حساب الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiCl بواسطة البرامج شبه التجريبية وبطريقة (MNDO-PM3)

تاريخ الاستلام 2014/9/11 تاريخ القبول 2015/2/8

حيدر محمد جواد حيدر
جامعة الكوفة- كلية التربية للبنات- قسم الفيزياء
Alhaidery83@yahoo.com

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة وحساب أهم الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiCl، وذلك بأستخدام البرامج النظرية شبه التجريبية وبطريقة (MNDO-PM3)، وحساب الأطوال الموجية وتماثل كلاً منها، وكذلك تم حساب الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة من خلال المصفوفة الابتدائية والنهائية التي تحتوي على أطوال الأواصر وعلى الزوايا بين الأواصر وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة في الجزيئة.

وكذلك تم حساب طاقة الجزيئة الكلية (Total Energy) وطاقة التآصر (Binding energy) والطاقة الالكترونية (Electronic energy) وطاقة تنافر الألباب (core-core repulsion) وجهد التأين (Ionization potential) والوزن الجزيئي (Molecular weight)، وكذلك تم رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة حيث اعتمد الرسم على تغيير طول الآصرة (Si-Cl)، مقابل ما يتم الحصول عليه من قيم الطاقة المقابلة، وبالإضافة إلى ذلك تم حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية بما فيها أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات (HOMO) وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول بالالكترونات (LUMO).

الكلمات المفتاحية (الخصائص الطيفية - الترددات الاهتزازية– البرامج شبه التجريبية)

المقدمة

إن لجزيئات هاليدات أشباه الموصلات أهمية كبيرة من الناحية العلمية والصناعية . مما جعل العلماء يهتمون بدراسة خصائصها نظريا وعمليا. وكان للخصائص الطيفية الاهتمام الأكبر لأنه يعطي وصفا كاملا 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 والفوق بنفسجية والانتقالات الاهتزازية وتقع تردداتها في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والانتقالات الدورانية وتقع تردداتها في المنطقة التحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية). ولكون الجزيئات في حالة حركة اهتزازية دائمة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق لذا فان دراسة الانتقالات الاهتزازية للجزيئة يعد مصدرا جيدا للمعلومات عن التركيب الجزيئي.

تم دراسة جزيئة كلوريد السليكون(SiCl) من قبل العديد من العلماء وذلك من خلال دراسة خواصها الحرارية ومنهم و(Kawamata,H)[1] و(Chase,M.W)[2] حيث وجد كلاً منهما إن الخواص الحرارية من الانتروبي والانثالبي والسعة الحرارية وغيرها من الخواص تقل وبالتالي تعتبر هذه الجزيئة اقل تعقيداً، حيث كلما ازدادت الخواص الحرارية يزداد التعقيد في التركيب الكيميائي الذي ربما ينشأ من عدد الذرات في الجزيئة. إن دراسة هذه الجزيئات يكون محدوداً في جزئها العملي وذلك لأن جميع أنواع جزيئات الكلور والفلور المرتبطة بالسليكون مواد غازية سامة لذا فمن الصعب جداً دراستها عملياً بدون وجود مختبرات خاصة ومتطورة لهذا الغرض. تعتبر جزيئة كلوريد السليكون (SiCl) من المواد شبه الموصلة المعاملة بالهالوجين ويبلغ الوزن الجزيئي لها(63.538 amu).

