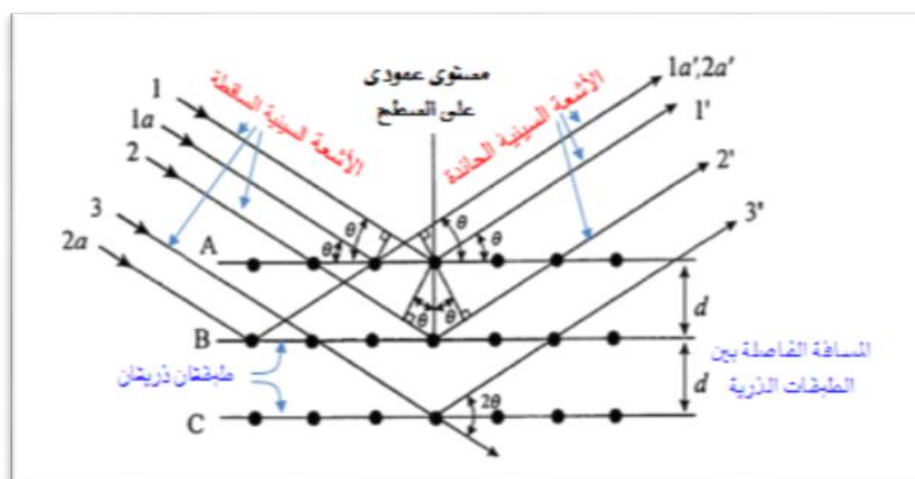
4-I- انعراج الأشعة السينية :

تتكون البلورات من طبقات ذرية أو مستويات الشبكية وهي عبارة عن مستويات افتراضية تمر بالذرات عبر شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد، لذلك يوجد العديد من هذه المستويات للشبكة الواحدة تختلف في عدد الذرات التي تمر بها، والمسافة بين الذرات المتتالية، وكذلك المسافة العمودية بين كل مستويين متوازيين (المسافة الفاصلة بين الطبقات الذرية). [07]

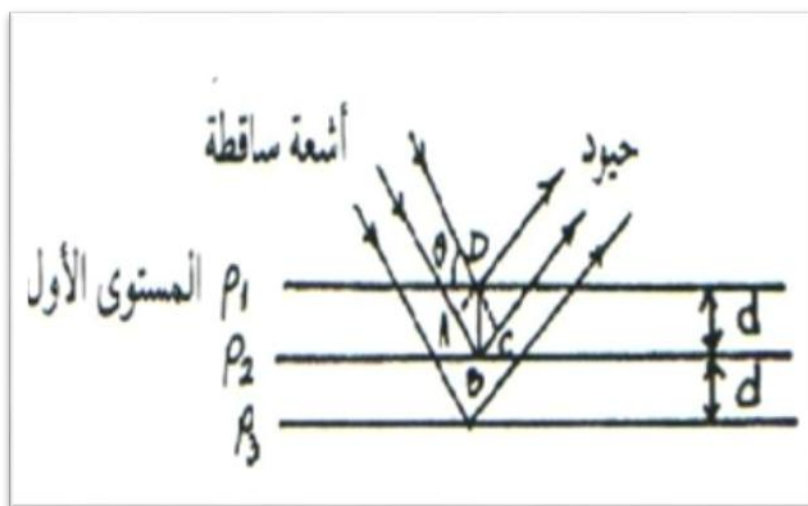


الشكل (5-I): المستويات الشبكية .

يمكن شرح عملية انعراج الأشعة السينية خلال العينة، بتصور أن شعاعاً أحادي الطول الموجي يخترق مستوى الذرات أو الأيونات المكونة للمركب كما هو موضح في الشكل (6-I).



الشكل (6-I): انعراج الأشعة السينية عند اصطدامها بذرات المستويات الشبكية.



الشكل (7-I) : انعراج الأشعة السينية.

المستقيمان AD، CD متعامدان مع الشعاعين الساقط والمنعرج على التوالي ويقطع الشعاع المنعرج عن المستوى P₂ (المستوى الثاني). المسافة ABC أكبر من الشعاع المنعرج على المستوى الأول P₁. وطالما أن الزاوية ADB و BDC متساويتان ومساويتان لزاويتي السقوط والانعراج θ فإن: [01]

$$AB = d \sin \theta \quad \dots(I-4)$$

$$ABC = 2d \sin \theta \quad \dots(I-5)$$

حيث أن d هي المسافة بين مستويات البلورة.

عندما يكون ABC مساوٍ تماماً لأضعاف الطول الموجي للشعاع الساقط λ فإن المعادلة (I-4) تصبح:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \dots(I-6)$$

وتعرف هذه المعادلة باسم قانون براغ، وهي معادلة بسيطة تربط بين الطول الموجي λ للأشعة السينية وبين المسافات الشبكية المكونة للمادة، بالإضافة إلى θ زاوية سقوط الأشعة السينية على الطبقات الذرية في العينة. حيث n عدد صحيح موجب يحدد درجة الانعراج.

إذا كان n = 1 فإن انعراج الأشعة يكون من المرتبة الأولى وكلما ازدادت مرتبة الانعراج فإن الشدة تقل، وهذا القانون يعتبر شرط أساسي لحدوث الانعراج، كما أنه يقيس المسافات الشبكية d hkl بدلالة قرائن ميلر (hkl). وعلى الرغم من استخدام المصدر نفسه من الأشعة السينية X مع تثبيت الطول الموجي λ، فإنه لا يمكن الحصول على نمط انعراج واحد للبلورة الواحدة، لأنه عند سقوط شعاع الأشعة السينية X على البلورة من زوايا مختلفة، تنتج تشكيلة جديدة من أنماط الانعراج.

كما يتغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغيير نوع الهدف المستخدم في أنبوب كوليديج، والجدول التالي يعطي بعضاً من تلك الأطوال الموجية للخطوط المميزة. [05]

الجدول (I-1): الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب x R.

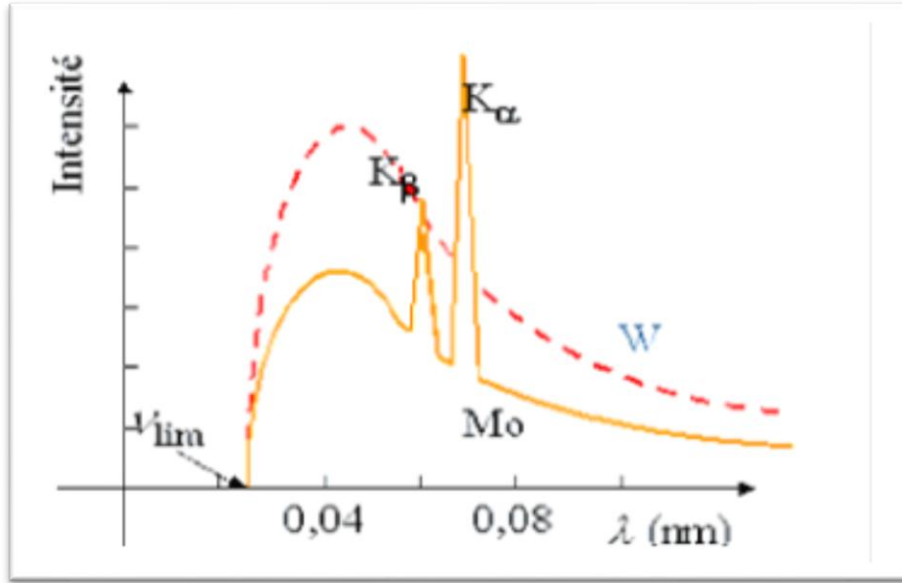
العناصر	$K_{\alpha 1}(\alpha)$	$K_{\alpha 2}(\alpha)$	$K_{\beta 1}(\beta)$	$K_{\beta 2}(\beta)$
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.028970	2.29361	2.29100	2.08487

I-5- أطياف الأشعة السينية :

طيف الأشعة السينية للبلورات يعتمد على عملية تشتت للأشعة X، حيث أن المواد البلورية تبعثر الأشعة السينية بزوايا محددة، وإذا علم طول موجة الشعاع الساقط على البلورة يمكن حساب المسافة بين مستويات الذرة داخل البلورة، وشدة تبعثر الأشعة السينية تعطي معلومات عن الأوضاع الذرية وتسمح بحساب ترتيب الذرات داخل التركيب البلوري للمادة. [04]

وعند قياس شدة الأشعة السينية المنبعثة من هدف كدالة لطول موجتها بواسطة مطياف بلوري وجد بأن طيف الأشعة السينية الناتج يتألف من نوعين متميزين: [08]

I-1.5- الطيف المستمر: هو الطيف الأوسع حيث ينتج عن اشعاع حراري فعند قذف المادة بالإلكترونات المسرعة، جزء من هذه الإلكترونات يكبح معطيا بذلك جزء كبير من طاقته إلى المادة (تصادم مرن) على شكل حرارة فيظهر لنا الطيف المستمر .



الشكل (8-I) : الطيف المستمر والطيف المتقطع.

نلاحظ من الشكل بأن الشدة تمر بنهاية عظمى من أجل طول موجي معين ثم تتناقص على طرفي هذه النهاية، ففي جهة الموجات الكبيرة يتناقص المنحنى تدريجياً إلى قيمة مقاربة للصفر أما من جهة الموجات الصغيرة فتتناقص بانحدار شديد لينتهي عند طول موجي معين λ_{min} . وتعطى بالعلاقة:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad \dots (I - 7)$$

وإذا ما عوضنا عن قيم الثوابت في العلاقة الأخيرة نجد:

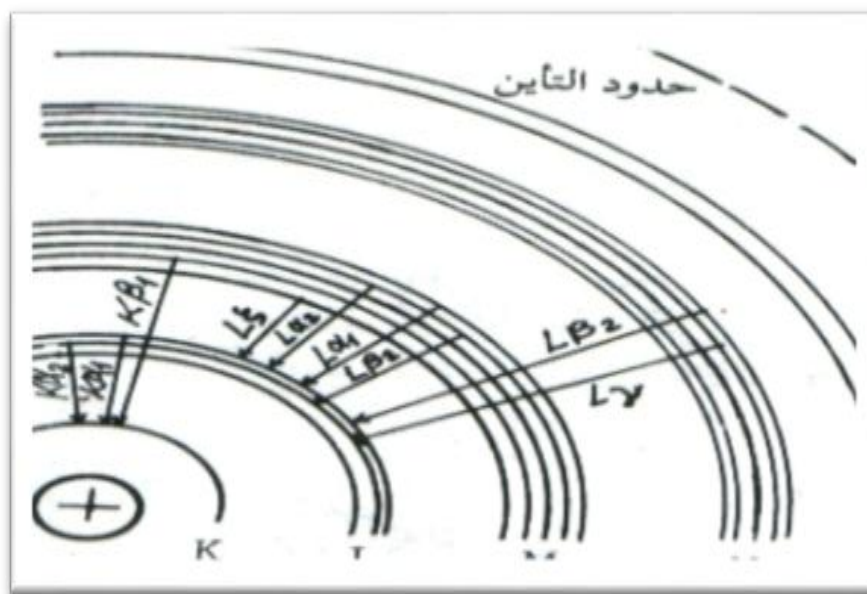
$$\lambda_{min} = \frac{12400}{V} \quad \dots (I - 8)$$

هذه العلاقة تفسر استمرارية المنحنيات انطلاقاً من λ_{min} .

2.5-I- الطيف المتقطع (المميز): هو الطيف الحاد في الشكل وهو يمثل الطاقة بين سويتي الفلورة حيث يكون لكل نوع من المواد (الذرات) طيف مميز خاص بها فقط، ويعتبر من خصائص المادة التي تكشف عنها الأشعة السينية.

يتألف هذا الطيف من منحنيات حادة وتختلف في علوها. ويعود ذلك إلى البنية الذرية. فالذرة عبارة عن نواة محاطة بعدد من الطبقات الإلكترونية يرمز لها بـ M, L, K وتمثل هذه الطبقات سويات الطاقة الممكنة للإلكترونات وإن عدد الإلكترونات في كل طبقة محدود، ونفرض في بادئ الأمر إن طاقة الإلكترونات الطبقة الواحدة متساوية، وإن أقرب الإلكترونات للنواة هي إلكترونات الطبقة K وإذا ما انفلت إلكترون من هذه الطبقة فإن إلكترون آخر يحل محله، والاحتمال الأكبر هو أن يكون هذا الإلكترون من الطبقة L ومقدار ما

يفقده هذا الإلكترون من طاقة يساوي الفرق بين الطبقتين K و M و لما كانت هذه الطاقة هي التي تتحول إلى الأشعة X فان طول الموجة يكون ثابت، وإن التحول من L إلى K ليس الاحتمال الوحيد وهذا ما يعزل احتواء الطيف المميز على عدة خطوط تنبعث من الإلكترونات الداخلة إلى الطبقة K، فالانتقال من L إلى K يعطي K_{α} و الانتقال من M إلى K يعطي K_{β} أما في السلسلة التالية فإن الانتقال من M إلى L يعطي خطوط L_{α} و هكذا. [08]



الشكل (9-I): مصدر بعض خطوط الأشعة السينية.

I-6- أنواع أمواج الأشعة السينية :

إن اجتياز الأشعة السينية للمواد تكون أكثر سهولة كلما كان الطول الموجي أقصر وعلى العكس من ذلك يكون امتصاصها متناسب مع طول الموجة، وذلك كما هو موضح في الجدول الآتي: [08]

الجدول (2-I): أنواع أمواج الأشعة السينية.

النوع	النفادية	الامتصاص	أطوال الأمواج
الأمواج القاسية جدا	شديدة	قليلة	$10-0.01 \text{ } \overset{\circ}{A}$
الأمواج القاسية	أقل نفاذا	متوسط	$10-0.01 \text{ } \overset{\circ}{A}$
الأمواج اللينة	ضعيفة	شديدة	$200-10 \text{ } \overset{\circ}{A}$

I-7- التقتيات المستعملة في الدراسة البلورية:

يوجد الكثير من الطرق التجريبية لدراسة هندسة البلورات التي تعتمد على تحليل مخططات الانعراج، فمن أجل استنتاج المسافة بين الذرات في الشبكة البلورية نستعمل طريقة المسحوق، أما الطرق الأخرى فتقود إلى معرفة مجموعات التناظر، نوع الشبكة، وهذه الطريقة هي طريقة البلورة الأحادية والتي تتفرع منها عدة طرق، تختلف فيما بينها في نوع الأشعة المستعملة وطبيعة البلورة. ويمكن تلخيص هذه الطرق في الجدول التالي: [09]

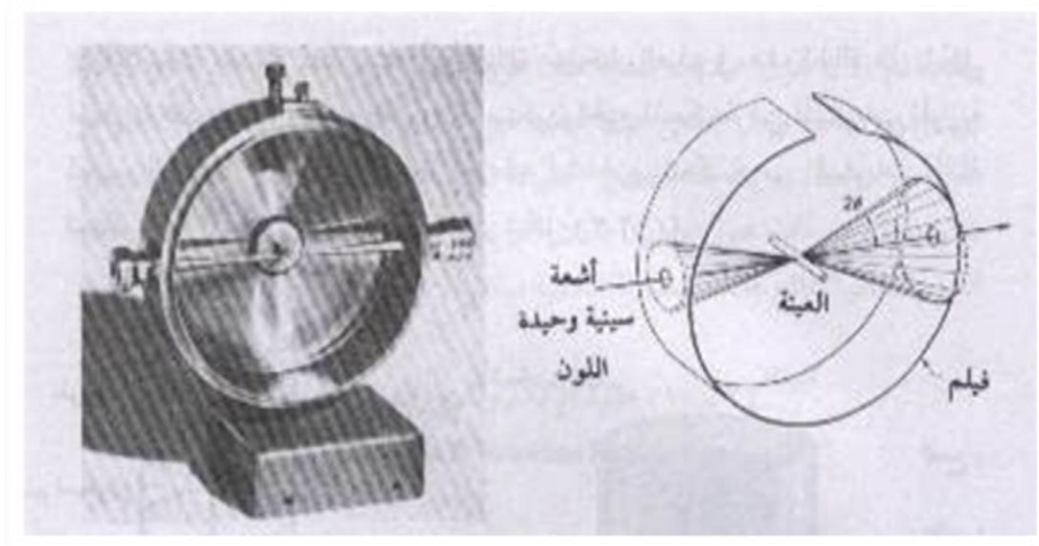
الجدول (I-3): الطرق التجريبية لدراسة البنية البلورية.

حالة الجسم الصلب	وضعية العينة	الأشعة المستعملة	الطريقة
مسحوق	ثابتة أو دوارة	أحادي طول الموجة	طريقة المسحوق
	ثابتة	متعددة الأطوال الموجية	طريقة لوي
بلورة أحادية	دوارة	أحادي طول الموجة	طريقة البلورة الدوارة
			طريقة وازنبرغ
			طريقة المبادرة
			(précession)
			طريقة الانعراج
			طريقة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات

I-1.7- طريقة المسحوق:

في هذه الطريقة يتم تثبيت البلورة على شكل مسحوق على شعيرة أو أنبوب دقيق جدا من السيليكا والذي يتم تدويره في مسار الأشعة السينية أحادي طول الموجة، بحيث يكون معلق على طول المحور كاميرا اسطوانية في طريق الأشعة الساقطة ويوجد لوح فوتوغرافي مثبت على السطح الداخلي للكاميرا ويغطيه بالكامل ويكون مهياً لاستقبال الأشعة الساقطة ويتم تسجيل انعراج براغ المختلفة في شكل أقواس دوائر متتالية متحدة المركز. والتي تعرف باسم حلقة ديبياي شيرر. وحببيات البلورة المسحوقة يجب أن تكون أكبر بكثير من الأبعاد الذرية

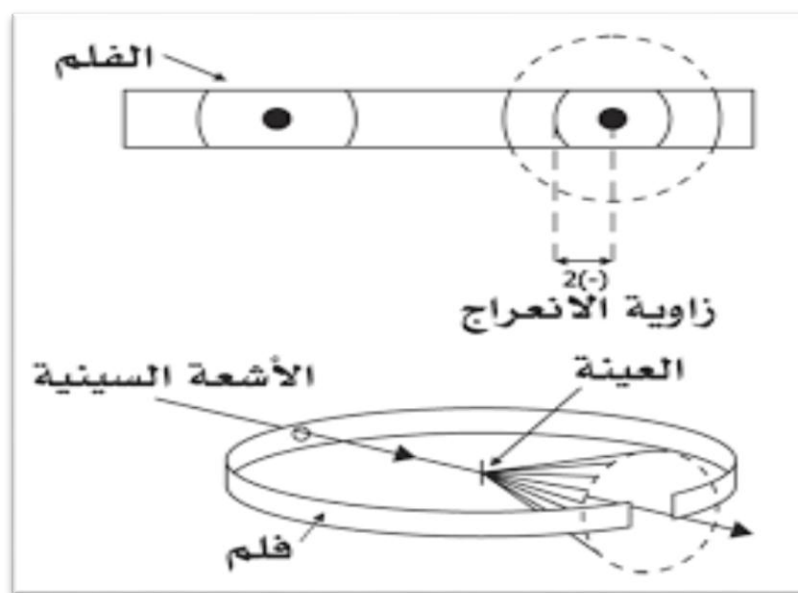
لكي يتم انعراجها بواسطة الأشعة السينية، وتحليل أنصاف أقطار هذه الدوائر و الزوايا θ ، ويكون من الممكن تحديد معاملات ميلر (hkl) لأي انعكاس محدد ويساعد هذا في حساب المسافات الذرية الفاصلة وذلك بمعرفة موجة الأشعة المستخدمة، ولهذا الغرض يستخدم الجهاز المبين في الشكل التالي:



الشكل (I-10): الجهاز المستخدم في طريقة المسحوق.

بإدخال بلورة في مركز الفلم الاسطواني ذو قطر R وبحساب أقطار الدوائر الموجودة على الفلم 2S نستطيع حساب زاوية الانعراج θ من العلاقة التالية:

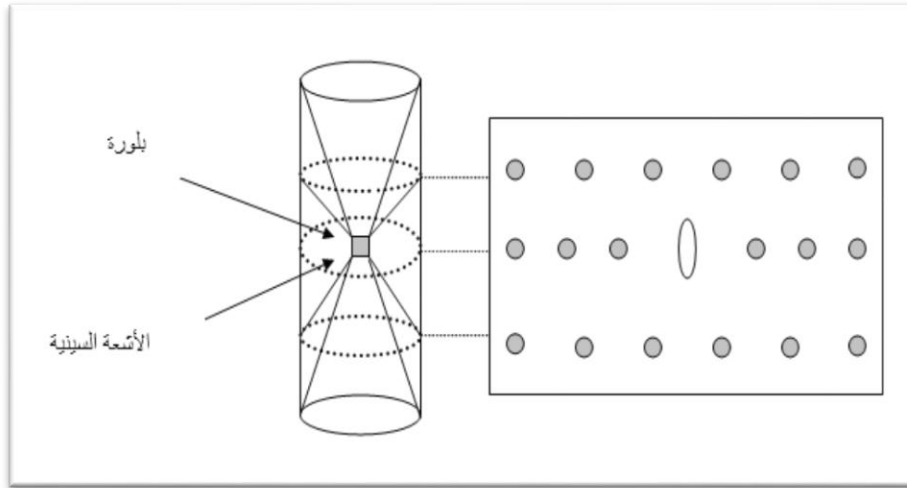
$$2S = 4R\theta \quad \dots (I - 9)$$



الشكل (I-11): رسم توضيحي لأقواس دوائر متتالية على فلم ديباي شيرر.

I-2.7- طريقة البلورة الدوارة :

وفيها تدور البلورة المدروسة حول محور ثابت عمودي على منحى حزمة الأشعة السينية الوحيدة اللون ذات الطول الموجي λ ويثبت لوح تصويري على السطح الداخلي الأسطواني لآلة التصوير التي تكون البلورة في مركزه. إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير الزاوية بين المستويات البلورية وحزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ التي تحقق قانون براغ. ومن الواضح أن جميع المستويات البلورية الموازية لمحور الدوران، تؤدي إلى بقع انعراج تقع في المستوي الأفقي إلى جانبي الحزمة الواردة. أما مجموعات المستويات الأخرى، فتؤدي إلى انعكاسات تُحدث بقعاً تقع فوق ذلك المستوي الأفقي أو تحته، كما يبين الشكل (I-12).



الشكل (I-12): رسم تخطيطي لطريقة البلورة الدوارة.

I-3.7- طريقة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات :

نعلم أن تسجيل الشدة على فلم فوتوغرافي يكون من استنتاج مواضع بقع الانعراج والتي منها نستنتج معلومات عن البلورة المدروسة إلا أنه لا يعطينا معلومات عن قياس الشدة المنعرجة، أما في وقتنا الحاضر ومع تطور التكنولوجيا فإنه يمكن قياس الشدة المنعرجة باستعمال جهاز الانعراج الآلي ذو أربعة حلقات لبلورة أحادية المزود بكاشف الكتروني، حيث تكون البلورة المدروسة موضوعة في طريق الأشعة الساقطة على غونيو متر (goniomètre)، والأكثر استعمالاً يكون ذو أربعة حلقات.

أما من ناحية التركيب التجريبي فإنه يتكون من أربعة أجزاء أساسية:

1- مولد:

هو عبارة عن أنبوب مفرغة من الهواء، يحتوي على مصعد من النحاس أو موليبدن يطبق توتر عالي جدا بين المصعد والمهبط فتنتج أشعة X والتي بدورها تسقط على صفيحة مسطحة من الغرافيت فتنتج لنا أشعة ذات طول موجي وحيد.

2- اللاقط:

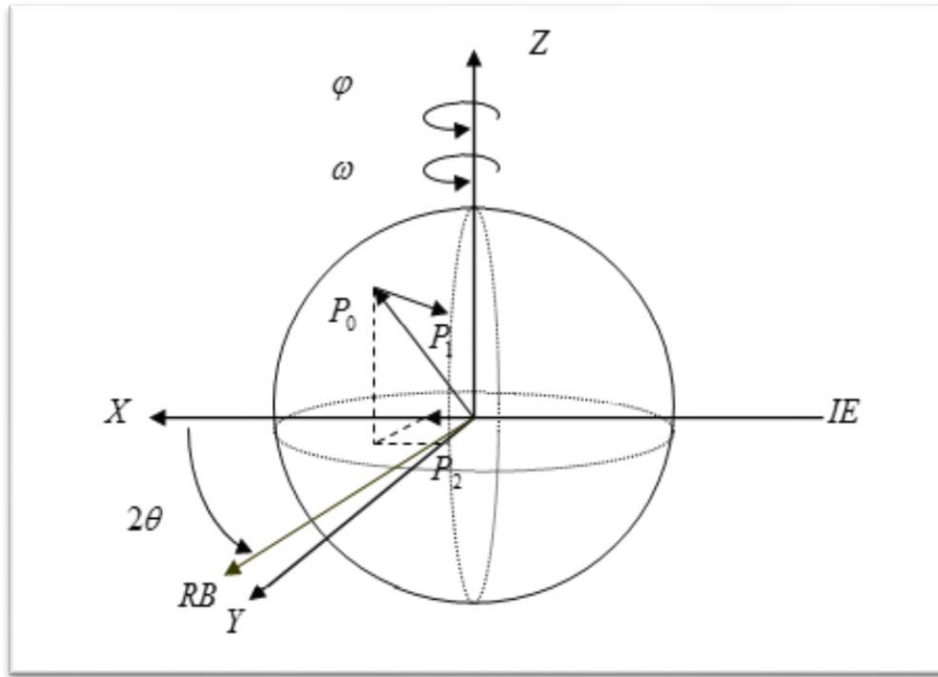
يستعمل لالتقاط الأشعة المنعرجة والكشف عنها، وهو مرتبط بحاسوب معالج.

3- الحاسوب:

له قدرة قوية تسمح بقيادة آلية للغونيومتر، كما أنه يخزن المعطيات في سجل "dat" ثم يتم معالجها بواسطة برامج خاصة مثل WinGX.

4- الغونيومتر:

يملك أربعة دورات هي $\varphi, \omega, \chi, 2\theta$ الثلاثة الأولى خاصة بحركية البلورة والرابعة خاصة بالكاشف (اللاقط). و لدراسة هذه الدورات وعلاقتها بالمستويات الشبكية ، نفرض وجود نقطة P_0 من سطح كرة افتراضية، فبدوران البلورة حول محور φ فإن النقطة P_0 تنزاح إلى P_1 ، وبدوران حول محور χ تنزاح P_1 إلى P_2 كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل(13-I): مختلف الدورات من أجل انزياح الموضع P.

وبهذا الانزياح ينتج لنا مستويات شبكية تشكل مع الأشعة الساقطة زاوية θ مع التي تحقق علاقة براغ وهذه المستويات تمثل في الشبكة العكسية بالشعاع d^* وهو يحسب انطلاقا من الزوايا φ, χ, θ كالتالي :

$$\bar{d}_x^* = 2 \sin \theta \cos x \sin \varphi \quad \dots (I - 10)$$

$$\bar{d}_y^* = 2 \sin \theta \cos x \sin \varphi \quad \dots (I - 11)$$

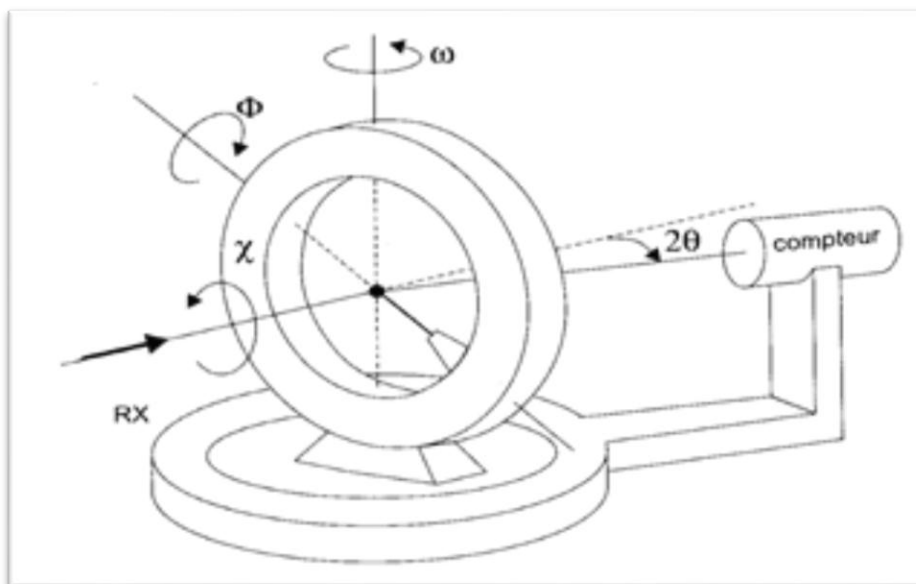
$$\bar{d}_z^* = -2 \sin \theta \sin x \quad \dots (I - 12)$$

وتعطى مصفوفة التوجيه M كالتالي:

$$M = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix}$$

ومن هذه المصفوفة يمكن حساب مختلف زوايا الدوران $\theta, \chi, \omega, \varphi$.

