



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم: الفيزياء



رقم الترتيب:  
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة  
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة  
من إعداد: علاق مريم  
الموضوع:

دراسة تجريبية ونظرية (باستخدام حسابات DFT) لبعض الخصائص البنيوية والضوئية لأحد مركبات الهالوجينوميثيلين (مركب ثنائي كلوروميثيلين).

نوقشت يوم : 2025/ 05/29

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضر ب	بوزنة فاطمة الغنابزية
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضر أ	غوقالي مبروك
مؤظرا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ تعليم عالي	زروال صورية

الموسم الجامعي: 2025/2024.

مخبر: استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES).

بِسْمِ اللَّهِ  
الرَّحْمَنِ  
الرَّحِيمِ



## شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

"وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا"

صدق الله العظيم

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبتوفيقه تتحقق الغايات، فهو المنعم والميسر لكل درب.

أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى أستاذتي الفاضلة " زروال صورية" على دعمها وتوجيهاتها القيّمة التي ساهمت في إنجاز هذا العمل. كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأساتذة الأفاضل "بوزنة فاطمة الغنايزية" و " غوقالي مبروك " على تشريفهم بمناقشة هذه المذكرة.

وأتقدم أيضا بالشكر الجزيل للأستاذ الدكتور "محبوب محمد الصادق" مدير مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) على كل التسهيلات التي قدمها لنا، و كذلك مهندس المخبر "عثمان قدة".

لا أنسى أن أعبّر عن امتناني العميق لكل من كان عوناً لي، سواء بكلمة تشجيع، أو بدعاء صادق، أو حتى بصمتٍ كان معناه الأعمق دعماً لا يُقدّر بثمن.

## إهداء

الحمد لله الذي أنار لي الطريق، ووهبني الصبر والعزيمة، وأكرمني ببلوغ  
هذه المرحلة التي كانت ثمرة جهد و عمل.

إلى نفسي، التي تخطت العقبات، وأدركت أن لكل جهد ثمرة، وأن لكل سهر  
فجر نجاح يستحق الانتظار.

إلى والديّ الغاليين، اللذين كانا وما زالا ينبوع عطائي، ونبض قلبي، وسندي  
في كل محطات حياتي. إلى إخوتي الذين لم يبخلوا عليّ بمساندتهم، وكانوا لي  
العائلة والسند في كل حين.

إلى من كان له أثر دون أن يدري، إلى من كان وجوده نورًا خفيًا يضيء لي  
اللحظات الصعبة، وإلى كل من ترك بصمة في رحلتي بطريقة أو بأخرى.

إلى كل من آمن بي، وأهداني لحظة دعم أو دفعة أمل، أهدي ثمرة هذا الجهد.

مريم

فهرس المحتويات

I	شكر وتقدير
II	اهداء
III	فهرس المحتويات
VII	فهرس الأشكال
IX	فهرس الجداول
X	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

5	1-I مقدمة .....
5	2-I معادلة شرودينجر للبلورة .....
7	3-I تقريب بورن أو بنهايمر .....
7	4-I تقريب هار تري. ....
9	5-I تقريب هار تري-فوك. ....
9	6-I نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT). ....
10	7-I نظرية توماس-فيرمي . ....
11	8-I نظرية هوهنبارغ-كوهن . ....
12	9-I معادلة كوهن-شام. ....
14	10-I حلول معادلة كوهن-شام. ....
14	11-I وظائف التبادل-ارتباط. ....
15	12-I تقريب كثافة الموضع (LDA) . ....
16	13-I تقريب التدرج المعمم (GGA) . ....
16	14-I تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA). ....
17	15-I حدود وتطور نظرية كثافة الدالة الوظيفية . ....
17	16-I برنامج Gaussian .....

17	16-I-1 نبذة عن برنامج Gaussian .....
17	16-I-2 أهمية Gaussian في الكيمياء الكمومية.....
17	16-I-3 برنامج Gauss View .....
18	خاتمة.....
19	مراجع الفصل الأول.....

## الفصل الثاني:

مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان، الرنين النووي المغناطيسي والأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

23	1-II-1 المطيافية.....
23	1-1-II مقدمة .....
23	2-1-II الطيف الكهرومغناطيسي.....
24	2-II-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
24	1-2-II الأشعة تحت الحمراء.....
24	2-2-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء .....
25	3-2-II مصدر الأشعة تحت الحمراء .....
27	4-2-II امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....
27	5-2-II أنواع الاهتزازات الجزيئية.....
29	6-2-II جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
31	7-2-II تهيئة العينة.....
32	3-II-3 مطيافية رامان .....
32	1-3-II مقدمة.....
32	2-3-II الدراسة النظرية لفعول رامان .....
34	3-3-II جهاز مطيافية رامان .....
36	4-II-4 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) .....
36	1-4-II مبدأ الرنين النووي المغناطيسي.....
39	2-4-II ظاهرة الإسترخاء.....
39	3-4-II الإنتقال الكيميائي.....
40	4-4-II مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي.....
41	5-4-II الرنين النووي المغناطيسي بتحويل فورييه.....
42	6-4-II تطبيقات جهاز الرنين النووي المغناطيسي (RMN).....

42	1-6-4-II مقدمة .
43	2-6-4-II التصوير بالرنين النوويالمغناطيسي (IRM)
43	5-II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)
45	1-5-II الإثارة الإلكترونية.
45	2-5-II الإنتقالات الإلكترونية.
45	3-5-II الأطياف الإلكترونية
45	4-5-II قانون بير- لامبرت
46	5-5-II مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
46	1-5-5-II مصدر الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
47	2-5-5-II وحدة التحكم في الأطوال الموجية.
48	3-5-5-II خلية العينة.
49	4-5-5-II الكاشف.
49	6-5-II المذيب ودوره في القياسات في مطياف (UV-vis)
49	7-5-II تطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.
50	خاتمة.
51	مراجع الفصل الثاني.

### الفصل الثالث: دراسة تجريبية لمركب ثنائي كلوروميثيلين باستخدام تقنيات المطيافية المختلفة.

55	1-III النتائج التجريبية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR و رامان .
59	2-III النتائج التجريبية لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV- visible.
60	3-III النتائج التجريبية لمطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN).
64	خاتمة.
65	مراجع الفصل الثالث.

### الفصل الرابع: الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب ثنائي كلورو ميثيلين.

67	1-IV المقدمة .
67	2-IV إيجاد التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

---

74	3-IV تمثيل المدارين الجزئيين HOMO و LUMO .....
75	4-IV حساب الكثافة الكهروستاتيكية ESP .....
	5-IV حساب أنماط ووسائط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب ثنائي
76	كلوروميثيلين. ....
80	6-IV تمثيل الاهتزازات الموافقة لبعض الترددات .....
83	7-IV الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-visible .....
84	8-IV الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي RMN .....
85	خاتمة .....
85	الخاتمة العامة .....

## فهرس الأشكال

### الفصل الأول

- الشكل (1-I): مخطط لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.....10
- الشكل (2-I): واجهة برنامج Gaussian.....17
- الشكل (3-I): واجهة برنامج GaussView.....17

### الفصل الثاني

- الشكل (1-II): الطيف الكهرومغناطيسي.....22
- الشكل (2-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....24
- الشكل (3-II): مصباح نرنست.....25
- الشكل (4-II): المصباح المتوهج.....26
- الشكل (5-II): المصباح الزئبقي.....26
- الشكل (6-II): التمدد والإنكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.....28
- شكل (7-II): أنواع الاهتزاز بالانحناء.....29
- الشكل (8-II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه.....30
- الشكل (9-II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء.....31
- الشكل (10-II): رسم تخطيطي لمطياف رامان HR911.....35
- الشكل (11-II): حركة نواة في مجال مغناطيسي B0.....37
- الشكل (12-II): رسم توضيحي لمفعول زيمان، ورفع انحطاط مستويات الطاقة في وجود مجال مغناطيسي دائم.....38
- الشكل (13-II): رسم تخطيطي يوضح التيارات المستحثة.....40
- الشكل (14-II): مطياف الرنين النووي المغناطيسي.....40
- الشكل (15-II): الاضمحلال الحر للحث علي اليسار وتحويل فورييه على اليمين.....42
- الشكل (16-II): جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي.....43
- الشكل (17-II): جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.....44
- الشكل (18-II): مصباح التنجستن.....48
- الشكل (19-II): مصباح الهيدروجين (الديوتيريوم).....48

الشكل (II-20): شكل خلايا العينة ..... 49

### الفصل الثالث

الشكل (III-1): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $2000-3000\text{cm}^{-1}$ ) ..... 55

الشكل (III-2): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $2000-3500\text{cm}^{-1}$ ) ..... 55  
 الشكل (III-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $1000-2000\text{cm}^{-1}$ ) ..... 56

الشكل (III-4): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $1000-2000\text{cm}^{-1}$ ) ..... 56

الشكل (III-5): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $400-1000\text{cm}^{-1}$ ) ..... 57

الشكل (III-6): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال ( $100-1000\text{cm}^{-1}$ ) ..... 57

الشكل (III-7): طيف UV-visible لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 59

الشكل (III-8): منحني طوك بلوت لإيجاد قيمة فجوة الطاقة لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 60

الشكل (III-9): طيف  $^1\text{H}$  RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 61

الشكل (III-10): طيف  $^{13}\text{C}$  RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين في مجال أنوية كربون مجموعات الميثيل ..... 62

الشكل (III-11): طيف  $^{13}\text{C}$  RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين في مجال أنوية كربون حلقة البنزين ..... 62

الشكل (III-12): التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 63

### الفصل الرابع

الشكل (IV-1): التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين بواسطة نظرية ال-DFT باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة 21- ..... 68

الشكل (IV-2): توزيع المدارين الجزيئيين HOMO و LUMO لجزيء ثنائي كلوروميثيلين ..... 74

الشكل (IV-3): الكمون الكهروستاتيكي لجزيء ثنائي كلوروميثيلين محسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 21g-3 ..... 75

الشكل (IV-4): الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي ..... 77

الشكل (IV-5): الطيف النظري لرامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 77

الشكل (IV-6): تمثيل أنماط الاهتزاز الموافقة لبعض الترددات ..... 83

الشكل (IV-7): الطيف النظري UV-vis لمركب ثنائي كلوروميثيلين ..... 83

الشكل (8-IV): طيف RMN 1H لمركب ثنائي كلوروميثيلين. 84.....

الشكل (9-IV): طيف RMN 13C لمركب كلوروميثيلين. 85.....

فهرس الجداول

الفصل الثاني

الجدول (1-II): الثابت الجيرو مغناطيسي لبعض الأنوية .....36

الفصل الرابع

الجدول (1-IV): طول الروابط في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوب بواسطة .....70

الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G .....70

الجدول (2-IV): قيم الزوايا الداخلية في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة الوظيفة

B3LYP والقاعدة 3-21G .....71

الجدول (3-IV): قيم الزوايا الرباعية في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة الوظيفة .....72

B3LYP والقاعدة 3-21G .....72

الجدول (4-IV): إحداثيات الذرات في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة .....74

الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G .....74

الجدول (5-IV): قيم الترددات المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G .....79

قائمة الرموز

دالة الموجة للنظام، وهي عبارة عن دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات.	$\Psi$
الطاقة الكلية للنظام.	$E$
هاميلتون النظام.	$H$
الطاقة الحركية للإلكترونات.	$T_e$
الطاقة الحركية للأنوية.	$T_n$
طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون ( طاقة تنافر).	$V_{e-e}$
طاقة التفاعل إلكترون-نواة ( طاقة تجاذب).	$V_{e-n}$
طاقة التفاعل نواة-نواة ( طاقة تنافر).	$V_{n-n}$
معاملات خاصة بالإلكترونات.	$j$ و $i$
معاملات خاصة بالأنوية.	$\beta$ و $\alpha$
كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.	$M_n, M_e$
الأعداد الذرية للأنوية $\alpha$ و $\beta$ على الترتيب.	$Z_\alpha, Z_\beta$
المسافة بين الإلكترونين $i$ و $j$ .	$ r_i - r_j $
المسافة بين النواتين $\alpha$ و $\beta$ .	$ R_\alpha - R_\beta $
المسافة بين الإلكترون $i$ و النواة $\alpha$ .	$ r_i - R_\alpha $

## قائمة الرموز

شحنة النواة.	$z_{\alpha}e$
الهاملتون الإلكتروني.	$H_{elec}$
الهاملتون النووي.	$H_{noy}$
دالة الموجة لنظام إلكتروني.	$\psi_e(r_1, r_2, \dots)$
الكمون الفعال لهارترى.	$V_i(r_i)$
الطاقة الكامنة للإلكترون $i$ في حقل الأنوية $\alpha$ .	$U_i(r_i)$
نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.	DFT
كثافة الإلكترونات.	$\rho$
طاقة النظام عند الموضع $x$ .	$\epsilon_i$
طاقة فيرمي.	$E_f$
الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي.	$T_{TF}$
الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي.	$E_{TF}$
كمون خارجي (كمون الأنوية).	$V_{ext}$
الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.	$T[\rho(r)]$
طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.	$V_{e-e}[\rho(r)]$
الطاقة الحركية للإلكترونات.	T
كمون تفاعل الإلكترونات.	V

## قائمة الرموز

دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.	$F(\rho)$
الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة.	$T_S$
لكمونات خارجية فعالة.	$V_{eff}(r)$
طاقة هارترى أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.	$E_H$
طاقة كوهن-شام.	$E_{KS}$
عبارة طاقة التبادل-ارتباط.	$E_{xc}$
كمون التبادل-ارتباط.	$V_{XC}$
معاملات النشر لدالة الموجة.	$C_{ij}$
دالة الموجة.	$\varphi_j$
الكثافة الأولية للشحنة.	$\rho_{in}$
هاميلتون كوهن-شام.	$H$
مصفوفة التغطية.	$S$
كمون التبادل-ارتباط.	$\epsilon_{XC}$
كمون التبادل.	$\epsilon_X$
كمون الارتباط.	$\epsilon_C$
تقريب كثافة الموضع.	$LDA$
طاقة التبادل-ارتباط في تقريب كثافة الموضع.	$E_{xc}^{LDA}(\rho)$

## قائمة الرموز

تقريب التدرج المعمم.	GGA
طاقة التبادل-ارتباط في تقريب التدرج المعمم.	$E_{xc}^{GGA}(\rho)$
تقريب كثافة الموضع للسبين.	LSDA
طاقة التبادل-ارتباط في تقريب الموضع للسبين.	$E_{xc}^{LSDA}$
الروابط الكيميائية بين الذرات.	$\pi$ و $\sigma$
الأشعة تحت الحمراء.	IR
الرنين النووي المغناطيسي.	RMN
أشعة فوق البنفسجية والمرئية.	UVvisible
طول الموجي.	$\lambda$
تردد الفوتون.	$\nu$
عدد الذرات.	n
حقل كهربائي.	E
عزم ثنائي قطب مستحث.	$\vec{P}$
الزمن .	t
التغير في موضع كتلة الجزيء.	Q
ممتد الاستقطاب للجزيء.	$\vec{a}$
المرآتين.	$M_1, M_2$

## قائمة الرموز

ثابت بلانك.	$\hbar$
عزم النووي.	$\mu$
ثابت جبرومغناطيسي.	$\gamma$
عدد كمي مغزلي.	$m$
حقل مغناطيسي.	$B_0$
تردد الرنين.	$\omega$
انتقال الكميائي.	$\delta$
معامل امتصاص.	$\varepsilon$
امتصاصية.	$A$
شدة ضوئية ساقطة.	$I_0$
شدة ضوئية النافذة.	$I$
تركيز.	$C$

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تعتمد الأساليب العلمية الحديثة على ثلاث طرق رئيسية: الطرق التجريبية، التي تتطلب تحضير العينات وإجراء التجارب المخبرية، والطرق الشبه التجريبية، التي تجمع بين البيانات العملية والحسابات النظرية، وأخيراً، الطرق النظرية التي تعتمد بشكل كلي على الحسابات الحاسوبية باستخدام نماذج رياضية متطورة.

لقد أثبتت هذه الأخيرة أهميتها في دراسة الأنظمة الفيزيائية والكيميائية المعقدة، حيث أصبحت من أهم الأدوات الحديثة في دراسة وتفسير الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. فقد ساهمت بشكل كبير في وصف البنية الجزيئية للأنظمة وتحليل سلوكها الإلكتروني دون الحاجة إلى تجارب مخبرية معقدة مما يجعلها أداة قوية في مجال البحث العلمي [1]، كما أكدت فعاليتها في محاكاة التفاعلات الكيميائية بدقة عالية، مما جعلها خياراً أساسياً في العديد من الدراسات العلمية [2].

في هذا السياق، برزت نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT - Density Functional Theory) كأحد أهم الأساليب الكمومية المستخدمة لدراسة البنية الإلكترونية للمواد.

تعتمد هذه النظرية على توصيف الأنظمة الكيميائية من خلال كثافة الإلكترونات بدلاً من الدالة الموجية التقليدية، مما يجعلها أكثر كفاءة من حيث الدقة والتكلفة الحسابية. وقد تم تطويرها من قبل كوهن وشام، حيث أثبتت قدرتها على توفير نتائج دقيقة للخصائص الطيفية والفيزيائية للمركبات الكيميائية [3].

في هذا العمل سيتم التركيز على دراسة مركب ثنائي كلورو ميزيتيلين (4,6-ثنائي كلورو-1,3,5-ميثيل بنزين) و هو من المركبات العطرية، مشتق من الميزيتيلين و يحتوي على ثلاث مجموعات ميثيل (-CH<sub>3</sub>) وذرتي كلور (-Cl) مرتبطة بحلقة البنزين، و يتميز بخصائص فيزيو-كيميائية فريدة تجعله ذا أهمية بحثية في العديد من التطبيقات الصناعية واسعة النطاق ، بما في ذلك الصناعات الدوائية وصناعة المبيدات الحشرية.

ان لهذه الاستبدالات الكيميائية في المركب تأثير كبير على التوزيع الإلكتروني والخصائص الطيفية للمركب، مما يجعله مادة ذات أهمية، حيث يستخدم كوسيط رئيسي في التخليق العضوي لبناء مركبات معقدة، وكماة أولية في تحضير المواد النانوية والإطارات المعدنية-العضوية . كما يلعب دوراً محورياً في الصناعات الدوائية كمادة وسيطة في تصنيع المركبات الصيدلانية.

و لمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين ميزة فريدة في كونه محفزاً غير متجانس فعال، عند تثبيته على دعائم صلبة مثل السيليكا أو الألومينا، حيث يجمع بين كفاءة التحفيز العالية والانتقائية الممتازة مع إمكانية إعادة الاستخدام المتعددة، مما يجعله خياراً مثالياً للتطبيقات الخضراء المستدامة.

كما تظهر الدراسات الحديثة إمكانية استخدامه في تطبيقات المواد الضوئية نظراً لخصائصه الامتصاصية المميزة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

لذا، فإن دراسة هذا المركب نظرياً وتجريبياً توفر فهماً أعمق لخصائصه البنيوية والإلكترونية، مما يسهم في تطوير استخداماته.

تعتمد دراستنا هذه على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لدراسة البنية الجزيئية، التوزيع الإلكتروني، والخصائص الطيفية لمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين. وسوف يتم تنفيذ الحسابات باستخدام برنامج Gaussian، الذي يتيح دراسة التشكل الجزيئي أي ايجاد أطوال الروابط، الزوايا، توزيع الكثافة الإلكترونية، ومستويات الطاقة المدارية. كما سيتم دعم الدراسة النظرية بنتائج تجارب تجريبية طيفية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية رامان (Raman)، مطيافية الامتصاص فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، ومطيافية الرنين المغناطيسي النووي (NMR)، حيث تساهم هذه التقنيات التجريبية في تحليل طبيعة الروابط الكيميائية، أنماط الاهتزاز الجزيئي، والانتقالات الإلكترونية للمركب.

وسيتبع ذلك المقارنة بين نتائج الطريقتين، التجريبية والحسابية لمعرفة مدى توافق النتائج ونجاعة الطرق الحسابية باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

تم تقسيم هذه الدراسة إلى أربعة فصول رئيسية:

● الفصل الأول: دراسة نظرية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، حيث يتم استعراض المبادئ الأساسية لهذه النظرية، التقريبات المستخدمة مثل تقريب كوهن-شام (Kohn-Sham)، ودورها في تحليل البنية الجزيئية والخصائص الإلكترونية.

● الفصل الثاني: مراجعة مبادئ وتقنيات المطيافية المختلفة (IR، رامان، UV-Vis، NMR)، حيث يتم شرح المبادئ الأساسية لكل تقنية وأهميتها في دراسة المركبات الكيميائية.

● الفصل الثالث: دراسة تجريبية لمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين باستخدام تقنيات المطيافية المختلفة، تفسير وتحليل النتائج التجريبية المستخلصة.

● الفصل الرابع: عرض نتائج الحسابات النظرية باستخدام DFT، من تحليل للبنية الجزيئية، توزيع الشحنة الإلكترونية والخصائص الطيفية للمركب، مع مقارنة القيم المحسوبة بالنتائج التجريبية.

وفي الأخير نقدم خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

### مراجع المقدمة العامة:

- [1] عهد غدير إبراهيم، "دراسة بنيوية وضوئية لمركب كينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة"، مذكرة ماستر، قسم الفيزياء، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، الجزائر، 2021.
- [2] زينات حلّيمة، "دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريّات غير الخطية"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة المسيلة، 2017.
- [3] مسعودة زقعيّط، "دراسة الخصائص المرنة لمركب هيدريد الليثيوم LiH"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2013.

# الفصل الأول

مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

**(DFT)**

### I-1 مقدمة:

من أجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة، علينا دراسة نظام تفاعل الإلكترونات مع بعضها البعض ومع الأنوية.

ان ايجاد خصائص الحالة الأساسية يكون صعبا جدا لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها فهناك التفاعل نواة-نواة، إلكترون-نواة، إلكترون-إلكترون، ولهذا تكون معادلة شرودينجر (Schrödinger) مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت تقريبات عدة من بينها طريقة الدالة الوظيفية للكثافة التي وضعها هوهنبرغ وكوهن (Hohenberg and kohn) [1،2].

### I-2 معادلة شرودينجر للبلورة:

تعد معادلة شرودينجر الأساس في وصف الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث تستند الى دراسة سلوك مكوناتها الأساسية، كالإلكترونات والنوى.

تعتمد هذه المعادلة على وصف الأنظمة الميكروسكوبية بشكل دقيق من خلال الحل الخاص بالصيغة الزمنية المستقلة التي طورها العالم اروين شرودينجر [3] التالية:

$$E\Psi = H\Psi \quad (1-I)$$

حيث:

H هاميلتون النظام .

E الطاقة الكلية للنظام.

$\Psi$  دالة الموجة للنظام، وهي دالة لإحداثيات الأنوية و الإلكترونات، وتحتوي على جميع المعلومات عن النظام. والهاميلتون الكلي للجملة يكون مؤلفا من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وعند غياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتون بالشكل:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2-I)$$

حيث ان:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات .}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \quad \text{الطاقة الحركية للنوية .}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[ \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون .}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - نواة .}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة - نواة .}$$

المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات.

المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالنوية.

$M_n$  و  $M_e$  كتل الإلكترونات والنوية على الترتيب.

$eZ_\alpha$  : شحنة الأنوية .

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$  .

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  و الإلكترون  $i$  .

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  : المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$  .

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

في حالة السكون معادلة شرودينجر تكون مستقلة عن الزمن:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3- I)$$

لا يمكن إيجاد حلول دقيقة للمعادلة المستقلة عن الزمن الا في حالة الأنظمة الهيدروجينية. أما بالنسبة للأنظمة التي تضم أكثر من الكترون، فإن التفاعلات بين الإلكترونات تجعل الحل الدقيق لمعادلة شرودينجر غير ممكن، لذا يتطلب الأمر استخدام تقريبات للحصول على حلول مقبولة، وأول هذه التقريبات هو تقريب بورن-أوبنهايمر [4].

### I-3 تقريب بورن أو بنهايمر:

نظرا للفارق الكبير بين كتلة الإلكترونات الصغيرة جدا مقارنة بكتلة النواة وسرعة الإلكترونات الأعلى بكثير من سرعة الأنوية، فإن هذا التقريب يفترض أن الأنوية تظل ثابتة أثناء دراسة حركة الإلكترونات ويهدف هذا التقريب إلى تبسيط معادلة شرودينجر [4].

$$T_{NN} = T_{NN} = 0; V_{NN} = \text{cte}$$

و يمكن تقسيم الهاملتونيان الكلي إلى جزأين، جزء خاص بحركة الإلكترونات وآخر يتعلق بحركة الأنوية:

$$(4-I)$$

$$H = V_{NN} + H_e$$

بحيث:

$$(5-I)$$

اذن معادلة شرودينجر للإلكترونات هي:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN}$$

$$(6-I)$$

$$H_{noy} = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n} \quad \text{و} \quad H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}$$

ومنه

$$H = V_n - n + T_e + V_n - e + V_{ee}$$

هذا التقريب يجعل حل المشكلة أكثر سهولة، إلا أنه لا يأخذ في الاعتبار التفاعلات القوية بين الإلكترونات، التي تجعلها لا تتحرك بشكل مستقل تماما، لذلك غالبا ما تكون هناك حاجة إلى تقريبات إضافية لمعالجة هذه التفاعلات بدقة أكبر.

### I-4 تقريب هارترى:

يعتمد تقريب هارترى، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد [5,6] وهذا ما يمكننا من وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجية الأحادية الإلكترونية [7] بحيث:

$$(7-I)$$

$$H = \sum_i H_i$$

مع:

(8- I)

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i)$$

تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الأنوية بـ:

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

عبارة الكمون الفعال لهارثري:

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

وتكتب المعادلة:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9- I)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10- I)$$

وتكون الطاقة الكلية للجملة مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (11- I)$$

إذن معادلة شرودينجر للإلكترونات تصبح:

$$\left[ -\frac{1}{2m} \hbar^2 \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (12- I)$$

و تمثل الحلول الناتجة، القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كفي  $\Psi_i$  وذلك حسب مبدأ التغيرات الذي ينص على أن

$\Psi_i$  المفضلة هي الموافقة لقيمة  $E$  الأصغرية.

