الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة التعليم العالي و البحث العلمي جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي كلية العلوم الدقيقة قسم: الفيزياء



ماستر أكاديمى



نامعة الشهيد حمّه لخضر - الوادي Üniversité Echahid Hamma Lakhdar - El-Ouer



مجال: علوم المادة تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة من إعداد:مروة رزاق زوازي

الموضوع

دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

نوقشت يوم 2019/06/19

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي-	أستاذ مساعد قسم-أ-	ريحية غاني
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي-	أستاذ محاضر قسم-أ-	غوقالي مبروك
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي-	أستاذ محاضر قسم-أ-	زروال صورية

الموسم الجامعي 2019/2018.

مخبر: استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى:

إلى الوالدين الكريمين.....

إلى الإخوة و الأخوات.....

إلى الأقارب و الأصدقاء.....

شكر وثناء

الشكر الأول لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي هدانا إلى الحق والطريق المستقيم ويسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا

أتقدم بالشكر العميق إلى الأستاذة الفاضلة **زروال صورية** على مساعداتها العلمية الجبارة لإتمام هذه المذكرة و توجيهاتها القيمة التي كانت عونا لي في إتمام هذا العمل.

كما أتقدم بجزيل الشكر والإمتنان إلى الأستاذ "ريحية غاني" والأستاذة "الضاوية بكار" لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة

كما لا أنسى شكر كل من قدم لي يد العون والمساعدة، كل من دعمني ودعا لي.

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الإهداء	Ι
شکر وثناء	П
فهرس المحتويات	III
فهرس الأشكال	VI
فهرس الجداول	III
قائمة الرموز	IX
المقدمة العامة	1
مراجع المقدمة العامة	3

الفصل الأول : مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

5	<u>1</u> -I مقدمة
5	I-2 معادلة شرودينجر للبلورة
7	I-E تقريب بورن أوبنهايمر
7	I-4 تقریب هارتری
8	I-5 تقريب هار تر يُ-فوك
8	I-6 نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)
9	I-6-I نظرية توماس-فيرمي
10	I-6-I نظريتا هونبار غ-كوهن
11	I-6-I معادلة كو هن-شام
12	I-6-I حلول معادلة كو هن-شام
12	I-T وظائف التبادل – أرتباط
13	I-7-I تقريب كثافة الموضع (LDA)
13	I-7-I تقريب التدرج المعمم (GGA)
14	I-7-3 تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA)
14	I-8 الوظائف و الدو ال الهجينة
15	I-9 محدو دية و آفاق نظرية الكثافة الوظيفية
15	خاتمة
16	قائمة مراجع الفصل الأول

	الفصل الثاني: مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي المغناطيسي
19	∏-1 المطيافية
19	∏-1-1 الطيف الكهر ومغناطيسي
20	∏-1-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
20	∏-2 الأشعة تحت الحمراء
21	∏-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
21	∏-2-2 مصدر الأشعة تحت الحمراء
21	∏-2-21 مصباح نرنست المتوهج
22	∏-2-2-1 المصباح المتوهج

23	∏-2-2-1 السلك المتوهج
23	∏-2-2-4 مصباح الزئبق القوسي عالي الضغط
23	∏-2-3 امتصاص الأشعة تحت الحمراء
24	∏-2-4 طيف الإهتزاز
24	∏-2-4 الإهتزازات التوافقية
26	∏-2-4-2 انواع الإهتزازات الجزيئية
26	∏-2-4-2 الإهتزاز بالتمدد والإنكماش
27	∏-2-4-2 الإهتزاز بالإنحناء
28	∏-2-5 قيمة التردد في طيف الأشعة تحت الحمراء
28	∏-2-6 التغير في عزم ثنائي الأقطاب
29	∏-2-7 جهاز مطّيافية الأشعّة تحت الحمراء
30	∏-2-8 تهيئة العينة
31	∏-3 تشتت رامان
31	Π -3- Π مبدأ عمل مطياف ر امان
33	∏-3-2 الدوران والإهتزاز في مطيافية رامان
33	∏-3-1 طيف رامان للإهتز از
34	∏-3-2-2 طيف رامان للدوران
34	∏-3-3 الدراسة النظرية لفعل رامان
35	∏-3-4 جهاز مطيافية رامان
37	∏-4 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي
37	Π-4-1 مبدأ مطيافية الرنينُ النووي المغْناطيسي (RMN)
39	∏-4-2 ظاهرة الإسترخاء
39	∏-4-4 الإسترخاء الطولى (سبين-شبكة)
40	∏-4-2-2 الإسترخاء العرضيُ (سبين-سبين)
40	∏-4-3 تفاعل ثنائي القطب
40	∏-4-4 التفاعل الرباعي
41	∏-4-5 الإنتقال الكيميائي
43	∏-4-6 مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي
44	∏-4-7 الرنين النووي المغناطيسي بُتحويل فورييه
45	Π-4-8 تطبيقات جهازٌ الرنين النووي المغناطيسي (RMN)
45	∏-4-4 التصوير بالرنين المغناطيسي (IRM)
46	خاتمة
47	قائمة مراجع الفصل الثاني

	لمركب ثنائي كلورو	الدالة الوظيفية للكثافة DFT	بواسطة نظرية	دراسة النظرية	الفصل الثالث: ال
		أنيلين	میثیل		
50					[[]-1 مقدمة

1-11 مقدمه 1-111 إيجاد التشكل الجزيئي لثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

 11-2-1 وتعلق المسلق البريعي المعسوب عثري بواسطة الوظيفية الكثافة (DFT) لمركب ثنائي 12-3 حساب أنماط ووسائط الإهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب ثنائي 13-3 لورو ميثيل أنيلين 13-3 تمثيل الإهتزاز ات الموافقة لبعض الترددات 13-3 الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة ال DFT للأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي 14-11 الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان 12-4-11 الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN) 13-4-11 الميف النظري الرنين النووي المغناطيسي (RMN) 14-15 المية النظري الثالث 	50	(DFT)
 II-8 حساب أنماط ووسائط الإهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب ثنائي لورو ميثيل أنيلين II-8-1 تمثيل الإهتزازات الموافقة لبعض الترددات II-8-1 تمثيل الإهتزازات الموافقة لبعض الترددات II-9 الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة ال DFT للأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي معناطيسي 19-1 الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان II-4-1 الطيف النظري للرئين النووي المغناطيسي (RMN) المة مراجع الفصل الثالث العامة العامة 	51	LanL2DZ
للورو ميثيل انيلين		III-3 حساب أنماط ووسائط الإهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب ثنائي
13-II 13-II 11-3-11 14-II 14-II 14-II 14-II 14-II 14-II 159 11-4-II 11-4-II <	55	کلورو میثیل أنیلین
 II-4 الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة ال DFT للأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي مغناطيسي مغناطيسي 1-4-II الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان 2-4-II الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN) المة مراجع الفصل الثالث خاتمة العامة 	57	I−3-III تمثيل الإهتزازات الموافقة لبعض الترددات
مغناطيسي		III-4 الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة ال DFT للأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي
 1-4-II الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان 1-4-II الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN) 1-4-II الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN) 1-4-II المعة العامة خاتمة العامة 	59	المغناطيسي
62 الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN)	59	I−4-II الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان
ماتمة	62	2-4-III الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN)
ائمة مر اجع الفصل الثالث خاتمة العامة	68	خاتمة
خاتمة العامة	69	قائمة مراجع الفصل الثالث
	71	الخاتمة العامة

ترتيب الشكل

فهرس الأشكال

عنوان الشكل

الفصل الثانى

	, ـــــي	
19	الطيف الكهر ومغناطيسي	(1-П)
21	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	(2- Π)
22	مصباح نرنست	(3- П)
22	المصباح المتوهج	(4- П)
23	المصباح الزئبقي	(5- П)
24	إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض	(6-П)
25	الطاقة الكامنة بدلالة المسافة لهزاز توافقي	(7- П)
26	مستويات الطاقة لهزاز التوافقي	(8-П)
27	التمدد والإنكماش المزدوج المتّماثل وغير المتماثل	(9-П)
28	أنواع الإهتزاز بالإنحناء	(10- П)
29	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه	(11- П)
30	رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء	(12- П)
32	رسم تخطيطي لفعل رامان	(13- П)
32	تمثيلُ مستوياتٌ طاقة انتشار ستوكس وضد ستوكس	(14-П)
33	طيف رامان لرباعي كلوريد الكربون(CCl4)	(15- П)
36	رسم تخطيطي لمطيَّاف رامان HR800	(16- П)
38	وضع نواة في مجال مغناطيسي B ₀	(17- П)
	رسم توضيحي لمفعول زيمان، ورفع انحطاط مستويات الطاقة في وجود مجال	(18- П)
39	مغناًطيسي دائم	· · · ·
42	رسم تخطيطي يوضح التيارات المستحثة	(19-П)
43	مطياف الرنين النووي المغناطيسي	(20- П)
44	الإضمحلال الحر للحث على اليسار وتحويل فوري على اليمين	(21- П)
46	جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي	(22-П)
		. ,

الفصل الثالث

	التشكل الجزيئي C1 لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوب بواسطة نظرية	(1-III)
51	الDFT باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة LanL2DZ	
58	تمثيل أنماط الإهتزاز الموافقة لبعض الترددات	(2-III)
59	الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين	(3-III)
	الطيف النظري والتجريبي للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي برومو ميثيل	(4-III)
60	أنيلين	
60	الطيف النظري لرامان لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين	(5-III)

فهرس الأشكال

61	الطيف النظري والتجريبي لرامان لمركب ثنائي برومو ميثيل أنيلين	(6-III)
62	الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للكلور باستخدام B3LYP/LanL2DZ	(7-III)
63	قيم الإنزياح الكيميائي المحسوبة لنواتي الكلور في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنبلين	(8-III)
63	مجالات الإنزياح الكيميائي للرنين النووي المغناطيسي لنواة الكلور	(9-III)
	الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للC13 باستخدام	(10-III)
64	B3LYP/LanL2DZ	
C A	قيم الإنزياح الكيميائي المحسوبة لأنوية الكربون في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنداب:	(11-III)
64		<i>.</i>
65	مجالات الإنزياح الكيميائي للرنين النووي المغناطيسي للكربون	(12-III)
	الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للH1 باستخدام	(13-III)
65	B3LYP/LanL2DZ	
66	قيم الإنزياح الكيميائي المحسوبة لنواة الهيدروجين في مركب ثنائي كلورو مدنال أندادن	(14-III)
00	سيبين (بيبين). به مالات اله الكور المسالين تريز	
66	مجالات الإنرياح الكيمياني تتبرونون	(15-111)
	الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للN15 باستخدام	(16-III)
67		
67	قيمة الإنزياح الكيميائي المحسوبة لنواة الأزوت في مركب ثنائي كلورو ميثيل أدارن	(17-III)
68	م حالات الان رام الكدمدائي للأز وت	(18 III)
00	مبدي الإلان التيبيدي دروك	(10-111)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الحده ل
	الفصل الثانى	
37	الثابت الجير ومغناطيسي لبعض الأنوية	(1-П)

الفصل الثالث

	طول الروابط في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوب بالوظيفة	(1-III)
52	B3LYPمع القاعدة LanL2DZ	
	قيم الزواياً في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوبة بالوظيفة B3LYPمع	(2-III)
53	القاعدة LanL2DZ	
	قيم الزوايا الرباعية في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوبة بالوظيفة	(3- III)
53	B3LYP مع القاعدة LanL2DZ	
	إحداثيات الذرات في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام الوظيفة	(4-III)
54	B3LYPمع القاعدة LanL2DZ	
55	قيم الترددات المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ	(5-III)

قائمة الرموز

Ψ	دالة الموجة.
Н	هاملتون النظام
E	طاقة النظام.
He	الهاملتون الإلكتروني.
U_i	الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K
V_i	الكمون الفعال لهارتري.
Ef	طاقة فيرمي.
F(p)	دالة شاملة للكثافة الإلكترونية
Т	الطاقة الحركية.
V _{ee}	طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.
$V_{\scriptscriptstyle H}$	كمون هارتري.
T _e	الطاقة الحركية للإلكترونات.
V _x	كمون تبادل الإلكترونات
V_{c}	كمون ارتباط الإلكترونات.
V _{xc}	كمون تبادل-ار تباط
T_{N}	الطاقة الحركية للأنوية.
Cij	معاملات النشر لدالة الموجة.

داله الموجه.	ϕ_{j}
الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنية.	$ ho_{in}$
طاقة هارتري فوك	E_{HF}
دالة كو هن شام.	$F_{H.K}$
الطاقة الحركية لتوماس فيرمي	T_{TF}
الطاقة الحركية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس فيرمي.	E_{TF}
الطاقة الكلية للإلكترونات.	E _e
طاقة النظام عند الموضع r.	ε _i
الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون.	$ ho_{in}$
مصفوفة التغطية	S
دالة الترابط لفوسكو وزملاؤه	E_{C}^{VWN}
دالة الترابط للي، يانغ وباور	E_{C}^{LYP}
دالة التر ابط لبيك	$E_X^{\ B88}$
تعني باردرو -وانغ.	PW
تعني باردرو -وانغ. معامل التسوية.	PW N
تعني باردرو -وانغ. معامل التسوية. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.	PW N DFT
تعني باردرو -وانغ. معامل التسوية. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة. تقريب كثافة الموضع.	PW N DFT LDA
تعني باردرو -وانغ. معامل التسوية. نظرية الدالة الوظيفية للكثافة. تقريب كثافة الموضع. تقريب الكثافة المحلية للسبين.	PW N DFT LDA LSDA

μ	الكتلة المختزلة.
K	ثابت قوة الرابطة.
E _R	طاقة الدوران.
Ev	طاقة الإهتزاز
E _T	طاقة الإنسحاب.
Q	الشحنة في الذرات المكونة للرابطة.
1	طول الرابطة.
υ_i	تردد يتوافق مع تردد الليزر
ā	ممتد الإستقطاب للجزيء.
\vec{E}_0	سعة الحقل الكهر بائي.
Т	الزمن.
G	العدد الموجي.
υ_0	تردد الفوتون
α	استقطابية
p	عزم ثنائي القطب.
Ē	الحقل الكهربائي
υ	التردد(cm ⁻¹).

