

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي



كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع و طاقة

من إعداد: الزهرة بوهني

الجموعي تامة

الموضوع

إيجاد التشكل الجزيئي والاهتزازات الداخلية للهالوجينوميزيتلين
باستخدام نظرية الـ DFT

نوقشت يوم 2017/06/08

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	أستاذ محاضر ب	محمد الهادي عطية
مناقشة	أستاذة محاضرة ب	سامية دلمي
مناقشا	أستاذ مساعد أ	محمد باقي
مؤطرة	أستاذة محاضرة أ	صورية زروال

الموسم الجامعي 2016/2017

الاهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين

أهدي هذا العمل

إلى من سهرت وتعبت في تعليمي، وأعانتني بدعواتها وصلواتها أمي

الحياة

إلى من أنار دربي وأعانني بالصلوات و الدعوات، وتعب في تعليمي وسندي في الدنيا أـبـي

الغالي.

إلى إخوتي وأخواتي وإلى كل الأصدقاء والأحباب والزملاء .

شكر وعرفان

بسم الله فتحنا رسالة مشوارنا والحمد والشكر لله ذو الجلال والإكرام الذي نرجوه أن يسدد خطانا ويبارك في عملنا ويوفقنا إلى الصراط المستقيم.

لأبد لنا ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد...

وقبل أن نمضي نتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة...

إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة...

إلى أساتذتنا المشرفة صورية زروال إيماننا منا بعبائنا وتوجيهاتها لنا، وإلى الأستاذ محمد باقي والأستاذ عطية محمد الهادي والأستاذة دلمي سامية على قبولهم مناقشة مذكرتنا هذه وإلى جميع أساتذتنا الأفاضل وإلى الذين كانوا عوناً لنا في عملنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا.

إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات والأفكار والمعلومات، ربما دون أن يشعروا بدورهم بذلك فلهم منى كل الشكر والتقدير.....

الفصل الأول: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

الفصل الثاني: مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية رامان

19	II-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
19	II-1-1 الأشعة تحت الحمراء.
20	II-2-1 الجوانب النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء.
20	II-1-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
21	II-2-1-2 خواص الأشعة تحت الحمراء.
22	II-3-1-2 مصدر الأشعة تحت الحمراء.
22	II-1-3-1 المصباح الزئبقي القوسي ذو الضغط العالي.

22	 2-3-1-II القضيب المتوهج.
23	 3-3-1-II السلك المتوهج.
23	 4-3-1-II مصباح نرنست المتوهج.
24	 4-1-II الدراسة النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء.
24	 1-4-1-II مستويات الطاقة في الجزيئات.
24	 2-4-1-II الاهتزازات التوافقية.
29	 3-4-1-II الحركة الانتقالية (الإنسحابية).
29	 4-4-1-II الحركة الدورانية.
29	 5-4-1-II حركة الاهتزاز-دوران في الجزيئات.
30	 5-1-II العوامل المؤثرة في الاهتزاز.
31	 6-1-II شدة الامتصاص.
32	 7-1-II قيمة التردد الاهتزاز.
32	 8-1-II "قواعد الاختيار" امتصاص الأشعة من قبل الاهتزازات الجزيئية.
32	 1-8-1-II القاعدة الأولى.
33	 2-8-1-II القاعدة الثانية.
33	 9-1-II طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء.
33	 1-9-1-II تطبيقات أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.
34	 10-1-II علاقة المجاميع الوظيفية بامتصاصات الأشعة تحت الحمراء.
34	 1-10-1-II الهيدروكربونات.
34	 1-1-10-1-II الألكانات.
34	 2-1-10-1-II اللكائنات.
34	 3-1-10-1-II الالكينات.
34	 2-10-1-II الحلقات العطرية.
35	 3-10-1-II الكحولات و الفينولات.
35	 4-10-1-II الايتيرات.
35	 11-1-II تفسير أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء (تفسير النوعي).
37	 12-1-II جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
37	 13-1-II تهيئة النموذج.
38	 2-II تشتت رامان
38	 1-2-II مبدأ فعل رامان
38	 2-2-II أشعة تشتت رايلي
38	 3-2-II أشعة ستوكس وضد ستوكس
40	 4-2-II الدراسة النظرية لفعل رامان
42	 5-2-II الانتقالات المسموحة والممنوعة [قواعد الاختيار]
43	 6-2-II جهاز مطيافية رامان
44	 الخلاصة

الفصل الثالث: الدراسة النظرية -بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT- و الدراسة التجريبية

لمركب DIM

46	 1-III إيجاد التشكل الجزيئي لثنائي ايودو-الميزيتلين (DIM) باستعمال النظرية الوظيفية الكثافة DFT
----	--

47	III-1-1 وصف التشكل الجزيئي المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة B3lyb و القاعدة LanL2dz
48	III-1-2 وصف التشكل الجزيئي المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة MPW1PW91 و القاعدة LanL2dz
51	III-1-3 حساب أنماط و وسائط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب (DIM)
53	III-1-4 طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي
54	III-2 المقارنة بين النتائج التجريبية والنظرية المتحصل عليها
55	III-3 تمثيل الاهتزازات الموافقة لبعض الترددات
57	الخلاصة
60	الخاتمة العامة
62	المراجع
	الملخص

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
	الفصل الاول	
16	صورة توضح واجهة برنامج غوصيون 03.....	(I-1)
17	صورة توضح واجهة البرنامج غوص فيو.....	(I-2)
	الفصل الثاني	
20	رسم تخطيطي يوضح طيف الأشعة الكهرومغناطيسية.....	(II-1)
21	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	(II-2)
22	المصباح الزيتي.....	(II-3)
22	القضيب المتوهج.....	(II-4)
23	المصباح المتوهج.....	(II-5)
23	مصباح نرنست.....	(II-6)
24	مخطط يوضح مستويات الطاقة للجزيء.....	(II-7)
25	رسم تخطيطي لهزاز توافقي.....	(II-8)
28	مخطط يمثل أنواع اهتزازات الاستطالة والانحناء.....	(II-9)
29	نماذج توضيحية لبعض أنماط الاهتزاز.....	(II-10)
30	الحركات الدورانية في الجزيئات الخطية (جزيء ثنائي الذرة).....	(II-11)
37	مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	(II-12)
39	مختلف انتقالات الطاقة في مفعول رامان.....	(II-13)
	طيف رامان لرباعي كلوريد الكربون (CCl_4)، الذي يتفاعل مع أشعة الليزر عند طول موجي يساوي $\lambda = 514.532\text{nm}$ و	(II-14)
39	تردد $\nu = 19435\text{cm}^{-1}$	
43	عرض مطياف رامان HR800.....	(II-15)
	الفصل الثالث	
	التشكيل الجزيئي لـ DIM بواسطة وظيفة B3LYP والقاعدة	(III-1)
47	LanL2dz.....	
53	الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي إيدوالميزيتلين	(III-2)
	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء باستخدام B3LYP/	(III-3)
54	LanL2DZ.....	
	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء باستخدام MPW1PW91/	(III-4)
54	LanL2DZ.....	
55	تمثيل نمط الاهتزاز في التردد 95.21cm^{-1}	(III-5)
55	تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 378cm^{-1}	(III-6)
56	تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 166.08cm^{-1}	(III-7)
56	تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 1284.9cm^{-1}	(III-8)
57	تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 124.99cm^{-1}	(III-9)
57	تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 213.83cm^{-1}	(III-10)

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الفصل الثالث		
(III-1)	طول الروابط في مركب الـ DIM المحسوب بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ	48
(III-2)	قيم الزوايا في مركب الـ DIM المحسوبة بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ	49
(III-3)	قيم الزوايا الرباعية في مركب الـ DIM المحسوبة بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ	49
(III-4)	إحداثيات الذرات في المركب DIM باستخدام الوظيفتين MPW1PW91 و B3LYP	50
(III-5)	قيم الترددات المحسوبة بواسطة DFT باستخدام الوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ والتردد التجريبي IR ونوع الذرات المهتزة	51

قائمة الرموز

ψ	دالة الموجة.
H	هاملتون النظام.
E	طاقة النظام.
H_e	الهاملتون الالكتروني.
U_i	الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k.
V_i	الكمون الفعال لهارثري.
E_f	طاقة فيرمي.
$F(\rho)$	دالة شاملة للكثافة الالكترونية.
T	الطاقة الحركية.
V_{ee}	طاقة التفاعل إلكترون – إلكترون.
V_H	كمون هارثري.
T_e	الطاقة الحركية للالكترونات.
V_x	كمون تبادل الالكترونات.
V_c	كمون ارتباط الالكترونات.
V_{xc}	كمون تبادل-ارتباط.
T_N	الطاقة الحركية للانوية.
C_{ij}	معاملات النشر لدالة الموجة.
ϕ_j	دالة موجة.
ρ_{in}	الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنية.
E_{HF}	طاقة هارثري فوك.
$F_{H.K}$	دالة كوهن شام.
T_{TF}	الطاقة الحركية لتوماس فيرمي.
E_{TF}	الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس فيرمي.

الطاقة الكلية للإلكترونات.	E_e
طاقة النظام عند الموضع r .	ε_i
الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون.	ρ_{in}
مصفوفة التغطية.	S
دالة الترابط لفوسكو و رفقاه.	E_c^{VWN}
دالة الترابط للي، يانغ وبار.	E_c^{LYP}
دالة التبادل لبالك.	$E_x^{B ecke}$
تعني باردرو - وانغ.	PW
معامل التسوية.	N
معامل الانكماش.	C_i
المهام البدائية.	g_p
وظائف الاندماج.	g_c
نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.	DFT
تقريب كثافة الموضع.	LDA
تقريب الكثافة المحلية للسبين.	LSDA
تقريب التدرج المعمم.	GGA
الكتلة المختزلة.	μ
ثابت قوة الرابطة.	K
طاقة الدوران .	E_R
طاقة الاهتزاز.	E_V
الطاقة الإلكترونية.	E_e
طاقة الانسحاب.	E_T
الشحنة في الذرات المكونة للرابطة.	Q
طول الرابطة.	L
تردد يتوافق مع تردد الليزر.	ν_0

تردد اهتزاز الإثارة للجزيء.	ν_{vib}
ممتد الاستقطاب للجزيء.	$\vec{\alpha}$
سعة الحقل الكهربائي.	$\vec{E}_0$
الزمن.	T
تردد الفوتون.	ν_0
استقطابية.	α
عزم ثنائي القطب.	$\vec{p}$
الحقل الكهربائي.	$\vec{E}$
طاقة الفوتون.	$h\nu$
العدد الموجي (cm^{-1}).	$\bar{\nu}$
طول الموجة.	λ
مطيافية الأشعة تحت الحمراء.	IR
عزم الانتقال.	$R_{VV'}$
شدة الأشعة الوارد.	I_0
شدة الأشعة النافذة.	I_T
ثابت بلانك (J.s).	H
مستوى الاهتزاز.	V'
كربون الحلقة .	C_{ar}
كربون الميثيل.	C_{Me}
ثنائي ايودو ميزيتلين.	DIM

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

شهدت فيزياء الحالة الصلبة في السنوات الأخيرة تطورا هائلا. ولقد لعب تطور التقنيات الحاسوبية الجديدة دورا هاما في ذلك. هذه الأخيرة وبفضل دقتها وسرعتها ساهمت في التعرف على العديد من خصائص المواد، و بالتالي إنتاج العديد من المواد المستخدمة حاليا في تطوير الصناعة والتكنولوجيات الحديثة، وفهم أفضل لطرق تنظيم الذرات في المادة [1].

لحل المشاكل النوعية في النظم الفيزيائية و معالجتها في حالة المادة المكثفة يتم الاستعانة بمفاهيم ميكانيك الكم الذي يسمح بالوصف المجهرى للخصائص والظواهر المرتبطة بالحالة الأساسية لنظام في مسألة معينة و ذلك من خلال حركات الالكترونات الخاصة بهذا النظام.

غير أن المعالجة الدقيقة للأنظمة الكمية في كثير من الأحيان تواجه صعوبات بسبب العدد الكبير من المتغيرات (الالكترونية و النووية) حيث يعتبر إيجاد مميزات و خصائص هذه الأنظمة بدقة مهمة شبه مستحيلة.

و بالتالي فتعيين الحالة الأساسية لنظام مكون من N إلكترون في بلورة ما صعب للغاية، لأنه أي جسيم في البلورة يتفاعل مع كل الجسيمات الأخرى. بالإضافة إلى وجود تفاعل كولوم، وبالتالي تصبح معادلة شرودينغر مستعصية الحل رياضيا [2].

من بين الأساليب والطرق المعتمدة للتغلب على هذه المشاكل هو اللجوء إلى استخدام تقريبات معينة، حيث يتم إجراء التصحيحات للحصول على حلول تقريبية تتناسب مع البيانات التجريبية.

الصعوبة الوحيدة التي قد تنشأ هي الاختيار الأنسب للتقريبات، القواعد و الوظائف التي يتم تطبيقها، والاختيار يعتمد كليا على طبيعة المشاكل المطلوب حلها [3،4].

إن حسابات ميكانيك الكم مهمة جدا فلقد أثبتت أنها أداة أساسية لتفسير النتائج التجريبية التي تعتمد على استقرار الهياكل و البنيات وسلوك التشكيل الجزيئي [5]، و تقدير أطيف الاهتزاز [6،7].

من بين أهم النظريات نجد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT و التي وضعت على أساس نظريتي كوهن-هونبارغ و يتم استخدامها كأداة رياضية من اجل حل مشاكل الأنظمة متعددة الأجسام [8].

على مدى ثلاثين سنة الماضية، تم تطوير نظرية الـ DFT بشكل كبير من اجل دراسة الأنظمة الكيميائية، و أصبحت بديلا قويا لمنهج و أسلوب هارتي-فوك (HF) [9]، فهذا الأسلوب أكثر فعالية عند حساب التشكيلات الجزيئية والترددات الاهتزازية للمادة الصلبة، لهذا اخترنا أن نستخدم هذا الأسلوب في دراستنا هذه.

من ناحية أخرى نجد أن التقنيات التجريبية الأكثر استخداما لدراسة تصرف وسلوك الجزيئات في بنية المادة هي الرنين المغناطيسي النووي (RMN)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) و مطيافية رامان. و على الرغم من سلبية و ايجابية هذه التقنيات إلا أنها تعطي نتائج جيدة.

في السنوات الأخيرة اهتمت العديد من الأعمال بشكل خاص بدراسة البنزين المتعدد الاستبدال، خصوصا الهالوجينوميثيلين مع وجود المستبدل على كلا جانبي مجموعة الميثيل. هذه الجزيئات تتميز بالتناظر العالي ووجود مفعول النفق "Effet tunnel" المهم الذي يدل وجوده على أن مجموعات الميثيل لا تعاني صعوبة في إعادة توجيهها [10].

في حالة الجزيئات التي تحتوي على مجموعة ميثيل محيطة بذرة مستبدلة ثقيلة (I، Cl، Br) تنشأ صعوبة في تحديد ترددات الاهتزازات الداخلية.

في هذه المذكرة اخترنا دراسة و لأول مرة مركب ثنائي ايودو الميزيتلين (2,4-diiodo-1,3,5-trimethyl-benzene) (DIM) الذي يحتوي على نوعين من مجموعة الميثيل: مجموعة محاطة من الجهتين اليمنى و اليسرى بذرة يود، و مجموعتين محاطتين من جهة بذرة يود ومن الجهة الثانية بذرة هيدروجين.

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد التشكل الجزيئي لثنائي ايودو الميزيتلين (2,4-diiodo-1,3,5-trimethyl-benzene) (DIM) باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT ودراسة الأنماط الاهتزازية الداخلية في هذا المركب الذي لم يتم بعد تحديد بنيته البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية لصعوبة الحصول على بلورات أحادية، و لوجود تغير في الطور.

لقد أجرينا دراسة نظرية باستخدام سلسلة غوصيون 03 لإيجاد التشكيل الجزيئي و ترددات الاهتزازات الداخلية لهذا المركب [11] ، كما قمنا بدراسة تجريبية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

يستند هذا العمل على ثلاث فصول :

في الفصل الأول تم التطرق إلى بعض الطرق النظرية المستخدمة لحل مشاكل ميكانيكا الكم، و خصصنا جزءاً هاماً منه لدراسة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT.

أما الفصل الثاني فقمنا فيه بدراسة ببلوغرافية عن مبدأ التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء و انتشار رامان.

وفي الفصل الثالث و الأخير تم عرض النتائج التي تحصلنا عليها من الحساب النظري باستخدام نظرية DFT و من تجربة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ومقارنتهما.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول :

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

DFT

الفصل الأول :

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

DFT

لمعرفة الخصائص الفيزيائية المختلفة لمادة صلبة تحتوي على M نواة موجبة و N إلكترون سالب تتفاعل فيما بينها كهربائياً (تفاعل نواة – نواة، إلكترون- نواة، إلكترون- إلكترون) نعتمد على حل معادلة شرودينغر المتعددة الالكترونات، إلا أن هذه المعادلة لـ N إلكترون تكون مستعصية الحل، لهذا وضعت عدة نظريات تقريبية لحلها من بينها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) التي هي من أهم طرق الحساب المستعملة في ميكانيك الكم.

1-I-1-1-1 : 1-1-1-1

1-1-1-1 : 1-1-1-1

توصف حالة نظام مكون من N نواة و N إلكترون في ميكانيك الكم بدالة الموجة باستخدام معادلة شرودينغر [12].

$$H \psi(\{R_i\}, \{r_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\{R_i\}, \{r_i\}, t) \quad (I-1)$$

و تسمى معادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن.

أما معادلة شرودينغر غير المتعلقة بالزمن فتكتب كما يلي :

$$H\psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = E \psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (I-2)$$

ψ : دالة الموجة.

H : هاملتون النظام.

E : طاقة النظام .

بما أن هناك تفاعل كهربائي بين الجسيمات فإن هاملتون النظام يكون مكونا من الطاقة الحركية للجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها. في بعض الحالات يكون هناك تفاعل مع الوسط الخارجي.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} + V_{ext} \quad (I-3)$$

في غياب التفاعل مع الوسط الخارجي يكتب الهاملتون من الشكل :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (I-4)$$

حيث :

$$T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للالكترونات.}$$

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha}^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad \text{طاقة التفاعل إلكترون – إلكترون.}$$

$$V_{eN} = \sum_{i,\alpha} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) : \text{طاقة التفاعل إلكترون - نواة.}$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) : \text{طاقة التفاعل نواة - نواة.}$$

i و j معاملات خاصة بالإلكترونات، α و β معاملات خاصة بالانوية و M_α و m_i كتل الانوية والالكترونات على التوالي.

