

دراسة وحساب طاقة الجهد وترددات الاهتزازات لجزيئتي (ثلاثي مثيل كالسيوم و ثلاثي اثيل كالسيوم) بواسطة البرامج شبه التجريبية

عبد الرحمن رشيد حمود¹، عبد الحكيم شكور محمد²، نديم خالد حسن¹

¹قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

²قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق

الملخص

تم في هذا البحث دراسة وحساب طاقة الجهد و ترددات الاهتزازات في الجزيئتين اللاخطيتين [(C₆H₁₅Ga) و (C₃H₉Ga)] وذلك باستخدام البرامج النظرية شبه التجريبية بطريقة MNDO-PM3 حيث تم حساب الشكل الهندسي الفراغي للجزيئات المدروسة من خلال المصفوفة الابتدائية والنهائية التي تحتوي على اطوال الاواصر وعلى الزوايا بين الاواصر وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة في الجزيئتين، ومنها تم رسم منحنى طاقة الجهد لكل جزيئة حيث اعتمد الرسم على تغيير طول الاصر (Ga-C) في كل جزيئة مقابل ما يتم الحصول عليه من قيم الطاقة الكلية. ومنه تم حساب الطاقة الكلية (Total energy) لكل جزيئة عند الوضع التوازني وكانت (eV -553.044) عند مسافة اتزان (A° 1.8327) و (-1003.53726 eV) عند مسافة اتزان (A° 1.8344) للجزيئتين على التوالي، ومن منحنى الجهد تم حساب طاقة التفكك لكل جزيئة وكانت تساوي (4.508 eV) و (4.70991 eV) على التوالي.

المقدمة

$E_{total} = E_{trans.} + E_{N.O} + E_{Rot.} + E_{Vib.} + E_{elec.}$ (1)
حيث أن $E_{trans.}$ يمثل طاقة الحركة الانتقالية، و $E_{N.O}$ يمثل طاقة التوجهات النووية و $E_{Rot.}$ طاقة الدوران (أو الاستدارة)، و $E_{Vib.}$ طاقة الاهتزاز، و $E_{elec.}$ يمثل الطاقة الالكترونية. ان محور اهتمامنا في هذا البحث هو الطاقة الاهتزازية التي تمثل طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها و تكون هذه الطاقة مكتملة.

ان اهتزاز الجزيئة يكون تحت تأثير الاصرة من ناحية التمدد والنقلص والذي يشبه الى حد كبير سلوك النابض الذي يخضع لقانون هوك (Hook's law) ولذلك يدعى هذا النموذج بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط Simple Harmonic Oscillator. حيث يعد هذا النموذج نموذجاً تقريبياً. [4, 5]

ان ابسط الجزيئات هي الجزيئات ثنائية الذرة والتي تتكون من ذرتين تربط بينهما اصرة كيميائية وتهتز ان 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 تهتز ان توافقاً نسبة الى مركز الكتلة [4, 5]. ووفقاً لقانون هوك فان القوة المعيدة فيها هي:

$$f = -k r \dots (2)$$

حيث ان k تمثل ثابت القوة، r تمثل الازاحة عن مركز الكتلة، ان كلا الكتلتين يمكن ان تنتقلا معا ككتلة واحدة فعالة (effective mass) يرمز لها بالرمز (μ) .

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dots (3)$$

او تهتز توافقاً نسبة الى مركز كتلتها بتدور يعطى بالعلاقة:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots (4)$$

ان جزيئتي ثلاثي مثيل كالسيوم (C₃H₉Ga) وثلاثي اثيل كالسيوم (C₆H₁₅Ga) تعتبر من الجزيئات المعدنية العضوية المهمة المستخدمة كمصدر لعنصر كالسيوم في عمليات الانماء الفوقي للبلورات في عملية تصنيع المواد شبه الموصلة وذلك باستخدام طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية العضوية المعدنية (MOCVD) لتكوين مركبات أشباه الموصلات مثل GaN و As Ga. الى جانب ذلك، فإنه يمكن أن تستخدم في تصنيع الثنائيات الخفيفة، ثنائيات الليزر، والترانزستورات عالية الطاقة والخلايا الشمسية ذات الكفاءة العالية [1, 2]. تشترك الجزيئتين في نوع الذرات المكونة ولكنها تختلف في عدد الذرات وتبعاً لذلك فهي تختلف في الوزن الجزيئي وفي بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية، ومن اهم الخصائص المدروسة هي الخصائص الطيفية لانها تعطي وصفا كاملاً لتركيب الجزيئة ومستويات الطاقة فيها وكثير من المعلومات الاخرى، ان كل جزيئة تمتلك ثلاث انتقالات طيفية رئيسية هي الانتقالات الالكترونية والتي تقع تردداتها في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية والانتقالات الاهتزازية والتي تقع تردداتها في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والانتقالات الدورانية والتي تقع تردداتها في المنطقة الموجات المايكروية وبما ان الجزيئات في حالة حركة اهتزازية دائمة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق لذلك تعتبر دراسة الانتقالات الاهتزازية للجزيئة مصدراً جيداً للمعلومات حول تركيب الجزيئات.

