

Calculation of spectrum characteristics for molecular (S_2F_2) in Infrared rays by using quantum mechanics of semi empirical

حساب الخصائص الطيفية لجزيئة (S_2F_2) في منطقة الاشعة تحت الحمراء باستخدام ميكانيك الكم شبه التجريبي

م.حيدر محمد جواد حيدر
جامعة الكوفة - كلية التربية للبنات - قسم الفيزياء

الخلاصة:

في هذا البحث تم دراسة الخواص الطيفية وذلك باستخدام الحسابات النظرية شبه التجريبية لدراسة التركيب الجزيئي لمنظومة جزيئية لاخطية ، وهي جزيئة (S_2F_2) في منطقة الاشعة تحت الحمراء، وذلك باستخدام برامج الكم شبه تجريبية وبطريقة (MNDO/pm3). ان هذه الدراسة تكون تحت شرط الحصول على التركيب المستقر للجزيئة والتي تحصل فيها الجزيئة على اقل قيمة للطاقة الكلية. ايضاً حسب الترددات الاهتزاز الاساسية للجزيئة الواقعة ضمن منطقة الاشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي وقد تراوحت بين $(852.83-81.58)cm^{-1}$ ، كذلك تم حساب كثافة توزيع الشحنة الكلية، والجهد الكهروستاتيكي .

Abstract:

The study in this search of spectral and thermal properties by using theoretical semi-empirical calculation to study the molecular structure for non-linear systems, that molecular (S_2F_2) in Infra-red, by using semi-empirical programs and method (MNDO/PM3). This study happen when we get the equilibrium structure for molecules at minimum total energy.

Also molecules primitive vibration frequencies located with in Infra-red region from spectrum ranged between $(81.58-852.83) cm^{-1}$. Also determined charge density distribution and electrostatic potential.

(1) المقدمة :

إن لجزيئات هاليدات الكبريت أهمية كبيرة من الناحية العلمية والصناعية . مما جعل العلماء يهتمون بدراسة خصائصها نظرياً وعملياً. وكان للخصائص الطيفية الاهتمام الأكبر لأنه يعطي وصفاً كاملاً لتركيب الجزيئة ومستويات الطاقة فيها والمسافات البينية وكثير من المعلمات الأخرى .

إن كل الجزيئات تمتلك ثلاث انتقالات طيفية رئيسية هي (الانتقالات الالكترونية وتقع تردداتها في المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية والانتقالات الاهتزازية وتقع تردداتها في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والانتقالات الدورانية وتقع تردداتها في المنطقة تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية) . ولكون الجزيئات في حالة حركة اهتزازية دائمة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق لذا فان دراسة الانتقالات الاهتزازية للجزيئة يعد مصدراً جيداً للمعلومات عن التركيب الجزيئي.

وتعد جزيئة فلوريد الكبريت (S_2F_2) من المواد شبه الموصلية المعاملة بالهالوجين (F) حيث يبلغ الوزن الجزيئي لها (Molecular Weight=102.117 amu)، كما تصل درجة انصهارها بحدود $(120.5-^{\circ}C)$ ودرجة الغليان تصل بحدود $(38.4-^{\circ}C)$ [1] . وتحضر من تفاعل فلوريد الفضة مع الكبريت عند درجة حرارة $(200^{\circ}C)$ [2] . وتعد جزيئة (S_2F_2) من الجزيئات سريعة التفكك ، وبالتالي فمن الصعب الحصول عليها في الحالة النقية .

(2) النظرية :

لدراسة الأطياف الجزيئية لأي جزيئة مهما كانت معقدة فان هناك طريقتين رئيسيتين هما : أطياف رامان وتعتمد على مبدأ التشتت للأشعة الكهرومغناطيسية والثانية ترددات الأشعة تحت الحمراء والتي تعتمد على تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع جزيئات المادة حيث تمتص الجزيئة الأشعة تحت الحمراء وتحول طاقتها إلى طاقة اهتزازية للذرات المكونة للجزيئة. وطبقاً لقوانين الكم فان هذه الطاقة تكون مكممة وعندها تنتقل الجزيئة من مستوي طاقة إلى آخر أعلى [3].

إن أبسط الجزيئات هي الجزيئات ثنائية الذرة حيث تتكون من ذرتين تربط بينهما أصرة كيميائية وتهتز على طول المحور البيني للنواتين internuclear axis وللتقريب يمكن إن نتخيل إن كتل النواتين هما m_1 و m_2 على التوالي والأصرة بينهما تمثل نابض حلزوني عديم الكتلة تهتزان توافقياً نسبة إلى مركز الكتلة [4, 5]. ووفقاً لقانون هوك فإن القوة المعيدة فيها هي

$$f = -kx \dots\dots\dots (1)$$

حيث k : ثابت القوة, x الإزاحة عن مركز الكتلة ($x = r - r_e$), r_e مركز الكتلة (طول الأصرة المستقرة).
إن كلا الكتلتين يمكن إن تنتقلا معا ككتلة واحدة فعالة (effective mass) ويرمز لها (μ)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \dots\dots\dots (2)$$

أو تهتز توافقياً نسبة إلى مركز كتلتها بتردد يعطى بالمعادلة (3)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots (3)$$

ومن هذه المعادلة يمكن أن نلاحظ إن التردد يزداد مع k (قوة الأصرة) ويقبل بزيادة الكتلة الفعالة. ويمكن كتابة القوة المعيدة بدلالة الطاقة الكامنة كما في المعادلة (4).

$$F = \frac{dV(x)}{dx} = -kx \dots\dots\dots (4)$$

حيث $V(x)$ الطاقة الكامن بدلالة الإزاحة, ويتكامل طرفي المعادلة نحصل على

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \dots\dots\dots (5)$$

وطبقاً لقوانين الكم فإن الطاقة الكلية الهاملتونية (quantum mechanical Hamiltonian) لمذبذب توافقى ببعد واحد تعطى بالمعادلة (6) [4, 6].

$$H = \frac{-\hbar^2 d^2}{2\mu dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \dots\dots\dots (6)$$

وبإدخال معادلة شرودنكير في معادلة الهاملتونين تصبح.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E_V}{\hbar^2} - \frac{\mu kx^2}{\hbar^2}\right)\psi = 0 \dots\dots\dots (7)$$

إن حل هذه المعادلة يعطى معادلة دالة الموجة Ψ_V [4, 6].

$$\Psi_V = \left(\frac{1}{2^V V! \pi^{1/2}}\right)^{1/2} H_V(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \dots\dots\dots (8)$$

