الباب العاشر

كيمياء الكم التطبيقية

Applied Quantum Chemistry

- ملخص لطريقة المجال ذاتي التناسق لاستنباط الأفلاك الجزيئية
- الأشكال الهندسية للجزيئات ■الميكانيكا الجزيئية ■ملاحق

سبق دراسة كيمياء الكم كمقرر نظري بحت وكنا نعلم أن احتمالية انتقـال مـا تعطى بالتعبير.

$$\left|\langle \Psi_k \sum r_i \Psi_\ell \rangle\right|^2$$

ولكننا لم نكن نتعلم كيف نحسب هذه الكمية وحتى إذا تم حـسابها بحـل هـذا التكامل فما هي القيمة المتوقعة؟ وحتى التعبيرات الأكثر سهولة فقـدت معناهـا الفيزيائي في خضم البناء الرياضي للنظرية. ومن هذا المنطلق حاولنا في كتابنا هذا بجزأيه الأول والثاني أن نركز على المفهوم الفيزيائي للكميـات وتعريفهـا بأيسر وأسهل الطرق حتى يترسخ الإحساس بمغزاها.

وفي الباب الحالي فإننا سوف نقدم كيمياء الكم في صورة أداة تحليلية يمكن استخدامها بنفس السهولة التي نستخدم بها جهاز طيـف الـرنين المغناطيـسي NMR أو جهاز الأشعة السينية x-ray لدراسة التركيب الإلكتروني للجزئيات. وسوف نوضح المكان الطبيعي الذي تحتله كيمياء الكم التطبيقية كأداة معرفة في العلوم المعاصرة. إن كيمياء الكـم تـشغل الآن حيـزاً رئيـسياً كـأداة تنبـؤ واستنباط prediction tool وغالباً ما تجرى الحسابات الكمـة قبـل إجـراء التجارب العملية بهدف الإجابة على السؤال ماذا لـو .....؟ كمـا إن تعليـل الظواهر الفيزيائية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية و حركيتهـا أصـبح يعتمـد بصورة رئيسية على الحسابات الكمة وأصبح من المألوف استخدام المصطلحات الكمة المختلفة في مجالات كانت إلى عصر قريـب تمثـل مجـالات الكيميـاء الكلاسيكية.

١٠-١ ملخص لطريقة المجال ذاتي التناسق لاستنباط الأفلاك الجزيئية

Summary of the SCF - MO Method

يمكن حل المعادلة الرياضية $X^2 - 4X + 4 = 0$ حلاً جبرياً دقيقاً لإيجاد قـيم X. أما المعادلة $X \exp(X) = 1$ فانه ليس لها مثل هـذا الحـل الجبـري.

ولكن هذا لا يمنعنا من محاولة الوصول إلى حل تحليلي لهذه المعادلة الأخيـرة. وفي الحقيقة إن أي معضلة رياضية ثلاثية الأبعاد (حيث يوجد تأثير متبادل بين ثلاثة أجسام أو أكثر) ليس لها حل جبري بغض النظر عن نوع القوى بين هـذه الأجسام الثلاثة. ومن هذا المنطلق فإنه بالنسبة لأي ذرة أو جزيء مكـون مـن عدد n من الإلكترونات فإننا نعلم علم اليقين أن معادلة شرودنجر المعبرة عـن هذا النظام

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (١٠ - ١)$$

لا يمكن حلها حلاً جبرياً دقيقاً ولا بد لنا أن نبحث عن حـل تقريبـي. وتعتمـد الفكرة الرئيسية للوصول إلى حل تقريبـي للمعادلـة (١ - ١٠) علـى طريقـة المحاولة والخطأ trail and error فيمكننا البحث عـن دوال تحقـق شـروط الحركة ومحاولة استخدامها لحل المعادلة (١- ١٠) . في مثل هذه الحالـة فـإن الطاقة المحسوبة

$$\overline{E} = \frac{\langle \Psi^* \hat{H} \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \qquad (١٠ - ٢)$$

ستكون دائماً وأبداً $\overline{E} \geq E$ وهذا التعبير يسمى مبـدأ التغييـر variational principle وعلى ذلك فإن علينا أن نجرب العديد من دوال الموجة Ψ ونفاضل بين هذه الدوال على أساس الفرق ΔE ($\overline{E}$ - E) والذي يعبر عن جودة دالـة الموجة.

مثال ١٠ - ١:

وضح إذا ما كانت دالة الموجة $\Psi = x(a - x)$ هي دالة مميزة لمؤثر الطاقة في حالة إلكترون يتحرك في صندوق ذو بعد واحد. وضح هل هذه الدالة تحقق الشروط العامة للحركة في هذه الحالة؟

الحل:

إن مؤثر الطاقة الكلية في حالة جسيم يتحرك في صندوق ذو بعد واحد هو

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^{٢}}{٢m}\frac{d^{٢}}{dx^{٢}}$$

وبالتالي فإن معادلة القيمة المميزة هي

$$\frac{-\hbar^{٢}}{٢m}\frac{d^{٢}}{dx^{٢}}[x(a-x)] = \frac{\hbar^{٢}}{m}$$

أي أن الدالة $x(a - x)$ ليست دالة مميزة لمؤثر الطاقة للجسيم داخل صندوق البعد الواحد.

إن الشروط الحدية boundary conditions لجسيم داخل صندوق في بعد واحد x وطوله a هي :

$$\Psi_{(٠)} = ٠ \quad ; \quad \Psi_{(a)} = ٠$$

وبالتالي فإنه بالنسبة للدالة $\Psi(x) = x(a-x)$ فإنه عند $x = ٠$, $x = a$ فإن

$$\Psi_{(٠)} = ٠ \qquad (a - ٠) = ٠$$
$$\Psi_{(a)} = x \qquad (a - a) = ٠$$

أي أن الدالة تحقق شروط الحركة وتصلح كدالة تجريبية.

