Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

دراسة الخصائص الطيفية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم (C_3H_9Al) بواسطة برامج الكم الشبه التجريبية

الاء عبدالرحيم رؤوف[1] ، حسين صالح اكبر[2] ، عبدالحكيم شكور محمد[3]

[1,2]جامعة كركوك / كلية العلوم / قسم الفيزياء

Alaarahim91@yahoo.com[1] , drhussainsalihakber@yahoo.com[2]

[3]جامعة كركوك / كلية التربية للعلوم الصرفة/ قسم الفيزياء

hakimsh2002@yahoo.com[3]

تاريخ استلام البحث: ١ / ١٢ / ٢٠١٥ تاريخ قبول البحث: ٢٣ / ٣ / ٢٠١٦

الملخص

تهدف الدراسة لمعرفة الخواص الطيفية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم (C_3H_9Al) باستخدام برامج الكم الشبه التجريبية [HyperChem8.0 , WinMopac7.21] بطريقة (MNDO–PM3) (Modified Neglect of Differential Overlap–Parameterization Model3) ، وتتميز هذه الطريقة بالمرونة والسهولة وسرعة الاداء . تم حساب الشكل الهندسي الفراغي ، ورسم منحني طاقة الجهد ومنه تم حساب الطاقة الكلية عند مسافة الاتزان ، بالإضافة الى ذلك تم حساب طاقة التفكك الطيفية والطاقة الالكترونية وطاقة تنافر الالباب وطاقة التأين وطاقة النقطة الصفرية وفجوة الطاقة وترددات وانماط الاهتزاز الاساسية. واتضح ان نتائج الدراسة متوافقة مع البحوث السابقة .

الكلمات الدالة : ثلاثي مثيل الالمنيوم (C_3H_9Al) ، طريقة MNDO–PM3 ، طاقة الجهد ، مسافة الاتزان .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

Study the Spectral Properties of the Molecule Trimethyl Aluminum (C_3H_9Al) by Semiempirical Quantum Programs

Alaa A. Rauof[1] , Hussain S. Akbar[2] , Abdul Hakim Sh. Mohammed[3]

[1,2]Kirkuk University / College of Science - Physics Dept.

Alaarahim91@yahoo.com[1] , drhussainsalihakber@yahoo.com[2]

[3]Kirkuk University / college of Education of pure Scince- Physics Dept.

hakimsh2002@yahoo.com[3]

Received date: 1 / 12 / 2015 **Accepted date: ٢٣ / ٣ / 2016**

ABSTRACT

This study aims to determine the spectral properties of the trimethyl Aluminum molecule (C_3H_9Al) using the Semi-empirical quantum programs [HyperChem8.0, WinMopac7.21] by (MNDO-PM3) (Modified Neglect of Differential Overlap-Parameterization Model3). This method characterized by the flexibility, the simplicity and the quick performance. The equilibrium geometry and the potential curve were calculated and then from the curve, the total energy of the molecule at the equilibrium distance was calculated. In addition, the dissociation energy, the energy of electron , the core-core repulsion, the ionization energy, the zero point energy, the energy gap, the frequencies and basic vibrational modes have been calculated. The study's results were in agreement with the previous research.

Keywords: *Trimethyl Aluminum (C_3H_9Al), using MNDO PM3, Potential Energy, Equilibrium Distance .*

١.المقدمة (Introduction)

ان جزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم (C_3H_9Al) من الجزيئات اللاخطية المعدنية العضوية المهمة المستخدمة كمصدر لعنصر الالمنيوم في عمليات الانماء الفوقي للبلورات في اثناء تصنيع المواد شبه الموصلة بطريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية العضوية المعدنية (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (MOCVD) لتكوين مركبات أشباه

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الموصلات المحتوية على المنيوم مثل AsAl الى جانب ذلك، فإنه يمكن أن تستخدم في تصنيع الثنائيات الخفيفة، ثنائيات الليزر، والترانزستورات عالية الطاقة والخلايا الشمسية ذات الكفاءة العالية ، ويكون على شكل سائل عديم اللون ، وهو مركب هام صناعيا لكن يجب تعامل معه بحذر لأنه تلقائية الاشتعال عند تفاعله مع الهواء والماء [1] .

ان من أهم الامور الاساسية للفيزياء وللكيمياء هو الحصول على الخواص الجزيئية مثل الطاقة والترتيب الجزيئي المتوازن.....ألخ ، وأن هذا يتفق مع ميكانيك الكم حيث يمكن حلول مناسبة وبشكل تام لمعادلة شرودنكر:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

حيث $\hat{H}$ هو مؤثر هاملتون (Hamilttonein–Operator) وهو مؤثر ميكانيك الكم والذي هو مؤثر الطاقة الكلية لمنظومة مستوي معين، E=القيمة العددية للطاقة، Ψ=الدالة الموجية (Wave Function) الدالة للمحاور الخاصة والبرم والتي توصف حالة النظام،وكما هو معروف أن حل معادلة شرودنكر بشكل تام يكون ممكنا" لذرة الهيدروجين فقط، في حين يكون بشكل غير تام لاي نظام جزيئي آخر، وعندما لانستطيع الحصول على حلول تامة نحاول الحصول على حلول تقريبية (Approximation) [2] .

تعرف برامجيات الكيمياء النظرية على انها علم يهتم بتطبيق الاسس النظرية والرياضية في حل المسائل ، وتعد برامجيات النمذجة الجزيئية Molecular Modeling احدى اهم تطبيقات هذا العلم حيث يمكن من خلال البعض منها التنبؤ وايجاد عدد من الخصائص الفيزيائية المهمة.

