

حساب بعض الخصائص الفيزيائية لجزيئة CO_2 و H_2O باستعمال أحد الطرائق شبه التجريبية

م. نغم محي التميمي
العراق/ جامعة كربلاء/ كلية العلوم / قسم الفيزياء
الاختصاص الدقيق:فيزياء جزيئية

الخلاصة

في هذا البحث تم دراسة بعض الخواص الطيفية والفيزيائية باستخدام الحسابات النظرية شبه التجريبية , حيث استخدمت طريقة MINDO/PM₃ لدراسة التركيب الجزيئي لمنظومة جزيئة خطية هي CO_2 , وجزيئة لاخطية هي H_2O , في منطقة الأشعة تحت الحمراء, وهذه الدراسة كانت تحت شرط الحصول على التركيب المستقر للجزيئة عند مسافة التوازن (r_{eq}) والتي تحصل فيها الجزيئة على اقل قيمة للطاقة الكلية, حيث كانت قيم الطاقة الكلية لثنائي اوكسيد الكربون (-706.17755 eV) وللماء (-325.304 eV) عند مسافة التوازن (1.18 \AA) , (0.933 \AA) للجزيئات على التوالي . كما تم دراسة الترددات الاهتزازية لهذه الجزيئات وعدد الانماط الاهتزازية لها وتمثيل هذه الانماط على شكل رسومات , مع اعطاء شدة كل نمط من هذه الانماط .

ABSTRACT

In this work some spectroscopic and physical properties have been studied using theoretical semi-empirical calculations by MINDO/PM3 method to study the molecular structure for linear molecules and non linear molecules they are; carbon dioxide (CO_2) , and water molecules (H_2O) respectively in Infra-red region .

This study happen under condition: when we get the equilibrium structure for molecules at minimum total energy (at equilibrium distance r_{eq}) . for CO_2 molecule total energy was (-706.17755) eV , and water was (-325.3) eV at bond length (1.18 \AA) , (0.933 \AA) respectively .

The other purpose from this paper calculate and study the fundamental vibrational frequencies, and given the number of mode for these molecules , we represented these modes graphically described intensity every mode .

المقدمة

تعتبر الخواص الجزيئية (الطاقة , حرارة التكوين القياسية , والترتيب الجزيئي المتوازن)....ألخ من المواضيع المهمة للفيزياء والكيمياء, والمركبات تتكون عادة من ذرات أو جزيئات ذات أشكال احتمالية مختلفة وحسب تماثل أو وضعية الجزيئة. فلمناقشة شكل الجزيئة لابد من معرفة قيمتها الطاقية عند ابعاد مختلفة بين الذرات المكونة لها. ويعرف الشكل المستقر للجزيئة (Equilibrium Structure) بالشكل ذي أصغر محتوى طاقي بين جميع الأشكال الاخرى القريبة منه (1) .

تعتبر معادلة شرودنكر *Shrödinger equation* 1925 الأساس في اعطاء وصف دقيق للدالة الموجية المرافقة للجسيم (2) . ولكن اقتصر استخدامها للانظمة الذرية البسيطة , فكان لا بد من اللجوء الى طرائق تقريبية للوصول الى حلول اكثر ملائمة لهذه الانظمة . لجأ علماء الكم الى سبيل التقريب لمعالجة حسابات الجزيئات البسيطة حيث عمدوا الى اجراء تقريب على التكاملات الواردة ضمن معالجات روتهان-هال واطلق على هذه المعالجة بالطرائق شبه التجريبية. استعمل العالم هارنري فوك (H.F) لحساب الطاقة بأسلوب المجال المنسجم لذاته [SCF][self consistent field] اذ ان الدوال الموجية للمدارات الجزيئية تعطى بحاصل الجمع الخطي للدوال الذرية للمدارات الذرية (LCOA) والتي عبر عنها هيكل (3) سابقا والتي سميت بنظرية هيكل للمدارات الجزيئية.

ان برامجيات الكيمياء النظرية تهتم بتطبيق الاسس النظرية والرياضية في حل المسائل الكيميائية , وتعد برامجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) احدى اهم هذه التطبيقات فيمكن من خلال البعض منها 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 .

تقسم برامجيات النمذجة الجزيئية الى ثلاثة انواع (4) رئيسية وهي :-

أولاً- حسابات ميكانيك الكم المعتمدة على الترتيب الالكتروني

Ab-initio Electronic Structures Calculations .