معنى هذا أن الإلكترون  $j$  يأخذ الموضع  $r_j$  ويخضع لكمون الشبكة  $U_j$ ، زائد الكمون الكولومبي، ودالة الموجة تكون

ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = - \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (13- I)$$

### I-5 تقريب هارترى-فوك:

لمعالجة أوجه القصور في تقريب هارترى، أوضح فالديمر-فوك [7] أن دالة الموجة لهارترى (10 I) - تخالف مبدأ الاستبعاد لبولي، حيث إن الإلكترون يُصنف كفيرميون، مما يستلزم أن تكون دالة الموجة غير متماثلة عند تبادل أي إلكترونين، وهو ما لم يأخذه هارترى في الاعتبار. لذا، قام فالديمر-فوك بتصحيح هذا الخلل من خلال استبدال دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتر" [8].

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \dots & \psi_N(r_3) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (14-I)$$

حيث يدعى  $\frac{1}{N!}$  بثابت التوحيد.

يصبح الحساب ثقيلًا عند استخدام هذا التقريب بسبب أنه غير دقيق في الواقع يهمل تقريب هارترى-فوك تفاعلا كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة وللتغلب على هذه المشكلة نستعمل بديلاً فعالاً وواعداً وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

### I-6 نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

تُعدّ نظرية الدالة الكثافة (DFT) من أهم الأساليب الحسابية المستخدمة في ميكانيكا الكم لدراسة البنية الإلكترونية للمواد.

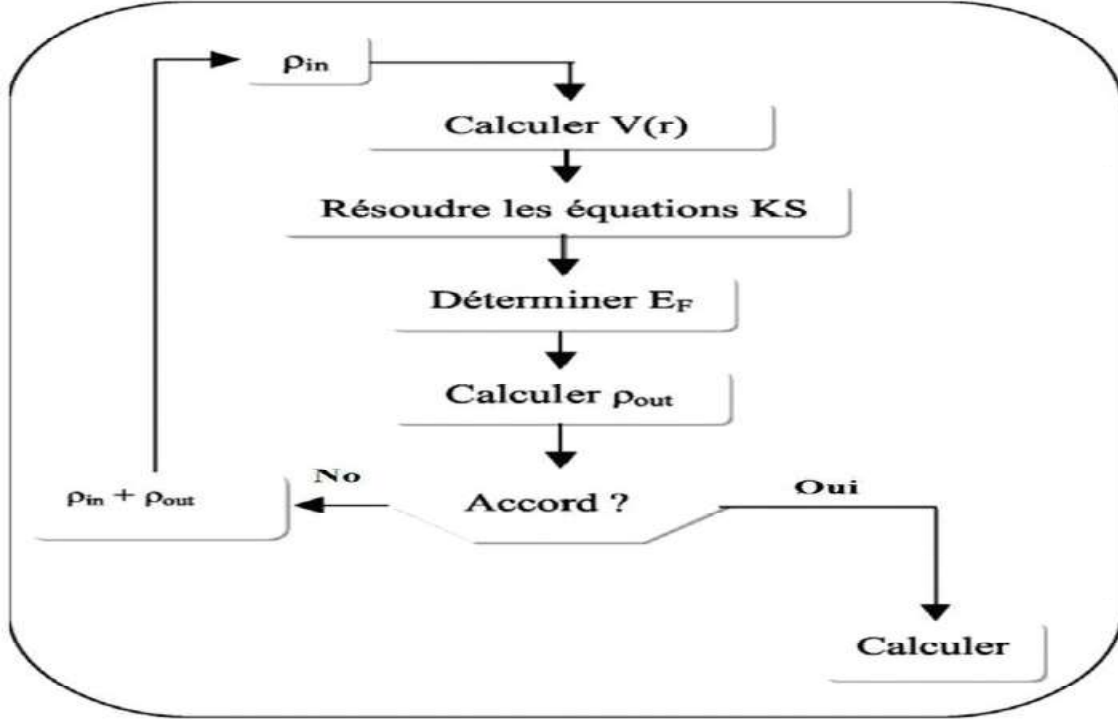
تعتمد هذه النظرية على استبدال دوال الموجة الإلكترونية بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي، مما يسمح بتبسيط معادلة شرودنغر وتحويل مشكلة الأنظمة متعددة الإلكترونات إلى مشكلة أكثر قابلية للحل. على عكس الطرق التقليدية، توفر DFT دقة جيدة بتكلفة حسابية منخفضة، مما يجعلها أداة رئيسية في دراسة المواد الصلبة والجزيئات والأنظمة النانوية، حيث تُستخدم في حساب الطاقة الكلية والخواص الإلكترونية، مما يساهم في فهم وتصميم المواد الجديدة بكفاءة عالية.

وتكتب طاقة النظام بالشكل التالي:

$$E=E(\rho) \quad (15-I)$$

تعود جذور نظرية دالة الكثافة (DFT) تاريخياً إلى أبحاث توماس [9] وفيرمي [5] في أواخر العشرينيات. وفي منتصف الستينيات، وضع هوهنبرغ-كوهن وشام [10،11] الأساس النظري الذي تقوم عليه الصياغة الحديثة لهذه المنهجية.

يعطي الشكل (1-I) مخططاً لطريقة الحساب باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.



الشكل (1-I): مخطط لنظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT.

### 7-I نظرية توماس-فيرمي :

في عام (1927 م) قدم توماس وفيرمي صياغة للطاقة الكلية لغاز الإلكترونات غير المتجانس باعتبارها دالة تعتمد على كثافة الإلكترونات في غاز متجانس. تم ذلك من خلال تقسيم منطقة بريليون إلى عناصر صغيرة، بحيث تكون كثافة الإلكترونات ثابتة في كل جزء من الأجزاء الناتجة عن هذا التقسيم [13،14] وبناء على ذلك، يمكن التعبير عن الطاقة الكلية لنظام E بالشكل التالي:

$$E = \int \epsilon_i [\rho(r)] dr \quad (16- I)$$

تعطى كثافة غاز متجانس:

$$\rho = E_F^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2} \quad (17- I)$$

حيث:

$E_f$  : طاقة فيرمي.

$\epsilon_i$  : طاقة النظام عند الموضع  $r$ .

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (18-I)$$

من المعادلتين (17-I) و (18-I) نجد:

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

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2 \rho^{\frac{5}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (20-I)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \quad (21-I)$$

نظرية توماس-فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات

إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فارمي تأخذ الشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (22-I)$$

### 8-I نظرية هوهنبارغ-كوهن :

قام كل من هوهنبارغ وكوهن بإثبات أن كثافة الحالة الأساسية للجسيمات تتطابق مع كثافة الحد الأدنى

المقدمة، كما أن جميع خصائص الحالة الأساسية يمكن التعبير عنها كدالة تعتمد على كثافة الإلكترونات [14].

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (23-I)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (24-I)$$

بحيث:

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (25- I)$$

V: كمون تفاعل الإلكترونات .

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$E(P) = 1/2 \iint \frac{P(r)P(r')}{|r-r'|} drdr' + G(p) \quad (26- I)$$

حيث  $G(p)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري.

### I-9 معادلة كوهن -شام :

تصف معادلة كوهن- شام سلوك الإلكترونات غير المتفاعلة ضمن كمون خارجي فعال ناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات، ويكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية لجملة الإلكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي مع استخدام مبدأ استبعاد باولي وتعطى طاقة كوهن-شام بالمعادلة التالية:

$$E_{KS} = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (27- I)$$

$$E_{KS} = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (28- I)$$

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \left| \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \rangle \quad (29- I)$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad (30- I)$$

$T_S$ : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد ( $\Psi_i$ ).

$E_H$ : طاقة هارترلي أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

تلعب كل من طاقة هارترلي والطاقة الحركية دورًا أساسيًا في وصف حالات الإلكترونات الحرة. و يتم حساب طاقة التبادل والارتباط من خلال الفرق بين الطاقة الحركية الفعلية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة، بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارترلي، مما يعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (31 - I)$$

و بتطبيق مبدأ التغيرات:

$$\frac{\delta E_{XS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad (32- I)$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$  نحصل على ما يسمى بمعادلات كوهن-شام:

$$H_{KS} \Psi_i(r) = (T_S + V_{eff}(r)) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (33- I)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad (34 - I)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (35- I)$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (36- I)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} : \text{كمون التبادل-ارتباط.}$$

## 10-I حلول معادلة كوهن -شام :

ترتكز أغلب حسابات نطاقات الطاقة أساسًا على نظرية دالة الكثافة، وذلك نظرًا لاعتمادها على الكثافة والجهد، ومدارات كوهن-شام. وبناءً على ذلك، يتم التعبير عن دالة الموجة الأساسية على النحو التالي [15،16]

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (37-I)$$

حيث:

$C_{ij}$ : معاملات النشر لدالة الموجة.

$\varphi_j$ : دالة الموجة.

لحل معادلة كوهن-شام، يجب تحديد المعامل لكل مدار مشغول بحيث تصل الطاقة الكلية إلى قيمتها الدنيا. يتم تطبيق هذه المعادلة عند النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتبسيط الحسابات. ونظرًا لوجود التناظر بين كثافة الشحنة الأولية للإلكترونات، يتم استخدام حلقة تكرارية، حيث يتم إدخال الكثافة الأولية للشحنة كجزء من الحساب لتحقيق التقريب المطلوب.

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = S \quad (38-I)$$

### 11-I وظائف التبادل-ارتباط :

إن جودة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة تعتمد على مدى دقة وصف كمون التبادل - ارتباط. فالعيب الرئيسي في نهج كوهن - شام هو غموض عبارة كمون التبادل - ارتباط (المعادلة (39-I))، مما يجعل حل المعادلات معقدًا.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (39-I)$$

حيث:

$$\varepsilon_x = \frac{-0.4585}{r_s} \quad \text{طاقة التبادل.}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{طاقة الارتباط.}$$

لذلك تم اعتماد العديد من كمونات التبادل - ارتباط التقريبية، فلحد الآن لم يتم التوصل إلى الشكل المضبوط لهذا الكمون.

### 12-I تقريب كثافة الموضع (LDA) :

لحل مشكلة التبادل - ارتباط، اقترح كوهن وشام تقريب الكثافة الموضعية [LDA]، الذي يفترض أن معظم المواد الصلبة تشبه غاز الإلكترونات المتجانس [16]. الفكرة الأساسية في LDA هي تقدير طاقة تبادل - ارتباط نظام غير متجانس باستخدام نتائج غاز الإلكترونات المتجانس عند كثافة محلية مساوية للكثافة في النقطة المحددة.

يعتبر هذا التقريب معقولا، إذ يسمح بوصف جيد لخصائص الحالة الأساسية في العديد من الأنظمة غير متجانسة.

لهذا نستطيع اختيار طاقة التبادل-ارتباط الخاصة بغاز الإلكترونات المتجانس:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (40- I)$$

يمكن تقسيم وظيفة التبادل-ارتباط إلى جزئين: مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط:

$$\varepsilon_{xc}(\rho, r) = \varepsilon_x(\rho, r) + \varepsilon_c(\rho, r) \quad (41- I)$$

تعطى مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس [18]:

$$\varepsilon_c = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (42- I)$$

### I-13- تقريب التدرج المعمم (GGA) :

اعتمد تقريب [LDA] على نموذج غاز الإلكترون وافتراض كثافة إلكترونية موحدة، لكن الأنظمة الذرية والجزئية تختلف عن غاز الإلكترون المتجانس، حيث تختلف الكثافة الإلكترونية موضعيا. لذلك، ظهر تقريب التدرج المعمم [GGA]، الذي يعتمد على تدرج الكثافة الإلكترونية بالإضافة إلى كثافتها، مما أدى إلى تعديل عبارة الطاقة.

(43- I)

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow)) dr^3$$

تدرج الكثافة الإلكترونية :  $\nabla \rho(r)$

كثافة الإلكترونات :  $\rho(r)$

### I-14- تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA) :

استخدم العالمان كوهن وشام تقريب LSDA لدراسة الأنظمة المغناطيسية، حيث يضيف السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية، وقد تم توسيع LDA إلى LSDA ليأخذ في اعتباره طاقة التبادل-الارتباط .

من المهم التمييز بين إلكترونين لهما نفس الطاقة، حيث تكون طاقة التبادل-الارتباط دالة في كثافة السبين صعودا وهبوطا، مما يحدد كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالات السبين الصاعد والهابط، وتكون طاقة التبادل-الارتباط في هذه الحالة بالشكل التالي [17] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) d^3r \quad (44- I)$$

$$\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow \quad \text{مع العلم أن :}$$

بشكل عام، يوفر تقريب كثافة الموضع للسبين وكثافة الموضع نتائج جيدة لوصف الخصائص البنيوية، حيث يتيح تحديد التغيرات في مجال الطاقة بدقة ويعطي قيمة معقولة لثوابت المرونة ومع ذلك، يبلغ هذا التقريب في تقدير طاقة التماسك، وتكون النتائج غير دقيقة عندما يتعلق الأمر بالأنظمة غير المتجانسة.

## I-15 حدود وتطور نظرية كثافة الدالة الوظيفية:

أصبحت نظرية كثافة الدالة الوظيفية (DFT) مؤخرًا محور اهتمام واسع في الأبحاث الفيزيائية والكيميائية، نظرًا لقدرتها على وصف العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد والتغلب على تحديات واجهتها النظريات السابقة ورغم نجاحها، لا تزال تواجه بعض التحديات، مثل الاعتماد على التقريبات في وصف الأنظمة المتعددة وعدم وجود قواعد دقيقة لاختيار الدالة الأنسب. ومع ذلك، تبقى DFT واحدة من أكثر التقريبات تطورًا وأهمية، وتشهد تحسينات مستمرة لتعزيز دقتها وفعاليتها.

## I-16 برنامج Gaussian :

### I-16-1 نبذة عن برنامج Gaussian:

يُعتبر برنامج Gaussian أحد أكثر البرمجيات استخدامًا في مجال الكيمياء الكمومية، حيث تم تطويره لأول مرة من قبل جون بوبل (John Pople) في سبعينيات القرن الماضي، والذي حصل لاحقًا على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1998 لمساهماته في تطوير الطرق الحسابية في الكيمياء النظرية .

يُستخدم Gaussian اليوم على نطاق واسع في الأوساط الأكاديمية والصناعية لإجراء الحسابات الكمومية، حيث يتيح للباحثين تحليل وفهم الخصائص الإلكترونية والطاقوية للجزيئات والمواد المعقدة بدقة عالية. وهو يُعتبر من أقوى البرامج الحاسوبية في مجال الكيمياء النظرية والكمومية، حيث يوفر بيئة متكاملة لإجراء الحسابات الكمومية على الأنظمة الجزيئية.

يعتمد البرنامج على مجموعة من الطرق الحسابية المتقدمة، من بينها نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، مما يتيح دراسة الخواص الإلكترونية، الطاقوية، والهيكلية للجزيئات والمواد. تم تطوير البرنامج ليكون أداة قوية في فهم التفاعلات الكيميائية على المستوى الذري، مما يجعله ضروريًا في الأبحاث الحديثة.

### I-16-2 أهمية برنامج Gaussian في الكيمياء الكمومية :

يُعد برنامج Gaussian حجر الأساس في الحسابات النظرية المعتمد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة وذلك لعدة أسباب، من بينها:

- الدقة والمرونة: يتيح حسابات دقيقة لمستويات الطاقة، تفاعلات الجزيئات، والخصائص الإلكترونية.
- توفير الوقت والتكاليف: حيث يساهم في تقليل الحاجة إلى التجارب المخبرية المكلفة من خلال المحاكاة الدقيقة.
- دعم واسع لنظريات وطرق حسابية متنوعة: مثل Hartree-Fock (HF) و DFT و Post-HF Methods مما يجعله مناسباً لدراسة أنظمة كيميائية معقدة.
- التطبيقات المتعددة: يستخدم في مجالات تصميم الأدوية، تطوير المواد النانوية، الكيمياء الفيزيائية، والتحفيز الكيميائي.

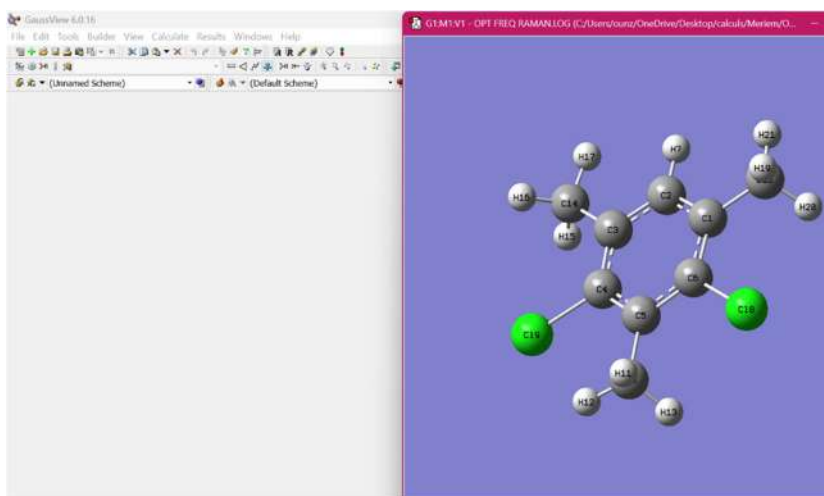


الشكل (I-2): واجهة برنامج Gaussian

### I-16-3 برنامج Gauss View:

هو برنامج يُستخدم كواجهة رسومية لبرنامج Gaussian. يُسهّل على المستخدم بناء الجزيئات ورسمها ثلاثي الأبعاد، كما يتيح إعداد الحسابات واختيار نوعها (مثل الأمثلية، الحساب الطيفي، وغيرها) دون الحاجة لكتابة الملفات يدويًا.

يساعد أيضًا في عرض النتائج بشكل مرئي، مثل المدارات الجزيئية، الكثافة الإلكترونية، والتوزيع الشحني، مما يجعل فهم النتائج أسهل وأكثر وضوحًا.



الشكل (I-3): واجهة برنامج Gauss View

**خاتمة:**

ناقشنا في هذا الفصل أبرز الصعوبات التي تواجهها ميكانيكا الكم عند دراسة الأنظمة الفيزيائية، متناولين بعض الأساليب التقريبية مثل تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارترى-فوك. كما استعرضنا بالتفصيل نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) التي تبسط معادلة شرودينجر من خلال تمثيل الطاقة بدلالة كثافة الإلكترونات الكلية، مما يتيح إجراء الحسابات في وقت أقصر مقارنةً بالتقريبات الأخرى.

ورغم بعض القيود، لا تزال DFT أداة قوية في النمذجة الكمومية، مع تطورات مستمرة تهدف إلى تحسين دقتها وتوسيع نطاق تطبيقاتها في الفيزياء والكيمياء.

## مراجع الفصل الأول

[1] M. Born, R.J. Oppenheimer, "On the Quantum Theory of Molecules", Ann. Phys., 84, 457 (1927).

[2] العمري، و. "دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر، ص 12 (2015)

[3] P. Kireev, "La physique des semiconducteurs", 2ème édition, Editions Mir, Moscou (1975).

[4] M. Born, R.J. Oppenheimer, "On the Quantum Theory of Molecules", Ann. Phys., (1927). 84, 457

[5] D.R. Hartree, "Proc. Cambridge Philos. Soc.", 24, 89 (1928).

[6] D.R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structures", John Wiley and Sons, New York, p. 376 (1957).

[7] V. Fock, "Z. Physik", 61, 126 (1930).

[8] J.C. Slater, "Phys. Rev.", 35, 210 (1930).

[9] L.H. Thomas, "Proc. Cambridge Philos. Soc.", 23, 542 (1927).

[10] W. Kohn, L.J. Sham, "Phys. Rev.", 140, A1133 (1965).

[11] M.A. El Khakani, M. Chaker, "Physical Properties of the X-Ray Membrane Materials", J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 2930–2937 (1993).

[12] L.H. Thomas, "The Calculation of Atomic Fields", Proc. Cambridge Philos. Soc., 23(5), 542-548 (1927).

[13] E. Fermi, "Z. Phys.", 48, 73 (1928).

[14] A.D. Becke, "Perspectives: Fifty Years of Density-Functional Theory in Chemical Physics", J. Chem. Phys., 140(18), 18A301 (2014).

[15] A. Meziani, "Thèse de Doctorat", Université Badji Mokhtar - Annaba (2012).

[16] رزاق، ز، م. "دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة"، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، الجزائر، ص 11(2019)

[17] P.A. Dirac, "Cambridge Philos. Soc.", 26, 376(1930) .

## الفصل الثاني

مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان، الرنين النووي  
المغناطيسي والأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

## 1-II المطيافية:

### 1-1-II مقدمة:

المطيافية هي علم تجريبي يختص بدراسة وتحليل الإشعاعات الكهرومغناطيسية التي يتم امتصاصها أو انبعاثها من الذرات أو الجزيئات [1].

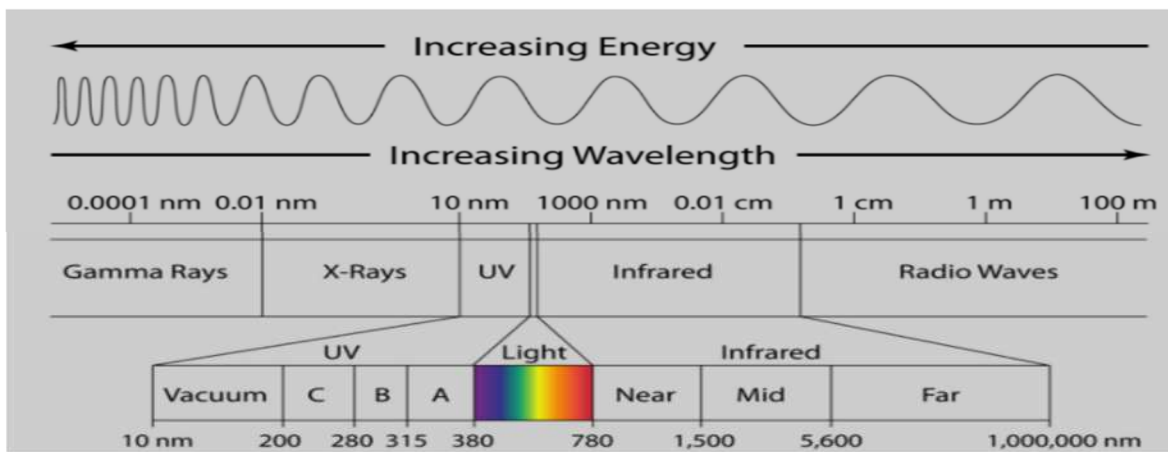
تعتبر تقنيات التحليل الطيفي من أبرز وأدق الطرق التحليلية، إذ تتميز بسهولة استخدامها، دقتها وحساسيتها العالية، فضلاً عن تنوع تطبيقاتها. وتعتمد هذه التقنيات على عمليات امتصاص وانبعاث الطاقة الإشعاعية، ومن خلال تفسير هذه البيانات يمكن استخراج معلومات كمية ونوعية.

على المستوى النوعي، تُستخدم مواقع الخطوط أو الحزم الامتصاصية والانبعاثية التي تظهر في الطيف الكهرومغناطيسي كدليل على وجود عناصر معينة، أما من الناحية الكمية، فيمكن تحديد تركيز المكونات من خلال قياس شدة الامتصاص والانبعاث.

تُعرض البيانات المستخلصة من القياسات الطيفية عادة على شكل رسم بياني يوضح العلاقة بين الطاقة الممتصة أو المنبعثة والمواقع المحددة في الطيف الكهرومغناطيسي ويُقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات لطاقة أو طول الموجة [2].

## 2-1-II الطيف الكهرومغناطيسي:

يمثل الطيف الكهرومغناطيسي توزيع الطاقة الكهرومغناطيسية عبر الأطوال الموجية المختلفة. يبدأ هذا الطيف من الأطوال الموجية الراديوية الطويلة جداً وصولاً إلى الأشعة السينية وأشعة جاما القصيرة جداً. تستطيع العين البشرية رؤية جزء صغير فقط من هذا الطيف، والذي يُعرف بالطيف المرئي [3].



الشكل (1-II): الطيف الكهرومغناطيسي.

## II-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

### II-2-1 الأشعة تحت الحمراء:

تقع الأشعة تحت الحمراء بين الأشعة المرئية والأمواج المكروية في الطيف الكهرومغناطيسي و تكون طاقتها في المجال ( $14000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ ) وهي لا تكفي لإحداث انتقالات إلكترونية في معظم المواد، ولكنها تكون كافية لإحداث اهتزازات في الروابط الكيميائية (مثل التمدد والانحناء)، فجميع أنواع الروابط الكيميائية يمكنها امتصاص هذا النوع من الطاقة إذا تسبب الامتصاص في تغيير في عزم ثنائي الأقطاب. هذه الاهتزازات مكممة، مما يعني أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء عند طول موجي محدد [2].

ينقسم نطاق الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق:

#### أ- الأشعة تحت الحمراء القريبة:

وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر وتتميز بامتصاص منخفض. تعمل في النطاق التالي:  $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ب- الأشعة تحت الحمراء البعيدة:

وهي الأبعد عن الأشعة المرئية والأقرب إلى الأمواج المكروية، وتعمل في النطاق التالي:  $400 - 20 \text{ cm}^{-1}$ .

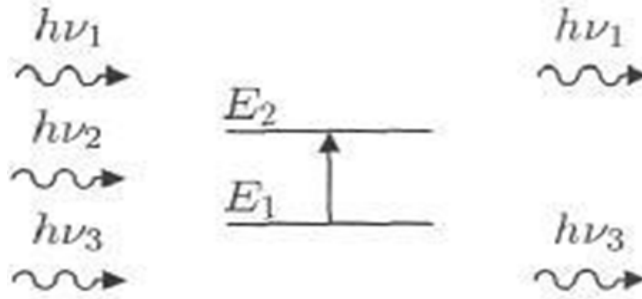
#### ج- الأشعة تحت الحمراء الوسطى:

تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة، وتعمل في النطاق التالي:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  وتعتبر أكثر المناطق استخداماً في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، وهي تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في السوائل والغازات [4].

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

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جداً، وبما أن الفوتون يملك مركبة كهربائية جيبية، فإذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فسوف يدخل عندئذ في حالة رنين بترددات كبيرة. بمعنى آخر، الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز.

الشكل ( II-2 ) يمثل مخطط هذه الظاهرة:



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

فقط الفوتون الذي طاقته ( $h\nu$ ) مساوية لطاقة الانتقال ( $E_2 - E_1$ ) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث.

يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحني طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء فيوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع وبنية الجزيء [5].

## II-2-3 مصدر الأشعة تحت الحمراء :

تُنتج الأشعة تحت الحمراء عن طريق تسخين بعض المواد الصلبة كهربائياً عند حرارة تبلغ [1500-2000] درجة مئوية .