تقسم برامجيات النمذجة الجزيئية الى ثلاثة انواع [3,4] رئيسية وهي :-

أولا- حسابات ميكانيك الكم تعتمد على الترتيب الالكتروني

. Ab–initio Electronic Structures Calculations

ثانيا- حسابات تعتمد على الطرائق شبه التجريبية Semi empirical Methods .

ثالثا- حسابات الميكانيك الجزيئي Molecular Mechanics .

رابعا– حسابات نظرية كثافة الدالة Density Functional Theory .

تعتمد الحسابات النظرية للنوع الاول على ميكانيك الكم فتعتبر من الطرائق المتقدمة في هذا المجال بالنظر لدقتها العالية ولكونها تستخدم مجموعة من القواعد لحل معادلة شرودنكر لمنظومات كيميائية مختلفة غير انها ما زالت محدودة

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

التداول وذلك لكونها تحتاج الى الوقت الطويل لتنفيذ حسابات هذه الطريقة والذي يتجاوز احيانا اسابيع عدة لجزيئة واحدة كبيرة ، وهو يتعامل مع الالكترونات الداخلية في حلولها ، اما حسابات النوع الثاني تستخدم ميكانيك الكم وهي تعتمد على الالكترونات التكافؤية فقط باعتبار الكترونات الاغلفة الداخلية جزءا من لب الذرة بالاضافة الى النواة ، في حين تعتمد حسابات النوع الثالث على مبادئ الفيزياء الكلاسيكية والذي يلغي معالجات الترتيب الالكتروني للمادة وبالتالي فهو محدد الفائدة في مثل هذه الدراسات ، أما النوع الرابع تعتمد في حلولها على الميكانيك الكمي وهي التخلي عن التعامل مع الدوال الموجية والإستعاضة عنها بدالة الكثافة الإلكترونية. ومن اهم برامجيات النمذجة الجزيئية هي برامج (HyperChem8.0 , WinMopac7.21) .

برنامج Hyperchem هو برنامج بصيغة الميكانيك الكمي يحتوي على جميع برامجيات النمذجة الجزيئية، يتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات المستخدمة في البحث ، وذلك بتحديد المحاور الذاتية الداخلية للجزيئات$(r, \theta^{\circ}, \varphi^{\circ})$ وايجاد بعض الخصائص الطيفية . أما برنامج WinMopac7.21 أحد تحسينات برامج MOPAC والتي تتطور بإستمرار وهو برنامج شبه تجريبي حيث وفر الحل المناسب للصعوبات العملية في دراسة المواد نظراً لحساسيتها وخطورتها وسرعة تفاعلاتها وايجاد بعض الخصائص الطيفية والحرارية ، وأيضاً وفّر هذا البرنامج الكثير من الجهد في مجال البحث العلمي .

عام (١٩٩٨) [5] قام الباحث (Dorothee Berthomien) واخرين بدراسة وحساب شكل الجزيئة وطاقات التفكك وطاقات التاين وترددات الاهتزازية ومسافة التوازن وذلك باستخدام طريقة DFT (Density Fuctional Theory) . عام (2004) [6] قام الباحث مدحت صالح النحال بدراسة الخواص الطيفية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية مثل الماء والبيروكسيد باستخدام برامج الكم شبه التجريبية وبطريقة MNDO–PM3 عند التركيب الهندسي المستقر . عام (2008) [7] قام الباحث احمد عزيز درويش بدراسة تأثير الاصرة O–H والاصرة C–H على الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئة البيوتانول باستخدام برنامجي HyperChem و WinMopac وبطريقة MNDO–PM3 . عام (2010) [8] قام الباحثان حيدر محمد جواد حيدر ، وسام حسن مهدي بدراسة وحساب الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiF بواسطة برامج الكم الشبه التجريبي . عام (٢٠١٠) [9] قامت حنان عدي نايف بدراسة الخواص الحرارية لجزيئة (GaAs) باستخدام برامج الكم شبه التجريبية وبطريقة MNDO–PM3 عند التركيب الهندسي المستقر .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الهدف من البحث هو دراسة الخواص الطيفية باستخدام الحسابات الشبه التجريبية حيث استخدمت طريقة MNDO– (PM3) لدراسة التركيب الجزيئي لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم $Al(CH_3)_3$ في منطقة الاشعة تحت الحمراء(IR)، ومن ثم معرفة اقل طاقة للجزيئة التي تكون عندها اكثر استقرارا من خلال طاقة منحنى الجهد .

2.النظرية (Theory)

إن الاطياف الذرية تتكون من خطوط ناتجة من إنتقالات الكترونية بين مستويات الطاقة الالكترونية للذرة . أما الاطياف الجزيئية فإنها تظهر على شكل حزم عريضة عند تحليلها بمحلل ذو قوة عالية ، كمجموعة من الخطوط الطيفية الناتجة عن عدد من الانتقالات [10] .

هناك أنواع عديدة من الحالات الطاقية للجزيئات تشمل مستويات الطاقة الدورانية ($E_{Rot.}$ Rotational Energy Levels) ومستويات الطاقة الاهتزازية ($E_{vib.}$ Vibrational Energy Levels) ومستويات الطاقة الالكترونية $E_{ele.}$ (Electronic Energy Levels) .

$$E_{total} = E_{Rot.} + E_{vib.} + E_{ele.} \quad \ldots\ldots(2)$$

حيث ان الفروقات بين مستويات الطاقة الالكترونية تكون اكبر بكثير من فروقات مستويات الطاقة الاهتزازية والتي بدورها تكون اكبر بكثير من مستويات الطاقة الدورانية .

