كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : برمجة

المحاضرة : الرابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

8

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

استخدام البرامج الكيميائية الكمومية

طرائق الكيمياء الكمومية:

تقسم طرائق الكيمياء الحاسوبية أو الكمومية إلى ثلاثة أقسام:

. الطرائق الاختبارية: وهي طرائق لا تستند على أية أسس نظرية؛ إذ يوجد عدد كبير من العلاقات الرياضية تصف بعض الخصائص بالصدفة، مثل علاقة أرينوس، أو علاقة مورس، وغير ذلك.

. الطرائق النصف اختبارية: وهي طرائق نظرية تعتمد على بعض النتائج التجريبية، لذلك تعد نصف اختبارية، مثل الطرائق AM1، PM3، وغيرها.

٣. الطرائق غير الاختبارية: وهي طرائق نظرية صرفة، تقوم بحل معادلة شرودينغر بطرائق نظرية مختلفة، مثل طرائق نظرية تابعية الكثافة (DFT)، أو طرائق الاضطراب من المرتبة الثانية MP2 أو الرابعة MP4، وطرائق هارتري فوك HF، وغيرها.

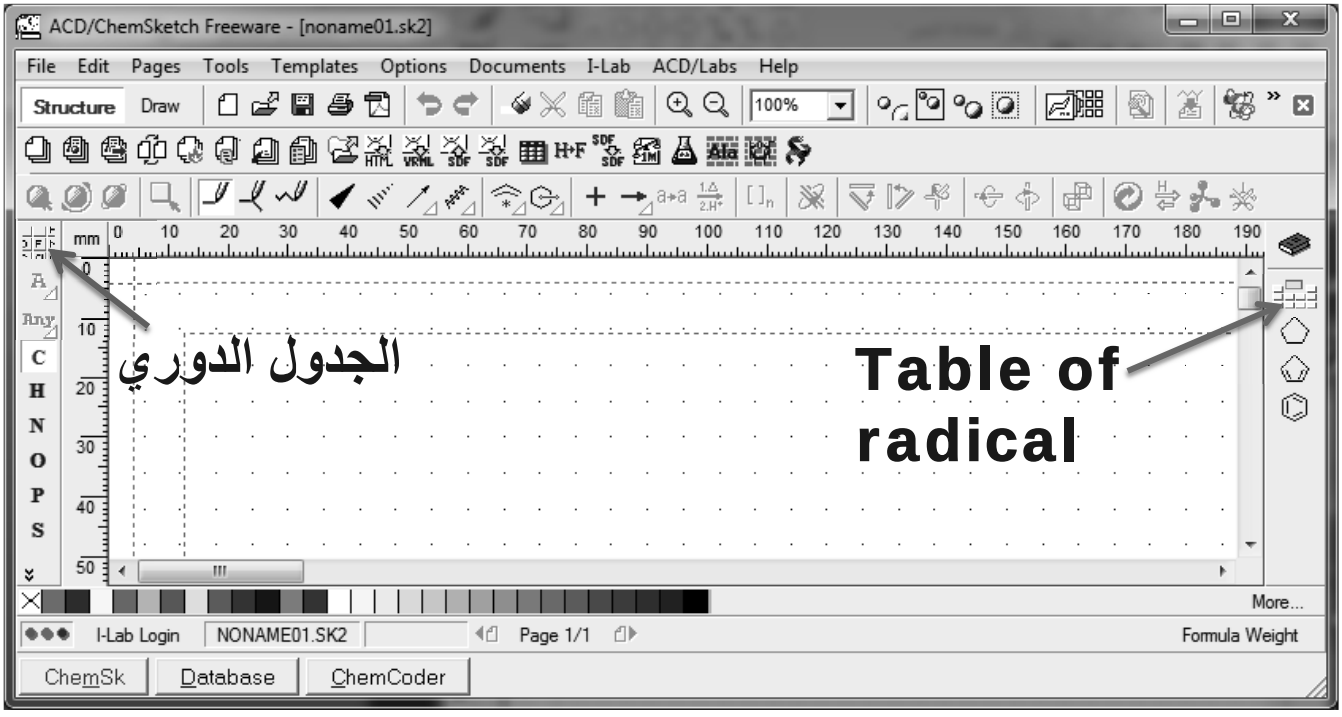
امتداد ملفات الإدخال (input):

إن لكل برنامج متعلق بدراسة البنية الجزيئية وتحديد خصائص الجزيء ملف إدخال (input) بامتداد خاص، ويضم هذا الملف الإحداثيات الديكارتية لكل ذرة في الجزيء على شكل x,y,z أو z-matrix.

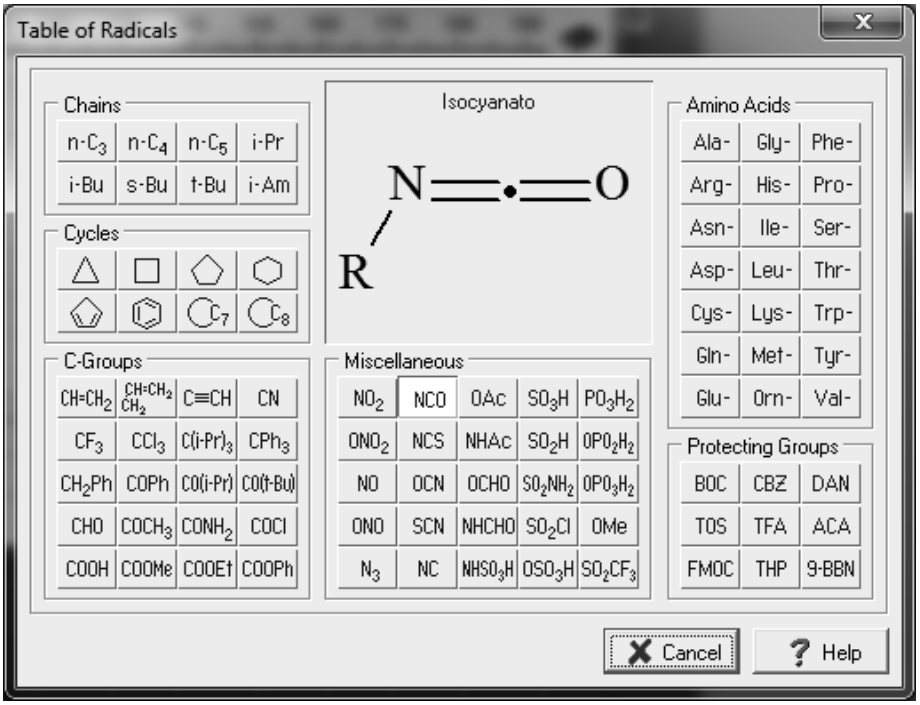
ويمكن أن تتعرف بعض البرامج على ملفات إدخال بامتداد مختلف. ولتهيئة مثل هذه الملفات يمكن استخدام البرامج نفسه أو برنامج آخر. وسنتعرف على برنامج يساعدنا على رسم الجزيء وتحويل الشكل إلى ملفات إدخال متنوعة، ويدعى هذا البرنامج chemskech، الذي يمكن تنصيبه بسهولة، ويضم عدة برامج مساعدة لتحليل الأطياف الجزيئية بأنواعها.

