

التحليل التماكبي، والخواص الترموديناميكية للجزيئات 2 - هالوجينات الايثانال XCH_2CHO حيث $X = F, Cl, Br$ باستخدام طرائق *Ab initio*

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*
الدكتور ياسر موسى**

(تاريخ الإيداع 31 / 10 / 2006. قَبْلَ للنشر في 11/4/2007)

□ الملخص □

تم تحديد البنى الهندسية المثلى لـ 2 - هالوجينات الايثانال XCH_2CHCHO بمساعدة الطرائق الميكانيكية الكمومية *Ab initio* باستخدام التوابع الأساسية 6-31G(d)، و 6-311++G(d,p)، و BLYP3/6-31G(d). تبين أنه في حالة $X = F$ ، يتمتع الجزيء بمماكبين *cis* و *trans*، ويُعدُّ المماكب *trans* أخفض في الطاقة من المماكب *cis*، في حين أن الجزيئات الأخرى (أي $X = Cl, Br$) فإن المماكب الأخفض في الطاقة يمثل المماكب *gauche*، وإن المماكب *trans* الموافق لنهاية عظمية بالنسبة إلى *gauche* أخفض من التشكيل *cis* في الطاقة. حددت المعاملات الفراغية، والتواترات الاهتزازية والخواص الترموديناميكية من أجل جميع المماكبات المحتملة لهذه الجزيئات. على أساس هذه الدراسات تم تحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية C - C لهذه الجزيئات باستخدام التوابع الأساسية HF/6-31G(d) الحسابية. في جميع الحالات، قدر الفرق في الطاقة بين المماكبات وكذلك الحواجز الكمونية للدوران الداخلي.

الكلمات المفتاحية: التماكب، المجموعة الأساسية، المعاملات الفراغية، الحاجز، الدوران الداخلي، التشكيل الفراغي، التوابع الكمونية، الطرائق *Ab initio*.

*أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
**أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

The Conformational Analyses and Thermodynamical Properties of 2 – Halogen Ethanal XCH_2CHO , Where $X = F, Cl$ and Br Using Ab Initio Methodes

Dr. M. Abd Al H. Badawi*
Dr. Y. Muosa**

(Received 31 / 10 / 2006. Accepted 11/4/2007)

□ ABSTRACT

The optimal geometric structures for 2-halogen ethanals XCH_2CHO have been investigated using high level Ab Initio with basis sets 6-31G(d), 6-311++G(d,p) and BLYP3/6-31G(d). It is shown that, in case $X = F$, the molecule has two conformers: -cis and -trans, where the trans-conformer is lower than cis-conformer in energy. However, in case $X = Cl$ and Br , the conformer, which has lower energy, is gauche – conformer, and the trans - conformer, which is accorded the maximum respected to gauche – conformer, is lower than cis-conformer in energy. The geometric parameters, thermodynamical properties, harmonic vibrational frequencies and infrared intensities for all possibly conformeres are reported. Based on this study, the potential functions of internal rotation around C – C central bond on ground states of this molecules have been performed using HF/6-31G(d) basis sets calculations. In all cases, the differences in energy between two conformers and the barrier of internal rotation have been calculated.

Key Words: Isomerazation, Basis sets, Geometric parameters, Barrier, Internal rotation, conformation, Potential functions, Ab initio Methods.

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تستدعي دراسة الدوران الداخلي والتماكب الدوراني للجزيئات لأهمية كبيرة، لأن هذه الظواهر تؤثر بدرجة كبيرة في سلسلة من الخصائص الهامة للجزيئات والمواد [1-3]، منها: الخواص الترموديناميكية، والخواص الضوئية، القدرة التفاعلية (من ضمنها النشاط البيولوجي)، آلية التفاعلات الكيميائية (من ضمنها الكيميائية الضوئية)، وغيرها. أضف إلى ذلك، تنحصر الأهمية التطبيقية والنظرية في دراسة مسألة الطبيعة الفيزيائية للكومات القتلية [4 - 7]. يتطلب التنبؤ بخصائص الجزيئات والمواد المرتبطة بالدوران الداخلي والتماكب الدوراني معرفة شكل سطح الطاقة الكامنة للجزيء، أو التوابع الكمونية للدوران الداخلي للجزيء. في وقتنا الحاضر، من أجل الحصول على هذه المعطيات يستخدم سلسلة من الطرائق التجريبية والحسابية. بمساعدة الطرائق التجريبية انظر على سبيل المثال [8,9]، يمكن الحصول على التوابع الكمونية الدقيقة للدوران الداخلي للجزيئات، ولكن تم الحصول على الشكل التفصيلي للتوابع الكمونية للدوران الداخلي فقط من أجل الجزيئات البسيطة نسبياً.

تصنف الطرائق الحسابية النظرية المستخدمة عادة في هذا المجال إلى ثلاثة طرائق: ميكانيكية غير اختبارية Ab initio [7,10,11]، وميكانيكية نصف اختبارية [10-14]، وكذلك ميكانيكية اختبارية [15-17]. من الجدير الإشارة إلى أنه في الطرائق Ab initio ظهرت نظرية حديثة يطلق عليها DFT (Density Functional Theory) [18,19]، واعدت برامج خاصة تعتمد على هذه النظرية وتقريباتها المتنوعة، وتبين أن دقتها أفضل بكثير من دقة نظرية هارترتي - فوك (HF) [20]، ولكنها تتطلب فترة زمنية أطول من طريقة HF.

لقد اخترنا في هذا العمل جزيئات هالوجينات أسيد ألدهيد XCH_2COX ، حيث $X = F, Cl, Br$ ، من أجل دراسة التماكبات الممكنة لهذه الجزيئات وتحديد التواترات الاهتزازية، والخواص الترموديناميكية الموافقة للبنى الهندسية المستقرة، بالإضافة إلى تحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية C-C لهذه الجزيئات.

