

دراسة كمومية لتشوه جزيء الإيثان وبعض

مشتقاته أثناء الدوران الداخلي

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

(قبل للنشر في 2002/10/13)

□ الملخص □

استنادا إلى النظرية الميكانيكية الكمومية التقريبية حول التتابع الكمومية للدوران الداخلي للجزيئات تم اقتراح طريقة لتقدير التشوهات النسبية للجزيئات أثناء الدوران الداخلي، وخاصة من أجل الجزيئات التي تملك مستوي تناظر و زاوية وحيدة للدوران الداخلي J حيث تم استنتاج العلاقات التي تربط بصورة واضحة التغيرات النسبية للزوايا وأطوال الروابط بالمعاملات الفراغية شحنات و عزوم ثنائيات و رباعيات الأقطاب للذرات في الجزيئات وكذلك بزوايا الدوران الداخلي J . استخدمت نتائج الحسابات النظرية للشحنات وعزوم الذرات من أجل تقدير تشوه الزوايا $\text{DC} - \text{C} - \text{X}$ والرابطة $\text{C} - \text{C}$ في الجزيئات $\text{XCH}_2 - \text{CH}_2\text{X}$ أثناء الدوران الداخلي حيث $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. تبين نتائج الحسابات بأن شحنات وعزوم الذرات المستخدمة تعتبر غير دقيقة. نوقشت التطورات اللاحقة لهذه النظرية و الطرق الحسابية المستندة عليها.

*مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Quantum – Mechanical Study Of Deformation Of Ethane and some Haloethanes During Internal Rotation

Dr. M. A. Al-hakim Badawi*

(Accepted 13/10/2002)

□ ABSTRACT □

On the basis of approximate quantum – mechanical theory of internal – rotational potential function of molecule has been suggested a method to evaluate relative deformation of molecule during internal rotation. In particular, for a molecules, which have a plane of symmetry and one angle of internal rotation θ , have been derived an expressions that evidently, tie relative changes of angles and bonded distances with geometrical parameters, dipole and qudropole moments and charges of atoms in molecule, and also internal- rotational angle θ . The results of theoretical calculation of charges and moments of atoms were used to evaluate of deformation angles $\angle C - C - X$ and distances $C-C$ in molecules $XCH_2 - CH_2 X$ during internal rotation, where $X = H, F, Cl, Br$. The results of calculation show that moments and charges of atoms in molecule, which using, are not accurate. The subsequent development of this theory and theoretical calculation methods have been discussed.

*Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, SYRIA

مقدمة:

تعتمد البحوث والدراسات الميكانيكية الكمومية المخصصة لحل المشاكل الكيميائية على طريقتين أساسيتين: الطريقة الأولى: وتدعى بالطريقة الميكانيكية الكمومية غير الاختبارية (Noniempirical) و يشار إليها بالمصطلح Ab Initio؛ الطريقة الثانية: وتدعى بالطريقة الميكانيكية الكمومية نصف الاختبارية (Semiempirical). تستخدم الطريقة الأولى الهاملتون الحقيقي للجملة المدروسة دون التعرض إلى المعطيات التجريبية و تستخدم فقط الثوابت الفيزيائية الرئيسية، وتعتبر الحسابات المستندة على هذه الطريقة معقدة جداً و تحتاج إلى صرف وقت طويل جداً من عمل الحاسب، ولكنها تسمح ببلوغ الدقة التجريبية. بينما الطريقة الثانية تستخدم هاملتون أبسط من الهاملتون الجزئي الحقيقي حيث يتم تعديل قيمه بصورة ثلاثم المعطيات التجريبية، أي يتم دمج العلاقات الرياضية التي تعبر عن ظاهرة فيزيائية بالمعطيات التجريبية الموافقة لهذه الظاهرة إلا أن دقة الحسابات تكون أقل من الطريقة غير الاختبارية ولكنها تحتاج لصرف وقت أقل بكثير من عمل الحاسب. يعتمد هذا العمل على نتائج الحسابات لإحدى الطرائق الميكانيكية الكمومية نصف الاختبارية التي تستند على النظرية الميكانيكية الكمومية التقريبية حول التوابع الكمومية للدوران الداخلي للجزيئات [1-11] التي تتلخص كالاتي:

استناداً إلى العبارة الميكانيكية الكمومية للطاقة الإلكترونية للجزء [1-11] ومفهوم الذرة في الجزئي تم استنتاج العلاقات التي تربط بشكل واضح شحنات النوى، توزع الكثافة الإلكترونية والكثافة الاحتمالية لجسيمين وكذلك المعاملات الفراغية للجزء بمعاملات منشور التابع الكموني للدوران الداخلي في سلسلة فورية. ويمكن تمثيل التابع الكموني للدوران الداخلي في تقريب الهيكل الصلب وعدد من الدوامات الصلبة (t) التي لا تتأثر مع بعضها البعض أثناء الدوران الداخلي بالشكل التالي [7]:

$$\begin{aligned}
 E^{el}(j_1, \dots, j_h, \dots, j_t) &= V(j_1, \dots, j_h, \dots, j_t) = \\
 &= E_0^{el} + \sum_{h=1}^t \mathbf{a} \mathbf{a} e_{(a,b)_h} = \\
 &= E_0^{el} + \sum_{h=1}^t \mathbf{a} \mathbf{a} \frac{1}{2} \int \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \int \frac{Z_b r_e dt_1}{v_a r_{1b}} + \\
 &+ \int \frac{Z_a r_e dt_2}{v_b r_{2a}} + \int \int \frac{r_{12} dt_1 dt_2}{v_a v_b r_{12}} \ddot{\mathbf{y}} = \\
 &= E_0^{el} + \sum_{h=1}^t \mathbf{a} \mathbf{a} \int \hat{\mathbf{e}}_{a,b_h}^h A_{abI_h}^h \dot{\mathbf{u}} \cos I_h j_h + \\
 &+ \int \hat{\mathbf{e}}_{a,b_h}^h B_{abI_h}^h \dot{\mathbf{u}} \sin I_h j_h \ddot{\mathbf{y}} = E_0^{el} + \\
 &+ \sum_{h=1}^t \mathbf{a} \mathbf{a} (A_{I_h}^h \cos I_h j_h + B_{I_h}^h \sin I_h j_h).
 \end{aligned} \tag{1}$$