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. وطبقا لقوانين الكم فان هذه الطاقة تكون مكممة (أي تأخذ قيم محددة تبعا لمستويات الطاقة) وعندها تنتقل الجزيئة من مستوي إلى أخر أعلى[3]. إن ابسط الجزيئات هي الجزيئات ثنائية الذرة حيث تتكون من ذرتين تربط بينهما أصرة كيميائية وتهتزان على طول المحور البيني للنواتين، ويمكن إن نتخيل إن كتل النواتين هما m_1 و m_2 على التوالي والآصرة بينهما تمثل نابض حلزوني عديم الكتلة تهتزان توافقيا نسبة إلى مركز الكتلة[4، 5]. ووفقا لقانون هوك فان القوة المعيدة فيها

$$f = -kx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

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

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

أو تهتز توافقيا نسبة إلى مركز كتلتها بتردد يعطى بالمعادلة

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

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

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

حيث V(x) الطاقة الكامنة بدلالة الإزاحة x ، وبتكامل طرفي المعادلة نحصل على

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

وطبقا لقوانين الكم فان الطاقة الكلية الهاملتونية لمذبذب توافقي ببعد واحد تعطى بالمعادلة (6)[4، 6].

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

وبإدخال معادلة شرودنجر في معادلة الهاملتونين تصبح.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\frac{2\mu E_V}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2})\psi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

إن حل هذه المعادلة يعطي معادلة دالة الموجة Ψ_V [4، 6].

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

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

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

ومن حل معادلة شرودنجر نجد إن طاقة المستوي الاهتزازي هي

$$E_V = h\nu(V + \frac{1}{2}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

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

$$E_V = hc\omega(V + \frac{1}{2}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

ومن هذه المعادلة نلاحظ إن المسافات بين المستويات الاهتزازية المتجاورة تكون متساوية وتساوي hcω ، وان المستوي الاهتزازي الرئيسي (E_0) ويدعى بطاقة نقطة الصفر يحسب عندما (V=0) وكما في المعادلة (12).

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

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 ظهر 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 تتفكك فيها الجزيئة إلى الذرات المكونة لها وتدعى الطاقة الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك(dissociation energy (D_e)) [7].

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].

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

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

حيث إن a ثابت خاص بمستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة .

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 شرود نجر ومعادلة الجهد اللاتوافقية لـــ(مورس) للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (V=0,1,2…) كالأتي[4، 5، 7].

$$E_V = \left(V+\frac{1}{2}\right)h\omega_e - \left(V+\frac{1}{2}\right)^2 h\omega_e x_e \quad \ldots(15)$$

حيث أن(E_{vib})يمثل طاقة المستوي الاهتزازي،(ω_e)التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية،(x_e)ثابت اللاتوافقية

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

ومن معادلة مورس يمكن أن نستخرج عدد مستويات الطاقة الاهتزازية ($v = 0, 1, 2, \ldots v_{max}$) [8] .

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

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

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

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

$$D_e \cong \frac{\omega_e^{\,2}}{4\omega_e x_e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

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

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

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

للحصول على نتائج قريبة نسبياً من النتائج العملية وبشكل سريع تم استخدام البرامج شبه التجريبية التي تستغرق مدة زمنية قصيرة للدورات الحسابية ، ومن هذه الطرائق المتقدمة شبه التجريبية التي استخدمت في البحث هي طريقة MNDO-PM3 وتعني (Modified Neglect of Differential Overlap-Parameterization model 3) ، حيث إن هذه الطريقة ترتقي إلى مستويات متقدمة إلى حدٍ ما وخصوصاً عند تناول جزيئات تحتوي على تأثيرات إلكترون-إلكترون أو على أزواج الكترونية وهي الخاصية التي تتميز بها جميع الجزيئات العالية الطاقة. لذا فان طريقة MNDO-PM3 المحسوبة ضمن برنامج الـ WinMopac7.21 جعلت هناك تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبيا وهذا التقارب كان هو المحفز الأساس لاستخدام طريقة PM3.

إن هذا البرنامج اعتمد إحدى طرائق النمذجة الجزيئيةPCMODEL . 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) .