والشكل التالي يوضح رسم تخطيطي لجهاز الانعراج ذو أربعة حلقات:

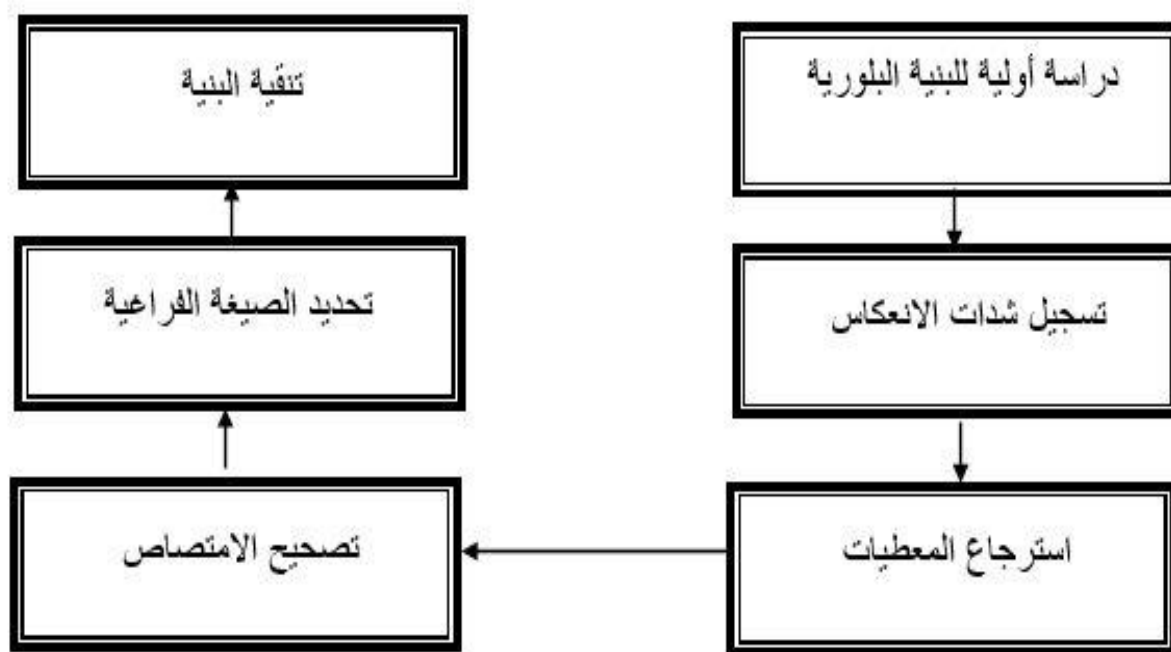


الشكل (I-14): رسم تخطيطي لجهاز الانعراج ذو أربع حلقات.

I-8- الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستعمال بلورة أحادية :

إن دراسة البنية البلورية باستعمال الأشعة السينية تعتبر أفضل وسيلة لإثبات الصيغة الفراغية لأي مركب والذرات المكونة له بشرط أن يكون هذا الأخير صلب وبلوري، ويتم ذلك بتسليط شعاع أحادي اللون من أشعة X على المركب فتتحرف عند اصطدامها بالذرات والتي تسمى عقد. يمكن حساب شدة الانحراف بطريقة كلاسيكية باستخدام فيلم فوتوغرافي أين تظهر به بقع سوداء تمثل كل واحدة منها مكان عقدة، هذه الطريقة بسيطة لكنها شاقة وخاصة عند دراسة عدد كبير من المركبات لذلك استحدثت عدة أجهزة أهمها جهاز الانعراج الآلي ذو أربع حلقات وهذا بالاستعانة ببرامج لتحليل النتائج.

هناك عدة مراحل يجب القيام بها لتحديد البنية البلورية لمركب ما باستخدام بلورة أحادية نذكر منها: [10]



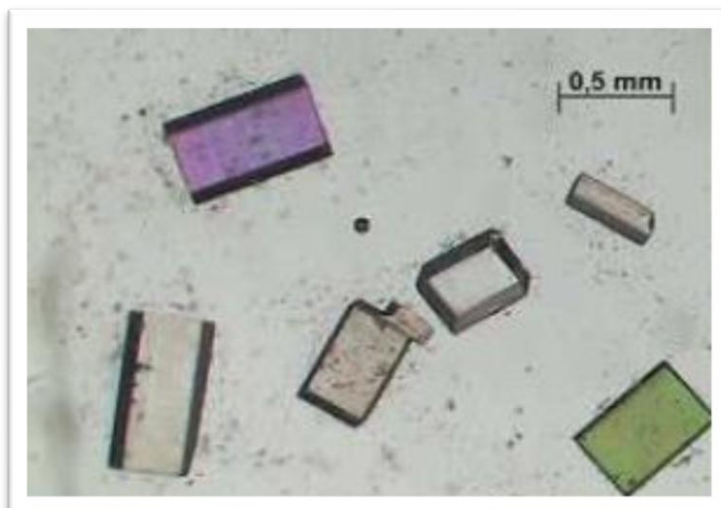
الشكل (I-15): الخطوات المتبعة لتحديد الصيغة الفراغية باستخدام بلورة أحادية.

I-1.8- دراسة أولية للبنية البلورية باستعمال الأشعة السينية:

◆ اختيار البلورة:

تكون أبعاد البلورة المستخدمة من أجل تحديد البنية البلورية بين 100-600 ميكرون، وهناك عاملان يجب مراعاتهما وهما:

- البلورة يجب أن تكون في مجال الانعراج لإعطاء أفضل النتائج.
 - البلورة تكون صغيرة بالقدر الكافي لكي يحدث تجانس من حيث التعرض لحزمة الأشعة السينية.
- قبل تشغيل الجهاز يجب استخدام ضوء مستقطب والبلورات التي تظهر تقزح يتم رفضها لأنها متعددة وليست أحادية.



الشكل (I-16): البلورات المختارة من أجل الانعراج.

◆ ضبط البلورة وتحديد وحدة الخلية:

توضع البلورة في المركز الضوئي عند قمة غونيو متر، هذا المكان يوافق مسار الشعاع الأحادي اللون المسلط عليها. باستخدام برنامج Search وتدوير البلورة يتم ضبط مركز التناظر أين تتساوى زاوية السقوط مع زاوية الحيود ويتحقق بذلك قانون براغ. عندها يمكن تحديد ثوابت الخلية والمعاملات h, k, l ومصفوفة التوجيه وهذا باستخدام برامج آلية.



الشكل (I-17): جهاز الغونيو متر.

2.8-I- تسجيل شدات الانعكاس:

♦ الأجهزة المستخدمة:

- تسجل شدة انعراج الأشعة المسلطة على بلورة أحادية بواسطة جهاز الانعراج ذو أربعة حلقات Nonius KappaCCD والذي يتكون من:
- غونيومتر ذو أربعة حلقات.
 - منبع لأشعة X.
 - نظام للكشف (كاشف).
 - جهاز كمبيوتر يرشد ويراقب جهاز الانعراج أثناء جمع المعطيات وهذا باستخدام نظام CAD-4. [11]



الشكل (I-18): مطياف الأشعة السينية.

الأربع حلقات تمثل أربع دورات يطلق عليها $\theta, \chi, \omega, \phi$ الثلاثة الأولى خاصة بحركية البلورة والرابعة خاصة بالكاشف.

الدورات χ, ω, ϕ الهدف منها ربط كل عقدة مع الشبكة في مستوى الحلقة الاستوائية لكرة Ewald والحلقة 2θ ممرزة عند البلورة. يمكن للكاشف أن يدور في المستوي الأفقي من أجل اعتراض وجمع الأشعة المنعرجة.

◆ تسجيل وجمع الشدات:

هذه الخطوة بالرغم من صعوبتها لكنها ضرورية للتعرف على مصفوفة التوجيه وتحديد ثوابت الخلية، والهدف من هذه العملية هو قياس كافة الانعكاسات التي حدثت داخل المجال θ_{min} θ_{max} . قيمة θ_{max} (وهي الزاوية التي يتم عندها التحليل) تتعلق بنوعية البلورة وتحدد قبل القيام بعملية التجميع، كما أن عدد الانعراجات يتوقف على قيمة θ_{max} وحجم وحدة الخلية والتناظرات الموجودة بالإضافة إلى عدة عوامل. تجمع المعطيات عند درجة الحرارة المحيطة بواسطة جهاز الانعراج الآلي ذو أربع حلقات Nonius KappaCCD بواسطة البرنامج « Cad4.dat » وذلك باستخدام إشعاعات $M_0K\alpha$ ($\lambda=0.71073$) و بمسح $2\theta/\omega$ في المجال الزاوي 2θ بين 3.4° و 30° لبلورة واحدة ذات الأبعاد ($0.1 \times 0.07 \times 0.05$ مم³).

I-3.8-3. استرجاع المعطيات:

◆ معالجة وسائط البنى البلورية:

حفظ شدات الانعراج يتم في جهاز الانعراج الآلي Nonius KappaCCD وذلك باستخدام إشعاعات $M_0K\alpha$. والنتائج المحصل عليها (ثوابت وحدة الخلية، الزمرة الفراغية، مصفوفة التوجيه والشدة المقاسة لكل انكسار (hkl)) تخزن في ملف $.dat$. قياس شدة الانعراج لمادة نقية يعطي عدة احتمالات للبنية البلورية، لذا فإنها ترتبط بمعاملات البنية الملاحظة كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$I_{hkl} = |F_{obs hkl}|^2 \quad \dots (I - 13)$$

على المستوى التجريبي تتأثر القيم المقاسة لشدات الانعراج بكثير من الأخطاء، بعضها يتعلق بزاوية الانعراج (قطبية Lorentz) والأخرى بطبيعة البلورة، لذا فإن تصحيح هذه الشدات مهم في تحديد البنية البلورية. بعد حفظ الشدات في جهاز الانعراج الآلي يتم استخدام برنامج (Cad4.dat) الذي يقوم بحساب الشدة النقية لكل انكسار وفق العلاقة التالية:

$$I_{net} = ATN(C. R. B)/NPT \quad \dots (I - 14)$$

حيث:

ATN: ثابت الاختزال، يتعلق بنسبة الترشيح ويساوي 15.16 من أجل الزركونيوم.

C: عدد الصدمات في الثانية.

R: زمن المسح وعادة ما يؤخذ 2.

B: عدد النهايات المستمرة.

NPI: سرعة المسح.

◆ تصحيح قطبية Lorentz:

الشدة النقية I_{net} تصححها قطبية Lorentz حسب العلاقة الآتية:

$$I_0 = I_{net}/LP \quad \dots (I - 15)$$

LP : هو تحديد لقطبية Lorentz وتعطى قيمته بالعلاقة التالية :

$$LP = 1/2 \cdot (\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c / 1 + \cos^2 2\theta_m) + 1/2 \cdot (1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c) \cdot 1/\sin 2\theta_c \quad \dots (I - 16)$$

حيث أن:

θ_m : زاوية انعراج براغ لشعاع أحادي اللون.

$M_0 K \alpha$ من أجل إشعاعات $2\theta_m = 12.2^\circ$.

θ_c : أكبر زاوية انحراف لبراغ.

يجرى تصحيح قطبية Lorentz لشدات الانكسار ويحول إلى قيمة للبنية الملاحظة وفق العلاقة الآتية:

$$|F_0| = \sqrt{|I_0|} \cdot K \quad \dots (I - 17)$$

انعراج النموذج عن قيمة الشدة يحسب بالعلاقة التالية:

$$\sigma(I) = ATN\sqrt{C^2 + R^2} \cdot B/NPI \cdot P \quad \dots (I - 18)$$

إذن انعراج النموذج عن قيمة البنية الملاحظة هو:

$$\sigma(F_0) = \sqrt{(F_0)^2 + \sigma(1)} - F_0 \quad \dots (I - 19)$$

يشمل برنامج (BEGIN) ملف (REFL. FOA) الذي يعطي العلاقة بين F_0 ، LP ، $\sin \theta_c$ ، $\sigma(F_0)$ من أجل كل انعراج وفي هذه المرحلة يتم توضيح التناظر الموجود في صيغة المركب والمجموعات الفراغية ويتم حفظ ذلك في ملف (PAINT).

◆ تصحيح الامتصاص:

تعتبر هذه المرحلة ذات أهمية كبيرة في تحديد صيغة البنية البلورية وهذا بناء على نوعية النتائج المحصل عليها.

امتصاص الأشعة السينية من طرف المادة يكون على شكل أشعة كهرومغناطيسية [12] وإذا كانت I_0 هي شدة الشعاع الوارد و I هي شدة الشعاع النافذ عبر مسافة L فإن:

$$I/I_0 = \exp^{-\mu L} \quad \dots (I - 20)$$

μ : معامل الامتصاص الخطي.

باستخدام العبارة السابقة يمكن معرفة العلاقة بين شدة الانعراج ونسبة الامتصاص حسب العبارة التالية:

$$T = \int \exp - \mu(I_1 - I_2)dv \quad \dots (I - 21)$$

I_1, I_2 هما على التوالي المسافة التي قطعها الشعاع السيني قبل وبعد الانعراج في حجم صغير dv .
T: يدعى معامل النفوذ ويعطي قيمة الشدة النافذة عبر البلورة ويكون دوماً أقل من الواحد.

وبالتالي فإن تصحيح الامتصاص يكون حسب قيمة معامل النفوذ للشدات المقاسة. هناك عدة صعوبات تكمن في تحديد قيمة معامل النفوذ (هذه القيمة تحسب عدة مرات قبل تحديد القيمة المضبوطة)، ويستخدم لهذا الغرض طريقتان تم اقتراحهما من طرف (MOLEN): الأولى حسابية والثانية نصف تجريبية ويفضل استخدام إحدهما على الأخرى حسب شكل البلورة.

• طريقة حساب التكامل تنفذ باستخدام برنامجين:

- 1- برنامج ABSCOR (تصحيح الامتصاص): ويستعمل تكامل Busing و Levy [13] ويطبق على البلورات ذات السطوح المرجعية.
- 2- برنامج SAC (تصحيح الامتصاص الكروي): هذا البرنامج يطبق على البلورات ذات الأشكال الكروية. عملياً معامل النفوذ يحدد حسب قيم θ (من 0 إلى 90°) وذلك من أجل قيم $R < 10$. حيث μ معامل الامتصاص الخطي (cm^{-1})، و R طول الشعاع المسلط على البلورة (cm).

برنامج SAC يستخدم قيم T من أجل R موحدة عالمياً، وهي موجودة في جدول في كتاب X-Ray crystallography Vol II, Tableau 5.3.6B [14].

• الطريقة نصف التجريبية وهي تستخدم لكل البلورات مهما كان شكلها وتنفذ ببرنامجين:

1- برنامج Psi-Scan:

كثير من الطرق التجريبية تستخدم التغير في شدة الانعراج والمسح ρ من أجل تحديد معامل النفوذ T [15] واستخدمت هذه الطريقة لأول مرة من طرف العالم Fumas [16]. مسح الزاوية ρ يتم بتدوير البلورة حول محور حتى يتحقق موضع براغ، أما منحنى النفوذ بدلالة زاوية المسح فإنه يشمل تصحيح المعطيات.

2- برنامج Difabs:

هذه الطريقة تستخدم معاملات النفوذ البسيطة في سلسلة Fourier من أجل تحديد الفرق بين معاملات الصيغ البنيوية الملاحظة والمحسوبة.

4.8-I- تحديد الصيغة الفراغية:

تحديد الصيغة الفراغية للبلورة هو البحث عن الكثافة الإلكترونية لكل النقاط في وحدة الخلية. حيث أن الكثافة الإلكترونية ρ لكل نقطة تعلم بالإحداثيات (xyz) يمكن حسابها من تركيب Fourier ، إذن الكثافة الإلكترونية للبلورة هي دالة دورية ثلاثية الأبعاد يتم تبسيطها على شكل سلسلة Fourier وعوامل التبسيط هي معاملات الصيغ البنيوية (وهي عوامل ثابتة تقريبا):

$$p(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)] \dots (I - 22)$$

الزاوية Φ هي ثابتة معامل البنية F.

5.8-I- تنقية الصيغة الفراغية:

الصيغ المحصل عليها تنقى من أجل تقليص الفرق النوعي بين الشدة المقاسة والشدة المحسوبة. والطرق المتبعة في تنقية الصيغ البلورية تتوقف على نوعية البرامج المستعملة وتركيب Fourier وهي تنقسم على فئتين:

- طرق تعتمد على استخدام سلسلة Fourier.
- طرق أقل تربيع.

هناك عاملان يجب مراعاتهما في كل الطرق المستخدمة:

- النموذج المختار يكون معقول كيميائيا.
- تفضيل صيغة عن الأخرى يعتمد على نوعية المعطيات ومدى دقتها.

6.8-I- وصف الصيغة الفراغية:

التقدم في التنقية يمكن التأكد منه بحساب معامل الوصل R1 (معامل غير معتدل) و R2w (معامل معتدل) وذلك وفق العلاقة الآتية:

$$R1 = \frac{\sum \|F_0 - F_c\|}{\sum |F_0|} \quad \omega R2 = \left[\frac{\sum \omega (F_0^2 - F_c^2)}{\sum [\omega (F_0^2)]^2} \right]^{1/2} \dots (I - 23)$$

حيث:

F_0 : معامل الصيغة البنيوية الملاحظة.

F_c : معامل الصيغة البنيوية المحسوبة.

W: اتزان الانعراج.

قيمة R في نهاية التنقية لا بد أن تساوي الصفر، لكن عمليا ونظرا للأخطاء المرتكبة ونقاوة البلورة تكون قريبة من الصفر قدر الإمكان.

الفرق بين النموذج المحسوب والنموذج الحقيقي يكتب بواسطة العامل GOF (Goodness of fit) وفق العلاقة:

$$GOF = S = \sum \left[\omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2 \right] / (n - p)^{1/2} \quad \dots (I - 24)$$

يمكن التأكد من دقة نقاوة الصيغة الفراغية بـ:

- ثبات تجانس ثوابت وحدة الخلية عند تغير درجة الحرارة.
- غياب الرسالة " ليس تحديد إيجابي " وهي تعني أن التنقية غير كافية.
- غياب راسب معتبر للكثافة الإلكترونية في تركيب Fourier النهائي.
- عدم وجود انعراج قوي الشدة في قائمة الشدات ذات الحساب السيئ.
- المعامل S (Goordness of fit) يكون تقريبا مساويا للواحد، وهو يتعلق بتصحيح المختار للمخطط الوزني.

I-9- البرامج المستخدمة في دراسة الصيغ الفراغية:

مع تطور أجهزة الإعلام الآلي أصبح من الممكن استخدام عدة طرق وبرامج لتحليل الصيغ الفراغية لبلورات أحادية وذلك بتسليط حزمة من الأشعة السينية عليها. وهناك عاملان يعتمد عليهما عمل البرامج في تحليل البنيات البلورية وهما: الطرق المباشرة وطريقة Patterson.

♦ طريقة الذرة الثقيلة:

طريقة الذرة الثقيلة تكون ناجحة في حالة مقطع بلوري يشمل ذرات ثقيلة بالمقارنة مع الذرات الأخرى، هذه الطريقة تعتمد على حساب دالة Patterson التي تحدد بواسطة تحويل Fourier لمربع معامل البنية [17]:

$$p(uvw) = \left(\frac{1}{V} \right) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu + kv + lw) \quad \dots (I - 25)$$

V: حجم وحدة الخلية.

على عكس الكثافة الإلكترونية $\rho(xyz)$ (تحويل Fourier لمعامل الصيغة البنيوية) تربط أكبر عدد ممكن من مواقع الذرات، حيث أن نتوءات Patterson تتعلق بالمسافة بين الذرات بمعنى أن كل نتوء Patterson ذو الإحداثية (uvw) يربط بين ذرتين لهما الإحداثيتين $(x_1y_1z_1)$ ، $(x_2y_2z_2)$ وفق العلاقة:

$$u = x_1 - x_2 \quad \dots (I - 26)$$

$$v = y_1 - y_2 \quad \dots (I - 27)$$

$$w = z_1 - z_2 \quad \dots (I - 28)$$

♦ الطرق المباشرة:

الطرق المباشرة تعتمد على حسابات الإحصاء والاحتمال في تحديد الأطوار التي تسمح بحساب الكثافة الإلكترونية وعلاقتها بموقع الذرات، والبرامج المستخدمة في ذلك [18] [19]:

❖ برنامج Normal: والذي يسمح بـ:

- حساب معاملات الصيغ البلورية العادية E(hkl) حسب العلاقة التالية:

$$E(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_{\phi=1}^n f_i} \quad \dots (I - 29)$$

n: عدد الذرات في وحدة الخلية.

- إجراء اختبارات التناظر المركزي وحساب معامل القياس.

❖ برنامج Multan: يحسب الأطوار.

❖ برنامج Exfft: هذا البرنامج يسمح بحساب الفرق بين الشدة المعطاة والشدة المفترضة للصيغة البلورية.

❖ برنامج Dms: يقوم بتحليل الفرق في الكثافة الإلكترونية (تحديد إحداثيات أكبر عدد من النتوءات) وحساب البعد والزوايا بين النتوءات.

كلتا طريقتي التحليل (طريقة Patterson، والطرق المباشرة) تتوافق مع الذرات الثقيلة والشبه ثقيلة. تراكيب Fourier تكتب باستخدام العلاقة:

$$\rho_0 = \rho_c = \frac{1}{V} \sum h \sum k \sum l \left(|F_0| - |F_c| \exp - 2\pi i (h_x + k_y + l_z) \right) \quad \dots (I - 30)$$

ρ_c : الكثافة الإلكترونية المحسوبة انطلاقاً من معاملات الصيغ البلورية المحسوبة F_c .

ρ_0 : الكثافة الإلكترونية المحسوبة انطلاقاً من معاملات الصيغ الملاحظة F_0 .

مع العلم أن معاملات الانتشار الذري المستخدمة في مختلف البرامج موجود في كتاب " International Tables for X-Ray Crystallography; Vol IV. Tableau 22B [20].

في هذه الدراسة تستخدم البرامج الآتية:

:WinGX -1

أنشأ هذا البرنامج من طرف Louis. J.Farrugia وهو عبارة عن واجهة لمجموعة من البرامج من بينها (sir , ortep, shelx ...) والشكل الموالي يوضح نافذة برنامج WinGX.



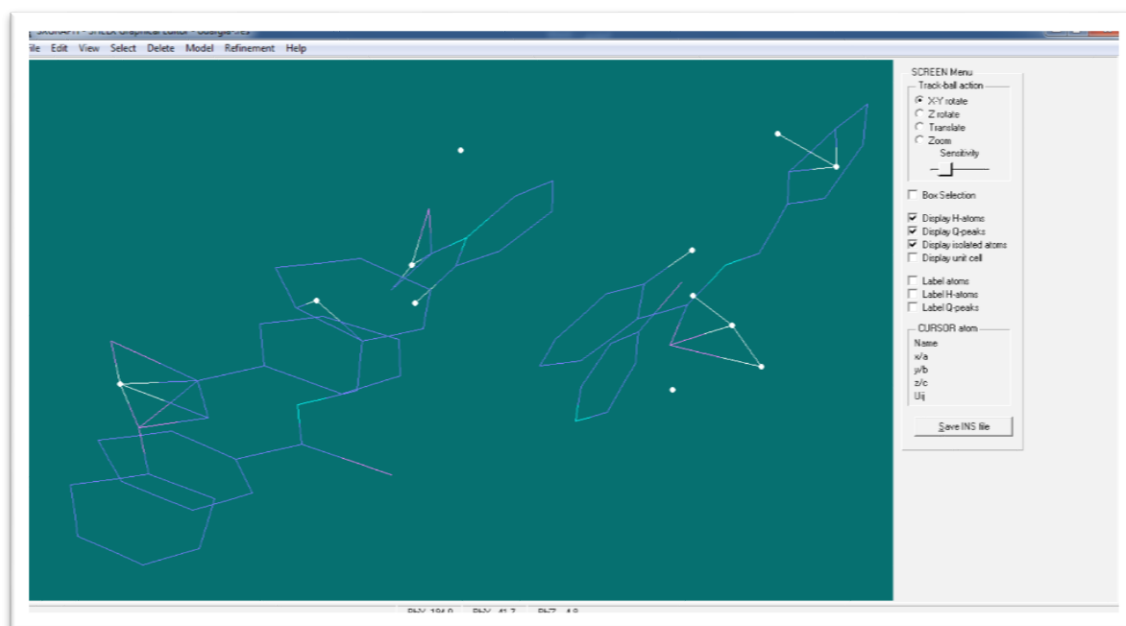
الشكل (I-19): نافذة برنامج WinGX.

- **File**: نشر وفتح الملفات.
- **Model**: برنامج لتحليل نوعية المعطيات.
- **Data**: برنامج معالجة المعطيات (التناظر، مقاطع جانبية، المجموعات الفراغية)
- **Absorb**: برنامج معالجة النتائج.
- **Solve**: برنامج لتحليل الصيغة البنوية (SHELXS....)
- **Refine**: برنامج التنقية (SHELXL-97).
- **Maps**: حساب تحضير Fourier.
- **Graphics**: برنامج الرسم.
- **Analyse**: حساب الأبعاد والزوايا...
- **Publish**: مربع الملف xxxx.cif وهو ضروري من أجل النشر في Acta Cryst.
- **Help**: مساعد البرنامج.

2- SHELX-97:

يعتبر من أحدث البرامج لتحليل ودراسة وتنقية الصيغ الفراغية وهو يستخدم المعطيات التجريبية المخزنة في جهاز النعراج الآلي والنتيجة من انعراج الأشعة السينية المسلطة على بلورة أحادية. ليتم بعدها رسم الصيغة البنوية بالرجوع إلى برنامج WinGX وبالضبط إلى برنامج Graphics.

والشكل الموالي يوضح نافذة لبرنامج SHELX.



الشكل (I-20): نافذة برنامج SHELX.

لهذا البرنامج عدة مزايا وهي:

- مراقبة المجموعات الفراغية.
 - تفسير دالة Patterson.
 - استخدام الطرق المباشرة من أجل تحديد الأطوار.
 - حساب F_{hkl} ، تحويل Fourier.
 - تحاليل هندسية للصيغة البنوية (الأبعاد والزوايا...).
- ولأجل القيام بكل هذه العمليات نجد أن SHELX-97 يشمل خمسة برامج:
- SHELXS: من أجل تحليل الصيغة البنوية باستخدام دالة Patterson والطرق الحديثة.
 - SHELXL: من أجل الصيغ الفراغية.
 - CIFTAB: من أجل إعلان النتائج على شكل CIF.
 - SHELXA: من أجل تصحيح الامتصاص.
 - SHELXPRO: برنامج خاص بالبروتينات.

المراجع

المراجع

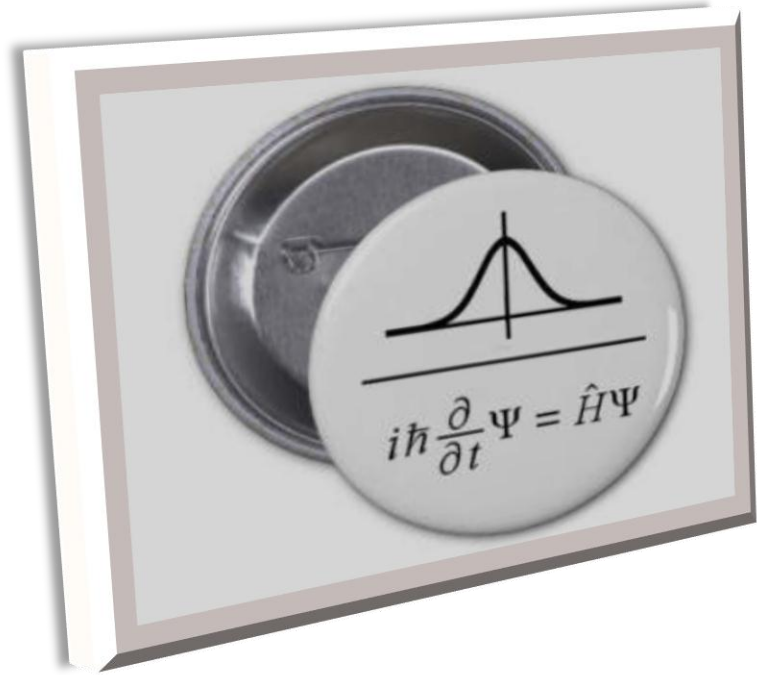
- [01] - أحمد الصفار (الطرق الألية في التحليل الكيميائي) جامعة باتنة، الجزائر، ديوان المطبوعات الجزائرية (1991).
- [02] - أ. د. نعيمة عبد القادر أحمد و أ. د. محمد أمين سليمان (علم البلورات والأشعة السينية) دار الفكر العربي، الطبعة الأولى (2005).
- [03] - أ. د. محمود نصر الدين (الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها) الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس (2008).
- [04] - Faculty.mu.edu.sa.28/07/2016.
- [05] - Lounis CHEKOUR, Elément de diffraction de rayons X, Univ Mentouri de Contantine p8-11.
- [06] - [Http://www.uobabylon.edu.iq](http://www.uobabylon.edu.iq).28/07/2016.
- [07] - [Https://sites.google.com/site/modernphysics4u/chapter-6](https://sites.google.com/site/modernphysics4u/chapter-6).28/07/2016.
- [08] - [Http://tourqui.blogspot.com](http://tourqui.blogspot.com).13/10/2016.
- [09] - R Ouahas, Eléments de radiocristallographie, Office de Publication Universitaire (1995).
- [10] - D. Avignant . Résolution structurale sur monocristal, Université Blaise Pascal, France(1998).
- [11] - CAD4 express . ENRAF- NONIUS de l' instrument X-Ray diffraction Delf ;Netherlands(1992).
- [12] - J.B.Ebehart Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin Éditeurs Paris(1976).
- [13] - W.R.Busing et H.ALevy Acta cryst . 10, P180(1957).
- [14] - J.S.Kasper, K.Lonsdale International table for X-Ray Cristallograpgie; Vol II 3eme edition , the kynoch press Birmingham, England (1972).