هدف البحث:

إن الطرائق الميكانيكية الكمومية تمثل الوسيلة الهامة والفعالة، التي تساعد الكيميائي في تأويل معطياته التجريبية في مختلف مجالات الكيمياء. فضلاً عن ذلك، يهتم الكيميائيون العضويون بتحديد المماكبات الأكثر استقراراً للجزيئات، والحاجز الطاقي فيما بينها. وهناك بعض الجزيئات، لا يمكن تحديد مماكباتها المستقرة بالطرائق الطيفية، دون اللجوء إلى الحسابات الميكانيكية الكمومية. ولقد اخترنا مجموعة من الجزيئات المذكورة أعلاه، التي تبدي دورانا داخلياً حول الرابطة C - C، وقمنا بتحديد المماكبات المستقرة، ومعاملاته الفراغية (أطوال الروابط، والزوايا فيما بينها)، وبعض خصائصها الفيزيائية الهامة (التواترات الاهتزازية، والحواجز الطاقية وغير ذلك)، التي تُمكن الكيميائي العضوي بتفسير معطياته الطيفية التجريبية، ومتابعة دراساته اللاحقة لهذه الجزيئات. وهنا يكمن هدف هذا البحث وأهميته من الناحية النظرية والتطبيقية. وتجدر الإشارة إلى أنه سنبين في أعمال لاحقة أهمية هذه المعطيات بدراستنا للأطياف الجزيئية لهذه الجزيئات.

الطرائق الميكانيكية وأنماط المدارات المستخدمة:

تم إجراء الحسابات بمساعدة البرنامج PC GAMSSE [22,21]:

General Atomic and Molecular Electronic Structure System

الذي يعمل على نظام الميكروسوفت وذلك باستخدام الطرائق التالية: طريقة هارترتي – فوك (HF) Ab initio: باستخدام مجموعة التوابع القواعدية 6-31G(d) و 6-311++G(d,p) [24-23]، وطريقة تابعة الكثافة DFT: BLYP3/6-31G(d) [24-23] من أجل تحديد التمثيل الفراغي الأمثل (التشكيل الفراغي المتوازن)، والطاقة الكلية، والتواترات الاهتزازية، بالإضافة إلى الخواص الترموديناميكية لهذه الجزيئات. فمن أجل تحديد منحنيات تغير الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لهذه الجزيئات استخدمنا الطريقة HF/6-31G(d).

التمثيل الفراغي الأمثل (النهاية الصغرى للطاقة):

Geometry Optimization (Energy Minimization)

إن معظم العمليات الرياضية (اللوغاريتمية) تستطيع أن تحدد موضع النهاية الصغرى لتابع لعدة متغيرات، فمثلاً، تبحث هذه العمليات عن النهاية الصغرى للطاقة U بجوار التشكيل الفراغي البدائي المعطى، وتدعى مثل هذه العمليات بالبحث عن التمثيل الفراغي الأمثل (Geometry Optimize) أو بالبحث عن النهاية الصغرى للطاقة (Energy Minimization). فمن أجل الجزيئات المتمتعة بممكبات مختلفة تقوم هذه العملية بالبحث عن جميع هذه التشكيلات المتوازنة، أي تستطيع أن تحدد جميع النهايات الصغرى لكل مماكب للجزيء. أضف إلى ذلك، قد تتمتع المماكبات بتناظر محدد، وبالتالي فإن هذه العملية تقوم بالحفاظ على تناظر المماكب إذا كان تشكيله البدائي المعطى في بداية الحساب متناظراً. وهناك عمليات أخرى تقوم بمثل هذه الإجراءات ولكن تستخدم المشتق الأول للطاقة بالنسبة إلى جميع الإحداثيات الفراغية للجزيء وتدعى هذه العملية بتدرج الطاقة U (gradient of energy):

$$\mathbf{grad} U = \nabla U(x, y, z) = \mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z} \quad (1)$$

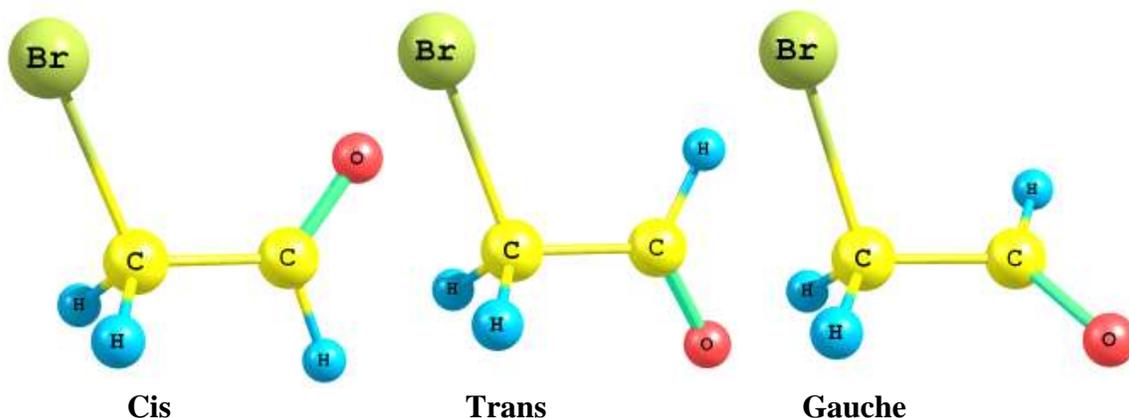
ويكون هذا التدرج مساوياً للصفر عند النهاية الصغرى للطاقة، نعني بذلك أنه من أجل كل إحداثية عادية $3N - 6$ فإن المشتق الجزئي الأول للطاقة U يساوي الصفر. وبالتالي فإن أية نقطة على منحنى الطاقة الكامنة (PES: Potential-Energy Surface) حيث عندها يكون التدرج مساوياً للصفر تمثل نقطة مستقرة، وقد تكون هذه النقطة على PES تمثل نهاية صغرى أو عظمى. وتعتمد أيضاً بعض الطرائق للحصول على النهاية الصغرى للطاقة على المشتق الثاني للطاقة U بالنسبة إلى جميع الإحداثيات العادية $3N - 6$ ، حيث يتم جمعها بمصفوفة تدعى بمصفوفة هيسيان Hessian Matrix أو بمصفوفة ثوابت القوى force – Constant matrix. تعد طريقة نيوتن أو نيوتن – رافسون (Newton-Raphson) من أهم الطرائق التي تعتمد على مثل هذه العمليات، إن هذه العملية مخصصة أيضاً من أجل تحديد التواتر الاهتزازية للجزيئات عددياً أو تحليلياً.