حيث E_0^{el} - جزء من الطاقة الإلكترونية E^{el} لا يتعلق بالدوران الداخلي، $e_{(ab)_h}$ - طاقة التأثير المتبادلة لزوج من الذرات (a, b) من أجل درجة حرية مقدارها (h) للدوران الداخلي، (V_b, V_a) - حجوم الذرتين (a, b) ، (Z_b, Z_a) - شحنات الذرتين (a, b) ، (r_e) - الكثافة الاحتمالية لجسيمين، $(r_{ab}, r_{1b}, r_{2a}, r_{12})$ المسافات الفاصلة بين النوى الموافقة والحجوم العنصرية؛ ويعبر عن $A_{abI_h}^h$ بالعلاقة التالية:

$$A_{abI_h}^h = \frac{1}{2} \int Z_a Z_b a_{abI_h}^h + \int \frac{Z_b r_e a_{1bI_h}^h dt_1}{v_a}$$

$$+ \sum_{V_b} \dot{\sigma}_a r_e a_{2a1_h}^h dt_2 + \sum_{V_a V_b} \ddot{\sigma}_{12} a_{12b1_h}^h dt_1 dt_2 \dot{y}_{b_h} , \quad (2)$$

أما $B_{ab1_h}^h$ يعبر عنها بصورة مشابهة بدلالة المعاملات $b_{121_h}^h$ و $b_{2a1_h}^h$ ، $b_{1b1_h}^h$ ، $b_{ab1_h}^h$. تتعلق قيم a و b في العلاقات السابقة فقط بالمعاملات الفراغية للمماكب (المتخذ كبداية لحساب الزاوية j والطاقة V) وتمثل معاملات المنشور في سلسلة فورييه للقيم $1/r_{12}$ ، $1/r_{2a}$ ، $1/r_{1b}$ ، $1/r_{ab}$ على الترتيب. فمثلاً:

$$\frac{1}{r_{(ab)_h}} = \sum_{I_h=0} \dot{a} (a_{ab1_h}^h \cos I_h j_h + b_{ab1_h}^h \sin I_h j_h) \quad (3)$$

وأنماط أخرى مماثلة.

إلا أنه إذا تم نشر القيم $1/r_{12}$ و $1/r_{2a}$ ، $1/r_{1b}$ في العلاقة (1) في سلسلة تايلر بحسب درجات أو مراتب $1/r_{ab}$ و $1/r_{b2}$ ، $1/r_{a1}$ في سلسلة فورييه [22,19] مع الأخذ بعين الاعتبار التقريب الإضافي:

$$r_{12}(1,2) = r_e(1)r_e(2) + Dr_{12}(1,2) \quad (4)$$

بحيث

$$Dr_{12}(1,2) = 0 \quad (5)$$

عندئذ سوف تظهر في عبارة الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيء قيم الشحنات الكهربائية وعزوم الذرات، ومن أجل الذرة ذات الرمز a [9,7] لقد تم الأخذ بعين الاعتبار المميزات التالية: شحنة الذرة:

$$e_a = Z_a + \sum_{V_a} \dot{\sigma}_e dt_1 ,$$

وعزم ثنائي القطب بالنسبة إلى النواة:

$$m_a = \sum_{V_a} \dot{\sigma}_e r_{a1} dt_1 ,$$

أما عناصر عزم رباعي القطب في جملة الإحداثيات xyz التي يقع مبدؤها على مركز نواة هذه الذرة هي:

$$Q_{fg}^a = \sum_{V_a} \dot{\sigma}_e (3 f_{a1} g_{a1} - d_{fg} r_{a1}^2) dt_1 ,$$

حيث أن $f, g = x, y, z$ و d_{fg} - ثابت كرونيكر .

تعتمد الحسابات وفقاً لهذه النظرية على الافتراض التالي: إن جميع الذرات من أنماط متماثلة في جزيئات مختلفة تملك تقريباً قيم متساوية في الشحنات و عزوم الثنائيات ورباعيات الأقطاب. في هذه الحالة يمكن حساب تلك القيم استناداً إلى المعطيات التجريبية لمجموعة من الجزيئات المؤلفة من نفس نمط الذرات، ومن ثم تستخدم نتائج هذه الحسابات من أجل تحديد المعاملات A_n و B_n لجزيئات غير مدروسة مؤلفة من نفس الذرات. لقد طبقت هذه النظرية على جزيئات الإيثان وبعض مشتقاته [8] حيث جميع الجزيئات المدروسة تضم مماكبات متمتعة بمستوي تناظر، لذلك تعتبر التتابع الموجية للدوران الداخلي الموافقة لهذه الجزيئات توابعاً زوجية والتي تتمثل عادة بشكل سلسلة فورييه:

$$V(j) = \frac{1}{2} \sum_{n=1} \dot{a} V_n (1 - \cos nj) \quad (6)$$

في هذه الحالة نجد وفقاً للعلاقة (1) بأن $V_n = -2A_n$ ، حيث تم استخدام معاملات فورييه V_n

التجريبية من مراجع كثيرة و أجريت عملية انتقاءها وفقاً للعمل [8] .

