

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

الرقم التسلسلي.....

جامعة قاصدي مرباح * ورقلة *

رقم الترتيب.....

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : الفيزياء

تخصص : فيزياء الأشعة

من إعداد :

بلمزوزي أمال * تراكة خولة

تحت عنوان :

دراسة المادة **bis(4-acetylphenyl) selenide** بواسطة الأشعة السينية

والأشعة تحت الحمراء وأشعة **RAMAN** ومقارنتها مع **DFT**

نوقشت يوم : 2022/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الاسم و اللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
عطوي محمد	أستاذ محاضر - أ -	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	رئيسا
بورواي حازم	أستاذ محاضر - أ -	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	مشرفا و مقرا
خوجة السبتي	أستاذ محاضر - ب -	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	مناقشا

الموسم الجامعي

2022/2021

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

يقول الله تعالى بعد **بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ** << قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله و المؤمنون >>

- صدق الله العظيم -

أهدي تعب و جهد عمل و دراسة سنين عديدة إلى صاحب الفضل الأول و الأخير إلى هادي السبيل الله عز وجل

إلى الذي قال << بلغوا عني ولو آية >>

قدوتنا في هذه الحياة سيدنا و حبيبنا محمد صلى الله عليه و سلم

إلى ضياء طريقي و نور سبيلي إلى من كان سندي طيلة حياتي دعاء و عطاء إلى الذي منحني كل ما لديه للأصل

إلى هذه المكانة إلى الذي لما يذكر اسمه أرفع رأسي بافتخار لأنه والذي الغالي أبي العزيز "سعيد" أطال الله في عمره

إلى التي أعطتني الحياة بعد خالقي إلى التي كانت شمعة ظلامي إلى جمال حياتي و نعمة ربي لي إلى التي أقف أنا و كلماتي عاجزة عن وصفها باختصار إلى

جنتي في دنياي والدي الغالية أمي الحبيبة " الزهرة " أطال الله في عمرها

إلى شمل العائلة و فرحها إلى من وجودها في حياتنا بركتنا إلى أطيب القلوب و أنقاها جدي حبيبي "ضاوية" أدامك الله معنا

إلى أجدادي * علال * أحمد * عائشة * - رحمهم الله في جنات النعيم -

إلى أخلائي و خير مكاسب الدنيا إلى الذين هم زينة الرخاء و زاد على البلاء إلى من هم معونة و حماية على الأعداء إلى إخوتي :

* أحمد (عبد القادر) * رشيد * حفظهم الله من كل سوء

إلى الذين وقفوا بجانبني و دعموني إلى الذين يفرحهم نجاحنا و يحزنهم فشلنا إلى معنى الود و الوفاء في هذا العالم أخواتي المؤمنات كل باسمها :

*فاطيمة (الغالية) و زوجها سعيد * جميلة * مسعودة و زوجها احمد (لخصر) * باية و زوجها نور الدين * شيماء * حفظكم الرحمن من كل بلاء

إلى القربة على قلبي و التي بوجودها تحلى الحياة خالتي اللطيفة : * نعمة (منصوره) * ربي احفظها لنا

إلى براعم الفرح إلى الأيدي الصغيرة التي تطرق بابنا زائرة لتدخل الأنس و البهجة إلى أيامنا أولاد أخواتي :

محمد يوسف * محمد ضياء الدين * براء محمد الأمين * أكرم سليمان * شاهين * و أخيرا أميرة البيت * جنان *

إلى التي كانت بطعم أخي إلى عشق الصداقة ومعناها إلى أجمل ما أعرف و عرفت حبيبة القلب * خولة *

إلى أستاذي و مرشدي في هذا العمل الدكتور * حازم بوراوي *

إلى أحباب القلب إلى كل الذين يتمنون الخير لنا في هذه الحياة

بلمنزوي أمال

الأهداء

الحمد لله حمدا كثيرا مباركا فيه سبحانه لا تحصى ثناء عليك أنت كما أثنيت على نفسك خلقت فأبدعت أعطيت فأفضت فلا حصر لعلمك و لا حدود لفضلك وصلى الله وسلم على اشرف عبادك وأكمل خلقك خاتم المرسلين ومعلم المعلمين نبينا ورسولنا محمد بن عبد الله الأمين خير من علم وأفضل من نصح

أرسل بقلمى ثم قلمي بخطوط براقه لامعة يا منبع حناني وشمس الأمانى يا أولى نظراتى فى الحياة يا بلسم قلبى الشافى الى من علمنى أن اصمد أمام أمواج البحر الثائرة الى من رفعت راسى عاليا افتخارا به ابعث لك باقات حبي واحترامى وعبارات نابغة من قلبى وان كان حبر قلمى لا يستطيع التعبير عن مشاعرى نحوك، فمشاعرى اكبر من أن اسطرها على الورق أدعو الله عز وجل أن يقيقك ذخرا لنا ولا يجرمنا ينباع حبك وحنانك ليتها الأيام تهدى والسنين مثل ما تهدى الهدايا لأهديتك عمري يا أبى . والدي الحبيب الغالى " عبد الرزاق" أطال الله عمره

اليكى يا نبض قلبى المتعب، إليك يا شذى عمري ، إليك انتى أُمى . استدعى الحروف لأصف بها حنانك ،واقف عاجزة أمامك وتقف كلماتي ،عاجزة عن وصفك أعصر أفكارى ،أنثر مشاعرى، وأبعثر أحاسيسى لأكتب كلمات اعبر بها عما يجول فى خاطري فقط لأخبرك أنى احبك ،وستبقين جنتي وابتسامتي فى الحياة والدي الغالية أُمى العزيزة "سالمة" أطال الله عمرها

إليك يا ركن الروح وداوي الجروح يا أنيس الطفولة والعضد فى الرجولة . أخى يا عزوتى وضحكى وبكائى وهيبتى أنت النور الذى يضئ حياتى والسند القوى والنبع الذى ارتوى منه حبا . أخى الغالى "الدراجى" حفظه الله ورعاه الأخوات أميرات و بهجة المنزل ،فرح الجدران ، انس المكان ،فهن نبض وجداني ، فالنبض هُن يسرى ،والروح هُن تنساق فى بعدهن تكشر جروحي وفي قريهن تخنفي إحزاني ، هن كالورد بل وأجمل ، كالماء بل وأنقى ، كالعسل بل وأحلى ، اللهم ادم وجودهن فى حياتى "أمال، مريم، نورهان، إكرام"

الى صديقة العمر العظيمة انتى بداخلى لكى أربع مقامات أختى ثم صديقتى ثم حبيبتي ثم توأمي انتى العائلة التى أنجبتها أيامى، انتى عشق لا ينتهى يا عطر الروح وبلسم الجروح ، رفيقة دربي "أمال"

الى أستاذي الفاضل الدكتور "بوروي حازم" على مساعدته العلمية الجبارة لك منى كل الاحترام والتقدير.

الى كافة الأهل والأقارب والأحباب وكل من ساعدني فى هذا العمل من قريب ومن بعيد .

خولة



الشكر والعرفان

الحمد والشكر لله سبحانه وتعالى الذي منحني العلم والمعرفة الذي هدانا إلى الحق والطريق

المستقيم ويسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم والقدرة على إتمام هذا الجهد

المتواضع. ويسرني أن أقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى أستاذي الجليل الدكتور "بوراي حازم" الذي

واكب هذا الجهد منذ كان فكرة حتى أصبح حقيقة رأت النور برعايته وتوجيهاته الرشيدة فأسال الله إن ينير

دربه، ويجزيه خير الجزاء، و أدعوله بصحة والعافية .

كما أوجه شكري لأعضاء لجنة المناقشة الكرام الأستاذ " عطوي محمد " رئيسا و الأستاذ " خوجة السبتي " مناقشا

لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الدراسة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة .

كما أتقدم بعظيم الشكر والعرفان في هذا المقام إن أسجل كلماتي بحق الأساتذة أساتذتي بجامعة قاصدي مرباح

ورقلة بالأخص قسم الفيزياء فلهم موفور الشكر والتقدير كما لا يفوتني إن اشكر زملائي الطلبة الذين لم يبخلونا

بأي معلومات وعلى حسن صحبتهم ، فلهم مني التقدير والاحترام .

كما لا أنسى شكر كل من قدم لي يد العون و المساعدة وكل من دعمني .

الفهرس

الفهرس

الشكر و العرفان

الإهداء

I	الفهرس
V	قائمة الأشكال
VI	قائمة الجداول
01	مقدمة عامة

الفصل الأول : مفاهيم عامة حول طرق التحليل الطيفي

- الأمواج الكهرومغناطيسية ، الأشعة تحت حمراء ، الأشعة السينية ، RAMAN -

03.....	I-1- مقدمة
03.....	I-2- المطيافية.....
03.....	I-3- الإشعاع الكهرومغناطيسي.....
03.....	I-3-1- ماذا نعني الطيف الكهرومغناطيسي.....
04.....	I-3-2- ما هو طول الموجة و نذبتته.....
04.....	I-3-3- أنواع الإشعاعات.....
05.....	I-4- مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
05.....	I-4-1- الأشعة تحت الحمراء.....
06.....	I-4-2- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
06.....	I-4-3- امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....

07.....	4- 4- I - طيف الاهتزاز
07	4- I - 5- أنواع الاهتزازات الجزيئية.
07.....	4- I - 5- 1- الاهتزاز بالتمدد و الانكماش
08.....	4- I - 5- 2- الاهتزاز بالانحناء
10.....	4- I - 6- الجهاز المستعمل في مطياف الأشعة تحت الحمراء
11.....	4- I - 7- قيمة التردد في طيف الأشعة تحت الحمراء
11	4- I - 5- تعريف الأشعة السينية
12.....	4- I - 5- 1- خصائص الأشعة السينية
12	4- I - 5- 2- انعراج الأشعة السينية
13	4- I - 5- 3- مفهوم الانعراج
13.....	4- I - 5- 4- المستويات الشبكية
13.....	4- I - 5- 5- قانون براغ
15	4- I - 6- مطيافية رامان
15	4- I - 6- 1- جهاز المستعمل في مطيافية رامان
16.....	4- I - 6- 2- مبدأ عمل مطياف رامان
17.....	4- I - 7- نظرية الكثافة الوظيفية DFT
18.....	4- I - 7- 1- معادلة شرودينغر للبلورة
19.....	4- I - 7- 2- تقريب أويرن - هايمر
20.....	4- I - 7- 3- نظرية الكثافة الوظيفية

الفصل الثاني :

دراسة التشكل الجزيئي ل bis(4-acetylphenyl) selenide من DFT و مقارنتها مع

تجربة DRX

- 22..... 1 - II - مقدمة
- 22 2 - II - الدراسة النظرية
- 22 3 - II - الدراسة التجريبية.
- 23..... 4 - II - وصف و مناقشة التركيب البلوري ل bis(4-acetylphenyl) selenide بواسطة حيود الأشعة السينية DRX و DFT.....
- 37 5 - II - مناقشة النتائج
- 38 6 - II - الخاتمة

الفصل الثالث :

الدراسة الطيفية ل bis(4-acetylphenyl) selenide

- 39 1 - III - مقدمة
- 39..... 2 - III - الدراسة النظرية ل bis(4-acetylphenyl)selenide
- 39..... 3 - III - طيف الأشعة تحت الحمراء و رامان وطرق الاهتزاز الداخلية محسوبة من DFT مع الوظيفة MPWP1W91 (القاعدة MPWP1W91 (6-311G) والقاعدة Lanl2DZ من bis(4-acetylphenyl) selenide
- 46 4 - III - مناقشة النتائج

47.....bis(4-acetylphenyl)selenide	III - 5 - تعريف الحركات الاهتزازية
47.....C-H	III - 5-1-تمدد الرابطة
47.....	III - 5-2- اهتزاز حلقة البنزين
47	III - 4-3- اهتزاز الرابطة C=O
47.....	III - 5-4- مظلية الميثيل
47..... bis(4-acetylphenyl) selenide	III-6-الحركات الاهتزازية ل
50	III-7- خاتمة
51.....	الخلاصة العامة
52	قائمة المراجع

الملحق

قائمة الأشكال و الجداول

قائمة الأشكال:

الفصل الأول	
04	الشكل (1-I) : الطيف الكهرومغناطيسي.
06	الشكل (2-I) : امتصاص الأشعة تحت حمراء.
08	الشكل (3-I) : تمدد و انكماش مزدوج متماثل وغير متماثل.
10	الشكل (4-I) : مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء.
11	الشكل (5-I) : جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة 01.
12	الشكل (6-I) : طيف الموجات الكهرومغناطيسية.
13	الشكل (7-I) : رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.
14	الشكل (8-I) : شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ .
15	الشكل (9-I) : شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة و المسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة.
16	الشكل (10-I) : الجهاز المستعمل في مطياف رامان بجامعة قسنطينة 01.
16	الشكل (11-I) : رسم تخطيطي لفاعل رامان .
17	الشكل (12-I) : تمثيل مستويات طاقة انتشار ستوكس و ضد ستوكس .
الفصل الثاني	
23	الشكل (1-II) : التشكل الجزيئي ب DRX .
23	الشكل (2-II) : التشكل الجزيئي ب DFT .
الفصل الثالث	
40	الشكل (1-III) : طيف الأشعة رامان النظري.
40	الشكل (2-III) : طيف الأشعة تحت الحمراء النظري
41	الشكل (3-III) : طيف الأشعة رامان التجريبي .
41	الشكل (3-III) : طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي.

الفصل الثاني	
24	الجدول (1-II) : حساب زوايا الروابط (MPWP1W91- Lanl2DZ) .
28	الجدول (2-II) : حساب زوايا الروابط (MPWP1W91-6-311G) .
32	الجدول (3-II) : حساب أطوال الروابط (MPWP1W91- Lanl2DZ) .
35	الجدول (4-II) : حساب أطوال الروابط (MPWP1W91-6-311G) .
الفصل الثالث	
42	الجدول (1-III) : مقارنة الترددات المحسوبة من ال DFT والنتائج التجريبية في طيف رامان والأشعة تحت الحمراء ل bis(4-acetylphenyl) selenide

مقدمة العامة

مقدمة عامة

يعتبر علم الفيزياء من أقدم التخصصات الأكاديمية فقد بدأت بالبروز منذ العصور الوسطى ، وتميزت كعلم حديث في القرن السابع .عشر وتهتم بدقة القياس وابتكار طرق جديدة له فهذا هو أساس التوصل الى التفسير السليم للظواهر الطبيعية .

ولقد تجسدت اغلب التطورات التي أحدثتها بشكل علمي في عدة قطاعات من التقنية والطب والكيمياء والهندسة والأحياء وغيرها . وقد أدى التقدم في فهم الكهرومغناطيسي الى انتشار الواسع في استخدام التطبيقات الديناميكا الحرارية إلى التطور المذهل في ميكانيك الكم .