### أ - مصباح نرنست المتوهج:

اخترع هذا المصباح من طرف العالم **Nernst Walther** في ألمانيا عام ( 1897 م ). يبعث هذا المصباح ضوءاً طبيعياً أي قريباً من طيف ضوء النهار، يستخدم في هذا المصباح شعيرة من السيراميك تسخن حتى التوهج، و تتكون عادة من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب يبلغ قطره حوالي **1-2mm** أما طوله يكون حوالي **20mm**، وعادة يستخدم أكسيد الزركونيوم ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاطين الرصاص ليسمح بمرور التيار الكهربائي، ونظراً لأن مرور التيار الكهربائي يكون ضعيفاً جداً عند درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولاً تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500 درجة مئوية) وعند مرور التيار ترتفع حرارة المصباح إلى الدرجة المناسبة واللازمة لإنتاج الأشعة ويعطي مصباح نرنست المتوهج طيفاً في المدى ( $1000-7100\text{cm}^{-1}$ ) [6].



الشكل (II-3): مصباح نرنست.

### ب-المصباح المتوهج:

يتكون هذا المصدر من قضيب من كبريتيد السيليكون (SiS) يبلغ طوله حوالي 50mm ، أما قطره فيبلغ 0.4mm ويتم تسخينه كهربائياً حتى درجة 1200 درجة مئوية ليعطي طيفاً مستمراً بين (600-5000cm) ويتميز هذا القضيب بإعطائه طيفاً أكثر انتظاماً من مصباح نرنست المتوهج.



الشكل (4-II): المصباح المتوهج.

### ج-مصباح الزئبق القوسي عالي الضغط:

ويستخدم لإنتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة والتي يطلق عليها Far IR.



الشكل (5-II): المصباح الزئبقي.

## II-2-4 امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عند امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء، تكتسب ذراتها طاقة تؤدي إلى إثارتها، مما يسبب اهتزازاً في الذرات داخل الجزيء، هذا الاهتزاز يؤدي إلى تغيرات دورية في أطوال الروابط الكيميائية أو الزوايا بينها. قد تشمل الحركة الاهتزازية ذرتين فقط أو تمتد لتشمل مجموعة من الذرات [1]. يعتمد طول الموجة أو التردد الذي يتم عنده الامتصاص على العوامل التالية [4،7،8]:

1- كتلة الذرة.

2- قوة الروابط المكونة للجزيء.

3- الشكل الهندسي لتموضع الذرات في الجزيء.

يمكن القول إن طاقة الأشعة تحت الحمراء الممتصة، والتي تؤدي إلى الانتقالات الاهتزازية في الجزيء، تعتمد على نوع الذرات وطبيعة الروابط الكيميائية المشاركة في هذه الحركات الاهتزازية. كما يتحدد عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء بناءً على عدد الذرات المكونة له، بالإضافة إلى توزيعه الفراغي، أي ما إذا كان الجزيء خطياً أو غير خطي.

● في الجزيئات الخطية، يكون عدد الانتقالات الاهتزازية:  $3n-5$ .

● في الجزيئات غير الخطية، يكون عدد الانتقالات الاهتزازية:  $3n-6$ .

حيث  $n$  تمثل عدد ذرات الجزيء.

تمثل هذه الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء، حيث يرتبط كل انتقال اهتزازي بمستوى معين من الطاقة الاهتزازية.

## II-2-5 أنواع الاهتزازات الجزيئية:

أ- الاهتزاز بالتمدد والانكماش:

ينشأ هذا النوع من الاهتزاز بين ذرتين مرتبطتين معاً، حيث يحدث تمدد وانكماش على طول محور الرابطة بين الذرتين، مما يؤدي إلى تغير المسافة بينهما دون تغيير اتجاه المحاور أو الزوايا بين الروابط وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش إلى نوعين:

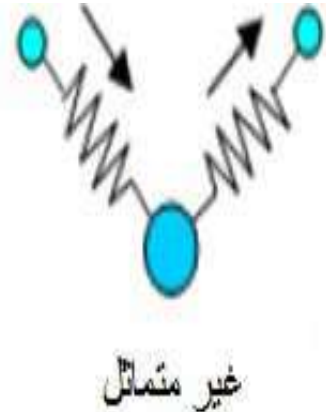
1- تمدد وانكماش اهتزازي بسيط (معزول):

يشمل هذا النوع تمدد رابطة واحدة فقط، مثل الرابطة الأحادية في جزيء حمض الهيدروكلوريك (H-Cl).

2- تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج:

يشمل هذا النوع تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت، مثل تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين. وينقسم إلى نوعين:

- تمدد وانكماش مزدوج متماثل: يحدث فيه تمدد وانكماش للرابطتين في نفس اللحظة وبالاتجاه نفسه.
- تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل: تتمدد إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس الوقت ولكن باتجاه معاكس، كما هو موضح في الشكل (6-II).



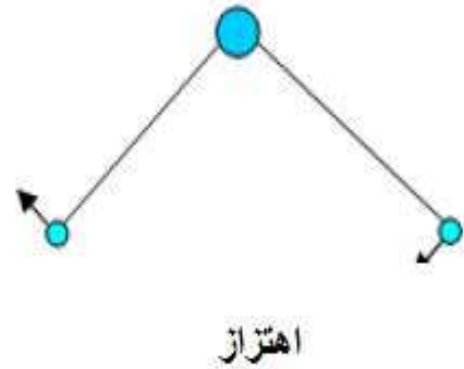
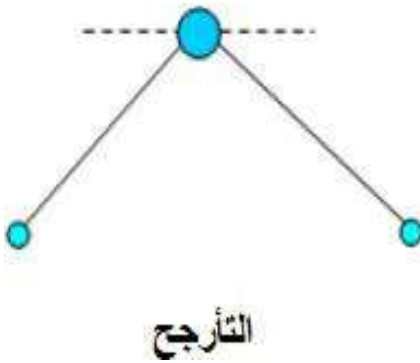
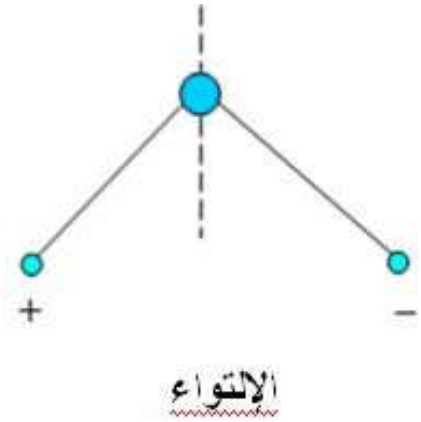
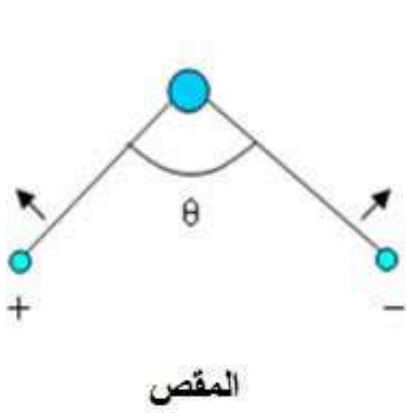
الشكل (6-II): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.

ب- الاهتزاز بالانحناء :

في هذا النوع من الاهتزاز، تتغير الزوايا بين الروابط، مما يؤدي إلى حركة الذرات في اتجاه آخر غير محور الرابطة، قد تكون هذه الحركة داخل مستوى الرابطتين أو خارجه. وينقسم الاهتزاز بالانحناء إلى أربعة أنواع:

- اهتزاز التآرجح: أين تتأرجح الوحدة التركيبية للخلف وللأمام في نفس مستوى الاتزان.
- حركة المقص: وفيه تقترب الذرتان غير المرتبطتين مباشرة من بعضهما ثم تتباعدان في حركة تشبه حركة المقص، وذلك في نفس مستوى الاتزان.
- حركة التآرجح العمودي: تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية) بحيث تتحرك الذرات للخلف وللأمام خارج مستوى الاتزان الذي تشكله الذرة وروابطها.

- حركة الالتواء: تلتف الذرات حول الرابطة التي تربطها بباقي الجزيء، وذلك خارج مستوى الاتزان. يوضح الشكل (7-II) أنواع الاهتزاز بالانحناء.



الشكل (7-II): أنواع الاهتزاز بالانحناء.

## 6-2-II جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يُستخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء الشكل (8-II) للحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، حيث يعتمد مبدأ عمله على تقسيم الحزمة الضوئية وفحص تفاعلها مع العينة.

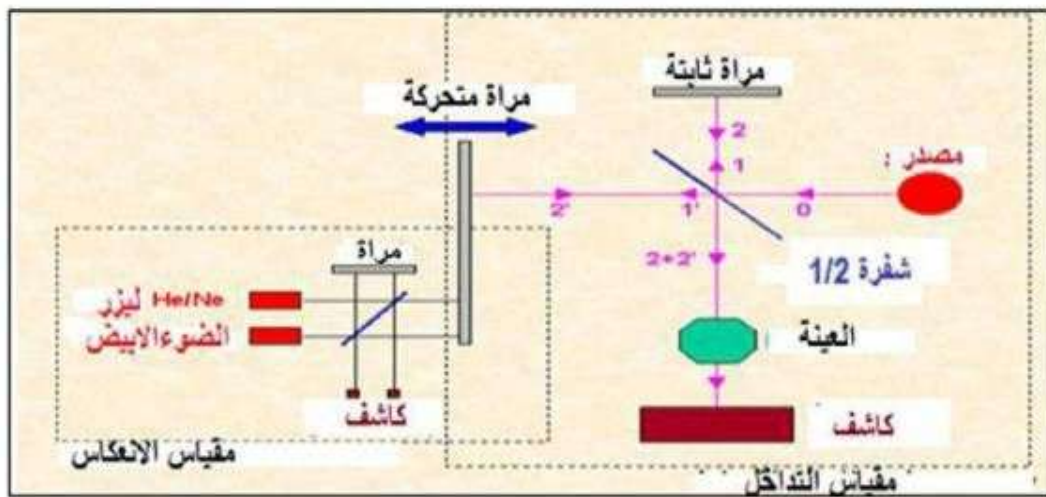


الشكل (II-8): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه.

يعطي الشكل (II-9) رسم تخطيطي لأهم الأجزاء المكونة لمطياف الأشعة تحت الحمراء.

يبدأ الجهاز بمصدر ضوئي متعدد الألوان، حيث تُقسّم الحزمة الضوئية إلى نصفين، ويتم توجيه كل حزمة باستخدام مرآة. يمكن لإحدى هذه المرايا أن تتحرك، مما يسمح بإحداث فرق في مسار الحزمة الضوئية، وهو ما يساعد في الحصول على المنحنى الطيفي للعينة.

في مركز الجهاز، يوجد كاشف (عادةً يكون كاشفًا حراريًا) يعمل على قياس شدة الإشارة بناءً على كمية الضوء المنتقل عبر العينة. بعد ذلك، يتم إجراء تحويل فورييه لحساب طيف الأشعة تحت الحمراء بدقة [9، 10].



الشكل (II-9): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [9].

## II-2-7 تهيئة العينة :

تم تصميم خلايا الامتصاص المستخدمة في مجال الأشعة تحت الحمراء بحيث لا تمتص طاقة الأشعة نفسها. ويتم إجراء معظم التحاليل في النطاق ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) ، حيث تُستخدم خلايا مصنوعة من أملاح مثل  $\text{NaCl}$  و  $\text{KBr}$  و  $\text{CsBr}$  ، و بما أن هذه الأملاح تمتص الرطوبة، فإنه يجب حفظها في وعاء تجفيف عند عدم استخدامها.

يعتمد اختيار نوع الخلية على المنطقة الطيفية المراد دراستها وطبيعة العينة المستخدمة، بشرط ألا تتفاعل معها. إذا كانت العينة صلبة، فهناك طريقتان أساسيتان لتحضيرها للتحليل:

### 1 - طريقة العجينة:

في هذه الطريقة، يتم استخدام مادة سائلة مثل زيت النوجل (Nujol) ، وهو زيت معدني. يتم مزج كمية صغيرة من العينة مع زيت النوجل، الذي يُظهر ثلاث حزم امتصاص عند الأطوال الموجية  $2.1 \mu\text{m}$  و  $3.5 \mu\text{m}$  و  $9.6 \mu\text{m}$  يتم سحق المزيج بشدة حتى تتكون عجينة متجانسة، ثم يتم وضع كمية صغيرة منها بين دفتي الخلية الملحية لتحليلها باستخدام الأشعة تحت الحمراء.

### 2 - طريقة القرص:

في هذه الطريقة، يتم مزج 10 mg من العينة مع 200mg من مادة منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل  $\text{KBr}$  أو  $\text{CsBr}$  بعد ذلك، يتم سحق الخليط جيداً باستخدام الهاون، ثم يتم ضغطه باستخدام مكبس تحت ضغط عالٍ لتكوين قرص قطره 10mm وسمكه 0.5mm [2].

## II-3 مطيافية رامان:

### II-3-1 مقدمة:

في سنة 1982 قام العالم الهندي تشاندارا سيخارا رامان بعرض أعماله حول الأفعال المتبادلة بين المادة والضوء والتي عرفت بمفعول رامان أو مطيافية رامان [11,12] وحاز على جائزة نوبل للفيزياء عام 1930. وهي طريقة مكتملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لدراسة الحركات الإهتزازية في الجزيء عن طريق انتشار الأشعة.

مطيافية رامان هي تقنية تحليلية غير مدمرة تستخدم على نطاق واسع لدراسة أنماط اهتزاز الشبكة البلورية، تقوم علي ظاهرة الانتشار غير المرن للفوتونات بعد تفاعل العينة مع شعاع ضوء أحادي اللون (الليزر) [13]. يعطي الفرق في التردد بين الفوتون المثار والفوتون المتشتت معلومات عن الطبيعة الكيميائية للمادة.

تقع اراحة رامان ضمن النطاق  $100 \text{ cm}^{-1}$  الى  $3000 \text{ cm}^{-1}$  أي في منطقة الأشعة تحت الحمراء . وهذا يشير الى أن أصل خطوط رامان هو الانتقالات بين مستويات الدوران والاهتزاز لجزيئات المادة. تجدر الإشارة

إلى أن وجود عزم ثنائي القطب الدائم ليس شرطاً لحدوث طيف رامان وإنما الشرط الضروري لظهور طيف رامان هو أن إستقطابية الجزيء ثنائي القطب يجب أن تتغير أثناء الاهتزاز أو الدوران. الجزيئات المتناظرة مثل  $H_2$ ،  $N_2$ ،  $O_2$ ،  $F_2$ ،  $Cl_2$ ، ..... والتي لا تعطي طيف الأشعة تحت الحمراء، تعطي أطيف رامان. وبالتالي، يمكن الحصول على معلومات قيمة عن جزيء مماثل من تحليل أطيف رامان وهو أمر غير ممكن في أطيف الأشعة تحت الحمراء.

### II-3-2 الدراسة النظرية لفاعل رامان :

لنبدأ بالنظر في حالة ذرة واحدة تتكون من شحنتها الموجبة (بروتونات النواة) وشحنتها السالبة (سحابة الإلكترونات)، في حالتها الطبيعية لا تمتلك هذه الذرة أي عزم ثابت دائم و لكن، إذا تم وضعها في حقل كهربائي  $E$  (على سبيل المثال بين لوحتي مكثف)، فسوف تنجذب البروتونات بواسطة الطرف السالب والإلكترونات بواسطة الطرف الموجب، وبالتالي فإن الذرة المستقطبة التي يتم إنشاؤها بهذه الطريقة سوف يكون لها عزم ثنائي قطب مستحث  $\vec{P}$  في نفس اتجاه  $\vec{E}$ .

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (1-II)$$

وفي ثلاثة ابعاد تكتب المعادلة السابقة كما يلي:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_x & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2-II)$$

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

وبما أن الفوتون يمكن اعتباره جسيماً وموجة في آن واحد (وفقاً لمبدأ الازدواجية موجة-جسيم)، فإن الحقل الكهربائي  $\vec{E}$  المرتبط بالموجة الكهرومغناطيسية المكونة من فوتونات يُكتب على النحو التالي:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3-II)$$

حيث  $\vec{E}$  هو سعة الحقل الكهربائي،  $t$  الزمن و  $\nu_0$  تردد الفوتون.

عند تفاعل الفوتون مع الجزيء، فإنه يدفع عزم ثنائي القطب المتذبذب بنفس التردد  $\nu_0$ ، مما يؤدي إلى انبعاث فوتون آخر بنفس التردد  $\nu_0$  تُعرف هذه الظاهرة بتشتت رايلي.

بالنسبة لرابطة جزيئية تهتز بتردد معين  $\nu$  وبأخذ  $Q$  هو التغير في موضع مركز كتلة الجزيء بالنسبة إلى موضع التوازن:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (4-II)$$

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

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + [(\partial\vec{\alpha})/\partial Q] \cdot Q \quad (5-II)$$

ويكتب عزم ثنائي القطب بالشكل:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E} + \left[ \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q \cdot \vec{E} \quad (6-II)$$

عزم ثنائي القطب دالة أيضا للإحداثيات الطبيعية Q.

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left[ \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)] \quad (7-II)$$

كما نعلم:

$$\cos A \cos B = 1/2 [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (8-II)$$

اذن يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q} \right]_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (9-II)$$

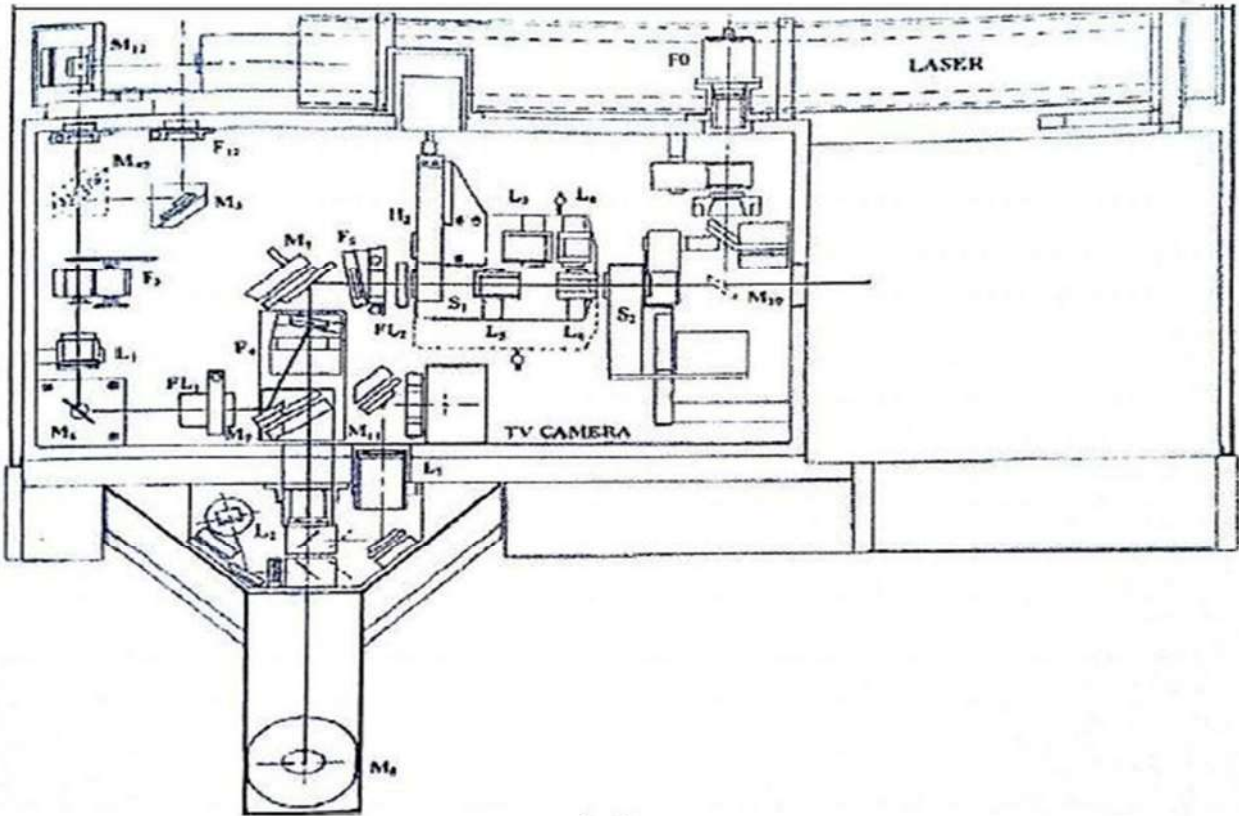
يصف الجزء الأول من المعادلة تذبذب ثنائي القطب الناتج عن تشتت رايلي، بينما يوضح الجزء الثاني التذبذب المرتبط بتشتت رامان. يتكون هذا الجزء من عنصرين رئيسيين، التردد  $(\nu_0 + \nu)$  المعروف بتشتت ضد ستوكس، حيث يكتسب الفوتون طاقة، وتردد  $(\nu_0 - \nu)$  المعروف بتشتت ستوكس، حيث يفقد الفوتون طاقة.

تمتلك هاتان الحالتان طاقة ثابتة  $(\nu \pm)$  تعتمد على الطول الموجي للإشعاع المثار، وهي خاصية فريدة لكل جزيء.

يفسر الميكانيك الكلاسيكي تشتت رامان من خلال تحليل ظهور أو غياب خطوط الطيف (قواعد الاختيار) على جانبي قمم تشتت رايلي [14].

### II-3-3 جهاز مطيافية رامان :

من بين أجهزة مطيافية رامان، وقع اختيارنا على المطياف المعروف HR 800 [جوبين- يوفن]. يعتمد هذا الجهاز على ليزر HeNe باستطاعة 20mW وطول موجي للإثارة يبلغ nm 632.81. يتم توجيه شعاع الليزر الداخل عبر مرآتين M1 و M2، كما هو موضح في الشكل (II-10). يتم استخدام مرشح التداخل لتجنب أي انعكاسات غير مرغوب فيها من الليزر. بعد ذلك، يُركّز إشعاع الليزر بواسطة العدسة L1 بهدف تقليل شدته لحماية العينات المدروسة من التلف، ثم ينعكس شعاع الليزر عبر نظام LIRS باتجاه العينة، حيث تعمل العدسة L3 على تركيز الأشعة المتوازية على سطح العينة. تقوم العدستان L7 و L8 بإسقاط الإشارة المستقبلية، مما يسمح بالحصول على الصورة الطيفية للمادة المدروسة باستخدام كاشف من نوع CCD.



الشكل (II-10): رسم تخطيطي لمطياف رامان HR911 [15].

## 4-II مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) :

تعتمد هذه التقنية على التفاعل بين العزم المغناطيسي للنواة والمجالات المغناطيسية الخارجية، وقد تم اكتشافها لأول مرة عام 1946 من قبل فيليكس بلوخ وإدوارد بورسيل، اللذين حصلوا على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1952 بفضل هذا الاكتشاف.

### 1-4-II مبدأ الرنين النووي المغناطيسي:

يعتمد مبدأ الرنين النووي المغناطيسي على تفاعل العزم المغناطيسي لأنوية ذرية معينة مع الحقول المغناطيسية الخارجية، سواء كانت ثابتة أو متغيرة، بالإضافة إلى تأثير الحقول المحلية الناتجة عن الأنوية المجاورة وتوزيع الشحنات الإلكترونية المحيطة بالنواة قيد الدراسة [16].

يتناسب العزم الدائم  $\mu$  مع العزم الزاوي  $I$  وفق المعادلة التالية:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (10-II)$$

حيث:

$$\hbar = h/2\pi \quad \text{ثابت بلانك.}$$

$$\mu \quad \text{: العزم النووي المغناطيسي.}$$

$$\gamma \quad \text{: الثابت الجيرومغناطيسي.}$$

يعطي الجدول الموالي (1-II) الثابت الجيرومغناطيسي لبعض الأنوية [15]:

النواة	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	$^{13}\text{C}$	$^{19}\text{F}$
$\gamma(\text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$	$2.67 \times 10^8$	$1.084 \times 10^8$	$0.6728 \times 10^8$	$2.518 \times 10^8$

بإسقاط العزم المغناطيسي  $\vec{\mu}$  على المحور Z، وهو المحور الذي يتم تحديده وفق اتجاه الحقل المغناطيسي  $B_0$  الدائم، يمكن ان تأخذ النواة  $2I+1$  قيمة من الحالات المنفردة من خلال العلاقة التالية:

$$\mu = \gamma \hbar m_i \quad (11-II)$$

حيث تمثل  $-I \leq m \leq +I$  العدد الكمي المغزلي.

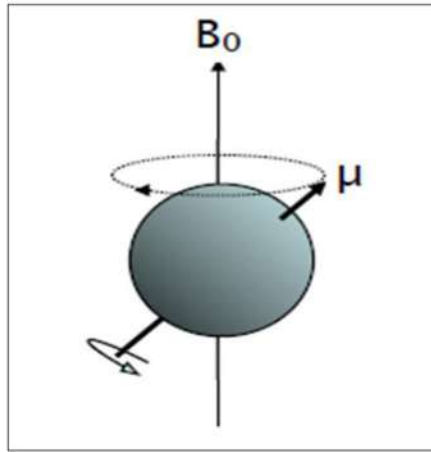
● النوى الذرية التي تحتوي على عدد فردي من البروتونات أو النيوترونات أو كليهما تمتلك عزماً مغناطيسياً داخلياً .

● عند غياب المجال المغناطيسي الخارجي، تكون الحالات المختلفة متساوية في الطاقة.

● في وجود حقل مغناطيسي ثابت  $B_0$  خارجي، فإن العزم المغناطيسي  $\mu$  يتفاعل مع الحقل  $B_0$ ، ويعطى

W التردد الذي يسمى تردد لارمور لهذه الحركة حول  $B_0$  بـ:

$$W = \gamma B_0 / 2\pi \quad (12-II)$$



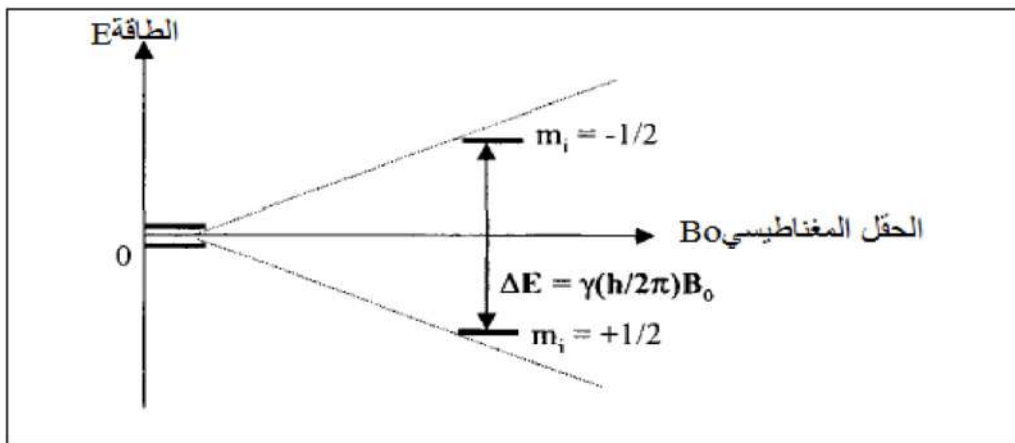
الشكل (11-II): حركة نواة في مجال مغناطيسي  $B_0$ .

