

رقم التسلسل

رقم الترتيب

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع : الفيزياء

تخصص: فيزياء الأشعة

من إعداد : سماحي فايزة ، شيحاني مريم

بعنوان:

دراسة اهتزاز وتركيب الجزيء 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde

باستعمال أشعة رامان والأشعة تحت الحمراء وانعراج الأشعة السينية DRX

ومقارنتها مع النتائج النظرية DFT

نوقشت يوم : 2019/07/09

اللجنة المناقشة:

رئيسا
مناقشا
مشرفا

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

أستاذ محاضر (أ)
أستاذ محاضر (أ)
أستاذ محاضر(ب)

بن مبروك الأزهر
بن طويلة عمر
بوراوي حازم

السنة الجامعية: 2018/2019

إهداء

أحمد الله عز و جل على منه وعمونه لإتمام هذا البحث.
إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آمالي، إلى من كان يدعوني قدما نحو الأمام لنيل
المبتغى، إلى الإنسان الذي امتلك الإنسانية بكل قوة، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات
جسام

مترجمة في تقديسه للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة،
أبي الغالي على قلبي أطل الله في عمره؛

إلى التي وهبت فلذة كبدا كل العطاء والحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، التي رحمتني
حق الرحمة وكانك سدي في الشدائد، وكانك دعواها لي بالتوفيق، تتبعتني خطوة خطوة
في عملي، إلى من ارتحيت كلما تذكرت ابتسامتها في وجهي نبع الحنان أمي أعز ملاك على
القلب والعين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين؛
إليهما أهدي هذا العمل المتواضع لكي أدخل على قلبهما شيئا من السعادة إلى إخوتي
وأخواتي الذين تقاسموا معي عبء الحياة؛

كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذي الكريم **الدكتور بوراوي حازم** الذي كلما تظلمت الطريق
أمامي لجأت إليه فأنارها لي وكلمة ديب اليأس في نفسي زرع فيا الأمل لأسير قدما وكلمة
سألت عن معرفة زودني بها وكلمة طلبت كمية من وقته الثمين وفوه لي بالرغم من
مسؤولياته المتعددة؛ إلى كل أساتذة قسم الفيزياء خاصة
وإلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذاتنا وفي أنفسنا قبل أن تكون في
أشياء أخرى...

قال الله تعالى : " إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم...."

الآية 11 من سورة الرعد

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

الطالبتان سماحي فايزة & شيحاني مريم

شكر وعرفان:

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه ونشهد أن لا إله إلا الله وحده

لا

شريك له تعظيماً لشأنه ونشهد أن سيدنا ونبينا محمد عبده ورسوله الداعي إلى

رضوانه

صلى الله عليه وعلى آله وأصحابه وأتباعه وسلم.

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم

بجزيل الشكر

إلى الوالدين العزيزين الذين أمانوني وشجعوني على الاستمرار في

مسيرة العلم والنجاح، وإكمال الدراسة الجامعية والبحث؛ كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى

من

شرفني بإشرافه على مذكرة بحثي الأستاذ الدكتور **بوراي حازم** الذي لن تكفي

حروفه

كما أتقدم والشكر للجنة المناقشة الأستاذ بن مبروك الأزهر رئيساً والأستاذ بن طويلة

عمر مناقشا

هذه المذكرة لإيفائه حقه بصبره الكبير علينا، ولتوجيهاته العلمية التي لا تقدر

بثمن؛ والتي

سأمتد بشكل كبير في إتمام واستكمال هذا العمل؛ إلى كل أساتذة قسم الفيزياء

؛ كما أتوجه بخالص شكري وتقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من

بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل.

"رب أول عني أن أشكر نعمك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحاً

الفهرس

I.....	الاهداء
II.....	شكر وعرهان
III.....	قائمة الأشكال
IVII	قائمة الجداول
1.....	مقدمة عامة
الفصل الأول: مفاهيم عامة حول طرق التحليل التجريبية (رامان والأشعة تحت الحمراء) ونظرية الكثافة	
الوظيفية DFT من ميكانيك الكم	
3.....	1.I- مقدمة
3.....	2.I- مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy
3.....	1.2.I- المبدأ
3.....	2.2.I- مناطق الأشعة تحت الحمراء
4.....	3.2.I- الجهاز المستعمل في مطياف الأشعة تحت الحمراء
4.....	4.2.I- امتصاص الأشعة تحت الحمراء
5.....	5.2.I- أنواع الحركات الاهتزازية الجزيئية
7.....	3.I- انعراج الأشعة السينية DRX
7.....	3.I-1. مفهوم الانعراج
8.....	2.3.I- المستويات الشبكية
8.....	3.I-3. قانون براغ
9.....	4.I- مطيافية رامان
10.....	1.4.I- مبدأ عمل مطياف رامان
10.....	2.4.I- الجهاز المستعمل في مطياف رامان

11.....	5.I-نظرية الكثافة الوظيفية DFT
11.....	1.5.I- معادلة شرودنجر للبلورة
12.....	2.5.I-تقريب أوبرن-هايمر
13.....	3.5.I-نظرية الكثافة الوظيفية DFT
13.....	1.35..I- نظرية هونبارغ وكوهن

الفصل الثاني:دراسة التشكل الجزيئي لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde من DFT ومقارنتها مع

التجربة DRX

16.....	1.II-مقدمة
16.....	2.II-الدراسة التجريبية
16.....	1.2.II-وصف ومناقشة التركيب البلوري لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde في 293K بواسطة حيود الأشعة السينية DRX
17.....	3.II-الدراسة النظرية DFT
17.....	2.3.II-وصف التشكل الجزيئي لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde المعزول من DFT0K
20.....	4.II-وصف التشكل لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde الذي تم الحصول عليه من DFT مقارنة بالتجربة DRX
23.....	5.II-الخاتمة

الفصل الثالث:الدراسة الطيفية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde

25.....	1.III-مقدمة
25.....	2.III-الدراسة التجريبية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde
26.....	3.III-طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان وطرق الاهتزاز الداخلية محسوبة من DFT مع B3LYP و 6-31G من 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde(C ₁₀ H ₁₂ O ₄)
30.....	4.III-تعريف حركات الاهتزاز للجزيء 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde
30.....	1.4.III-تمدد الرابطة(C-H(Stretching)

30.....	2.4.III- اهتزاز حلقة البنزين
30.....	3.4.III- اهتزاز الرابطة C=O
31.....	4.4.III- اهتزازات التمديد مجموعة الميثيل CH ₃
35.....	5.III- خاتمة
36.....	الخلاصة العامة

قائمة المراجع

الملحق

قائمة الأشكال والجداول

قائمة الأشكال:

الفصل الأول	
4	شكل(1-I): مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء
4	الشكل(2-I): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة 1
6	شكل(3-I): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل
7	شكل(4-I): أشكال الاهتزاز بالانحناء
8	الشكل(5-I): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية
9	الشكل(6-I): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ
9	الشكل(7-I): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة
10	الشكل(8-I): رسم تخطيطي للطاقة من نظرية الكم تصف عملية الإثارة وإزالة الفوتون بواسطة تشتت رامان ورابي
11	الشكل(9-I): الجهاز المستعمل في مطياف رامان بجامعة قسنطينة 1
الفصل الثاني	
17	الشكل(1-II): التشكل الجزيئي (DRX) لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde عند 293K
18	الشكل(2-II): تمثيل التشكل من 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde تم حسابها من قبل (B3LYP/6-31G)DFT
الفصل الثالث	
26	الشكل(1-III): طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي.
27	الشكل(2-III): طيف رامان التجريبي
27	الشكل(3-III): طيف رامان النظري

قائمة الجداول:

الفصل الثاني

18	الجدول(1-II): أطوال الرابطة المحسوبة من DFT
19	الجدول(2-II): زوايا الرابطة المحسوبة من DFT لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyd
21	الجدول(3-II): أطوال الروابط المحسوبة من DFT مقارنة مع النتائج التجريبية DRX
22	الجدول(4-II): زوايا الربط ($^{\circ}$) المحسوبة من DFT مقارنة مع النتائج التجريبية DRX
<h3>الفصل الثالث</h3>	
28	الجدول(1-III):مقارنة بين الترددات المحسوبة من DFT والنتائج التجريبية المشاهدة في طيف رامان والأشعة تحت الحمراء لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde

مقدّمة عامّة

مقدمة عامة

تعتبر دراسة اهتزاز وتركيب الجزيء 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde باستخدام أشعة رامان والأشعة تحت الحمراء وانعراج الأشعة السينية له أهمية كبيرة في مجال الصيدلة والطب. في هذا الموضوع سنقدم دراسة مقارنة للهندسة الجزيئية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde المحسوبة بواسطة DFT باستخدام برنامج GAUSSIAN03 لجزيء معزول مع تلك التي أنشأتها التجربة من حيود الأشعة السينية DRX. كما سيتم تقديم دراسة عن الأوضاع الداخلية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde من خلال مقارنة النتائج التجريبية للطيفية للأشعة تحت الحمراء ورامان مع حسابات DFT مع جزيء معزول. وبغية تحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في ثلاثة فصول:

الفصل الأول: يتضمن عرض المفاهيم الأساسية بشأن مختلف عمليات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، رامان، وحيود الأشعة السينية DRX، التي تم استخدامها في الدراسة وحتى الأساليب الحديثة من ميكانيك الكم مثل: نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

في الفصل الثاني : نقدم دراسة مقارنة بين النتائج النظرية المحسوبة بواسطة DFT والتي تم الحصول عليها تجريبياً من DRX .

الفصل الثالث والأخير من هذا العمل، نقدم دراسة مقارنة بين النتائج التجريبية لرامان والطيف بالأشعة تحت الحمراء وحسابات الأنماط العادية النظرية (6-3N) للاهتزاز من DFT . وفي الأخير نختم بإعطاء خلاصة عامة حول هذا الموضوع.