حيث $H_V(y)$ تعرف بمتعددة هيرميت (Hermit polynomial) وقيمة y تعطى بالمعادلة

$$y = \left(\frac{4\pi^2 V \mu}{h}\right)^{1/2} (r - r_e) \dots\dots\dots (9)$$

ومن حل معادلة شرودنكير نجد إن طاقة المستوي الاهتزازي هي

$$E_V = h\nu\left(V + \frac{1}{2}\right) \dots\dots\dots (10)$$

حيث ν تمثل تردد الموجة, V العدد الكمي الاهتزازي ويأخذ الأرقام (0,1,2,3,4,...) ويمكن أن تكتب المعادلة بدلالة العدد الموجي وهو الأكثر شيوعاً في دراسة الأطياف وكما في المعادلة

$$E_V = hc\omega\left(V + \frac{1}{2}\right) \dots\dots\dots (11)$$

ومن هذه المعادلة نلاحظ إن المسافات بين المستويات الاهتزازية المتجاورة تكون متساوية وتساوي $hc\omega$, وإن المستوي الاهتزازي الرئيسي (E_0) ويدعى بطاقة نقطة الصفر (zero point energy) يحسب عندما ($V=0$) وكما في المعادلة (12).

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_0 \dots\dots\dots (12)$$

والتي تمثل اقل طاقة يمكن أن تمتلكها الجزيئة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق. في هذا النموذج تم اعتبار السرعة الانتقالية لنوى الجزيئة تساوي صفر وجميع الطاقة هي بشكل طاقة كامنة وهذا خلاف الواقع لذلك طهر اختلاف كبير بين النتائج النظرية والعملية

إن الجزيئات الثنائية الحقيقية لا تسلك سلوكا توافقيا بشكل دقيق , عندما تكون قيمة $(r-r_e)$ صغيرة جدا تسلك الجزيئات سلوكا توافقيا وبزيادة الإزاحة تبدأ الجزيئات بالانحراف عن السلوك التوافقي حيث تعمل كمهتز لاتوافقي anharmonic oscillator إلى أن تصل قيمة محددة تنفكك فيها الجزيئة إلى الذرات المكونة لها وتدعى الطاقة الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك (D_e) [6].

لقد اقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي على نحو أفضل، ولعل أشهرها هي دالة جهد مورس (Morse Potential Function) نسبة إلى العالم الذي اقترح الدالة [5].

$$V(x) = hcD_e [1 - \exp(-a(r - r_e))]^2 \dots (13)$$

$$a = \left(\frac{k}{2hcD_e} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (14)$$

حيث إن a ثابت خاص بمستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة ، أما $V(x)$ فهي الطاقة الكامنة للأصرة. ويتضح من المعادلة إن قيمة $V(x)$ تقترب من D_e عندما تقترب (r) من مالا نهاية وهذا مطابق للتصرف الحقيقي للجزيئات ثنائية الذرة.

ويمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب (المهتز) اللاتوافقي باستعمال معادلة شرودنكر ومعادلة الجهد اللاتوافقية لـ(مورس) للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي $(V=0,1,2, \dots)$ كالآتي [4, 5, 7].

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e - \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 hc\omega_e x_e \dots (15)$$

حيث أن (E_{vib}) يمثل طاقة المستوي الاهتزازي, (ω_e) التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية, (x_e) ثابت اللاتوافقية (Anharmonic constant).

$$\omega_e x_e = \frac{a^2 hc}{2\mu} \dots \dots \dots (16)$$

ومن معادلة مورس يمكن أن نستخرج عدد مستويات الطاقة الاهتزازية $(v = 0, 1, 2, \dots v_{max})$ [4].

$$v_{max} < \frac{2D_e}{\omega_e} - \frac{1}{2} \dots \dots \dots (17)$$

ولإيجاد طاقة نقطة الصفر (E_0) من معادلة مورس تستخدم المعادلة التالية

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \dots \dots \dots (18)$$

وطاقة التفكك (D_e) تعطى تقريبا بالمعادلة (19).

$$D_e \cong \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \dots \dots \dots (19)$$

وذلك بعد إهمال كل الثوابت اللاتوافقية عدا $\omega_e x_e$, وبالتالي نجد إن

$$D_0 = D_e - \frac{E_0}{hc} \dots \dots \dots (20)$$

أما قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية اللاتوافقية فهي: $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. علماً إن الانتقالات $\Delta V = \pm 2, \pm 3$ تكون ضعيفة جداً وتسمى بالحزم فوق الأساسية (Over tone bands) وتردداتها تساوي تقريباً مضاعفات تردد الحزمة الأساسية (Fundamental Band).

تتميز حسابات الطرائق شبه التجريبية بسرعة التنفيذ، فقد لجأ علماء الكم الى سبل التقريب ومن هذه الطرائق المتقدمة شبه التجريبية التي استخدمت في البحث هي طريقة MNDO-PM3 حيث ان هذه الطريقة ترتقي الى مستويات متقدمة الى حد ما وخصوصاً عند تناول جزيئات تحتوي على تأثيرات الكترون-الكترن او على ازواج الكترونية وهي الخاصية التي تتميز بها جميع الجزيئات العالية الطاقة (HEM). لذا فان طريقة MNDO-PM3 المحسوبة ضمن برنامج الـ WinMopac7.21 جعلت هناك

تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبياً وهذا التقارب كان هو المحفز الاساس لاستخدام طريقة PM3. تم في هذا البحث استعمال ثلاثة برامج حسابية أساسية وهي :

1- برنامج PCMODEL : هو برنامج بصيغة طرائق الميكانيك الجزيئي (Molecular Mechanics) (MM) التي تستعمل دوال تحليلية بسيطة $f(r,\theta,\phi)$ تمثل الاحداثيات الداخلية مثل طول الأصرة ، وانحناء الزاوية ، وزاوية السطوح (Dihedral Angle).

ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات بصورة أولية مع تثبيت طبيعة الأواصر بين كل ذرتين من ذرات الجزيئة ، وحساب شكلها الهندسي المتوازن ، ويتم ذلك عن طريق تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة الى أقرب شكل مستقر طاقياً بإجراء عملية تقليل الطاقة إلى الحد الأمثل (Geometry Optimization) .

ومن هذا البرنامج يتم الحصول على ملف يحوي الاحداثيات الداخلية للوضعية التي تم بموجبها تشكيل الجزيئة هندسياً أو فراغياً ، فهذا الملف على صورة مصفوفة وعن طريقها تعرف أطوال الأواصر وقيم زوايا التآصر، وقيم زوايا السطوح (Dihedral Angle) وغيرها . ويعد هذا الملف مدخلاً إلى البرنامج التالي وهو WinMopac7.21 .