ثانياً- الحسابات المعتمدة على الطرائق شبه التجريبية Semiempirical Methods .

ثالثاً- حسابات الميكانيك الجزيئي Molecular Mechanics .

تعتمد الحسابات النظرية للنوعين الاول والثاني على ميكانيك الكم في حين تعتمد حسابات النوع الثالث على مبادئ الفيزياء الكلاسيكية والذي يلغي معالجات الترتيب الالكتروني للمادة وبالتالي فهو محدد الفائدة في مثل هذه الدراسات, ويستفاد منها في تقريب شكل الجزيئة الى الشكل الحقيقي الى حد ما. يكتسب حساب ترددات الاهتزاز الجزيئية اهمية كبيرة جدا في الكيمياء

والفيزياء, اذ انه يمكن من تعيين الانماط الاهتزازية المقاسة تجريبيا وبصورة مطلقة, وقد سبق استخدام اطيف الاهتزاز الجزيئية في الكيمياء والفيزياء لاغراض التحليل وتعيين الشكل الجزيئي لمثيلاتها من القياسات الطيفية. يمكن وصف الحركات الاهتزازية بدلالة حركات بسيطة تسمى انماط الاهتزاز Modes of Vibration ويعتمد 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 (5). وقد كان للتطور السريع الحاصل في البرامجيات والسرعة الهائلة التي وصلت اليها الحاسبات الاثر الاكبر في تطوير المعالجة النظرية للاطيف الجزيئية. حيث طور كلا من ديوار (Dewar) ومجموعته (6), وبوبل (Pople) ومجموعته (7), وغيرهم برامجيات لحساب الصفات الترموديناميكية وحساب الشكل الهندسي المتوازن والطاقة لكل المستويات الجزيئية للمركبات متخذين من معادلة شرودنكر والحلول التقريبية لها الاساس في صياغة البرامج (7)

الحسابات النظرية

الطرائق شبه التجريبية واسعة الاستخدام كثيرا في السنوات الاخيرة في فيزياء وكيمياء الكم (8) ويستند على نظرية المدار الجزيئي (Molecular Orbital Theory -MOT) وتستخدم هذه الطرائق نفس الصيغ الرياضية التي تستخدمها طرق (Ab-initio) الا انها تختلف عنها باهمال كثير من النواتج الصغيرة القيم للتكاملات وذلك لغرض التسريع في الحسابات بالمقارنة مع (Ab-initio).

تعتبر الطرائق شبه التجريبية اسرع بكثير في تنفيذ العمليات وايجاد النواتج ولكنها اقل دقة من طريقة Ab-initio لكون الطريقة الاخيرة تأخذ في الحسابات بنظر الاعتبار جميع الالكترونات. ولقد تم تصنيف الطرائق شبه التجريبية الى عدة طرق ومنها الطريقة الحديثة (Parameterization-3 of MNDO)(PM3) والتي اعتمدت تقريبا هارترى-فوك المقيد (Restricted Hartree-Fock Theory- RHF), حيث اشتملت الدالة الموجية الكلية في هذه الطريقة المقيدة (RHF), على جزء يمثل البرم الالكتروني للحالتين, حالة البرم الالكتروني الى الاعلى (α) والاخرى تمثل البرم الالكتروني الى الاسفل (β). ويمكن حساب الطاقة الالكترونية بطريقة RHF بالمعادلة التالية:

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

حيث H_{ii}^{core} تمثل القيمة المتوقعة expectation value لهاملتوني اللب الالكتروني الواحد. J تمثل التناثر الالكتروني (Electronic Repulsion) بين الذرة i , والذرة j . K تمثل التبادل الالكتروني (Electronic Exchange) وعليه فان معادلة شرودنكر تأخذ الصيغة التالية :- (9)

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

فالمعادلة (2) تدعى بهارترى-فوك او معادلة المجال المنسجم لذاته (Self-consistent field). 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. فاذا تم اختيار ثلاثة محاور (x, y, z), تتوزع درجات الحرية هذه الى درجات حرية للحركة الانتقالية والدورانية والاهتزازية.

