

حساب بعض الخصائص الفيزيائية لجزيئة SeI باستخدام طريقة MNDO/PM3 الشبه تجريبيه

م.م نغم محيي التميمي
جامعة كربلاء/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

الخلاصة :

تم في هذا البحث دراسة بعض الخواص الطيفية والفيزيائية لجزيئة الـ SeI الخطية في منطقة الاشعة تحت الحمراء بواسطة طريقة MNDO/PM3 شبه التجريبية تحت شرط الحصول على التركيب المستقر للجزيئة عند مسافة التوازن (Req) والتي تحصل فيها الجزيئة على اقل قيمة للطاقة الكلية حيث كانت قيمة الطاقة الكلية ليوديد السيلينيوم- (481.56 eV) عند مسافة التوازن (1.94 Å). كما تم دراسة الترددات الاساسيه الاهتزازيه لهذه الجزيئة وعدد الانماط الاهتزازية لها وتمثيل هذه الانماط على شكل رسومات , مع اعطاء شدة كل نمط من هذه الانماط , كذلك تمثيل الجهد الكهروستاتيكي وكثافة توزيع الشحنة الكلية برسوم المدارات ببعدين (2D) وبثلاثة ابعاد (3D) .

Abstract:

In this work some spectroscopic properties for the linear (SeI) molecule , have been studied in the IR-region using the semi-empirical MNDO/PM3 method under equilibrium condition , where the minimum total energy (- 481.56 eV) and bond length (1.94 Å). The fundamental vibrational frequencies for the given modes , for this molecule , have also been studied , graphically representing these modes and describing their intensities with (2D- Contours) and (3D- Isosurface) representations.

المقدمة :

أن الخواص الجزيئية مثل الطاقة والترتيب الجزيئي المتوازن..... الخ , يعد من أهم الامور الأساسية للفيزياء والكيمياء. تتكون المركبات عادة من ذرات أو جزيئات ذات أشكال احتمالية مختلفة وحسب تماثل أو وضعية الجزيئة. فلنناقشة شكل الجزيئة لابد من معرفة قيمتها الطاقية عند ابعاد مختلفة بين الذرات المكونة لها , ويعرف الشكل المستقر للجزيئة (Equilibrium Structure) والذي يمثل الحالة الارضية (ground state) بالشكل ذي أصغر محتوى طاقي بين جميع الاشكال الاخرى القريبة منه (1). تعتبر معادلة شرودنكر ShrÖdinger equation 1925 الاساس في اعطاء وصف دقيق للدالة الموجية المرافقة للجسيم (2). بالرغم من استخدامها للانظمة الذرية البسيطة , كان لابد من اللجوء الى طرائق تقريبية للوصول الى حلول اكثر ملائمة لهذه الانظمة . لجأ علماء الكم الى سبيل التقريب لمعالجة حسابات الجزيئات البسيطة حيث اعتمد على اجراء تقريب على التكاملات الواردة ضمن معالجات روتهان-هال واطلق على هذه المعالجة بالطرائق شبه التجريبية. تمكن العالم هار تري فوك من حساب الطاقة بأسلوب المجال المنسجم لذاته (Self Consistent Field - SCF) اذ ان الدوال الموجية للمدارات الجزيئية تعطى بحاصل الجمع الخطي للدوال الذرية للمدارات الذرية (LCAO) التي استخدمها هيكل وسميت بنظرية هيكل للمدارات الجزيئية (3). ان البرامجيات النظرية تهتم بتطبيق الاسس النظرية والرياضية في حل المسائل الفيزيائية , وتعد برامجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) احدى هذه التطبيقات فيمكن من خلالها معرفة , شكل الجزيئة , تعيين طاقة التنشيط او الحالة الانتقالية للمواد المتفاعلة , طاقة الاصرة , حرارة التكوين ΔH_f , توزيع الشحنة Charge Distribution في الجزيئة وتحديد الجانب الفعال , جهد التاين وترددات الاهتزاز . لحساب ترددات الاهتزازات الجزيئية اهمية كبيرة في علوم الكيمياء والفيزياء , اذ انه يمكن من تعيين الانماط الاهتزازية المقاسة تجريبيا معرفة الاطوال الموجية المقابلة لها. وقد سبق استخدام اطياف الاهتزازات الجزيئية لاغراض التحليل وتعيين الشكل الجزيئي لمثيلاتنا من القياسات الطيفية , حيث يمكن وصف الحركات الاهتزازية بدلالة حركات بسيطة تسمى انماط الاهتزاز Modes of Vibrations , يعتمد عدد الانماط الاهتزازية على عدد الذرات في الجزيئة . ان الترددات الاهتزازية الاساسية الناتجة عن طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) تجهزنا بمعلومات عن القوى الداخلية الرابطة بين الذرات ولمختلف الجزيئات , حيث وجد ان الانواع المختلفة من الاواصر تظهر درجات مختلفة من مقاومة المط والانحناء غير معتمدة تقريبا على الجزيئة ولكنها معتمدة على الاواصر المتحركة (4). وقد كان للتطور السريع الحاصل في البرامجيات والسرعة الهائلة التي وصلت اليها الحاسبات الاثر الاكبر في تطوير المعالجة النظرية للاطياف الجزيئية , حيث طور كلا من ديوار (Dewar) ومجموعته (5), وبوبل (Pople) ومجموعته (6), برامجيات في حساب الصفات الثرموديناميكية , الشكل الهندسي لحالة التوازن والطاقة لكل المستويات الجزيئية للمركبات بالاعتماد على معادلة شرودنكر والحلول التقريبية لها الاساس في صياغة البرامج .