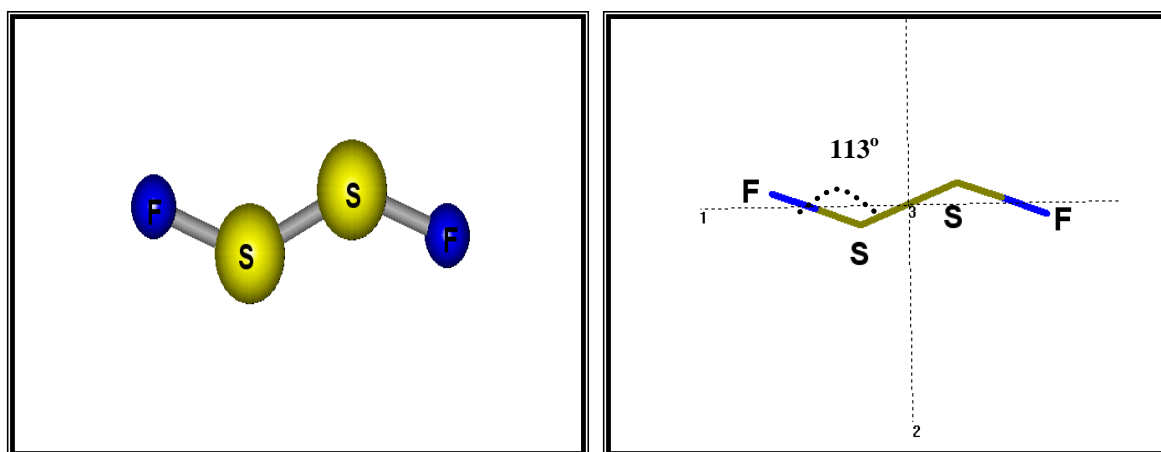
2- برنامج WinMopac7.21: كغيره من برمجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) فقد نمت تطبيقات هذه البرمجيات في السنوات الاخيرة ، وأضحى لها الحضور الكبير في كثير من البحوث والدراسات وفي المجالات العلمية المختلفة ، وقد وفر برنامج الموباك وغيره الحل المناسب لل صعوبات العملية والميدانية في دراسة هذه المواد نظراً لحساسيتها وخطورتها وسرعة تفاعلها . وكذلك وفرت هذه البرامج الكثير من الجهود في مجال البحث العلمي، منها تعيين منحنيات سطوح الطاق [8] ، و تحديد الشكل الهندسي للبوليمرات والطاقات النسبية لجزيئات معقدة أخرى [9] وغيرها . كما قمنا عن طريق هذا البرنامج بحساب بعض الخصائص والدوال الحرارية للجزيئات مثل حرارة التكوين (Heat of formation) والسعة الحرارية (Heat capacity) والانتالبي (Enthalpy) والانتروبي (Entropy) اضافة إلى طاقة جيبس الحرة (Gibb's free energy) مع رسم العلاقة البيانية لكل حالة من الحالات الحرارية .

ويقوم برنامج WinMopac7.21 بقراءة القيم الناتجة من برنامج PCMODEL وبالتالي يتم حساب الكثير من الكميات والخصائص الجزيئية مثل الأطياف الاهتزازية ، والكميات الترموديناميكية ، وثوابت القوى وغيرها .

3- برنامج HyperChem : يعتبر هذا البرنامج برنامجاً تكملياً لحساب باقي الخصائص . فبعد رسم الجزيئة وتحديد الذرات بابعاد محددة يتم اجراء الافضلية الهندسية الجزيئية للحصول على الشكل المستقر بأقل طاقة جهد باختيار إحد الطرائق شبه التجريبية ، إذ تم اعتماد هذا البرنامج على طريقة MNDO-PM3 ، ومن ثم حساب الخصائص، والتي منها وصف انماط الاهتزاز الاساسية وصفا كاملاً بتردداتها ومستوى تماثل كل نمط ، ورسم هذه الانماط باسمهم ، بحيث يمثل كل سهم اتجاه حركة الذرة ، مع الشدة . كذلك اعطاء القيم الذاتية الطاقية للمدارات مع تماثل كل مستوي ورسم هذه المستويات ، مع بيان أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات مع قيمة الطاقة (E_{HOMO}) ، وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول ومقدار قيمته من الطاقة ايضاً (E_{LUMO}) ، ورسم هذه المدارات ببعدتين (2D Contours) وبثلاثة ابعاد (3D Isosurface) .

(3) النتائج والحسابات :

ولغرض توضيح التركيب الجزيئي فقد تم اعتماد حساب المحاور الداخلية (Internal coordinates) (r,θ,ϕ) من خلال برنامج لـ (PC-Model) ، كما تم رسم الزاوية المحصورة بين الاواصر ومقدارها (113°) ، والشكل (1) يبين الشكل التخطيطي لجزيئة (S_2F_2) والزاوية المحصورة بين الاواصر مع بيان المحاور الداخلية للجزيئة .



الشكل (1) يمثل التركيب الجزيئي لجزيئة (S_2F_2) مع بيان المحاور الداخلية والزاوية المحصورة بين الاواصر

حيث ان عدد الذرات المكونة للجزيئة (N=4) وبذا تكون عدد درجات الحرية (3N=12) درجة، عدد الانماط الاهتزازية وحسب القاعدة (3N-6) لكونها جزيئة غير خطية هي (6) درجات؛ وهناك (3) درجات للحركة الدورانية و (3) درجات للحركة الانتقالية. ولقد تم رسم الشكل التركيبي للجزيئة من خلال برنامج ال-Hyper Chem وهو الشكل الهندسي عند حالة الاتزان للجزيئة ،اي اقل مستوى للطاقة ،وبتكرار عملية ال-(Optimization) نحصل على افضل شكل متوازن ومستقر، حيث ان الطاقة الادنى هي المعيار في الشكل المستقر .