λ	طول الموجة.
IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
Н	ثابت بلانك
V'	مستوى الإهتزاز
Ι	العزم الزاوي.
ħ	ثابت بلانك
μ	العزم النووي المغناطيسي.
γ	الثابت الجير ومغناطيسي.
B_0	الحقل المغناطيسي.
m _i	العدد الكمي المغزلي.
W_0	تردد لارمور.
B_1	حقل تردد الراديو
W	تردد الرنين
E _d	طاقة ثنائي القطب
H_d	هاملتون ثنائي القطب الكلي
Q	المجال الكهربائي.
χ	ثابت إفتران رباعي.
$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$	الحقل الفعلي.

δ	الإنتقال الكيميائي.
FID	الإضمحلال الحر للحث
RMN	الرنين النووي المغناطيسي.
IRM	التصوير بالرنين المغناطيسي.
C _{ar}	كربون الحلقة
C _{me}	كربون الميثيل

المقدمة العامة

المقدمة العامة

اكتسبت الدر اسات الكوانتية والحسابية للمركبات الكيميائية أهمية كبيرة في البحث العلمي، وذلك لما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن هذه المركبات من خلال در اسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

تقدم تطبيقات الحسابات النظرية دعما كبيرا لفيزياء الجسم الصلب، حيث تمكننا هذه الأخيرة من المعرفة الدقيقة للجسم المدروس، بعيدا عن استخدام الوسائل التجريبية أو الخوض في التجارب المعقدة[1].

تستند هذه الحسابات على ميكانيك الكم، وذلك بالنظر في الطبيعة الكمية للإلكترون، فهو أمر ضروري لوصف ديناميكية ومستويات الطاقة لديها[2].

قديما، ساعدت الفيزياء الكلاسيكية العلماء في فهم الكثير من الظواهر اليومية ولكنها كانت غير مفيدة عند السرعات العالية جدا كسرعة الضوء أو في الأجسام فائقة الكتلة (ثقوب سوداء) أو حتى في الجسيمات الدقيقة (ذرات، جزيئات، الكترونات)، و لقد تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي، واهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينجر وحلولها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة JPT و التي تهدف الى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية[3].

لقد اعتمد عملنا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) و هي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود، و منح صاحبها Walter Kohnجائزة نوبل عام 1998.

هذه الطريقة تشبه طرقAb Inito والطرق الشبه تجريبية من حيث اعتمادها على معادلة شرودينجر ولكن الإختلاف يكمن في الدالة الموجية، أي بدلا من استخدام الدالة الموجية يتم الإستعاضة عنها بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالة الكثافة الإلكترونية)، والدالة الوظيفية هي عبارة عن دالة ينتج عن حلها دالة اخرى أي دالة الدالة، وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابع لدالة الكثافة [4].

من جهة أخرى لا تعد طرق التحليل الطيفي المتمثلة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، مطيافية رامان (RAMAN) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) مكملا لوصف المادة بواسطة حيود الأشعة السينية فحسب، بل إنهم يوفرون أيضا معلومات بنيوية وديناميكية يتعذر الوصول إليها بوسائل أخرى.

في الأربعينات من القرن العشرين، اكتشف أن العديد من جزيئات البنزين المستبدلة بواسطة الهالوجينات والميثيل تعطي مواد صلبة ذات ثوابت عزل مهمة وامتصاص ثنائي قطب **ديباي**في مجال KHzفي درجة حرارة الغرفة وذلك بسبب قدرة الجزيئات القطبية على الحركة بسهولة [5].

في هذه المذكرة سنقوم بدراسة احدى الجزيئات العطرية متعددة الاستبدال وهي مركب 2،6 **ـ تثاني** كلورو ـ4- ميثيل أنيلين (أو تثاني كلورو ميثيل أنيلين: (ر أو تثاني كلورو ميثيل أنيلين: (ر أو تثاني كلورو ميثيل أنيلين: (ر أو تثاني كلورو ميثيل أنيلين: (محاطة بذرتي كلور ومجموعة ميثيل محاطة بذرتي هيدروجين، من أجل معرفة تأثير الاستبدال بواسطة الأمين، الكلور و الميثيل على باقي الجزيء.

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد الطاقة، بنية النظام و التشكيل الجزيئي لثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT وكذلك تسليط الضوء على مختلف أنواع حركة الجزيء وفصلها، هذه الحركات تتوافق مع تردد الإهتزاز وذلك باستخدام سلسلة غاوصيان 09 لإيجاد هذه الأنماط من الإهتزاز.

- خصصنا الفصل الأول للعرض النظري والغرض من ذلك هو توضيح المبادئ التي تتضمنها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، بالإضافة إلى تقديم طرق التحليل المقترحة، لاسيما معادلات كوهن- شام والتقريبات المستخدمة لمعالجة جزء تبادل-ارتباط.
- أما في الفصل الثاني فقدمنا بحثا ببليو غرافيا لطرق التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء، تشتت رامان والرنين النووي المغناطيسي.
- والفصل الثالث يمثل لب الدراسة حيث قمنا بعرض نتائج الحساب النظري لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين بالإعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFT من تشكل جزيئي و مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي المغناطيسي.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة

[1]Levine, Ira N.Quantum chemistry. Englewood cliffs, New jersey:prentice Hall. 455-544 (1991).

[2]G.chris, V.de Walle and R.M.Martin, Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system, phys. RevB. 34(1986).5621-5634.

[3]بوغرارة الصافية، دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهدريدTiFeH، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، (2015).

[4]مسعودة زقعيط، دراسة الخصائص المرنة للمركب هدريد الليثيوم LiH، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ص14، (2013).

[5]B.Ouarda, "Etude structurale cristalline et spectroscopique des produits benzéniques méthylés et halogéno-méthylés:diaminomésitylènedibrométhylaniline", thèse de doctorat, Université de Constantine, 2017.

الفصل الأول: مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT

I-1-مقدمة:

لتصميم نظام كمومي يتكون من Nجسيم في تفاعل كولوم، فإننا نستخدم الطرق والنهج النظرية المستندة إلى حل معادلة شرودينجر.

من بين الطرق الموجودة: أساليب ab-initio، هذه الأخيرة تجعل من الممكن تحديد الأبعاد الفيزيائية و الكيميائية لنظام ما، كهيكله الإلكتروني وطاقة التأين.....الخ، وهي تستند إلى أسس ميكانيك الكم وتنطوي على عدد محدود من بيانات المعطيات.

I-2-معادلة شرودينجر للبلورة:

يمكن وصف الخصائص الفيزيائية للمادة انطلاقا من سلوك مكوناتها"الإلكترونات و الأنوية". ويعتمد الوصف الدقيق لأي نظام مجهري على حل المعادلة المستقلة الزمنية التي حددها اروين شرودينجر[1] التالية:

(1 - I)

حيث:

H: هاميلتون النظام.

E: الطاقة الكلية للنظام.

¥: دالة الموجة للنظام، وهي دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات، وتحتوي على جميع المعلومات عن النظام.

إن هاملتون نظام بلوري يحتوي على عدد كبير جدا من الجسيمات المتفاعلة، الإلكترونات "الخفيفة"والأنوية "الثقيلة"، وفي غياب التفاعل مع الوسط الخارجي، نكتب:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}$$
(2 - I)

$$T_{e} = -\frac{\hbar^{2}}{2M_{e}} \sum_{i=1}^{N_{e}} \nabla_{i}^{2}$$

$$(3 - I)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$$
 (4 - 1)

$$V_{\rm e-e} = \sum_{i,i\neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right)$$
(5 - I)

 $H\Psi = E\Psi$

$$V_{n-n} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2} \left(\frac{z_\alpha \ z_\beta \ e^2}{|R_\alpha \ -R_\beta|} \right) \tag{6-I}$$

$$V_{n-e} = \sum_{i,\alpha} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right)$$
(7 - I)

حیث تمثل:

Te الطاقة الحركية للإلكترونات. Tn: الطاقة الحركية للأنوية . Tn: الطاقة التفاعل إلكترون-إلكترون (طاقة تنافر). Ve-e row: طاقة التفاعل إلكترون-نواة (طاقة تجاذب). Vn-n row: طاقة التفاعل نواة-نواة (طاقة تنافر). Nn-n i وز معاملات خاصة بالإلكترونات. ρa معاملات خاصة بالأنوية . ρa معاملات خاصة بالأنوية . ρa معاملات خاصة بالأنوية على التوالي. ρa معاملات خاصة بالأنوية . ρa على التوالي. ρa الأولية . ρa على التوالي. ρa

يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام بحل معادلة شرودينجر:

 $(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n})\Psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2) = E\Psi(R_1, R_2, .., r_1, r_2)(8 - I)$ يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط. في حالة وجود نظام متعدد الإلكترونات، بسبب التفاعلات الإلكترونية، لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينجر، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة، فنحن بحاجة إلى إجراء تقريبات. التقريب الأول هو تقريب بورن أوبنهايمر [2].

I-3-I تقريب بورن أوبنهايمر:

بما أن كتلة الإلكترونات صغيرة جدا مقارنة بكتلة النواة $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$ وسرعتها أكبر بكثير، فانه يتم حل المعادلات باعتبار أن الأنوية غير متحركة (ساكنة). يهدف هذا التقريب والمسمى أدياباتيكي إلى تبسيط معادلة شرودينجر [2]. يتم تقسيم الهاملتونيان الكلي إلى جزأين، الجزء الإلكتروني والجزء النووي: $H_{
m élec} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}H_{e} = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n}$ (10 - 1)

هذا التقريب الأدياباتيكي (ثابت الحرارة) سهل حل المشكلة. ومع ذلك فإن الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات قوية إلكترون-إلكترون، لذلك هناك حاجة إلى تقريب آخر.

I-4-تقريب هارتري:

هذا التقريب يعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، أين يفترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط خلقته الإلكترونات والأنوية الأخرى. وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة إلى مشكلة إلكترون واحد(مفرد) [4،3]. وهذا يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية [5] بحيث:

$$\Psi_{e}(r_{1}, r_{2}, ...) = \prod_{i=1}^{N_{e}} \Psi_{i}(r_{i}) = \Psi_{1}(r_{1})\Psi_{2}(r_{2}) \dots \Psi_{N_{e}}(r_{N_{e}})$$
(11 - I)

Ne: العدد الكلي للإلكترونات.

وبالتالي فإن طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات :

$$E_{e} = \sum_{i=1}^{N_{e}} E_{i}$$
(12 - I)

وتكتب معادلة شرودينجر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارتري على النحو التالي:

$$H_{i} = \frac{-\hbar^{2}}{2m} \nabla^{2}_{i} + U_{i}(r_{i}) + V_{i}(r_{i})$$
(13 - I)

حيث:

. الكمون الفعال لهارتري: V_i(
$$r_i$$
) = $\frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{\mathrm{Ke}^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)$

.
$$lpha$$
 الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية U $_{
m i}({
m r}_{
m i})=-\sum_lpha rac{Z_lpha K e^2}{|r_i-R_lpha|}$

[-5-تقريب هارتري فوك:

$$\Psi_{e} = \Psi_{e}(r_{1}, r_{2}, r_{3} \dots r_{n}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{1}(r_{1}) & \Psi_{2}(r_{2}) \dots & \Psi_{n}(r_{n}) \\ \Psi_{n}(r_{1}) & \Psi_{n}(r_{2}) \dots & \Psi_{n}(r_{n}) \end{vmatrix}$$
(14 - I)
$$\underbrace{(14 - I)}_{= \sqrt{N!}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{N!}}}_{= \sqrt{N!}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt$$

يقودنا هذا المحدد إلى معادلة هارتري فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد، وتكتب:

$$E = \int \Psi^{*}(r_{1}, r_{2} \dots) \left[\frac{-\hbar^{2}}{2m} \nabla^{2}{}_{i} + U_{i}(r_{i}, \dots R_{1}, \dots) \right] \Psi(r_{1}, r_{2}, \dots) dr$$

+ $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^{*}(r_{1}, r_{2} \dots) \frac{e^{2}}{r_{ij}} \Psi(r_{1}, r_{2}, \dots) dr$ (15 - I)

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلا نوعا ما، لا سيما انه غير دقيق، ففي الواقع يهمل تقريب هارتري-فوك تفاعلا كميا هاما وهو طاقة الإرتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة: يعتمد احتمال وجود إلكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع'r. ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارتري-فوك (E_{HF}) دائما مبالغ فيها.

هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة[7].

6-I-فظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فان نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية لـ N جسيم في مشكلة جسيم واحد (أو بالمعنى الدقيق للكلمة ثنائي الجسيمات إذا أخذنا بعين الاعتبار إسكان السبين "أعلى" أو "أسفل") مع استبدال دوال الموجات الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات.

سمحت هذه النظرية بتبسيط كبير لمعادلة شرودينجر وبالتالي حيث تم استبدال عدد إلكتروناتN_e بكثافة الإلكترونات الكلية.