الحسابات النظرية

تعتبر الطرائق شبه التجريبية اسرع بكثير من طريقة Ab-initio في تنفيذ العمليات وايجاد النواتج بشكل اوسع بالرغم من كونها اقل دقة منها وذلك لاعتمادها على نظرية المدار الجزيئي مع اهمالها لكثير من النواتج الصغيرة للتكاملات⁽⁷⁾.
تم تصنيف الطرائق شبه التجريبية الى عدة طرق, منها الطريقة الحديثة PM3 (Parameterization model version 3 – طريقة تعيين قيم المعلمات)⁽⁸⁾, وهي طريقة مطورة لطريقة MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap – الاهمال للتداخل المتوسط المحور)^(9,10), تتميز طريقة PM3 بكفاءتها النسبية بالمقارنة مع الطرائق التجريبية الاخرى, اذ تتمكن من معالجة المواد عالية الطاقة والتي غالبا ما تمثل انظمة حاوية على مجاميع تمتلك ذراتها مزدوجات الكترونية (Ione Pairs)⁽¹¹⁾, وقد استخدمها ستيفورات (J.J.P.Stewart) التي اعتمدت تقريبا هارترى – فوك المقيد (Restricted Hartree-Fock Theory- RHF) التي اعتمدت في هذا البحث.
اشتملت الدالة الموجية الكلية في هذه الطريقة المقيدة (RHF) على جزء يمثل البرم الالكترونى لحالتي البرم الالكترونى الى الاعلى (α) والبرم الالكترونى الى الاسفل (β) في حساب الطاقة الالكترونية حسب المعادلة الاتية:

$$\delta_i = H_{ii} + \sum_i (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \dots\dots\dots 1$$

$$H_{ii}^{core} = \int \phi_{i(1)}^* H \phi_{i(1)}^{core} d\tau \quad \dots\dots\dots 2$$

حيث تمثل H_{ii}^{core} القيمة المتوقعة expectation value لهاملتوني اللب الالكترونى الواحد, J تمثل التناثر الالكترونى (Electronic Repulsion) و K التبادل الالكترونى (Electronic Exchange). لذا فان معادلة شرودنكر تأخذ الصيغة الاتية⁽¹²⁾:-

$$[H_{ii}^{core} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})] \Psi = \delta_i \Psi \quad \dots\dots\dots 3$$