لذلك فان عدد الانماط الاهتزازية الاساسية تكون مساوية الى ($3N - 6$) للجزيئات المتعددة الذرات غير الخطية ومساوية الى ($3N - 5$) للجزيئات الخطية. 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 (E.B.Wilson) التوصل الى حساب الترددات الاهتزازية في وصف المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية (10).

$$\sum_j L_j (F_{ij} - \lambda_k M_{ij}) = 0 \dots \dots \dots (3)$$

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.

$$| F_{ij} - \lambda_k M_{ij} | = 0 \dots \dots \dots (4)$$

ويعطي حل هذه المحددة عدد n من الجذور (λ_k) بقدر سعة المحددة التجريدية المربعة ويعطي ايضا ترددات الاهتزاز (ν_k) (11). حيث تمثل (λ_k) دالة القيمة الذاتية (eigen value) ترددات الاهتزاز وتعرف بموجب العلاقة الاتية:

$$\lambda_k = 4\pi^2 \nu^2 c^2 \dots \dots \dots (5)$$

حيث c سرعة الضوء و ν تردد الاهتزاز الاساسي.

البرامج المستخدمة في البحث

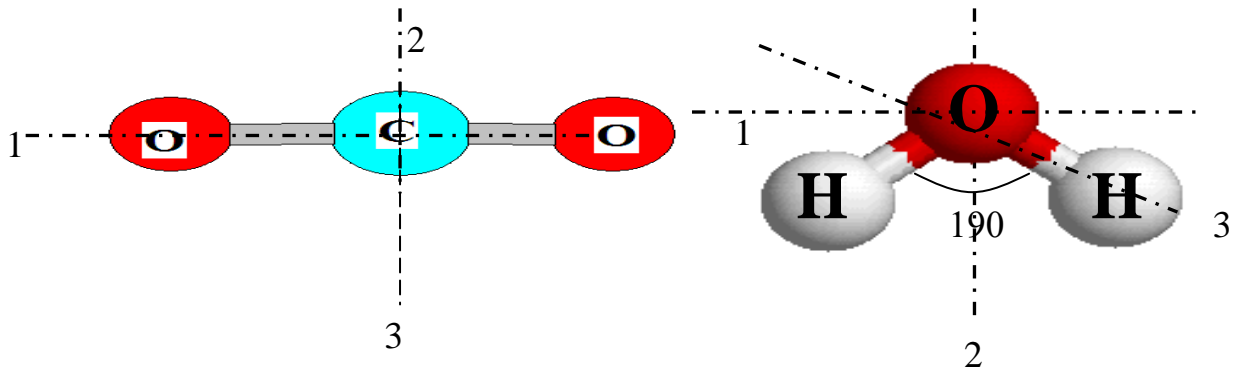
- لقد تم استخدام ثلاث برامج من برامج النمذجة الجزيئية Molecular Modeling وهي:
- 1- برنامج *PCMODEL*: وهو من أكثر البرامج سهولة في استخدامه لتعيين التركيب الكيميائي لعدد من الجزيئات بحيث يختار أقل مقدار للطاقة *Energy Minimization* (14). ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات المستخدمة في البحث وذلك بتحديد المحاور الذاتية الداخلية للجزيئات (r, θ, ϕ) حيث يعتمد تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة على اقرب شكل مستقر طاقيا وبعد الانتهاء من الحساب يتم الحصول على مصفوفة (Matrix) خاصة بالجزيئة والتي تتضمن اطوال الاواصر (المسافة بين الذرتين r) وتشمل ايضا على زاوية محصورة بين ثلاث ذرات (θ), وايضا زاوية السطوح (ϕ).
 - 2- برنامج *Win Mopac 7.21*: ويقصد بالموباك انه وهو البرنامج الاوربتالي الجزيئي شبه التجريبي (Molecular orbital program – Mopac Asemicmpirical). وهو البرنامج الذي يدمج العديد من دوال المصفوفة, ان الغرض العام من هذا البرنامج هو دراسة التفاعلات الكيميائية المتضمنة (الجزيئات والايونات والبوليمرات الخطية) (12). ان حسابات الموباك تعتمد على المعلومات المدخلة الى البرنامج فيعد الحصول على المصفوفة الاولية (INITIAL MATRIX) الخاصة بالجزيئة خلال برنامج ال *PCMODEL* يتم نسخ هذه المصفوفة و استخدامها في برنامج الموباك و بعد تحديد احد طرائق شبه التجريبية (PM_3) فان البرنامج يقوم بقراءة البيانات المدخلة ومن ثم يولد بيانات مخرجة تتضمن النتائج المحسوبة لعدد من الخواص الطيفية.
 - 3- برنامج *HyperChem*: ويعتبر نمطا متعدد الجوانب والبراعات ومحورا لمجموعة من الحسابات القوية والكبيرة حيث يقدم عدة انواع من الحسابات الجزيئية باستخدام حسابات ميكانيك الكم. برنامج ال *Hyper chem* يمكننا من بناء ورسم وتنفيذ الجزيئة بسهولة, وبما ان البرنامج يحتوي على محاور واشكال بيانية بذلك نستطيع ان نعطي التركيب المضبوط للجزيئة من خلال رسمها ولحساب الخصائص لاي جزيئة نحتاج لان نخرج تركيب معروف بشكل مضبوط جدا وذلك من خلال الحصول على اقل مستوي للطاقة.