و تكتب طاقة النظام من الشكل:

(16 - I)

 $E = E(\rho)$

تاريخيا، يعود أصل نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) إلى عمل توماس [8] وفيرمي[9] في أواخر العشرينات، وفي منتصف الستينات أسس هو هنبارغ-كوهن وشام[10،7] الشكلية النظرية التي تستند إليها الطريقة الحالية.

I-6-I - نظرية توماس - فيرمي:

في سنة 1927 صاغ توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [15،14]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الإعتبار ارتباط الإلكترونات، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$\mathbf{E} = \int \mathbf{\varepsilon}_{i}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$	(17 – I)
	وتعطى كثافة الغاز المتجانس بــــــــــــــــــــــــــــــــــــ
$\rho = E_{\rm f}^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{{\rm h}^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2}$	(18 – I)
	والطاقة الحركية لغاز متجانس بـــــ:
$T = \frac{3}{2}\rho E_{\rho}$	(19 – I)
	حيث:
	_{ei} : طاقة النظام عند الموضع r.
	E _t : طاقة فير مي.
	من المعادلتين(I-18) و (I-19) نجد:
$\rho^{\frac{2}{3}}$	
$E_{f} = \frac{\overline{2m_{e}}}{h^{2}} (3\pi^{2})^{\frac{2}{3}}$	(20 – I)
$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$	(21 – I)

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{\rm TF} = \int T \, dr \tag{22-I}$$

و كما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار إرتباط الإلكترونات. والطاقة الكلية لتوماس-فيرمي تعطى بــــ:

$$E_{\rm TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \qquad (23-I)$$

ترتكز نظرية الدالة الوظيفية للكثافة على نظريتي هو هنبارغ وكوهن [10].

النظرية الأولى:

بالنسبة لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي $V_{
m ext}$ فإن الطاقة الكلية للنظام تعرف بالكثافة الإلكترونية (ho(r) . أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت كثافته الإلكترونية.

$$E = E_{\rho} \tag{24-I}$$

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r) = F[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r)$$
(25 - I)

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$
 (26 - I)

حيث:

- F(ρ): دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.
 - T(ρ):الطاقة الحركية.

الكترون. الكترون-الكترون: $V_{ee}[\rho]$

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية . ρ_{fond}(r) .

 $E_{\rho_{\text{fond}}}(r) = \min E(\rho) \tag{27-I}$

 $E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{28-I}$

 $E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle$ (29 - I)

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

V: كمون تفاعل الإلكترونات.

إذا بمعرفة E(p) يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة.

I-6-3 معادلة كو هن شام:

إن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ **باولي** يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الإعتبار. ولتحقيق هذه الغاية، اقترح كوهن وشام سنة 1965 [7] نهجا يجعل من الممكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي لإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة (V_{eff}(r)، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي، مع الأخذ بعين الإعتبار مبدأ باولي، و تعطى طاقة كوهن شام ب

$$E_{KS} = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr = T_{S}(\rho) + E_{H}(\rho) + E_{xc}(\rho)$$
$$+ \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \qquad (30 - I)$$

$$T_{\rm S} = \sum_{i=1}^{\rm N_e} \langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \rangle$$
(31 - I)

$$E_{\rm H} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}$$
(32 - I)

T_s: الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد (Ψ_i). E_H: طاقة هارتري أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

تلعب كل من طاقة هارتري والطاقة الحركية دورا مهما في وصف حالات الإلكترونات الحرة، يتم أخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارتري في عبارة طاقة التبادل و الإرتباط _{Exc} و المعرفة بــ:

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_{S}(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_{H}(\rho)]$$
(33 - I)

وبتطبيق مبدأ التغاير[11]:

$$\frac{\delta E_{xs}}{\delta \Psi_{i}^{*}(r)} = \frac{\delta T_{s}}{\delta \Psi_{i}^{*}(r)} + \left[\frac{\delta E_{H}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)}\right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_{i}^{*}(r)}$$
(34 - I)

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية $\delta_{ij}=\delta_{ij}$ نحصل على ما يسمى بمعادلات كو هن-شام:

$$H_{KS}\Psi_{i}(r) = (T_{S} + V_{eff}(r))\Psi_{i}(r) = \varepsilon_{i}\Psi_{i}(r)$$
(35 - 1)

 $(H - \varepsilon_i)C_i = 0$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(r)|^2$$
(36 - I)

$$V_{\rm eff} = V_{\rm H} + V_{\rm xc} + V_{\rm ext} \tag{37-I}$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_{H}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$$
(38 - I)

کمون تبادل – ار تباط. :
$$V_{\rm xc} = \frac{\delta E_{\rm xc}}{\delta \rho(r)}$$

I-6-1-حلول معادلة كو هن-شام:

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة وهذا حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام، وبالتالي تعطى دالة الموجة الأساسية كمايلي [13،12]:

$$\Psi_{i}(r) = \sum C_{ij} \varphi_{j}(r) \qquad (39 - I)$$

حيث:

φ_j: دالة الموجة.

حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب، وبحكم وجود التنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

I-7-وظائف التبادل-إرتباط:

إن جودة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة تعتمد على مدى دقة وصف كمون التبادل - ارتباط. فالعيب الرئيسي في نهج كوهن - شام هو غموض عبارة كمون التبادل - ارتباط (المعادلة (I – 41))، ما يجعل حل المعادلات صعبا.

(41 - I)

 $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$

لذلك تم اعتماد العديد من كمونات التبادل ـ ارتباط التقريبية، فلحد الأن لم يتم التوصل إلى الشكل المضبوط لهذا الكمون.

I-7-I تقريب كثافة الموضع (LDA):

من أجل حل مشكلة وظيفة التبادل- ارتباط، اقترح كوهن وشام تقريب الكثافة الموضعية (LDA) الذي يعتبر أن أغلب المواد الصلبة قريبة من حدود غاز الإلكترونات المتجانس[17].

الفكرة الأساسية في LDA هي أنه من الممكن تقدير طاقة التبادل- ارتباط لنظام غير متجانس باستخدام، على أجزاء متناهية الصغر، نتائج غاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة تساوي الكثافة المحلية للنظام غير المتجانس. يعتبر هذا التقريب معقولًا بالنسبة للأنظمة غير المتجانسة بشكل ضعيف، مما يسمح في كثير من الحالات الحصول على وصف جيد لخصائص الحالة الأساسية.

لهذا يمكننا اختيار طاقة التبادل-ارتباط الخاصة بغاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة (ρ(r) :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \rho(r) d^{3}r \qquad (42 - I)$$

يمكن تقسيم وظيفة التبادل - ارتباط إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الإرتباط:

$$\varepsilon_{\rm xc}((\rho), r) = \varepsilon_{\rm x}((\rho), r) + \varepsilon_{\rm c}((\rho), r)$$
(43 - I)

تعطى مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس[18]:

$$\varepsilon_{\rm c} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho({\rm r})^{\frac{1}{3}} \tag{44-I}$$

بالنسبة لمساهمة الإرتباط التي يصعب تقييمها، عادة ما يتم تحديدها من خلال محاكاة مونتي-كارلو الكمومية.

I-7-2-تقريب التدرج المعمم GGA:

إعتمد تقريب (LDA) على نموذج غاز الإلكترون، وبالتالي افترض كثافة إلكترونية موحدة، غير أن الأنظمة الذرية أو الجزيئية تختلف كثيرا عن غاز الإلكترون المتجانس، وبشكل عام يمكننا اعتبار أن جميع الأنظمة الحقيقية غير متجانسة، أي أن الكثافة الإلكترونية تختلف موضعيا، هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم (GGA) و الذي يطلق عليه أيضا اسم الطريقة غير الموضعية (غير المحلية) لأنه لا يعتمد على كثافة الإلكترونات فقط بل يعتمد أيضا على تدرجها، وبفضل هذا التعديل تمت كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالى:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla \rho|) d^3r \qquad (45 - I)$$

I-SDA-تقريب كثافة الموضع للسبينLSDA:

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية، حيث يعطي السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية ومددت LDA إلى LSDA من أجل أخذ بعين الإعتبار طاقة التبادل-ارتباط. ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة ،حيث طاقة التبادل و الإرتباط هي وظيفة لكثافتي السبين صعودا و نزولا، التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل وعبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل[18]:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}) = \rho(r)\varepsilon_{xc}\left(\rho^{\uparrow}(r),\rho^{\downarrow}(r)\right)d^{3}r \qquad (46-I)$$

 $ho=
ho^{\uparrow}{+}
ho^{\downarrow}$. مع العلم أن

بشكل عام، تقريب كثافة الموضع للسبين وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية، أي أنه يسمح بتحديد التغيرات في مجال الطاقة بوضوح ويعطي قيما جيدة لثوابت المرونة بالرغم من أنه يبالغ في تقدير طاقة التماسك، وتكون النتائج بواسطة هذا التقريب غير دقيقة في حالة الأنظمة غير المتجانسة.

I-8-الوظائف والدوال الهجينة:

إن الجيل الثالث من الوظائف هو الوظائف الهجينة التي تعتمد على شكل الاتصال الأدياباتيكي [20]، وتقوم على استخدام كلي أو جزئي لتبادل هارتري-فوك في شكلية كوهن شام.

إن صيغة الإتصال الأدياباتيكي تبرر نظريا تحديد طاقة تبادل HF انطلاقا من طاقة مدارات كوهن-شام.إن استخدام جزء التبادل لهارتري فوك المرتبطة بوظائف GGA تعطي نتائج مماثلة لتلك الخاصة بتقريب التدرج المعمم، إن أول وظيفة هجينة تم اقتراحها من قبل اكسل بيك (Axel Becke) سنة 1993، وتحتوي على 50% من طاقة تبادل هارتري-فوك وهذه الوظيفة تعرف ب-"half and half" [21].

توجد عدة وظائف ودوال هجينة أهمهاLYP, MPWPW9, PW91, PW8 و الأكثر استخداما حاليا هي المعروفة بالإسم المختصر B3LYP].

بالنسبة لجزء التبادل فهو يحتوي على وظائف التبادل المحلي، تبادل **بيك** وتبادل **هارتري فوك** أما في جزء الإرتباط فهي تستخدم وظائف الإرتباط المحلي (VWN) و تصحيح تدرج"**لي**"، "**يانغ**" و"**بار**":

 $E_{xc}^{B3LYP} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 (E_{xc}^{HF} - \varepsilon_x^D) + a_x (E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + a_c (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (47 - I)$

Ex B88: دالة الترابط لبيك.

Ec^{LYP}: دالة الترابط ل**لي، يانغ** و**بار.**

Ec^{VWN}: دالة الترابط لفوسكو وزملاؤه.

PW: تعني باردرو - وانغ.

المعاملات الثلاثة 0.2 a_x=0.72 و a_c=0.81 تم تحديدها عن طريق تحسين طاقات الإنحلال، طاقة التأين، التجاذبات الإلكترونية أو البروتونية لمجموعة من جزيئات الإختبار، ويمكن ايضا اعتبارها كعناصر متغيرة.

I-9-محدودية وآفاق نظرية الكثافة الوظيفية:

بدى استخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) مؤخرا محل اهتمام كثير من الأبحاث الفيزيائية والكيميائية.

قدمت هذه النظرية العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتغلبت على كثير من الصعوبات التي واجهتها التقريبات والنظريات السابقة إلا أنها مازالت تعاني بعض المشاكل، منها استعمال التقريبات في وصف أنظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة لإختيار دالة على دالة أخرى.

إن نظرية الكثافة الوظيفية لاز الت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذا القصور .

خاتمة:

في هذا الفصل تطرقنا إلى حل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية من خلال الأساليب والطرق التقريبية كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتري-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية الدالة الوظيفية للكثافة(DFT) التي بسطت معادلة شرودينجر باستعمال الطاقة كدالة لكثافة الإلكترونات الكلية، هذه النظرية تتميز بإجراء الحساب في وقت موجز مقارنة بالتقريبات المستعملة الأخرى.

قائمة مراجع الفصل الأول:

[1]P.kireev, La physique des semiconducteurs, 2éme édition, Editions Mir Moscou, (1975).

[2]M.BORN, R.J.Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules, Ann.phys.84, 457(1927).

[3] D.R.Hartree, Proc.Cambridge philos Soc.24,89(1928).

[4] D.R.Hartree, the calculation of atomic structures, John Wiley and Sons, New York. p376, (1957).

[5] V. Fock, Z. physik, 61,126(1930).

[6] J.C.Slater, phys.Rev.35, 210(1930).

[7] W.KHON and L.J.Sham, phys.Rev.140, A1133(1965).

[8] L.H.Thomas, Proc. Combridge philos. SOC.23, 542(1927).

[9] E.FERMI, Z.phys.5, 2466(1927).

[10] P.C.Hohenberg and W. Kohn, phys.Rev.B.136.864(1964).

[11] A.Benmakhlof, Simulation des propriétés optiques, électroniques, Magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métallique, thèse de doctorat, Université A.MIRA Bejaia ,(2017).

[12]بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـــ(X=Au,Cu,Ag، رسالة دكتوراء، جامعة سطيف، ص7، (2013).

[13] S.Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods:a step-by-step introduction, 6August(2004).

[14] L.H.thomas, Proc.Combridge philos, Soc23, 542(1927).

[15] E.Fermi, Z.phys48, 73(1928).

[16] A. D. Becke, Perpectives: Fifty years of density-fonctional theory in chemical physics. The Journal of chemical physics, 140(18):18A301, 2014.

[17] J.Perdew, W.Wang, phys.Rev.B45, 13, 244(1992).

[18] P.A.Dirac, Cambridge philos.Soc.26, 376(1930).

[19] S.H.Vosko, L.Wilkand, M.Nussair, Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: acritical analysis Can.J.phys.58(8):1200-1211.(1930).