ان محور اهتمامنا في هذا البحث هو الطاقة الاهتزازية التي تمثل طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها حيث تكون هذه الطاقة مكممة ، ويمكن دراسة الحركة الاهتزازية كلاسيكيا لجزيئة ثنائية الذرة بدلالة نموذج التوافقي ذو بعد واحد كتقريب ابتدائي ويقدم بداية ناجحة لمناقشة الحركة الاهتزازية للجزيئات الثنائية . نفرض ذرتين تربط بينهما اصرة كيميائية وتهتزان على طول المحور بين النواتين inter nuclear axis وللتقريب يمكن ان نتخيل ان كتل النواتين هما m_1 و m_2 على التوالي والاصرة بينهما تمثل نابض حلزوني عديم الكتلة تهتزان توافقيا نسبة الى مركز الكتلة . ووفقا لقانون هوك فان القوة المعيدة فيها هي [10]

$$F = -k(r - re) \quad \ldots\ldots(3)$$

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

حيث (k) تمثل ثابت القوة

$(r - r_e)$: تمثل مقدار الإزاحة عن موضع الاتزان .

ان كلا الكتلتين يمكن ان تنتقلا معا كتلة واحدة هي الكتلة المختزلة (Reduced Mass) يرمز لها بالرمز (μ)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \ldots\ldots(4)$$

وإن التردد الكلاسيكي لهذا المتذبذب تعطي بالعلاقة الاتية :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu} \quad \ldots\ldots(5)$$

حيث (ν_{vib}) التردد الاهتزازي (Vibration Frequencies) . ولذلك تكون العلاقة بين طاقة الجهد الاهتزاز وبين المسافة البينية حسب المعادلة التقليدية للطاقة [10] :

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad \ldots\ldots(6)$$

اذ $V(r)$ الطاقة الكامنة حسب النموذج التوافقي . ووفقآ لميكانيك الكم فإن معادلة شرودنكر لهذه الحالة تأخذ الشكل الاتي [11] :

$$\left[\frac{-h^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}K(r - r_e)^2\right]\Psi = E\Psi \quad \ldots\ldots(7)$$

وواضح من حل هذه المعادلة أن الطاقة الكلية الاهتزازية هي مكممة وتأخذ القيم :

$$E_v = h\nu_{vib}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \ldots\ldots(8) \qquad v=0,1,2..$$

حيث v عدد الكم الاهتزازي، وان قيمة اصغر طاقة هي $\left(\frac{1}{2}h\nu_{vib}\right)$ عندما تكون v=0 ، وتدعى بالطاقة النقطة الصفرية (Zero Point Energy) ، وهذه القيمة تمثل الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي والكم للاهتزازات الجزيئية ، فالطاقة في الميكانيك الكلاسيكي يمكن ان تساوي صفرا وهذا يعني عدم امتلاك الجزيئة طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية ، بينما ميكانيك الكم يؤكد على ان الجزيئة لا بد ان تعاني اهتزازا معينا .

ويمكن التعبير عن مستويات الطاقة بوحدات cm^{-1} ،لذلك يمكن كتابة قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية بوحدات cm^{-1}بعد القسمة على hc كما في المعادلة :

$$G(v) = \omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \ldots\ldots(9)$$

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

حيث ان $G(v)$ يمثل طاقة المستوي الاهتزازي و (ω) هو العدد الموجي بوحدات cm^{-1} (التردد الطبيعي الكلاسيكي للحركة) ، إن الفروق بين مستويات الطاقة الاهتزازية حسب أنموذج التذبذب التوافقي تكون متساوية لقيمة واحدة .

ان الجزيئات الثنائية الحقيقية لا تسلك سلوكا توافقيا بشكل دقيق ، فعندما تكون قيمة $(r-r_e)$ صغيرة جدا تسلك الجزيئات سلوكا توافقيا وبزيادة الازاحة تبدا الجزيئات بالانحراف عن السلوك التوافقي حيث تعمل كمهتز لاتوافقي Anharmonic Oscillator الى ان تصل الى قيمة محددة تتفكك فيها الجزيئة الى الذرات المكونة لها وتسمى الطاقة الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك D_e (Dissociation Energy) [11]. لذا اقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي بشكل افضل ومن اشهر هذه الدوال هي دالة جهد مورس (Morse Potential Function) نسبة الى العالم الذي اقترحها كما في المعادلة التالية :

$$V_m = D_e[\,1 - e^{-\beta\,(r-r_e\,)}]^2 \quad \text{.....(١٠)}$$

حيث ان β ثابت خاص بمستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة ، V_m تمثل الطاقة الكامنة للاصرة ويتضح من المعادلة ان قيمة V_m تقترب من D_e عندما تقترب قيمة (r) من المالانهاية وهذا يطابق التصرف الحقيقي للجزيئات ثنائية الذرة.

وعند التعويض عن الطاقة الكامنة بدالة جهد مورس في معادلة شرودنكر فإن مستويات الطاقة الاهتزازية تساوي [11] :-

$$G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad \text{.....(11)}$$

حيث (ω_e) التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية ، (x_e) ثابت اللاتوافقية (An harmonic constant) .