الفصل الأول

مفاهيم عامة حول طرق التحليل التجريبية
(رامان والأشعة تحت الحمراء) ونظرية
الكثافة الوظيفية DFT من ميكانيك الكم

1.I - مقدمة:

سنقدم في هذا الفصل المفاهيم الأساسية المتعلقة بالتحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء ورامان، وحيود الأشعة السينية DRX. ونعرف أسلوب آخر من أساليب ميكانيك الكم الحديثة مثل: نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

2.I - مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy:**1.2.I - المبدأ:**

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء. ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

- طول الرابطة الكيميائية.
- الزوايا بين هذه الروابط.

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

- نوع الذرات.
- طبيعة الزوايا الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء، وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية.

ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساعدة طرق أخرى مثل طيف الكتلة وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي RMN [1].

2.2.I - مناطق الأشعة تحت الحمراء:

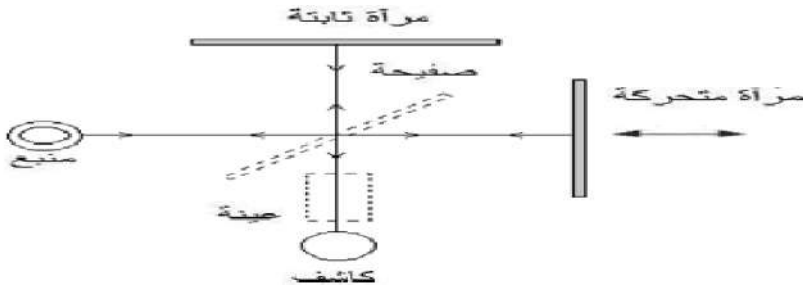
الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة $(14000-20)cm^{-1}$ ويقسم إلى ثلاث مناطق:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة $14000-4000cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $4000-650 cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة $650-20 cm^{-1}$.

تعتبر المنطقة الوسطى هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية. [2]

I.2.3- الجهاز المستعمل في مطياف الأشعة تحت الحمراء:

نستخدم مطياف بتحويل فورييه ، 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 وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة ، نتحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال).



شكل (I-1): مخطط جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (المتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الخاصية الكيميائية للمادة المدروسة. [3]



الشكل (I-2): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بجامعة قسنطينة I

I.2.4- امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، فيحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة المتصصة، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة

لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغيير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغيير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات. [4]

5.2.I - أنواع الحركات الاهتزازية الجزيئية:

يمكن تقسيم الاهتزازات إلى نوعين:

1. الاهتزاز بالتمدد والانكماش **Stretching vibration**: ينشأ الاهتزاز بالتمدد والانكماش

بين ذرتين مرتبطتين معًا، ويكون هذا التمدد والانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط.

وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش إلى قسمين:

- **تمدد وانكماش اهتزازي بسيط أو معزول **isolated stretching****: هذا التمدد يشمل تمدد رابطة واحدة فقط.
- **تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج **coupled stretching****: هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت .

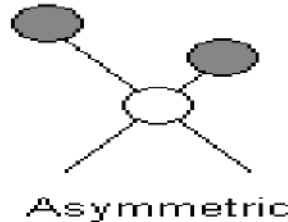
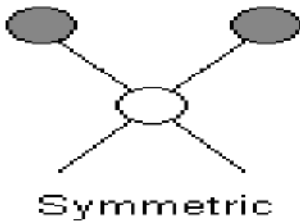
وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

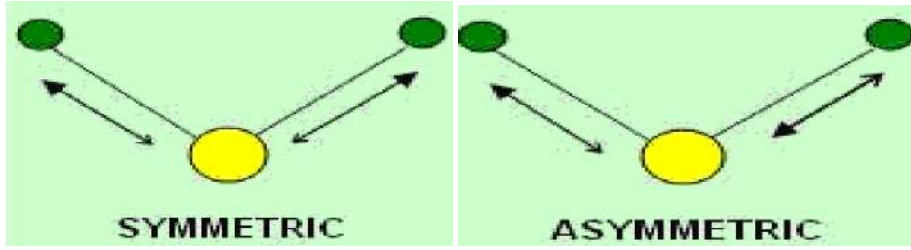
(a) **تمدد وانكماش مزدوج متماثل **symmetrical stretching****: وفيه يحدث تمدد أو انكماش

للرابطتين في نفس الوقت الشكل (3-I)

(b) **تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل **asymmetrical stretching****: وفيه تتمدد إحدى

الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح في الشكل (3-I)





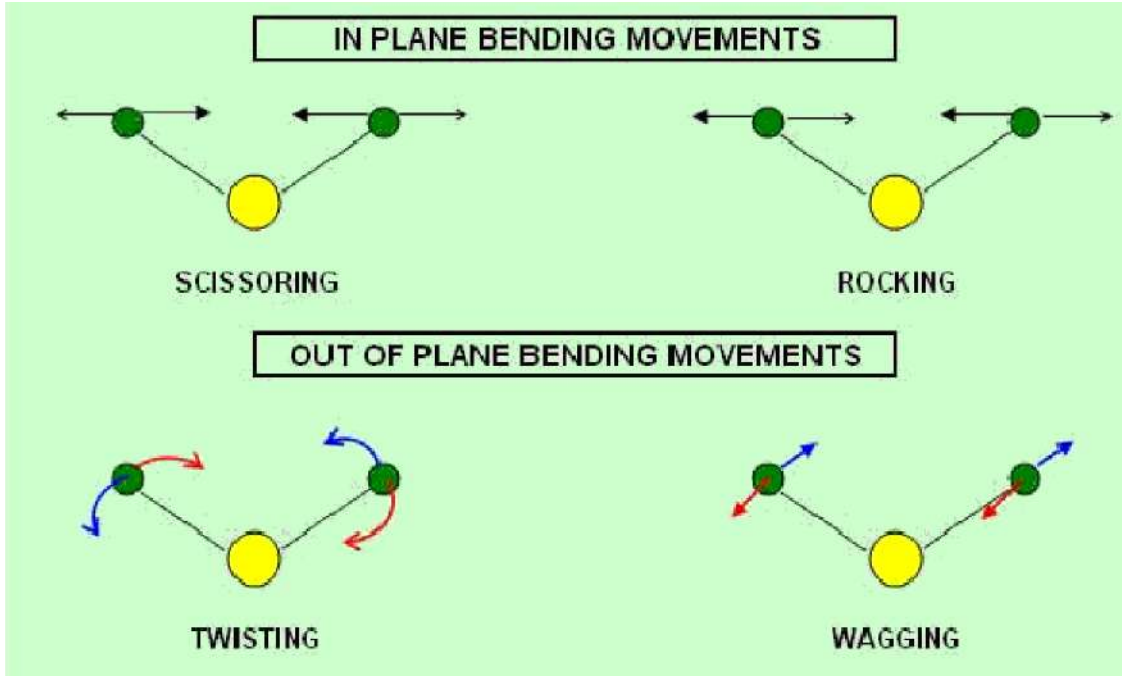
شكل (3-1): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل

2. الاهتزاز بالانحناء Bending vibrations : هذه الترددات يتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية

بين الرابطتين).

وينقسم الاهتزاز بالانحناء إلى أربعة أنواع:

- **اهتزاز Rocking** : حيث تتأرجح الوحدة التركيبية إلى الخلف و إلى الأمام في نفس مستوى الاتزان كما يتضح في شكل (4-1) التالي.
- **حركة المقص Scissoring**: حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان كما في شكل (4-1) .
- **تأرجح Wagging**: حيث تتأرجح الوحدة التركيبية ثلاثية الذرة إلى الخلف و إلى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها كما في الشكل (4-1).
- **التواء Twisting**: حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان كما في شكل (4-1).



شكل (I-4): أشكال الاهتزاز بالانحناء. [5]

3.1- انعراج الأشعة السينية DRX:

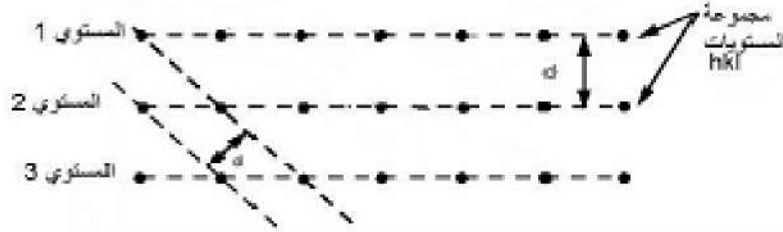
من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي والعين المجردة، إذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير جداً، عموماً المادة البلورية عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية d_{hkl} حيث (hkl) قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ. [6][7]

1.3.1- مفهوم الانعراج :

الانعراج هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، أبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات 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 ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة. [8]

2.3.I - المستويات الشبكية:

إن الذرات تنظم في البلورة على ثلاثة اتجاهات، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة متساوية وتسمى بالمستويات الشكل (I-5) يوضح ذلك.



الشكل (I-5): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تُشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية. [9]

3.3.I - قانون براغ :

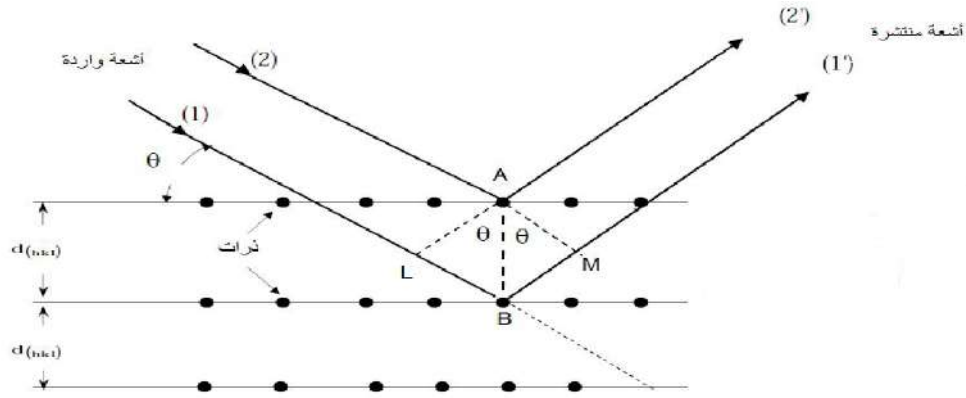
تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها، على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ، الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات ووجد أن الأشعة السينية المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلاً بناءً، ويمكن التعبير عليه بالعلاقة التالية:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1- I)$$

حيث: n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

θ : زاوية سقوط الأشعة .