البرنامج chemskech:

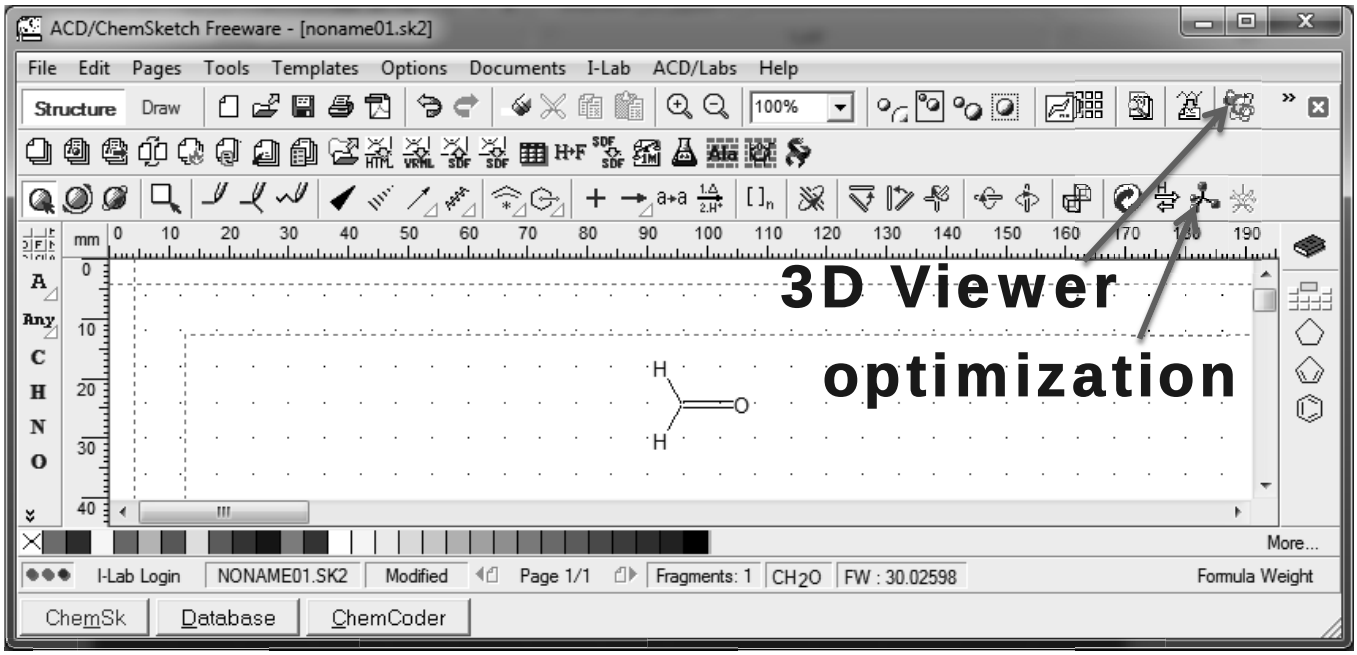
بعد تنزيل هذا البرنامج ننتقل إلى ابدأ، ثم ACDLABS، ثم chemskech، فيظهر البرنامج كما في الشكل الآتي:



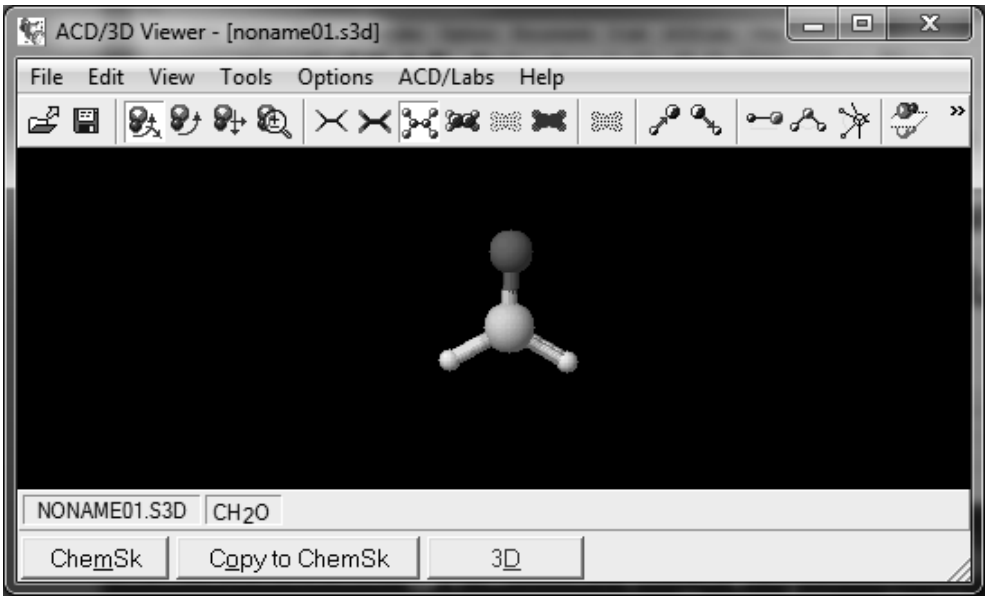
ننتقل إلى structure، ثم نرسم الجزيء المطلوب أو نختار أي جزيء مرسوم سلفا من صندوق الحوار الآتي:



لنرسم على سبيل المثال جزيء فورم ألدهيد:



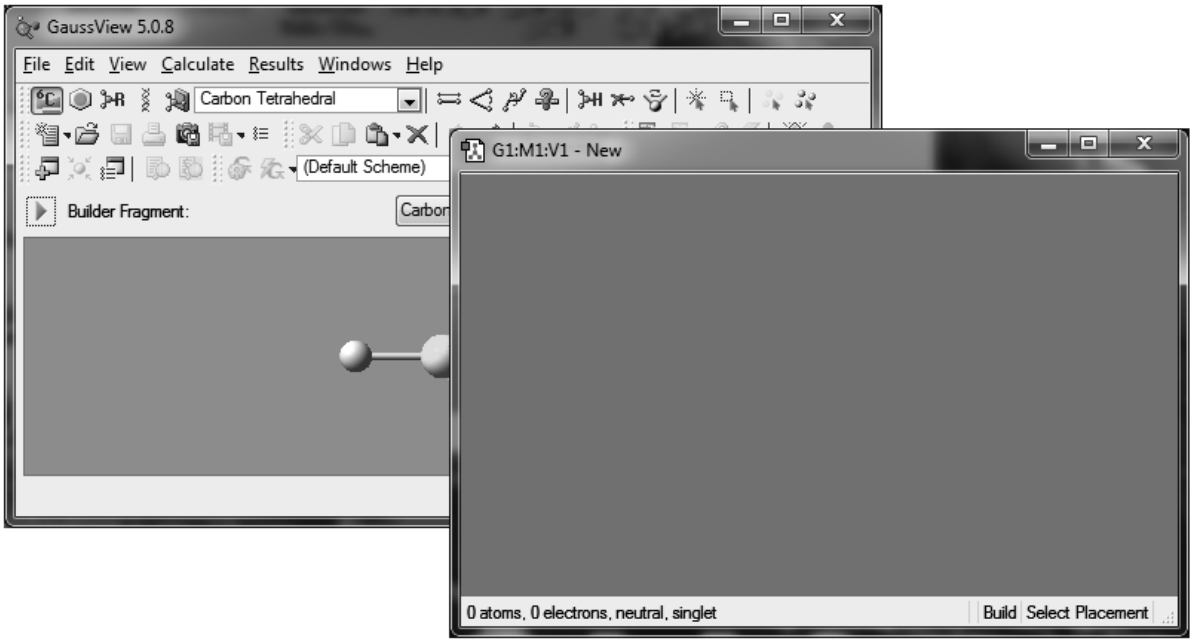
ننقر على optimization، ثم الانتقال إلى 3Dviewer فيظهر الشكل الثلاثي الأبعاد للجزيء:



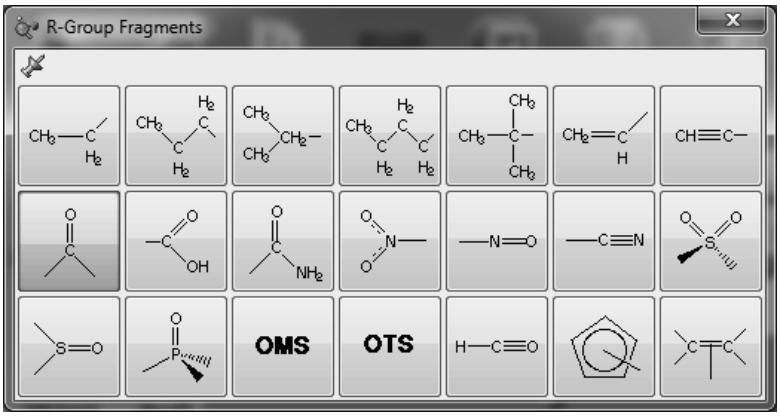
نقوم بعد ذلك بحفظ الملف save as بامتداد mol. على سطح المكتب وليكن الاسم formaldehyd.mol. إن هذا النوع من الامتداد يمكن أي يتعرف عليه بعض البرامج الحسابية أو حفظه بامتداد z-matrix.

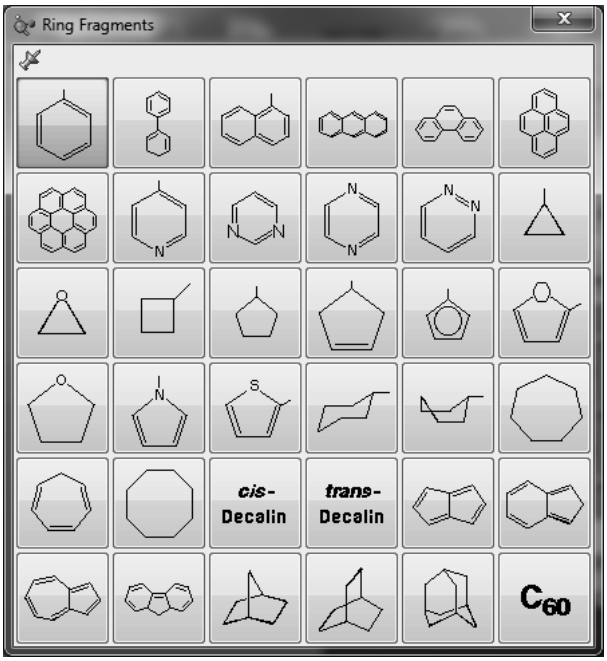
استخدام البرنامج Gauss View:

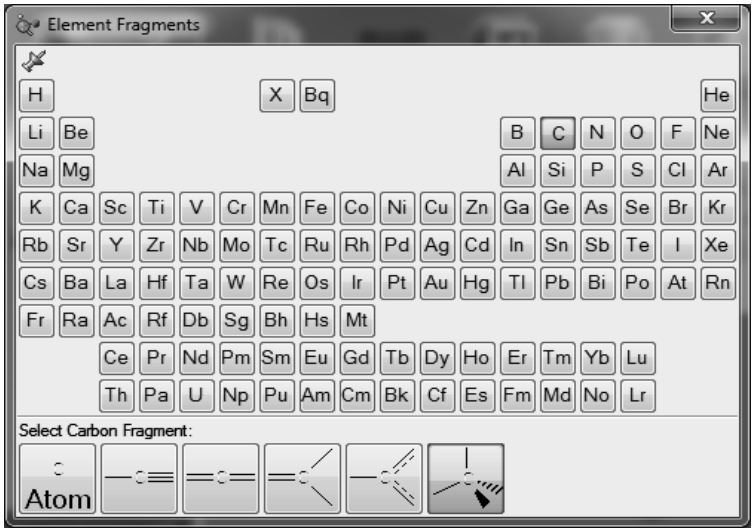
إن هذا البرنامج مرفق مع برنامج Gaussian الأكثر استخداما من قبل الكيميائيين.



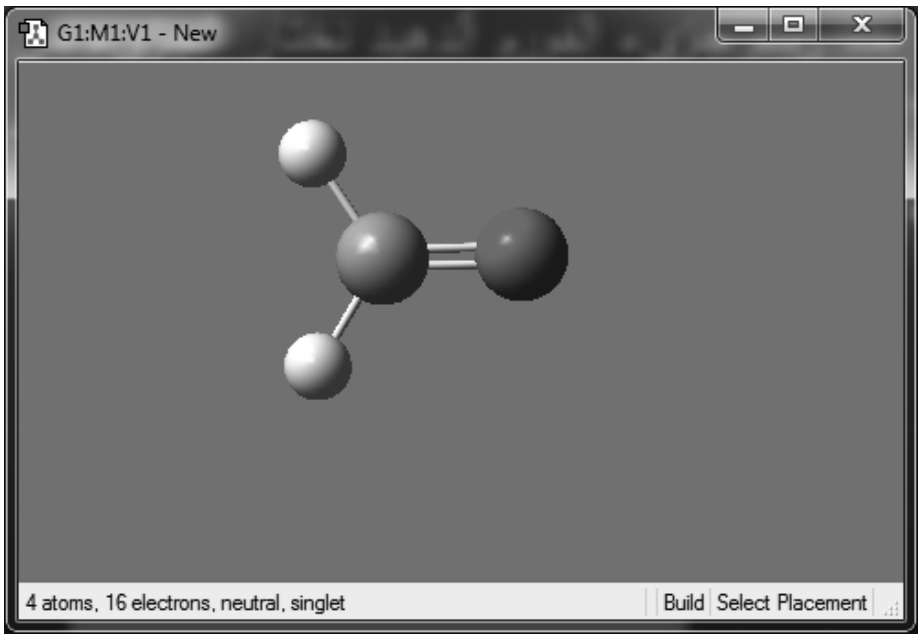
ويضم عدة ايقونات يمكننا استخدامها لرسم الجزيء.







