

دراسة انماط الاهتزاز وبعض خصائص جزيئة الفورمالديهايد H_2CO باستعمال طريقة Ab-initio

نغم محي التميمي
جامعة كربلاء – كلية العلوم – قسم الفيزياء
Email-nagham1973@gmail.com

الخلاصة

في هذا البحث تم دراسة انماط الاهتزاز الاساسية لجزيئة الفورمالديهايد نظريا باستخدام طريقة المبادئ الاساسية المحددة لهارتري- فوك (ab-initio).
وان افضل شكل هندسي جزيئي مستقر لجزيئة الفورمالديهايد حصل بالإعتماد على معادلة هارتري – فوك للنظام المقيد (RHF) باستعمال مجموعة القواعد STO-3G. وان حساب الترددات الاساسية للجزيئة كانت تحت شروط الاستقرار الجزيئي الهندسي وكانت 6 انماط اهتزاز اساسية وتمثيلها بشكل تخطيطي مع التردد والشدة والتماثل لكل نمط.
كما تم حساب القيمة الذاتية لمستويات الطاقة وتمثيل المدارات الجزيئية بشكل تخطيطي يظهر فيها المزدوج الالكتروني , وبيان اعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات (HOMO) وطاقته ($E_{HOMO} = -9.642789 \text{ eV}$) اما تماثله 2B2. اما اوطأ مدار غير مشغول (LUMO) مقدار طاقته كانت ($E_{LUMO} = 7.676093 \text{ eV}$) وتماثله 2B1 , وان قيمة طاقة اوطأ مدار (LUMO) تمثل مقدار الالفة الالكتروني , أي ان الالفة الالكترونية تساوي (7.676093 eV). كما تم حساب طاقة جهد التاين والتي كانت تساوي ($I.P = 9.642789 \text{ eV}$) , اما طاقة مستوى فيرمي فكانت قيمته 17.318882 eV .
ان الطاقة الكلية المحسوبة لجزيئة الفورمالديهايد (H_2CO) المحسوبة بطريقة المبادئ الاساسية Ab-initio كانت قيمتها (-3057.151742 eV) مقارنة بطرائق شبه تجريبية اخرى مختلفة.
كما تم تمثيل سطوح تساوي الجهد الكهروستاتيكي وتوزيع الشحنة الكلية للجزيئة عن طريق رسوم ببعيين (2D) وبثلاثة ابعاد (3D).

Abstract

In this research we study vibration modes of Formaldehyde molecule theoretically by using restricted ab-initio methods. geometry optimization of the Formaldehyde was obtained depending on the Hartree- Fock (rhf) equation for restricted system by using STO - 3G basis sets.

The eigen value was studied , as well as the molecular orbital calculation and energy level diagram appears that paired electron . The modes of vibrations were calculated under the steady state geometry condition and presented in graphically with frequency, intensity and symmetry for each mode.

Final level HOMO and energy value $E_{HOMO} = -9.642789 \text{ eV}$ while symmetry of this level was 2B2 ,and the first LUMO with energy value $E_{LUMO} = 7.676093 \text{ eV}$ with symmetry 2B1. The absolute value of the final level HOMO gives the Ionization potential which is equal to (9.642789 eV) , while the first level LUMO represnt electron affinity which is equal to (7.676093 eV) , and the Fermi level energy is equal to 17.318882 eV

The total energy of Formaldehyde equal to (-3057.151742 eV) where calculated by Ab-initio method compared with different semi-empirical methods, and we represente the electrostatic potential and charge density distribution in 2D,3D.

المقدمة :

تعد برامجيات النمذجة الجزيئية Molecular Modeling احدى اهم تطبيقات الاسس النظرية والرياضية في حل المسائل , حيث يمكن من خلال البعض منها التنبؤ وإيجاد عدد من الخصائص المهمة التي تخص الجزيئات. وتقسم برامجيات النمذجة الجزيئية (Molecular Modeling) الى ثلاثة انواع رئيسية (1) وهي :
اولا: حسابات ميكانيك الكم المعتمدة على الترتيب الالكتروني, وهي طريقة (Ab-initio Electronic Structures Calculation).

ثانيا: الحسابات المعتمدة على الطرائق شبه التجريبية Semiempirical Methods .

ثالثا: حسابات الميكانيك الجزيئي Molecular Mechanics .

حيث 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 .

تعد طريقة حساب روتهان – هال الحسابية الشاملة (RH) method ab initio من افضل الطرائق الحسابية في ميكانيك الكم التي تكفلت بايجاد افضل الحلول للانظمة الجزيئية وقد وضعت هذه الطريقة من قبل العالم روتهان (C.C.J.Roothaan) (2) في الوقت نفسه الذي وضعها العالم هال (G.G.Hall) (3) كل على انفراد لذا تسمى احيانا (Roothaan – Hall) ومختصرها (RH) وتتخلص في استخدام الدوال الذرية ذات التماثل العكسي التي استخدمها العالمان فوك (V.Fock) (4) وسليتر (J.C.Slater) (5) ، وكما استخدم روتهان دوال ذرية ذات طبيعة تحليلية قابلة للبرمجة وقام بادخال الكترونات الاغلفة الداخلية في الحساب واستخدام عامل هارترتي- فوك HF لحساب الطاقة باسلوب المجال المنسجم لذاته Self Consistent Field (SCF) حيث ان الدوال الموجية للمدارات الجزيئية تعطى بحاصل الجمع الخطي للدوال الذرية للمدارات الجزيئية (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO) كما عبر عنها هيكل (E.Hückel) (6) سابقا والتي سميت بنظرية هيكل للمدارات الجزيئية (HMO Theory) ، لذلك يشار الى هذه الطريقة غالبا باسلوب (SCF-RH-LCAO-MO) ، واستخدمت هذه الطريقة ايضا الكترونات اللب في الحساب ، حيث حصل روتهان على معادلة جبرية تعطي القيم المؤملة لعامل الطاقة HF. ان صعوبة الحسابات النظرية بهذه الطريقة تكمن في عملية حساب تكاملات التناثر الالكتروني التي تعتمد على احداثيات الكترונים وبذلك تسمى التكاملات ثنائية الالكترون .

الحسابات النظرية في الفيزياء والكيمياء تستعمل طرائق معتمدة على طريقة ab-initio وعلى الطرائق شبه التجريبية بشكل واسع النطاق ، وهي مهمة جدا في دراسة المسائل والخصائص الفيزيائية . وان التقدم في انظمة وبرامجيات الحاسوب مكن في تحسين الدقة المتزايدة وسرعة تقييم النتائج النظرية ، فعلى سبيل المثال استعمل العديد من الباحثين في البداية الطرائق شبه التجريبية مثل العالم (ليرف) (7) الذي درس التركيب الحزمي لبورون الجيرمانيوم باستعمال الطرائق شبه التجريبية ، والعالم (بنزير) (8) درس الخواص الالكترونية والطاقة الكلية للزنك ومركباته باستعمال طريقة ab-initio وطرائق دوال الكثافة . تعتمد حسابات الفيزياء على اساسيات علوم الحاسبات لتساعد في حل مسائل معادلة شرودنكر ، وهي تستخدم نتائج الميكانيك الكمي وتدمج مع برامج الكمبيوتر الكفوء لحساب تراكيب وخصائص الجزيئات . وواحدة من هذه التقنيات حسابات ال- Ab-initio وهي كلمة لاتينية معناها " من البداية " وهذا الاسم يعني هي الحسابات المستندة في الاساس على معادلة شرودنكر ، وتعطينا هذه الطريقة الطاقة والدالة الموجية وتشقق مباشرة من المبادئ الاساسية دون الحاجة الى بيانات تجريبية (9) .