وبعد رسم الجزيئة باستخدام المحاور الداخلية (Internal Coordinat) للجزيئة (r,θ,φ)، (حيث تمثل (r) طول الاصرة بالانكستروم و (θ) هي الزاوية بين ثلاث ذرات والتي تقاس (بالدرجة) اما (φ) فهي زاوية السطوح (Dihedral angle) والتي تقاس بالدرجة ايضاً، والحصول على الافضلية لاحسن وضع هندسي للجزيئة (Optimization) وذلك من خلال استخدام برنامج ال-(PC-Model) نحصل على المصفوفة الابتدائية الخاصة بالجزيئة وكما في جدول(1) والذي يحتوي على الذرات المكونة للجزيئة والمسافة بين هذه الذرات وقيم الزوايا بين الاواصر وعلى زوايا السطوح .

| Atom | Distance (r) (Å) | Opt. | Angle (θ°) | Opt. | Dihedral (φ°) | Opt. | A | B | C |
|------|------------------|------|------------|------|---------------|------|---|---|---|
| F | 0.00000 | 0 | 0.000000 | 0 | 0.000000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S | 1.462062 | 1 | 0.000000 | 0 | 0.000000 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| S | 1.625056 | 1 | 113.058400 | 1 | 0.000000 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| F | 1.502882 | 1 | 114.009300 | 1 | 180.000000 | 1 | 3 | 2 | 1 |

جدول (1) المصفوفة الابتدائية لجزيئة (S₂F₂)

بعد الحصول على المصفوفة الابتدائية وادخالها في برنامج ال-(WinMopac7.21) يتم الحصول على بعض الخصائص المهمة والتي هي جزء من الخصائص المحسوبة لاحقاً، وقد تم الحصول عليها عند موضع الاتزان للجزيئة (أي عند موضع الاستقرار)، والجدول(2) يوضح قيم هذه الخواص ووحدة القياس لكل منها .

| Quantity | Magnitude | Unit |
|-------------------------|-------------|-----------|
| Final heat of formation | -61.00164 | Kcal/mol |
| Total energy | -1251.98395 | eV |
| Electronic energy | -2545.81453 | eV |
| Core-core repulsion | 1293.83058 | eV |
| Ionization potential | 10.22893 | eV |
| No. of filled levels | 13 | Level |
| Molecular weight | 102.117 | a.m.u |
| Computation time | 0-0-1 | h-min-sec |
| Zero point energy | 3.588 | Kcal/mol |

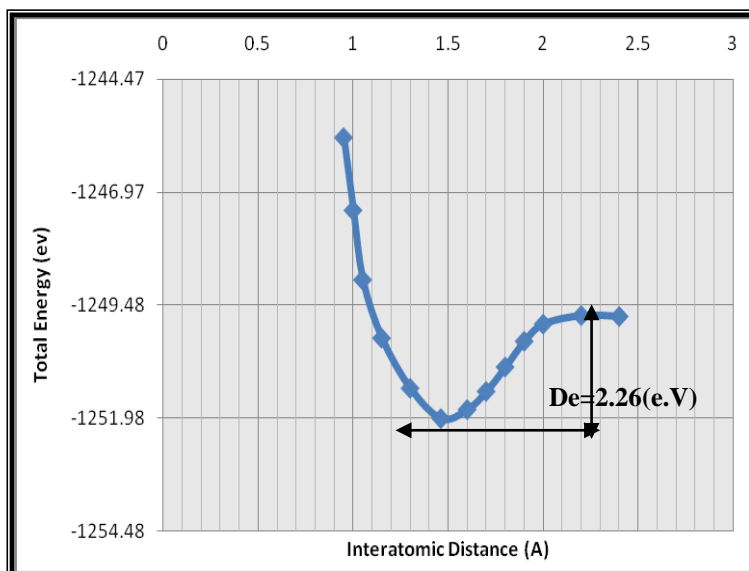
جدول (2): نتائج بعض الخصائص المهمة لجزيئة (S₂F₂) المحسوبة ببرنامج ال-(WinMopac7.21)

ومن الخصائص الفيزيائية المهمة التي تم حسابها من خلال برنامج ال-(WinMopac7.21) وباستخدام احدى الطرائق شبه التجريبية وهي (MNDO/pm3) حساب عزم القصور الذاتي للجزيئة والتي تكون مختلفة في قيمها [10] وهي :
 $I_A=0.903907\text{cm}^{-1}$, $I_C=0.067510\text{cm}^{-1}$, $I_B=0.069992\text{cm}^{-1}$.
 وكذلك تم قياس عزم ثنائي القطب للجزيئة (Dipole moment) والذي هو مجموع عزوم الاواصر في الجزيئة وكانت قيمته (0.00081D) .

(1-3) منحنى طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئة S₂F₂ :

ان الحد الادنى للطاقة هو المعيار الذي يحدد البنية التي تتبناها جزيئة فلوريد الكبريت بالحصول على أفضل وضع هندسي للجزيئة عن طريق إجراء عملية الافضلية (Optimization) للجزيئة ، فبعد ادخال المصفوفة الابتدائية في برنامج (WinMopac7.21) نجري عملية الافضلية لجميع ذرات الجزيئة ويتغير المسافة بين (S-F) واخذ بالمقابل الطاقة الكلية للجزيئة عند كل مسافة وكما في جدول(3)، حيث يتم رسم منحنى الجهد، وعند مسافة الاتزان (r=r_{eq}) يتم الحصول على أقل مقدار للطاقة (عند حالة الاستقرار) وكانت تساوي (E_{total}= -1251.98 eV) عند مسافة الاتزان (r_{eq}=1.46202 Å) ، وعند هذه المسافة تحسب الخواص الطيفية والخاصة بالانماط والترددات والشدة والتمائل ولكل نمط. والشكل (3) يوضح منحنى طاقة الجهد للجزيئة عند موضع الاتزان.

| Total energy (eV) | Distance (Å) |
|-------------------|--------------|
| -1245.76 | 0.95 |
| -1247.37 | 1.0 |
| -1248.91 | 1.1 |
| -1250.20 | 1.2 |
| -1251.31 | 1.3 |
| -1251.98 | 1.462062 |
| -1251.78 | 1.6 |
| -1251.38 | 1.7 |
| -1250.84 | 1.8 |
| -1250.27 | 1.9 |
| -1249.89 | 2.0 |
| -1249.70 | 2.2 |
| -1249.72 | 2.4 |



شكل (3): منحنى طاقة الجهد لجزيئة (S₂F₂) عند موضع الاتزان بفرض ان الاصرة S-F هي الاصرة الفاعلة.

جدول (3): ابعاد الاواصر بين الذرات وما يقابلها من قيم الطاقة.

ونلاحظ من الشكل (3-4) ان المسافة عند الاتزان (r=r_{eq}=1.46206 Å) وعندها كانت قيمة الطاقة مساوية إلى (E_{min}= -1251.98 eV) ، وبزيادة المسافة بين الذرات تزداد الطاقة الحركية للذرات بسبب تنافر (نواة - نواة) ، وبالتالي فإن زيادة الطاقة تزيد من الطاقة الحركية للذرات المتباعدة جداً مما يؤدي الى تنفك الذرات ، وطالما ان هذه الطاقة ليست محددة لذا فان الطيف الناتج يمثل التنفك [10] ، حيث طاقة تفكك الاصرة (S-F) هي (D_{eq}=2.26 eV).