والتي Z_α و Z_β شحنتي الانوية α و β على الترتيب.

$$|r_i - R_j| : \text{المسافة بين الإلكترونين } i \text{ و } j.$$

$$|r_i - R_\alpha| : \text{المسافة بين الإلكترون } i \text{ والنواة } \alpha.$$

$$|R_\alpha - R_\beta| : \text{المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

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

ومنه تصبح المعادلة:

$$H \psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = E \psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \quad (I-5)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_\alpha^2 - k \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) + \frac{1}{2} k \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) + \frac{1}{2} k \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \right) \psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_N) = E \psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_N) \quad (I-6)$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} : \text{حيث}$$

معادلة شرودينغر لـ N ذرة مستحيلة الحل، من اجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت تقريبات [13] نذكر منها.

I-1-2 تقريبات بورن-أوبن هايمر:

المعادلة (I-6) معقدة جدا ولا يمكن حلها من الناحية التحليلية، لذلك تم تبسيطها من طرف ماكس بورن وروبرت أوبن هايمر اللذان اقترحا تقريبا يبسط معادلة شرودينغر، بحيث يعتمد هذا التقريب " والذي يدعى كذلك بالتقريب الأدياباتيكى " على فصل حركة الالكترونات عن الانوية والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات وكتل الانوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الالكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [14]. يعني أن الطاقة الحركية للنواة مهمة أي أنها تعتبر ساكنة أمام حركة الالكترونات وبهذا يكون حد تفاعل الانوية فيما بينها ثابت و الطاقة الحركية للنواة معدومة.

ومنه فإن الهاملتون الكلي للجملة يصبح مكونا من هاملتون الالكترونات وهاملتون النواة كما يلي :

$$H = V_{NN} + H_e \quad (I-7)$$

$$H_e = V_{ee} + V_{eN} + T_e \quad (I-8)$$

H_e : يسمى الهاملتون الإلكتروني.

إذن معادلة شرودينغر للالكترونات هي :

$$H_e \psi(r, R) = (V_{ee} + V_{eN} + T_e) \psi(r, R) \quad (I-9)$$

هذه المعادلة الأخيرة لا يمكن حلها بطرق رياضية معروفة لهذا نستخدم تقريبا آخر يدعى تقريب هارترى-فوك.

I-1-3 تقريب هارترى-فوك:

I-1-3-1 تقريب هارترى:

يعتمد تقريب هارترى على نموذج الإلكترون الحر في البداية وذلك بإهمال حد تفاعل إلكترون-إلكترون، يعني أن دالة الموجة الكلية للجملة تكتب على شكل جداء لدوال الحالة لكل إلكترون على الشكل التالي [15]:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_i^n \psi_i(r_i) \quad (I-10)$$

الهاملتون الكلي يكتب من الشكل :

$$H = \sum_i^n H_i \quad (I-11)$$

والطاقة الكلية :

$$E = \sum_i E_i \quad (I-12)$$

حيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (I-13)$$

$U_i(r_i) = -K \sum_k \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k|}$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k .

Z_k موضع النواة k .

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{l, l \neq j} \left(\frac{K e^2}{|r_i - R_j|} \right)$$

إذن معادلة شرودينغر تكتب من الشكل :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i(r_i) \quad (I-14)$$

حيث أن E_i هي طاقة النظام للهاملتون H_i .

I-1-3-2 تقريب هارترى- فوك:

حسن فوك [15] تقريب هارترى وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع، الدالة الأخيرة لهارترى تنافي وتخالف مبدأ الاستبعاد لباولي بحيث لا تنفي إمكانية وجود إلكترونين بنفس الإحداثيات.

الإمكانية الأولى هي: إمكانية تواجد كل إلكترون في موضعه.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n)$$

الإمكانية الثانية هي: إمكانية تواجد الإلكترون 2 في الموضع r_2 وتواجد الإلكترون 3 في الموضع r_2 .

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n)$$

لحساب سبين الإلكترونات وحل معادلة شرودينغر بتطبيق مبدأ الاستبعاد لباولي فإن حالة الموجة للإلكترون تكتب في شكل محدد سلاتر.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (I-15)$$

والتعبير عن الطاقة تبعا لطريقة هارترى يكون من الشكل:

$$E = \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i(r_1, \dots, r_n) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (I-16)$$

وكذلك من الصعوبات التي تصادف حساب البنية لعصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

فتقريب هارترى-فوك ثقيل نوعا ما، و الحساب العددي صعب جدا، لذلك في كثير من الأحيان يتم استخدام طريقة حساب التفاضل والتكامل الوظيفي لدالة الكثافة لأنه يبسط إلى حد كبير الحسابات ويعتبر طريقة عملية و هو ما يعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

I-2 الدالة الوظيفية للكثافة :

يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الوظيفية وتكمن الفكرة الرئيسية لها في التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها عمليا، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الإلكترونية [16].

وتكتب طاقة النظام من الشكل :

$$E = E(\rho) \quad (I-17)$$

I-2-1 نظرية توماس - فيرمي :

في سنة 1927 صاغ توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الالكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [17،18]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة.

إذن نكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (I-18)$$

حيث: ε_i هي طاقة النظام عند الموضع r.

وتعطي كثافة الغاز المتجانس بـ:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2} \quad (I-19)$$

E_f : طاقة فيرمي.

والطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (I-20)$$

من المعادلتين (I-19) و (I-20) نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{2/3}}{\frac{2m_e}{h^2}} (3\pi^2)^{2/3} \quad (I-21)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (I-22)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \quad (I-23)$$

كما ذكرنا فإن نظرية توماس- فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الالكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس- فيرمي تكون من الشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (I-24)$$

I-2-2 نظرية هونبارغ - كوهن :

نظرية هونبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وهي تقوم على نظريتين [2].

- النظرية الأولى:

يتم فيها تعريف الطاقة الكلية E لنظام مكون من N إلكترون متفاعل في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي V_{ext} للأنوية، على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ [2].

$$E=E(\rho) \quad (I-25)$$

$$E(\rho)=F(\rho)+\int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (I-26)$$

حيث:

$$F(\rho)=T[\rho(r)]+V_{ee}[\rho(r)] \quad (I-27)$$

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

T : الطاقة الحركية.

V_{ee} : طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون.

- النظرية الثانية :

في هذه النظرية برهن العالمان هونبارغ و كوهن أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط ، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات و تعطى كالتالي:

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (I-28)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho)=\langle \psi | H | \psi \rangle \quad (I-29)$$

حيث:

$$E(\rho)=\langle \psi | T + V | \psi \rangle$$

T و V هما كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

I- 3 معادلة كوهن شام :

في سنة 1965 كتب كوهن شام كثافة الإلكترونات كمجموع لكثافة الجسيمات، مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطي كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ [13،19]:

$$\rho(r) = \sum \psi^*(r)\psi(r) \quad (I-30)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ وطاقة هارثري- فوك $E_{HF}(\rho)$ تعطى بـ:

$$E_{HF} = T_e + V_H + V_x , \quad E_e = V_{ee} + T$$

حيث :

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V_{ee} : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

V_H : كمون هارثري.

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x : كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ :

$$V_x = V - V_H$$

و يعرف كمون ارتباط الإلكترونات بـ :

$$V_c = T - T_e$$

إذن الدالة $F_{H,K}$ هي :

$$F_{H,K} = T_e + V_H + (V_x + V_c) \quad (I-31)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل-ارتباط.

أي أن دالية الطاقة الكلية هي :

$$E(\rho) = T_e(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (I-32)$$

$$E\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (I-33)$$

$$(T_e + V_H + V_{xc} + V_{ext})\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (I-34)$$

حيث: ϵ_i هي طاقة النظام عند الموضع r .

I- 4 حلول معادلة كوهن شام :

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وهذا حسب استخدامها للكثافة، الكمون و مدارات كوهن شام، وبالتالي تعطي دالة الموجة الأساسية كما يلي [13،20]:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (I-35)$$

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة .

ϕ_j : هي دالة موجة.

حل معادلة كوهن شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب وبحكم وجود التنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

حيث: ρ_{in} هي الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنة.

حلول معادلة كوهن شام تعطى :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (I-36)$$

H: هاملتون كوهن شام .

S: مصفوفة التغطية .

5-I تقريبات :

تعتمد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) على حلول معادلة كوهن شام وهذه الأخيرة هي بذاتها تركز على قيمة طاقة التبادل-ارتباط التي ليس لها قيمة مضبوطة، ولإعطاء هذه الطاقة في شكل تحليلي تعتمد عدة تقريبات، من أهم هذه التقريبات تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب الكثافة المحلية للسبين (LSDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA).

1-5-I تقريب كثافة الموضع (LDA) :

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانسا [21]، حيث يعتبر النظام لساحبة الكترونيات ثابتة الكثافة، يتذبذب ببضع شديد داخل النظام المدروس لذلك يفترض انه محليا متجانس (غاز الإلكترون موحد) بحيث تعطى عبارة طاقة التبادل-ارتباط في هذا التقريب بـ :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (I-37)$$

هذا التقريب يعتبر أساس كل وظائف تبادل-ارتباط الحديثة، لهذا يجب إعطاء وتقديم نموذج جبري جيد للنظر بشكل كاف للترابط بين الحركات المختلفة للإلكترونات.

التقريب LDA يستند على نموذج الإلكترون الموحد حيث أن ϵ_{xc} يشير إلى طاقة تبادل-ارتباط $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ ، يمكن اعتباره مجموع مساهمات لطاقة التبادل-ارتباط وتكتب من الشكل:

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (I-38)$$

صيغة طاقة التبادل تعرف بتبادل ديراك [22] (يرمز بـ s لأنه تم اخذ هذه العبارة استنادا لسلاتر) و تعطى بـ:

$$[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \epsilon_x^s$$

حيث ان هذا التقريب LDA ملائم للأنظمة الدورية المرتبطة بقوة.

I-5-2 تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA):

العالمان كوهن وشام استخدمتا التقريب LSDA من اجل الأنظمة المغناطيسية، حيث السبين الالكتروني يقدم درجة إضافية من الحرية و LDA مددت إلى LSDA من اجل اخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل والارتباط. ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة، حيث طاقة التبادل والارتباط هي وظيفة لكثاقتي السبين صعودا أو نزولا $\rho^\uparrow, \rho^\downarrow$ ، التي تعين على التوالي كثافة الالكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعد و آخر نازل وعبرة طاقة التبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل [23]:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) dr^3 \quad (I-39)$$

مع العلم أن :

$$\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$$

بشكل عام، تقريب كثافة الموضع للسبين وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من اجل وصف الخصائص البنيوية، أي انه يسمح بتحديد التغيرات في مجال الطاقة بوضوح بالرغم من انه يبالغ في تقدير طاقة التماسك، و يعطي قيم جيدة لثوابت المرونة وعلى الرغم من هذه النتائج، فهذا التقريب غير كاف في الأنظمة غير المتجانسة.

I-5-3 تقريب التدرج المعمم (GGA):

على المستوى الجزيئي، قد يثبت عدم تجانس الكثافة، لهذا أدخل تقريب التدرج المعمم في وظيفة التبادل-ارتباط وهذا للحصول على أداء أفضل وتحقيق نتائج جيدة ودقيقة [24].

تقريب GGA لا يعتمد فقط على كثافة الالكترونات ولكن يعتمد على التدرج أيضا ليشمل التدرج الصحيح، من اجل الأخذ بعين الاعتبار عدم تجانس الكثافة المحلية في علاج طاقة التبادل-ارتباط. في هذا التقريب يتم كتابة عبارة الطاقة من الشكل:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r), \nabla \rho^\uparrow(r), \nabla \rho^\downarrow(r)) dr^3 \quad (I-40)$$

تقريب التدرج المعمم GGA يعتمد على اختيار الدراسة (خصائص البنية الالكترونية، عصابة الطاقة).

ويؤدي كذلك لزيادة في ابعاد الخلية لبعض المواد التي تحتوي على العناصر الثقيلة.

التقريب المحلي او الموضعي هو أساس كل التقريبات التي تستخدم السبين LSDA و بعدها تقريب التدرج المعمم GGA لإعطاء نتائج أفضل و أدق.

I-6 الوظائف والدوال الهجينة :

الوظائف الثلاثة الناتجة هي دوال و وظائف هجينة [25] وتحتوي هذه الوظائف على عامل التبادل الذي يحسب بواسطة LSDA او GGA أو التبادل الدقيق. لذلك طور Becke وظائف تدعى B3 أين تكتب طاقة التبادل-ارتباط من الشكل [26،27،28]:

$$E_{xc}[\rho] = a E_x^{HF}[\rho] + b E_x^{LDA}[\rho] + c E_x^{GGA}[\rho] + d E_c^{LDA}[\rho] + e E_c^{GGA}[\rho] \quad (I-41)$$

إن استخدام جزء الطاقة لـ HF المرتبطة بالدالة GGA تقدم نتائج مماثلة لتلك التي يعطيها تقريب التدرج المعمم. و يوجد عدة وظائف و دوال هجينة أهمها PW8 و PW91 و MPWPW91 و LYP و أكثرها شيوعا واستخداما هي B3LYP والطاقة فيها تكتب من الشكل [29]:

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = 0.2 E_x^{HF} + 0.8 E_x^{LDA} + 0.72 E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81 E_c^{LYP}[\rho] \quad (I-42)$$

E_c^{VWN} : دالة الترابط لفوسكو و زملاؤه.

E_c^{LYP} : دالة الترابط للي، يانغ وبار.

E_x^{Becke} : دالة التبادل لباك.

PW: تعني باردرو- وانغ.

I-7 اختيار القاعدة:

اختيار القاعدة يكون بواسطة المدار الذري. في الواقع، فإن هذا الاختيار يؤثر على دقة الحسابات وعلى وقت الحساب اللازم.

يمكن أن نميز نوعين من القواعد للمدارات الذرية تستخدم في *ab initio*:

- مدارات سلاتر (مدار من نوع سلاتر STO).

- مدارات غوص (مدار من نوع غوص GTO).

I-7-1 وظائف سلاتر STO:

وظائف سلاتر [30] STO تكتب بشكل عام كما يلي:

$$\chi_{n',l,m}^s(r, \theta, \phi) = N \cdot r^{n'-1} \cdot e^{-\epsilon r} \cdot Y(\theta, \phi) \quad (I-43)$$

n' و l و m هي أعداد الكم الرئيسية، الثانوية والمغناطيسية.

r ، θ و ϕ هي إحداثيات كروية تحدد موضع الإلكترون.

$Y(\theta, \phi)$ هي التوافقيات الكروية.

ϵ هو أس سلاتر والذي هو على الشكل الآتي:

$$\epsilon = \frac{Z'}{n' a_0} \quad (I-44)$$

حيث: Z' هي شحنة النواة.

N هو معامل التسوية، ويعبر عنه كما يلي:

$$N = \frac{(2\xi)^{n' + \frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (I-45)$$

قواعد سلاتر سهلة الاستخدام لإجراء العمليات الحسابية العددية. يحل عمليا الصعوبات باستخدام معظم التركيبات الخطية من وظائف سلاتر مثل وظيفة القاعدة الذرية، الذي يعطي تمثيلا دقيقا للمدارات الذرية لهارترى-فوك-روثان. وهناك عدة أنواع من قواعد STO:

- قواعد تدعى الأحادية زيتا (SZ) حيث يتم وصف كل مدار هارترى-فوك بواسطة وظيفة واحدة.
- قواعد تدعى المزدوجة زيتا (DZ)، زيتا الثلاثي (TZ)، عندما يتم تمثيل مدارات التكافؤ بواسطة 2 أو 3 وظائف STO.
- وظائف القاعدة الحاصلة تسمى سبلت تكافؤ (SV-DZ, SV-TZ,...).

2-7-I وظائف غوص GTO:

وظائف غوص GTO، تم اقتراحها من قبل [31،32] Boys و تعطى بالشكل التالي:

$$\chi_{ijk}^G(X, Y, Z) = N \cdot X^i \cdot Y^j \cdot Z^k \cdot \exp(-\alpha r^2) \quad (I-46)$$

حيث i، j و k هي اعداد صحيحة تحاكي الاعداد الكمية n، l و m.

مجموع i+j+k=l يحدد تماثل GTO.

إذا كان l=0 (i+j+k=0) تناظر GTO هو s.

إذا l=1 (i+j+k=1) تناظر GTO هو P.

α هو ثابت تحديد التمديد الشعاعي للوظيفة. ويعطى N عامل التسوية كما يلي:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n'+1}}{\pi}} \quad (I-47)$$

استخدام هذا النوع يبسط حساب التكاملات للإلكترونين.

الجانب السلبي لقواعد غوص يكمن في الوصف الرديء بدلا من الوصف الدقيق للمدارات الذرية الأساسية والمسافات كبيرة (انخفاض سريع جدا مع r). للتعويض عن النقص في تمثيل المدارات الذرية بواسطة، تستخدم تركيبات خطية لوظائف غوص للوصف. هذه الوظائف تسمى وظائف غوص المدمجة (CGTO): النوع المداري لغوص المدمج).

هذا النوع من القاعدة ادخل من طرف دانينغ [33]. يتم التعبير عن غوص بما يلي:

$$g_c = \sum_{i=1}^n C_i g_p \quad (I-48)$$

C_i معامل الانكماش.

g_p هي المهام البدائية.

- هي وظائف الاندماج.

وهناك العديد من قواعد غوص. الأكثر استخداما هي تلك التي تم تطويرها من قبل بوبل وزملاؤه [34،35]. القاعدة STO - G3 تدعى "القاعدة الدنيا (الحد الأدنى للأساس)" و هي الأبسط.

اختصار "G3" يعني أن المدارات من نوع سلاتر (STO) و يتم تمثيل ثلاث وظائف غوص. المستوى التالي الذي طوره بوبل يتضمن قواعد تقسيم التكافؤ مثل 3-21G، 4-31G و 6-31G، حيث الرقم الأول يمثل عدد غوص و يستخدم لتمثيل المدارات الأساسية.

وتمثل مدارات التكافؤ بواسطة وظيفتين و التي تبين في الجزء الثاني من اسم القاعدة.

ويتم الحصول على قواعد موسعة عن طريق إضافة عدد من المدارات تقع خارج غلاف التكافؤ للذرات المختلفة في قاعدة DZ.

لتحسين الوصف ولدراسة أفضل للأنظمة الجزيئية سالبة الشحنة، من الضروري إثراء القواعد بواسطة وظائف جديدة تسمى الوظائف المنتشر [36].

I-8 تعريف بالبرامج المستخدمة :

I-8-1 برنامج غوصيون 03 (Gaussian 03) :

في سلسلة غوصيون وفي الإصدار 2003 يتم استخدام البنية الالكترونية وذلك بالاعتماد على ميكانيك الكم، هذا البرنامج يمكن أن يعطي العديد من خصائص الذرات، الجزيئات و كذلك التفاعلات الكيميائية. من أهم هذه الخصائص: الطاقة، البنية، التردد، وتناظر الاهتزاز في نظام جزيئي ما.

يتم استخدام هذا البرنامج في دراسة الجزيئات والتفاعلات في إطار مجموعة واسعة من الشروط وكذلك معرفة بعض الخصائص التي لا يمكن ملاحظتها تجريبيا.