- [15] - Kopfmann, R. Huber, Acta cryst .A33, P629(1972).
- [16] - T.C. Furnaes , single crystal orientation instruction manual , yilwauker; general electric company (1957).
- [17] - H. Lipson. W. Cochran, the determination of crystal structures . Vol III, G. Bell and sons LTD. London (1968).
- [18] - C. Giacovazzo , Direct method in crystallography, Academie press, London (1980).
- [19] - Main, woofsont, german, Acta cryst (1971).
- [20] - D.T.Cromer, J .T.Waber, International table for X-Ray cristalography , Vol IV , the kynoch press Birmingham, England (1974).

النمذجة الجزيئية



الفصل



II-1-1- المقدمة

يعتمد حاليا البحث عن المركبات الكيميائية الجديدة وطريقة تركيبها غالبا على الدراسة بواسطة النمذجة الجزيئية وهي تقنية لا تسمح بتمثيل الخصائص والتفاعلات الكيميائية فقط، وإنما تسمح أيضا بالتعامل بالنماذج الهيكلية الثنائية وثلاثية الأبعاد.

تستخدم النمذجة الجزيئية طرق حسابية نظرية (الميكانيكا الجزيئية، ميكانيكا الكم....) وذلك لتحديد التمثيل الهندسي وترتيب الذرات للجزيء، وتقييم خصائصه الفيزيوكيميائية.

كما أن النمذجة الجزيئية مرتبطة برسومات حاسوبية حيث يسمح التمثيل الفراغي بتفسير الظواهر الفيزيوكيميائية معطيا تفسيراً وتحليلاً للتجارب بطريقة أكثر أهمية من الكلاسيكية، لكن كلا المنهجين النظري أو التجريبي متكاملان.

وتهدف أيضا إلى التنبؤ ببنية وفاعلية الجزيئات (التفاعلات)، ويمكن تقسيم طرق النمذجة الجزيئية إلى ثلاث فئات: [01]

- طريقة ميكانيك الكم.
- طريقة النصف تجريبية.
- طريقة التجريبية.

II-2- ميكانيك الكم :

هناك عدد من نظريات الكم لمعالجة الأنظمة الجزيئية وتعتبر نظرية المدار الجزيئي النظرية الأكثر استعمالا كما تم وضع بعض طرق الأخرى. نذكر أولا طرق الـ *ab initio* والشبه التجريبية لميكانيكا الكم، كما نذكر أيضا بعض التقنيات مثل نظرية هوكل Huckel، نظرية تكافؤ الروابط *valence bond* ونظرية الكثافة الوظيفية *Density functional*.

إن معادلة شرودنجر Schrödinger هي نقطة الانطلاق لأية مناقشة في ميكانيك الكم. والنموذج الكامل للمعادلة المتعلقة بالزمن هو: [02] [03] [04]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + V \right) \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad \dots (II - 1)$$

حيث:

m: كتلة الجسيم .

r : المتجه حيث $r = xi + yj + zk$.

t : الزمن.

V : تأثير حقل خارجي.

h: ثابت بلانك مقسوم على 2π .

i: الجذر التربيعي لـ -1.

Ψ : الدالة الموجية.

عندما تكون الكتلة الخارجية V غير متعلقة بالزمن، يمكن كتابة الدالة الموجية كنتيجة لجزء مكاني وزماني:

$$\psi(r, t) = \psi(r)T(t) \quad \dots (II - 2)$$

يجب أن تأخذ الحالات بعين الاعتبار، عندما تكون الكتلة غير مرتبطة بالوقت، مما يسمح لمعادلة شرودنغر المرتبطة بالوقت، بأن تكتب على هذا النحو الغير متعلقة بالزمن:

$$E\psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) \quad \dots (II - 3)$$

E: هي طاقة الجسيم.

وقد تم استعمال هذا الاختصار:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \dots (II - 4)$$

عادة ما تختصر الجهة اليسرى من المعادلة السابقة إلى $\hat{H}\psi$ بحيث أن الـ \hat{H} هو المؤثر هاملتون.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \dots (II - 5)$$

مما يختصر معادلة شرودنغر إلى:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \dots (II - 6)$$

ولحل هذه المعادلة يجب إيجاد قيمة كل من E و ψ .

II-1.2- تقريب بورن-أوبنهايمر:

إن حساب الطاقة ودالة الموجة داخل الجزيئات حسب معادلة شرودنغر هي عملية شبه مستحيلة، وسعياً إلى تسهيل حسابها ينص هذا التقريب على أنه يمكن إلى حد كبير إهمال التفاعلات داخل الذرة بين النواة والإلكترونات بسبب ضخامة الفرق بين كتلتي الإلكترون والنواة وبالتالي بالإمكان افتراض أن النواة بالنسبة للإلكترون هي في حالة سكون. [02]

يمكن استخدام تقريب بورن-أوبنهايمر لإيجاد المؤثر هاملتون الإلكترونات، والذي يهمل الطاقة الحركية للنواة، وذلك وفق المعادلة التالية:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I \sum_{J<I} \frac{Z_I Z_J e^2}{r_{IJ}} - \sum_I \sum_i \frac{z_I e^2}{r_{iI}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \dots \text{(II - 7)}$$

ويستخدم الهاملتون في معادلة شرودنغر لوصف حركة الإلكترونات في مجال نواة ثابتة:

$$\hat{H}^{elec} \psi^{elec} = E^{eff} \psi^{elec} \quad \dots \text{(II - 8)}$$

وحل هذه المعادلة ينتج عنه حل للدالة E^{eff} (دالة الكمون النووي) التي تعتمد على التنسيق النووي ووصف أسطح الطاقة الكامنة للنظام.

II-2.2- معادلات هارترى-فوك :

في معظم حسابات البنية الإلكترونية، نحاول عادة احتساب مدارات الجزيء ولكن بالنسبة للعديد من مسائل الأجسام لا يوجد هناك أي حل صحيح، لذا تقدم لنا نظرية التغيير آلية تساعد على تقرير ما إذا كانت الدالة الموجية المقترحة هي أفضل من الأخرى (التي تملك الطاقة الأدنى). يمكن الحصول على معادلات الهارترى-فوك من خلال إدخال هذا الشرط في العبارة الجبرية للطاقة. يأخذ محدد فوك f_i الشكل التالي: [02]

$$f_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\} \quad \dots \text{(II - 9)}$$

يأخذ محدد فوك f_i لنظام الطبقة المطبقة الشكل التالي:

$$f_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} \{2J_j(1) - K_j(1)\} \quad \dots \text{(II - 10)}$$

تأخذ معادلات هارترى-فوك بشكل القيمة ذاتية الأساسية:

$$f_i x_i = \delta_i x_i \quad \dots \text{(II - 11)}$$

II-3.2- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT :

هي أحد أهم الطرق المستعملة نستطيع بواسطتها أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة....)، وهي من أكثر الطرق استخداماً في العمليات الحسابية الكمومية بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة وبتكلفة بسيطة وسرعة عالية.

الهدف الرئيسي من نظرية الدالة الوظيفية للكثافة هو استبدال الدالة الموجية بالدالة الوظيفية للكثافة ذات ثلاثة متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، فمبدأ DFT هو إعادة صياغة للمسألة الكمومية وتحويلها من مسألة لنظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة. [05] [06]

يمكن التعبير عن الطاقة الالكترونية بمعادلة Kohn-Sham

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad \dots \text{(II - 12)}$$

E^T : طاقة الحركية الناجمة عن حركة الالكترونات.

E^V : طاقة الكامنة يشمل تفاعلات نواة-الكترون، نواة-نواة.

E^J : تنافر الالكترون-الكترون.

E^{XC} : ارتباط الالكترون.

E^T و E^V و E^J تمثل الطاقة الكلاسيكية لتوزيع الالكترون باستثناء تنافر نواة - نواة يمثل وظيفة كثافة الالكترون.

E^{XC} يمثل تبادل طاقة ميكانيك الكم التي تمثل مدار الالكترون وديناميكية طاقة الربط ويرجع ذلك لحركة مشتركة للإلكترونات أحادية.

II-3- الطريقة النصف التجريبية:

تتم معظم العمليات الحسابية الجزيئية التي قام بها علماء الكيمياء العضوية، وخاصة تلك التي تدرس هندسة الحد الأدنى للطاقة، باستخدام هذا الأسلوب لأنه يوفر أفضل حل وسط بين السرعة والدقة. ويمكن اعتبار هذه الطريقة على أنها مزيج من طرق المتعلقة بالميكانيك الجزيئية والتي تركز على بيانات مقاسة تجريبيا وبكيمياء الكم التجريبية، وبالتالي فإن اسم النصف تجريبية يستخدم تقريبيية معادلة شرودنغر، ولكن من أجل جعل الحسابات أقل استهلاكاً للوقت، يتم حساب مواقع إلكترونات التكافؤ فقط (ليس كل الإلكترونات). [02]

يمكن عرض الطريقة النصف التجريبية حسب:

◆ طريقة MNDO

الذي يأخذ في الاعتبار التنافر بين أزواج الإلكترونات وبين الإلكترونين فيما بينهما. [07]

◆ طريقة ZDO

وتستند على طريقة Huckel للإلكترونات π .

◆ طريقة INDO

الذي يتضمن تكاملات التنافر الإلكترونية أحادية بين المدار الذري من نفس الذرة. [08]

♦ نموذج SAM1

وتحسب تكاملات بين الكترولين باستخدام مجموعة أساس STO-3G القياسية. [09]

♦ نموذج AM1

تهدف إلى القضاء على المشاكل التي تصادف من طريقة MNDO ويمكن أن يحدد بعض الخصائص التي لا يمكن تأسيسها تجريبيا. [10]

♦ طريقة PM3

وهي طريقة مطورة عن نموذج AM1. [11]

II-4- الميكانيك الجزيئية :

إن العديد من المشاكل التي نود معالجتها في النمذجة الجزيئية هي للأسف كبيرة جدا لمعالجتها في ميكانيك الكم، فالكم يستخدم الطرق الميكانيكية للتعامل مع الكترونات النموذج، حيث تستخدم الميكانيك الجزيئية دائما لتنفيذ العمليات الحسابية على الأنظمة التي تحتوي على أعداد كبيرة من الذرات، في بعض الحالات يمكنها تقديم إجابات أكثر دقة حتى من الحسابات الميكانيكية، في جزء من وقت الكمبيوتر. ومع ذلك فبالطبع لا يمكنها أن توفر الخصائص التي تعتمد على التوزيع الإلكتروني في جزيء.

يمكن الاعتماد على الميكانيك الجزيئية في الحسابات، ويرجع ذلك إلى صحة عدة افتراضات، وأول هذه الافتراضات هي في تقريب بورن- أوبنهايمر والتي بدونها سيكون من المستحيل التفكير في كتابة الطاقة بوصفها وظيفة من الاحداثيات النووية. وتستند على نموذج بسيط بدلا من التفاعلات داخل النظام مع الاشتراكات من العمليات مثل اهتزاز الروابط وفتح واغلاق الزوايا والدوران حول الروابط الاحادية، وحتى عندما يتم استخدام وظائف بسيطة مثل قانون هوك لوصف هذه المساهمات في ميكانيك الجزيئية التي يمكن أن تؤدي إلى نتائج بشكل مقبول تماما. [02]

II-1.4- الطاقة الفراغية :

يمكن للجزيء أن يملك أنواع مختلفة من الطاقة كالطاقة الحرارية وطاقة الربط، حيث تمكن ميكانيك الجزيئية من حساب الطاقة الفراغية للجزيء (ناتجة من هندسة وتشكل الجزيء) وشكل الجزيء المفضل هو الذي يملك أدنى طاقة، ومن المهم معرفة شكل الجزيء وذلك لأن بنيته لها تأثير كبير على تفاعلاته.

تفرض الميكانيك الجزيئية أن الطاقة الفراغية للجزيء تنشأ من بعض التفاعلات داخلية المتعلقة به، وتشمل هذه التفاعلات الاهتزاز أو استطالة لروابط، توازن الأطوال والزوايا، التأثيرات الالتواء الملتفة حول الروابط الأحادية، جاذبية فان دير فال أو التنافر بين الذرات التي تأتي قريبة من بعضها البعض، والتفاعلات الالكتروستاتيكية بين الجزء المشحون للجزيء بسبب الروابط القطبية. لتحديد مساهمة كل منها في التفاعلات يمكن نمذجة دالة الكمون التي تعطى الطاقة لتفاعل مثل دالة المسافة، الزاوية أو الشحنة. [12] [13]

يعبر عن الطاقة الفراغية الكلية بمجموع طاقات التفاعل كما توضحه المعادلة التالية:

$$E_{\text{steric energy}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{qq}} \quad \dots (II - 13)$$

استطالة الرابطة، الانحناء والالتواء، تفاعلات تسمى تفاعلات الروابط بسبب الذرات المشتركة يجب أن تكون مرتبطة مباشرة أو مرتبطة بذرة مشتركة.

$$\begin{aligned} E_{\text{steric energy}} &= E_{\text{tot}} \\ &= \sum_{\text{bonds}} k_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{bonds}} k_v (v - v_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{bonds}} \frac{v_n}{2} [1 \\ &+ \cos(n\Phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \quad \dots (II - 14) \end{aligned}$$

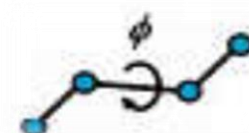
$$E_{\text{str}} = \sum_{\text{bonds}} k_r (r - r_{\text{eq}})^2 \quad \dots (II - 15)$$



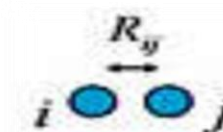
$$E_{\text{bend}} = \sum_{\text{bonds}} k_v (v - v_{\text{eq}})^2 \quad \dots (II - 16)$$



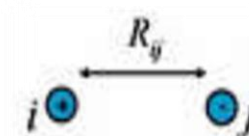
$$E_{\text{tor}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{v_n}{2} [1 + \cos(n\Phi - \gamma)] \quad \dots (II - 17)$$



$$E_{\text{vdw}} = \sum_{i < j} \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \quad \dots (II - 18)$$



$$E_{\text{qq}} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \quad \dots (II - 19)$$



II-2.4- أمثلة لحقول القوة في الميكانيك الجزيئية:

• AMBER

تهدف في المقام الأول لدراسة الجزيئات الحيوية مثل البروتينات والنيوكليوتيدات. [14]

• CHARMM

تستخدم عادة في الدراسات البيولوجية والصيدلانية. [15]

• MMx (MM2, MM3, etc)

عبارة عن محسن للدراسات الهيكلية والحرارية للجزيئات الصغيرة الغير القطبية. [16]

• OPLS

هو الأفضل في استنساخ الخصائص الفيزيائية للجزيئات الحيوية في محاليل سائلة. [16]

• DREIDING

استخدم على نطاق واسع للأنظمة الجزيئية البيولوجية الكبيرة. وقد يتضاءل مع إدخال طرق محسنة. [17]

• MMFF

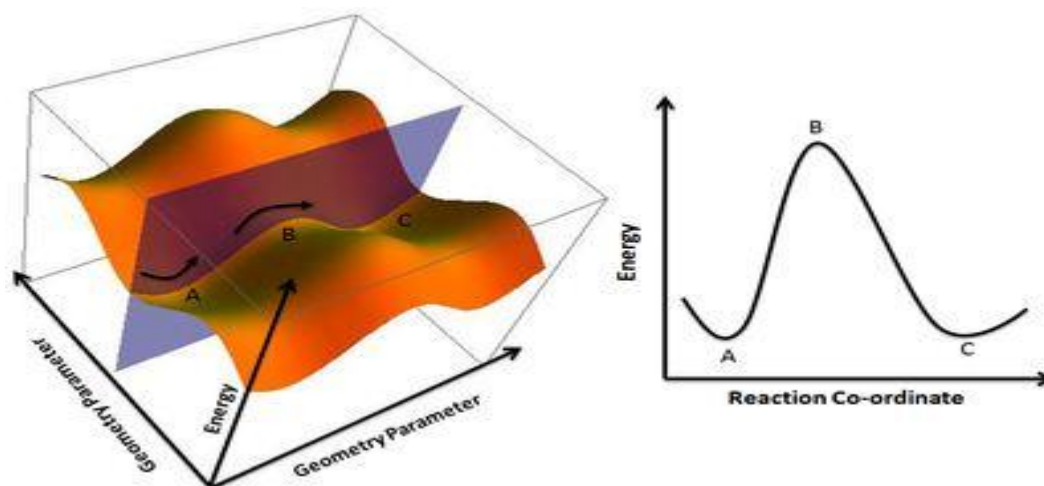
تستخدم في الأصل لمحاكاة ديناميات الجزيئية، كما شهدت استخداما كثيرا لتحسين بنية المركبات. [18]

• GROMOS

له شعبية كبيرة لتوقع الحركة الديناميكية للجزيئات والسوائل بكميات كبيرة، وأيضا تستخدم لنمذجة الجزيئات الحيوية. [19]

II-5- أسطح الطاقة الكامنة :

في النمذجة الجزيئية يفترض دائما استخدام طريقة مقارنة بورن-أوبنهايمر للتقدير التقريبي. مما يسمح بفصل الحركات الالكترونية والنوية، الكتلة القادرة على التكيف بسرعة مع أي تغيير في المواقع النووية هي كتلة الالكترونيات الأصغر. إذا انتقلت بعض أو كل النواة فإن الطاقة تتغير عادة. يمكن للمواقع النووية الجديدة أن تكون نتيجة لعملية بسيطة مثل دوران الروابط أو يمكن أن تنشأ نتيجة حركة متضافرة من عدد كبير من الذرات، وتعتمد حجم الزيادة المصاحبة للهبوط في الطاقة على نوع التغيير [02] ويكمن الهدف منها الحصول على أقل مقدار لطاقة الجزيء (حالة الاستقرار) وعندها يمكن جمع معلومات دقيقة عنه عند الحسابات. والشكل التالي يوضح رسم تخطيطي لأسطح الطاقة الكامنة.

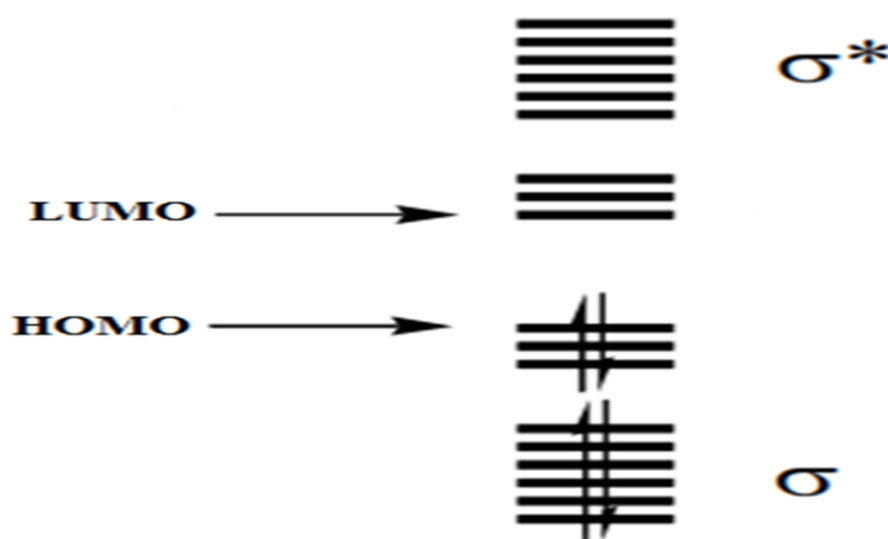


الشكل (1-II): رسم توضيحي لأسطح الطاقة الكامنة الانتقال من (A) إلى (C) الأقل في الطاقة.

6-II- طاقات المدارات الجزيئية الحدودية HOMO و LUMO :

عبارة عن مصطلح يستخدم للإشارة إلى وضع المدارات الجزيئية من حيث شغلها بالإلكترونات. حيث يرمز لأعلى مدار جزيئي مشغول باسم HOMO، في حين أن أدنى مدار جزيئي غير مشغول يرمز له LUMO، وتدعى هذه المدارات باسم المدارات الحدودية.

يستخدم الفرق الطاقوي بين هذين المدارين الحدوديين في معرفة استقرارية وثباتيه معقدات الفلزات الانتقالية، بالإضافة إلى اللون التي تظهره في المحاليل. [20] والشكل الموالي يوضح المدارات الجزيئية الحدودية:



الشكل (2-II): رسم للمدارات الجزيئية الحدودية HOMO و LUMO.

بالإضافة إلى ما ذكر، فإن هناك مفهوم إضافي وهو المدار الجزيئي المشغول فردياً، والذي يرمز له SOMO وهو يمثل حالة خاصة من HOMO، ويستخدم للإشارة إلى المدارات الجزيئية نصف المشغولة في حالة الجذور الحرة. [21]

وبإيجاد قيمة HOMO و LUMO يمكن حساب كل من :

II-1.6-1- طاقة التأين: إن طاقة التأين هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون واحد من ذرة عنصر ليصبح أيون. وقيمة هذه الطاقة تدلنا على صعوبة نزع الإلكترون من الذرة، فكلما كانت كبيرة كان تأين العنصر صعباً. ويرمز له بالرمز I. [20]

$$I = -E_{\text{HOMO}} \dots (\text{II-20})$$

II-2.6-2- الألفة الإلكترونية: هي كمية الطاقة المنطلقة عند إضافة إلكترون لذرة غازية متعادلة لتكوين أيون غازي بشحنة مقدارها -1. وتصبح شحنتها سالبة عند انطلاق الطاقة أو بمعنى آخر، هي مؤشر لمدى قابلية الذرة لاكتساب الإلكترونات من الخارج. ويرمز له بالرمز A.

$$A = -E_{\text{LUMO}} \dots (\text{II-21})$$

II-3.6-3- الكمون الكيميائي: إن الكمون الكيميائي يستطيع وصف جميع أنواع تحولات المادة وكذلك تفاعلاتها التي تشترك فيها الفوتونات، أو إلكترونات أو ثغرات إلكترونية. ويرمز له بالرمز μ ، ينص قانون الكمون الكيميائي "إذا أضفنا كمية متناهية في الصغر من مادة ما لأي كتلة في حالة التوازن، بحيث تبقى الكتلة متجانسة ويبقى الأنتروبي والحجم ثابتين، عندئذ يُعطى الكمون الكيميائي بالزيادة في طاقة الكتلة مقسومة على المادة المضافة لتلك الكتلة"

$$\mu = -(I+A)/2 \dots (\text{II-22})$$

II-4.6-4- القساوة: هي المقاومة اتجاه التشوهات التي تتعرض لها السحابة الإلكترونية للمركب أثناء التفاعل الكيميائي. ويرمز له بالرمز η .

$$\eta = (I-A)/2 \dots (\text{II-23})$$

II-5.6-5- الليونة: وهي معاكسة للقساوة ويرمز لها بالرمز S.

$$S = 1/2\eta \dots (\text{II-24})$$

II-6.6-6- النيكليوفيليسيتي: هي قدرة النيكليوفيل على إعطاء شحنة إلكترونية ومقاومة المركب على تغيير شحنته الإلكترونية. ويرمز لها بالرمز N .

$$N = E_{\text{HOMO(Nu)}} - E_{\text{HOMO(TCNE)}} \dots (\text{II} - 25)$$

بحيث (TCNE) عبارة عن مركب مرجعي وقيمته (-1.5eV).

II-7.6-7- الإكتروفيليسيتي: هي قدرة الإلكتروفيل على استقبال شحنة إلكترونية إضافية ومقاومة المركب على تغيير شحنته الإلكترونية. ويرمز لها بالرمز ω .

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \dots (\text{II-26})$$

II-7- مساحات الكمون الالكتروستاتيكي (MESP):

الكمون الالكتروستاتيكي الجزيئي هي طاقة كمون البروتون في موقع محدد قريب من الجزيء. [22]

- إذا كان الكمون الالكتروستاتيكي سالب: هذا يعني تجاذب بين البروتون وكثافة الالكترونات في الجزيء كوجود للروابط الثنائية (π) أو الزوج الالكتروني الحر ويكون الموقع محدد باللون الأحمر.
- إذا كان الكمون الالكتروستاتيكي موجب: يعني وجود تنافر بين البروتون و الأنوية الذرية حيث توجد الكثافة الالكترونية منخفضة وشحنة النواة غير محجوبة كلياً، وتكون مواقعها محددة باللون الأزرق.
 - إذا كانت المنطقة ذو لون أحمر قاتم أو الأزرق بدرجاته يكون الجزيء قطبي.
 - إذا كانت المنطقة بيضاء إلى حد كبير أو ألوان فاتحة فإن الجزيء يكون غير قطبية.
- ✓ في المساحات الكمون الالكتروستاتيكي إذا كانت المنطقة باللون الأحمر (أو بدرجاته) يعني تواجد كثافة الكترونية كبيرة (غنية بالالكترونات) تتعرض للهجوم الكتروفيلي.
- ✓ وإذا كانت المنطقة زرقاء تكون الكثافة الالكترونية فقيرة من الالكترونات وعليها تتعرض للهجوم نيكليوفيلي.

الكمون الالكتروستاتيكي $V(r)$ في أي نقطة في الفضاء حول المركب يعطى عن طريق توزيع الشحن بالعلاقة التالية:

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \dots (\text{II} - 27)$$

حيث تجمع كل نواة A في الجزيء وذلك بإهمال الاستقطاب والترتيب.

Z_A : هي شحنة النواة A .

R_A : احداثيات النواة.

$\rho(r')$: الكثافة الالكترونية.

r: نصف قطر النواة.

II-8- أنواع الحسابات:

الكيمياء الحسابية (النمذجة الجزيئية) هي مجموعة من التقنيات تعطي حلول سريعة وعاجلة لبعض القضايا التي تواجه الكيمياء بواسطة الحاسوب. وتتمثل في:

II-1.8- الهندسة الجزيئية:

الهندسة الجزيئية هي ترتيب ثلاثي الأبعاد للذرات التي تشكل الجزيء. وتحدد العديد من خصائص المادة بما في ذلك التفاعلات، والاستقطاب، طور المادة، اللون، المغناطيسية، والنشاط البيولوجي.

يمكن تحديد الهندسة الجزيئية (بنية الجزيء) بواسطة مختلف وسائل وطرق الانعراج. الأشعة تحت الحمراء، والموجات الدقيقة ومطيافية رامان، يمكن أن تعطي معلومات حول الهندسة الجزيئية حسب تفاصيل الذبذبات والتناوب والامتصاصية، يمكن الكشف عنها بواسطة هذه التقنيات. دراسة البلورات بالأشعة السينية، انعراج الإلكترونات يمكن أن تعطي التركيب الجزيئي للمواد الصلبة البلورية على أساس المسافة بين النوى وتركيز كثافة الإلكترونات.

ويمكن استخدام طرق الرنين النووي المغناطيسي لتحديد المعلومات التكميلية بما في ذلك المسافات النسبية، زاوية التواء والزوايا والربط. ومن الأفضل تحديد هندستها الجزيئية في درجة حرارة منخفضة.

II-2.8- تحسين الهندسة (البنية):

هو معيار للحساب في الكيمياء الحسابية للعثور على أقل طاقة أو شكل أكثر استقرار للجزيء. نفس الطريقة بالنسبة لجميع المستويات عند الحساب، التي تنطوي على عملية تكرارية "الهزة".