الجزء النظري

في نظرية هارترتي فوك HF ، الدالة الموجية لجسيم مفرد N تتمثل بمحدد سليتر $\phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ المكون لمصفوفة N وبرم المدار $\{X_i(x)\}$ ، حيث x تمثل كلا الموقع r والبرم ω للالكترون . ويمتلك برم المدار برم α لالا على α ، وبرم β ، المتمثل بالجزء $\psi_i^\alpha(r)$ و $\psi_i^\beta(r)$ على التوالي ، وبرم المدارات يعطى بالمعادلة الاتية (10) :

$$X_i(x) = \psi_i^\alpha(r) \alpha(\omega) + \psi_i^\beta(r) \beta(\omega) \dots \dots \dots (1)$$

في طرائق الهارترتي- فوك المقيد (RHF) ، وغير المقيد (UHF) ، برم المدار اما يكون صافي الجزء α ، او صافي الجزء β . في نظرية هارترتي- فوك غير المقيد مجموعتين في المدارات الجزيئية تعرف بمجموعتين من المعاملات هي $C_{\mu i}^\alpha$ ، $C_{\mu i}^\beta$ (11) .

$$\Psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad \Psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \dots \dots \dots (2)$$

لاعطاء الترتيب النووي (R_i) الذي يشمل نظام (M) من النوى ، وأعطى مجموعة من مصفوفة لبرم المدارات ، فالطاقة الكلية $E_e(\{C_{\mu i}^\alpha, C_{\mu i}^\beta\}, \{R_i\})$ هي (12) :

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle X_i | -\frac{1}{2} V_I + \sum_{I=1}^N V_I(r_i, R_I) | X_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)} \left[\langle X_i X_j | X_i X_j \rangle - \langle X_i X_j | X_i X_j \rangle \right] \dots \dots \dots (3)$$

$$V_I(r_i, R_I) = \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{حيث } R_I \text{ بالنسبة للالكترون } r_i \text{ وللنواة } R_I .$$

ويمكن القول أن طريقة (UHF) هي طريقة عامة تصلح للجزيئات المستقرة (ذات الاغلفة المغلقة) والجزيئات في الحالة المتهيجة (الاحادية والثلاثية) اي ذات الاغلفة المفتوحة (13,14) .

حسب نظرية تقريب بورن _ اوبنهايمر ، تفصل حركة الالكترون عن النواة وذلك لكون ان كتلة النواة اكبر بكثير من الالكترون ، وطاقة الجهد السطحية للنوى تعطى بـ (15) :

$$E(\{C_{\mu i}, C_{\mu j}\}, \{R_i\}) = E_{ele} E(\{C_{\mu i}, C_{\mu j}\}, \{R_i\}) + \sum_{I, J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I R_J|} \dots \dots \dots (4)$$

حيث ان Z_I و Z_J العدد الذري للذرات I, J على التوالي. لكن هذا التقريب غير دقيق وتعتمد عليه الطرائق غير التامة (شبه التجريبية) التي لاتأخذ بالحساب جميع الالكترونات وتكون النتائج غير دقيقة .
تمتاز طريقة (Ab-initio) بكثرة استعمال دوال ميكانيك الكم والتصحيحات والقواعد للوصول إلى نتائج عالية الدقة, خلال توفير مجموعة حلول لمعادلة شرودنكر للجزيئات الحاوية على أكثر من إلكترونين باستعمال عدد من التقريبات (1,16,17).
ان التقريب الذي اعتمدته طريقة ab-initio في هذا البحث هو تقريب هارترتي – فوك المقيد (Restricted Hartree-Fock Theory- RHF). حيث اشتملت الدالة الموجية الكلية في طريقة (RHF) على جزء يمثل البرم الالكتروني لحالتي البرم الالكتروني الى الاعلى (α) والبرم الالكتروني الى الاسفل (β) في حساب الطاقة الالكترونية حسب المعادلة الاتية (18):

$$[H_{ii}^{core} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})]\Psi = \epsilon_i \Psi \dots \dots \dots (5)$$

حيث تمثل H_{ii}^{core} القيمة المتوقعة expectation value لهاملتوني اللب الالكتروني الواحد , J تمثل التنافر الالكتروني (Electronic Repulsion) و K التبادل الالكتروني (Electronic Exchange).
ان معالجات تقريب الـ ab-initio تستند في الاساس على مبدأ الاختلاف الذي يتطلب تقييم قيمة $E[\Psi]$:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \dots \dots \dots (6)$$

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \dots \dots \dots (7)$$

حيث التعبير $h(i)$ يمثل الالكترون (i^{th}) المفرد الذي يتضمن الطاقة الحركية للالكترون بالإضافة الى طاقة الربط نتيجة تفاعله مع النواة . اما التعبير (r_{ij}) يشير الى المسافة بين الالكترونين i و j .
تطبيق مبدأ التغيير يشير ضمنا الى ضرورة بان تحلل الدالة Ψ الى ابعاد الحالة الارضية . هذا الشرط مكمل او متمم الى بناء الدالة Ψ من دالة الكترون الواحدة ϕ_i , وهذا مايسمى بالمدارات الجزيئية وهذا يقود الى الخصائص العامة (19):

$$\psi = \sum_I C_I \phi_I \dots \dots \dots (8)$$

$$\phi_I = [\phi_{i1} \dots \dots \phi_{in}] \dots \dots \dots (9)$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = s_{ij} \dots \dots \dots (10)$$

مجموعات القاعدة Basis Sets

الطريقة القياسية لتحديد وفصل المدارات الجزيئية وطاقة الفصل هو بأن يعبر عن المدارات الجزيئية كمجموعات خطية للمدارات الذرية (LCAO-MO), وبعد ذلك تحدد المعاملات بمجموعة خطية بواسطة حسابات المجال المنسجم لذاته (LCAO-MO-SCF). ومجموعة الدوال الذرية تستعمل لتكوين LCAO-MO وتدعى بمجموعات القاعدة (basis sets). مجموعة القاعدة هي جمع للدوال الرياضية تستعمل لحل المعادلة التفاضلية , حيث ان الدوال الموجية الجزيئية تعطى بحاصل الجمع الخطي للدوال الذرية بصيغة المدارات الجزيئية . هناك مجموعة من هذه القواعد الا انه اشهرها نوعين من دوال القاعدة التي تستند عليها طريقة الـ Ab-initio هما (9):

مدارات نوع سليتر Slater Type Orbitals (STO) (5), ومدارات نوع كاوسين Gaussian Type Orbitals (GTO) (20).
وابسط هذه القواعد والتي استخدمت في هذا البحث هي (STO-3G), التي تقرب باضافة ثلاث معاملات كاوسية , وهذه المعاملات تعدل لتعطي مدارات سليتر بشكل ممكن ومضبوط وجيد . دالة هذه القاعدة تعطى بالمعادلة الاتية:

$$\chi_{\xi, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \dots \dots \dots (11)$$

حيث N ثابت التناسق, (n, l, m) اعداد الكم $Y_{l, m}$ تمثل الدالة الكروية المعتادة , و (r, θ, φ) الاحداثيات الكروية .