برنامج غوصيون 03 يمكن استخدامه في تصميم نموذج لعدد كبير من الخصائص مثل [37] :

- حساب طاقات التشكل الجزيئي، باستخدام العديد من طرق الحساب، من بين هذه الطرق نظرية الدالية (DFT) والتي تعتمد على إحدى هذه الوظائف MPW1PW91، B3LYP.....

- B3LYP هي دالة هجينة تصف طاقة الالكترونات في الحالة الأساسية أي الالكترونات في حالة الارتباط القوي والتي تعطي الكمون الفعال لهذه الالكترونات المترابطة.

- MPW1PW91 هي دالة تحسب طاقة تشكّل الجزيء وترتكز على غاز الالكترونات المرتبطة فيما بينها وتدرج الارتباط.

- الهندسة التوازنية أو حالات التحول (مثل الإحداثيات الداخلية) للبحث عن التركيب الجزيئي أو البلوري.

- أطيف الاهتزاز بما في ذلك طيف الأشعة تحت الحمراء و طيف رامان.

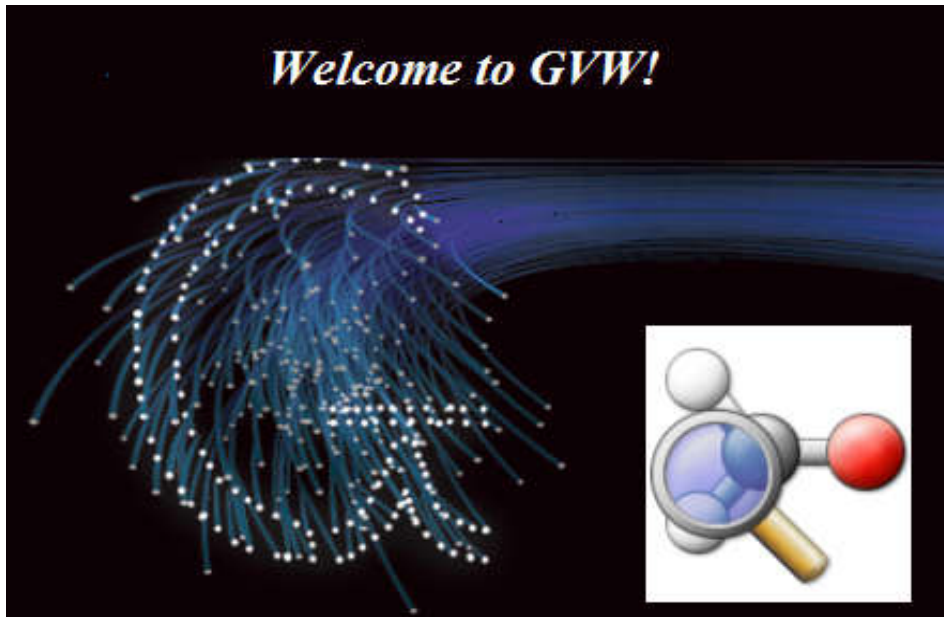


الشكل (I-1): صورة توضح واجهة برنامج غوصيون 03.

I-8-2 برنامج غاوص فيو 03 (Gauss View 03):

برنامج غاوص فيو هو واجهة رسومية، بهذا البرنامج يمكن بناء أنظمة جزيئية بسرعة وكفاءة وذلك باستخدام وظيفة البناء من الجزيئات ويمكن استخدامه أيضا لإعداد وإجراء الحسابات الخاصة بالبرنامج Gaussian03 [37].

- يكون بناء الجزيئات بواسطة الذرات، إما حلقات، مجموعات أو أحماض أمينية.
- استيراد الجزيئات من مصادر أخرى، عن طريق فتح بسيط.
- يمكن أيضا إضافة الهيدروجين تلقائيا للهيكل من ملفات PDB مع موثوقية ممتازة.
- إمكانية الدوران في ثلاث أبعاد حتى للجزيئات الكبيرة جدا.
- يمكن معاينة نتائج الحساب للهيكل والبنيات والتناظر الأمثل و إيجاد:
- المدارات الجزيئية، مع إمكانية التعامل معها.
- الكثافة الالكترونية، الكمونات الكهربائية وغيرها.
- أطيف الأشعة تحت الحمراء و رامن، مع أنماط الاهتزاز الطبيعية المرتبطة بها، ونوع التناظر.



الشكل (I-2): صورة توضح واجهة البرنامج غوص فيو.

I-9 محودية و أفاق نظرية الكثافة الوظيفية :

تم إجراء العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة، وذلك باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وهذه الأخيرة تعطي نتائج جيدة حتى بالنسبة للأنظمة الكيميائية الكبيرة.

هذه النظرية تعطي العديد من الخصائص (البنية الجزيئية، ترددات الاهتزازات....)، ومع ذلك فإنها لا تزال تعاني من العديد من العيوب، منها عدم وجود معايير حقيقية لتحسين الخواص الوظيفية الجزيئية وأنها أحادية الأسلوب فهي لا تسمح بالوصف الصحيح للأنظمة المتعددة إلا بالتقريب وخاصة في حالة الإثارة .

ومع ذلك تبقى هي الأفضل والأحسن من أي تقريب آخر، والعمل على تحسين هذه العيوب لا يزال مستمر لإيجاد نتائج أكثر دقة والعثور على معايير حقيقية .

الخلاصة:

في هذا الفصل تطرقنا إلى العديد من الأساليب والطرق التقريبية من أجل حل المشاكل التي يواجهها ميكانيك الكم في النظم الفيزيائية التي تحتوي على N جسيم مثل تقريب هار تري-فوك و تقريب بورن-أوبن هايمر.

كما ركزنا في هذا الفصل على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) والتي على النقيض من أساليب هار تري-فوك التي تعبر على طاقة النظام كدالة للموجة ψ ، تظهر نظرية الـ DFT الطاقة كدالة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ للنظام.

هذه النظرية تسمح بإجراء الحسابات بسهولة كبيرة وفي وقت قصير جداً، مقارنة بالطرق الأخرى كطريقة هار تري-فوك. وللحصول على الخصائص الفيزيائية المختلفة للمواد نقوم بالمحاكاة الحاسوبية.

الفصل الثاني:

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

و مطيافية رامان

المطيافية (Spectroscopy) هي علم التأثير بين الإشعاع سواء كان كهرومغناطيسيا أو إشعاع جسيمات مع المادة، فمن أجل القياسات الطيفية لهذه التأثيرات الناتجة عن عملية (امتصاص- انبعاث- تبعثر) للأشعاعات نلجئ إلى استخدام أجهزة خاصة تقوم بهذه القياسات.

II-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لقد كان لتطور طرق التحليل الطيفي في نهاية القرن التاسع عشر فوائد عظيمة في تحليل المركبات والكشف عن خواصها وقد تمكن العلماء الفيزيائيون و الكيميائيون من الحصول على عدد هائل من أطياف المواد المختلفة مكنهم من تحديد التركيب الكيميائي للمواد.

ومن ابرز العلماء الذين اهتموا بدراسة التحليل الكيميائي العالم Frederic Wilhelm Hershe (1738-1822)، الذي سعى إلى دمج أساسيات الكيمياء التحليلية وأبحاثه لدراسة جزيئات الطور السائل، وقد اعتمد المطيافية كجزء هام من الذي من خلاله تمكن من التعرف وتحديد بنى المركبات والجزيئات.

واستناد لاكتشافات "Frederic" وأبحاثه وضع العالم الفرنسي J. P. Fourier (1768-1830)، برنامجا لمعالجة معطيات الأطياف وذلك سنة 1808م، سمي باسمه "Fourier" [38].

II-1-1 الأشعة تحت الحمراء:

تقع الأشعة تحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي بين الأشعة المرئية و الموجات القصيرة (الميكروويف) ويؤدي امتصاصها في الجزيئات إلى تغير دوري في طول الرابطة و الزاوية الكيميائية، تستخدم اطياف IR في الكشف عن المواد، بتحديد تركيبها، أي الزمرة الوظيفية وذلك بتفسير الامتصاصات التي تعبر عن الاهتزازات الجزيئية الأساسية وتنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء الى ثلاثة مناطق:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة $13300-4000\text{cm}^{-1}$

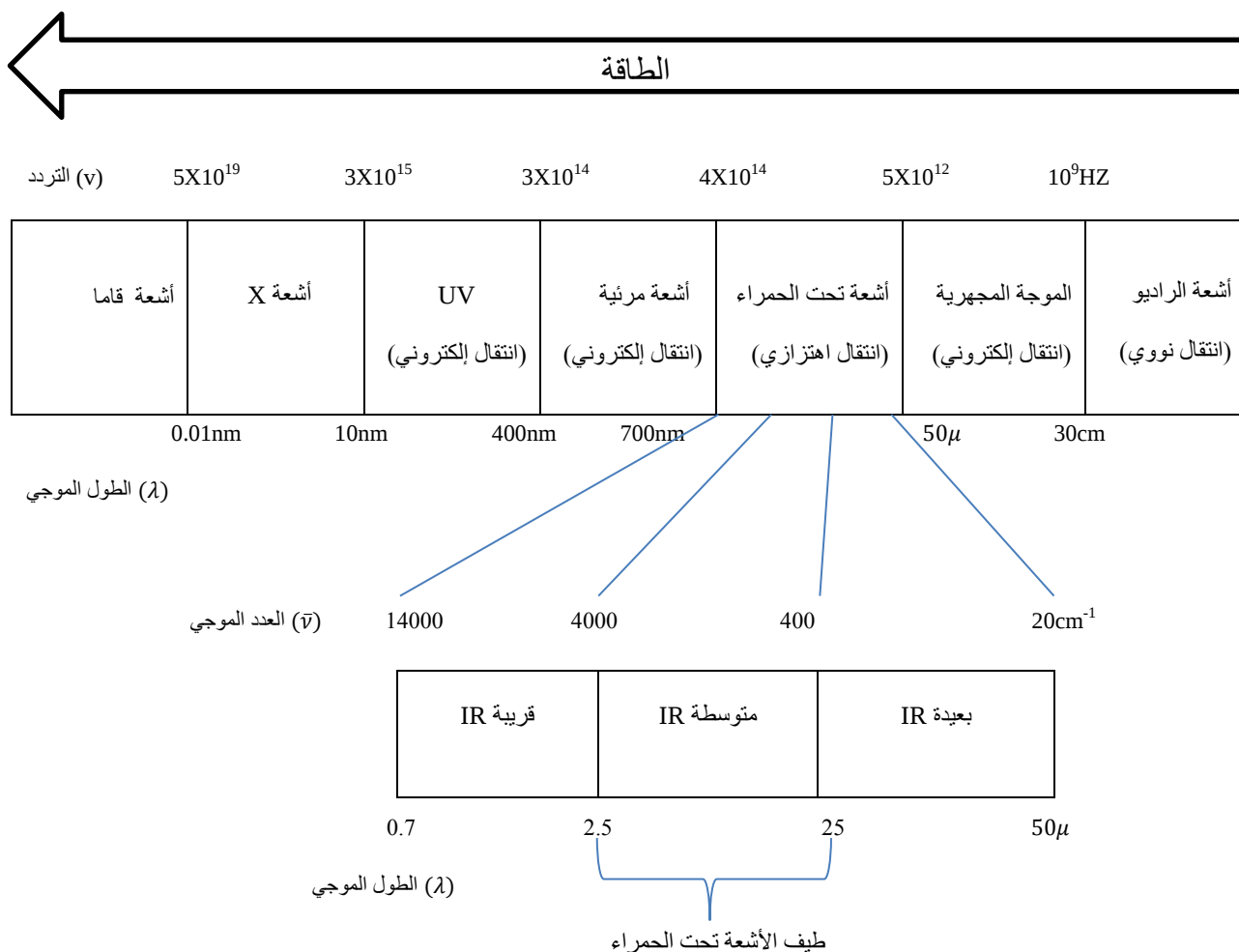
امتصاصاتها تكون منخفضة و على الرغم من هذا فقد اكتسبت أهمية كبيرة في مخابر المراقبة.

- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $400-4000\text{cm}^{-1}$

هذه المنطقة اكتشفت سنة 1924م وهي الأكثر استعمالا في التحليل الطيفي، يطلق عليها منطقة البصمة لأنها تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في الغازات و السوائل، ويحدث فيها جمع الامتصاصات المميزة للمجاميع الوظيفية في المركبات العضوية.

- الأشعة تحت الحمراء البعيدة $20-400\text{cm}^{-1}$

تعطى بعض الجزيئات في هذه المنطقة أطيافا دورانية وأطيافا اهتزازية.



الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح طيف الأشعة الكهرومغناطيسية.

وعموماً فإن أغلب التحليلات الطيفية IR، تمكن الباحث من إيجاد كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [39].

II-1-2 الجوانب النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء:

II-1-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازاتها حيث يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

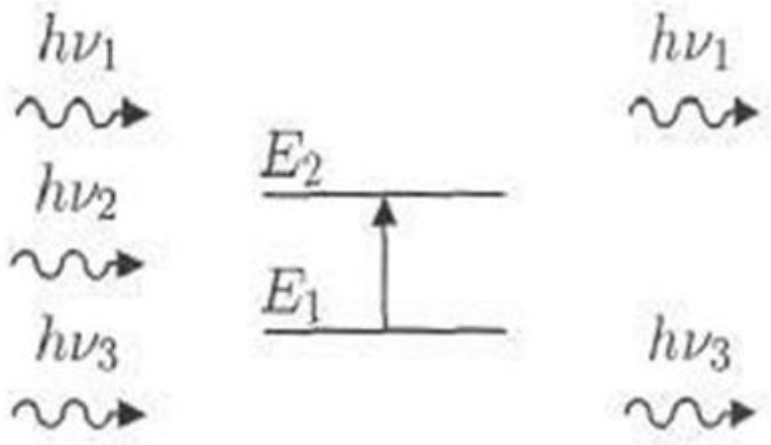
ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

أ- طول الرابطة الكيميائية.

ب- الزاوية بين هذه الروابط.

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على نوع الذرات و طبيعة الروابط المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

خلال تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع جزيئات المادة، تتداخل فوتونات الأشعة تحت الحمراء مع السحابة الكهربائية للروابط الكيميائية، بما أن الفوتون يمتلك مركبة كهربائية جيبيه فإذا توافق تواتره مع اهتزاز الأنماط العادية للجزيء، فإن الجزيء سوف يكون في رنين ويهتز بسعة كبيرة جداً، حيث أن الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية حتى ينتقل الجزيء من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص ويتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز كما هو موضح في الشكل (II-2) :



الشكل (II-2): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء.

فقط الفوتون الذي طاقته $h\nu$ مساوية لطاقة الانتقال $(E_2 - E_1)$ هو الذي يتم امتصاصه [40].

لذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء، أي المجموعة الوظيفية وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المستعملة لتشخيص المجاميع الوظيفية [40].

ملاحظة:

تقاس أطيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول الموجة λ الذي تمتصه مادة ما ويعتبر الميكرون (μm) وحدة قياس الطول الموجي، كما يمكن قياس هذه الأطيف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي cm^{-1} .

II-2-1-2 خواص الأشعة تحت الحمراء:

من خواص الأشعة تحت الحمراء ما يلي:

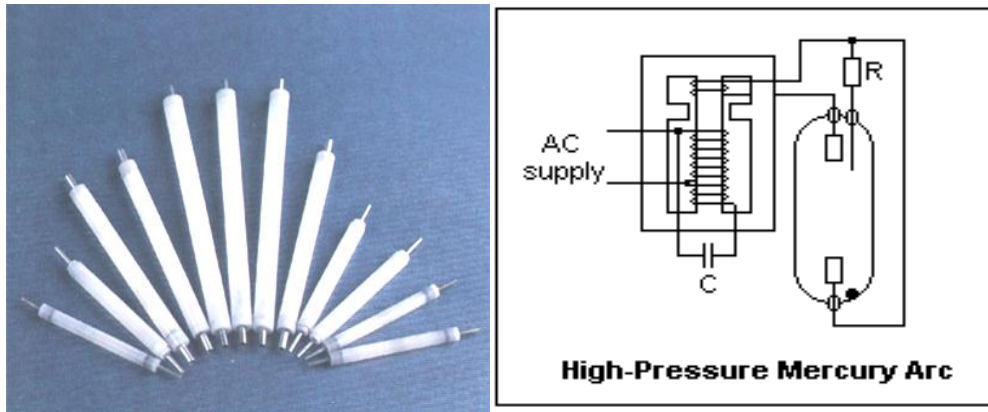
- غير مرئية أي لا يمكن ملاحظتها بالعين المجردة.
- لها سرعة نفاذية كبيرة خلال بعض الاجسام غير الشفافة بالنسبة للضوء المرئي مثل ورقة سوداء.
- يمكن للأجسام كافة ان تصدرها وتزداد شدة اصدار الأجسام لها بزيادة درجة حرارتها.
- تمتاز بقلة الانتشار في الجو نظرا لكبر طول موجتها [39].

3-1-II مصدر الأشعة تحت الحمراء:

تنوعت وتعددت مصادر هذه الأشعة إلا أن معظمها ينتج من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجة (1500-2000°C) ومنها:

1-3-1-II المصباح الزئبقي القوسي ذو الضغط العالي:

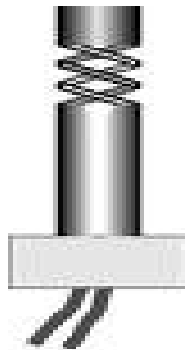
وتستخدم هذه اللمبة لإنتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR كما في الشكل (II-3):



الشكل (II-3): المصباح الزئبقي.

2-3-1-II القضيب المتوهج:

ويتكون من قضيب من كبريد السليكون (SIS) طوله (50mm) وقطره حوالي (4mm) ويتم تسخينه كهربائياً حتى درجة (1200°C) ليعطي طيف مستمر بين (5000-600cm⁻¹).



الشكل (II-4): القضيب المتوهج.

II-3-1-3 السلك المتوهج:

يشبه القضيب المتوهج وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR.



الشكل (II-5): المصباح المتوهج.

II-3-1-4 مصباح نرنست المتوهج:

ويتكون هذا المصباح من عدة أكاسيد لبعض عناصر الأرض النادرة في صورة قضيب ذو قطر (1-2mm) وطوله (20mm) وعادة يكون من الزركونيوم (Zr)، ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاطين الرصاص (Pb، Pt) ليسمح بمرور التيار الكهربائي، ونظرا لأن مرور التيار الكهربائي يكون صغيرا جدا في درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم مبدئيا بتسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500C°) وعند مرور التيار ترتفع حرارة المصباح إلى الدرجة المناسبة و اللازمة لإنتاج الأشعة وينشر هذا المصباح طيف بين (7100-1000cm⁻¹) ولكنه أقل انتظاما من القضيب المتوهج [42].