في كل خطوة، يتم تعديل الهندسة الجزيئية قليلا ومقارنة طاقة الجزيء مع طاقة جزيء الدورة السابقة. يقوم الكمبيوتر بتحريك الجزيء قليلا مع حساب طاقته، ويستمر على هذا الحال حتى يجد الجزيء أقل طاقة فيكون بذلك الهندسة الأفضل لهذا الجزيء. [23]

II-3.8- حسابات نقطة واحدة:

غالبا ما تستخدم في المزج مع التحسين الهندسي (تحسين البنية) وذلك للبحث عن الإعاقة الفراغية. في هذه الحالة الطريقة تؤدي إلا دورة واحدة حسابية لحساب طاقة الجزيء وتكون ثابتة في ديناميك الحرارية لمراقبة

رد فعل (التفاعلات)، ومراقبة اختلاف النشاط (طاقة) بين متشككين والذي يكون في كثير من الأحيان بسبب الإعاقة الفراغية لينتج الجزيء الأفضل والذي يكون أكثر استقراراً. [23]

II-4.8- حسابات تحول الحالة (الحالة الانتقالية):

وهي معاكسة لتحسن الهندسة. في هذه الحالة، يكمن البحث عن المركب الذي يكون لديه طاقة أعلى. [23]

II-5.8- الكثافة الإلكترونية - حسابات Spin - نماذج رسومية وخرائط :

يمكن تخيل الخصائص الإلكترونية مثل كثافة الإلكترون والجهد الكهربائي، كثافة Spin والأشكال ورموز المدارات الجزيئية. حيث يتم عرض قيم معينة في كل نقطة في الفضاء ثلاثية الأبعاد حول جزيء على شاشة الكمبيوتر ثنائية الأبعاد كسطح يمثل نقطة من قيمة عددية ثابتة، وغالباً ما يسمى (isosurface) التي تمكن من تدوير الجزيء في أي اتجاه لدراسته بالتناوب، والاختلافات العددية لخاصية معينة (مثل كثافة الإلكترونات) على مسافة محددة من جزيء يمكن عرضها كخرائط باستخدام الألوان كمفتاح. تنفيذ الحسابات السطحية وعرض البيانات الرسومية هي الأنشطة الرئيسية في الكيمياء الحسابية التي تمكن من التعرف على آليات التفاعلات العضوية. [23]

II-6.8- التفاعلات الكيميائية:

من المعروف كيميائياً بأن المواقع التي تتركز بها الكثافة الإلكترونية بكثرة تكون مواقع نيكليوفيلية وهي تهاجم المواقع الأليكتروفيلية التي تكون فقيرة من الألكترونات، وهذا ينبأ عن نوع الكاشف المناسب الذي سيهاجم جزيء. [24]

II-7.8- الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية وأطياف الرنين النووي المغناطيسي:

يمكن حسابها، وإذا كان الجزيء غير معروف، تمكن من البحث عنه ومعرفته. [25]

II-9- الترددات الاهتزازية الجزيئية وأهميتها:

يكتسب حساب ترددات الاهتزاز الجزيئية أهمية كبيرة جداً في الكيمياء والفيزياء، إذ أنه يمكن من تعيين الأنماط الاهتزازية المقاسة تجريبياً وبصورة مطلقة، كما يساعد على تعيين الشكل الهندسي الجزيئي وانتشار الذرات فراغياً في الجزيئة (conformation) عندما يقترن ذلك الانتشار مع الترددات المقاسة. وقد سبق استخدام أطياف الاهتزاز الجزيئية في الكيمياء والفيزياء لأغراض التحليل وتعيين الشكل الجزيئي وكذلك دراسة طبيعة القوى العاملة بين الذرات للجزيئة وحساب الصفات الترموديناميكية للجزيئة، إن الترددات الاهتزازية الأساسية الناتجة عن طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) تعطي معلومات عن القوى الداخلية الرابطة بين الذرات ولمختلف الجزيئات، حيث وجد أن الأنواع المختلفة من الروابط تظهر درجات مختلفة من مقاومة الاستطالة والانحناء

غير معتمدة تقريبا على الجزيئة ولكنها معتمدة على الروابط المتحركة وقد كان للتطور السريع الحاصل في البرمجيات والسرعة الهائلة التي وصل إليها الاعلام الآلي، الأثر الأكبر في تطوير المعالجة النظرية للأطياف الجزيئية. حيث طور كل من ديوار وبوبل وغيرهم برمجيات لحساب الصفات الترموديناميكية وحساب الشكل الهندسي المتوازن والطاقة لكل المستويات الجزيئية للمركبات متخذين من معادلة شرودنغر والحلول التقريبية لها الأساس في صياغة البرامج. [26]

II-1.9- حساب التردد الاهتزازي للجزيئة بصيغة ميكانيك الكم:

ترتبط ترددات الاهتزاز بصفتين مهمتين الأولى الكتل الذرية والتوزيع الهندسي للنوى المهتزة، والثانية مجال القوى الذي يميل إلى إرجاع الجزيئة إلى التوزيع الهندسي المتوازن وقد استخدمت عدة محاولات لإيجاد الصيغ الملائمة لحساب ترددات الاهتزاز وقد استطاع ولسون التوصل إلى حساب الترددات الاهتزازية في وصف المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية حيث يبدأ حساب ترددات الاهتزاز بإيجاد الطاقة الحركية والكامنة للنظام ويكون التعبير عن الطاقة الكامنة باستخدام سلسلة تايلور كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$V = V_e + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j + \text{Higer order term} \dots \text{ (II - 28)}$$

حيث:

Higer order term: ذرات الرتب العالية.

Ri: إحداثيات داخلية (ديكارتية).

Ve: الطاقة الكامنة عند الشكل الهندسي المتوازن.

ويمكن حساب التردد الاهتزاز والإحداثيات المتعامدة من ثوابت القوى وهي الطريقة المستخدمة عموماً إذ يمكن خلال صيغة ولسون الممثلة بالمعادلة التجريدية الحصول على جذور (λ) دالة القيمة الذاتية ووصف نمط اهتزاز الجزيئة كما يلي:

$$\sum_j L_j (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \dots \text{ (II - 29)}$$

حيث:

Mij: عنصرا مصفوفة الكتل.

Fij: عنصرا مصفوفة القوى التربيعية.

Lj: قيم معاملات الجمع الواصفة للحدثي الاهتزازي.

ويمكن الحصول على الترددات الأساسية للجزيئة وعددها (3N-6) خلال تعويض قيم λ في المعادلة الآتية:

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 v^2 \quad \dots \text{(II - 30)}$$

حيث:

c: سرعة الضوء.

v: التردد الاهتزاز.

II-2.9- أنواع الاهتزازات الجزيئية:

II-1.2.9- الاهتزاز بالاستطالة:

ينشأ الاهتزاز بالاستطالة بين ذرتين مرتبطتين معا، وتكون هذه الاستطالة على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط. ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بنابض مرن بحيث يمكن للنابض أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شد السلك وتقتربا عند تركه. [27]

وينقسم الاهتزاز بالاستطالة إلى نوعين:

1- استطالة اهتزازية بسيطة:

هذا النوع يشمل استطالة رابطة واحدة فقط، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك H-Cl أو الرابطة الكربونيلية C=O في الأسيتون.

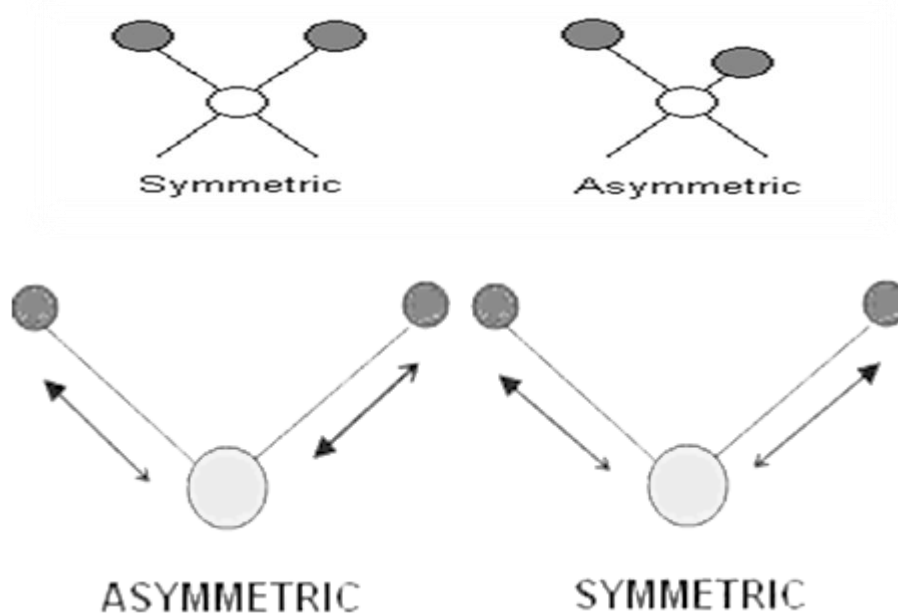
2- استطالة اهتزازية مزدوجة:

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

وهنا يحدث نوعين من التمدد الاهتزازي المزدوج:

✓ استطالة مزدوجة متناظرة ((symmetrical stretching (vs)) وفيها يحدث استطالة للرابطتين في نفس الوقت الشكل(II-3).

✓ استطالة غير متناظرة ((unsymmetrical stretching (vAs)) وفيها استطالة إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من الشكل(II-3).



الشكل (II-3): الاستطالة المزدوجة المتناظرة والغير متناظرة.

II-2.2.9- الاهتزاز بالانحناء:

هذه الترددات تتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطتين)، مما يؤدي إلى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين.

وينقسم الاهتزاز بالانحناء إلى أربعة أنواع:

• اهتزاز Rocking

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية إلى الخلف وإلى الأمام في نفس مستوى الاتزان (A') كما يتضح في الشكل (II-4).

• حركة مقص Scissoring

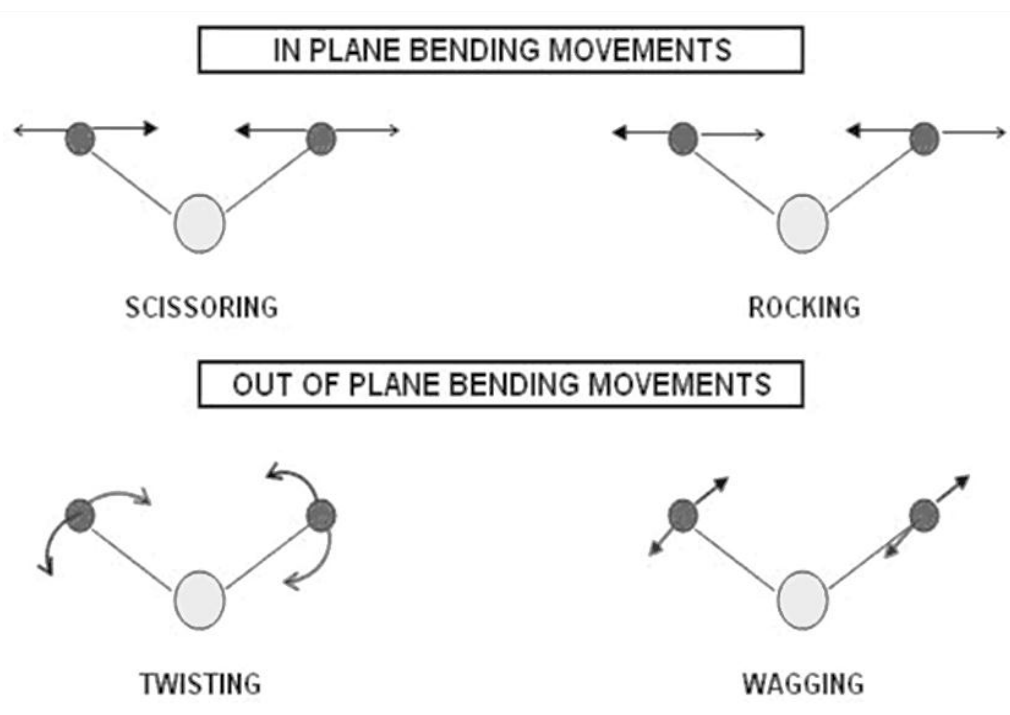
حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان (A') كما في شكل الشكل (II-4).

• تأرجح Wagging

تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف وإلى الأمام خارج مستوى الاتزان (A'') المشكل من الذرة وروابطها كما في الشكل (II-4).

• التواء Twisting

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان (A'') كما في الشكل (II-4).



الشكل (II-4): أشكال الاهتزاز بالانحناء.

وفي إطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محددة، أي أن ترددات الاستطالة والانحناء الجزيئي مقننة. وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص، وتتوافق الموجات وتزداد سعة التردد، وعندما يعود الجزيء إلى الاستقرار، فإن الطاقة الفائضة تتسرب على هيئة حرارة.

II-10- طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN):

يعتبر الرنين النووي المغناطيسي أكثر طرق التحليل الطيفي فعالية في دراسة الظواهر الخاصة بتركيب وديناميكية الجزيئات الصغيرة والكبيرة. ويوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوي على أنوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف RMN وهي: الهيدروجين ^1H ، والكربون ^{13}C بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى، مثل: البورون ^{11}B ، والفلور ^{19}F ، والفوسفور

^{31}P [28]

II-10-1- الرنين النووي المغناطيسي للبروتون-1:

عند حدوث امتصاص واحد لأنوية ذرات الهيدروجين، فلا يمكن الحصول على أي معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى وجود هذه الأنوية في ظروف إلكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الإلكترونات في الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرات الأخرى. وهذا التباين

في التوزيع الإلكتروني حول أنوية الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى امتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين في الجزيء. لكل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) في الجزيء طاقة خاصة به فتحدث الإمتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.

◆ الانتقال الكيميائي:

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث امتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الإمتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي (δ). وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) لأي امتصاص في الـ RMN تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسؤول عن هذا الامتصاص.

◆ تقدير الانتقال الكيميائي:

حتى يمكن تقادي الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائي δ لمركب واحد باختلاف أجهزة RMN التي تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد مواقع الإمتصاصات الخاصة بالبروتونات في المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة (TMS). وجميع المركبات العضوية وجدت أن رنين بروتوناتها يكون عند مجال أقل من TMS، ولذلك فإن TMS يظهر عند الصفر ويعتبر هذا المكان الذي تمتص عنده TMS أعلى، وعلى ذلك فإن المجاميع التي تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالي، بينما المجاميع التي تظهر بعيداً عنها يكون امتصاصها عند المجال المنخفض. ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون ppm ويرمز له بالرمز δ ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى (1 - 12 ppm).

II-2.10- الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13:

باستخدام طيف الرنين المغناطيسي للكربون-13 يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء.

الانتقال الكيميائي في الكربون-13 يشغل مدى كبير أيضاً حيث يبلغ قيمته حوالي δ 250 جزء في المليون. ويستخدم TMS أو CS_2 كمادة قياسية في حالة الكربون-13.

II-11- أجهزة وبرمجيات الكمبيوتر :

يتطلب أداء العمليات الحسابية للنمذجة الجزيئية برامج مناسبة، تتراوح البرمجيات المستخدمة في النمذجة الجزيئية بين البرامج البسيطة التي تؤدي مهمة واحدة فقط والبرامج الشديدة التعقيد التي تقوم بدمج العديد من الطرق المختلفة. [02]

هناك ثلاثة أنواع من البرامج التي تم استخدامها على نطاق واسع جدا:

- 1- سلسلة برامج غاوسي gaussian لتنفيذ أساليب ab initio (من الطرق المعلوماتية الكيميائية تستند إلى كيمياء الكم) ميكانيك الكم.
- 2- برامج AMPAC / MOPAC لميكانيكا الكم النصف التجريبية.
- 3- برنامج MM2 للميكانيك الجزيئية.

وفي هذه الدراسة سنتطرق إلى سلسلة برامج Gaussian.

◆ **Gaussian**: عبارة عن واجهة تسمح للمستخدم برسم بنية الجزيئات وتحديد أنواع الحسابات بمجموعة

من الأسس وتحديد مميزات الجزيئات والحصول على النتائج.

كما يوفر للمستخدم بيانات حول طاقة الجزيء والمدارات، خرائط الكمون الالكتروستاتيكي.

فضلا عن التوقعات والتفسيرات من الأطياف (RMN، أطياف الضوئية، أطياف فائقة الدقة، إلخ).

◆ **Chem Draw**: هو احدى تطبيقات الحاسوب المتميزة في التعامل مع المركبات العضوية، يستخدم

لكتابة الصيغ الكيميائية العضوية وتسمية المركبات ورسمها بصيغ ثلاثية الأبعاد كما أنه يدرس

خواصها كأطوال الروابط والزوايا .

المراجع

المراجع

- [01] - Dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/.../chapitre2-Mostffaoui-Larbi.pdf.
19/03/2017.
- [02] - سمر باكوبن وأحلام هوده (تدريبات في مجال النمذجة الجزيئية) مركز أبحاث الشرق الأوسط للجينات والتقنية البيولوجية، رأسنحاش، قضاء بترون، لبنان.
- [03] - I. N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition. USA, New Jersey, Prentice-Hall, Inc (2000).
- [04] - Æ. Frisch, and M. J. Frisch, Gaussian 98 User's Reference, 2nd Edition. U. S. A.: Gaussian, Inc (1999).
- [05] - R.G. Parr, and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, in International Series of Monographs on Chemistry, Breslow, R., Goodenough, J.B., Halpern, J., and Rolinson, J., Eds., Oxford University Press, USA, New York (1989).
- [06] - D. Joubert, Ed. Density Functionals: Theory and Applications, Springer-Verlag, Germany, Heidelberg, DE (1998).
- [07] - M. J. S. Dewar, G.L. Glady, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 106, 6771 (1978).
- [08] - W.P. Anderson, T. Cundari, R. Dargo, M.C. Zerner, Inorg.Chem. 29, 1 (1990).
- [09] - M. J. S. Dewar, C. Jie and J. Yu, Tetrahedron. 49, 5003 (1993).
- [10] - M. J. S. Dewar, E. G. Zorbisch, E. F. Healey and J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985).
- [11] - J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. 10, 209- 221 (1989).
- [12] - U. Burkert and N.L. Allinger, Molecular Mechanics, ACS Monograph no. 177, American Chemical Society, Washington D.C., (1982).
- [13] - N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977).

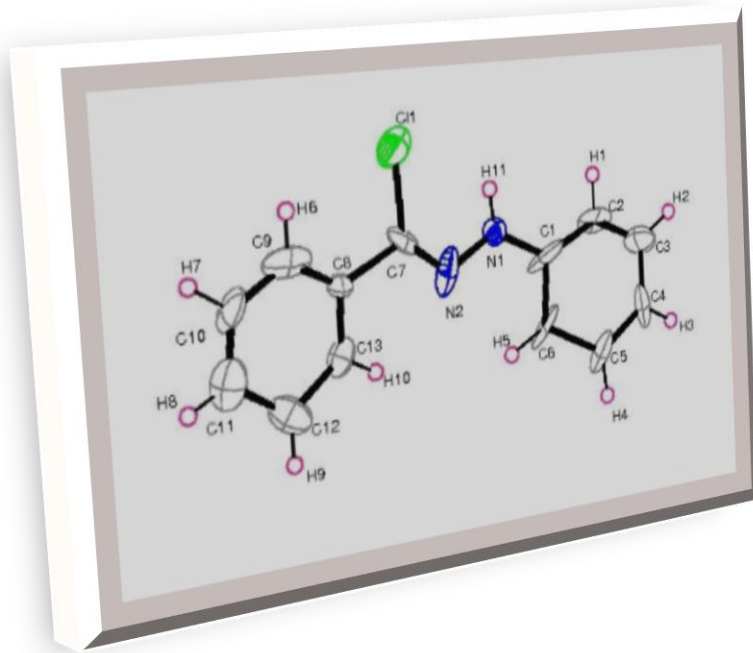
- [14] - URL - <http://www.amber.ucsf.edu/amber/amber.html>
- [15] - URL - <http://www.lobos.nih.gov/Charmm>
- [16] - HyperChem 5.0 user manuals, Hypercube, Inc., FL (1996).
- [17] - S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. 94, 8897 (1990).
- [18] - T. A. Halgren, J. Computational Chem. 17, 490 (1996).
- [19] - <Http://www.igc.ethz.ch/GROMOS/index>.
- [20] - <Https://ar.wikipedia.org.19/04/2017>.
- [21] - <Http://goldbook.iupac.org/S05765.html.19/04/2017>.
- [22] - I. G. Csizmadia, Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [23] - K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 87, 1070-1078 (1965).
- [24] - K. Williamson, K. Masters, Macroscale and Microscale Organic Experiments, 6th ed. Éditeur Cengage Learning, USA (2010).
- [25] - E. G. Lewars, Computational Chemistry : Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, (2011).
- [26] - مجلة جامعة كركوك - الدراسات العلمية- المجلد (1)- العدد (7).
- [27] - <Faculty.mu.edu.sa/download.php?fid=14962>. 06/05/2017.
- [28] - زهور رحمانى (المطيافية الجزيئية)، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016/2015.

الجزء الثاني

الدراسة البلورية للمركب
N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
باستعمال الأشعة السينية

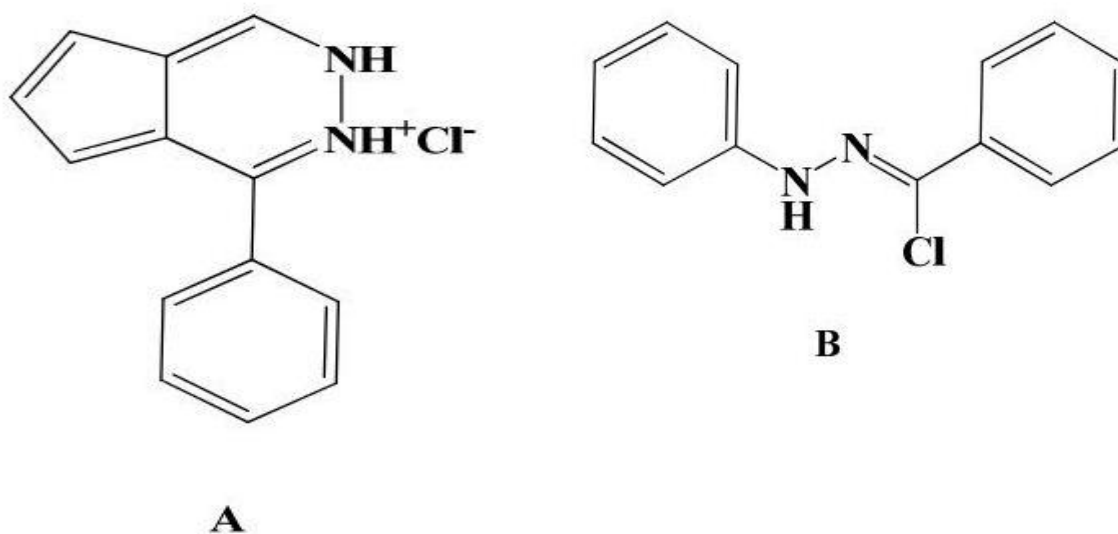
3

الفصل



III-1- المقدمة

تم تصنيع المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد من طرف الأستاذين (بلقاسم تركي - تهامي العانز) ، وفي محاولة لفهم بنية هذا المركب وتفسير طيف الرنين النووي المغناطيسي (^1H و ^{13}C RMN) تم اقتراح بنية أولية وكانت كما في الشكل (A).



لكن الطريقة الوحيدة التي أعطت بنيته الصحيحة هي انعراج الأشعة السينية R_x . وهو ما يظهره الشكل (B).

III-2- الدراسة البلورية :

تسمح الدراسة البلورية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد من معرفة دقيقة لجملة من المعطيات البلورية، بعد جمع المعطيات باستعمال جهاز الانعراج ذو أربع حلقات ومن ثم الوصول إلى البنى البلورية للمركب، وتمثيل النتائج العددية والبيانية باستعمال مجموعة البرامج WinGX.

III-3- حفظ الشدات :

تجمع المعطيات عند درجة الحرارة المحيطة بواسطة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات Nonius KappaCCD بواسطة البرنامج « Cad4.dat » وذلك باستخدام إشعاعات $M_0K\alpha$ ($\lambda=0.71073$) بمسح $\theta/2$ في المجال الزاوي θ بين 1.62° و 29.97° لبلورة واحدة ذات الأبعاد $(0.1 \times 0.07 \times 0.05$ مم³).

III-4- تحليل وتنقية الصيغة:

تم الوصول إلى الصيغة بعد معالجة مجموع معطيات الانعراج للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بجملة البرامج WinGX حيث تم اقتراح البنية بواسطة البرنامج SHELX و Sir 92. وذلك بطريقة الذرة الثقيلة. فالذرات الثقيلة حددت بطريقة باترسون وباقي الذرات بتطبيق سلاسل فوريي. بعد تنقية البنية مع الأخذ بعين الاعتبار معامل التحريك الحراري الأنيزوتروبي تحصل على القيم التالية: نتائج التنقية وشروط الحفظ ملخصة في الجدول (III-1).

مواضع الذرات ومعاملات التحريك الحراري الايزوتروبي ملخصة في الجدول (III-2).

✓ تم تنفيذ جميع العمليات الحسابية باستخدام سلسلة برامج WinGX و توضيحات الرسم باستخدام برامج الرسم ORTEP و MERCURY.

الجدول (III-1): نتائج التنقية وشروط الحفظ.

شروط الحفظ	المعطيات البلورية
<p>جهاز الانعراج الآلي ذو أربع حلقات Nonius KappaCCD المسح $\omega / 2 \theta$ الاشعاع $K\alpha Mo \lambda K\alpha$: 0.71073 \AA $1.62^\circ = \theta_{min}$ $29.97^\circ = \theta_{max}$</p> <p>التحسينات: R= 0.0842 Rω= 0.1329 S=0.8860</p>	<p>الصيغة: $C_{13} H_{11} Cl N_2$ الكتلة المولية: 230.7g/mol النظام البلوري: المعيني القائم الزمرة الفضائية: $P 1 2_1 1$ $7.57850 \text{ \AA} = a$ $11.86030 \text{ \AA} = b$ $25.14110 \text{ \AA} = c$ $90^\circ = \alpha$ $90^\circ = \beta$ $90^\circ = \gamma$ الحجم: 2259.76 (0) عدد النماذج في البلورة: Z= 8 الكثافة المحسوبة: 1.36 gcm^{-3} معامل الامتصاص: 0.309 mm^{-1} الأبعاد (mm^3): $0.05 \times 0.07 \times 0.1$ مم³. اللون: أبيض الشكل: ابري $959.8 = F(000)$</p>

الجدول(III-2): مواضع الذرات ومعاملات التحريك الحراري الإيزوتروبي.

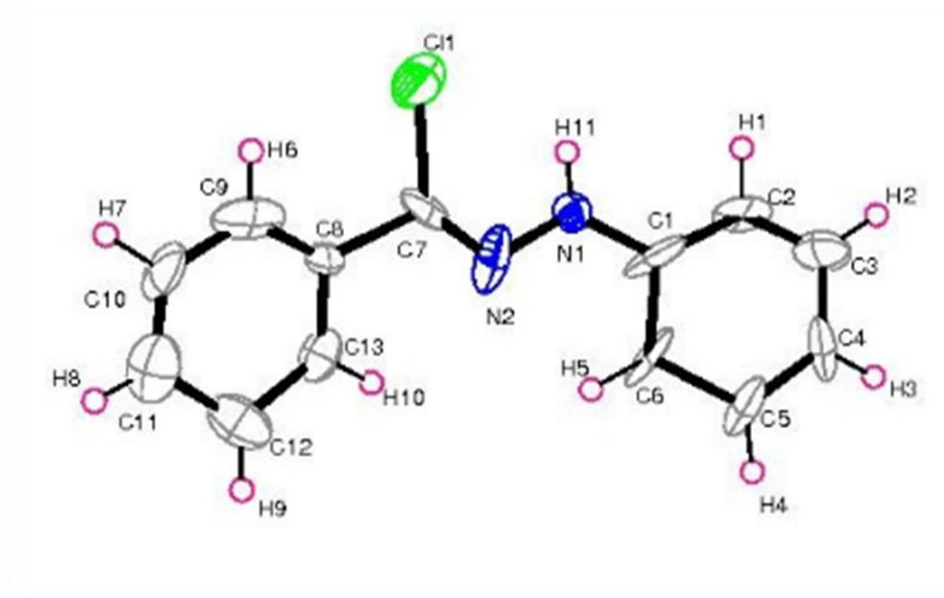
Atome	X	Y	Z	U _{eq}
C11	0.2772(12)	-0.0181(6)	0.4018(3)	0.064(3)
N1	0.102(2)	0.1518(14)	0.3425(7)	0.055(7)
N2	0.058(3)	0.1612(19)	0.3962(9)	0.076(9)
C1	0.049(3)	0.2333(19)	0.3052(11)	0.051(9)
C2	0.100(3)	0.240(2)	0.2536(10)	0.040(9)
C3	0.051(4)	0.332(2)	0.2221(10)	0.064(11)
C4	-0.049(2)	0.407(2)	0.2395(9)	0.032(7)
C5	-0.100(3)	0.419(2)	0.2908(10)	0.051(9)
C6	-0.0445(4)	0.322(2)	0.3259(10)	0.057(10)
C7	0.136(3)	0.080(2)	0.4251(9)	0.042(8)
C8	0.105(3)	0.094(2)	0.4845(8)	0.028(7)
C9	0.202(4)	0.031(2)	0.5195(11)	0.059(10)
C10	0.149(4)	0.030(3)	0.5730(10)	0.080(13)
C11	0.050(4)	0.109(3)	0.5913(11)	0.084(13)
C12	-0.053(3)	0.188(2)	0.5570(11)	0.059(10)
C13	-0.017(4)	0.165(2)	0.4999(11)	0.060(10)

H1	0.16930	0.18277	0.23904	0.0478
H2	0.09243	0.33632	0.18739	0.0776
H3	-0.09122	0.46007	0.21522	0.0380
H4	-0.16236	0.48068	0.30333	0.0612
H5	0.07444-	0.32215	0.36175	0.0686
H6	0.29900	-0.01058	0.50817	0.0709
H7	0.18584	-0.02785	0.59531	0.0945
H8	0.04308	0.11784	0.62798	0.1025
H9	-0.12960	0.24319	0.56951	0.0703
H10	-0.08373	0.20218	0.47424	0.0707
H11	0.16337	0.09499	0.33197	0.0663

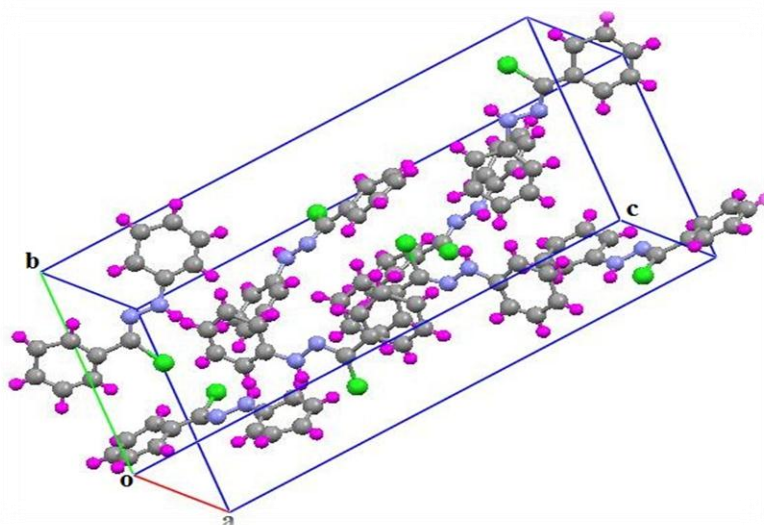
III-5- وصف البنية :

المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد له الصيغة العامة $C_{13}H_{11}ClN_2$ ، كما يظهره برنامج ORTEP في الشكل (III-1). حيث يحتوي المركب 13 ذرة كربون و 11 ذرة هيدروجين وذرتين نيتروجين مع وجود ذرة كلور.

