



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية - كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

دراسة انماط الاهتزاز والخواص الكيميائية لجزيئة

2- كلورو - تلوين نظرياً باستخدام طريقة شبه

تجريبية PM3

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم علوم الكيمياء

وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم

الكيمياء

من قبل الطالب

علي زامل شلال

بإشراف

أ.م.د حميد جبار حزيان الجبوري

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رَفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَاءٍ وَفَوْقَ

كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَالِمٍ

صدق الله العلي العظيم

سورة يوسف (جزء من الآية 76)

الإهداء

الى رسول الانسانية ونور الاسلام محمد (صل الله عليه وآله وسلم)

والى اهل بيته الاطهار الذين قيل فيهم :

(ملح الارض , وزينة الدنيا , وحلى العالم ,والسنام الاضخم ,والكاهل الاعظم ,ولباب كل
جوهر كريم ,وسر كل عنصر شريف ,والطينة البيضاء , والمغرس المبارك ,والنصاب الوثيق ,

ومعدن الفهم ,وينبوع العلم)

الى نبض الحياة ومنبع الحنان أمي

الى معلمي الغالي ومنار دربي أبي

الى سندي وأعزاء قلبي اخوتي واخواتي

الشكر والتقدير

الشكر والحمد لله سبحانه الذي قدرني في مواصلة دراستي واكمال جهدي المتواضع , الذي هو ثمرة لجهود بذلت لمساعدتي في اتمامه لذا , اجد نفسي ملزماً لتقديم عرفان الجميل لكل من اسهم في ابداء او تقديم اي رأي او مشورة ولكل من احيوا قلبي بنور علمهم .

لذا اتقدم بشكري وتقديري لمشرفي الاستاذ المساعد الدكتور

(حميد جبار حزيان الجبوري)

لتوجيهه ومتابعته وإشرافه المتواصل خلال مرحلة البحث واتقدم بالشكر والعرفان الى عمادة كلية العلوم

وقسم علوم الكيمياء واساتذته لما بذلوه من جهود علمية خلال مراحل دراستي الاولى والعليا .

وأخيراً أودُّ ان اشكر أسرتي لما قدموا لي من دعم مادي ومعنوي .

(1-1) الكيمياء الحاسوبية

هي استخدام الحاسوب لمعرفة التراكيب والتفاعلات الجزيئية. وكما هذا المجال خلال عقود قليلة مضت بسبب التطور الهائل في الحواسيب والبرمجيات. وزيادة كفاءتها واستخدامها لحساب خواص الجزيئات في كثير من التطبيقات في علم الكيمياء.

(2-1) تطور الكيمياء الحاسوبية

يعود جذور الكيمياء الحاسوبية الى المحاولات المتكررة لعلماء الفيزياء النظرية. والتي بدأت في عام ١٩٢٨ لحل معادلة شرودنكر استتخت كميأ خصائص ملحوظة تجريبياً للأنظمة البسيطة مثل ذرة الهيليوم وجزيئة الهيدروجين. تلك الحلول التقريبية للأنظمة الاكبر والحلول الدقيقة لمشكلات النماذج البسيطة سمحت للكيميائيين والفيزيائيين بتقديم تفسيرات نوعية للأطياف وتفاعلية لجميع نواع المواد.

وخلال الحرب العالمية الثانية تم اختراع الكمبيوتر. وفي العقد التالي اصبحت هذه الاجهزة متاحة للاستخدام العام من قبل العلماء. ابتداء من منتصف الخمسينيات القرن العشرين تم تطوير تخصيص جديد بشكل اساسي من قبل الكيميائيين حيث تم اجراء محاولات جادة للحصول على معلومات كمية عن سلوك الجزيئات من خلال التقريب العددي لحل معادلة شرودنكر والتي تم الحصول عليها باستخدام الحاسوب. وقد جاء النجاح الحالي لهذا المجال بشكل كبير من الزيادة الهائلة في السرعة وانخفاض تكلفة اجهزة الكمبيوتر مع تحسينات مهمه تعزى ايضا الى العديد من التطورات في الخوارزميات والمنهجيات.

خلال الستين من القرن الماضي ادت تطورات الخوارزميات والمنهجية الى الاستفادة من كيمياء الكم. وظهرت هذه التطورات في حزام البرامج التي كانت متاحة بسهولة لمعظم الكيميائيين.

وفي اوائل السبعينيات على يد الثلاثي (مارتن ،كارلس ومايكل) ولذلك حازوا على جائزة نوبل عام ٢٠١٣ لتطويرهم الكيمياء الحاسوبية. مما ادى الى انفجار في التطبيقات الحاسوبية للمسائل الكيميائية. تستخدم هذه البرامج لتفسير بنية الجزيئات وتفاعلاتها وتكميل المعلومات التي تم الحصول عليها من القياسات الطيفية.

منذ عام ١٩٨٠ اصبح استخدام هذه البرامج اداة روتينية لنمذجة الجزيئات والتفاعلات في المرحلة الغازية. وفي هذه الاثناء استخدم الكيميائيون تقريباً ايسر لتقدير طاقة الجزيئات بالقرب من حالة اهتزازها.

المهم تم الاعتراف بنضج الكيمياء الحاسوبية من خلال منح جائزة نوبل الى (جون بوبل ووالتركون) لمساهمتهما في تطوير التطبيقات الحاسوبية.

(1-3) تطبيقات الكيمياء الحاسوبية

١- في تقنية النانو:- تدور الدراسات حول اكاسيد اشباه الموصلات مثل (Zno) و (Tio2) كمحفزات ضوئية تحفز التفاعلات الكيميائية من خلال امتصاص الضوء وخاصة الاخير لانخفاض تكلفته وكفاءته. يوجد على هيئة تجمعات كرسطالية تم دراستها على مستوى النانو من خلال دراسة نظرية الدالة الوظيفية DFT على هيئة $Tin O_{2n}$ حيث تم الوصول الى اكثر التراكيب استقراراً وتأثيرها على الخواص الضوئية.

٢- في الادوية:- الدواء هو عبارة عن بروتين صغير يرتبط بموضع مستقل محدد جزيئي مستهدف مثل بروتين اكبر او حامض نووي ويمنع تقدم المرض يتضمن عدة مجموعات مثل انزيمات ومكونات الركيزة- مجمعات مستضد - الجسم المضاد - مجمعات مستقبلات للأدوية.

٣- الكيمياء وحوسيب الكم:- مؤخراً حدثت مجموعة من التطورات في الأجهزة والبرامج الحاسوبية الكمومية. ويمكن ان يتخمن الكمبيوتر تطبيقات تلك التقنية مسائل كيميائية كبيرة في الواقع لقد حلم الباحثون باستخدام الكمبيوتر لمحاكاة الانظمة الكيميائية منذ الثمانينات ويعتقد ان هذه الآلات تساعد الباحثين على تطوير محفزات جديدة وموصلات فائقة الحرارة.

