وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

دراسة طيفية لعدد من المركبات العضوية ذات الرابطة الجسرية مع تحديد عدد من الحزم الأساسية والمركبة وتأثير درجة الحرارة على شدة الحزم في الدراسة التشخيصية والتحليلية

رسالة مقدمة

إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من الطالب

حسام علي عطاالله

بكالوريوس كيمياء – جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / أبن الهيثم

(2007)

بإشراف

الأستاذ الدكتور غالب إدريس عطية

1446 هـ

2025 م

الخلاصة

تهدف هذه الدراسة إلى تحليل الأطياف الاهتزازية لعدد من المركبات العضوية ذات الرابطة الجسرية باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ودراسة تأثير درجة الحرارة على شدة الحزم الطيفية. تم التركيز على تحديد الحزم الأساسية والمركبة للمجاميع الفعالة، بالإضافة إلى تفسير النتائج نظرياً باستخدام برامج متخصصة مثل Gauss View 6.0 . كما تتيح تحديد الحركة ودرجة الاستقطابية والفعالية في مطيافية ال IR مما يسهل تسمية الحزمة، اتضح لنا عند تطبيق عدد من الدوال (CC-PVD7 و 6.311G و $6.31G^{-}$ و 6.31G واخيرا)، أعطت حركة انزياح واضح ب 128 تطبيق التغير على المركبات تم الدراسة عليها وهي أربع مركبات عضوية تمتلك مجاميع وظيفية مختلفة : حامض الخليك (Acetic Acid, CH_3COOH)، وثنائي مثيل أمين(Dimethylamine $(CH_3)_2NH$)، وثنائي إيثيلين ثلاثي أمين (Diethylene Triamine, $C_4H_{13}N_3$)، وثلاثي إيثيل أمين(Triethylamine, $(C_2H_5)_3N$) ، تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لكل مركب في حالتي السائل والغاز. وكذلك تم قياس التغيرات الطيفية عند خمس درجات حرارة مختلفة: °C ((80، 70، 60، 50، 40)). وأيضاً تم استخدام معادلة هووك لحساب الترددات الاهتزازية نظرياً ومقارنتها مع القيم العملية المستخرجة من أطياف FT-IR وأيضاً باستخدام برنامج G.U 06 . لمحاكاة وتحليل الأطياف الاهتزازية. تمت دراسة سلوك المجاميع الفعالة لكل مركب ضمن النطاقات الطيفية التالية :

- حامض الخليك نطاق الامتصاص يكون ضمن $3200-3600\ cm^{-1}$ مجموعة هيدروكسيد (OH–) امتزاز واسع.
- حامض الخليك نطاق الامتصاص يكون ضمن $1700-1750\ cm^{-1}$ مجموعة كربونيل (C=O)
- ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين نطاق الامتصاص يكون ضمن $3300-3500\ cm^{-1}$ مجموعة الأمين الأولي ($-NH_2$).
- ثنائي مثيل أمين نطاق الامتصاص يكون ضمن $3200-3400\ cm^{-1}$ الأمين الثانوي (–NH) .
- ثلاثي إيثيل أمين نطاق الامتصاص يكون ضمن $1200-1350\ cm^{-1}$ الأمين الثالثي (–N–) .
- جميع المركبات الأمينية نطاق الامتصاص يكون ضمن $1000-1350\ cm^{-1}$ مجموعة C–N (رابطة كربون–نيتروجين).
- جميع المركبات المدروسة نطاق الامتصاص يكون ضمن $2800-3000\ cm^{-1}$ روابط C–H في الألكانات.

أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى انخفاض شدة الامتصاص في مناطق OH– و NH– وC=O، مما يدل على تداخل الروابط الهيدروجينية وتأثيرات الاهتزاز الحراري. بين تحولات في الترددات الاهتزازية نتيجة تغير التفاعلات بين الجزيئات، وخاصـــة في المركبات التي تحتوي على روابط هيدروجينية قوية مثل حامض الخليك. أظهرت النتائج انتقال بعض الحزم الطيفية إلى ترددات أعلى عند درجات الحرارة المرتفعة، مما يشير إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات وتأثيرها على الثوابت الاهتزازية للروابط الكيميائية. أدت نتائج الدراسة والاستنتاجات الى تطابق جيد بين النتائج العملية والنظرية المستخرجة من FT-IR وبرامج Gaussian 6.0 ، وأن تأثير درجة الحرارة كان واضـــحاً في تقليل شـــدة الامتصـــاص لبعض المجاميع الوظيفية، خاصـــة في المركبات التي تمتلك روابط هيدروجينية قوية. وأن معادلة هووك قدمت نتائج متقاربة عند حساب ترددات الاهتزاز، لكنها أظهرت انحرافات طفيفًة في شدة القمم أو أتساعها عند مقارنة المركبات المختلفة، بســـبب تأثير الكتلة وتغيرات ثابت القوة للروابط. هذا وبعد مقارنة المركبات الأمينية بحامض الخليك أظهرت اختلافات ملحوظة في تأثير درجة الحرارة على الروابط الهيدروجينية مقابل الروابط الأمينية.

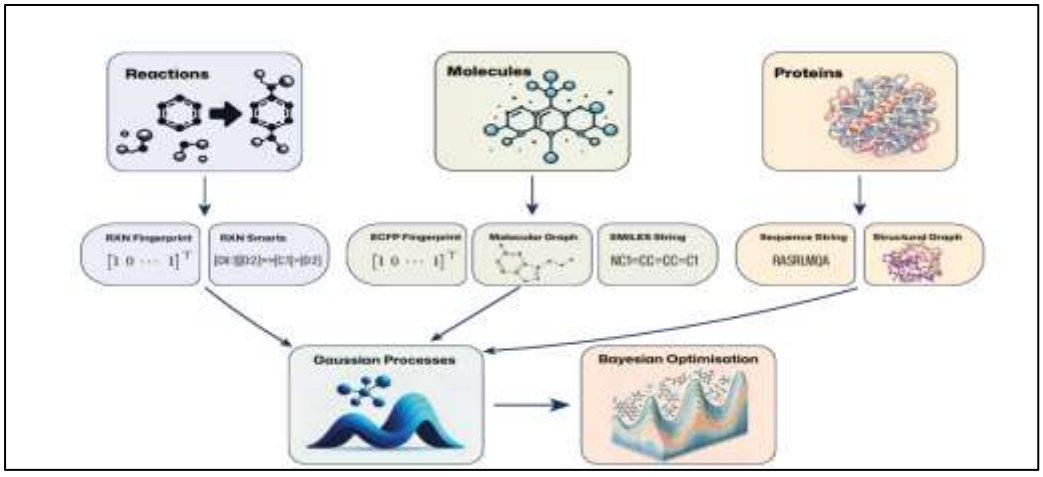
الفصل الأول

المقدمة

Chapter One
Introduction

1.1 المقدمة

تهدف دراسة تحليل الأطياف واستخدام التقنيات الحديثة في مساعدة الباحثين في استيعاب المفاهيم وتطوير مهارات التمثيل البصري، كما تسهم الدراسة الطيفية في تحسين القدرة على التشخيص التحليلي من خلال دعم تفكيرهم على معرفة المجاميع الفعالة وأشكال الجزيئات والابعاد الثلاثية للتراكيب الذرية مثل الروابط الكيميائية والتفاعلات الفراغية بين الذرات والجزيئات. إذ أن هذه الأدوات والوسائل تساهم في تحسين قدراتهم على التصور ثلاثي الأبعاد، مما يسهل اليهم المفاهيم والتقنيات الكيميائية المتاحة مثل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR). يمكن أن تشمل هذه الوسائل أشكال النماذج المادية، والبرامج المتقدمة مثل المحاكاة الحاسوبية، تطبيقات الواقع المعزز، وتقنيات الواقع الافتراضي مما يسهل تفسير النتائج الطيفية بدقة أعلى. (Stieff et al., 2016).



شكل (1-1) نظرة شاملة على تمثيل وتحليل التفاعلات الجزيئية باستخدام العمليات المتاحة في برنامج GAUSSIAN

ومن جانب آخر، يعدُ مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) من التقنيات التحليلية المهمة للباحثين. يمكن استخدام هذا النوع من التحليل لتوصيف العينات في أشكال السوائل ، المساحيق، الأفلام، الألياف، والغازات. بالإضافة إلى ذلك يمكن استخدامه في تحليل المواد على الاسطح الركيزة. مقارنة بأنواع أخرى من التحاليل، (FT-IR) قد حضي بشعبية كبيرة. إذ يكون التحليل فيه سريع جداً، وعالي الدقة، وحساس نسبيًا. تتعرض العينات إلى اشعاع الأشعة تحت الحمراء .(IR) تكون إشعاعات الأشعة تحت الحمراء لها التأثيرات على الاهتزازات الذرية للجزيء في العينة، مما يؤدي إلى امتصاص أو نقل الطاقة. وهذا يجعله مفيدًا في تحديد الاهتزازات الجزيئية الموجودة في العينة.(Fan et al., 2012).

2.1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء The Infrared-Spectroscopy (IR)

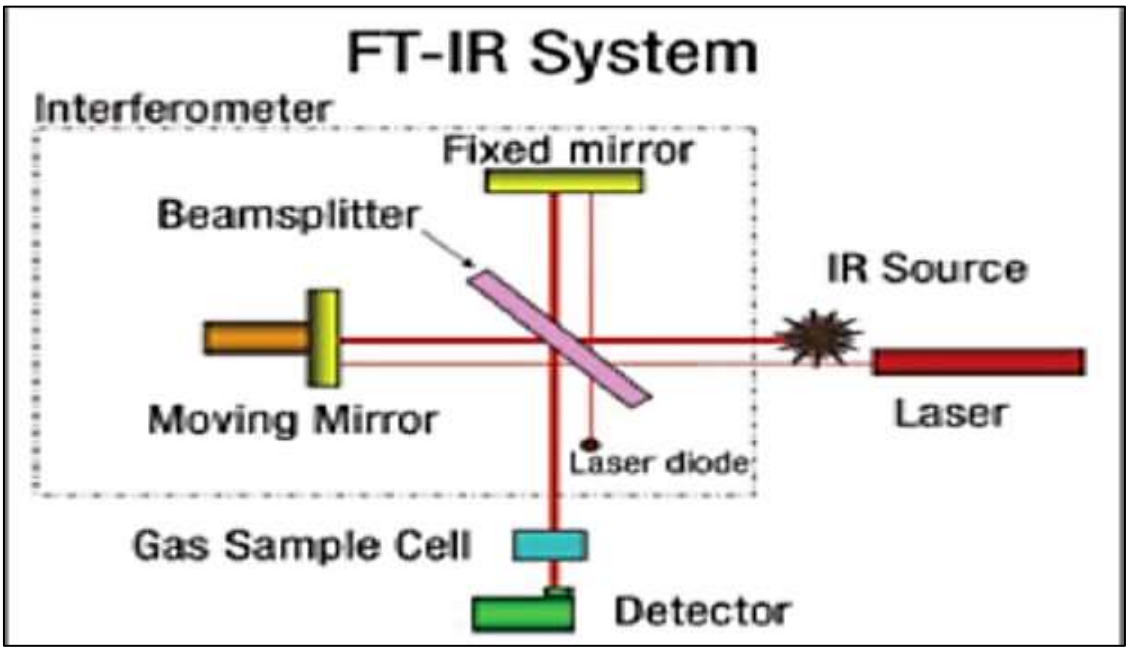
تُعَد مطيافية الأشـــعة تحت الحمراء إحدى فروع علم الأطياف والتي تتعامل مع منطقة تحت الحمراء مكونة من الطيف الكهرومغناطيســـي والتي تشـــمل مجموعة من التقنيات وأشـــهرها مطيافية الامتصـــاص، والتي تســـتخدم هذه المطيافية في تحديد المجاميع الفعالة في المركبات، ومن التقنيات الاســـاســـية في دراســـة المواد. فهي التي تمكننا من التعرف على بنية المادة على وفق التأثير على خصـائصـها وتعتمد على دراسـة الأطوال الموجية الممتصـة من قبل العينة وينحصـر مجالها ما بين cm^{-1}(50-0.7) أذ أنَ جميع أنواع الأواصـــر تســـتجيب لمقدار من الطاقة وتحدث فيها اَهتزازات مط وانحناء **(Stretching and Bending Vibrations)**. فهي تمتص في منطقة الأشعة تحت الحمراء بشـرط هناك تغيير في العزم الثنائي القطب وحدوث هذه الاهتزازات يعني أن المركب يمتص طاقة IR في جزء معين من الطيف. تنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء لثلاث مناطق.(Xue and Suhm, 2009)

. الأشعة تحت الحمراء القريبة $(12500 - 4000)\ cm^{-1}$

. الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $(4000 - 200)\ cm^{-1}$

-الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(200 - 10)\ cm^{-1}$

تجري في المنطقة تحت الحمراء الوســـطى اغلب التحليلات الطيفية، إذ إن أغلب الاهتزازات الجزيئية تحدث في هذه المنطقة، والمعلومات التي تحدد البنية الجزيئية للمركبات المدروسـة إذ أن الباحث وما يزال يجد فيها كفايته (Lee et al., 2009). هي طريقة طيفية كيميائية معتمدة على مط بعض الأواصـر في المجاميع الجزيئة تحت تأثير الاشـــعة تحت الحمراء IR على وفق طول موجي محدد. إذ أنها تســـتخدم للحصول على طيف امتصاص أو انبعاث من العينة سواء أكأنت صلبة، أو سائلة أو غازية. لمدى طيفي واســع يقوم المطياف بجمع البيانات والمعلومات وبدقة عالية لقياس مدى امتصــاص العينة ضــمن طول موجي معين. (Legett, 2014) وأن مخطط عمل الجهاز تم توضيحهُ في الشكل (1-2) .