عرف ويلسون وويلز (Wilson & Wells) (21) شدة الامتصاص التكاملية للأشعة تحت الحمراء وفقاً للعلاقة الآتية:

$$\Gamma_i = \int \alpha_v dv = \frac{1}{C} \int \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) dv \dots \dots \dots (12)$$

حيث α معامل الامتصاص المولاري (molar absorbtion coefficient) , C التركيز المولاري للمادة الممتصة , L البعد البصري (optical length) و I_0 و I فتمثل شدة شعاع الضوء الساقط على سطح الخلية والنافذ منها على التوالي . ويمكن الحصول على قيمة الامتصاص الخطي A_i (km/mol) اعتمادا على شدة الامتصاص التكاملية Γ_i :

$$A_i = \Gamma_i v_0 \dots\dots\dots(13)$$

حيث ان v_0 تردد الامتصاص المقاس او المحسوب نظريا بوحدة (cm^{-1}) . 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 (22).

$$\sum_j L_j (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \dots\dots\dots(14)$$

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 determineant) لوليسون مساوية للصفر .

$$| F_{ij} - \lambda M_{ij} | = 0 \dots\dots\dots(15)$$

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

$$\lambda = 4\pi^2 v^2 c^2 \dots\dots\dots(16)$$

حيث تمثل c سرعة الضوء و v تردد الاهتزاز الاساسي (23). ان كثافة الالكترونات تمثل باحتمالية تواجد الالكترون في نقطة في الفراغ. وقد حسبت من معاملات لمصفوفة الكثافة (density- matrix). ان كثافة الالكترون الكلية هي جمع لكثافات الكترونات الفا وبيتا، وفي حسابات الغلاف او القشرة المغلقة (closed –shell-RHF) نجد ان كثافات الالكترونات متشابهة اي نفسها في الكترونات الفا وبيتا. ان توزيع الالكترونات يتحكم بالجهد الكهروستاتيكي للجزيئات. والجهد يصف التفاعل الداخلي (interaction) لطاقة النظام الجزيئي مع الشحنة النقطية الموجبة. ان الجهد مفيد لايجاد وتحديد مواقع التفاعل في الجزيئة , وان الشحنات الموجبة تؤدي الى التفاعل او المواجهة عندما يكون الجهد الكهروستاتيكي سالبا وقويا (24). لقد تم توضيح الجهد الكهروستاتيكي من خلال البرنامج المستخدم في البحث (Hyper Chem) على شكل رسوم كونتورية (متعرج او شبه منحرف) ببعدين (2D contour) , او على هيئة رسوم مجسمة بثلاثة ابعاد (3D Isosurface) . ان الجهد الكهروستاتيكي الكلاسيكي (Classical electrostatic Potential) لشحنة نقطية هو طاقة الجهد (-Potential Energy) عند الموضع او البعد R ويعرف بالعلاقة الآتية :

$$V = \sum \frac{q_i}{R-r_i} \dots\dots\dots(17)$$

ولجزيئة مع استمرار توزيع شحنة الالكترون, والشحنات النووية (25) , فان التعبير يصبح:

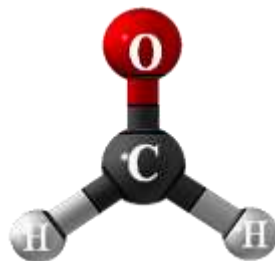
$$V = \sum \frac{Z_A}{|R-R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{(r'-r)} dr' \dots\dots\dots(18)$$

حيث ان النقطة r هي بعد الشحنة الموجبة , و Z_A هي الشحنة النووية للذرة A والتي تبعد مسافة R_A والدالة $\rho(r')$ تمثل الكثافة الالكترونية, الحد الاول من المعادلة انفا" تمثل مساهمة الانوية بالجهد الكهروستاتيكي, والحد الثاني يمثل مساهمة الالكترونات حسب توزيعها في الجزيئة .

الجزيئة المدروسة

الفورمالديهايد مركباً عضوياً الدهائدي وهو مادة حافظة للمواد الحياتية ومادة وسطية في التفاعلات الكيميائية وذو قطبية واطئة ، وهو مادة مؤذية للجهاز التنفسي ويذوب في الماء وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية معه ، وهو غاز عديم اللون ذو رائحة نفائثة بدرجة حرارة الغرفة ويعتبر من الغازات السريعة الاشتعال او الاحتراق , سريع الذوبان في الماء بدرجة الحرارة الغرفة ويشكل طبقة مهمه من طبقات الجو حيث تعتبر مصدرا اساسيا في طبقة اليونسفير العليا لذا اصبح من المهم دراسته (27). في حين تكون رابطة الكربون – اوكسجين في الفورمالين من نوعين الاولى من نوع π ناتجة من ارتباط الكترون من مدار P للكربون مع

الكثرون من مدار P للأكسجين ، أما النوع الثاني فتعرف σ ناتجة عن ارتباط إلكترون من مدار S للكربون مع آخر في مدار S للأكسجين أو من ارتباط S مع P أو مع P⁽²⁸⁾ , والشكل (1) يمثل التركيب الجزيئي الذي نفذ رسمه ببرنامج الـ (PCMODEL).

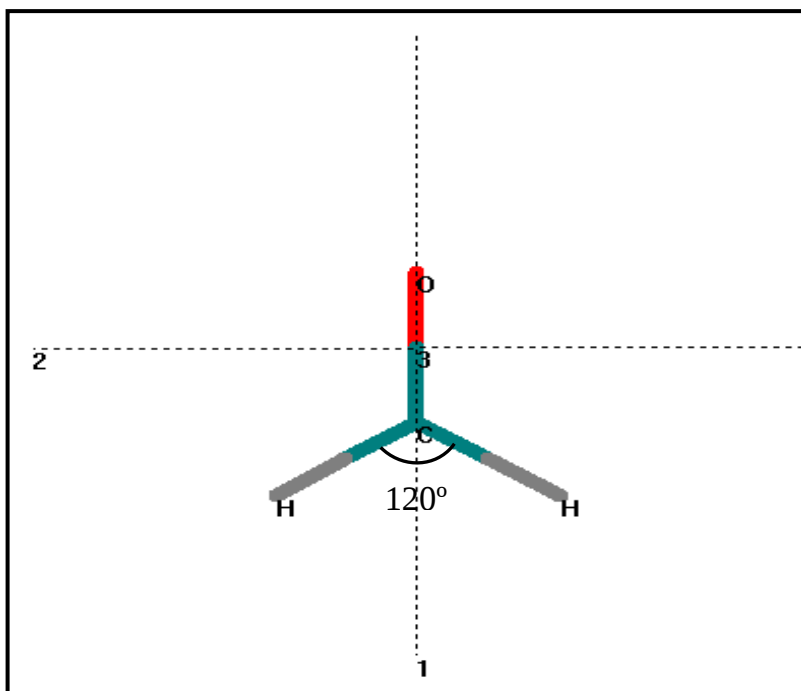


شكل (1) التركيب الجزيئي لجزيئه الفورمالديهايد CH2O

الهدف الاساسي لدراسة الفورمالديهايد نظريا كمثال لجزيئة لاختية هي باستعمال نظرية المدارات , إن وجود الاصرة C=O في الفورمالديهايد يكسبه صفات مهمة ويؤدي طول الاصرة وقوة عزمها الكهربائي دوراً مهماً في تحديد الانماط الاهتزازية لهذه الجزيئة وبالتالي ستصبح لها ترددات مميزة ضمن منطقة امتصاص الاشعة تحت الحمراء .