المعادلة (3) تدعى بهارترى – فوك او معادلة المجال المنسجم لذاته (SCF).
ومما هو جدير بالذكر ان نظرية المدارات الجزيئية (Molecular Orbitals Theory-OM) استطاعت ان تحل الكثير من التعقيدات حيث انها فصلت حركة الالكترونات عن حركة النواة في الجزيئة. ان كل الكترون في الجزيئة يوصف بدالة ذاتية ψ وبما ان هذه الدالة تصف الالكترون في الجزيئة لذلك سميت بالمدار الجزيئي.
يمكن كتابة معادلة طاقة المتذبذب (المهتز) اللاتوافقي بأستخدام دالة (مورس) للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (V)⁽¹³⁾ كالآتي:

$$E_v = (V + 1/2) \bar{v} - (V + 1/2)^2 \bar{v} x_e - (V + 1/2)^2 \bar{v} x_e^2 \dots\dots\dots 4$$

V هو عدد الكم الاهتزازي ويأخذ قيما صحيحة $0, 1, 2, 3, \dots$, $V = 0$, χ_e ثابت اللاتوافقية (صغير وذو قيمة موجبة) حيث تكمن اهميته الفيزيائية في حساب الترددات الفوقية وتزداد قيمته مع زيادة عدد الكم الاهتزازي (V) و \bar{v} هو التردد الاهتزازي.

لوصف موقع حركة كل ذرة في الجزيئة نحتاج الى $3N$ من الاحداثيات لوصف حالة الجزيئة (النظام) ويمثل هذا العدد درجات الحرية للنظام Degrees of Freedom, فعند اختيار ثلاثة محاور (x, y, z), تتوزع درجات الحرية هذه الى درجات حرية للحركة الانتقالية والدورانية والاهتزازية.

وهذا يعني ان عدد الانماط الاهتزازية الاساسية تكون مساوية الى $(3N - 6)$ للجزيئات المتعددة الذرات غير الخطية ومساوية الى $(3N - 5)$ للجزيئات الخطية حيث تمثل (N) عدد الذرات ترتبط ترددات الاهتزاز بصفتين مهمتين الاولى الكتل الذرية والتوزيع الهندسي للنوى المهتزة والثانية مجال القوى (forces-field) الذي يميل الى ارجاع الجزيئة الى التوزيع الهندسي المتوازن وقد استطاع ولسون (Wilson) التوصل الى حساب الترددات الاهتزازية في وصف المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية⁽¹⁴⁾.

$$\sum_j L_j (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \quad \dots\dots\dots 5$$

حيث M_{ij} هي الكتل الذرية عند الشكل الهندسي المتوازن للجزيئة و F_{ij} هو ثابت القوة (force constant) للازاحة الصغيرة للذرات (i, j). ويتم الحصول على حل هذه المعادلات من خلال جعل قيمة المحددة التجريدية (secular determinant) لويلسون مساوية للصفر⁽¹⁴⁾.

$$| F_{ij} - \lambda M_{ij} | = 0 \quad \dots\dots\dots 6$$

ويعطي حل هذه المحددة عدد n من الجذور (λ_k) بقدر المحددة التجريدية المربعة ويعطي ايضا معاملات الجمع (L_{ij}) وترددات الاهتزاز (ν_k). حيث تمثل (λ_k) دالة القيمة الذاتية (eigen value) لترددات الاهتزاز وتعرف حسب العلاقة الاتية:

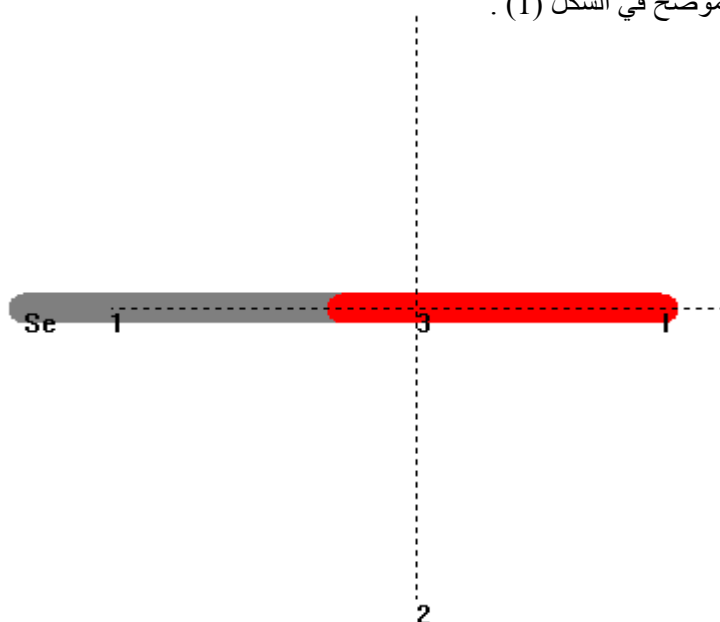
$$\lambda = 4\pi^2 v^2 c^2 \dots\dots\dots 7$$

حيث تمثل c سرعة الضوء و v تردد الاهتزاز الاساسي⁽¹⁵⁾.
وقد استخدم في هذا البحث عدة برامج حاسوبية اعتمدت برامجات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) والتي تقسم بصورة عامه الى ثلاثة انواع⁽¹⁶⁾ رئيسية وهي برنامج PCMODEL ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات المستخدمة في البحث و ذلك بتحديد المحاور الذاتية الداخلية للجزيئات (r, θ, ϕ) والحصول على مصفوفة (Matrix) خاصة بالجزيئة. و برنامج Win Mopac 7.21 الذي اعتمد في دراسة التفاعلات الكيميائية المتضمنة (الجزيئات والايونات والبوليمرات الخطية)⁽¹⁷⁾ وحساب بعض الخصائص الطيفية. وايضا برنامج Hyper Chem يعتبر نمطا متعدد الجوانب والبراعات ومحرا لمجموعة من الحسابات القوية والكبيرة حيث يقدم عدة انواع من الحسابات الجزيئية باستخدام حسابات ميكانيك الكمي .

تكمن اهمية هذا البحث في استخدام جزيئة خطية SeI , يوديد السيلينيوم ملح يتكون عند تسخين السيلينيوم مع نسبة من اليود بوجود الكحول لنحصل على كتله رمادية غامقة اللون , يذوب بسهولة في السائل , ويرتبط السيلينيوم Se باليود I بقوى فاندرفالز وباصرة تساهمية مفردة مفصولة بمسافات معينة^(18,19) , ولعدم وجود دراسات تفصيليه حول هذه الجزيئة ولاهيتها كان سبب اختيارها لدراسة اهم خواصها .

النتائج والمناقشة:

تم معرفة التركيب الجزيئي مع المحاور الداخلية (Internal Coordinat) لجزيئة SeI وحسب برنامج الـ PCMODEL كما موضح في الشكل (1) .



شكل (1) يوضح التركيب الجزيئي لـ SeI

تم الحصول على المصفوفة البدائية بواسطة برنامج PCMODEL بعد رسم الجزيئة باستخدام المحاور الداخلية للجزيئة (r, θ, ϕ) والحصول على الافضلية لاحسن وضع هندسي لها (Optimization) كما مبين في الجدول (1) .

جدول (1) المصفوفة البدائية ليوديد السيلينيوم

ATOM	DISTANCE $r(\text{\AA})$	OPT.	ANGLE(θ°)	OPT.	DIHEDRAL(ϕ°)	OPT.	A
B C							
Se	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0
0 0							
I	1.940000	0	.000000	0	.000000	0	1
0 0							