يمثل الجدول (1) المعاملات الفراغية لجميع مماكبات الجزيئات المستقرة المدروسة بعد إجراء العملية Geometry Optimize، أي أطوال الروابط والزوايا فيما بينها المحسوبة وفقاً للطرائق المذكورة أعلاه من أجل جميع المماكبات الممكنة لهذه الجزيئات الممثلة في الشكل (1). ويمثل الجدول (2) الطاقة الكلية وعزوم ثنائيات الأقطاب وثوابت الدوران لهذه المماكبات. نلاحظ من هذه المعطيات أن الطاقة المحسوبة وفق للطريقة $B3LYP/6-31G^*$ المستندة على الطريقة DFT أخفض مما هو عليها في حالة استخدام طريقة هارترى - فوك في كلا الحالتين HF/6-31G* و HF/6-311++G. إن هذه الظاهرة تعد عادية ومكتشفة في معظم الحسابات الميكانيكية الكمومية، وكقاعدة تنخفض الطاقة المحسوبة كلما كانت الطريقة المستخدمة أدق، وبالتالي تعد الطريقة المستندة على النظرية DFT أدق من تلك المستندة على HF، كما ذكرنا سابقاً. نلاحظ من فرق الطاقة أن المماكبات Trans أخفض من Cis في حالة الجزيء FCH₂CHO، بينما المماكبات gauche يعد هو الأخفض، ويتمتع المماكبات trans بنهاية عظمى كما هو مبين في منحنيات الطاقة الكامنة من أجل الجزيئات ClCH₂CHO و BrCH₂CHO أنظر الشكل (2).

سطح الطاقة الكامنة (أو التابع الكموني للدوران الداخلي):

The Potential – Energy Surface (PES) (or Potential Function of Internal Rotation)

يتم تحديد الشكل الفراغي للجزيء غير الخطي المؤلف من N نواة من خلال $3N-6$ إحداثية نووية مستقلة $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ وتمثل طاقته الإلكترونية U تابعاً لهذه الإحداثيات، لذلك يدعى التابع U عادة بسطح الطاقة الكامنة (PES) Potential-energy surface للجزيء. قد تتمتع الجزيئات بعدة نهايات صغرى أو عظمى على منحنى أو سطح الطاقة الكامنة، ولقد ذكرنا أعلاه أن هذه النهايات توافق حالات مستقرة للجزيء.



الشكل (1): المماكبات الممكنة لجزيئات هالوجينات أسيد ألدهيد XCH₂COH حيث X = F, Cl, Br، إن الجزيء FCH₂CHO لا يتواجد بشكل Gauche.

الجدول (1): المعاملات الفراغية الجزيئية المحسوبة لمماكبات الجزيئات $XCH_2CHO^{(a)}$.

المعاملات الفراغية	HF/6-31G*			HF/6-311++G**		(b)	B3LYP/6-31G*		
	X=F	X=Cl	X=Br	X=F	X=Cl	X=Br	X=F	X=Cl	X=Br
XCH ₂ CHO									
Cis-									
XCH₂CHO	1.5074	1.5119	1.5107	1.5077	1.5109	1.5122	1.5147	1.5179	1.5153
rC - C	1.1826	1.1808	1.1811	1.1766	1.1753	1.1836	1.2060	1.2038	1.2042
rC = O	1.3515	1.7684	1.9257	1.3484	1.7712	1.9264	1.3709	1.7880	1.9455
rC - X	1.0957	1.0953	1.0955	1.0991	1.0986	1.0969	1.1151	1.1144	1.1146
rC - H _{aldehyd}	1.0854	1.0824	1.0812	1.0864	1.0828	1.0811	1.1013	1.0961	1.0945
rC - H	111.157	113.956	113.800	112.170	114.339	113.971	111.593	114.007	113.660
∠CCX	124.442	126.107	126.300	125.259	126.526	126.348	124.585	126.389	126.501
∠CCO	113.801	112.436	112.465	113.146	112.179	112.498	113.220	111.861	111.994
∠CCH _{aldehyd}	109.230	108.880	109.368	108.777	108.568	109.132	108.803	108.850	109.426
∠CCH	109.508	108.575	107.956	109.294	108.534	107.763	110.073	108.757	108.143
∠XCH	121.757	121.457	121.257	121.595	121.295	121.154	122.195	121.750	121.505
∠OCH _{aldehyd}	108.153	107.806	108.243	108.456	108.136	108.9720	107.387	107.421	107.877
∠HCH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0000	0.0000	0.0000	0.0000
∠XCCO	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000
∠XCCH _{aldehyd}	59.054	58.645	59.190	58.977	58.669	59.493	58.3525	58.399	59.002
∠HCCH _{aldehyd}	120.946	121.355	120.810	121.023	121.331	120.507	121.648	121.602	120.998
∠HCCF	1.5110	1.5176	1.5176	1.5119	1.5178	1.5200	1.5201	1.5254	1.5242
Trans-									
XCH₂CHO	1.1857	1.1839	1.1840	1.1797	1.1787	1.1869	1.2084	1.2069	1.2071
rC - C	1.3641	1.7814	1.9385	1.3628	1.7850	1.9413	1.3832	1.8017	1.9590
rC = O	1.0925	1.0909	1.0902	1.0955	1.0934	1.0914	1.1121	1.1096	1.1092
rC - X	1.0820	1.0794	1.0785	1.0827	1.0797	1.0783	1.0977	1.0930	1.0918
rC - H _{aldehyd}	109.322	112.124	112.055	109.591	111.998	111.8201	109.730	112.215	111.994
rC - H	122.092	120.846	120.741	122.263	121.099	20.804	122.842	121.148	121.059
∠CCX	115.386	116.820	116.975	115.345	116.726	117.155	114.337	116.144	116.291
∠CCO	109.894	109.507	109.921	109.830	109.479	109.907	109.620	109.600	110.097
∠CCH _{aldehyd}	109.243	108.357	107.734	109.007	108.266	107.4951	109.697	108.408	107.7691
∠CCH	122.522	122.334	122.284	122.392	122.175	22.040	122.820	122.708	09.226
∠XCH	109.2261	108.927	109.403	109.576	109.307	110.1621	108.457	108.530	109.024
∠OCH _{aldehyd}	80.000	180.000	180.000	180.000	180.000	80.000	180.000	180.000	180.000
∠HCH	0.00000	0.000	0.000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
∠XCCO	119.8881	120.311	119.762	119.719	120.096	119.300	120.530	120.497	119.885
∠XCCH _{aldehyd}	19.888	120.311	119.762	119.719	120.096	119.300	120.530	120.497	119.885
∠HCCH _{aldehyd}	-	1.5155	1.5109	-	1.5145	1.5125	-	1.5225	1.5151
∠HCCF	-	1.1841	1.1844	-	1.1789	1.1874	-	1.2071	1.2081
Gauche-									
XCH₂CHO	-	1.7829	1.9437	-	1.7869	1.9472	-	1.8040	1.9678
rC - C	-	1.0910	1.0908	-	1.0937	1.0921	-	1.1096	1.1094
rC = O	-	1.0779	1.0763	-	1.0779	1.0763	-	1.0910	1.0889
rC - X	-	1.0811	1.0800	-	1.0817	1.0798	-	1.0949	1.0929
rC - H _{aldehyd}	-	111.526	109.709	-	111.037	109.134	-	111.496	108.880
rC - H ₁	-	121.488	122.343	-	121.968	122.532	-	121.840	122.786
rC - H ₂	-	116.291	115.617	-	116.015	115.700	-	115.607	114.954
∠CCX	-	109.876	110.604	-	110.247	110.952	-	110.084	110.943
∠CCO	-	109.443	110.717	-	109.265	110.652	-	109.428	111.154
∠CCH	-	108.919	108.394	-	108.865	108.026	-	109.138	108.463