النتائج والمناقشة

لقد تم دراسة عدد من الخواص الفيزيائية للجزيئات اللاخطية والخطية وهي كالاتي :

- 1- جزيئة الماء (H_2O (Water Molecule)
- 2- جزيئة ثاني أوكسيد الكربون CO_2 Molecule

والشكل (1) يوضح التركيب للجزيئات المدروسة مع المحاور الداخلية



بعد رسم جزيئة الماء وثاني اوكسيد الكربون باستخدام المحاور الداخلية (Internal Coordinat) للجزيئة (r, θ, ϕ) والحصول علنا لافضلية لاحسن وضع هندسي للجزيئة (Optimization) نحصل على المصفوفة البدائية الخاصة بالجزيئات , جدول (1) و (2).

ومن خلال استخدام هذه المصفوفة في برامج حاسوبية خاصة يتم الحصول على بعض الخصائص الفيزيائية والتي فيها تكون الجزيئة بالشكل الهندسي الفراغي المتوازن وتمتلك أقل طاقة ممكنة تكون فيها الجزيئة مستقرة. والجدول (3) و (4) تبين القيم والخواص والوحدات التي حسبت بها.

وتم رسم منحني طاقة اهتزاز جزيئة الماء وتحديد نقطة الاتزان والتي تكون فيها قيمة الطاقة الكلية للجزيئة اقل مايمكن ويوضح الشكل البياني (2) منحني طاقة الجهد لاهتزاز جزيئة الماء حيث تبلغ قيمة الطاقة الكلية عند موضع الاتزان (قعر منحني طاقة الجهد) حوالي (-325.3047 eV) في حين تكون المسافة (O--H) حوالي ($0.933A^\circ$). وعند المسافة ($1.217 A^\circ$) يظهر تأثير مط الاصرة (Stretching) والابتعاد عن السلوك التوافقي لدخولنا في مستويات الاهتزاز العليا وكذلك كلما زادت قيمة (O--H) اتضح ذلك أكثر حيث تزداد الطاقة حتى نصل الى تفكك الجزيئة , حيث طاقة التفكك تساوي $D_{eq} = 7.2 eV$.

اما بالنسبة لجزيئة ثاني اوكسيد الكربون والتي تكون فيها الطاقة الادنى اقل مايمكن تتفق مع الفاصل البيئي عند حالة التوازن او طول الاصرة لـ CO₂ (r_{c-o}) والتي هي مسافة التوازن والتي كانت قيمتها (r_{eq}=1.18Å) والتي كانت تقابلها طاقة النظام عند القيمة الدنيا (E_{min}= -706.17755 eV) ، اما عند زيادة المسافة بين الذرات تزداد الطاقة الحركية للذرات بسبب تنافر(نواة- نواة) حيث تقل القوة الارجاعية تدريجيا كلما زادت الازاحة الى ان تنكسر الاصرة في الجزيئة وتفكك الى ذراتها والشكل (3) يوضح منحني الجهد اللاتوافقي , ويستقر المنحني تقريبا من الاستقرار عند طول الاصرة 1.825 Å تقريبا حيث تكون قيمة طاقة التفكك بحدود D_{eq}= 3.877 eV .