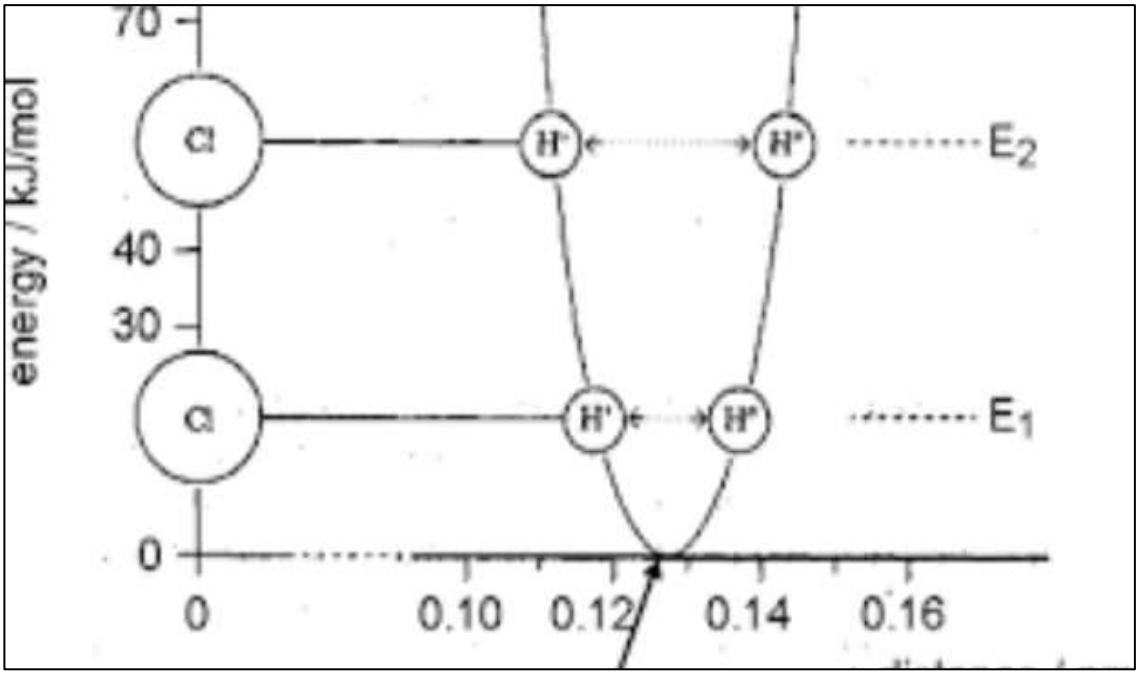
الشكل (1–2) مخطط يوضح الاجزاء الاساسية جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

إذ يعمل طيف الأشعة تحت الحمراء في مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية معاً، وأنها تقع بين منطقة المايكرويف (منطقة الموجات الدقيقة) وبين الأشعة المرئية (أي أطول موجة) وأن امتداد الطول الموجي لمنطقة تحت الحمراء من m (750×10^{-9} إلـــــــى m 830×10^{-6}) وهناك مدى قصير من أطوال هذه المنطقة الموجية.

تسمى بالمنطقة الأساسية التي تراوح طولها ما بين الـ 2.5 إلى 15.21ما يكرون، والتي تسمى بالمنطقة تحت الحمراء القريبة، فهي منطقة الأمواج القصيرة 2.50 إلى 0.7 أما الأطوال الموجية التي ما بعد 15.41 من منطقة المايكروويف تسمى بالمنطقة تحت الحمراء البعيدة (Mayo et al., 2004) وعند ارتباط ذرتان لتكون مركب تساهمي مستقر مثل HCl وفي هذه الحالة لا نناقش ميكانيكية تكوين الأصرة الكيميائية ولكن سنتطرق اليها ونناقشها في الجزء الثاني من المقدمة ونتدرج في اشتقاقنا لمعادلة الطاقة ونستخدم جزيئة HCl وفيها ذرة الكلور الثقيلة على نقطة الاصل وذرة الهيدروجين ذات حركة مرتبطة بنقطة الاصل .ومن أجل الحصول على صيغة رياضية توضح العلاقة , والتي هي بين القوى المؤثرة في الآصرة البسيطة المقترحة في أعلاه والموضحة في الشكل (1–3) علينا أن نفترض أنَ الأصرة عبارة عن نابض حلزوني مرن والقوى المؤثرة على النابض الحلزوني(Luypaert et al., 2003).

3.1 تطبيقات الأشعة تحت الحمراء Applications Infra-red

للأشعة تحت الحمراء العديد من الاستخدامات منها في الصناعات الكيميائية والدوائية، إذ تعتمد على طرائق التحليل المستندة إلى الكيمياء الطيفية spectrochemistry. كذلك، تُستخدم هذه الأشعة في تحليل المواد، مما يمكّن من تحديد البنية الجزيئية لمادة معينة، سواء كأنت جزيئاتها بسيطة أو معقدة، وفي حالتها الصلبة أو السائلة أو الغازية، على وفق الحاجة للجوء إلى الطرائق التجريبية الكيميائية التقليدية. ومن التطبيقات الحديثة للأشعة تحت الحمراء أيضًا استخدامها في مجالات الاتصالات ونقل الطاقة عن بُعد . فضلاً عن ذلك، تُستغل هذه الأشعة في التحليلات الجنائية في القضايا المدنية وكذلك في المناظير الليلية. (Beć et al., 2014)



الشكل (1-3) منحني الطاقة HCl عندما يتم التأثير عليها بقوة إمتطاط أو أنضغاط

عندما تدفع أو تسحب ذرة الهيدروجين حلزونياً نحو ذرة الكلور وخارجها، سيؤدي الدفع الأعظم أو السحب إلى ارتقاء الطاقة أكثر وعند حالة تكون الطاقة فيها بأوطأ ما يمكن فأن المسافة الفاصلة بينهما تدعى مسافة الاتزان (distance equilibrium) ويرمز لها بـ r_{eq} (Holmes, 2016)

وبعبارة أخرى فأن أنضغاط أو مط الآصرة تعد عملية متشابهة لسلوك النابض الحلزوني وهنا يمكن تطبيق قانون هوك **law HOOK** ويمكن كتابته كما يلي:

$$\boldsymbol{f = -k(r - req)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots .. (\mathbf{1-1})$$

إذ إن $\boldsymbol{f}$ يرمز لقوة الارجاع و$\boldsymbol{k}$ هو ثابت قوة الآصرة و $\boldsymbol{r}$ هي المسافة بين النواتين طول الآصرة ففي هذه الحالة منحني الطاقة له الصيغة الرياضية على شكل قطع مكافئ (Czarnecki, 2011)

$$\boldsymbol{E = \frac{1}{2}K(r - req)^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{2-1})$$

إن ثنائي الذرة المتذبذب هذا يدعى نموذج المتذبذب التوافقي البسيط The Simple Harmonic Oscillator Model يمثل نقطة بداية ممتازة لمناقشة طيف الاهتزاز.

4.1 المتذبذب التوافقي البسيط Simple Harmonic Oscillator

إن الشكل (1−3) أنفاً يوضح التمثيل البياني للمعادلة (1−2) وتعد معادلة قطع مكافئ والممثلة لمنحني الطاقة مقابل المسافة بين الذرتين، إذ يصل المنحني إلى الصفوف وفيها تتساوى $r = r_{eq}$ واي زيادة في الطاقة ستكون عند نشوء استطالة أو أنضغاط الاصرة. والشكل يوضح أحد الذرات، وهي ذرة الكلور Cl افتُرِضَت على أن تكون ثابته عند $r = 0$ من المحور فإن الذرة التالية, ذرة الهيدروجين(Czarnecki, 2004) (H) سيتذبذب بين H^a و H^b ففي حالة HCl بالإمكان إن نقول ذلك تقريبا خلال عملية التذبذب، فالذرة الثقيلة من الكلور تبقى مستقرة و ذرة الهيدروجين الأخف ستتحرك بينهما ، فالمسافة بين الذرتين هي المهمة وبالنسبة لأي جزيء ثنائي الذرة ، فأننـا سنتصور أنفسنا جالسين على أحد الذرات ونراقب حركة الأخرى من وجهة نظر الذرة التي نحن عليها المتوقعة عند $r=0$ وعليه فأن المعادلة (1−2) تنطبق (Michniewicz et al., 2008) (Marechal and Witkowski, 1968) على أي جزيء ثنائي الذرة ، فإذا ازدادت طاقة جزيء HCl في الشكل (1−2) إلى مقدار أعلى ، فالتذبذب يصبح اكثرَ شدة (يمكن أن نقول أن درجة الانضغاط والاستطالة ستكون اكبر) ولكن تردد الاهتزاز بعد ذلك لا يتغير والآصرة المرنة المشابهة للنابض, إذ تمتلك تردد اهتزازي مميز لها ويعتمد على كتلة النظام

وثابت القوة ، ولكن لا يعتمد على مقدار التشوه جراء الانضغاط أو الامتطاط وتقليدياً ولإيجاد تردد الاهتزاز من السهولة ليعطى بالعلاقة :

$$\omega_{osc}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\quad Hz \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-1)$$

إذ إن (μ) ممثلاً للكتلة المختزلة للنظام ولتحويل هذا التردد إلى عدد موجي (Marechal and Witkowski, 1968) وهي من الوحدات المألوفة والمستخدمة في اطياف الاهتزاز، اذن يجب أن نُقَسِم على سرعة الضوء (c) المعطاة بوحدة cm/s لنحصل على :

$$\acute{\omega}_{osc}=\frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\quad cm^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4-1)$$

وتكون طاقات الاهتزاز ممثلة لجميع الطاقات الجزيئية الأخرى وتكون كمية أيضأ وطاقات الاهتزاز المسموحة لكل الأنظمة التي يمكن أن تحسب من معادلة شرود نكر، وبالنسبة للمتذبذب التوافقي البسيط تعطى بـ

$$Ev=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\omega osc \quad joul \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5-1)$$

$$v = (0,1,2,3,\ 4\ldots\ldots)$$

إذ إن v هذا يدعى بعدد الكم الاهتزازي ويقوم بتحويلها إلى الوحدات الطيفية سنحصل على:

$$\frac{\varepsilon v_{=}\ Eu}{hc}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\acute{\omega}OSC\ \ cm^{-1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6-1)$$

وهي الطاقات التي تسمح للمهتز التوافقي البسيط(**Flakus and Hachuła, 2011**)

$$Eo=\frac{1}{2}h\omega OSC\ \ joules(\omega osc\ in\ \ HZ)$$

$$\varepsilon o=\frac{1}{2}\acute{\omega}osc\ cm^{-1}\ \ (\acute{\omega}osc\ in\ \ cm^{-1}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7-1)$$

إن الجزيئة ثنائية الذرة وبشكل عام في حقيقتها أي جزيئة لا يمكن أن تكون طاقة الاهتزاز له تساوى صفر، ولا يمكن أن تكون الذرات بحالة سكون اطلاقا نسبة إلى بعضها فالكمية:

$$\frac{1}{2}\hbar\omega osc \quad joules \qquad \text{or } \frac{1}{2}\acute{\omega} osc\ cm^{-1}$$