التفاعل بين هذه الأنوية والحقل المغناطيسي يرفع الإنحطاط، هذه الظاهرة تسمى مفعول زيمان ( الشكل (12-II)). تعطى عبارة طاقة النواة بـ:

$$E = -m_i \hbar \gamma B_0 \quad (13-II)$$

وتعطى عبارة الفرق بين مستويين متجاورين كالتالي:

$$\Delta E = -\gamma \hbar m B_0 - [-\gamma \hbar (m - 1) B_0] = \gamma \hbar B_0 \quad (14-II)$$



الشكل (12-II): رسم توضيحي لمفعول زيمان، ورفع انحطاط مستويات الطاقة في وجود مجال مغناطيسي دائم.

وعند تطبيق حقل تردد الراديو  $B_1$  بشكل عمودي على  $B_0$  وضبط التردد  $W$  حيث يكون شرط الرنين محققا:

$\Delta E = h\nu$ ، تحدث الإنتقالات بين المستويات المتجاورة.

## II-4-2 ظاهرة الإسترخاء:

عندما تمتص الأنوية طاقة موجات أشعة الراديو، تنتقل من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى، مما يؤدي إلى انحراف النظام عن وضع الاتزان الحراري. وإذا لم تعد الأنوية من المستوى الأعلى طاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى، فإن عملية الامتصاص لا يمكن أن تستمر، وهو ما يُعرف بـ "التشبع". في هذه الحالة، يكون الامتصاص ضعيفاً جداً، لكن الطاقة الممتصة عادةً ما تُفقد، وتُعرف هذه الظاهرة باسم "الإسترخاء"، بينما يُطلق على الوقت المستغرق لفقدان هذه الطاقة "زمن الإسترخاء" [17]. هناك نوعين لهذه الظاهرة:

### أ- الإسترخاء الطولي (سبين-شبكة):

يحدث الإسترخاء الطولي عندما تفقد النواة طاقتها إلى بقية الجزيء. وتعتبر كفاءة هذه العملية عن الزمن المستغرق في نقل الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى مستوى الطاقة المنخفض، أي عودتها إلى تمغنط التوازن  $M_0$  وفق  $B_0$ ، كلما كان هذا الزمن أقصر، دلّ ذلك على كفاءة أعلى في نقل الطاقة، مما يؤدي إلى اتساع منحنى الامتصاص. وتحدث هذه الظاهرة في السوائل، المحاليل، والغازات.

### ب- الإسترخاء العرضي (سبين-سبين):

يحدث هذا النوع من الإسترخاء بسبب تأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة، حيث تنتقل الطاقة من نواة ذات مستوى طاقة عالٍ إلى نواة أخرى مجاورة في مستوى طاقة منخفض. تلعب هذه العملية دوراً مهماً في المواد الصلبة، حيث يكون تأثير التفاعل بين الأنوية أكثر وضوحاً.

## II-4-3 الإنتقال الكيميائي:

كما رأينا سابقاً، فإن تردد الرنين  $\omega = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  يعتمد فقط على الثابت الجيرومغناطيسي والحقل المغناطيسي الخارجي في هذه الحالة، قد يُعتقد أن جميع أنوية العنصر نفسه مثل البروتونات تمتلك نفس تردد الرنين، مما يجعل تقنية الرنين النووي المغناطيسي تكتشف فقط الأنوية النشطة في (RMN).

لكن في الواقع، هذا الافتراض غير دقيق، حيث تمتلك كل نواة بيئة كيميائية مختلفة تؤثر على تردد الرنين الخاص بها، وهذه الظاهرة تُعرف باسم الانتقال الكيميائي. عند وضع العينة داخل حقل مغناطيسي خارجي، فإنها لا تتأثر به بشكل مباشر، لأن النظرية الكهرومغناطيسية تشير إلى أن الحقل يُحفّز تيارات إلكترونية في الجزيء على المستوى العمودي للمجال المغناطيسي المطبق. تؤدي هذه التيارات المستحثة

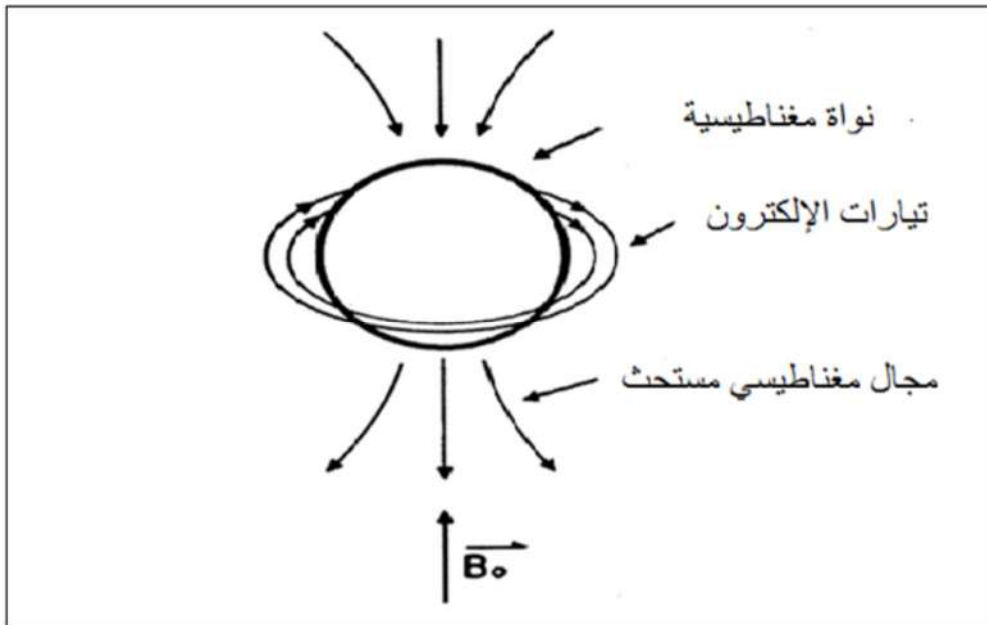
إلى تكوين مجال مغناطيسي معاكس للحقل المطبق، مما يؤدي جزئياً إلى تدريع النواة كما هو موضح في الشكل (13-II).

ويعطي الحقل الفعلي كما يلي [18]:

$$B_{eff} = B_0 - B' = B_0 - B_0\sigma = B_0(1 - \sigma) \quad (15-II)$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma B_{eff}}{2\pi}$$

حيث  $\sigma$ : هو ثابت التغطية.



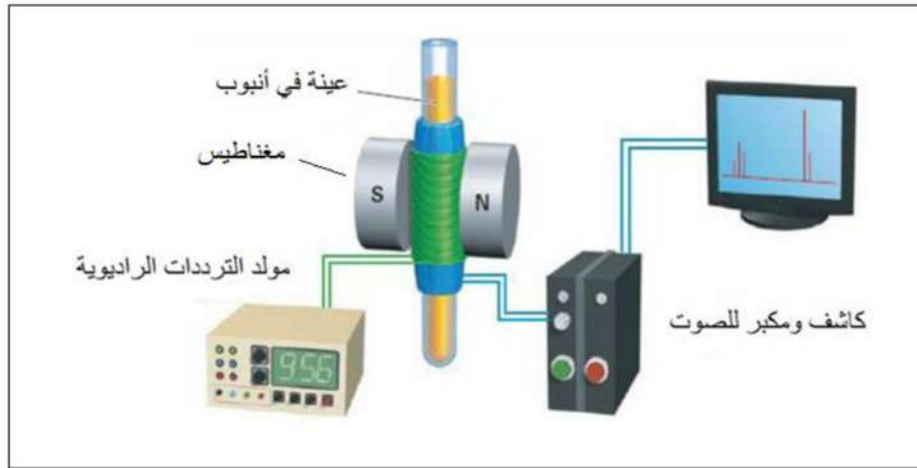
الشكل (13-II): رسم تخطيطي يوضح التيارات المستحثة.

بما أنه من غير العملي قياس القيمة الفعالة لشدة المجال المغناطيسي الذي يحدث الإمتصاص، فإن الإنتقال الكيميائي يتم تحديده بالنسبة إلى نواة مرجعية.

$$\delta = 10^6 \frac{(v - v_{ref})}{v_{ref}} \quad (17-II)$$

## II-4-4 مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي :

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء أساسية كما هو موضح في الشكل (14-II).



الشكل (II-14) : مطياف الرنين النووي المغناطيسي [19].

## 1-المغناطيس:

يُستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة، ويمكن أن يكون إما مغناطيساً دائماً أو مغناطيساً كهربائياً. تُوضع العينة داخل الجهاز بين قطبي المغناطيس، الذي يجب أن يكون مجاله المغناطيسي متجانساً وثابتاً بدرجة مناسبة.

## 2-وحدة التكامل الإلكترونية:

تحتوي جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى امتصاص، والتي تُعرف بوحدة التكامل الإلكترونية. تتناسب هذه المساحة طردياً مع عدد البروتونات المسؤولة عن الامتصاص.

## 3-مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو:

يتم إنتاج موجات الراديو بواسطة متذبذب خاص، حيث تُغذى في سلك مزدوج ملفوف حول العينة، يُعرف باسم ملف الإرسال، ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي. يتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو بناءً على تردد الأشعة المطلوبة، والذي يعتمد على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز.

## 4-وحدة وضع العينة:

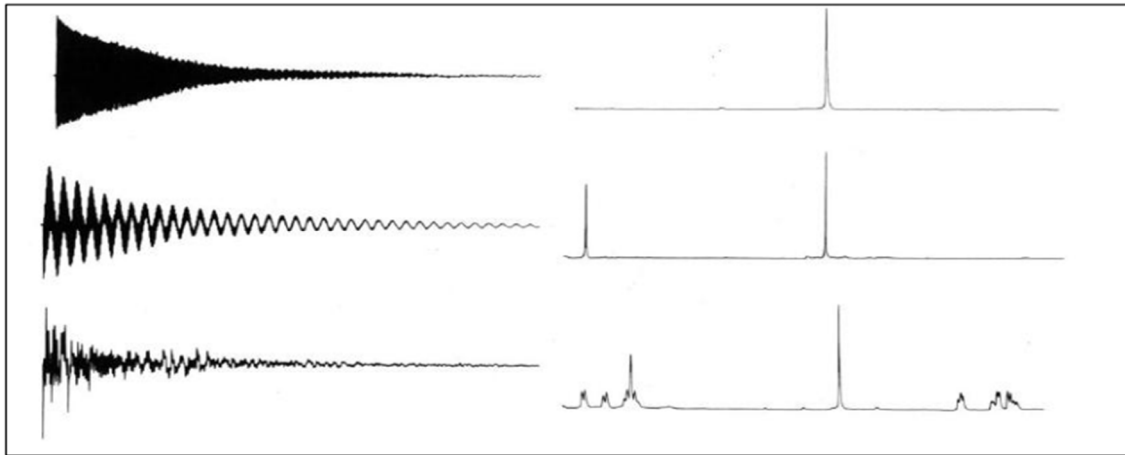
تُستخدم أنابيب زجاجية بقطر حوالي 5 ملم لوضع العينات، وتكون هذه الأنابيب متصلة بتوربين يُدار بالهواء، مما يسمح بتدويرها حول محورها الرأسي بمئات الدورات في الدقيقة. يساعد هذا الدوران في تقليل تأثير عدم تجانس المجال المغناطيسي الخارجي.

## 5-وحدة الكشف:

يتم الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف استقبال يحيط بالعينة، ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي. يُؤدّ فيض كهربائي في هذا الملف، يُنقل بعد ذلك إلى المستقبل حيث يتم تكبيره وتسجيله.

### II-4-5 الرنين النووي المغناطيسي بتحويل فورييه:

في هذه التقنية، تُعرض الأنوية الموضوعة في مجال مغناطيسي قوي لنبضات قصيرة جداً من إشعاعات راديوية قوية بشكل دوري. يكون طول هذه النبضات عادةً أقل من ميكروثانية واحدة، وتُصدر الأنوية إشارات تردد راديوي أثناء عودتها إلى حالتها الأصلية. تُعرف هذه الإشارة باسم "إشارة الاضمحلال الحر للحث"، يمكن رصد هذا الاضمحلال بواسطة مستقبل راديوي عمودي على المجال المغناطيسي الساكن. يتم تعيين إشارة الاضمحلال الحر للحث وتخزينها في الحاسب من أجل معالجة البيانات.



الشكل(II-15): : الاضمحلال الحر للحث علي اليسار وتحويل فورييه على اليمين[18].

### II-4-6 تطبيقات جهاز الرنين النووي المغناطيسي(RMN):

#### II-4-6-1 مقدمة:

يُنظر إلى تقنية الرنين النووي المغناطيسي على أنها تقنية واعدة للمستقبل، حيث يتوقع العلماء أن تؤدي التطورات المستمرة في هذا المجال إلى فتح آفاق علمية جديدة وإحداث تغييرات جوهرية في العديد من المفاهيم والنظريات [20].

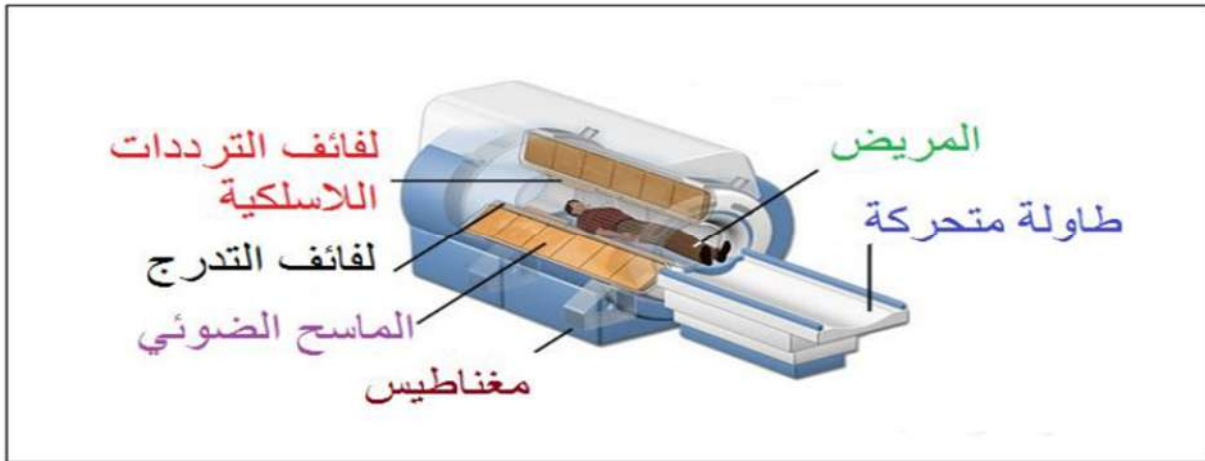
يُعد الرنين النووي المغناطيسي أداة بالغة الأهمية لدراسة الظواهر المجهرية في مجالات الفيزياء، الكيمياء، علوم المواد، البيولوجيا، والطب، إذ يسهم في تحديد المعاملات الطيفية التي تعتمد على أساليب كيمياء الكم لتحليل وتفسير البيانات التجريبية.

وفيما يلي نستعرض بعض التطبيقات الرئيسية لجهاز الرنين النووي المغناطيسي:

- دراسة تأثير الأنوية المختلفة وتحديد أماكن تواجدتها وعلاقتها ببعضها.
- استنباط الصيغ التركيبية والتشكيل الفراغي للمركبات العضوية.
- جمع معلومات عن الهيكل البنائي للجزيئات.
- التشخيص الطبي من خلال التصوير بالرنين المغناطيسي.
- دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية لبعض المركبات.

## II-4-6-2 التصوير بالرنين النووي المغناطيسي (IRM):

يُعد التشخيص الطبي من أبرز استخدامات الرنين النووي المغناطيسي، ويُعرف في هذا المجال باسم التصوير بالرنين المغناطيسي، حيث يتيح هذا الجهاز إمكانية فحص جميع أجزاء الجسم البشري، نظرًا لاحتوائه على الماء، الذي يتكون من أنوية الهيدروجين البروتونات، والتي تشكل الأساس في عمل جهاز الرنين النووي المغناطيسي [20]. يعتمد الجهاز على استخدام مجال مغناطيسي قوي وموجات الراديو، حيث يعمل المغناطيس على ترتيب ذرات الهيدروجين في الجسم ضمن مستوى واحد، بينما تقوم الموجات الراديوية برفع طاقتها. بعد ذلك، يقوم الحاسوب بقياس الزمن الذي تستغرقه الذرات للعودة إلى حالتها الأصلية، مما يتيح تكوين صورة دقيقة وواضحة بأفضل شكل ممكن. يتميز التصوير بالرنين المغناطيسي بقدرته على تقديم صور عالية الدقة، مما يساعد في التشخيص المبكر للأمراض، كما يتيح الحصول على صور بأشكال مختلفة دون الحاجة إلى استخدام الأشعة السينية أو الحقن بالصبغات، وهي ميزة لا توفرها الأجهزة الأخرى، ويُظهر الشكل (II-16) جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي.



الشكل (II-16): جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي [3].

## 5-II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis):

هي مطيافية إلكترونية وإحدى التقنيات الطيفية التي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، وقد سُميت بهذا الاسم نظراً لقدرتها على إثارة الإلكترونات داخل الجزيئات التي تمتص هذه الأشعة. وتعتمد هذه الطريقة على قياس امتصاص المادة، عندما تكون في محلول حيث يتناسب مقدار الامتصاص طردياً مع تركيز المادة، وفقاً لقانون بير-لامبرت [22].



الشكل (II-17): جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [23].

## II-5-1 الإثارة الإلكترونية:

كما هو معلوم، تتكون الجزيئات من ذرات، حيث تتألف كل ذرة من نواة تدور حولها إلكترونات في مستويات طاقة محددة. وعند امتصاص الجزيئات لطاقة معينة، تنتقل الإلكترونات من مستوى الطاقة إلى مستوى أعلى وهو ما يُعرف بعملية الإثارة الإلكترونية. لكي يحدث هذا النوع من الإثارة بفعل الأدنى شعاع ضوئي، يجب أن يكون الشعاع ضمن نطاق الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية، حيث يرتبط تردد الشعاع الممتص بالطاقة وفق العلاقة  $E=h\nu$  في الجزيئات العضوية، توجد ثلاثة أنواع من الإلكترونات:

- إلكترونات مشتركة في روابط مشبعة: توجد في الروابط بين الهيدروجين والكربون، أو بين ذرات الكربون في المركبات المشبعة. تُعرف هذه الروابط بروابط  $\sigma$  وتتطلب طاقة كبيرة جدًا للإثارة، تفوق طاقة الأشعة فوق البنفسجية، لذلك لا تمتصها المركبات المشبعة وتُستخدم غالبًا كمذيبات.

- النوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة. وهذه المركبات تحتوي وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاثة روابط متناوبة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  عادة على رابطة مثل البنزين وهيكساتترايين.

- النوع الثالث من الإلكترونات هي التي لا تشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بالإلكترونات غير المشاركة  $n$  كما في المركبات العضوية التي تحتوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات  $n$  ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة طاقتها أعلى من الطاقة اللازمة للإثارة.

والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك الماصة أو الكروموفور [24].

## II-5-2 الإنتقالات الإلكترونية:

يعتمد الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف الكهرومغناطيسي على عدد الإلكترونات وترتيبها في الجزيء. وهناك ثلاثة أنواع رئيسية من الانتقالات الإلكترونية:

- انتقال إلكترونات أوربتالات  $\sigma$  و  $\pi$  و  $n$ .
- انتقالات إلكترونية أوربتالات  $d$  و  $f$ .
- انتقال الشحنة في المعقدات.

## II-5-3 الأطياف الإلكترونية:

يمثل الطيف الإلكتروني لمركب معين بمنحنى يوضح تغير شدة الامتصاص مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب قيد الدراسة. يهمننا في هذا المنحنى تحديد طول الموجة الذي يكون عنده الامتصاص في أعلى مستوياته  $\lambda_{max}$  بالإضافة إلى معرفة معامل الامتصاص المولي  $\epsilon$  عند هذه الموجة. يعد  $\lambda_{max}$  و  $\epsilon$  من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها.

## 4-5-II قانون بير- لامبرت :

ينص القانون على أن شدة امتصاص الضوء يعتمد على تركيز المادة، معامل الامتصاص النوعي والمسافة التي يقطعها الضوء عبر المحلول. وتعطى العلاقة الرياضية بالشكل التالي:

$$I_0/I = 10^{-\epsilon L C} \quad (18-II)$$

وتعطى الامتصاصية ب:

$$A = \log I_0/I = \epsilon L c \quad (19-II)$$

حيث:

$I_0$ : شدة الضوء الساقط.

$I$ : شدة الضوء النافذ.

$L$ : سمك المحلول (المسافة التي يمر خلالها الضوء).

$\epsilon$ : معامل الامتصاص النوعي.

$C$ : عبارة تركيز المحلول مول / لتر.

يعتمد معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  على طبيعة المادة والطول الموجي للأشعة الممتصة وهو ناتج ضرب ثابت الامتصاص النوعي في الوزن الجزيئي للمادة ويقاس بوحدة سم<sup>-1</sup>. مول<sup>-1</sup> ويستخدم عند تقدير تركيز المواد الماصة للضوء بطريقة كمية باستخدام قانون بير-لامبرت [25].

## 5-5-II مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

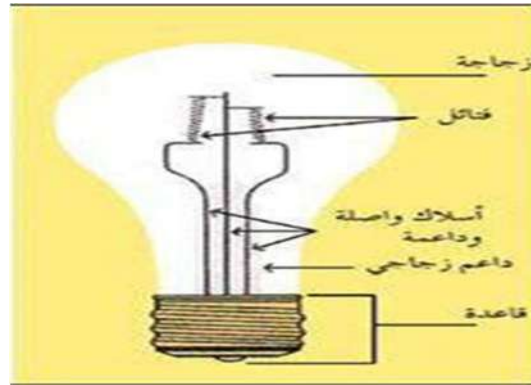
يتكون الجهاز أساساً من أربعة أجزاء رئيسية: مصدر الأشعة، وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري)، ووحدة العينة أو (خلايا)، ووحدة قياس طاقة الأشعة (الكاشف) [26].

## 1-5-5-II مصدر الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

يُستخدم مصدر الإشعاع في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتغطية نطاق الأطوال الموجية بين

200 إلى 800 نانومتر، مما يتيح تقدير الامتصاص للجزيئات بدقة. يجب أن يكون المصدر الضوئي قادرًا على توليد أشعة ذات طاقة مناسبة لضمان الحصول على قدرة كافية، بالإضافة إلى توفير أشعة مستقرة تحتوي على جميع الأطوال الموجية المطلوبة في نطاق التقدير. كما ينبغي أن يحافظ المصدر على استقراره أثناء فترة القياس، بحيث لا تتغير قدرته مع تغير الأطوال الموجية المستخدمة، لضمان دقة وثبات النتائج [26].

ان مصباح فتيل تنجستن-هالوجين، المحاط بغلاف من الكوارتز، هو مصدر للأشعة المرئية، حيث ينتج إشعاعات ذات طاقة مناسبة للأطوال الموجية بين 320 إلى 2500 نانومتر. تنبعث هذه الأشعة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته إلى 2860 كلفن، مع إنتاج نسبة كبيرة من الأشعة تحت الحمراء القريبة، لذا، يتم وضع مرشح ضوئي ماص للحرارة بين المصدر والعينة لامتصاص الأشعة تحت الحمراء. وتحتوي مصابيح التنجستن-هالوجين الحديثة على كمية صغيرة من اليود في غلاف الكوارتز، مما يعزز كفاءتها ويضاعف عمرها مقارنة بمصابيح التنجستن العادية، كما يسمح لها بإنتاج الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعلها مناسبة لمعظم أجهزة المطياف الحديثة، حيث تغطي مدى الأطوال الموجية بين 350 إلى 800 نانومتر [27].



الشكل (II-18): مصباح التنجستن [28].

أما الأشعة فوق البنفسجية، فيتم إنتاجها باستخدام لمبة التفريغ الكهربائي للهيدروجين أو الديوتيريوم، والتي تعمل تحت ضغط منخفض وبتيار كهربائي متردد لإنتاج طيف مستمر للأشعة فوق البنفسجية ضمن نطاق 160 إلى 375 نانومتر. ويتم استخدام فلترات خاصة عند تشغيل مصباح تنجستن-هالوجين لتقليل الأشعة المشتتة، مما يساعد على تحسين دقة الامتصاص. يتميز غلاف هذه المصابيح بكونه مصنوعًا من الكوارتز، الذي لا يمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية الأقل من 350 نانومتر. تجدر الإشارة إلى أن لمبة الديوتيريوم تبعث إشعاعات قوية جدًا، لذلك يُنصح بعدم النظر إليها مباشرةً لتجنب التعرض للعمى المؤقت [22، 27].



الشكل (II-19): مصباح الهيدروجين (الديوتيريوم) .

### II-5-5-2 وحدة التحكم في الأطوال الموجية :

وحدة التحكم في الأطوال الموجية تعمل على فصل الأطوال الموجية المختلفة الصادرة عن مصدر الإشعاع، حيث يُستخدم مدى ضيق من هذه الأطوال في طرق الامتصاص الضوئي لتقدير الامتصاص. يتم توجيه الأشعة المطلوبة إلى العينة المراد تحليلها واستبعاد غيرها، مما يسمح بالحصول على طيف المادة واختيار الطول الموجي الأنسب للتحليل. يختلف تصميم وحدة الفصل باختلاف الأجهزة المستخدمة [26،29].