وتصبح طاقة نقطة الصفر حسب النموذج اللاتوافقي (Zero point energy) (عندما v= 0) [10]

$$G(0) = \tfrac{1}{2}\,\omega_e\left(1 - \tfrac{1}{2}\,x_e\right) cm^{-1} \quad \text{.....(12)}$$

كما يمكن حسابات التردد الاهتزازي (Vibration Frequency) والاحداثيات الاعتيادية (normal coordinate) من ثوابت القوى الجزيئية وهي الطريقة الأكثر شيوعاً، حيث يمكن حل المعادلة التجريدية لويلسون[7] :

$$\sum_i L_i\,(F_{ij} - \lambda\, M_{ij}) = 0 \quad \text{.....(13)}$$

حيث يمثل F_{ij} : عنصر مصفوفة (Matrix Element) ثوابت القوى، λ : القيمة الذاتية Eigen Value ، M_{ij}: عنصر مصفوفة الكتلة الذرية (Matrix Masses of Atoms) ، L_j : قيم معاملات الجمع (Eigen vector coefficient) .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

من حل معادلة التجريدية () سوف نحصل على الترددات الاهتزازية الأساسية للجزيئة وعددها (3N−6) من خلال تعويض قيم λ في المعادلة :

$$\lambda = 4\pi\upsilon^2 c^2 \quad \ldots\ldots(14)$$

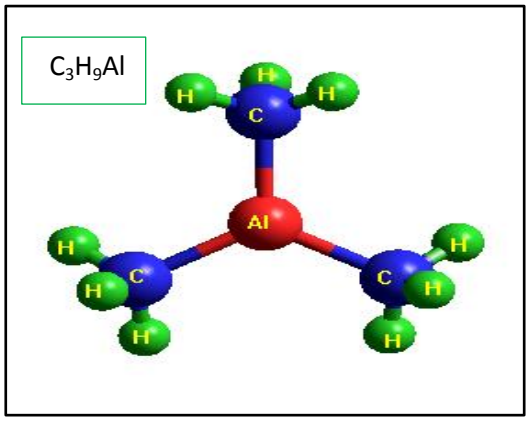
اما عزم ثنائي القطب فهو القوة الكهروستاتيكية العاملة بين شحنتين متساويتين ومختلفتين بالاشارة فذا كان مقدارالشحنة q والمسافة بينهما d يمكن كتابة المعادلة [12] :

$$\mu = q.d \quad \ldots\ldots(15)$$

3.النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

(1.3) التركيب الجزيئي لثلاثي مثيل الالمنيوم C_3H_9Al

يمثل الشكل (1) الشكل التركيبي لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم والذي تم رسمه من خلال برنامج HyperChem8.0 بإجراء عملية تقليل الطاقة إلى الحد الأمثل (Gradient Optimization) الذي يعتمد على حساب المحاور الداخلية (r, θ, φ) (Internal coordinates) وشكله الهندسي عند حالة الاتزان (اي ان الجزيئة في حالة الاستقرار) .



الشكل (1): التركيب الجزيئي لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم التي رسمت ببرنامج الـ Hyper Chem

يبين الجدول (1) المصفوفة الابتدائية الخاصة للجزيئة وتم الحصول عليها بعد الوصول إلى أقرب شكل مستقر طاقياً ، يحتوي على الذرات المكونة لكل جزيئة والمسافة بين هذه الذرت (اطوال الاواصر) وافضل وضعية لهذه الذرات (Opt.) وقيم الزوايا بين الاواصر (Angle) وعلى زوايا السطوح(Dihedral) .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الجدول (1): المصفوفة البدائية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم توضح فيه ابعاد الذرات r(Å) , والزوايا (θ°) ، والزوايا السطوح (φ°) ، وتماثل الموقع الذرات (A, B,C) في حالة الشكل المستقر المحسوبة ببرنامج HyperChem

Atom	r(Å)	OPT.	(θ°)	Opt.	(φ°)	OPT.	A	B	C
Al	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.8922	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.8922	1	120.0369	1	.000000	0	1	2	0
C	1.8923	1	119.9968	1	177.8289	1	1	2	3
H	1.0918	1	112.0845	1	331.8231	1	3	1	2
H	1.0966	1	109.8092	1	91.1139	1	3	1	2
H	1.0921	1	111.9563	1	210.2359	1	3	1	2
H	1.0920	1	111.9777	1	150.5165	1	4	1	2
H	1.0967	1	109.8081	1	269.6598	1	4	1	2
H	1.0918	1	112.0744	1	28.9253	1	4	1	2
H	1.0966	1	109.8017	1	269.4331	1	2	1	3
H	1.0918	1	112.0686	1	28.6981	1	2	1	3
H	1.0920	1	111.9721	1	150.2939	1	2	1	3

يوضح الجدول (2) النتائج المستحصلة من الدراسة الحالية لأبعاد الاواصر والزوايا والزوايا السطوح لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم بين ذرتي Al–C ويتضح تقارب القيم النظرية مع الدراسات السابقة .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الجدول (2): أبعاد وزوايا وزوايا السطوح جزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم المحسوبةببرنامج HyperChem ومقارنتها مع النتائج العملية

Internal Coordinate		This Work Cal.	Other Work Exp.[3,10]
Bond Length (A°)	Al----- C_1	1.8922	1.9
	Al ----- C_2	1.8922	1.9
	Al----- C_3	1.8922	1.9
Angle (deg.)	$<C_1$ Al C_2	119.9	120
	$<C_1$ Al C_3	120.07	120
Dihedral Angle (deg.)	φ C_1 Al C_2	00.00	00.00
	φ C_1 Al C_3	177.85	179