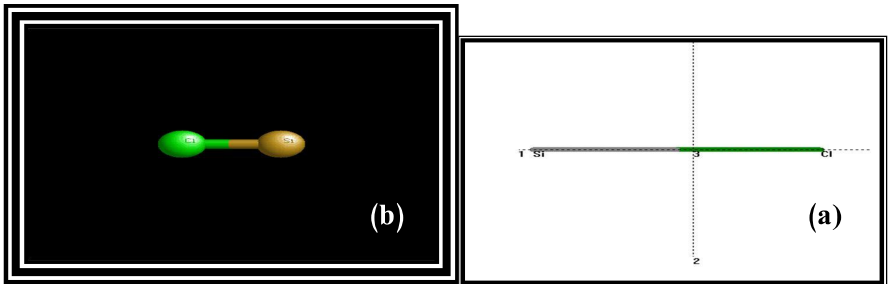
ومن هذا البرنامج يتم الحصول على ملف يحوي الإحداثيات الداخلية للوضعية التي تم بموجبها تشكيل الجزيئة هندسياً أو فراغياً ، فهذا الملف على صورة مصفوفة وعن طريقها تعرف أطوال الأواصر وقيم زوايا التآصر،وقيم زوايا السطوح (Dihedral Angle) وغيرها. ويعد هذا الملف مدخلاً إلى البرنامج التالي WinMopac7.21 .إذ يتم رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة بتغير قيمة طول الآصرة Si-Cl وحساب الطاقة الكلية للجزيئة عند كل تغير مع تثبيت الآصرة وذلك بجعل .Opt = صفر بدلاً من 1 وبالتالي رسم منحني (طول الآصرة مقابل الطاقة الكلية للجزيئة). ويمكن بعد ذلك تحديد قيمة طول الآصرة Si- Clالتي تكون عندها قيمة الطاقة الكلية أقل ما يمكن وبالتالي تكون الجزيئة في موضع الاتزان المطلوب ، وعنده يتم حساب باقي الخصائص التي تخص الجزيئة سواء كانت الخصائص طيفية أم حرارية .

ويقوم برنامج WinMopac7.21 بقراءة القيم الناتجة من برنامج PCMODEL وبالتالي يتم حساب الكثير من الكميات والخصائص الجزيئية مثل الأطياف الاهتزازية ، والكميات الثرموديناميكية ، وثوابت القوى ، يحتوي هذا البرنامج على جميع برمجيات النمذجة الجزيئية بما فيها برنامج Ab-initio فضلاً عن الطرائق شبه التجريبية المختلفة ، وكذلك الطرائق التي تعتمد على الميكانيك الجزيئي ، فهذا البرنامج يعد من البرامج المتقدمة جداً في هذا المجال (Molecular Modeling System) .

لقد تم استعمال برنامج HyperChem كبرنامجً تكميلي لحساب باقي الخصائص. فبعد رسم الجزيئة وتحديد الذرات بأبعاد محددة يتم إجراء الأفضلية الهندسية الجزيئية للحصول على الشكل المستقر بأقل طاقة جهد باختيار أحد الطرائق شبه التجريبية ، إذ تم اعتماد هذا البرنامج على طريقة MNDO-PM3 .

النتائج والحسابات

لغرض توضيح التركيب الجزيئي فقد تم اعتماد حساب المحاور الداخلية (Internal coordinates) (r,θ,φ) من خلال برنامج الـ (PC-Model) والذي يعتمد الميكانيك الجزيئي في الحل والموضح في الشكل (1-a) حيث إن عدد الذرات المكونة للجزيئة (N=2) وبذا تكون عدد درجات الحرية (3N=6) درجة، عدد الأنماط الاهتزازية هو نمط واحد وحسب القاعدة (3N-5) لكونها جزيئة خطية. كما تم رسم الشكل التركيبي للجزيئة من خلال برنامج إل (WinMopac7.21) وهو الشكل الهندسي عند حالة الاتزان للجزيئة ،أي اقل مستوى للطاقة ،وبتكرار عملية أل (Optimization) لجزيئة (SiCl) نحصل على أفضل شكل متوازن ومستقر، حيث إن الطاقة الأدنى هي المعيار في الشكل المستقر ، وكما في الشكل (1-b).