$\angle CCH_{aldehyd}$	-	107.659	106.481	-	107.471	106.203	-	107.504	106.135
$\angle CCH_1$	-	122.204	122.033	-	121.999	121.763	-	122.537	122.785
$\angle CCH_2$	-	109.370	110.819	-	109.911	111.696	-	109.128	111.089
$\angle XCH_1$	-	155.000	133.806	-	149.752	130.102	-	153.929	129.868
$\angle XCH_2$	-	26.4814	47.112	-	31.778	50.749	-	27.4456	50.398
$\angle OCH_{aldehyd}$	-	147.359	166.635	-	152.516	169.668	-	148.721	169.690
$\angle HCH$	-	92.534	70.125	-	86.591	65.765	-	91.350	66.171
$\angle XCCO$	-	120.878	119.523	-	120.737	118.919	-	121.276	119.293
$\angle XCCH_{aldehyd}$	-	119.016	117.237	-	118.370	116.514	-	118.795	116.569
$\angle H_1CCH_{aldehyd}$									
$\angle H_2CCH_{aldehyd}$									
$\angle H_1CCX$									
$\angle H_2CCX$									

(a) يعبر عن اطوال الروابط بالانغستروم Å والزوايا بالدرجة، إن المماكين cis و trans ينتميان إلى المجموعة التناظرية (b) C_s الطريقة المستخدمة هي HF/++DZV**.

الجدول (2): الطاقة الكلية وعزوم ثنائيات الأقطاب، ثوابت الدوران و فرق الطاقة بين مماكينات الجزيئات المدروسة بعد إجراء العملية

.Geometry Optimize

XCH ₂ CHO	HF/6-31G			HF/6-311++G**		(b)	B3LYP/6-31G*		
	X = F	X = Cl	X = Br	X = F	X = Cl	X = Br	X = F	X = Cl	X = Br
Cis-XCH₂CHO									
Total Energy	-251.7543	-611.8094	-2722.2569	-251.8339	-611.8826	-2722.2726	-251.0472	-613.4178	-2724.9662
Dipole Moment	3.9398	3.9404	3.8011	4.1678	4.0186	3.9440	3.3406	3.4747	3.2987
Rotatinal Constant:									
A	20.08663	15.54499	14.28146	20.45319	15.68341	14.28788	19.48808	15.12209	13.87527
B	6.19835	3.82419	2.58121	6.08869	3.78914	2.56975	6.04863	3.75150	2.54361
C	4.87924	3.12778	2.21578	4.83259	3.11007	2.20775	4.75395	3.06319	2.17883
Trans-XCH₂CHO									
Total Energy	-251.7583	-611.8116	-2722.2592	-251.8370	-611.8852	-2722.2750	-253.0492	-613.4191	-2724.9676
Dipole Moment	1.2061	0.8830	0.9939	1.1888	1.0575	1.0756	1.1129	0.7428	0.8544
Rotatinal Constant:									
A	40.48951	35.83321	33.77492	40.64275	35.70534	33.57368	39.83392	35.21713	33.15330
B	4.40082	2.67662	1.81899	4.40218	2.67768	1.81604	4.27242	2.61423	1.78121
C	4.06975	2.52939	1.74466	4.07304	2.52991	1.74157	3.95521	2.47138	1.70862
Gauche-XCH₂CHO									
Total Energy	-	-611.8117	-2722.2599	-	-611.8854	-2722.2759	-	-613.4192	-2722.2759
Dipole Moment	-	1.3144	1.9532	-	1.5965	2.1688	-	1.5965	2.1688
Rotatinal Constant:									
A	-	32.75952	25.14230	-	31.40378	24.05080	-	31.89197	23.45907
B	-	2.71339	1.92976	-	2.73538	1.94732	-	2.65455	1.91680
C	-	2.57929	1.86463	-	2.60497	1.88075	-	2.52540	1.85053
$\Delta E = E(cis) - E(trans)$									
Hartree	0.004	0.0022	0.0023	0.0031	0.0026	0.0024	0.0020	0.0013	0.0023
Cal/mol	2510.04	1380.52	1443.27	1945.28	1631.53	1506.02	1277.7	813.195	1466.5
$\Delta E = E(cis) - E(gauche)$									
Hartree	-	0.0023	0.0030	-	0.0028	0.0033	-	0.0014	0.0013
Cal/mol	-	1443.27	1882.53	-	1757.03	2070.78	-	878.51	815.76

(a) يعبر عن الطاقة بالهارتري kcal mol = 627.510 hartree، عزوم العطلة بالديباي Debye وثوابت الدوران GHz. (b) استخدمنا من أجل هذه المماكين الطريقة HF/++DZV**.