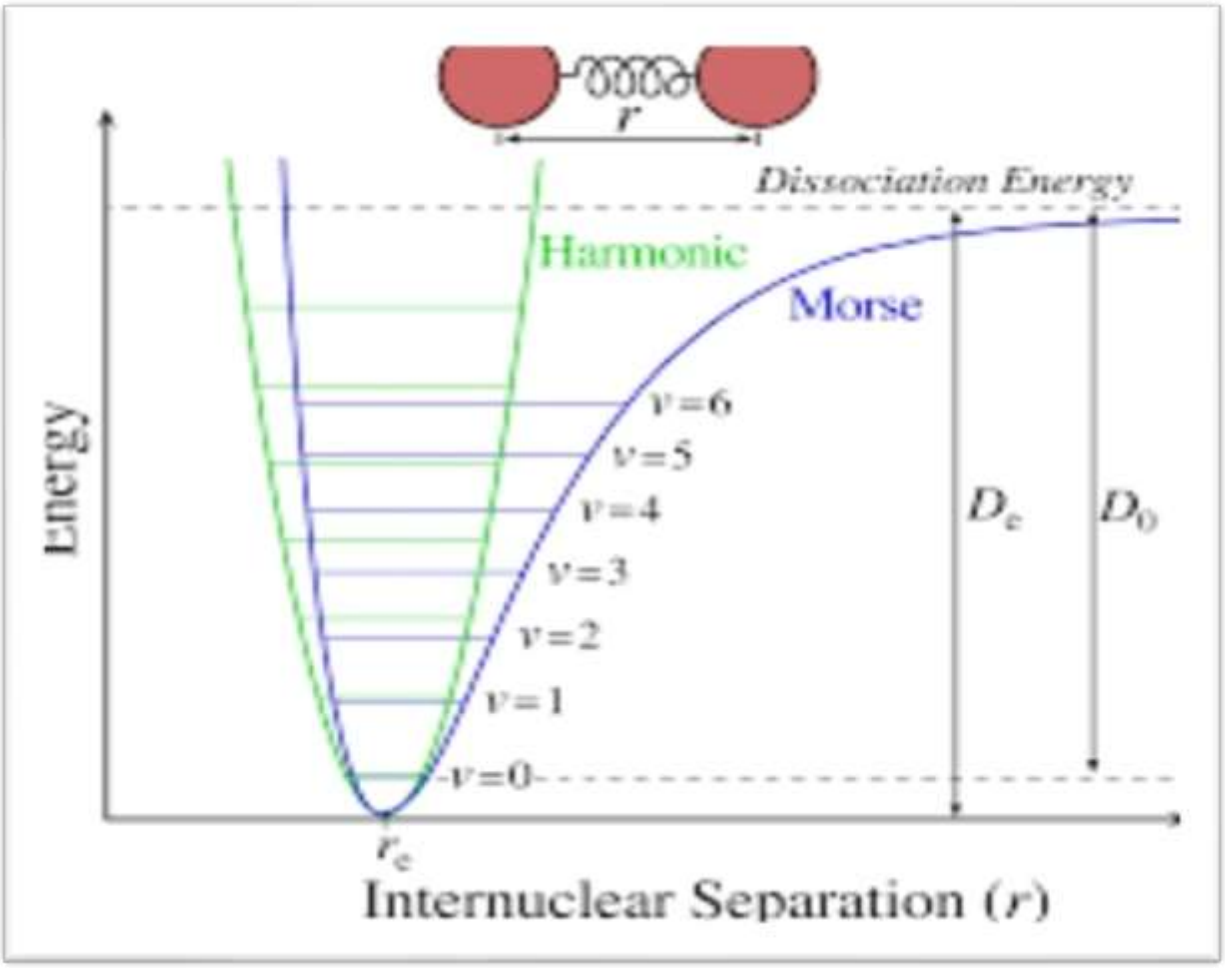
لتعريف مفهوم طاقة نقطة الصفر (Zero– point energy) هو حساب الفارق الاساس بين الميكانيك الموجي (Wójcik, 1980) والميكانيك الكلاسيكي التقريبي للاهتزازات الجزيئية، ففي الميكانيك التقليدي لا نرى أي اعتراض من أن الجزيء لا يمتلك طاقة اهتزاز ولكن الميكانيك الموجي دائما يؤكد بأنه يجب أن تكون له هناك اهتزازات دائمة ولو لحد ادنى من الطاقة.

5.1 المتذبذب غير المتسق An harmonic Oscillators

من الناحية العلمية نجد أن عدم إطاعة الجزيئات الحقيقية بالضبط للحركة التوافقية البسيطة ، والآصرة الحقيقية تكون مرنة أيضا وغير متجانسة بحيث تطيع قانون هوك ، فإذا امتطت الآصرة بين الذرات على سبيل المثال ، وهناك نقطة يجب الإشارة إليها ، وهي أن تلك الآصرة يمكن أن تكسر (أي المركب يتفكك إلى ذرات) (Ushijima et al., 1984) وعلية بالنسبة لأنضغاط أو إمتطاط بسيطين يمكن اعتبار الآصرة على أنها مرنة بشكل مثالي ولمقدار من السعة قدرها 10% بالمائة من طول الآصرة مثلا هنا سنواجه سلوك معقد الشكل (4–1) هناك معادلة وضعية تجريبية وضعت لتطابق المنحني لأفضل تقريب وقد اشتقت من قبل العالم (P. M. MORES) وتدعى بدالة مورس (MORES FUNCTION) (Gadermann et al., 2007)

$$\mathbf{E = D_e q\left[1 - exp^{\{a(req - r)\}}\right]^2 \ \ldots\ldots\ldots (8 - 1)}$$

إذ أن(a) ثابت خاص لكل جزيئة، D_{eq} هي طاقة التفكك. فعند استخدام معادلة (1–8) بدلا من معادلة (1–2) في معادلة شرود نكر فأن نمط توزيع مستويات طاقة الاهتزاز المسموحة.

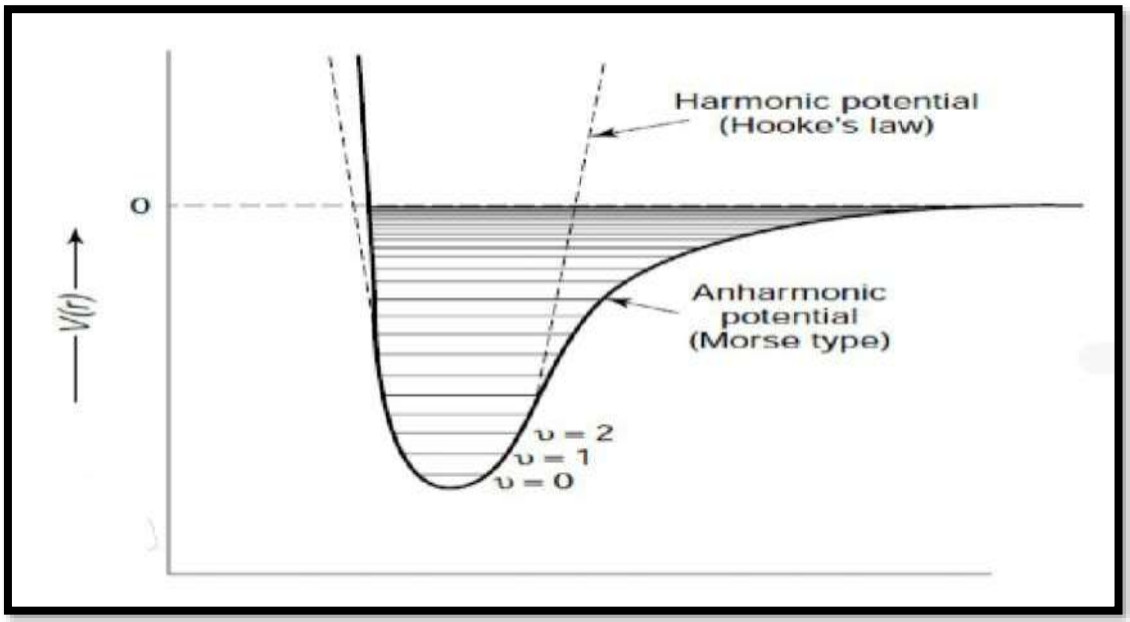


الشكل (1−4) منحني مورس لطاقة الجزيء ثنائي الذرة يخضع لتمديدات غير متناسقة وضغط.

$$\varepsilon v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \acute{\omega}_e - (v + \frac{1}{2})^2 \acute{\omega}\, x_e \ \ cm^{-1}$$

$$(v = 0, 1, 2, \dots .) \dots \dots . \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots . (9 - 1)$$

إذ إن $\tilde{\omega}_e$ هو تردد التذبذب (الذي يعبر عنه بوحدة العدد الموجي) وهو موضحاً عن قرب في أدناه x_e وهو ثابت غير المتسق المقابل، واهتزاز الأصرة الامتطاطي يكون دائما صغير وموجب القيمة، ولهذا السبب ستتزاحم وتتقارب مستويات الطاقة من بعضها بزيادة قيمة (v) وجزء من مستويات الطاقة هذه موضحة في الشكل (1−5) .



الشكل (1-5) يمثل مستويات الطاقة الاهتزازية عدد من الانتقالات المسموحة لجزيء ثنائي الذرة يخضع لتذبذبات عدم الاتساق.

ويمكن حساب مستويات الطاقة التي تتطلب معادلات مكعبة ومربعة وبشكل دقيق، وكذلك أن الحدود المحتوية على (v+½) ذوات ثوابت غير متسقة مثل (y_e و Z_e). (Liao et al., 2001) سيؤدي إلى تلاشي قيمتها بسرعة وحدودها مهمة القيمة فقط عند قيم كبيرة من υ وسنعمل على إهمالها هنا، لذا ركزنا في الجزء الثاني من هذا المقدمة الدراسية، إذ الثوابت الجزيئية وأثرها على الحزمة. فإذا أعدنا كتابة المعادلة (1−9) للمتذبذب اللاتوافقي سوف نحصل على:

$$\varepsilon v = \acute{\omega}_e \left(1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right)\left(v + \frac{1}{2}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots (10-1)$$

ولمقاربة ذلك بمستويات الطاقة للمتذبذب التوافقي البسيط في المعادلة (6) فبالإمكان كتابتها بالشكل التالي.

$$\acute{\omega} osc = \acute{\omega}_e \left(1 - X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11-1)$$

$$\acute{\omega}_o = \acute{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \ cm^{-1}$$

$$\varepsilon_o = \frac{1}{2} \acute{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \ cm^{-1}$$

تختلف قليلا طاقة نقطة الصفر عن ذلك للمتذبذب التوافقي البسيط في المعادلة (7) وللمتذبذب اللاتوافقي قواعد الاختيار وجدت كالآتي: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

وعليه فهي مشابهة للمتذبذب التوافقي (مع اختلاف إضافي هو قفزات كبيرة) وبهذا استنتجت نظريا وشوهدت عملياً بأن التلاشي احتمالياً وبسرعة وبشكل معتمد حالة الطاقة التي فيها الجزيئة. هي التي تكون لها خطوط بشدة مناسبة، وبالإمكان مشاهدتها عملياً. فضلاً عن ذلك فإن الفواصل التي بين مستويات الطاقة، ستكون قيمها كما سنرى في أدناه حوالي 10^3 cm^{-1} وبدرجة حرارة الغرفة، ومن ثم يمكن استخدام توزيع بولتزمان في المعادلة (1−11) (Nakabayashi et al., 1999) . وهنا وعِندَ إدخال الثوابت الأساسية والكتلة المختزلة يصبح بالإمكان معرفة الكثير من المعلومات عن الجزيئات ثنائية الذرة كما في الجدول (1−1) وذلك من خلال استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء. (Lewandowski et al., 2005).