تعتبر قيم الشحنات والعزوم الموافقة للذرات المحسوبة بهذه الطريقة قيماً تقريبية و يعود السبب في الافتراض المذكور أعلاه و التقريبات المفترضة في النظرية و كذلك في عملية انتقاء المعاملات الفراغية للمماكب المتخذ كبداية لحساب زاوية الدوران

الداخلي j ومعاملات فورييه V_n المستنتجة تجريبياً في أعمال كثيرة. لذلك يمكن النظر إلى هذه القيم كمعاملات تحدد إمكانية التنبؤ عن المعاملات V_n وكذلك تلك الخواص الفيزيائية المتعلقة بها بصورة مباشرة لجزيئات غير مدروسة. لنعالج الآن إحدى التقريبات الهامة في هذه النظرية وهي وضع شرط صلابة الجزيء. كما نعلم بأن كل مماكب يتمتع بمعاملات فراغية مستقلة عن الآخر لذلك لا نستطيع الافتراض بأن المعاملات الفراغية تبقى ثابتة أثناء الدوران الداخلي. اقترح في العمل [10] طريقة لتقدير التشوهات الحاصلة على الجزيء أثناء الدوران الداخلي حيث تم ربط قوى التأثيرات المتبادلة بين زوج من الذرات بالمعاملات الفراغية و بقيم الشحنة وعزوم ثنائيات ورباعيات الأقطاب للذرات في الجزيئات و كذلك بزواوية الدوران الداخلي. ولكن لم يتم حتى الآن أية حسابات أخرى عدا الحسابات في العمل [8] تخص هذا الموضوع وفقاً لهذه النظرية وينصب الاهتمام النظري و التطبيقي لهذه النظرية في الإجابة على السؤال التالي: ما هو مدى تأثير نزع شرط الصلابة على نتائج حسابات هذه النظرية و مدى دقة نتائج العمل [8] . لذلك سوف نقوم باستنتاج العلاقات التي تربط التغيرات الحاصلة على الجزيء أثناء الدوران الداخلي وتطبيق هذه العلاقات على جزيء الإيثان و بعض مشتقاته استناداً إلى معطيات العمل 8.

التشوهات النسبية للجزيء:

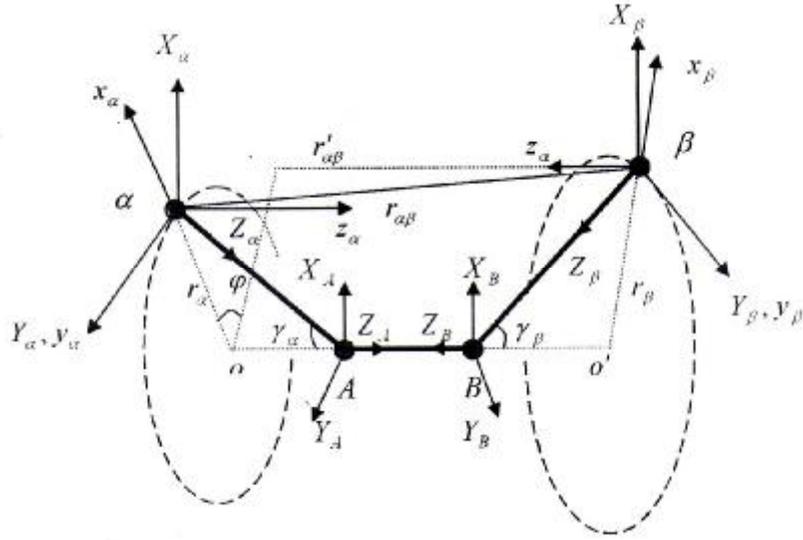
لندرس حالة بسيطة لجزيء متمتع بزواوية دوران واحدة مثل جزيء الإيثان [انظر الشكل (1)]. تم التوصل في العمل [10,23] إلى العلاقة التي تحدد التشوه النسبي للجزيء عند زاويتين مختلفتين للدوران الداخلي (j_1, j_2) التي تعطى بالشكل التالي:

$$\mathbf{a}_{(a,b)} \cdot \hat{e}_{ab} F_{ab}(j_2) \frac{\mathbf{a}_{ab} \cdot \mathbf{r}_{ab}}{r_{ab}^2} - F_{ab}(j_1) \frac{\mathbf{a}_{ab} \cdot \mathbf{r}_{ab}}{r_{ab}^2} \hat{u}_j = \mathbf{a}_{ij} K_{ij} Dq_i^{(2,1)}, \quad i = 1, 2, L \quad (7)$$

حيث q_i و q_j - الإحداثيات الاهتزازية التي تحدد التشوهات الصغيرة للمسافة بين النوى والزوايا التكافؤية؛ K_{ij} - ثوابت القوى الموافقة؛ F_{ab} - قوى التأثير المتبادل لزوج من الذرات a و b التي تسبب تشوه دوامة و هيكل الجزيء بعد إزالة شرط الصلابة، و لتبسيط الحسابات يمكن الافتراض بأن K_{ij} لا تتعلق بزواوية الدوران الداخلي وأن جميع $K_{ij} = 0$ عندما $j \neq 1$. لقد تم في العمل [23] استنتاج فقط العلاقات التي تربط قوى التأثيرات المتبادلة لأزواج مختلفة من الذرات في الجزيء المفترض بالمعاملات الفراغية و بقيم شحنات وعزوم الذرات وكذلك بزواوية الدوران الداخلي، فمثلاً يمكن التعبير عن القوة F_{ij} انطلاقاً من نظرية هيلمان - فيمان [22] و التصورات حول الذرات ومميزاتها في الجزيء بالشكل التالي:

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{\hat{e}_i \hat{e}_j}{r_{ij}^2} + \frac{2e_j (\boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^4} + \frac{2(\boldsymbol{\mu}_i \times \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^4} + \frac{8(\boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \times \mathbf{r}_{ji})}{r_{ij}^5} + \frac{e_j}{r_{ij}^6} \mathbf{a}_{fg}^i Q_{ijf}^i r_{ijg} + \frac{e_i}{r_{ij}^6} \mathbf{a}_{fg}^j Q_{jif}^j r_{ijg} + \frac{8(\boldsymbol{\mu}_j \times \mathbf{r}_{ji})}{r_{ij}^8} \mathbf{a}_{fg}^i Q_{ijf}^i r_{ijg} + \frac{8(\boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^8} \mathbf{a}_{fg}^j Q_{jif}^j r_{ijg} \hat{u}_{ji}^0 \quad (8)$$