وبالنسبة لأنماط الاهتزاز الخاصة بجزيئة الماء فلكونها غير خطية فانها تمتلك ثلاث انماط اهتزازية حسب القاعدة (3N-6=3) حيث ان N عدد الذرات, والجدول (6) يبين قيم ترددات هذه الانماط والطول الموجي المقابل لكل منها , وبالنسبة لجزيئة ثاني اوكسيد الكربون بما انها خطية فهي تمتلك اربع انماط اهتزازية حسب القاعدة(4=3N-5) والجدول (7) خاص بالجزيئة الثانية, وقد تم توضيح انماط الاهتزازات وذلك من خلال بيان اتجاه اسهم الاهتزاز التي وضحتها برنامج HyperChem , الذي يوضح نمط الاهتزاز فيما اذا كان (مط-str) او (التواء-Tortion) او (انحناء داخل المستوي ip-bend او(خارجة-op-bend).... الخ. والشكل(4) و(5) يوضح انماط الاهتزاز للجزيئتين على التوالي .

جدول (1) يبين المصفوفة البدائية لجزيئة الماء وتحتوي على ذرات وابعاد وزوايا الجزيئة

ATOM	DISTANCE r(Å)	OPT.	ANGLE(θ°)	OPT.	DIHDRAL(φ°)	OPT.	A	B
C								
O	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0
H	.941980	0	.000000	0	.000000	0	1	0
H	1.489393	1	37.740680	1	.000000	0	2	1

جدول (2) يبين المصفوفة البدائية لجزيئة CO₂ وتحتوي على ذرات وابعاد وزوايا الجزيئة

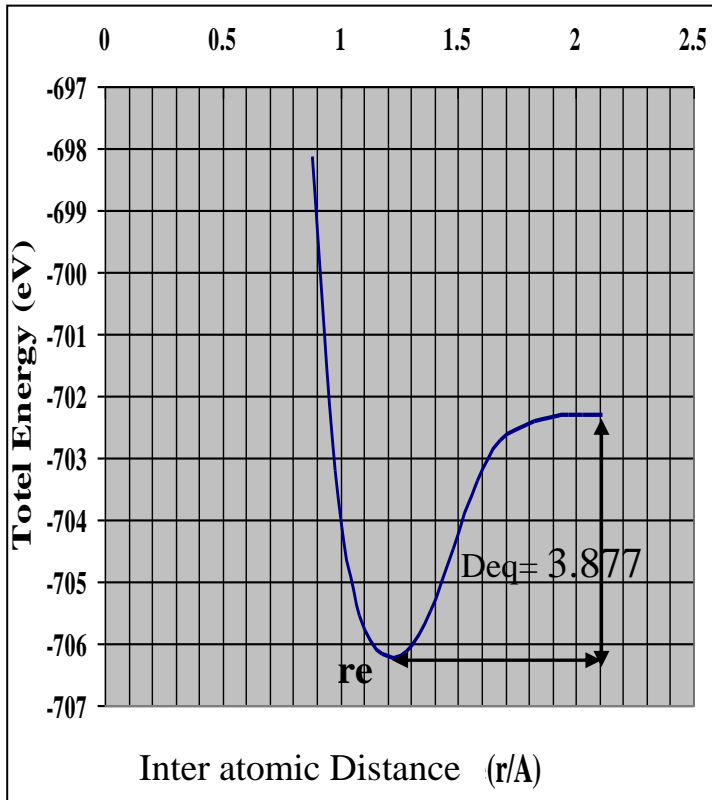
ATOM	DISTANCE r(Å)	OPT.	ANGLE(θ°)	OPT.	DIHDRAL(φ°)	OPT.	A	B
C								
C	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0
O	1.281305	0	.000000	0	.000000	0	1	0
O	2.759343	1	0.000000	0	.000000	0	2	1

الجدول (3) يوضح بعض قيم الخواص الجزيئية الخاصة بجزيئة الماء H₂O .