مثال١٠ - ٢:

احسب الطاقة المصاحبة للدالة الموجية $\overline{\Psi} = x\,(a - x)$

وأوجد النسبة بين هذه الطاقة والطاقة الحقيقية لنظام يتحرك في صندوق ذو بعد واحد

الحل :

لحساب الطاقة المتوقعة فإننا نستخدم العلاقة

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \overline{\Psi} | \hat{H} | \overline{\Psi} \rangle}{\langle \overline{\Psi} | \overline{\Psi} \rangle}$$

وبالتعويض عن $\overline{\Psi}$ فإن

$$\langle \overline{E} \rangle = \frac{\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a x(a-x)dx}{\int_0^a x^2 (a-x)^2 dx}$$

$$= \frac{5\hbar^2}{ma^2}$$

وعلى ذلك فإن النسبة $E\,\overline{E}$: هي ١: $\frac{10}{\pi^2}$

وأيسر طريقة لاختيار دوال الموجة التجريبية هو بناؤها من مجموعة ثابتة مـن الدوال $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \ldots\ldots \phi_n$ على أن تمثل الدالة التجريبية بتجميع خطي موزون

$$\overline{\Psi} = C_1\,\phi_1 + C_2\phi_2 + \ldots\ldots C_n\phi_n \qquad (١٠ - ٣)$$

على أن تكون الدوال... $\phi_1, \phi_2,$ ثابتة أثناء العمليات الحسابية وتغير قيم الثوابت C_i للوصول إلى أفضل تجميع يعبر عن الدالة $\overline{\Psi}$. وقد قدمنا من قبل أن الطاقة تكون أقل ما يمكن عندما تتحقق معادلة القيمة المميزة التالية:

$$SC\overline{E}HC = \qquad (١٠ - ٤)$$

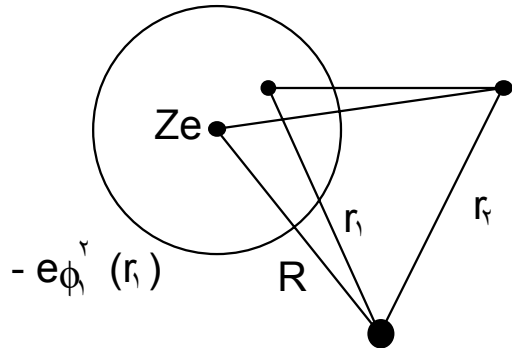
حيث يمكن أن تكتب عناصر المحددة H (من الرتبة n) كالآتي:

$$\left\langle H_{ij} \right\rangle = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

في حين تكتب عناصر محددة التداخل S بالصورة:

$$\left\langle S_{ij} \right\rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

وفي المعادلة (٤ - ١٠) فإن لكل قيمة i فإن الطاقة E_i تعبر عن حالة في النظام. حيث يعبر المتجه C_i (والمكون من عدد n من العناصر) عن الحالة كتجميع خطي للدوال ϕ_j. وفي حالة الجزئيات فإن المجموعة الثابتة من الدوال ϕ_i يعبر عنها عادة بالأفلاك الذرية ١s , ٢s , ٢p إلى آخره.



شكل (١٠-١) : البناء الأساسي لتخيل توزيع الكثافة الإلكترونية. الإلكترون " ١ " تم وصفه بالفلك ϕ_1

والمغزى الفيزيائي لطريقة المجال ذاتي التناسق SCF يكمن في أن كل إلكترون في ذرة أو جزيء يتحرك في مجال متوسط لجميع الأنوية والإلكترونات الأخرى. أي أن التنافر الإلكتروني يؤخذ في الاعتبار بطريقة عامة. ويوضح الشكل رقم (١٠-١) ذرة ذات إلكترونين حيث يشغل الإلكترون "١" الفلك الذري ϕ_1 وبالتالي فإن كثافته الإلكترونية هي $-e\phi_1^2$ وعلى ذلك فإن الجهد الذي يتأثر به الإلكترون ٢ هو

$$V = \frac{-Ze^2}{R - r_2} + e^2 \int \frac{\phi_1^2(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 \qquad (١٠ - ٥)$$

ويمكننا بالتالي أن نكتب معادلة القيمة المميزة لإلكترون واحد بالصورة

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\phi_2 = E\phi_2 \qquad (١٠ - ٦)$$

وكما هو واضح فإننا نحتاج إلى ϕ_1 لحساب ϕ_2 وبالتالي فإنه يلزمنا طريقة تتابعيه iterative حتى نتمكن من الوصول إلى القيم المثلى لكل من ϕ_1 و ϕ_2 . وفي معالجتنا السابقة فإننا أهملنا مناقشة مغزلية الإلكترون وضرورة عدم تماثل دالة الموجة وأخذ هذه العوامل في الحسبان يزيد مؤثر الطاقة تعقيداً. ومع ذلك فإنه يمكننا أن نكتب معادلة القيمة المميزة للإلكترون الواحد بصورة عامة.

$$\hat{h}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \qquad (١٠ - ٧)$$

حيث تتغير جميع الأفلاك ϕ_i تغيرا متزامنا للوصول إلى أفضل صورة وبالتالي إلى أقل طاقة ممكنة. والتفاصيل الدقيقة لمؤثر هارتري - فوك $\hat{h}$ سبق أن أوضحناه في الباب الثاني من هذا الكتاب. ويهمنا هنا أن نوضح أن هذا المؤثر

يعتمد على الكثافة الإلكترونية $\left(\phi_i^2\right)$ وبالتالي فـإن حـل تتـابعي iterative solution لمعادلة القيمة المميزة يبدو ضرورياً.

وفي المعادلة (٧ - ١٠) ε_i تعبر عن طاقة الأفـلاك الجزيئيـة. و تتكـون الأفلاك الجزيئية بدورها من تجميع خطي من دوال ثابتة (كلمة ثابتة تعنـي أن هذه الدوال (ϕ_i) لا يسمح لها بالتغير أثناء الحسابات). وتسمى هذه المجموعـة من الدوال بقاعدة مجموعة الدوال Basis function ويعرف الفلـك الجزيئـي بالصورة.

$$\Psi_k(r) = \sum_{i=1}^{n} C_{ki}\phi_i(r) \qquad (١٠ - ٨)$$

ولكل قيمة k فإنه يمكننا أن نجمع معاملات التجميع الخطي في قيمة C_k حيـث يمكن إيجاد كل قيمة C_k بحل معادلة هارتري - فوك.

$$\hat{h}C_k = E_k S C_k \qquad (١٠ - ٩)$$

حيث S هي مصفوفة التداخل. وعملية تعيين $\hat{h}$ تـستوجب تعيـين تكـاملات الإلكترون الواحد One - electron integral بالصورة العامة:

$$\int \phi_i^*(r_1)\hat{h}(1)\phi_j(r_1)d\tau_1$$

وتعيين عدد كبير جداً من التكاملات على إحداثيات إلكترونين two - electron integral تتم بالصورة العامة:

$$\int \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2)\hat{g}(1,2)\phi_k(r_1)\phi_\ell(r_2)d\tau_1 d\tau_2$$