λ : طول الموجة.

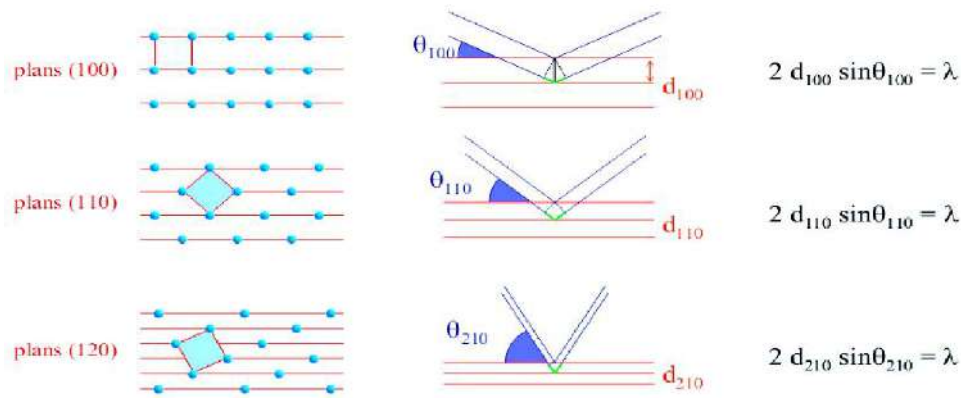


الشكل (6-I): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [10]

النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ شرطاً أساسياً لحدوث انعكاسات

براغ وهذا ما يوضح عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري. [11]

من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية d_{hkl} لكل مستوي وبالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a, b, c) ، ومن ثم تحديد الزمر الفضائية. حيث أنه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} كما هو موضح في الشكل (7-I).



الشكل (7-I): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة. [12]

4.I - مطيافية رامان:

سميت هذه التقنية على شرف العالم تشاندراسيخارا رامان، والذي اكتشف أحد ظواهر تبعثر الضوء.

تستخدم هذه التقنية في علم دراسة خصائص المواد. وهي أحد أنواع المطيافيات التي تختص بدراسة أنماط

اهتزاز جزئي. وتعتمد في ذلك على ظاهرة تبعثر (تصادم غير المرن) للضوء على الجزيئات والتي تعرف باسم تبعثر رامان. [13][14]

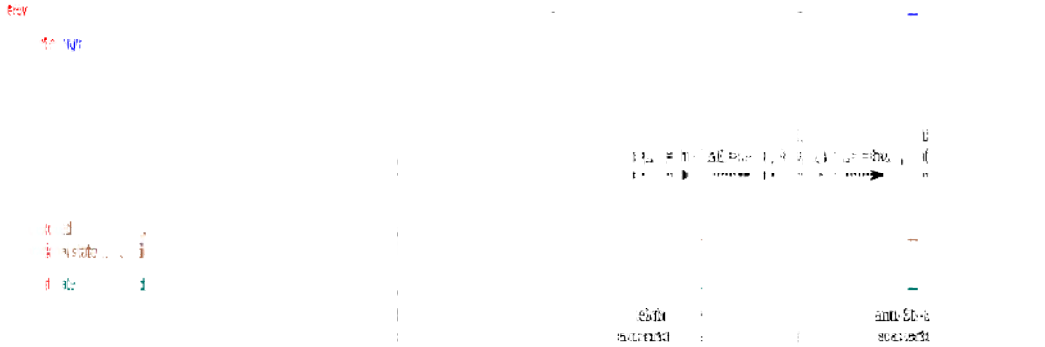
1.4.I - مبدأ عمل مطياف رامان:

يتألف تأثير رامان من وجود طيف متغير في التردد بواسطة عينة خضعت لإضاءة أحادية اللون (على سبيل المثال ليزر) تمتص العينة جزءًا من هذا الضوء والآخر مبعثر في جميع الاتجاهات بنفس إشعاع حادث الطاقة. هذا هو تشتت المرن أو تشتت رايلي. [15]

يصعب الحصول على هذا الطيف ذي الكثافة المنخفضة جدًا مقارنة بالضوء المبعثر دون تغيير التردد (انتشار رايلي) يرتبط هذا التغير في التردد باهتزازات الهياكل الذرية لهذا السبب يسمح لنا مطياف رامان، مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، بوصف عيناتنا ومن ثم إجراء تحليلات نوعية كمية. [16]

تعرف الخطوط الظاهرة في مطيافية رامان باسم خطوط ستوكس.

يؤدي التأثير المتبادل بين المادة والضوء إلى حدوث انتقال للطاقة من الضوء إلى المادة، والذي يعرف بانزياح ستوكس StokesSift للطيف، كما يحدث انتقال للطاقة من المادة إلى الضوء، والذي يعرف باسم انزياح معاكس لستوكس anti-stokes. [17]



الشكل (I-8): رسم تخطيطي للطاقة من نظرية الكم تصف عملية الإثارة وإزالة الفوتون بواسطة تشتت رامان ورايلي. [18]

2.4.I - الجهاز المستعمل في مطياف رامان :

بدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة وتحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة وإرسالها من خلال monochromator وتقاس الشدة بواسطة الكاشف.

كما هو موضح في الشكل (9-I):



الشكل (9-I): الجهاز المستعمل في مطياف رامان بجامعة قسنطينة 1

5.I- نظرية الكثافة الوظيفية DFT:

5.I.1 - معادلة شرودنجر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، ولحساب الطاقة

الكلية في نظام مكون من جسيمات (أيونات، إلكترونات) متفاعلة بمعادلة التالية:

$$H \psi = E \Psi \quad (2-I)$$

حيث : H : دالة الهاملتون

E : الطاقة الكلية للنظام

Ψ : دالة الموجة للنظام

والهاميلتونيان الكلي للحملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند

الافتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وعند غياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتونيان بالشكل:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (3-I)$$

حيث: T_e الطاقة الحركية للإلكترونات

T_N الطاقة الحركية للأنوية

طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون V_{ee}

طاقة تفاعل إلكترون-نواة V_{eN}

طاقة تفاعل نواة-نواة V_{NN}

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (4-I)$$

حيث: m_i كتلة الإلكترون i

M_α كتلة النواة α

Z_α شحنة الأنوية

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

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

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

∇_i^2 مؤثر لابلاس

معادلة شرودنجر لتكوين البلوري فيها مشكلة وهي العدد اللانهائي للذرات والإلكترونات غير محدود، لذلك

وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة ونذكر منها:

2.5.I-تقريب أويرن-هايمر:

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف

الكبير بين كتل الإلكترونات وكتل الأنوية، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن

سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [19]. معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة

أمام الإلكترونات ويأخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. حتى تتمكن من تحديد هاملتون جديد، يجب

أن يصبح هاملتون الكلي للجملة مؤلف من هاملتون إلكتروني H_e على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-I)$$

إذن تصبح معادلة شرودنجر :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6-1)$$

في هذا المستوى، هناك عدة طرق لحل معادلة (5-1) ونذكر منها طريقة هارتر-فوك، وتعتمد على تفاعل الإلكترونات الحرة مع الأنوية وتكون هذه النظريات غالبا في التركيب الكيميائي الكمي، ولكن بالنسبة للمواد الصلبة فهي أقل دقة لذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية دالية الكثافة DFT الأكثر دقة [20].

3.5.1- نظرية الكثافة الوظيفية DFT :

في نظرية دالية 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 وفرمي في عام 1927 ومع ذلك لاحظ أن نظرية دالية الكثافة أنشأت فعلا مع ظهور النظريات الأساسية هونبارغ وكوهن الدقيقة في عام 1964. [20]

1.3.5.1- نظرية هونبارغ وكوهن:

تعتمد نظرية الكثافة الوظيفية DFT على النظريتين المطروحتين من طرف هونبارغ وكوهن. والنظرية الأولى تعتمد على أخذ الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ بحيث :

$$E(\rho) = E(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r \quad (7-1)$$

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (8-1)$$

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

T الطاقة الحركية

V_{e-e} طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون

أما في النظرية الثانية أظهر هونبارغ وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هو الذي يقلل من الطاقة $E(\rho)$ وجميع الخصائص الأخرى المساوية لدالة الكثافة .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (9-I)$$

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية

بنظرية هونبارغ وكوهن حلا مشكلة معادلة شرودنجر متعددة الإلكترونات ، وفي نظرية دالة الكثافة

إذا استطعنا تشكيل الدالة يسهل إيجاد الحالة الأساسية للنظام في كمون خارجي معطى إذن كل عوائق

تكوين الدالة $E(\rho)$ حلت في الواقع لا توجد عبارة تحليلية لدالة كثافة الطاقة الحركية $T(\rho)$ لنظام مكون

من N إلكترون في حالة تفاعل. [20]

الفصل الثاني

دراسة التشكل الجزيئي

لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde من

DFT ومقارنتها مع التجربة DRX

1.II - مقدمة:

أظهرت الأعمال العديدة التي تحققت في السنوات الأخيرة، أن الحسابات المستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT تعطي نتائج جيدة لحالات الأنظمة المختلفة، ولا سيما الأنظمة الجزيئية المعقدة الكبيرة نسبياً.