يبين الجدول (3) بعض الخصائص الطيفية والذي تم ايجادها بعد الحصول على المصفوفة الابتدائية وادخالها في برنامجWinMopac7.21 ومن هذه الخصائص (الطاقة الكلية عند موضع الاستقرار ،الطاقة الالكترونية ، طاقة تنافر النوى ، طاقة نقطة الصفر ، جهد التاين ، عزم ثنائي القطب ، الوزن الجزيئي ، عدد المستويات المشغولة بالالكترونات) ،اذ ان هذه الخصائص تعطي وصفا كاملا للتركيب الجزيئي .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الجدول (3): يوضح نتائج بعض الخصائص الطيفية لجزيئة C_3H_9Al المحسوبة من خلال برنامج WinMopac7.21

Quantity الكمية	القيمة المحسوبة WinMopac	وحدة القياس
Total Energy (الطاقة الكلية)	−544.473	eV
Electronic Energy (الطاقة الالكترونية)	−1853.284	eV
Core–Core Repulsion (طاقة التنافر الالباب)	1308.811	eV
Ionization Potential (جهد التأين)	10.116	eV
Dipole Moment (عزم ثنائي القطب)	0.17694	D
Zero point energy (طاقة النقطة الصفرية)	70.054	Kcal/mol.
No. of Filled Levels (عدد المدارات المشغولة بالالكترونات)	12	
Molecular Weight (الوزن الجزيئي)	72.08	amu.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

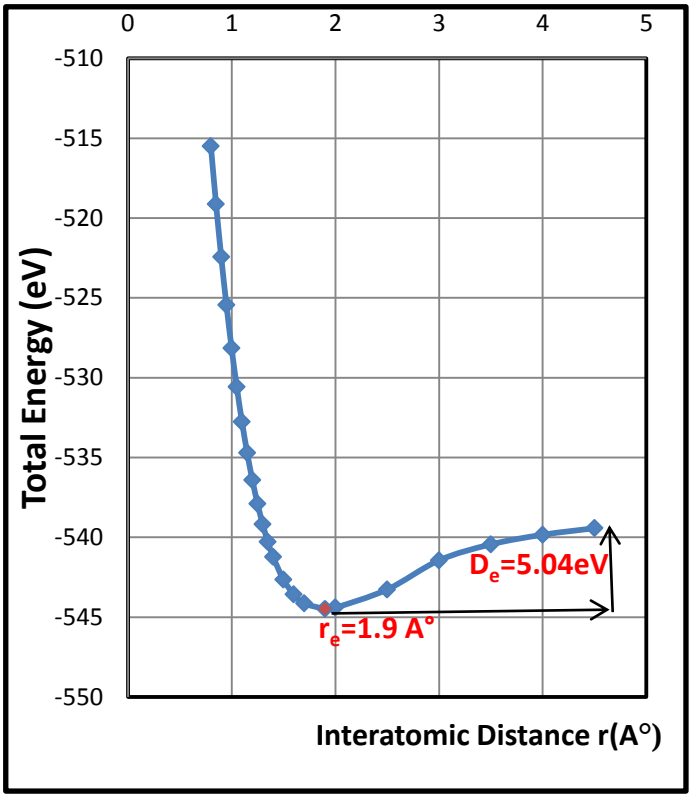
(2.3) حساب طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئة C_3H_9Al

يبين الجدول (4) قيم الطاقة الكلية عند تغيير مسافة بين ذرتي (Al–C) ونحصل عليها من خلال برنامج WinMopac7.21 . يبين الشكل (2) العلاقة بين طاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (Al–C) ، اذ يتم رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة عن طريق تغيير طول الاصرة Al–C وحساب الطاقة الكلية لكل جزيئة عند كل تغيير مع تثبيت الاصرة وذلك بجعل Opt. = 0 بدل من 1 ثم يتم الحصول على اقل مقدار للطاقة الكليه حيث كانت تساوي (–544.47eV)عند مسافة الاتزان ($r=r_{eq}=1.9A°$) للجزيئة ، وبعد مسافة الاتزان تبدأ الطاقة بالزيادة الى ان تتفكك الآصرة حيث تكون قيمة طاقة التفكك عندها بحدود(De=5.04 eV) ، وكانت قريبة من المصادر المقاسة عمليا (De=3.9 eV) [14] .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

الجدول(4): قيم الطاقة الكلية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم عند أطوال (Al--C) مختلفة .

Distance r (A°)	Total Energy (eV)
0.8	−515.494
0.85	−519.134
0.9	−522.444
0.95	−525.445
1	−528.155
1.05	−530.59
1.1	−532.769
1.15	−534.703
1.2	−536.408
1.25	−537.898
1.3	−539.187
1.35	−540.291
1.4	−541.224
1.5	−542.651
1.6	−543.583
1.7	−544.137
1.9	−544.472
2	−544.406
2.5	−543.271
3	−541.443
3.5	−540.443
4	−539.84
4.5	−539.432



الشكل (2): تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين Al--C لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم والتي تم حسابها من برنامج WinMopac

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

نلاحظ من خلال منحني الجهد، فبزيادة البعد بين الذرات(Al–C) تقل الطاقة الكلية بسبب تناقص الطاقة الكامنة والتي سببها تجاذب(الكترون– نواة) وعندها نحصل على اقل مستوى للطاقة التي عندها تكون جزئية مستقرة وعند مسافة معينة تسمى مسافة التوازن(r_e) مع استمرار زيادة طول الاصرة تبدا الطاقة الكلية بالزيادة بسبب تنافر(نواة– نواة) الى ان تتكسر الاصرة عندها تسمى طاقة التفكك .