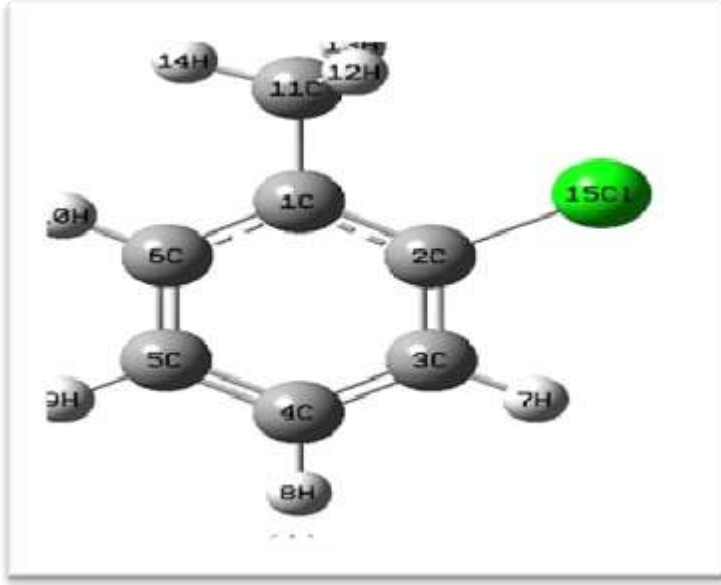
(1-2) جزيئة ثنائي كلورو تلويين

(يسمى فريون-12 ويرمز له R-12) هو مركب كيميائي من أحد مركبات كلوروفلورو الكربون، له الصيغة CCl_2F_2 ، ويكون على شكل غاز عديم اللون له رائحة تشبه رائحة الإيثر.

التلويين (بالإنجليزية: Toluene) $C_6H_5-CH_3$ مادة عضوية مذيبة. عديمة اللون وذات رائحة خاصة، وهو من الهيدروكربونات العطرية.

تستخدم كيميائيا كبديل عن البنزين السام. تضاف إلى الوقود. وتستخدم كوسيط لعدد كبير من المركبات بما فيها العقاقير والصبغات والمنظفات والعطور والمتفجرات والراتجات المخلفة.

والصيغة الجزيئية هي :



شكل (1-1) جزيئة ثنائي كلورو تلويين

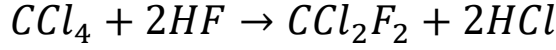
الاسم العلمي حسب منظمة IUPAC هو ميثيل البنزين (Methylbenzen) التلويين هو سائل عديم اللون ينتمي إلى البنزين. ويسمى أيضا البنزين المثلي . ينتمي التلويين إلى مجموعة من المركبات تسمى الهيدروكربونات العطرية (أو الأروماتية) وصيغته الكيميائية $C_6H_5CH_3$.

يحتوي جزيء التولوين على ست ذرات كربون مرتبة على شكل حلقة مع خمس ذرات هيدروجين ومجموعة ميثيل (CH₃). ويصنع التولوين بمعالجة النفط أو تقطير قطران الفحم الحجري. ويستخدم الكيميائيون التولوين كمادة خام لإنتاج مواد كيميائية أخرى. فهم على سبيل المثال، يصنعون حمض البنزويك منه أحياناً. ويُستخدم حمض البنزويك مادة حافظة في المواد الغذائية والمشروبات ومستحضرات التجميل. كما أن المطهر المعروف بكلورامين T مصنوع أيضاً من التولوين. أما صنّاع المتفجرات فإنهم يستخدمون التولوين لصناعة ثالث نترت التولوين، والمعروف باسم تي. إن. تي. (TNT). ويستخدم صنّاع الدهانات التولوين مذيباً للك (الورنيش). ويدخل التولوين كذلك في صناعة الكثير من الصبغات والعطور. وتشترب الأنظمة الصحية في بعض الدول أن يقلل الصناع من كمية التولوين في الهواء الذي يتنفسه العمال. وتؤدي زيادة التعرض للتولوين إلى تلف جلد البشرة والعيون والجهاز العصبي المركزي.

تحدث حالات وفاة كل سنة لأشخاص اشتتشقوا بإرادتهم التولوين من اجل الشعور بالسكر لأنه يؤدي لأذى شديد في الخلايا الدماغية. كان R-12 يستخدم في السابق كأحد وسائل التثليج، قبل أن يمنع استخدامه في الكثير من دول العالم لضرره البيئي.

(2-2) التحضير

يمكن تحضير مركب ثنائي جزئية ثنائي كلورو تلوين من تفاعل رباعي كلوريد الكربون مع فلوريد الهيدروجين بوجود حفاز من خماسي كلوريد الأنتيموان:



إن هذا التفاعل غير امنقائي، حيث يمكن أن تنتج مركبات الفلوروكلوروكربون أخرى، مثل ثلاثي كلوروفلورو الميثان (CCl₃F)، وكلورو ثلاثي فلورو الميثان (CClF₃)، ورباعي فلورو الميثان (CF₄). [2].

(3-2) الخصائص

يكون ثنائي جزئية ثنائي كلورو تلوين في الشروط العادية من الضغط ودرجة الحرارة على شكل غاز عديم اللون له رائحة تشبه رائحة الإيثر، وتكون انحلاليته ضعيفة في الماء، لكنه ينحل بشكل جيد في العديد من المذيبات العضوية.

يعد مركب ثنائي جزئية ثنائي كلورو تلوين أحد غازات الدفيئة، وذلك بشكل يفوق تأثير غاز ثنائي أكسيد الكربون بألاف المرات، [3] كما أن له تأثير مخرب لطبقة الأوزون (ODP)، حيث يعطى القيمة 1 بالنسبة إلى احتمالية نضوب الأوزون، وهو بذلك يعد مقياساً مرجعياً بالنسبة لباقي المواد الكيميائية. [4].

(4-2) الاستخدامات

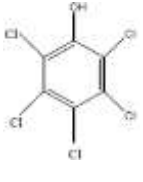
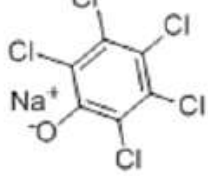

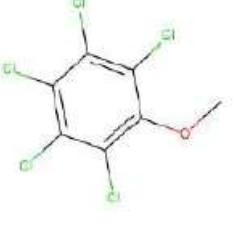
استخدم ثنائي جزئية ثنائي كلورو تلوين في السابق كأحد المواد المثجبة وكمادة دافعة للبخاخات، قبل أن يمنع استخدامه في العديد من الدول حسب اتفاقية مونتريال.