حيث تعبر هذه التكاملات عن التنافر الإلكتروني electron repulsion . وعملية تعيين هذه التكاملات كانت وإلى عهد قريب تمثل حجر عثرة أمام تقدم وتطور تطبيق ميكانيكا الكم. وحتى نتفهم السبب في ذلك لا بد وأن نتذكر أن الأفلاك الذرية ϕ_i المستخدمة في عملية التجميع الخطي لتكوين أفلاك جزيئية هي أفلاك سلاتر Slater Type Orbitals (STO) . وقد قدمنا أن هذه الأفلاك لها الصورة العامة $\exp(-\zeta r)$ حيث الأس ζ يلعب دور معامل التغير. وقد تم تعيين أفضل قيم لأسس الأفلاك STO*. وعدد التكاملات على إحداثيات إلكترونين كبير جداً. فبالنسبة لنظام تم وصفه بقاعدة مجموعة دوال مكونة من n أفلاك سلاتر فإن عدد التكاملات على إحداثيات الإلكترون واحد هو:

$$p = n\,(n + ١)\,/\,٢$$

في حين أن عدد التكاملات على إحداثيات الإلكترونين يكون:

$$q = p\,(p + ١)\,/\,٢$$

وبالتالي فإنه في حالة $n = ١٠٠$ فإن عدد التكاملات على إحداثيات الإلكترونين هو $١{,}٢٧ \times ١٠^{٧}$. أي أننا لابد وأن نحسب ونخزن ونتعامل في كل دورة مع هذه العدد الرهيب من التكاملات. ثم إن بعض هذه التكاملات صعب إن لم يكن مستحيل الحل وذلك في حالة تمركز كل فلك على نواة مختلفة (تكاملات ذات الأربعة مراكز).

وقد جاء الحل لهذه المعضلة باقتراح العالمين بويز Boys ومكويني McWeeny باستخدام أفلاك جاوسين Guassian orbitals والتي لها الصورة

---

*E. Clementi and D. L. Raimond, J. Chem. Phys., ٣٨, (١٩٦٣) ٢٦٨٦

العامة $\exp(-ar^2)$. وتتمتع هذه الأفلاك بمميزات خاصة، وهي أن حاصل ضرب أي زوج منها يمكن التعبير عنه بدالة جاوسين جديدة متمركزة على الخط الواصل بين الزوج الأصلي. وهذه الخاصية تعني أن تكامل الأربعة مراكز الذي كان يبدو مستحيلاً في حالة استخدام أفلاك سلاتر يمكن اختزاله إلى تكامل على مركز واحد في حالة استخدام أفلاك جاوسين. وقد ثبت أن استخدام دوال الجاوسين في صورتها السينية $x^{\ell}y^{m}z^{n}\exp(-r^2)$ يسهل العمليات الحسابية إلى أقصى درجة. وبناء على ذلك فإننا يمكن أن نعرف الأفلاك الذرية بالصورة الموضحة في الجدول (١٠-١).

جدول (١٠-١) : بعض دوال الجاوسين المستخدمة لوصف الأفلاك الذرية.

الفلك الذري	دالة الجاوسين
s	$\exp(-r^2)$
p_x	$x\exp(-r^2)$
p_y	$y\exp(-r^2)$
p_z	$z\exp(-r^2)$
d	$x^2\exp(-r^2), y^2\exp(-r^2), z^2\exp(-r^2), yz\exp(-r^2)$

إن أغلب الحسابات الكمة الجزيئية تتم الآن باستخدام دوال جاوسين في صورها المختلفة. ولكن هذه الدوال تعاني من عيب خطير وهو أن لها سلوك خاطئ عن $r = 0$ أي عند النواة. وهذا العيب له تداعيات خطيرة لجميع الخواص التي تعتمد على قيمة الكثافة الإلكترونية عند الأنوية مثل ثوابت الازدواج لرنين الإلكترون المغزلي electron spin resonance coupling constants . وللتغلب على هذا العيب أو على الأقل لتقليل تأثيره لابد من استخدام مجموعة كبيرة من دوال الجاوسين لوصف الفلك الذري. وعموماً فإنه

ثبت أن استخدام دوال استقطاب polarization يؤدي إلى تقليص هذا العيب إلى حد كبير. ويمكن تعريف دالة الاستقطاب على أنها دالة تتمتع برقم كـم لعـزم الحركة الزاوي (ℓ) أكبر من اللازم لوصف الحالة المستقرة للذرة المتعادلـة. ومعنى ذلك أن دوال ٤s أو ٣d تعتبر دوال استقطاب بالنسبة لذرة الكربـون. وفي حين أن دوال ٢p تعتبر دوال استقطاب لذرة الهيدروجين ومثل هذه الدوال لازمة للأسباب التالية:

١) تيسير الوصف الدقيق لتوزيع الكثافة الإلكترونية في الجزيء.

٢) وصف سلوك كثافة الشحنة الإلكترونية في وجود مجال خارجي.

إن بناء "**قاعدة مجموعة دوال**" لذرة ما، هو عملية غاية في الأهمية وتحتاج إلى دقة متناهية للوصول إلى أفضل مجموعة تعبر عن توزيع كثافة الشحنة لهذه الذرة وتكون قادرة في نفس الوقت على وصف عمليات الربط المختلفة المشتركة فيها هذه الذرة في الجزيء. وبصفة عامة هناك فلسفتان مختلفتان تماماً للوصول إلى أفضل قاعدة مجموعة دوال. وتعتمد الفلسفة الأولى على الحد الأدنى لقاعدة المجموعة للذرة. فمثلا يتم وصف ذرة الكربون بالأفلاك ١s , ٢s, ٢p وحيـث إنه من المعروف أن أفلاك سلاتر STO تعطي دائماً أفضل وصـف للتركيـب الذري فإننا نقوم بإجراء عمليات حساب المجال ذاتي التناسق باسـتخدام أفـلاك سلاتر مع إجراء عمليات دقيقة لحساب الأس الفلكي ζ. ثم يلي ذلـك عمليـة ملاءمة بين كل فلك من نوع سلاتر ومجموعه من أفلاك جاوسين. أي أن كـل فلك سلاتر يتم وصفه كتجميع خطي موزون لمجموعة مـن دوال الجاوسـين. ويوضح الجدول (١٠-٢) قاعدة مجموعة الدوال المعينة بهذه الطريقـة لـذرة الكربون. ويرمز لقاعدة الـدوال الموضـحة فـي الجـدول (١٠-٢) بـالرمز STO/٤G أي أن كل فلك STO تم وصفه بعدد ٤ دوال جاوسين. أما إذا أردنا أن نضيف بعض المرونة لهذه القاعدة من الدوال فيمكننـا أن نـسمح للأفـلاك الداخلية من غلاف التكافؤ بالتغير بصورة مستقلة عن الأفلاك الخارجية لغلاف

التكافؤ. ومثل هذه القاعدة من الدوال يرمز لها بالرمز STO/٤-٣١G. وهذا يعني أن الفلك ١s يتم وصفه بعدد ٤ دوال جاوسين. أما أفلاك غلاف التكافؤ ٢s, ٢p فيتم وصفهم بتجميع خطي من ٣ دوال جاوسين بالإضافة إلى دالة منتشرة diffuse function.