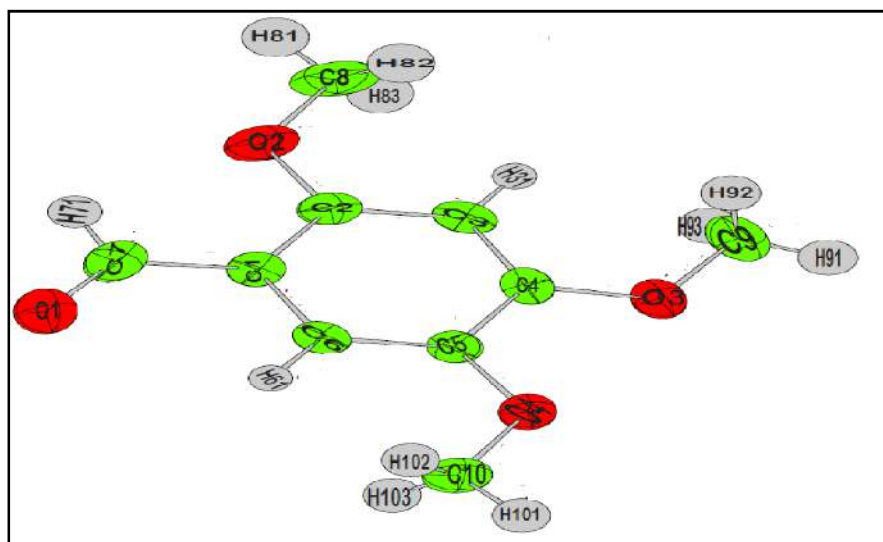
في هذا الجزء من العمل، سنقوم بتنفيذ سلسلة من العمليات الحسابية في طريقة DFT لتحديد التوافق الجزيئي للمركبات الحلقية المتعددة الحلقات وهي حلقة معروفة باسم **2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde**. تم إجراء مجموعة من الحسابات باستخدام برنامج GAUSSIAN03 في طريقة DFT مع وظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G، والتي يمكن أن تؤدي إلى تنبؤات دقيقة للغاية من أجل التحسين الهندسي لزوايا و أطوال الروابط. ثم نقدم دراسة مقارنة للهندسة الجزيئية محسوبة بواسطة DFT مع تلك المحسوبة تجريبياً بواسطة حيود الأشعة السينية DRX.

2.II - الدراسة التجريبية:

في هذا الجزء من الدراسة سنقدم أساس الإجراءات التجريبية التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية في البلورات التي استخدمت لتحديد هيكل المركب **2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde**. تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية أحادية البلورة عند $T=293K$ في مختبر علم البلورات بجامعة قسنطينة 1. [22]

1.2.II - وصف ومناقشة التركيب البلوري لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde في 293K**بواسطة حيود الأشعة السينية DRX:**

يتم تمثيل متوسط التشكل الجزيئي من **2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde** التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية DRX في 293K على الشكل (1-II)



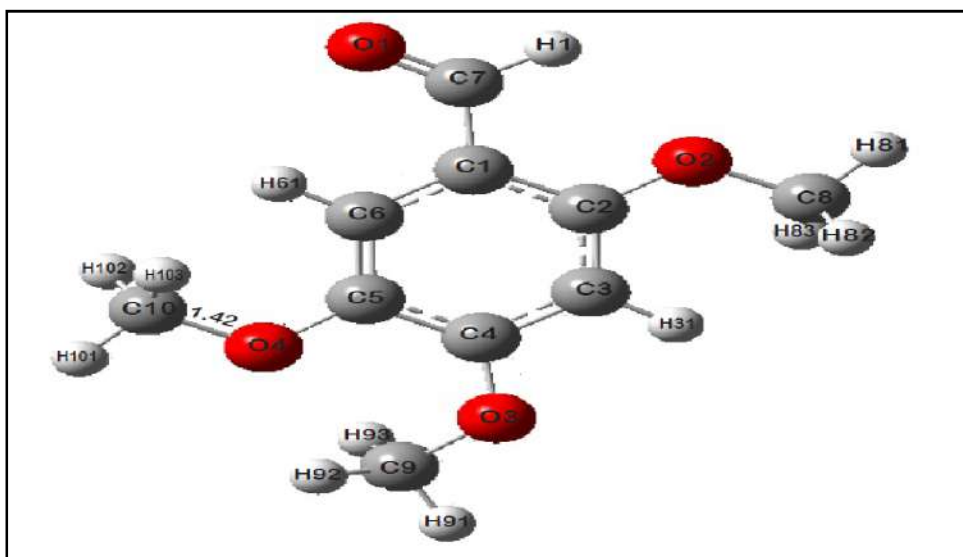
الشكل (1-II): التشكل الجزيئي (DRX) عند 293K [22].

3.II- الدراسة النظرية DFT:

ينتج عن ميكانيك الكم نظرية الكثافة الوظيفية DFT مع وظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G مناسبة للمنتجات العضوية . بمساعدة سلسلة برنامج GAUSSIAN03، إلى نتائج مماثلة في الزوايا و أطوال الروابط فيما يتعلق بتجربة حيود الأشعة السينية DRX .

1.3.II- وصف التشكل الجزيئي لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde المعزول من DFT(0K):

تم حساب التشكل من 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde من الوظيفة B3LYP مع القاعدة 6-31G من برنامج GAUSSIAN03. تتوافق الهندسة الأكثر ثباتاً للجزيء مع الحد الأدنى من الطاقة $E = -688,929 \text{ a.u.}$ في الجدول (1-II) والجدول (2-II) يتم إعطاء أطوال الارتباط وزوايا الرابطة على التوالي.



الشكل (II-2): تمثيل التشكل من 2.4 تم حسابها من قبل (DFT(B3LYP/6-31G)

الجدول (II-1): أطوال الرابطة المحسوبة من DFT

DISTANCE (Å)	Valeurs Théorique (DFT) B3LYP /6-31G
C ₁ -C ₂	1.41
C ₂ -C ₃	1.39
C ₃ -C ₄	1.40
C ₄ -C ₅	1.41
C ₅ -C ₆	1.38
C ₆ -C ₁	1.40
C ₁ -C ₇	1.46
C ₇ -O ₁	1.24
C ₇ -H ₇₁	1.09
C ₂ -O ₂	1.38
O ₂ -C ₈	1.45
C ₈ -H ₈₁	1.08
C ₈ -H ₈₃	1.09
C ₃ -H ₃₁	1.09
C ₄ -O ₃	1.08
O ₃ -C ₉	1.38

C ₉ -H ₉₁	1.09
C ₉ -H ₉₂	1.08
C ₉ -H ₉₃	1.09
C ₅ -O ₄	1.39
O ₄ -C ₁₀	1.45
C ₁₀ -H ₁₀₁	1.08
C ₁₀ -H ₁₀₂	1.09
C ₁₀ -H ₁₀₃	1.09
C ₆ -H ₆₁	1.08

الجدول (II-2): زوايا الرابطة المحسوبة من DFT لـ 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyde

ANGLE(°)	Valeurs Théorique (DFT) B3LYP/6-31G
C1-C2-C3	119.93
C2-C3-C4	120.85
C3-C4-C5	119.70
C4-C5-C6	118.90
C5-C6-C1	121.92
C6-C1-C2	118.65
C6-C1-C7	31.056
C2-C1-C7	122.11
C1-C7-O1	131.56
C1-C7-H71	116.20
O1-C7-H71	127.19
C1-C2-O2	116.67
C3-C2-O2	123.38
C2-O2-C8	123.38
O2-C8-H81	111.10
O2-C8-H82	105.03
O2-C8-H83	111.10
C2-C3- H31	132.78
C4-C3- H31	116.70
C3-C4-O3	114.47
C4-O3-C9	129.47
O3-C9-H91	111.71

O3-C9-H92	111.05
O3-C9-H93	110.77
C4-C5-O4	117.14
C6-C5-O4	116.02
C5-O4-C10	118.09
O4-C10-H101	111.22
O4-C10-H102	109.88
O4-C10-H103	111.22
C5-C6-H61	125.19
C1-C6-H61	116.33
H81-C8-H82	114.93
H81-C8-H83	116.67
H83-C8-H82	116.20
H91-C9-H92	113.42
H91-C9-H93	109.3
H93-C9-H92	110.9
H101-C10-H102	109.1
H101-C10-H103	109.2
H ₁₀₃ -C ₁₀ -H ₁₀₂	109.11

4.II - وصف التشكل لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde الذي تم الحصول عليه من DFT مقارنة بالتجربة DRX:

إن الهندسيات المستقرة لجزيء 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde المحسوب بطريقة التسطیح للجزيء الموجود عمومًا في منتجات بنزين مستبدلة بالهالوجينات والميثيل، ووجد أن التشكل الجزيئي له تناظر C1 تم الحصول عليه من الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G يتوافق مع الحد الأدنى من الطاقة E=-688,929 .a.u

نقوم بحساب التوافق بين الطريقة التجريبية والطريقة النظرية من خلال العلاقة:

$$ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$$

الجدول (II-3): أطوال الروابط المحسوبة من DFT مقارنة مع النتائج التجريبية DRX

DISTANCE (Å)	Valeurs EXP (DRX) (Å)	Valeurs Théorique (DFT) B3LYP/6-31G	ACC (%)
C ₁ -C ₂	1.396	1.41	1.002%
C ₂ -C ₃	1.385	1.39	0.36%
C ₃ -C ₄	1.381	1.40	1.37%
C ₄ -C ₅	1.402	1.41	0.57%
C ₅ -C ₆	1.363	1.38	1.24%
C ₆ -C ₁	1.403	1.40	0.21%
C ₁ -C ₇	1.451	1.46	0.62%
C ₇ -O ₁	1.216	1.24	1.97%
C ₇ -H ₇₁	0.97	1.09	1.23%
C ₂ -O ₂	1.33	1.38	3.75%
O ₂ -C ₈	1.426	1.45	0.01%
C ₈ -H ₈₁	0.95	1.08	1.36%
C ₈ -H ₈₃	0.98	1.09	1.22%
C ₃ -H ₃₁	0.95	1.09	0.14%
C ₄ -O ₃	1.351	1.08	0.205%
O ₃ -C ₉	1.430	1.38	0.66%
C ₉ -H ₉₁	0.97	1.09	0.12%
C ₉ -H ₉₂	0.96	1.08	0.125%
C ₉ -H ₉₃	0.96	1.09	0.13%
C ₅ -O ₄	1.374	1.39	1.16%
O ₄ -C ₁₀	1.418	1.45	2.25%
C ₁₀ -H ₁₀₁	0.97	1.08	0.11%
C ₁₀ -H ₁₀₂	0.98	1.09	0.112%
C ₁₀ -H ₁₀₃	0.98	1.09	0.11%
C ₆ -H ₆₁	0.96	1.08	0.12%
			ACC=2.73%

نلاحظ أنه هناك توافق جيد بنسبة DFT 2.73% في حساب أطوال الربط من DFT مع القاعدة 6-31G بالنسبة إلى التجربة DRX الجدول (II-3).