على أساس ذلك، جرى استبداله في العديد من التطبيقات وذلك بمواد لا تضر البيئة مثل مركب

1،1،1،2-رباعي فلوروتلويين (R-134a).

الجدول 1: الصيغ التركيبية لخماسي كلور تلويين وملحه ص - خماسي كلوروفينات واستره

لوريت - خماسي كلور الفينيل

اسم الكيميائي والمختصر	الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية	الصيغة الجزيئية	الكتلة الجزيئية	الصيغ التركيبية لخماسي كلور تلويين، وملحه واستره وكذلك
خماسي كلور تلويين	2، 3، 4، 5، 6 -	C_6HCl_5O	266.34 غ/كتلة جزيئية	
خماسي كلور فينات	خماسي كلور فينيل ص- خماسي كلوروفينات	C_6Cl_5ONa	288.32 غ/كتلة جزيئية	
خماسي كلور فينيل - لوريت - خماسي كلورالفينيل	لوريت خماسي كلورالفينيل	$C_{18}H_{23}Cl_5O_2$	448.64 غ/كتلة جزيئية	
خماسي كلور الأنيسول	خماسي كلور الأنيسول	$C_7H_3Cl_5O$	280.362 غ/كتلة جزيئية	

				المنتج الأساسي للتحول
--	--	--	--	--------------------------

(1-3) طريقة شبه الجزيئية PM3

-تستخدم الطريقة PM3 شبة التجريبية في الكم لحساب التركيب الالكتروني الجزيئي في الكيمياء الحسابية ويستند على اهمال التفاضلية و التكامل. وهي مشابه لطريقة AM1 نفس الشكل والمعادلات ولكن الاختلاف الوحيد هو أن PM3 تستخدم وظيفتين لوظيفة النبضة الاساسية بدلاً من AM1 والذي يستخدم من قبل واحد أو أربع لكل عنصر. كذلك القيم العددية للمعاملات مختلفة. أما الاختلافات الاخرى تكن في الفلسفة والمنهجية المستخدمة خلال المعاملات. في حين AM1 يأخذ بعض القيم من المعاملات من القياسات التطبيقية ويعاملها كقيم قابلة للتحسين.

-وتم تطوير هذه الطريقة من قبل Jyp. Stewart لأول مرة عام 1989 وتم تنفيذها في برنامج RM1 و AM1 و MDO و MINDO و MOPACO

الى جانب العديد من الأساليب والاصدارات والعديد من البرامج الأخرى مثل UK (GAMSS) SPArTan,

-كذلك PM3 استخدمت مع برنامج SPArTan حيث يتضمن تنفيذ امتدادات اضافية للمعادن الانتقالية التي تدعم الحسابات على (Zn-Zr-Ni-Cu-Co-Fe-Mg-Cr-V-Ti-Ca-Ir-Os-W-Re-Ta-Hf-Pd-Ru-GD-Pt-Rh-Rv)

كما تم تقديم نموذج لحسابات تسمى Sparkle/PM3

تستخدم PM3 في وصف الكيمياء العضوية حيث تم استخدام عدد قليل من العناصر على نطاق واسع والجزيئات المتوسطة الحجم وتم تطبيقها على المواد الصلبة والبنىات النانو مترية واستخدام المعلمات المختلفة وتعتبر PM3 سريعة في تطيراتها الأولية ويرجع سبب ذلك في الغالب إلى استخدام التقريب التراكمي التفاضلي الصفري ومع ذلك يمكن ان تكون نتائجها خاطئة جداً إذا لم يكن الجزيئي المحسوب مشابهاً بما فيه الكفاية مع الجزيئات في قاعدة البيانات المستخدمة في تحديد الأسلوب.

(2-3) النماذج التي تم استخدامها

(MWDO) من قبل مايكل سنة 1937 وهو أقدم نموذج يقوم على أساس توجيه التكاملات الثنائية المركز الكترون واحد على أساس البيانات الحلقية المعزولة للذرات. ويقوم تكاملات الالكترن الاخرى باستخدام فكلو التفاعلات متعددة الاقطاب المضاعفة. يستخدم النموذج MINDO الكلاسيكي.

الكهرباء الساكنة الكلاسيكية بينما تضيف s, p مجموعات أخرى لها اهمية اساسية وخاصة لوصف أنواع d الحديثة أكثر عدد لمدارات d. MWDO لكبريت الفائقة والفوسفات والفلزات الانتقالية. وقد يحدث خطأ بسبب عدم القدرة على وصف رابطة MWDO الهيدروجين سبب التنافر بين الجزيئات.

- AM1 من قبل (ديداروزملائه) حيث يأخذ نموذج أوستن في تقارب التكاملين الالكترونيونيتبع قوى جذابة غير مادية تحاكي تفاعلات فان ديرفالس-له أوجه قصور مثل التقديرات المنتظمة للأحوال الاساسية وهو متوقع هندسة الطاقة أدنى لعدسة الماء بشكل غير صحيح من قبل نموذج AM1 من ناحية أخرى يحسن ارتفاع الحرارة وغيرها.

PM3- بواسطة (جيمس) يستخدم هاميلتونيشبه الى حد كبير AM1 ولكنها يختلف في بعض الواجه كما ذكر سابقاً وهو نموذج يعالج الروابط الهيدروجينية بشكل جيد والتنافر النووي لكنها تزيد من عوامل الجذب الهيدروجينية والغير هيدروجينية في حالات أخرى. وهذا يؤدي إلى مشاكل خطيرة عند تحليل التفاعلات بين الجزيئية (يتوقع ان يكون الميثان ثنائي مثبتا (CH3) بشدة الى (OH) بشدة) أو توافق الجزيئات المرنة (ينجذب PM3 أفضل في 1- نبتانول).