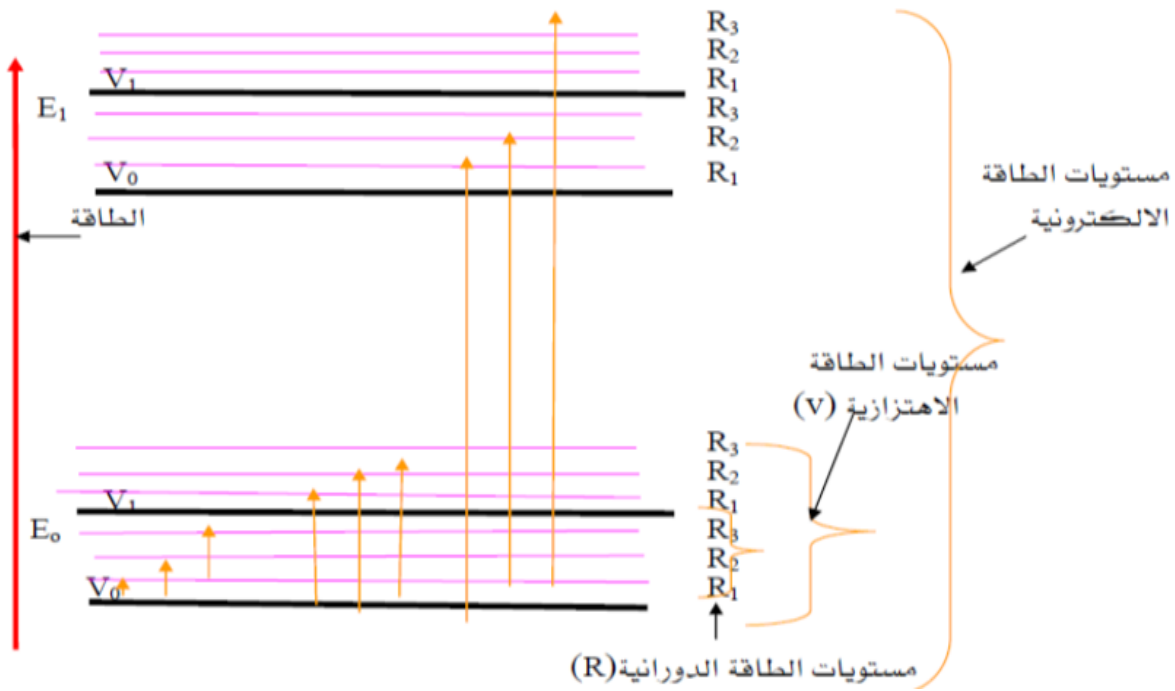
الشكل (II-6): مصباح نرنست.

II-1-4 الدراسة النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء:

II-1-4-1 مستويات الطاقة في الجزيئات:

تحتوي الذرة على مستويات طاقة إلكترونية (انتقال إلكتروني) فقط، ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية مستويات طاقة اهتزازية ودورانية، ومستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية، إن امتصاص الأشعة يؤدي إلى اهتزاز الذرات بالنسبة لبعضها البعض أما المستويات الدورانية فتظهر نتيجة دوران الجزيء حول محوره.

يوضح الشكل (II-7) مستويات الطاقة المختلفة في الجزيء.



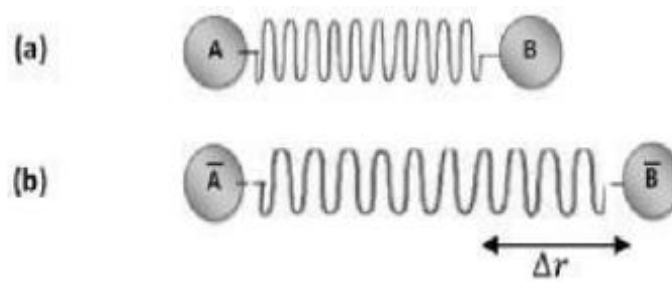
الشكل (II-7): مخطط يوضح مستويات الطاقة للجزيء.

يوضح هذا المخطط أن في كل مستوى طاقة إلكترونية (E) يوجد عدة مستويات اهتزازية (V) وكل مستوى اهتزازي يحوي عدة مستويات طاقة دورانية (R)، ويتضح أن الانتقالات الإلكترونية أكبر طاقة من الاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية.

II-1-4-2 الاهتزازات التوافقية:

يحدث اهتزاز لذرات جزيء ما عند تعرضه لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث تنتج سلسلة من القمم التي تعتمد على عدد الذرات التي يتشكل منها الجزيء ولتوضيح نظرية الاهتزاز نقوم بدراسة نموذج جزيء ثنائي الذرة.

لكي نفهم معنى الاهتزازات التوافقية نأخذ جزيئة ثنائية الذرة ونشرح كيف يتم اهتزاز هذه الجزيئة، يمكن تمثيل الجزيء المتزن ذي الذرتين بنابض يربط بين كتلتين A و B كما هو موضح في الشكل (II-8).



الشكل (II-8): رسم تخطيطي لهزاز توافق.

فإذا أزيحت إحداهما عن الأخرى إلى الموضعين الجديدين $\bar{A}$ و $\bar{B}$ كما في الشكل (b-8)، فإن هناك قوة ما سترجع النظام إلى الحالة الأولى (الشكل: 8-a)، إذا رمزنا لهذه القوة بـ f فإنها ستتناسب مع المسافة Δr كما هو مبين في المعادلة:

$$f = k\Delta r \quad (II - 1)$$

وستكون محصلة الحركة النهائية فيما لو أطلقنا الكتلتين $\bar{A}$ و $\bar{B}$ هي حركة توافقية و التي تعرف بقانون هوك [42] (Hook's law).

أ- قانون هوك وحساب استطالة الروابط:

يطبق قانون هوك لحساب تردد الاستطالة بين ذرتين [42].

ويعطى التردد بالعلاقة التالية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (II - 2)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (II - 3)$$

حيث:

μ : الكتلة المختزلة.

m_1 : الكتلة الذرية للذرة x_1 .

m_2 : الكتلة الذرية للذرة x_2 .

k : ثابت قوة الرابطة.

يعطى:

من أجل الرابطة الأحادية $k = 5.10^5 \text{ N/m}$

من أجل الرابطة الثنائية $k = 10.10^5 \text{ N/m}$

من أجل الرابطة الثلاثية $k = 15.10^5 \text{ N/m}$

ب- طاقة الجهد للحركة التوافقية:

الطاقة الحركية للكتلة و النابض تعتبر معدومة عندما تكون الكتلة ساكنة أو عند وضع الاتزان، وعند استطالة أو انكماش النابض فإن طاقة النظام تزيد بكمية تساوي العمل اللازم لإزاحة الكتلة.

$$\Delta E = -F dr \quad (\text{II} - 4)$$

بتعويض قيمة f في المعادلة تصبح العلاقة كالتالي:

$$\Delta E = kr dr \quad (\text{II} - 5)$$

بحساب تكامل المعادلة (II-5)، فإن الطاقة تعطى بـ [39].

$$E = \int_0^E dE = k \int r dr \quad (\text{II} - 6)$$

$$E = \frac{1}{2} r^2 K \quad (\text{II} - 7)$$

ج- الاهتزازات في الجزيئات المتعددة الذرات:

يتوقف عدد الاهتزازات للجزيء على شكله الهندسي وعدد ذراته، حيث يعطى عدد الاهتزازات لجزيء الخطي بـ $(3n-5)$ و $(3n-6)$ للجزيء غير الخطي، حيث N عدد ذرات الجزيء. تصنف الاهتزازات الجزيئية حسب النمط و الحركة إلى نوعين أساسيين: اهتزازات الاستطالة و اهتزازات الانحناء.

1- اهتزازات الاستطالة:

وهي التي يحدث فيها تغير في طول الروابط بين الذرات و يكون بالزيادة أو بالنقصان دون تغير في الزوايا بين الروابط، وتنقسم بدورها إلى عدة أقسام [39].

- اهتزاز استطالة بسيط:

يشمل استطالة رابطة واحدة مثل الروابط الفردية في جزيء كلور الهيدروجين.

- اهتزاز استطالة مزدوج:

وهي عبارة عن استطالة رابطتين أو أكثر في نفس الوقت مثل استطالة الرابطتين لكربون متصل بذرتين من الهيدروجين وهنا يحدث نوعين من الاستطالة المزدوجة.

✓ استطالة مزدوجة متماثلة:

يحدث في هذا النمط استطالة أو انكماش للرابطين في نفس الوقت.

✓ استطالة مزدوجة غير متماثلة:

وفيه تستطيل إحدى الروابط بينما تتكماش الأخرى وذلك في نفس اللحظة وبشكل متزامن [44].

2- اهتزازات الانحناء :

في هذا النوع من الاهتزازات تقترب الذرات من بعضها البعض ثم تبتعد مما يؤدي إلى تغير في الزوايا دون تغير في طول الروابط وهناك عدة أنواع حسب ما إذا تمت الحركة داخل أو خارج المستوي [39].

- الحركات داخل المستوي:

* حركة الاهتزاز-انحناء المتأرجحة:

تقوم الوحدات التركيبية بتأرجح إلى الخلف و الأمام في نفس المستوي.

* حركة الاهتزاز-انحناء المقصية:

يحدث للذرتين غير المرتبطتين تقارب وتباعد في نفس المستوي بالنسبة لبعضهما بشكل يشبه حركة المقص.

- الحركات خارج المستوي:

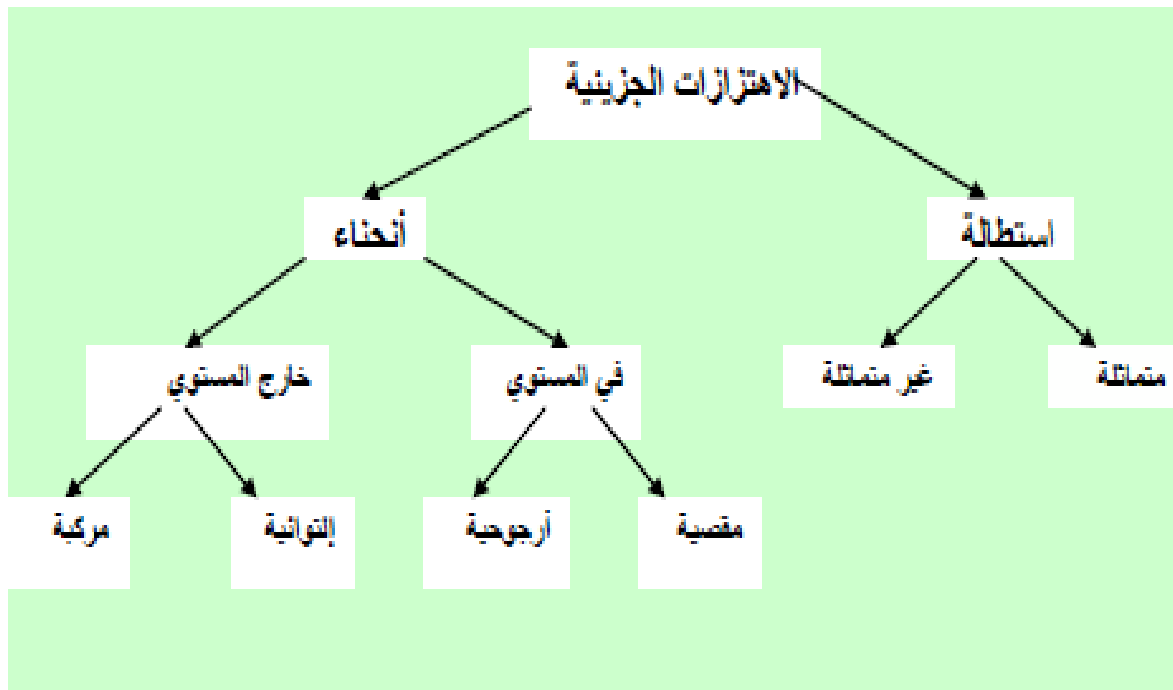
* حركة اهتزاز انحناء المركبة:

تتأرجح الوحدات التركيبية (غير الخطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف و الأمام خارج مستوي الاتزان المشكل للذرة و روابطها.

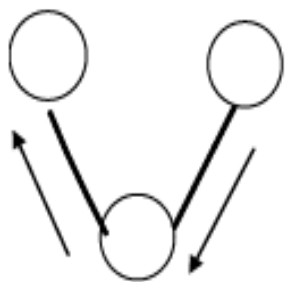
* حركة الاهتزاز الانحناء الالتوائية:

تقوم الذرات بالالتفاف حول الرابطة بينها ويبقى باقي الجزيء خارج مستوي الاتزان [44].

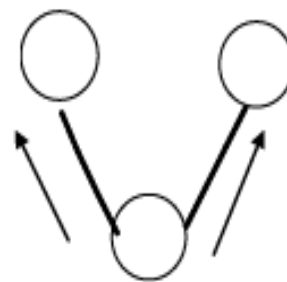
يعطي المخطط التالي (الشكل II-9) أنواع الاهتزازات حسب نمط الحركة و المستوي فيما يعطي الشكل (II-10) نماذج توضيحية.



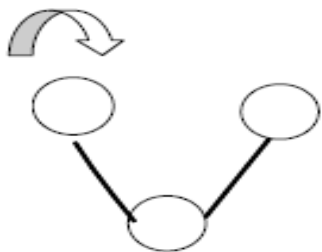
الشكل (II-9): مخطط يمثل أنواع اهتزازات الاستطالة و الانحناء.



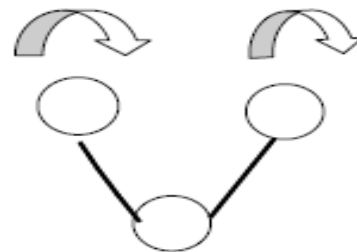
استطالة غير متماثلة



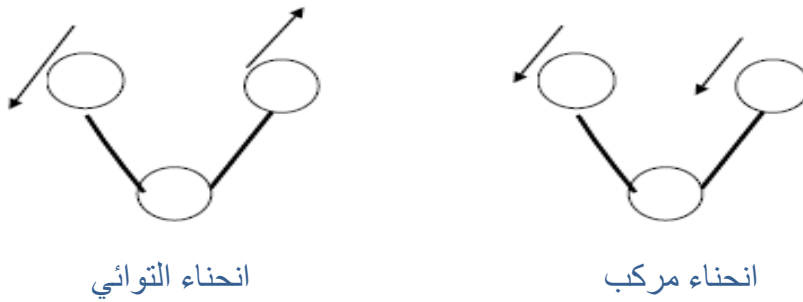
استطالة متماثلة



انحناء مقصي



انحناء أرجوحي



انحناء التوائي

انحناء مركب

الشكل (II-10): نماذج توضيحية لبعض أنماط الاهتزاز [39].

II-3-4-1 الحركة الانتقالية (الإنسحابية):

تعتبر الحركات الانتقالية عن حركة الجزيء كوحدة في الوسط الذي يوجد فيه، حيث ينتقل الجزيء من موضع إلى آخر في الفراغ، ويحدد موضع الجزيء بالنسبة لمركز كتلته بثلاثة إحداثيات وبذلك يمكن أن تأخذ أي قيمة من قيم الطاقة [42].

II-4-4-1 الحركة الدورانية:

وهي حركة الجزيء حول أحد الإحداثيات الأساسية بشكل دائري.

إن مستويات الطاقة الدورانية مستويات كمية، ومنه فإن الانتقال من مستوى طاقة دوراني إلى مستوى طاقة آخر أعلى منه، يحدث بامتصاص كمية محددة من الطاقة ويمكن ملاحظة أن طاقة الدوران تكون مماثلة لطاقة الفوتون للأشعة القصيرة [42].

II-5-4-1 حركة الاهتزاز-دوران في الجزيئات:

في درجة حرارة 0K تكون الذرات في حركة مستمرة ولكل منها ثلاث درجات حرية و ثلاث إحداثيات كارتيذية (X, Y, Z) وينتج عن الحركات طاقة ميكانيكية كلية لكل جزيء معزول.

$$E_{Tot} = E_R + E_V + E_e + E_T \quad (II-8)$$

حيث:

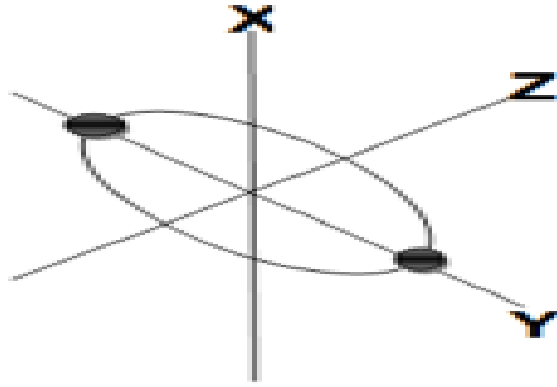
E_R : طاقة الدوران.

E_V : طاقة الاهتزاز.

E_e : الطاقة الإلكترونية.

E_T : طاقة الانسحاب.

قيم هذه الطاقات مختلفة بشكل مستقل فيما بينها وفق تقريبات بور [44].



الشكل (II-11): الحركات الدورانية في الجزيئات الخطية (جزيء ثنائي الذرة).

II-1-5 العوامل المؤثرة في الاهتزاز:

إن العوامل التي تؤثر على ترددات الاهتزاز كثيرة حيث من الصعب الربط بين الخصائص الهندسية و الإلكترونية للروابط نتيجة لعدة تأثيرات سنتطرق لمناقشتها:

- التأثير الخارجي:

إن الانتشار للشحنات وعدم تمركزها يقلل من ثابت القوة K . فمثلا من أجل الكربونيل يقل التردد بمقدار 40cm^{-1} .

- التأثير الداخلي:

• تأثير ثابت القوة K :

من أجل اهتزازات الاستطالة كلما كانت الذرات مشدودة أكثر كلما كان ثابت القوة أكبر.

• تأثير التضاعف:

زيادة ثابت القوة k تستلزم زيادة التضاعف $v_{C\equiv C} > v_{C=C} > v_{C-C}$.

• تأثير الكتلة المختزلة μ :

تأثير الكتلة المختزلة مماثل لتأثير ثابت القوة k حيث إن التغير في قيمة μ ينتج عنه تغير في التردد ν .

• تأثير الرابطة الهيدروجينية:

وجود الرابطة الهيدروجينية يخفض من تواتر الاستطالة (O-H) ويزيد من سمك الحزمة فنجدها عند الامتصاص واضحة و عريضة.

• التغير في عزم ثنائي الأقطاب:

يتم امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل الجزيئات المستقطبة أي التي تملك عزم ثنائي أقطاب مثل: (CO، NO) محدثة بذلك حركة اهتزازية كنتيجة للتغير في عزم ثنائي أقطاب، فإذا كان تواتر الإشعاع مساويا للتواتر الاهتزازي الطبيعي للجزيء يحصل انتقال من مستوي طاقة اهتزازي ادنى إلى مستوي أعلى طاقة وهذا مع مراعاة قاعدة الاختبار [39].

يمكن حساب عزم ثنائي أقطاب للرابطة القطبية من العلاقة:

$$\mu = ql \quad (II - 9)$$

q: الشحنة في الذرات المكونة للرابطة.

l: طول الرابطة.

وعلى ذلك فإن التغير في طول الرابطة سوف يؤدي إلى التغير في عزم ثنائي أقطاب بصورة دورية وبذلك ينشأ تيارا كهربائيا متذبذبا نتيجة للتغير في عزم ثنائي أقطاب.