يتحدد تماكب الجزيء بحسب القيمة المعطاة لزاوية ثنائية السطح حول الربطة الأحادية، فمثلا يمكن التعبير عن الطاقة بدلالة الزاوية الثنائية السطح XCCO. إن كل تماكب يوافق النهاية الصغرى يدعى بالمماكب، فمثلا في حالة الجزيئات المدروسة تبين الحسابات أن هذه الجزيئات تتواجد بشكل cis (حيث $\angle XCCO = 0^0$) و trans (حيث $\angle XCCO = 180^0$) و gauche (حيث الزاوية تكون مختلفة باختلاف الجزيء). في هذه الحالة يمكن التعبير عن الطاقة الإلكترونية بدلالة الزاوية الثنائية السطح (التي تدعى أحيانا بزاوية الدوران الداخلي أو الفعلي φ) بالشكل التالي:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} V_n (1 - \cos n\varphi) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} U_n \sin n\varphi \quad (2)$$

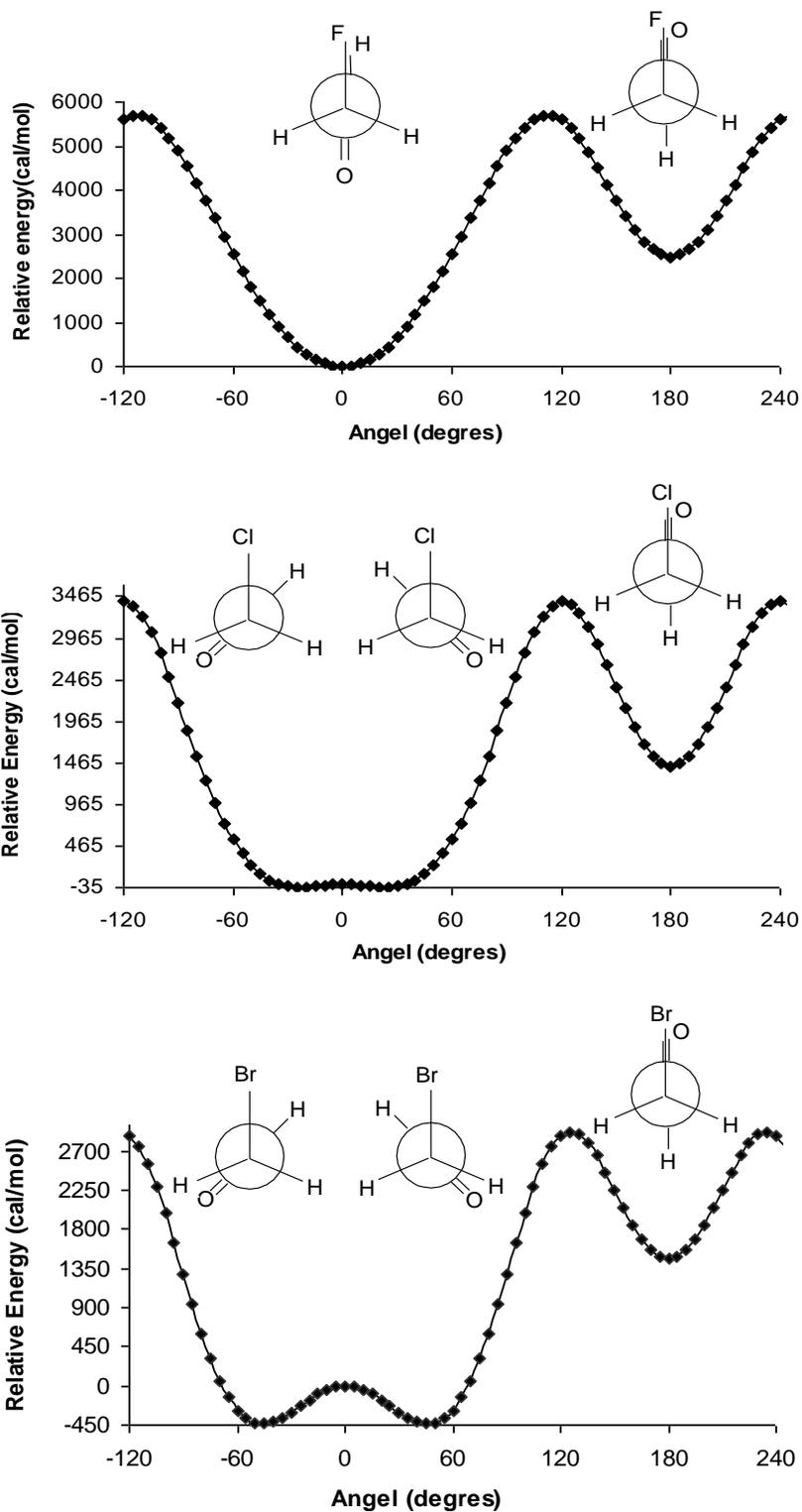
فإذا كان التابع متناظراً بالنسبة إلى النقطة $\varphi = 0$ ، وهذا عادة يكون محققاً من أجل معظم الجزيئات المتمتعة بمماكبات متناظرة، وبالتالي يبقى فقط المجموع الأول:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} V_n (1 - \cos n\varphi) \quad (3)$$

فمن أجل رسم منحنى الطاقة الكامنة بدلالة زاوية الدوران الداخلي استخدمنا الطريقة HF/6-31G* حيث في أثناء الحساب تم تغيير الزاوية كل 5 درجات في المجال من 60- وحتى 300 درجة (إن هذا المجال يكافئ المجال من 0 وحتى 360 درجة). فإذا اتخذنا كبداية لحساب زاوية الدوران المماكب trans (في هذه الحالة يوافق الزاوية $\varphi = 0$ بعكس ما هو ممثل على الشكل (1)) فيمكن تمثيل تغير الطاقة النسبية بدلالة تغير زاوية الدوران الداخلي φ حول الرابطة C - C انظر الشكل (1). من خلال هذه المعطيات يمكن تحديد المعاملات V_n وذلك باستخدام منحنى المربعات الصغرى. حيث استخدمنا الشروط التالية:

$$V(\varphi_i) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\varphi_i) = \Delta E \quad (4)$$