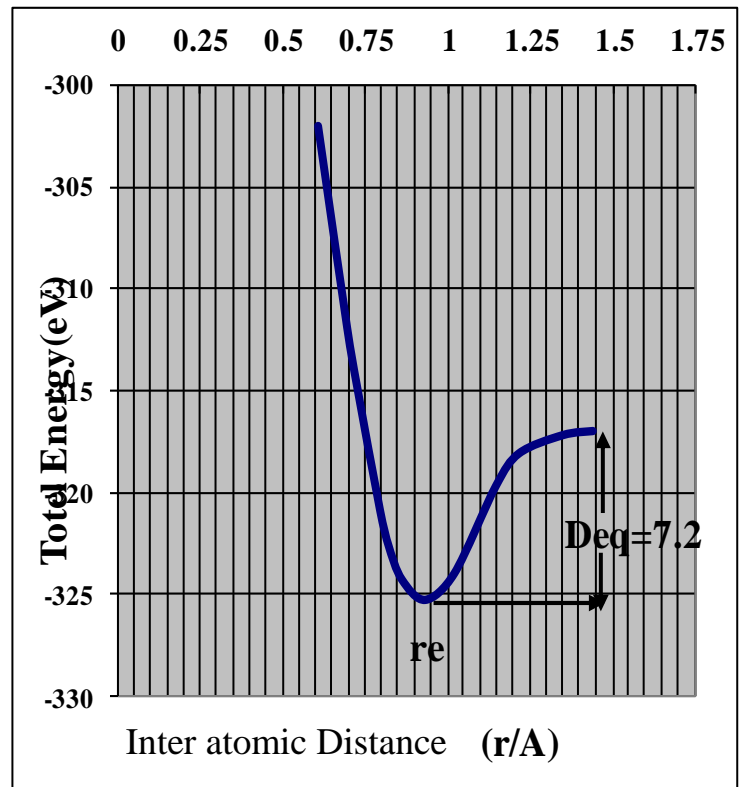
الكمية/Quantit	القيمة المحسوبة	وحدة القياس
Final Heat of Formation	-2.3145114	eV
Total Energy	-325.3047	eV
Electronic Energy	-474.75003	eV
Core-Core Repulsion	149.84529	eV
Ionization Potential	12.31836	eV
Dipole Moment	1.772	D
No. of Filled Levels	4	Level
Molecular Weight	18.015	amu

الجدول (4) يوضح بعض قيم الخواص الجزيئية الخاصة بجزيئة الماء CO_2 .

Quantity الكمية	القيمة المحسوبة	وحدة القياس
Final Heat of Formation	-3.263362357	eV
Total Energy	-706.17755	eV
Electronic Energy	-1350.5503	eV
Core-Core Repulsion	644.79687	eV
Ionization Potential	39.33497	eV
Dipole Moment	0.0003207	D
No. of Filled LeVels	8	Level
Molecular Weight	44.010	amu



الشكل (3) يوضح تغير الطاقة الكلية مع المسافة C-O لجزيئة ثاني اوكسيد الكربون CO_2



الشكل (2) يوضح تغير الطاقة الكلية مع المسافة O-H لجزيئة الماء H_2O

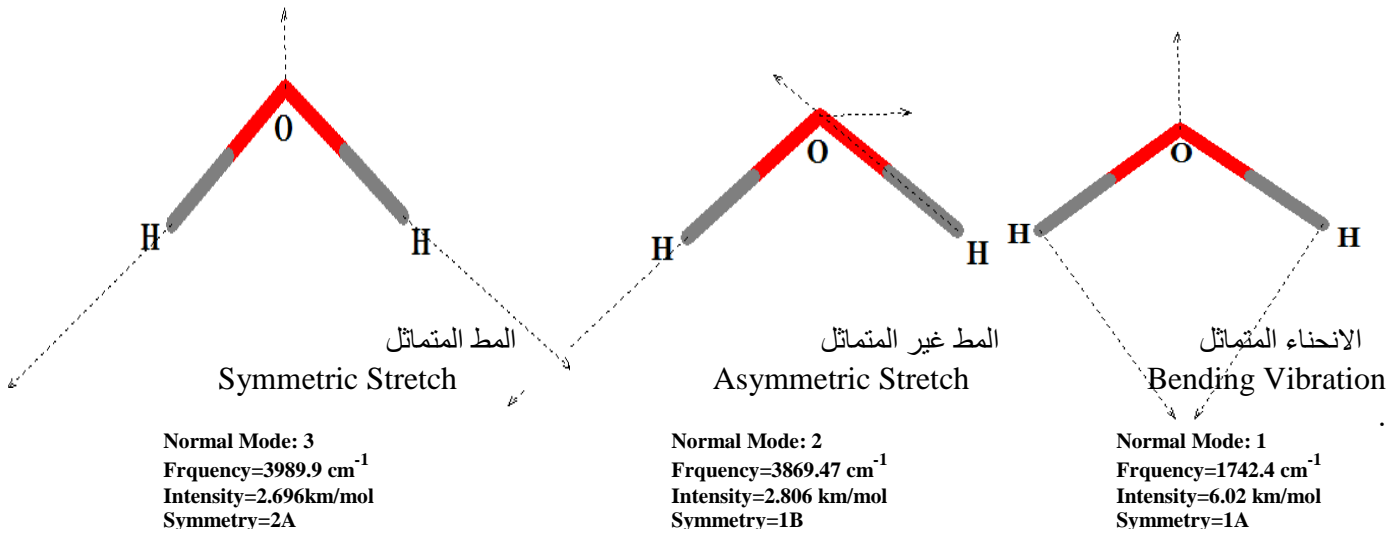
الجدول (5) يبين قيم الترددات والأطوال الموجية لاهتزازات جزيئة الماء H_2O الأساسية