أما في الجزيء غير القطبي مثل جزيء ثنائي الهيدروجين فإنه لا يحتوي على عزم قطبي وبذلك لا ينشأ تيار كهربائي نتيجة لتمدد الرابطة و لا يحدث الامتصاص.

وتتوقف كثافة الامتصاص لأي حركة اهتزازية في الجزيء على حجم التغير في عزم ثنائي أقطاب المرتبط بهذه الحركة [44].

II-1-6 شدة الامتصاص:

تتوقف قيمة شدة الامتصاص على حجم التغير في عزم ثنائي أقطاب للجزيئات المهتزة، بصفة عامة فإن شدة الامتصاص لأي حركة اهتزازية تتناسب مع مربع التغير الحادث في قطبية الجزيء.

• قياس شدة الامتصاص:

إن طريقة التقدير الكمي لشدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لا يختلف عن طريقة التقدير الكمي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، ولكن هناك بعض الاعتبارات التي يجب مراعاتها وهي:

- في منطقة الأشعة فوق البنفسجية و المرئية يقاس الامتصاص بمقارنة شدة الأشعة الخارجة من المذيب مع شدة الأشعة الخارجة من العينة.

واستخدام خلية المذيب في هذه الحالة يعمل على إزالة الفقد في شدة الأشعة الناتجة عن الانعكاس وتشتت الأشعة على جدار الخلية، وكذلك الامتصاص الناتج من المذيب نفسه، ولا تستخدم هذه الطريقة في الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء، لأن سمك الخلايا المستخدمة في امتصاص الأشعة تحت الحمراء يكون صغيرا جدا ومن الصعب الحصول على خليتين لهما نفس السمك، فضلا عن ذلك فإن نوافذ الخلايا معرضة للتغير بسبب الجو أو المذيب، ولهذا فإنه عادة لا تستخدم إلا خلية واحدة مع استبعاد خلية المقارنة.

- يلاحظ أن جميع أجهزة الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء تستخدم وحدة تسجيل لذلك يجب إجراء عملية معايرة لتدرج وحدة التسجيل من الصفر إلى المئة إمرار ضوئي.

- لإجراء القياس يوضع المذيب في خلية ويضبط الإمرار الضوئي على 100% ثم يزال المذيب ويوضع محللول العينة في نفس الخلية ثم يجرى تسجيل امتصاص العينة وتحسب الامتصاصية من العلاقة (II-10).

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (II - 10)$$

حيث I_T يتم تقديرها من منحنى الامتصاص.

I_0 : شدة الأشعة الوارد.

I_T : شدة الأشعة النافذة.

II-1-7 قيمة تردد الاهتزاز:

تعتمد قيمة التردد على:

1. نوع الروابط المكونة للجزيء.

2. وزن الذرات المتضمنة في الجزيء.

إن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساويا لتردد الأشعة الساقطة.

- يجب الإشارة إلى أنه لا تمتص كل الجزيئات الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون هنالك تغير في طبيعة الجزيء الناتج من تغير في طول الرابطة.

II-1-8 "قواعد الاختيار" امتصاص الأشعة من قبل الاهتزازات الجزيئية:

II-1-8-1 القاعدة الأولى:

لكي تمتص جزيئة ما الأشعة تحت الحمراء كطاقة اهتزازية مهيجة لابد وأن يحدث في الجزيئة تغير في عزم ثنائي الأقطاب حال اهتزازها.

وطبقا لذلك فإننا لا نتوقع في جزيئة مكونة من ذرتين متشابهتين (H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2) أن يحدث فيها امتصاص للأشعة تحت الحمراء نتيجة مط (سحب) الذرتين عن بعضهما.

واستنادا للقاعدة فإن أي تغير في اتجاه أو قيمة عزم ثنائي الأقطاب خلال الاهتزاز يؤدي بذلك إلى اهتزاز مستقطب يتفاعل مع المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مؤديا بذلك إلى امتصاص الأشعة [45].

II-1-8-2 القاعدة الثانية:

تنص على أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يحدث انتقالات يكون فيها ($\Delta V = \pm 1$) فقط.

وطالما أن أغلب الجزيئات تكون في المستوي الاهتزازي V_0 في درجة حرارة الغرفة، فأغلب هذه الانتقالات تحدث من حالة ($V_1 \leftarrow V_0$) وأن التردد الموافق لطاقة هذا الانتقال يسمى بالتردد الأساسي واستنادا للقاعدة-2 فإن الأشعة التي يكون فيها ($\Delta V = 2, 3, \dots$) تحدث فيها انتقالات بترددات ضعيفة [45].

إن أغلب الجزيئات ليست ذات اهتزاز توافقي تام و الانتقالات ($\Delta V = 2$) تحدث بترددات ضعف التردد الأساسي ($\Delta V = 1$) و الانتقال ($\Delta V = 3$) يكون ثلاثة أضعاف التردد الأساسي وغالبا ما يطلق عليها أسم الضعف الأول، الضعف الثاني..... كما أن الضعف الأول شدته أكبر من الضعف الثاني وهكذا [42].

II-1-9 طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

يطلق على مجموعة الامتصاصات الجزيئية في منطقة الأشعة تحت الحمراء و التي تعبر عن الحركات الاهتزازية الأساسية طيف الأشعة تحت الحمراء. يمثل الطيف بمنحى يعين عليه أفقيا العدد الموجي وعموديا النفاذية A أو الامتصاصية T.

غالبا لا يظهر في الطيف عدد امتصاصات جزيئية مساويا $3n-5$ للجزيئات الخطية و $3n-6$ للجزيئات غير الخطية على التوالي ويعود ذلك لعدة عوامل منها:

1. تغير صغير في قطبية الجزيء وبالتالي امتصاص ضعيف يصعب تمييزه في الطيف.
2. قرب بعض الامتصاصات من بعضها البعض بحيث تظهر كامتصاص واحد.
3. عدم ظهور امتصاصات لبعض الحركات الاهتزازية نظرا لعدم قطبية الجزيء أو لوجود استتالة تماثل لا تؤدي إلى تغير في عزم ثنائي الأقطاب [39، 42].

II-1-9-1 تطبيقات أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء:

يمكن الاستفادة من دراسة الأطياف الاهتزازية للجزيئات بـ:

1. تعيين ثابت قوة الرابطة الكيميائية الذي يبين مدى قساوة هذه الرابطة ويحدد قابليتها للتشوه وهذا بقانون هوك.
2. معرفة شكل الجزيء وتحديد عناصر التناظر (الاهتزاز التناظري الذي لا يرفقه تغير في عزم ثنائي الأقطاب).
3. التعرف على وجود مجاميع معينة مثل O-H، C=O، فالروابط و المجاميع في الجزيء تهتز بتوتر معين، فإذا امتص المركب إشعاعا يوافق توتر معين مميز لمجموعة ما كان ذلك دليلا على وجود تلك المجموعة فيه.

10-1-II علاقة المجاميع الوظيفية بامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

لدراسة العلاقة بين المجاميع الوظيفية لأشعة تحت الحمراء يجب التطرق إلى أهم الامتصاصات المميزة لها:

1-10-1-II الهيدروكربونات:

1-1-10-1-II الألكانات:

يكون الطيف عامة و بسيط ويحتوي على بعض القمم حيث:

الرابطه (C-H) تعطى تمدد عند (1300cm^{-1}) ، (3.33μ) .

الألكانات تكون الامتصاصات عند (1300cm^{-1}) ، (3.33μ) .

لمجموعة الميثيل (CH₃) امتصاص مميز عند حوالي (7.27μ) ، (1375cm^{-1}) .

ويعطي الميثيل امتصاص (1450cm^{-1}) ، (6.90μ) .

2-1-10-1-II الألكينات:

(=C-H) - يعطي تمدد على اليسار (3.33μ) ، (300cm^{-1}) .

(=C-H) - يعطي انحناء خارج المستوي $(1000-650\text{cm}^{-1})$ ، $(10-15\mu)$.

(C=C) - يعطي تمدد في المجال $(1660-1600\text{cm}^{-1})$ ، $(6.02-6.25\mu)$.

3-1-10-1-II الألكينات:

$\equiv\text{C-H}$ - تمدد يقع عادة في حوالي (3300cm^{-1}) ، (3.0μ) .

$\text{C}\equiv\text{C}$ - تمدد بالقرب من (2150cm^{-1}) ، (4.65μ) ، علما بأن الترافق يزيح تمدد $\text{C}=\text{C}$ على اليمين.

2-10-1-II الحلقات العطرية:

=C-H - يعطي تمدد في المجال (300cm^{-1}) ، (3.33μ) .

=C-H - الانحناء خارج المستوي في المجال: $(11.1-14.5\mu)$ ، $(900-690\text{cm}^{-1})$.

ويمكن استخدام هذه العصابات بسهولة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقات.

$\text{C}=\text{C}$ - تقع امتصاصات تمدد للحلقة غالبا بشكل ازواج ثنائية في (1600cm^{-1}) ، (6.25μ) و (6.78μ) ، (1475cm^{-1}) .

ويمكن استخدام هذه الإمتصاصات الضعيفة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقة.

أ- الحلقات وحيدة التبادل:

تتميز بامتصاصين حيث يعطى الامتصاص الأول بالقرب من (690cm^{-1}) ، $(14.5\ \mu\text{m})$ ، والثاني بالقرب من (750cm^{-1}) ، $(13.3\ \mu\text{m})$.

ب- الحلقات ثنائية التبادل الأورثو:

وتتميز بقمة وحيدة بالقرب من (750cm^{-1}) ، $(13.3\ \mu\text{m})$ ويمكن ملاحظة هذا النموذج في طيف أورثو-كلور التولوين.

ج- الحلقات ثنائية التبادل الميتا:

تعطي هذه المركبات قمة قرب (690cm^{-1}) ، $(14.5\ \mu\text{m})$ بالإضافة إلى أخرى قرب (780cm^{-1}) ، $(12.8\ \mu\text{m})$ وفي كثير من الأحيان يمكن ملاحظة قمة ثالثة ذات شدة متوسطة قرب (880cm^{-1}) ، $(11.4\ \mu\text{m})$.

د- الحلقات ثنائية التبادل البار:

تبدى قمة قوية في المنطقة ما بين $(800-850\text{cm}^{-1})$ ، $(12.5-11.8\ \mu\text{m})$.

II-10-3 الكحولات و الفينولات:

O-H- يبدي التمدد الحر لهذه الرابطة قمة حادة في $(3650-3600\text{cm}^{-1})$ ، $(2.74-2.78\ \mu\text{m})$.

C-O- يقع اهتزاز الامتطاط عادة في المجال $(1250-1000\text{cm}^{-1})$ ، $(8-10\ \mu\text{m})$.

II-10-4 الايتيرات:

C-H- إن من أهم القمم تلك التي تعود للامتطاط $(7.7-10.0\ \mu\text{m})$ ، $(1300-1000\text{cm}^{-1})$.

أن غياب C=O و O-H يؤكد أن الامتطاط لا يعود إلى وجود الأستر وهذا يدل على أن المركب هو الإيتيرات [46].

II-11-1 تفسير أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء (التفسير النوعي):

تفسر أطياف الامتصاص على أساس إيجاد المجموعات الوظيفية المرافقة لقمم الامتصاص.

تقسم المنطقة الوسطى من الأشعة تحت الحمراء إلى أربعة مناطق يوافق كل منطقة اهتزازات معينة للروابط. لابد وأن نعرف مسبقا المعلومات المتوفرة حول المادة قبل الشروع بتفسير طيفها مثل:

- ✓ العناصر الكيميائية المعروفة (المشخصة) و الموجودة في تركيبها.
- ✓ العناصر الكيميائية غير الموجودة بالتركيب.
- ✓ الحالة الفزيائية و اللون.
- ✓ نقاوة المادة سواء كانت واحدة أو مزيجا.
- ✓ المكونات الممكنة.

نقسم منطقة ($5000-500\text{cm}^{-1}$) إلى منطقتين:

أ- منطقة المجاميع الوظيفية المميزة في المجال ($5000-1350\text{cm}^{-1}$).

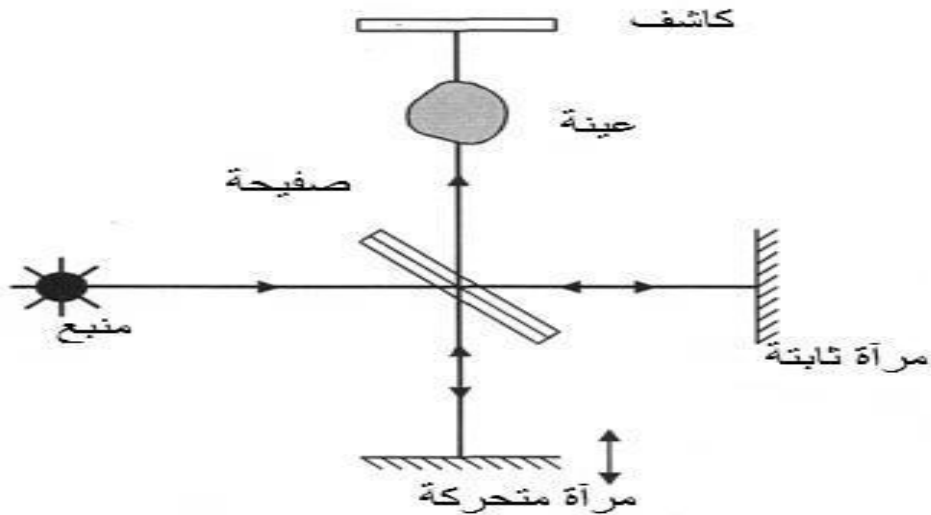
ب- منطقة التركيب الدقيق في المجال ($1350-650\text{cm}^{-1}$).

حيث:

- 1- نركز أولاً على المنطقة الأولى ($1000-5000\text{cm}^{-1}$) ونلاحظ الامتصاص القوي ثم المتوسط (و الضعيفة إذا كانت عملية التشخيص سهلة).
- 2- نعين نوع الاهتزازات بالنسبة لـ (C-H) في حالة وجودها وذكرها في حالة غيابها.
 - ✓ ترددات (C-H) تحدث بين ($2500-3000\text{cm}^{-1}$).
 - ✓ إذا كانت فوق (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون أو المركب غير مشبعة (الأوليفينات أو الأستلينات)
 - ✓ إذا كانت أقل من (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون أو المركبات مشبعة (المركبات البرافينية).
 - ✓ إذا كانت أكبر أو أقل من (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون مشبعة وغير مشبعة في أن واحد.
 - ✓ حزمة امتصاص في حدود (1500cm^{-1}) تعني (CH_3) أو (CH_2).
 - ✓ حزم امتصاص في حدود (1300cm^{-1}) تعني ($\text{C}-\text{CH}_3$).
- حزمة الامتصاص متوسط الشدة في المجال ($1600-1650\text{cm}^{-1}$) تعني سلسلة من أربعة أو أكثر من مجموعة المثلين.
- 3- نعين إن أمكن ذلك نوع المركب أو المركبات الموجودة.
 - ✓ وجود أو غياب حزمات امتصاص متوسط الشدة في حدود ($1500-1600\text{cm}^{-1}$) وهذا يشير إلى وجود أو غياب المواد الأروماتية.
 - ✓ وجود حزمة امتصاص متوسط الشدة في ($1600-1650\text{cm}^{-1}$) تعني وجود الألفينات (وبغياب هذه الحزمة قد توجد كذلك الألفينات).
 - ✓ وجود حزمة امتصاص ضعيفة في حدود (2000cm^{-1}) أو حزمة امتصاص متوسطة في (2000cm^{-1})، وحزمة امتصاص متوسطة في (2100cm^{-1})، يعني وجود مشتقة اسيتيلينية وبغيابها قد تبقى المجموعة الاسيتيلينية موجودة.
 - ✓ إذا كانت ($-\text{CH}_2-$ أو $-\text{CH}_3-$) موجودتان وليس الأروماتية أو الاليفينية (سلسلة ذات أواصر مزدوجة) أو الاسيتيلينية (سلسلة ذات أواصر ثلاثية) فتوقع وجود المركبات الاليفاتية (سلسلة أحادية الأواصر).
 - ✓ بعد تحديد نوع المركب، نستمر بمعرفة نوع الأوليفين، عدد ومواقع المجاميع المعوضة في المركب الأروماتي (حلقة غير مشعة رمزها الاعتيادي حلقة بنزين).
 - ✓ إذا وجدت قمم امتصاص في المجال ($1000-3300\text{cm}^{-1}$) تتخللها حزمات امتصاص عريضة وإذا لم تحدد هذه الحزمات للمركبات العضوية فنعتبرها مركبات لا عضوية.

II-1-12 جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، مخطط مبدأ عمله موضح في الشكل التالي (II-12):



الشكل (II-12): مخطط لمطياف الأشعة تحت الحمراء.

يستخدم مصدر ضوء متعدد الألوان. تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين. توجه كل حزمة باستخدام مرآيا إلى العينة. يمكن لإحدى المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على مجموعة كبيرة من الأطوال الموجية [47]. أي إشارة تمثل أهداب التداخل المتحصل عليها انطلاقاً من وجود فرق في الحزمة الضوئية.

يقوم الكاشف (عادة يكون حرارياً) بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فننتحصل على إشارة مأخوذة عن العينات. من ثم تحول هذه الإشارة إلى إشارة رقمية، ثم يتم حساب فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [48].

II-1-13 تهيئة النموذج:

إن خلايا الامتصاص المستخدمة في المنطقة تحت الحمراء صممت بحيث لا تمتص طاقة الأشعة تحت الحمراء، وأغلب ما يجري من التحليل بهذه المطيافية يتم في المنطقة 400 إلى 4000cm^{-1} ، وفي هذه المنطقة تستخدم الخلايا المصنوعة من أملاح NaCl ، KBr ، CsBr ، وتعتبر هذه الأملاح ممتصة للرطوبة، لذلك يجب حفظها في وعاء التجفيف في حالة عدم استعمالها.

إن اختيار نوع الخلية يعتمد على المنطقة المراد البحث فيها ونوع النماذج المستخدمة، على أن لا يتفاعل معها. إذا كان النموذج صلباً فهناك طريقتان لتهيئة النماذج للتحليل، حيث يستخدم مادة ماسكة للنموذج تكون منفذة للأشعة تحت الحمراء وهما:

• طريقة السحق:

في هذه الطريقة تستخدم مادة سائلة مثل مادة النوجل (Nujol)، وهو زيت معدني، حيث يؤخذ قليل من النماذج ويمزج مع النوجل (الذي تظهر له ثلاثة حزمات امتصاص في $2.7 \mu\text{m}$ ، $3.5 \mu\text{m}$ ، $9.6 \mu\text{m}$) ويسحقان بشدة إلى أن تتكون منها عجينة، ثم يؤخذ قليل من هذه العجينة فتوضع بين الخلية المصنوعة من الملح لغرض التحليل

• طريقة الحبة:

حيث يمزج 10 mg من النموذج مع 200mg من مادة منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل CsBr، KBr ويتم سحقها بشدة بواسطة الهاون ثم يضغط المزيج بواسطة المكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصا قطره 10mm وبسمك 0.5mm [49].