جدول (١٠-٢): مجموعة قاعدة الدوال STO/٤G لذرة الكربون

رقم الدالة	النوع	الأس	معامل الانكماش	قاعدة الدالة
١	s	١٦٧,٧١٦٠	٠,٠٥٦٧٨	١
٢	s	٣٠,٦٨٩٩	٠,٢٦٠١٤	-
٣	s	٨,٥٢٦٠	٠,٥٣٢٨٥	-
٤	s	٢,٨٢٩٧	٠,٢٩١٦٣	-
٥	s	٦,٨٧٣٩	-٠,٠٦٢٢١	١
٦	s	١,٤٨٨٠	٠,٠٠٠٠٣	-
٧	s	٠,٤٨٣٨	٠,٥٥٨٨٦	-
٨	s	٠.١٨٥٨	٠,٤٩٧٧٧	-
٩	p	٦,٨٧٣٩	٠,٠٤٣٦٨	-
١٠	p	١,٤٨٨٠	٠,٢٨٦٣٨	-
١١	p	٠,٤٨٣٨	٠,٥٨٣٥٨	-
١٢	p	٠,١٨٥٨	٠,٢٤٦٣١	-

أما الفلسفة الثانية للوصول إلى أفضل قاعدة مجموعة دوال فهي تنهج منهجا مختلفا تماماً. حيث تبدأ بمجموعة من دوال جاوسين مباشرةً تسمى **مجموعة جاوسين البدائية** Primitive Gausians. وتتم عملية منظمة للوصول إلى أفضل أس للدوال المستخدمة في هذه المجموعة بإجراء عملية حساب للمجال ذاتي التناسق. ويوضح الجدول (١٠-٣) نتيجة هذه العملية لذرة الكربون. وبإلقاء نظرة فاحصة على هذا الجدول فإنه يلاحظ أن مجموعة جاوسين البدائية من ١ إلى ٦ تظهر دائما وأبداً (وبنفس الأسس) من جزيء إلى

آخر وبنفس النسبة الموضحة في العمود الثالث (معامل الانكماش) وهذه الـدوال الستة تمثل ما يعرف بفلك ١s. ونفس هذه الملاحظة تنطبق على مجموعة الدوال الجاوسين من ٧ إلى ٩ ومن ١١ إلى ١٣. ويمكن تخيل أن كل مجموعة منها تمثل فلك ذري وتعامل المجموعة كأنها وحدة واحدة وتـسمى "**قاعـدة الدالـة المنكمشة**" Contracted Basis Function أو قاعدة الدالة اختصارا.

جدول (١٠-٣): مجموعة قاعدة دوال كبيرة لذرة الكربون.

النوع	الأس	معامل الانكماش		قاعدة الدالة
s	٣٠٤٧,٠	٠,٠١١٨٣	١	١
s	٤٥٧.٤	٠,٠١٤٠٤	٢	-
s	١٠٣,٩	٠,٠٦٨٨٤	٣	-
s	٢٩,٢١	٠,٢٣٢١٨	٤	-
s	٩,٢٨٧	٠,٤٦٧٩٤	٥	-
s	٣,١٦٤	٠,٣٦٢٣١	٦	-
s	٧,٨٦٨	-٠,١١٩٣٣	٧	٢
s	١,٨٨١	-٠,١٦٠٨٥	٨	-
s	٠,٥٤٤	١,١٤٣٤٦	٩	-
s	٠,١٦٨٧	-	١٠	٣
p	٧,٨٦٨	٠,٠٦٩٠٠	١١	٤
p	١,٨٨١	٠,٣١٦٤٢	١٢	
p	٠,٥٤٤٢	٠,٧٤٤٣١	١٣	
p	٠,١٥٦٠		١٤	٥

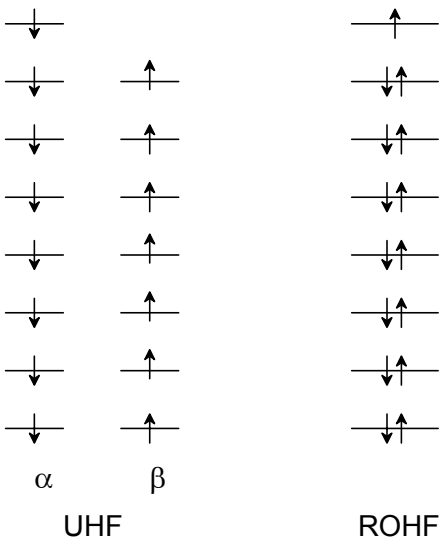
إن عملية اختيار قاعدة دوال في عملية حسابات معينة ليست بالمهمـة الـسهلة. فهناك العديد من العوامل التي لابد وأن تؤخذ في الحسبان. فأول هذه العوامـل هي تكلفة العملية الحسابية ومدى الدقة المطلوبة فـي النتـائج النهائيـة. وهـل الحالات المثارة تمثل أهمية خاصة؟ وهل الجزيء يحمل شحنة أم انه متعـادل؟

... الخ. والتوفيق بين هذه العوامل المختلفة يؤدي دائما إلى النتائج المرجوة من العملية الحسابية .

إن أغلب عمليات حساب المجال الذاتي التناسق SCF تتم على الجزئيات في حالتها الدنيا المستقرة. وهذه الحالات تتمتع عادة بغلاف مغلق Closed Shell حيث يمكن التعبير عن أي من هذه الحالات بمحددة سلاتر مكونة من أفلاك مزدوجة الإشغال Doubly Occupied. ولكن هناك بعض الجزئيات لها حالة دنيا وتتمتع بعدد فردي من الإلكترونات كما إن الحالات المثارة ليست بالضرورة حالات ذات غلاف مغلق بل في أغلب الأحيان تكون ذات عدد فردي. وتتميز جميع هذه الحالات بفلك أو أكثر مفردة الإشغال Singly occupied أي يحتوى على إلكترون واحد فقط. وبصفة عامة هناك طريقتان لمعاملة حالات الغلاف المفتوح Open Shell. الطريقة الأولى وتسمى طريقة هارترى - فوك المقيدة للأنظمة ذات الغلاف المفتوح Restricted Open-Shell Hartree - Fock Method ويرمز لها اختصارا بالرمز ROHF وهي امتداد طبيعي للطريقة (RHF) التي اتبعناها للأنظمة ذات الغلاف المغلق. حيث يتم وصف جميع الأفلاك المزدوجة الأشغال تماما كما كان الحال في أنظمة الغلاف المغلق أما الفلك (أو الأفلاك) فردي الأشغال فيتم وصفه بصورة منفردة.