حيث ΔE - فرق الطاقة بين المماكب المتخذ كبداية لحساب زاوية الدوران الداخلي والمماكب الثاني الواقع عند الزاوية φ_i المتمتعة بنهاية صغرى، بالإضافة إلى أن المشتق الأول للعلاقة السابقة عند النهاية الصغرى يساوي الصفر. يتمثل على الجدول (3) قيم V_n من أجل جميع الجزيئات المدروسة. إن هذه المعطيات مفيدة جدا من أجل دراسة التماكب الجزيئي بطريقة الأطياف الاهتزازية والمجهرية [9]، وتستخدم من أجل تحديد بعض الخواص الكهربائية العائدة للذرات في الجزيئات مثل عزوم ثنائيات ورباعيات الأقطاب وشحنات الذرات في الجزيئات التي يمكن تحديدها من خلال الطريقة نصف الاختبارية التي تستند على نظرية التتابع الكمونية للدوران الداخلي للجزيئات [14,15]. يمكن أيضا استنتاج فرق الطاقة بين المماكبات من خلال الطاقة الكلية المحسوبة بالطرائق المختلفة [الجدول (2)].



الشكل (2): التوابع الكهربية للدوران الداخلي للجزيئات FCH₂CHO و ClCH₂CHO و BrCH₂CHO المحسوبة وفق الطريقة HF/6-31G*. الجدول (3) المعاملات V_n الممثلة في العلاقة (3)، فرق الطاقة بين المماكبات

والحواجز الكمونية للجزيئات المدروسة (الوحدة cal/mol).

V_n	FCH₂CHO	ClCH₂CHO	BrCH₂CHO
V_1	3637.7240	2814.1860	3018.136
V_2	3672.2860	1510.8680	580.926
V_3	-1196.630	-1436.223	-1618.846
V_4	97.467	171.399	176.376
V_5	48.444	43.702	67.1856
V_6	-30.572	-40.542	-29.880
$\Delta E = E(\text{cis}) - E(\text{trans})$	2489.541445	-	-
$\Delta E = E(\text{cis}) - E(\text{gauche})$	-	1455.023	1897.008
trans \rightarrow cis	5683.641893	-	-
gauche \rightarrow cis	-	3438.823	3357.817
gauche \rightarrow gauche	-	33.357	430.529

التواترات الاهتزازية والخواص الترموديناميكية:

لقد قمنا أيضا بإجراء حساب التواترات الاهتزازية للجزيئات المدروسة بالطرائق المذكورة. حيث يتمثل على الجدول (4) التواترات الاهتزازية والشدات النسبية. إن هذه المعطيات تساعد على تفسير الأطياف الاهتزازية ومعرفة مواقع العصابات الموافقة لكل اهتزازة عادية للجزيئات. أضف إلى ذلك، إن الحسابات Ab initio تقدم معلومات كافية حول الخواص الترموديناميكية للجزيئات بصورة غير مباشرة، حيث نستطيع من خلال الطاقة الاهتزازية الصفرية المعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} h \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k$$

والطاقة الكلية للجزيئات تحديد طاقة تحول الجزيء إلى ذراته ومن ثم طاقة تشكل الجزيء، أنظر بهذا الخصوص [24-26]، حيث تمثل ν_k تواتر الاهتزازة العادية k . ونستطيع أيضا من خلال هذه المعطيات تحديد التغير في الانتالبية، والانتروبية، والسعة الحرارية للجزيئات وذلك بمساعدة طرائق الترموديناميكية الإحصائية التي تحول هذه المعطيات الطاقية إلى الخواص الترموديناميكية للجزيئات والتي يعبر عنها بالعلاقات التالية [20]:

$$Q(T) = \sum_i \exp(\varepsilon_i / kT)$$

$$S = Nk \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) - \ln N + 1 \right]$$

$$C_v = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q)$$

$$C_v = C_p + R$$

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p dT = \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) = \ln Q + \frac{T}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) = \frac{2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{T}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} - \frac{T}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)^2$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T^2} = -\frac{2}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{1}{k^2 T^4} \sum_i \varepsilon_i^2 \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

حيث يعبر عن التابع الجزئي الكلي بالعلاقة التالية:

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elec}$$

وهو يمثل جداء المساهمات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية والانسحابية، يمكن الإطلاع بالتفصيل على كيفية تحديد هذه المساهمات في المرجع [26,20]. يمكن أيضا تحديد انتالبية التشكل من طاقات الاهتزازية للوضع الصفري (ZPVE) [27]. يمثل الجدول (5) الخصائص الترموديناميكية للجزيئات المذكورة عند الدرجة $298.5^{\circ}C$ وكذلك الطاقة الصفرية الاهتزازية.

الاستنتاجات:

درست هذه الجزيئات للمرة الأولى بالطرائق غير الاختبارية *Ab initio*. ووفقا للحسابات غير الاختبارية *Ab initio* تبين أن المماكب *trans-FCH₂CHO* أدنى طاقة من المماكب *cis-FCH₂CHO*، بينما المماكب *gauche-XCH₂CHO*، حيث $X = Cl, Br$ ، تعد أدنى من المماكب *cis-XCH₂CHO*. تم تحديد منحنى تغير الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة الأحادية $C - C$ وفرق الطاقة بين هذه المماكب والحوجز الكمونية. حددت التواترات الاهتزازية وبعض الخواص الترموديناميكية عند الدرجة $298.15^{\circ}C$ وكذلك قيم طاقات السويات الاهتزازية الصفرية *ZPVE* للمماكب المدروسة. لقد اخترنا تلك الطرائق الجيدة التي تعطي نتائج دقيقة بالمقارنة مع التجربة. من الجدير الإشارة إلى أن هذه المعطيات مفيدة جدا في أثناء دراسة هذه الجزيئات في الحالة المثارة (بالتحديد في أثناء دراسة الكيمياء الضوئية لهذه الجزيئات)، لأنه على الأقل استطعنا من خلال هذه الدراسة معرفة شكل سطح الطاقة الكامنة للمماكب الهندسي الجزيئي لهذه الجزيئات، أضف إلى ذلك، يمكننا من معرفة البنى الهندسية المستقرة معرفة فعالية الذرات في الجزيء من خلال توزيع الكثافة الإلكترونية على الذرات في الحالة الطبيعية والمثارة، إلا أننا لم نعرض هذا التوزيع في هذا العمل، لذلك لأن هذه الدراسات خاصة في مجال الاصطناع العضوي وفي دراسة آلية التفاعلات الكيميائية الحرارية والضوئية.