(3.3) حساب الترددات والانماط الاهتزازية لجزيئة C_3H_9Al

يبين الجدول (5) قيم ترددات الاهتزازات الاساسية في منطقة الاشعة تحت الحمراء لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم مع الشدة والتماثل وكان عددها 33 حسب العلاقة (3N–6) حيث N تمثل عدد الذرات للجزيئة ، واتضح من الجدول ان قيم العدد الموجي المحسوبة من البرنامجين (HyperChem , WinMopac) متوافقة مع القيم المقاسة عمليا ومع القيم المقاسة نظريا بطرق اخرى .

الجدول (5): يوضح قيم ترددات اهتزاز جزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم المحسوبة بالبرنامج [HyperChem,WinMopac] مقارنة مع قيم عملية وقيم محسوبة بطريقة أخرى .

الاهتزاز Vibration	This work (semi–empirical)			Other work (Literature)	
	الشدة Intensity Km/mol.	التردد Wave number Cal. by [HyperChem]	التردد Wave number Cal. by [WinMopac]	التردد Wave number Cal. [5]	التردد Wave number Exp.[15]
1	0.073	24.61	25	19	
2	0.204	35.12	42	31	
3	0.185	41.18	43	51	
4	0.483	170.45	169.92	165	

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

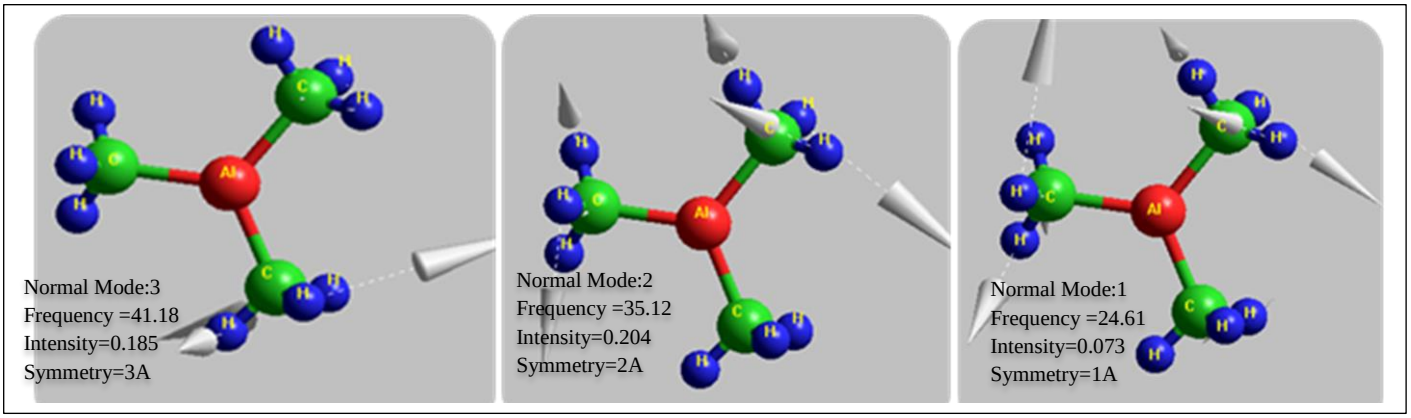
5	0.503	172.13	182.43	167	
6	1.754	187.32	198.22	178	
7	0.011	559.69	558.91	498	567
8	7.830	671.67	670.98	551	650
9	9.419	675.21	671.61	555	
10	0.041	739.02	760.62	583	700
11	0.105	751.94	761.80	626	755
12	0.002	802.85	810.03	627	
13	49.241	853.30	858.45	719	
14	16.514	872.45	877.10	755	
15	17.233	873.87	877.86	756	
16	0.537	1354.92	1357.20	1208	1254
17	0.180	1355.15	1357.64	1209	
18	0.073	1369.24	1369.79	1214	
19	0.125	1411.19	1410.48	1421	
20	0.951	1411.63	1411.0	1422	
21	2.077	1412.16	1411.42	1423	
22	0.844	1414.39	1415.83	1423	
23	0.203	1414.71	1416.01	1424	
٢4	0.844	1416.70	1417.46	1427	
٢5	1.192	3128.54	3130.09	2951	2941

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

26	1.866	3129.53	3130.61	2952	
27	1.355	3133.00	3131.73	2954	
28	1.292	3161.07	3166.10	3020	
29	0.886	3166.06	3166.23	3021	
30	0.787	3166.75	3166.33	3022	
31	1.352	3250.22	3252.37	3049	
32	1.571	3251.36	3252.61	3050	
33	1.340	3252.51	3252.71	3052	

نستنتج من الجدول (5) ان اعلى شدة امتصاص كانت عند العدد الموجي ($853.30\ cm^{-1}$) ، كما ان الاهتزازات بين ذرتي (Al–C) كانت عند الاعداد الموجية ($559.69,671.67\ cm^{-1}$) وهي قريبة من النتائج العملية والتي تساوي ($567,650\ cm^{-1}$) [15] ، ان ترددات الاهتزاز تعتمد بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة ، فكلما كانت الذرات اخف وزنا كان تردد اهتزازها اعلى حسب العلاقة (٥) .