الفيزياء الجزيئية هي علم تجريبي ونظري ، يهتم بدراسة الخواص الفيزيائية للجزيئات والروابط الكيميائية التي تربط بين الذرات المختلفة مكونة الجزيئات ، وبالتالي يشكل هذا العلم فرعاً أساسياً في فهم ساس الكيمياء ودراسة المطيافيات أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف رامان والرنين المغناطيسي ويعتبر هذا العلم وثيق الصلة بالفيزياء الذرية ويتقاطع بشكل كبير مع الكيمياء . النظرية والكيمياء الفيزيائية .

في عملنا وبجثنا هذا سنقوم بتقديم دراسة الشكل الجزيئي لـ bis(4-acetylphenyl) selenide المحسوب بواسطة الـ DFT باستخدام برنامج GAUSSIAN03 لجزيء معزول مع تلك التي انشأتها التجربة من انعراج الأشعة السينية DRX [27].

كما سنقدم دراسة عن الأوضاع الداخلية لـ bis(4-acetylphenyl) selenide من خلال مقارنة النتائج التجريبية الطيفية للأشعة تحت الحمراء وأشعة رامان مع حسابات الـ DFT مع جزيء معزول.

والهدف منها هو تحديد الطاقة، والتشكل الجزيئي لـ bis(4-acetylphenyl) selenide باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT وتسلط الضوء على كل أنواع حركة الجزيء وفصلها، وتتوافق هذه الحركات مع تردد الاهتزاز .

ومن اجل دراسة هذا الجزيء نظريا وتجريبيا سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول.

الفصل الأول:

وهو يشمل عرض المفاهيم العامة الأساسية التي تتضمن مختلف عمليات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، رامان وانعراج الأشعة السينية، ونظرية الكثافة الوظيفية DFT التي تم استخدامها في الدراسة.

الفصل الثاني:

سيتم فيه تقديم دراسة مقارنة بين النتائج المتحصل عليها تجريبيا من DRX مع النظرية المحسوبة بواسطة ال DFT .

الفصل الثالث :

في هذا الفصل سندرس المقارنة بين النتائج التجريبية لطيف رامان وطيف الأشعة تحت الحمراء ومقارنتها مع النتائج DFT. وحساب ترددات الاهتزاز .

الفصل الأول :

مفاهيم عامة حول طرق التحليل الطيفي

- الأمواج الكهرومغناطيسية ، الأشعة تحت حمراء ، الأشعة السينية ، RAMAN -

1-1- مقدمة :

في هذا الفصل سنقوم بتقديم مفاهيم عامة حول طرق التحليل الطيفي باستخدام الأمواف الكهرومغناطيسية ، الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة السينية DRX و كذا مطيافية رامان و أيضا نتطرق إلى طريقة حسابية كمية و نوعية تدعى بنظرية الكثافة الوظيفية DFT .

1-2- المطيافية :

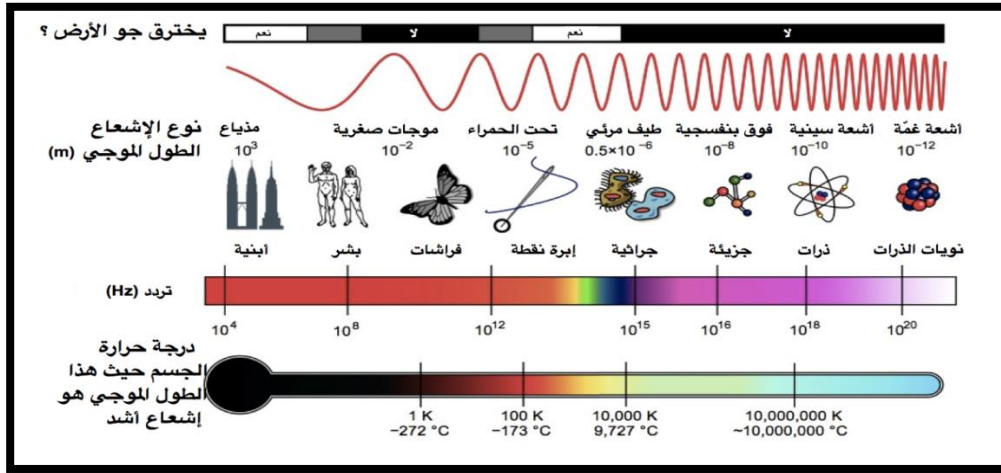
هي مجال لدراسة التأثير المتبادل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي أو إشعاع جسيمات (حزم إلكترونية ، نيترونية أو أيونية) مع مادة المدروسة والتي تشمل الذرات والجزيئات .

تعتبر طرق التحليل الطيفي من أهم وأشمل طرق التحليل الآلي نظرا لسهولة ودقتها وحساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة، تعتمد هذه الطرق على امتصاص وانبعث الطاقة الإشعاعية . إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول على معلومات كمية ونوعية . فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط أو الحزم الامتصاصية و الإنبعثية التي تحدد في الطيف الكهرومغناطيسي دليلا على وجود عناصر خاصة، أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المكونات من قياس شدة الامتصاص والانبعث . 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 الامتصاص أو الانبعث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة. [01]

1-3- الإشعاع الكهرومغناطيسي :

هو أحد أشكال الطاقة و شكل خاص من الحقل الكهرومغناطيسي ، تنتجه الشحنات المتحركة ، ومرتبطة بالحقول الكهرومغناطيسية البعيدة تماما عن الشحنات المتحركة المنتجة لها ، و بالتالي فإن امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي لا يؤثر في سلوك هذه الشحنات المتحركة . يشار لهذين النوعين أو السلوكيين للحقل الكهرومغناطيسي بالحقل القريب و الحقل البعيد ، تصبح الطبيعة الكمية للضوء أكثر وضوحا عند الترددات العالية (فوتون ذو طاقة كبيرة) ، و مثل هذه الفوتونات تتصرف مثل الجسيمات بشكل أوضح مما تفعل الفوتونات ذات الترددات المنخفضة . [02]

1-3-1- ماذا نعني الطيف الكهرومغناطيسي؟



الشكل (1-I) : الطيف الكهرومغناطيسي

يُمثل الطيف الكهرومغناطيسي توزيع الطاقة الكهرومغناطيسية عند الأطوال الموجية المختلفة، ويمتد انطلاقاً من الأطوال الموجية الراديوية الطويلة جداً وصولاً إلى أشعة غاما القصيرة جداً. تستطيع العين البشرية كشف قسم صغير من هذا الطيف، وهو القسم المعروف بالضوء المرئي. باختصار إنه المجال الكامل للترددات انطلاقاً من الأمواج الراديوية وصولاً إلى الأشعة غاما. [03]

1 - 3 - 2- ما هو طول الموجة وذبذبتها :

الأمواج الكهرومغناطيسية قد تظهر أنها مختلفة إلا أن جميعها لها نفس النوع من الاهتزازات و لكن تختلف هذه الاهتزازات عن بعضها البعض من حيث :

- طول الموجة
- التردد

1 - 3 - 3- أنواع الإشعاعات :

- أمواج الراديو .
- الموجات الدقيقة (الصغيرة).
- الأشعة تحت الحمراء.
- أشعة الضوء المرئي .

● الأشعة فوق البنفسجية .

● الأشعة السينية.

● أشعة قاما . [04]

1 - 4 - مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء cm^{-1} (14000-20) لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد ، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط و انثناء) في الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحداث فيها اهتزازات من هذا القبيل لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى التغير في العزم القطبي، هذه الاهتزازات مكممة وحدويها يعني أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. [01]

1-4-1 - 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 و تردد 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 ثلاث :

➤ الأشعة تحت الحمراء القريبة :

و هي الأقرب للأشعة المرئية و بالتحديد الطيف الأحمر و تتميز بامتصاص منخفض و تعمل في المدى التالي cm^{-1} [14000-4000].

➤ الأشعة تحت الحمراء البعيدة :

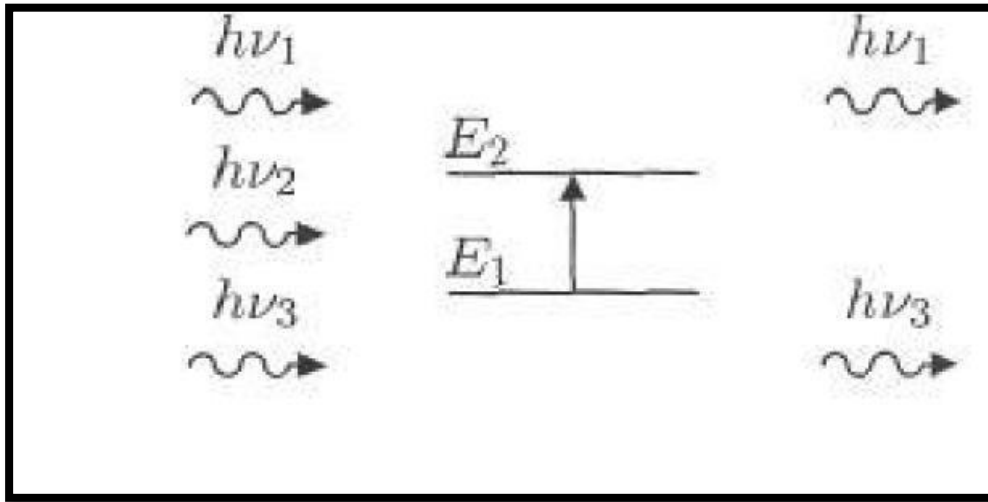
وهي الأبعد عن الأشعة المرئية و لكنها الأقرب لأشعة المايكروويف تعمل في المدى التالي cm^{-1} [400-20].

➤ الأشعة تحت الحمراء الوسطى :

تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة و الأشعة تحت الحمراء البعيدة و تعمل في المدى التالي $1 \text{ cm}^{-1} [400 - 4000]$ وتعتبر أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء كما تعرف بمنطقة البصمة لأنها تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في السوائل والغازات . [05]

1 - 4 - 2- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تتميز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها ، ولكن بسعات ضعيفة جدا، وبما أن 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 وتحويل طاقته إلى طاقة اهتزاز حيث يمثل الشكل التالي مخطط لهذه الظاهرة :



الشكل (1-2): امتصاص الأشعة تحت حمراء

1 - 4 - 3- امتصاص الأشعة تحت الحمراء :

ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة اهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان ، حتى ولو كانت المادة في حالة صلبة و تقترب حرارتها من الصفر المطلق . تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين $[10^{-12} - 10^{-11}] \text{ m}$ بينما تقع تردداتها في نفس مدى تردد ذبذبات الأشعة تحت الحمراء . فإذا سقطت الأشعة تحت الحمراء على مجموعة جزيئية مهتزة وكان تردد ذبذبة الأشعة الساقطة مساويا لتردد ذبذبة المجموعة المهتزة فإن هذه المجموعة تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها بظاهرة الرنين بشرط تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب ، و يقال في هذه الحالة إن الذبذبة نشطة للأشعة تحت الحمراء Infrared active . إذا لم يحدث تغير في عزم ثنائي القطب

للمجموعة أثناء التذبذب فإنها لا تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها و التي لها نفس تردد ذبذبتها . ويقال هنا إن الذبذبة غير نشطة للأشعة تحت الحمراء Infrared active .

الروابط بين الذرات التي تتكون من جزء تساهمي و اخر أيوني كالعديد من المركبات العضوية و غير العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة التساهمية فقط . و بصفة عامة جميع المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء . [06]

و يتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية : [09-08-07]

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

4-4-4 - طيف الاهتزاز :

تنشأ الحركة الاهتزازية لجملة فيزيائية نتيجة للإزياحات الصغيرة عن أوضاع توازنها المستقرة، مثل حركة النواس. وأبسط شكل للاهتزازات الدورية هو ما يسمى بالحركة الاهتزازية التوافقية وهي عبارة عن عملية دورية تتم فيها تغيرات مقدار فيزيائي. [10]

4-4-5 - أنواع الاهتزازات الجزيئية :

يمكن تقسيم الاهتزازات إلى :

4-4-5-1 - الاهتزاز بالتمدد و الانكماش :

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

حيث ينقسم الاهتزاز بالتمدد و الانكماش إلى نوعين :

❖ تمدد وانكماش اهتزازي بسيط (معزول) :

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

❖ تمدد و انكماش اهتزازي مزدوج :

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل تمدد الرابطتين في جزيء المثلثين .وهو بدوره ينقسم إلى نوعين :

- تمدد و انكماش مزدوج متماثل :وفيه يحدث تمدد و انكماش للرابطين في نفس الوقت .

- تمدد و انكماش مزدوج غير متماثل :وفيه تتمدد إحدى الروابط بينما تتكماش الأخرى في نفس اللحظة و بطريقة متزامنة . [11]

يتضح ذلك في الشكل :



الشكل (I-3) : تمدد و انكماش مزدوج متماثل وغير متماثل.

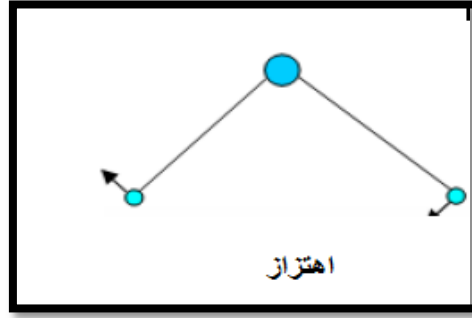
1-4-5-2- الاهتزاز بالانحناء:

هذا الاهتزاز 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 الاهتزاز إلى أربعة أنواع : [11]

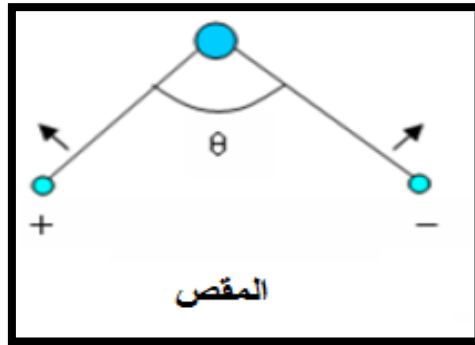
a. اهتزاز :

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



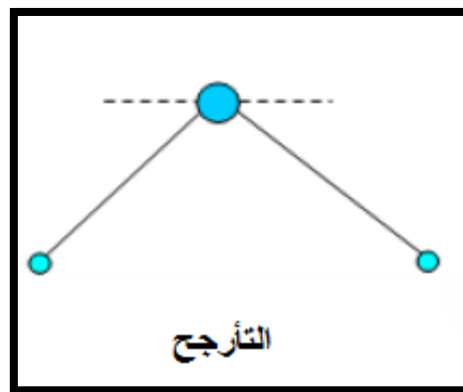
b. حركة المقص :

حيث تتقارب و تتباعد الذرتان غير المرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان.