أما الطريقة الأخرى فتسمى طريقة هارترى - فوك غير المقيدة Unrestricted Hartree-Fock ويرمز لها بالرمز UHF . وفي هذه الطريقة يعامل كل فلك مغزلي بصورة مستقلة. فتقسم الإلكترونات إلى إلكترونات ذات مغزلية α تشغل أفلاك معينة و يتم بناء محددة لهذه الأفلاك و الوصول إلى أفضل مجال لها. وفي المقابل فان جميع الإلكترونات ذات المغزلية β (مختلفة في العدد عن الإلكترونات ذات المغزلية α) تشغل أفلاكا مستقلة ويتم بناء محددة وحلها للوصول إلى أفضل مجال لهذه المجموعة من الإلكترونات. وبالتالي فإن المجال α سوف يكون مختلفا قليلاً عن المجال β . ويوضح

الشكل (١٠-٢) مخطط مستويات الطاقة لطريقتي UHF, ROHF للحالة المستقرة لجزيء NO. وحيث إننا سمحنا للإلكترونات بدرجة حرية أكثر في حسابات UHF فإنه من المتوقع أن تكون الطاقة الدنيا التي يمكن الوصول إليها في حالة حسابات UHF دائماً وأبداً أقل (أكثر ثباتاً) من تلك الممكن الوصول إليها بإجراء حسابات ROHF المقابلة. ولكن يعيب دالة الموجة الناتجة عن حسابات UHF أنها ليست دالة مميزه لمؤثر المغزلية " S_Z " وبالتالي فإنها غير مناسبة لوصف الحالات المثارة ومن ثم دراسة الطيف الإلكتروني.



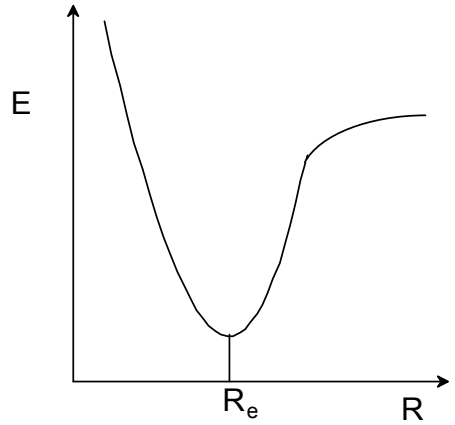
شكل (١٠-٢): طرق حساب المجال ذاتي التناسق المختلفة للحالة المستقرة لجزيئ NO ذو الغلاف المفتوح.

١٠-٢ الأشكال الهندسية للجزيئات

Molecular Geometries

تتم أغلب حسابات المجال ذاتي التناسق في إطار تقريب بورن - أوبنهيمر حيث يتم تجميد الأنوية في وضع فراغي معين وتتم حساب دالة الموجة الإلكترونيـة electronic wave function والطاقة الإلكترونية المصاحبة. وعلى ذلك فإنه وقبل بدء أي عمليات حسابية لابد لنا أن نصف الشكل الهندسي للجزيء. وهـذه المهمة ورغم أنها تبدو سهلة إلا أنها في غاية الأهمية وتتحكم بصورة دراميـة في جودة ودقة النتائج المستخلصة من الحسابات المعنية.

وأبسط طريقة لوصف الشكل الهندسي لجزيء ما هو اسـتخدام الأطـوال والزوايا المعينة عملياً. ولكن ثبت أن هذه المعاملات العملية لا تقابل بالضرورة معاملات (أطوال وزوايا) الاتزان، حيث إن هذه المعاملات في غاية الحـساسية لنوعية الحسابات ونوعية قاعدة مجموعة الدوال المستخدمة. وعلى ذلـك فإنـه وحتى يمكن الوثوق في نتائج حسابات معينة لابد وأن تجـرى بـادئ ذي بـدء عمليـات حـسابية بغـرض تعيـين الـشكل الهندسـي الأمثـل للجـزيء Geometry Optimization.



شكل (١٠-٣): تعيين القيمة المثلى لطول الرابطة لجزيء ثنائي الذرات.

افترض أنه من المطلوب تعيين طول الرابطة في جزيء ثنـائي الـذرات (معامل الشكل الهندسي الوحيد في هذه الحالة) كل ما علينا هو إعادة حـساب المجال ذاتي التناسق SCF عند قيم مختلفة لطول الرابطة R والبحث عن القيمة الدنيا للطاقة. ويوضح الشكل (١٠-٣) مقطع من تغير الطاقة مع طول الرابطة R. حيث تعبر R_e عن طول الاتزان. ويوضح جـدول (١٠-٤) نتيجـة هـذه العملية لعدد من الجزئيات ذات الغلاف المغلق باستخدام قاعدة مجموعة الـدوال الدنيا STO/٣G وقاعدة مجموعة دوال ممتدة متطورة* TZVP.

جدول(١٠-٤): أطوال روابط الاتزان لبعض الجزئيات ثنائية الذرات ذات الغلاف المغلق.

الجزيء	R, (pm)		
	STO/٣G	TZVP	عمليا
BeH+	١٣٢,٢٤	١٣٠,٩٢	١٣١,٢١
BeO	١٢٦,٩٠	١٢٩,٧٣	١٣٢,٠٨
BeH	١٢١,٢٥	١٢٢,٠٦	١٢٣,٢٥
CH+	١١٨,٤٩	١١١,١٨	١١٣,٠٨
CO	١١٤,٥٦	١١٠,٤٧	١١٢,٨٢
F٢	١٣١,٤٦	١٣٣,٦٠	١٤٣,٥٠
HF	٩٥,٥٣	٨٩,٨٣	٩١,٧١
N٢	١١٣,٣٩	١٠٦,٨٣	١٠٩,٤٠

ونلاحظ من هذه النتائج أن المقابلة بصفة عامة بين النتائج النظرية وتلـك المعينة عملياً ممتازة في حالة قاعدة مجموعة الدوال الممتدة TZVP. وعمومـاً فقد لوحظ أن قاعدة الدوال STO/٣G عادة ما تعطي روابط أطول من القـيم العملية، في حين أن قواعد الدوال الممتدة عادة ما تعطي روابط أقصر من القيم العملية. وتقل جودة المقابلة بين القيم المعينة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً فيما لو

* قاعدة مجموعة زيتا الثلاثية لغلاف التكافؤ بالإضافة إلى دوال الاستقطاب.