شكل (1):(a) يمثل شكل جزيئة (SiCl) ,(b) يمثل التركيب الجزيئي لجزيئة (SiCl)

وبعد رسم الجزيئة باستخدام المحاور الداخلية(Internal Coordinate) للجزيئة (r,θ,φ)، (حيث تمثل (r) طول الآصرة بالانكستروم و (θ) هي الزاوية بين ثلاث ذرات والتي تقاس (بالدرجة) أما (φ) فهي زاوية السطوح (Dihedral angle) والتي تقاس بالدرجة أيضا)، والحصول على الأفضلية لأحسن وضع هندسي للجزيئة (Optimization) وذلك من خلال استخدام برنامج إل (PC-Model) نحصل على المصفوفة الابتدائية الخاصة بالجزيئة وكما في جدول (1) والذي يحتوي على الذرات المكونة للجزيئة والمسافة بين هذه الذرات (أبعاد الأواصر) وقيم الزوايا بين الأواصر (Angle) وعلى زوايا السطوح (Dihedral).

بعد الحصول على المصفوفة الابتدائية وإدخالها في برنامج الـ (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.

جدول (1) المصفوفة الابتدائية لجزيئة (SiCl)

Atom	Distance r(Å)	Opt.	Angle (θ^o)	Opt.	Dihedral (φ^o)	Opt.	A	B	C
Cl	0.00000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
Si	2.020205	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0

ومن الخصائص الفيزيائية المهمة التي تم حسابها من خلال برنامج الـ (WinMopac7.21) وباستخدام إحدى الطرائق شبه التجريبية وهي (MNDO/pm3) حساب عزم القصور الذاتي للجزيئة (Momentum of inertia) حيث تمتلك الجزيئة عزمين للقصور الذاتي[1] وهي I_B=0.284498 cm^{-1}، I_C=0.284498 cm^{-1}، I_A=0.000000 cm^{-1}.

نلاحظ إن الاتجاهات الثلاثة للدوران تأخذ A-دوران حول محور الآصرة، B-الدوران ذو النهاية-بعد-النهاية في مستوى الورقة وC-الدوران ذو النهاية-بعد-النهاية عمودياً على مستوى الورقة. ومن الواضح إن العزم في الحالتين B و C متساوي (I_c=I_B) بينما يعتبر العزم I_A صغيراً جداً أو متساوياً بالتقريب إلى الصفر.

جدول (2): نتائج بعض الخصائص المهمة لجزيئة (SiCl) المحسوبة ببرنامج الـ (WinMopac7.21)

Quantity	Magnitude	Unit
Final heat of formation	29.24914	Kcal/mol
Total energy	-387.67207	eV
Electronic energy	-540.96057	eV
Core-core repulsion	153.28850	eV
Ionization potential	6.85198	eV
No. of filled levels	5	Level
AND No.of Open levels	1	Level
Molecular weight	63.5381	a.m.u
Computation time	0-0-1	h-min-sec
Zero point energy	0.643	Kcal/mol

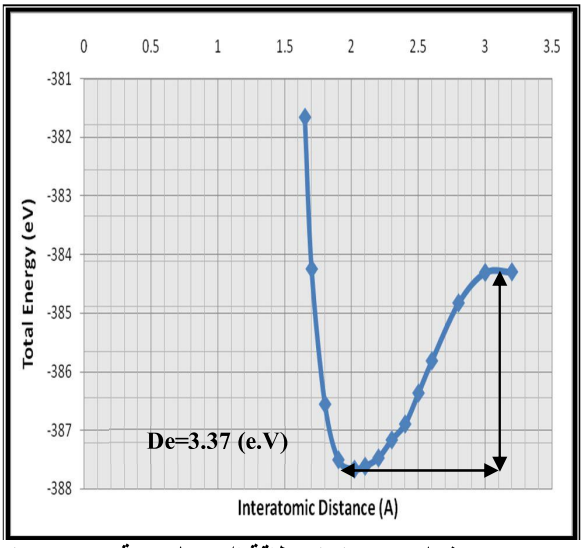
(I) منحني طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئة SiCl:

إن الحد الأدنى للطاقة هو المعيار الذي يحدد البنية التي تتبناها جزيئة فلوريد السيلكون بالحصول على أفضل وضع هندسي للجزيئة عن طريق أجراء عملية الأفضلية (Optimization) للجزيئة، فبعد إدخال المصفوفة الابتدائية في برنامج إل (WinMopac7.21) نجري عملية الأفضلية لجميع ذرات الجزيئة وبتغير المسافة بين (Si-Cl) واخذ بالمقابل الطاقة الكلية للجزيئة عند كل مسافة وكما في جدول(3)،حيث يتم رسم منحني الجهد، وعند مسافة

الاتزان ($r=r_{eq}$) يتم الحصول على أقل مقدار للطاقة (عند حالة الاستقرار) وكانت تساوي - (E_{total}= 387.67 eV) عند مسافة الاتزان (r_{eq}=2.02 Å) وهذه القيمة لمسافة الاتزان مقاربة للقيم المأخوذة من الأدبيات والتي تساوي(2.00Å)[2]، وعند هذه المسافة تحسب الخواص الطيفية والخاصة بالأنماط والترددات والتماثل ولكل نمط. والشكل (2) يوضح منحني طاقة الجهد للجزيئة عند موضع الاتزان.

جدول(3): إبعاد الأواصر بين الذرات بفرض إن الآصرة Si-Cl هي الآصرة الفاعلة.

Total energy (ev)	Distance r(Å)
-381.66	1.65
-384.25	1. 7
-386.56	1.8
-387.51	1.9
-387.67	2.02
-387.62	2.1
-387.48	2.2
-387.17	2.3
-386.90	2.4
-386.37	2.5
-385.82	2.6
-384.83	2.8
-384.31	3
-384.30	3.2



شكل (2): منحني طاقة الجهد لجزيئة (SiCl) عند موضع الاتزان وما يقابلها من قيم الطاقة.

ونلاحظ من الشكل (2) أن المسافة عند الاتزان ($r=r_{eq}=2.02$ (Å)) وعندها كانت قيمة الطاقة مساوية إلى ($E_{min}=-387.67$ (eV)) ، وبزيادة المسافة بين الذرات تزداد الطاقة الحركية للذرات بسبب تنافر (نواة – نواة) ، وبالتالي فأن زيادة الطاقة تزيد من الطاقة الحركية للذرات المتباعدة جداً مما يؤدي إلى تتفكك الذرات ، وطالما إن هذه الطاقة ليست محددة لذا فان الطيف الناتج يمثل التفكك[8] ، حيث طاقة تفكك الآصرة (Si-Cl) هي ($D_e=3.37$ eV).

(II) حساب التردد الاهتزازي لجزيئة SiCl :

بعد رسم منحنى الجهد الخاص بالجزيئة عند موضع الاتزان ($r=r_{eq}$) يتم حساب التردد الاهتزازي للجزيئة بعد إن يتم اخذ المصفوفة النهائية لوضع الاتزان وباستخدام برنامج إل (WinMopac7.21) وبطريقة (MNDO/pm3) الشبه تجريبية حيث يتم حساب الترددات بدلالة العدد ألموجي وبوحدة (cm^{-1}) ومن ثم

حساب الطول ألموجي عند قيمة التردد، وبما إن الجزيئة خطية لذا يكون عدد أنماط الاهتزاز للجزيئة وحسب القاعدة (3N-5) هي نمط اهتزازي واحد والجدول (4) يوضح النتيجة التي تم الحصول عليها للتردد الأساسي (Fundamental Frequencies) لجزيئة SiCl والطول ألموجي المقابل له.