وتتشكل بنيته من حلقتين من البنزين مرتبطتين فيما بينها بجزء (-NH-N-CCl-).

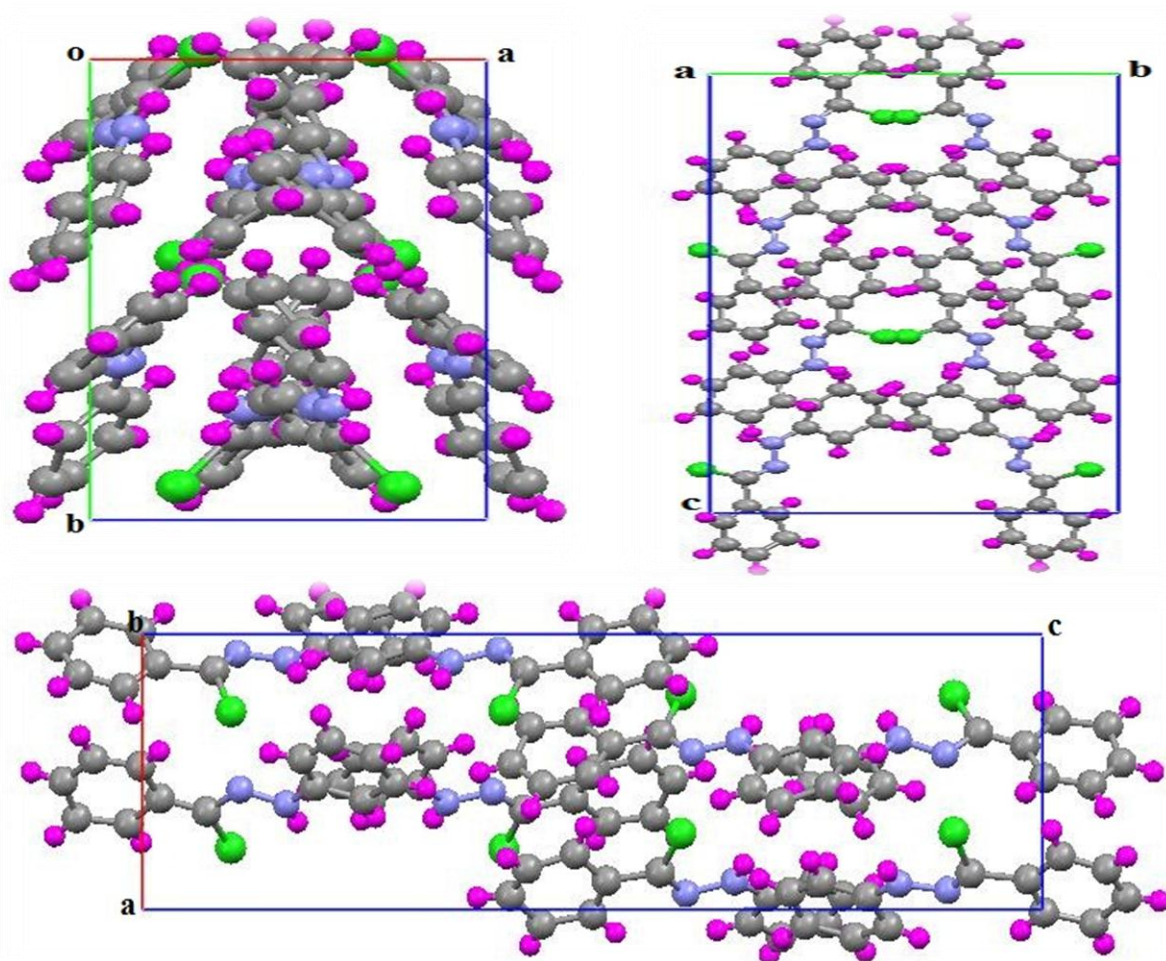


الشكل (III-1): تمثيل للمركب N-فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج ORTEP.



الشكل (III-2): الخلية البلورية للمركب N-فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

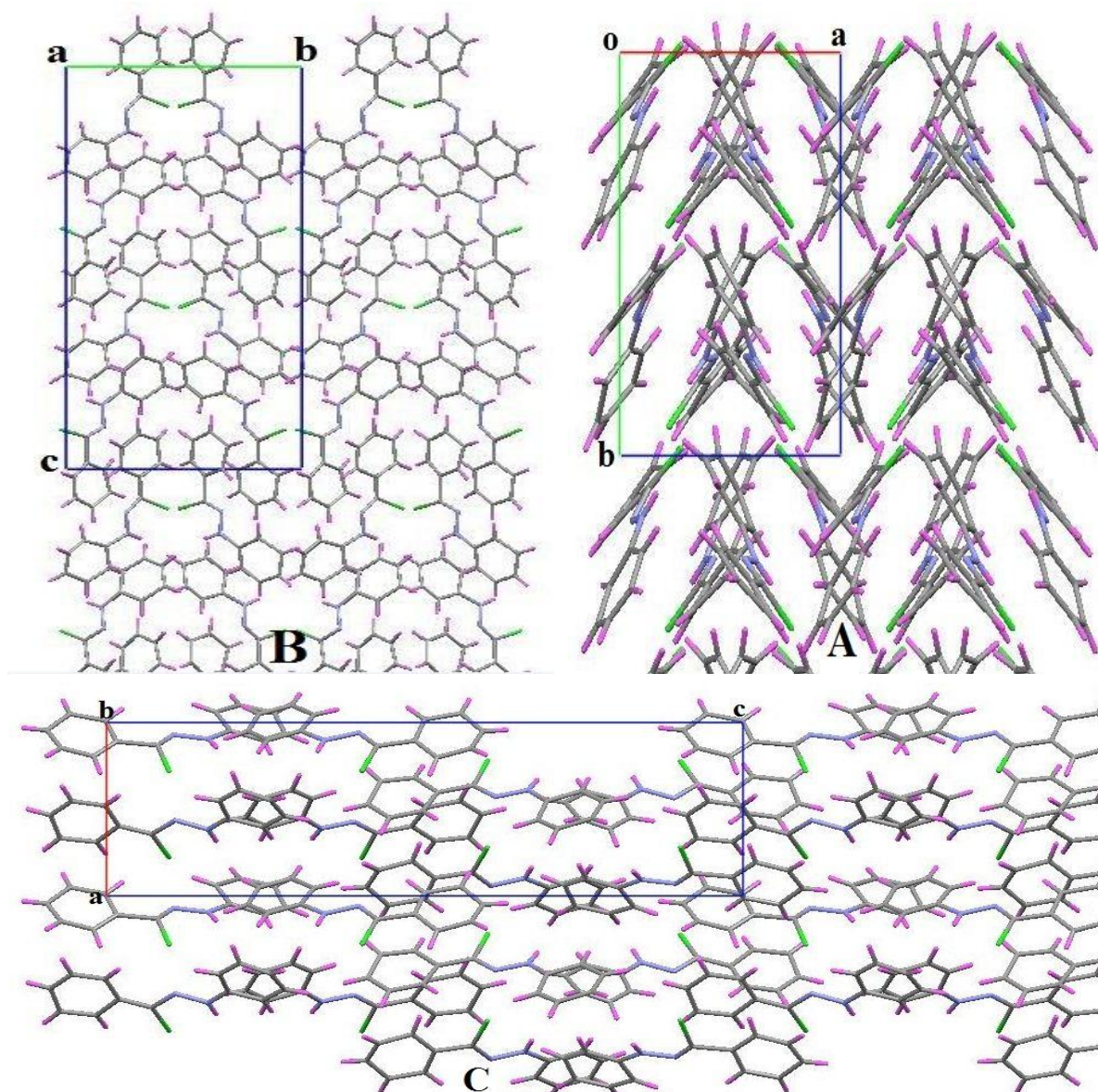
الأشكال الآتية تظهر إسقاط المركب N-فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد على المستويات (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) .



الشكل (III-3): اسقاطات المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد على المستويات (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) .

III-6- وصف التراص :

- اسقاط المركب على المستوي (a, b) في الشكل (A) يوضح الجزيئات في طبقات موازية للمستوي (b, c) وتقع هذه الطبقات عند الاحداثيات $a=0$ و $a=1/2$ وتكرر على طول المحور \vec{a} في الخلية.
- يبين الشكل (B) اسقاط المركب على المستوي (b, c) بحيث يميز بوضوح ترتيب الجزيئات في الشبكة.
- في الشكل (C) اسقاط المركب كان على المستوي (a, c) ويلاحظ أن كل طبقة موازية تقريبا للمحور \vec{a} .



الشكل(III-4): تراص المركب على المستوي (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) .

- يلخص الجدول (3-III) طول الروابط بين الذرات، والجدول (4-III) يوضح قيم الزوايا الثلاثية.

الجدول(III-3): أطوال الروابط بين الذرات.

طول الرابطة (A°)	الرابطة a-b
1.36(4)	C1-C2
1.37(3)	C1-C6
1.36(3)	C1-N1
1.39(4)	C2-C3
0.9300	C2-H1
1.39(4)	C3-C4
0.9300	C3-H2
1.35(3)	C4-C5
0.9300	C4-H3
1.22(3)	C5-C6
0.9300	C5-H4
0.9300	C6-H5
1.33(3)	N1-N2
0.8600	N1-H11
1.18(3)	N2-C7
1.36(3)	C7-C8
1.82(3)	C7-C11
1.37(4)	C8-C9
1.33(3)	C8-C13
1.36(3)	C9-C10
0.9300	C9-H6
1.29(4)	C10-C11
0.9300	C10-H7
1.32(4)	C11-C12
0.9300	C11-H8
1.35(4)	C12-C13
0.9300	C12-H9
0.9300	C13-H10

الجدول(III-4): قيم الزوايا الثلاثية.

قيم الزاوية (°)	الزاوية a-b-c
118(2)	C2-C1-C6
111.2(18)	C2-C1-N1
115(2)	C6-C1-N1
114(3)	C1-C2-C3
120.00	C1-C2-H1
120.00	C3-C2-H1
121(2)	C2-C3-C4
119.00	C2-C3-H2
120.00	C4-C3-H2
117(2)	C3-C4-C5
119.00	C3-C4-H3
120.00	C5-C4-H3
118(2)	C4-C5-C6
119.00	C4-C5-H4
119.00	C6-C5-H4
120(2)	C1-C6-C5
119.00	C1-C6-H5
119.00	C5-C6-H5
121.5(18)	C1-N1-N2
119.00	C1-N1-H11
118.00	N2-N1-H11
125(2)	N1-N2-C7
122(2)	N2-C7-C8
118(2)	N2-C7-C11
113.8(18)	C8-C7-C11
119(2)	C7-C8-C9
118(2)	C7-C8-C13
117(2)	C9-C8-C13
118(3)	C8-C9-C10
120.00	C8-C9-H6
120.00	C10-C9-H6
120(3)	C9-C10-C11
119.00	C9-C10-H7
120.00	C11-10-H7
120(3)	C10-C11-C12
118.00	C10-C11-H8
118.00	C12-C11-H8
126(3)	C11-C12-C13

117.00	C11-C12-H9
117.00	C13-C12-H9
120(2)	C8-C13-C12
117.00	C8-C13-H10
120.00	C12-C13-H10

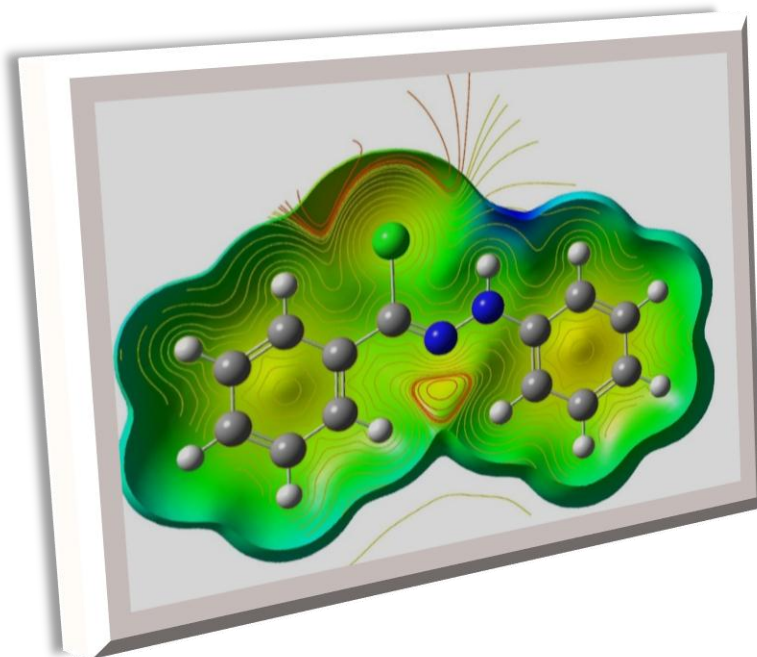
➤ طول الرابطة بين الكربون تتراوح بين 1.18 \AA و 1.39 \AA بمتوسط 1.285 \AA (اعتمادا على محيط الذرة وطبيعة الرابطة (C-C). 1.82 \AA قيمة الرابطة C-Cl، و طول الرابطة بين C-H هي 0.9300 \AA .

➤ قيمة الزوايا الثلاثية داخل الحلقة العطرية بين 114 \AA و 126 \AA بمتوسط 120 \AA .

الدراسة البنيوية للمركب
N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
بواسطة النمذجة الجزيئية

4

الفصل



1-IV- المقدمة :

الدراسة البنوية بواسطة النمذجة الجزيئية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد مكنتنا من الحصول على المعطيات البنوية بالطرق النظرية المعتمدة على الحساب دون اللجوء إلى التجربة حيث توفر لنا الجهد والوقت والمال، ومن ثم تمثيل النتائج المتحصل عليها حسب الطرق المستعملة.

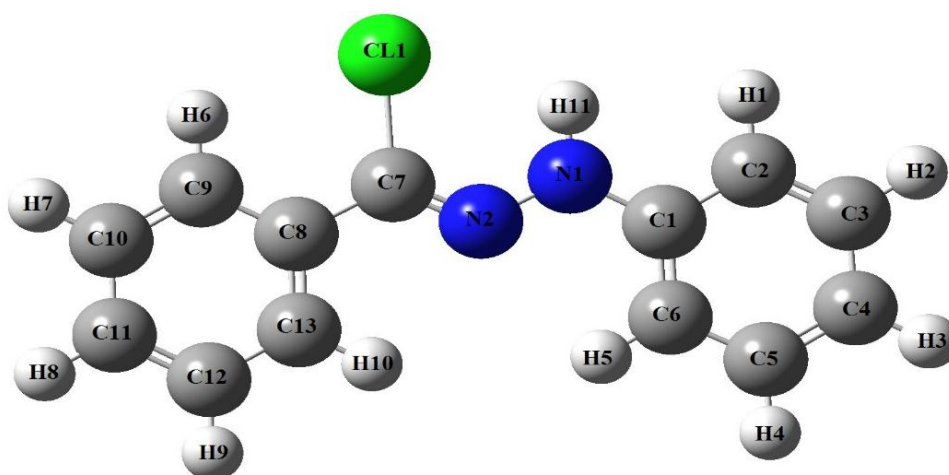
2-IV- طرق الحساب المستخدمة :

تم اجراء هذه الدراسة بواسطة برنامج Gaussian 09 ويكون أولا برسم المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد على النافذة الأروانية للبرنامج (الشكل (1-IV)) ومن ثم قمنا بالحساب من خلال التحسينات (Optimization) للحصول على المركب أقل طاقة وأكثر استقرارا وذلك لإعطاء المعطيات البنوية المطلوبة حيث تم هذا العمل بطريقتين:

- الأولى النصف تجريبية: PM3 .
- الثانية بواسطة ميكانيك الكم: (6-311g/b3lyp /DFT) .

✓ فعالية الطريقة النظرية المستخدمة في الحسابات يتم تقييم نتائجها بمقارنتها بالنتائج التجريبية.

في هذه الحسابات سيحدد أطوال الروابط وقيم الزوايا و شحن الذرات لـ Mulliken وتم تلخيص النتائج المتحصل عليها في جداول.



الشكل (1-IV): تمثيل المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج Gaussian.

✓ يتم حساب شحن الذرات لـ Mulliken للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
بطريقة (6-311g/b3lyp /DFT) وذلك بإجراء عملية تحسين الهندسة (Optimization)
للمركب.

جدول (1-IV): قيم شحن الذرات للمركب
N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد لـ Mulliken

الشحنة	الذرة
0.373148	C1
-0.202381	C2
-0.162010	C3
-0.136591	C4
-0.161627	C5
-0.122103	C6
-0.681519	N1
-0.124604	N2
-0.053340	C7
-0.018933	C8
-0.108292	C9
-0.183856	C10
-0.110487	C11
-0.181174	C12
-0.058409	C13
-0.096940	C11
0.161911	H1
0.150409	H2
0.151798	H3
0.148679	H4
0.193671	H5
0.207445	H6
0.154131	H7
0.156163	H8
0.153500	H9
0.194229	H10
0.357183	H11
0.00000	المجموع

✓ من خلال الجدول (1-IV) نلاحظ أن شحنة الذرات تتراوح بين -0.018933 و 0.373148 بمتوسط 0.1771075، ومجموع قيم الشحن للذرات معدومة، مما يدل على أن المركب غير مشحون.

جدول (2-IV): قيم الروابط بين الذرات بالطريقة النصف تجريبية PM3.

الفارق	القيمة (RX) (A°)	القيمة (PM3) (A°)	الرابطة a-b
0.0434	1.36(4)	1.4034	C1-C2
0.031	1.37(3)	1.401	C1-C6
0.072	1.36(3)	1.432	C1-N1
0.0017	1.39(4)	1.3883	C2-C3
0.1668	0.9300	1.0968	C2-H1
0.001	1.39(4)	1.391	C3-C4
0.165	0.9300	1.095	C3-H2
0.0408	1.35(3)	1.3908	C4-C5
0.1645	0.9300	1.0945	C4-H3
0.1695	1.22(3)	1.3895	C5-C6
0.1652	0.9300	1.0952	C5-H4
0.1671	0.9300	1.0971	C6-H5
0.024	1.33(3)	1.354	N1-N2
0.1388	0.8600	0.9988	N1-H11
0.1281	1.18(3)	1.3081	N2-C7
0.1045	1.36(3)	1.4645	C7-C8
0.0964	1.82(3)	1.7236	C7-C11
0.0299	1.37(4)	1.3999	C8-C9
0.07	1.33(3)	1.4	C8-C13
0.0287	1.36(3)	1.3887	C9-C10
0.1669	0.9300	1.0969	C9-H6
0.1011	1.29(4)	1.3911	C10-C11
0.165	0.9300	1.095	C10-H7
0.07	1.32(4)	1.39	C11-C12
0.1647	0.9300	1.0947	C11-H8
0.0403	1.35(4)	1.3903	C12-C13
0.1651	0.9300	1.0951	C12-H9
0.167	0.9300	1.097	C13-H10

جدول (3-IV): قيم الزوايا الثلاثية بين الذرات بالطريقة النصف تجريبية PM3 .

الفارق	قيم الزاوية (RX) (°)	قيم الزاوية (PM3) (°)	الزاوية a-b-c
2.1242	118(2)	120.1242	C2-C1-C6
6.3328	111.2(18)	117.5328	C2-C1-N1
7.343	115(2)	122.343	C6-C1-N1
5.5919	114(3)	119.5919	C1-C2-C3
1.0865	120.00	121.0865	C1-C2-H1
0.6784	120.00	119.3216	C3-C2-H1
0.5832	121(2)	120.4168	C2-C3-C4
0.648	119.00	119.648	C2-C3-H2
0.0648	120.00	119.9352	C4-C3-H2
2.8516	117(2)	119.8516	C3-C4-C5
1.0475	119.00	120.0475	C3-C4-H3
0.1009	120.00	120.1009	C5-C4-H3
2.6747	118(2)	120.6747	C4-C5-C6
0.8403	119.00	119.8403	C4-C5-H4
0.485	119.00	119.485	C6-C5-H4
0.6591	120(2)	119.3409	C1-C6-C5
2.1452	119.00	121.1452	C1-C6-H5
0.5139	119.00	119.5139	C5-C6-H5
0.9003	121.5(18)	120.5997	C-N1-N2
0.1393	119.00	119.1393	C1-N1-H11
2.2609	118.00	120.2609	N2-N1-H11
1.6707	125(2)	123.3293	N1-N2-C7
0.9055	122(2)	121.0945	N2-C7-C8
3.4065	118(2)	121.4065	N2-C7-C11
3.699	113.8(18)	117.499	C8-C7-C11
1.1529	119(2)	120.1529	C7-C8-C9
2.7142	118(2)	120.7142	C7-C8-C13
2.1329	117(2)	119.1329	C9-C8-C13
2.3123	118(3)	120.3123	C8-C9-C10
0.3007	120.00	120.3007	C8-C9-H6
0.613	120.00	119.387	C10-C9-H6
0.2867	120(3)	120.2867	C9-C10-C11
0.7376	119.00	119.7376	C9-C10-H7
0.0243	120.00	119.9757	C11-10-H7
0.2812	120(3)	119.7188	C10-C11-C12
2.1094	118.00	120.1094	C10-C11-H8
2.1718	118.00	120.1718	C12-C11-H8

5.6363	126(3)	120.3637	C11-C12-C13
2.9572	117.00	119.9572	C11-C12-H9
2.6791	117.00	119.6791	C13-C12-H9
0.1855	120(2)	120.1855	C8-C13-C12
3.4906	117.00	120.4906	C8-C13-H10
0.6761	120.00	119.3239	C12-C13-H10

جدول (4-IV): قيم الروابط بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT).

الفارق	القيمة (RX) (A°)	القيمة (DFT) (A°)	الرابطه a-b
0.0446	1.36(4)	1.4046	C1-C2
0.03221	1.37(3)	1.4021	C1-C6
0.0447	1.36(3)	1.4047	C1-N1
0.0039	1.39(4)	1.3939	C2-C3
0.1533	0.9300	1.0833	C2-H1
0.0081	1.39(4)	1.3981	C3-C4
0.1518	0.9300	1.0818	C3-H2
0.0483	1.35(3)	1.3983	C4-C5
0.1511	0.9300	1.0811	C4-H3
0.1747	1.22(3)	1.3947	C5-C6
0.152	0.9300	1.082	C5-H4
0.1487	0.9300	1.0787	C6-H5
0.0142	1.33(3)	1.3442	N1-N2
0.1524	0.8600	1.0124	N1-H11
0.0924	1.18(3)	1.2724	N2-C7
0.1034	1.36(3)	1.4634	C7-C8
0.0925	1.82(3)	1.9125	C7-C11
0.0348	1.37(4)	1.4048	C8-C9
0.0822	1.33(3)	1.4122	C8-C13
0.0359	1.36(3)	1.3959	C9-C10
0.1484	0.9300	1.0784	C9-H6
0.1053	1.29(4)	1.3953	C10-C11
0.1516	0.9300	1.0816	C10-H7
0.0798	1.32(4)	1.3998	C11-C12
0.1518	0.9300	1.0815	C11-H8
0.0408	1.35(4)	1.3908	C12-C13
0.1518	0.9300	1.0818	C12-H9
0.1495	0.9300	1.0795	C13-H10

جدول (5-IV): قيم الزوايا الثلاثية بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT).

الفارق	قيم الزاوية (RX) (°)	قيم الزاوية (°)(DFT)	الزاوية a-b-c
1.8309	118(2)	119.8309	C2-C1-C6
7.0754	111.2(18)	118.2754	C2-C1-N1
6.8937	115(2)	121.8937	C6-C1-N1
5.954	114(3)	119.954	C1-C2-C3
0.0719	120.00	119.9281	C1-C2-H1
0.1179	120.00	120.1179	C3-C2-H1
0.4952	121(2)	120.5048	C2-C3-C4
0.3275	119.00	119.3275	C2-C3-H2
0.1677	120.00	120.1677	C4-C3-H2
2.2342	117(2)	119.2342	C3-C4-C5
1.3525	119.00	120.3525	C3-C4-H3
0.4133	120.00	120.4133	C5-C4-H3
2.9283	118(2)	120.9283	C4-C5-C6
0.9504	119.00	119.9504	C4-C5-H4
0.1213	119.00	119.1213	C6-C5-H4
0.4522	120(2)	119.5478	C1-C6-C5
0.3783	119.00	119.3783	C1-C6-H5
2.0739	119.00	121.0739	C5-C6-H5
0.2711	121.5(18)	121.7711	C1-N1-N2
0.7662	119.00	119.7662	C1-N1-H11
0.4627	118.00	118.4627	N2-N1-H11
0.4377	125(2)	125.4377	N1-N2-C7
3.2476	122(2)	125.2476	N2-C7-C8
0.2222	118(2)	118.2222	N2-C7-C11
2.7302	113.8(18)	116.5302	C8-C7-C11
3.8239	119(2)	122.8239	C7-C8-C9
0.4751	118(2)	118.4751	C7-C8-C13
1.701	117(2)	118.701	C9-C8-C13
2.4415	118(3)	120.4415	C8-C9-C10
0.1558	120.00	119.8442	C8-C9-H6
0.7143	119.00	119.7143	C10-C9-H6
0.515	120(3)	120.515	C9-C10-C11
0.3332	119.00	119.3332	C9-C10-H7
0.1518	120.00	120.1518	C11-10-H7
0.5699	120(3)	119.4301	C10-C11-C12
2.328	118.00	120.328	C10-C11-H8
2.242	118.00	120.242	C12-C11-H8

5.5424	126(3)	120.4576	C11-C12-C13
3.0751	117.00	120.0751	C11-C12-H9
2.4673	117.00	119.4673	C13-C12-H9
0.4548	120(2)	120.4548	C8-C13-C12
1.9884	117.00	118.9884	C8-C13-H10
0.5568	120.00	120.5568	C12-C13-H10

جدول (6-IV): قيم الزوايا الرباعية بين الذرات بطريقة ميكانيك الكم (DFT).