الجدول (1−1) يبين بعض البيانات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة المحسوبة بوساطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

Molecule	Vibration (cm^{-1})	Anharmonicity Constant xe	Force constant (Nm^{-1})	Interne clear Distance req (nm)
HF	4138.5	0.0218	966	0.0927
HCl	2990.6	0.0174	516	0.1274
HBr	2649.7	0.0171	412	0.1414
HI	2309.5	0.0172	314	0.1609
CO	2169.7	0.0061	-1902	0.1131
NO	1904.0	0.0073	1595	0.1151
Cl	384.2	0.0038	238	0.2321

على رغم من ذلك تم اهمال الانتقالات من ($\upsilon = 1$) إلى حالات أعلى. الا أنهُ يجب ألا ننسى عند ارتفاع درجات الحرارة أو الاهتزازات يكون التردد منخفض، فإن أغلب حالات التردد عندما $\upsilon = 1$ تصبح مؤثرة. وعليه فأن الإمتصاصات الضعيفة ستشاهد، وتوجد بالقربِ من أو أقل بقليل منه الامتصاص، مثل الإمتصاصات الضعيفة، وهذه تُدعى بالحِزمة السَاخنة (hot bands). طالما أن الارتفاع في درجات الحرارة العالية إحدى شروط حدوثها. بالإمكان التحقق من حقيقتها عند رفع درجات حرارة النموذج، فأن شدتها ستزداد عندما تكون الحزمة حقيقية ساخنة. (Burneau et al., 2000).

6.1 الجزيء المهتز الدائر الثنائي الذرة The Diatomic vibration Rotor

تكون الفواصل التي بين الذرتين أو بين مستويات الطاقة الدورانية للجزيء ثنائي الذرة المتشابهة (0–0) واضحة، وتقع بين ($1–10cm^{-1}$) بينما عند الحالات الأخرى أو المختلفة الذرات وجدنا الفواصل التي بين مستويات الطاقة الاهتزازية لجزيء HCl فكانت تقريباً $3000\ cm^{-1}$ وبما أن الطاقة لكِلتا الحركتان مختلفتان اختلافاً واسعاً ، يمكننا أن نتصور وبشكل مقارب، الجزيء الثنائي الذرة يعاني من دوران واهتزاز وبشكل مستقل عن الآخر، بهذه الحالة سوف ندعوها بتقريب بورن أو بنهايمر (Born–Oppenheimer approximation) ، وتتضمن الطاقات الالكترونية في الحسابات ويكون من المنطق نفترض على أنها طاقة مركبة وندعوها الطاقة الدورانية – الاهتزازية (rotation–vibrational energy) (Jia and Jia, 2017)

وتمثل حاصل جمع الطاقتين كل على حدة:

$$E_{total=}E_{rot} + E_{vib}\ (joules) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..\ldots\ldots (12-1)$$

$$\varepsilon_{total=}\varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib}\quad (cm^{-1})$$

وتلك المعادلة ستمثل حلقة وصل هنا، وأن المعادلات الطيفية المشتقة في المعادلة الوظيفية وتلك في الجزء الثاني من هذه المقدمة والتي عولجت بميكانيكية الكم، وسنشاهد تبعاً أن مثل هذه الحالة فأن التقريب هذا لا ينطبق. وبأخذ التعبير الرياضي ε_{vib} من المعادلة (1–12) لنحصل على:

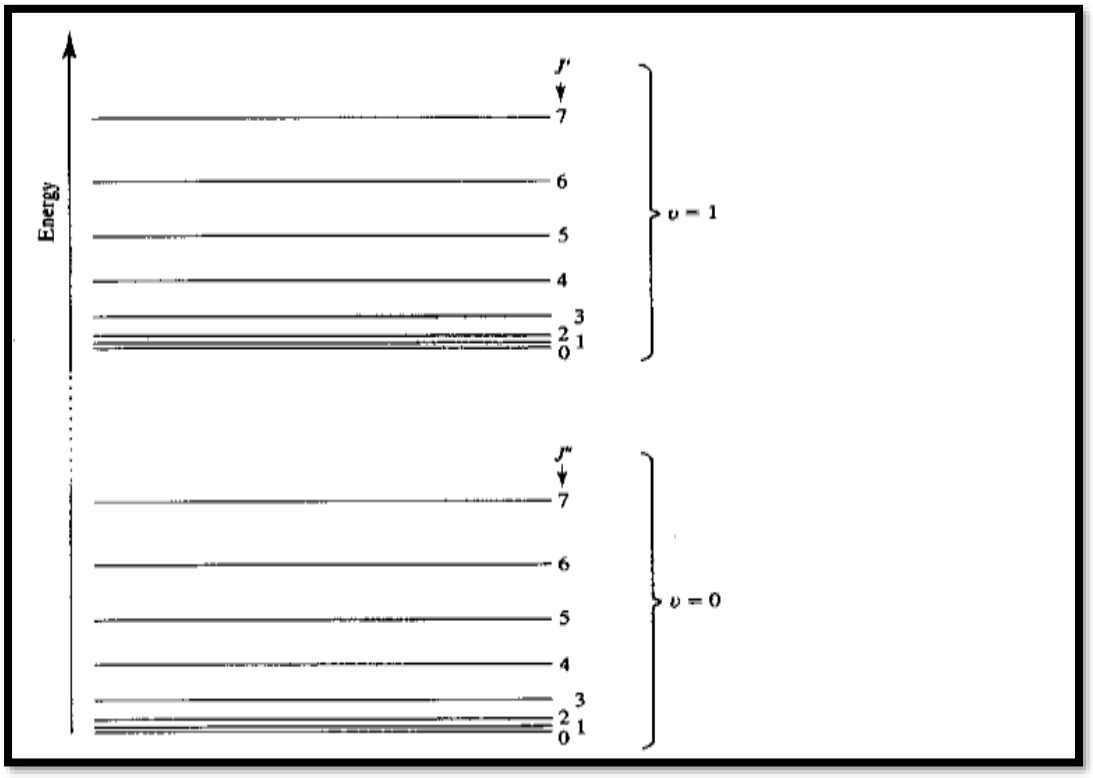
$$BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3\,(J+1)^3 + (v\ +\frac{1}{2})\acute{\omega}_e -$$
$$Xe(+\frac{1}{2)^2}\acute{\omega}_e \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots. (13-1)$$

بدءاً سوف نهمل ثوابت التشوه جراء الدوران D و *H* ، الخ.. ومن ثم سنرتب كتابة المعادلة لنحصل على:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{Jv} = BJ(J+1) + \left(v\ +\frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_e - Xe(v\ +\frac{1}{2})^2\acute{\omega} \ldots\ldots\ldots. (14-1)$$

وهنا ليس من المنطق أن تهمل *D* لأن ذلك يعني أعتبرنا الجزيء ذات علاقة غير مرنه ولا يهتز ايضا، لأن بقاء *D* في المعادلة يكون تأثيرها محدود جدا على الطيف. أن الطاقة من الشكل (1–6) قد رسمت

مستويات الطاقة الدورانية لأوطئ مستويين اهتزازيين عند (υ =o و υ =1) وهنا لم تؤخذ المنطقة الفاصلة بين قيم J المتجاورة بمقياسها الحقيقي أي فقط 1/1000 من قيم υ. وعلينا ملاحظة أن ثابت الدوران *B* في المعادلة أنه قد استخدم نفسه لجميع قيم J وجميع قيم υ و بناءاً على مبدأ تقريب بورن-أوبنهايمر (Born–Oppenheimer) ، فأن الفواصل بين مستويين لقيم J المعطاة تكون نفسها للحالة υ =0 و υ =1 (Panico et al., 1993)



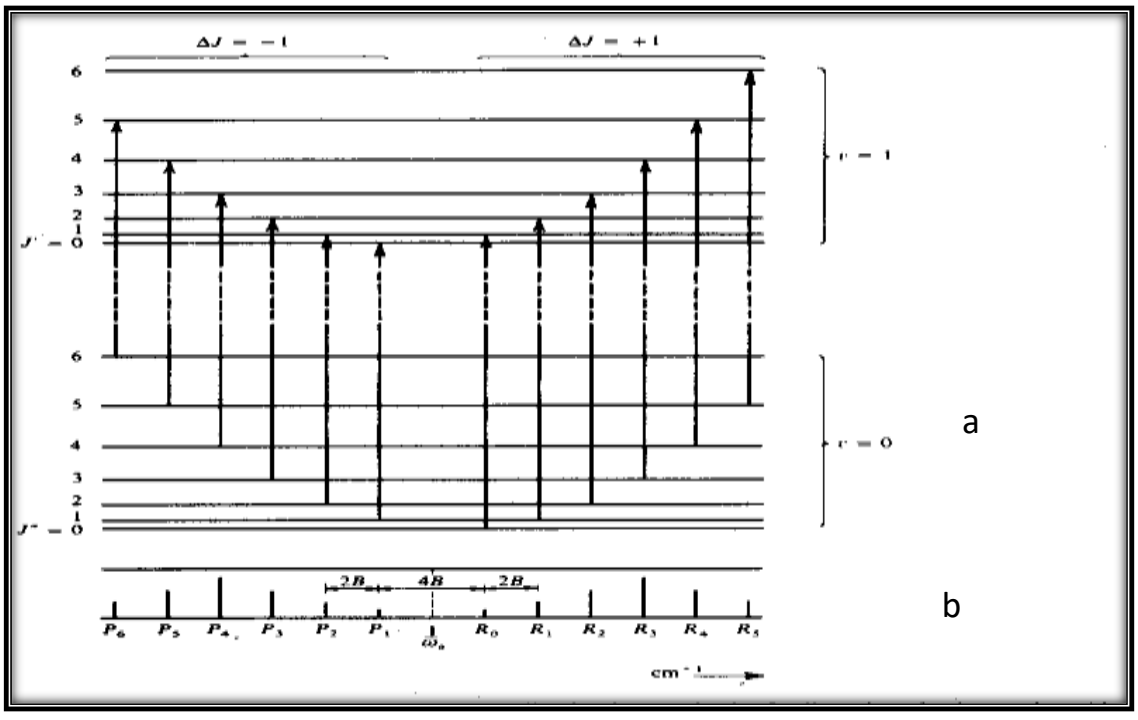
الشكل (1–6) مستويات الطاقة الدورانية للحالتين الاهتزازيتين الأوليتين لجزيء ثنائي الذرة

وقد بينت قوانيين الاختيار لحركة المركب تلك فتكون هي نفسها في حالة حدوثها منفصلة، كما يأتي:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, ect \quad \Delta J = \mp 1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15-1)$$

ويمكن القول مباشرة أن يكون لدينا Δ υ =0 وهنا هذا التردد يعود للانتقالات الدورانية التي مرت، ومن خلال الملاحظة هنا بعناية، أن الجزيء الثنائي الذرة عدى تلك تحت ظروف استثنائية، قد لا تملك ΔJ= 0 وبعبارة اخرى، فأن التغير الاهتزازي سيترافق وبشكل تلقائي بتغير دوراني.