### II-5-5-3 خلية العينة :

يجب اختيار وعاء العينة بحيث يكون من مادة لا تمتص الضوء الساقط عليها، لضمان قياس الامتصاص الخاص بالعينة فقط.

تتوفر عدة أنواع من الخلايا حسب مادة الصنع:

- 1- البلاستيك: يستخدم غالبا في الضوء المرئي نظرا لتكلفته المنخفضة.
- 2- الزجاج : يستخدم أيضا في المجال المرئي فقط لكنه غير مناسب للأشعة فوق البنفسجية بسبب امتصاصه لها [30].



الشكل (II-20): خلايا وضع العينة.

- 3- الكوارتز والسيليكا : يستخدم لكل من الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية لأنها لا تمتصهما [31].
- 4- البولييمرات مثل البولي إيثيلين والبولي ستايرين تستخدم في مدى معين من الأطوال الموجية بين 822 و422 أو 822 و832 نانومتر وتعد للاستعمال لمرة واحدة فقط [32].

تصميم الوعاء يجب أن يقلل من فقد الأشعة بسبب الانعكاس وغالبا يكون بعرض 1 سم مع توفر خلايا خاصة بأطوال مسار مختلفة بين 1 و15 سم وأوعية صغيرة للعينات الصغيرة جدا [26]. كما يجب أن يكون الوعاء نظيفا وخاليا من الخدوش وبصمات الأصابع بعض الأوعية تخصص لتحليل الغازات ويمكن تنظيفها بالماء المقطر أو بمحاليل مطهرة حسب دقة التحليل المطلوبة [27،30].

## II-5-5-4 الكاشف:

الكاشف هو جزء من الجهاز المسؤول عن قياس شدة الأشعة التي تصل إليه، حيث يستجيب للأشعة الساقطة على سطحه الحساس بعد مرورها عبر العينة. وظيفته تحويل الطاقة الضوئية إلى إشارة كهربائية تتناسب مع شدة الأشعة، مما يسمح بتكبيرها وحساب قيم الامتصاص أو النفاذية [27،29].

للكاشف عدة خصائص نذكرها:

- حساسية عالية لقياس الأشعة الضعيفة.
- سرعة الاستجابة للحصول على القياس فور سقوط الشعاع .
- استجابة ثابتة مع الوقت لتجنب الانحراف الذي قد يؤثر على النتائج .
- إشارة صفيرية عند عدم سقوط الأشعة لكن بعض الكواشف تعطي إشارة حتى في الظلام .
- عدم تأثر الإشارة بالطول الموجي حيث أن بعض الكواشف تكون أكثر حساسية لأطوال موجية محددة.
- مقاومة للظروف البيئية مثل الرطوبة ودرجة الحرارة .

## II-5-6 المذيب ودوره في القياسات في مطياف(UV-visible):

المذيب عنصر مهم في قياسات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يجب أن تكون العينة في حالة محلول شفاف وتنقسم المذيبات الى :

- \* المذيبات القطبية مثل الماء الإيثانول بنسبة 85 بالمئة والد إكسان .
- \*المذيبات غير القطبية مثل الهكسان، سايكلو هكسان والكلوروفورم

## II-5-7 تطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

تُستخدم الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في العديد من المجالات العملية، حيث تلعب دورًا مهمًا في التحليل الكيميائي لتحديد المركبات العضوية وغير العضوية من خلال دراسة أطيف امتصاصها. كما يتم استخدامها لمراقبة جودة المياه والمواد الغذائية من خلال الكشف عن الملوثات. في المجال الطبي، تساعد هذه الأشعة في تشخيص بعض الأمراض وفحص المركبات الدوائية، إضافة إلى استخدامها في تعقيم الأدوات الطبية بفضل قدرتها على القضاء على الكائنات الدقيقة. أما في الصناعات الدوائية، فتساعد في تقييم نقاوة المواد الفعالة وتحديد تراكيزها. كما أن لها دورًا بارزًا في الدراسات البيئية لمراقبة نسب الأوزون والتلوث في الغلاف الجوي.

### خاتمة:

تعد طرق التحليل الطيفي من أكثر التقنيات استخدامًا لدراسة سلوك الجزيئات وفهم تركيب المواد على المستوى الذري والجزيئي. لكل من هذه المطيافيات مبدأ عمل مختلف لكنها تكمل بعضها البعض، مما يوفر أدوات قوية للتحليل الكيميائي والفيزيائي. تشمل هذه التقنيات مطيافية الأشعة تحت الحمراء، التي تعتمد على امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء، مما يكشف عن الأنماط الاهتزازية للروابط الكيميائية. بينما تعتمد مطيافية رامان على تشتت الضوء للكشف عن الحركات الاهتزازية في الجزيئات، ما يجعلها مكملة للمطيافية تحت الحمراء. أما مطيافية الرنين المغناطيسي، فهي تقنية قوية لدراسة التركيب الجزيئي وتوزيع الذرات داخل الجزيئات، وتعتمد على التفاعل بين الأنوية الذرية والمجالات المغناطيسية بالإضافة إلى ذلك، هناك مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، التي تعتمد على امتصاص المواد للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي، مما يساعد في دراسة المركبات العضوية وتحديد تراكيزها الإلكترونية. تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في الكيمياء التحليلية، خاصة في تحديد تركيز المواد وتحليل المركبات العضوية ذات الروابط المزدوجة أو المجموعات الممزوجة. بفضل هذه التقنيات المتنوعة، يمكن الحصول على رؤية شاملة للبنية الكيميائية والفيزيائية للمواد، مما يساهم في تطوير العلوم والصناعات، سواء في الكيمياء، أو الطب، أو علم المواد، أو حتى التكنولوجيا الحيوية.

## مراجع الفصل الثاني:

- [1] الأعرس، ع. م. س، "التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية"، الدار العربية للنشر والتوزيع، مصر، ص 58-61، (1981).
- [2] بوضياف، س، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ماتحت الحمراء وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي، علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، الجزائر، (2012).
- [3] زوازي، ر، م، "دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، الجزائر، (2019).
- [4] FRANCIS ROUESSAC, ANNICK ROUESSAC, "Méthodes et techniques instrumentales modernes", Masson, Paris, (1992).
- [5] الصفار، أ، "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي"، ديوان المطبوعات الجامعية، ص 111-125، (1991).
- [6] P. GALES, "Techniques spectroscopiques d'analyse spectrophotomètre UV/Visible", Mesures physiques Annecy-MPH2 SE ME3, p.01, (2011).
- [7] C. NAGAMOUTTOU, "Traitement thermique et caractérisation physico-chimique de matériau carbonés", Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière divisée, Université d'Orléans, (2006).
- [8] M. BOHIC, "Caractérisation de la surface de la pigment traites par des polyesters", Thèse de doctorat, École de Paris, (2007).
- [9] بن عمر، س، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، الجزائر، (2016).
- [10] مصباحي الطاهر، د. ع، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، (2011).
- [11] H. G., "Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman

Spectra of Polyatomic Molecules", Krieger Publishing, (1991).

[12] C. V. Raman, K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation", Nature, 121 (3048), p. 501–502, (1928).

[13] M. SCHMITT, J. POPP, "Raman Spectroscopy at the Beginning of the 21st Century", Journal of Raman Spectroscopy, (2006).

[14] بوهني، ز، "إيجاد التشكل الجزيئي والاهتزازات الداخلية للهالوجينوميزتلين باستخدام نظرية DFT " مذكرة  
ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، (2011).

[15] S. Zeroual, "Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie vibrationnelle du dibromomésitylène. Conséquences des interactions intermoléculaires dans les halogénomésitylènes cristallisés", Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2013).

[16] H. VIALLIS-TERRISE, "Interaction des calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2000).

[17] R. M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, DAVID J. KIEMLE, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., (2005).

[18] T. L. JAMES, "Fundamentals of NMR", Department of Pharmaceutical Chemistry, University of California, San Francisco, CA, USA.

[19] M. AMMAR AL-KHAYAT, "Structure Determination: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Damascus University, (2016–2017).

[20] بثينة ع. م. إ، "الفيزياء التطبيقية في عالمنا المعاصر"، المنهال، ص 55، (2018).

[21] الزاملي، ف. ع. ع، "مطيافية UV-Vis"، شبكة جامعة بابل، (2016).

- [22] "جهاز مطيافية UV-Vis ، المعهد الهندي للتكنولوجيا – بومباي، (2009).
- [23] الرفاعي، ب. ع. و، "مقال علمي في الكيمياء"، شبكة الكيمياء العربي.
- [24] الجبوري، أ. م. ك. ج، "مقال علمي في الكيمياء"، شبكة جامعة بابل، (2018).
- [25] بن الشحم، س، و رقايدة، ل، "تطبيقات مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) في تقدير المركبات الفعالة وفعاليتها"، مذكرة ماستر، قسم الكيمياء، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، (2022).
- [26] محرم، م. ع، و ربيع، س. م، "أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية"، دار النشر للجامعات، (2003).
- [27] الساعدي، ز. ح، و الشريف، م. أ، "دراسة تأثير أشعة UV على عدد من الخصائص الفيزيائية لعينات مياه شرب معبأة"، جامعة سبها.
- [28] كتاب "طرق التحليل الطيفي النظري 250 كيم"، تخصص مختبرات، المؤسسة العامة للتعليم الفني والتطوير المهني، المملكة العربية السعودية، (1429 هـ).
- [39] سلمان، س، "التحليل الآلي"، جامعة تكريت.
- [30] واصل، م، "أسس الكيمياء التحليلية"، دار الفجر للنشر والتوزيع.
- [31] عبد اللطيف، م، "مبادئ التحليل الآلي"، الجامعة الإسلامية، (2018).

## الفصل الثالث

دراسة تجريبية لمركب ثنائي كلوروميثيلين باستخدام

تقنيات المطيافية المختلفة.

**المقدمة:**

يهدف هذا الفصل إلى تقديم دراسة تجريبية شاملة لمركب ثنائي كلورو ميثيلين باستخدام مجموعة من تقنيات التحليل الطيفي، وذلك لفهم خصائصه البنوية والفيزيوكيميائية.

تم اعتماد تقنيات طيفية مختلفة تشمل: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية رامان (Raman)، مطيافية الامتصاص فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، ومطيافية الرنين المغناطيسي النووي (NMR).

تتيح هذه الطرق الحصول على معلومات دقيقة حول البنية الجزيئية، نوع الروابط، ونمط الاهتزازات، مما يساعد على توصيف المركب بشكل شامل.

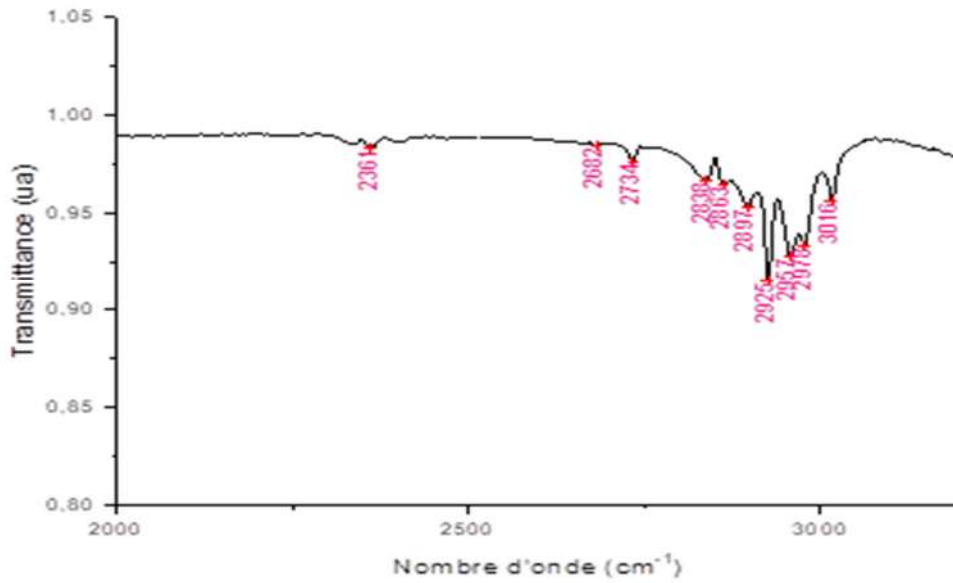
تشكل هذه الدراسة خطوة أساسية نحو المقارنة المستقبلية مع النتائج النظرية (التي سيتم عرضها في الفصل الرابع)، وتُساهم في تقييم الخصائص الفيزيائية للمركب من خلال أسس تجريبية دقيقة.

**1-III النتائج التجريبية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR و رامان :**

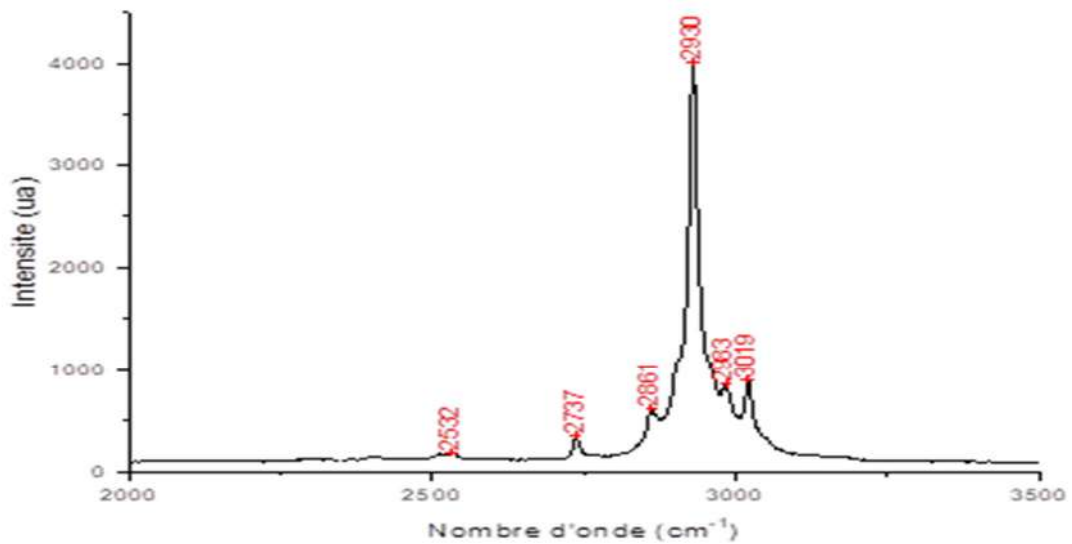
استخدمنا من أجل تسجيل أطياف IR جهاز FTIR Nicolet IS5 مع ملحق ATR IDS، ومن أجل

تسجيل أطياف رامان استخدمنا جهاز Horiba jobin-yvon HR 800.

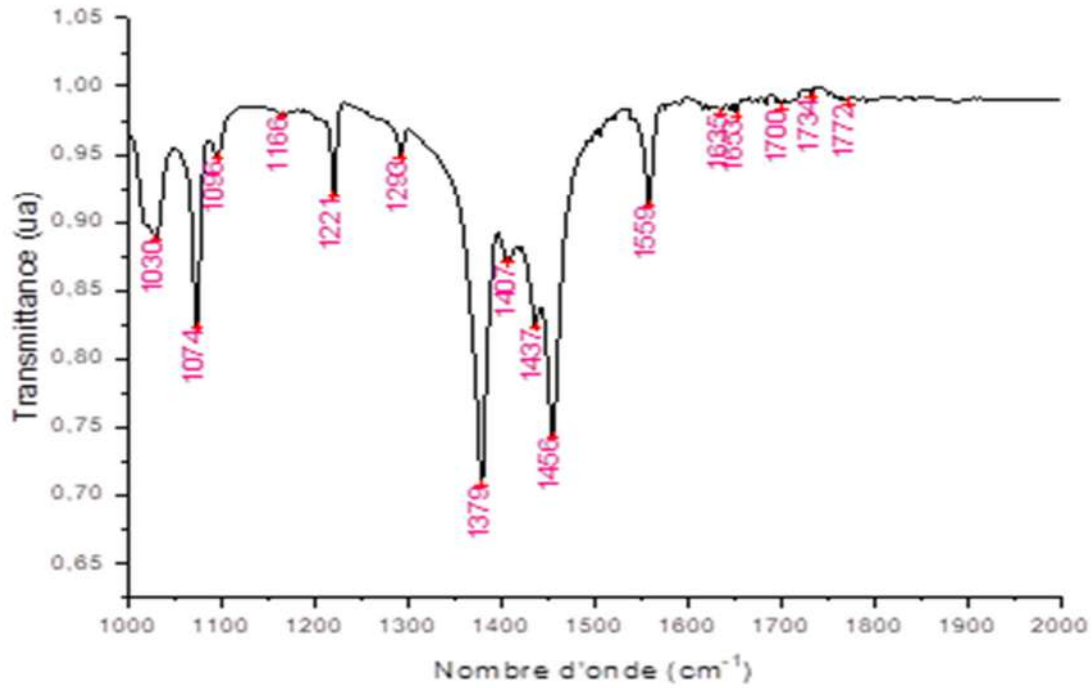
فحصلنا على الأطياف المبينة في الأشكال (1-III)، (2-III)، (3-III)، (4-III)، (5-III)، (6-III). ولقد قسمنا الطيف إلى ثلاث مجالات لتوضيح أكثر للقمم.



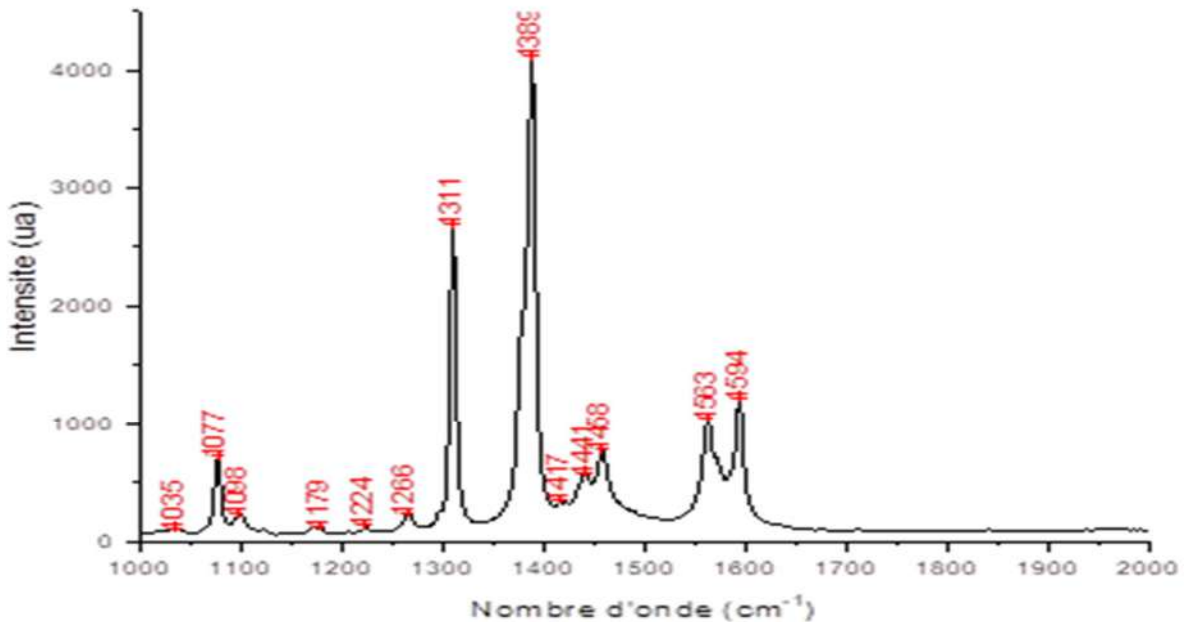
الشكل (1-III): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (2000-3000cm<sup>-1</sup>).



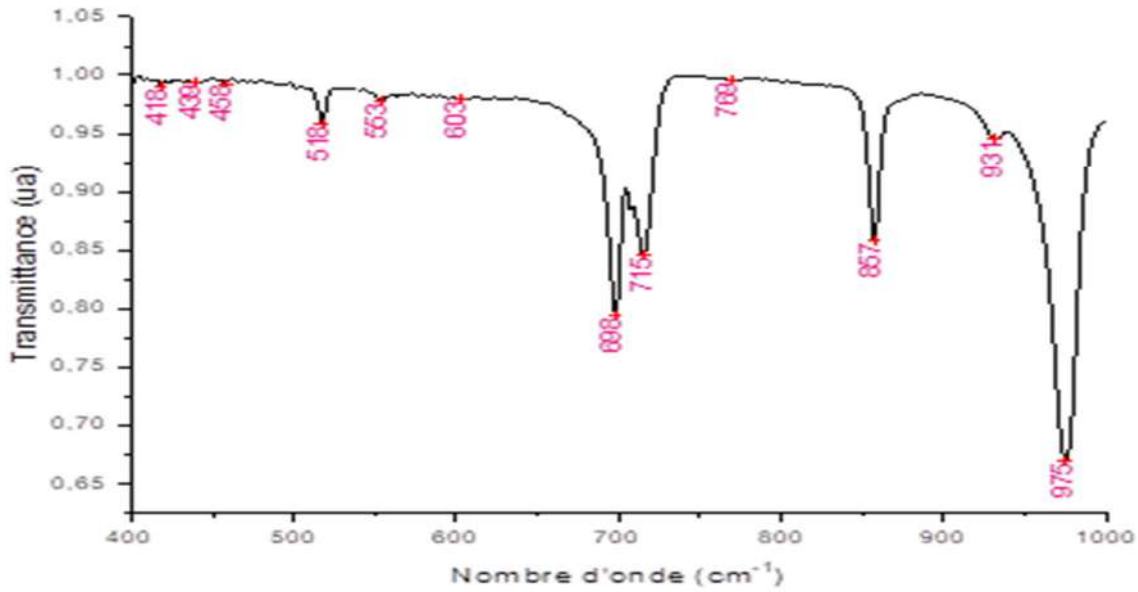
الشكل (2-III): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (2000-3500cm<sup>-1</sup>).



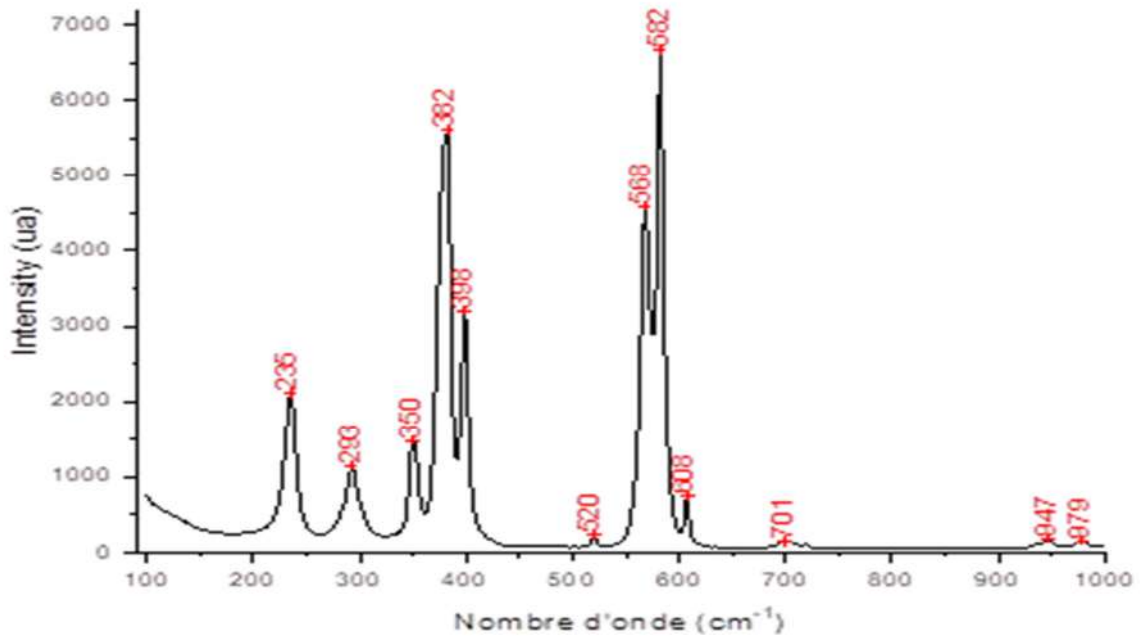
الشكل (III-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (1000-2000cm<sup>-1</sup>)



الشكل (III-4): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (1000-2000cm<sup>-1</sup>).



الشكل (5-III): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (400-1000cm<sup>-1</sup>).



الشكل (6-III): طيف رامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين في المجال (100-1000cm<sup>-1</sup>)

تظهر أطياف FTIR ورامان الخاصة بمركب ثنائي كلوروميثيلين مجموعة من القمم المميزة التي تعكس البنية الجزيئية لهذا المركب العطري المحتوي على ذرتي كلور وثلاث مجموعات ميثيل ، كما أظهرت توافقا ممتازا بين الطريقتين فيما يتعلق بقيم ترددات الأنماط المختلفة.

في أطياف FTIR المبينة في الأشكال (1-III)،(3-III)،(5-III)، ظهرت قمم في المنطقة الممتدة بين  $3016\text{cm}^{-1}$  و  $2897\text{cm}^{-1}$  وهي تعود إلى اهتزازات التمدد (stretching vibrations) لروابط C-H في الحلقات العطرية والمجموعات الأليفاتية (الميثيلية). كما سُجلت قمم واضحة في المنطقة الواقعة بين  $1734\text{cm}^{-1}$  و  $1653\text{cm}^{-1}$ ، والتي تُعزى إلى اهتزازات الروابط المزدوجة C=C في حلقة البنزين، مما يدل على وجود النظام العطري المتراص.

كذلك، ظهرت قمم عند  $1456\text{cm}^{-1}$  إلى  $1379\text{cm}^{-1}$ ، ناتجة عن انحناءات روابط C-H في مجموعات  $\text{CH}_3$  المرتبطة بالحلقات ، مما يعكس وجود مجموعات ميثيل في مواقع متقابلة أو متجاورة على الحلقة. وتؤكد القمم بين  $1293\text{cm}^{-1}$  و  $1030\text{cm}^{-1}$  وجود اهتزازات تمددية لروابط C-C و C-Cl، وهو ما يتوافق مع وجود ذرتي كلور متصلتين مباشرة بالحلقة العطرية.

أما القمم المميزة في المنطقة الواقعة بين  $857\text{cm}^{-1}$  و  $698\text{cm}^{-1}$ ، فهي تعود إلى الاهتزازات الانحنائية (bending) لرابطة C-Cl، وتُعتبر مؤشراً دقيقاً على وجود الكلور في بنية المركب. كما تم رصد قمم في المنطقة المنخفضة من الطيف  $553\text{cm}^{-1}$  إلى  $418\text{cm}^{-1}$ ، وهي مرتبطة باهتزازات إضافية ناتجة عن الروابط الثقيلة مثل C-Cl في أوضاع غير متناظرة داخل الجزيء [1].