قيم الزاوية (DFT) (°)	الزاوية a-b-c-d
0.0	C6-C1-C2-C3
180.0	C6-C1-C2-H1
180.0	N1-C1-C2-C3
0.0	N1-C1-C2-H1
0.0	C2-C1-C6-C5
180.0	C2-C1-C6-H5
180.0	N1-C1-C6-C5
0.0	N1-C1-C2-H5
180.0	C2-C1-N1-N2
0.0	C2-C1-N1-H11
0.0	C6-C1-N1-N2
180.0	C6-C1-N1-H11
0.0	C1-C2-C3-C4
180.0	C1-C2-C3-H2
180.0	H1-C2-C3-C4
0.0	H1-C2-C3-H2
0.0	C1-C3-C4-C5
180.0	C2-C3-C4-H3
180.0	H2-C3-C4-C5
0.0	H2-C3-C4-H3
0.0	C3-C4-C5-C6
180.0	C3-C4-C5-H4
180.0	H3-C4-C5-C6
0.0	H3-C4-C5-H4
0.0	C4-C5-C6-C1
180.0	C4-C5-C6-H5
180.0	H4-C5-C6-C1
0.0	H4-C5-C6-H5
180.0	C1-N1-N2-C7
0.0	H11-N1-N2-C7

180.0	N1-N2-C7-C8
0.0	N1-N2-C7-C11
180.0	N2-C7-C8-C9
0.0	N2-C7-C8-C13
0.0	C11-C7-C8-C9
180.0	C11-C7-C8-C13
180.0	C7-C8-C9-C10
0.0	C7-C8-9-H6
0.0	C13-C8-C9-C10
180.0	C13-C8-C9-H6
180.0	C7-C8-C13-C12
0.0	C7-C8-C13-H10
0.0	C9-C8-C13-C12
180.0	C9-C8-C13-H10
0.0	C8-C9-C10-C11
180.0	C8-C9-C10-H7
180.0	H6-C9-C10-C11
0.0	H6-C9-C10-H7
0.0	C9-C10-C11-C12
180.0	C9-C10-C11-H8
180.0	H7-C10-C11-C12
0.0	H7-C10-C11-H8
0.0	C10-C11-C12-C13
180.0	C10-C11-C12-H9
180.0	H8-C11-C12-C13
0.0	H8-C11-C12-H9
0.0	C11-C12-C13-C8
180.0	C11-C12-C13-H10
180.0	H9-C12-C13-C8
0.0	H9-C12-C13-H10

✓ من خلال الجداول السابقة لأطوال الروابط وقيم الزوايا الثلاثية نلاحظ أن طريقة

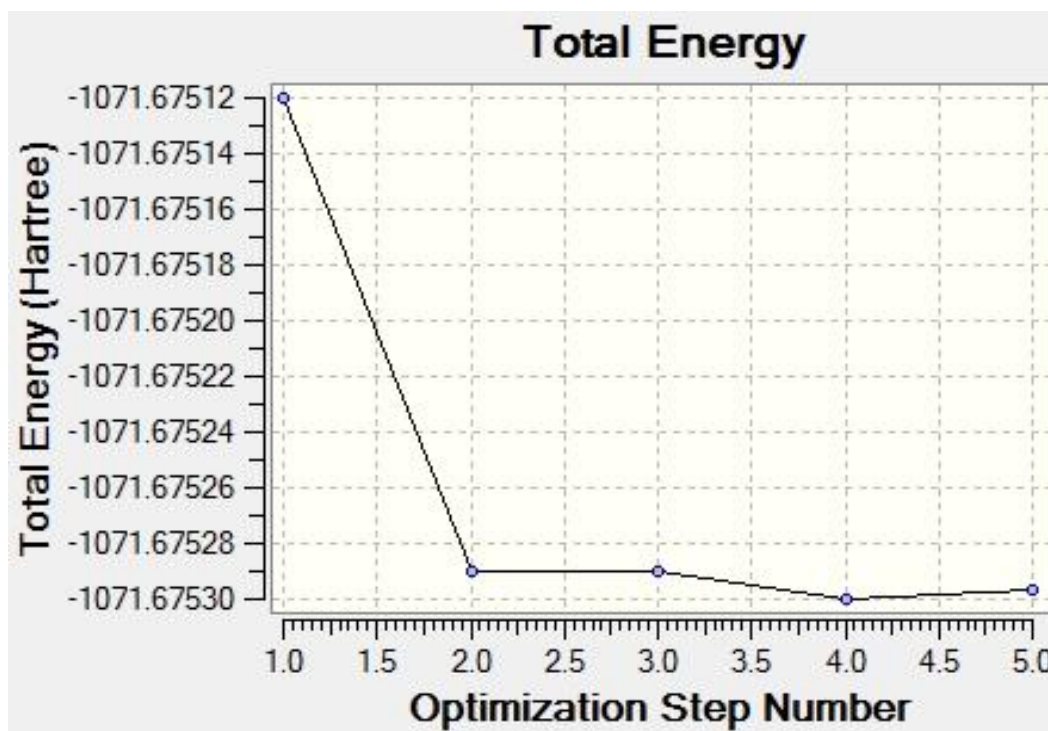
(6-311g/b3lyp /DFT) تعطي نتائج أقرب للنتائج التجريبية من طريقة PM3 .

✓ كما نلاحظ من الجدول (6-IV) أن قيم الزوايا الرباعية ثابتة (0.0° أو 180.0°) مما يدل على أن

المركب مستوي.

3-IV- منحنى الطاقة للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد :

إن الحد الأدنى للطاقة معيار يحدد البنية التي يتبناها المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بالحصول على البنية الأكثر استقرارا عن طريق اجراء عملية التحسين الهندسي (Optimization). حيث نلاحظ من الشكل (2-IV) بأن المركب مر على خمسة مراحل حتى الوصول إلى الحد الأدنى للطاقة والتي وجدت قيمتها $E_{total} = -29162.428264 \text{ eV}$ ، والتي يكون عندها المركب أكثر استقرارا وعليه يمكن حساب الخواص الهندسية والالكترونية و الطيفية (الخاصة بالأنماط والترددات والشدة) انطلاقا من هذه البنية.



الشكل (2-IV): منحنى الطاقة للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

4-IV- الخواص الطيفية :**1.4-VI- حساب الترددات الاهتزازية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد :**

عند حالة الاستقرار يتم حساب الترددات الاهتزازية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد باستخدام طريقة (6-311g/b3lyp /DFT) الكوانتية، حيث يتم حساب الترددات بدلالة العدد الموجي وبوحدة (cm^{-1}) ومن ثم حساب الطول الموجي عند كل تردد، وبما أن المركب غير خطي لذا يكون عدد أنماط الاهتزاز له وحسب القاعدة (3N-6) هي (75) نمط اهتزازي. كما هو موضح في الجدول (7-IV).

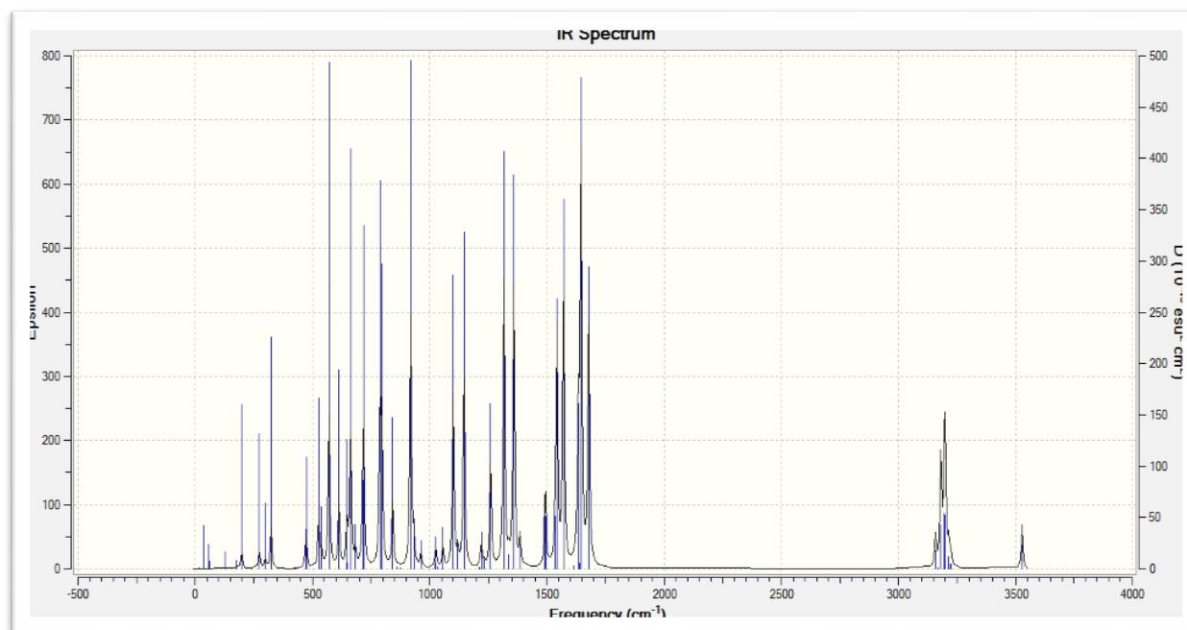
الجدول (7-VI): الترددات الاهتزازية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد .

النمط	التردد (cm ⁻¹)	الشدة
1	16.65	0.0057
2	36.66	0.3891
3	57.44	0.3392
4	62.61	0.1152
5	126.25	0.5345
6	176.73	0.3458
7	198.42	7.9615
8	237.97	0.0036
99	273.35	9.0468
10	299.19	4.8087
11	323.82	18.2923
12	422.44	0.0002
13	426.00	0.0027
14	469.98	4.4997
15	474.04	12.9673
16	525.91	21.9149
17	538.09	8.1832
18	570.80	70.6046
19	613.18	29.7294
20	647.14	20.4516
21	650.47	0.9134
22	662.25	67.9909
23	683.56	7.3885
24	716.73	15.4604
25	717.64	60.1772
26	788.37	74.7226
27	796.14	59.2275
28	842.12	31.0718
29	859.01	0.3670
30	875.43	0.2198
31	919.06	114.1584
32	932.56	11.3730
33	962.73	6.6874
34	996.06	0.0473

0.0817	1012.01	35
1.0761	1021.59	36
0.9942	1024.95	37
8.0767	1026.69	38
0.5263	1033.23	39
0.0750	1050.19	40
10.5591	1056.43	41
78.9004	1100.24	42
7.8794	1119.71	43
94.4068	1146.45	44
0.5137	1210.34	45
0.1856	1213.69	46
10.9937	1220.27	47
2.7614	1233.23	48
50.8034	1259.88	49
134.3299	1316.95	50
4.6092	1337.67	51
130.9057	1359.14	52
8.2247	1384.50	53
5.7559	1385.96	54
20.0201	1492.69	55
19.0480	1494.21	56
19.7025	1537.39	57
101.7769	1543.38	58
141.9638	1570.96	59
0.9285	1613.97	60
65.9774	1633.90	61
2.3907	1638.97	62
197.5606	1645.38	63
123.6449	1678.22	64
13.9362	3157.50	65
0.3701	3168.02	66
0.3125	3170.30	67
18.9594	3179.48	68
34.2559	3181.33	69
43.4262	3195.34	70
41.4791	3199.33	71

9.8199	3213.19	72
3.3830	3220.58	73
3.9458	3224.06	74
19.8241	3526.94	75

يوضح الشكل (3-IV) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد أخذت من برنامج Gaussian.



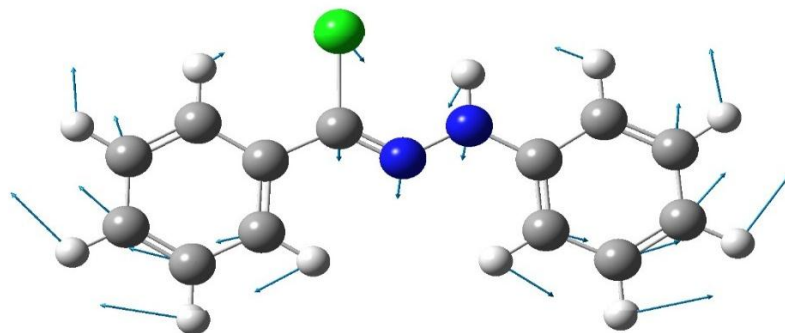
الشكل (3-IV): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

2.4-IV- وصف أنماط الاهتزاز للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد :

باستخدام طريقة (6-311g/b3lyp /DFT) يتم حساب الترددات الاهتزازية للمركب بوحدة (cm^{-1}) مع اعطاء بعض الخصائص الطيفية الأخرى مثل الشدة للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد، وقد تم الحصول على 51 نمط من نوع (A') و 24 نمط من نوع (A'') للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل والأشكال التالية توضح أنماط الاهتزاز الأساسية مع رسم اتجاهات الحركة بالأسهم وكذلك قيمة تردد كل نمط.

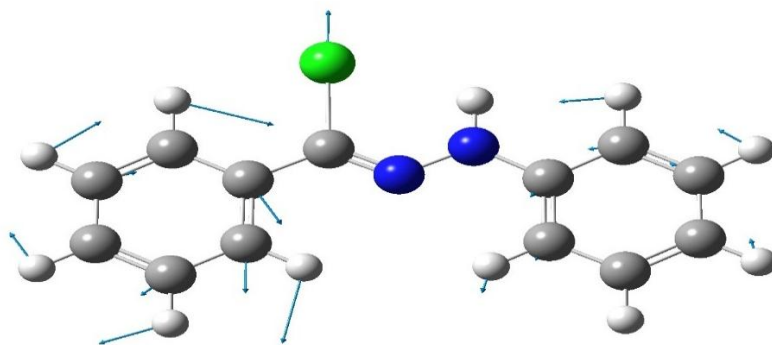
1.2.4-IV- اهتزاز في المستوي (A'):

○ نمط 3: يوضح تارجح للمركب بتردد 57.44cm^{-1} .



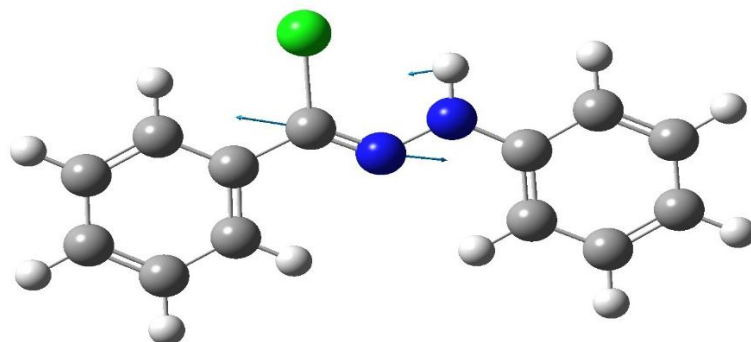
الشكل(4-IV): تأرجح المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد في المستوي.

○ نمط 11: يوضح استطالة للرابطة C-Cl وتأرجح لبقية الذرات بتردد 323.82cm^{-1} .



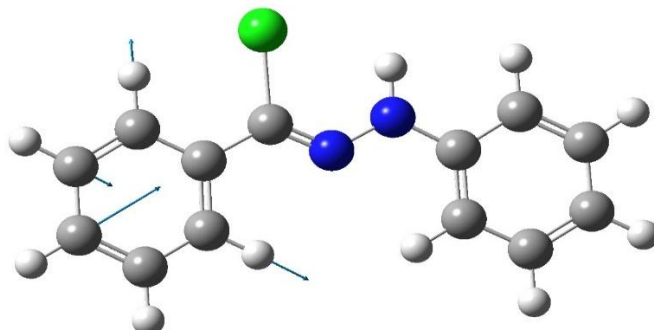
الشكل(5-IV): استطالة الرابطة C-Cl.

○ نمط 64: يوضح استطالة غير متناظرة للرابطة C=N بقيمة تردد 1678.22cm^{-1} .

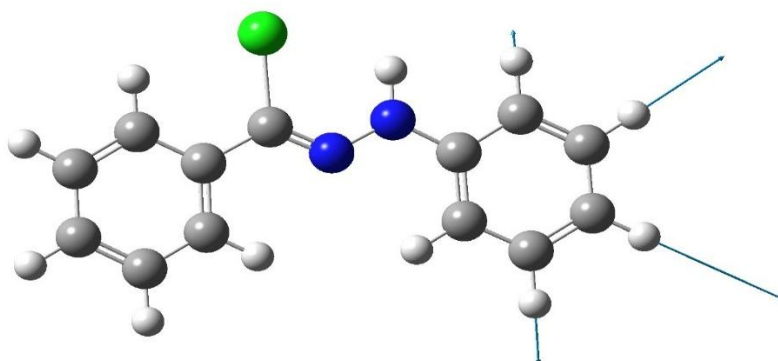


الشكل(6-IV): استطالة الرابطة C=N.

- نمط 70،71: يوضح استطالة للرابطة C-H لحلقة البنزان بقيم تردد 3195.34 cm^{-1} ،
 3199.33 cm^{-1} .

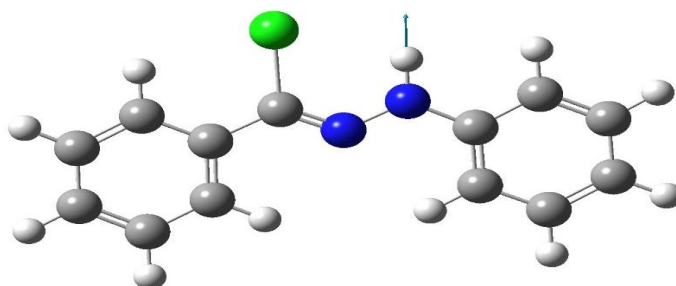


الشكل (7-IV): استطالة الرابطة C-H لحلقة البنزان نمط 70.



الشكل (8-IV): استطالة الرابطة C-H لحلقة البنزان نمط 71.

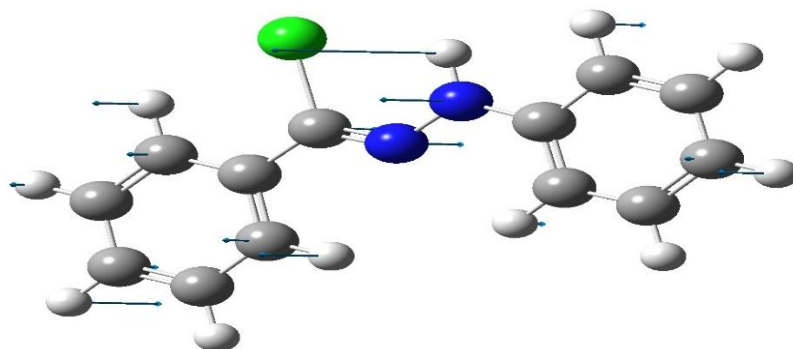
- نمط 75: يوضح استطالة للرابطة N-H بقيمة تردد 3526.94 cm^{-1} .



الشكل (9-IV): استطالة الرابطة N-H في المستوي.

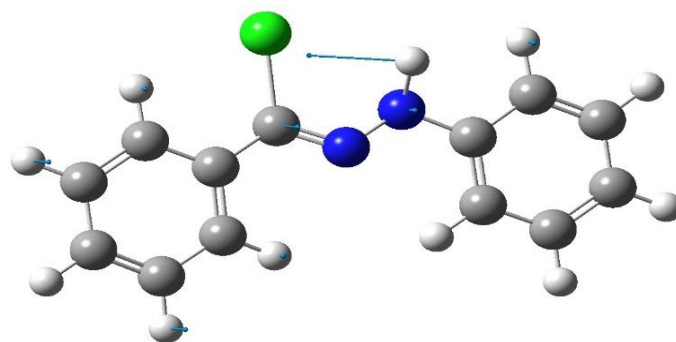
2.2.4-IV- اهتزاز خارج المستوي (A'')

○ نمط 10: يوضح تأرجح الرابطة C=N والرابطة N-N مع بقية الذرات بتردد 299.19cm^{-1} .



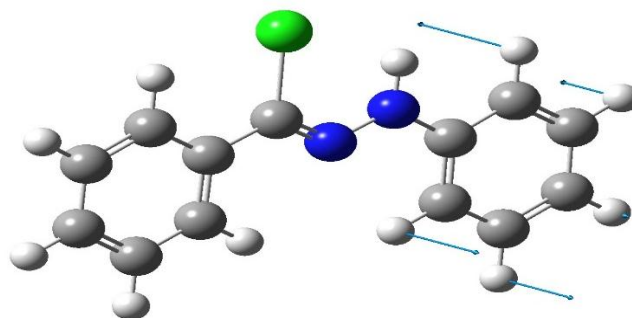
الشكل (10-IV): تأرجح الرابطة C=N والرابطة N-N خارج المستوي.

○ نمط 19: يوضح تأرجح الرابطة N-H خارج المستوي بقيمة تردد 613.18cm^{-1} .

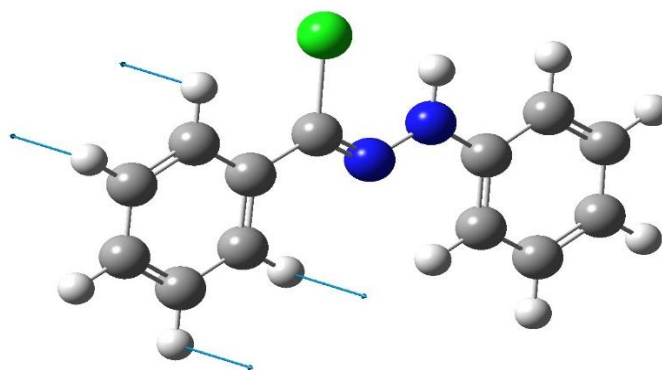


الشكل (11-IV): تأرجح الرابطة N-H خارج المستوي.

○ نمط 29، 30: يوضح تأرجح الرابطة C-H للحلقة البنزينية خارج المستوي بتردد 859.01cm^{-1} ، 875.43cm^{-1} .



الشكل(12-IV): تأرجح الرابطة C-H نمط 29.



الشكل(13-IV): تأرجح الرابطة C-H نمط 30.

3.4-IV- تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN) :

تم الحصول على طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H RMN}$ و $^{13}\text{C RMN}$) للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد وذلك باستخدام البرامج الآتية:

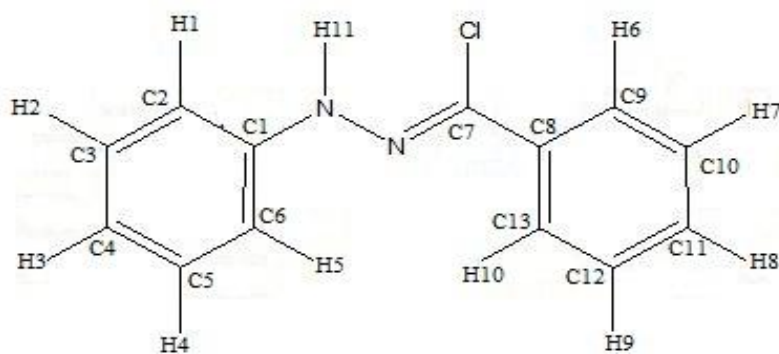
▪ برنامج Gaussian وبطريقة ميكانيك الكم (b3lyp/6-311g/DFT) بمرجع

○ GIAO TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) لـ ($^1\text{H RMN}$).

○ GIAO TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) لـ ($^{13}\text{C RMN}$).

▪ برنامج Chem Draw Ultra 8.0 .

✓ وتم تقييم النتائج المتحصل عليها مع النتائج التجريبية لطيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN) حيث وجدت النتائج متقاربة.



الشكل (14-IV): تمثيل المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد بواسطة برنامج Chem

.Draw

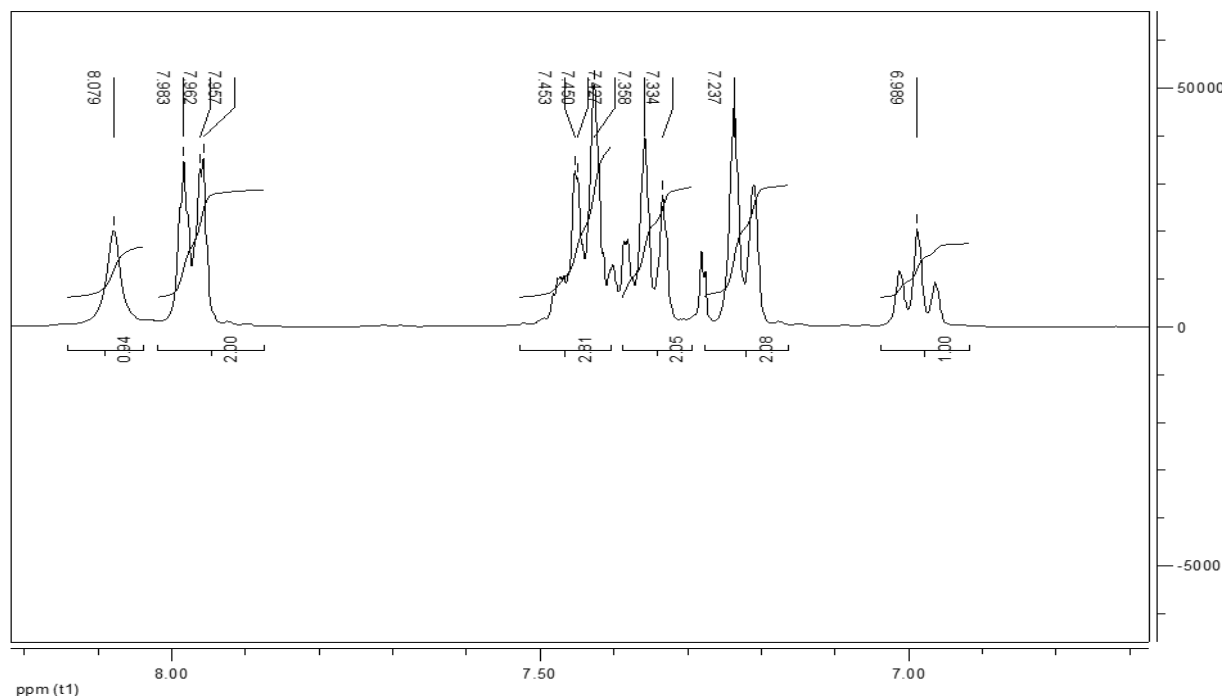
الجدول (8-IV): قيم طيف ^1H RMN

التجريبية	Chem Draw	DFT(ppm)	الذرة
7.983	6.46	6.2594	H1
7.957	7.01	7.0190	H2
7.450	6.62	6.6223	H3
7.453	7.01	7.0190	H4
7.962	6.46	7.1155	H5
7.358	7.6	7.4596	H6
7.237	7.3	7.1155	H7
6.989	7.3	7.0190	H8
7.334	7.3	7.0190	H9
7.427	7.6	7.7691	H10
8.079	7.0	6.7921	H11

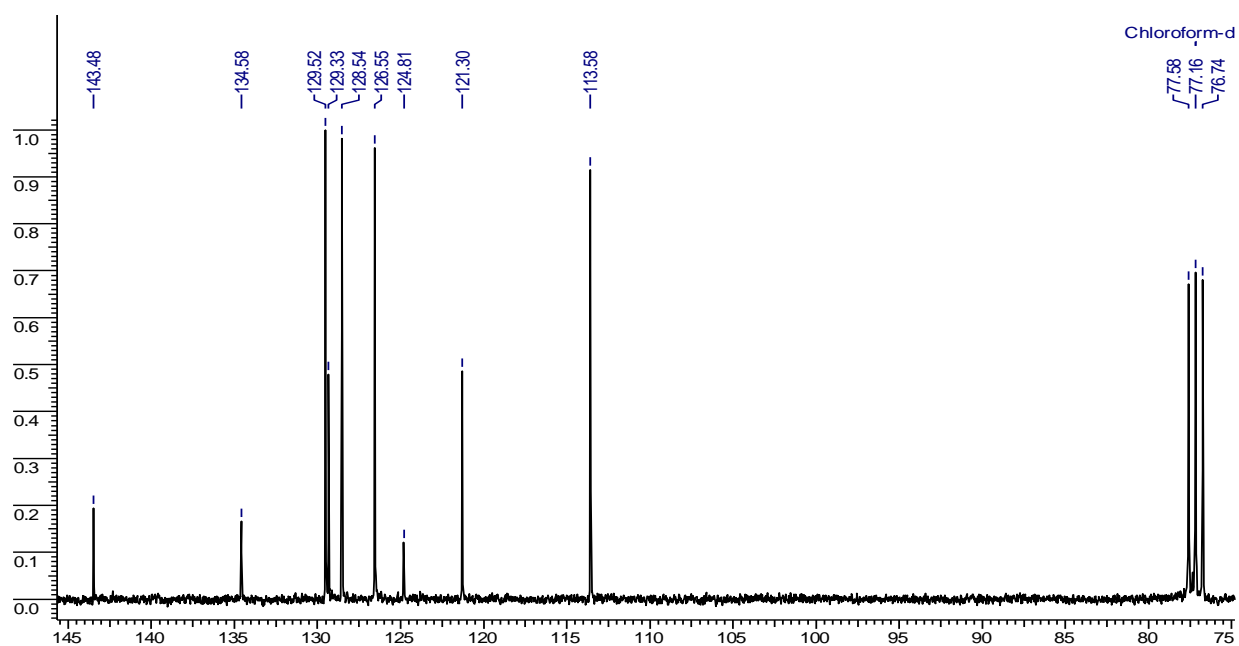
الجدول (9-IV): قيم طيف ^{13}C RMN

التجريبية	Chem Draw	DFT(ppm)	الذرة
143.48	143.1	140.2595	C1
113.55	116.3	110.6677	C2
129.33	129.6	127.9546	C3
121.30	118.8	120.6202	C4
129.33	129.6	128.3993	C5
113.55	116.3	110.7610	C6
134.58	155	129.7685	C7
124.81	129.6	130.8990	C8
126.55	129.2	126.1076	C9

128.54	128.9	127.3890	C10
129.52	131.1	128.4989	C11
128.54	128.9	127.0390	C12
126.55	129.2	125.0647	C13



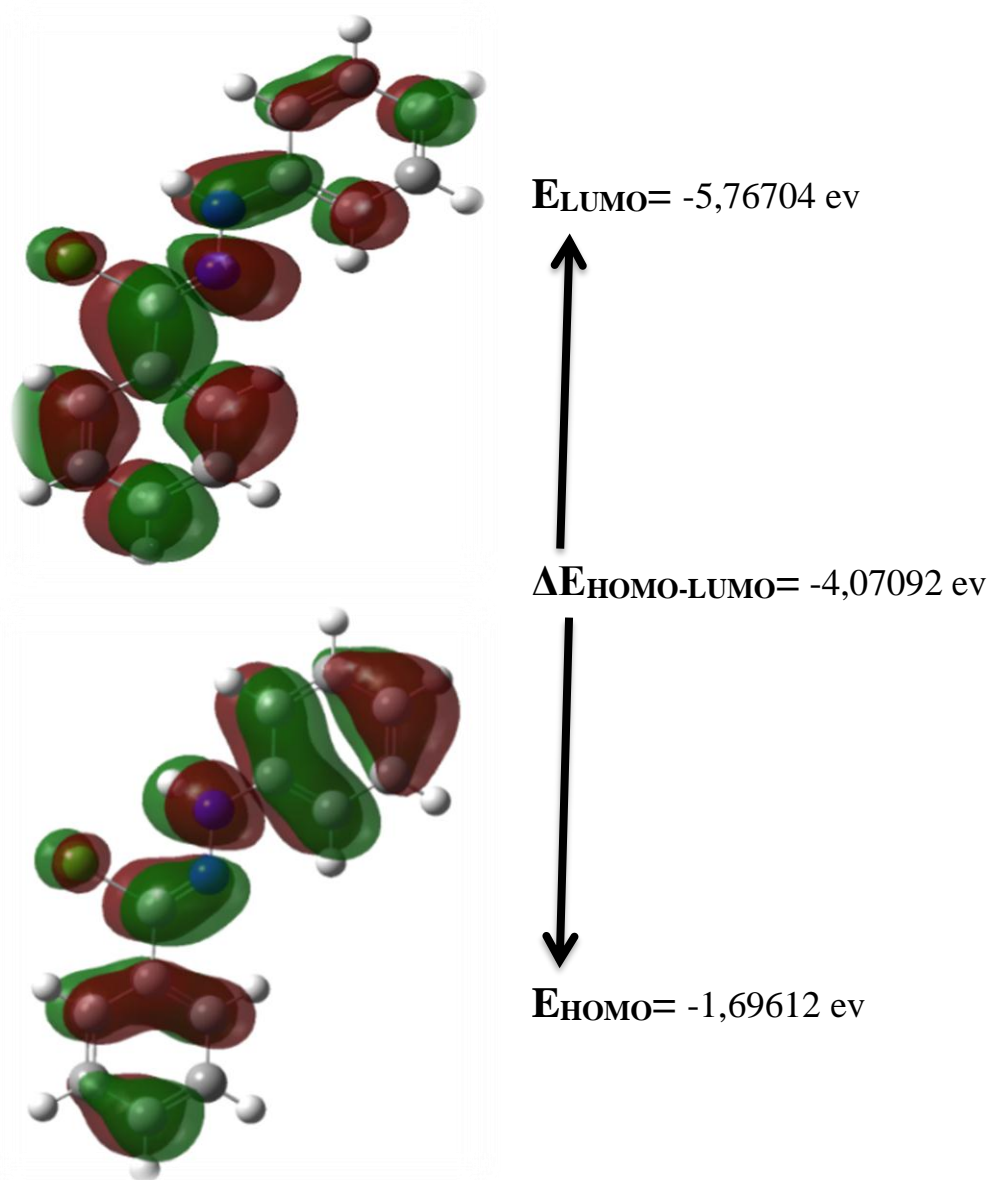
الشكل (IV-15): طيف ^1H RMN التجريبي.