(2-3) حساب الترددات الاهتزازية لجزيئة S₂F₂ :

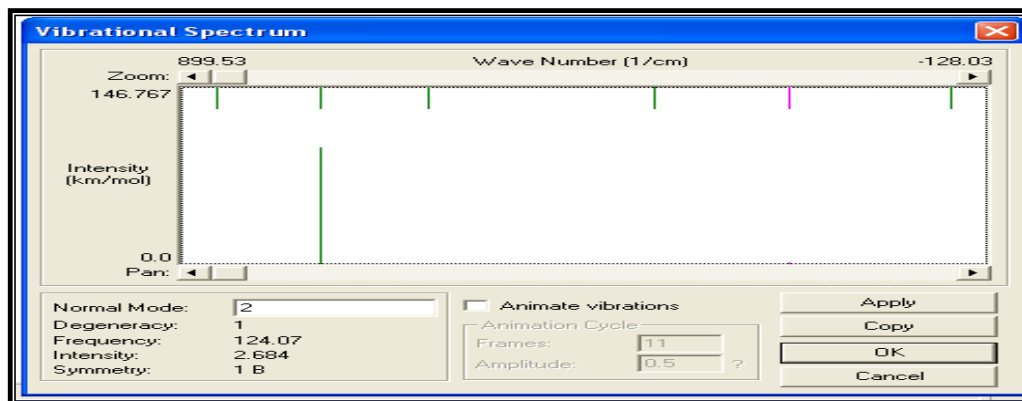
بعد رسم منحنى الجهد الخاص بالجزيئة عند موضع الاتزان (r=r_{eq}) يتم حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة بعد ان يتم اخذ المصفوفة النهائية لوضع الاتزان وباستخدام برنامج (WinMopac7.21) وبطريقة (MNDO/pm3) الشبه تجريبية حيث يتم حساب الترددات بدلالة العدد الموجي وبوحدة (cm⁻¹) ومن ثم حساب الطول الموجي عند كل تردد، وبما ان الجزيئة غير خطية لذا يكون عدد انماط الاهتزاز للجزيئة وحسب القاعدة (3N-6) هي (6) انماط اهتزاز والجدول(4) يوضح أهم النتائج التي تم الحصول عليها للترددات الاساسية (Fundamental Frequencies) للجزيئة والاطوال الموجية المقابلة لها.

| No. vibration | Wave number ν (cm ⁻¹) | Wave length λ (μm) |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 81.58 | 122.55 |
| 2 | 123.85 | 80.74 |
| 3 | 296.20 | 33.76 |
| 4 | 582.92 | 17.15 |
| 5 | 720.50 | 13.87 |
| 6 | 852.83 | 11.72 |

جدول (4): الترددات الاهتزازية لجزيئة (S₂F₂) والاطوال الموجية المقابلة لها

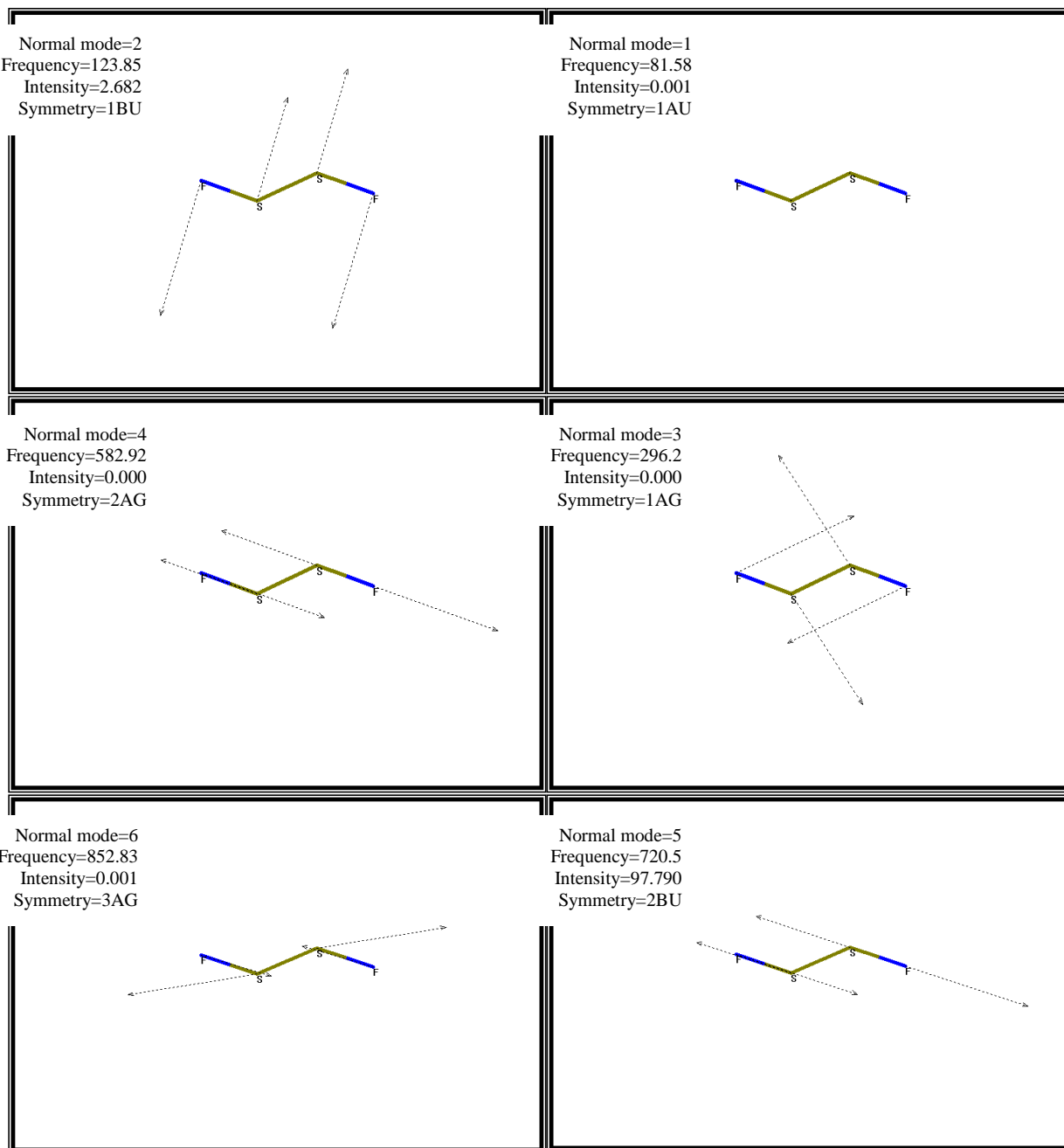
(3-3) وصف انماط الاهتزاز لجزيئة (S₂F₂) :

باستخدام برنامج الـ (Hyperchem) يتم حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة بوحدة (cm⁻¹) مع اعطاء بعض الخصائص الطيفية الاخرى مثل شدة كل نمط (Intensity) بوحدة (km/mol) وكذلك نوع التماثل (Symmetry) لكل نمط من انماط الاهتزاز للجزيئة والشكل (4) يمثل نافذة البرنامج التي يتوضح فيها انماط الاهتزاز الاساسية.