أما بالنسبة لأطياف رامان الموضحة في الأشكال (2-III)،(4-III)،(6-III)، فقد أُكِّدت بدورها البنية العطرية للمركب، حيث سُجلت قمم بارزة في النطاق  $3019\text{cm}^{-1}$  إلى  $2930\text{cm}^{-1}$ ، والتي تعود إلى الاهتزازات الامتدادية لروابط C-H في كل من حلقة البنزين والمجموعات الميثيلية.

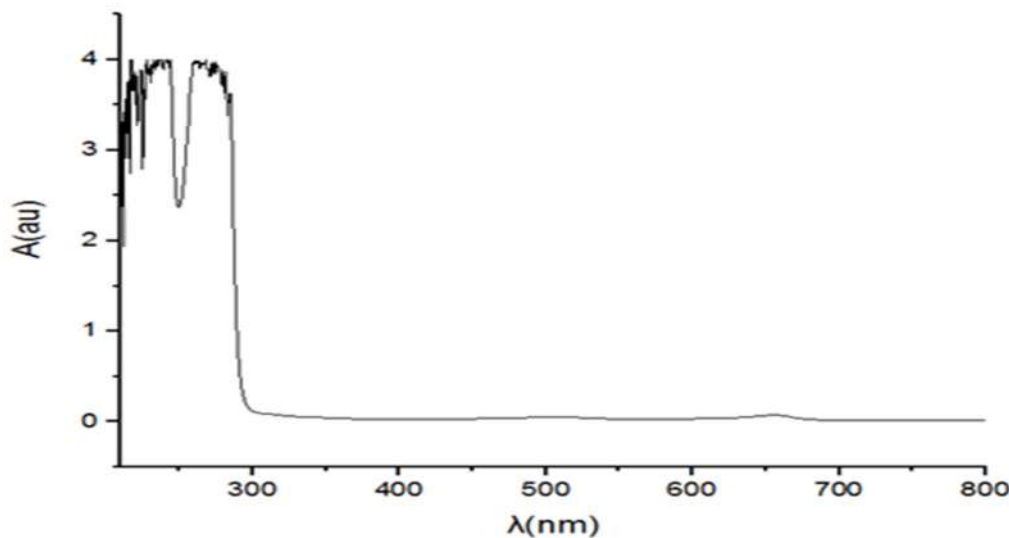
وظهرت كذلك قمم مهمة بين  $1563\text{cm}^{-1}$  و  $1458\text{cm}^{-1}$ ، تشير إلى اهتزازات انحنائية لروابط C-H واهتزازات تمددية للروابط C=C داخل الحلقة ، مما يعكس التماثل الإلكتروني في الحلقة العطرية.

كما سُجلت قمم إضافية في المجال  $1311\text{cm}^{-1}$  إلى  $1035\text{cm}^{-1}$ ، ناتجة عن اهتزازات C-C داخل الحلقة، بالإضافة إلى قمم بين  $947\text{cm}^{-1}$  و  $701\text{cm}^{-1}$  المرتبطة بالاهتزازات الحلقية ومجموعات الميثيل. في النهاية، تميّز الطيف بقمم منخفضة التردد بين  $520\text{cm}^{-1}$  و  $235\text{cm}^{-1}$ ، تُعزى إلى اهتزازات انحنائية منخفضة الطاقة لروابط C-Cl [2].

بشكل عام، تعكس هذه القمم الطيفية التركيب البنوي لمركب ثنائي كلوروميثيلين، وتؤكد وجود حلقة عطرية مستبدلة بذرتي كلور وثلاث مجموعات ميثيل، ما يُظهر تطابقاً جيداً بين نتائج FTIR و Raman ويُعزز من صحة الصيغة التركيبية للمركب.

### 2-III النتائج التجريبية لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-visible:

تم تسجيل طيف الامتصاص الإلكتروني (UV-Vis) لمركب ثنائي كلوروميثيلين الذي تمت اذابته في محلول الإيثيلين، باستخدام جهاز UV-1900i.



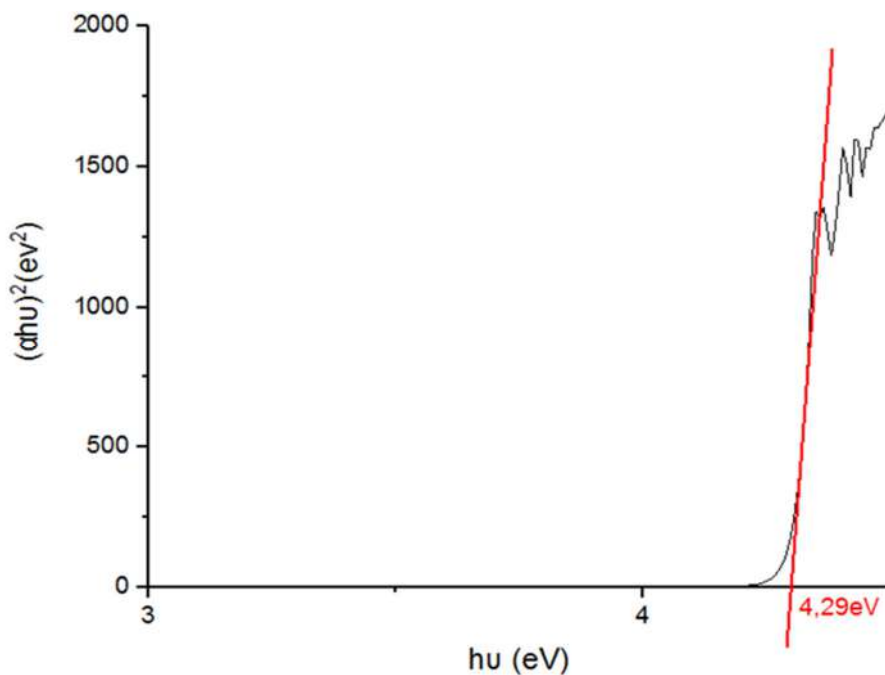
الشكل (7-III): طيف UV-visible لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

يظهر الطيف المبين في الشكل (7-III) وجود قمتين امتصاصيتين واضحتين في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، تتمركزان في مجال الطول الموجي بين 200 و 290 نانومتر

يعكس ظهور قمتين متقاربتين في هذه المنطقة وجود انتقاليين إلكترونيين متميزين من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  ، ناتجين عن تداخل تأثيرات التركيب الجزيئي مع تأثيرات الاستبدال بالكلور على الحلقة العطرية. تؤدي ذرتا الكلور، عبر تأثيريهما الحثي والجذب الإلكتروني، إلى تعديل الكثافة الإلكترونية على مستوى النظام  $\pi$  للجزيء، مما يتسبب في انقسام طيف لمستويات الطاقة المدارية.

ينتج عن هذا الانقسام انتقالان إلكترونيان من مدارات جزيئية مختلفة قليلاً في الطاقة مثل (HOMO و HOMO-1) نحو المدارات المضادة للترابط (LUMO) ، وهو ما يفسر الفصل الطيف بين القمتين المسجلتين. و تعتبر مطيافية UV-Visible من أهم الطرق المستخدمة من أجل تحديد فجوة الطاقة . و لايجاد قيمة هذه الطاقة في حالة مركب ثنائي كلوروميثيلين، تم الاعتماد على طريقة طوك لرسم المنحنى الذي يمثل العلاقة بين  $(ahv)^2$  و طاقة الفوتون  $h\nu$  وذلك انطلاقاً من طيف الامتصاص المسجل بتقنية UV-visible.

و لقد تم حساب قيمة معامل الامتصاص  $\alpha$  باستخدام العلاقة التالية :  $\alpha = \frac{A}{l \log 10 e}$  ، فتحصلنا على المنحنى المبين في الشكل (8-III).



الشكل (8-III): منحنى طوك لإيجاد قيمة فجوة الطاقة لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

كما هو موضح في الشكل (8-III)، تم تحديد قيمة فجوة الطاقة باستخدام طريقة الاستقراء وذلك من خلال تمديد الجزء الخطي من المنحنى إلى محور الطاقة، وتعطي نقطة تقاطعها قيمة طاقة الفجوة، حيث تم تقديرها بحوالي 4.29 eV.

تشير هذه القيمة إلى أن المركب يتمتع بخواص شبه عازلة أو عازلة نسبياً، بما يتماشى مع خصائصه الإلكترونية وتركيبه الكيميائي.

### III-3 النتائج التجريبية لمطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN):

ان مطيافية الرنين النووي المغناطيسي هي تقنية ذات أهمية كبيرة، حيث تتيح تحديد وتحليل المركبات العضوية ودراسة تأثيرات الاستبدال على الاقتران الإلكتروني.

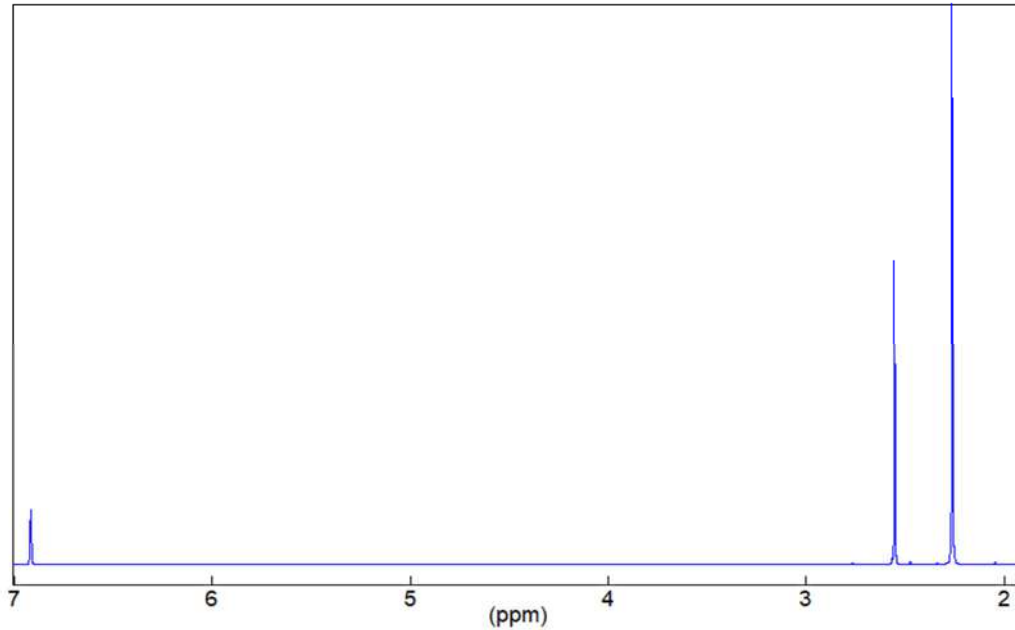
ارتكزت دراستنا بشكل أساسي على دراسة الرنين المغناطيسي النووي للحالة السائلة لمركب ثنائي

كلوروميثيلين.

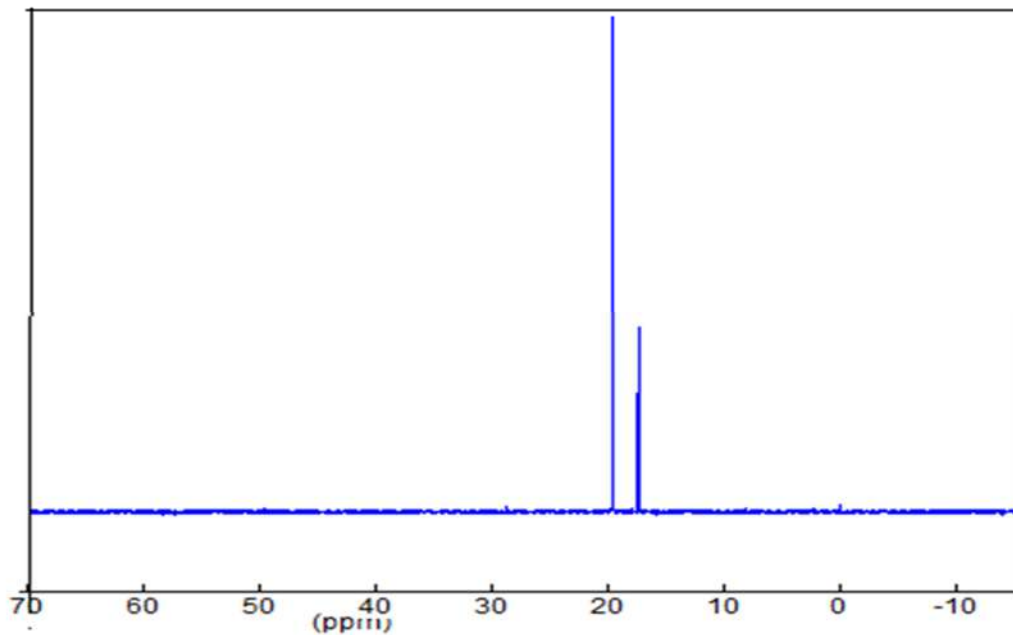
تم إجراء قياسات الرنين المغناطيسي النووي (RMN) للمحلول على مطياف BRUKER AVANCE 500 مع مجس ثلاثي TBI متعدد النوى 5 مم (500 ميغاهرتز للبروتون، 125 ميغاهرتز للكربون 13)، و تمت إذابة المركب في محلول (CDCl<sub>3</sub>).

تم التعبير عن الانزياحات الكيميائية ( $\delta$ ) بوحدة جزء في المليون (ppm) نسبة إلى رباعي ميثيل السيلان (TMS) المستخدم كمرجع.

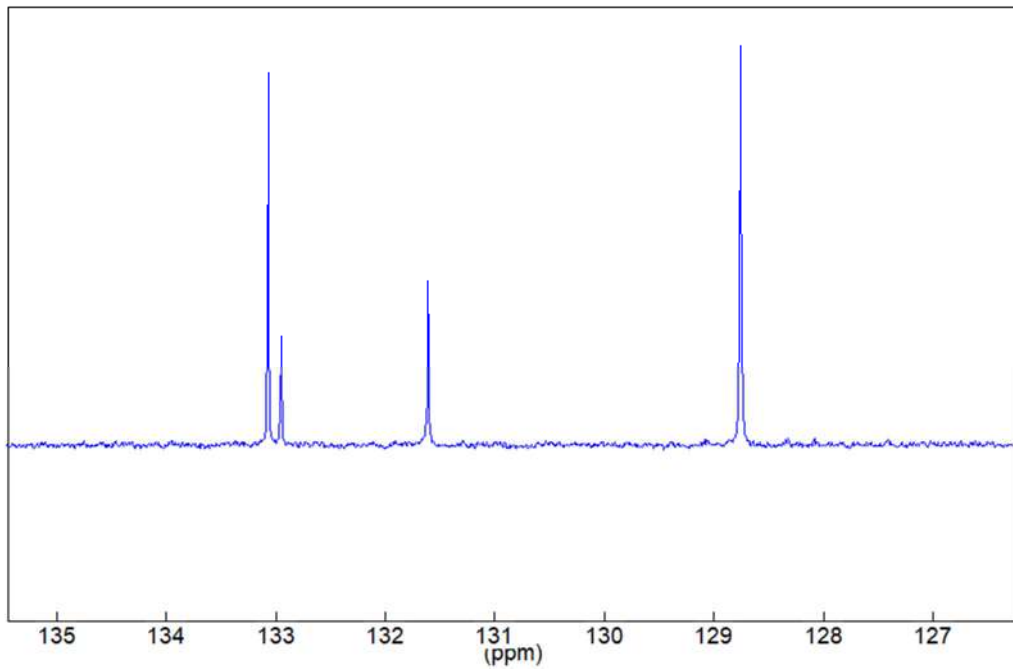
نعرض الأطياف المتحصل عليها في الأشكال (9-III) (10-III) (11-III).



الشكل (9-III) : طيف <sup>1</sup>H RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

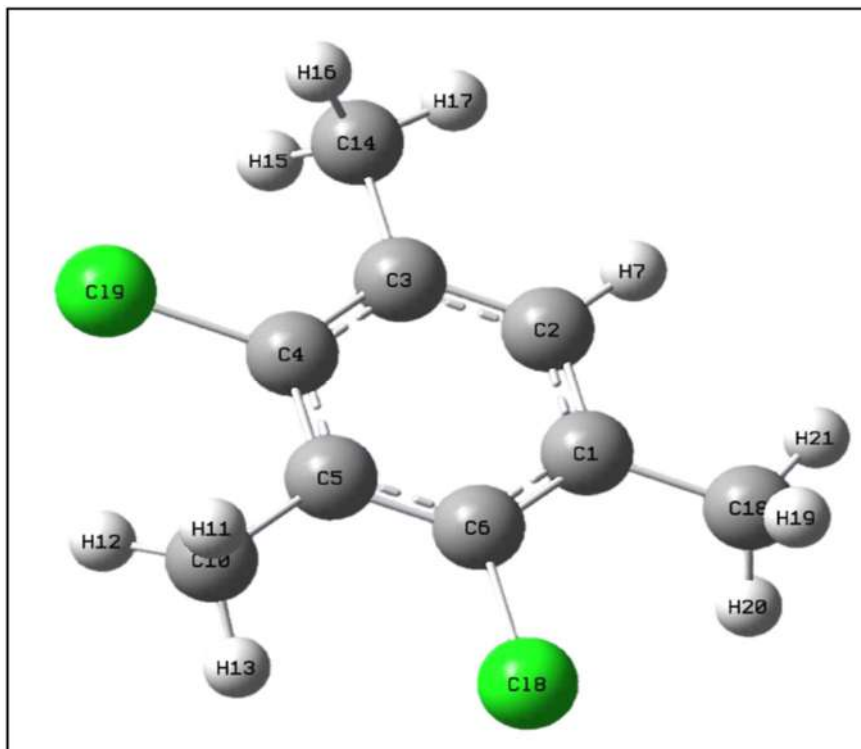


الشكل (10-III) : طيف <sup>13</sup>C RMN لمركب كلوروميثيلين في مجال أنوية كربون مجموعات الميثيل.



الشكل (11-III) : طيف  $^{13}\text{C}$  RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين في مجال أنوية كربون حلقة البنزين.

في الشكل الموالي (12-III) نعرض صورة التشكل الجزيئي من أجل استخدامها في إيجاد المحيط الكيميائي لكل ذرة وبالتالي سهولة اسناد كل قمة للذرة أو الذرات المسؤولة عنها.



الشكل (12-III): التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

يمثل الشكل (III-9)، طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H RMN}$ ) للحالة السائلة ، نلاحظ وجود ذروتين منفصلتين بوضوح في منطقة رنين الميثيل وذروة ثالثة أقل شدة في منطقة رنين ذرة هيدروجين حلقة البنزين.

الذروة الأولى: أكثر كثافة بمرتين من الذروة الثانية، وتُعزى إلى هيدروجينات مجموعتي الميثيل المتماثلتين (H15,H16,H17) و (H19,H20,H21) (تسميات الذرات موضحة في الشكل (III-12)) [1,2].

الذروة الثانية: تتوافق مع الهيدروجينات الثلاثة (H11,12,13) للميثيل الواقع بين ذرتي الكلور.

الذروة الثالثة: تتوافق مع الهيدروجين H7.

ويمثل الشكل (III-10)، طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون  $^{13}\text{C RMN}$  ( للحالة السائلة، في المجال 10 ppm إلى 70 ppm، نلاحظ وجود ذروتين منفصلتين بوضوح في منطقة رنين ذرات كربون الميثيل، الذروة الأولى أقل شدة يمكن اسنادها لكربون الميثيل الموجود بين ذرتي الكلور C10، أما الذروة الثانية التي تملك شدة مضاعفة للأولى فيمكن اسنادها لكربوني مجموعتي الميثيل المتماثلتين من حيث المحيط الكيميائي C14,C18 [1,2].

أما الشكل (III-11)، فيعطي طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون  $^{13}\text{C RMN}$  ( للحالة السائلة، في المجال 127 ppm إلى 135 ppm، والذي يتوافق مع رنين ذرات كربون الحلقة العطرية.

نلاحظ هنا وجود أربع ذروات في منطقة رنين ذرات كربون حلقة البنزين، الذروة الأولى مضاعفة الشدة، عند قيمة الانزياح 128.8ppm يمكن اسنادها للكربونين المرتبطين بذرتي الكلور C4,C6 [1,2].

و الذروة الثانية عند قيمة الانزياح 131.7ppm تنسب للكربون C10، أما الذروة الثالثة فعند 132.9ppm فتنسب للكربون C2، و الذروة الرابعة و الأخيرة ذات الشدة المضاعفة، فتعزى للكربونين C14,C18 [3,4].

### خاتمة:

في هذا الفصل، تم تقديم تحليل شامل لمركب ثنائي كلوروميثيلين باستخدام مختلف التقنيات الطيفية ، حيث كشفت النتائج عن خصائصه الجزيئية والإلكترونية بدقة عالية.

فلقد أظهرت أطياف FTIR ورامان وجود قمم مميزة تعكس البنية العطرية للمركب، مع تأكيد وجود روابط C-H و C=C و C-Cl، مما يدعم التركيب المقترح ومن خلال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، تم تحديد انتقالات إلكترونية من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  وحساب فجوة الطاقة التي تشير إلى خصائص شبه العازلة.

أما نتائج الرنين النووي المغناطيسي (RMN) فقد أكدت توزيع الذرات والانزياحات الكيميائية للبروتونات والكربونات، بما يتوافق مع التركيب الجزيئي المتوقع.

توفر هذه النتائج فهماً عميقاً لخصائص المركب، وتؤكد فعالية التقنيات المستخدمة في تحليل المركبات العطرية المعقدة.

## قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1] R. M. Silverstein, F. X. Webster, & D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd ed., De Boeck Supérieur (2016).
- [2] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., Wiley (2004).
- [3] S. Zeroual, J. Meinnel, A. Lapinski, S. Parker, A. Boudjada, & A. Boucekkine, "Vibrational analysis of substituted compounds", *Vibrational Spectroscopy*, 67, 27–43 (2013).
- [4] J. Meinnel, S. Zeroual, M. S. Mahboub, A. Boucekkine, F. Juranyi, & C. Carlile, "Vibrational and neutron scattering studies of complex molecular systems", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(37), 21272–21285 (2020).

## الفصل الرابع

الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية  
للكثافة DFT لمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين.

**1-IV المقدمة :**

شهدت الأبحاث الحديثة في مجالات الكيمياء والفيزياء اهتمامًا متزايدًا بمركبات الهالوجينو ميزيتيلين نظرًا لإمكاناتها التطبيقية المستقبلية وتنوع استخداماتها. ومع التطورات الكبيرة في مجال ميكانيكا الكم، أصبح من الممكن تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات بدقة متناهية عبر أساليب الحساب الكمي المتقدمة، ولا سيما باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

تهدف هذه الدراسة إلى تقديم تحليل نظري شامل لأهم الخصائص البنوية والمطيافية لأحد هذه المركبات وهو مركب ثنائي كلوروميثيلين. لتحقيق ذلك، اعتمدنا على برنامج Gauss View كواجهة رسومية لتسهيل تصور النتائج، بالإضافة إلى استخدام برنامج Gaussian09 مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g لاستكشاف التفاصيل الدقيقة للتشكل الجزيئي.

وتتضمن الدراسة تحديد أطوال الروابط والزوايا بين الذرات، بالإضافة إلى تحليل أنماط الاهتزاز وطيف الأشعة فوق البنفسجية، مما يساهم في تقديم فهم معمق للسلوك البنوي والخصائص الفيزيائية لهذا المركب.

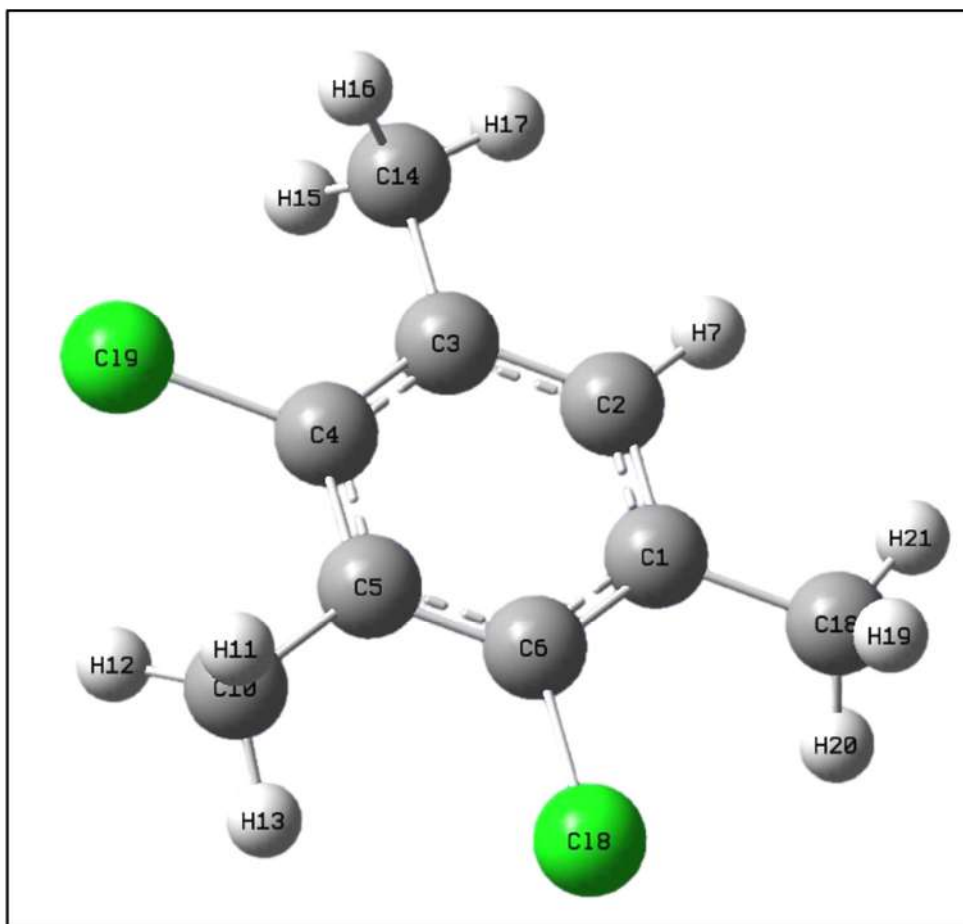
**2-IV إيجاد التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):**

من أجل تحديد التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلوروميثيلين، قمنا في البداية برسم الجزيء باستخدام الواجهة الرسومية غاوس فيو (Gauss View)، ثم استخدمنا برنامج غاوسين 09 (Gaussian09) لإجراء كافة الحسابات.