تتعلق القوة في هذه الحالة بزواوية الدوران الداخلي من خلال الجداءات السلمية للأشعة والقيم $r_{ij}, r_{ijf}, r_{ijg}, r_{jif}, r_{jig}$ و $1/r_{ij}$ التي بدورها تتعلق بزواوية الدوران الداخلي، وبصورة مشابهة



الشكل (1) : الإحداثيات الديكارتية الموافقة للذرات α, β, A, B

للإجراءات الرياضية المستخدمة من أجل استنتاج العلاقة (1) تم الحصول على النتيجة التالية [23]:

$$\mathbf{F}_{ij} = \sum_1 \mathbf{a} \left(F_{ijc1} \cos I_j + F_{ijs1} \sin I_j \right) \mathbf{r}_{ji}^0 \quad (9)$$

حيث يعبر عن F_{absl} و F_{abcl} بدلالة شحنات و عزوم الذرات في الجزيء وكذلك بدلالة المعاملات الفراغية للمماكب المتخذ كبداية لحساب الزاوية j [في هذه الحالة تمثل j الزاوية 1 في العلاقة (7)].

لنقوم الآن باستنتاج العلاقة التي تربط القوى المؤثرة على إحدى ذرات الجزيء من قبل الذرات الأخرى بتشوه أو بتغير إما الزاوية التكافؤية الموافقة لهذه الذرة أو الرابط المتعلقة بها. لنبدأ أولاً بتحديد العلاقة التي تحدد تغير الزاوية التكافؤية. لندرس تشوه الزاوية $B\hat{A}a$ (أو الزاوية $A\hat{B}b$) كما هو واضح على الشكل (1). تتأثر في هذه الحالة الذرة a بقوى ناشئة عن الذرتين B و b ، أما القوة F_{Aa} الناشئة عن الذرة A تعتبر مهملة لأنها لا تتعلق بزاوية الدوران الداخلي. ومن أجل التبسيط نفترض أن المماكب المتخذ كبداية لحساب زاوية الدوران الداخلي يملك مستوي تناظر، عندئذ يمكن كتابة العلاقة (7) مع الأخذ بعين الاعتبار العلاقة (9) كما يلي:

$$\sum_a \sum_b F_{abl} \cos I_j \mathbf{r}_{ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0 + \sum_{l=1} \mathbf{a} F_{Bal} \cos I_j \mathbf{r}_{Ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0 = K_{gg} \mathbf{q}_g \quad (10)$$

حيث $\mathbf{r}_{Ba}^0, \mathbf{r}_{ba}^0$ - أشعة الواحدة الموجهة من b إلى a ومن a إلى B على الترتيب؛ \mathbf{q}_g^0 - شعاع الواحدة الموجه بحسب التغير حيث يقع في الحالة المدروسة على المحور X_a ويعاكسه بالإشارة [انظر الشكل (1)]. لنحدد الآن الجداء السلمي للأشعة $(\mathbf{r}_{Ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0)$ و $(\mathbf{r}_{ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0)$ وذلك بالنسبة إلى جملة الإحداثيات XYZ التي مبدؤها يقع على النواة a بحيث تكون محاور الجملة $O_a XZZ$ موجهة بالشكل التالي: المحور $O_a X$ موجه على امتداد \overline{Ox} والمحور $O_a Z$ يوازي \overline{AB} ، أما المحور $O_a Y$ عمودي على المستوي aAB ، حيث محاور جملة الإحداثيات xyz هي: المحور $O_a z$ موجه من a إلى A و يقع المحور $O_a x$ على المستوي aAB وينطبق المحور $O_a y$ على المحور $O_a Y$ (يمكن إدخال نفس الجملتين للإحداثيات الديكارتية من أجل الذرة b). نجد وفقاً لهذه الإحداثيات ما يلي:

$$(\mathbf{r}_{ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0) = (L_{qg}^a + M_{qg}^a \cos j) / r_{ab} ; (\mathbf{r}_{Ba}^0 \times \mathbf{q}_g^0) = L_{qg}^a / r_{aB} \quad (11)$$

حيث أن:

$$L_{qg}^a = -r_a \cos g_a + r_{ab} \sin g_a ; L_{qg}^B = -r_a \cos g_a + r_{BO} \sin g_a \quad (12)$$

$$M_{qg}^a = r_b \cos g_a$$

بتعويض العلاقة (11) في العلاقة (10) نجد:

$$\begin{aligned} \sum_{b=1}^2 \sum_{l=1}^2 q_{abl} \cos l j_{ab} + \sum_{l=1}^2 q_{aBl} \cos l j_{aB} &= K_{gg} q_g \\ q_{abl} &= F_{abl} \left[\left(L_{qg}^a + M_{qg}^a \cos j_{ab} \right) / r_{ab} \right] \\ q_{aBl} &= F_{aBl} \left(L_{qg}^B / r_{aB} \right) , \quad q_{aB2} = F_{aB2} \left(L_{qg}^B / r_{aB} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