شكل (4) : يمثل احدى خطوات برنامج الـ (Hyperchem) والتي يتوضح فيها أنماط الاهتزاز الاساسية

ولقد تم وصف (6) انماط اهتزاز للجزيئة حسب القاعدة (3N-6) مع توضيح اتجاهات الحركة بالاسهم وكذلك قيمة تردد كل نمط وشدته وتمائله. وكما في الاشكال التالية :



شكل (5) : وصف انماط الاهتزاز لجزيئة S_2F_2 وتوضيح قيمة تردد كل نمط مع الشدة والتماثل.

ولقد تم توضيح اتجاهات الحركة الاهتزازية بالاسهم، حيث ان طول السهم نسبة الى سهم اخر في الرسم نفسه او النمط نفسه يبين الكمية التي تزاوج بها الذرة المرتبطة بها عند اية لحظة نسبة الى الازاحة الانية للذرة المرتبط بها السهم الاخر، وتعد اطوال الاسهم نسبة الى المسافات ما بين الذرات في الرسوم مبالغاً فيه [11].

(4-3) القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزيئية لـ S_2F_2 :

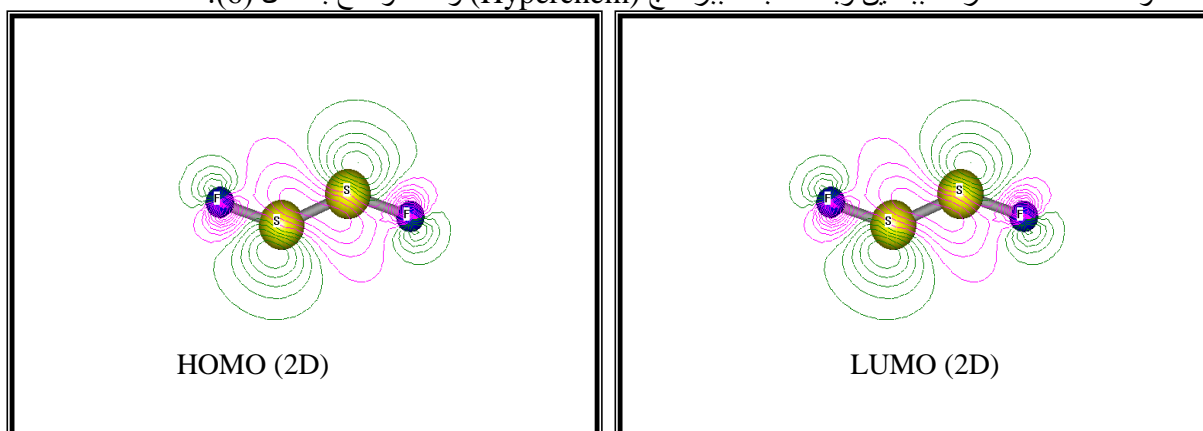
لقد تم حساب ودراسة بعض الخواص الطيفية الأخرى ومنها حساب قيم الطاقة للمدارات المشغولة وغير المشغولة بالالكترونات وكما في الجدول (5) ، وبعد الحصول على أفضل وضعية للجزيئة نحصل على المدارات الجزيئية والقيمة الطاقية لكل مدار وتمائل كل مستوي، ولقد كان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات (13) مدار و(3) مدارات غير مشغولة.

| Eigen values | | | |
|--------------|-------------|------------|-------------|
| E_{HOMO} | | E_{LUMO} | |
| No. level | Energy (eV) | No. level | Energy (eV) |
| 1 | -10.22893 | 1 | -3.36000 |
| 2 | -10.34035 | 2 | -0.35062 |
| 3 | -12.42076 | 3 | 0.12667 |
| 4 | -14.73105 | | |
| 5 | -17.02359 | | |
| 6 | -17.14159 | | |
| 7 | -17.83437 | | |
| 8 | -17.96446 | | |
| 9 | -18.10873 | | |
| 10 | -18.75248 | | |
| 11 | -23.47597 | | |
| 12 | -27.64842 | | |
| 13 | -30.14425 | | |

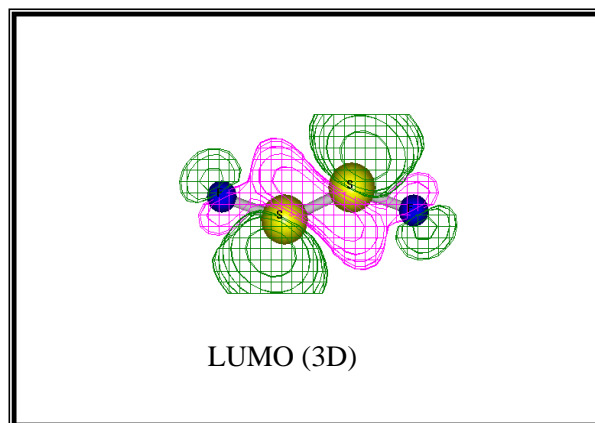
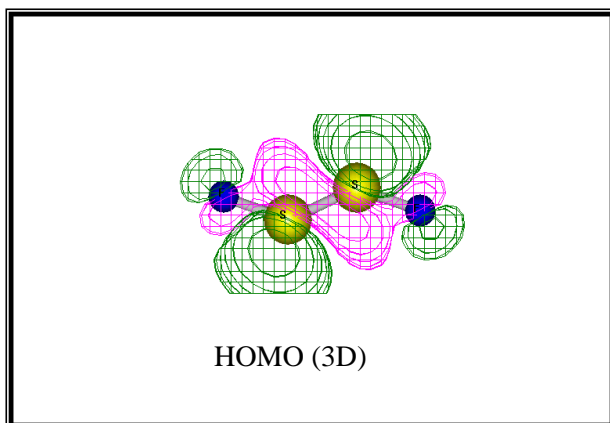
جدول (5): القيم الذاتية لمستويات الطاقة كما حسبت ببرنامج الـ (WinMopac 7.21)