كان الجزيء ذو غلاف مفتوح. ويوضح الجدول (١٠-٥) بعض نتائج الحسابات على جزيئات ذات غلاف مفتوح باستخدام قواعد الدوال STO/٣G و TZVP.

جدول (١٠-٥): أطوال روابط الاتزان لبعض الأنظمة ذات الغلاف المفتوح*.

الجزيء	R, (pm)		
	STO/٣G	TZVP	عمليا
$B_2(^3\Sigma_g)$	١٥٣,١	١٥٤,٣	١٥٨,٩
$BeF(^2\Sigma)$	١٢٩,٦٦	١٣٩,٨٧	١٣٦,١٤
$BeH(^2\Sigma)$	١٣٠,١٣	١٣٥,١٩	١٣٤,٣١
$BH+(^2\Sigma)$	١٢٠,٦٦	١١٨,٥٦	١٢١,٤٦
$BO(^2\Sigma)$	١١٩,٠١	١١٨,٣١	١٢٠,٤٩
$CN(^2\Sigma)$	١٢٣,٥	١٢٨,٨٦	١١٧,١٨
$CO+(^2\Sigma)$	١٢٠,٥٨	١٣٧,٥٢	١١١,٥٠
$NH(^2\Sigma)$	١٢١,٧٠	١٠٢,١٨	١٠٣,٨٠
$O_2(^3\Sigma_g)$	١٢١,٧١	١١٦,٠٣	١٢٠,٧٤
$OH(^3\Sigma)$	١٠٨,٣٥	١٠٠,٨٣	١٠٢,٨٩

مرجع رقم ٣ بقائمة المراجع

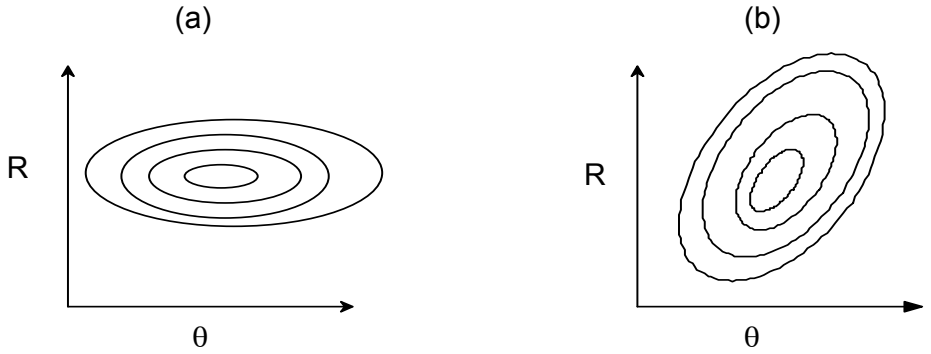
وإذا ما انتقلنا إلى الجزئيات الأكبر فإن عدد المعاملات الهندسية يزداد ولا بد أن نتفق على وسيلة منظمة للوصول إلى الشكل الهندسي الأمثل للجزيء. أفترض أننا نود الوصول إلى الشكل الهندسي الأمثل لجزيء الماء (يتبع مجموعة التماثل C_{2v}) . وعلى ذلك فإنه يلزمنا تغيير المعاملين طول الرابطة R_{OH} والزاوية $\theta = HOH$ للوصول إلى أقل طاقة ممكنة. وفي هذه الحالة فإننا نقول أن سطح طاقة الوضع له بعدان Two-Dimensional Potential

Energy Surface وأبسط طريقة للوصول إلى هذا الهدف هو اتباع الخطوات التالية:

أ) إيجاد أفضل قيمة للمتغير R عند قيمة ثابتة للزاوية θ.

ب) نوجد أفضل قيمة للزاوية θ عند القيمة المثلى للطول R_{OH}.

وهذه الطريقة من الممكن أن تؤدي بنا إلى النهاية الصغرى للطاقة ومن الممكن أيضا أن لا تؤدي إلى هذه النتيجة. والشكل (١٠-٤) يبين شكل سطح طاقة الوضع لجزيئين مختلفين. ومن الواضح أن شكل سطح طاقة الوضع يختلف من جزيء إلى آخر. وفي الحالة (a) فإن الخطة السابقة تصل بنا إلى النهاية الصغرى للطاقة مباشرة. أما الحالة (b) فإنه يلزم تكرار الخطوات (أ) و (ب) عدة مرات حتى يمكن أن نصل إلى النهاية الصغرى للطاقة. والسبب في منتهى البساطة وهو شكل سطح طاقة الوضع. والحل في مثل هذه الحالة هو إيجاد طريقة تسمح بالتغير المتزامن لكل من R و θ حتى نصل بأسرع ما يمكن إلى

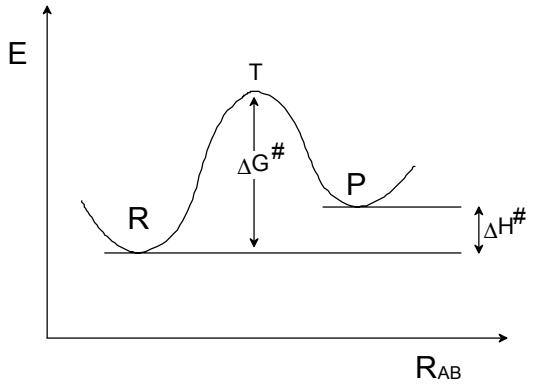


شكل (١٠-٤): سطح طاقة الوضع في حالتين مختلفتين لجزيئات ثلاثية الذرة.

النهاية الصغرى للطاقة. وتزداد المعضلة تعقيداً كلما ازداد عدد الذرات في الجزيء حيث تزداد عدد درجات الحرية Degrees of Freedom وبالتالي

يجب إيجاد النهاية الصغرى للطاقة بالنسبة لعدد كبير من المعاملات(٥- $3N$ للجزئيات الخطية أو ٦- $3N$ للجزئيات غير الخطية).

إن المناقشة التي قدمناها في هذا الفصل تقودنا إلى التفكير في الإجابة على السؤال المهم كيميائياً وهو ماذا لو كان الهدف هو دراسة تفاعل كيميائي مثلاً ؟ وهذا السؤال ينقلنا إلى نوع آخر من الأوضاع الهندسية الفراغية للمركبات. فالشكل (١٠-٥) يوضح مقطع لسطح طاقة الوضع لتفاعل تفكك الجزيء AB إلى مكوناته.