حيث يمكن الحصول على العبارات التي تربط القيم F_{aBl} و F_{abl} بالمعاملات الفراغية وبشحنات وعزوم الذرات في الجزيء من العمل [23]. إذا رمزنا كبدائية لحساب الزوايا j_{ab} و j_{aB} بدلالة j_{ab}^0 و j_{aB}^0 نجد عندئذ $j_{aB} = j_{aB}^0 + j_{ab}$ ، حيث تمثل j_{ab} زاوية الدوران الداخلي و تصبح العلاقة (13) في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} K_{gg} q_g &= \sum_{b=1}^2 \sum_{l=0}^2 (q_{abcl} \cos l j_{ab} + q_{absl} \sin l j_{ab}) + \sum_{l=1}^2 (q_{aBcl} \cos l j_{aB} + q_{aBsl} \sin l j_{aB}) \\ q_{abcl} &= q_{abl} \cos l j_{ab}^0 ; \quad q_{absl} = q_{abl} \sin l j_{ab}^0 \\ q_{aBcl} &= q_{aBl} \cos l j_{aB}^0 ; \quad q_{aBsl} = q_{aBl} \sin l j_{aB}^0 \end{aligned} \quad (14)$$

وإذا اخترنا الماكب المتمتع بمستوي تناظر كبدائية لحساب الزاوية j ذي المعاملات الفراغية المعلومة فيمكن تحديد التشوه النسبي للزوايا التكافؤية لهذا الماكب وذلك بأخذ فرق العلاقة (14) عند زاويتين مختلفتين j_1 و j_2 :

$$\begin{aligned} K_{gg} Dq_g &= K_{gg} (q_g^{(2)} - q_g^{(1)}) = \sum_{b=1}^2 \sum_{l=0}^2 A_{abcl} (1 - \cos l j_{ab}) + \sum_{l=1}^2 A_{aBcl} (1 - \cos l j_{aB}) \\ A_{abcl} &= -q_{abcl} ; \quad A_{aBcl} = -q_{aBcl} \end{aligned} \quad (16)$$

لنستنتج الآن العلاقة التي تحدد تغير الرابطة المركزية $A - B$ استنادا إلى الشكل (1). كما هو واضح من الشكل (1) تتأثر الذرة A بقوى ناشئة عن الذرتين b و B ، أما الذرة B فتتأثر بقوى ناشئة عن الذرتين a و A . لندرس الآن فقط التشوه الناتج من جهة الذرة A . يمكن كتابة العلاقة (7) في هذه الحالة كما يلي:

$$\sum_{b=1}^2 \sum_{l=1}^2 F_{AbI} \cos l j_{Ab} (\mathbf{r}_{bA}^0 \times \mathbf{q}_I^0) + \sum_{l=1}^2 F_{ABl} \cos l j_{AB} (\mathbf{r}_{BA}^0 \times \mathbf{q}_I^0) = K_{I1} q_I \quad (17)$$

حيث تمثل $\mathbf{r}_{bA}^0, \mathbf{r}_{AB}^0$ أشعة الواحدة الموجهة من b إلى A ومن A إلى B على الترتيب ؛ أما \mathbf{q}_I^0 - شعاع الواحدة للإحداثية الاهتزازية التي تحدد التشوه الصغير للرابطة $A - B$ ؛ K_{I1} - ثابت القوة الموافقة ، ويعبر عن القيم F_{AbI} و F_{ABl} بدلالة المعاملات الفراغية ، الشحنات وعزوم الذرات . نلاحظ من العلاقة السابقة بأن الحدود تتعلق بزاوية الدوران الداخلي بصورة مباشرة من خلال الجداء السلمي $(\mathbf{r}_{BA}^0 \times \mathbf{q}_I^0)$ ، $(\mathbf{r}_{bA}^0 \times \mathbf{q}_I^0)$ و كذلك بالمقدار r_{bAf} حيث تمثل f المحاور الإحداثية $O_A XYZ$ التي يقع مبدؤها على النواة A بحيث المحور $O_A Z$ موجه على امتداد AB ، أما المحور $O_A Y$ يقع على مستوي التناظر لتوزع الكثافة الإلكترونية للذرة A والمحور $O_A X$ عمودي على هذا المستوي. وفقا لهذه الإحداثيات [الشكل (1)] نجد:

$$(\mathbf{r}_{bA}^0 \times \mathbf{q}_I^0) = \frac{r_{BO}^b}{r_{Ab}} ; \quad (\mathbf{r}_{BA}^0 \times \mathbf{q}_I^0) = 1 \quad (18)$$

بالتعويض في العلاقة (17) نجد:

$$\begin{aligned} K_{I1} q_I &= \sum_{b=1}^2 \sum_{l=1}^2 q_{AbI} \cos l j_{Ab} + \sum_{l=1}^2 q_{ABl} \cos l j_{AB} \\ q_{AbI} &= \frac{r_{BO}^b}{r_{Ab}} F_{AbI} ; \quad q_{ABl} = F_{ABl} \end{aligned} \quad (19)$$

لنرمز الآن كبدائية لحساب الزوايا j_{AB} ، j_{Ab} بدلالة j_{AB}^0 ، j_{Ab}^0 يمكن أن نكتب عندئذ
 $j_{AB} = j_{AB}^0 + j$ ، $j_{Ab} = j_{Ab}^0 + j$ حيث تمثل j زاوية الدوران الداخلي و تصبح العلاقة (19) في هذه الحالة بالشكل
التالي:

$$K_{11}q_i = \sum_{b=1}^2 \sum_{l=1}^2 (q_{Abc1} \cos l_j + q_{Abs1} \cos l_j) + \sum_{l=1}^2 (q_{Abc1} \cos l_j + q_{Abs1} \cos l_j) \quad (20)$$

$$q_{Abc1} = q_{Ab1} \cos l_j^0_{Ab} ; q_{Abs1} = q_{Ab1} \sin l_j^0_{Ab} \quad (21)$$

$$q_{Abc1} = q_{Ab1} \cos l_j^0_{AB} ; q_{Abs1} = q_{Ab1} \sin l_j^0_{AB}$$

بأخذ فرق هذه العلاقة عند زاويتين مختلفتين j_1 و j_2 وكذلك المماكب المتخذ كبدائية لحساب زاوية الدوران الداخلي واستنادا إلى
العلاقة (7) نجد:

$$K_{11}Dq_i = K_{11}(q_i^{(2)} - q_i^{(1)}) = \sum_{b=1}^2 \sum_{l=1}^2 A_{Abc1} (1 - \cos l_j) + \sum_{l=1}^2 A_{Abc1} (1 - \cos l_j) \quad (22)$$

$$A_{Abc1} = -q_{Abc1} ; A_{Abs1} = -q_{Abs1}$$

تسمح هذه العلاقة بتحديد التشوه الحاصل على الرابطة $A-B$ من جهة الذرة A وللحصول على التشوه الكلي يجب إضافة التشوه
الناشئ من جهة الذرة B الذي يعبر عنه بصورة مشابهة لهذه العلاقة.