الجدول (II-4): زوايا الربط ($^{\circ}$) المحسوبة من DFT مقارنة مع النتائج التجريبية DRX:

ANGLE($^{\circ}$)	Valeurs EXP (DRX) (\AA)	Valeurs Théorique (DFT)	ACC%
C1-C2-C3	120.32	119.93	0.32%
C2-C3-C4	119.88	120.85	0.80%
C3-C4-C5	120.64	119.70	1.027%
C4-C5-C6	118.99	118.90	0.07%
C5-C6-C1	121.59	121.92	0.27%
C6-C1-C2	118.58	118.65	0.05%
C6-C1-C7	119.7	121.056	9.4%
C2-C1-C7	121.66	122.11.	0.36%
C1-C7-O1	124.9	131.56	1.18%
C1-C7-H71	116.7	116.20	0.42%
O1-C7-H71	118.4	127.19	7.42%
C1-C2-O2	116.68	116.67	0.41%
C3-C2-O2	123.00	123.38	0.30%
C2-O2-C8	118.0	123.38	0.96%
O2-C8-H81	108.6	111.10	2.30%
O2-C8-H82	109.1	105.03	3.73%
O2-C8-H83	109.5	111.10	1.46%
C2-C3- H31	120.2	132.78	10.45%
C4-C3- H31	120.0	116.70	2.75%
C3-C4-O3	123.87	114.47	7.58%
C4-O3-C9	117.97	129.47	9.74%
O3-C9-H91	105.7	111.71	4.73%
O3-C9-H92	109.2	111.05	1.61%
O3-C9-H93	110.8	110.77	00.2%

C4-C5-O4	115.30	117.14	1.59%
C6-C5-O4	125.71	116.02	7.07%
C5-O4-C10	116.83	118.09	1.07%
O4-C10-H101	107.8	111.22	1.20%
O4-C10-H102	110.8	109.88	2.03%
O4-C10-H103	109.9	111.22	1.20%
C5-C6-H61	120.8	125.19	3.63%
C1-C6-H61	117.6	116.33	1.07%
H81-C8-H82	110.0	114.93	4.48%
H81-C8-H83	109.5	116.67	6.08%
H83-C8-H82	110.3	116.20	5.34%
H91-C9-H92	110.4	113.42	2.73%
H91-C9-H93	111.0	109.3	1.53%
H93-C9-H92	109.6	110.9	1.18%
H101-C10-H102	109.5	109.1	0.36%
H101-C10-H103	109.8	109.2	0.54%
H ₁₀₃ - C ₁₀ -H ₁₀₂	109.0	109.11	0.110%
			ACC=5.02%

نلاحظ أن هناك اتفاق جيد بنسبة % 5.02 في حساب زوايا الربط من DFT فيما يتعلق بالتجربة

DRX الجدول (4-II).

5.II - الخاتمة:

أدت حسابات ميكانيك الكم التي نفذتها طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G بمساعدة سلسلة برنامج GAUSSIAN03 إلى نتائج مماثلة في زوايا الربط مقارنة مع التجربة DRX.

قمنا بمقارنة النتائج النظرية DFT مع النتائج التجريبية DRX ومطيافية الأشعة تحت الحمراء ورامان، الفارق بين DFT و النتائج التجريبية يعطي لنا قيمة القوى (كولوم, Van der wall's,). وهي جد مفيدة لدراسة ADN, وهذا راجع إلى الارتجاج الحراري والتفاعلات بين الجزيئات.

الفصل الثالث

الدراسة الطيفية

2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde

1.III - مقدمة:

يمكن تقسيم اهتزازات البلورات الجزيئية إلى اهتزازات داخل الجزيئات ناتجة عن تحركات ذرات نفس الجزيء ، وإلى اهتزازات شبكية تتضمن اهتزازات تتحرك فيها الجزيئات في البلورة بالنسبة لبعضها البعض مثل الأجسام الصلبة وفي البلورات الجزيئية ، القوى بين الجزيئات مثل تفاعلات كولوم ، قوى Van der wall's وتفاعلات كولوم... وغالبًا ما تحدث اهتزازات الشبكة عند ترددات أقل من الاهتزازات داخل الجزيئات.

التحليل الطيفي بالاهتزاز هو الطريقة الأبسط للتحليلات الهيكلية التي يمكن استخدامها في جميع فروع الكيمياء والفيزياء. رامان والأطياف تحت الحمراء هما أسلوبان مكملان لدراسة هذه الاهتزازات. وهي تستند إلى نفس الأصل المادي: اهتزاز الروابط بين ذرات الجزيء الذي يتوافق مع التحولات المسموح بها بين مستويات مختلفة من الطاقة الاهتزازية.

في هذا الفصل سيتم تقديم دراسة اهتزازية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde ، خلال عملنا استخدمنا التحليل الطيفي IR ورامان لتحديد أنواع الاهتزازات المختلفة لهذه الأنماط من الاهتزاز تم إجراؤها بعد تحسين الجزيء من ميكانيك الكم بمساعدة DFT. سيتم مقارنة نتائج الحساب بدراسات التحليل الطيفي IR ورامان.

2.III الدراسة التجريبية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde:

تم تسجيل أطياف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT/IR-6300)JASCO في مختبر التصوير البلوري بجامعة الأخوين منتوري قسنطينة 1، في المنطقة $(3500-500)\text{cm}^{-1}$ تم الحصول على طيف رامان من هذا المركب باستخدام مطياف من نوع Brukersenterra في درجة حرارة الغرفة .

يتم تحليل البيانات التي تم جمعها من الطيف IR ورامان ومعالجتها بواسطة ORIGIN .

3.III- طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان وطرق الاهتزاز الداخلية محسوبة من

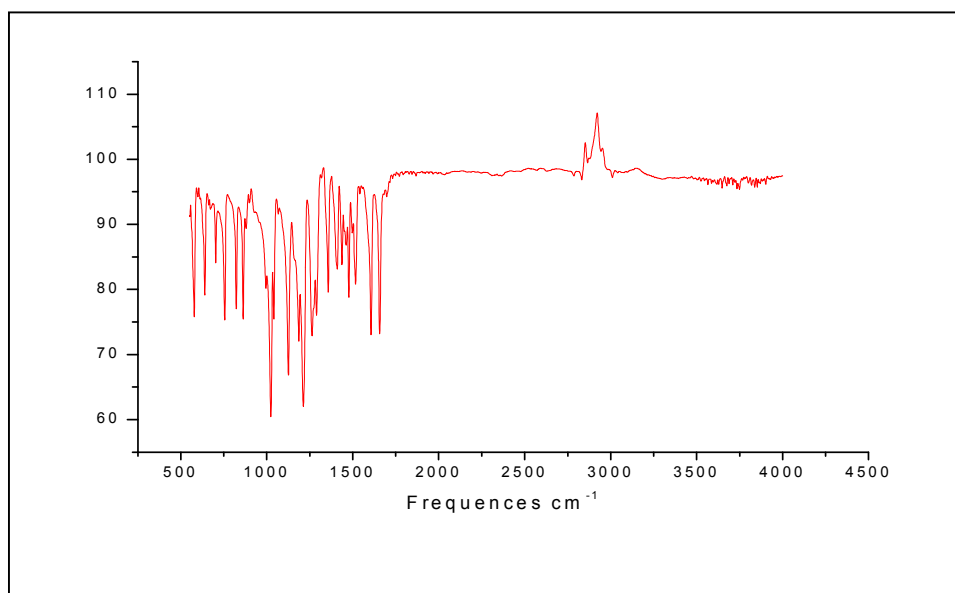
2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde مع DFT وB3LYP و6-31G من

:(C₁₀H₁₂O₄)

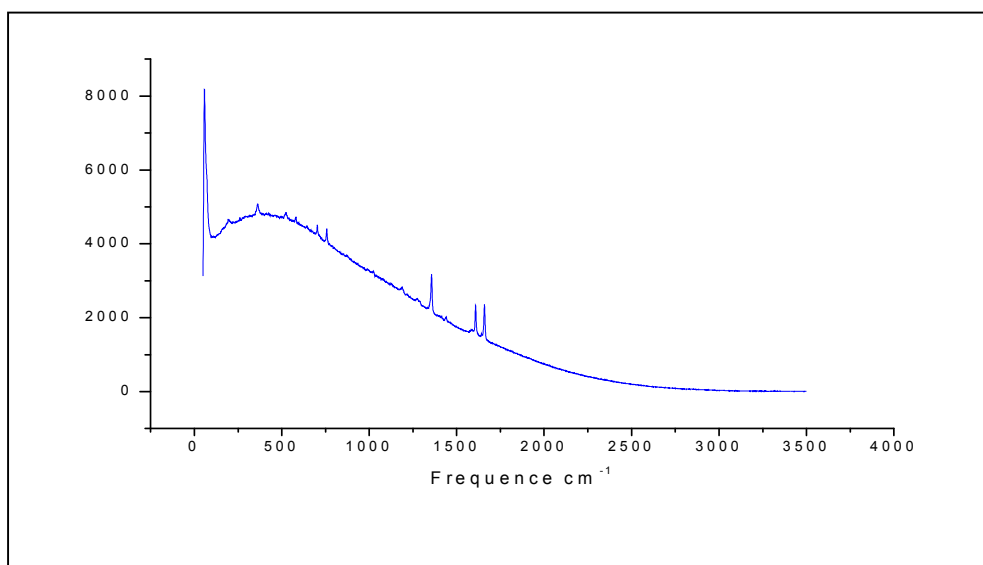
في دراسة أوضاع اهتزاز 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde يتم تقديم حسابات التردد مع سلسلة برنامج GAUSSIAN03 باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G كما لاحظنا في الفصل السابق. ومقارنتها مع النتائج التجريبية (طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان).