-وتحاول كيمياء الكيمولوجيا شبة السمعية معالجة اثنين من القيود وهما السرعة البطيئة والدقة المنخفضة لحساب Fock-Hartree بانتقال او وضع معلمات تكاملية على اساس بيانات تجريبية مثل طاقات التأين لذرات او لحظات ثنائية القطب من الجزيئات الكبيرة وقد تعطي نتائج دقيقة عند تطبيقها على جزيئات مشابهه للجزيئات المستخدمة لتحديد Semiempirical على الجانب السلبي. دقة اساليب غير منتظمة على العديد من الانظمة الحديثة تستند على اهمال التداخل Semiempirical يتم فيها استبدال مصفوفة NDDO التفاضلي بالمصفوفة الواحدة. هذا يسمح باستبدال المعادلة S التداخل [HE]

تقريبات الطرق الشبه الجزيئية

-أن الطرق الشبه التجريبية مثل طريقة Hartree-fock هي التكاملات الثنائية والكلازونية ومتعددة المراكز (Jij) و (Kij) يتم حلها بشكل صريح. في الطرق الشبه تجريبية يتم اهمال هذه التكاملات او ضفاء الطابع المعياري ويتم النظر فقط في الكترولونات غلاف التكافؤ بأخذ الهاملتوني الشكل

$$\begin{aligned}\hat{H}_{val} &= \sum_{i=1}^{N_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^{N_v} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad (2-1)$$

حيث ان N هو العدد الاجمالي للإلكترونات التكافؤ في الجزيئي.

$$\hat{H}_{val}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \quad (2-2)$$

ان الطرق شبة التجريبية التي يتم تجزئتها في كل من soft were spartan وكذلك Giannessi software هي MNDO وكذلك AM1 حيث يتم توظيف Tnsorbital basoset ان يجعل التقريب بسيط كالاتي:

$$f = N_1^{n-1} e^{\gamma} Y_l m(\theta \phi) \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned}\iint \frac{f_z^*(1) f_y(1) f_m^*(2) f_n(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ = S_{my} S_{mn} (zy|mn)\end{aligned}\quad (2-4)$$

$$\begin{aligned}(zy|mn) \\ = \iint \frac{f_z^*(1) f_y(1) f_m^*(2) f_n(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2\end{aligned}\quad (2-5)$$

شروط في المحدد العلماني \rightarrow The F_{yy}

$$F_{yy} = U_{yy} - \sum_{B \neq A} C_B (yy|s_B s_B) + \sum_z P_{zz} \left[(yy|zz) - \frac{1}{2} (yz|yz) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_p^B \sum_q^B P_{pq} (yy|pq) \quad (2-6)$$

حيث ان U_{yy} هي

$$U_{yy} = \langle f_y | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A | f_y \rangle \quad (2-7)$$

الاوربتال f_1, f_2 تتمحور حول الذرة A وأوربتال f_p, f_q تتمحور حول ذرة B . الفصل الثاني في معادلة رقم 5 تقرب لنا التكامل $\langle f_y | V_B | f_y \rangle$ حيث C_B هي الشحنة الاساسية على الذرة B . و $(yy|s_B s_B)$ هو الكترينين متمركزين لتفاعلين تجزيئيين و s_B هو مدار التكافؤ في الذرة B .

P_{zz} و P_{pq} تسمى عناصر مصفوفة الكثافة وتعرف كالاتي:-

$$P_{zz} = 2 \sum_{j=1}^{N_v/2} C_{zj}^* C_{zj} \text{ and } P_{pq} = 2 \sum_{j=1}^{N_v/2} C_{pj}^* C_{qj} \quad (2-8)$$

هنالك نوعان من العناصر الخارجية القطر f_{zy} في تحديد العلمانية حيث ان تحديد

f_y و f_z اوربتالات في نفس الذرة بشكل نوع واحد يسمى F_{zy}^{AA}

الاوربتالات المختلفة في الذرات تسمى F_{zp}^{AA}

$$F_{zy}^{AA} = \sum_{B \neq A} C_B (yy|s_B s_B) + 1/2 P_{zz} [3(zy|zy) - (zz|yy)] \\ + \sum_{B \neq A} \sum_p^B \sum_q^B P_{pq} (zy|pq) \quad (8)$$

$$F_{zp}^{AB} = 1/2 (B_z + B_p) S_{zp} - 1/2 \sum_y^A \sum_q^B P_{yq} (zy|pq) \quad (2-9)$$

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{B \neq A} \sum_A [C_A C_B (s_A s_A | s_B s_B) + f_{AB}] \quad (2-10)$$

$$f_{AB} = C_A C_B (s_A s_A | s_B s_B) [\exp(-\alpha_A R_{AB}) \\ + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (2-11)$$

المركز الواحد من تكاملات الكترينين $(zy|zy)$ و $(zz|yy)$ في معادلة رقم 5 و 8 يتم تقسيمها بواسطة اجراء يتضمن تركيب ذرات الطاقات النظرية للبيانات الطيفية. قيمة المركز الواحد من تكاملات الكترينين تستخدم لتحديد المسافات النووية وحساب مركز الكترينين. والتكامل الالكتروني الغير تجزئي $(zy|pq)$ في معادلة رقم 5 و 8 و 9 معلمات الذرات (معلمات الاوربتالات في معادلة رقم 2) وهي $\alpha_A, U_{yy}, B_z, B_p, \alpha_A$ تم تقيمه من خلال اجراء التحسين الأقل استيقاظا فقط الجزئيات التي لها محتوى حراري تكويني والهندسة الجزيئية وعزم ثنائي القطب معروفة تجريبياً يتم اختيارها. وتستخدم التخمينات للمعلمات لأجراء مستنباتات التكوين والمتغيرات البصرية ولحظات dipol من هذه الجزئيات يتم حسابها تجريبياً من قيمة مقارنة من جديد من قيمة اخرى مختارة مثل استنباتات التكوين. واعادة التغير الهندسي وعزم ثنائي القطب يتم حسابها تجريبياً عن طريق خفض 3 و 1 وتقليل من قيمة الاقل من المعلمات الذرية $\alpha_A, B_p, B_z, U_{yy}$ لكل من MNDO وتستخدم القيمة لحساب F_{zy} و F_{yy} بتحديد علماني MNDO للحساب والتنفيذ

-طريقة AM1 تختلف عن طريق MNDO. في AM1 قيمة المعلمات المدارية S للغلاف P,S لم تعد مدارات متساوية ولها تعبير اضافي F_{AB} في معادلة رقم 11. لانتشبه طريقة AM1 في طريقة PM3 المركب الواحد لإلكترونين (zy|zy) و (zz|yy) معلمات مدارية كذلك.

طريقة تستخدم لتحسين المعلمات الذرية وهي تختلف عن الاجراء الموضح اعلاه.

Spartan in Chemistry (1-4)

وهو عبارة عن برنامج يمثل في النمذجة الجزيئية والكيمياء الحاسوبية تم تأليفه من قبل العالم gaygter وهو الرئيس لشركة البرمجيات العالمية يركز نشاطها على تقديم برامج الادوات المساعدة والملحقات الابداعية. وهو عبقرى ومهووس بالكمبيوتر طوال حياته.