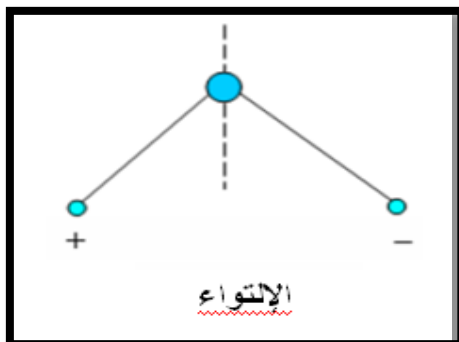
c. حركة التآرجح :

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية) ثلاثية الذرة الى الخلف و الى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة و روابطها .



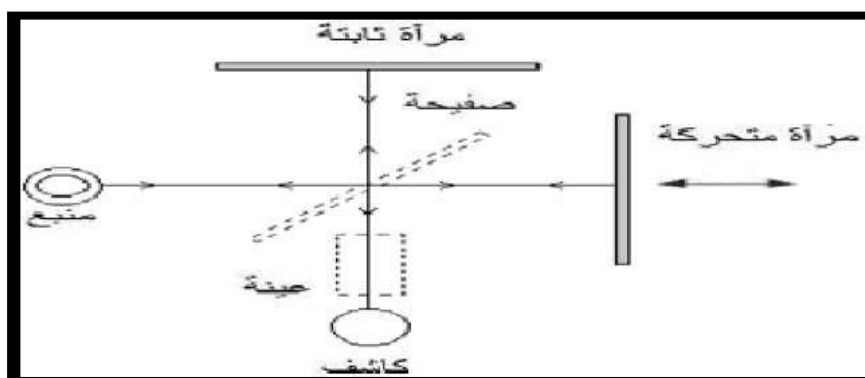
d. حركة الالتواء :

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



1-4-6 - الجهاز المستعمل في مطياف الأشعة تحت الحمراء :

نستخدم مطياف بتحويل فوريه ، للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة . حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء . لتسقط في ما بعد هذه الأشعة على الكاشف ، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية و بواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فوريه للإشارة الملتقطة ، نتحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال)



الشكل (4-I) : مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) مع مجموعات الكيمائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الخاصية الكيمائية للمادة المدروسة .



الشكل (I-5) : جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة 01

1-4-7- قيمة التردد في طيف الأشعة تحت الحمراء :

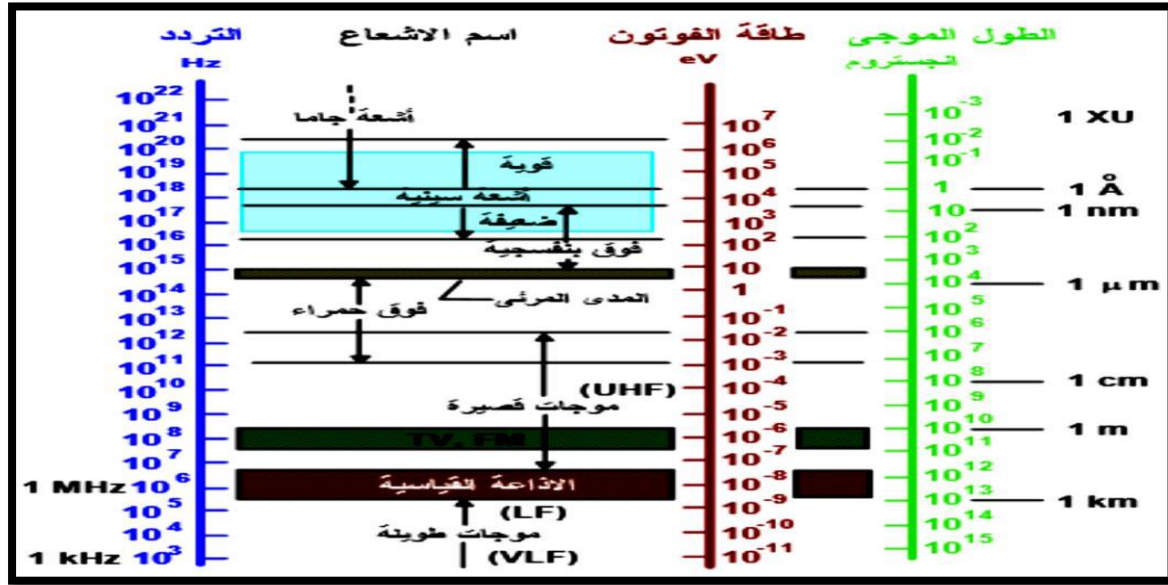
تعتمد قيمة تردد على عاملين :

- نوع الرابطة بين الذرات .
- كتلة الذرات المرتبطة .

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

1-5- تعريف الأشعة السينية :

إن الأشعة هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية محصورة بين الأشعة غاما وفوق بنفسجية ترددها كبير و طول موجتها صغير و يعبر عنه بالأنغستروم في حدود 0.01 إلى 100 Å و تجدر الإشارة إلى أن كل ما قيل حول ازدواجية الضوء (موجة - جسيم) تبقى صحيحة في الأشعة السينية . [12]



الشكل (6-I): طيف الموجات الكهرومغناطيسية. [13]

1-5-1 - خصائص الأشعة السينية :

إن الأشعة السينية لها خصائص عديدة نذكر باختصار :

- لا تتأثر الأشعة السينية بوجود حقل مغناطيسي أو حقل كهربائي، وهذا ما يدل على أنها لا تحمل أي شحنة كهربائية.
- تحدث تغيرات بيولوجية في جسم الإنسان.
- الأشعة السينية تنساب أو تسير بخط مستقيم وبسرعة مساوية لسرعة الضوء.
- تؤثر على أفلام التصوير، وتتسبب في اسوداد مستحلبات التصوير الضوئي.
- تتمتع كالضوء بازدواجية الطبيعة بحيث تبدو أحيانا كالموجة وفي بعض الأحيان كجسم.
- لها القدرة على التأين وتؤدي إلى تأين الغازات التي تعبرها.
- لها القدرة على النفاذ خلال الأجسام بكميات تتناسب وسمك الأجسام . [14]

1-5-2- انعراج الأشعة السينية:

من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي و العين المجردة ، إذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة ، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلورتها ، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير جدا ، عموما المادة البلورية عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية ، و هو

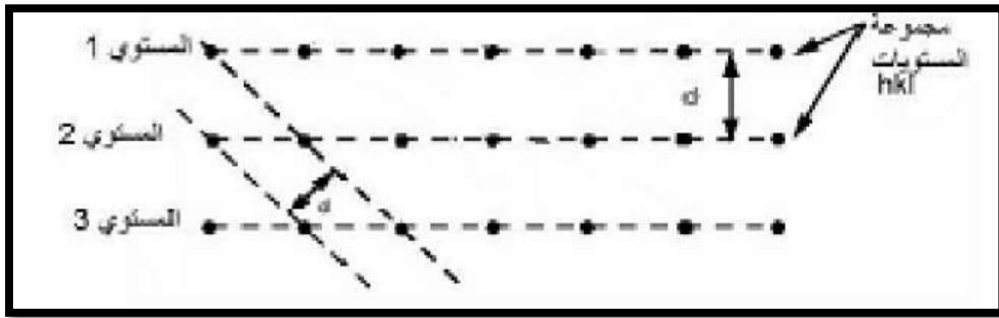
عبارة عن تراص منتظم من الذرات ، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية d_{hkl} ، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ . [15، 16]

1-5-3- مفهوم الانعراج :

الانعراج هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها ، أبسط طريقة هي محززة الانعراج وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافة مقدارها d وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي ، فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة مرتان ثلاث مرات من الطول الموجي فإن التداخل بناء و يعطي نقطة مضيئة ، و اذا كان غير ذلك فالتداخل هدام و يعطي نقطة مظلمة . [17]

1-5-4- المستويات الشبكية :

إن الذرات تنظم في البلورة على 03 اتجاهات ، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية ، يمكن وثق هذه الأخيرة على أن التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات ، و تتمثل على كل مستويات متوازية و متباعدة متساوية و تسمى بالمستويات الشبكية حيث يوضح ذلك بالشكل التالي :



الشكل (I-7) : رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية

هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية ، و كل تشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية . [01]

1-5-5- قانون براغ :

تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما و طرق تبلورها ، على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ ، الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط ، حيث يفترض

أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات ووجد أن الأشعة السينية المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء و يعبر عنه بالعلاقة التالية :

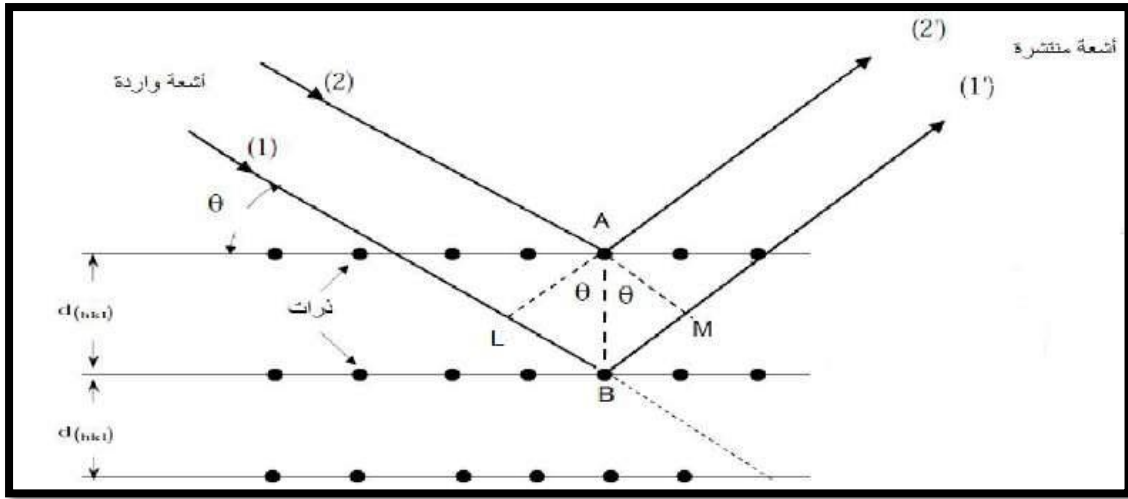
$$\sin \theta = n \lambda d_{hkl}$$

حيث :

n : يمثل عدد صحيح لرتبة الانعكاس .

λ : طول الموجة .

θ : زاوية سقوط الأشعة .



الشكل (8-I) : شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ . [18]

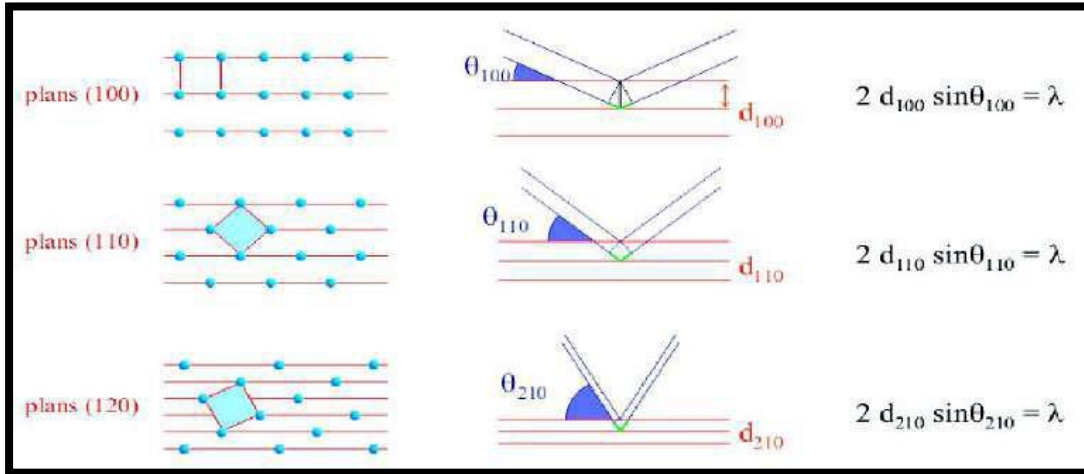
النتيجة المهمة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة $d \leq 2\lambda$ شرطا أساسيا لحدوث انعكاسات براغ وهذا ما يوضح

عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري . [19]

من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية d_{hkl} لكل مستوي و بالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a, b, c) ، و

من ثم تحديد الزمر الفضائية. حيث أنه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة)

كلما تمكننا من قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (9-I) : شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة و المسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة. [20]

6-1- مطيافية رامان :

سميت هذه التقنية على شرف العالم تشاندراسيخار رامان ، و الذي اكتشف أحد ظواهر تبعثر الضوء . تستخدم هذه التقنية في علم دراسة خصائص المواد . وهي أحد أنواع المطيافيات التي تختص بدراسة أنماط اهتزاز جزيئي ، وتعتمد في ذلك على ظاهرة تبعثر (تصادم غير مرن) للضوء على الجزيئات والتي تعرف باسم تبعثر رامان. [22،21]

1-6-1 - جهاز المستعمل في مطيافية رامان :

بدأ العمل في هذه المطيافية رامان هو تركيز حزمة من الضوء (عبر العدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر ، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و إرسالها من خلال monochomator و تقاس الشدة بواسطة الكاشف.

كما هو موضح في الشكل أدناه:



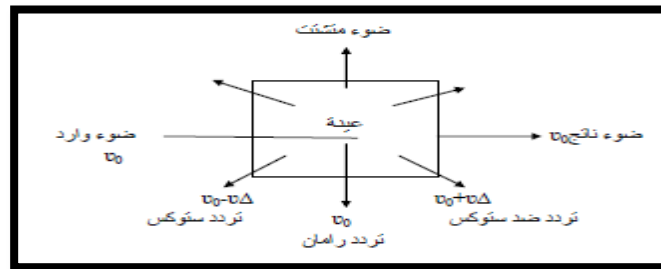
الشكل (I-10) :الجهاز المستعمل في مطياف رامان بجامعة قسنطينة 1

1-6-2- 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 الانتشار غير المرن للفوتونات بعد تفاعل العينة مع شعاع ضوء أحادي اللون (الليزر) . [22]

يعطي الفرق في التردد بين الفوتون المثار و الفوتون المنتشت معلومات عن الطبيعة الكيميائية للمادة.