الأشعة تحت الحمراء ورامان من بين 3n-6 أوضاع اهتزاز الجزيء أي أن ترددات الذبذبة 72 تردد من جزيء 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde ، 57 وسائط نشطة في IR ورامان، و4 نشطة فقط في رامان، و7 نشطة فقط في الأشعة تحت الحمراء ، و4 أخرى غير نشطة الجدول (III-1)

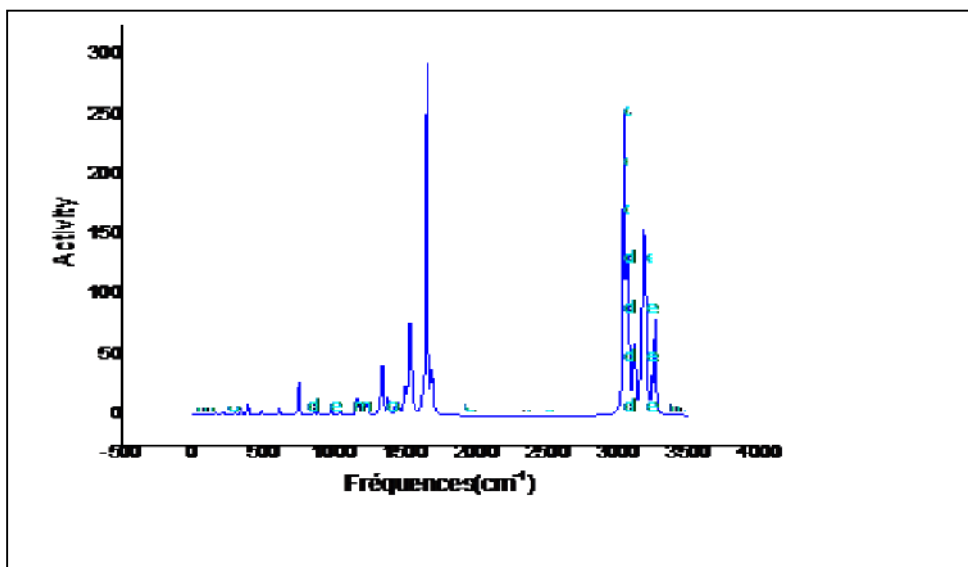
أطياف الاهتزاز للمركبات لدينا تتراوح بين (3500-50) cm⁻¹. في المنطقة 200 cm⁻¹ يجب أن نكون حذرين حتى لا نخلط بين أوضاع الشبكة والوسائط الداخلية.



الشكل (III-1): طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde



الشكل (2-III): طيف رامان التجريبي لـ 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyde.



الشكل (3-III): طيف رامان النظري لـ 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyde.

الجدول (III-1): مقارنة بين الترددات المحسوبة من DFT والنتائج التجريبية المشاهدة في طيف رامان والأشعة تحت الحمراء لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde

N°	freq(DFT)	Int théorique(DFT)IR	Freq IR Exp	Int théorique(DFT)Raman	Freq Rama Exp	NATURE
1	40.4089	2.1981		0.5849	41.327	CH ₃
2	61.5103	13.936		0.209		CH ₃
3	91.743	0.2115		0.344	83.072	CH ₃
4	102.346	0.4748		0.1667	104.388	CH ₃
5	156.288	3.3623		1.0796		CH ₃
6	161.852	5.8257		1.5485		CH ₃
7	170.012	19.3446		0.395		CH ₃
8	184.49	2.4818		1.2585		CH ₃
9	201.969	3.9184		1.8569		CH ₃
10	216.713	2.3168		2.2261		CYCLE
11	218.675	0.7518		0.6808		CYCLE
12	258.46	3.6566		0.084		CYCLE
13	275.774	3.2239		0.5218		CYCLE
14	299.245	1.116		3.5826		CYCLE
15	342.879	4.1316		6.8451	377.063	CYCLE
16	388.118	0.2755		10.272		CYCLE
17	438.189	4.5209		0.5633		CYCLE
18	452.774	6.9866		1.2399		CYCLE
19	485.423	5.7313		4.5011		CYCLE
20	493.276	2.5055		1.0546		C-H
21	610.094	56.9894	596.133	6.0625		C-H
22	634.317	7.5912	636.259	2.2497		C-H
23	688.632	7.2253	691.431	0.7117		C-H
24	716.247	6.3522		0.4971		C-H
25	727.152	3.6366		0.6757		C-H
26	748.78	14.5681	745.768	28.7538	754.545	C-H

27	859.128	4.8698	854.44	4.5628		C-H
28	886.033	26.3906		3.7824		C-H
29	941.086	30.9015		1.8319		C-H
30	979.42	8.8675		6.4202		C-H
31	1014.49	25.9225		2.1539		CYCLE
32	1035.76	179.803	1031.661	0.3819		CYCLE
33	1038.05	2.6248		4.1961		CYCLE
34	1151.15	126.455	1140.334	1.043		CYCLE
35	1159.53	17.9913		8.0737		CYCLE
36	1165.83	0.4813		5.9032		CYCLE
37	1166.47	0.4386		8.0745		CYCLE
38	1191.5	3.6562		9.7737		CYCLE
39	1205.73	0.7379		1.7668		CYCLE
40	1215.25	21.2343		8.1763		CYCLE
41	1229.05	152.7	1221.421	8.0184		C-H
42	1243.45	222.307	1262.382	1.9422		C-H
43	1309.11	4.4351		1.6745		C-H
44	1336.36	430.558		75.2499	1341.64	C-H
45	1381.25	7.3354	1371.891	15.4284		C-H
46	1431.6	72.9822		8.2476		CH ₃
47	1448.06	80.6877		10.7194		CH ₃
48	1492.34	52.3541	1493.993	8.474		CH ₃
49	1501.77	4.6875		19.9371		CH ₃
50	1514.47	16.0055		7.5218		CH ₃
51	1526.7	14.2673		33.6612		CH ₃
52	1531.85	9.3837		25.669		CH ₃
53	1533.59	10.7158		31.9381		CH ₃
54	1536.37	49.9298		20.0463		CH ₃
55	1539.74	147.638		2.5829		CH ₃
56	1546.32	14.6263		21.7973		CH ₃
57	1561.32	109.32		1.1167		CH ₃
58	1622.29	14.7443	1602.612	11.8754		CH ₃

59	1650.25	343.446	1643.573	293.268	1635.632	C=O
60	1686.38	77.0119		51.8527		C=O
61	3040.15	55.152		74.5482		CH ₃
62	3041.59	32.0195		182.063		CH ₃
63	3056.66	78.6135		118.84		CH ₃
64	3072.8	55.7784		144.827		CH ₃
65	3113.82	33.5512		47.2587		CH ₃
66	3115.92	37.8941		54.2811		CH ₃
67	3166.4	31.7727		97.871		CH ₃
68	3182.32	18.7562		111.166		CH ₃
69	3182.62	16.0671	3154.127	119.93		CH ₃
70	3197.82	15.3265		74.964		CH ₃
71	3242.81	4.5947		34.225		C-H
72	3261.11	2.0949		79.2206	3335.632	C-H

2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde) تعريف حركات الاهتزاز للجزيء (III-4

الجدول III-1):

III-1.4 - تمدد الرابطة (C-H Stretching):

أوضاع تمديد الرابطة C-H المحسوبة في 3040cm^{-1} و 3061cm^{-1} .

III-2.4 - اهتزاز حلقة البنزين:

تمدد الحلقة Str ring: شدة الخطوط امتداد حلقة البنزين الترددات باستخدام DFT هي على

التوالي: 1014cm^{-1} و 1215cm^{-1} .

III-3.4 - اهتزاز الرابطة C=O:

• تمدد C=O: لوحظ وضع التمديد المتماثل بشدة قوية 1643.573cm^{-1} في طيف رامان التجريبي و

1635.632cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي وهذا يتوافق مع 1686.38cm^{-1}

و 1650.25cm^{-1} محسوبة بواسطة DFT.

4.4.III- اهتزازات التمدد لمجموعة الميثيل CH_3 : يتم حساب أوضاع التمدد الغير متماثل لمجموعة الميثيل بين $(3197-3040)\text{cm}^{-1}$

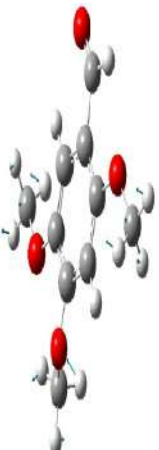

• **مظلية الميثيل:** تظهر أنماط حركة المظلة لمجموعة الميثيل المحسوبة في

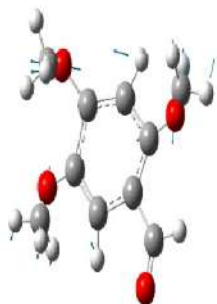
$(1461-1391)\text{cm}^{-1}$ من DFT في الطيف التجريبي للأشعة تحت الحمراء كخطوط قوية.

• **التواء الميثيل Tor meth:** يتم حساب التواء الميثيل في $(201-56)\text{cm}^{-1}$ من DFT،

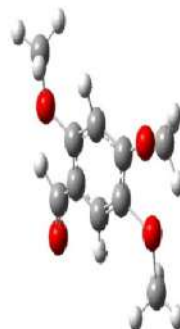
ويلاحظ تجريبياً فقط في رامان .