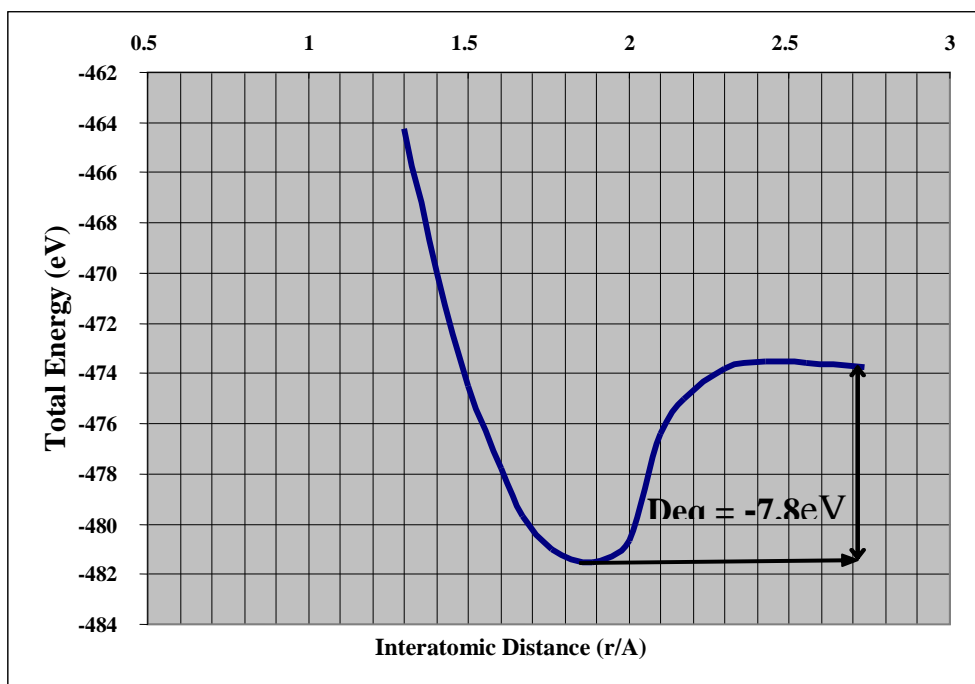
تضمن الجدول مصفوفة (Matrix) خاصة بالجزئية مشتملة على اطوال الاواصر (المسافة بين الذرتين r) وعلى الزاوية المحصورة بين الذرات (Θ) وايضا على زاوية السطوح (φ). كما اعتمدت المصفوفة تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزئية على اقرب شكل مستقر طاقيا .

وقد تم الحصول على بعض الخصائص الفيزيائية بواسطة برنامج الـ (WinMopac7.21) والتي فيها تكون الجزئية بالشكل الهندسي الفراغي المتوازن وتمتلك أقل طاقة ممكنة تكون فيها الجزئية مستقرة وكما موضح في الجدول (2). اذ يتضح من الجدول اهم هذه الخواص والوحدات التي حسبت وهي: حرارة التكوين القياسية , الطاقة الكلية , الطاقة الالكترونية , طاقة تنافر الالباب , طاقة التاين , عزم ثنائي القطب والوزن الجزيئي.

الجدول (2) بعض القيم والخواص الجزيئية الخاصة بجزئية SeI

وحدة القياس	القيمة المحسوبة	الكمية/Quantity
Kcal	229.81711	Final Heat of Formation حرارة التكوين النهائية
eV	-481.56	Total Energy الطاقة الكلية
eV	-773.8035	Electronic Energy الطاقة الالكترونية
eV	229.21716	Core-Core Repulsion طاقة تنافر (اللب- اللب)
eV	9.25542	Ionization Potential جهد التاين
D	1.2	Dipole Moment عزم ثنائي القطب
Level	6	No. of Filled Levels عدد المستويات المشغولة
amu	205.864	Molecular Weight الوزن الجزيئي

يوضح الشكل (2) تغير الطاقة الكلية مع المسافة البينية لجزئية الـ SeI . يتضح من الشكل ان قيمة الطاقة الكلية عند موضع الاتزان (قعر منحنى طاقة الجهد) تساوي تقريبا (-481.56 eV) عند المسافة (Se-I) تقريبا (1.94 Å). وقد وجد عند المسافة (2.17 Å) تأثير مط الأصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي , وهذا يعني كلما زادت المسافة (Se-I) ازدادت الطاقة وصولا الى تفكك الجزئية حيث كانت طاقة التفكك تساوي $Deq = 7.8 \text{ eV}$. وبمقارنة قيم هذه الخواص مع قيم مأخوذة من الادبيات ومقاسة بنفس الطريقة (MNDO/PM3) وجد انها مقاربة (20) .