عند رسم جزيء الفورم ألدهيد نختار الجزيء من صندوق الحوار R-group، وثم نضع المؤشر على الشاشة البنفسجية فيظهر الجزيء، ثم نقوم بحفظ الملف في مكان ما.



يمكن لهذا البرنامج قراءة ملف الخرج للإطلاع على نتائج الحسابات، واستخدامها لاحقا.

يمكننا من خلال الحسابات النظرية إجراء ما يلي:

١. البحث عن البنية الهندسية المثلى للجزيء.

٢. دراسة الدوران الداخلي، وتحديد منحني الطاقة الكامنة لهذا الدوران.

٣. تحديد الطيف الاهتزازي، وقيم التواترات الاهتزازية، وكذلك الخواص الترموديناميكية للجزيء تبعاً للميكانيك الإحصائي.

٤. تحديد الانتقالية الالكترونية (الامتصاص والتألق)، ودراسة الحالة المثارة للجزيئات.

٥. تحديد الخواص الترموديناميكية لتشكل الجزيئات عند درجات حرارة مختلفة.

٦. تحديد الخواص الترموديناميكية للتفاعلات الكيميائية، والعوامل الحركية.

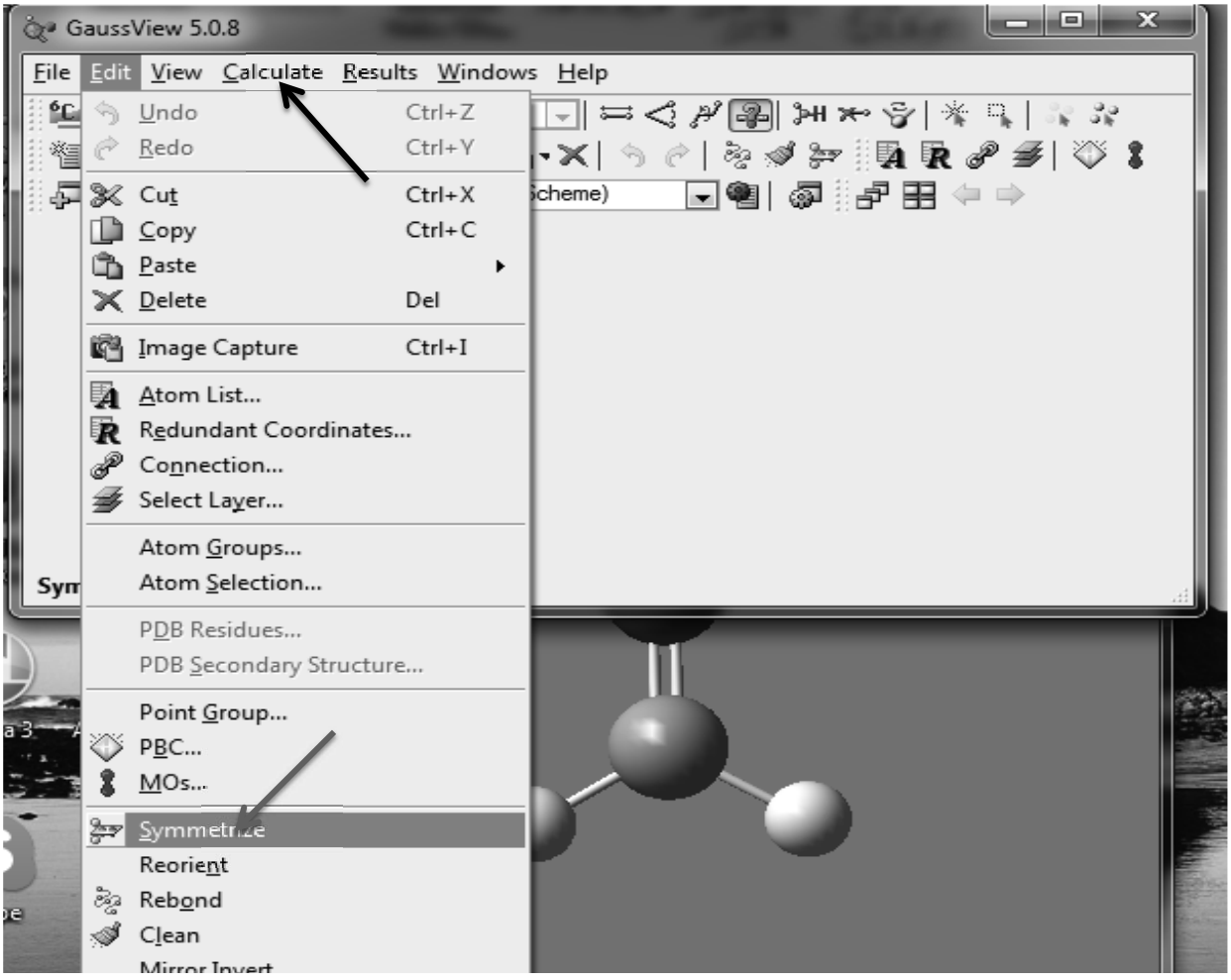
توجد نظريات كثيرة لتحديد الخواص المذكورة أعلاه، ومن أهمها: طريقة هارتي – فوك HF، وطرائق الـ DFT، وطريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2، والرابعة MP4، وطرائق أخرى كثيرة، ولكل طريقة نظرية أخطائها ومميزاتها، فطريقة DFT تحديد البنية الهندسية المثلى للجزيئات بصورة أفضل من طريقة MP2، في حين تقدم الطريقة MP4 معلومات حول طاقة البنية أفضل من DFT.