وفي الشكل (1–6) قد يوضح الرسم عدد من مستويات الطاقة والانتقالات، وقد تم تأشير اعداد الكم الدورانية لحالة الاهتزاز υ =0 بالرمز J" ولحالة المستوى الاهتزازي υ =1 بالرمز J' . وللتعريف يستخدم الرمز (') للحالة العليا من الطاقة و الرمز (") للحالة الأوطأ من الطاقة وفي جميع فروع تخصصات الاطياف. علينا التذكر بأن مستويات الطاقة "J قد امتلأت بمقادير متفاوتة الجزيئات وعليه فأن الانتقالات التي وضحت ستشاهد بشدة مختلفة ايضا. (Eastes and Secrest, 1972) وقد وضح ذلك أيضاً في الطيف التخطيطي أسفل الشكل (1–7). ويمكننا الحصول على تعبير تحليلي رياضي للطيف باستخدام قوانيين الاختيار في المعادلة (1–15) على مستويات الطاقة في المعادلة (1–14) آخذين فقط الانتقال من υ=1 → υ=0 لنحصل على:



الشكل (1–7) التحولات بين مستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية لجزيء ثنائي الذرة

$$\mathbf{v=0=B}\boldsymbol{J'}(\boldsymbol{J'}+\mathbf{1})+\mathbf{1}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\hat{\mathbf{u}}\boldsymbol{e}-\mathbf{2}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4}}\boldsymbol{x}_{e\bar{\mathbf{u}}_e}-\left\{\boldsymbol{B}\boldsymbol{J}''(\boldsymbol{J}''+\mathbf{1})+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{J}''=\Delta\boldsymbol{\varepsilon}_{J,v}=\boldsymbol{\varepsilon}_{J,v}\right.$$

$$\left.\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\bar{\mathbf{u}}_e-\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4}}\boldsymbol{x}_{e\bar{\mathbf{u}}_e}\right\}=\bar{\mathbf{u}}_0\mathbf{B}(\boldsymbol{J'}-\boldsymbol{J}'')(\boldsymbol{J'}+\boldsymbol{J}''+\mathbf{1})\ \ \mathbf{cm}^{-1}$$

واختصاراً كتبت ϖ_0 عوضا عن $\varpi_0 (1-2x_e)$ وعلينا تأكيدها، وقد اخذنا B لتكون هي نفسها في حالتي الاهتزاز العليا والسفلى، وقد أُخِذَت كنتيجة لتقريب برون- أوبنهايمر وأن الدوران لا يتأثر بالتغيرات الاهتزازية. (Cailloux, 2014)

$$\mathbf{1}.\ \Delta J = +1\ , that\ is\ J' = J" + 1$$

Or

$$J' - J" = +1$$

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \bar{w}_0 + 2B(J" + 1)\ Cm^{-1}$$

$$J" = 0, 1, 2, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16a-1)$$

$$2.\ \Delta J = -1\ \ that\ is\ J" = J' + 1\ \ or\ J' - J" = -1$$

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \bar{w}_0 - 2B(J' + 1)Cm^{-1}$$

$$J' = 0, 1, 2, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16b-1)$$

فأن التعبيرين في أعلاه يوجدان بالشكل التالي:

$$\Delta\dot{\omega}_{J,v} = \bar{v}_{Spect} = \omega_0 = +2B_m cm^{-1}\ (m=\pm1,\pm2).....(16c-1)$$

إذا استعضنا m بدلا من (J"+1) في المعادلة (16a-1) و (J'+1) في المعادلة (16b-1) وله قيمه مفردة لـ ΔJ=+1 قيمة سالبه اذا كأنت ΔJ = −1. ومن الملاحظ هنا لا يمكن أن تكون (m=0)، وهذا يعني أن قيم J' أو J" تكون J"−1 . والتردد ω_0 لمركز الحزمة (Band center) عادةً ما يُدْعَى بأصِل الحزمة (band origin).

والمعادلة (16c-1) فأنها تمثل طيف اهتزاز الدوران المركب وهي متكونة من خطوط متساوية المسَافات بينها (وبمسافة تساوي 2B) وعلى كل جهة من جهتي الطيف من مركز الحزمة ω_0 وبما أن m≠0 فأن الخط عند ϖ_0 نفسه لن يظهر. فالخطوط ذات الترددات الأقل من ϖ_0 فأنها تشير إلى سالب m – أي

(ΔJ = −1) وتعرف بالفرع p (p− branch) بينما الخطوط التي تقع بترددات أعلى من ϖ_0 هي تلك الخطوط التي تكون فيها قيمة (m) موجبة وتعرف بـ (R− branch) وحقيقةً أن الترميز هذا أو التسميات هي عشوائية (Mayo et al., 2004) ، وستصبح أكثر وضوحاً فيما بعد عنَدمَا نَأخُذ حالة تكون قيم ΔJ تساوي (صفر) و (±2) بالإضافة (±1) فتصورنا هذا جاء باتفاق تام مع خط السلسلة، والخطوط الناشئة منها

Lines arising from $\Delta J = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

ستدعى بـ خطوط

called: $O \quad P \quad Q \quad R \quad S$ branch

والرمزان P وR لتسمية الفروع لِطَيف الدوران − الاهتزاز ذوات قيم واطئة لـ J', J'' موضحة على مُخَطَطْ الطِيف التخطيطي في الشكل (1−6) وهذه التسمية تقليدية لمثل هذا الطيف فسوف يكون من السهل علينا التصور بأن الطيف المتضمن ثابت التشوه جراء الدوران (D) للمعادلة التالية على الطيف:

$$\Delta\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\overline{v}_{Spect} = \dot{\omega}_0 + 2B - 4Dm^3\ Cm^{-1}}$$

$$\mathbf{m=\pm 1,\ \pm 2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mathbf{(17-1)}$$

$$a^2 + b^2 = c^2$$

شاهدنا أن قيمة B كأنت بحدود$10\ cm^{-1}$أو أقل بينما D ستكون بحدود ($0.01\ cm^{-1}$) بالمئة من B، وبما أن جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء الجيد مِنْهُ يعطي قوة فصل وتمييز بمقدار ($0.5\ cm^{-1}$) سَيكون من البديهي تَأثير D على الطَيف مهمل وغير مرئي حتى وأن وضِعَ الجهاز على قوة فصلٍ عالي (Kwok and Zhang, 2011)

في حين أن عامل عدم الاتساق (Anharmonicity factor) إذ لا يمكن بعدها إهمالهِ وإن تأثيراته لا تؤثر على موقع مركز الحزمة فحسب طالما ($\varpi_0 = \varpi_e (1-2x_e)$) ولكن بتطبيق قوانيين الاختيار المتضمنة ($\Delta\upsilon=\pm2, \pm3, etc.$) مؤدياً بأن تأخذ حزم امتصاص الأوفر تون المتضمنة (النغمة التوافقية (Overtone) في هيئة طيف دوران ويمثل طيف الامتصاص الأساسي طيف النغمة التوافقية لجزيء ثنائي أوكسيد الكاربون. فمن خلال مركز الحزم بالإمكان حساب التردد الأتزاني ϖ_e ومن ثم حِساب ثابِتْ عدم التوافقية (x_e) خلال الفقرة القادمة (Qiu, 2019)

7.1 نظرة مختصره عن طبيعة الآصرة الكيميائية من وجه نظر الطاقة

وهنا لابد من أن نلقي نظرة عن طبيعة الآصرة الكيميائية التي يتشكل منها الجزيء ومن وجهة قوى التجاذب والتنافر المشكلة لها اذ يلعب الالكترون ونواة الذرة دورهما الأساس في تكوين هذه الآصرة ومن الطبيعي يمكن القول: أن الاوبيتالات المهجنة بين الذرات المتآصرة سواء كأنت متجانسة أو مختلفة يمكن التعبير عن طاقة آصرة الالكترون والذي يشغل اوربيتالآ معيناً للجزيء H_2^+ وبحسب المعادلة(Rotter, 2009) :-

$$\hat{H}= -\frac{h}{2me}^2 \nabla_1^2 + V \; ; \; V = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}^2 \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R} \right) \text{-----(1-18)}$$

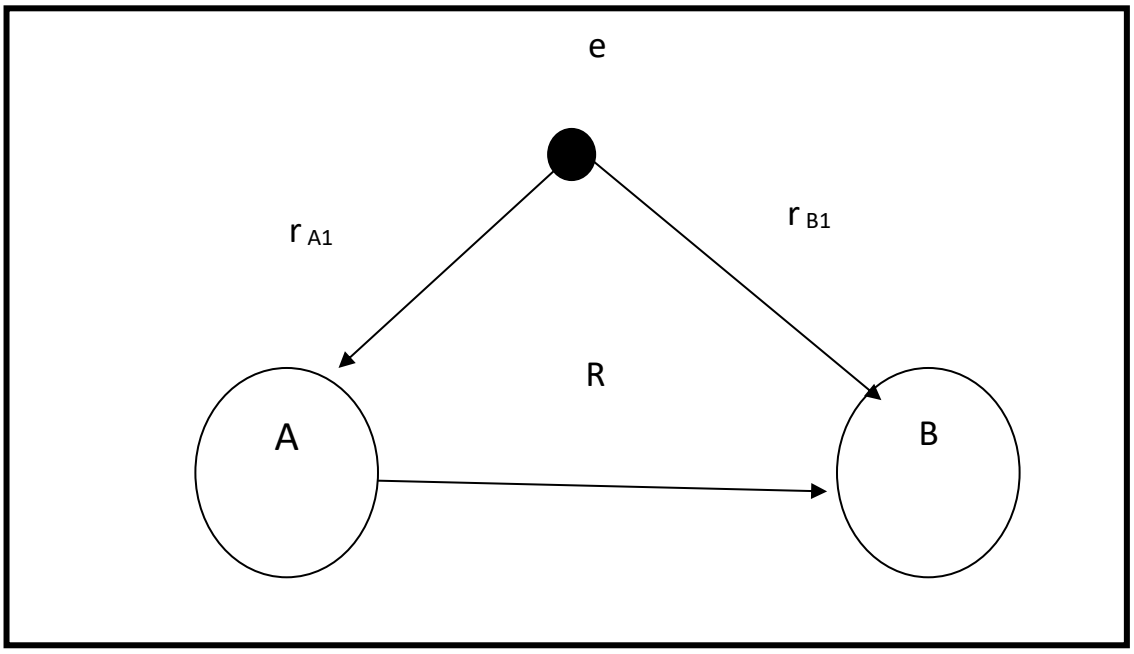
إذ أن $\hat{H}$ تمثل مشغل هاملتون Hamelton operator

m_e كتلة الالكترون

∇_1^2، تمثيل للقطبين الاحداثين الكروية في الاتجاهات الثلاثية،

h ثابت بلانك

R هي المسافة بين نواتي الذرتين.



الشكل (1−8) مخطط العلاقة بين الذرات والآصرة الناشئة من الإلكترون المكون لها.

ففي معادلة الجهد V نجد أن أول حدين داخل القوس يمثلا مقدار الاسهام في الجذب بين الإلكترون والنواتين والحد الآخر يمثل التحاث التنافري بين النواتين، أما المقدار الثابت ($e^2 /4\pi\varepsilon_0$) وبالإمكان التعبير عنه بالمقدار (j_0) دوال – الكترون – واحد يمكن الحصول عليها بحل معادلة شرودنكَر.

$$\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\psi} = \mathbf{E}\boldsymbol{\psi} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathbf{19-1})$$

والتي ورد ذكرها أنفا وهي تدعى بـ الأوربيتالات الجزيئية: Molecular orbitals (Mo) إذ ψ هي دالة موجة تمثل كثافة الإلكترونية عند النواة.أن الأوربيتالات الجزئية (Mo) ورمزها (ψ) ستعطى قيمة التوزيع الالكتروني داخل الأوربيتالات بالمقدار $|\psi|^2$ للجزيء، أن الاوربيتال الجزيئي هو مشابه للأوربيتالات الذرية ولكن أنتشارها هنا عبر أجزاء هيكل الجزي(Kim et al., 2015) .

8.1 الدوال الخطية المتراكبة:- Superimposed linear functions

أن معادلة شرودنكر يمكن حلها رياضيا بالنسبة للجزء H_2^+ من خلال فرضية تقريب بورن –أوبنهايمر Born – openhimer approximation ولكن تلك الدوال تكون معقدة جزئياً وكذلك الحل الناتج لا يمكن استخدامه في حل الأنظمة المتعددة الذرات. وهنا وضعنا طريقة مبسطة والتي تتضمن أكثر من تقريب approximation والتي يمكن تطبيقها على الجزئيات الاخرى. وأنها كذلك موجودة في اوربيتال الذرة A الذي يعود ψ_A فاذا كأن الالكترون في الاوربيتال فأن الدالة الكلية تقع في التطابق لدالتا الاوربيتالين الذريين ويمكن، وصف ψ_B الذي ينتسب للذرة B بالتعبير عنها بالوصف الرياضي التالي:

$$\psi\pm = N_{\pm}(\psi_A + \psi_B) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (20-1)$$

وهنا الدالة أعلاه فأنها التمثيل الخطي الأوربيتالات الذرية. إذ أنَ H_2^+ و ψ_A و ψ_B تتمثل اروبيتالات 1s الذرية للذرة A و B على التوالي و $N_{\pm}$ يمثل عامل التطبيع، وأن الحد التقني لنوع التطابق في المعادلة (2-2) يكون خطي للأوربيتالات الذرية Linear combination of atomic orbitals للجزيء أعلاه ، وهنا نرى انه قد يتشكل اوربيتال جزيئي تقريبي وخطي مكون من الاوربيتالين ذريين ويمكن أن ندعوه بـ (LCAO – MO) ، أن الاوربيتال هذا سيكون شكله اسطواني متماثل حول المحاور البين الأنوية سوف نرمز لها الأوربتيال (δ) وتمثل الاوربيتال(– S) عند مشاهدتها على امتداد المحاور وعلى وجه الدقة أنها تمتلك زخم زاوي حول المحاور البين ذرية (للجزئية) ذي قيمة تساوي صفر . فقد نستطيع أن نجد قيمة الأوربتيال الجزئي ψ_+ في المعادلة (2-1) عليها أن نجد قيمة N_+ مثلا $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ | $\psi \psi^*$ ((Eltarabily et al., 2024) ذلك بأجراء التكامل للمجال الكلي لتواجد الجسيمة أذ أنَ($d\tau$) يمثل العنصر الحجمي للاوربيتال مجال تواجد الالكترون أو الجسيمة تساوي $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ ويساوي وحدة واحدة. ومن ثم نعوض (LCAO) في هذا التكامل ومن بعد أن نطابق الأوربيتالات الذرية كل على حده لتلك الدالة لنحصل على:

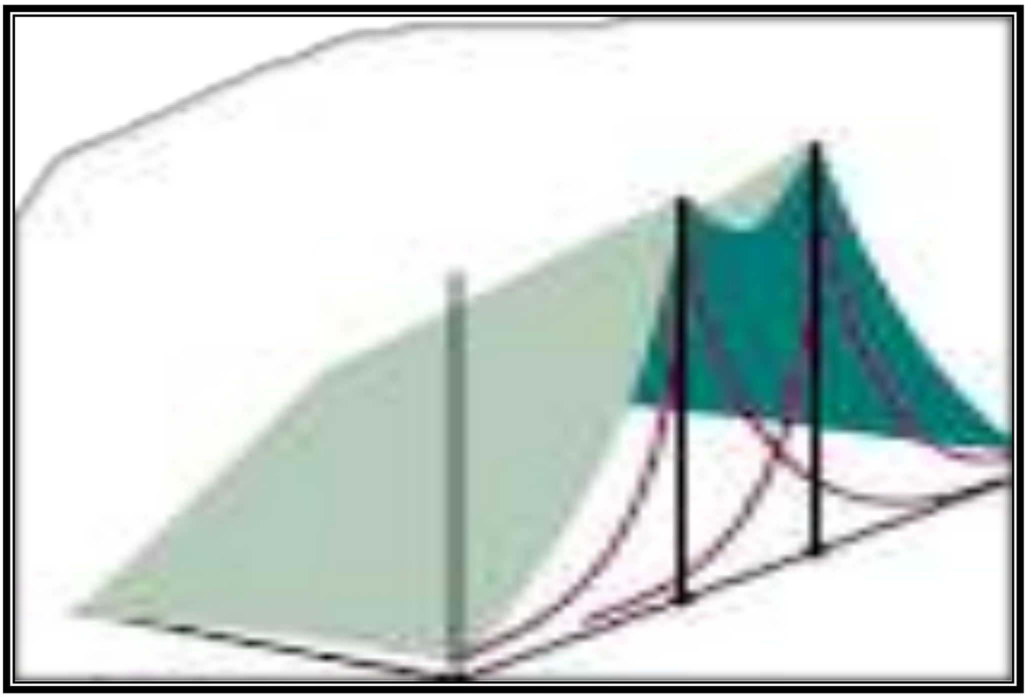
$$2\int \psi * \psi d\tau = N_+^2\{\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2\int \psi_A \psi_B d\tau\}$$

$$= 2(1 + s)\, N_+^2 \text{.................................} (21-1)$$

إذ أن $S = \psi_A \psi_B d\tau$ و قيمته تعتمد على المسافة بين النواتين (في هذه الحالة تتداخل أو تتطابق تكاملياً وله أهمية كبرى على حسابات قوة الآصرة) وبالنسبة للتكامل الذي يساوي وحدة واحدة نجد أن :(Beć et al., 2016)

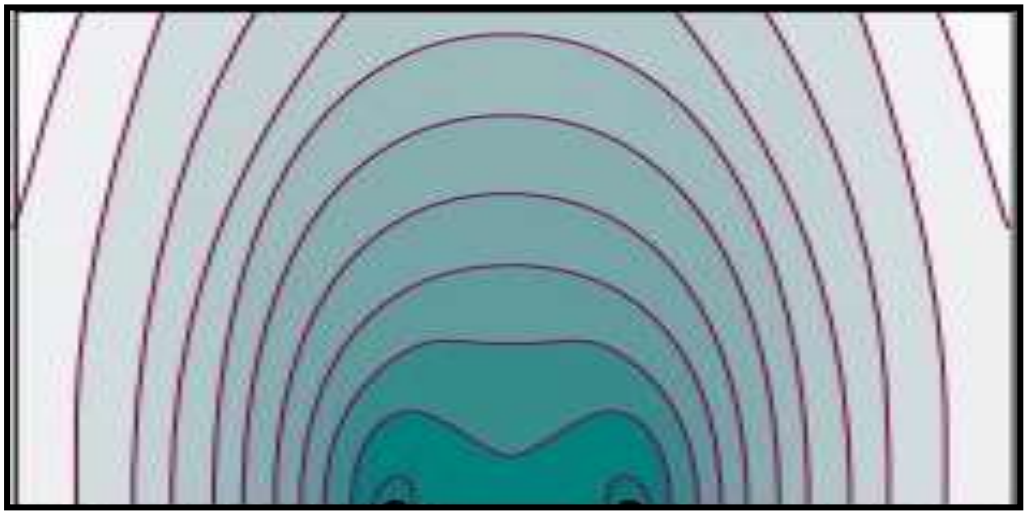
$$N_+ = \frac{1}{\{2(1+s)\}^{1/2})} \text{..... ....} (22-1)$$

وبالنسبة لجزي هيدروجين أحادي الإلكترون H_2^+ و سيكون طول الآصرة عند حالة اتزانه S= 0.59 ومن ثم فأن قيمة معامل التطبيع $N_+ = 0.56$.



الشكل (1-9) يوضح التوزيع الكأنتوري لسعة الاهتزاز الثابتة أو عند الاتزان الأوربيتالات الجزئي ψ_+ في المعادلة (2-2) .

إن رسم مثل هذه الدوال فأنهُ يصبح ممكناً باستخدام البرامجيات المتوفرة، أن الحسابات لها سهلة جدا، لأن جميع القيم يمكن ادخالها في المعادلة الرياضية (المعلومة الدوال والحدود) للجزيئة المكونة للأوربتالين ذريين ومن ثم ندع الحاسبة تَنْجِز ما تَبقي (Bertagnolli, 1982) .



الشكل (1–10) التمثيل لسعة الموجة لاوربيتالات التآصر الجزيئية لأيون جزي الهيدروجين في مستوى يحتوي نواتين و التمثيل الكنتوري لسعة الموجة (Nakabayashi et al., 1999)

أن سعة الموجه للأسطح تساوي الجهد تم حسابها من قيم الاوربيتالين H1s. كما يلي:

$$\psi_A = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{r_2}} e^{\frac{r_{A1}}{t} a0} \quad \text{.....} \quad (23-1)$$

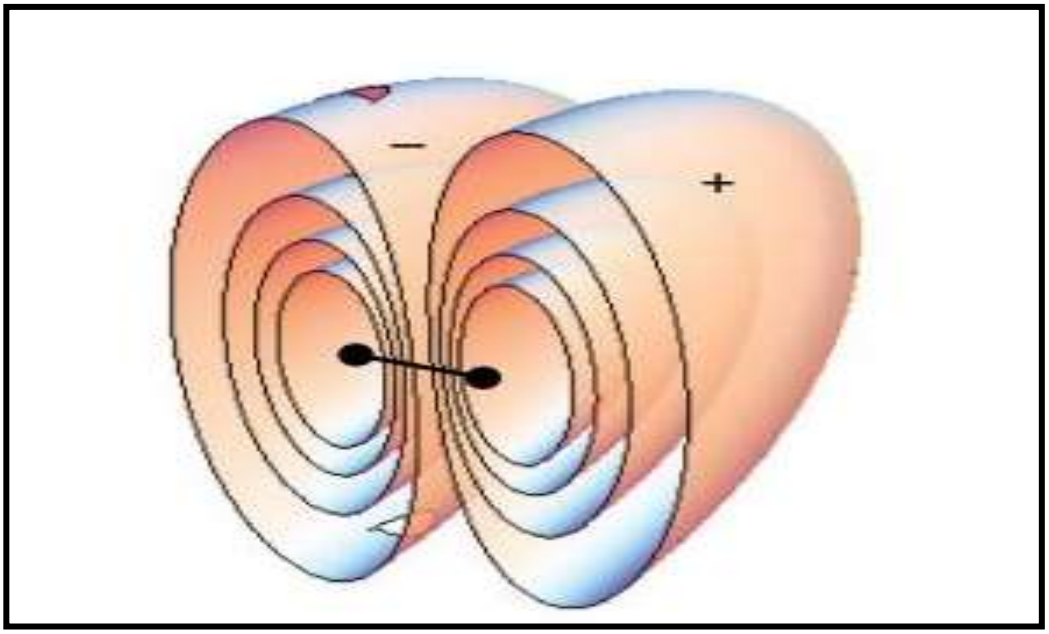
$$\psi_B = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{r_2}} e^{\frac{r_{B1}}{t} a0} \quad \text{... ... ...} \quad (24-1)$$

نلاحظ (r_{A1} و r_{B1}) أنهما غير مستقلان عن بعضهما وعلى المحاور الكارتيزية وعند تمثليها استنادا على الذرة A كنقطة أصل كما في الشكل (1–10) فأن هذه الأقطار ستعطى بالعلاقتين:

$$r_{A1} = \{ x^2 + y^2 + z^2 \}^{1/2} \quad \text{.....} \quad (25-1)$$

$$r_{B1} = \{ x^2 + y^2 + (Z-R)^2 \}^{1/2} \quad \text{.....} \quad (26-1)$$

إذ أنَ R يمثل طول الآصرة، وعندما قمنا بإعادة التحليل الرياضي بـ ($-\psi$) التمثيل الكارتيزي متخذين نقطة الأصل الذرة A. واسطح تساوي الجهد لسعة دالة الموجه $+\psi$ لجزيء أيون الهيدروجين يعطي المتآصر كما موضح في الشكل المذكور في أدناه .



الشكل (1−11) سطح تساوي الجهد لسعة دالة الموجة $-\psi$ لجزيء ايون الهيدروجين.

9.1 الطرائق الحاسوبية في الكيمياء Computational Methods in chemistry

إن الفرضيات المتبعة والمتخذة والتي يجب تجنبها أثناء إجراء العمليات الحاسوبية أو عند كتابة البرامجيات المختصة فيها يمكن الآن استنتاجها بسهولة باستخدام البرمجيات المختلفة وأن تُحسب طاقة وشكل الأوربيتالات الجزيئية وأنها تستطيع التنبؤ بفعالية الجزيء والبنية التركيبية ، لقد أهتم الكيميائيين وبنشاط باستخدام التطبيقات الحاسوبية إذ أصبحت هذه التقنية في المعالجة الجزيئية حجر الزاوية من جهة التركيب والبنية الالكترونية في الكيمياء بفروعها وتخصصاته (*McArdle et al., 2020*) . وفي كل محاولة يتم حساب أو تخمين قيمة وطاقة التكاملات التي مرت مثلا H_{jj} و H_{Ij} بدلا من جعلهما متساوين إلى الثابتين ($\propto$ و β) أوفي الأصل إهمالهما. ففي جميع الحالات أن معادلة شرودنكر يمكن حلها تفاعليا وبتقريب منطقي self constantly كما في طريقة مجال الاتساق الذاتي Self−Consistent Field (sact sef) للذرات.

الأوربيتالات الجزيئية للإلكترونات في الجزيء تكتب بهيئة (LCAOS) وبمجرد اختيار أو تسمية الاوربيتال الجزيئي فأنه يصبح بالإمكان وضع تعبير رياضي لطاقة الجهد للإلكترون في الاوربيتال الذي تم اختياره ومعادلة شرودنكر الناتجة يتم حلها عددياً للحصول على أفضل شكل أو هيئة للاوربيتال الجزئي وطاقته والطريقة المستعملة في حساب الأوربيتالات الجزيئية إذ يمكن أن نعيدها حتى تصل الطاقة الكلية.