الحركات الاهتزازية لـ 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde

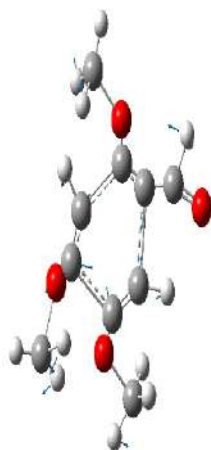
	
<p>$58,1913\text{cm}^{-1}$ تأرجح للميثيل: CH_3</p>	<p>$40,526\text{cm}^{-1}$ تأرجح للرابطة: C-H</p>



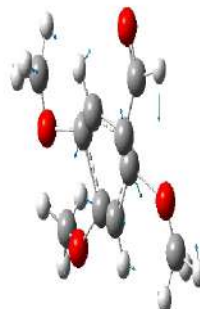
$1055,24\text{cm}^{-1}$: تأرجح الميثيل CH_3



$1009,97\text{cm}^{-1}$: تأرجح للرابطة C-H



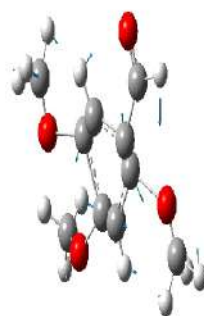
$1325,38\text{cm}^{-1}$: تمدد حلقة البنزين، وكذلك
تأرجح للرابطة C-H



$1183,24\text{cm}^{-1}$: تأرجح الميثيل CH_3



$1484,37\text{cm}^{-1}$: حركة مظلية للميثيل CH_3



$1352,82\text{cm}^{-1}$: حركة مظلية للميثيل،تمدد
للحلقة وكذلك تأرجح للرابطة C-H



$3220,97\text{cm}^{-1}$:تمدد الرابطة C-H



$2971,39\text{cm}^{-1}$: حركة تمدد الرابطة C-H

 $1649,15 \text{ cm}^{-1}$  $1055,21 \text{ cm}^{-1}$  $1213,32 \text{ cm}^{-1}$  $1243,45 \text{ cm}^{-1}$  $1245,26 \text{ cm}^{-1}$  $1325,38 \text{ cm}^{-1}$

5.III - خاتمة:

لقد قمنا في هذا الجزء من العمل بدراسة طيفية، بالأشعة تحت الحمراء ورامان، لتسليط الضوء على مختلف أنواع حركة الجزيء وفصلها. تم إجراء الحسابات النظرية لهذه الأنماط من الاهتزاز بعد تحسين الجزيء من ميكانيك الكم بمساعدة DFT ، استخدمنا الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G لتتكيف بشكل جيد مع الجزيئات العضوية، لتحديد 3N-6 وسائط طبيعية من الاهتزاز.

في حسابات تردد الاهتزاز، تم استخدام التقريب التوافقي. يتم المبالغة في تقدير الترددات المحسوبة مقارنة بتلك التي تمت ملاحظتها، لهذا استخدمنا عوامل الحجم في حساباتنا من DFT للوصول إلى نتائج قريبة جداً من التجربة ، لاحظنا أن جميع قيم التردد المحسوبة التي تم الحصول عليها من DFT إيجابية ، لذلك لا توجد ترددات متداخلة. مما يفسر الاختيار الجيد للطاقات الوظيفية المستخدمة في الدراسة.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

في هذا الجزء من العمل، نقدم البيانات التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية التي استخدمت لتحديد التشكل الميكانيكي من 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde. النتائج الحسابية لميكانيك الكم التي صنعتها طريقة نظرية الكثافة الوظيفية DFT مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G، بمساعدة سلسلة برنامج GAUSSIAN03، أدت إلى نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال الارتباط فيما يتعلق بالتجربة DRX.

- ❖ يتوافق التشكل الخاص ب 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde بالقرب من التماثل C_1 ، الذي تم الحصول عليه من DFT مع أدنى طاقة تشكل للتشكيل الأكثر استقرارًا.
- ❖ نلاحظ أن هناك اتفاق بنسبة 5.02% من حساب زوايا الربط من DFT و 2.73% من أطوال الرابطة مقارنة مع التجربة DRX، وهذا راجع إلى الارتجاج الحراري والتفاعلات بين الجزيئات. وهذا الفارق يمكننا من تقدير قيمة القوى بين الجزيئات وهي مفيدة جدا لدراسة ADN.
- ❖ أتاح الجمع بين النتائج التي تم الحصول عليها من DFT والأطياف التحريبية (درجة الحرارة المحيطة) تهيئة الأنماط المختلفة للاهتزاز في الأجزاء المختلفة من العمود الفقري للجزيء وتأثيراتها على بقية الجزيء.
- ❖ يكون التحليل الطيفي البصري (الأشعة تحت الحمراء ورامان) قادرًا على إظهار وفصل أنواع الحركة المختلفة للجزيء و الذرات الفردية التي تهتز في الجزيء: تتميز كل حركة بتردد طبيعي وخصائص التماثل.
- ❖ لقد لاحظنا أن جميع قيم التردد المحسوبة التي تم الحصول عليها من DFT باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 6-31G هي إيجابية، لذلك لا توجد ترددات وهمية. مما يفسر الاختيار الجيد للطاقة والوظيفة المستخدمة في الدراسة.

قائمة المراجع

المراجع العربية:

- [1] حميدي نور الدين، الدراسة الفيتو كيميائية والتقييم البيولوجي للفاقونيا لونجيسينا نبات من الجنوب الغربي للجزائر، دكتوراه، جامعة تلمسان، الجزائر، 2015
- [6] 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.
- [9] س. بضياف، دراسة التركيب الجزئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية ، مذكرة ماستر، ورقلة، الجزائر، 2012.
- [12] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيرى ، سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد ، دار الفكر العربي ، القاهرة مصر ، 2005.

المراجع الأجنبية:

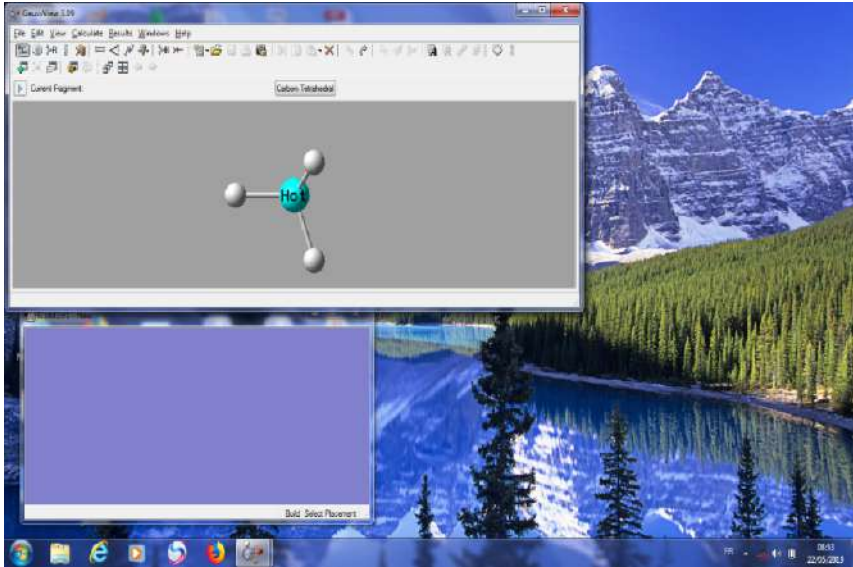
- [2] Francis Rouessac, Annick Rouessac, (2004), ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris
- [3] Vincent Maget, (2005), Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie, Univ Henri Poincaré
- [4] R.N. Jones and C.Sandorfy in Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Ed. W. West. Interscience, New York, 1956
- [5] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. (2002)
- [7] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G.Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, Acta Cryst. A52, C-79 (1996)
- [8] M. Katih, "Condition de diffraction des rayon X par cristal", Tétouan, (2009).
- [10] 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).
- [11] Lounis CHEKOUR , Elément de diffraction de rayons X, Univ Mentouri de Contantine p8-11

- [13] Raman Spectroscopy / February 15, 2006 / Advanced Physics Laboratory
- [14] M. Schmitt & J. Popp, Raman spectroscopy at the beginning of the 21st century, Journal of Raman Spectroscopy 2006.
- [15] Peter W. Atkins, Chimie physique, De book Université, 1999.
- [16] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhayé, Paul Dhamelincourt
et François fillaux, spectrométrie Raman, publications CNRS, LASIR-UPR 2631.
- [17] <http://w.mdar.com/data1.23/02/2019>.
- [18] <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering> consulté le 22/02/2019.
- [19] Z.M. Pu Wang, J. Stadnik, Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235.
- [20] M. A. El Khakani and M. Chaker (1993). "Physical Properties of the X-Ray Membrane Materials". Journal of Vacuum Science and Technology B 11 .2930–2937.
- [21] M.J. Besnus, J.P. Kappler, M.F. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, G. Nieva, J. Sereni, Journal of the Less-Common Metals 120 (1986) 101.
- [22] HAZEM BOURAOUI, Conformation moléculaire, structure cristalline, Spectroscopie, des produits polycycliques benzéniques organosélénisés, DOCTORAT, UNIVERSITE CONSTANTINE, 2016
- [23] Frisch, M. J., et al. (2004). GAUSSIAN03. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA.