الجدول (4): التواترات الاهتزازية والشدة النسبية المحسوبة للمماكبات المستقرة للجزيئات المدروسة، حيث يعبر عن التواتر بالوحدة cm^{-1} .

Model	HF / 6-31G*							
	t - FCH2CHO			g - ClCH2CHO		g - BrCH2CHO		التناظر
	Intensity	frequency	التناظر	Intensity	frequency	Intensity	frequency	
1	0.7292	94.87	A	0.5599	50	0.3535	73.38	A
2	0.902	353.07	A	0.3621	306.21	0.192	285.27	A
3	0.1387	576.42	A	0.3492	494.87	0.3906	469.31	A
4	0.0154	807.79	A	0.4554	774.1	0.7678	693.08	A
5	0.354	1141.41	A	1.0046	880.13	0.1162	872.48	A
6	2.6516	1207.99	A	0.7465	1132.55	0.2215	1081.47	A
7	0.0482	1238.07	A	0.107	1149.59	0.6573	1154.43	A
8	0.0345	1369.23	A	0.087	1321.05	0.4191	1292.57	A
9	0.3574	1487.76	A	0.8653	1416.69	0.8087	1370.56	A
10	0.8976	1558.72	A	0.344	1546.32	0.2153	1546.84	A
11	0.1217	1636.56	A	0.2446	1599.34	0.2095	1601.34	A
12	4.3246	2039.94	A	5.0157	2035.79	5.446	2034.48	A
13	1.7303	3200.34	A	1.2929	3214.06	1.3322	3213.24	A
14	0.3395	3259.72	A	0.2951	3281.37	0.2263	3290.86	A
15	0.5006	3314.51	A	0.027	3359.57	0.0125	3381.33	A
Model	HF / 6-31++G**							
	t - FCH2CHO			g - ClCH2CHO		g - BrCH2CHO		التناظر
	Intensity	frequency	التناظر	Intensity	frequency	Intensity	frequency	
1	0.8104	85.59	A	0.5598	60.65	0.3627	77.58	A
2	0.9548	354.76	A	0.348	308.97	0.1991	283.78	A
3	0.1441	573.73	A	0.3661	495.66	0.3891	472.56	A
4	0.0042	795.12	A	0.5877	763.51	0.7991	683.82	A
5	0.3931	1125.7	A	0.83	878.77	0.0951	880.7	A
6	3.1663	1183.87	A	0.5702	1121.58	0.1492	1072.98	A
7	0.0606	1227.84	A	0.2167	1142.23	0.6173	1154.51	A
8	0.0493	1363.41	A	0.1352	1306.24	0.4754	1287.17	A
9	0.262	1468.08	A	0.8285	1397.22	0.8173	1367.33	A
10	0.9504	1538.29	A	0.3446	1525.77	0.1902	1529.89	A
11	0.2032	1599.88	A	0.2303	1578	0.214	1583.51	A
12	5.1728	2009.57	A	6.036	2003.1	6.4454	2018.41	A

Model	B3LYP/6-31G*							
	t - FCH ₂ CHO			g - ClCH ₂ CHO		g - BrCH ₂ CHO		التناظر
	Intensity	frequency	التناظر	Intensity	frequency	Intensity	frequency	
13	1.5544	3134.03	A	1.1576	3148.72	1.1698	3208.67	A
14	0.3831	3220.92	A	0.2826	3237.87	0.2782	3290.2	A
15	0.3386	3276.6	A	0.0285	3318.64	0.0089	3386.86	A
1	0.4464	82.01	A	0.0485	59.15	0.1853	85.56	A
2	0.5989	315.83	A	0.2789	271.75	0.1622	254.69	A
3	0.0833	531.49	A	0.2272	455.53	0.2666	435.06	A
4	0	717.44	A	0.3488	697.3	0.4668	625.1	A
5	0.4722	1040.34	A	0.7254	793.99	0.0587	795.66	A
6	2.0069	1107.7	A	0.1404	1036.16	0.1134	981.12	A
7	0.0321	1114.19	A	0.8256	1041.95	0.7238	1053.92	A
8	0.008	1250.07	A	0.073	1200.39	0.3695	1177.17	A
9	0.2004	1367.09	A	0.5865	1288.04	0.4681	1235.92	A
10	0.4339	1421.79	A	0.1712	1421.5	0.0986	1428.11	A
11	0.228	1497.36	A	0.2805	1470.45	0.2076	1473.98	A
12	2.9495	1845.09	A	3.3797	1841.58	3.8094	1837.01	A
13	2.198	2915.83	A	1.6265	2945.73	1.666	2965.74	A
14	0.3324	3064.88	A	0.2046	3099.44	0.1058	3111.71	A
15	0.3975	3111.14	A	0.0165	3166.74	0.0121	3192	A

الجدول (5): الخواص الترموديناميكية لممكبات الجزيئات المدروسة عند درجة الحرارة 298.15 K^(a).