يمثل الشكل (3) وصف بعض انماط الاهتزاز مع بيان اتجاهات الحركة الموضحة بالاسهم مع تحديد الشدة والتماثل والترد لكل نمط .



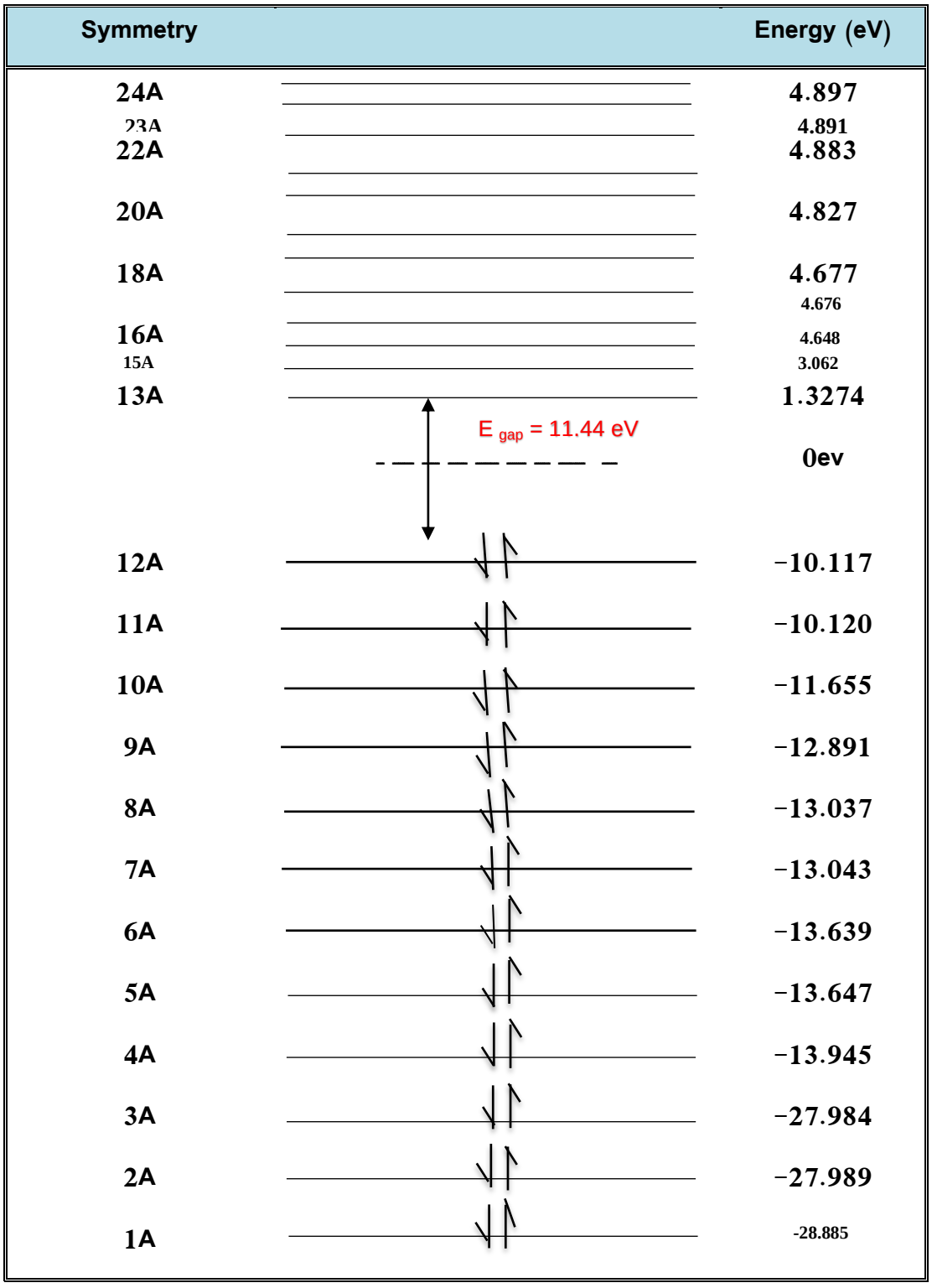
الشكل (3): بعض انماط الاهتزاز الاساسية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم مع التردد والشدة والتماثل لكل نمط والمرسومة خلال برنامج HyperChem8.0

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

(4.3) حساب القيم لمدارات الجزيئة (Molecular Orbital Eigen Values)

يمثل الشكل (4) المدارات الجزيئية والقيمة الطاقية لكل مدار وتماثل كل مستوي للجزيئة من خلال البرامج الانفة الذكر، ولقد كان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات (12) ، و (12) مدارا غير مشغولة بالالكترونات كما تم حساب طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول والتي يرمز لها اختصار (E_{HOMO}) وكذلك طاقة أدنى مدار جزيئي غير مشغول والتي يرمز لها (E_{LUMO}) وذلك من خلال حساب القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزئية (Molecular Orbital Eigenvalues مقاسة بوحدات (eV) ، وتم حساب فجوة الطاقة حسب العلاقة ($Egap= E_{LOMO}- E_{HOMO}$)،وكانت تساوي (11.44eV) ، وعند اخذ القيمة المطلقة لأعلى مدار مشغول بالالكترونات نحصل على قيمة طاقة التأين (Ionization Energy) وكانت تساوي (I.P=10.11 eV) في حين كانت القيمة المأخوذة من المصادر تساوي (9.6 eV) [5] .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849



الشكل (4-5): قيم المستويات الطاقية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم وتوضيح اعلى مدار جزيئي مشغول واوطا مدار غير مشغول وتماثل كل مدار المحسوبة من خلال البرنامج (HyperChem) .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

٤.الاستنتاجات(Conclusions)

من خلال دراسة الخواص الجزيئية نستنتج ما يأتي :

١. ان اقل طاقة الكلية لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم كانت تساوي (−544.47 eV) ، وعلى هذا الاساس نلاحظ ان الجزيئة في حالة التوازن (ذات الشكل المستقر طاقيا).