شكل (١٠-٥): مقطع لسطح طاقة لتفاعل تفكك الجزيء AB.

وكما هو واضح في هذا الشكل فإن هناك ثلاث نقاط حرجة Critical Points وهي المميزة بالحروف T, P, R . وهذه النقاط الحرجة تقابل أشكال الاتزان الهندسية (R_e) لكل من المتفاعلات (R) والناتج (P) والحالة الانتقالية (T) . ومعالم سطح طاقة الوضع لأي تفاعل تحدد أساساً بمعرفة هذه النقاط الحرجة الثلاثة. وللوصول إلى تفهم كمي لميكانيكية وحركية التفاعل يستلزم دراسة سطح طاقة الوضع المقابل. وهناك بصفة عامة أسلوبان لإجراء هذه الدراسة. أول هذين الأسلوبين هو محاولة تجميد أكبر عدد من درجات الحرية للجزيء وحساب النهاية الصغرى للطاقة بالنسبة لبقية درجات الحرية.

فمثلاً في أغلب المركبات العضوية فإن أطوال الروابط C - H غالباً ما تجمد ولا يسمح لها بالتغير. ويعيب هذا الأسلوب أنه مهما تم تجميد عدد من درجات الحرية فإن سطح طاقة الوضع سيظل معتمدا على عدد كبير من درجات الحرية وبالتالي فإن الوصول إلى تصور كامل لسطح طاقة الوضع للتفاعل سيظل مهمة صعبة. أما الأسلوب الثاني فإنه يركز اهتمامه على النقاط الهامة فقط على سطح طاقة الوضع المميز في الشكل (١٠-٥).

ومن أنجح وأسرع الطرق للوصول إلى النقاط الحرجة على سطح طاقة الوضع هي طريقة "**تصغير الميل**" Minimization of the Energy Gradient. وبنظرة فاحصة إلى النقاط الحرجة في الشكل فإننا نلاحظ أن ميل المماس عند أي منها يساوى الصفر.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right)_c = (g_i)_c = ٠ \qquad (١٠ - ١٠)$$

حيث $(g_i)_c$ تعبر عن ميل المماس عند النقطة الحرجة C وفي المعادلة (١٠ - ١٠) فإنه قد تم التعبير عن طاقة الوضع كدالة في عدد $٣N$ من المتغيرات (حيث N عدد الذرات في الجزيء) $E\ (q_١, q_٢, q_٣, ...q_{٣N})$. وبالتالي فإنه يمكننا أن نعرف المشتق الأول (ميل المماس) للطاقة كمتجه مكوناته هي:

$$g_i = \left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right) \qquad i = ١،٢,.....٣N \qquad (١٠ - ١١)$$

أما مصفوفة المشتق الثاني للطاقة وتسمى مصفوفة ثابت القوه* Force Constant Matrix فيمكن التعبير عن عناصرها كالآتي:

$$A_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \qquad (١٠ - ١٢)$$

والمشتق الثاني يعبر عن مقدار الانحناء Curvature المميز لسطح طاقة الوضع. واستخدام (١١ - ١٠) و (١٢ - ١٠) للوصول إلى النقاط الحرجة على سطح طاقة الوضع هو اب طريقة **"ميل مماس الطاقة"** Energy Gradient Method التي قدمها جميس ماكيفر واندرو كومرنيكي* وهذه الطريقة هي الأكثر تداولاً في جميع الحسابات الكمة الجارية حالياً. وتميز هذه الطريقة النقاط الحرجة ومقطع التفاعل الكيميائي كالآتي:

(١) عند جميع النقاط الحرجة فإن "ميل مماس الطاقة" لابد وأن يساوي الصفر $(g_i)_C = ٠$

(٢) مصفوفة ثابت القوة عند نقاط الاتزان (النهايات الصغرى للطاقة P أو R) تتميز بأن جميع قيمها المميزة موجبة. وهذه القيم الموجبة تعني انحناء سطح طاقة الوضع إلى أعلى. أما عند السنم المعبر عن الحالة الانتقالية T فإن مصفوفة ثابت القوة تتميز بوجود قيمة مميزه واحدة (وواحدة فقط) سالبة والشرط أن A^T لابد وأن تتميز بقيمة مميزة واحدة فقط سالبة وهو ضروري لتعريف النقطة q^T كحالة انتقالية .

---

*طاقة الوضع حول أي نقطة حرجة يشبه المقطع المنتظم وبالتالي فيمكن وصفه كالحركة الاهتزازية التوافقية البسيطة بطاقة الوضع $V = ١/٢\ kx^2$ حيث k هو ثابت القوة و x مقدار الإزاحة عن وضع الاتزان. (راجع الباب الخامس) وبالتالي فإن المشتق الثاني للطاقة يساوي ثابت القوه.

* J.W.McIver and A. Komornicki, J. Am. Chem. Soc., ٩٤, ٢٦٢٥(١٩٧٢).

(٣) النقطة q^T لابد وأن تمثل النقطة الأعلى في الطاقة Highest Energy Point على الخط المستمر الواصل من المتفاعلات R إلى الناتج P .

وهذا الشرط يستوجب بناء الخط الواصل من T إلى كل من R و P .

والطريقة المستخدمة لتغيير النقاط تتلخص في حساب الدالة التي يمكن أن تعرف كالآتي:

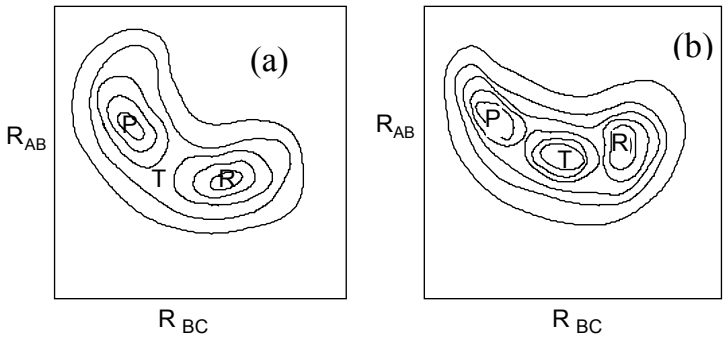
$$\sigma_{(q)} = \sum_{i=1}^{3N} g_i^2 (q) \qquad (١٠ - ١٣)$$