من الضروري جدا وقبل البدء بعملية الحساب , اجراء عملية الافضلية الهندسية للجزيئة (Optimization) وهو اختبار الشكل المستقر للجزيئة المدروسة وبأقل طاقة ممكنة . في هذه الهندسة , القوة على الذرات المكونة للجزيئة يمكن ان تحسب من خلال انحدار الطاقة بالنسبة لاحداثيات الذرة تحليليا .

جزيئة الفورمالديهايد جزيئة غير خطية حيث تقع اوربيتالات sp^2 الثلاثة حول ذرة الكربون على ابعاد مايمكن الواحد عن الاخر . فمن الممكن تحديد الهندسة الجزيئية للمركبات ذات الاصرة المزدوجة بواسطة الانتظام المسطح لاوربيتالات sp^2 حول النواة يعني الذرة المركزية وذراتها الثلاث المعوضة تصبح في مستوي واحد وبذا تكون زوايا الاصرة 120° , والشكل (2) يوضح المحاور الداخلية (Intertial Coordinates) والزوايا المحصورة بين ذراتها وهو الشكل الهندسي المتوازن.



الشكل (2) جزيئة الفورمالديهايد كما رسمت ببرنامج الـ Hyper Chem والزوايا المحصورة بين ذراتها

النتائج والمناقشة

بعد رسم جزيئة الفورمالديهايد باستخدام المحاور الداخلية (Internal Coordinat) للجزيئة (r, θ, ϕ) والحصول على الافضلية لاحسن وضع هندسي للجزيئة (Optimization) وهو الشكل المستقر للجزيئة وباستخدام برامج الكوانتم الكمبيوترية مثل برامج Mopac 7.21 and hyperchem 6.01 , يحدد الشكل الهندسي بمداخلات تحدد مواقع الذرات (N) من بعضها البعض وارتباط كلا منها مع البعض الاخر , وتحدد هذه المعطيات من خلال مصفوفة تم الحصول بتطبيق نظرية هارثري- فوك وباستخدام

مجموعة القاعدة (STO-3G) , والجدول (1) يتضمن صافي الشحنة لكل ذرة والاحداثيات الهندسية الأكثر استقراراً للذرات المكونة لجزيئة الفورمالديهايد.

جدول (1) صافي الشحنة لكل ذرة واحداثياتها وكتلة كل ذرة

Atom	Z	Charge (Mulliken)	Coordinates(Angstrom)			Mass
			X	Y	Z	
O	8	-0.187937	0.04357339	1.48777246	0.000000	15.99900
C	6	0.07487	0.08612054	0.27170697	-0.000000	12.01100
H	1	0.056449	1.03362727	-0.29045677	-0.000000	1.00800
H	1	0.056610	-0.81878334	-0.35557717	0.000000	1.00800

كما تم حساب بعض الخصائص الفيزيائية وبحسابات الـ Ab-initio , منها : الطاقة الكلية وهي مجموع (للطاقة الالكترونية وطاقة تنافر الالبياب) , جهد التأين , عزم ثنائي القطب , وطاقة النقطة الصفرية . الجدول (2) يبين هذه الخواص ومقارنتها مع بعض قيم طرائق شبه التجريبية مختلفة .

جدول (2) حساب بعض الخصائص الفيزيائية لجزيئة الفورمالديهايد بطريقة Ab-initio ومقارنتها مع طرائق شبه تجريبية مختلفة

الكميات Quantity	Ab-initio (present work) (الطريقة المستخدمة)	Semi-empirical methods (طرائق شبه تجريبية)			
		MNDO-PM3 [29]	MNDO-AM ₁ [29]	MINDO/3 [29]	MNDO [29]
Total Energy (eV)	-3057.151742	-442.70684	-475.58530	-467.17007	-478.1192
Electronic Energy (eV)	-3902.997869	-833.75459	-864.24898	-841.63125	-870.7249
Core-Core Repulsion (eV)	845.846127	391.04775	388.66368	374.46118	392.6057
Ionization Potential (eV)	9.642789	10.64589	10.78279	10.73701	9.66154
Dipole Moment (Deby)	1.5370	2.190	2.817	3.316	2.636
No. of Filled Levels	8	6	6	6	6
Molecular Weight(amu)	30.026	30.026	30.026	30.026	30.026
Zero Point Energy(eV)	0.85178086	0.7103088	0.792045	0.795992	0.824046

نلاحظ من الجدول اعلاه ان الطاقة الكلية (التي هي عبارة عن مجموع الطاقة الالكترونية مع طاقة تنافر الالبياب) للجزيئة المدروسة المحسوبة بطريقة Ab-initio اقل بكثير من الطرائق شبه التجريبية الاخرى مما يجعلها اكثر استقراراً بهذه الطريقة مقارنة مع الطرائق الاخرى , كون شرط استقرار الجزيئة هو امتلاكها اقل طاقة (Energy minimum) . ونتيجة الاخذ بنظر الاعتبار جميع الالكترونات في الحساب في الطريقة المستخدمة (Ab-initio) , نلاحظ ان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات هي (8 levels) ثمانية مستويات او اوربيتالات , في حين بالطرائق الاخرى عددها (6 levels) كونها تتعامل مع الالكترونات المدارات الخارجية فقط .

من الخصائص المهمة التي تم حسابها هي الترددات الاهتزازية , وإن وجود الاصرة C = O في الفورمالديهايد يكسبه صفات مهمة ويلعب طول الاصرة وقوة عزمها الكهربائي دوراً مهماً في تحديد الانماط الاهتزازية لهذه الجزيئة وبالتالي ستصبح لها ترددات مميزة ضمن منطقة أمتصاص الاشعة تحت الحمراء , وبما ان الجزيئة لاخطية فان عدد الانماط الاهتزازية لها ستة انماط وحسب القاعدة (3N-6) حيث ان N لجزيئة الفورمالديهايد يساوي 4 ذرات فان عدد الانماط الاهتزازية لها يساوي 6 ثلاثة منها تمثل امتطاط (Stretching) والثلاثة الاخرى تمثل انحناء (Bending) , والجدول (3) يبين هذه الانماط وصفاتها .