من حيث المبدأ ، يتم تركيز شعاع ضوئي أحادي اللون (ينتج بواسطة الليزر ذو تردد ν_i) على العينة المراد تحليلها فتسلك الأشعة أثناء مرورها عبر العينة سلوكات مختلفة (يتم إضافة الصورة للدراسة):



الشكل (I-11) : رسم تخطيطي لفعل رامان . [23]

- * ينتشر جزء من الضوء بنفس التردد ν_i للشعاع الوارد ($\nu_s = \nu_i$)، وهو ما يعرف بتشتت رايلي (تشتت مرن) .
- * يصطدم الفوتون الوارد بطريقة غير مرنة (تشتت رامان غير المرن) بجزء في طاقة E'' مما يتسبب في انتقال هذا الأخير الى حالة طاقة E' . خلال هذه العملية ، ينقل الفوتون الوارد جزءا من طاقته الى الجزيء و ينتشر بتردد أقل ν_i . و بتطبيق قانون انحفاظ الطاقة خلال عملية التصادم نجد :

$$hc\bar{\nu}_i + E'' = hc\bar{\nu}_s + E'$$

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

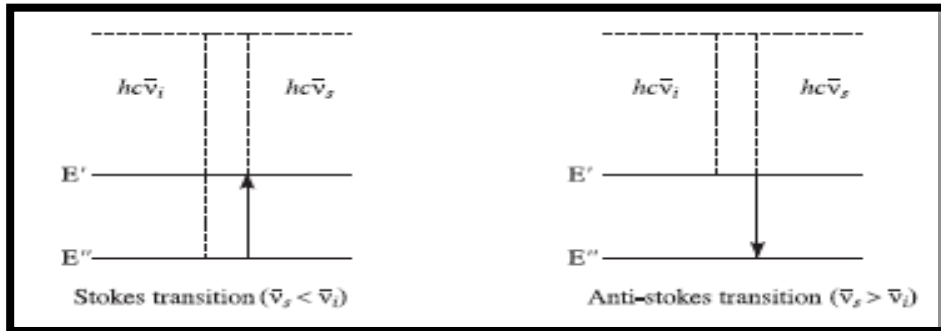
إذا كان $E'' > E'$ فإن إزاحة رامان $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_i - \bar{\nu}_s$ موجبة ، أي $\bar{\nu}_s < \bar{\nu}_i$ ، و يسمى التردد $\bar{\nu}_s$ للضوء المتشتت في هذه الحالة تردد ستوكس .

* يصطدم الفوتون الوارد بشكل غير مرن بالجزء ، وهو في حالة إثارة E' ، و يكتسب طاقة من الجزيء مما يؤدي إلى انتقال هذا الأخير إلى حالة الأدنى E'' . وفي هذه الحالة يمتلك الفوتون المنتشر تردداً $\bar{\nu}_s$ أكبر من تردد الفوتون الوارد $\bar{\nu}_i$ وحسب قانون الحفظ الطاقة :

$$hc\bar{\nu}_i + E' = hc\bar{\nu}_s + E''$$

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

هذه الحالة إزاحة رامان $\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_s)$ سالبة ، أي $\bar{\nu}_i < \bar{\nu}_s$ ويسمى الإشعاع المتشتت ذو التردد العالي بتردد ضد ستوكس .



الشكل (I-12) : تمثيل مستويات طاقة انتشار ستوكس و ضد ستوكس . [24]

7-1- نظرية الكثافة الوظيفية DFT :

لغرض دراسة تركيبية و خصائص بعض المواد خاصة فيزيائيا (حسابيا) نستخدم مثلا معادلة شرودينغر و حلولها لبعض ذرات أو الجزيئات المكونة لمادة معينة في حالة الأنظمة البسيطة . أما في حالة الأنظمة المعقدة نستخدم عددي التقريبات للحصول على أدق نتيجة ممكنة تتناسب مع العينة من بينها نستخدم نظرية الكثافة الوظيفية لغرض الحصول على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية لها .

نظرية DFT (Density Functional Theory) هي التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها معمليا و الهدف من ذلك هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب.

1-7-1 - معادلة شرودينغر للبلورة :

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات ، و لحساب الطاقة الكلية في نظام مكون من جسيمات (أيونات ، إلكترونات) متفاعلة بمعادلة التالية :

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث:

H : دالة الهاملتون .

E : الطاقة الكلية للنظام .

Ψ : دالة الموجية للنظام .

من جهة أخرى الهاملتونيان الكلي يكون مؤلف من الطاقة الكلية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينهما وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ، وعند غياب الحقل الكهربائي يكتب الهاملتونيان كالتالي :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث :

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_N : الطاقة الحركية للأنوية .

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون .

V_{eN} : طاقة تفاعل إلكترون - نواة .

V_{NN} : طاقة تفاعل نواة - نواة .

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mi} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

مع :

m : كتلة الإلكترون i .

M_α : كتلة النواة α .

Z_α : شحنة الأنوية .

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونات i و j .

$|r_i - R_\alpha|$: النواة بين المسافة α والإلكترون i .

$|R_\alpha - R_\beta|$: النواتين بين المسافة α و β .

∇_i^2 مؤثر لابلاس .

معادلة شرودينغر لتكوين بلوري ما تكون فيها مشكلة ألا وهي العدد اللاهائي للذرات و الإلكترونات غير محدود . من أجل ذلك وضعت عدت تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها :

1-7-2- تقريب أويرن - هايمر :

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، و الذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين الكتل الالكترونات و كتل الأنوية ، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترون أكبر بكثير من سرعة النواة . [25]

معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يأخذ حد التفاعل الأنوية فيما بينها ثابت ، حتى تتمكن من تحديد هاملتون جديد أن يصبح هاملتون الكلي للجلمة مؤلف من هاملتون إلكتروني He على الشكل الأتي :

$$He = Te + Vee + VeN$$

وعليه تصبح معادلة شرودينغر كتالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e$$

في هذا المستوي ، هناك عدة طرق لحل معادلة أعلاه ، ونذكر منها طريقة هارتر- فوك ، و تعتمد على الإلكترونات الحرة مع الأنوية وتكون هذه النظريات غالبا في التركيب الكيميائي الكمي ، و لكن بالنسبة للمواد الصلبة فهي أقل دقة لذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية دالية الكثافة DFT الأكثر دقة . [26]

1-7-3- نظرية الكثافة الوظيفية :

في نظرية دالة الكثافة كل خصائص الحالة الأساسية في نظام الجسيمات تتفاعل مع بعضها البعض من حيث الكثافة الإلكترونية ، تعود جذور نظرية الكثافة الوظيفية DFT لنموذج الذي وضعه توماس و فرمي في عام 1927 ومع ذلك لاحظ أن نظرية دالية للكثافة أنشأت فعلا مع ظهور النظريات الأساسية هونبارغ و كوهن الدقيقة في عام 1964 . [26]

نظرية هونبارغ و كوهن :

تعتمد نظرية الكثافة الوظيفية DFT على النظريتين المطروحتين من طرف هونبارغ و كوهن .

➤ النظرية الأولى تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي ($V_{ext}(r)$) كمون الأنوية (هو دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ بحيث :

$$E(\rho) = E(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r$$

$$F(\rho) = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)]$$

مع :

$F(\rho)$: الدالة الشاملة لكثافة الإلكترون ρ

T : الطاقة الحركية .

V_{e-e} : طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون .

➤ أما في النظرية الثانية أظهر هونبارغ و كوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هو الذي يقلل من الطاقة E

(ρ) و جميع الخصائص الأخرى المساوية لدالة الكثافة $E(\rho_0) = \min E(\rho)$

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية .

بنظرية هونبارغ و كوهن حلا مشكلة معادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات ، وفي نظرية دالة الكثافة إذا استطعنا تشكيل الدالة يسهل إيجاد الحالة الأساسية للنظام في كمون خرجي معطى إذن كل العوائق تكوين الدالة $E(\rho)$ حلت في الواقع لا توجد عبارة تحليلية لدالة كثافة الطاقة الحركية $T(\rho)$ لنظام مكون N إلكترون في حالة تفاعل .

[26]

الفصل الثاني :

دراسة التشكل الجزيئي لـ bis(4-acetylphenyl) selenide
من DFT و مقارنتها مع تجربة DRX

II - 1 - مقدمة

بينت الدراسات السابقة المتعددة التي أجريت في السنوات الأخيرة الماضية ، أن الحسابات التابعة و المستندة لنظرية الكثافة الوظيفية DFT بأنها تعطي نتائج جيدة لحالات الأنظمة الجزيئية المختلفة للمركب و بالأخص الأنظمة الجزيئية المعقدة نوعا ما .

في هذا الفصل سنجري سلسلة من العمليات الحسابية لتحديد التوافق الجزيئي لمركب bis(4-acetylphenyl) selenide ، و سوف نقوم بإجراء العمليات الحسابية باستعمال برنامج GAUSSIAN03 باختيار طريقة DFT من البرنامج و الوظيفة MPWP1W91 و القاعدتين MPWP1W91(6-311G) و Lanl2DZ التي تعطي صورة دقيقة للزوايا و أطوال الروابط ، ثم نقوم بالمقارنة الهندسية الجزيئية المحسوبة بطريقة DFT مع المحسوبة تجريبيا بواسطة حيود الأشعة السينية DRX .

II - 2 - الدراسة النظرية :

في هذا الجانب من الدراسة لدينا نظرية الكثافة الوظيفية DFT التي تحسب الأطوال و الزوايا لمركب ، باستخدام برنامج GAUSSIAN03 باختيار طريقة DFT من البرنامج و الوظيفة MPWP1W91 و القاعدة Lanl2DZ و القاعدة MPWP1W91(6-311G).

II - 3 - الدراسة التجريبية :

في هذا الجانب من الدراسة سيتم قياس الهيكل التشكيلي لمركب bis(4-acetylphenyl) selenide باستعمال حيود الأشعة السينية لمعرفة أطوال و زوايا البنية الطيفية له .

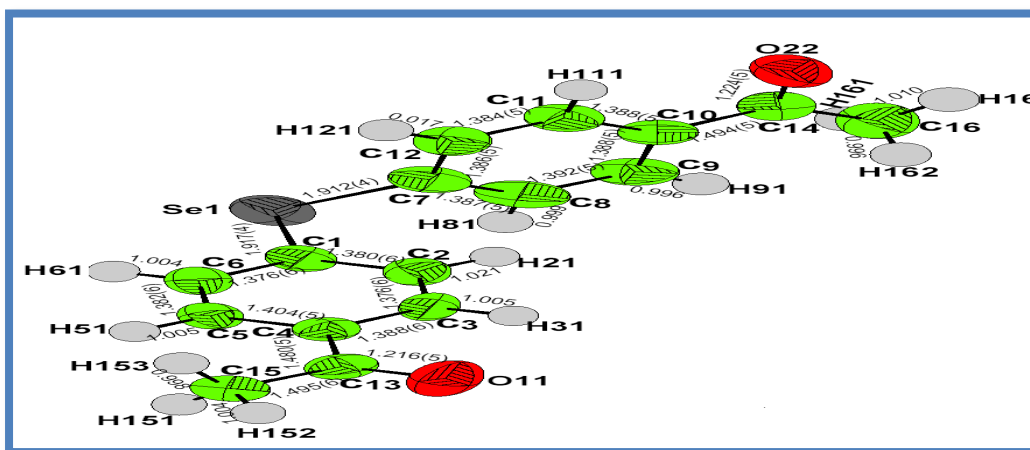
تم إجراء حيود الأشعة السينية على المركب و الحصول على نتائج القياسات من مخبر علم البلورات من جامعة قسنطينة

[34]01

II - 4 - وصف و مناقشة التركيب البلوري ل bis(4-acetylphenyl) selenide

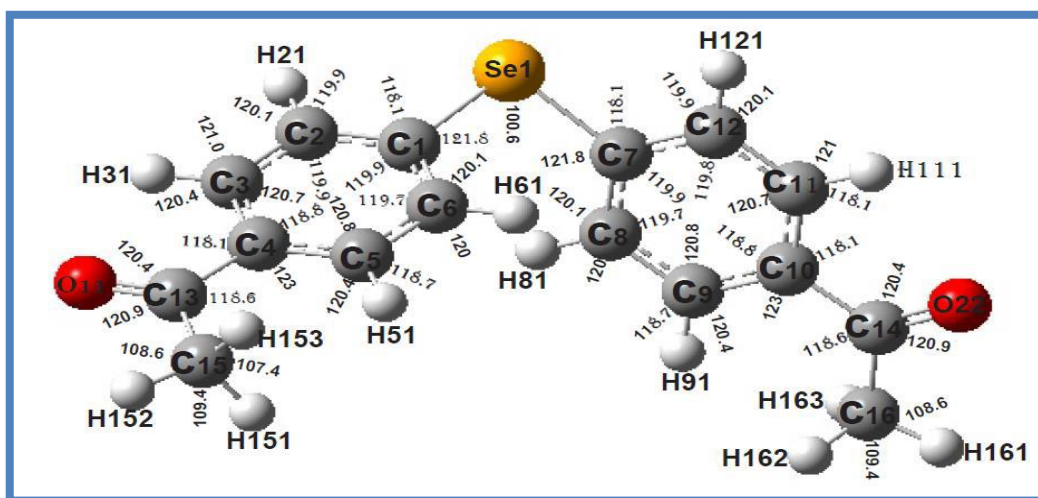
بواسطة حيود الأشعة السينية DRX و DFT:

يتم تمثيل متوسط التشكيل الجزيئي لمركب bis(4-acetylphenyl) selenide بواسطة حيود الأشعة السينية والممثل في الشكل (1-II):



الشكل (1-II): التشكل الجزيئي ب DRX

تم حساب التشكل الجزيئي للمركب bis(4-acetylphenyl) selenide ببرنامج GAUSSIAN03
بDFT بالدالة MPWP1W91 والقاعدتين Lan12DZ و MPWP1W91-6) و (311G
و الممثل في الشكل (2-II):



الشكل (2-II): التشكل الجزيئي ب DFT

لغرض حساب التوافق بين النتائج التجريبية DRX و النتائج النظرية بطريقة DFT نستعمل العلاقة التالية :

$$ACC = \frac{EXP - THEO}{EXP} \times 100$$

في الجدول (1-II) :

سنقوم هنا بحساب زوايا روابط المركب $C_{16}H_{14}O_2SE$ باختيار طريقة DFT و الوظيفة MPWP1W91 وكذا القاعدة Lanl2DZ و مقارنتها مع النتائج التجريبية DRX .