1.9.1 طرائق تخمين الحسابات الشبيه وضعية أو المحسوبة

يتم حل التكاملات تخميناً في الطرائق الوضعية باستخدام المعاملات التي تم الحصول عليها طيفياً. ومن الخصائص الفيزيائية الأُخرى مثلا طاقات التأين ومن ثم استخدام السلاسل القواعدية لجعل التكاملات مساوية للصفر، والهيئة الابتدائية لهذه الطرائق المستخدمة. أن التكامل $\propto$ والذي اتضح على أنهُ مشخص ليكون مركب من طاقة التأين والالفة الالكترونية للذرة، أما طريقة الحساب لـ ab – ignition فأنها تمثل محاولة لحساب التكاملات المتضمنة للتكاملات التداخلية ، وكلا الطريقتين تتطلب جهود حاسوبية صعبة ، فمثلاً التكاملات التي تتطلب الحصول على الأوربيتالات الذرية بالحسبان سيكون مركزها وبشكل عام على نواة مختلفة . ونستطيع أن نقدر ذلك اذا استخدمنا الأوربيتالات من أجل الحل أو لغرض بناء أو الحصول على الأوربيتالات الجزيئية، ومن بعدها سوف نحصل على عدة آلاف من التكاملات من هذه المنظومة الرياضية من أجل تقدير (يزداد عدد التكاملات كلما زاد الأُس الرابع للأوربيتالات الذرية في الأساس حتى ولو جزيء عشر – ذرة (atom – 10) سيكون هناك 10^4 مشمولة من التكاملات (*Sholl and Steckel, 2022*) وقد نحتاج هنا لمخطط تخميني لغرض إجراء هذه الحسابات . وتواجه الباحث صعوبات في الطريقة التخمينية الشبيهة بالوضعية في الحسابات الحاسوبية في الكيمياء تدعى طريقة الإهمال الكامل لتفاضل التداخل *Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)* والتي تأخذ الهيئة الرياضية التالية:

$$\mathbf{j_0} \int\int \boldsymbol{\psi_A(r_1)\psi_B(r_1}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r_{12}}}\boldsymbol{\psi_c(r_2)\psi_D(r_2)d\tau_1\, d\tau_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \mathbf{(27-1)}$$

سوف توضع حتى تساوي صفر مالم ψ_A و ψ_B يكونان نفس الأوربتيال إذ تم مركزتهما على النواة نفسها والشيء نفسهُ بالنسبة ψ_c و ψ_D والتكاملات ذات القيمة المؤثرة التي يمكن انتخابها حتى تعطي لمستويات الطاقة باتفاق جيد مع تلك المقاسة أو المحسوبة من حرارة التكوين القياسية للمركب والتي هي أيضاً تم حسابها حاسوبيا.

أما الطريقة الشبه وضعية التي أُتبِعَت مؤخراً فهي ستكون أسهل والتي وَضَحَتْ استخدام (CNDO) إذ توجد الآن برمجيات تجارية لإجراء الـ Ab initio calculation ومتاحة للتطبيق. والمشكلة هنا هي ما جدوى حل الالاف من التكاملات التي تنشأ من حل مصفوفة التحاث الكولومبي ما بينَ الإلكترونات والتي ذُكِرت أنفاً مع الاحتمالية التي تفترض أن الأوربيتالات يكون مركزها على تلك الذرة المختلفة. والتي دعوناها بمعادلة التكامل الرباعي – المركز Four – center integer ويعد هذا الخيار عند التعبير عن الأوربيتالات الذرية التي استخدمت في المعادلات $LCAO_s$ كمكونات أو جمع خطي للأوربيتالات الكاوسية (Gusion orbitals) أن نوع الأوربيتالات الكاوسية (GTO) (Gusion type orbitals) هي دالة ذات الهيئة (e^{-r^2}) وأن افضلية (GTO_s) على طريقة الأوربيتالات (بالنسبة للأنظمة الهيدروجينية) وتتناسب مع الدوال الأُسية (exponential functions) ذات الهيئة (e^{-r}) والتي هي حاصل دالتين كاوسيتان ، إن الدالة الكاوسية تقع بين مركزين ذواتي دالتين مساهمتين على مركزين مختلفين وهي نفسها تكون متوقعة على نقطة بين الداليتين المساهمتين والمؤلفتين للدالة الكاوسية الجديدة وإن قيمة الحاصل الكاوسي قد ازداد نسبة إلى كلا المكونتين *(Kahn and Goddard III, 1972)*

وبالوصف نفسه فإن التكاملات رباعية – المركز أصبحت تكاملات ثنائية – المركز وستكون على الهيئة التالية:

$$\mathbf{j_0} \int\int X(\mathbf{r_1}) \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r_{12}}} \mathbf{Y}(\mathbf{r_2})\, \mathbf{d\tau_1}\, \mathbf{d\tau_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{28-1})$$

إذ أنَ X الجزء الكأوسي للحاصل ($\psi_A\psi_B$) و Y يشير إلى الكاوسي الناتج من الحاصل ($\psi_C\psi_D$) أن التكاملات ذات الهيئات تلك يمكن حلها عددياً بسهولةٍ وبسرعة على الرغم من الطريقة (GTO_s) استخدمت لأنتاج الأوربيتالات الذرية هناك سرعة ملحوظة في اداء الحاسبة لإعطاء النتائج.

لنتخذ النظام ذات البعد الواحد one – dimensional اي متجانس الذرات وفيه الـ (GTO_s) له الهيئة e^{-ax^2} متموقعة عند النقطة صفر (0) وعند النقطة (R) فيكون أحد التكاملات المطلوب إيجاد قيمة يتكون الهيئة التالية :

$$\boldsymbol{\psi_A}\,(\mathbf{r_1})\boldsymbol{\psi_B}(\mathbf{r_1}) = \mathbf{e}^{-ax^2} \quad \mathbf{e}^{-\mathbf{a}\,(\mathbf{x}-\mathbf{R})^2} = \mathbf{e}^{-2ax+2axR-aR^2}$$

لوحظ أن :

$$-2\mathbf{a}\left(\mathbf{x}-\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\,\mathbf{R}\right)^{\mathbf{2}} = -2\,\mathbf{a}\,\mathbf{x^2} + 2\,\mathbf{ax}\,\mathbf{R} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\,\mathbf{a}R^2$$

إذ يمكن اعادة الترتيب:

$$\boldsymbol{\Psi_A}(\mathbf{r_1})\boldsymbol{\Psi_B}(\mathbf{r_1}) = \boldsymbol{e}^{-2a\left(x-R/2\right)^2-aR^{1/2}} = \boldsymbol{e}^{-2a\left(x-R/2\right)^2}\ \boldsymbol{e}^{-aR^{1/2}}$$

والتي هي متناسبة جداً مع الكاوسي (الحد الأخير) ويكون مركزها في المنطقة الوسطية لامتداد الخط البين النويات عند النقطة ($x = \frac{1}{2}$ R) .

2.9.1 نظرية الكثافة الوظيفية: Density Function Theory (DFT)

أن من التقنيات التي تمت دراستها في السنوات الأخيرة ودراستها للتراكيب الجزيئية وبناءها وفائدتها ، إذ إنها اقتصادية ولا تتطلب لجهد حاسوبي كبير ولا تستغرق وقت طويل في أجراء حساباتها ، ولكن في بعض الحالات وخاصة معقدات الفلزات ذات اروبيتالات فلز–d وتعطي نتائج باتفاق تام مع القيم التجريبية مقارنة بتلك المحسوبة بالطرائق الأخرى(Bagayoko, 2014).

وتركز طريقة الـــ DFT على كثافة الالكترون p أكثر مما تركز على دالة الموجبة ψ أن الجزء الدال هذا ناجم من حقيقة أن طاقة الجزيء تكون دالة الكثافة الإلكترونية وتكتب بالصـــيغة E[p] ، وأن كثافة الإلكترون هي نفسها دالة للموقع وتكتب p(r) ورياضياً عندما تكون الدالة هي دالة أخرى تدعى دالية أو (Functional) وتستخدم الأوربيتالات المشغولة لغرض بناء كثافة الإلكترون من العلاقة :

$$P(\mathbf{r}) = \sum|\Psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{..... احتمالية كثافة الإلكترون .....} \quad (29-1)$$

إذ الرمز هنا يشير للأوربيتالات المشغول بإلكترون.

وقد تم استنتاجها من قبل معادلة شرودنكر وتدعى بمعادلات كون – شام Kohn – sham equations أذ إنَ معادلات كون– شام تحل بطريقة إيجاد القيمة الفضلى وبتكرار التعويض والحل.

أولاً: تم إيجاد الكثافة الإلكترونية بشكل تخميني، وغالبا أن هذه الخطوةً لا تتبع استخدام التقنية التطابقية للكثافات.

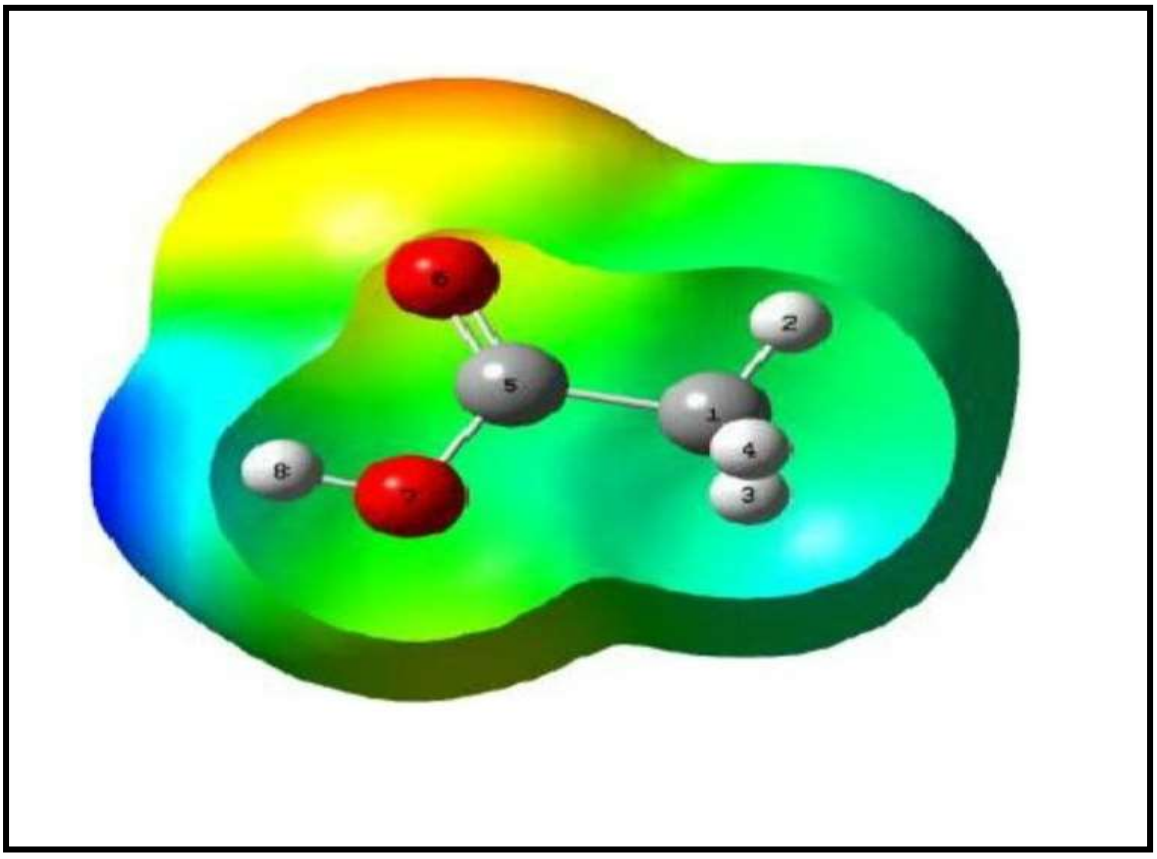
ثانيا : يتم حل معادلات كون– شام الخاصة بالإلكترونات الذرية ثم الحصول على مجموعة الأوربيتالات الابتدائية ، ثم تستخدم مجموع الأوربيتالات هذه للحصول على أفضل تقريب لكثافة الإلكترون ومن ثم تعاد الدالة إلى أن تصـــبح قيم الكثافة وقيمة الطاقة المحســـوبة قيم ثابتة (لقيم مقبولة نســـبيا) .(Hagon)

3.9.1 التمثيل البياني Graphic representation

لقد حظى التمثيل البياني لتصـنيف الأوربيتالات وكثافات الإلكترونات اهتماماً واسـعاً لما له من أثرٍ توضـيحي في فهم وشـرح البنى الجزيئية والأيونية ، حيث وجدنا أن الناتج الحسـابي الأول للبنى الجزيئية ســـوف يكون عبارة عن قائمة من المعاملات للاوربتالات الذرية لكل اوربيتال جزيئي وطاقات تلك الأوربيتالات .فالتمثيل البياني ذو الأبعاد الثلاثية للأوربيتالات الجزيئية ، وتسـتخدم أشـكال واضـحة وذات معالم فراغية معنوية دقيقة لغرض توضـيح مجموعة الأسـاس basiset ومن ثم وضـع مقياس رسـم لتلكَ المجموعة ومن أجل توضـــيح المعاملات وعلى شـــكل متراكمة – خطية ، أما الإشـــارات المختلفة لدوال الموجة فستمثل بألوان مختلفة التدرج. ثم بمجرد معرفة تلك المعاملات يصبح بالإمكان بناء الرسم التمثيلي لكثافة الإلكترون في الجزيء ويوضـــع رمزه في الأوربيتالات محددين أي منها يكون مشـــغول مؤشـــر

بمربعات على تلك الأوربيتالات، ثم الكثافة الكلية عند أي نقطة سوف تمثل حاصل جمع عدد تلك المربعات لدوال الأمواج هذه عند تلك النقطة والحاصل الكلي سيمثل بمخطط سطحي كثافي density surface is.