[20] J.Harris, R.O.Jones, phys. F: Met.phys, 4, 1170, (1974).

[21] A. D. Becke, J. CHEM. Phys, 98, 1372, (1993)

[22] A. D. Becke, J. chem. phys, 98, 5648, (1993)

الفصل الثاني: مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي المغناطيسى

Π-1-المطيافية:

هي علم تجريبي يهتم بدراسة وتحليل الإشعاعات الكهرومغناطيسية المنبعثة والممتصة من الذرات أو الجزيئات[1].

تعتبر طرق التحليل الطيفي من أهم وأشمل طرق التحليل الآلي نظرا لسهولتها ودفتها وحساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة، تعتمد هذه الطرق على امتصاص وانبعاث الطاقة الإشعاعية. إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول على معلومات كمية ونوعية. فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط أو الحزم الإمتصاصية و الإنبعاثية التي تحدد في الطيف الكهرومغناطيسي دليلا على وجود عناصر خاصة، أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المكونات من قياس شدة الإمتصاص والإنبعاث. حيث تعطى المعلومات التي نحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني بين الطاقة الممتصة أو المنبعثة بدلالة المواقع على الطيف الكهرومغناطيسي، ويدعى بالطيف ويقاس موقع الإمتصاص أو الإنبعاث. حيث تعلى المعلومات وحدات طول الموجة [2].

Π-1-1-الطيف الكهرومغناطيسى:

يمثل الطيف الكهرومغناطيسي توزع الطاقة الكهرومغناطيسية عند الأطوال الموجية المختلفة، ويمتد انطلاقا من الأطوال الموجية الراديوية الطويلة جدا وصولا إلى أشعة غاما القصيرة جدا حيث تستطيع العين البشرية كشف قسم صغير من هذا الطيف وهو القسم المعروف بالطيف المرئي[3].



الشكل (ח -1): الطيف الكهر ومغناطيسي.

Π-1-2-مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء ¹-mo(2001-20) لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط وانثناء) في الروابط ، بحيث جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزازات من هذا القبيل لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى التغير في العزم القطبي، هذه الإهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [2].

∏_2_الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية و الموجات القصيرة (المايكروويف) في الطيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة و تردد الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة وتردد الأشعة الحمراء وأعلى من أشعة المايكروويف، تساعد الأشعة تحت الحمراء على التعرف على المجاميع الوظيفية وكذلك على التركيب البنائي، فعند امتصاصها من طرف الجزيئات تؤثر على اهتزاز الرابطة من خلال تغير طول الرابطة أو الزاوية بين الروابط.

ينقسم نطاق الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق:

1-الأشعة تحت الحمراء القريبة:

وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر وتتميز بامتصاص منخفض وتعمل في المدى التالي: 14000-4000 cm

2-الأشعة تحت الحمراء البعيدة:

وهي الأبعد عن الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف تعمل في المدى التالي:

 $400-20 \text{ cm}^{-1}$

3-الأشعة تحت الحمراء الوسطى:

تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة و الأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$4000-400 \text{ cm}^{-1}$

وتعتبر أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء كما تعرف بمنطقة البصمة لأنها تحتوي على أغلب الإهتزازات الجزيئية في السوائل والغازات[4].

Ⅱ-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزاز ها ، ولكن بسعات ضعيفة جدا، وبما أنَ الفوتون يملك مركبة كهربائية جيبية، فإذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فسوف يدخل عندئذ في حالة رنين بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز ؛ (الشكل ∏-1) يمثل مخطط هذه الظاهرة:



الشكل(Π-2): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

فقط الفوتون الذي طاقته (hv) مساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيء . يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات. وبما أنّ كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع وبنية الجزيء [5].

Π_2-2مصدر الأشعة تحت الحمراء:

تنتج الأشعة تحت الحمراء من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة [2000-2000] درجة مئوية.

Π-2-2-1 مصباح نرنست المتوهج:

اخترع هذا المصباح من طرف العالمWalther Nernstفي ألمانيا عام 1897. يبعث هذا المصباح ضوءا طبيعيا أي قريبا من طيف ضوء النهار، يستخدم في هذا المصباح شعيرة من السيراميك تسخن حتى التوهج، و تتكون عادة من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب يبلغ قطره حوالي 20mm، وعادة من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب يبلغ قطره حوالي 20mm، وعادة من أكاسيد أركونيوم ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاتين الرصاص ليسمح بمرور التيار الكهربائي ، ونظرا لأن مرور التيار التهربائي يكون ضعيف جدا عند درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي الكهربائي يكون ضعيف جدا عند درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة المربائي (1500درجة مئوية) وعند مرور التيار ترتفع حرارة اللمبة مردر التيار الكهربائي التوليز تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة المربائي الكهربائي التيار ترتفع حرارة اللمربائي الكهربائي المرور التيار الكهربائي القضيب بواسطة مصدر خارجي الكهربائي يكون ضعيف جدا عند درجة حرارة الغرفة، فإنه يتم أولا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة المربائي (1500درجة مئوية) وعند مرور التيار ترتفع حرارة اللمبة المربة المربة المربة المناسبة
واللازمة لإنتاج الأشعة ويعطي مصباح نرنست المتوهج طيفا في المدى (¹⁻¹1000-7100cm)[6].



الشكل(П-3): مصباح نرنست.

Π-2-2-2-المصباح المتوهج:

ويتكون هذا المصدر من قضيب من كبريد السيليكون(SiS) يبلغ طوله حوالي 50mm، أما قطره فيبلغ 0.4mm، ويتم تسخينه كهربائيا حتى درجة °1200cليعطي طيفا مستمرا بين(^{1-600-5000cm})، ويتميز هذا القضيب بإعطائه طيفا أكثر انتظاما من الطيف الذي نحصل عليه من مصباح نرنست المتوهج.



الشكل(II-4): المصباح المتوهج.

Π-2-2-1 السلك المتوهج:

ويشبه القضيب المتوهج إلى حد كبير، وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.

∏-2-2-4مصباح الزئبق القوسى عالى الضغط:

ويستخدم لإنتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR.



الشكل(Π-5): المصباح الزئبقي.

∏-2-3-امتصاص الأشعة تحت الحمراع:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز للذرات أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيماوية في الجزيء، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات [1]

ويتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية[8,7,4]:

- 1- كتلة الذرة.
- 2- قوة الروابط المكونة للجزيء.
- 3- الشكل الهندسي لتوضع الذرات في الجزيء.

وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الإنتقالات الإهتزازبة في الجزيء، تعتمد على نوع الذرات، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الإهتزازية.

ويتوقف عدد الإنتقالات الإهتزازية في الجزيء على عدد الذرات المكونة له وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء أي كون الجزيء خطي أو غير خطي.

- عدد الإنتقالات الاهتز ازية في حالة الجزيئات الخطية 5-3n.

- عدد الإنتقالات الإهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية 3n-6.

حيث تمثل nعدد ذرات الجزيء.

وتمثل الإنتقالات الإهتزازية مستويات الطاقة الإهتزازية في الجزيء حيث أن كل إنتقال اهتزازي يوافق مستوى طاقة اهتزازي ضعيف.

Π-2-1-طيف الإهتزاز:

تنشأ الحركة الإهتزازية لجملة فيزيائية نتيجة للإنزياحات الصغيرة عن أوضاع توازنها المستقرة، مثل حركة النواس.

وأبسط شكل للإهتز ازات الدورية هو مايسمي بالحركة الإهتز ازية التوافقية وهي عبارة عن عملية دورية تتم فيها تغيرات مقدار فيزيائي[1].

Π-2-4-1-الإهتزازات التوافقية:

لكي نفهم معنى الإهتزازات التوافقية، نأخذ مثلا جزيئة ثنائية الذرة ونشرح كيف تتم الحركة الاهتزازية لهذه الجزيئة.

 $(a-7-\Pi)$ يمكن تمثيل الجزيء المتزن ذي الذرتين بنابض يربط بين كتلتين A و B كما في الشكل



الشكل(Π-6): إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض.

فإذا أزيحت إحداهما عن الأخرى إلى الموضعين الجديدين Ā و B كما في الشكل (Π-δ--d) فإن هناك قوة ما سترجع النظام إلى الحالة الابتدائية(Π-a-7-). إذا رمزنا لهذه القوة بــFفإنها تتناسب مع المسافة Δr كما هو مبين في المعادلة (Π-1) والتي تعرف بقانون هوك.

 $(1-\Pi)$

F=-K Δr

وستكون محصلة الحركة النهائية فيما لو أطلقنا الكتلتين \overline{A} و \overline{B} حركة توافقية . حيث أن الثابت Kهو ثابت القوة في حالة التركيب الجزيئي، ويمكن التعبير عن الطاقة الكامنة للهزاز التوافقي بين كتلتين يربطهما نابض بالشكل (Π-7)[5].



الشكل ([-7): الطاقة الكامنة بدلالة المسافة لهزاز توافقي.

تعطى عبارة الطاقة الكامنة للهزاز بـــ:

وبتطبيق قانون هوك يعطى تردد الإستطالة بين ذرتين بالعلاقة[6] :

$E_{p} = \frac{1}{2}Kx^{2}$	(2 — П)
$\upsilon = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$	(3 — П)
$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$	(4 — П)
	حيث:
	K: ثابت قوة الرابطة .
	u: الكتلة المختز لة.

 x_1 الكتلة الذرية للذرة m_1

 $(5 - \Pi)$

 x_2 الكتلة الذرية للذرة m_2

وفي ميكانيك الكم تعطى عبارة طاقة المستويات الاهتزازية بـ:

 $E_v = hv_0(v + \frac{1}{2})$

r

v=1,2,3....



الشكل(II-8): مستويات الطاقة لهزاز توافقي.

والفرق بين مستويين اهتزازيين هو:

$$\Delta E = h \upsilon_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(6 – П)

Π-2-4-2-أنواع الإهتزازات الجزيئية :

Π-2-4-2-1-الإهتزاز بالتمدد والانكماش:

ينشأ هذا النوع من الاهتزاز بين ذرتين مرتبطتين معا، ويكون هذا التمدد والانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغير المسافة بين الذرتين دون تغير المحاور أو الزوايا بين الروابط.

وينقسم الإهتزاز بالتمدد والانكماش إلى نوعين:

1/-تمدد وانكماش اهتزازي بسيط(معزول):

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط، مثل الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروليك H-Cl.

2/ - تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج:

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت، مثل تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين. وهو نوعان:

✓ تمدد وانكماش مزدوج متماثل: وفيه يحدث تمدد وانكماش للرابطتين في نفس الوقت.
 ✓ تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل: وفيه تتمدد إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة [9]كما يتضح في الشكل (Π-9).





ا**لشكل(∏-9):** التمدد والإنكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.

∏-2-4-2-2-الإهتزاز بالإنحناء:

هذا الإهتزاز تتغير فيه الزوايا بين الروابط، مما يؤدي إلى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين.

وينقسم هذا الإهتزاز إلى أربعة أنواع[9]:

أ-اهتزاز:

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية إلى الخلف وإلى الأمام في نفس مستوى الإتزان.

ب_حركة المقص:

حيث تتقارب وتتباعد الذرتان غير المرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الإتزان.

ج_حركة التأرجح:

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية)ثلاثية الذرة إلى الخلف وإلى الأمام خارج مستوى الإتزان المشكل من الذرة وروابطها.

دحركة الإلتواء:

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الإتزان.

والشكل (∏-10) يوضح أنواع الإهتزاز بالإنحناء.



ا**لشكل(Π-10):** أنواع الإهتزاز بالإنحناء.

Π-2-5-قيمة التردد في طيف الأشعة تحت الحمراع:

تعتمد قيمة تردد الاهتزاز على عاملين:

1- نوع الرابطة بين الذرات.

2- كتلة الذرات المرتبطة .

فالذرة الأخف تهتز بترددات أعلى من الذرات الأثقل كما أن الروابط الثلاثية مثلا أقوى من الرابطة المزدوجة.

Π-2-6-التغير في عزم ثنائي الأقطاب:

لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء في أي حركة اهتزازية يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي الأقطاب للجزيء كنتيجة للحركة الإهتزازية، وتحت هذه الظروف فقط يمكن للمجال الكهربائي المتناوب للأشعة أن يتفاعل مع الجزيء ويحدث تغييرا في حركة الذرات في الجزيء، ومثال على ذلك، فإن توزيع الشحنات على الجزيءCO يكون غير متماثل لأن ذرة"O"تحتوي على كثافة إلكترونية أكبر من ذرة"D"، فعند تغير المسافة بين الذرتين مثلما يحدث في الحركة الإهتزازية فإن مجالا كهربائيا متنابا ينشأ في الجزيء ويمكن أن يتفاعل مع المجال الكهربائي المرتبط بالأشعة، فإذا كان تردد الأشعة متوافقا مع تردد $\mu = ql$

الإهتزاز الطبيعي للجزيء، فإنه يحدث في هذه الحالة انتقال لطاقة الأشعة يؤدي إلى تغير في السعة الإهتزازية للجزيء(أي حدوث إنتقال اهتزازي)[1]. ويمكن حساب أو تقدير عزم ثنائي القطب µ للرابطة القطبية (في جزيء HCl، HClأو غيرها) من المعادلة التالية:

حيث:

q: هي شحنة الذرات المكونة للرابطة.

هو طول الرابطة.

وعلى ذلك فإن التغير الدوري في طول الرابطة سوف يؤدي إلى التغير في عزم ثنائي الأقطاب بصورة دورية وينشأ تيارا كهربائيا نتيجة للتغير في العزم القطبي[6].