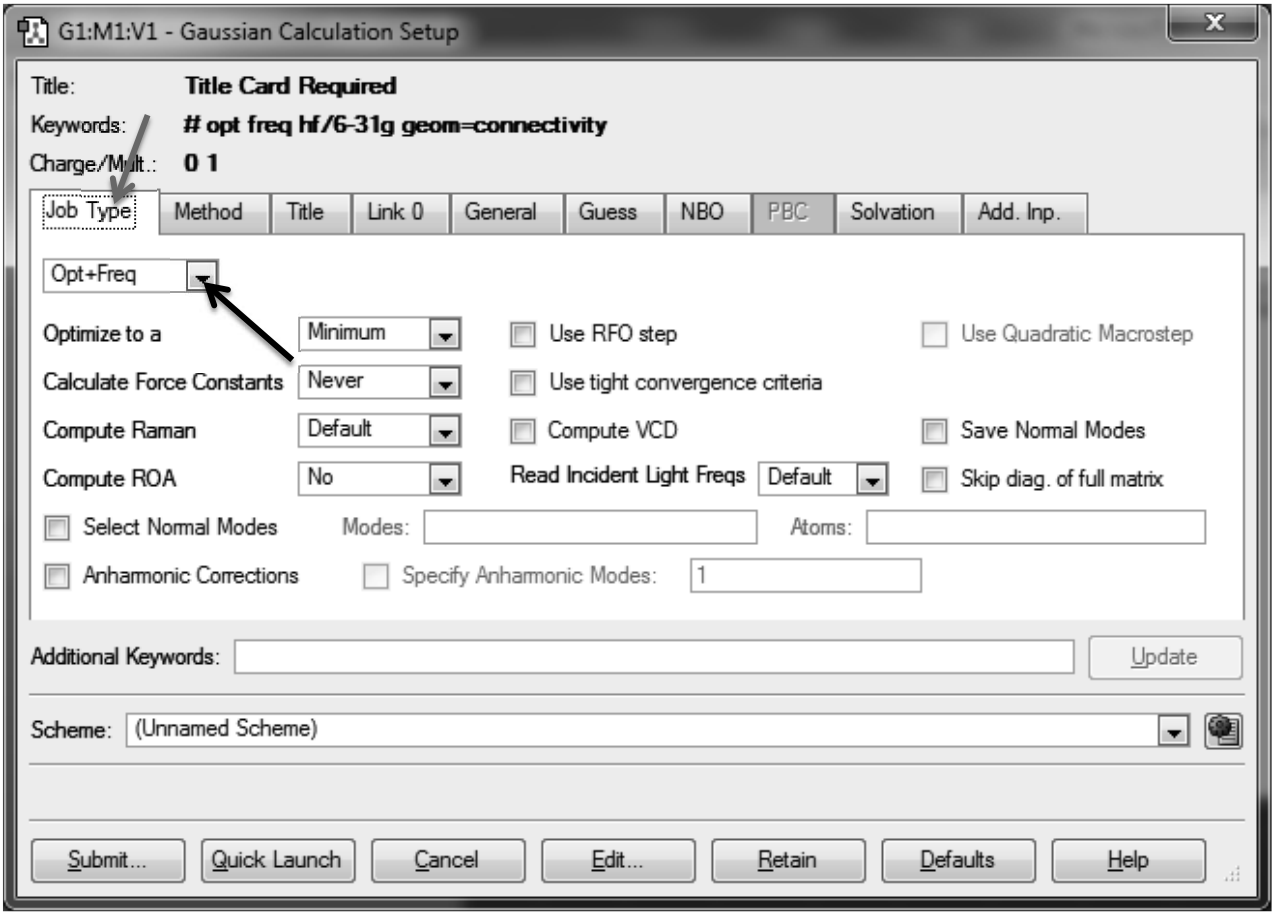
. تحديد البنية الهندسية المثلى للجزيء والطيف IR:

يمكن استخدام برنامج GAUUSIAN لتحديد البنية الهندسية المثلى لجزيء الفورم ألدهيد بمساعدة برنامج GAUSS View كما يلي:

-نرسم أولاً الجزيء، ثم ننقر الخاصية .symm ليحقق المجموعة التناظرية التي ينتمي إليها هذا الجزيء، فجزيء الفورم ألدهيد ينتمي إلى المجموعة C2v، ويوضح الشكل أدناه هذا الإجراء

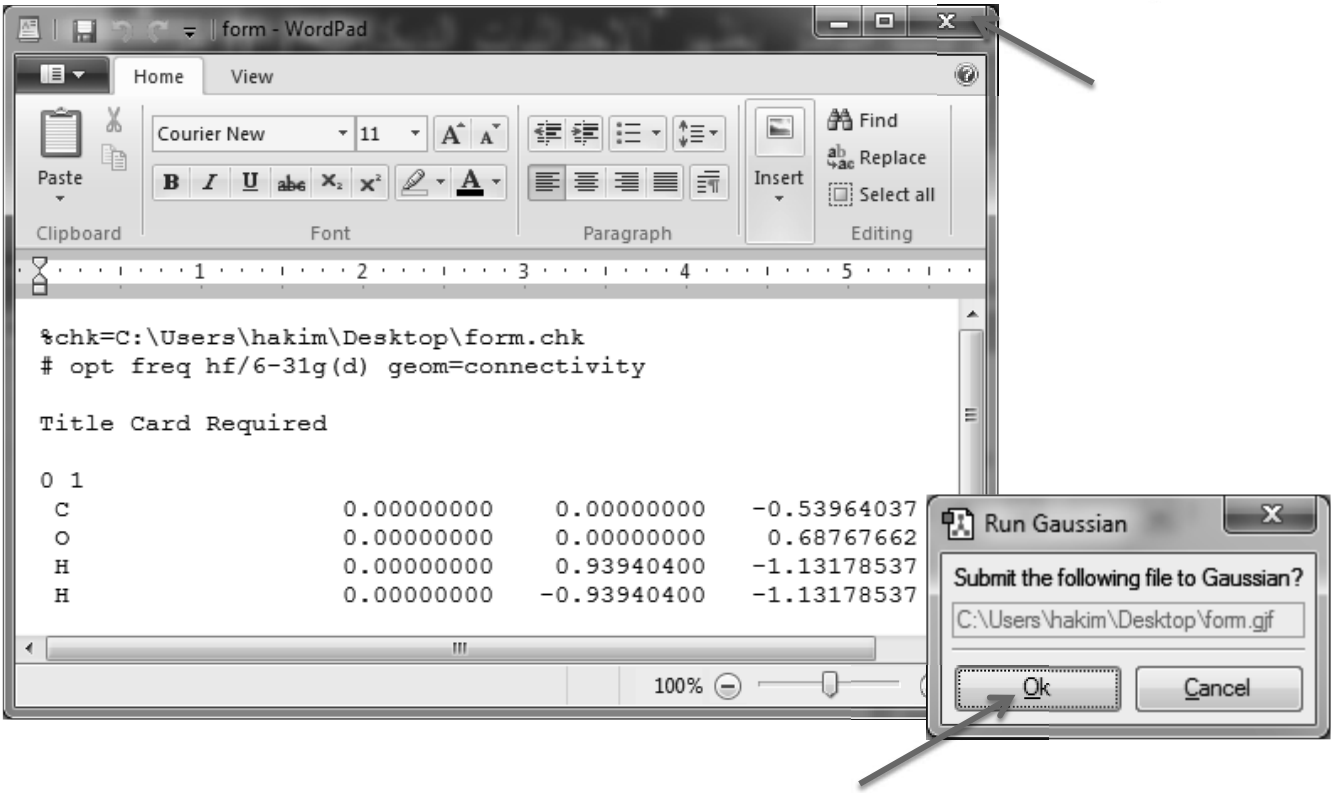
- ننتقل إلى .Calc، ثم Gaussian calc. Setup فيظهر صندوق الحوار المبين في الشكل أدناه.