النظرية

يعد العدد الكلي لمستويات الطاقة لأية جزيئة كبيراً جداً لذلك يجب أن تتوفر بعض التبسيطات لغرض توضيحه، ولأغراض عديدة يبدو أنه من الملائم معاملة الجزيئة كما لو كانت عبارة عن مستويات عديدة متميزة من الطاقة. لذا فإن الطاقة الكلية يجب أن تقسم بين المستودعات المختلفة حسب المعادلة الآتية [3]:

الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك (De dissociation energy) [7]

لقد 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: [3]

$$V_m = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2 \dots (13)$$

$$\alpha = \left(\frac{8\pi^2\mu\omega_e x_e c}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (14)$$

حيث ان α 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 المالاتهية وهذا يطابق التصرف الحقيقي للجزيئات ثنائية الذرة .

ويمكن كتابة معادلة الطاقة للمهتز اللاتوافقي . [3, 8, 9, 10] باستعمال معادلة شرودنجر ومعادلة الجهد اللاتوافقية بدلالة العدد الكمي

الاهتزازي (v=0,1,2,3.....)

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \dots (15)$$

حيث ان (v) يمثل طاقة المستوي الاهتزازي .

(ω_e) التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية .

(x_e) ثابت اللاتوافقية (An harmonic constant)

ومن معادلة مورس يمكن ان نستخرج عدد مستويات الطاقة الاهتزازية ($v = 1, 2, 3 \dots v_{max}$) [3]

$$v_{max} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \frac{1}{2} \dots (16)$$

ولاجاد طاقة نقطة الصفر ($G(0)$) من معادلة مورس نستخدم المعادلة:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) \dots (17)$$

وطاقة التفكك (D_e) تقريبا تعطى بالعلاقة [11]:

$$D_e \cong \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \dots (18)$$

كما يمكن حسابات التردد الاهتزازي [Vibration Frequency] والاحداثيات الاعتيادية (normal coordinate) من ثوابت القوى الجزيئية وهي الطريقة الأكثر شيوعاً، إذ يمكن حل المعادلة التجريدية لويلسون: [12]

$$\sum_i L_{ij} (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \dots (19)$$

وللحصول على جذور المحددة λ وتقييم التردد الاهتزازي الأساس والمتجهات (Eigen vectors) التي تعين الاحداثيات الاعتيادية. حيث يمثل F_{ij} تمثل عنصر مصفوفة ثوابت القوى و λ دالة لقيمة الذاتية Eigen values: M_{ij} تمثل عنصر مصفوفة الكتل الذرية L_i : قيم معاملات الجمع الواسفة للاحداثي الاهتزازي.

كما يمكن الحصول على الترددات الاهتزازية الأساس للجزيئة وعددها (3N-6) من خلال تعويض قيم λ في المعادلة التالية: [12,13]

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \hat{v}^2 \dots (20)$$

حيث: \hat{v} : يمثل التردد الاهتزازي التوافقي بوحدة cm^{-1} ، c: سرعة الضوء.

ومن هذه المعادلة نلاحظ ان التردد يزداد بزيادة k (قوة الاصرة) ويقل بزيادة الكتلة الفعالة (μ)

ويمكن كتابة القوة المعيدة بدلالة الطاقة الكامنة كما في المعادلة التالية:

$$V(r) = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \dots (5)$$

حيث تمثل $V(r)$ الطاقة الكامنة بدلالة الازاحة و r_e مسافة الاتزان (طول الاصرة عند الاستقرار) .

وطبقا لميكانيك الكم فان الطاقة الكلية الهاملتونية (Quantum mechanical Hamiltonian) للمتذبذب التوافقي في بعد واحد تعطى بالعلاقة الآتية [6,7]:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \dots (6)$$

وبادخال معادلة شرودنجر

$$H\psi = E\psi \dots (7)$$

نحصل على

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E_v}{\hbar^2} - \frac{\mu k(r-r_e)^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0 \dots (8)$$

ومن حل معادلة شرودنجر نجد ان طاقة المستوى الاهتزازي هي:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) \dots (9)$$

حيث ان ν تمثل تردد الموجة ، v تمثل العدد الكمي الاهتزازي ويأخذ القيم (0,1,2,3,4,...) وبما ان ($\nu = c \omega$) لذا تصبح المعادلة كالآتي:

$$E_v = h c \omega \left(v + \frac{1}{2}\right) \dots (10)$$

حيث ان ω العدد الموجي بوحدة cm^{-1} و c تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

كما يمكن كتابة المعادلة بدلالة العدد الموجي كما هو المعتاد في دراسة الاطياف بعد القسمة على المقدار h c كما في المعادلة:

$$G(v) = \omega \left(v + \frac{1}{2}\right) \dots (11)$$

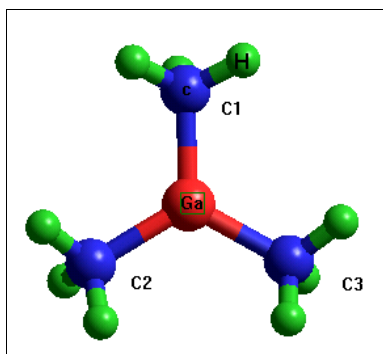
ومن هذه المعادلة نلاحظ ان المسافات بين المستويات الاهتزازية المتجاورة متساوية وان المستوي الاهتزازي الرئيسي $G(0)$ ويدعى طاقة نقطة الصفر (zero point energy) عندما تكون قيمة (v = 0) كما في المعادلة:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_0 \dots (12)$$