٢. ان مسافة التوازن (طول الآصرة) لثلاثي مثيل الالمنيوم تساوي (1.9 A°) ، اما طاقة التفكك فكانت تساوي (5.04 eV) ، اذ بينت النتائج كلما زاد طول الاصرة تبدأ الجزيئة بالتفكك الى ان تتكسر الاصرة .

٣. تظهر الجزيئة 33 نمط اهتزاز في منطقة الاشعة تحت الحمراء بسبب القاعدة (3N−6)، حيث ان اهتزاز Al−C في المركب عند الترددات cm^{-1}(671.67 , 559.69) وكانت متقاربة مع الدراسات السابقة .

٤. تمتلك الجزيئة 12مدار مشغول بالآلكترونات و12 مدار غير مشغول بالآلكترونات، كذلك فجوة الطاقة لها كانت تساوي (11.44eV) ، اما طاقة جهد التأين للجزيئة تساوي (10.11 eV) .

٥. ان قيمة عزم ثنائي القطب لجزيئة ثلاثي مثيل الالمنيوم مساوية إلى (0.176 D) حيث ان عزم ثنائي القطب هو دالة لكل من الشحنة وطول الاصر حسب العلاقة (14) .

المصادر (References)

[1] J. Carlsson; S. Gorbatkin; D. Lubben; J. E. Greene "***Thermodynamics of the homogeneous and heterogeneous decomposition of trimethylaluminum, monomethylaluminum, and dimethylaluminumhydride: Effects of scavengers and ultraviolet–laser photolysis***". Journal of Vacuum Science and Technology B 9 (6): 2759–2770 (1991).

[2] A. Donald M.c. Quarrie; "***Quantum Chemistry***", University Scince Books , Oxford University press 1983.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

[3] 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 .

[4] محمد تقي حسين "مبادئ الكم والطرائق الشبه التجريبية" جامعة المستنصرية ، كلية العلوم ، (٢٠٠٤) .

[5] D. Berthomieu , Y. Bacquet , L. Pedocchi , and A. Goursot ,"***Trimethylaluminum Dimer Structure and Its Monomer Radical Cation:A Density Functional Study***",American Chemical Society Published on Web 1998 .

[6] مدحت صبحي موسى النحال ،"***دراسة الخصائص الطيفية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية*** "، اطروحة الماجستير ، الجامعة المستنصرية ،كلية العلوم ،ص١-٤٦ ، (2004) .

[7] احمد عزيز درويش ، دراسة تاثير الاصرة (O-H) و(C-H) على الخصائص الحرارية لجزيئة البيوتانول ، مجلة جامعة النهرين ، المجلد ١١، ص ٣٧-٤٥، ٢٠٠٨ .

[8] حيدر محمد جواد حيدر و وسام حسن مهدي "***دراسة الخواص الطيفية لجزيئة SiF باستخدام برامج الكم الشبه التجريبية***"المجلة العراقية للعلوم،المجلد 51 ،العدد 3، 2010

[9] H. A. Naif , "***Study the thermal properties of (GaAs) semiconductor laser by using Quantum Mechanics Semiempirical method*** , Journal of College Education, No.5, Al-Mustansiriyah University 2010 .

[10] خالد عبدالله ، عصام احمد محمود ، "***الفيزياء الجزيئية***" ، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة موصل ، ١٩٩٢ .

[11] مشتاق طالب جاسم الهلالي ،"***دراسة الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئتي (CO CO2) باستخدام برامج الكم الشبه التجريبية***" (رسالة ماجستير) ، جامعة بغداد ، ص١٥-٣٥ ، (2005) .

[12] مهدي ناجي الزكوم، "***كيمياء غيرعضوية الاساسية***" (الجزء الاول)منشورات جامعة ناصر الخمس، الطبعة الاولى ،1977 .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 2, June 2016 , p.p(325-345)
ISSN 1992 – 0849

[13] J. O. Cox, G. Pilcher, "***Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds***" Academic Press, New York, N.Y., 1970 .

[14] B. H. Cardelino , C. E. Moore , C. A. Cardelino , S. D. McCall , D. O. Frazier , and K. J. Bachmann , "***Semiclassical Calculation of Reaction Rate Constants for Homolytical Dissociation Reactions of Interest in Organometallic Vapor–Phase Epitaxy (OMVPE)*** " , J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3708–3718 .

[15] J. Yves Chabal," ***In Situ Infrared Spectroscopy Study of Atomic Layer Deposition of High–K metal Oxide And Metal on Passivated Silicon Surfaces***",New Brunswick, New Jersey October, 2008 .

المؤلف

آلاء عبدالرحيم رؤوف: بكالوريوس علوم الفيزياء (2013) في جامعة كركوك / كلية العلوم / قسم الفيزياء، وحالياً طالبة ماجستير في جامعة كركوك / كلية العلوم / قسم الفيزياء.