نلاحظ من الجدول (5) ان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات 13 مداراً وان أول مستوي يمثل أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) ومقدار طاقته ($E_{HOMO} = -10.22893$ (eV)) اما تمائل هذا المستوي (7AU) . اما المدارات غير المشغولة بالالكترونات عددها 3 مستويات وان أول مدار يمثل أوطئ مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) ومقدار طاقته ($E_{LUMO} = -3.360$ (eV)) وتمائله (7BG) ، ونلاحظ ان المدارات المشغولة تحتوي على الكترونين يختلفان بالاتجاه (البرم- Spin)، وعند اخذ القيمة المطلقة لطاقة المدار المشغول الاول نحصل على جهد التأين (Ionization potential) ويرمز له (I.P) وهي الطاقة اللازمة لابعاد اوهن الكترون مرتبط بالذرة المتعادلة وكانت قيمته ($I.P = 10.22893$ (eV)) في حين كانت القيم المأخوذة من الأدبيات هي (10.41 eV) بطريقة [PI] [12] ، و(10.20 eV) بطريقة [PE] [13] . كما ويمكن معرفة الالفة الالكترونية للجزيئة (Electron affinity) وذلك بأخذ قيمة أول مدار جزيئي غير مشغول وتساوي (3.360 eV) .

لقد وضحت هذه المدارات ببعدين وبثلاثة ابعاد ببرنامج (Hyperchem) وكما موضح بالشكل (6):



شكل (6-a): أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات (HOMO) وادنى مدار غير مشغول (LUMO) ببعدين (2D)

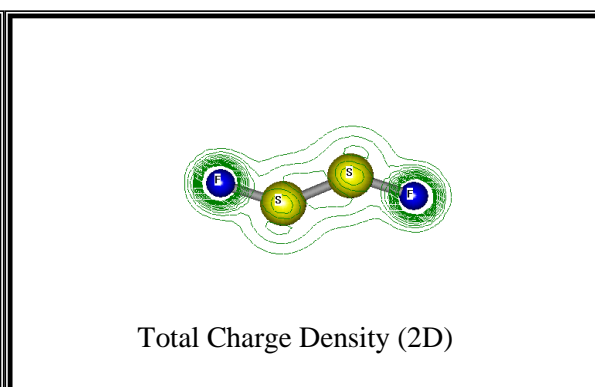
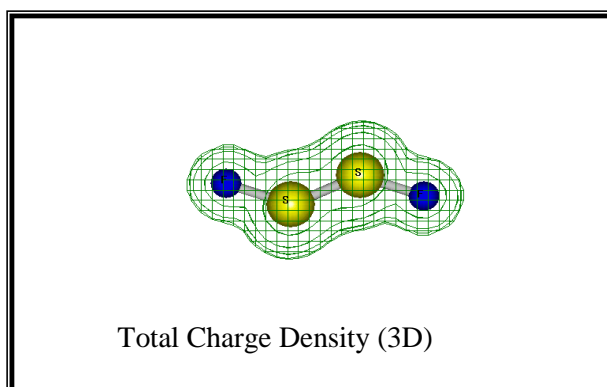


شكل (b-6): أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات (HOMO) وأدنى مدار غير مشغول (LUMO) بثلاث ابعاد (3D)

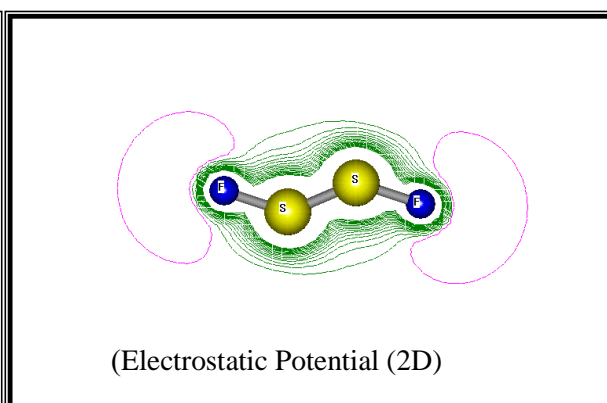
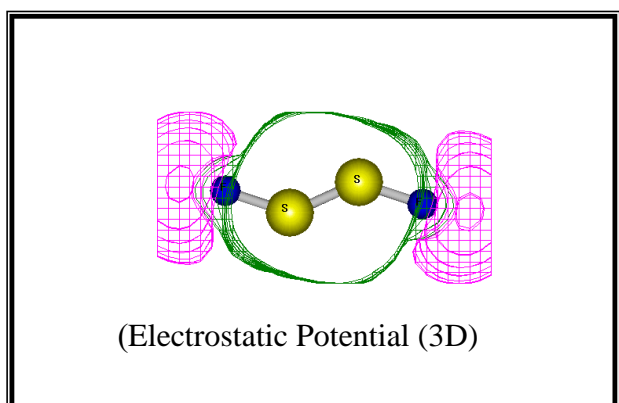
وبعد معرفة قيمة الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول وقيمة أوّلى مدار جزيئي غير مشغول، يمكن حساب فجوة الطاقة بين المستويين (Energy gap) حيث كانت:

$$E.G. = E_{LUMO} - E_{HOMO} = -3.360 - (-10.22893) = 6.9383 \text{ (eV)}$$

كما تم حساب خصائص طيفية أخرى ومنها كثافة الشحنة الكلية (Total charge density) للجزيئة، وكذلك جهد الكهربية الساكنة (Electrostatic potential). وكما موضح بالشكل (7).



شكل (a-7): توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئة (S₂F₂) ببعدين وبثلاث ابعاد



شكل (b-7): جهد الكهربية الساكنة لجزيئة (S₂F₂) ببعدين وبثلاث ابعاد

ونلاحظ من الشكل (a-7) ان كثافة الشحنة الالكترونية تتمركز حول الذرات الاكثر كهروسلبية، لذا نلاحظ ان معظم الشحنة تتجمع حول ذرات الهالوجين (ذرة الفلور هنا) الاكثر سالبية من ذرة الكبريت .