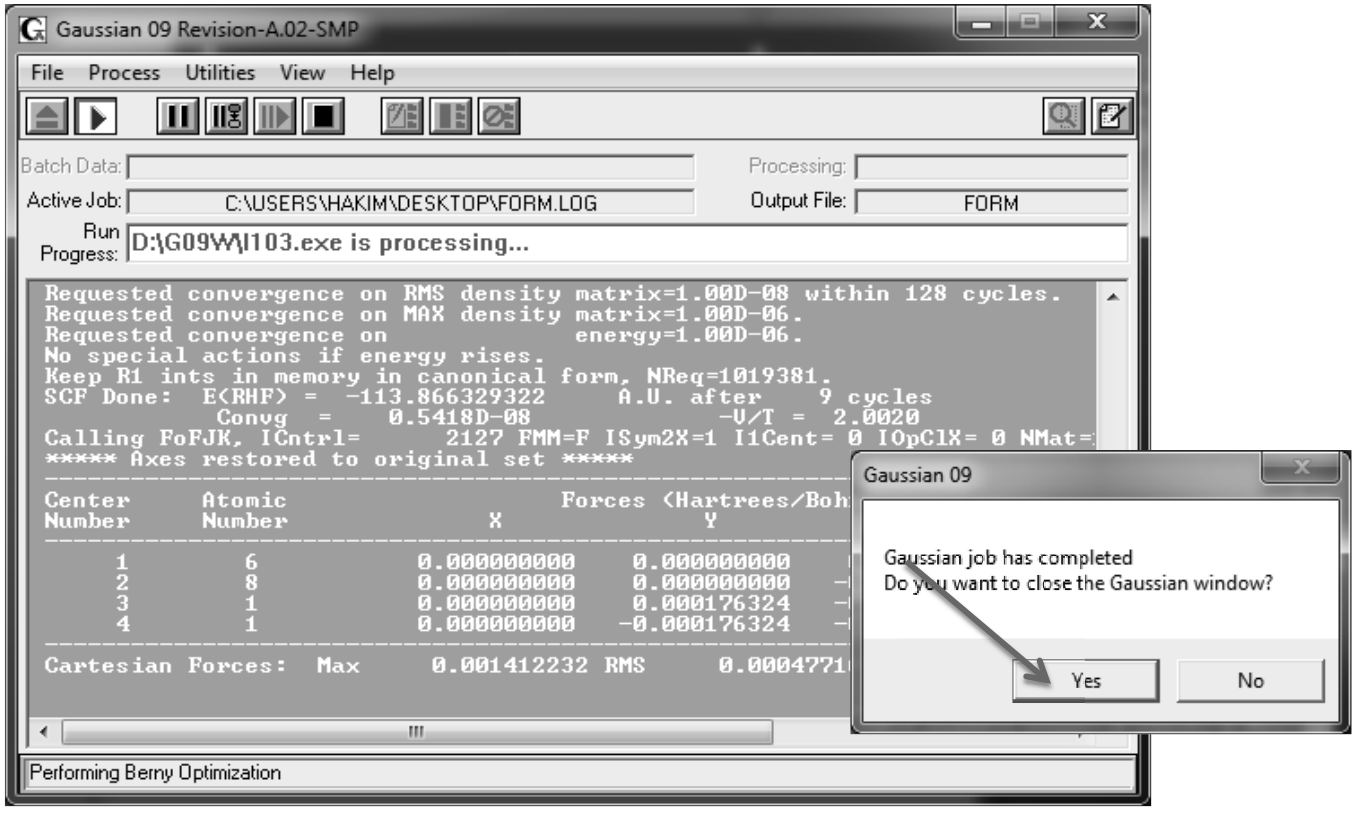


– نختار في طبيعة العمل Job type من القائمة المنسدلة الأمر opt + freq، ثم ننتقل إلى Method، فيظهر الشكل الآتي، ثم ننتقل إلى Edt، ثم حفظ save:

سيظهر بعد ذلك الدفتر يظهر الاحداثيات الديكارتية والأوامر الضرورية للحساب، وبعد اغلاق الدفتر، يشتغل البرنامج الحسابي GAUSSIAN تلقائيا بعد اختيار ok:



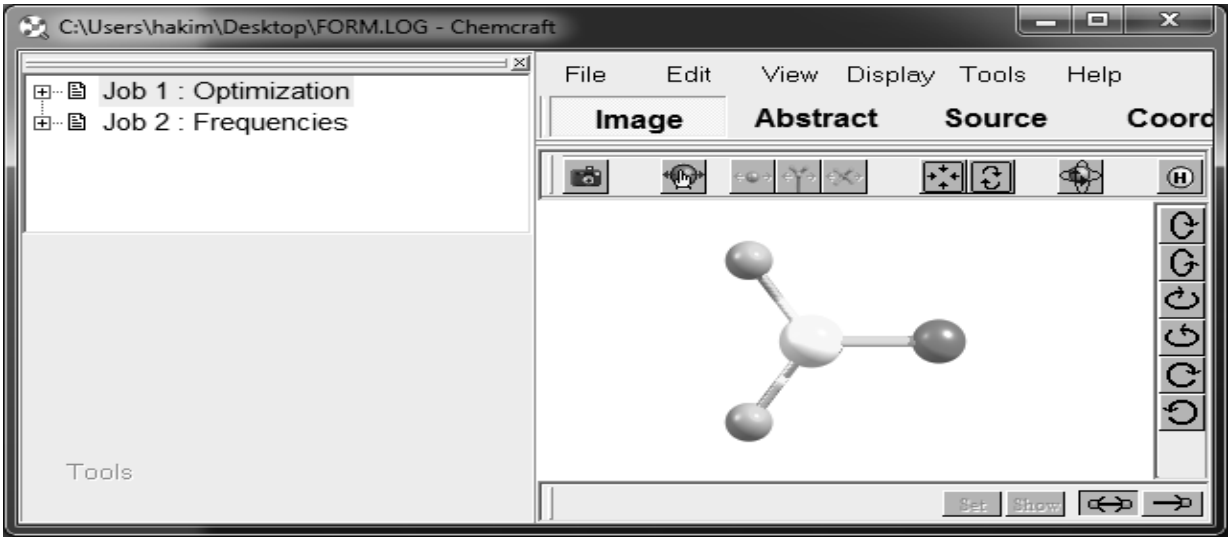
فنلاحظ تغير خطوات الحساب بعد ظهور البرنامج GAUSSIAN، وينغلق البرنامج بعد أن ينتهي من الحساب بظهور صندوق حوار يشير إلى انتهاء الحساب:

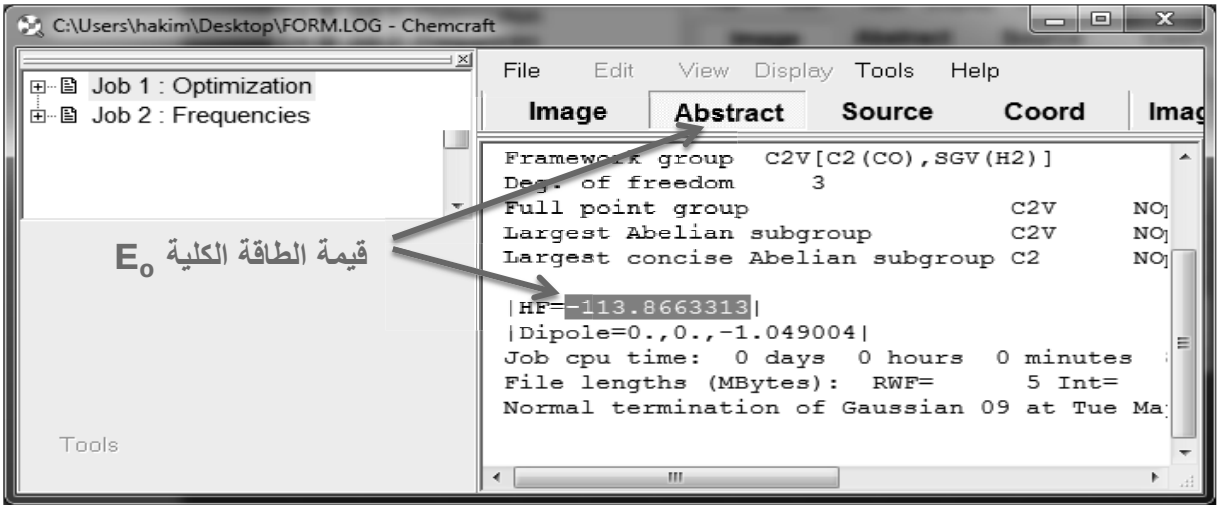


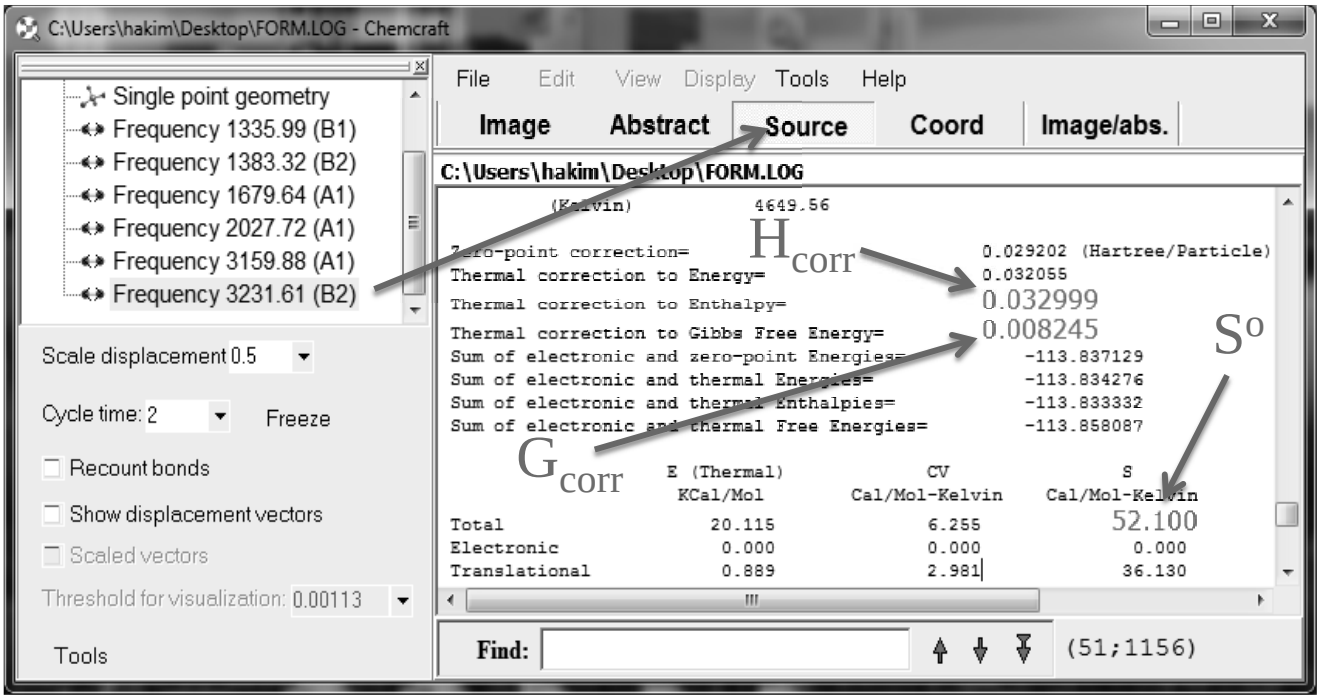
تجدر الإشارة هنا إلى أن البرنامج سيقدم ملف الخرج تلقائيا output في مكان ملف الإدخال input. هنا قمنا بالحساب على سطح المكتب.

استخدام البرنامج chemcraft:

لهذا البرنامج استخدامات واسعة؛ إذ يستطيع قراءة ملفات الخرج والإدخال، وتعديل بينة الجزيء إذا اضطر الأمر، وتعديل تناظر الجزيء، وحفظ الملفات بامتداد مختلف، وإظهار الأطياف الجزيئية المحسوبة، ونسخ القيم الضرورية المرتبطة بالخاصة الفيزيائية أو الكيميائية المراد تحديدها. سنستخدم البرنامج لإظهار البنية الهندسية لجزيء الفورم الدهيد وطيفه الاهتزازي، والطاقة الكلية، والخصائص الترموديناميكية القياسية للجزيء عند الدرجة 298.15 K.







يوجد العديد من البرامج الحسابية الكمومية، يمكننا من خلالها اجراء الحسابات الضرورية حسب طبيعة الهدف أو الغاية، نذكر من أهم هذه البرامج: GAMSEE، SPARTAN.