يعتبر احد برامج النمذجة للأغراض العامة التي تستخدم اساليب حساسية حديثه لتزويد الباحثين بالبيانات الكمية عن البنية الجزيئية والطاقة التفاعلية الانتقائية ومجموعة واسعة من الخصائص التجريبية. تتمثل بالوظائف الاساسية في توفير معلومات حول الهياكل والثبات النسبي والخصائص الاخرى للجزيئات المعزولة كذلك الحسابات المدارية والجزيئية ولكن بشكل خاص. العمليات تشمل Hartree-Foc حيث تستغرق وقت طويل.

كما يطلب من الحسابات الكمية ان تقدم معلومات اليافوتوزيع المنتجات للتفاعلات الكيميائية اما مباشرة عن طريق حسابات الحالات الانتقالية او على افتراض هاموند.

ينطبق البرنامج على اساليب الكيمياء الحسابية والعديد من المهام القياسية التي توفر بيانات محسوبة تنطبق على تجديد IR ورامان NMR واسكة UV والاشعة المرئية والتفاعلية والانتقالية.

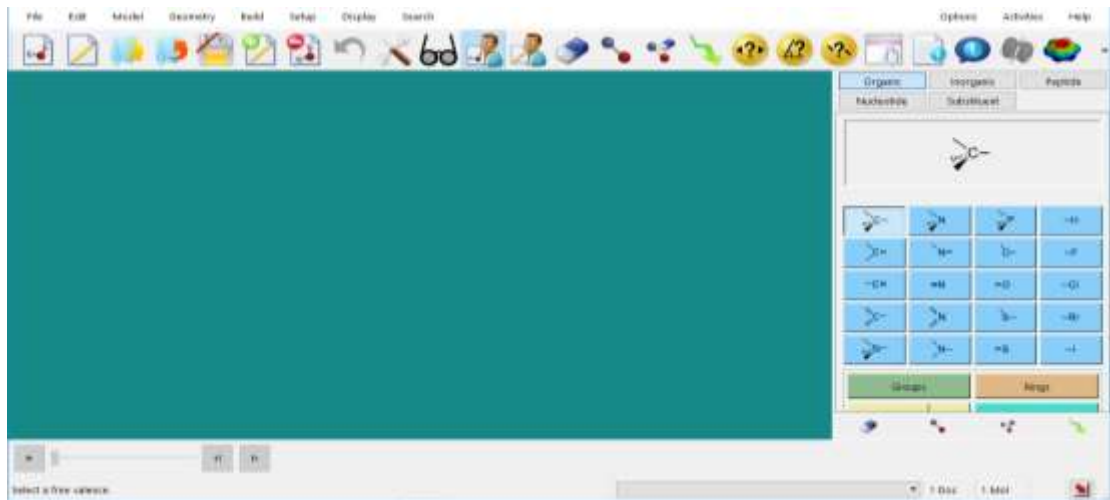
(2-4) المهام التي تم تنفيذها

-توفير الطاقة اللازمة للحصول على هندسة معينة والخصائص المرتبطة بها لجزيئي او نظام اذا تم استخدام نماذج كيميائية كمية يتم حساب دالة الموجة.

-الهندسة الجزيئية (يقع اقرب الحد الادنى للتوازن المحلي) ويوفر الطاقة والخصائص المرتبطة بها.

-هندسة الحالة الانتقالية (يحدد اقرب نقطة سرج من الدرجة الاولى ويوفر الطاقة والخصائص المرتبطة بها).

-توازن المتواضع يحدد ادنى طاقة غالب ما يتم تنفيذها قبل حساب البنية باستخدام نموذج كيميائي كمومي



صورة توضح واجهة البرنامج



صورة توضح واجهة تحتوي على الجزيئة



صورة توضح واجهة تحتوي على طريقة الحساب

الفصل الرابع

في هذا الفصل سنتناول بعض النتائج التي تم الحصول عليها من البرنامج

الخصائص الالكترونية للجزيئة

تشير الدالة تحليل الموجة ان امتصاص الكترون يقابل الانتقال من الحالة الارضية الى الحالة المثارة الاولى ويوصف بشكل اساسي من خلال الكترون واحد من (Lumo +1, Lumo +2 ,Homo -1, Homo -2) او من Lumo الى Homo

من اجل فهم التحويلات الالكترونية للمركب تم

تنفيذ حسابات empirical PM3 semi المعتمدة على الوقت وطبق الامتصاص
الالكتروني في الفراغ وتعطي الاطوال الموجية الامتصاصية المحسوبة A وقوة
المذيب وطاقة الاثارة E واللحظات الثنائية.

تم تحديد المساهمات الرئيسية للتحويلات لمساعدة

برنامج Spartan Wave function في ضوء اطياف الامتصاص المحسوبة. فأن
الحد الاقصى لموجة الامتصاص يتوافق مع الانتقال الالكتروني.

جدول 2-1 يمثل طول الأصرة بين نرتين لجزيئة ثنائي كلورو تلوين

Bond length	Actual A ⁰
C(8)-H(15)	1.096
C(7)-H(14)	1.095
C(7)-C(8)	1.390
C(6)-H(13)	1.095
C(6)-C(7)	1.392
C(5)-H(12)	1.095
C(5)-C(6)	1.390
C(3)-C(5)	1.393
C(3)-Cl(4)	1.687
C(2)-C(8)	1.396
C(2)-C(3)	1.398
C(1)-H(11)	1.099

C(1)-H(10)	1.097
C(1)-H(9)	1.099
C(1)-C(2)	1.484

في الجدول 1. في هذا العمل الحالي ، تم استخدام معلمات تحسين هندسة CIT2 و BrT2 دون تناظر تقييد. من الجدول 1 ، تبين أن زوايا الرابطة وزوايا السطوح المحسوبة بواسطة طريقة DFT / B3LYP تتسق مع زوايا طريقة HF ، لكن أطوال الروابط المحسوبة بطريقة HF

جدول 3-1 طول الزاوية بين ثلاث ذرات لجزيئة ثنائي كلورو تلوين

Bond angle	Actual A ⁰
H(15)-C(8)-C(7)	119.823
H(15)-C(8)-C(2)	119.693
C(7)-C(8)-C(2)	120.484
H(14)-C(7)-C(8)	119.854
H(14)-C(7)-C(6)	119.866
C(8)-C(7)-C(6)	120.278
H(13)-C(6)-C(7)	120.126
H(13)-C(6)-C(5)	119.887
C(7)-C(6)-C(5)	119.986
H(12)-C(5)-C(6)	120.687
H(12)-C(5)-C(3)	119.808
C(6)-C(5)-C(3)	119.505
C(5)-C(3)-Cl(4)	118.837
C(5)-C(3)-C(2)	121.142
Cl(4)-C(3)-C(2)	120.021
C(8)-C(2)-C(3)	118.600