∏-2-7-جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (ا**لشكل ٦ -11)** يستعمل من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، ومبدأ عمله موضح في الشكل (Π-12).



الشكل(١٦-١١): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه.

يكون مصدر الضوء متعدد الألوان، حيث تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا، يمكن لإحدى المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى بسبب وجود فرق في مسير الحزمة الضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقالها فنحصل على إشارة مأخوذة عن العينات، ثم يتم حساب تحويل فوريي للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء[11،10].



ا**لشكل(Π-12):**رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء[10].

Π-2-8 تهيئة العينة:

إن خلايا الإمتصاص المستخدمة في منطقة الأشعة تحت الحمراء صممت بحيث لا تمتص طاقة الأشعة تحت الحمراء، وأغلب ما يجرى من التحليل بهذه المطيافية يتم في المنطقة¹-400 cm الى cm الأشعة تحت الحمراء، وأغلب ما يجرى من التحليل بهذه المطيافية يتم في المنطقة (400 cm متصة 400 kBr، NaCl، CsBr ممتصة الأرطوبة، لذلك يجب حفظها في وعاء التجفيف في حالة عدم استعمالها.

إن اختيار نوع الخلية يعتمد على المنطقة المراد البحث فيها ونوع العينة المستخدمة، على أن لا يتفاعل معها، إذا كانت العينة صلبة فهناك طريقتان لتهيئتها للتحليل و هما:

طريقة العجينة:

في هذه الطريقة تستخدم مادة سائلة مثل مادة النوجل (Nujol)، وهي زيت معدني،حيث يؤخذ قليل من العينة ويمزج مع النوجل الذي تظهر له ثلاث حزمات امتصاص في 3.5μm 2.7μm ويسحقان بشدة إلى أن تتكون منها عجينة، ثم يؤخذ قليل من هذه العجينة فتوضع بين دفتي الخلية المصنوعة من الملح لغرض التحليل.

طريقة القرص:

حيث يمزج مقدار (mg)من العينة مع مادة منفذة للأشعة تحت الحمراء مثلKBr، 200mg).CsBr)، ويتم سحقها بشدة بواسطة الهاون ثم يضغط المزيج بواسطة المكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصا قطره10mmوبسمك 10.5mm].

∏_3_تشتت رامان:

في سنة 1928 قام العالم الهندي تشاندار ا سيخار ا رامان بعرض أعماله حول الأفعال المتبادلة بين المادة والضوء والتي عرفت بمفعول رامان أو مطيافية رامان[15,12] وحاز على جائزة نوبل للفيزياء عام 1930. وهي طريقة مكملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لدراسة الحركات الإهتزازية في الجزيء عن طريق انتشار الأشعة .

∏-3-1_مبدأ عمل مطياف رامان:

تعتبر مطيافية رامان تقنية تحليلية تستخدم على نطاق واسع لدراسة أنماط اهتزاز الشبكة البلورية، وهي تقنية غير مدمرة، تقوم على ظاهرة الإنتشار غير المرن للفوتونات بعد تفاعل العينة مع شعاع ضوء أحادي اللون(الليزر) [13]. يعطي الفرق في التردد بين الفوتون المثار والفوتون المتشتت معلومات عن الطبيعة الكيميائية للمادة.

من حيث المبدأ، يتم تركيز شعاع ضوئي أحادي اللون (ينتج بواسطة ليزر مستمر ذو تردد _{(Ui}) على العينة المراد تحليلها فتسلك الأشعة أثناء مرور ها عبر العينة سلوكات مختلفة (الشكل∏-13):

- ينتشر جزء من الضوء بنفس التردد v_i للشعاع الوارد(v_i=v_s)، وهوما يعرف بتشتت رايلي (تشتت مرن).
- يصطدم الفوتون الوارد بطريقة غير مرنة (تشتت رامان غير المرن) بجزيء في حالة طاقية "E مما يتسبب في انتقال هذا الأخير إلى حالة طاقية أعلى 'E. خلال هذه العملية، ينقل الفوتون الوارد جزءا من طاقته إلى الجزيء وينتشر بتردد أقل v_s . وبتطبيق قانون انحفاظ الطاقة خلال عملية التصادم نجد: hc $\overline{v}_i + E' = hc\overline{v}_s + E'$

$$\bar{\upsilon}_{i} - \bar{\upsilon}_{s} = \frac{E' - E''}{hc}$$
(8 - Π)

اذا كان'E'' > E''، فإن إزاحة رامان $\overline{v}_s = \overline{v}_i = \Delta \overline{v} = \overline{v}_i$ موجبة، أي $\overline{v}_s < \overline{v}_i$. ويسمى التردد \overline{v}_s للضوء المتشتت في هذه الحالة **تردد ستوكس**.

• يصطدم الفوتون الوارد بشكل غير مرن بالجزيء، وهو في حالة إثارة 'E، ويكتسب طاقة من الجزيء \overline{v}_s مما يؤدي إلى انتقال هذا الأخير إلى الحالة الادنى"E. وفي هذه الحالة يمتلك الفوتون المنتشر ترددا \overline{v}_s أكبر من تردد الفوتون الوارد \overline{v}_i ، وحسب قانون إنحفاظ الطاقة: $hc\overline{u}_i - hc\overline{u}_i + F' = hc\overline{u}$

$$\bar{v}_i - \bar{v}_s = -\frac{E' - E''}{hc}$$

 $\bar{v}_i - \bar{v}_s = -\frac{E' - E''}{hc}$
 $\bar{v}_i < \bar{v}_s < \bar{v}_i < \bar{v}_s$ و يسمى الإشعاع المتشت ذو التردد العالي
بتردد ضد ستوكس (الشكل I-14).



الشكل (11-11): تمثيل مستويات طاقة انتشار ستوكس وضد ستوكس [14].

يعطي الشكل (Π -15) مثالا عن تشتت رامان و هو طيف لرباعي كلوريد الكربون (CCl_4)، باستخدام أشعة ليزر ذات طول موجي λ =514.532 nm وتردد v=19435cm⁻¹]. في هذا الطيف يمكن رؤية وبوضوح تشتت رايلي وتشتت رامان ستوكس وضد ستوكس.



الشكل(IT-IT): طيف رامان لرباعي كلوريد الكربون (CCl₄) [15].

Π-3-2-الدوران والاهتزاز في مطيافية رامان:

تقع إزاحة رامان ضمن النطاق ¹-100cm إلى ¹-3000cm ، أي في منطقة الأشعة تحت الحمراء. و هذا يشير إلى أن أصل خطوط رامان هو الانتقالات بين مستويات الدوران والاهتزاز لجزيئات المادة.

Π-2-3-Π-طيف رامان للاهتزاز:

يلاحظ تأثير رامان الإهتزازي عندما تتوافق مستويات الطاقة 'Eو"Eالمشاركة في انتقال رامان مع مستويات الطاقة الإهتزازية في الجزيء، وتعطى مستويات الطاقة الإهتزازية لجزيء ثنائي الذرة كالتالي:

تتناسب شدة الخطوط مع عدد الجزيئات الموجودة في الحالة الأساسية. و بما أن غالبية الجزيئات موجودة في الحالة الأساسية (0="٧) في درجة حرارة الغرفة، فمن الواضح أن خطوط ستوكس تكون أكثر شدة إذا عدد قليل فقط من هذه الجزيئات يكون في الحالة (v=1)، أي أن شدة خطوط ضد ستوكس والتي تتوافق مع الانتقال 1='v→0="vتكون ضعيفة جدا. تجدر الإشارة إلى أن وجود عزم ثنائي القطب الدائم ليس شرطًا لحدوث طيف رامان وانما الشرط الضروري لظهور طيف رامان هو أن إستقطابية الجزيء ثنائي القطب يجب أن تتغير أثناء الاهتزاز أو الدوران. الجزيئات المتناظرة مثل H₂، H₂، N₂، H₂، Cl₂، F₂، Cl₂، F₂، N₂، H₂ للا تعطى طيف الأشعة تحت الحمراء، تعطى أطياف رامان. وبالتالي، يمكن الحصول على معلومات قيمة عن جزيء متماثل من تحليل أطياف رامان و هو أمر غير ممكن في أطياف الأشعة تحت الحمراء. ∏-3-2-2-4يف رامان للدوران: تعطى طاقة المستويات الدور انية لجزىء ثنائي الذرة كالتالي: $(14 - \Pi)$ E = BhcJ(J + 1)G = BJ(J + 1) $(15 - \Pi)$ قواعد إختيار انتقالات رامان الدورانية للجزيئات ثنائية الذرة هي: $\Delta J=0,\pm 2$ و $\Delta J=0,\pm 2$ ، و ينتج عن ذلك فرق بين خطين متتاليين قدره:4Bعوضا عن 2B في الإمتصاص الدوراني [15]. ...3-3-11 الدراسة النظرية لفعل رامان: نفكر أولا بحالة ذرة واحدة تتكون من شحنتها الموجبة (بروتونات النواة) وشحنتها السالبة (سحابة الإلكترونات)، ولذلك لا تملك هذه الذرة أي عزم ثابت دائم. من ناحية أخرى، إذا تم وضعها في حقل كهربائي E (على سبيل المثال بين لوحتى مكثف)، فسوف تنجذب البروتونات بواسطة الطرف السالب والإلكترونات بواسطة الطرف الموجب، وبالتالي فإن الذرة المستقطبة التي يتم إنشاؤ ها بهذه الطريقة سوف ينشأ لها عزم ثنائي قطب مستحث $ec{\mathbf{p}}$ في نفس إتجاه $ec{E}$. $\vec{P} = \vec{\vec{\alpha}}\vec{E}$ $(16 - \Pi)$ وفي ثلاثة أبعاد تكتب المعادلة السابقة كما يلي: $\begin{pmatrix} p_{\chi} \\ p_{y} \\ p_{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{x} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\chi} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{pmatrix}$ $(17 - \Pi)$ حيث $ec{lpha}$ هو ممتد الإستقطاب للجزيء. يمكننا أن نذكر هنا أن الإستقطاب هو تشوه السحابة الإلكترونية تحت تأثير مجال كهربائي خارجي. وبما أن الفوتون يمكن إعتباره جسيما وموجة (الإزدواجية موجة ـجسيم) فإن الحقل الكهربائي $ec{E}$ المرتبط بالموجة الكهر ومغناطيسية المكونة من فوتونات يكتب كالتالي: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t)$ **(18-П)**

حيث: $ec{E}_0$ سعة الحقل الكهربائي، tالزمن و $arvert_0$ تردد الفوتون.

عندما يتعاعل الفرتون مع جزيء فإنه يدفع عزم ثناني القطب المتذبذب بنفس التر ددوره، ويبحث فوتونا بنفس
التردد ره و هذا هو تشتت رايلي .

$$Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$$
 (19 – (20)
 $Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$ (19 – (19)
 $Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$ (19 – (20)
 $Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$ (19 – (20)
 $Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$ (10 – (21)
 $Q = Q_0 \cos(2\pi vt)$ (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (20 – (21 –

ويتم استخدام مرشح التداخل لتجنب أي انعكاسات غير مرغوب فيها من الليزر، ويتم تركيز إشعاع الليزر بعد ذلك بواسطة العدسة L1 وذلك للتقليل من قوة الليزر لتجنب تلف العينات المدروسة، بعد ذلك ينعكس شعاع الليزر بواسطة نظام يسمى LIRS نحو العينة حيث تعمل العدسة L3 على تركيز الأشعة المتوازية على العينة.

وتقوم العدسات L8-L7 بإسقاط الإشارة المتحصل عليها، و يمكن الحصول الصورة الطيفية للمادة المدروسة بواسطة كاشف من النوع CCD.



الشكل(Π-16): رسم تخطيطي لمطياف رامان HR800[17].

II-4-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي:

هي تقنية ترتكز على التفاعل بين المركبة المغناطيسية لشعاع كهرومغناطيسي والعزم المغناطيسي الذي تملكه بعض الأنوية (العزم النووي المغناطيسي)، وقد لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة في نهاية سنة 1946من طرف العالمان **فليكس بلوخ وإدوارد بورسيل** وتحصلوا على جائزة نوبل سنة 1952[17].

II-4-II-مبدأ مطيافية الرنين النووي المغناطيسي(RMN):

يعتمد مبدأ الرنين النووي المغناطيسي على سلوك العزم المغناطيسي لأنوية ذرية معينة تحت تأثير الحقول المغناطيسية الخارجية الثابتة أو المتغيرة، والحقول المحلية الناجمة عن الأنوية المحيطية وتوزيع الشحنات الإلكترونية حول النواة التي يتم در استها[18].

يتناسب العزم الدائم µمع العزم الزاوي Ⅰوفق المعادلة:

$$\begin{split} \vec{\mu} &= \gamma \hbar \vec{I} \qquad (1 - II) \\ &= \epsilon_{z} \dot{\pi} \\ &= \epsilon_{z} \dot{\pi} \\ I: Ibaja flip (leg). \\ Iibaja flip (le$$

ويوضح الجدول (I-I) الثابت الجير ومغناطيسي لبعض الأنوية [17]:

¹⁹ F	¹³ C	³¹ P	$^{1}\mathrm{H}$	النواة
2.518×10^{8}	0.6728×10^{8}	1.084×10^{8}	2.67×10^{8}	γ (rad.T ⁻¹ .S ⁻¹)

الجدول(I-II): الثابت الجير ومغناطيسي لبعض الأنوية.

- الأنوية الذرية التي تمتلك عددا فرديا من البروتونات أو النترونات أو كليهما تملك عزما مغناطيسيا داخليا. - في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي، فإن الحالات المختلفة يكون لها نفس الطاقات. - في وجود حقل مغناطيسي ثابت B₀ خارجي، فإن العزم المغناطيسي μ يتفاعل مع الحقل B₀، ويعطى التردد W₀ الذي يسمى تردد **لارمور** لهذه الحركة حول B₀ب.