وكما موضح هناك عدة أنماط لتمثيل المخططات السطحية الكثافية كهيئة سطح متواصل وآخر شفاف مع كرة آصرة التمثيل الجزيئي أو مرفق بالتمثيل الشبكي وهناك تمثيل يدعى سطح يمكن الوصول إليه بالمذيبات solvent accessible surface وفيه يكون التكامل ممثلاً للجزيء وبظهور تمثيلي كروي حتى يمثل جزيء المذيب الذي يَمُر عِبْرَ السطح مع رسم مواضع مركز تلك الكرة. أن من أهم المميزات الجزيئية هو تغير الشكل الطوبوغرافي وهيئته في توزيع الشحنة على السطح، وغالباً ومما توصف كسطح جهد كهربائي مستقر electrostativ porentiend surface ويلفظ elpot surface وطاقة الجهد E_q والشحنات لنواة افتراضية موجبة Q عند نقطة محسوبة تقع في منطقة الشحنات للنواة وكثافة الإلكترون عبر ذلك الجزيء فأنه وبسبEp=Q أذ أنَ Q تمثل الجهد الكهربائي وأن طاقة الجهد بالإمكان توضيحها ويمكن تمثيلها بلون ملائم كما في الشكل الموضح في أدناه.



شكل(1-12) تخطيط جهد المناطق الغنية بالإلكترونات (Matanović et al., 2008)

10.1 الدراسات السابقة

أن تطوير تقنية مطياف الأشـــعة تحت الحمراء (FT–IR) كأداة للتحديد المتزامن للمكونات العضـــوية، بما في ذلك الروابط الكيميائية (Nandiyanto et al., 2019) ، إذ وظف الباحث تقنية المحاكات الحاسوبية باستخدام البرمجيات في دراسة الأواصر الجسرية بالإضافة إلى المحتوى العضوي (مثل البروتين والكربوهيدرات والدهون). ومع ذلك، حتى الآن، لا توجد دلائل ونواتج أخرى لوصـــف المعلومات التفصـــيلية في قمم (FT–IR). كان الهدف من هذه الدراســـة هو توضـــيح كيفية قراءة وتقييم الروابط الكيميائية وبنية المواد العضـــوية في جهاز (FT–IR)، إذ تمت مقارنة نتائج التحليل مع الدراســـة الحالية. كما تم عرض الطريقة خطوة بخطوة لكيفية قراءة بيانات (FT–IR)، بما في ذلك مراجعة المواد العضوية البسيطة والمعقدة.

لقد اســـتخدم الباحث (Rodrigues–Oliveira et al., 2018) , التقنية الحاســـوبية وتوظيف عدد من الدوال B_3LYP, M06–2X, CAM–B3LYP لاســـتنتاج وتحديد عدد من قيم الترددات الخاصـــة بالأواصـــر الجســـرية والهيدروجينية للمركبات الأمينية. على ســـبيل المثال مركب ما ، فأن ظهر قمة σ N–H···π عند $3059cm^{-1}$ عند σ N–H···O , $3121\ cm^{-1}$ عند σ NH_3 (assume) , $3335\ cm^{-1}$ عند σ N–H (indole) , $3500\ cm^{-1}$

method/basis	6–31+G(d,p)	6–311++G(d,p)	6–311++G(3df,2pd)
B3LYP	38	27	50

أما الباحث (Li et al., 2016), فقد درس مكونات الغلاف الجوي ومنها ثنائي مثل أمين (DMA) والتي تتواجد بأشـــكال هيكلية ثنائية أو ثلاثية أو رباعية وهذه بدورها تكون طاقة ترددا‌تها واطئة وتقع في المدى التحت الحمراء البعيدة (NIR) أي بحدود $200–400\ cm^{-1}$ ذلك لدراسة هياكلها من الأحادية إلى

الثنائية والرباعية فوجد التردد ($3377\ cm^{-1}$) والذي يعود للرابطة الجسـرية الثنائية اما التردد 3304 $3313\ cm^{-1}$, يعود للرابطة الهيكلية الثلاثية .

أما الباحث (Ji et al., 2020) فقد فسـر المجاميع الأمينية في الاميدات فوجد أن الأميد الأولي ($1600–1800\ cm^{-1}$) اما الثنائي ($1470–1570\ cm^{-1}$) الثلاثي ($1250–1350\ cm^{-1}$) الاميد ($3300–3500\ cm^{-1}$) بالتوازي بتوظيف تقنية (HNR) لأثبات الموقع الجسرية للبروتونات وموقعه في البيئة الهيكلية وباستخدام برنامج (Gaussian)

تم تطبيق الكيمياء الحاسوبية على التحليل الطيفي الاهتزازي بطرائق مختلفة، إذ تم توصيف وتعيين أفضل نطاقات الأطياف التجريبية، كأداة في تحديد الترددات الموجودة في الطور الغازي وفي الحالة الصـلبة من خلال الأطياف ومحاكاة الطور الصلب والسائل للمركب وما يترتب على ذلك من محاكاة وتفسير أطيافها. طبقت الكيمياء الحسابية، وتم عرض هيكل وأطياف قواعد الحمض النووي للسيتوزين واليوراسيل واثنين من مشـتقات السـيتوزين. تم تحليل أطياف FT–IR و Raman بدعم من حسـابات–ab initio (Hartree Fock (HF)، (MP_2) ونظرية الكثافة الوظيفية (DFT) (B3LYP، PBE، BP، إلخ) باسـتخدام عدة مجموعات أساسية والعديد من معادلات القياس. تتنبأ الحسابات بأن الترددات أسهل من جزيء اليوراسيل، ولكن يتم إعاقة التردد في جزيء 5–بروموسـيتوزين. وهكذا، في الحالة الصـلبة، هذا الجزيء موجود فقط في شكل أمينو أوكسو توتوميري.(Palafox, 2017)

من الممكن توفير الأمينات والحوامض الكربوكسـيلية إذ توفر حماية قصـيرة وطويلة المدى ضـد التآكل المعدني أثناء التخزين والنقل. هذه الفئة من VCIs هي تسـتخدم بشـكل رئيس لحماية الفولاذ الطري والحديد. على ألا يتجاوز الرقم الهيدروجيني 5.5 لضمان الحماية الكافية للصلب. ولذلك يجب أن يتواجد الأمين في البخار بكثرة وإلا قد تؤدي المخاليط إلى تعزيز التآكل. التفاعلات بين الأمينات (A) والحوامض

الكربوكسيلية (C) تمت دراستها بشكل شامل. تمت دراسة حامض الخليك باستخدام التحليل الحراري الوزني مقرونًا بمطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورية (TGA–FTIR) عند درجة حرارة 50 درجة مئوية. مع تقدم التبخر، يتم تكوين السائل المتبقي يتقارب البخار المنبعث إلى محتوى أمين ثابت قدره 27 مول%. (Nhlapo et al., 2012)

نظرًا لطبيعة المجموعة الكربوكسيلية، يمكن أن يعمل حامض الخليك كواهب ومستقبل لرابطة الهيدروجين. من المعروف أن حامض الخليك الغازي يشكل ثنائيات حلقية مع رابطتين هيدروجينيتين قويتين. ومع ذلك، فقد لجئ أيضًا افتراض وجود هياكل ثلاثية الاصرة ومختلف الآصرة في كل من المرحلتين الغازية والسائلة لحامض الخليك وقد استخدم مجموعة من تجارب الرنين المغناطيسي النووي في الطور الغازي والأساليب الحسابية المتقدمة من أجل التحقق من صحة نموذج dimerization الأساسي لحامض الخليك الغازي. كشفت تجارب الطور الغازي التي أجريت في أنبوب زجاجي عن تفاعلات حامض الخليك مع السطح الزجاجي. من ناحية أخرى، فأن معلمات الرنين المغناطيسي النووي ذات درجة الحرارة المتغيرة والضغط المتغير التي تم الحصول عليها لحامض الخليك في مادة البوليمر توفر معلمات ديناميكية حرارية كأنت في اتفاق ممتاز مع MP2 (نظرية اضطراب مولر–بليسيت من الدرجة الثانية) وCCSD(T) (مقترنة المجموعة ذات الإثارة الثلاثية المفردة والمزدوجة والمضطربة) بناءً على نموذج التقليل الأساسي. تم الكشف عن وجود تباين طفيف بين نموذج التقليص النظري والبيانات التجريبية فقط عند درجات الحرارة المنخفضة. قد تشير هذه الملاحظة إلى وجود هياكل جزيئية فوق جزيئية أخرى غير مفضلة أنتروبيًا عند درجات حرارة منخفضة (Socha and Dračínský, 2020).

11.1 أهداف البحث

1. دراسة وتحليل الطيف الاهتزازي لمجموعة من المركبات العضوية ذات الرابطة الجسرية باستخدام تقنية FT–IR، مع التركيز على تحديد الحزم الطيفية الأساسية والمركبة.

2. مقارنة تأثير الطور الفيزيائي (سائل – غاز) على الأطياف الاهتزازية للمركبات المختارة، بهدف فهم تأثير الحالة الفيزيائية على الاهتزازات الجزيئية.

3. دراسة تأثير درجة الحرارة على شدة الحزم الطيفية في تشخيص الحزم المركبة والاساسية. عند خمس درجات حرارة مختلفة (40–50–60–70–80°C)، وتحليل التغيرات الناتجة عن زيادة الطاقة الحرارية.

4. تطبيق نظرية DFT وتوظيفها في الحسابات الهيكلية عبر برنامج الكاوسيان.

5. اشتقاق المعادلات الرياضية اللازمة لحساب الترددات الاهتزازية باستخدام معادلة هووك، ومقارنتها بنتائج التجارب الطيفية للحصول على نموذج نظري دقيق للترددات الاهتزازية.

6. تحليل تأثير الكتلة والروابط الكيميائية على الترددات الاهتزازية من خلال مقارنة حامض الخليك بالمركبات الأمينية، لفهم الاختلافات في استجابة المجاميع الفعالة للظروف التجريبية المختلفة.

7. استخدام البرامج الحاسوبية المتقدمة مثل(GU.V6) لمحاكاة الأطياف الاهتزازية، والتحقق من مدى دقة هذه النماذج في تفسير التغيرات الطيفية مقارنة بالبيانات العملية.

8. تقييم كفاءة الطرق الحسابية التقليدية والحديثة في حساب الترددات الاهتزازية، ودراسة إمكانية تحسين النماذج النظرية لتفسير سلوك المركبات العضوية تحت تأثير العوامل الخارجية.

9. استخلاص نتائج علمية تسهم في التطبيقات العملية، مثل تحسين فهم استقرار المركبات العضوية في البيئات المختلفة، مما يمكن أن يكون له تطبيقات في الصناعات الدوائية والكيميائية.

Ministry of Higher Education and

Scientific Research

University of Diyala

College of Education for Pure Science

Department of Chemistry

A Spectroscopic Study For Some of Bridge type bonded Organic Compounds and Assigning Some of Fundamental and Combination IR-Bands and their Intensities Under the Influence of Temperature to be Used in the Identification and Analytical Studies.

A thesis
Submitted to the Council of the College of Education For Pure Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Master in Chemistry

By

Hussam Ali Attallah

B.Sc. Chemistry, University of Baghdad / College of Education For Pure Science (Ibn Al-Haitham)
(2007)

Supervised

Prof. Dr. Ghalib Adris Atiya

2025 A.D **1446 A.H**