جدول (3) الانماط الاساسية لجزيئة الفورمالديهايد التي حسبت بطريقة Ab-initio مع الشدة , العدد الموجي , الطول الموجي , نوع النمط وتمثل كل نمط

No	الشدة Intensity km/mol	التردد الاهتزازي Vibration frequency ω^- (cm ⁻¹)	الطول الموجي Wave length/ λ (μ m)	نوع النمط Types of modes	التمثل symmetry
1	6.18773	1278.22	7.823379	bending	1 B1
2	29.53131	1398.07	7.152717	bending	1 B2
3	4.14281	1766.97	5.659405	bending	1 A1
4	8.45492	2098.34	4.765671	Stretching	2 A1
5	1.84639	3498.61	2.858278	Stretching	3 A1
6	19.78542	3645.85	2.742844	Stretching	2 B2

في الجدول اعلاه يبين الانماط الاساسية لجزيئة الفورمالديهايد التي حسبت بطريقة Ab-initio ومن خلال برنامج Hyper-Chem وتضمن الجدول شدة هذه الانماط , الترددات الاهتزازية , الطول الموجي لكل تردد , نوع النمط والتمائل لكل نمط . نلاحظ من القيم اعلاه ان اعظم شدة هي (29.53131 km/mol) في النمط الثاني للطول الموجي (7.152717 μm) , كما يوضح الجدول نوع نمط الاهتزاز , فالثلاث الاولى هي من نوع انحناء (bending) حسب القاعدة (2N-5) , والثلاث الاخيرة من نوع (Stretching) حسب القاعدة (N-1) .

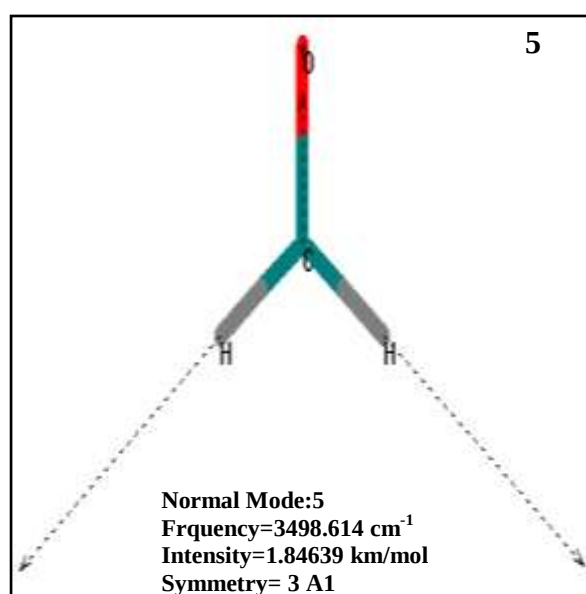
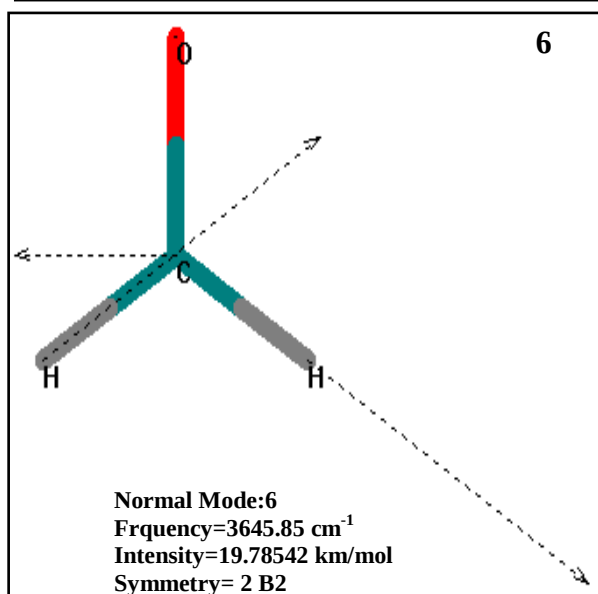
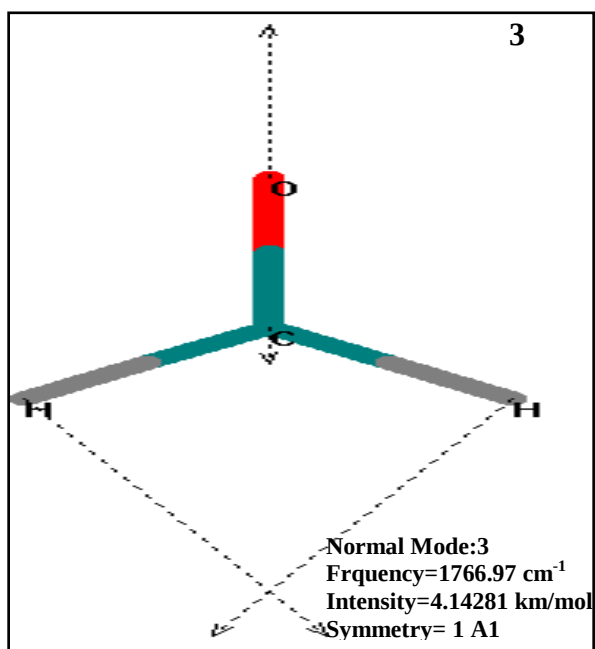
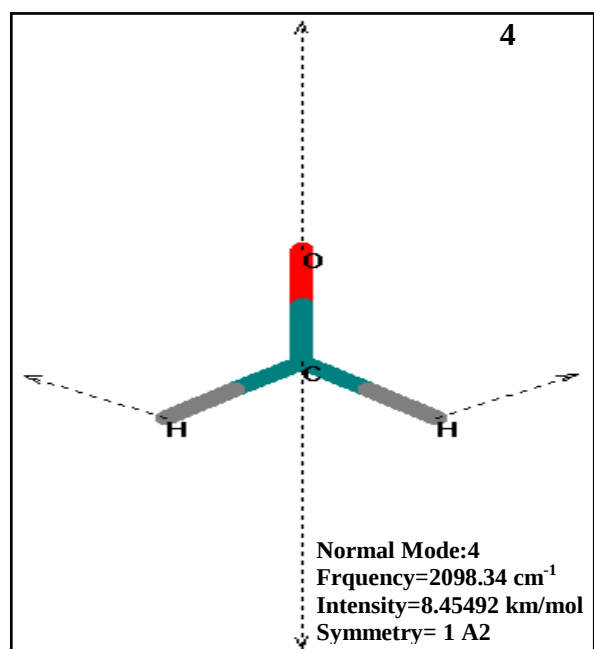
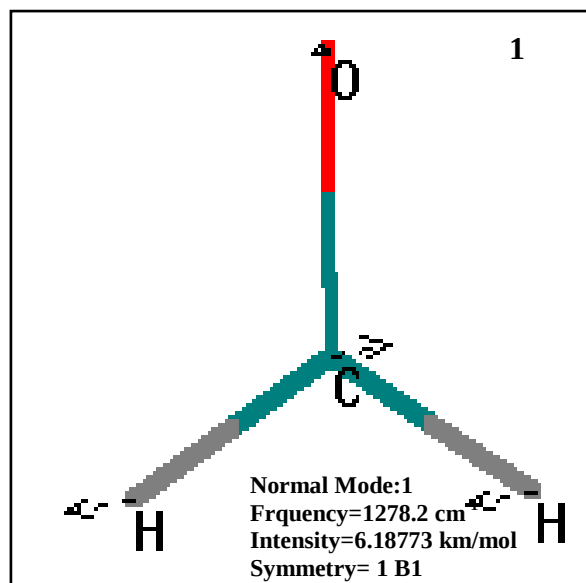
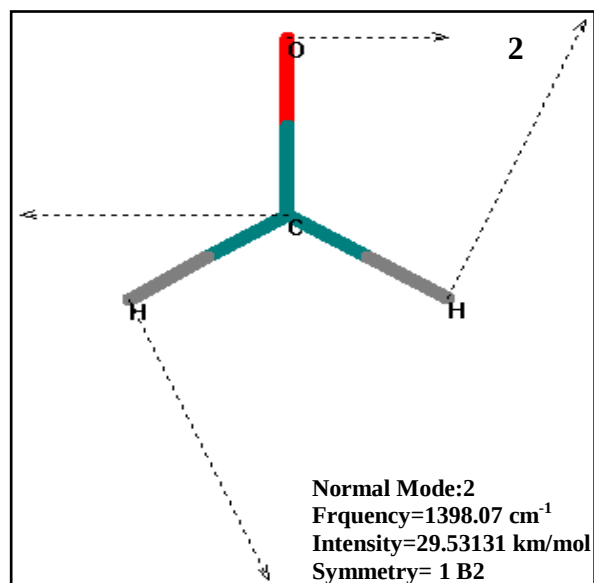
وتم مقارنة نتائج هذه الطريقة (Ab-initio) مع نتائج طريقة شبه تجريبية (MNDO/PM3) التي تتعامل مع الكثرونات المدارات الخارجية فقط والجدول (4) يوضح قيم الطريقة شبه التجريبية (29) والاختلاف بينها وبين قيم جدول (3) .