الشكل (2) تغير الطاقة الكلية مع المسافة البينية لجزئية SeI

بالنظر لكون الجزيئة خطية فهي تمتلك نمط اهتزازي واحد حسب القاعدة ($3N-5=1$), وكما مبين بالشكل (3) الذي يوضح الاهتزاز الامتطاطي .



شكل (3) يوضح النمط الاهتزازي الأساسي مع الشدة والتردد

Frquency=510.64 cm⁻¹

Intensity=1.032 km/mol

Stretch Vibration

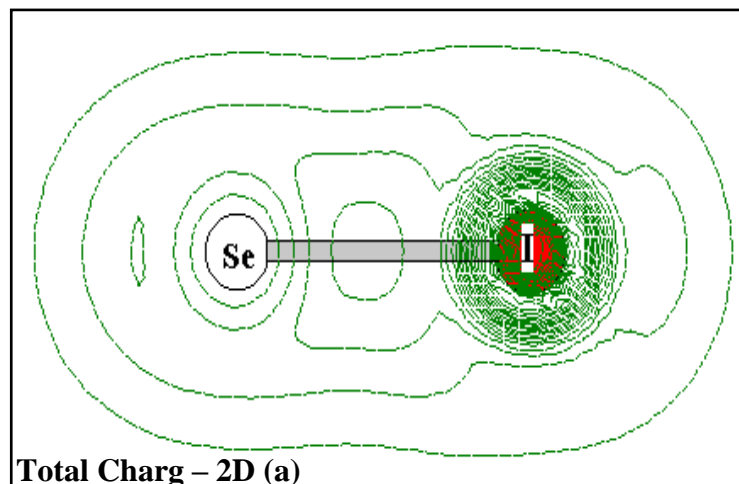
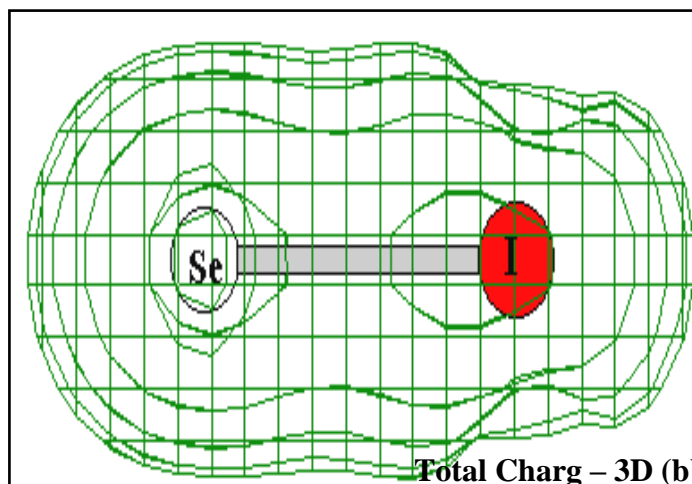
يوضح الجدول (3) قيمة التردد الاهتزازي والطول الموجي لجزيئة الـ SeI , حيث نلاحظ اعتماد تردد اهتزازا المط والانحناء بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة وكذلك على رتبة الاصرة (bond order) الكيميائية الرابطة بين الذرات , فكلما كانت الذرات اخف وزنا كان ترددها اعلى حسب العلاقة $\nu = 1/2\sqrt{k/\mu}$ (21) .