(3 - II)

 $W_0 = \gamma B_0 / 2\pi$



 B_0 الشكل (17-11): وضع نواة في مجال مغناطيسي B_0

التفاعل بين هذه الأنوية و الحقل المغناطيسي يرفع الإنحطاط، هذه الظاهرة تسمى مفعول زيمان (الشكل Ⅱ-2)، و تعطى عبارة طاقة النواة بـــ:

$$\mathbf{E} = -m_i \hbar \gamma \mathbf{B}_0 \tag{4 - II}$$

وتعطى عبارة الفرق بين مستويين متجاورين كالتالي:

$$\Delta E = -\gamma \hbar m B_0 - [-\gamma \hbar (m_i - 1) B_0] = \gamma \hbar B_0$$
(5 - II)



الشكل(II-II): رسم توضيحي لمفعول زيمان، ورفع انحطاط مستويات الطاقة في وجود مجال مغناطيسي دائم.

- وعند تطبيق حقل تردد الراديو \mathbf{B}_1 بشكل عمودي على \mathbf{B}_0 وضبط التردد \mathbf{w} بحيث يكون شرط الرنين محققا: ΔE hw، تحدث الإنتقالات بين المستويات المتجاورة .

II-4-12-ظاهرة الإسترخاء:

عندما يحدث امتصاصا لطاقة موجات اشعة الراديو، تنتقل الأنوية من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى، وينتج عن ذلك انحراف النظام عن وضع الإتزان الحراري وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى الأعلى طاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الإمتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه"التشبع"يكون في هذه الحالة الإمتصاص ضعيف جدا لكن الطاقة الممتصة عادة ماتفقد وتسمى هذه الظاهرة "بالإسترخاء" أما الوقت المستغرق في فقد هذه الطاقة فيسمى" زمن الإسترخاء"[19].

وتتم هذه الظاهرة بطريقتين:

II-2-4-II-الإسترخاء الطولى (سبين-شبكة):

ويتم عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء، وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذي يستغرق في عملية نقل الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى مستوى الطاقة المنخفض، أي رجوعها إلى تمغنط التوازن Mo وفق Bo، وكلما كان هذا الزمن صغيرا دل ذلك على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك اتساع منحنى الإمتصاص، وتحدث هذه الظاهرة في حالة السوائل و المحاليل و الغازات.

II-2-2-1-الإسترخاء العرضى (سبين-سبين):

ويتم عن طريق تأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة، وتحدث هذه العملية بإنتقال الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى نواة أخرى مجاورة توجد في مستوى طاقة منخفض، وهذه الطريقة ذات أهمية كبيرة في حالة المواد الصلبة.

II-4-II يتفاعل ثنائى القطب:

في المواد الصلبة التي تحتوي على أنوية مغناطيسية متعددة، يجب على المرء أن لا يفكر فقط في كيفية تفاعل العزم المغناطيسي مع الحقل المغناطيسي المطبق ولكن أيضا في كيفية تفاعل كل عزم مع العزوم المجاورة.

تعمل جميع الأنوية ذات العزوم المغناطيسية كمغناطيس صغير ويمكن أن تؤثر على السبينات المغناطيسية للأنوية المجاورة. ينتج الحقل المغناطيسي المحلي للنواة بسبب الأنوية المجاورة، تفاعل ثنائي القطب ثنائي القطب والذي قد يختلف بالنسبة لنوع معين من الأنوية من موقع إلى آخر.

هذا التفاعل ثنائي القطب-ثنائي القطب ضعيف مقارنة بطاقة زيمان (<50KHZ) وهو يتناسب مع r⁻³ (هي المسافة بين ثنائي القطب-ثنائي القطب).

طاقة ثنائي القطب بين عزمين مفصولين بمسافة r تعطى بــ:

$$E_{d} = \frac{\mu_{1} \cdot \mu_{2}}{r^{3}} - 3 \frac{(\mu_{1} \cdot r)(\mu_{2} \cdot r)}{r^{5}}$$
(6 - II)

حيث r هي المسافة بين السبينات المتجاورة.

نحصل على هاملتون ثنائي القطب الكلي H_d عن طريق جمع جميع أزواج ثنائيات الأقطاب:

$$H_{d} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \frac{\mu_{i} \cdot \mu_{j}}{r_{ij}^{3}} - 3 \frac{(\mu_{i} \cdot r_{ij})(\mu_{j} \cdot r_{ij})}{r_{ij}^{5}}$$
(7 - II)

يؤدي هذا التغير إلى توزيع متماثل حول تردد الرنين v₀، وبالتالي يظهر عرض الخط غالبا مايتم تمثيل انتشار الترددات الرنانة حول v₀ بواسطة وظائف التوزيع غاوصيان (Gaussiennes)[17].

II-4-4-II التفاعل الرباعى:

هذا التفاعل يحدث فقط في حالة الأنوية التي تمتلك عزم I يزيد عن¹(مثل: AL²، Na²، I³³Na ،²⁷Na ،²⁷Na يحدث هذا التفاعل بين العزم الكهربائي الرباعي للنواة Q، الناتج عن التوزيع غير الكروي للشحنات الكهربائية داخل النواة ، والتدرج في المجال الكهربائي q الناتج عن توزيع الإلكترونات حول الموقع المشغول بواسطة النواة.

يتميز التفاعل الرباعي الناتج بثابت إقتران رباعي ^{qQe²} = ★. توفر معاملات التفاعل الرباعي معلومات حول توزيع الشحنات حول النواة، وهذا ما يدعى بالتنسيق والتماثل. إذا كانت النواة تحتل موقعًا تتميز بيئته بالتماثل الكروي، فإن الإقتران الرباعي الذي تخضع له النواة يكون ضعيفا أو تقريبا منعدم، في حين اذا كان الموقع ذو بيئة أكثر تشوها فانه ينتج تدرج حقل كهربائي أكبر وبالتالي رباعي أقوى[18].

II-4-II الإنتقال الكيميائي:

رأينا سابقا أن تردد الرنين $\frac{\gamma B_0}{2\pi} = W$ ، يعتمد فقط على الثابت الجيرومغناطيسي والحقل الخارجيB. في هذه الحالة، يمكن للمرء أن يعتقد أن جميع أنوية النوع الواحد من الذرات في الجزيء، على سبيل المثال البروتونات، يتردد صداها عن تردد واحد، وعندئذ يعمل الرنين النووي المغناطيسي فقط على إكتشاف الأنوية النشطة في RMN.

في الحقيقة ليس الحال كذلك، لأن كل نواة لديها بيئة كيميائية مختلفة تؤثر على ترددها في الرنين، وهذا مايسمى الإنتقال الكيميائي.

عندما توضع عينة في حقل مغناطيسيB₀، فهي لا تخضع لهذا الحقل بالضبط[17]، لأن النظرية الكهرومغناطيسية تشير إلى أن الحقل B₀ سوف يحفز التيارات الإلكترونية في الجزيء في المستوي العمودي على المجال المغناطيسي المطبق، ستنتج هذه التيارات المستحثة بعد ذلك مجالا مغناطيسيا صغيرا معارضا للحقل المطبق يعمل على إلغاء الحقل المطبق جزئيا، وبالتالي تدريع النواة (الشكل (20-11)).و يعطى الحقل الفعلي كما يلي[20]:

$$B_{eff} = B_0 - B' = B_0 - B_0 \sigma = B_0 (1 - \sigma)$$
(8 - II)

$$\Delta E = h\upsilon = \frac{h\gamma B_{eff}}{2\pi} \tag{9-II}$$

σ: هو ثابت التغطية.



الشكل(19-II): رسم تخطيطي يوضح التيارات المستحثة.

بما أنه من غير العملي قياس القيمة الفعالة لشدة المجال المغناطيسي الذي يحدث الإمتصاص، فإن الإنتقال الكيميائي يتم تحديده بالنسبة إلى نواة مرجعية:

$$\delta = 10^6 \frac{(\upsilon - \upsilon_{\text{ref}})}{\upsilon_{\text{ref}}}$$
(10 – II)

II-4-II مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء أساسية كما هو موضح في الشكل (II-20)



الشكل(II-20): مطياف الرنين النووي المغناطيسي [21].

1. المغناطيس:

يستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة، ويمكن استخدام مغناطيس دائم أو مغناطيس كهربائي، وتوضع العينة في الجهاز بين قطبي المغناطيس الذي يشترط فيه أن يعطي مجالا مغناطيسيا متجانسا وأن يكون ثابتا بدرجة مناسبة.

2. وحدة التكامل الإلكترونية:

تحتوي جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى امتصاص وتسمى وحدة تكامل إلكترونية وهذه المساحة تتناسب طرديا مع عدد البروتونات المسؤولة عن هذا الإمتصاص.

3. مصدر إنتاج موجة أشعة الراديو:

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو حيث تغذى في سلك مزدوج ملفوف حول العينة والذي يسمى ملف الإرسال ويكون محوره عموديا على اتجاه المجال المغناطيسي. ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو حسب تردد الأشعة المطلوب وبالتالي على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز.

4. وحدة وضع العينة:

تستخدم انابيب من الزجاج قطرها حوالي (5mm) لوضع العينات وهذه الانبوبة تكون متصلة بتوربين يدار بالهواء، يمكن بواسطته تدوير الأنبوبة حول محورها الرأسي عدة مئات من الدورات في الدقيقة، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي.

5. وحدة الكشاف:

يمكن الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضا ويكون عموديا على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويطلق عليه ملف الإستقبال ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل إلى المستقبل حيث يتم تكبيره وتسجيله[22].

II-4-II-الرنين النووي المغناطيسي بتحويل فورييه:

في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ذات تحويل فورييه يتم تعريض الأنوية الموضوعة في مجال مغناطيسي قوي وبشكل دوري لنبضات قصيرة جدا من اشعاعات قوية ذات تردد راديوي ويكون طول النبضات τ في العادة أقل من 1μs، تتراوح المسافة النموذجية بين النبضات Tمن ثانية إلى عدة ثواني. خلال الزمن Tتنبعث إشارة تردد راديوي في حيز الزمن عند عودة النواة إلى حالتها الأصلية بسمى هذه الإشارة إلى ماتره تردد راديوي في حيز الزمن عند عودة النواة إلى حالتها الأصلية بين ويكن الموايي ويكون طول عدم النبضات عليم في العادة أقل من عنه معناه المسافة النموذجية بين النبضات Tمن ثانية إلى عدة ثواني. خلال الزمن Tتنبعث إشارة تردد راديوي في حيز الزمن عند عودة النواة إلى حالتها الأصلية بسمى هذه الإشارة إلى حالتها المحلية بسمى المعادة الإشارة الإضمحلال الحر للحث (FID). يمكن رصد هذا الإضمحلال بواسطة ملف مستقبل راديوي عمودي على المجال المغناطيسي الساكن.يتم تعيين إشارة الإضمحلال الحر للحث والحالية المارة الإضمحلال الحر للحث الحالية المارة الإضمحال الحر الحيوي ألمان الإشارة الإضمحال الحر الحد واليوي ألمان الإضارة الإضمحال الحر الحد واليوي ألمان الإشارة الإضمحال الحال الحد الحالية المان من معان مولة الإضمحال المعنام معنوي المان الإشارة الإضمحال الحر الحد واليوي ألمان من معان مالا الماني الإشارة الإضمحال الحر الحد والعالي المان الإشارة الإضمحال الحر الحد واليوي المان الإضارة الإضمحال الحر الحد والمالية الإشارة الإضمحال الحر الحد واليوي ألمان المان الما



الشكل(II-I2): الإضمحلال الحر للحث على اليسار وتحويل فوري على اليمين[20].

II-4-II-8-تطبيقات جهاز الرنين النووي المغناطيسى(RMN):

تعتبر تقنية الرنين النووي المغناطيسي تقنية المستقبل، ويتوقع العلماء بأن التطورات المستمرة في هذا المجال ستفتح آفاقا علمية واسعة وستغير الكثير من المفاهيم والنظريات[23].

الرنين النووي المغناطيسي هو أداة مهمة للغاية في دراسة الظواهر المجهرية في الفيزياء، الكيمياء، علوم المواد، البيولوجيا والطب فهو يساعد في تحديد المعاملات الطيفية التي تستخدم طرق كيمياء الكم في تخصيص وتفسير البيانات التجريبية.

ونلخص بعض تطبيقات جهاز الرنين النووي المغناطيسي في ما يلي:

- دراسة تأثير الأنوية المختلفة وأماكن تواجدها وعلاقتها ببعضها.
- استنباط الصيغ التركيبية والتشكيل الفراغي للمركبات العضوية.
 - جمع معلومات عن الهيكل البنائي للجزيئات.
 - الرنين المغناطيسي في التشخيص الطبي (IRM).
 - دراسة سرعة تفاعلات بعض المركبات الكيميائية.

IRM)-1-8-4-II-التصوير بالرنين المغناطيسي (IRM):

إن أهم الاستخدامات المعروفة للرنين النووي المغناطيسي هي استخدامه للتشخيص الطبي، والذي يطلق عليه اسم التصوير بالرنين المغناطيسي (IRM) حيث يمكن عن طريقه إجراء فحوصات لجميع أجزاء الجسم البشري، وذلك لإحتوائه على الماء (المكون من أنوية الهيدروجين (البروتونات)) والتي تعد الأساس في عمل جهاز الرنين النووي المغناطيسي[23].

يستخدم مجال مغناطيسي قوي وموجات الراديو، حيث يقوم المغناطيس بترتيب ذرات الهيدروجين في الجسم في مستوى واحد والموجات الراديوية تعمل على زيادة طاقة هذه الذرات ويقوم الحاسوب بقياس الفترة الزمنية التي تستغرقها الذرات للرجوع إلى المستوى نفسه وبعدها تظهر الصورة في أفضل شكل.