II-2 تشتت رامان :

اكتشاف مفعول رامان كان في عام 1928 من قبل تشاندرا سيخارا رامان، أستاذ الفيزياء في جامعة كالكوته (الهند)، الذي فاز بجائزة نوبل للفيزياء عام 1930 لعمله على تشتيت الضوء و لاكتشاف التأثير الذي سمي باسمه.

II-2-1 مبدأ فعل رامان :

عند تعريض العينة (صلبة، سائلة، غازية) إلى أمواج كهرومغناطيسية أحادية اللون، فإن الجزء الأكبر من الإشعاع يعبر والجزء المتبقي يتشتت أي يغير اتجاهه أين لا يخضع لقوانين البصريات الهندسية [50].

في التحليل الطيفي لرامان يتم إثارة المواد من خلال تسليط إشعاع كهرومغناطيسي أحادي (الليزر) فيعمل على رفع العينة إلى مستويات طاقوية ظاهرية، ومن هذه المستويات الطاقوية و الانتقالات يتم الكشف عن تركيبة العينة.

تنقسم الإشعاعات المشتتة إلى نوعين :

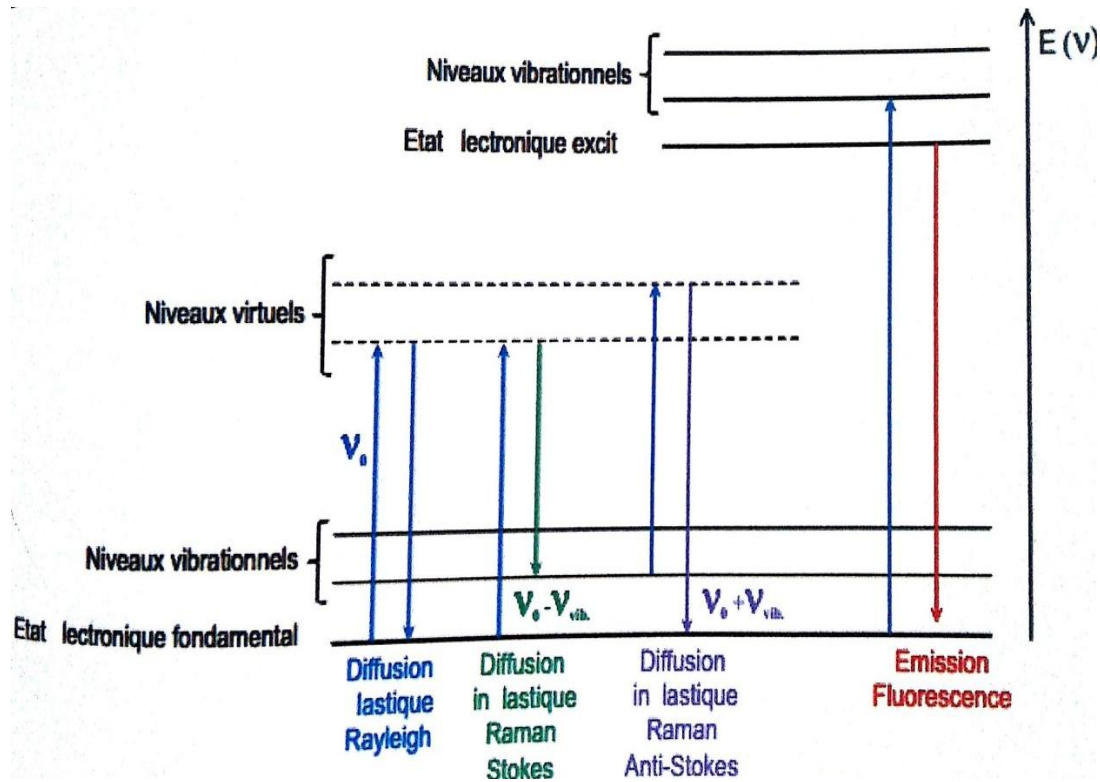
II-2-2 أشعة تشتت رايلي :

في هذا النوع تشتت الأشعة بصورة مرنة أي لا تتغير طاقتها، ومع ذلك فإن جزء صغير من الفوتونات يتفاعل مع المادة ويتبادل معها الطاقة وفي هذا التشتت يمكن بقاء الجزيء في الحالة الطاقوية الأساسية.

II-2-3 أشعة ستوكس وضد ستوكس:

في هذا النوع تشتت الأشعة بصورة غير مرنة أي يحدث تبادل في الطاقة بين المادة والإشعاع، فتمتص المادة الطاقة من الفوتونات.

التغير في طاقة الفوتون يعطي معلومات عن مستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية للجزيئة المثارة، وحتى يحدث انتشار رامان يجب ان يؤدي الحقل المثير إلى تغير في استقطابية الجزيء. جميع الأشعة المشتتة تحلل من طرف جهاز المطياف ويتم الكشف عن تركيبة وتشكيلة العينة .



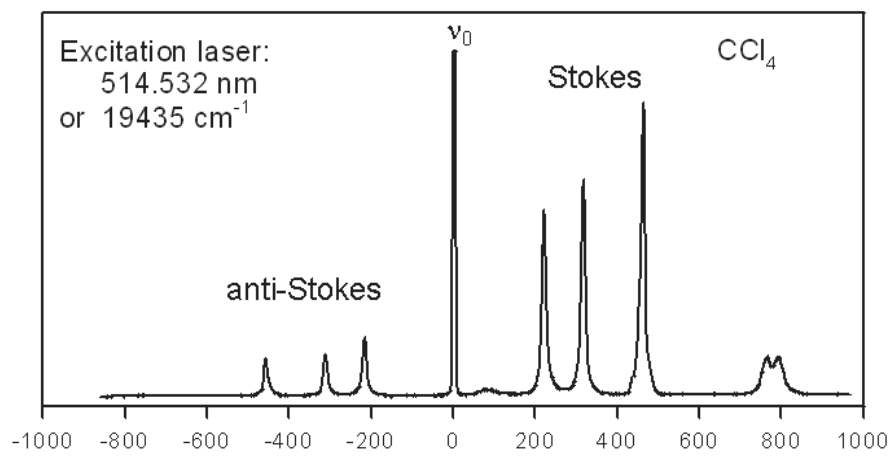
الشكل (II-13): مختلف انتقالات الطاقة في مفعول رامان [51].

حيث:

ν_0 : تردد يتوافق مع تردد الليزر.

ν_{vib} : يتوافق مع تردد اهتزاز الإثارة للجزيء [51].

يعطي الشكل (II-14) طيف رامان لرباعي كلوريد الكربون. في هذا الطيف نلاحظ أشعة رايلي و ستوكس وضد ستوكس.



الشكل (II-14): طيف رامان لرباعي كلوريد الكربون (CCl_4)، الذي يتفاعل مع أشعة الليزر عند طول موجي يساوي $\lambda = 514.532\text{nm}$ و تردد $\nu = 19435\text{ cm}^{-1}$ [52].

II-2-4 الدراسة النظرية لفعل رامان :

لقد تبين أن نظرية تشتت رامان مشابهة للانتقالات الاهتزازية والدورانية الكمية الموجودة في التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء [53].

عند وضع جزيء ما في حقل (مجال) كهربائي فإن سحابة من الإلكترونات تتحرك بالنسبة للنواة الموجبة الشحنة وبالتالي يكون للجزيء عزم ثنائي قطب كهربائي. في حالة مجال كهربائي ضعيف يتناسب عزم ثنائي القطب الناجم $\vec{p}$ مع الحقل الكهربائي $\vec{E}$.

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (\text{II-11})$$

وفي ثلاثة أبعاد تكتب المعادلة السابقة كما يلي:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II-12})$$

حيث $\vec{\alpha}$ هو ممتد الاستقطاب للجزيء. يمكننا أن نذكر هنا أن الاستقطاب هو تشوه السحابة الإلكترونية تحت تأثير مجال كهربائي خارجي.

وبمأن الفوتون يمكن اعتباره جسيما و موجة (ازدواجية موجة - جسيم)، الحقل الكهربائي $\vec{E}$ المرتبط بالموجة الكهرومغناطيسية المكونة من فوتونات يكتب كالتالي:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{II} - 13)$$

حيث: $\vec{E}_0$ سعة الحقل الكهربائي ، t الزمن و ν_0 تردد الفوتون .

عندما يتفاعل الفوتون مع جزيء فإنه يدفع العزم ثنائي القطب المتذبذب بنفس التردد ν_0 ، ويبعث فوتونا بنفس التردد ν_0 وهذا هو تشتت رايلي .

بالنسبة لرابطة جزيئية تهتز بتردد معين ν وبأخذ Q هو التغير في وضع مركز كتلة الجزيء بالنسبة إلى موضع التوازن:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{II-14})$$

وإذا أدى هذا الاهتزاز لتغيرات في الاستقطاب وإذا افترضنا أن هذه التغيرات سعة منخفضة، فمن المفترض أن يعتمد ممتد الاستقطاب على موضع الإلكترونات التي تدور حول النواة، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left[\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q. \quad (\text{II-15})$$

ويكتب عزم ثنائي القطب بالشكل:

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E} + \left[\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q \cdot \vec{E} \quad (\text{II-16})$$

عزم ثنائي القطب دالة أيضا للإحداثيات الطبيعية Q .

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left[\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi \nu t)] \quad (\text{II-17})$$

كما نعلم :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (\text{II-18})$$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (\text{II-19})$$

- يصف الجزء الأول من المعادلة تذبذب ثنائي القطب بواسطة تشتت رايلي، في حين الجزء الثاني يصف التذبذب الناتج عن تشتت رامان، وهذا الجزء يحتوي على عنصرين، تردد $(\nu_0 + \nu)$ ويسمى تشتت ضد ستوكس (ربح الفوتون للطاقة) والتردد $(\nu_0 - \nu)$ يسمى تشتت ستوكس (فقدان الفوتون للطاقة).

هذين العنصرين لديهما طاقة ثابتة $(\pm \nu)$ تتعلق قيمتها بالطول الموجي للإثارة. فهذه الطاقة هي فريدة من نوعها لكل جزيء .

يشرح الميكانيك الكلاسيكي تشتت رامان بوضوح بوجود أو عدم وجود خطوط الطيف (قواعد الاختيار) على جانبي ذروة تشتت رايلي.

II-2-5 الانتقالات المسموحة والممنوعة [قواعد الاختيار] :

لوصف ظاهرة التشتت استخدمنا الميكانيك الكلاسيكي، ولمواصلة الدراسة نستخدم ميكانيك الكم للحصول على قواعد الاختيار.

يتم الحصول على قواعد الاختيار من خلال تقييم المرحلة الانتقالية :

$$R_{VV'} = \int (\Psi_V^* \alpha \Psi_{V'} dQ) E_0 \quad (II-20)$$

$R_{VV'}$: عزم الانتقال .

V و V' هما مستويا الاهتزاز.

كما ذكرنا سابقا، يمكن كتابة استقطابية α بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_{Q=0} Q \quad (II-21)$$

المرحلة الانتقالية تأخذ الشكل التالي:

$$R_{VV'} = \alpha_0 E_0 \int (\Psi_V \Psi_{V'} dQ) + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_{Q=0} E_0 \int (\Psi_V Q \Psi_{V'}) dQ \quad (II-22)$$

الطرف الأول من المعادلة (II-22) يساوي الصفر وذلك راجع إلى وجود تعامد طيف الدوران لرامان النقي وتشتت رايلي الذي يعتمد على الاستقطاب α_0 حيث $(V = V')$.

$$\int (\Psi_V \Psi_{V'} dQ) = 0 \quad (II-23)$$

أما التكامل الناتج من التحولات في الأشعة تحت الحمراء فهو متطابق مع قاعدة الاختيار لرامان وحسب الفرضية التوافقية لدينا $(\Delta V = \pm 1)$ أو $V' = V \pm 1$ وبالتالي الطرف الثاني للمعادلة (II-22) غير معدوم :

$$\int \Psi_V Q \Psi_{V'} dQ \neq 0 \quad (II-24)$$

وإذا كان :

$$\left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_{Q=0} \neq 0 \quad (II-25)$$

وهذا يعني أنه إذا كان هناك تغيير في الاستقطاب فإنه يكون بالنسبة لإحداثية الاهتزاز Q.

II-2-6 جهاز مطيافية رامان :

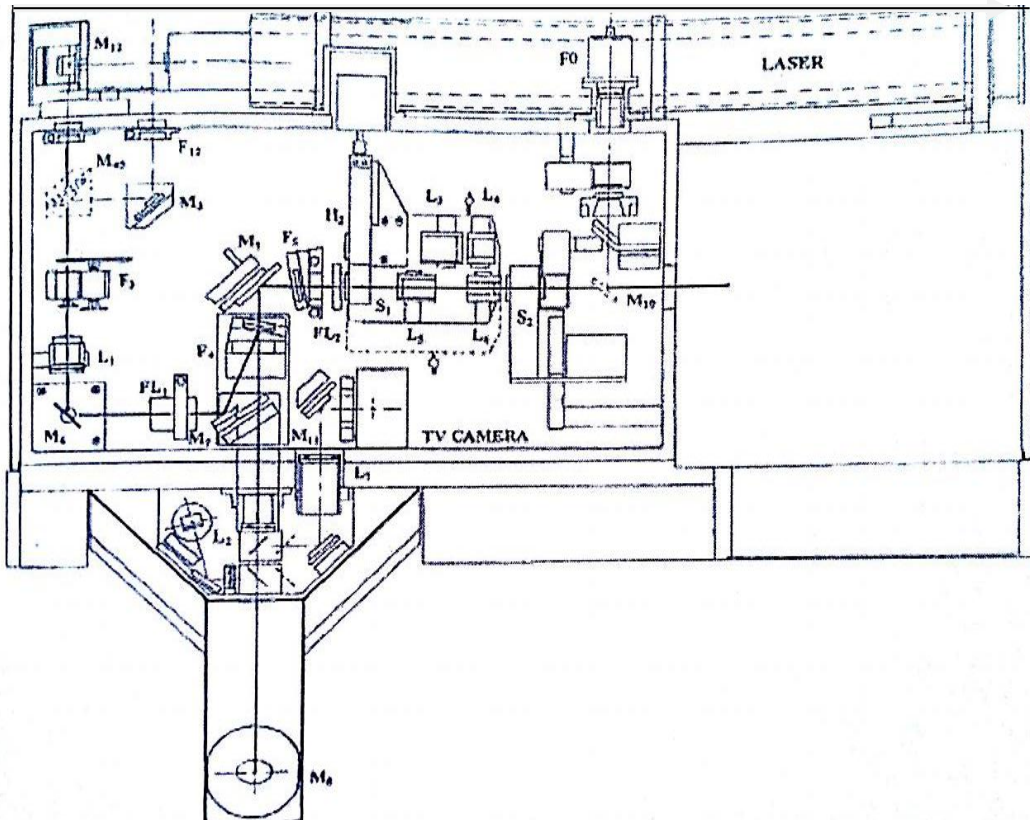
من بين أجهزة مطيافية رامان اخترنا هنا وصف مطياف HR800 علامة [جوبين-يوفن] المعروفة.

يستخدم في هذا الجهاز ليزر من النوع HeNe ذو الاستطاعة 20mw والطول الموجي المثير 632.817nm .

ينعكس الليزر الداخل بواسطة مرآتين M1, M2 الموضحة في الشكل (II-15).

ويتم استخدام مرشح التداخل لتجنب أي انعكاسات غير مرغوب فيها من الليزر، ويتم تركيز إشعاع الليزر بعد ذلك بواسطة العدسة L1 كما يتم وضع مرشحات أمام العدسة L1 وذلك لتقليل من قوة الليزر لتجنب تلف العينات المدروسة، بعد ذلك ينعكس شعاع الليزر بواسطة نظام يسمى LIRS نحو العينة حيث تعمل العدسة L3 على تركيز الأشعة الموازية على العينة.

وتقوم العدسات L8 - L7 بإسقاط الإشارة المتحصل عليها، الصورة الطيفية للمادة المدروسة يمكن الحصول عليها من الكاشف ذو النوع CCD.



الشكل (II-15): عرض لمطياف رامان HR800 [54].

الخلاصة:

مطيافيتا رامان والأشعة تحت الحمراء هما تقنيتان تكمل إحداها الأخرى، وهما تستندان على نفس المبدأ الفيزيائي المتمثل في اهتزاز الروابط بين ذرات الجزيء الذي يتوافق مع الانتقالات المسموح بها بين مستويات طاقة الاهتزاز المختلفة.

وبما أن طبيعة مبدأ التفاعل تختلف في رامان عنه في الأشعة تحت الحمراء (الامتصاص، الانعكاس و الانبعاث) فهذا يعني أن بعض الاهتزازات لن تكون نشطة إلا في الأشعة تحت الحمراء والبعض الآخر نشط فقط في رامان، ولبناء صورة اهتزازية كاملة للجزيء من الضروري استخدام كل تقنيات التحليل.

الفصل الثالث :

الدراسة النظرية - بواسطة

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة -

DFT و الدراسة التجريبية

لمركب DIM

في هذا الفصل سنقوم بعرض نتائج الحساب النظري باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) من أجل تحديد التشكيل الجزيئي لثنائي ايودو-الميزيتلين (DIM).

لقد استخدمنا من أجل إيجاد التشكل الجزيئي و تردد الاهتزازات الداخلية سلسلة البرامج غوصيون 03 (Gaussian03) كما استعنا باثنتين من وظائف التبادل-ارتباط B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة الموسعة LanL2dz، حيث تمكننا من الحصول على تمثيل هندسي لزوايا وطول الروابط لمركب DIM بدقة كبيرة.

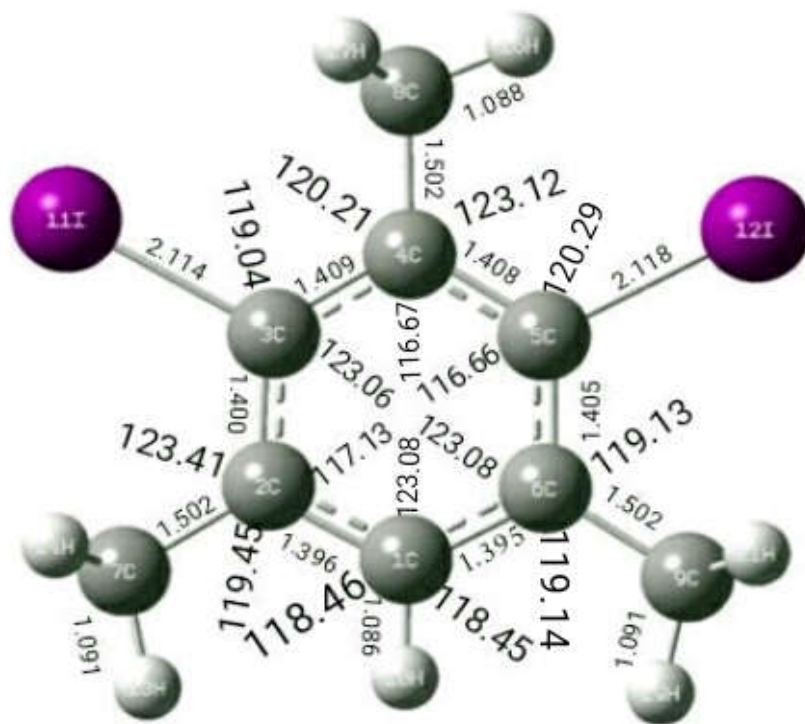
كما سنقوم في هذا الجزء من الدراسة بمقارنة النتائج النظرية المتحصل عليها بواسطة B3LYP و MPW1PW91 مع النتائج التجريبية لمطيافية تحت الحمراء ومناقشتها.