Type de liaisons (Angle)	Angle de liaisons (°)		
	DRX[34]	DFT	
		MPWP1W91	
		Lanl2DZ	Accord%
C1-Se1-C7	99.67	99.55	0.12
Se1-C1-C2	120.7	121.73	0.85
Se1-C1-C6	120.2	118.35	1.53
C2-C1-C6	119	119.83	0.69
C1-C2-C3	120.7	119.95	0.62
C1-C2-H21	119.322	120.09	0.64
C3-C2-H21	119.971	119.95	0.017
C2-C3-C4	121.1	120.68	0.34
C2-C3-H31	120.544	120.95	0.33

C4-C3-H31	118.315	118.35	0.029
C3-C4-C5	117.9	118.90	0.84
C3-C4-C13	119.8	118.57	1.02
C5-C4-C13	122.3	122.51	0.17
C4-C5-C6	120.3	120.70	0.33
C4-C5-H51	120.273	120.50	0.18
C6-C5-H51	119.400	118.78	0.51
C1-C6-C5	120.9	119.90	0.82
C1-C6-H61	119.323	120.11	0.65
C5-C6-H61	119.735	119.98	0.20
Se1-C7-C8	116.2	118.35	1.85
Se1-C7-C12	124.1	121.73	1.09
C8-C7-C12	119.7	119.83	0.10
C7-C8-C9	120.1	119.95	0.12
C7-C8-H81	120.522	120.08	0.36
C9-C8-H81	119.331	119.95	0.51
C8-C9-C10	120.2	120.68	0.39
C8-C9-H91	120.2	120.95	0.62
C10-C9-H91	120.516	118.35	1.79

C9-C10-C11	119.1	118.90	0.16
C9-C10-C14	121.1	118.57	2.08
C11-C10-C14	119.8	122.51	2.26
C10-C11-C12	120.8	120.70	0.082
C10-C11-H111	119.770	120.50	0.60
C12-C11-H111	119.408	118.78	0.52
C7-C12-C11	120	119.90	0.083
C7-C12-H121	120.505	120.11	0.32
C11-C12-H121	119.463	119.98	0.43
O11-C13-C4	120.8	120.3	0.41
O11-C13-C15	118.7	120.56	1.56
C4-C13-C15	120.5	119.10	1.16
O22-C14-C10	119.6	120.32	0.60
O22-C14-C16	120.7	120.56	0.11
C10-C14-C16	119.7	119.10	0.50
C13-C15-H151	109.446	108.96	0.44
C13-C15-H152	108.281	111.00	2.51
H151-C15-H152	110.085	109.04	0.94
C13-C15-H153	109.123	111.00	1.72

H151-C15-H153	110.596	109.08	1.37
H152-C15-H153	109.268	107.67	1.46
C14-C16-H161	108.821	108.96	0.12
C14-C16-H162	109.908	111.00	0.99
H161-C16-H162	108.952	109.05	0.08
C14-C16-H163	109.958	111.00	0.94
H161-C16-H163	109.002	109.08	0.07
H162-C16-H163	110.169	107.67	2.26
Moyen			0.75

* من خلال ملاحظتنا للقيم المحسوبة بطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة Lanl2DZ) و كذا مقارنتها مع قيم التجريبية ل DRX نرى أن معدل متوسط التوافق النسبي لزوايا الروابط في المركب قدر ب 0.75

الجدول (II - 2) :

سنقوم هنا بحساب زوايا روابط المركب $C_{16}H_{14}O_2SE$ باختيار طريقة DFT و الوظيفة MPWP1W91 مع القاعدة MPWP1W91 (6-311G) و مقارنتها مع النتائج التجريبية DRX .

Type de liaisons (Angle)	Angle de liaisons (°)		
	DRX[34]	DFT	
		MPWP1W91	
		MPWP1W91 (6-311G)	Accord%
C1-Se1-C7	99.67	99.14	0.53
Se1-C1-C2	120.7	122.03	1.10
Se1-C1-C6	120.2	118.13	1.56
C2-C1-C6	119	119.77	0.64
C1-C2-C3	120.7	119.95	0.62
C1-C2-H21	119.322	120.09	0.64
C3-C2-H21	119.971	119.95	0.017
C2-C3-C4	121.1	120.68	0.34
C2-C3-H31	120.544	121.06	0.42
C4-C3-H31	118.315	118.21	0.088
C3-C4-C5	117.9	118.78	0.74

C3-C4-C13	119.8	118.53	1.06
C5-C4-C13	122.3	122.67	0.30
C4-C5-C6	120.3	120.73	0.35
C4-C5-H51	120.273	120.43	0.13
C6-C5-H51	119.400	118.83	0.47
C1-C6-C5	120.9	119.94	0.79
C1-C6-H61	119.323	120.08	0.63
C5-C6-H61	119.735	119.96	0.18
Se1-C7-C8	116.2	119.15	2.83
Se1-C7-C12	124.1	120.91	2.75
C8-C7-C12	119.7	119.87	0.14
C7-C8-C9	120.1	119.98	0.09
C7-C8-H81	120.522	119.80	0.59
C9-C8-H81	119.331	120.21	0.73
C8-C9-C10	120.2	120.61	0.34
C8-C9-H91	120.2	121.15	0.79
C10-C9-H91	120.516	118.22	1.90
C9-C10-C11	119.1	118.98	0.10
C9-C10-C14	121.1	118.46	2.18

C11-C10-C14	119.8	122.54	2.28
C10-C11-C12	120.8	120.56	0.18
C10-C11-H111	119.770	120.50	0.60
C12-C11-H111	119.408	118.92	0.40
C7-C12-C11	120	119.96	0.03
C7-C12-H121	120.505	119.85	0.54
C11-C12-H121	119.463	120.18	0.60
O11-C13-C4	120.8	120.25	0.45
O11-C13-C15	118.7	120.21	1.27
C4-C13-C15	120.5	119.53	0.80
O22-C14-C10	119.6	120.12	0.43
O22-C14-C16	120.7	120.32	0.31
C10-C14-C16	119.7	119.54	0.13
C13-C15-H151	109.446	108.64	0.73
C13-C15-H152	108.281	111.32	2.80
H151-C15-H152	110.085	109.00	0.98
C13-C15-H153	109.123	111.32	2.01
H151-C15-H153	110.596	108.98	1.46
H152-C15-H153	109.268	107.52	1.59

C14-C16-H161	108.821	108.67	0.13
C14-C16-H162	109.908	111.19	1.16
H161-C16-H162	108.952	108.95	0.18
C14-C16-H163	109.958	111.40	1.31
H161-C16-H163	109.002	109.03	0.025
H162-C16-H163	110.169	107.51	2.41
Moyen			0.79

* نرى هنا أن القيم المحسوبة بنفس الطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة MPWP1W91 (6-311G) بمقارنتها مع قيم DRX التجريبية نجد أن متوسط معدل التوافق النسبي قدر ب 0.79 بالنسبة لزوايا الروابط في ذات المركب .

الجدول (II-3):

سنقوم بحساب أطوال الروابط في المركب $C_{16}H_{14}O_2SE$ بطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة Lnl2DZ) و مقارنتها مع النتائج التجريبية لل DRX .

Type de liaisons (Distances)	Distances de liaisons (Å)		
	DRX[34]	DFT	
		MPWP1W91	
		Lnl2DZ	Accord%
Se1-C1	1.917(4)	1.951	1.77
Se1-C7	1.912(4)	1.951	2.03
O11-C13	1.216(5)	1.249	2.71
O22-C14	1.224(5)	1.249	2.04
C1-C2	1.380(6)	1.406	1.88
C1-C6	1.376(6)	1.404	2.03
C2-C3	1.376(6)	1.397	1.52
C2-H21	1.021	1.084	6.17
C3-C4	1.388(6)	1.408	1.44
C3-H31	1.005	1.084	7.86
C4-C5	1.404(5)	1.408	0.28
C4-C13	1.480(5)	1.494	0.94

C5-C6	1.382(6)	1.398	1.15
C5-H51	1.005	1.084	7.86
C6-H61	1.004	1.084	7.96
C7-C8	1.387(5)	1.406	1.36
C7-C12	1.386(5)	1.404	1.29
C8-C9	1.392(5)	1.397	0.35
C8-H81	0.999	1.084	8.50
C9-C10	1.388(5)	1.408	1.44
C9-H91	0.996	1.084	8.83
C10-C11	1.388(5)	1.408	1.44
C10-C14	1.494(5)	1.494	0
C11-C12	1.384(5)	1.398	1.01
C11-H111	0.998	1.084	8.61
C12-H121	1.017	1.084	6.58
C13-C15	1.495(6)	1.513	1.20
C14-C16	1.489(6)	1.513	1.61
C15-H151	0.988	1.090	10.32
C15-H152	1.004	1.095	9.06
C15-H153	0.998	1.095	9.71

C16-H161	1.010	1.090	7.92
C16-H162	0.996	1.095	9.93
C16-H163	0.995	1.095	10.04
Moyen			4.44

* هناك توافق كبير بين قيم التجريبية لل DRX مع القيم النظرية المحسوبة بطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة Ln12DZ) وقدّر هذا التوافق ب 4.44 .

الجدول (II - 4):

سنقوم بحساب أطوال الروابط في المركب $C_{16}H_{14}O_2SE$ بطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة MPWP1W91 (6-311G)) و مقارنتها مع النتائج التجريبية لل DRX .

Type de liaisons (Distances)	Distances de liaisons (Å)		
	DRX[34]	DFT	
		MPWP1W91	
		MPWP1W91 (6-311G)	Accord%
Se1-C1	1.917(4)	1.934	0.88
Se1-C7	1.912(4)	1.935	1.20
O11-C13	1.216(5)	1.242	2.13
O22-C14	1.224(5)	1.241	0.011
C1-C2	1.380(6)	1.395	1.08
C1-C6	1.376(6)	1.398	1.59
C2-C3	1.376(6)	1.389	0.94
C2-H21	1.021	1.080	5.77
C3-C4	1.388(6)	1.400	0.86
C3-H31	1.005	1.080	7.46
C4-C5	1.404(5)	1.400	0.28

C4-C13	1.480(5)	1.483	0.20
C5-C6	1.382(6)	1.387	0.36
C5-H51	1.005	1.080	7.46
C6-H61	1.004	1.080	7.56
C7-C8	1.387(5)	1.396	0.64
C7-C12	1.386(5)	1.395	0.64
C8-C9	1.392(5)	1.388	0.28
C8-H81	0.999	1.080	8.10
C9-C10	1.388(5)	1.399	0.79
C9-H91	0.996	1.080	8.43
C10-C11	1.388(5)	1.400	0.86
C10-C14	1.494(5)	1.486	0.53
C11-C12	1.384(5)	1.389	0.36
C11-H111	0.998	1.080	8.21
C12-H121	1.017	1.079	6.09
C13-C15	1.495(6)	1.503	0.53
C14-C16	1.489(6)	1.502	0.87
C15-H151	0.988	1.091	10.42
C15-H152	1.004	1.091	8.66

C15-H153	0.998	1.085	8.71
C16-H161	1.010	1.091	8.01
C16-H162	0.996	1.091	9.53
C16-H163	0.995	1.085	9.04
Moyen			3.77

* هناك توافق جيد بين القيم النظرية المحسوبة بطريقة DFT (الدالة MPWP1W91 و القاعدة (MPWP1W91 (6-311G)) و القيم التجريبية ل DRX قدر ب 3.77 .

II - 5 - مناقشة النتائج :

وقد قمنا بمقارنة النتائج النظرية DFT والنتائج التجريبية DRX ولاحظنا أن هناك تغير طفيف في النتائج ويعود ذلك إلى :

- كل مادة ذراتها تهتز في الحرارة وهذه الحركة تؤدي الى تغير طفيف في الأبعاد.
- التفاعل بين الجزيئات(الروابط الهيدروجينية تسمى التفاعلات الضعيفة) وعن هذا التجاذب يحدث تغير طفيف في الأبعاد وارتجاج الجزيئات .
- ومن جهة أخرى يكون التوافق متقارب نوعا ما في بعض القيم يكون ذلك راجع أن الدراسة التجريبية للجزيء تمت في درجة حرارة الغرفة و تحت ضغط معين ، أما الطريقة النظرية المعتمدة في دراستنا فالجزيء يكون معزولا.

II - 6 - الخاتمة

أوصلت الحسابات في ميكانيك الكم التي أجرتها طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بالدالة MPWP1W91 و القاعدتين (6-311G)MPWP1W91 و القاعدة Ln12DZ برنامج GAUSSIAN03 إلى تماثل نسبي في أطوال و زوايا الروابط للمركب بمقارنتها مع النتائج التجريبية ل DRX .

الفصل الثالث :

الدراسة الطيفية

bis(4-acetylphenyl) selenide

III-1- مقدمة :

في هذا الفصل سنقوم بتقديم دراسة اهتزازية ل bis(4-acetylphenyl) selenide ، حيث استعملنا خلال دراستنا التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و مطيافية رامان لغرض تحديد أنواع الاهتزازات لمختلف الأنماط من الاهتزاز ولقد تم إجراؤها بعد تحسين الجزيء من ميكانيك الكم بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية DFT .

*ستتم مقارنة نتائج الحساب بدراسات التحليل الطيفي IR و رامان

III - 2 - الدراسة النظرية ل bis(4-acetylphenyl) selenide :

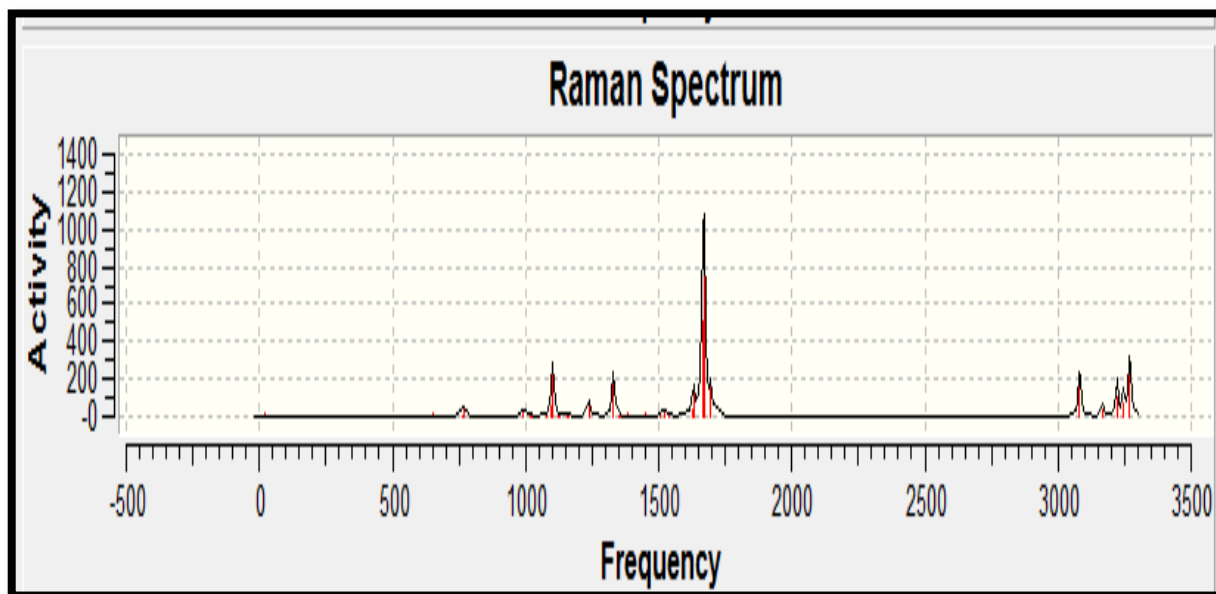
للقيام بجميع الحسابات النظرية للتشكل الجزيئي قمنا بالاستخدام سلسلة برامج Gaussian03 التي من خلالها يمكن الحصول على نتائج دقيقة .