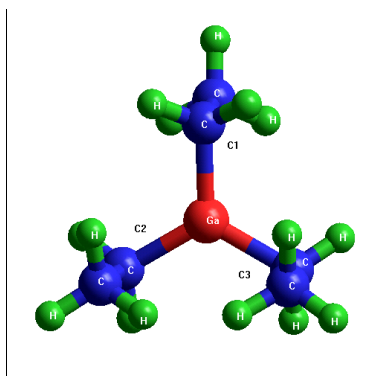
والتي تمثل اقل طاقة يمكن ان تمتلكها الجزيئة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق . وفي هذا النموذج تم اعتبار ان الطاقة الانتقالية لنوى الجزيئة تساوي صفر وجميع الطاقة هي بشكل طاقة كامنة وهذا خلاف الواقع لذلك ظهر اختلاف كبير بين النتائج النظرية والعملية .

ان الجزيئات الثنائية في الحقيقة لا تسلك سلوكا توافقيا بشكل دقيق ، فعندما تكون قيمة (r-re) صغيرة جدا تسلك الجزيئات سلوكا توافقيا ويزيادة الازاحة تبدا الجزيئات بالانحراف عن السلوك التوافقي حيث تعمل كمهتز لاتوافقي an harmonic oscillator الى ان تصل الى قيمة محددة تتفكك فيها الجزيئة الى الذرات المكونة لها وتسمى الطاقة

حيث ان r هو طول الاصرة بوحدة الانكستروم، و θ تمثل الزاوية بين ثلاث ذرات وتقاس بالدرجة، اما ϕ فهي زاوية السطوح (Dihedral angle) وتقاس بالدرجة ايضا { وهو الشكل الهندسي عند حالة الاتزان لكل جزيئة كما في الشكل (1) و(2) على التوالي .



الشكل (1) التركيب الجزيئي لجزيئة C_3H_9Ga عند حالة الاتزان بعد اجراء عملية تخفيض الطاقة



الشكل (2) التركيب الجزيئي لجزيئة $C_6H_{15}Ga$ عند حالة الاتزان بعد اجراء عملية تخفيض الطاقة

وبعد رسم الجزيئتين والحصول على الافضلية لاحسن وضع هندسي لكل جزيئة (Optimization) نحصل على المصفوفة الابتدائية الخاصة بكل جزيئة وكما في الجدولين (1) و(2) على التوالي والذين يحتويان على الذرات المكونة لكل جزيئة والمسافة بين هذه الذرات (اطوال الاواصر) وفضل وضعية لهذه الذرات (Opt.) وقيم الزوايا بين الاواصر (Angle) وعلى زوايا السطوح (Dihedral)

اما عزم ثنائي القطب فهو القوة الكهروستاتيكية العاملة بين شحنتين متساويتين ومختلفتين بالاشارة فإذا كان مقدار الشحنة q والمسافة بينهما d يمكن كتاب عزم ثنائي القطب بالمعادلة [14]

$$\mu = q \cdot d \dots (21)$$

الحسابات

تم استخدام البرامج شبه التجريبية (semi empirical) والتي تستغرق فترة زمنية قصيرة للدورات الحسابية ، ومن الطرائق شبه التجريبية، [15] التي استخدمت في البحث هي طريقة (MNDO-PM3) وتعني (Modified Neglect of Differential Overlap-Parameterization model3) حيث ان هذه الطريقة ترتقي الى مستويات متقدمة الى حد ما ،لذا فان طريقة MNDO-PM3 المحسوبة ضمن برنامج WinMopac7.21 جعلت هناك تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبيا وهذا التقارب كان المحفز في استخدام هذه الطريقة. ان هذا البرنامج اعتمد احدى طرائق النمذجة الجزيئية HyperChem ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات بصورة اولية مع تثبيت طبيعة الاواصر بين كل ذرتين من ذرات الجزيئة وحساب شكلها الهندسي المتوازن ويتم ذلك عن طريق تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة الى اقرب شكل هندسي مستقر طاقيا باجراء عملية تخفيض الطاقة الى الحد الامثل (Geometry Optimization).

ومن هذا البرنامج يتم الحصول على مصفوفة وعن طريقها نتعرف على اطوال الاواصر وقيم زوايا التاصر، وقيم زوايا السطوح Dihedral Angle وغيرها. وتعد هذه المصفوفة مدخلا الى برنامج WinMopac7.21 . اذ يتم رسم منحنى طاقة الجهد للجزيئة عن طريق تغيير طول الاصرة $Ga - C$ وحساب الطاقة الكلية لكل جزيئة عند كل تغيير وبالتالي رسم المنحنى (طول الاصرة مقابل الطاقة الكلية لكل جزيئة). ويمكن تحديد قيم طول الاصرة $Ga - C$ التي تكون عندها قيم الطاقة الكلية اقل ما يمكن وبالتالي تكون الجزيئة في موضع الاتزان المطلوب ، وعنده يتم حساب الخواص الطيفية.