III-1 إيجاد التشكل الجزيئي لثنائي ايودو-الميزيتلين (DIM) باستعمال النظرية الوظيفية الكثافة DFT:

للقيام بجميع الحسابات النظرية للتشكل الجزيئي استخدمنا برنامج غوص فيو (Gauss View) و سلسلة البرامج غوصيون 03، التي تمكننا من الحصول على نتائج دقيقة.

إن البنية البلورية لمركب ثنائي ايودو-ميزيتلين (DIM) لم تحدد تجريبيا بدقة وذلك يعود لعدة أسباب من أهمها عدم استقرار البلورات وكذا التغير في طور درجة حرارة الغرفة التي تؤثر بدورها على التشكل الجزيئي لهذا المركب. إن التمثيل الهندسي الناتج من استخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT للمركب DIM يعطي تناظر C_s .

III-1-1 وصف التشكل الجزيئي المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2dz



الشكل (III-1): التشكيل الجزيئي لـ DIM بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2dz.

التشكل الجزيئي Cs لمركب DIM موضح في الشكل (III-1)، حيث نجد طول الروابط والزوايا المتحصل عليها بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2dz.

في هذا التشكل نجد مجموعتي ميثيل تقعان يمين و يسار الرابطة C1-H10، أما الميثيل الثالث فيقع بين ذرتي يود، إن الجانب الأيسر للجزيء يحتوي على الرابطة C3-I11 والأيمن يحتوي على الرابطة C5-I12.

لقد مكنتنا هذه الدراسة النظرية كذلك من الحصول على نتائج دقيقة لقيم الزوايا، حيث وجدنا أن قيمة الزاوية داخل الحلقة ($C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$) مساوية إلى 123.1° ، 116.6° و 117.1° ، ومن أجل ذرات الكربون المرتبطة بمجموعة الميثيل $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$ تكون الزاوية مساوية لـ 119.1° و 120.2° أما من أجل ذرات الكربون المرتبطة باليود $C_{ar}-C_{ar}-I$ فنجد الزاوية 119° و 117° . من هنا نجد أن حلقة البنزين مشوهة و فقدت التناظر السداسي.

أما فيما يتعلق بالمسافات بين الذرات، فإن طول الرابطة بين ذرات كربون الحلقة البنزينية C-C يتراوح بين $1.40 \text{ \AA}$ و $1.396 \text{ \AA}$ أما طول الروابط بين ذرة كربون الميثيل مع ذرة الهيدروجين $C_{Me}-H$ فهو $1.09 \text{ \AA}$ ، كما أن طول الرابطة بين ذرتي اليود والكربون هو $C-I=2.12 \text{ \AA}$.

III-1-2 وصف التشكل الجزيئي المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة MPW1PW91 و القاعدة LanL2dz :

من أجل دراسة تأثير الوظيفة المستخدمة خلال الحساب، أعدنا حساب التشكل الجزيئي للمركب باستخدام الوظيفة MPW1PW91 مع نفس القاعدة LanL2dz و التي كثيرا ما تستعمل في حالة مركبات الهالوجينوميثيلين.

بعد إجراء الحساب وجدنا أن التشكل الجزيئي المتحصل عليه هو نفسه تماما التشكيل الذي وجدناه باستعمال وظيفة B3LYP و القاعدة LanL2dz، فقيم الزوايا والروابط بين ذرات المركب DIM المتحصل عليها باستخدام الوظيفتين هي نفسها.

تلخص الجداول (III-1)، (III-2) و (III-3) قيم طول الروابط و الزوايا الداخلية و الخارجية المحسوبة نظريا باستخدام الوظيفتين.

الجدول (III-1): طول الروابط في مركب الـ DIM المحسوب بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ.

طول الرابطة (A°)	الرابطة
1.396	C1-C2
1.401	C2-C3
1.409	C3-C4
1.408	C4-C5
1.396	C6-C1
1.502	C7-C2
1.503	C8-C4
1.503	C9-C6
1.086	H10-C1
2.115	I11-C3
2.119	I12-C5
1.092	H13-C7
1.094	H14-C7
1.094	H15-C7
1.088	H16-C8
1.094	H17-C8
1.094	H18-C8
1.092	H19-C9
1.094	H20-C9
1.094	H21-C9

الجدول (III-2): قيم الزوايا في مركب الـ DIM المحسوبة بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ.

الزوايا	الزوايا الداخلية (°)
C1-C2-C3	117.1
C2-C3-C4	123.1
C3-C4-C5	116.7
C2-C1-C6	123.1
C1-C2-C7	119.5
C3-C4-C8	120.2
C1-C6-C9	119.1
C6-C1-H10	118.5
C3-C2-C7	123.4
C5-C4-C8	123.1
C4-C5-I12	120.3
C4-C3-I11	119.5

الجدول (III-3): قيم الزوايا الرباعية في مركب الـ DIM المحسوبة بالوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ.

الزوايا الرباعية	الزوايا (°)
C1-C2-C3-C4	0
C2-C3-C4-C5	0
C3-C2-C1-C6	0
C6-C1-C2-C7	180
C2-C3-C4-C8	180
C2-C1-C6-C9	180
C5-C6-C1-H10	180
C1-C2-C3-I11	180
C3-C4-C5-I12	180
C1-C2-C7-H13	0
C1-C2-C7-H14	120.446
C1-C2-C7-H15	-120.446
C3-C4-C8-H16	180
C3-C4-C8-H17	59.1534
C3-C4-C8-H18	-59.1534
C1-C6-C9-H19	0
C1-C6-C9-C20	120.408

C1-C6-C9-C21 -120.408

بما أن التشكيل هو نفسه باستخدام الوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 فإن الإحداثيات تكون نفسها.

يعطي الجدول (III-4) إحداثيات الذرات في هذا الجزيء

الجدول(III-4): إحداثيات الذرات في المركب DIM باستخدام الوظيفتين MPW1PW91 و B3LYP .

رقم الذرة	اسم الذرة	X	Y	Z
1	C	-0.0311490	-2.4211050	0.0000000
2	C	-1.252228	-1.7435110	0.0000000
3	C	-1.2058960	-0.3433990	0.0000000
4	C	0.0000000	0.3860630	0.0000000
5	C	1.1919980	-0.3634570	0.0000000
6	C	1.2025500	-1.7681410	0.0000000
7	C	-2.5329010	-2.5289760	0.0000000
8	C	-0.0251520	1.8884140	0.0000000
9	C	2.4632730	-2.5860480	0.0000000
10	H	-0.0417660	-3.5074450	0.0000000
11	I	-3.0413450	0.7069620	0.0000000
12	I	3.0704030	0.6163290	0.0000000
13	H	-2.3248930	-3.6004600	0.0000000
14	H	-3.1406120	-2.2954880	-2.2954880
15	H	-3.1406120	-2.2954880	-2.2954880
16	H	0.9778060	2.3110740	0.0000000
17	H	-0.5568930	2.2620750	0.8797600
18	H	-0.5568930	2.2620750	-0.8797600
19	H	2.2269500	-3.6516710	0.0000000
20	H	3.0769340	-2.3690690	-0.8792340
21	H	3.0769340	-2.3690690	0.8792340

III-1-3 حساب أنماط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب DIM):

لإيجاد أنماط الاهتزاز للمركب DIM نظريا، استخدمنا نظرية DFT في إطار ميكانيك الكم، حيث نسعى من خلال هذا الجزء من الدراسة لتحديد 3N-6 نمط اهتزازي لـ DIM، فنوع الحركة تعتبر خاصية مؤثرة في التردد الناتج وكذا في خصائص التناظر. فمن بين 3N-6 نمط اهتزاز للجزيء يعطينا 57 تردد اهتزازي لمركب DIM. وبما أن هذا المركب يحتوي على 21 ذرة فإننا نجد 57 تردد اهتزازي.

من أجل معرفة تأثير اختيار الوظيفة عند الحساب، استخدمنا في هذه الحالة أيضا الوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ. فوجدنا أن هناك اختلافا في قيم ترددات الأنماط المحسوبة باختلاف الوظيفة المستخدمة.

يعطي الجدول (III-5) قيم ترددات الاهتزاز و شدة خطوط طيف الأشعة تحت الحمراء المحسوبة و كذلك تعيين نوع الذرات المهتزة.

الجدول (III-5): قيم الترددات المحسوبة بواسطة DFT باستخدام الوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ والتردد التجريبي IR ونوع الذرات المهتزة.

نوع الحركة	الترددات التجريبية IR	شدة القيم المحسوبة في IR		الترددات المحسوبة		رقم النمط
		MPW1PW91 /LanL2DZ	B3LYP /LanL2DZ	MPW1PW91 / LanL2DZ	B3LYP /LanL2DZ	
CH ₃		0.0000	0.0764	60.54	42.05	1
CH ₃		0.0030	0.0114	72.69	38.63	2
CH ₃		0.0600	0.4606	122.19	95.21	3
CH ₃		0.7165	1.0610	135.97	112.56	4
H•C _{ar} ,CH ₃		2.6882	0.0864	166.81	124.99	5
CH ₃		0.6641	0.8306	176.94	127.39	6
CH ₃		2.5692	5.5762	192.62	166.08	7
CH ₃		0.7255	0.9656	208.53	213.83	8
I		0.2083	0.2999	212.52	218.42	9
C•H,CH ₃		0.2060	2.6614	266.86	258.92	10
C•CH ₃		2.0380	0.3704	274.68	276.86	11
C•CH ₃		0.0384	0.0764	317.14	317.96	12
C•CH ₃		0.0056	0.0055	333.35	319.95	13
CH ₃		0.2554	0.1756	369.37	378.71	14
C•H,CH ₃	525	0.8525	2.9470	540.91	549.03	15
H•C _{ar} ,CH ₃		1.8987	1.2070	544.85	549.62	16
H•C _{ar} ,CH ₃		0.2284	0.4314	557.03	565.37	17
C•CH ₃	581	0.0008	0.0015	584.11	594.44	18

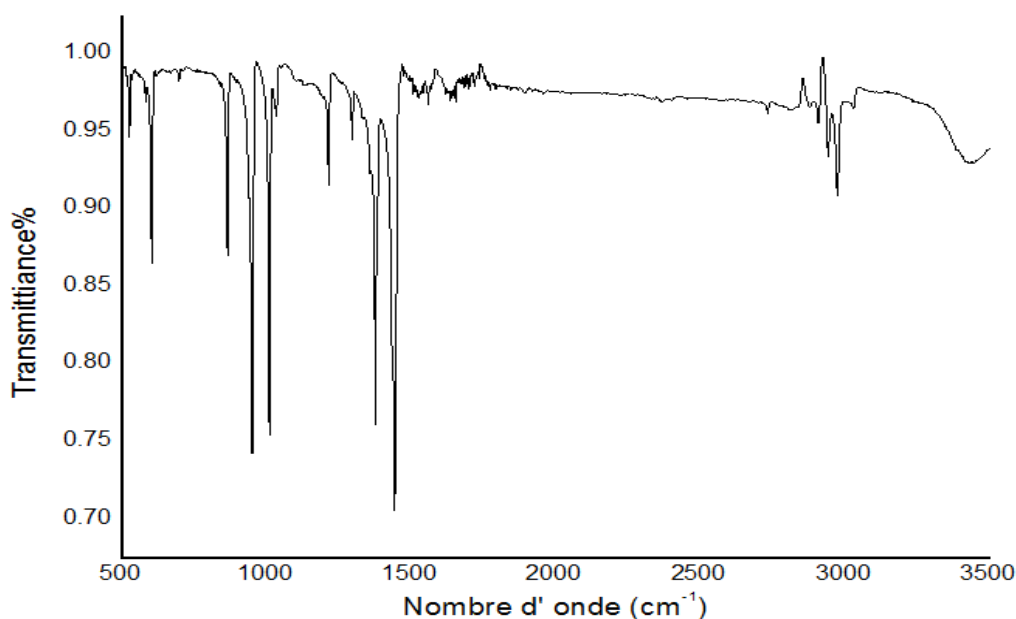
19	599.42	588.86	0.9744	1.1099		C·H·CH ₃
20	620.29	613.86	24.4539	21.9715	620	C
21	765.14	726.75	0.5502	0.0003	794	C·H·CH ₃
22	921.33	883.33	10.9499	9.9792	864	C·H·CH ₃
23	975.29	960.55	1.5454	1.7133	950	C _{ar} ·CH ₃
24	995.12	979.80	73.0679	63.4166	1010	C _{ar} ·CH ₃
25	1055.89	1030.52	40.0309	35.8987	1051	C _{ar}
26	1060.31	1038.44	9.2589	6.5968		C·H·CH ₃
27	1067.03	1047.97	1.1783	0.6081		H·C _{ar} ·CH ₃
28	1077.96	1049.57	3.9177	3.7478		C·CH ₃
29	1081.17	1056.83	0.2554	0.5899		C·H·CH ₃
30	1081.30	1057.81	0.4492	0.4886		C·CH ₃
31	1094.03	1060.63	21.6440	6.9558	1101	C·H·CH ₃
32	1284.97	1249.07	8.9362	7.8742	1296	H·C _{ar} ·CH ₃
33	1370.72	1326.22	3.6873	2.5001	1376	C _{ar}
34	1380.85	1345.71	1.2908	0.5197		C _{ar}
35	1431.51	1409.01	9.8088	0.3229		C _{ar} ·CH ₃
36	1450.10	1418.52	16.3423	4.0323	1442	H·C _{ar} ·CH ₃
37	1452.25	1421.70	18.2751	7.7587		CH ₃
38	1454.07	1427.34	8.0302	3.6537		CH ₃
39	1462.39	1434.01	29.4550	34.1776	1473	H·C·CH ₃
40	1508.55	1483.16	2.2872	1.0310	1507	CH ₃
41	1509.72	1484.01	24.8044	27.3914		CH ₃
42	1516.30	1487.55	3.5455	4.6243		C·CH ₃
43	1519.83	1488.70	47.1083	9.5474		CH ₃
44	1520.12	1497.01	13.2905	37.1828		CH ₃
45	1525.56	1500.15	44.2795	56.0410	1525	CH ₃
46	1633.29	1615.14	0.3526	0.8730	1635	H·C _{ar} ·CH ₃
47	1669.19	1647.51	4.0758	2.0255	1669	H·C _{ar} ·CH ₃
48	3072.50	3080.46	24.6333	15.3999	3065	CH ₃
49	3072.94	3080.79	23.7736	15.7111		CH ₃
50	3080.30	3087.43	11.1476	6.3831		CH ₃
51	3151.06	3158.22	10.7577	4.5826		CH ₃
52	3151.96	3158.68	17.9034	7.4065		CH ₃
53	3154.09	3160.84	13.4540	4.6520		CH ₃
54	3175.48	3182.27	30.6073	4.3324		H·CH ₃

55	3175.76	3182.49	9.8014	27.6461		H,CH ₃
56	3204.76	3208.39	10.6073	6.3533		CH ₃
57	3207.08	3221.76	25.9177	11.4375		C

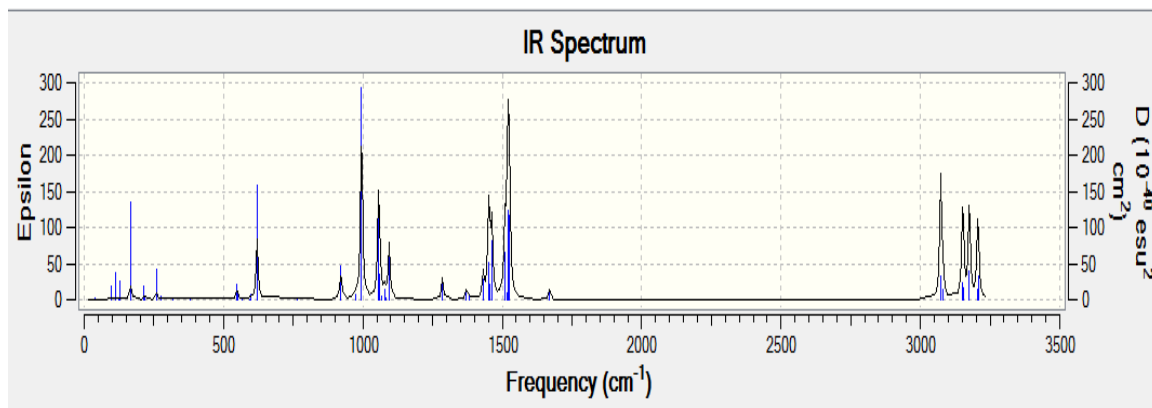
III-4-1 طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي:

لقد قمنا بتجربة مطيافية الأشعة تحت الحمراء على مسحوق مركب ثنائي ايودو الميزيتلين في المجال $400-4000\text{cm}^{-1}$ ، حيث قمنا بمزج 10 mg من مسحوق DIM مع 200 mg من KBr وسحقناها بالهاون ثم وضعناها في آلة الكبس حتى تحصلنا على قرص. هذا الأخير أدخلناه في جهاز المطيافية من نوع Equinox فتحصلنا على الطيف المعطى في الشكل (III-2).

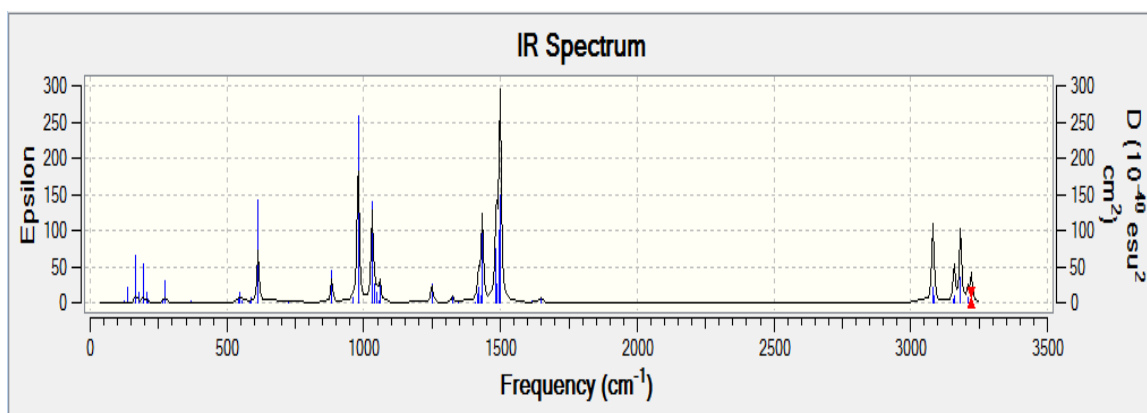
كما تعطي الأشكال (III-3) و (III-4) الطيف النظري المحسوب بواسطة الوظيفتين B3LYP/ LanL2DZ و MPW1PW91/ LanL2DZ على التوالي.