جدول (4) الانماط الاساسية لجزيئة الفورمالديهايد مع الشدة , العدد الموجي , الطول الموجي , نوع النمط وتمائل كل نمط , التي حسبت بطريقة MNDO/PM3 (29)

No	الشدة Intensity km/mol	التردد الاهتزازي Vibration frequency	الطول الموجي Wave length $\lambda(\mu\text{m})$	نوع النمط Types of modes	التمائل symmetry
1	20.52	1069.51	9.35	bending	1 B2
2	0.011	1098.36	9.10	bending	1 B1
3	4.42	1288.41	7.76	bending	1 A1
4	67.16	1987.49	5.03	Stretching	2 A1
5	5.408	2999.28	3.33	Stretching	3 A1
6	10.11	3026.23	3.3	Stretching	2 B2

ومن خلال مقارنة النتائج بين الطريقة المدروسة (Ab-initio) التي تتعامل مع جميع الالكترونات , وبين الطريقة شبه التجريبية (MNDO/PM3) , نلاحظ ان اعظم شدة في النمط الرابع (67.16 km/mol) وهي اكبر بكثير من نتيجة الطريقة الاولى التي تقع في النمط الثاني , أي ان افضل امتصاص في الطريقة شبه التجريبية يحدث عند الطول الموجي (5.03 μm) ونمط الاهتزاز فيه من نوع امتطاطي (Stretching) حيث تتحرك الذرات على طول محور الاصرة بشكل دوري باتجاهين متعاكسين (انكماش وتمدد) , في حين في الطريقة المدروسة يحدث الامتصاص عند الطول الموجي (7.152 μm) ونمط الاهتزاز من نوع انحنائي (bending) والتي تحدث نتيجة تغير الزاوية المشتركة بين الذرات .

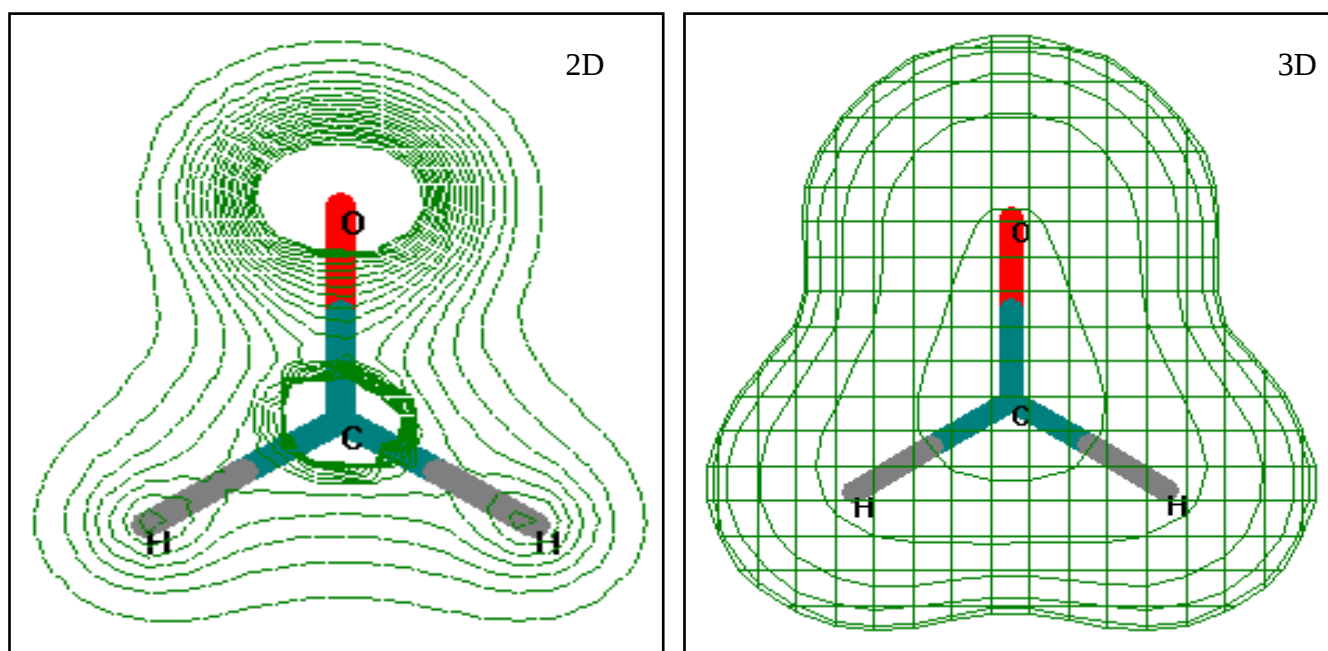
ولتمثيل هذه الانماط تم رسمها ومن خلال برنامج Hyper Chem والذي توضح فيه اتجاهات الحركة الاهتزازية بالاسهم , حيث ان طول السهم نسبة الى سهم آخر في الرسم نفسه او النمط نفسه يبين الكمية التي تزاوح بها الذرة المرتبطة بها عند اية لحظة نسبة الى الازاحة الانية للذرة التي يرتبط بها السهم الاخر , والشكل (3) يوضح شكل الانماط الاهتزازية لجزيئة الفورمالديهايد .