حيث $\sigma_{(q)}$ هي مجموع مربعات "ميل المماس" عند كل نقطة (g) ومن التعريف في الشرط (١) أعلاه، فإن $\sigma_{(q)}$ دائما وأبداً تكون متلاشية (مساوية للصفر) عند النقاط الحرجة وتكون موجبة في جميع النقاط الأخرى. وهذا يعني اختلاف جذري بين معالم سطح طاقة الوضع لتفاعل وسطح "ميل المماس" لنفس التفاعل. فهذا الأخير يتميز بأن جميع النقاط الحرجة تمثل Local Minima ($\sigma = 0$) وبالتالي فإن الاستراتيجية المستخدمة للوصول إلى هذه النقاط هي تتبع قيم $\sigma_{(q)}$ إلى أن تصل بنا إلى القيمة صفر. ثم نفحص عند هذه النقاط مصفوفة ثابت القوة للتعرف على القيم المميزة وبالتالي تميز النقطة كحالة انتقالية أو حالة اتزان مستقرة. ويوضح الشكل (١٠-٦) سطح طاقة الوضع PES لتفاعل التحويل الآتي :

$$A - B = C \quad \rightleftharpoons \quad A = B - C$$

حيث الأبعاد البينية r_{BC}, r_{AB} تمثل المحور الأفقي والمحور الرأسي في الشكل (١٠-٦) . والشكل (١٠- ٦ ب) يمثل السطح المحسوب على أساس $\sigma_{(q)}$. وحيث أن الهدف هو الوصول إلى النهاية الصغرى للدالة $\sigma_{(q)}$ فإن هناك طرقا

رياضية في غاية الكفاءة ممكن استخدامها لتحقيق هذا الهدف في أقـصر وقـت ممكن* .



شكل (١٠-٦): (a) سطح طاقة الوضع لتفاعل تفكك جزيء ثلاثي الذرات ABC
(b) سطح ميل المماس لتفاعل تفكك جزيء ثلاثي الذرات ABC

١٠-٣ الميكانيكا الجزيئية

Molecular Mechanics

أوضحت مناقشتنا السابقة تماماً أنه ولكي نتمكن من حساب الخواص الجزيئيـة المختلفة بدقة عالية لابد وأن تكون دالة الموجة الجزيئية المستخدمة تعبـر عـن حالة الاتزان الهندسي Geometrical Equilibrium للجـزيء. ومـن هـذا المنطلق أصبح البحث عن الوضع الهندسي الأمثل للجزيء هو الخطوة الأولـى في الدارسات الكمة الجزيئية. وتعتبر هذه الخطوة هي الأكثر تكلفة وصعوبة في الحسابات الجزيئية. وفي بعض الأحوال فإن تنفيذ هذه الخطوة يعتبر مـستحيلاً

---

* N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. ١٣, ١ (١٩٧٦)
يقدم هذا البحث ملخص كامل للطريقة وتطبيقاتها حتى تاريخه.

نتيجة لعوامل مختلفة منها السعة القصوى لذاكرة أجهزة الحاسب الآلي أو سـعة أقراص التخزين وخلافه.

وكبديل سهل لحسابات ميكانيكا الكم لحالة الاتزان الهندسي للجـزيء تـم استنباط طريقه تعتمد على القوى الكلاسيكية بين الذرات. وتعتمد هذه الطريقـة على اعتبار أن الجزيء مجموعة من الكرات مرتبطة مـع بعـضها الـبعض بزنبركات مرنة. ويتم استنباط طاقة الوضع الدنيا بالنسبة لعدة متغيرات حيـث تكتب طاقة الوضع كدالة.

$$E = E_{str} + E_{\theta} + E_{vdw} + E_{\omega} \qquad (١٠ - ١٤)$$

حيث:

E_{str} طاقة مرونة الروابط وتأخذ كدالة تعتمد على الفرق بين كل مـن طـول رابطة ℓ_i وطول الاتزان القياسي لهذه الرابطة $\ell_{i,o}$

$$E_{str} = ١/٢ \sum_i k_{s,i}(\ell_i - \ell_{i,o})^{٢}$$

حيث k_{str} ثابت القوة للرابطة المعنية.

E_{θ} طاقة انحناءات الروابط (bending energy) وتعتمد أيضاً على الفرق في قيمة الزاوية θ_i عن قيمتها القياسية $\theta_{i,o}$

$$E_{\theta} = ١/٢ \sum_i k_{\theta,i}(\theta_i - \theta_{i,o})^{٢}$$

حيث $k_{\theta,i}$ هو ثابت القوة لمتغير الزاوية θ . وقيم أطوال الروابط القياسية $\ell_{i,o}$ والزوايا $\theta_{i,o}$ تؤخذ من القيم العملية المعينة بدقة علـى مركبـات ثابتة (فمثلاً طول الرابطة C - C يؤخذ كمقدار قياسي مساو ١,٥٣ Å) .

E_{vdw} طاقة فان ديرفالز و تعبر عن التأثير المتبادل بين زوج من الذرات غيـر المرتبطة مع بعضها البعض مباشرةً. ويعبر عنه بمعادلة ليونارد - جونز والتي سبق وقدمناها في الباب الثالث حيث تكون لها الصورة العامة:

$$E_{vdw} = a/R^{١٢} - b/R^{٦}$$

حيث a, b ثوابت و R هي المسافة البينية بين الذرتين.

E_ω فهو خاص بالجزيئات التي تقوم بحركة دوران حول أحد روابطها المفـردة Internal Rotation . فمثلاً يعبر عن هذه الطاقـة لجـزيء الايثـان (المحتوي على محور دوران من الرتبة الثالثة C_3) بالتعبير الآتي:

$$E_\omega = ١/٢\ V_o\ (١ - \cos\ ٣\omega)$$

حيث V_o هو حاجز الدوران Barrier of Internal Rotation و ω هـي زاوية الدوران حول رابطة C - C .

ويمكن إضافة حدود أخرى إلى تعبير الطاقة (١٤ - ١٠) فـي حالـة أن يكـون الجزيء محتوي علـى حلقـات صـغيرة أو مجموعـات قطبيـة أو حلقـات عطريه... إلخ.

وتتم عملية تصغير الطاقة بالنسبة للمعاملات المختلفة في التعبيـر (١٤ - ١٠) للوصول إلى النهاية الصغرى لها بمنتهى السهولة والسرعة. ويمكـن معالجـة جزيئات كبيرة جداً مثل الجزيئات الحيوية وغيرها مما يعطي بعداً إضافياً لهـذه الطريقة. وتتزايد أهمية هذه الطريقة وإمكانيات تطبيقها كخطـوة أولـى تـسبق العمليات الحسابية الكمة المكثفة حيث تتسع أفاق تطبيقها الآن بعض التجمعـات الجزيئية Aggregates.