(6) مقارنة بين الطرائق شبه التجريبية في حساب بعض الخواص الفيزيائية لجزيئة S2F2

لقد تم حساب بعض الخصائص الطيفية البصرية والحرارية لجزيئة S2F2 وبطرائق مختلفة ، اخذت هذه الحسابات عند تحقق شرط الاتزان $r=r_{eq}$ (عند الشكل المستقر للجزيئة) وكما في الجدول (12)

| PHYSICAL PROPERTIES | MNDO-PM3 | MNDO-AM1 | MINDO/3 | MNDO |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| FINAL HEAT OF FORMATION (kcal/mol) | -61.00164 | -46.80588 | -49.88321 | -41.26043 |
| TOTAL ENERGY(eV) | -1251.983 | -1359.206 | -1398.639 | -1414.578 |
| ELECTRONIC ENERGY(eV) | -2545.814 | -2791.900 | -2907.634 | -2912.074 |
| CORE-CORE REPULSION(eV) | 1293.830 | 1432.694 | 1508.995 | 1497.496 |
| IONIZATION POTENTIAL (eV) | 10.22893 | 9.86092 | 9.59802 | 11.17241 |
| NO.OF FIELD LEVELS | 13 | 13 | 13 | 13 |
| MOLECULAR WEIGHT (amu) | 102.117 | 102.117 | 102.117 | 102.117 |
| ZERO.P.ENERGY Kcal/mol | 3.588 | 2.953 | 2.925 | 3.201 |
| PRINCIPAL MOMENTUM OF INERTIA(cm ⁻¹) | A=.903907 B=.069992 C=.067510 | A=.823593 B=.057843 C=.052365 | A=.802547 B=.049992 C=.048695 | A=.79985 B=.04548 C=.04254 |

جدول (12) يمثل حساب بعض الخصائص الطيفية لجزيئة S2F2 وبطرق شبه تجريبية مختلفة عند تحقق شرط الاتزان

(4) الاستنتاجات:

من خلال دراسة الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئة (S₂F₂) امكن استنتاج الاتي:
1. الوزن الجزيئي للجزيئة كان مساوياً الى (102.117a.m.u)، وبما ان التردد ($v=c/\lambda$) يتناسب تناسباً عكسياً مع الوزن

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$$

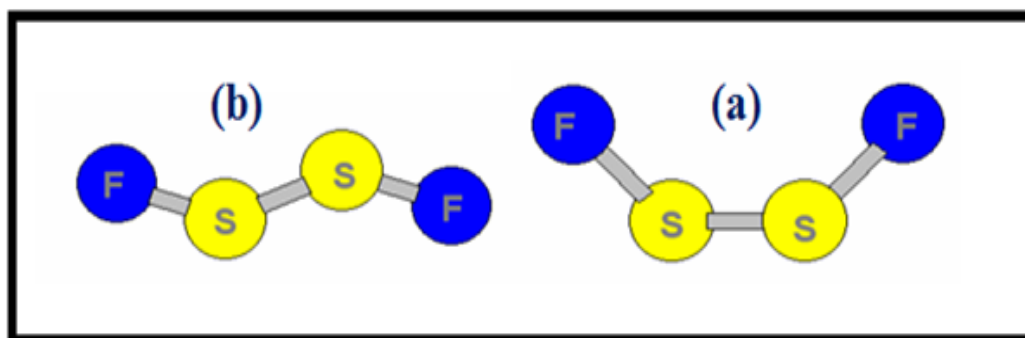
الجزيئي حسب العلاقة:

حيث ان M هي الكتلة المختزلة و K ثابت القوة للاصرة، لذلك فان قيم الترددات للجزيئة تكون كبيرة، والتي كانت تتراوح بين cm^{-1} (852.83-81.58)، لذا فزيادة الوزن الجزيئي يقل التردد.

2. ان مسافة التوازن للجزيئة كانت تقريباً مساوية (1.462)Å، وقيمة الطاقة الى (E_T=-1251.983 eV) ، اما طاقة التفكك للجزيئة فكانت مساوية الى (De=2.26 eV).

3. تمتلك الجزيئة من المدارات الجزيئية المشغولة بالالكترونات (13) مدار؛ وكانت قيمة الطاقة لاعلى مدار مشغول (E_{HOMO}=-10.22893eV) وهو يمثل قيمة جهد التأين ، وللجزيئة عدد من المدارات غير المشغولة بالالكترونات وهي (3) مدارات فقط؛ وكانت قيمة الطاقة لأوطاً مدار (E_{LUMO}=-3.3600eV) وهو يمثل قيمة الالفة الالكترونية للجزيئة.

4. ان الوضع المستقر لجزيئة (S₂F₂) يجعلها تتخذ شكل القارب (boat) او شكل الكرسي (chair)، فلقد تم حساب الشكل الهندسي المتوازن والخصائص الطيفية لجزيئة (S₂F₂) وباعتبارها الاكثر استقراراً من الجزيئات الاخرى، فلقد اتخذت وضعيتين فراغيتين مختلفتين، بحيث ان هذه الجزيئة تختار افضل وضعية للتوازن، حيث اتخذت شكل القارب كما في الشكل (13-a) ، وشكل الكرسي كما في الشكل (13-b) ، وكما مبين:



شكل(13) يمثل الوضعيات التي اتخذتها جزيئة (S₂F₂) الاكثر استقراراً هي شكل القارب(a) وشكل الكرسي(b). (chair form) (b).

المصادر:

- 1-XU, L.-H. , and HouGen, J. T. , J.Molec.Spectrosc. ,169,396, (1995) .
- 2-Dewar M.J.S. and Ramsden C.A. , J.Chem. Soc.Perkin Trans.1 ,1839 , (1974) .
- 3- Wartewig,S., "IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2003).
- 4-Atkins,P., Friedman, R., "Molecular Quantum Mechanics"; Fourth Edition, Springer-Verlag New York, Inc. 2005.
- 5-John P. Lowe, Kirk A.Peterson, "Quantum Chemistry"; Third Edition, Elsevier Academic Press. 2006.
- 6-Fletcher,N.H, "Harmonic? Anharmonic? Inharmonic?"; Am. J. Phys., Vol. 70, No. 12,1205-1207., 2002.
- 7 - "الواصر الكيميائية وطاقة الاصرة" تأليف د.ت.ساندرسن,ترجمة د.جعفر كاظم جواد، ود.مرسي محمد مرسي (1985).
- 8- A. F. Jalbout, J. of Molec. Struct. Theochem. 585, 199-203, (2002) .
- 9- C. Oretir ,J. of Molec. Struct. Theochem. 588,145,153,(2002).
- 10- Banwall C. N. " Fundamental of Molecular Spectroscopy ",McGraw –Hill Company (1983) .
- 11- M.J.S. Dewar and W. Thiel , J Am.Chem. Soc. 99, 4899, 4907,(1977) .
- 12- LEE, T. J. , and RICE , J. E., J. Amer. Chem. Soc. ,114 , 8247, (1992).
- 13-The Aldrich Library of Infrared Spectra Second. Edition. Charles J. Powchert Copyright by Aldrich. Chemical ,(1975) .