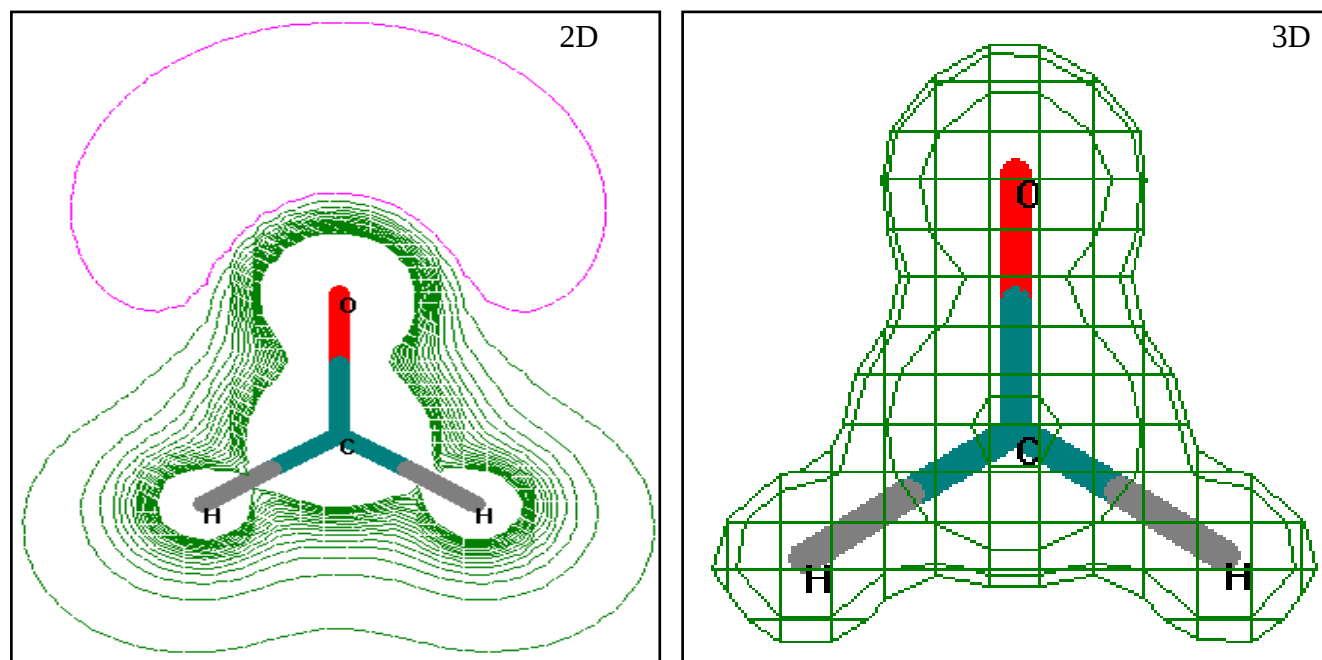
شكل(3) وصف الانماط الاهتزازية لجزيئة الفورمالديهايد وبيان قيمة تردد كل نمط والشدة وتمائل الجزيئة ونوع الاهتزاز

نلاحظ في النمط الاول من الشكل (3) ان اتجاهات الاسهم قليلة وضعيفة مما يدل على قلة وضعف حركة اهتزاز الجزيئة في هذا النمط لذلك لم يظهره برنامج Hyper Chem بوضوح وذلك لقلة تردد هذا النمط , اما النمط الثاني فيحدث فيه احسن امتصاص لكونه يمتلك اكبر شدة من باقي الانماط وتكون مجموعة الكربونيل $C=O$ في الجزيئة فعالة عند هذا الطول الموجي او عند هذه الشدة وفي حالة انحناء bending , واعظم شدة لطيف الفورمالديهايد لمجموعة $C=O$ يقع بين المدى للاطوال الموجية $7.1 - 7.8 \mu m$.

من الخواص الاخرى التي تم تمثيلها كثافة الشحنة الكلية (Total Charge Density) وتوزيع سطح تساوي الجهد الكهروستاتيكي (Electrostatic Potential) لجزيئة الفورمالديهايد ورسمها ببعدين 2D , وثلاثة ابعاد 3D وكما في الشكل (4) و(5) .



شكل(4) تمثيل توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئة الفورمالديهايد ببعدين 2D , وبثلاثة ابعاد 3D



شكل(5) تمثيل سطح تساوي الجهد الكهروستاتيكي لجزيئة الفورمالديهايد ببعدين 2D , وبثلاثة ابعاد 3D

هناك صفتان مهمتان لتركيب الجزيئات والتي تعتمد على صفة السالبية الكهربائية حيث يبين نسبة التغير في السالبية الكهربائية بين الذرات . ان التصور الفيزيائي لتوزيع الشحنة في الشكل (4) هو لمبدأ مساواة السالبية الكهربائية اشتراك غير متساو لالكتروني التأصر , وهذا يضفي شحنة سالبة على الذرة ذات السالبية الكهربائية الاكثر (في البداية) وهو الاوكسجين , ويترك

شحنة جزئية موجبة على الذرة ذات السالبة الكهربائية الأقل (في البداية) أي الكربون. الشحنة السالبة تقابل تمدد السحابة الإلكترونية لذلك نرى في الشكل (4) وجود الخطوط بكثافة حول ذرة الاوكسجين لمجموعة $C=O$ أكثر من باقي الذرات وتليها ذرة الكربون C فيما بعد , والذي خطوطه أكثر من الخطوط حول ذرة H , وهكذا كلما زاد العدد الذري للعنصر زادت السالبة ومن ثم تزداد الخطوط. نتيجة التداخل بين الأوربيتالات الذرية وتكوين الأوربيتال الجزيئي فإن جهد الكهربائية أو الجهد الكهروستاتيكي سوف يتركز حول مجموعة $C=O$, حيث أن توزيع الإلكترونات على الجزيئة هو المتحكم بالجهد الكهروستاتيكي. والشكل (5) يوضح سطح تساوي الجهد الجهد الكهروستاتيكي والذي يمثل بخطوط كثيفة في مناطق معينة وقليلة في أخرى نتيجة اختلاف الشحنة , حيث أن النوى مشحونة بشحنة كهربائية موجبة والإلكترونات مشحونة بشحنة سالبة فإنها تعاني نوعاً من أنواع التذبذب نسبة لبعضهما البعض , ونتيجة لهذه الازاحة في الشحنات السالبة والموجبة تسلك جزيئة الفورمالديهايد سلوك ثنائي القطب المتذبذب (Oscillating dipole) عندئذ يكون سبب التجاذب الجزيئي هو التجاذب الإلكتروني بين ثنائيات الاقطاب وثنائيات الاقطاب الموافقة المحتثة في الجزيئات المجاورة. وان القوى الإلكترونية تساهم في التجاذب الجزيئي الكلي.

كذلك القيم الذاتية (eigen values) الطاقية للمدارات الجزيئية من الخصائص المهمة التي حسبت بطريقة Ab-intio, مع بيان المدارات (Orbitals) المشغولة وغير المشغولة بالإلكترونات. حيث تمتلك جزيئة الفورمالديهايد ثمان مدارات مشغولة بالإلكترونات وأربع غير مشغولة , وأول مستوي يمثل أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) ومقدار طاقته $E_{HOMO} = -9.642789$ eV. أما تماثله 2B2. أما أوطاً مدار من المدارات غير المشغولة فيمثل أوطاً مدار جزيئي غير مشغول أي لا يحتوي على الإلكترونات (LUMO) ومقدار طاقته $E_{LUMO} = 7.676093$ eV وتماثله 2B1 , وان قيمة طاقة أوطاً مدار (LUMO) تمثل مقدار الألفة الإلكترونية , أي أن الألفة الإلكترونية تساوي $(7.676093$ eV) . وان المدارات المشغولة تحتوي على إلكترونين يختلفان بالاتجاه (البرم-Spin). وعند اخذ القيمة المطلقة لطاقة المدار المشغول نحصل على جهد التاين (Ionization Potential) ويرمز له بـ (I.P) وهي الطاقة اللازمة لابتعاد اوهن الكترون مرتبط بالذرة ويساوي $(I.P = 9.642789$ eV). والجدول (5) يبين قيم هذه المستويات الطاقية وتماثلها .