بعد ما تحصلنا على رسم للجزيء بواسطة Gaussian03 قمنا بالاختيار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة MPWP1W91 والقاعدة Lanl2DZ فوجدنا قيمة الطاقة $E = -777.52$ a.u والوظيفة B3LYP مع القاعدة Lanl2DZ فكانت قيمة الطاقة $E = -777.68$ a.u

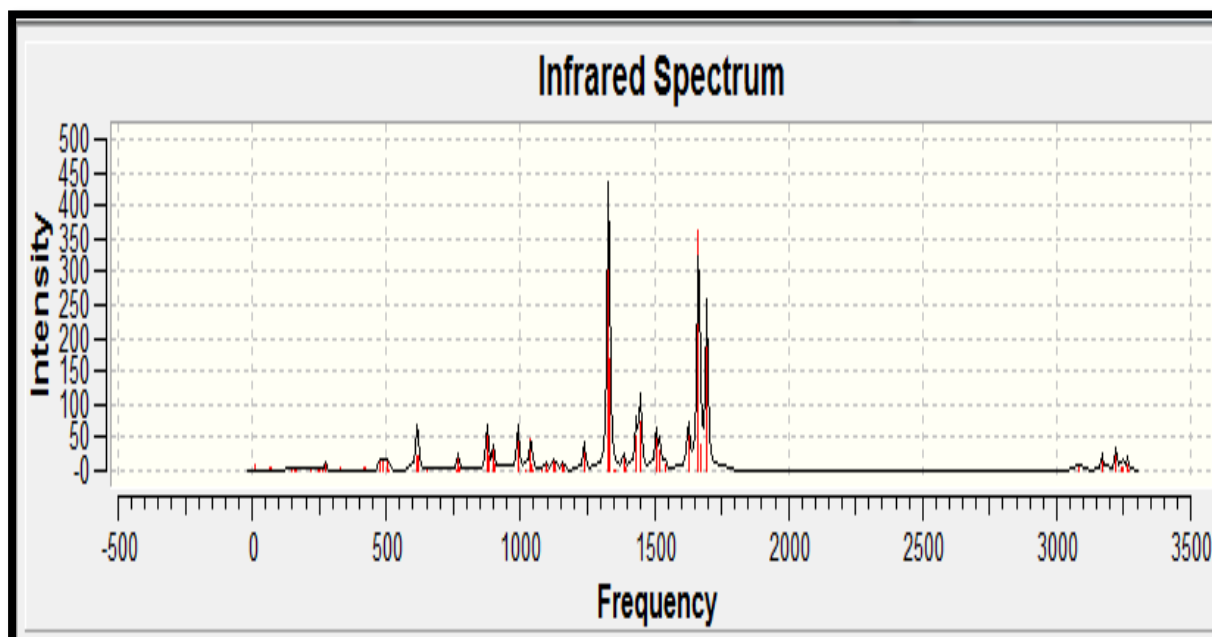
فمن بين هذه الدراسات سنقوم باختيار الطاقة الأدنى التي تم الحصول عليها بواسطة (B3LYP Lanl2DZ) لاستقراريتها والتشكل الجزيئي له تناظر C_{2v} وعزم ثنائي القطب $\mu = 0.7641$ debye ونقوم بحساب الاهتزازات للجزيء وتحليل البيانات التي تم جمعها من طيف IR و رامان ومعالجتها بواسطة ال ORIGIN .

III - 3 - طيف الأشعة تحت الحمراء و رامان وطرق الاهتزاز الداخلية محسوبة من DFT مع B3LYP و Lanl2DZ من bis(4-acetylphenyl) selenide

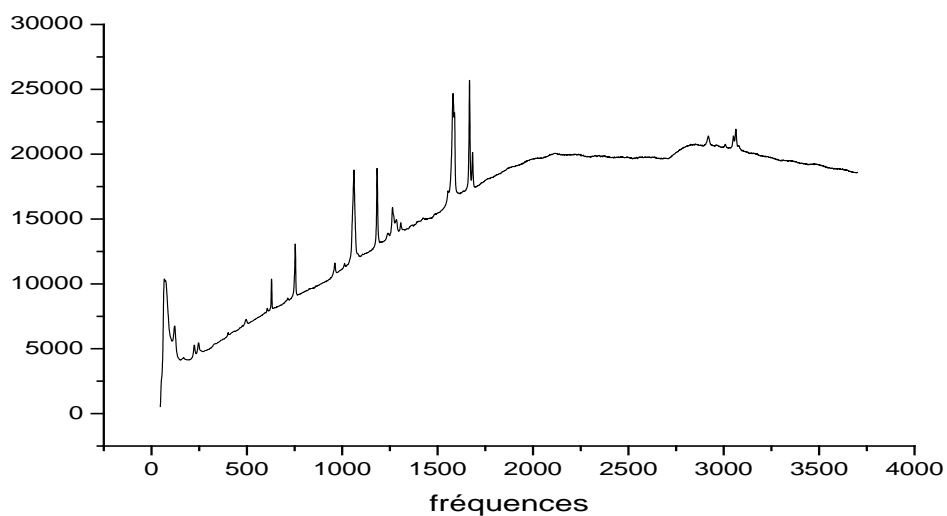
في دراسة أوضاع اهتزاز ($C_{16}H_{14}O_2SE$) يتم تقديم حسابات التردد مع سلسلة برنامج GAUSSIAN03 باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة Lanl2DZ كما لاحظنا في الفصل السابق، ومقارنتها مع النتائج التجريبية (طيف الأشعة تحت الحمراء و رامان) .



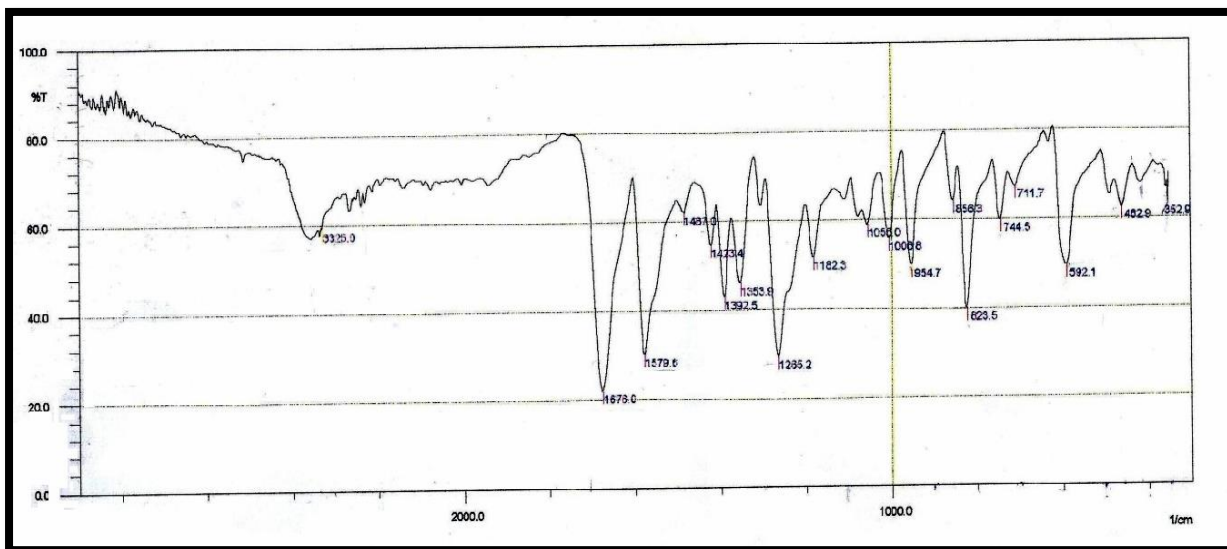
الشكل (III-1) : طيف الأشعة رامان النظري



الشكل (III-2) : طيف الأشعة تحت الحمراء النظري



الشكل (III-3) : طيف الأشعة رامان التجريبي [34]



الشكل (III-4) : طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي [34]

الجدول (III – 1) :

مقارنة بين الترددات المحسوبة من DFT والنتائج التجريبية المشاهدة في طيف رامان وطيف الأشعة تحت الحمراء ل bis(4-acetylphenyl) selenide

الرقم	التردد	IR[34]	RAMAN[34]
1	8.7855		
2	21.2918		
3	31.4447		
4	64.8119		
5	71.0295		67
6	77.2254		
7	94.2264		
8	143.69		121
9	150.145		169
10	150.243		
11	159.264		
12	214.014		225
13	242.908		
14	246.601		
15	260.651		247
16	270.623		
17	326.513	352.9	

18	410.989		
19	414.079		
20	418.442		402
21	418.995		
22	473.763	452.9	
23	484.448		
24	494.267		
25	503.918		496
26	604.95		
27	605.217		607
28	611.397		
29	613.665		
30	646.365		620
31	646.683		
32	750.43	711.7	
33	753.046	744.5	
34	754.696		
35	758.825		754
36	867.643	856.3	
37	873.322		
38	893.096		

39	895.568		
40	975.407	945.7	
41	976.517		
42	1011.76	1000.8	
43	1013.77		961
44	1028.32		
45	1031.91		
46	1038.62		
47	1039.18		1012
48	1068.15	1056.0	
49	1068.17		
50	1072.88		
51	1081.24		
52	1109.27		
53	1112.58		
54	1147.62		
55	1149.85	1182.3	
56	1227.8		
57	1228.16	1285.2	1183
58	1302.91		1240
59	1305.85		1264

60	1337.74	1353.9	
61	1344.73		
62	1385.95	1392.5	1307
63	1364.66		
64	1418.82		
65	1420.08	1423.4	
66	1428.57		
67	1431.29		
68	1494.68	1487.0	1423
69	1494.81		
70	1508.97		
71	1508.98		
72	1519.6		
73	1520.5		
74	1593.04	1579.6	
75	1597.53		
76	1630.05		1581
77	1637.03		
78	1658.58	1676.0	1667
79	1659.1		1683
80	3048.03		2920

81	3048.03		
82	3126.23		2963
83	3126.23		
84	3182		3008
85	3182.05		3051
86	3209.13		
87	3209.19		
88	3210.95		3063
89	3211.61		3080
90	3231.14		
91	3231.5		
92	3235.57	3325.0	
93	3235.82		

III-4- مناقشة النتائج:

لاحظنا أن كل قيم التردد المحسوبة التي تحصلنا عليها من DFT ايجابية لذلك لا توجد ترددات متداخلة. مما يفسر الاختيار الجيد للطاقات الوظيفية المستخدمة في الدراسة.

- * كل مادة ذراتها تهتز في الحرارة وهذه الحركة تؤدي الى تغير طفيف في الاهتزاز .
- * التفاعل بين الجزيئات (الروابط الهيدروجينية تسمى التفاعلات الضعيفة) وعن هذا التجاذب يحدث تغير طفيف في الاهتزاز و ارتجاج للجزيئات .

III - 5 - تعريف الحركات الاهتزازية bis(4-acetylphenyl)selenide :

III - 5-1- تمدد الرابطة C-H :

يتم فيها شد وامتداد لرابطة C-H وتوافق الترددات التالية :

$$3210.95\text{cm}^{-1} \text{ و } 3209.13\text{cm}^{-1}$$

III - 5-2- اهتزاز حلقة البنزين :

تمدد الحلقة **Str ring** : شدة الخطوط امتداد حلقة البنزين والترددات الموافقة لها هي :

$$1028.77\text{cm}^{-1} \text{ و } 1013.77\text{cm}^{-1}$$

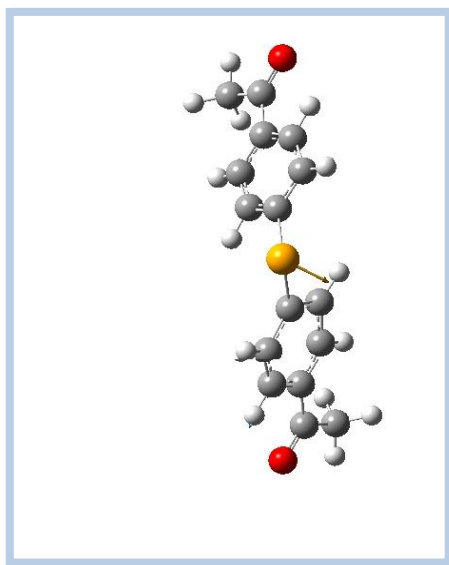
III - 5-3- اهتزاز الرابطة C=O :

أوضاع تمدد الرابطة C=O هي 1659.1cm^{-1} و 1658.58cm^{-1}

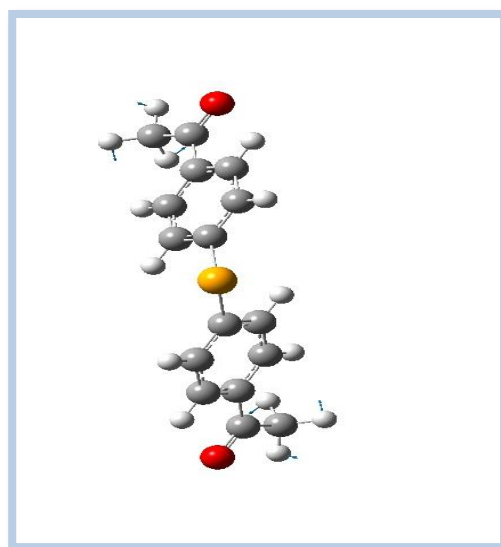
III - 5-4- مظلية الميثيل :

تظهر انماط حركة المظلة لمجموعة الميثيل

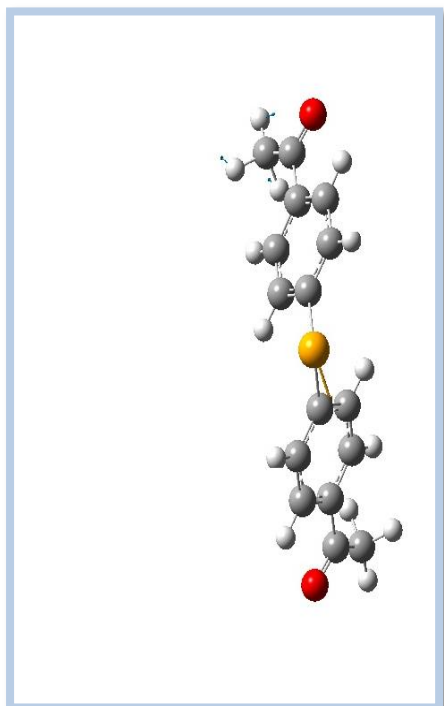
III-6- الحركات الاهتزازية ل bis(4-acetylphenyl) selenide :