الاهتزاز VIBRATION	التردد Frequency /Cm ⁻¹	الطول الموجي WAVE LENGTH (λ)/μm
1	1742.4	5.739
2	3869.47	2.584
3	3989.90	2.506

والجدول (6) يبين مقارنة بين قيم الترددات المحسوبة بطريقة PM_3 وبين قيم من المصادر ويبين مدى تقارب القيم بين النتيجتين (13)

جدول (6) مقارنة بين النتائج العملية الماخوذة من المصادر والنظرية المحسوبة بطريقة PM_3

نوع الحزمة	$\nu(cm^{-1})$ for PM ₃ method/Cal.	$\nu(cm^{-1})$ Other Work/Exp.[13]
ν_1 الحزمة الأساسية الاولى	1742.4	1595
ν_2 الحزمة الأساسية الثانية	3869.47	3657
ν_3 الحزمة الأساسية الثالثة	3989.90	3756

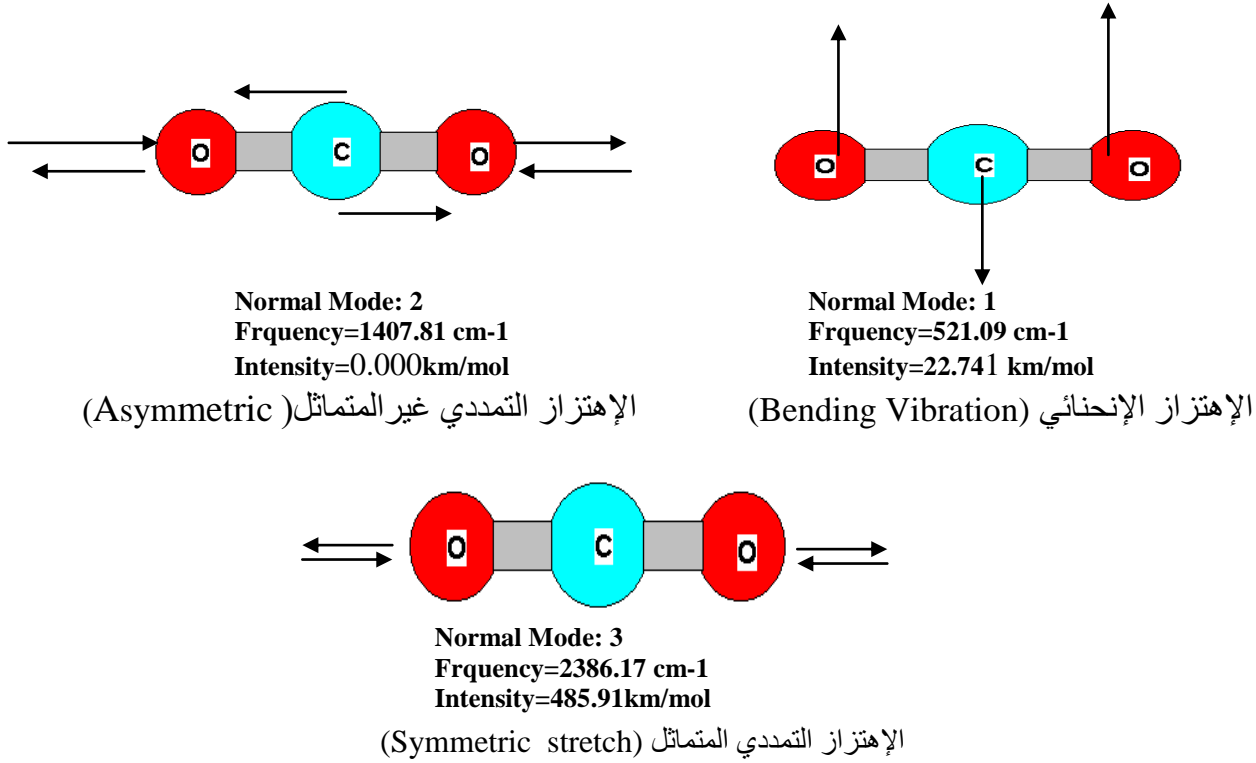


شكل (4) يوضح الأنماط الاهتزازية الأساسية مع شداتها وتردداتها ونوع التماثل لكل نمط لجزيئة الماء

الجدول (7) يبين قيم الترددات والأطوال الموجية لاهتزازات جزيئة CO_2 الأساسية

الاهتزاز VIBRATION	التردد Frequency /Cm ⁻¹	الطول الموجي WAVE LENGTH (λ)/μm
1	521.09	19
2	521.04	19
3	1407.98	7.1
4	2386.17	4.1

إن جزيئة CO₂ هي جزيئة خطية ثلاثية الذرات تمتلك أربع أنماط اهتزاز حسب العلاقة $3N-5=4$ ، اثنان من أنماط اهتزازها تظهر بنمط واحد، وذلك بسبب تساوي تردداتهما تقريبا لذلك يظهر لجزيئة CO₂ ثلاثة أنماط اهتزاز .



شكل (5) يوضح الأنماط الاهتزازية الأساسية مع شداتها وتردداتها ونوع التماثل لكل نمط لجزيئة CO₂

الاستنتاجات

درست الخواص الفيزيائية للجزيئات 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 يتراوح لبضع ثواني مما يختصر الوقت والجهد , كما انها طريقة تجمع عدد من الدوال المختلفة مما يجعلنا نحصل على خواص مختلفة وعديدة فيزيائية وحرارية... الخ .

لقد اظهرت النتائج ان لكتل الذرات المهتزة الاثر الاكبر على تردد اهتزازات المط والانحناء وكذلك على رتبة الاصرة (bond order) الكيميائية الرابطة بين الذرات ., حيث كلما كانت الذرات اخف وزنا كان ترددها اعلى حسب العلاقة ($v = 1/2\pi \sqrt{\kappa / \mu}$, حيث μ تمثل الكتلة المختزلة , لذا نلاحظ ترددات الماء اقل من ترددات CO₂ .