النتائج والمناقشة

(1) جزيئي ثلاثي مثيل كالسيوم C_3H_9Ga وثلاثي اثيل كالسيوم $C_6H_{15}Ga$

تم رسم الشكل التركيبي لجزيئتي ثلاثي مثيل كالسيوم C_3H_9Ga وثلاثي اثيل كالسيوم $C_6H_{15}Ga$ من خلال برنامج HyperChem الذي يعتمد حساب المحاور الداخلية (Internal coordinates) (r, θ, ϕ)

جدول (1): المصفوفة البدائية لجزيئة C_3H_9Ga

Atom	r A°	Opt	θ (deg.)	Opt	ϕ (deg.)	Opt	ABC
Ga	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	000
C	00001.8324	0	0.00000	0	0.00000	0	100
C	00001.8333	1	00119	0	0795	0	1 2 0
C	00001.8327	1	00119	1	9804	0	1 2 3
H	00001.0971	1	00110	1	1571	1	4 1 3
H	00001.0936	1	00111	1	8530	1	3 1 2
H	00001.0936	1	00111	1	8499	1	2 1 3
H	00001.0936	1	00111	1	8491	1	4 1 3
H	00001.0971	1	00110	1	1599	1	3 1 2
H	00001.0971	1	00110	1	1587	1	2 1 3
H	00001.0936	1	00111	1	8496	1	3 1 2
H	00001.0935	1	00111	1	8513	1	4 1 3
H	00001.0935	1	00111	1	8521	1	2 1 3

جدول (2): المصفوفة البدائية لجزيئة $C_6H_{15}Ga$

Atom	rA°	Opt	θ°	Opt	ϕ°	Opt	ABC
Ga	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	000
C	00001.8344	1	0.00000	0	0.00000	0	100
C	00001.8348	1	00119.9938	1	0.00000	0	1 2 0
C	00001.8346	1	00120.0318	1	00181.9510	1	1 2 3
c	00001.4931	1	00097.5125	1	00270.9409	1	3 1 2
c	00001.4931	1	00097.5435	1	00270.9280	1	2 1 4
c	00001.4931	1	00097.5263	1	00088.8249	1	4 1 2
H	00001.1088	1	00110.4789	1	00058.9520	1	5 3 1
H	00001.0991	1	00113.3519	1	00180.0521	1	5 3 1
H	00001.1088	1	00110.4866	1	00301.1598	1	5 3 1
H	00001.0992	1	00113.3560	1	00180.0471	1	6 2 1
H	00001.1088	1	00110.4837	1	00058.9488	1	6 2 1
H	00001.1089	1	00110.4909	1	00301.1498	1	6 2 1
H	00001.0993	1	00113.5676	1	00029.7317	1	2 1 4
H	00001.0994	1	00113.5603	1	00152.1294	1	2 1 4
H	00001.0995	1	00113.5571	1	00207.6112	1	4 1 2
H	00001.0993	1	00113.5789	1	00330.0123	1	4 1 2
H	00001.1089	1	00110.4798	1	00299.4055	1	7 4 16
H	00001.1088	1	00110.4891	1	00060.5883	1	7 4 17
H	00001.0992	1	00113.3539	1	00299.4870	1	7 4 17
H	00001.0994	1	00113.5746	1	00029.7452	1	3 1 2
H	00001.0995	1	00113.5650	1	00152.1456	1	3 1 2

بعد الحصول على المصفوفة الابتدائية وإدخالها في برنامج WinMopac7.21 نتمكن من الحصول على بعض الخصائص المهمة مثل حرارة التكوين النهائية والطاقة الكلية عند موضع الاستقرار وطاقة التآصر والطاقة الالكترونية وطاقة تنافر النوى وطاقة نقطة الصفر وجهد التآين وعزم ثنائي القطب والوزن الجزيئي وعدد المستويات المشغولة بالالكترونات والجدولين رقم (3) و(4) يبين هذه الخصائص ووحدة قياس كل منها لكل جزيئة على التوالي .

جدول (3) نتائج بعض الخصائص المهمة لجزيئة C_3H_9Ga المحسوبة من خلال برنامج WinMopac7.21 وبرنامج HyperChem

الكمية Quantity	القيمة المحسوبة Winmopac	القيمة المحسوبة HyperChem	وحدة القياس
Final Heat of Formation	23.84506	23.71412624	kcal/mol.
Total Energy	-553.04447	-553.05841	eV
Binding Energy	-1023.273253	-1023.273253	Kcal/mol.
Electronic Energy	-1909.19423	-1909.23399168	eV
Core-Core Repulsion	1356.13501	1356.60583	eV
Ionization Potential	9.16011	9.160175	eV
Dipole Moment	0.07139	0.07139	D
ZERO POINT ENERGY	67.27583031	67.27583031	Kcal/mol.
No. of Filled Levels	12	12	
Molecular Weight	114.839	114.839	amu.