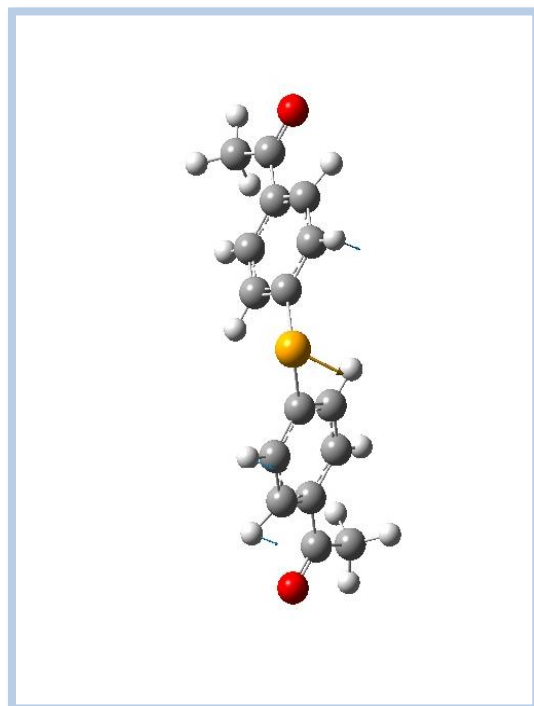
تأرجح CH_3^{-1} 150.145cm^{-1}



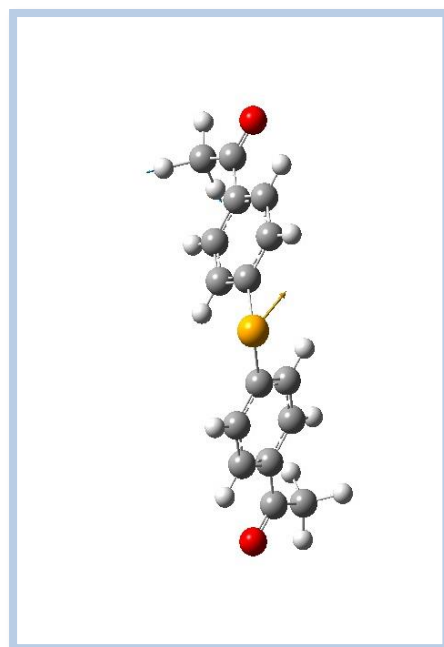
تشوه حلقة البنزين 646.365cm^{-1}



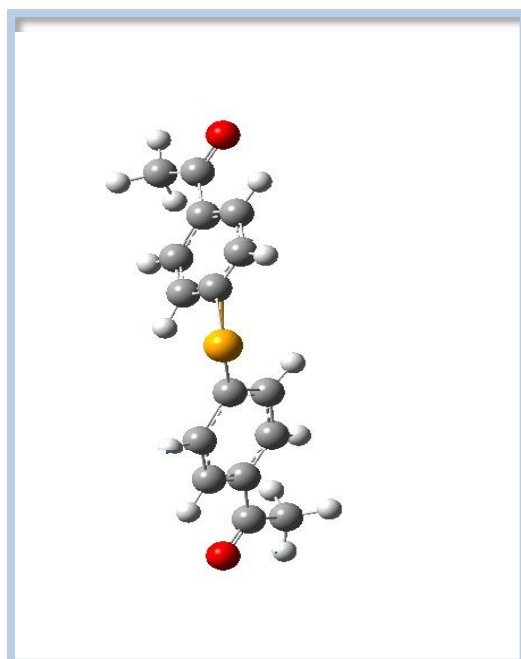
975.407cm⁻¹



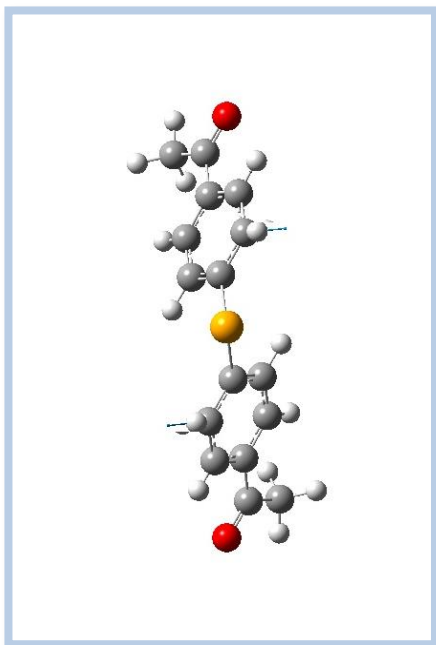
893.096cm⁻¹. حركة تأرجح C-H



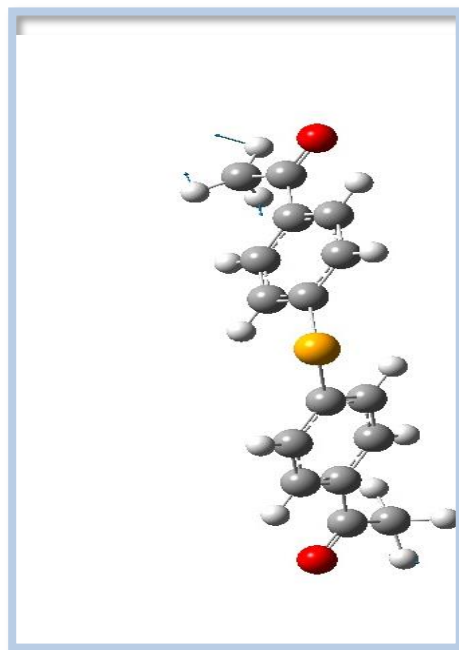
3048.03cm⁻¹ تمدد CH₃



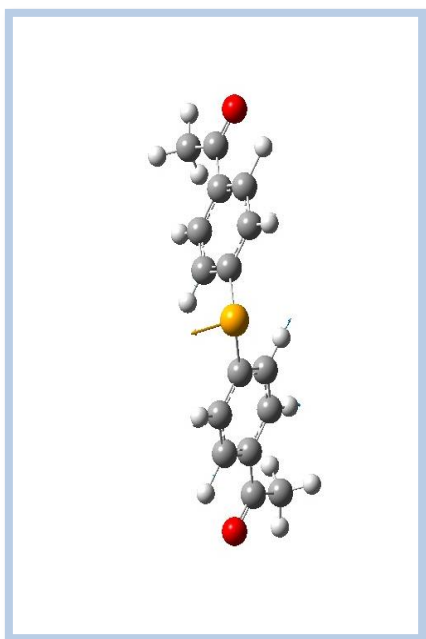
1072.88cm⁻¹



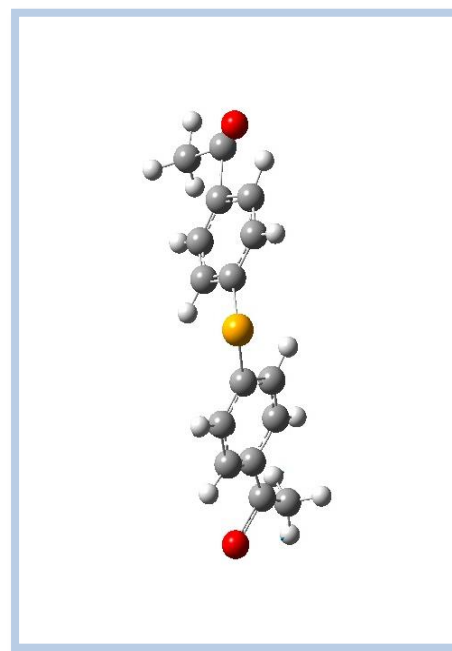
تمدد 3209.13cm^{-1} C-H



حركة مقصية 1150.98cm^{-1} CH₃



3231.14cm^{-1}



حركة تمدد 1659.1cm^{-1} C=O

III - 7 - خاتمة :

من خلال ما قمنا به في الدراسة الطيفية للجزيء bis(4-acetylphenyl) selenide بواسطة الأشعة تحت الحمراء و أشعة رامان وباعتماد على الطرق الحاسوبية و النظرية الكثافة الوظيفية DFT من سلسلة برنامج Gaussian03 والتي أجرينا بواسطتها حسابا نظريا لبنية و تشكل الجزيء بالاختيار الوظيفية B3lyp والقاعدة Lanl2DZ والتي أعطت نتائج قريبة من تلك التجريبية .

ومن جهة أخرى أكدت الحسابات النظرية وجود بعض التشوهات للجزيء وأيضا مكنت من الحصول على ترددات مختلفة للاهتزاز .

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة :

في هذا العمل اخترنا المركب bis(4-acetylphenyl) selenide الذي تحصلنا عليه من اجل دراسته نظريا DFT وتجريبا IR و RAMAN و DRX و المقارنة بينهما.

ومن اجل معرفة الغرض من تركيبه وخصائص بعض المواد فيزيائيا قمنا بدراستها بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية DFT، وهي أداة رياضية لحل مشاكل الأنظمة المتعددة الجسيمات.

والهدف من عملنا وتجربتنا هو إجراء دراسة بنيوية لتشكيل الجزيئي وأيضا مطيافية الأشعة تحت الحمراء مطيافية رامان للجزيء.

وقد تحصلنا على التشكل الجزيئي ل bis(4-acetylphenyl) selenide بواسطة الحسابات النظرية DFT باستخدام سلسلة برامج GAUSSIAN03 باستخدام الوظيفة B3LYP و MPWP1W91 والقاعدة LanL2DZ لحساب الأطوال والزوايا المركب ومقارنتها مع التجربة DRX .

ويتوافق التشكل الجزيئي الخاص ب bis(4-acetylphenyl) selenide بالقرب من التناظر C2 الذي تم الحصول عليه بواسطة إل DFT مع أدنى طاقة تشكل لتشكيل أكثر استقرارا .

وقد قمنا بالدراسة الطيفية للمركب بالأشعة تحت الحمراء وأشعة رامان من اجل تسليط الضوء على مختلف أنواع حركات الجزيء وفصلها ، واستخدمنا الحسابات النظرية لهذه الأنماط من الاهتزاز بعد تحسين الجزيء من ميكانيك الكم بمساعدة إل DFT بواسطة الدالة B3LYP مع القاعدة LanL2DZ.

عند مقارنة نتائج الحساب مع الدراسات التجريبية والنظرية للمركب ، وجدنا أن هناك توافق جيد بين نظرية الكثافة الوظيفية DFT و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و رامان .

قائمة المراجع

قائمة مراجع

✓ المراجع العربية :

- [01] سميحة بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرميل كثنان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة-، الجزائر، 2012.
- [04] بوراس شهرزاد، دراسة مطيافية و نظرية للجزيء dimethoxybenzaldehyde، مذكرة ماستر أكاديمي، علوم المادة، قسم الفيزياء، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -، الجزائر، 2021.
- [06] مُجَّد عبد القادر محرم، سميرة مُجَّد ربيع، أساسيات و تطبيقات مطيافية رامان، دار النشر للجامعات، ص 23-24، أول أغسطس 2001.
- [07] أحمد الصفار، الطرق الألية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية 100-125. 1991.
- [10] المصدر عبد المنعم السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية و البيوكيميائية، الدار العربية للنشر و التوزيع، مصر، ص 59-67، (1997).
- [12] د نعيم عبد القادر أحمد، أ د مُجَّد أمين سليمان، " علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي سنة 2005 .
- [13] أ.د. يسرى مصطفى" فيزياء الحالة الصلبة "الجزء الأول. منشورات دار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر ليبيا(2007).
- [14] د. هشام إبراهيم الخطيب، " مبادئ الإشعاع والوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري للنشر والتوزيع سنة 2005.
- [15] س.تامة، تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2013.
- [20] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيري، سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد، دار الفكر العربي، القاهرة مصر، 2005.

- [23] مروة رزاق زوازي ، دراسة بنيوية و مطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة ، مذكرة ماستر أكاديمي ، قسم الفيزياء ، كلية العلوم الدقيقة ، جامعة الشهيد حمه لخضر ، الوادي ، 2019.
- [31] نجوان حسان ياسر، امير غازي محي ، سجاد حسين حسن ، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ، جامعة القادسية ، 2017
- [32] بثينة . ع.م.ا ، الفيزياء التطبيقية في عالمنا المعاصر، المنهال ، ص 55 ، 2009 .

✓ المرجع الأجنبية :

- [02] <http://nasa.in.Arabic/r/a/3867.02> (2019).
- [03] <https://nasainarabic.net/education/articles/view/what-is-the-electromagnetic-spectrum>.
- [05] FRANCIS.ROUESSAC-ANNICK ROUESSAC, méthode technique instrumentales modernes, Masson pari, (1992).
- [08] C.NAGAMOUTTOU, Traitement thermique et caractérisation physico-chimique de matériau carbonés, Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière divisé, Université d'orléans, (2006).
- [09] M. BOHIC, Caractérisation de la surface de la pigment traites par des polysters ,thèse de doctorat, Ecole de paris, (2007).
- [11] V. Maget, Développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de lignes de base et du spectre de raie, Univ-Henri Poincaré, page 20-21, (2005).
- [16] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni , D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, Acta Cryst. A52, C-79 (1996).

- [17] M. Katih, "Condition de diffraction des rayon X par cristal", Tétouan, (2009).
- [18] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", mémoire magister en chimie , université mentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [19] Lounis CHEKOUR , Elément de diffraction de rayons X, université Mentouri de Constantine p8-11.
- [21] Raman Spectroscopy / February 15, 2006 / Advanced Physics Laboratory.
- [22] M. Schmitt & J. Popp, Raman spectroscopy at the beginning of the 21st century, Journal of Raman Spectroscopy 2006.
- [24] R.B.SIGH, Introduction to modern physics, second edition, p582-601.
- [25] Z.M. Pu Wang, J. Stadnik , Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235
- [26] M. A. El Khakani and M . Chaker (1993). "Physical Properties of the X-Ray Membrane Materials". Journal of Vacuum Science and Technology B11 .
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T.V. Jr., K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Pet, J.A. Pople, GAUSSIAN03. Gaussian Inc., Wallingford, (2004). <https://gaussian.com/g03citation/>.
- [28] S. Zeroual, Conformation moléculaire, structure cristalline,

Spectroscopie vibrationnelle du dibromomésityléne. Conséquences des intermoléculaires dans les halogénomésitylénes cristallisés, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2013).