REFERENCES

المصادر

- 1- ميكانيك الكم , تأليف د. مثنى شنشل , بغداد ذي القعدة 1399 هـ - 1979 م .
- 2- A-Fock fundamentals of quantum mechanics , Moscow ,1986 .
- 3- E. Hückel , Z.Physik , 76 , 628, (1932) .
- 4- 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 .
- 5- E.B.Wilson , J.C.Decius and P.C.Cross " Molecular Vibration", McGraw -Hill , Book Company , New York , 1955.
- 6- M.J.S. Dewar "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry ", McGraw-Hill, New York 1969 .
- 7- J.A.Pople and D.L.Beveridge "Approximate Molecular Orbital Theory ", McGraw-Hill , New York , 1970 .
- 8- E,F Valeu and C.Sherrill.The diayonol Born-Oppenheimer correction beyond the Hartree-Fock approximation, Journal of Cheamical Physics, Vol,118,no.9.2003.
- 9- P.W Athine,Molecular quantum mechanics An Introduction to quantum Chemistry,Vol I,II and III,Oxford University press, London , 1970.
- 10- E.B. Wilson , J.C.Decius and P.C.Cross " Molecular Vibration ",McGraw -Hill , Book Company , New York , 1955.
- 11- J.A.Pople and D.L.Beveridge "Approximate Molecular Orbital Theory ", McGraw – Hill , New York , 1970 .
- 12- James J.P.Stewart, Frank J.Seiler," A Semiempirical Molecular Orbital Program ", Research Laboratory U . S . Air Force Academy Colorado Springs , CO 80840 (U.S.A.) March , 1990 .
- 13- I. N. Levine " Molecular Spectroscopy " , Wiley – Interscience (1975) .
- 14- PCMODEL, Molecular Modeling Software, Sun SPARC station 1 IBM, RS / 6000 .