يعطي هذا الجهاز صورة واضحة ودقيقة جدا مما يساعد في تشخيص الأمراض مبكرا وبواسطته يمكن الحصول على صور مختلفة الأشكال وتفادي استعمال الأشعةالسينيةأو الحقن بالأصباغ، وهو ما لايمكن الحصول عليه بواسطة أي جهاز آخر، ويعطي الشكل (III-22) جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي.



الشكل(II-22): جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي[24].

خاتمة:

طرق التحليل الطيفي هي التقنيات التجريبية الأكثر استخداما لدراسة تصرف وسلوك الجزيئات في بنية المادة وتتمثل في مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR، مطيافية رامان Raman ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي، فكل منها مكملة للأخرى وتختلف من حيث طبيعة مبدأ التفاعل أي الحالة النشطة للإهتزازات. فلبناء صورة اهتزازية كاملة للجزيء يجب استخدام كل التقنيات.

قائمة مراجع الفصل الثاني:

 [1] عبد المنعم السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية و البيوكيميائية، الدار العربية للنشر والتوزيع، مصر، ص59-67، (1997).
 [2] سميحة بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ماتحت الحمراء وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2012).

[3] <u>http://nasa in arabic /</u> r/a/3867.02, (2019).

[4]FRANCIS.ROUESSAC-ANNICK ROUESSAC, méthode techniques instrumentales modernes, Masson pari, (1992).

[5] أحمد الصفار، الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية، الصفحات 100-125، (1991).

[6] P. GALES, Téchniques spectroscopiques d'analyse spectrophotométre UV/Visible, Mesures physiques Annecy-MPH2 SE ME3, page 01, (2011).

[7]C.NAGAMOUTTOU, Traitement thermique et caractérisation physicochimique de matériau carbonés, Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière divisé, Université d'orléans, (2006).

[8]M.BOHIC, Caractérisation de la surface de la pigment traites par des polysters, thèse de doctorat, Ecole de paris, (2007).

[9]V. Maget, Développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de lignes de base et du spectre de raie, Univ-Henri Poicaré, page 20-21, (2005).

[10] بن عمر سارة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2016.

[11]دقه عبد الله مصباحي الطاهر، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل(NiO)المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[12]H, G, Molecular spectra and Molecular structure Π : infrared and raman spectra of poly atomic molecules, krieger publishing (1991).

[13] M.SHMITT and J.POPP, Raman spectroscopyat the beginning of the 21st centery, Journal of raman spectroscopy 2006.

[14]R.B.SIGH, Introduction to modern physics, second edition, p582-601.

[15] C.V. Raman and K. S. Krishman, A new type of secondary radiation, Nature, 121 (3048), p 501-502, (1928).

[16]الز هرة بوهني. الجموعي تامة، إيجاد التشكل الجزيئي و الاهتزازات الداخلية للهالوجينوميزتلين باستخدام نظرية الDFT، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[17] S. Zeroual, Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie vibrationnelle du dibromomésityléne. Conséquences des intermoléculaires dans les halogénomésitylénes cristallisés, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2013).

[18]H. VIALLIS-TERRISE, Interaction des calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctrat, Université de Bourgogne, (2000).

[19]R. M. SILVERSTEIN et FRANCIS X. WEBESTER DAVID J. KIEMLE, Spectrometric Identification of organic compounds, 7th edition, John wiley&sonc.Inc, (2005).

[20]T. L. JAMES, Fundamentals of NMR, Deparatment of pharmaceutical chemistry, University of california, san francicsco, CA 94143-0446.U.S.A.

[21]M.AMMAR AL-KHAYAT, Structure Determination: Nuclear Magnetic Resonnance Spectroscopy, Damascus University, 2016-2017.

[22]نجوان حسان ياسر، امير غازي محي، سجاد حسين حسن، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، جامعة القادسية، 2017.

[23]بثينة .ع. م. إ، الفيزياء التطبيقية في عالمنا المعاصر، المنهال، ص55، 2009.

[24]www.hazemasakkek.com.

الفصل الثالث: الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب تنائى كلورو ميثيل أنيلين

III-1-مقدمة:

تستطيع حسابات ميكانيك الكم باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة(DFT) الحصول على نتائج دقيقة للغاية للتشكل الجزيئي ولقيم ترددات وشدة جميع أنماط الإهتزاز الطبيعية.

في هذا الفصل سنقدم نتائج الحساب النظري لأهم الخصائص البنيوية والمطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

ولإيجاد هذا التشكل الجزيئي (طول الروابط والزوايا بين الذرات) وترددات الإهتزاز وطيف الرنين المغناطيسي لكل الأنوية استخدمنا برنامجي غوص فيو(Gauss View) و غوصيون09(Gaussian09) مع اختيار الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

III-2-إيجاد التشكل الجزيئي لثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

للقيام بجميع الحسابات النظرية للتشكل الجزيئي استخدمنا برنامج غوص فيو (Gausse View) وسلسلة البرامج غوصيون 09(GaussianO9)، التي تمكننا من الحصول على نتائج دقيقة.

بعد رسم الجزيء باستخدام الواجهة الرسومية غوص فيو قمنا باختيار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة E=-355.525ua وعزم ثنائي الوظيفة الدنيا E=-355.525ua وعزم ثنائي القطب μ=1.9087debye

بعد ذلك قمنا بحساب التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نفس الوظيفة والقاعدة. 1-2-III-وصف التشكل الجزيئي المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ:



ا**لشكل (I-III):** التشكل الجزيئي C1 لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوب بواسطة نظرية الـ DFT والقاعدة LanL2DZ.

التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين موضح في الشكل(I-III)، حيث نجد طول الروابط والزوايا المتحصل عليها بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ.

في هذا التشكل نجد مجموعة ميثيل تقع بين ذرتي كلور، الجانب الأيمن للجزيء يحتوي على الرابطة-C2 C110والأيسر يحتوي على الرابطة C6-C19، ومجموعة أمين محاطة بذرتي هيدروجين، على الجانب الأيمن للجزيء نجد الرابطة C3-H7 و الأيسر على الرابطة C5-H8.

لقد مكنتنا هذه الدراسة النظرية من الحصول على نتائج دقيقة للمسافات بين الذرات، حيث وجدنا أن طول الرابطة بين ذرات كربون الحلقة البنزينية (Car-Car) يتراوح بين 1.398A⁰ و1.416 أما طول الروابط

بين ذرتي الكلور والكربون فهي⁰A C-Cl=1.83 م⁰تقريبا وهي أطول رابطة من بين هذه الروابط، وطول الرابطة بين ذرة الأزوت وذرتي الهيدروجين المرتبطة به فهي⁰A 1.008.

أما فيما يتعلق بالزوايا بين الذرات، فنلاحظ أن هناك تشوها لحلقة البنزين حيث نجد أن قيمة الزاوية داخل الحلقة البنزينية (Car-Car-Car) تتغير من 113.38⁰ كأصغر قيمة إلى أكبر قيمة 124.97⁰ ، أما بالنسبة للزوايا الخارجية فنجد أن الزاوية بين ذرة كربون الميثيل و ذرتي كربون الحلقة(Car-Car-Cme) مساوية إلى 122.1⁰ نجة و 122.4 من الجهة الأخرى أما الزاوية بين ذرة الكربون المرتبطة بذرات الكلور (Car-Car-Cl) تكون الزاوية مساوية إلى 116⁰ و 110¹ والتقريبا، أما من أجل مجموعة الأنيلين فنجد أن هناك تناظرا جيدا بحيث أن الزاوية بين ذرة الأزوت و ذرتي كربون الحلقة متساوية على اليمين و اليسار المرتبطة بالأنيلين (Car-Car-Cl) وتساوي تقريبا نجد الزاوية معاوية متساوية على اليمين و اليسار

- تم جمع كل نتائج العمليات الحسابية (قيم طول الروابط والزوايا الداخلية والخارجية) في الجداول (III-1)، (III-2) و(III-3).

الرابطة	طول الرابطة (A ⁰)
C1-C2	1.413
C2-C3	1.398
C3-C4	1.416
C4-C5	1.415
C5-C6	1.398
C1-C6	1.411
C2-CL10	1.828
C6-CL9	1.831
C1-C11	1.513
C5-H8	1.085
C3-H7	1.085
C4-N15	1.391
C11-H12	1.097
C11-H13	1.097
N15-H16	1.008
N15-H17	1.008
C11-H14	1.091

ا**لجدول(I-III):** طول الروابط في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوب بالوظيفة B3LYP مع القاعدة Lan2LDZ.

الزاوية	الزوايا الداخلية (⁰)
C2-C1-C6	113.3386
C2-C1-C11	122.165
C6-C1-C11	124.448
C1-C2-C3	124.979
C1-C2-CL10	118.450
C3-C2-CL10	116.570
C2-C3-C4	119.164
С2-С3-Н7	120.210
С4-С3-Н7	120.625
C3-C4-C5	118.407
C3-C4-N15	120.760
C5-C4-N15	120.832
C4-C5-C6	119.474
С4-С5-Н8	120.505
С6-С5-Н8	120.019
C1-C6-C5	124.588
C1-C6-CL9	119.593
C5-C6-CL9	115.818
С1-С11-Н13	110.868
C1-C11-H14	110.205
H13-C11-H14	108.3799
C4-N15-H6	120.915
H16-N15-H17	118.164

ا**لجدول(III-2):** قيم الزوايا في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين المحسوبة بالوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ.

الجدول(III-3): قيم الزوايا الرباعية في مركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين المحسوبة بالوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ.

الزاوية	الزاوية الرباعية(⁰)
C6-C1-C2-C3	0.0015
C6-C1-C2-CL10	179.9977
C11-C1-C2-C3	-179.9998
C2-C1-C6-CL9	-179.9977
C11-C1-C6-C5	180
C11-C1-C6-CL9	0.0017

C2-C1-C11-H12	-59.3863
C2-C1-C11-H13	59.3863
C6-C1-C11-H12	120.6992
С6-С1-С11-Н13	-120.6122
C1-C2-C3-C4	0.0004
С1-С2-С3-Н7	179.9992
CL10-C2-C3-C4	-179.9987
CL10-C2-C3-C7	0.0001
C2-C3-C4-C5	0.008
C3-C4-C5-C6	-0.0009
С3-С4-С5-Н8	179.9983
C3-C4-N15-H16	-0.0073
C3-C4-N15-H17	-179.9954
C5-C4-C6-C1	-0.0002
H8-C5-C6-C1	-179.9994

إن الجدول (III-4) يلخص النتائج الحسابية لإحداثيات الذرات في مركب ثاني كلورو ميثيل أنيلين.

جدول(III-4): إحداثيات الذرات في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام الوظيفة B3LYPمع القاعدة	ال
.LanL2DZ	

Z	Y	X	اسم الذرة	رقم الذرة
-0.000040	-0.893861	0.022744	С	1
0.000015	-0.085204	1.181679	C	2
0.000040	1.310757	1.183463	C	3
0.000010	2.002774	-0.052857	C	4
0.000009	1.245151	-1.248736	С	5
0.000022	-0.151761	-1.178447	C	6
0.000029	1.855767	2.122235	Н	7
0.000014	1.740311	-2.214733	Н	8
0.000034	-1.031022	-2.784540	Cl	9
0.000031	-0.905364	2.816392	Cl	10
0.000054	-2.405922	0.095118	C	11
0.881543	-2.771268	0.636563	Н	12

الدر اسة النظرية بو اسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFTلمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين

0.882213	-2.771350	0.635246	Н	13
0.000814	-2.848927	-0.902447	Н	14
0.000027	3.394060	-0.898470	Ν	15
0.000075	3.934947	0.761206	Н	16
0.000038	3.889045	-0.968406	Н	17

3-III-3-حساب أنماط ووسائط الإهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين:

من بين الأهداف المهمة في عملنا هو تسليط الضوء على مختلف أنواع حركة الجزيء وفصلها، فكل حركة للجزيء تتوافق مع تردد إهتزاز معين.

تم إجراء الحسابات النظرية لهذه الأنماط من الإهتزاز بعد تعيين هندسة الجزيء بواسطة ميكانيك الكم بمساعدة DFT.

استخدمنا الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ من أجل تحديد SN-6 نمط اهتزازي لثنائي كلورو ميثيل أنيلين، يتميز كل نوع من الحركة بخصائص تناظر و بتردد خاص.

لدينا 6-3N نمط اهتزازي للجزيء وهذا يعني 45 تردد اهتزازي لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين الذي يحتوي على 17 ذرة.

يعطى الجدول(III-5) قيم ترددات الإهتزاز وشدة خطوط طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان النظرية.

الجدول (III -5): قيم الترددات المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ.