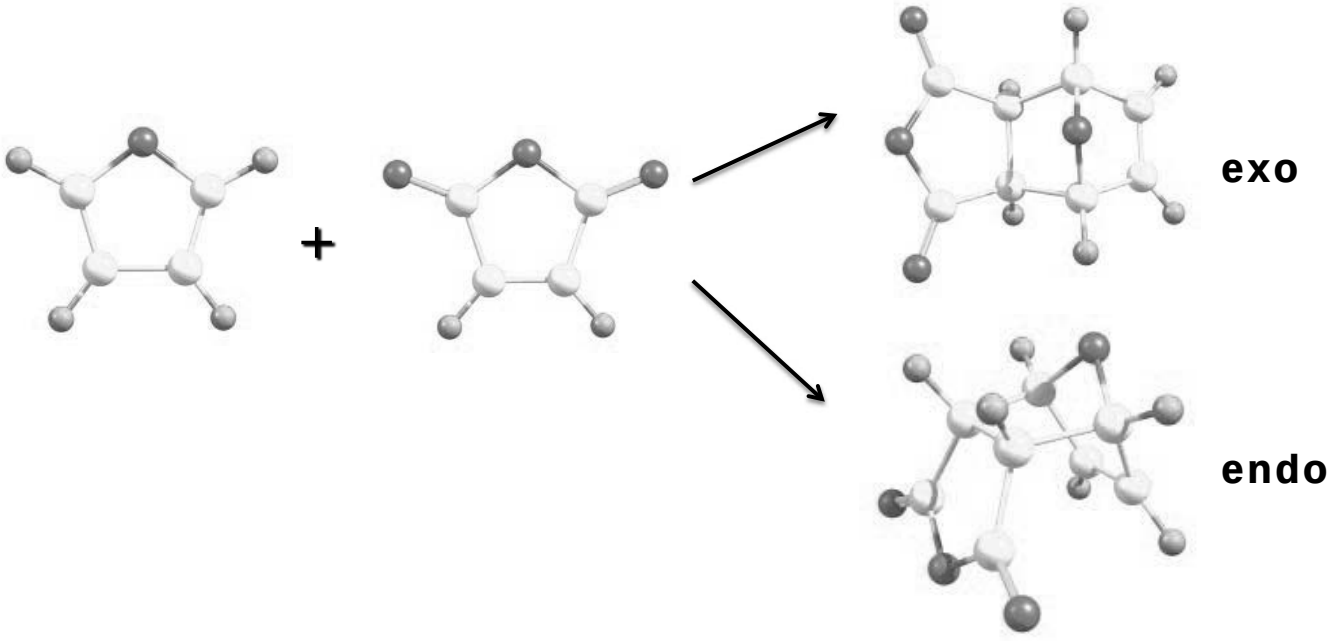
مثال (1): تحديد انتالبية تشكل جزيء الفوران باستخدام البرنامج SPARTAN استناداً إلى النظرية PM6 والنظرية G2MP2.

النتيجة:

furan	PM6	T1	G2MP2	Exp.
$\Delta_f H^o(298.15)$	-34.789	-32.280	-28.249	-34.730

أمثلة تطبيقية:

١. عند دراسة تفاعل الفوران مع بلا ماء حمض الماليئيك بالسوية النظرية M062X/6-31g(d) تم الحصول على القيم الطاقية والترموديناميكية لمكونات التفاعل الآتية:



	Furan	Maleic	exo	endo	TS-exo	TS-endo
E_0	-229.922578	-379.143393	-609.095228	-609.091776	-609.0503472	-609.0507053
H^0	0.075784	0.062919	0.143304	0.143012	0.140047	0.140207
G^0	0.045585	0.028414	0.100504	0.100456	0.096339	0.096632
S^0	63.558	72.623	90.081	89.566	91.992	91.709

إن القيم المعطاة هي بواحدة هارتري

1hartree = 627.510 kJ/mol

ما عدا واحدة S^o، فهي cal/mol-K، حيث:

1cal = 4.184 J

والمطلوب تحديد الخواص الترموديناميكية والحركية لهذا التفاعل في الحالة الغازية عند درجة الحرارة 298.15 K من أجل الناتجين exo وendo.

الحل:

طريقة الحساب: يحسب التغير في انتالبية التفاعل أو في طاقة جيبس الحرة من العلاقة الآتية:

$$\Delta_r H^o(298.15) = \sum_{\text{products}} (E_0 + H^0) - \sum_{\text{reactans}} (E_0 + H^0)$$

$$\Delta_r G^o(298.15) = \sum_{\text{products}} (E_0 + G^0) - \sum_{\text{reactans}} (E_0 + G^0)$$

أما من أجل التغير في انتروبية التفاعل فتحسب من العلاقة:

$$\Delta_r S^o(398.15) = \sum_{\text{products}} S^0 - \sum_{\text{reactans}} S^0$$

أما طاقة التنشيط فتحسب من العلاقة:

$$E_a = \Delta^{\#} H + nRT$$

في حين يحسب ثابت السرعة من العلاقة:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta^{\#} G / RT)$$

إذ يمثل h وk_B ثابت بلانك وثابت بولتزمان:

$$h = 6.626076 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

استخدم برنامج Excel لحل هذه المسألة.

2			M062X/6-31g(d)							
3		1hartree	kcal/mol	kJ/mol	1kcal=4.184 kJ	R	k			
4		1.000	627.510	2625.500	4.184	8.315E-03	1.381E-23			
5			h	T	kT/h	1/RT	RT			
6			6.626E-34	298.150	6.212E+12	0.403	2.479			
7		reactants		products		Transatin Stat				
8		Furan	Maleic	exo	endo	TS-exo	TS-endo			
9		C4H4O	C4H2O3	C8H6O4		C8H6O4				
10	E_o	-229.9225781	-379.1433930	-609.0952280	-609.0917761	-609.0503472	-609.0507053			
11	H_o	0.075784	0.062919	0.143304	0.143012	0.140047	0.140207			
12	G_o	0.045585	0.028414	0.100504	0.100456	0.096339	0.096632			
13	S_o	63.558	72.623	90.081	89.566	91.992	91.709			
14	$E_o + H°$	-229.847	-379.080	-608.952	-608.949	-608.910	-608.910			
15	$E_o + G°$	-229.877	-379.115	-608.995	-608.991	-608.954	-608.954			
16		Thermodynamic properties of reaction		Thermodynamic properties of TS			Kenitics properties of reactions			
17		exo	endo		TS-exo	TS-endo		exo	endo	
18	$\Delta_r S°(298K)$	-192.9	-195.0	$\Delta S^{\#}(298K)$	-184.9	-186.1	E_a	49.5	49.0	
19	$\Delta_r H°(298K)$	-64.7	-56.4	$\Delta H^{\#}(298K)$	44.5	44.0	k	2.14E-05	2.30E-05	
20	$\Delta_r G°(298K)$	-7.2	1.7	$\Delta G^{\#}(298K)$	99.7	99.5	k1/k2	0.933		

مكتبة A to Z