XCH ₂ CHO	6-31G*			6-311++G**		(b)
	Trans X= F	gauche X=Cl	gauche X=Br	Trans X= F	gauche X=Cl	gauche X=Br
ZPVE	33.2896	32.2535	31.9662	32.8193	31.8608	31.8766
Internal Terminal Energy (E)	35.961	35.09	34.825	35.507	34.685	34.732
Enthalpy (H)	36.553	35.682	35.418	36.1	35.278	35.325
Gibbs Free Energy (G)	16.434	14.47	13.671	15.916	14.172	13.599
C _V	12.144	12.943	13.256	12.228	12.99	13.275
C _P	14.131	14.93	15.244	14.215	14.977	15.263
Entropy (S)	67.48	71.145	72.939	67.698	70.79	72.868

XCH ₂ CHO	B3LYP/6-31G*		
	Trans X= F	gauche X=Cl	gauche X=Br
ZPVE	30.5675	29.6358	29.5246
Internal Terminal Energy (E)	33.344	32.05	32.47
Enthalpy (H)	33.937	32.643	33.063
Gibbs Free Energy (G)	13.573	12.683	11.216
C _v	12.908	11.766	14.03
C _p	14.895	13.753	16.017
Entropy (S)	68.302	66.945	73.274

ملاحظات حول الجدول (5): (a) يعبر عن الطاقة الاهتزازية الصفرية (ZPVE)، الطاقة الداخلية (E)، الانتالبية (H) وطاقة جيبس الحرة (G) بالوحدة kcal/mol بينما يعبر عن السعات الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وضغط ثابت (C_p) والانتروبية (S) بالوحدة cal/mol-K. (b) الطريقة المستخدمة هي HF/++DZV**.

المراجع:

1. BOVEY F. A., Brewster A. I., Patel D. J., Tonelli A. E., Torchia D. A., *Determination of the Solution Conformations of Cyclic Polypeptides*. Acc. Chem. Res., V. 5, N 6, 1972, P.193-200.
2. OKI M., *Reactivity of Conformational Isomers*. Acc. Chem. Res., V. 17, N 5, 1985, P.154-159.
3. ELIEL E. L. *Some Applications of Conformational Analysis*. J. Mol. Struct. V. 126, P. 385-401, 1985.
4. WILSON E. B. *The Problem of Barriers to Internal Rotation in Molecules*. Adv. in Chem. Phys. V. 2, 1959, P. 367-393.
5. LOWE J. P. *Barriers to Internal Rotation about Single Bonds*. Progr. in Phys. Org. Chem., V. 6, 1968, P.1-80.
6. LOWE J. P. *The Barriers to Internal Rotation in Ethane*. V. 179, 1973, P.527-532.
7. BADER R. F., Cheeseman J. R., Laiding K. E., Wiberg K. B., Breneman C. *Origin of Rotation an Inversion Barriers*. J. Am. Chem. Soc., V. 112, N 118, 1990, P.293-318.
8. WILSON E. B. *Conformational Studies on Small Molecules*. Chem. Soc. Rev., V. 1, N 3, 1972, P293-318.
9. COMPTO D. A. C. *Asymmetric Potential Functions for Internal Rotation as Calculated from Experimental Data – Vibrational Spectra and Structure*. Ed. By J. R. Durig, Amsterdam, Elsevier. V. 9, 1981, Ch. 5.

10. *Modern Theoretical Chemistry*. Eds. Miller W., Shaefer H. F., Berne B. J., Segal E. N. J. Plenum Press. V. 4, 1978, Ch. 2.
11. *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*. Ed. By B. Pullman. London, Wiley. 1976, P.1-115.
12. *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*. Ed. By B. Pullman. London, Wiley. 1976, P.117-192.
13. GODONOV I. A., TATEVCKII V. M., J. Phys. Chem., Vol. 64, N 8, 1990, P.2233. (Moscow).
14. TATEVCKII V. M., BADAWI M. Abd Al H., GODONOV I. A., Phys. Chem., Vol. 66, No.8, 1992, P.2275. (Moscow).
15. WILLIAMS J. E., Stang P. J., SCHLEYER P., Van R. *Physical Organic Chemistry: Quantitative Conformational Analysis; Calculation Methods*. Ann. Rev. Phys. Chem. V. 19, 1968, P.531-558.
16. SCHERAGA H. A. *Calculations of Conformations of Polypeptides*. Agr. Phys. Org. Chem. V. 6, 1968, P.103-185.
17. BURKERT U., ALLIGER H. L. *Molecular Mechanics*. Am. Chem. Soc. (ACS Monograph 177), 1962.
18. PARR R. G., YANG W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Scientific, 1989.
19. KOCH W., HOLTHAUSEN M. C. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Wiley – VCH, 2001.
20. LEVINE I.N. *Quantum Chemistry*, 5th Edition, Prentice Hall, 1999.
21. SCHMIDT M.W., BALDRIDGE K.K., BOATZ J. A., ELBERT S. T., GORDON M. S., JENSEN J., KOSEKI H., S., MATSUNAGA N., NGUYEN K. A., SU S., WINDUS T. L., DUPUIS M., MONTGOMERY J. A. "General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)". J. Comput. Chem., 14,1993, 1347-1363.
22. NEMUKHIN A. V., GRIGORENKO B. L., GRANOVSKY A. A.. *Molecular modeling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes*. Moscow University Chemistry Bulletin. Vol. 45, No. 2, 2004, P. 75.
23. BECKE A. D., DICKSON R. M., *Basis-Set-Free Local Density-Functional Calculations of Geometries of Polyatomic-Molecules*, J. Chem. Phys., V. 99. N 5, 1993, P. 3898-3905.
24. GAUSS J., OLSEN J., JORGENSEN P., HELGAKER T., *The Prediction of Molecular Equilibrium Structures by the Standard Electronic Wave Functions*. J. Chem. Phys., V. 106. N 15. P. 1997, 6430-6440.
25. GALABOV B., YAMAGUCHI Y., REMINGTON R.B., SCHAEFER H.F., *High Level ab Initio Quantum Mechanical Predictions of Infrared Intensities*. J. Phys. Chem. A. V. 106, N 5, P. 2002, 819-832.
26. HEAD-GORDON M., BYRD E.F.C., SHERRILL C.D., *The Theoretical Prediction of Molecular Radical Species: a Systematic Study of Equilibrium Geometries and Harmonic Vibrational Frequencies*. J. Phys. Chem. A, V. 105, N 42, P. 2001, 9736-9747.
27. POPLA J.A., RAGHAVACHARI K., CURTISS L.A., P.C. Redfern, Investigation of the use of B3LYP zero-point Energies and Geometries in the Calculation of Enthalpies of Formation. Chem. Phys. Lett. V. 270, 1997, P. 419-426.