Symmetry	Energy (eV)
7 A1	24.837145
3 B2	19.988840
6 A1	17.101551
2 B1	7.676093

2 B2	-9.642789
1 B1	-12.057920
5 A1	-14.841902
1 B2	-17.223568
4 A1	-21.978750
3 A1	-36.391129
2 A1	-302.728210
1 A1	-552.734314

جدول (5) وصف مستويات الطاقة لجزيئة الفورمالديهايد وبيان أعلى مدار مشغول HOMO وأوطاً مدار غير مشغول LUMO مع تماثلها

وبتحديد مستوى فيرمي الذي يتوسط المستويين HOMO و LUMO للطاقة يمكن حساب فجوة الطاقة بينهما والتي قيمتها $(17.318882$ eV) طبقاً للتعريف⁽³⁰⁾

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

الاستنتاجات Conclusion

جزيئة الفورمالديهايد H_2CO جزيئة لاختية تمتلك (3N-6) ستة انماط اساسية اهتزازية , الثلاثة الاولى منها اهتزاز من نوع انحنائي (bending) حسب القاعدة (2N-5) , والثلاثة الاخرى اهتزاز امتطاطي (stretching) حسب (N-1) . ان الطريقة المستخدمة في الحساب (Ab-initio method) تختلف عن الطرائق شبه التجريبية المختلفة الاخرى من عدة نواحي وهي :-

1- انها تأخذ وقت اطول من الطرائق الاخرى التي لا تتجاوز عدة ثواني في حين هذه الطريقة تصل الى عدة ساعات او ايام في بعض الاحيان حسب عدد الذرات المكونة للجزيئة .
2- تعطي الحسابات المتعلقة بالانظمة الذرية والجزيئية بشكل دقيق أي اكثر دقة من الطرائق الاخرى وتعتمد على درجة ارتباط الالكتران وحجم قاعدة البيانات المستخدمة.

ان السبب الاول والثاني يعود لكون طريقة الـ (Ab-initio) تحتسب وتأخذ بنظر الاعتبار جميع الالكترانات في الحسابات , فهي تستخدم لوصف ديناميكية النظام وحساب الخواص الفيزيائية له من البداية وبدون أي اهمال لنواتج التكاملات , مثل حساب الحالات الالكترونية للتهيج , الخواص التركيبية والتوزيع الالكتروني , وايجاد طاقات النظام , كما انها لا تحتاج الى نتائج عملية . لذلك فهي تأخذ وقت اطول , في حين الطرائق شبه التجريبية الاخرى تتعامل مع الكترانات المدارات الخارجية فقط . كما ان قاعدة البيانات المستخدمة (STO-3G) هي الاقل من بين القواعد لكنها الاسرع في التطبيق واخذت وقت اقل , لكنها اقل دقة من الانواع الاخرى .

عدد المدارات المشغولة بالالكترانات 8 مدارات لتعاملها مع جميع الالكترانات , في حين عددها بالطرائق شبه التجريبية 6 مدارات . الطاقة اللازمة لابعد او هن الكتران مرتبط بالذرة يساوي (I.P = 9.642789 eV) . كما ان الطاقة الكلية بهذه الطريقة اقل بكثير من الطرائق الاخرى وبذلك تكون اكثر استقرارا من بقية الطرائق .

REFERENCES

- 1- 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 .
- 2- Roothaan, C. C., Rev. Mod. Phys., 23, 69 , 1951.
- 3- Hall, G. G., Proc. Roy., Soc., London, A205, 541 , 1951.
- 4- V.Fock, Z.Physik, 61, 126, 1930 .
- 5- J.C.Slater, Phys. Rev., 35, 210, Rev., 36, 57,1930 .
- 6- E.Hückel , Z.Physik, 76, 628, 1932 .
- 7- Laref A, Structure of cubic Diamond by Tight Binding method, j. phys. stat. sol (B) , vol. 217, 199 (2000) .
- 8- Benzair A and Aourag H, study of Electronic properties of Zinc blend using density function theory, j. phys. stat, sol (B), 231, No.2, 411-422 , 2003 .
- 9- Salman Mahmoud” Theoretical calculation of a compound of an alkaline diatomic molecule” ,MSC.thesis, of Science Beirut Arab University , 2011.
- 10- J. C. Slater, Phys. Rev., 38, 1109 , 1931 .
- 11- A.Berning,M.Schweizer,H.-J.Werner, P.J.Knowles, and P.Palmieri ,Mol.Phys., 98, 1823, 2000.
- 12- Journal of Chemical Physics” Combining ab-initio and density functional theories with semiempirical methods” volume 117, number 1222 September 2002 .
- 13- G. G. Hall, Proc. R. Soc. (London), 24, 328, 1928 .
- 14- J. A. Pople and R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571, 1954 .
- 15- M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84, 457 , 1927.
- 16- Kathim, M. I., "Quantum Mechanical Study for a Primary and Secondary Oxidation Mechanisms of Carcinogenic Aromatics", M. Sc. Thesis, College of Science, university of Baghdad (2002).
- 17- Lee, C., W. Yang and R. G. Parr, "Development of Colle-Salvetti Correlation Energy Formula into a Fundamental of the Electron Density", Phys.Rev.,B37(2),785-789,1988.
- 18- 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.
- 19- Ab initio methods” Heraeus Summer School, Computational Many Particle Physics, Greifswald y ©Alex Quandt, 2006 .
- 20- S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., A 200, 542 (1950).
- 21- E.B.Wilson, Jr., and A.T.Wells, J.Chem. Phys., 14, 78 ,1970 .
- 22- E.B.Wilson, J.C.Decius and P.C.Cross "Molecular Vibration" , McGraw-Hill , Book Company , New York , 1955.
- 23- D.Steel, " Theory of Vibrational Spectroscopy ",Sunders Philadelphia ,1971.
- 24- KAIS A.K.EBRAHEEM, “Quantum Chemistry and Molecular Spectroscopy” Department of Chemistry College of Science University of Basrah, Press 1311., 1988 .
- 25- Computational Chemistry Manual for Hyper-Chem program , part 2: Theory and Methods; Chapter 12(Quantum Mechanics, P(244) ,1996.
- 26- Robert Thornton , Morrison (and) Robert Neilson Boyd. ”Organic Chemistry”, 3rd ed., Boston Allyn (1979) ix, 1258illus.
- 27- Fried A., Drummond, J, and Henry, B., " Spectrachimica Acta" , submitted October 1998.
- 28- <http://www.arb.ca.gov/research/indoor/ab1173/finalreport.htm>.at pages 65_70 .
- 29- Lina Majeed Al-Haidari ” Estimation of Infrared Spectrum for Formaldehyde Using Semiempirical Quantum Programs “.MSC.thesis, of Science / Ibn Al- Haitham, Baghdad University . 2005 .
- 30- Fischer, I. and Herriksson, A., Adv. Quantum chem.16.1 (1982) .