الجدول (3) يبين قيم التردد الاهتزازي والطول الموجي لاهتزاز جزيئة SeI

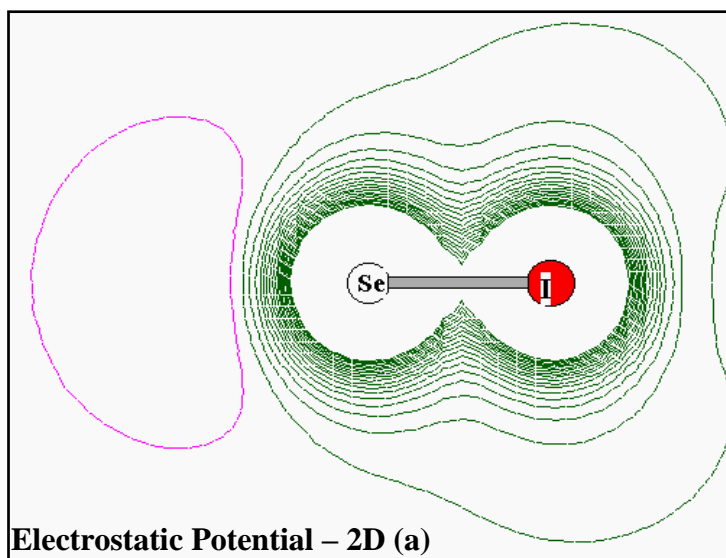
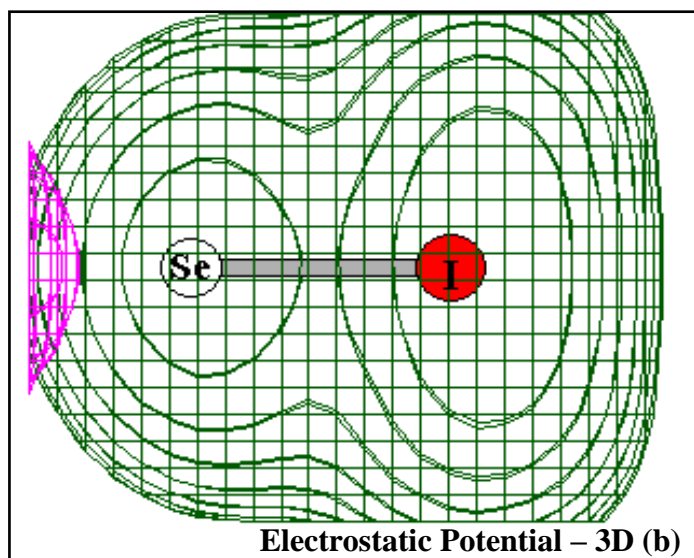
الاهتزاز Vibrational.no	العدد الموجي Wave Number () $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$	الطول الموجي Wave Length (λ)/ μm
1	510.64	19.58

يوضح الشكل (4) توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئة SeI في بعدين (2DContours), وثلاثة ابعاد (3DIsosurface) على التوالي . اذ يلاحظ من الشكل نفسه ان كثافة الشحنة الالكترونية تتمركز حول ذرة اليود لمجموعة الـ Se—I من الجزيئة وذلك لامتلاك ذرة اليود كهروسلبية اكبر من ذرة السيلينيوم حيث تزداد كهروسلبية للذرات بزيادة العدد الذري . وقد تم معرفة حساب جهد هذه الجزيئة في بعدين وثلاثة ابعاد وكما مبين في الشكل (5). اذ يتضح من الشكل ان الجهد يتركز حول الجزيئة لتداخل الاوربتالات الذرية وتكوين الاوربيتال الجزيئي وان توزيع الالكترونات على الجزيئة هو المتحكم بالجهد الكهروستاتيكي (Electrostatic Potential). وقد ظهرت الكثافة على شكل خطوط وكل خط يمثل كثافة الكترونية ثابتة (الكثرون لكل انكستروم مكعب). كما يظهر ايضا ان كثافة الشحنة تمتد من ذرة الى اخرى باستمرار. ويلاحظ من الشكل ذي البعدين ان كثافة الشحنة تنخفض الى مقدار 0.2 الكترون تقريبا لكل انكستروم/مكعب في الخارج (عند الحافات) وهي اوطا في المناطق بين النواتين (22) .

شكل (4) توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئة SeI (a) بعدين, (b) وبثلاثة ابعاد .