جدول (4) نتائج بعض الخصائص المهمة لجزيئة $C_6H_{15}Ga$ المحسوبة من خلال برنامج WinMopac7.21 وبرنامج HyperChem

وحدة القياس	القيمة المحسوبة HyperChem	القيمة المحسوبة WINMOPAC	الكمية Quantity
kcal/mole	-35.7603767	-35.56475	Final Heat of Formation
eV	-1003.646383	-1003.53726	Total Energy
kcal/mole	-1908.030377	-1908.026793	Binding Energy
eV	-4925.215224	-5001.39021	Electronic Energy
eV	392.97644	3997.85295	Core-Core Repulsion
eV	8.65457	8.65457	Ionization Potential
D	0.867	0.867	Dipole Moment
kcal/mole	123.255	123.255	ZERO POINT ENERGY
	21	21	No. of Filled Levels
amu	156.920	156.920	Molecular Weight

حيث ان eV وحدة الالكترون – فولت electron volt ، amu تمثل وحدة الكتلة الذرية atomic mass unit

D تمثل وحدة ديبياي لقياس عزم ثنائي القطب Debye

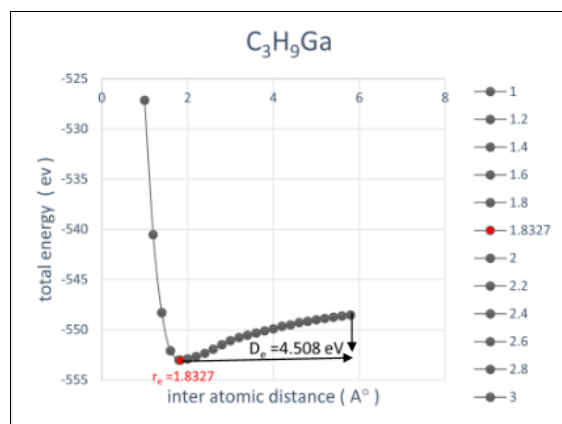
جدول (5) العلاقة بين قيم الطاقة الكلية وطول الاصرة لجزيئة ثلاثي مثيل

Distance r(A°)	total energy(eV) كالسيوم
1	-527.153
1.2	-540.544
1.4	-548.304
1.6	-552.106
1.8	-553.034
1.8327	-553.044
2	-552.90863
2.2	-552.67158
2.4	-552.363
2.6	-551.93902
2.8	-551.489
3	-551.1
3.2	-550.79131
3.4	-550.544
3.6	-550.32539
3.8	-550.118
4	-549.914
4.2	-549.65677
4.4	-549.524
4.6	-549.29121
4.8	-549.174
5	-549.02
5.2	-548.88007
5.4	-548.753
5.6	-548.63745
5.8	-548.536

(2) منحنى طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئي C_3H_9Ga و

$C_6H_{15}Ga$

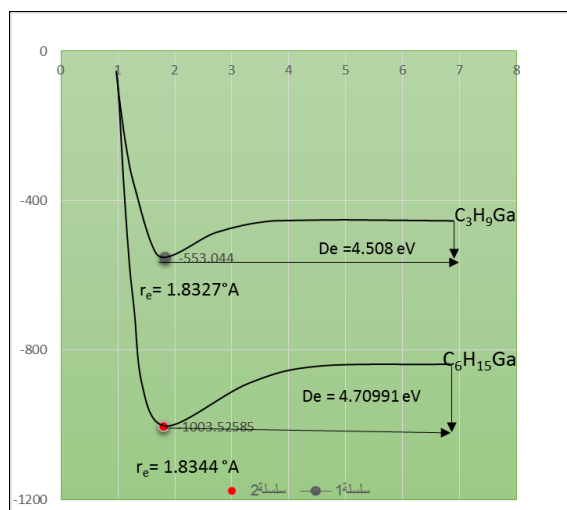
بعد ادخال المصفوفة الابتدائية لكل جزيئة في برنامج WinMopac7.21 نجرى عملية الافضلية لجميع ذرات الجزيئة ويتغير المسافة بين (Ga-C) واخذ ما يقابلها من قيم الطاقة الكلية لكل جزيئة عند كل مسافة كما في الجدولين (5) و(6) للجزيئين على التوالي، حيث يتم رسم منحنى الجهد، وعند مسافة الاتزان ($r = r_e$) يتم الحصول على اقل مقدار للطاقة الكلية (عند حالة التوازن) ، حيث كانت تساوي (-553.044 eV) عند مسافة الاتزان (1.8327 A°) لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم و (-1003.53726 eV) عند مسافة الاتزان (1.8344 A°) لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم ، وهنا يستمر فيها المنحنى تقريبا من الاستقرار "خطا مستقيما" حيث تكون قيمة طاقة التفكك بحدود ($D_e = 4.508 \text{ eV}$) لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم و ($D_e =$) بالتفكك (3) و(4) للجزيئين على التوالي.



الشكل (3) العلاقة بين الطاقة الكلية بوحدة (eV) وطول الاصرة محسوبة

بوحدة (A°) لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم (Ga – C)

من الجدولين (5) و(6) نلاحظ ان قيم الطاقة الكلية لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم اعلى من قيم الطاقة الكلية لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم اذ ان الطاقة الكلية هي دالة لكل من قوة الاصرة والكتلة الجزيئية اي ان ثوابت القوى الكبيرة تعطي ترددات عالية والكتل الكبيرة تعطي ترددات واطئة ، كما يتبين ان جزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم اكثر استقرارا من جزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم ولذلك لان ثلاثي اثيل كالسيوم يمتلك طاقة اقل من ثلاثي مثيل كالسيوم والشكل (5) يمثل مقارنة بين منحنيات الجهد للجزيئين.