الشكل (IV-16): طيف ^{13}C RMN التجريبي.

IV-5- حساب طاقات المدارات الجزيئية الحدودية:

لقد تم حساب ودراسة بعض الخواص الطيفية الأخرى للمركب ومنها حساب قيم الطاقة للمدارات المشغولة (HOMO) وغير المشغولة (LUMO) بالإلكترونات و فرق الطاقة بينهما بعد الحصول على أفضل وضعية للمركب عندما يملك أقل طاقة كلية ويكون أكثر استقراراً وذلك باختيار طريقة (6-311g/b31yp /DFT) نحصل على المدارات الجزيئية وقيمة الطاقة لكل مدار كما يوضحه الشكل (IV-17)، وكان عدد المدارات المشغولة بالإلكترونات (60) مدار و (189) مدار غير مشغول.



الشكل (IV-17): قيم HOMO و LUMO و فرق الطاقة بينهما للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

- ✓ حيث أن المواقع الموجبة هي الملونة باللون الأحمر والمواقع السالبة الملونة بالأخضر.
- ✓ نلاحظ أن المدار الجزيئي HOMO و LUMO يرتكز بشكل رئيسي على أغلبية المركب مع عدم وجود توزيع على أغلبية ذرات الهيدروجين وذرة واحدة من الكربون .

- وبإيجاد قيم HOMO و LUMO يمكن حساب قيم كل من طاقة التأين، الألفة الالكترونية، الكمون الكيميائي، نيكليوفيليسيتي والكتروفيليسيتي كما هو موضح في الجدول.

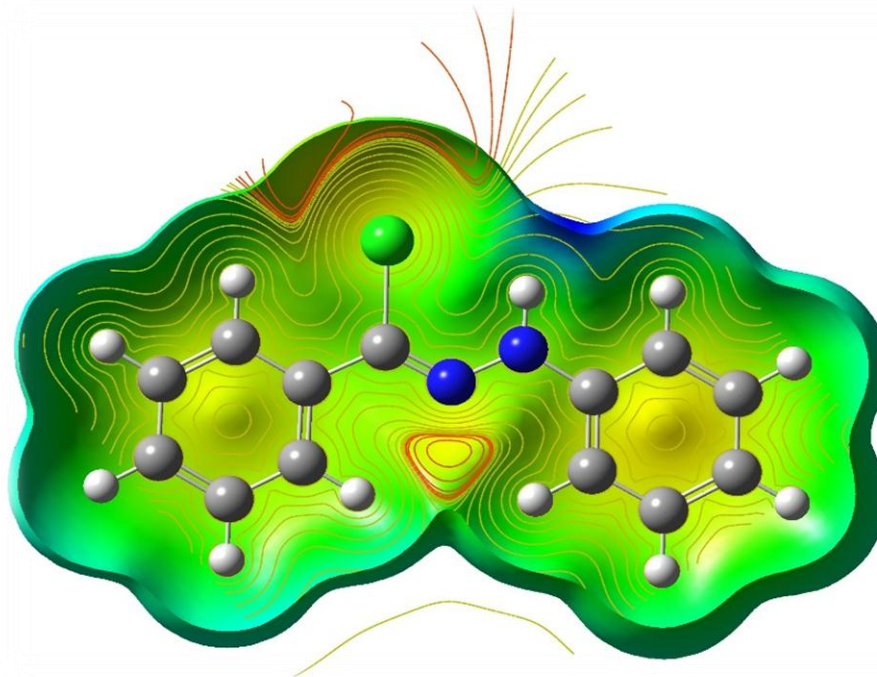
الجدول (10-IV): حساب طاقات المدارات الحدودية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

نوع الحساب	القيمة
HOMO(ev)	-5,76704
LUMO(ev)	-1,69612
الفارق Gap	-4,07092
طاقة التأين	5,767039
الألفة الالكترونية	1,696124
الكمون الكيميائي	-3,73158
نيكليوفيليسيتي	-7.26704
الكتروفيليسيتي	3,420533

- ✓ من الجدول السابق نلاحظ أن:
 - طاقة التأين للمركب موجبة مما يدل على أن تأينه صعب.
 - الألفة الالكترونية موجبة إذن المركب يحتاج إلى مقدار من الطاقة لاكتساب الكترون.
 - الكمون الكيميائي سالب يدل على أن المركب لا يتفكك تلقائياً (التفكك إلى ذراته الأولية).
 - قيمة الكتروليفيليسيتي أكبر من قيمة نيكليوفيليسيتي وعليه فإن المركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد يكون الكتروليفيلي.

6-IV- مساحة الكمون الالكتروستاتيكي للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد :

لقد أوضحت الخصائص الطيفية الأخرى للمركب مساحة الكمون الالكتروستاتيكي للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد، كما هو موضح في الشكل (5-VI) بصيغ ثنائي الأبعاد (2D) وثلاثي الأبعاد (3D).



الشكل (18-IV): مساحة الكمون الالكتروستاتيكي للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد
المرسومة ببرنامج Gaussian.

- ✓ نلاحظ من الشكل أن الكثافة الالكترونية تتمركز حول حلقتي البنزان، ذرة الآزوت (N2) وذرة الكلور (محدد باللون الأصفر) وعليه تكون هذه المواقع جاذبة للبروتونات و يكون الهجوم الكتروفيلى.
- ✓ كما نلاحظ وجود مواقع فقيرة بالإلكترونات (اللون الأزرق) وتكون على ذرات الهيدروجين وتظهر أكثر على ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الآزوت وعليه يحدث هجوم نيكلوفيلي على هذه المواقع.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

بنجاح تم الحصول على المعطيات البنوية للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

حيث قمنا أولاً بدراسة البنية البلورية للمركب بتسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية لهذا المركب بواسطة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات Nonius Kappa CCD، مكنت جملة معطيات الانعراج المتحصل عليها من سلسلة البرامج WinGX من إيجاد الصيغة المجملة والفراغية وكذلك الوسائط البلورية له وغيرها من المعطيات البلورية المتعلقة به، بالإضافة إلى تحديد أطوال الروابط وقيم الزوايا بين ذراته.

وفي المرحلة الثانية قمنا بنفس الدراسة لكن باستعمال برامج النمذجة الجزيئية وكانت بواسطة برنامج Gaussian09 والتي تحصلنا منها على جملة من المعطيات البنوية، من بينها أطوال الروابط وقيم الزوايا بين الذرات وكذلك شحنتها، ثم قمنا بمقارنتها مع نتائج الدراسة البلورية بواسطة الأشعة السينية.

كما قمنا بدراسة الاهتزازات المتعلقة بالمركب ومقارنة طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H RMN و ^{13}C RMN النظري مع التجريبي، وأيضاً تحصلنا على قيم الطاقات المدارية الحدودية HOMO و LUMO وما يتعلق بها من حسابات بالإضافة إلى الحصول على المواقع التي يمكن أن تحدث بها التفاعلات الكيميائية وذلك من خلال دراسة مساحات الكمون الإلكترونياتيكلي للمركب N- فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد.

أما عن النتائج التي توصلنا إليها من خلال مقارنة المعطيات البلورية بواسطة الأشعة السينية والمعطيات البنوية بواسطة النمذجة الجزيئية فقد كانت متقاربة إلى حد كبير ويظهر ذلك من خلال أطوال الروابط وقيم الزوايا بين ذرات المركب. كما تظهر من دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN) التجريبي والنظري.

ومن هنا تظهر جليا أهمية الطرق النظرية بواسطة برامج النمذجة الجزيئية للدراسات البنوية في إعطاء البحث بعد آخر من خلال اختصار الوقت والجهد والمال.

الملاحق

الملحق

❖ الخطوات المتبعة للعمل ببرنامج WinGX:

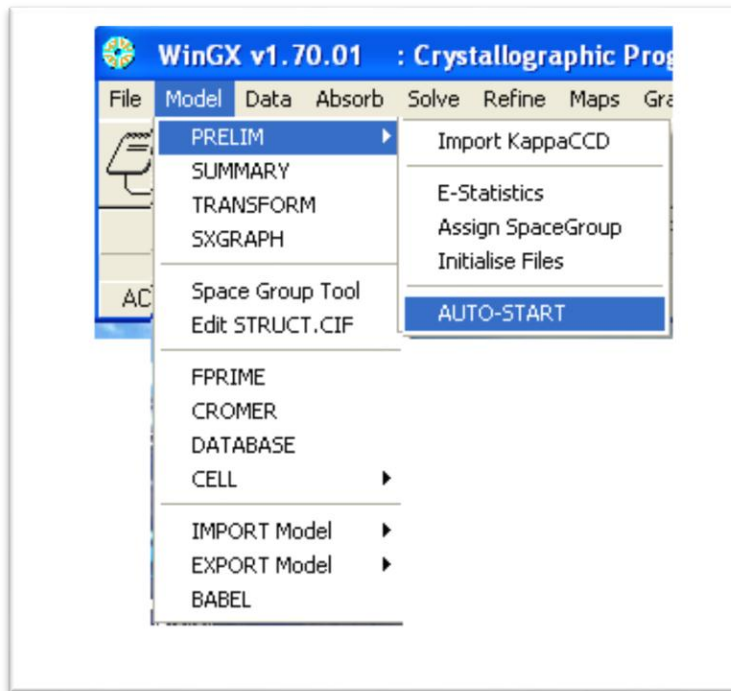
1- الضغط مرتين على أيقونة «WinGX 32» (الموجودة على سطح المكتب أو في القرص الصلب).

- تظهر رسالة ترحيب، يضغط على «OK».
- يظهر شريط القوائم.

2- يتم اختيار مكان الملف «Fichier*.dat» (الذي يأتي من تسجيل البيانات في جهاز الانعراج ذو أربعة حلقات). بحيث يتم الضغط على أيقونة «file» (الأولى في القائمة الرئيسية) ويختار منها «change project» ثم «Select new Project». تفتح نافذة «Start new project» يحدد موقع الملف بالنقر فوق «Browse» ثم البحث عن المجلد الذي يحتوي الملف المقصود، وبمجرد اختيار الملف، ينقر فوق «OK». في هذا الوقت تفتح نافذة أخرى، لا بد من الرد في كل مرة بـ «OK».

3- لتحديد الصيغة الفراغية:

- ينقر على أيقونة «Model» داخل القائمة الرئيسية لـ WinGX. يتم اختيار «PRILIM» ثم «Auto- start». فيبدأ البرنامج في العمل (تعالج المعطيات والبحث عن المجموعات الفراغية).



- نتيجة هذه المعالجة تفتح نافذة (بنية المعطيات لأجل Structure Data for xxx) حيث تحمل معلومات عن متغيرات وحدة الخلية وكافة المعطيات البلورية المتعلقة بالبلورة المدروسة.

Unit Cell Data | Crystal Data | Computer Programs |

Cell lengths(Å)	su (esd)	Cell angles(deg)	su (esd)
a : 7.5785	0	alpha : 90	0
b : 11.8603	0	beta : 90	0
c : 25.1411	0	gamma : 90	0

Cell refinement

Refins used : 0

Min. theta : 0

Max. theta : 0

Temp. (K) : 293

Probe radiation

Wavelength (Å) : 0.71073

X-ray
 neutron

Reflection file format

HKLF 3 - data as F
 HKLF 4 - data as F-squared

OK Cancel

- 4- يتم اختيار أيقونة «CRYSTAL DATA» في هذه النافذة وتكمل بقية المعطيات (اللون وأبعاد البلورة (mm)) وتعطى حسب الاحتمال، مثلا نضع اللون: الأبيض وأبعاد البلورة: 0.01 0.01 0.01).

Unit Cell Data | Crystal Data | Computer Programs |

Chemical formula : C13 H11 Cl1 N2

Colour : blanc

Crystal morphology : prism

Crystal size (mm) : 0.01 0.01 0.01

Lattice setting : Orthorhombic

Meas. density method : not measured

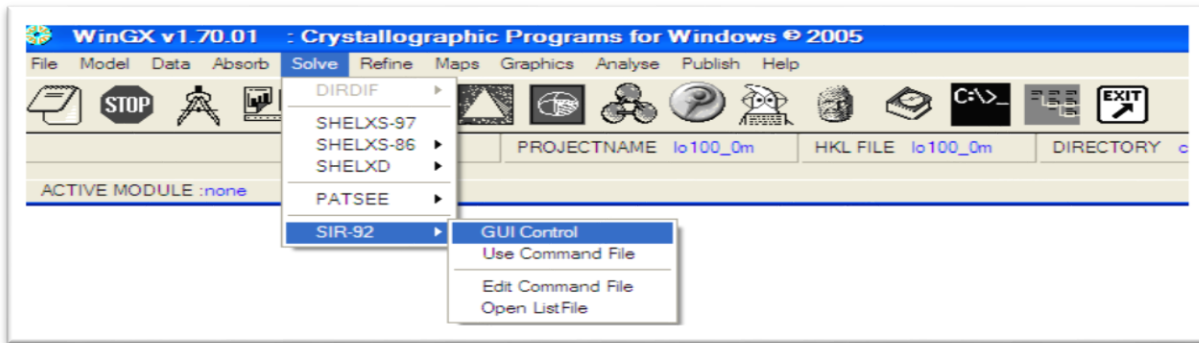
Meas. density (g cm-3) : 0

Space group (H-M) : P 1 2 1 Browse...

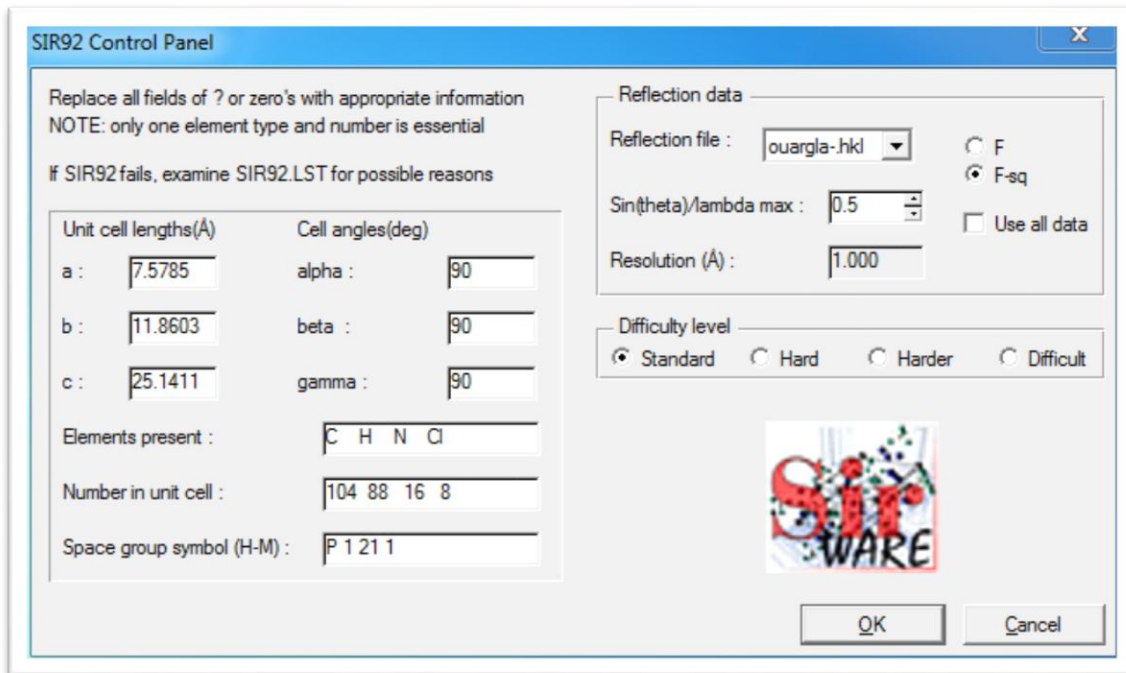
Z (no. formula units) : 8 Estimate Z

OK Cancel

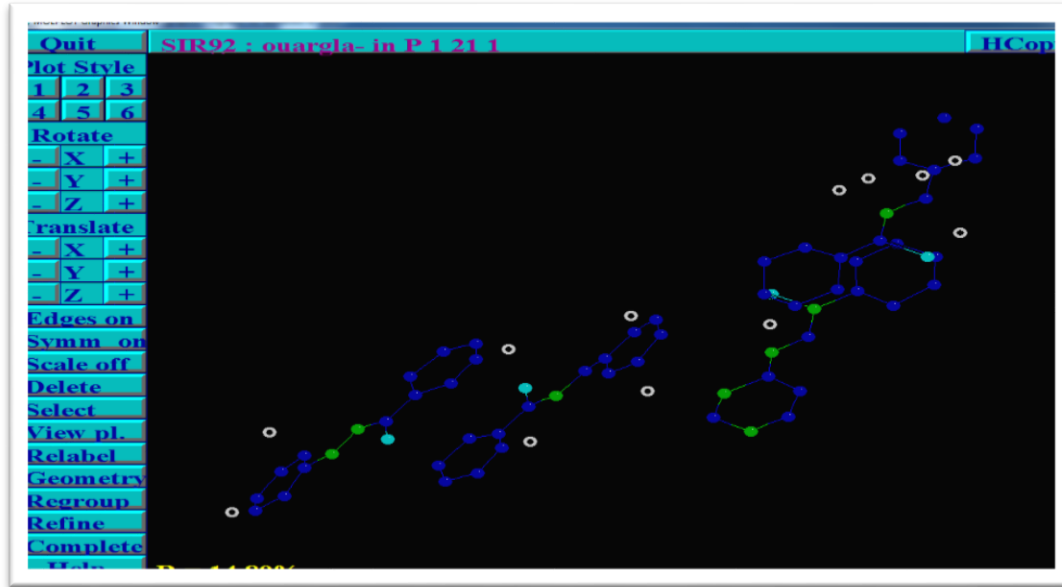
5- يضغط على «OK». يواصل البرنامج البحث عن حل للصيغة، بمجرد الانتهاء من العمل، تظهر نافذة تحمل الاسم «SXGRAPH.SHELX...». وهي تدل على أن الحل البياني لم يكتمل. تغلق هذه النافذة ويبحث عن الحل النهائي باستخدام برامج التحليل الأخرى. من أجل ذلك ينقر على الأيقونة «SOLVE» في القائمة الرئيسية ويختار منها «SIR-92» ثم «GUI CONTROL».



النافذة التالية تظهر كافة معطيات البلورة كأبعادها والزوايا، الزمرة الفراغية والصيغة العامة.



- يضغط على «OK» لكي يعمل البرنامج ليظهر في الأخير الحل على الشاشة.



وبعد إتمام العمل بهذا البرنامج وإعطاء الصيغة الفراغية يبقى تنقية هذه الصيغة وإيجاد الذرات المفقودة (أو تغيير ذرة بأخرى) وذلك ببرنامج SHELX.

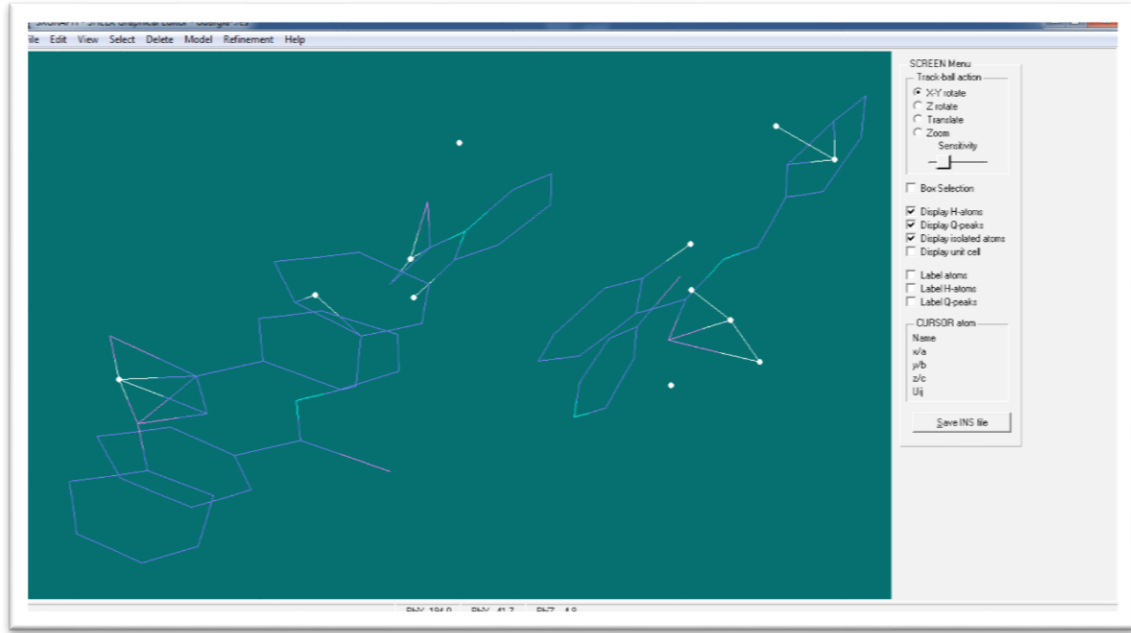
❖ SHELX 97 :

يعتبر من أحدث البرامج لتحليل ودراسة وتنقية الصيغ الفراغية وهو يستخدم المعطيات التجريبية والنتيجة من انحراف الأشعة السينية أو النيوترونات المسلطة على بلورة أحادية، ليتم بعدها رسم الصيغة البنوية بالرجوع إلى برنامج WinGX وبالضبط إلى برنامج Graphics.

لهذا البرنامج عدة مزايا:

- يراقب المجموعات الفراغية.
 - يفسر دالة Patterson.
 - يستخدم الطرق المباشرة من أجل تحديد الأطوار.
 - حساب F_{hkl} ، تحويل Fourier.
 - تحاليل هندسية للصيغة البنوية (الأبعاد، الزوايا...).
- ومن أجل القيام بهذه العمليات نجد أن SHELX-97 يشمل خمسة برامج:

- SHELXS : من أجل تحليل الصيغة البنوية باستخدام دالة Patterson والطرق الحديثة.
- SHELXL : من أجل الصيغة الفراغية.
- CIFTAB : من أجل إعطاء النتائج على شكل CIF.
- SHELXA : من أجل تصحيح الامتصاص.
- SHELXPRO : خاص بالبروتينات.



✓ تنقية الصيغ الفراغية:

• حذف الروابط الغير أساسية من الملف «Fichier xxxx.res» .

• حفظ النتيجة على هيئة ملف «Fichier xxxx.ins» .

✓ تنقية الذرات الثقيلة:

• الضغط على «Refine» واختيار «SHELXL – 97».

يسمح برنامج SHELX 97 بتنقية الذرات الثقيلة وحساب تحويل «Fourrier» ويعطي الملف «Shelxl.lst» والملف «xxxx.res» .

○ الملف «Shelxl.lst» يشمل كل تفاصيل التنقية.

○ الملف «Fichier xxxx.res» يحوي متغيرات التنقية للذرات الثقيلة والذرات المستنتجة من التركيبات المختلفة.

✓ بقية الذرات يتم تنقيتها كالاتي:

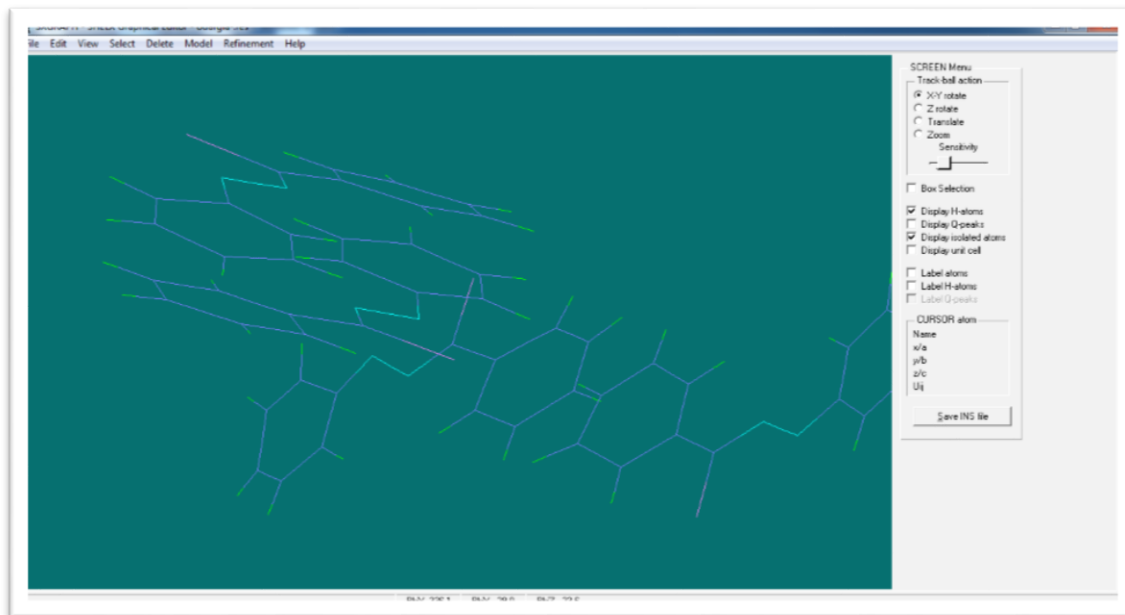
■ تحديد إحداثيات الذرات المتبقية في الملف «Shelxl.lst».

■ إدراج الإحداثيات في الملف «Fichier xxxx.res» .

■ جدد تشغيل برنامج التصفية.