النتائج والحسابات

لقد تم إعداد البرنامج الحسابي من قبلي بلغة QBASIC وتم تطويره بلغة Visual Basic من أجل تحديد مثل هذه التشوهات
استنادا إلى العلاقات المستنتجة في الفقرة السابقة وتم تنفيذ هذا البرنامج في مركز المعلوماتية في كلية العلوم قسم الكيمياء. وكما
هو واضح من العلاقات السابقة لإجراء الحسابات نحتاج إلى المعاملات الفراغية و ثوابت القوى الموافقة بالإضافة إلى عزوم و
شحنات الذرات في الجزيئات المدروسة. لقد اخترنا المعاملات الفراغية المستخدمة في العمل [8] الذي أجري فيه تحديد مميزات
الذرات المذكورة أعلاه والتي تتمثل على الجدول (1) وذلك لكي نتمكن من مناقشة تأثير نتائجنا على نتائج العمل المذكورة (بما
أنني استخدمت قيم عزوم وشحنات الذرات المحسوبة استنادا إلى النظرية الكمومية التي استخدمت القيم المتوسطة للمعاملات
الفراغية فلا بد من استخدام نفس المعاملات من أجل تحديد التغيرات الطارئة على الجزيء أثناء الدوران الداخلي، وإلا لا أستطيع
الحكم على دقة نتائج الحسابات النظرية فيما لو استخدمت معاملات فراغية مغايرة). أما فيما يتعلق بثوابت القوى قمنا باختيار
نتائج الأعمال [12,13] وتتمثل قيم هذه الثوابت في الجدول (2) ، حيث قمنا باختيار جزيئات الإيثان و ثنائي هالوجينات الإيثان
 $XCH_2 - CH_2X$ (حيث $X = F, Cl, Br$) من أجل هذه الدراسة.

يمثل الشكل 2 مسقط هيومان لهذه الجزيئات. يجب الإشارة إلى أن النظرية المذكورة تسمح من أجل الذرات المركزية بتحديد
فقط مركبات عزوم ثنائيات الأقطاب العمودية على محور الدوران الداخلي المار عبرها و من أجل جزيء الإيثان لا يمكن إجراء
مثل هذا التحديد لذلك لا نستطيع تحديد تشوه الرابطة المركزية في جزيء الإيثان فقط. و من أجل المقارنة استندنا على مجموعة
من المراجع التي تضم نتائج الطرائق الحسابية الأكثر دقة وهي الطرق غير الاختبارية المستندة على أحدث القواعد الحسابية
الكمومية و التي يرمز لها برموز خاصة مثل $HF/6-311G^{**}$ حيث تعتمد هذه الطريقة على نظرية هارترى - فوك و الرمز G
يعني توابع غوص و الأرقام تتعلق بنمط المدارات الذرية المستخدمة في الحسابات وغير ذلك....

يبين الجدول 3 التغيرات الموافقة للزاوية $C-C-X$ و الرابطة $C-C$ ، حيث تتمتع جزيئات الإيثان بمماكبين مستقرين في
الحالة الغازية وهما eclipsed و staggered [14,18] أما جزيئات ثنائي هالوجينات الإيثان تتمتع في نفس الحالة بالمماكبين
trans و gauche [13,19,20,21] أنظر الشكل (2). لقد أجرينا أيضا تحديد تغير الزاوية $DCC - C - H$ عند زوايا مختلفة
من أجل الإيثان وتتمثل نتائج هذه الحسابات في الجدول 4 مع النتائج المحددة وفقا للقاعدة $6-311 G^{**}$ لنفس الجزيء [4].

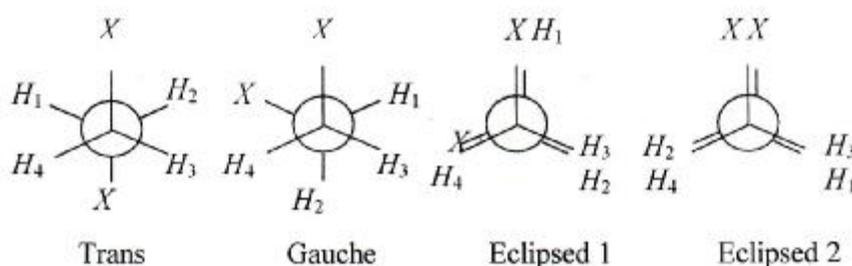
الجدول 1: القيم المحسوبة للشحنة (في أجزاء القيمة المطلقة لشحنة الإلكترون)
وعزوم ثنائية الأقطاب $m(D)$ و مركبات عزوم رباعية الأقطاب $(CGS) \times 10^{26} Q$
للذرات في جزيئات الإيثان وبعض مشتقاته [8]

| الذرة | e | m | $Q_{XX} = Q_{YY}$ | Q_{ZZ} |
|----------|-------------------|---------------|-----------------------------|----------|
| H | 0.0 | 0.2 | 0.2 | -0.4 |
| F | -0.4 | 2.6 | 3.4 | -6.8 |
| Cl | -1.1 | 9.8 | 5.4 | -10.8 |
| Br | -1.5 | 14.0 | 8.88 | -17.7 |
| المسافات | m_{CX}^{\wedge} | Q_{XZ}^{CX} | $Q_{XX}^{CX} - Q_{YY}^{CX}$ | |
| CF | 0.0 | 1.5 | 2.3- | |
| CCl | 0.3 | 7.4 | 1.0 | |
| CBr | 0.4 | 8.7 | 2.0 | |