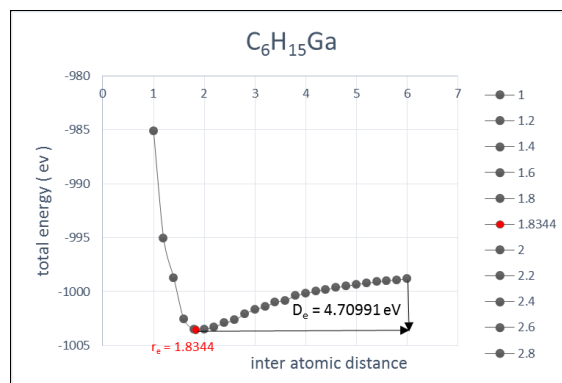


شكل (5) مقارنة بين منحنيات الجهد للجزيئين ثلاثي مثيل كالسيوم وثلاثي اثيل كالسيوم

حيث نلاحظ من الشكل 5 زيادة الطاقة الكلية للجزيئة بزيادة كتلة الجزيئة كذلك زيادة طاقة التفكك بزيادة تعقيد الجزيئة

(3) حساب الترددات الاهتزازية لجزيئة C_3H_9Ga و جزيئة $C_6H_{15}Ga$

بعد رسم منحنى الجهد الخاص بكل جزيئة عند موضع الاتزان ($r = r_{eq}$) يتم ايضا ومن هذه النقطة حساب الترددات الاهتزازية لكل جزيئة بعد ان يتم اخذ المصفوفة النهائية لموضع الاتزان حيث يتم حساب الترددات بدلالة العدد الموجي وبوحدة (cm^{-1}) والشدة بوحدة km/mol . التماثل لكل تردد كما في الجدولين (7) و(8) للجزيئين على التوالي.



الشكل (4) العلاقة بين الطاقة الكلية بوحدة (eV) وطول الاصرة محسوبة بوحد (\AA°) لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم (Ga – C)

جدول (6) العلاقة بين قيم الطاقة الكلية وطول الاصرة لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم

Distance r (\AA°)	total energy (eV)
1	-985.10502
1.2	-995.08255
1.4	-998.7345
1.6	-1002.58634
1.8	-1003.52585
1.8344	-1003.53726
2	-1003.50329
2.2	-1003.2979
2.4	-1002.91018
2.6	-1002.64227
2.8	-1002.07318
3	-1001.65731
3.2	-1001.42349
3.4	-1000.97783
3.6	-1000.81957
3.8	-1000.37739
4	-1000.18466
4.2	-999.98004
4.4	-999.81202
4.6	-999.63775
4.8	-999.48271
5	-999.34466
5.2	-999.21735
5.4	-999.10549
5.6	-998.98452
5.8	-998.91138
6	-998.82735

جدول (7) الترددات الاهتزازية لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم والاطوال الموجية المقابلة لها المحسوبة من البرامج المذكورة

نمط الاهتزاز VIBRATION MODE	Hyper Chem باستخدام برنامج			winmopac
	الشدة INTENSITY km/mol.	العدد الموجي WAVE NUMBER 1/cm	التماثل SYMMETRY	العدد الموجي WAVE NUMBER 1/cm
1	0.00578	9.71	1A	9.71
2	0.04245	29.41	2A	29.41
3	0.03853	40.52	3A	40.52
4	0.56917	117.49	4A	117.49
5	1.20952	157.26	5A	157.16
6	1.19435	157.72	6A	157.52
7	0.05435	575.61	7A	578.03
8	0.05984	577.82	8A	579.87
9	0.01279	601.47	9A	601.57
10	0.00085	633.30	10A	633.75
11	7.44389	643.73	11A	643.84
12	7.23611	646.18	12A	646.20
13	32.75104	734.05	13A	733.89
14	32.52703	734.75	14A	734.46
15	34.43992	738.38	15A	738.18
16	0.25699	1308.99	16A	1309.18
17	0.23831	1309.44	17A	1309.57
18	0.12346	1320.87	18A	1320.96
19	0.00137	1403.62	19A	1403.80
20	1.09049	1404.61	20A	1404.80
21	1.26941	1404.69	21A	1404.85
22	1.09950	1405.57	22A	1405.70
23	1.06910	1405.59	23A	1405.78
24	4.75636	1407.65	24A	1407.77
25	0.85741	3097.54	25A	3098.20
26	0.45731	3098.76	26A	3099.25
27	8.63481	3100.71	27A	3101.17
28	1.46674	3124.42	28A	3125.04
29	5.23527	3125.47	29A	3125.89
30	6.43944	3125.81	30A	3126.09
31	5.47709	3216.24	31A	3217.06
32	5.90675	3217.14	32A	3217.53
33	0.85972	3217.90	33A	3218.32

جدول (8) الترددات الاهتزازية لجزيئة ثلاثي اثيل كاليوم والاطوال الموجية المقابلة لها المحسوبة من البرامج المذكورة