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

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

[33] WWW.hazemasakkek.com.

[34] Bouraoui, H., Boudjada, A., Bouacida, S., Mechehoud, Y. & Meinel, J. (2011). Acta Cryst. E67, o941

المُلْحَق

1- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي :

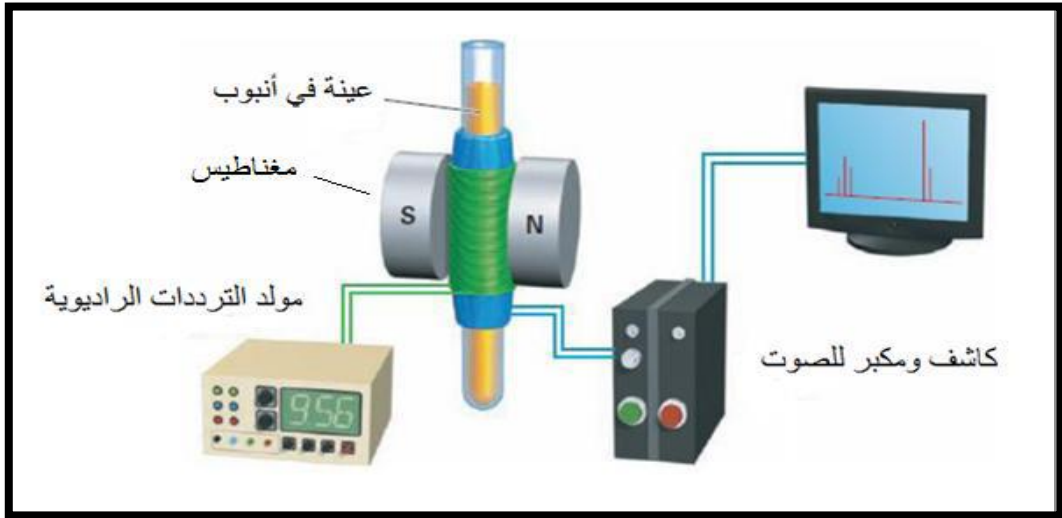
هي تقنية تتركز على التفاعل بين المركبة المغناطيسية لشعاع كهرومغناطيسي والعزم المغناطيسي الذي تملكه بعض الأنوية (العزم النووي المغناطيسي)، وقد لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة في نهاية سنة 1946 من طرف العالمان فليكس بلوخ وإدوارد بورسيل وتحصلوا على جائزة نوبل سنة 1952. [28]

2- مبدأ مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN :

يعتمد مبدأ الرنين النووي المغناطيسي على سلوك العزم المغناطيسي للأنوية ذرية معينة تحت تأثير الحقول المغناطيسية الخارجية الثابتة أو المتغيرة، والحقول المحلية الناجمة عن الأنوية المحيطة وتوزيع الشحنات الإلكترونية حول النواة التي يتم دراستها. [29]

3- مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي :

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء أساسية كما هو موضح في الشكل التالي :



مطياف الرنين النووي المغناطيسي [30]

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 مجالاً مغناطيسياً متجانساً وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة

2- وحدة التكامل الإلكترونية:

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

3- مصدر إنتاج موجة أشعة الراديو:

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو حيث تغذى في سلك مزدوج ملفوف حول العينة والذي يسمى مل 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 أنابيب من الزجاج قطرها حوالي (5 mm) لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتوربين يدار بالهواء يمكن بواسطته تدوير الأنبوبة حول محورها الراسي عدة مئات من الدورات في الدقيقة ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي .

5- وحدة الكشف :

يمكن الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف اخر من السلك يحيط بالعينة أيضا ويكون عموديا على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي يطلق عليه ملف الاستقبال ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل الى المستقبل حيث يتم تكبيره وتسجيله [31]

4- تطبيقات جهاز الرنين النووي المغناطيسي :

تعتبر تقنية الرنين النووي المغناطيسي تقنية المستقبل، ويتوقع العلماء بأن التطورات المستمرة في هذا المجال ستفتح آفاقا علمية واسعة وستغير الكثير من المفاهيم والنظريات [32]

- 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:

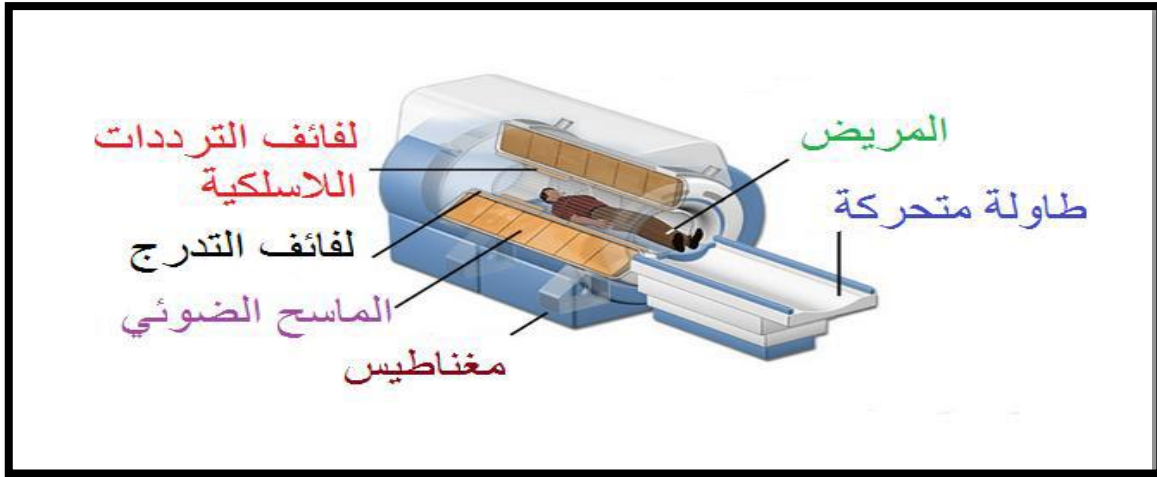
- دراسة تأثير الأنوية المختلفة وأماكن تواجدتها وعلاقتها ببعضها .

- استنباط الصيغ التركيبية والتشكيل الفراغي للمركبات العضوية .
- جمع معلومات عن الهيكل البنائي للجزيئات .
- الرنين المغناطيسي في التشخيص الطبي
- دراسة سرعة تفاعلات بعض المركبات الكيميائية .

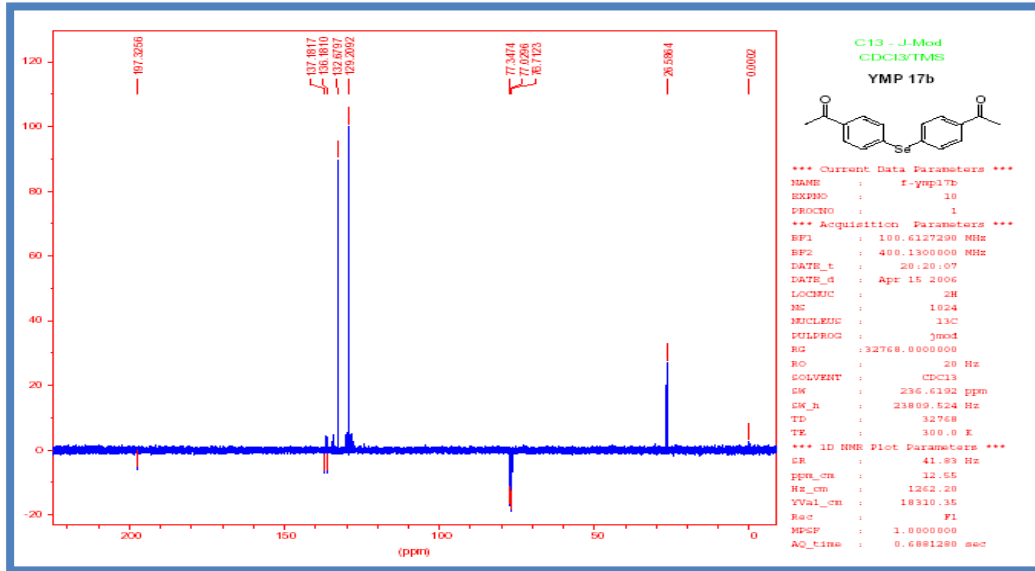
4-1- التصوير بالرنين المغناطيسي IRM :

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 لاحتوائه على الماء (المكون من أنوية الهيدروجين (البروتونات)) والتي تعد الأساس في عمل جهاز الرنين النووي المغناطيسي [32]

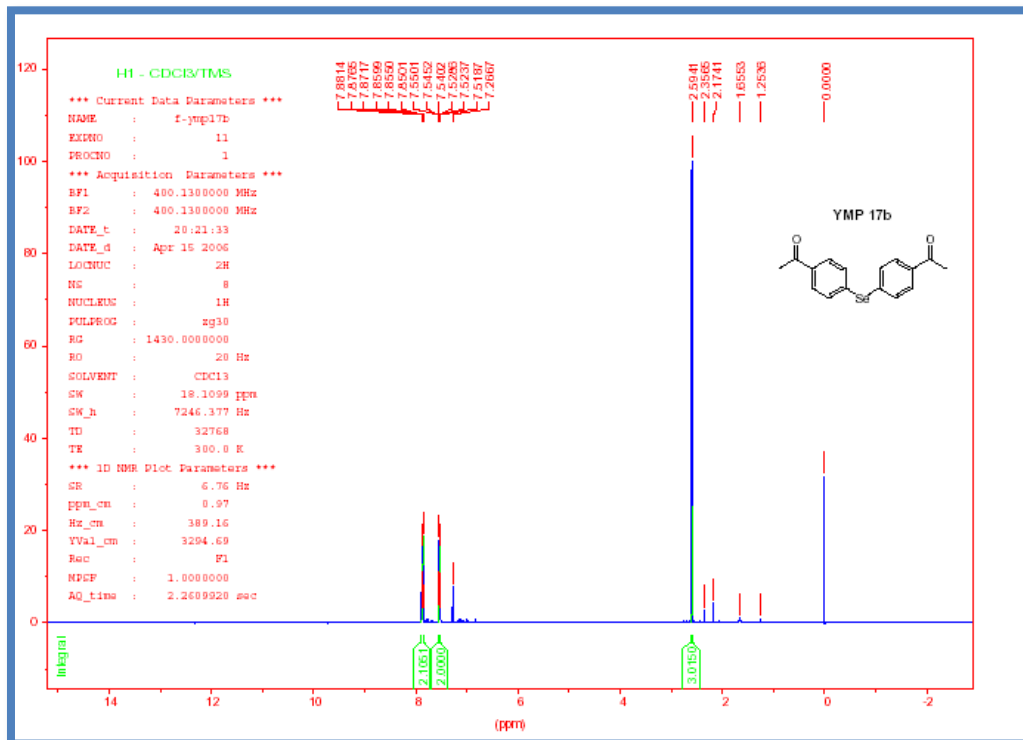
- يستخدم مجال مغناطيسي قوي وموجات الراديو، حيث يقوم المغناطيس بترتيب ذرات الهيدروجين في الجسم في مستوى واحد والموجات الراديوية تعمل على زيادة طاقة هذه الذرات ويقوم الحاسوب بقياس الفترة الزمنية التي تستغرقها الذرات للرجوع إلى المستوى نفسه وبعدها تظهر الصورة في أفضل شكل.
- يعطي هذا الجهاز صورة واضحة ودقيقة جدا مما يساعد في تشخيص الأمراض مبكرا وبواسطته يمكن الحصول على صور مختلفة الأشكال وتفادي استعمال الأشعة السينية أو الحقن بالأصبغ، وهو ما لا يمكن الحصول عليه بواسطة أي جهاز آخر، ويعطي الشكل جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي



جهاز التصوير بالرنين النووي المغناطيسي [33]



RMN : C¹³



RMN : H¹

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، و مطيافية الرنين المغناطيسي، فكل منها مكمل للأخرى وتختلف من حيث طبيعة المبدأ التفاعل أي الحالة النشطة للاهتزازات فبناء صورة اهتزازية كاملة للجزيء، يجب استخدام كل التقنيات .

ملخص

في هذه الدراسة قمنا بتحديد البنية البلورية للجزيء ل **bis(4-acetylphenyl) selenide** و اعتمدنا على طريقتين التجريبية و النظرية حيث الطريقة التجريبية تمت من خلال انعراج الأشعة السينية **DRX** و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية رامان عند درجة حرارة **293 K** أما نظريا اعتمدنا على سلسلة برامج **GAUSSIAN 03** باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية **DFT**. بدقة مع الدالة **MPW1PW91** و **B3LYP** و القاعدتين **6-311G** و **Lanl2DZ** على التوالي ، و التي تتوافق مع المنتجات العضوية من اجل الوصول الى نتائج متقاربة جد مقارنة مع تلك التي تم الحصول عليها تجريبيا .

من جهة أخرى أظهرت مختلف أنماط الاهتزاز للترددات الخاصة بالجزيء التي تم الحصول عليها تجريبيا و نظريا (حسابيا) وجود بعض الاختلاف الطفيف .

الكلمات المفتاحية : **RAMAN ،DFT ،DRX**

Summary

In this study we identified the crystalline structure of the molecule for bis (4-acetylphenyl) selenide and relied on two experimental and theoretical methods where the experimental method was carried out through DRX x-ray diffraction, infrared spectrometer and Raman spectrometer at K 293 temperature, but theoretically we relied on GAUSSIAN 03 series of programs using DFT functional density theory. Accurately with MPW1PW91, B3LYP, bases 6-311G and Lanl2DZ, respectively, That correspond to organic products in order to reach very close results compared to those obtained experimentally.

On the other hand, the various vibration patterns of the molecule's frequencies obtained experimentally and theoretically (mathematically) showed some slight difference.

Keywords: DRX. DFT. RAMAN. IR

Résumé

Dans cette étude, nous avons identifié la structure cristalline de la molécule pour le séléniure de bis (4-acétylphényle) et nous nous sommes appuyés sur deux méthodes expérimentales et théoriques où la méthode expérimentale a été réalisée par diffraction des rayons X DRX, spectromètre infrarouge et spectromètre Raman à la température K 293, mais théoriquement, nous nous sommes appuyés sur la série de programmes gaussiens 03 utilisant la théorie de la densité fonctionnelle DFT. Avec précision avec MPW1PW91, B3LYP, bases 6-311G et Lanl2DZ, respectivement. Qui correspondent à des produits biologiques afin d'obtenir des résultats très proches par rapport à ceux obtenus expérimentalement.

D'autre part, les différents modèles de vibration des fréquences de la molécule obtenus expérimentalement et théoriquement (mathématiquement) ont montré une légère différence.

Mots-clés: DRX, DFT, RAMAN, IR