الجدول 2: قيم ثوابت القوى الموافقة من أجل جزيئات الإيثان و بعض هالوجيناته المتمثلة في الوحدة $10^4 D / \text{\AA}$

| الجزيء | $K_{11}(C - C)$ | $K_{gg}(CCH)$ | $K_{gg}(CCX)$ |
|------------------------|-----------------|---------------|---------------|
| $H_3C - CH_3$ [12] | 41.8 | 5.4 | - |
| $FH_2C - CH_2F$ [13] | 46.0 | ~ 5.4 | 6.7 |
| $ClH_2C - CH_2Cl$ [13] | 42.4 | 4.1 | 4.1 |
| $BrH_2C - CH_2Br^*$ | ~ 42.4 | ~ 5.8 | ~ 3.4 |

*من أجل هذا الجزيء تم اختيار قيم تقريبية



الشكل (2): المماكبات المحتملة لجزيئات الإيثان وثنائي هالوجيناته الإيثان حيث
Eclipsed، مشوه، - Gauche؛ مفروق؛ Trans؛ X = H, F, Cl, Br - محجوب أو مقرون

الجدول 3: قيم تغير المعاملات الفراغية أثناء الدوران الداخلي لجزيئات الإيثان

ومشتقاته المحسوبة وفقاً لقواعد حسابية كمومية مختلفة والمقدرة وفقاً لهذا العمل (تغير طول الرابطة في Å والزوايا في الدرجة)°.

| المراجع | DEC - C - X | DEC - C - H | DR _{C-C} | الجزيء |
|--------------|-------------|-------------|-------------------|--|
| [14] | - | 0.445 | - | H ₃ C - CH ₃ |
| [15] | - | 0.400 | -0.014 | |
| العمل الحالي | - | 0.044 | - | |
| [15] | 0.30 | -2.70 | -0.032 | FH ₂ C - CH ₂ F |
| العمل الحالي | -2.00 | 2.72 | 0.033 | |
| [16] | -7.30 | 1.80 | -0.031 | ClH ₂ C - CH ₂ Cl |
| العمل الحالي | -8.10 | 12.10 | 0.625 | |
| العمل الحالي | 1.76 | 13.30 | 0.765 | BrH ₂ C - CH ₂ Br* |

*تم اختيار الماكب trans كبدية لحساب زاوية الدوران الداخلي. توافق التغيرات الفرق بين المعاملات الموافقة للماكب

trans عند زاويتين مختلفتين للدوران الداخلي

بحيث $z_1 = 0$ و $z_2 = 180^0$.

الجدول 4 : تغير الزاوية DEC - C - H في جزيء الإيثان عند زوايا مختلفة للدوران الداخلي

| j (H - C - C - H) | Eclipsed | | | Staggered | | المرجع |
|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | 0 ⁰ | 15 ⁰ | 30 ⁰ | 45 ⁰ | 60 ⁰ | |
| DEC - C - H | 111.636 | 111.553 | 111.362 | 111.201 | 111.191 | [14] |
| | 111.244 | 111.237 | 111.222 | 111.206 | 111.200 | * |

*يمثل السطر الثاني في هذا الجدول نتائج العمل الحالي.

مناقشة النتائج

نستطيع الآن الحكم على صحة التقريبات المقترحة في النظرية الميكانيكية الكمومية للتتابع الكمومية للدوران الداخلي للجزيئات من خلال نتائج هذا العمل. نلاحظ من الجدول 3 بأن القيم المحسوبة وفقاً لقيم عزوم ثنائيات الأقطاب وشحنات الذرات في الجزيئات المحسوبة استناداً إلى النظرية المذكورة لا تتطابق مع القيم المحسوبة بالطرائق الميكانيكية الكمومية غير الاختبارية الأكثر دقة وتطوراً، وكذلك نلاحظ وجود اختلاف في إشارة هذه القيم. وكما توقعنا بأن أحد الأسباب التي تبين بأن قيم مميزات الذرات المذكورة غير دقيقة هو وجود شرط الصلابة المفترض في النظرية المذكورة الذي لا يتوافق مع الواقع، لأن كل مماكب من مماكبات الجزيء يتمتع بمعاملات فراغية خاصة وهذا ما تؤكد التجارب. والسبب الثاني الذي أدى إلى عدم توافق القيم بالإشارات الموجبة والسالبة قد يعود إلى إهمال الترابط الإلكتروني [17] الذي يمثل الحد الثاني في الطرف الأيمن للعلاقة (4) وذلك بجعله مساوياً للصفر. وكما هو معلوم بأن هذا المقدار يمثل قيمة موجبة وبالتالي قد يؤثر على القيم السالبة والموجبة الموافقة لتغير الرابطة المركزية أو الزوايا فيما بين الروابط. ويوجد أيضاً أسباب كثيرة جعلت النتائج غير مقنعة مثل استخدام القيم المتوسطة للمعاملات الفراغية المأخوذة من عدة طرق والمحسوبة بطرائق مختلفة والتي تختلف بالدقة التجريبية أو الحسابية من أجل تحديد المميزات المذكورة للذرات. وهكذا نكون قد توصلنا إلى قناعة بأن قيم عزوم وشحنات الذرات المحسوبة وفق النظرية المذكورة غير دقيقة أو خاطئة. يجب الإشارة إلى أنه لا توجد أية طريقة من الطرائق الأكثر تطوراً مثل الطرائق غير اختبارية أو الطرائق