نمط الاهتزاز VIBRATION MODE	Hyper Chem باستخدام برنامج			Winmopac
	الشدة INTENSITY km/mol.	العدد الموجي WAVE NUMBER 1/cm	التمائل SYMMETRY	العدد الموجي WAVE NUMBER 1/cm
1	0.01144	82.49	1A	81.55
2	0.68222	124.60	2A	124.05
3	0.69100	125.67	3A	124.87
4	1.02020	184.64	4A	184.52
5	1.01830	185.06	5A	184.99
6	1.76281	225.00	6A	224.96
7	0.11368	304.36	7A	304.12
8	0.20249	311.82	8A	311.70
9	0.19908	312.95	9A	313.05
10	0.03843	457.49	10A	457.36
11	0.02148	459.68	11A	459.44
12	3.44453	476.26	12A	476.27
13	3.08116	588.92	13A	588.94
14	7.68821	619.89	14A	619.97
15	7.60877	620.44	15A	620.53
16	0.16111	626.09	16A	626.75
17	28.58907	704.47	17A	704.35
18	28.59099	704.64	18A	704.51
19	0.02287	913.04	19A	912.91
20	0.23714	918.52	20A	918.35
21	0.22647	918.73	21A	918.66
22	0.90092	981.01	22A	981.23
23	0.91215	981.39	23A	981.88
24	5.85030	998.92	24A	999.09
25	0.12742	1133.94	25A	1133.82
26	0.10788	1134.17	26A	1134.12
27	0.00366	1136.14	27A	1136.06
28	1.45119	1147.56	28A	1147.64
29	1.41067	1147.67	29A	1147.78
30	0.06108	1153.67	30A	1153.74
31	0.13318	1200.56	31A	1200.91
32	0.12836	1200.77	32A	1201.07
33	8.46872	1212.56	33A	1212.70
34	0.02447	1374.29	34A	1374.40
35	0.22239	1376.37	35A	1376.47
36	0.22058	1376.59	36A	1376.70
37	0.01600	1399.92	37A	1400.13
38	0.01889	1400.55	38A	1400.74
39	0.00819	1403.81	39A	1403.99
40	5.92522	1417.73	40A	1417.84
41	0.12250	1432.45	41A	1432.62
42	0.13215	1433.04	42A	1433.18
43	0.04396	1472.74	43A	1472.88
44	0.04030	1473.95	44A	1474.08
45	0.68849	1481.60	45A	1481.75
46	0.00154	2975.56	46A	2976.09
47	0.11095	2995.66	47A	2996.18
48	0.11905	2996.28	48A	2996.84
49	0.62017	3029.09	49A	3029.71
50	0.71871	3030.12	50A	3030.71
51	0.32716	3039.83	51A	3040.29
52	0.91847	3040.04	52A	3040.46
53	6.63934	3041.10	53A	3041.37
54	6.39635	3042.02	54A	3042.37
55	0.33781	3111.31	55A	3111.84
56	0.70588	3112.13	56A	3112.72
57	5.27709	3114.23	57A	3114.69
58	3.22528	3116.16	58A	3116.68
59	3.17865	3117.06	59A	3117.67
60	0.41095	3125.59	60A	3126.32

(4) الاستنتاجات

لقد تمت دراسة وحساب الخواص الطيفية لمركبين من المركبات العضوية المعدنية والتي تشترك بالاصرة $Ga - C$ وتختلف في الوزن الجزيئي باستخدام طريقة (MNDO-PM3) شبه التجريبية والحصول على الخصائص الطيفية . و بعد الحصول على الشكل المستقر للجزيئات عند اقل مقدار للطاقة الكلية وعند مسافة الاتزان ($r=r_e$) ، وتم ترتيب الجزيئات المدروسة في البحث بالتسلسل حسب الوزن الجزيئي (Molecular weight).

1- نلاحظ ان الجزيئات تم ترتيبها حسب الوزن الجزيئي وان ثلاثي مثيل كالسيوم اصغر او اقل وزنا من ثلاثي اثيل كالسيوم بما ان التردد ($v = c/\lambda$) يتناسب تناسبا طرديا مع طاقة الاشعة، حسب علاقة بلانك ($E = hv$) ، وان التردد علاقته عكسية مع الكتلة الفعالة حسب العلاقة : رقم (4) ، لذا فزيادة الكتلة الفعالة للمركب يقل التردد وبالتالي تقل الطاقة الكلية ، وعليه نلاحظ ان الطاقة الكلية لثلاثي مثيل كالسيوم اكبر من ثلاثي اثيل كالسيوم [5].