جدول (4): التردد الاهتزازي لجزيئة (SiCl) والطول ألموجي المقابل له

No. vibration	Wave number $\bar{\upsilon}(cm^{-1})$	Wave length λ(μm)
1	438.08	22.826

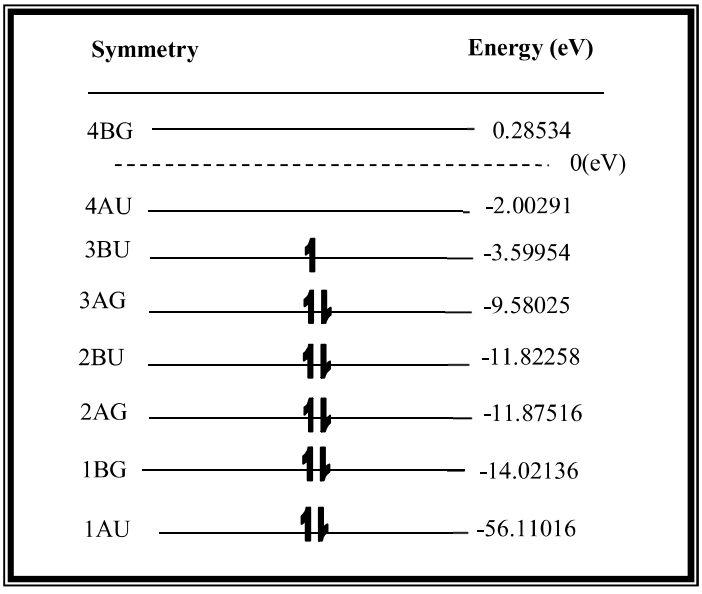
(III) القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزيئية لـ SiCl:

لقد تم حساب ودراسة بعض الخواص الطيفية الأخرى لجزيئة (SiCl) ومنها حساب قيم الطاقة للمدارات (Orbitals) المشغولة وغير المشغولة بالالكترونات وكما في الجدول(5) ، وبعد الحصول على أفضل وضعية للجزيئة عندما تمتلك اقل طاقة كلية وتكون أكثر استقراراً (عند موضع الاتزان) نحصل على المدارات الجزيئية والقيمة الطاقية لكل مدار وتماثل كل مستوي، ولقد كان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات (6) مدار ومدارين غير مشغولين.

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

Eigen values			
E_{Homo}		E_{LUMO}	
No. level	Energy (eV)	No. level	Energy (eV)
1	-3.59954	1	-2.00291
2	-9.58025	2	0.28534
3	-11.82258		
4	-11.87516		
5	-14.02136		
6	-56.11016		

والشكل (3) يمثل مخطط يوضح أهم الخصائص التي تم الحصول عليها.



شكل (3) قيم المستويات الطاقية لجزيئة (SiCl)

نلاحظ من الشكل(3) إن عدد المدارات المشغولة بالالكترونات 6 مدارات وان أول مستوي يمثل أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) ومقدار طاقته (E_{HOMO}=-3.59954 (eV)) إما تماثل هذا المستوي (3BU). أما المدارات غير المشغولة بالالكترونات عددها مستويين وان أول مداريمثل أوطئ مدار جزيئي غير مشغول(LUMO) ومقدار طاقته-(E_{LUMO}=0.28534 eV)وتماثله (4AU) ، ونلاحظ إن المدارات المشغولة تحتوي على إلكترونين يختلفان بالاتجاه البرمي عدا المستوي الأول حيث يحتوي على إلكترون واحد، وعند اخذ القيمة المطلقة لطاقة المدار المشغول الأول نحصل على جهد التأين (Ionization potential) (I.P) وهي الطاقة اللازمة لإبعاد اوهن إلكترون مرتبط بالذرة المتعادلة وكانت (I.P=3.59954 (eV)). كما ويمكن معرفة الألفة الالكترونية للجزيئة (Electron affinity)وذلك بأخذ قيمة أول مدار غير مشغول (0.28534 eV).