شكل (5) جهد الكهربية الساكنة لجزيئة SeI (a) ببعدين, (b) وبثلاثة ابعاد



الاستنتاجات :

درست الخواص الفيزيائية لجزيئة SeI تحت شرط الحصول على الشكل المستقر لها وبأقل طاقة ممكنة للحصول على الافضلية لاحسن وضع هندسي للجزيئة عند مسافة التوازن. وقد تبين ان استخدام طريقة PM₃ التي اعتمدت في هذا البحث تعد من الطرائق الحديثة والسريعة التي تعطي قيم فيزيائية اقرب الى العملي منها بالنسبة لبقية الطرائق الاخرى بوقت قصير جدا قد لا يتراوح البضع ثواني . لقد اظهرت النتائج ان لكتل الذرات المهتزة بين الذرات الاكبر لتعدد اهتزازات المط والانحناء. حيث كلما كانت الذرات اخف وزنا كان ترددها اعلى .

المصادر REFERENCES

- 1- د. منى شنشل " ميكانيك الكم " , بغداد ذي القعدة 1399 هـ - 1979 م .
- 2- A-Fock "fundamentals of quantum mechanics" , Moscow ,1986 .
- 3-D.Park , " Introduction to Quantum Theory " Second Edition. Mc Graw-Hill Kogakusha , Ltd , 1974.
- 4-E.B. Wilson , J.C.Decius and P.C.Cross " Molecular Vibration " , McGraw-Hill , Book Company , New York , 1955.
- 5-M.J.S. Dewar "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry " , McGraw-Hill, New York 1969 .
- 6-J.A.Pople and D.L.Beveridge "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970 .
- 7-H.Dorsett and A.White,"Overview of Molecular Modeling and Ab-initio Molecular Orbital Methods Suitable for use with Energetic Materials", DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory Commonwealth of Australia 2000 .
- 8-J.P.Stewart, J.Comput. Chem., 10, 209, 220, 1989 .
- 9-M.J.S.Dewar and W.Thiel, J. Am.Chem. Soc: 99,4899-4907, 1977 .
- 10-M.J.S.Dewar and W.Thiel, J. Am.Chem. Soc: 99,4907-4917, 1977 .
- 11-J.L.G.depazy.J.Ciller. Prop. Explos. Pyrot., P-33-40 , 1993 .
- 12-E.F Valeeu and C.Sherrill,"The diayonol Born-Oppenheimer correction beyond the Hartree-Fock approximation", Journal of Cheamical Physics, Vol. 118,no.9.2003.
- 13-P.W Athine,"Molecular quantum mechanics An Introduction to quantum Chemistry", Vol I,II and III,Oxford University press, London , 1970.
- 14-E.B.Wilson, J.C.Decius and P.C.Cross "Molecular Vibration" , McGraw-Hill , Book Company , New York , 1955.

- 15-D.Steel, " Theory of Vibrational Spectroscopy ",Sunders Philadelphia ,1971.
- 16-J.P.James Stewart and J.Seiler Frank ,"A Semiempirical Molecular Orbital Program " , Research Laboratory U . S . Air Force Academy Colorado Springs, CO 80840 (U.S.A.) March , 1990 .
- 17- I. N. Levine " Molecular Spectroscopy " , Wiley – Interscience (1975) .
- 18-Journal of Organometallic Chemistry Vol. 623, Issues 1-2 , 30March 2001, p.1428.
- 19-J.W.Mellor,D.Sc.,F.R.S."Acomprehnsvive Treatise on InOrganic and Theoretical Chemistry", Vol.X , London.NewYork.Toronto, 1952.
- 20- Journal of Egypt. J. Chem. 40 , No. 1 (1997) .
- 21-P.Gans, "Vibrating Molecules:An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra" , Chapman and Hall, London, 1971 .
- 22-M.Clyde Day, J.R.Joel Selbin , "Theoretical InOrganic Chemistry" ,Translated by Dr.Issam J.Sallomi,Second Edition,1984.