C(8)-C(2)-C(1)	120.777
C(3)-C(2)-C(1)	120.619
H(11)-C(1)-H(10)	107.831
H(11)-C(1)-H(9)	107.200
H(11)-C(1)-C(2)	110.838
H(10)-C(1)-H(9)	108.078
H(10)-C(1)-C(2)	112.291
H(9)-C(1)-C(2)	110.412

جدول 4-1 يمثل زاوية ثنائي السطح لجزيئة ثنائي كلورو تلوين

لوحظت فقط اهتزازات من المستوى C-C-C. يتم تحديد النطاقات لذبذبات الانحناء خارج الطائرة على مستوى C-C-C عند 255 و 176 سم⁻¹ و 440 و 301 و 152 cm⁻¹ في CIT2 و BrT2 ،

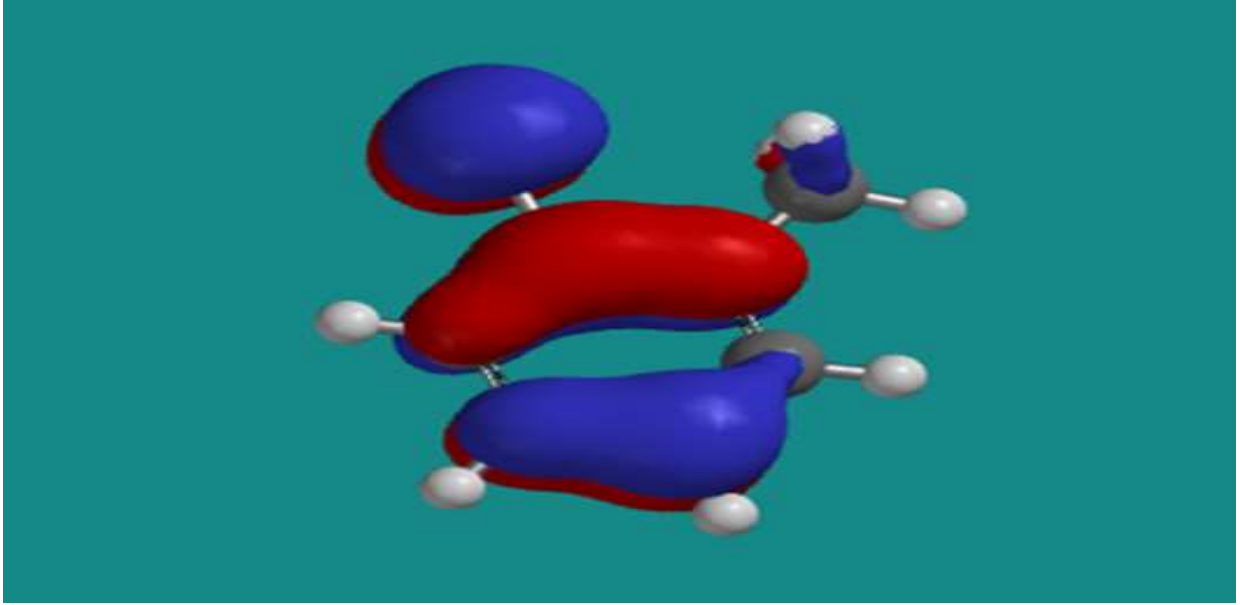
جدول 4-1 يمثل زاوية ثنائي السطح لجزيئة ثنائي كلورو تلوين

Dihedral angle	Actual A ⁰
C(6)-C(7)-C(8)-C(2)	-0.042
C(6)-C(7)-C(8)-H(15)	-179.935
H(14)-C(7)-C(8)-C(2)	-179.647
H(14)-C(7)-C(8)-H(15)	0.460
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.532
C(5)-C(6)-C(7)-H(14)	179.072
H(13)-C(6)-C(7)-C(8)	179.363
H(13)-C(6)-C(7)-H(14)	-1.032
C(3)-C(5)-C(6)-C(7)	0.769
C(3)-C(5)-C(6)-H(13)	-179.127

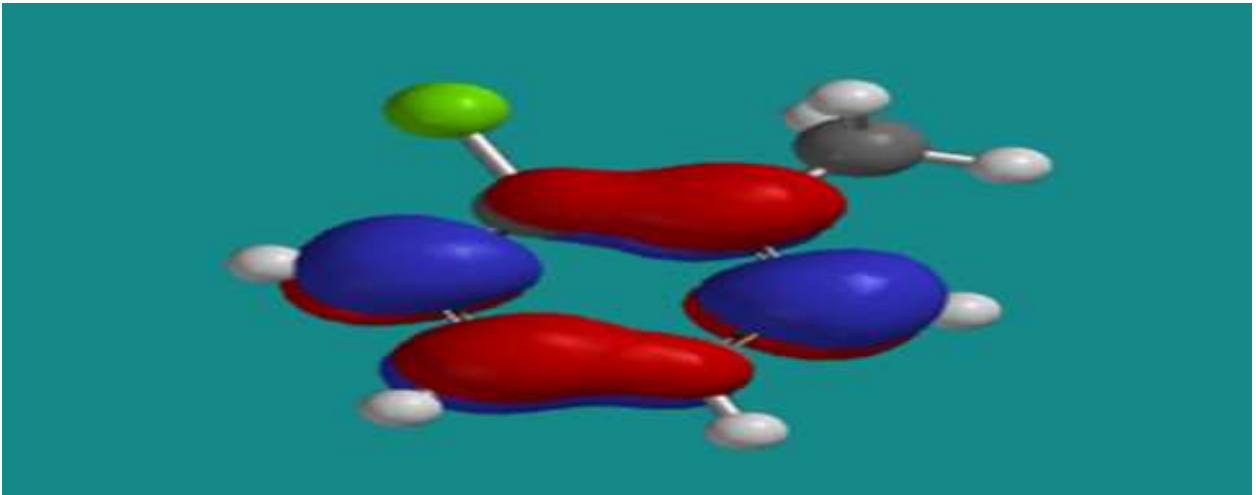
H(12)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.152
H(12)-C(5)-C(6)-H(13)	0.952
C(2)-C(3)-C(5)-C(6)	-0.444
C(2)-C(3)-C(5)-H(12)	179.478
Cl(4)-C(3)-C(5)-C(6)	179.474
Cl(4)-C(3)-C(5)-H(12)	-0.604
C(1)-C(2)-C(8)-C(7)	179.676
C(1)-C(2)-C(8)-H(15)	-0.431
C(3)-C(2)-C(8)-C(7)	0.365
C(3)-C(2)-C(8)-H(15)	-179.741
C(1)-C(2)-C(3)-Cl(4)	0.649
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	-179.434
C(8)-C(2)-C(3)-Cl(4)	179.961
C(8)-C(2)-C(3)-C(5)	-0.123
H(9)-C(1)-C(2)-C(3)	59.346
H(9)-C(1)-C(2)-C(8)	-119.951
H(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.964
H(10)-C(1)-C(2)-C(8)	0.739
H(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-59.290

يلعب حساب الشحنة الذرية Mulliken دورًا مهمًا في تطبيق الحساب الكيمائي الكمومي على النظام الجزيئي بسبب الشحنات الذرية التي تؤثر على عزم ثنائي القطب ، الاستقطاب الجزيئي ،

التركيب الإلكتروني ، والكثير من خصائص النظم الجزيئية. يتم سرد قيم تهمة Mulliken المحسوبة في الجدول 3. يتغير المسؤول مع مجموعة أساس من المفترض أن يحدث بسبب الاستقطاب.