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

E.G. $=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ =-0.28534-(-3.59954) = 3.3142 (eV)

الاستنتاجات

من خلال دراسة الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئة (SiCl) امكن استنتاج الاتي:

1. الوزن الجزيئي للجزيئة كان مساوياً الى (63.538 a.m.u)، وبما ان التردد ($\upsilon=c/\lambda$) يتناسب تناسباً عكسياً مع الوزن الجزيئي، لذلك فان قيمة التردد للجزيئة تكون كبيرة، حيث كانت ($438.08 cm^{-1}$)، لذا فبزيادة الوزن الجزيئي يقل التردد.
2. ان مسافة التوازن للجزيئة كانت تقريباً مساوية (2.02)Å، وقيمة الطاقة الكلية مساوية -(E_T= 387.67 eV) ، اما طاقة التفكك للجزيئة فكانت مساوية الى (De=3.37 eV).
3. تمتلك الجزيئة من المدارات الجزيئية المشغولة بالالكترونات (6) مدارات؛ وكانت قيمة الطاقة لاعلى مدار مشغول (E_{HOMO}=-3.59954eV) وهو يمثل قيمة جهد التأين ، وللجزيئة عدد من المدارات غير المشغولة بالالكترونات وهي (2) مدارات فقط؛ وكانت قيمة الطاقة لأوطأ مدار (E_{LUMO}=0.28534eV) وهو يمثل قيمة الالفة الالكترونية للجزيئة.

Reference

(1) Kawamata, H.; Neigishi, Y.; Kishi, R.; Iwata, S.; Nakajima, A.; Kaya, K., 1996, "Photoelectron Spectro- scopy of Silicon-Fluorine Binary Cluster Anions (SinFm-)", ***J. Chem. Phys.***, 105, 5369-5375.

(2) Chase, M.W., Jr. **1998**, "NIST-JANAF Themochemical Tables", Fourth Edition**,** *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* , 9, 1951-1953.

(3) Wartewig, S., **2003,** "IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing"; *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.*

(4) Hollas, J. Michael **2004,** "Modern Spectroscopy"; Fourth Edition, *John Wiley & Sons Ltd.*

(5) Atkins,P., Friedman, R. **2005,** "Molecular Quantum Mechanics"; Fourth Edition, *Springer-Verlag New York, Inc.*

(6) John P. Lowe, Kirk A.Peterson **2006,** "Quantum Chemistry"; Third Edition, *Elsevier Academic Press.*

(7) Fletcher,N.H., **2002,** "Harmonic? Anharmonic? Inharmonic?"; *Am. J. Phys.*, Vol. 70, No. 12,1205-1207.

(8) ليلى محمد نجيب،**1999**، *" الطيف" ، دار الكتب للطباعة والنشر* ، جامعة الموصل.

Calculate of the spectral properties of vibration SiCl molecule by using the semi-empirical programs in method (MNDO/PM3)

Receved :11/9/2015 Accepted :8/2/2014

University of Kufa – College of Education for Girls
Alhaidery83@yahoo.com

Abstract

In this research, the more important spectral properties of vibration SiCl molecule have been studied and calculated by using the semi-empirical theoretical programs in method (MNDO/PM3). The wave lengths of that vibrations have been calculated and symmetric both of them. Also, the geometric space shape of ion has been calculated by using initial and final matrices that include bonds length, the angle between bonds, dihedral angles and the charge of each atom in ion.

Total energy, Binding energy, Electronic energy, Core-core repulsion, Ionization potential and Molecular weight have been calculated. Also, the curve of potential of ion was drawn where it depend on the changing in bond length of (Si-Cl) verses the opposite energy value. In addition, the energy value of molecular orbital was computed with calculation of the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

Physical Classification QC170-197

Key word (spectral properties - vibrational frequencies –semi empirical programs)