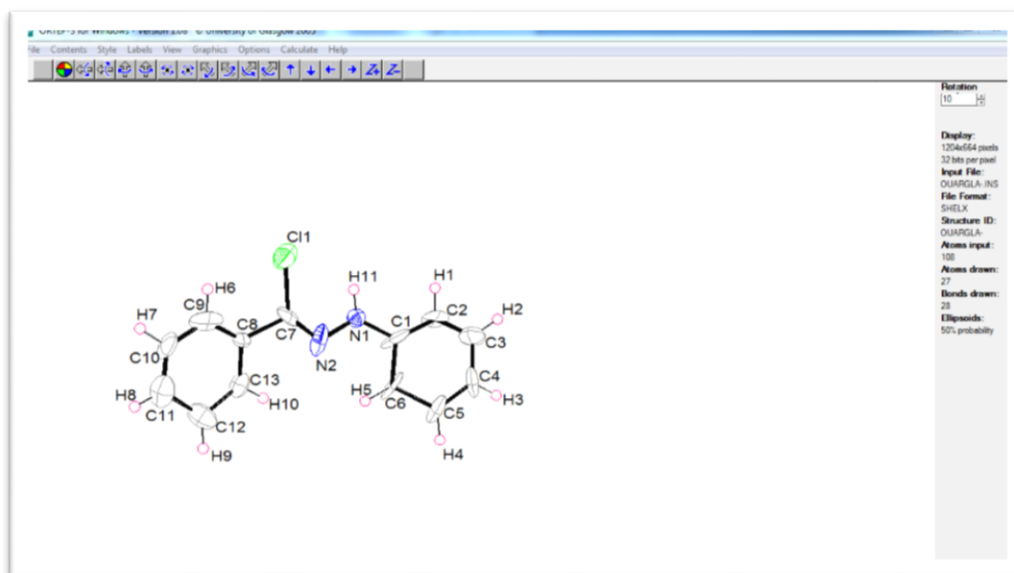
هذه العمليات يجب إعادتها كل مرة حتى تتم تصفية كل ذرات الصيغة الفراغية.

■ تنقية الذرات بتباين الخواص.



❖ رسم الصيغة :

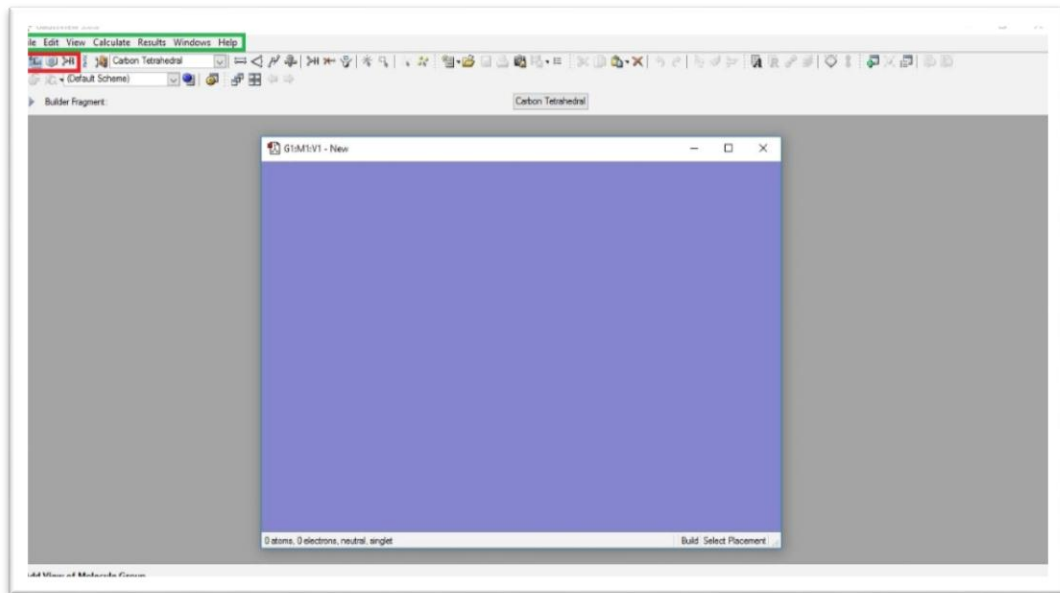
في القائمة الأساسية لبرنامج WinGX اضغط على «Graphics» واختر برنامج الرسم (يكون عادة بـ ORTEP3) ثم يحفظ الرسم.



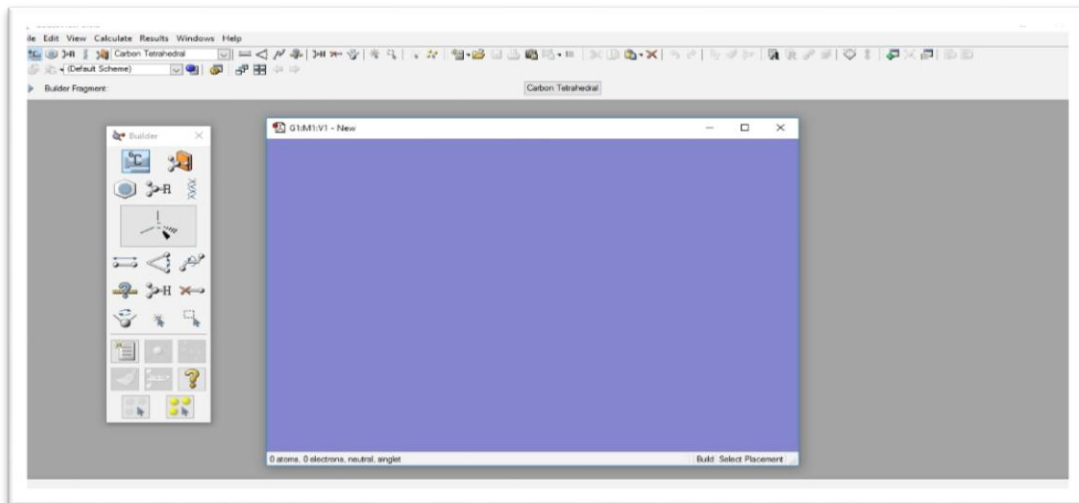
❖ الخطوات المتبعة للعمل ببرنامج GaussView :

1- الضغط مرتين على أيقونة « GaussView » الموجودة على سطح المكتب أو في قائمة ابدأ فتظهر نافذتين (الشكل 1) نافذة رمادية والتي يرسم عليها الجزيء المطلوب و نافذة ارجوانية للعرض النشط حيث يظهر الجزيء .

- من أجل اختيار أجزاء مختلفة من جزيء، تستخدم الأزرار الثلاثة في الجزء العلوي من النافذة الرمادية (المربع الأحمر – الشكل 1). بدلا من ذلك، يمكن للمستخدم الانتقال إلى View على شريط القوائم واختيار Builder (المربع الأخضر – الشكل 1) سوف تظهر تلك الأزرار الثلاثة بشكل منفصل (الشكل 2).

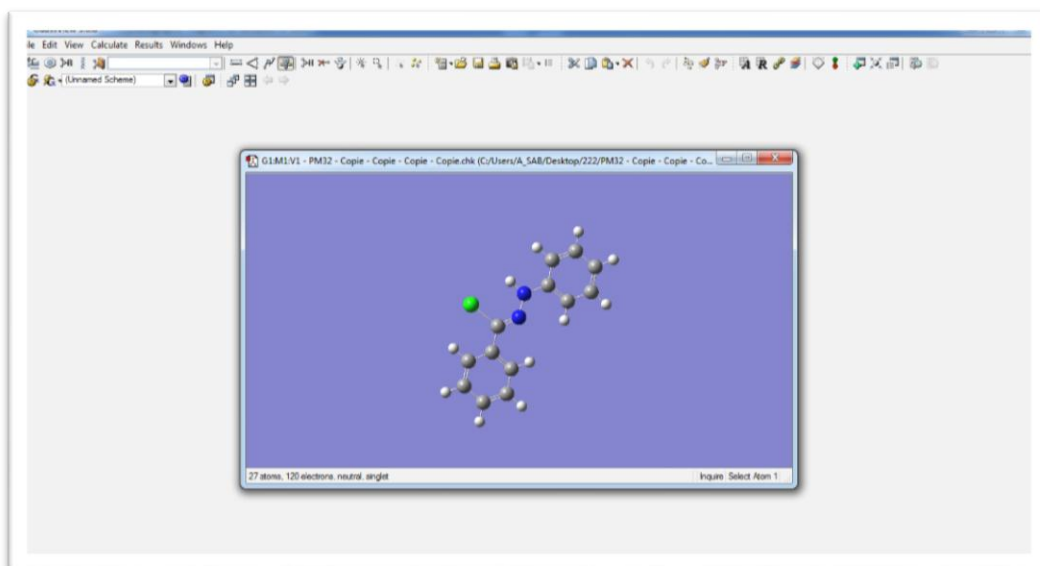


الشكل 1: نافذة Builder (الرمادية)، نافذة العرض النشط (الارجوانية).



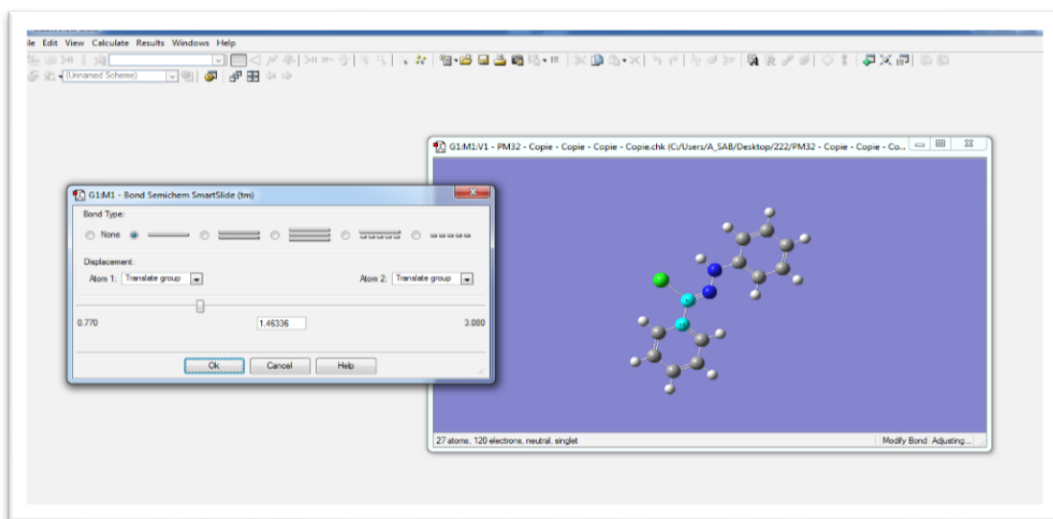
الشكل 2: نافذة Builder menu المنفصلة (على اليسار).

- يحدد الشكل المطلوب من القائمة التي ظهرت ثم النقر على نافذة الأرجوانية ليظهر بها الشكل، ومواصلة اختيار شظايا أخرى والنقر على نهاية الرابطة لإرفاق جزء جديد إلى الجزء الموجود حتى الوصول إلى الشكل المطلوب (الشكل 3).



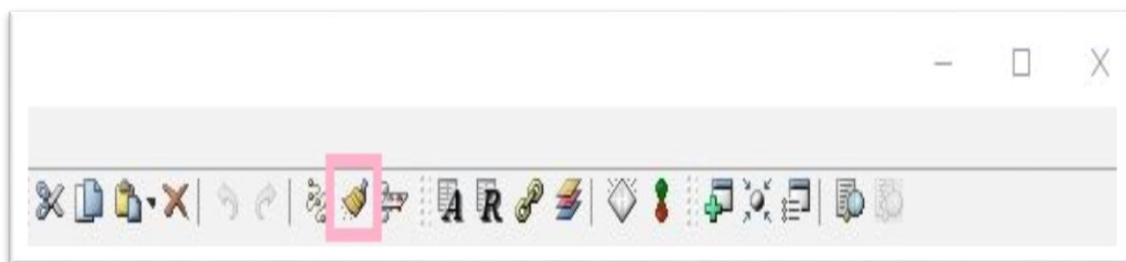
الشكل 3: الشكل النهائي للمركب المطلوب.

- لتغيير أنواع الروابط وطول الرابطة عن طريق اختيار زر Modify bond، والنقر على ذرتين تشكل رابطة، سوف تظهر نافذة. ويمكن للمستخدم تخصيص نوع الروابط (طول الرابطة بـÅ) (الشكل 4).



الشكل 4: نافذة لتخصيص نوع الرابطة.

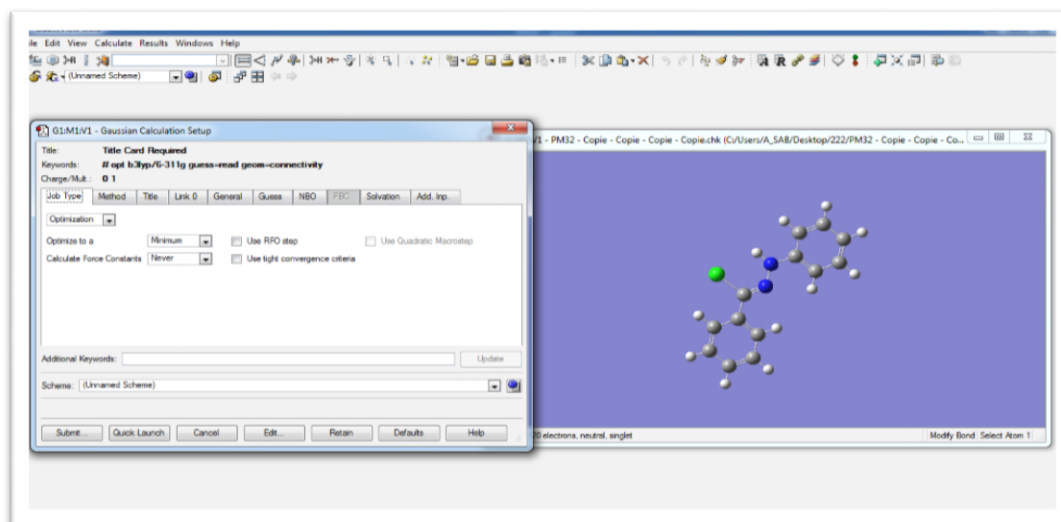
- تغيير زاوية الروابط عن طريق تحديد Modify Angle و / أو الزر Modify dihedral.
 - حذف ذرة والروابط عن طريق اختيار زر Delete atom.
 - لقياس طول الروابط عن طريق اختيار زر Inquire، والنقر على ذرتين تضم الرابطة، فتظهر النتيجة أسفل النافذة الأرجوانية.
- تعديل الشكل المرسوم عن طريق اختيار زر Clean (المربع الوردي) (الشكل 5).



الشكل 5: زر Clean (المربع الوردي).

❖ حسابات الطاقة وتحسين الهندسة (البنية):

تحت Menu bar > Calculate > Gaussian Calculation setup تظهر نافذة تسمح للمستخدم بإنشاء الحسابات (الشكل 6).



الشكل 6: نافذة إعداد الحساب لـ Gaussian.

- تحت Job Type، يمكن للمستخدم اختيار من القائمة المنسدلة: (Energy) لحساب الطاقة للشكل بالضبط كما هو محدد في نافذة العرض النشط (النافذة الارجوانية) ، أو (Optimization) والتي سوف تقوم بتحسين شكل الجزيء أو (Opt+Freq) للحصول على بيانات عن تحسين الهندسة وترددات لطرق مختلفة لاقتراحات الجزيئية.
 - تحت Method، يمكن للمستخدم تحديد نوع الحسابات المتعلقة بـ Gaussian، ولكن لا تقتصر على طريقة Hatree-Fock أو DFT ومختلف مجموعات Basis.
- ويمكن للمستخدم أيضا تحديد Charge و Spin للجزيء.
- بعد تحديد Job type و Method ، نقر على Submit Gaussian ، وحفظ الملف الذي لديه ملحق . com

❖ جلب النتيجة:

سيتم حفظ ملفات الإخراج تلقائيا في Thawspace> GaussianOutput

يتكون ملفات الإخراج من :

- ملف hkl. للتحقق من الجزيء.
- ملف log. به معطيات عن الجزيء.

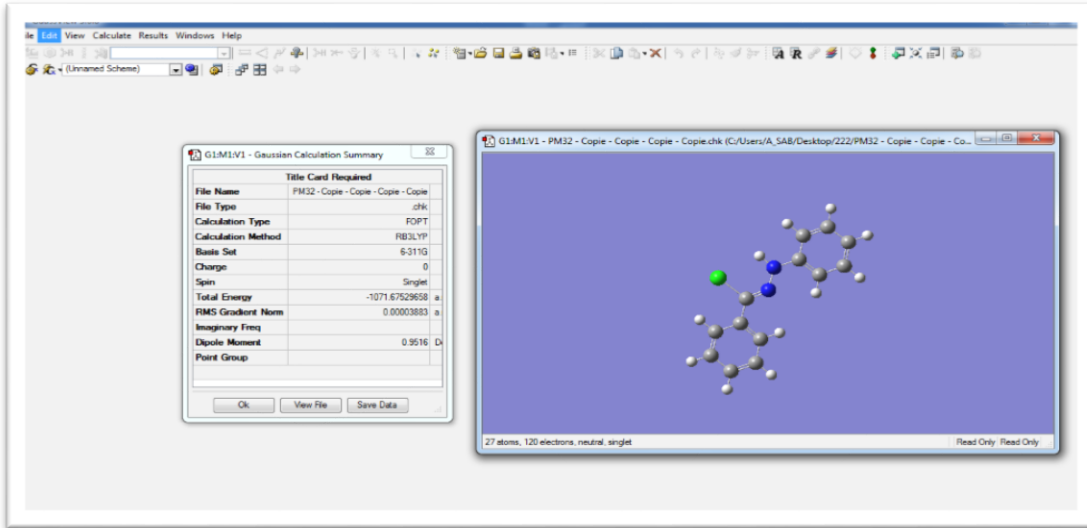
❖ العرض الموجز:

فتح الملف .chk، من شريط القوائم (Menu bar)، اختيار Result > Summary

ستظهر نافذة الملخص معلومات عن نوع من العمليات الحسابية، والطاقة للجزيئات، وما إلى ذلك (الشكل 7).

ويذكر أن الطاقة للجزيء في i.e hartree هي (atomic unit) a.u وحدة ذرية.

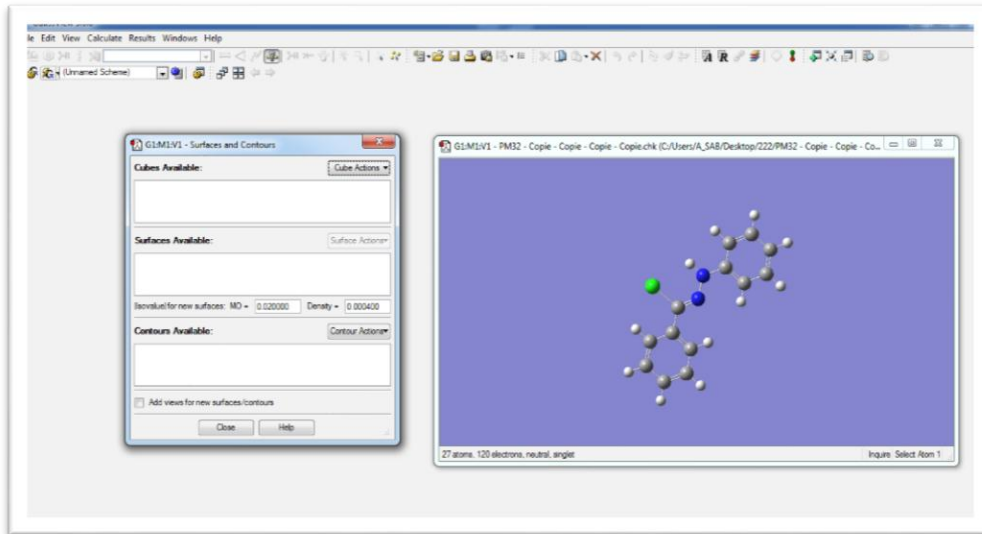
(1hartree=62.5095kcal/mol)



الشكل 7: نافذة الملخص.

❖ عرض المدارات الجزيئية:

فتح ملف .chk تحت شريط القوائم Results، يختار Surfaces/Contours تظهر نافذة. (الشكل 8).



الشكل 8: نافذة الأسطح.

- يختار Cube Actions من القائمة المنسدلة
- تحديد أنواع المدارات المرادة ثم < OK فيظهر المدار الجزيئي في إطار.
- ثم يحدد Surface Actions من القائمة المنسدلة < New Surface

سيظهر المدار الجزيئي في نافذة ارجوانية منفصلة.

• لتغيير الشفافية في العرض، يحدد GaussView من Menu bar >

Preferences > Display format > Surface > Format: Transparent >

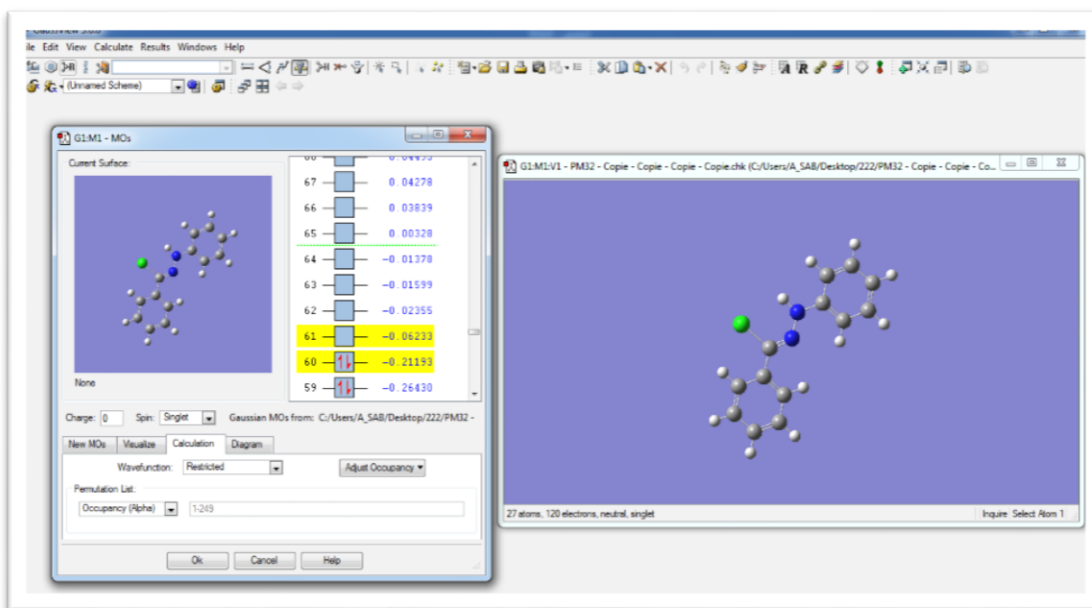
✓ المدارات الجزيئية يمكن أن تكون متعددة وتعرض في وقت واحد إلى عرض / إخفاء / إزالة (display/hide/remove) للمدار الجزيئي من نافذة العرض. انقر فوق المدار الجزيئي المدرجة في Surfaces Available المتاح، يذهب إلى

Surface Actions > Show Surface أو Hide Surface أو Remove Surface

بدلاً من ذلك، يمكن للمستخدم فتح الملف chk. ثم ينتقل إلى MOs Menu bar > Edit >

تظهر نافذة (الشكل 9) والسماح للمستخدم بتحديد المدارات الجزيئية.

- تحديد ... Update > Visualize وانتظار البرنامج لحساب المدارات الجزيئية.



الشكل 9: نافذة عرض المدارات الجزيئية.

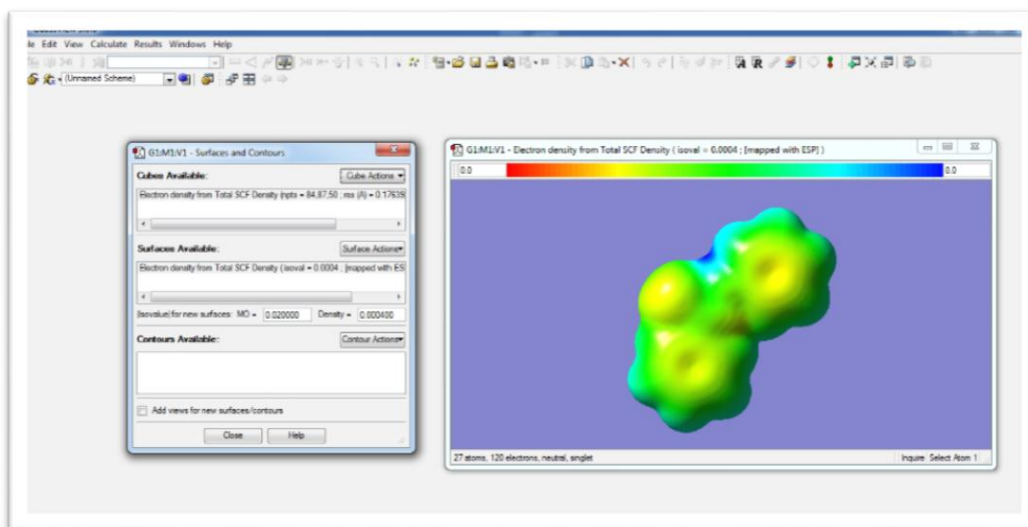
❖ عرض الكمون الإلكتروني المحتمل:

• أولاً، على غرار عرض المدارات الجزيئية، ينتقل إلى

Menu bar > Surface/Contours > Cube Actions > New Cube > Total density

ثم يحدد Surface Actions > New Mapped Surface > Type: ESP. --- خريطة الكمون الإلكتروني للجزيء ستظهر في إطار الأرجواني منفصل.

توفر الخريطة مؤشرا على المكان السلبى (الأحمر) والايجابى(الأزرق) للجزيء (الشكل 10).



الشكل 10: عرض الكمون الالكتروستاتيكي.

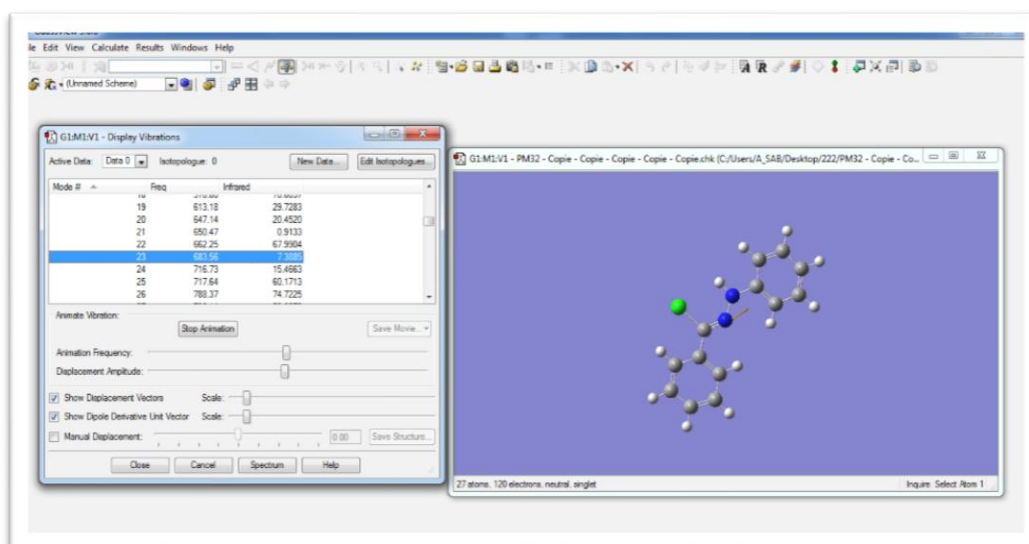
❖ عرض بيانات الاهتزازات والرسوم المتحركة للجزيء:

- يختار Opt+Freq لنوع الوظيفة (Job Type) (الشكل 6) وفتح الملف chk. تحت

Menu bar > Results > Vibration ستظهر نافذة (الشكل 11) مع مختلف وسائط الاهتزاز

والترددات. تحدد طريقة الاهتزاز، يتحقق Show Displacement vectors و Start Animation

لمراقبة حركات الجزيء في الإطار الارجواني.



الشكل 11: نافذة عرض الاهتزازات.

المخلص

قمنا من خلال هذا العمل بدراسة بلورية للمركب N-فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد حيث مكنتنا الدراسة من معرفة دقيقة لجملة من المعطيات البلورية بعد أن تم جمع المعطيات بواسطة جهاز الانعراج ذو أربع حلقات Nonius KappaCCD ومن ثم توصلنا إلى البنى البلورية للمركب وتمثيل النتائج العددية والبيانية باستعمال مجموعة البرامج WinGX.

كما قمنا بنفس الدراسة لنفس المركب باستعمال الطرق النظرية (النمذجة الجزيئية) باستعمال برنامج Gaussian09 ومقارنة النتائج المتحصل عليها من الطريقتين، حيث توصلنا إلى أن النتائج المتحصل عليها من كلا الطريقتين كانت متقاربة إلى حد كبير.

الكلمات المفتاحية: N-فينيل بنزان كربوهيدرازونويل كلوريد، دراسة بلورية، النمذجة الجزيئية، WinGX، Gaussian09.

Résumé

Dans ce travail nous avons déterminé la structure par diffraction des R_x de composés N-phényle benzène carbohydrazonoyl chloride. Cette étude a permis une caractérisation complète et une description approfondie du composé, la collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD. La détermination de la structure et la présentation des résultats numériques et graphiques réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX.

Nous avons étudié le même composé par modélisation moléculaire en utilisant le programme Gaussian09 et selon les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons constaté qu'ils étaient proches dans une large mesure.

Mots clés : N-phényle benzène carbohydrazonoyl chloride, détermination structural, modélisation moléculaire, WinGX, Gaussian09