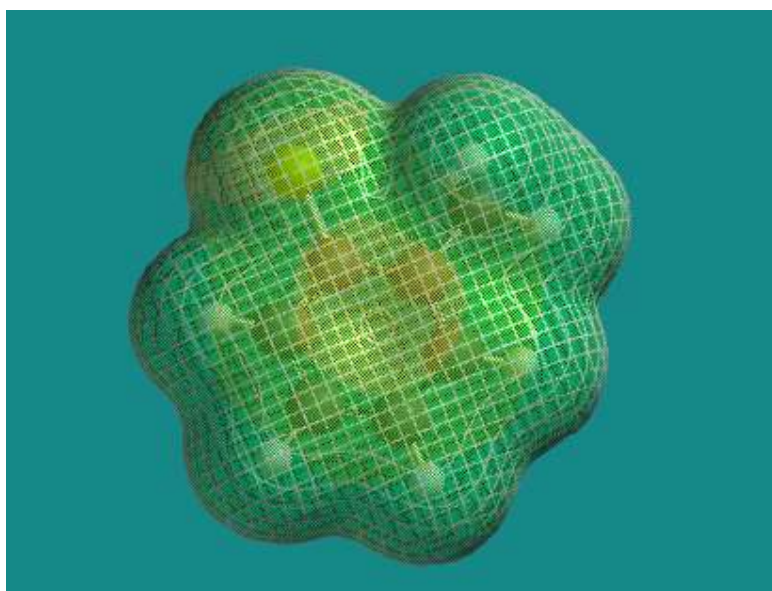
شكل رقم (2) يوضح محتوى اعلى اوربتال جزيئي Homo لجزيئة 2-chlorotoluene-



يوضح محتوى chlorotoluene لجزيئة Lumo-2 شكل رقم(1) يوضح رسم اعلى اوربتال جزيئي

جدول 4-4 يمثل قيم الطاقة لجزيئه ثنائي كلور تلوين

Energy	37.6280 kJ/mol
Homo	-9.3 eV
Lumo	0.1 eV
Heat formation	32.999 kJ/mol
Energy gar	-9.4 eV



chlorotoluene شكل رقم (3) يوضح رسم الجهد الكهربائي لجزيئة 2-

تم إجراء حسابات عاطفية (BLYP) مع طرق مجموعات الأساس باستخدام برنامج (spectrochimica) تم تقييم المعلمات الهيكلية المحسنة لحسابات الترددات الاهتزازية في نظري واحد | نظريات مختلفة ومجموعة متنوعة من مجموعات الأساس من خلال افتراض تماثل مجموعة نقاط CS. ونتيجة لذلك ، ترددات محسوبة

غير مختومة. انخفاض الجماهير ، والقوة يخدم. كثافة الأشعة تحت الحمراء ، وأنشطة رامن. ويتم الحصول على نسب إزالة الاستقطاب 1 لتر من أجل تحويل أرقام الموجة النظرية إلى التجريبية. تم إدخال عوامل القياس باستخدام التحسين الأمثل على الأقل للبيانات المحسوبة. الترددات الاهتزازية تحجيم 0.9067 ل HF و

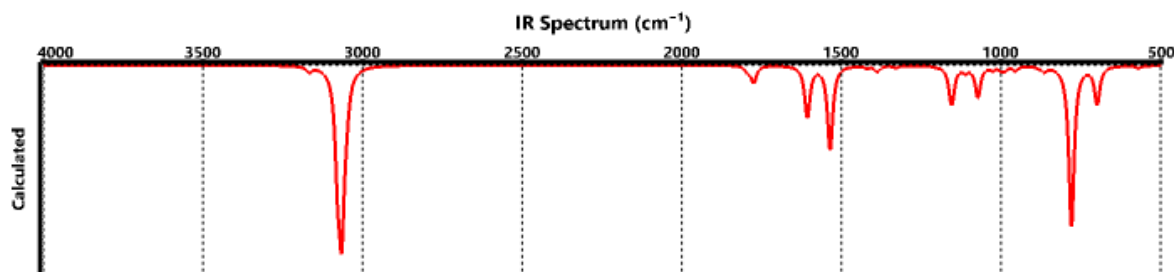
الجيولوجيا الجزيئية

جدول 5-1 يمثل شحنة الذرة

Atomic Charges:		Electrostatic	Mulliken	Natural
1	C1	: +0.307	-0.069	-0.069
2	C4	: -0.139	-0.097	-0.097
3	C2	: -0.075	-0.127	-0.127
4	C6	: -0.229	-0.093	-0.093
5	C5	: -0.073	-0.098	-0.098
6	C3	: -0.089	-0.099	-0.099
7	H6	: +0.137	+0.108	+0.108
8	H5	: +0.107	+0.104	+0.104
9	H3	: +0.122	+0.116	+0.116
10	H4	: +0.114	+0.106	+0.106
11	C7	: -0.774	-0.071	-0.071
12	H1	: +0.219	+0.054	+0.054
13	H7	: +0.211	+0.048	+0.048
14	H8	: +0.219	+0.054	+0.054
15	C11	: -0.056	+0.064	+0.064

جدول 6-1 يمثل رتبة الاصرة

Bond Orders		Mulliken	
1	C1	C4	: 0.112
2	C1	C2	: 1.376
3	C1	C6	: 1.405
4	C1	C7	: 1.002
5	C1	C11	: 0.033
6	C4	C5	: 1.415
7	C4	C3	: 1.431
8	C4	H4	: 0.966
9	C2	C5	: 0.112
10	C2	C3	: 1.397
11	C2	C11	: 1.009
12	C6	C5	: 1.429
13	C6	C3	: 0.111
14	C6	H6	: 0.962
15	C5	H5	: 0.966
16	C3	H3	: 0.962
17	C3	C11	: 0.032