2- ان مسافة التوازن للجزيئين (r_e) تقريبا 1.8 \AA مع تفاوت بسيط ، فمسافة التوازن لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم (1.8327 \AA) ، ولثلاثي اثيل كالسيوم (1.8344 \AA)، كما ان طاقة تفكك ثلاثي مثيل كالسيوم (4.51 eV) اقل من ثلاثي اثيل كالسيوم، فكما ازداد تعقيد

المصادر

- 1) Shenai-Khatkhate, D. V.; Goyette, R. J.; Dicarlo, R. L. Jr; Dripps, G. "Environment, health and safety issues for sources used in MOVPE growth of compound semiconductors". Journal of Crystal Growth 272 (1-4): 816-21. (2004).
[Bibcode:2004JCrGr.272..816S.
doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.09.007](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.09.007)
- 2) Akzo Nobel HPMO: triethylgallium, accessed on 21 Februar 2014th
- 3) أ.د. خالد عبد الله ، أ.د. عصام احمد محمود ، الفيزياء الجزيئية ، دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل ، 1992
- 4) Peter Atkins, Ronald Friedman, " molecular quantum mechanics", fourth edition, University of Oxford, 2005
- 5) Peter F. Bernath, "Molecular Spectroscopy and Structure", Departments of Chemistry and Physics, University of Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1
- 6) G.M Barrow, "Introduction To Molecular Spectroscopy" Mc Graw-Hill, (1962).

7) حيدر محمد جواد حيدر و وسام حسن مهدي " دراسة وحساب الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiF بواسطة البرامج شبه التجريبية " المجلة العراقية للعلوم ، المجلد 51 ، العدد 3 ، الصفحة 471-478، 2010

المركب احتاجت الجزيئة الى طاقة اعلى لتتفكك .

3- من خلال رسم منحنيات الجهد ومعرفة الطاقة الكلية نلاحظ ان ثلاثي اثيل كالسيوم اكثر استقرارا من ثلاثي مثيل كالسيوم لامتلاكه اقل طاقة كلية (ذات الشكل المستقر طاقيا).

4- ان طاقة الجهد تتناسب طرديا مع ثابت القوة k ومع مقدار الازاحة للكنتتين عن موضع التوازن فكما ازداد ثابت القوة ازدادت الطاقة، اي ان ثوابت القوى الكبيرة تؤدي الى ترددات عالية وان الكتل الثقيلة [5] تعطي ترددات اوطأ.

5- ان قيمة عزم ثنائي القطب لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم مساوية إلى (0.07139 D) وهي اصغر من قيمة ثنائي القطب لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم التي تساوي (0.867 D) وذلك لان عزم ثنائي القطب هو دالة لكل من الشحنة وطول الاصر حسب العلاقة رقم (21) وبما ان الشحنة تزداد بزيادة العدد الذري فان عزم ثنائي القطب سوف يزداد ايضا [15]

6- ان جهد التاين لجزيئة ثلاثي مثيل كالسيوم يساوي (9.16011 eV) وهو اكبر من جهد التاين لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم والذي يساوي (8.65457 eV) وذلك لان جهد التاين يتناسب عكسيا مع بعد الالكترين عن النواة [14].

- 8) Catherine .E. Housecraft & Sharpe, "Inorganic Chemistry", 3rd
- 9) Elsevier, " Introductory Raman Spectroscopy", (Second edition), 2003
- 10) Norm and M. Laurendeau, "Statistical. Thermodynamics, Fundamentals and Applications", Purdue University, 2005
- 11) Walter. S. Struve, " fundamentals of molecular spectroscopy "Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa,1988
- 12) عبد الحكيم شكور محمد ، دراسة الخواص الطيفية و الديناميكية الحرارية لجزيئة كبريتيد الهيدروجين ، مجلة جامعة كركوك ،الدراسات العلمية ،مجلد (7) ، العدد (10) ، 2012
- 13) Norman Allinger ' computational chemistry for Hyper Chem program' part 2: theory and method , chapter 13 (computational option) ,1996, p333-338
- 14) د. مهدي ناجي الزكوم، "كيمياء غيرعضوية الاساسية" (الجزء الاول) منشورات جامعة ناصر الخمس، الطبعة الاولى ، 1977
- 15) Laura Frank Fort and Karl Sohlberg, "semi empirical study of a PH-switchable [2]-rotaxane "J. OF Molec. Struct. Theo. Chem.", 621, 253-260, (2003)

STUDYING AND CALCULATION OF THE POTENTIAL ENERGY FOR TWO OF MOLECULES [TRIMETHYL GALLIUM AND TRIETHYL GALLIUM,] BY SEMI EMPIRICAL PROGRAMS

Abdul Rahman Rashid Hammood¹, Abdul Hakim shakoor Mohammed², Nadim Khalid Hassan¹

¹ physics Department , College of Education for pure science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

² physics Department , College of Education for pure science , Kirkuk University , Kirkuk , Iraq

Abstract

In this research, the potential energy and vibration frequencies for two of an non-liner molecules [(C₃H₉Ga) and (C₆H₁₅Ga)] have been studied and calculated by using the semi-empirical theoretical programs in method (MNDO/PM3) where the geometric space shape of two molecules has been calculated by using initial and final matrices that include bonds length, the angle between bonds, dihedral angles and the charge of each atom in the two molecules, which have been drawing a curved of potential energy per molecule where the drawing was adopted to change the length of the bond (Ga-C) in the each molecule compared to what is obtained from the values of energy and it was total energy calculate for each molecule at equilibrium distance was (-553.044 eV) at equilibrium distance (1.8327 Å) and (-1003.53726 eV) at equilibrium distance (1.8344Å) for the two molecules, respectively, and from the carve of the potential energy was the spectroscopy dissociation energy per molecule account it was equal to (4.508 eV) and (4.70991 eV) respectively .