	الترددات المحسوبة	شدة القمم المحسوبة في		نوع الحركة
رقم النمط	B3LYP/LanL2DZ	IR	RAMAN	
1	62.13	0.0628	0.3322	التواء CH ₃
2	99.34	1.9036	0.0403	۲ CH ₃
3	167.98	6.6971	0.1267	N-CH ₃ -Car تارجح
4	202.62	0.0002	1.5481	التواء Car-H, N-H
5	204.43	0.7179	3.6841	اهتزاز ذرتي لکلور CL
6	248.05	1.0613	4.1631	تأرجح CH ₃ ,-NH2-Cl
7	308.69	7.7179	0.9160	تأرجح CH ₃
8	326.71	2.9706	1.1191	تأرجح H
9	345.67	0.0508	1.4284	التواء NH2
10	355.63	3.8680	12.6132	استطالة متماثلة[C، استطالة
				CH ₃
11	389.77	343.4054	0.1986	تأرجح خارج المستوي NH2

الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFTلمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين

12	430.94	1.9463	4.1370	C _{ar} -C _{ar} , Cl
13	486.05	0.0648	20.2756	تشوه حلقة البنزين
14	529.54	5.4595	0.1787	تأرجح C _{ar} -H, H
15	541.48	0.0000	3.4526	التواء C _{ar} -H, N-H
16	618.83	2.0711	1.0047	تشوه خارج المستوي C _{ar} -H
17	721.66	8.9945	0.8078	تشوه خارج المستوي
				C _{ar} -H
18	756.42	61.6846	1.3875	تشوه حلقة البنزين
19	765.98	14.5573	11.4785	استطالة CH ₃ ,C _{me} -H
20	883.77	0.1326	3.2588	تأرجح H
21	896.08	70.44294	0.0424	تأرجح C _{ar} -H
22	942.70	37.6625	10.6362	استطالة C _{ar} -H
23	1026.00	62.5662	4.7796	تأرجح CH ₃ , N-H
24	1063.34	27.8919	16.9435	تشوه C _{ar}
25	1075.12	0.2193	1.6367	تأرجح CH3,N-H
26	1080.86	3.1303	0.8299	تشوه CH ₃
27	1246.19	0.6307	2.5432	تأرجح C _{ar} -H-CH ₃
28	1248.95	5.3878	8.4328	التواء C _{ar} -H
29	1335.34	27.5044	4.6221	C_{ar} -H C_{ar} -H C_{ar} -H
30	1357.95	45.3450	1.0301	تشوه حلقيC _{ar} ، تأرجح N-H
				CH ₃ .
31	1452.21	11.3282	5.9937	التواء CH ₃ ،تشوه CH ₃
32	1455.99	13.7280	10.4057	التواءCH ₃ ، تشوه CH ₃
33	1512.86	14.0884	13.0587	تشوہ قص CH ₃
34	1519.16	91.5549	12.1434	CH ₃ CH ₃
35	1527.74	109.4395	3.7450	استطالة CH ₃ ، تقوسH استطالة
36	1594.38	206.2999	8.6699	استطالة غير متناظرة
				C _{ar} -C _{ar}
37	1668.89	206.2999	56.5098	تقوس حلقي C _{ar}
38	1689.89	221.6101	19.2129	مقص N-H
39	3054.66	23.4455	202.9196	CH ₃ luridle
40	3122.99	19.0682	71.1178	CH_3 استطالة غير متناظرة
41	3182.90	7.8276	34.5879	CH_3 استطالة غير متناظرة
42	3225.09	1.0084	42.4027	استطالة غير متناظرة C _{ar} -H
43	3228.25	7.7438	100.5847	استطالة متناظرة C _{ar} -H
44	3643.89	84.5287	192.3421	استطالة متناظرة N-H
45	3782.87	26.2870	59.1419	استطالة غير متناظرة N-H

III-3-III-1-1-تمثيل الإهتزازات الموافقة لبعض الترددات:

في الشكل الموالي اخترنا بعض ترددات الاهتزاز لتمثيل حركة الذرات الموافقة.


الفصل الثالث الدر اسة النظرية بو اسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFTلمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين



الشكل(III-2): تمثيل أنماط الإهتزاز الموافقة لبعض الترددات.

III -4-الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة الـDFT للأشعة تحت الحمراء، رامان والرنين النووي المغناطيسي:

تمكنا باستعمال برنامج غوصيون09 من الحصول على الأطياف النظرية للأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي المغناطيسي لمختلف الأنوية، الشكل(III-3، III-5، III-10، III-11، III-11، III-11) 16)

III-4-III-1-الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء ورامان:

يعطي الشكل (III-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء المحسوب باستخدام برنامج غوصيون09 و القاعدة (B3LYP/LanL2DZ. في حين يعطي الشكل (III-5) طيف رامان المحسوب باستخدام نفس القاعدة والدالية.



الشكل(III-3): الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين.

بمقارنة هذا الطيف مع الطيف التجريبي لمركب ثنائي بروموميثيل أنيلين الشكل(III-4) [1]، نلاحظ أن هناك توافقا عاما جيدا.





الشكل(III-4): الطيف النظري والتجريبي للأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي برومو ميثيل أنيلين[1].



بمقارنة طيف رامان النظري مع الطيف النظري و التجريبي لمركب ثنائي بروموميثيل أنيلين الشكل(III-6) [1]نلاحظ أيضا أن هناك توافقا عاما مقبولا.



الشكل(III-6): الطيف النظري و التجريبي لرامان لمركب ثنائي برومو ميثيل أنيلين[1].

III -2-4 الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي (RMN):

إن أنوية ذرات المركب الذي نحن بصدد دراسته (ثنائي كلورو ميثيل أنيلين C7H5Cl2N) كلها نشطة في الرنين النووي المغناطيسي، لذلك فكل نوع نواة يعطي طيفا مميزا له.

سنقدم في ما يلي بالتفصيل أطياف الرنين النووي المغناطيس لكل نواة مع تعيين بدقة على الجزيء النواة المسؤولة عن الانزياح الكيميائي الملاحظ في الطيف.

أ- الطيف النظريRMN ل- Cl لمركب ثنائى كلورو ميثيل أنيلين:



الشكل(III -7): الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للكلور باستخدامB3LYP/LanL2DZ.



الشكل(III-8): قيم الانزياح الكيميائي المحسوبة لنواتي الكلور في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين.

نلاحظ أن قيم الانزياح الكيميائي لذرتي الكلور متقاربة بسبب تشابه المحيط الكيميائي للذرتين و سبب الاختلاف البسيط ربما هو الاختلاف في قيم الشحن المحسوبة للذرتين. إن هذه القيم تتوافق مع القيم المعطاة في المخطط،الشكل(III-9) فهي تتوافق مع الانزياح الكيميائي للرابطة CCI=.



الشكل (III-9): مجالات الانزياح الكيميائي للرنين النووي المغناطيسي لنواة الكلور [2].

ب- الطيف النظري RMN لـ C¹³ لمركب ثنائى كلورو ميثيل أنيلين:



الشكل (10-III): الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للــــC¹³ باستخدامB3LYP/LanL2DZ.



الشكل(III-III): قيم الانزياح الكيميائي المحسوبة لأنوية الكربون في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين.

الفصل الثالث الدر اسة النظرية بو اسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFTلمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين

نلاحظ أن قيم الانزياح الكيميائي المحسوبة توافق القيم المعطاة في جداول الانزياح المعروفة سواء بالنسبة لكربون الميثيل و الذي يكون في المجال أقل من 20 ppm.



الشكل (III-11): مجالات الانزياح الكيميائي للرنين النووي المغناطيسي للكربون [3].

ج- الطيف النظرى RMN لـ H¹ لمركب ثنائى كلورو ميثيل أنيلين:



الشكل (H1-11): الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للـ H1 باستخدام B3LYP/LanL2DZ.



الشكل(III-14): قيم الانزياح الكيميائي المحسوبة لنواة الهيدروجين في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين.

نلاحظ أن قيم الانزياح الكيميائي للبروتون تتغير من 1ppm تقريبا بالنسبة لذرات هيدروجين الميثيل إلى 2.11ppm لذرتي هيدروجين الأمين إلى5.60ppm لذرتي هيدروجين الحلقة العطرية . هذه القيم متوافقة مع قيم الانزياح المبينة في المخطط المعطى في الشكل (III-11).



الشكل(III-15): مجالات الانزياح الكيميائي للبروتون[4].

د- الطيف النظري RMN لـ N¹⁵ لمركب ثنائى كلورو ميثيل أنيلين:



الشكل (16-III): الطيف النظري للرنين النووي المغناطيسي للـــ ¹⁵NباستخدامB3LYP/LanL2DZ.



الشكل (IT-III): قيمة الانزياح الكيميائي المحسوبة لنواة الازوت في مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين.

الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافةDFTلمركب	الفصل الثالث
ثنائي كلورو ميثيل انيلين	

أعطى الحساب النظري للرنين النووي المغناطيسي لنواة الازوت الوحيدة في المركب قيمة انزياح كيميائي تقدر بـ والمعلم وهي متوافقة مع قيم انزياح الازوت في الأمينات المعطاة في المخطط الموضح في الشكل(III- 18).



ا**لشكل(III-18):** مجالات الانزياح الكيميائي للأزوت[5] .

خاتمة:

بالاعتماد على الطرق الحسابية القائمة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT أجرينا حسابا للبنية الهندسية للتشكل الجزيئي، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، رامان و الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام سلسلة برامج غوصيون 09 و باختيار الوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ للحصول على نتائج قريبة من التجريبية.

أكدت هذه الحسابات النظرية تشوها للجزيء، كما مكنت من الحصول على الترددات و أنماط الإهتزاز والأطياف النظرية لكل من الأشعة تحت الحمراء، رامان والرنين النووي المغناطيسي وهي متوافقة مع النتائج التجريبية السابقة لمركبات مشابهة، وهذا مايؤكد صحة الحساب و قدرة نظرية ال DFT على إعطاء نتائج دقيقة وقريبة من التجربة.

قائمة مراجع الفصل الثالث:

[1]B.Ouarda, Etude structurale cristalline et spectroscopique des produits benzéniques méthylés et halogéno-méthylés:diaminomésitylènedibrométhylaniline, thèse de doctorat, Université de Constantine, (2017).

[2] http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row3/cl.html. 06, (2019).

[3]<u>https://slideplayer.fr/slide/11944287/</u>, 06, (2019).

[4]AkokaSerge, Une introduction à la résonnance magnétique nucléaire, Université de Nantes.

[5]http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/n.html, 06, (2019).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

في السنوات الأخيرة اهتمت العديد من الأبحاث بشكل خاص بدر اسة البنزين المتعدد الإستبدال، خاصة بواسطة الهالوجينات والميثيل مع وجود المستبدل على كلا جانبي مجموعة الميثيل.

في هذه الدراسة اخترنا مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين (2،6 **ـثنائي كلوروـ4- ميثيل أنيلين)،** الذي يحتوي على مجموعة ميثيل محاطة بذرتي كلور ومجموعة أمين محاطة بذرتي هيدروجين.

ومن أجل معرفة تأثير الإستبدال بواسطة الكلور، الأمين والمثيل قمنا بدراسة نظرية باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، وهي أداة رياضية لحل مشاكل الأنظمة متعددة الجسيمات.

الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة بنيوية للتشكل الجزيئي وكذلك مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية رامان ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للجزيء العطري.

تم الحصول على التشكل الجزيئي لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين بواسطة الحسابات النظرية DFT باستخدام سلسلة برامج غوصيون 09 باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ، حيث تحصلنا على تشكل جزيئي ذو تناظر من نوع C₁ و الذي يتوافق مع أدنى طاقة، وتم حساب ترددات كل أنماط الإهتزاز و كذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي.

عند مقارنتنا لنتائج الحساب مع در اسات سابقة تجريبية ونظرية لمركبات مشابهة وجدنا أن هناك توافقا جيدا، مما يدل على فعالية نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لحساب خصائص هامة للمركبات العطرية كالتشكل الجزيئي والمطيافية.

وسيكون من المهم للغاية إجراء قياسات تجريبية لطيف الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء ورامان عند درجة حرارة منخفضة واجراء دراسة بنيوية بواسطة حيود الأشعة السينية لهذا المركب للتأكد من النتائج النظرية و من نجاعة الحسابات النظرية بواسطة نظرية الـ DFT.

ملخص:

في هذه المذكرة ركزنا اهتمامنا على دراسة مركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين (2.6 **ـثنائي كلورو ـ4 ـ ميثيل أنيلين**)، وهو من عائلة مركبات البنزين المستبدلة بالميثيل والهالوجين، فهو يحتوي على مجموعة ميثيل محاطة من الجهتين بذرة كلور وكذلك مجموعة أمين محاطة بذرتي هيدروجين.

نتائج حساب ميكانيك الكم التي قدمتها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) مع الوظيفة B3LYP والقاعدة LanL2DZ مكنت من الحصول على تشكل جزيئي قريب جدا من ذلك الذي تم الحصول عليه نظريا وتجريبيا في دراسات سابقة لمركبات مشابهة، كما مكنت الحسابات النظرية كذلك من التحليل الطيفي بتحديد مختلف أنماط اهتزاز الجزيء وتعيين الانتقالات الكيميائية لمختلف الأنوية في الرنين النووي المغناطيسي، وهذا ما يؤكد صحة الحساب وقدرة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على إعطاء نتائج دقيقة.

الكلمات المفتاحية:

ثنائي كلورو ميثيل أنيلين، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة(DFT)، الوظيفةB3LYP، القاعدة LanL2DZ، التشكل الجزيئي، التحليل الطيفي، الرنين النووي المغناطيسي.

Résumé :

Dans ce mémoire, on a concentré notre attention sur l'étude dudichlorométhylaniline (2,6-dichloro-4-méthyle aniline), qui appartient à la famille du benzène substitué par des méthyles et des halogènes, ce composé contient un groupe méthyle entouré de deux chlores et un groupe amine entouré par deux hydrogènes.

Les résultats du calcul de la mécanique quantique fournis par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ ont donné une conformation moléculaire très proche de celle obtenue théoriquement et expérimentalement par des études antérieures sur des composés similaires,

Les calculs théoriques ont également permis l'analyse spectrale en déterminant les différents modes de vibrations moléculaires et aussi l'attribution des déplacements chimiques aux différents noyaux en RMN, ce qui confirme la validité du calcul et la capacité de la DFT à donner des résultats précis.

Les mots clés :

Dichlorométhylaniline, Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), fonction B3LYP, la base LanL2DZ, conformation moléculaire, Spectroscopie, RMN.