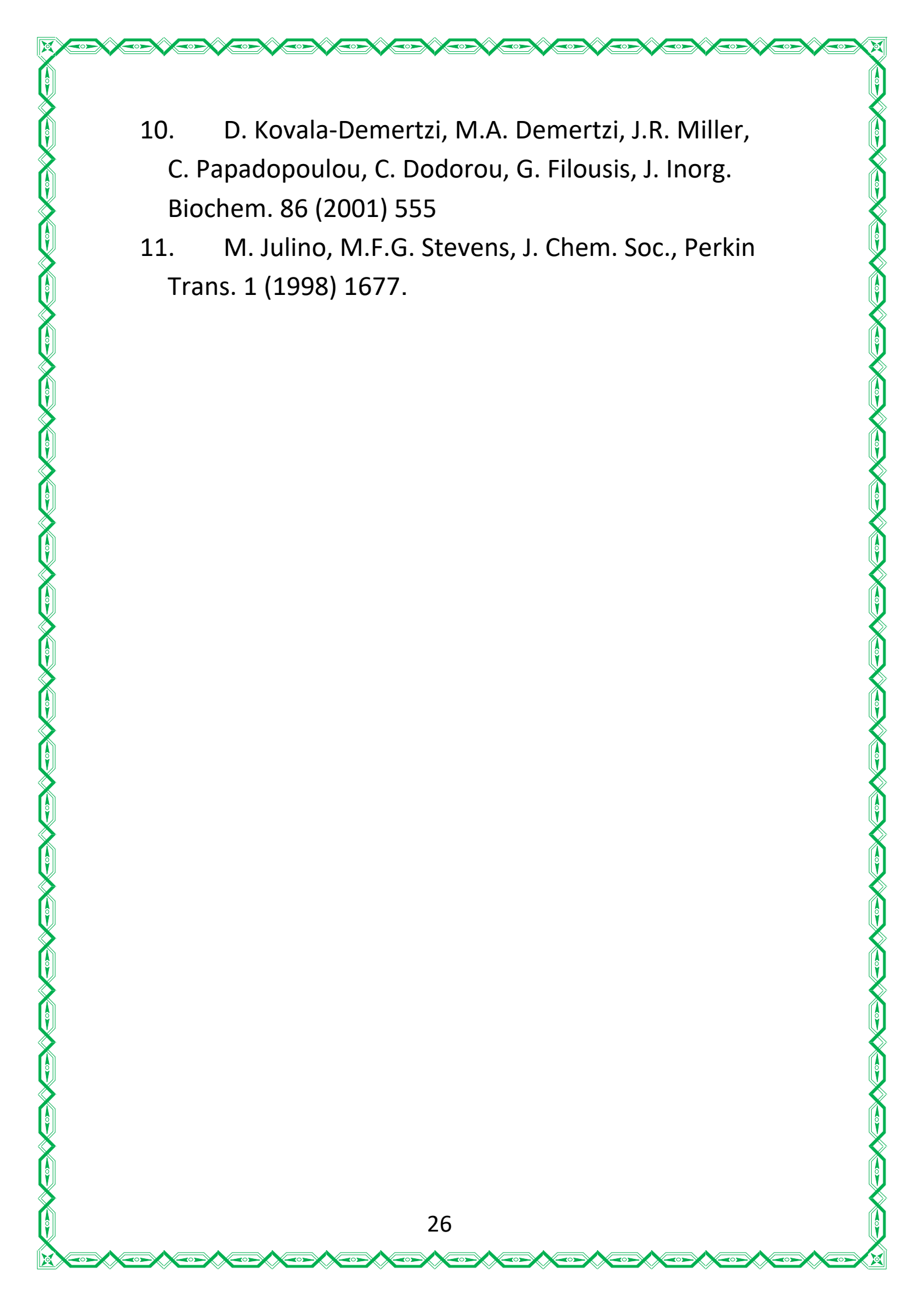
مخطط يوضح ال IR لجزيئة ثنائي كلورو تلون

تظهر الاهتزازات التي تمتد التردد '5 في حدود 003000 سم⁻¹ [25]. تُظهر الاهتزازات المحسوبة نظريًا والتي تقابل امتداد C-H توافقًا جيدًا مع الاهتزازات التي تمت ملاحظتها تجريبيًا في 3063 و 3044 سم⁻¹ في Fr-Raman و 3067 و 3025 cm⁻¹ في mm في cm². ظهرت العصابات بكثافة متوسطة وقوية للغاية. وينعكس الاتجاه نفسه في جزيء ZBrT مع تغييرات طفيفة في الترددات النظرية وكذلك في الترددات التجريبية. لوحظت الاهتزازات التجريبية لتمتد C-H في 3056 و 3024 سم⁻¹ في FT-Raman و 3064 سم⁻¹ في I-T-IR. كلا الجزيئين غير مطمئنين، لذلك لوحظت أربعة ذبذبات C-H عطرية لجزيئين. إنه يشير بوضوح إلى أن التردد الذبذبات C-H المتناظرة أقل مجموعة من الميثيل ينحرف نسبيًا أكثر مع

ترددين آخرين في كلا الجزئين. بسبب التأثير الاستقرائي للمركبات المهلجنة.
الترددات المحسوبة هي اتفاق جيد للغاية في B3LYP)

Reference

1. B.T. Khan, S.R.A. Khan, K. Annapoorna, Indian J. Chem. Soc. A: Inorg. Bioinorg. Phys. Theor. Anal. Chem. 34 (1995) 11878
2. M.E. Lizarraga, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, J. Organomet. Chem. 542 (1997) 51.
3. A.S. Georgopoulou, S. Ulvenlund, D.M.P. Mingos, I. Baxter, D.J. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4 (1999) 547.
4. W. Liaw, N. Lee, C. Chen, C. Lee, G. Lee, S. Peng, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 488.
5. P.J. Trotter, P.A. White, Appl. Spectrosc. 32 (1978) 323
6. K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Chem. Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 70.
7. S. Licht, Solar Energy Mater. Solar Cells 38 (1995) 305
8. J.M. Altenburger, G.Y. Lassalle, M. Matrougui, D. Galtier, J.C. Jetha, Z. Bocskei, C.N. Berry, C. Lunven, J. Lorrain, J.P. Herault, P. Schaeffer, S.E. O'Connor, J.M. Herbert, Bioorg. Med. Chem. 12 (2004) 1713.
9. D.N. Mason, G.B. Deacon, L.J. Yellowlees, A.M. Bond, Dalton Trans. 5 (2003) 890.

- 
10. D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzi, J.R. Miller, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, J. Inorg. Biochem. 86 (2001) 555
 11. M. Julino, M.F.G. Stevens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1998) 1677.