الشكل (III-2): الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي ايودو الميزيتلين .



الشكل (III-3): الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء باستخدام B3LYP/ LanL2DZ.



الشكل (III-4): الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء باستخدام MPW1PW91/ LanL2DZ.

III-2 المقارنة بين النتائج التجريبية والنظرية المتحصل عليها:

لمعرفة سبب وجود التشوهات في الجزيئات في الحالة الصلبة وتأثير استبدال مجموعات الميثيل في الميزيتلين بذرات الهالوجينات، قمنا باستخدام طرق الكيمياء الكمية من خلال نظرية DFT لدراسة مركب DIM باستخدام نوعين مختلفين من الوظائف: MPW1PW91/ LanL2DZ و B3LYP/ LanL2DZ لمعرفة تأثير نوع الوظيفة على النتائج المتحصل عليها. كما أجرينا مقارنة بين النتائج التجريبية لطيف الأشعة تحت الحمراء بنتائج الترددات المحسوبة نظرياً.

لقد وجدنا أن الوظيفتين تعطيان نفس التشكل الجزيئي للمركب. فيما تختلف نتائج قيم ترددات أنماط الاهتزاز اختلافاً بسيطاً.

و نلاحظ من خلال مقارنة النتائج التجريبية لطيف الأشعة تحت الحمراء والترددات المحسوبة نظرياً أن هناك توافق مقبول بين ما هو نظري وتجريبي وهذا ما يدل على صحة الحساب و على قدرة نظرية الـ DFT على إعطاء نتائج قريبة من التجربة .

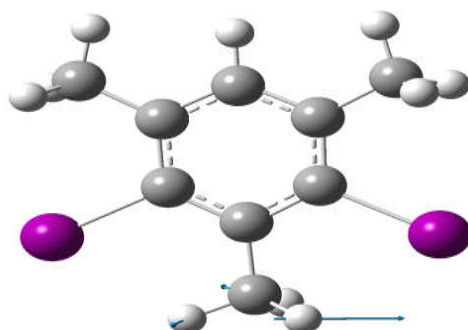
إن انحراف بعض الترددات ناتج عن تهيج الذرات بواسطة درجة حرارة الغرفة، ومعظم الترددات الناتجة مقبولة مقارنة مع ما هو متعارف عليه عموماً، حيث يمكن تحسين التوافق بدراسة و تسجيل أطياف أخرى

في درجات حرارة منخفضة للحصول على نتائج أدق مثل مطيافية رامان Raman و التشتت غير المرين للنيوترونات INS.

III-3 تمثيل الاهتزازات الموافقة لبعض الترددات:

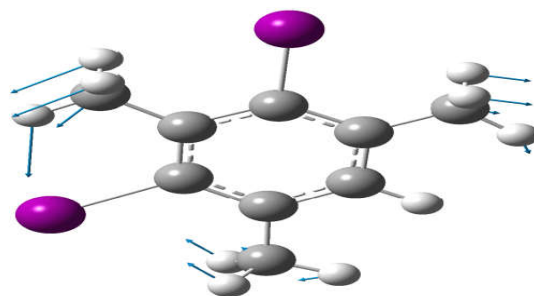
يسمح لنا برنامج غوص فيو بإعطاء تصورات للاهتزازات الموافقة لتردد ما. نقدم في ما يلي بعض الترددات والحركات الموافقة لها باستخدام الوظيفة / القاعدة : B3LYP/ LanL2DZ.

- 95.21 cm^{-1} : هذا التردد يوافق حركة التواء الميثيل الواقع بين ذرتي اليود.



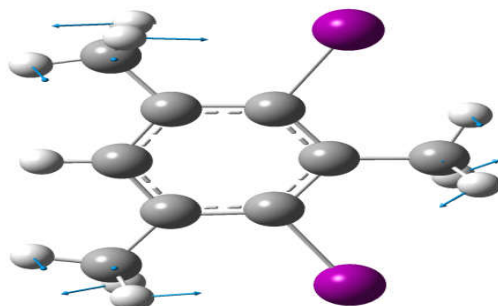
الشكل (III-5): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 95.21 cm^{-1} .

- 378.71 cm^{-1} : هذا التردد يوافق حركة تأرجح مجموعات الميثيل الثلاث.



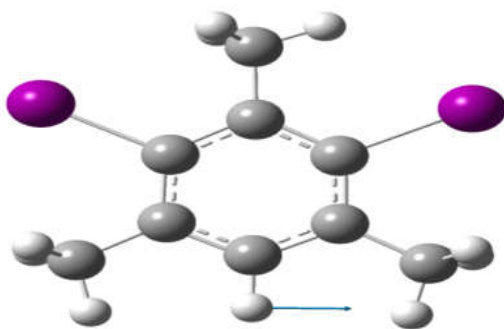
الشكل (III-6): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 378.71 cm^{-1} .

- 166.08 cm^{-1} : يوافق هذا التردد حركة تشوه لمجموعات الميثيل الثلاث.



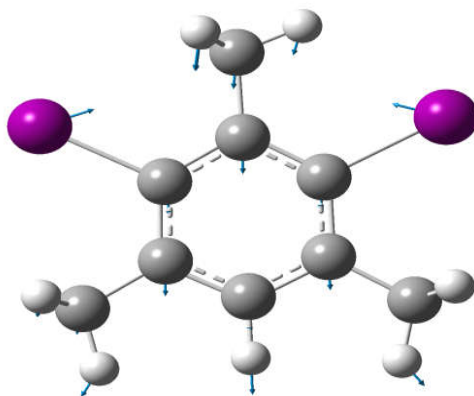
الشكل (III-7): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 166.08 cm^{-1} .

- 1284.97 cm^{-1} : هذا التردد يوافق حركة ذرة الهيدروجين الموجودة بين مجموعتي ميثيل.



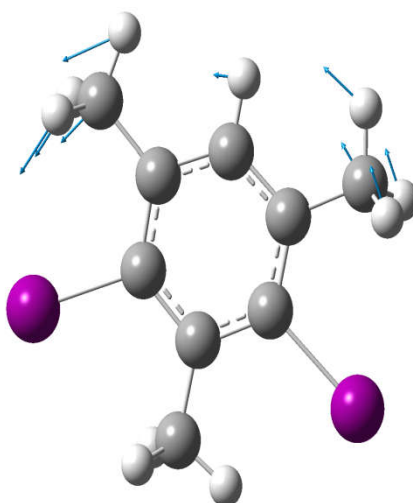
الشكل (III-8): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 1284.97 cm^{-1} .

124.99cm^{-1} : يوافق هذا التردد حركة ذرتي اليود داخل المستوي و التي تؤدي إلى اهتزاز باقي ذرات الجزيء .



الشكل(III-9): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 124.99cm^{-1} .

• 213.83cm^{-1} : يوافق هذا التردد لتأرجح مجموعتي الميثيل المحيبتين بذرة الهيدروجين.



الشكل(III-10): تمثيل نمط الاهتزاز عند التردد 213.83cm^{-1} .

الخلاصة:

حسابات ميكانيك الكم بالاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية مكنتنا من تحديد التشكل الجزيئي المستقر وأنماط الاهتزاز المختلفة لجزيء DIM.

من أجل إجراء مختلف الحسابات استعنا بسلسلة برامج غوصيون 03 باستخدام الوظيفتين B3LYP و MPW1PW91 مع القاعدة LanL2DZ.

بينت النتائج أن هاتين الوظيفتين تعطيان نفس التشكل الجزيئي للمركب. فيما تختلف نتائج قيم ترددات أنماط الاهتزاز اختلافا بسيطاً.

ولقد أظهرت هذه الحسابات عدم التماثل حول مجموعات الميثيل في الجزيء فهو لا يملك سوى تناظراً منخفضاً C_s . أما بالنسبة لترددات الاهتزاز تم الوصول إلى اتفاق جيد بين القيم المحسوبة والقيم التجريبية للتحليل الطيفي IR.

كل هذه النتائج تشير إلى أن النظرية الوظيفية للكثافة هي تقنية جيدة تمكن من التعرف على الهندسة الجزيئية وحساب ترددات أنماط الاهتزاز الجزيئي.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تعتبر مركبات البنزين المستبدلة من أهم أنواع المركبات العضوية التي كانت و لا زالت موضوع دراسات تجريبية ونظرية واسعة النطاق، و من بين هذه المركبات نجد الهالوجينوميثيلين.

خلال دراستنا هذه اخترنا مركب ثنائي ايودو الميزيتلين (2,4-diiodo-1,3,5-trimethyl-benzene)، هذا الأخير يحتوي على مجموعتي ميثيل مختلفتين في نفس الجزيء، يحاط النوع الأول من الميثيل بذرتين من اليود والنوع الثاني بذرة هيدروجين من جانب و ذرة يود من الجانب الآخر.

إذن من أجل معرفة التأثيرات المختلفة الناتجة عن استبدال ذرتي هيدروجين بذرتي يود في جزيء الميزيتلين من ترددات اهتزاز وسلوك ميثيل، قمنا بتقسيم الدراسة إلى جزأين رئيسيين: جزء نظري حول دراسة التشكل الجزيئي و أنماط الاهتزاز و جزء تجريبي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.

من أجل الحسابات النظرية، استندنا على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT)، والتي تعد واحدة من أهم الطرق المستخدمة في حل مشاكل النظام متعدد الجسيمات في ميكانيكا الكم، واستعنا بسلسلة برامج GAUSSIAN03 وذلك باستخدام الوظيفتين B3LYP و MPWIPW91 مع القاعدة LanL2dz.

هذه القاعدة تعطي دائما نتائج جيدة للمركبات الحلقية وخاصة في مستبدلات الميزيتلين.

لقد أعطت حسابات DFT تشكل جزيئي بتناظر منخفض من نوع C_s الذي يتوافق مع طاقة التكوين المنخفضة.

يعتبر التشكل الهندسي الناتج كأساس لأجراء باقي الحسابات النظرية على المركب، ومن ثم مقارنتها مع النتائج التجريبية المتحصل عليها من مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

كما مكنتنا حسابات DFT من ايجاد كل أنماط الاهتزازات و كانت النتائج قريبة جدا من نتائج تجربة مطيافية الأشعة تحت الحمراء مع مراعاة الارتياح الناتج عن ظروف التجربة (درجة الحرارة المحيطة) و عن كون نظرية الـ DFT تعتبر أن الجزيء معزول.

إذا يمكننا القول أن هناك توافق بين الحسابات النظرية و التجريبية بالنسبة لترددات الاهتزاز، مما يدل على فعالية حسابات الـ DFT. و يمكننا تحسين النتائج أكثر بإجراء تجربة مطيافية رامان التي تعتبر مكمل لمطيافية IR و ذلك في درجة حرارة منخفضة.

كما أنه سيكون من الجيد القيام بدراسة البنية البلورية لهذا المركب بواسطة انعراج الأشعة السينية و مقارنتها بالتشكل الجزيئي المحسوب نظريا.

المراجع

المراجع

- [1] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L Marques , "Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics, Vol.620, Springer, Berlin, chapitres 1 et 6, (2003).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B864, 136 (1969).
- [3] R. Dreizler, "in Relativistic Density Functional Theory", Springer-Verlag, Berlin, (2003).
- [4] R. M. Dreizler and E. K. U Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [5] E. Tasal, I. Sidir, Y. Gulseven, C. ogretir, Tonkol, Journal of Molecular structure Vol 923, 141-152 (2009).
- [6] B. A. HessJr, J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, Chem. Rev. 86, 709 (1986).
- [7] P. Pulay, X. Zhou, G. Fogarasi, R. Fransto (Ed), NATO ASI Series, vol. C, 406, Kluwer, Dordrecht, p99,(1993).
- [8] R. Parr and W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, 1989).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] S. Zeroual, J. Meinnel, A.lapinski, S. Parker, A. Boujada, A.Boucekkine; Vibrational Spectroscopy 67-27-43, (2013).
- [11] Gaussaian 03 (Rrvision A.5), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesemana, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q.Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P.ikorz, I.Komaromi, R.Gomerts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. AL-Lahama, C. Y. Peng, A.Nanaykkara, C. Gonzales, M. challacombe, P. M. W. Gll, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA(2003).
- [12] W. Lovenberg, "Iron-Sullur proteins, Vol I: Molecular properties", Academic press, New York-london, (1973).
- [13] بري السعدي، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X_2GdIn (X=Au, Cu ,Ag)

- رسالة دكتوراه، جامعة سطيف، ص7، (2013)
- [14] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84,457 (1927).
- [15] V. Fock, Z. Phys. N°61, 126 (1930).
- [16] مسعودة زقعيث، "دراسة الخصائص المرنة للمركب هيدريد الليثيوم LiH"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ص 14، (2013).
- [17] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos, Soc 23, 542 (1927).
- [18] E. Fermi. Z. Phys 48,73 (1928).
- [19] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [20] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction", 6 August (2004).
- [21] J. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45,13, 244(1992).
- [22] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26-376 (1930).
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair "spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis Can.J.Phys.58(8):1200-1211.(1980).
- [24] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533(1996).
- [25] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, New York, (2001).
- [26] A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098(1988).
- [27] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1078554(1997).
- [28] H. L. Schnider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. 108 ,9624(1998).
- [29] Brihi Ouarda, "Structure, Conformation et symetrie du dinitromesitylene (C₉ H₁₀ N₂ O₂)", Thèse de magister, Univ Mentouri Constantine, p.38, Alg (2007).
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev. 36 57;(1930).
- [31] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London), A200 542 (1950).
- [32] S. F. Boys, F Bernardi, Molec. Phys. 19. 553(1970).
- [33] T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. 53 2823(1970).
- [34] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys, 2657(1969).
- [35] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 10 939(1980).
- [36] W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, (1986).

- [37] Mahdjoubi djaafar berzekh, "Etude des modes de vibration internes dans le 1,3,5 tribromo-2,4,6 triméthyle-benzène (TBM)", thèse de magister, Univ Mentouri Constantine, p.54-55, Alg (2008).
- [38] FRANCIS.ROUESSAC-ANNICK ROUESSAC, "méthodes techniques instrumentales modernes", Masson Paris , Paris , page 20, (1992).
- [39] عبد المنعم السيد الأعسر، " التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية و البيوكيميائية"، الدار العربية للنشر و التوزيع، مصر، ص 59-67، (1997)
- [40] VINCENT MAZET, "développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de ligne de base et du spectre de raie", thèse de doctorat, univ- Henri poicaré, Nancy , France, page 20-21 ,(2005).
- [42] PHILLIPPE GALEZ, "Techniques spectroscopiques d'analysespectrophotomètre UV/Visible", Mesures physiques Annecy-MPH2 SE ME3,page 01, (2011).
- [42] أحمد الصفار، "الطرق الالية في التحليل الكيميائي"، الديوان الوطني للمطبوعات الجامعية، الساحة المركزية-بن عكنون-الجزائر، ص 103-113 و 120، (1991).
- [43] SILVERSTONE –WEBSTER et KIEMLE, " Identification spectrométrique de composés organiques De Boeck et parciers",University of ottawa Eighth edition, Belgique, page 72-76, (2007).
- [40] VINCENT MAZET, "développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de ligne de base et du spectre de raie", thèse de doctorat, univ- Henri poicaré, Nancy , France, page 20-21 ,(2005).
- [45] ابراهيم زامل، " التحليل الوزني الحجمي في الكيمياء التحليلية"، دار الخريجي للنشر، المملكة العربية السعودية، ص 15-16، (1998)
- [46] وفائي حقي و د-يحيى قدسي، " المطيافية العضوية و الأصطناع الكيماوي"، دار الملايين للنشر ، سوريا / دمشق، ص 251-348 (1992).
- [47] C. NAGAMOUTTOU, "Traitement thermique et caractérisation physico- Chimique de matériaux carbonés", Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière, Université d'Orléans, (2006).
- [48] Vincent Mazet, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raie", Univ-HenriPoicré, (2005).

[49] سميحة بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ما تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، الجزائر، ص 15، (2012).

- [50] A.EL HAJJI , " Cours de Spectroscopie Vibrationnelle", Université Mohamed V .(www. Fsr.ac.ma 13/06/2017.21: 33:35).
- [51] D. A Long , "Raman Spectroscopy", Eds., Mcgraw-Hill International Book Company, New York, P 276, (1997).
- [52] C.V. Raman &K. S. Krishnan, "A new type of secondary radiation", Nature,121 (3048), p 501-502, (1928).
- [53] B. Gilbert," Spectrométrie Raman", Notes de cours, Université de Liège,2005
- [54] Soria Zeroual, "Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie vibrationnelle du dibromomésitylène.Conséquences des intermoléculaires dans les halogénomésitylènes cristallisés." , Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantina, (2013).

ملخص:

في هذا العمل اخترنا دراسة مركب ثنائي ايودو الميزيتلين (2,4-diiodo-1,3,5-trimethyl-benzene (DIM)، الذي يشكل أهمية خاصة نظرا لاحتوائه على نوعين من مجموعة الميثيل: مجموعة محاطة من الجهتين اليمنى و اليسرى بذرة يود، و مجموعتين محاطتين من جهة بذرة يود ومن الجهة الثانية بذرة هيدروجين.

تمكنا من خلال الدراسة النظرية لمركب DIM من الحصول على نتائج جيدة للبنية الجزيئية وترددات الأنماط المختلفة للاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) باستعمال الوظيفتين MPWPW91 و B3LYP مع القاعدة lanl2DZ .

التوافق الكبير بين النتائج المتحصل عليها بواسطة حسابات الـ DFT مع القيم التجريبية للأشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة الغرفة تؤكد على الأهمية البالغة لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وفعاليتها في دراسة هذا النوع من المركبات،

الكلمات المفتاحية:

ثنائي ايودو الميزيتلين (DIM)، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، الوظيفتين MPWPW91 و B3LYP، القاعدة Lanl2DZ.

Résumé:

Dans ce travail, On a choisi d'étudier le 2,4-diiodo-1,3,5-triméthylbenzène (DIM), qui présente une importance particulière, car il contient deux types de groupement méthyle dans la même molécule : un méthyle entouré par deux atomes d'iode, et deux groupements méthyle entourés d'un coté par un atome d'iode et de l'autre coté par un atome d'hydrogène.

A partir des calculs théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons obtenu de bons résultats pour la conformation moléculaire et les fréquences des différents modes de vibrations, en utilisant les fonctionnelles MPWPW91 et B3LYP avec la base Lanl2DZ.

Le bon accord entre les résultats obtenus par les calculs DFT et les valeurs expérimentales de la spectroscopie infrarouge (à température ambiante) indique l'importance de la DFT et son efficacité pour l'étude de ce type de composés.

Mots- clés

2,4-diiodo-1,3,5-trimethyl-benzene(DIM), théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la spectroscopie infrarouge; fonctionnelles MPWPW91 et B3LYP, la base Lanl2DZ.