التجريبية تستطيع تحديد هذه المقادير، لأنه لتحديد هذه القيم يجب معرفة حجوم الذرات بعد ارتباطها بالجزء ولا توجد أية طريقة لتحديد ذلك، وهنا تكمن أهمية الطرائق الميكانيكية الكمومية نصف الاختبارية في مثل هذه الحسابات، حيث تنحصر الأهمية الأخرى لمثل هذه البحوث من الناحية التطبيقية في اختصار الوقت والجهد في تحديد بعض الخواص الفيزيائية تجريبياً. فمثلاً إذا نجحت هذه النظرية وكانت دقة الحسابات متوافقة مع دقة الحسابات التجريبية لاستطعنا توفير زمن كاف في تحديد بعض الخواص الفيزيائية المعتمدة على النتائج الحسابية النظرية دون التعرض إلى إجراء التجربة مثل تحديد التوابع الكمومية للدوران الداخلي أو معرفة شكل سطح الطاقة الكامنة للجزيئات وخواص فيزيائية كثيرة.

الخلاصة:

في الختام يمكن القول بأن أهمية هذا البحث لا ينحصر فقط في معرفة دقة الحسابات بالطريقة الحسابية المستندة على النظرية المذكورة وإنما في تأمين العلاقات الرياضية اللازمة والضرورية من أجل تحديد عزوم وشحنات الذرات في الجزء إضافة إلى العلاقات المستنتجة وفقاً للنظرية المذكورة، ويمثل هذا العمل مرحلة من مراحل تطور هذه النظرية. ولتحسين نتائج ونتائج الحسابات النظرية أقترح ما يلي:

- 1- لابد الأخذ بعين الاعتبار العبارات المستنتجة في هذا العمل وضمها في البرنامج الحسابي أثناء تحديد مميزات الذرات في الجزيئات وذلك لنزع أحد أهم الشروط التي تؤثر على النتائج وهو شرط الصلابة.
- 2- إذا علمنا قيم التغيرات الموافقة للروابط والزوايا فيما بينها المحددة بالطرائق الميكانيكية الكمومية الأكثر تطوراً أو تجريبياً فيمكن بصورة مستقلة تحديد تلك المميزات من خلال العبارات المستنتجة في هذا العمل. وهنا يكمن أهمية هذا العمل نظرياً وحسابياً. إلا أنه قد نجد بعض الصعوبات في الاقتراح الأول أثناء إجراء العملية الاستبدالية البارامترية لمعاملات فورييه V_n من أجل الحصول على التوافق بين هذه القيم والقيم المحددة تجريبياً. لأنه يوجد فرق كبير جداً بين قيم هذه المعاملات وقيم تغير الروابط والزوايا فيما بينها. لذلك أفضل الاقتراح الثاني.

المراجع:

- [1] TATEVCKII V. M., 1980 – Bulletin of Moscow University, Series 2. Chemistry Vol. 21, N 1, P. 13.
- [2] TATEVCKII V. M., KOPTEV G. C., TJULIN V. I., 1981 – Ibid. Vol. 21, N 1 P. 123. (In Russian)
- [3] TATEVCKII V. M., 1984 – Ibid. Vol. 25, N 3, P. 226.
- [4] TATEVCKII V. M., GODUNOV I. A., 1986 – Ibid. Vol. 27, N 6, P. 539.
- [5] TATEVCKII V. M., 1986 – Theorem of Physico – Chemical Properties of Molecules and Matters. M.: Publishment of Moscow University.
- [6] GODUNOV I. A., TATEVCKII V. M., J. Phys. Chem., 1990, Vol. 64, N 8 P. 2062. (In Russian)
- [7] GODUNOV I. A., TATEVCKII V. M., Ibid, 1990, Vol. 64, N 8, P.2233
- [8] GODUNOV I. A., ABRAMENKOV A. B., TATEVCKII V. M., Ibid, 1991 Vol. 65, N 9, P.2422
- [9] GODUNOV I. A., TATEVCKII V. M., Ibid, 1991, Vol. 65, N 9, P.2429
- [10] TATEVCKII V. M., BADAWI M., GODUNOV I. A., Ibid, 1992, Vol. 66, No.8 P.2275
- [11] GODUNOV I. A., TATEVCKII V. M., Ibid, 1995, Vol. 69, N 1, P.141.
- [12] NORRBY P., LILJEFORS T., J. Comput. Chem.,1998, Vol. 19, No.10, P. 1146
- [13] HUBER – WÄLCHI P., GÜNTARD Hs. H., Spectrochem. Acta, 1980, Vol. 37A, No. 5, P. 285.
- [14] MASTRYUKOV V. S., SAMDAL S., J. Comput. Chem.,1998, Vol. 19, No.10 P. 1141
- [15] MUIR M., BAKER J., Molec. Phys., 1996, Vol. 89, No. 1, P. 211.
- [16] EL YOUSOUFI Y., HERMAN M., LIÉVIN J., Molec. Phys., 1996, Vol. 89 No.1, P. 211.
- [17] GODUNOV I. A.,BELOZERCKII I. C., TATEVCKII V. M., J. Phys. Chem. 1994, Vol. 68, NO. 8, P.141. (In Russian) .
- [18] KANDO S., SAËKI S., Spectrochem. Acta, 1973, Vol. 29A, P. 285.
- [19] TAKEO H., MASTSUMURA C. MARINO Y., J. Chem. Phys., 1986, Vol. 84 P. 4205
- [20] FEDROV A., SANVELY L., Molec. Phys., 1998, Vol. 94, No. 3, P. 473.
- [21] VILASECA E., Molec. Phys., 1999, Vol. 97, No. 5, P. 667.
- [22] GELMAN G., 1937- Quantum Chemistry . Moscow: ONTI.
- [23] BADAWI M. 1992- Ph .D. Theithes. Moscow.