اعتمدنا في ذلك على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21 g، نظرًا لفاعليتها في استخراج الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذا النوع من المركبات العضوية.

فوجدنا أن قيمة طاقة تشكل هذا الجزيء هي 1263.07 Hartree - وأنه هذا يمتلك عزم ثنائي أقطاب مقداره 2.23debye واستقطابية تساوي 132.885ua.

أما التشكل الجزيئي المحسوب لمركب ثنائي كلوروميثيلين فهو موضح في الشكل (1-IV)، في حين أن طول الروابط وقيم الزوايا الداخلية و الرباعية تم تجميعها في الجداول (1-IV)، (2-IV) و (3-IV).



الشكل (1-IV): التشكل الجزيئي لمركب كلوروميثيلين بواسطة نظرية الـ DFT باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g.

يتكون مركب ثنائي كلوروميثيلين من حلقة بنزين مستبدلة بذرتي كلور ومجموعة ميثيلين، مما يؤدي إلى تغير ملحوظ في البنية الجزيئية مقارنة بالبنية التقليدية للبنزين.

أظهرت الحسابات أن أطوال الروابط بين ذرات الكربون تتراوح بين  $(1.5137$  و  $1.3922)$  Å، بينما سجلت روابط الكربون-هيدروجين قيمةً تتراوح بين  $(1.0954$  و  $1.0838)$  Å. أما روابط الكربون-كلور، فقد بلغت  $(1.8431$  و  $1.8469)$  Å، مما يعكس تأثير ذرات الكلور على التوزيع الإلكتروني للمركب.

بالنسبة للزوايا الداخلية، فقد تراوحت قيمها بين  $(116.80^\circ$  و  $124.5476^\circ)$ ، حيث سجلت الزاوية C2–C1–C6 أدنى قيمة وهي  $(116.80^\circ)$ ، بينما بلغت الزاوية C1–C6–C5 حوالي  $(124.54^\circ)$ ، مما يشير إلى تشابه حلقة البنزين بسبب وجود تأثيرات إلكترونية واستقرارية ناتجة عن المستبدلات.

أما الزوايا الرباعية، فقد أظهرت قيمةً تتراوح بين  $(0^\circ)$  و  $(\pm 180^\circ)$ ، مما يدل على أن الجزيء يتخذ تشكلاً شبه مستوٍ مع انحرافات طفيفة نتيجة التأثيرات الفراغية والاستقرارية.

الجدول (1-IV): طول الروابط في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوب بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g .

الرابط	طول الرابط (Å)
C1-C2	1.401
C1-C6	1.3922
C1-C18	1.5132
C2-C3	1.3997
C2-H7	1.0838
C3-C4	1.3959
C3-C14	1.5137
C4-C5	1.3979
C4-C19	1.8469
C5-C6	1.3988
C5-C10	1.5126
C6-C18	1.8431
C10-H11	1.095
C10-H12	1.0885
C10-H13	1.095
C14-H15	1.0954
C14-H16	1.0954
C14-H17	1.0926
C18-H19	1.0954
C18-H20	1.0954
C18-H21	1.0926

الجدول (2-IV): قيم الزوايا الداخلية في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g .

الزاوية	الزوايا الداخلية (°)
C2-C1-C6	116.8009
C2-C1-C18	120.9261

C6-C1-C18	122.273
C1-C2-C3	122.2822
C1-C2-H7	118.8571
C3-C2-H7	118.8608
C2-C3-C4	117.1354
C2-C3-C14	120.6721
C4-C3 -C14	122.1925
C3-C4-C5	124.0748
C3-C4-C19	117.0151
C5-C4 -C19	118.9101
C4-C5-C6	115.1591
C4-C5-C10	123.8528
C6-C5-C10	120.9881
C1-C6-C5	124.5476
C1-C6-C18	117.8278
C5-C6-C18	117.6246
C5-C10-H11	110.1294
C5-C10-H12	110.7321
C5-C10-H13	110.1316
H11-C10-H12	108.9991
H11-C10-H13	107.7835
H12-C10-H13	109.0008
C3-C14-H15	110.7429
C3-C14-H16	110.7424
C3-C14-H17	110.1743

H15-C14-H16	107.6913
H15-C14-H17	108.7071
C16-C14-H17	108.7072
C1-C18-H19	110.7055
C1-C18-H20	110.7057
H1-C18-H21	110.2316
H19-C18-H20	107.6931
H19-C18-H21	108.7145
H20-C18-H21	108.7149

الجدول (3-IV): قيم الزوايا الرباعية في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة الوظيفة

B3LYP والقاعدة 3-21g.

الزاوية	الزاوية الرباعية ( $^{\circ}$ )
C6-C1-C2-C3	- 0.0029
C6-C1-C2-H7	179.998
C18-C1-C2-C3	- 179.9997
C18-C1-C2-C7	0.0013
C2-C1-C6-C5	- 0.0025
C2-C1-C6-C18	179.9989
C18-C1-C6-C5	179.9942
C18-C1-C6-C18	- 0.0044
C2-C1-C18-H19	120.3127
C2-C1-C18-H20	-120.3331
C2-C1-C18-H21	- 0.01
C6-C1-C18-H19	- 59.6839
C6-C1-C18-H20	59.6704
C6-C1-C18-H21	179.9935
C1-C2-C3-C4	0.0038
C1-C2-C3-C14	-179.9969
H7-C2-C3-C4	-179.9972
H7-C2-C3-C14	0.0021

C2-C3-C4-C5	0.0007
C2-C3-C4-C19	179.9979
C14-C3-C4-C5	-179.9986
C14-C3-C4-C19	- 0.0014
C2-C3-C14-H15	120.3207
C2-C3-C14-H16	- 120.2793
C2-C3-C14-H17	0.0206
C4-C3-C14-H15	- 59.68
C4-C3-C14-H16	59.72
C4-C3-C14-H17	- 179.9801
C3-C4-C5-C6	- 0.0055
C3-C4-C5-C10	179.999
C19-C4-C5-C6	179.9974
C19-C4-C5-C10	0.0018
C4-C5-C6-C1	0.0064
C4-C5-C6-C18	-179.995
C10-C5-C6-C1	-179.9979
C10-C5-C6-C18	0.0007
C4-C5-C10-H11	- 120.6215
C4-C5-C10-H12	0.0072
C4-C5-C10-H13	120.6396
C6-C5-C10-H11	59.3831
C6-C5-C10-H12	-179.9881
C6-C5-C10-H13	-59.3557

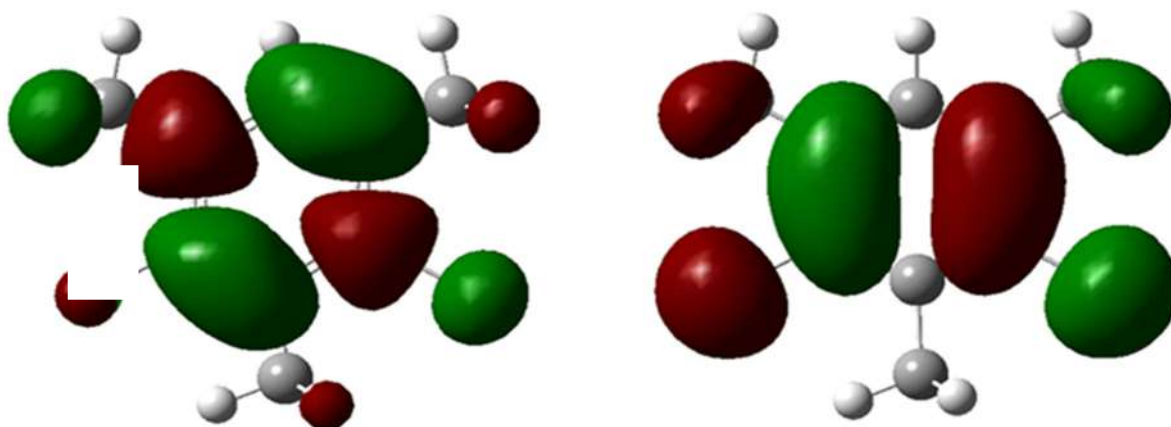
إن الجدول (4-IV) يلخص النتائج الحسابية لإحداثيات الذرات في مركب ثنائي كلوروميثيلين.

**الجدول (4-IV):** إحداثيات الذرات في مركب ثنائي كلوروميثيلين المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g.

Z	Y	X	اسم الذرة	رقم الذرة
0.000005	1.244958	1.216908	C	1
0.000032	1.910117	-0.016074	C	2

-0.000014	1.223613	-1.235805	C	3
-0.000008	-0.171175	-1.181325	C	4
0.000055	-0.908611	0.006279	C	5
-0.000008	-0.146705	1.179380	C	6
0.000076	2.993829	-0.025747	H	7
-0.000074	-1.050741	2.785590	Cl	8
-0.000009	-1.073675	-2.792730	Cl	9
0.000083	-2.420312	0.059459	C	10
0.884859	-2.778489	0.596034	H	11
-0.000080	-2.841179	-0.944346	H	12
-0.884455	-2.778548	0.596379	H	13
-0.000052	1.979464	-2.547320	C	14
-0.884335	1.725127	-3.141652	H	15
0.884566	1.725660	-3.141386	H	16
-0.000406	3.056226	-2.361692	H	17
0.000064	2.018179	2.517697	C	18
0.884648	1.771463	3.114879	H	19
-0.884352	1.771300	3.115060	H	20
-0.000052	3.092514	2.318646	H	21

### 3-IV تمثيل المدارين الجزيئيين HOMO و LUMO:



الشكل (2-IV) : توزيع المدارين الجزيئيين HOMO و LUMO لجزيء ثنائي كلوروميثيلين.

يمثل الشكل (2-IV) تمثيل للمدارين الجزيئيين الرئيسيين المسؤولين عن تحديد الخواص الإلكترونية والتفاعلية لجزيء ثنائي كلوروميثيلين: المدار الجزيئي الأعلى المشغول (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) والمدار الجزيئي الأدنى غير المشغول (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO).

يمثل المدار HOMO أعلى مستوى طاقة مداري يحتوي على إلكترونات في الحالة الأساسية للجزيء، بينما يمثل المدار LUMO أقل مستوى طاقة مداري غير مشغول بالإلكترونات.

بالنظر إلى توزيع المدار HOMO، فإن هذا المدار هو مصدر الإلكترونات في تفاعلات الجزيء مع الإلكترونات. وعلى النقيض من ذلك، يوضح توزيع المدار LUMO بأن هذا المدار هو المستقبل الرئيسي للإلكترونات في تفاعلات الجزيء مع الأنواع الغنية بالإلكترونات.

تعتبر العلاقة بين المدارين HOMO و LUMO، وخاصة الفرق في الطاقة بينهما (فجوة HOMO-LUMO)، معلماً هاماً للاستقرار الكيميائي للجزيء وقابليته للتفاعل.

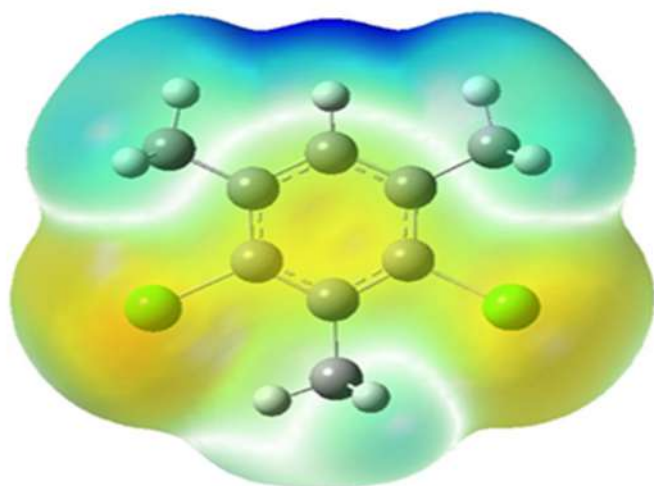
تشير فجوة الطاقة الصغيرة نسبياً إلى أن الجزيء قد يكون أكثر تفاعلية، حيث يسهل إثارة الإلكترونات من المدار HOMO إلى المدار LUMO أو استقبال إلكترونات في المدار LUMO. في حالة ثنائي كلوروميثيلين، يؤثر وجود مجموعتي الكلور السابطين للإلكترونات والمجموعات الثلاثة من الميثيل

المانحة للإلكترونات على طاقات وتوزيعات كل من مداري HOMO و LUMO، وبالتالي تحديد فجوة الطاقة وخصائص التفاعل.

إن تحليل المدارين الجزيئيين (HOMO) و (LUMO) لجزيء ثنائي كلوروميثيلين يوفر رؤى قيمة حول إمكاناته كمنشط أو محفز في التفاعلات الكيميائية ويبين قدرة الجزيء على التفاعل مع أنواع كيميائية أخرى. على سبيل المثال، ارتفاع طاقة المدار HOMO تشير إلى قدرة الجزيء على منح إلكترونات بسهولة، مما يجعله منشطاً محتملاً للتفاعلات التي تتطلب نقل الإلكترون أو تفاعلات تتضمن إلكترونات قوية. بالمقابل، انخفاض طاقة المدار LUMO قد يجعله مستقبلاً جيداً للإلكترونات، مما يسهل تفاعلاته مع النويات ويجعله محفزاً محتملاً لتلك التفاعلات.

بالإضافة إلى ذلك، يمكن للتوزيع الفراغي لهذه المدارات أن يوجه التفاعلات الفراغية ويؤثر على انتقائية التفاعل عند استخدامه كمنشط أو كجزء من نظام تحفيزي.

#### 4-IV حساب الكثافة الكهروستاتيكية ESP:



الشكل (3-IV): الكمون الكهروستاتيكي لجزيء ثنائي كلوروميثيلين محسوبة باستخدام الوظيفة

B3LYP والقاعدة 3-21g.

يوضح الشكل (3-IV) خريطة الكمون الكهروستاتيكي لجزيء ثنائي كلوروميثيلين.

تشير الألوان المختلفة على السطح إلى مناطق ذات كثافة إلكترونية نسبية مختلفة، وبالتالي، قابلية مختلفة للتفاعل مع الأنواع المشحونة.

في خريطة الكثافة الكهروستاتيكية، يشير اللون البرتقالي إلى المناطق ذات الكثافة الإلكترونية العالية، أي سالبة الشحنة جزئياً، في المقابل، يشير اللون الأزرق إلى مناطق ذات كمون كهروستاتيكي موجب، مما يدل على نقص في الكثافة الإلكترونية وهي مواقع محتملة للهجوم من قبل النويات (الأنواع المحبة للنواة). أما الألوان الواقعة بينهما (مثل الأصفر والأخضر) فتمثل مناطق ذات كمون كهروستاتيكي أقل تطرفاً.

من خلال الشكل يمكن ملاحظة أن مناطق ذرات الكلور تظهر بلون يميل إلى الأصفر أو البرتقالي الذي يشير إلى مناطق ذات كمون كهروستاتيكي سالب، مما يدل على وجود كثافة إلكترونية عالية حول هذه الذرات بسبب طبيعتها الكهروسلبية العالية، وهي مواقع محتملة للهجوم من قبل الإلكترونات (الأنواع المحبة للإلكترونات). في المقابل، تظهر مناطق مجموعات الميثيل ( $\text{CH}_3$ ) بلون يميل إلى الأخضر والأزرق، مما يشير إلى كثافة إلكترونية أقل نسبياً مقارنة بذرات الكلور. أما حلقة البنزين المركزية، فتظهر بتوزيع متفاوت للألوان، مما يعكس التوزيع غير المتجانس للكثافة الإلكترونية الناتج عن تأثير مجموعات الكلور والميثيل. ان التوزيع غير المتساوي للجهد في الخريطة يدل على تأثير المجاميع المختلفة (الميثيل والكلور) على التفاعلية الكيميائية للجزيء.

يمكن استخدام هذه الخريطة للكمون الكهروستاتيكي لتوقع المواقع الأكثر احتمالية للتفاعل مع الأنواع المشحونة. على سبيل المثال، قد تفضل الإلكترونات مهاجمة المناطق البرتقالية الغنية بالإلكترونات بالقرب من ذرات الكلور، بينما قد تفضل النويات مهاجمة المناطق الزرقاء الفقيرة.

هذا النوع من التحليل يساعد في فهم الخواص التفاعلية للجزيء وتوجيه التفاعلات الكيميائية المحتملة.

## 5-IV حساب أنماط ووسائط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT

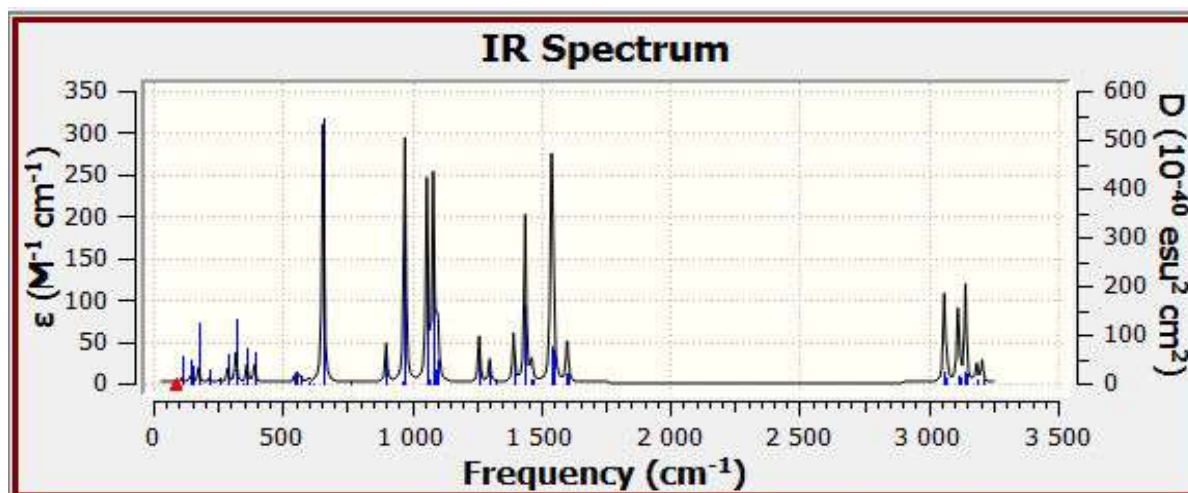
### لمركب ثنائي كلوروميثيلين:

إن كل جزيء أو مركب يتميز بأنواع مختلفة من الحركات، حيث يرتبط كل نوع منها بتردد اهتزازي معين. ومن بين الأهداف الرئيسية لعملنا، تسليط الضوء على أنماط الحركة المختلفة للجزيء وفصلها عن بعضها البعض. بعد تحديد البنية الهندسية للمركب وشكله الجزيئي، أجرينا حسابات نظرية لدراسة أنماط الاهتزاز المختلفة. وقد اعتمدنا في ذلك على الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g.

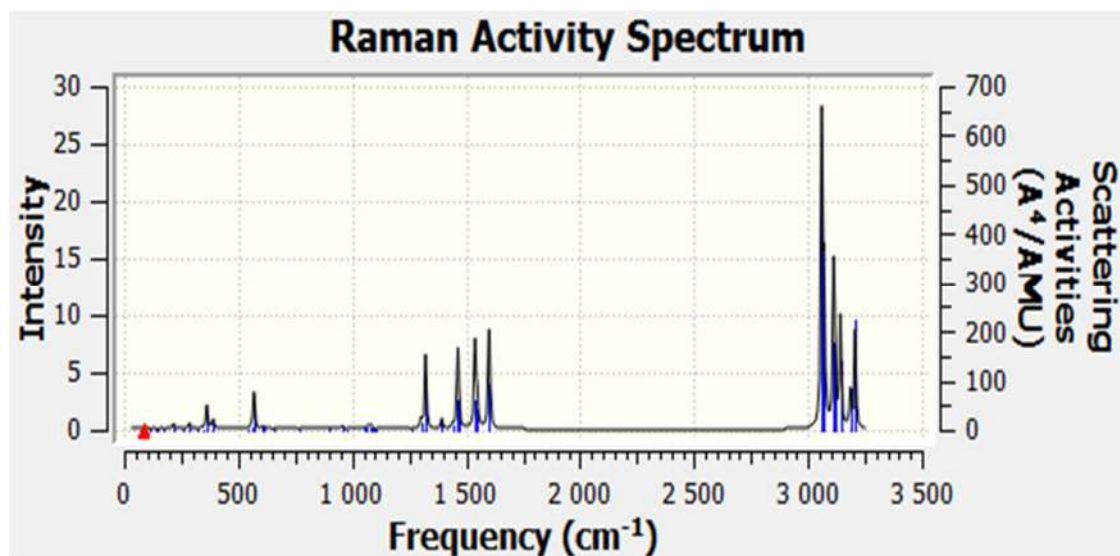
بما أن عدد أنماط الاهتزاز يعتمد على عدد الذرات، فإننا نحصل على (6 - 3N) نمطاً اهتزازياً للجزيء. ويتمتع كل نمط اهتزازي بخصائص تناظرية وتردد معين.

بالنسبة لمركب ثنائي كلوروميثيلين، الذي يحتوي على 21 ذرة، ينتج عن ذلك 57 تردداً اهتزازياً.

وقد تم تمثيل هذه الترددات في أطياف نظرية لكل من طيف رامان وطيف الأشعة تحت الحمراء، كما هو موضح في الشكلين (5-IV) و (4-IV)، حيث تظهر الأطياف النظرية شدة وتوزيع خطوط الاهتزازات المختلفة.



الشكل (4-IV): الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلوروميثيلين.



الشكل (5-IV): الطيف النظري لرامان لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

في الجدول (5-IV) تم جمع القيم النظرية المحسوبة لترددات الاهتزاز، بالإضافة إلى شدة خطوط طيف رامان وطيف الأشعة تحت الحمراء و مقارنتها مع الترددات التجريبية الموافقة و المستخرجة من أطياف الأشعة تحت الحمراء و رامان ( الفصل الثالث)، كما تم أيضا تحديد الحركة الاهتزازية الموافقة لكل تردد.

الجدول (5-IV): قيم الترددات المحسوبة بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g.

رقم النمط	الترددات المحسوبة (cm <sup>-1</sup> )	شدة القيم المحسوبة في		الترددات التجريبية (cm <sup>-1</sup> )	نوع الحركة
		IR	RAMAN		
1	88.0894	0.0804	0.4191		التواء داخل مستوي
2	93.3730	0.0602	0.0164		التواء خارج مستوي
3	112.967	1.532	0.1184		التواء داخل مستوي
4	142.4833	1.6616	0.4979		التواء داخل مستوي
5	149.1718	1.3907	0.5804		التواء داخل مستوي
6	175.9876	5.4305	0.3018		التواء خارج مستوي
7	215.3039	1.4375	6.0257	235	قص

8	259.6160	0.8657	1.2860		التواء داخل مستوي
9	286.9714	0.6999	5.8158		التواء خارج مستوي
10	288.2274	288.2274	288.2274	293	قص
11	319.9125	10.5130	1.0901		تأرجح
12	348.3896	0.0023	1.9116	350	التواء داخل مستوي
13	363.1199	363.1199	27.3218		تمدد متمائل لروابط (CI)
14	391.6487	6.2773	12.6864	382	تشوه
15	547.4726	2.2774	0.1154		التواء خارج مستوي
16	557.4828	3.2719	6.1986		تأرجح
17	569.3758	2.0291	45.4061	568	انقباض مجموعة CH
18	601.2741	0.8887	3.0122	608	اهتزاز الجزيء
19	615.4792	0.0009	3.3467		التواء داخل مستوي
20	656.6191	89.6629	0.0521	698	تشوه
21	766.2144	0.7131	0.6437		التواء خارج مستوي
22	901.2367	13.5335	3.3916		التواء خارج مستوي
23	959.8995	1.3215	5.5995	947	تشوه حلقي
24	973.8941	84.7222	1.2892	975	تشوه حلقي
25	1058.3911	68.5634	3.2732	1030	تأرجح
26	1067.0223	2.2442	5.0979	1077	تشوه
27	1082.9842	67.7409	6.577		تنفس الحلقة
28	1089.2396	7.1891	3.6162		تأرجح
29	1096.8195	11.5944	0.3047	1096	تأرجح
30	1098.9141	1.1111	0.1363		تأرجح
31	1102.2079	13.7861	0.0492		تشوه

32	1261.3808	16.2961	0.3513	1221	اهتزاز خارج مستوي
33	1301.9836	8.1677	15.4605	1293	تمدد روابط الحلقة
34	1322.4878	0.6757	106.3618	1311	تنفس الحلقة
35	1394.1148	16.8314	16.6417	1389	تمدد روابط الحلقة
36	1439.3937	57.9724	7.6646	1437	اهتزاز جماعي
37	1461.7819	3.3030	32.1640	1456	اهتزاز خارج مستوي
38	1464.4029	1.9388	59.6574	1458	اهتزاز خارج مستوي
39	1466.2546	3.4126	47.0618		اهتزاز خارج مستوي
40	1538.0000	20.3801	44.8210		اهتزاز خارج مستوي
41	1540.1103	0.5798	21.8004		تشوه
42	1540.2366	27.0565	62.2067		تشوه
43	1542.3074	29.1509	11.4699		قص
44	1545.8872	26.4374	9.8268	1559	اهتزاز
45	1549.3624	13.636	42.2593	1563	تشوه
46	1600.1569	8.3087	91.9147		تمدد روابط الحلقة
47	1602.8465	8.3449	88.9071		تمدد روابط الحلقة
48	3060.3501	19.3449	59.6631	2930	تمدد متماثل
49	3060.6492	10.6160	601.8467		تمدد متماثل
50	3070.1753	7.7383	308.4339		تمدد متماثل
51	3112.6301	10.3581	178.7765		تمدد متماثل
52	3113.0736	3113.0736	151.0769		تمدد متماثل
53	3118.7772	8.6399	146.0570	3019	تمدد متماثل
54	3142.4267	18.9423	138.1867		تمدد غير متماثل
55	3143.0709	15.1428	109.3742		تمدد غير متماثل
56	3185.8508	6.3571	83.9846		تمدد غير متماثل
57	3207.2291	7.8421	222.3707		تمدد غير متماثل

### 6-IV تمثيل الاهتزازات الموافقة لبعض الترددات :

في الشكل الموالي اخترنا بعض ترددات الاهتزاز لتمثيل حركة الذرات الموافقة لها .

N= 33

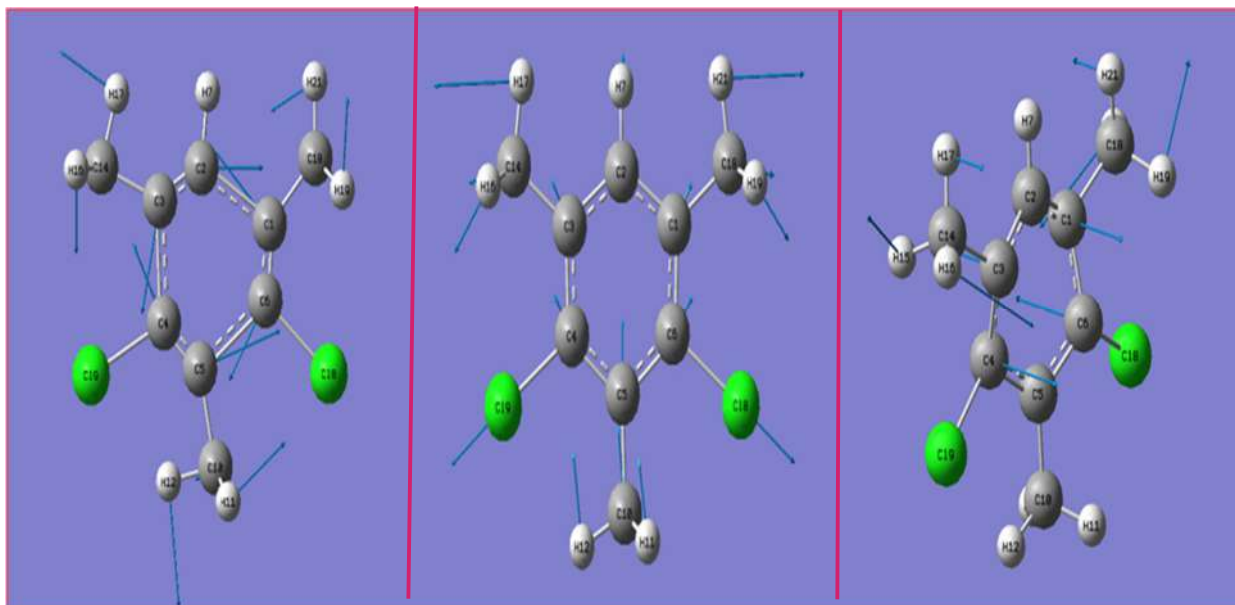
N=13

N=19

F=1301  $\text{cm}^{-1}$

F=363.12  $\text{cm}^{-1}$

F=615.48  $\text{cm}^{-1}$



N= 1

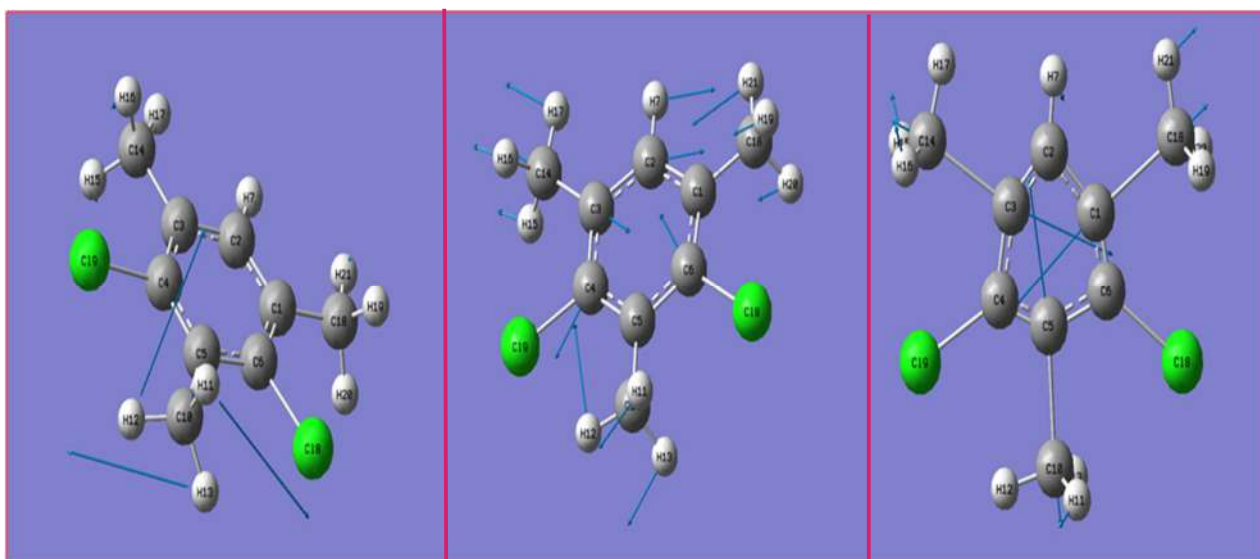
N=24

N=34

F=88.09  $\text{cm}^{-1}$

F=973.89  $\text{cm}^{-1}$

F=1322.49  $\text{cm}^{-1}$



N= 47

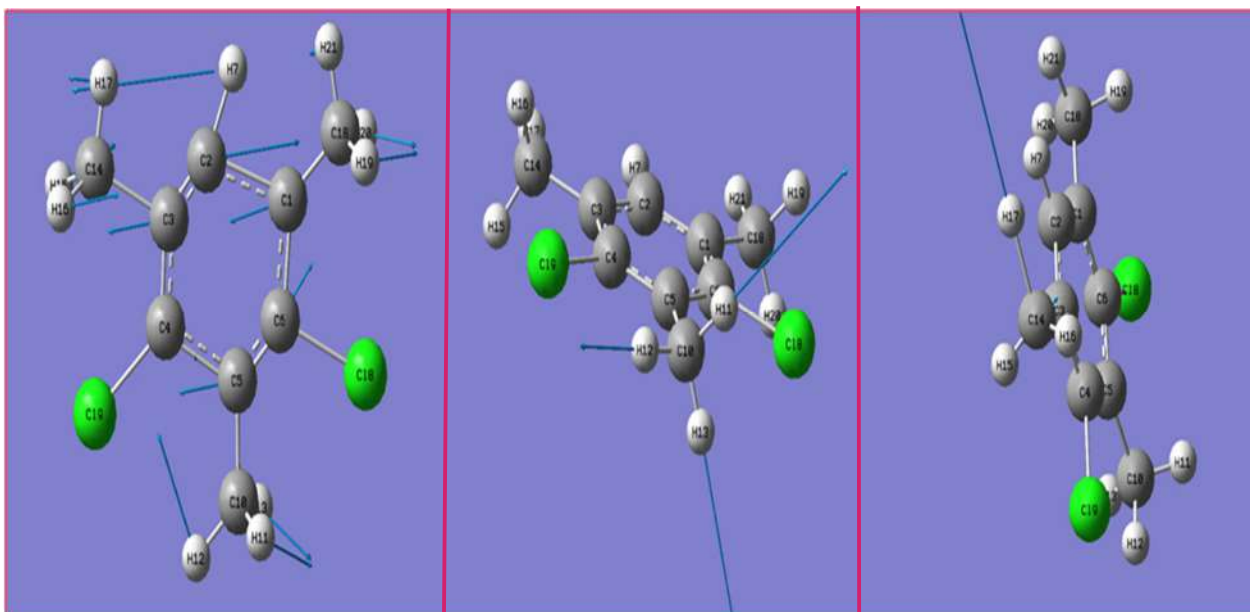
F=1602.85 cm<sup>-1</sup>

N=50

F=3070.18 cm<sup>-1</sup>

N=54

F=3142.43 cm<sup>-1</sup>

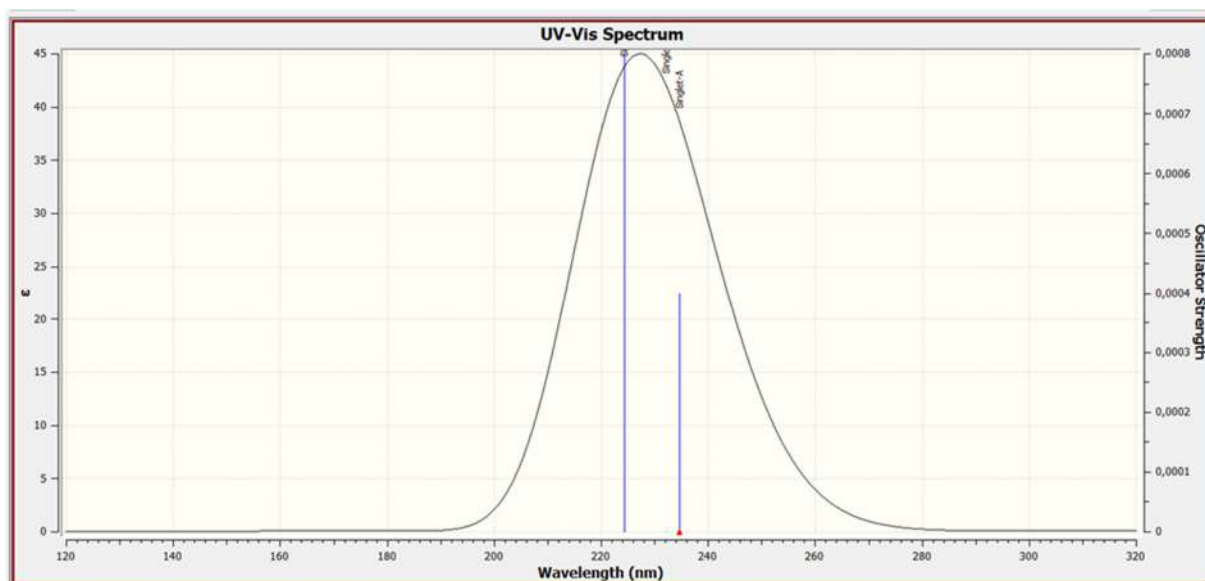


الشكل (6-IV): تمثيل أنماط الاهتزاز الموافقة لبعض الترددات.

### 7-IV الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-visible:

لدراسة الانتقالات الإلكترونية لمركب ثنائي كلوروميثيلين، تم إجراء حسابات الطيف الإلكتروني باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية المعتمدة على الزمن (TD-DFT) وقد تم تنفيذ هذه الحسابات باستخدام برنامج Gaussian، حيث تم الحصول على قيم الامتصاص الخاصة بالانتقالات المسموح بها ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

يوضح الشكل (7-IV) طيف الامتصاص UV-visible المحسوب.



الشكل (IV-7): الطيف النظري UV-visible لمركب ثنائي كلوروميثيلين.

نلاحظ في هذا الطيف وجود قمة امتصاص واضحة حول 234.56 nm مع شدة امتصاص كبيرة نسبياً، مما يشير إلى انتقال إلكتروني قوي.

في حالة المركبات العطرية يشير الطيف في هذه المنطقة (الأشعة فوق البنفسجية) عادة إلى انتقالات من النوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  أو  $n \rightarrow \pi^*$ .

● الإلكترونات  $\pi$  في حلقة البنزين يتم إثارتها إلى مدارات مضادة للترابط  $\pi^*$ .

● الكلور (Cl) يسحب الكثافة الإلكترونية قليلاً بسبب تأثيره السالب كهربائياً، مما يؤدي إلى

إزاحة طفيفة للطيف نحو الأطوال الموجية الأقصر.

أما بالنسبة للخطين الأزرقين في الطيف فكل خط يدل على طاقة انتقال معينة (أي انتقال إلكترون من مدار معين إلى مدار آخر)، وهو ما يشير إلى أن هناك أكثر من انتقال إلكتروني قريب جداً في الطاقة، مما يخلق القمة العامة التي نراها في الطيف المحسوب وهذا ما لاحظناه في الطيف التجريبي، وهو وجود قمتين شديتين منفصلتين في هذه المنطقة وعندما تم حساب الطيف الكامل، تم تجميع كل هذه الانتقالات مع عرضها بخط أزرق في مكانها الدقيق، ثم تم التنعيم لرسم المنحنى العام.

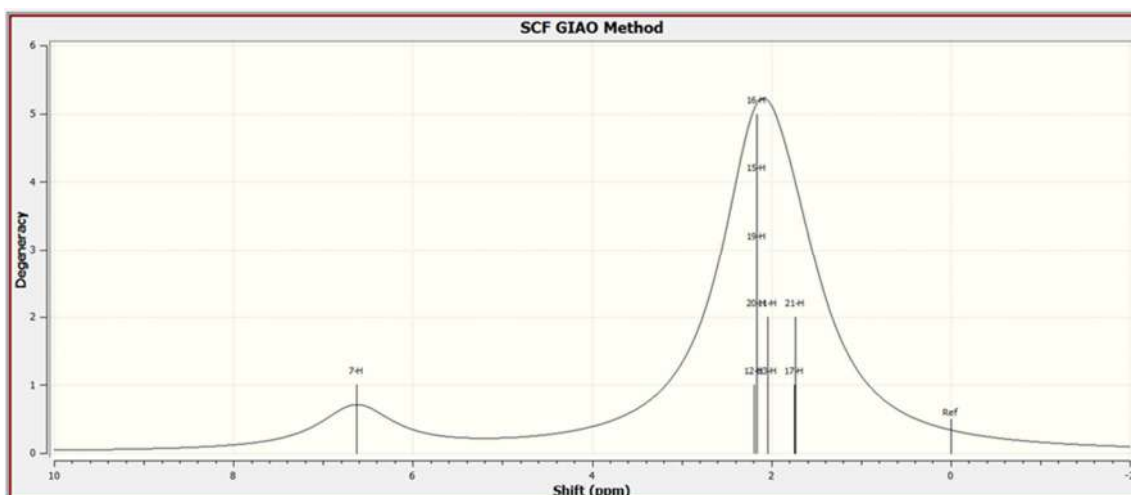
اذن هناك توافق تام بين الحسابات النظرية بواسطة TD-DFT و النتائج التجريبية حتى في فصل هاتين القمتين القريبتين جداً. اذن يمكن لحسابات DFT التنبؤ بوجود انتقالات من حالة مفردة إلى حالة مفردة مثارة في نفس نطاق الطول الموجي مع قيم صغيرة لقوة التذبذب.

تعزز هذه الملاحظات من الفهم البنوي والكهروضوئي للمركب المدروس، مما يفتح آفاقاً لاستخدامه في تطبيقات متعلقة بالإلكترونيات الجزيئية أو المواد الفعالة ضوئياً.

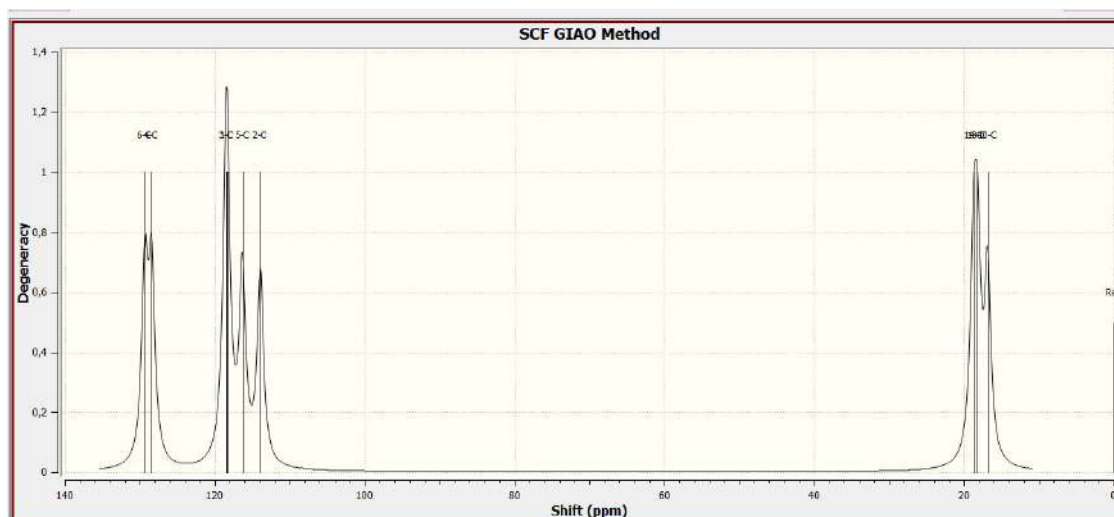
## 8-IV الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي RMN:

تم حساب الإزاحات الكيميائية للنوى باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة G21-3، فتحصلنا على الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي وتمكنا من تحديد البيئات الكيميائية المختلفة للذرات داخل الجزيء.

تمثل الأشكال (8-IV)، (9-IV)، (10-IV) الأطياف المحسوب لمطيافية RMN.



الشكل (8-IV): طيف  $^1\text{H}$  RMN لمركب ثنائي كلوروميثيلين.



الشكل (9-IV): طيف  $^{13}\text{C}$  RMN لمركب كلوروميثيلين.

بالنسبة للرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( الشكل (8-IV))، نلاحظ ظهور ذروتين واضحتين : الذروة الأولى منخفضة الشدة، تعود للهيدروجين الوحيد المرتبط بحلقة البنزين (H7) ، ونلاحظ انزياحه نحو مجال أعلى بسبب التأثير الساحب للإلكترونات من طرف ذرتي الكلور المجاورتين، أما الذروة الثانية ذات الشدة الأكبر فتعود إلى ذرات الهيدروجين التسعة التابعة لمجموعات الميثيل الثلاثة: مجموعتا الميثيل المتماثلتان (H15, H16, H17) و (H19, H20, H21) و مجموعة الميثيل الواقعة بين ذرتي الكلور (H11, H12, H13) ، تقارب الانزياحات الكيميائية أدى إلى تراكم إشارات هذه الهيدروجينات ضمن ذروة واحدة عريضة.

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون الموضح في الشكل (9-IV) فنلاحظ فيه ظهور عدة قمم بانزياحات مختلفة تعود إلى ذرات الكربون المختلفة، كما يلي:

قمتين في المجال (10 ppm–20ppm) تعود الأولى و الأقل شدة إلى ذرة كربون الميثيل C10 الواقعة بين ذرتي الكلور، أما القمة الثانية مضاعفة الشدة فيمكن اسنادها لذرتي كربون مجموعتي الميثيل المتماثلتين (C14, C18)، كما نجد في مجال انزياح كربون الحلقة العطرية في المجال (112ppm-132ppm) ، أربع قمم، القمة الأولى عند 114.8 ppm ، تعود للكربون C2 المرتبط بهيدروجين حلقة البنزين، و قمة ثانية عند 117.2ppm، يمكن اسنادها للكربون C5 الواقع بين ذرتي الكلور ، أما القمة مضاعفة الشدة فهي ناتجة عن ذرتي الكربون المتماثلتي المحيط الكيميائي C1 وC3 والقمة الأخيرة المزدوجة فهي راجعة الى ذرتي الكربون C4 وC6 المرتبطين بذرتي الكلور.

عند مقارنة هذه النتائج الحسابية مع القيم التجريبية نلاحظ توافقا ملحوظا بينهما.

### خاتمة:

من خلال كل النتائج المتحصل عليها خلال هذا الفصل بناءً على الحسابات النظرية المعتمدة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) باستخدام برنامج Gaussian، تمكنا من دراسة البنية الجزيئية لمركب ثنائي كلوروميثيلين وتحليل التوزيع الإلكتروني وتفسير الخصائص الطيفية له. ولقد أظهرت النتائج النظرية توافقاً جيداً مع القيم التجريبية المستخلصة من تقنيات المطيافية المختلفة (IR، رامن، UV-Vis، RMN)، مما يبرهن على فعالية المنهج المعتمد ودقته وعلى توفيقنا في اختيار الدالة والوظيفة المناسبين لدراسة هذا المركب كما سمحت الدراسة بفهم تأثير الاستبدالات الكيميائية على خصائص المركب، وهو ما يُعد خطوة مهمة نحو توظيفه في تطبيقات صناعية متقدمة.

اذن يعتبر التوافق بين النتائج التجريبية والنظرية دليلاً قوياً على كفاءة استخدام DFT في تحليل المركبات العطرية، مما يعزز من مصداقيتها كأداة بحثية قوية في الكيمياء النظرية.

# الخاتمة العامة

## الخاتمة العامة

شهدت العقود الأخيرة تطورًا ملحوظًا في استخدام النماذج النظرية والحسابية لدراسة الأنظمة الفيزيائية والكيميائية، حيث أثبتت فعاليتها في تقديم فهم عميق للبنية الجزيئية والسلوك الإلكتروني للمواد. ومن بين أبرز هذه النماذج، برزت نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) كواحدة من الأدوات الأكثر اعتمادًا في مجال الكيمياء النظرية، نظرًا لقدرتها على تحقيق توازن مثالي بين الدقة والفعالية الحسابية.

انطلاقًا من هذا الأساس، تم في هذا العمل اختيار مركب ثنائي كلوروميثيلين (4,6-ثنائي كلورو-1,3,5-ميثيل بنزين) لدراسته نظريًا وتجريبيًا، باعتباره من المركبات العطرية متعددة الاستبدال ذات الأهمية الصناعية والبحثية.

تم استخدام برنامج Gaussian لإجراء الحسابات النظرية باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g، بهدف توصيف التشكل الجزيئي للمركب، إيجاد توزيع الشحنات الإلكترونية، وتحليل الخصائص الطيفية للمركب. كما قمنا خلال هذه الدراسة بتجارب باستخدام مختلف تقنيات المطيافية والتي شملت: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية رامان، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible)، والرنين النووي المغناطيسي (RMN).

أظهرت النتائج المتحصل عليها بواسطة حسابات نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT دقة عالية في محاكاة الخصائص البنوية والطيفية، حيث لوحظ توافق جيد وأحيانًا تطابق مع النتائج التجريبية، مما يؤكد كفاءة النموذج النظري المختار وتوفيقنا في اختيار الوظيفة والقاعدة المناسبين لهذا المركب. هذا الاختيار سيشكل قاعدة يمكن الاعتماد عليها من طرف الباحثين لدراسة المركبات المشابهة.

فحسابات الـ DFT يمكن أن تمثل أداة قوية يمكن التوسع في استخدامها لدراسة مركبات أكثر تعقيدًا، مع إمكانية تحسين نتائجها من خلال اختيار دوال تبادلية-ارتباطية أكثر ملاءمة لطبيعة كل مركب. كما أن تعزيز دمج هذه النظرية في الأبحاث المتقدمة يمثل خطوة واعدة نحو تقليص الحاجة إلى التجارب المكلفة، لا سيما في البيئات التي تقتصر على الإمكانيات التجريبية.

وعليه، فإن فعالية DFT التي برهنت عليها هذه الدراسة تجعل من المهم مواصلة استخدامها في أبحاث مستقبلية، والعمل على تطوير نماذج أكثر دقة داخل هذا الإطار النظري، بما يدعم الاستكشاف الموثوق لخواص الجزيئات العضوية والعطرية في مختلف التطبيقات الصناعية والعلمية.

ومن جهة أخرى أكدت هذه الدراسة التجريبية والنظرية المكثفة لمركب ثنائي كلوروميثيلين أن للاستبدالات الكيميائية في هذا المركب تأثير كبير على التوزيع الإلكتروني والخصائص الطيفية للمركب، مما يجعله مادة ذات أهمية، حيث يمكن استخدامه كوسيط رئيسي في التخليق العضوي لبناء مركبات معقدة، وكمادة وسيطة في تصنيع

المركبات الصيدلانية، كما أظهرت هذه الدراسة إمكانية استخدامه في تطبيقات المواد الضوئية نظراً لخصائصه الامتصاصية المميزة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

ولمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين ميزة فريدة في كونه يجمع بين كفاءة التحفيز العالية والانتقائية الممتازة مع إمكانية إعادة الاستخدام المتعددة، مما يجعله خياراً مثالياً للتطبيقات الخضراء المستدامة.

ومنه نستنتج أن دراسة هذا المركب نظرياً وتجريبياً وفرت فهماً أعمق لخصائصه البنيوية والإلكترونية، مما يساهم في تطوير استخداماته.

## المخلص

هذا العمل هو دراسة نظرية وتجريبية معمقة لمركب ثنائي كلورو ميزيتيلين (4,6-ثنائي كلورو-3,5,1-ميثيل بنزين)، وهو من المركبات العطرية المستبدلة ذات الأهمية الكيميائية والبحثية.

تم اعتماد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) باستخدام برنامج Gaussian، والوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21g، من أجل توصيف البنية الجزيئية وتحليل الخصائص الطيفية والإلكترونية للمركب. شملت الدراسة كذلك تحليلاً طيفياً تجريبياً باستخدام تقنيات: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، رامان، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، والرنين المغناطيسي النووي (RMN). وقد أظهرت الحسابات النظرية توافقاً جيداً مع النتائج التجريبية، مما يؤكد كفاءة نظرية DFT ونجاعة الوظيفة والدالة المستخدمتين، مما يجعلها أداة واعدة لدراسة مركبات أكثر تعقيداً مستقبلاً، خاصة في حالة محدودية الإمكانيات التجريبية.

كما أكدت هذه الدراسة أن للاستبدالات الكيميائية في هذا المركب تأثير كبير على التوزيع الإلكتروني والخصائص الطيفية للمركب، حيث يمكن استخدامه كوسيط رئيسي في التخليق العضوي لبناء مركبات معقدة، وكمادة وسيطة في تصنيع المركبات الصيدلانية، وإمكانية استخدامه في تطبيقات المواد الضوئية نظراً لخصائصه الامتصاصية المميزة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

**الكلمات المفتاحية:** ثنائي كلوروميثيلين، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، الأشعة تحت الحمراء، رامان، UV-Vis، RMN.

## Abstract

This work is a comprehensive theoretical and experimental study of dichloro-mesitylene (4,6-dichloro-1,3,5-trimethylbenzene), a substituted aromatic compound of significant chemical and research importance.

Density Functional Theory (DFT) was employed using the Gaussian program, with the B3LYP functional and the 6-21G\* basis set, to characterize the molecular structure and analyze the spectroscopic and electronic properties of the compound. The study also included experimental spectroscopic analysis using techniques such as infrared (IR), Raman, ultraviolet-visible (UV-Vis), and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

The theoretical calculations showed good agreement with the experimental results, confirming the efficiency of DFT and the effectiveness of the chosen functional and basis set. This makes DFT a promising tool for studying more complex compounds in the future, particularly when experimental capabilities are limited.

Additionally, this study confirmed that chemical substitutions in this compound have a significant impact on its electron distribution and spectroscopic properties. The compound can be used as a key intermediate in organic synthesis to build complex structures, as a precursor in pharmaceutical manufacturing, and potentially in photonic material applications due to its distinctive UV absorption characteristics.

**Key words:** Dichloro-mesitylene, DFT, IR, Raman, UV-Visible, NMR.