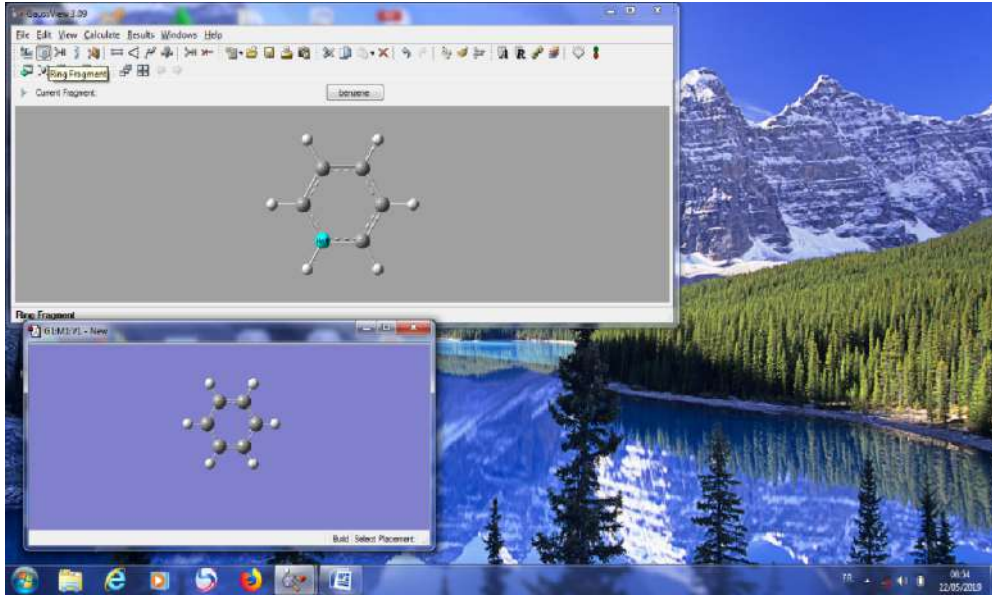
الملحق

مبدأ عمل Gaussview/Gaussian : [22]

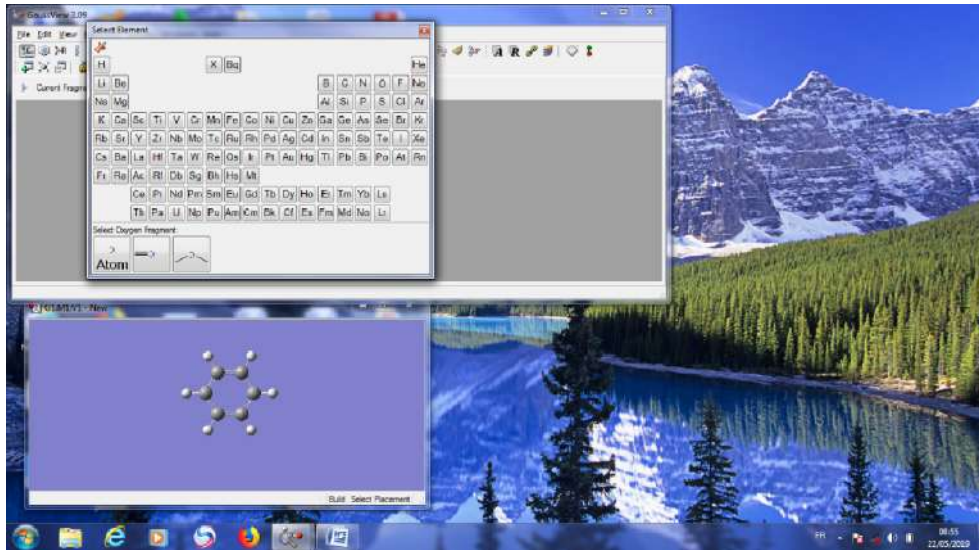
من الأفضل إعداد الحسابات الغوسية باستخدام واجهة Gaussview. تسمح لنا Gaussview ببناء الجزيء المطلوب على شاشتنا واستخدام قوائم السحب في برنامج Gaussview للتنفيذ. بعد الانتهاء من Gaussian يمكننا عرض ملف السجل المكتمل الذي كتبه Gaussian، ويمكننا أيضاً استخدام الملف لإنشاء أسطح رسومات مختلفة بعد تحميل Gaussian و Gaussview على جهاز الكمبيوتر الخاص بنا. نقوم بإنشاء رمز سطح المكتب لبرنامج Gaussview، ثم يؤدي النقر المزدوج على أيقونة سطح المكتب إلى بدء تشغيل البرنامج كما هو موضح أدناه



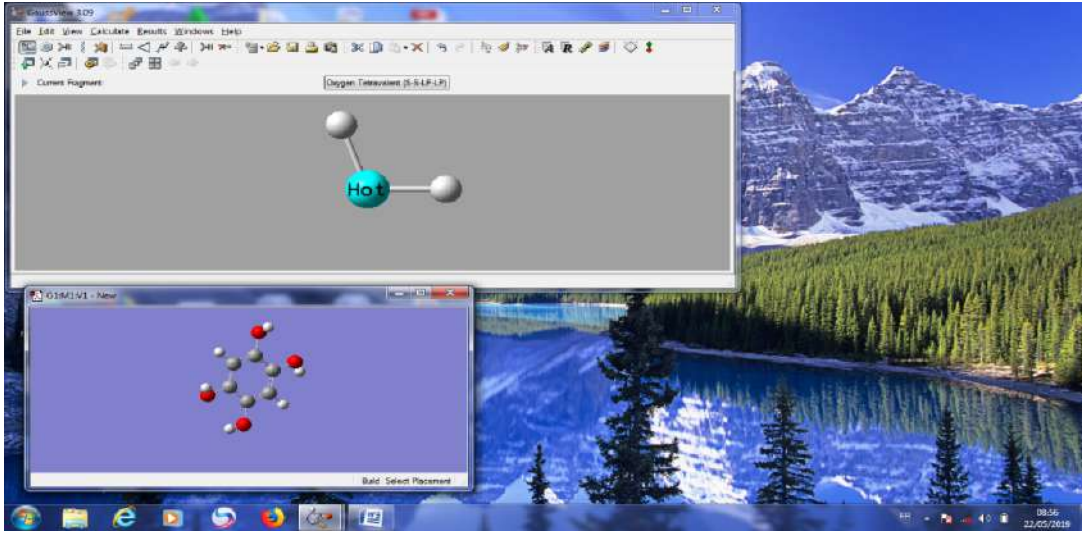
النافذة الزرقاء الفارغة هي نافذة البناء حيث يتم إنشاء الجزيء المطلوب (سنقوم بإنشاء الجزيء 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde) نقر على أيقونة حلقة البنزين في النافذة الرئيسية. نضع المؤشر في نافذة البناء وننقر سوف تظهر حلقة البنزين كما هو موضح أدناه



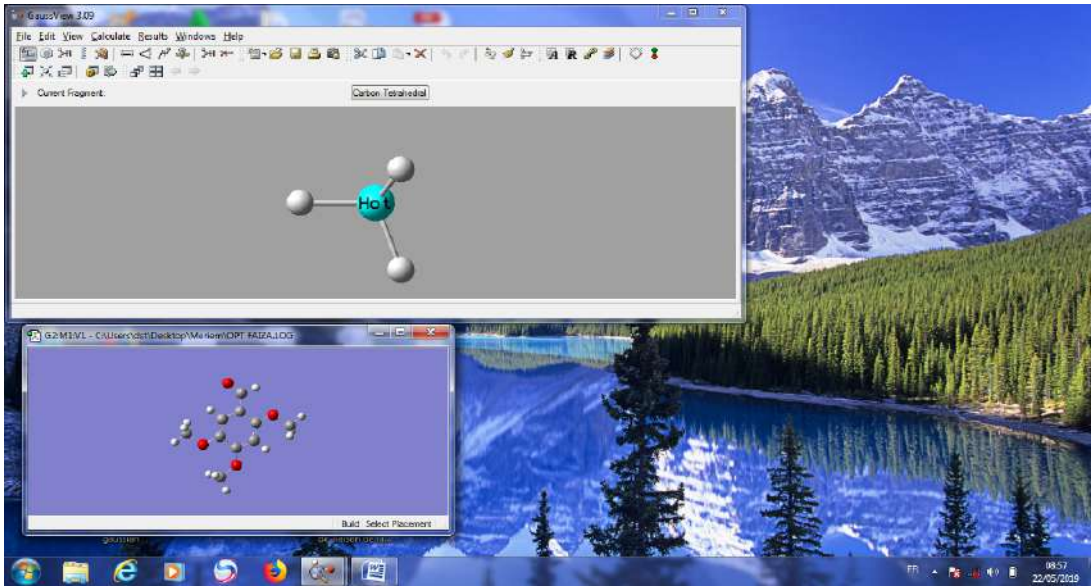
ثم نقر على أيقونة نوع الذرة في النافذة الرئيسية للبرنامج ${}^6\text{C}$ سوف يظهر جدول دوري



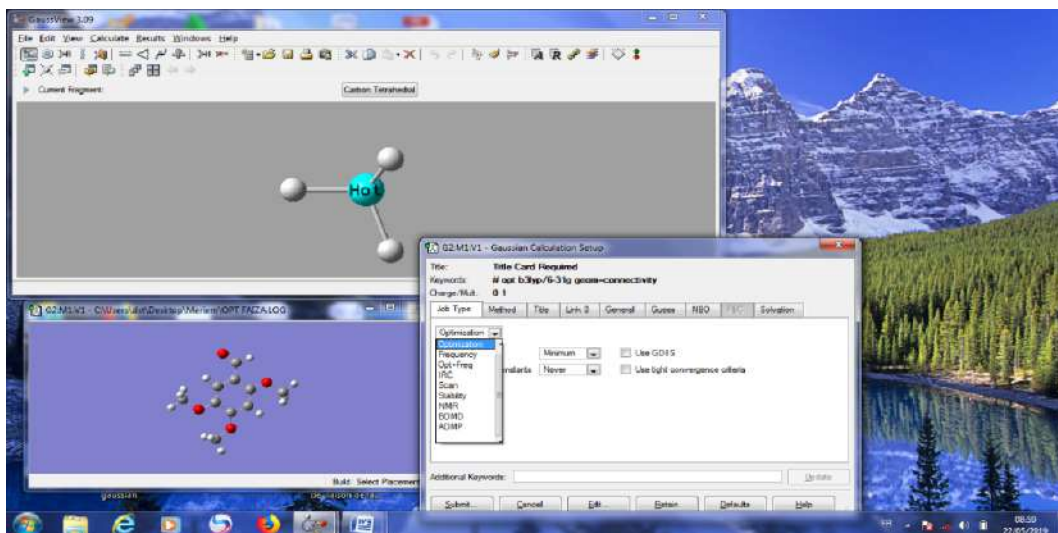
ونقوم بإنشاء الجزيء المطلوب ، نقر فوق O ونحدد نوع الذرة ثلاثية السطوح ، وبعدها نقر على ذرة H من حلقة البنزين في قائمة البناء



وهكذا حتى يكتمل بناء جزيء Trimethoxybenzaldehyde 2.4.5

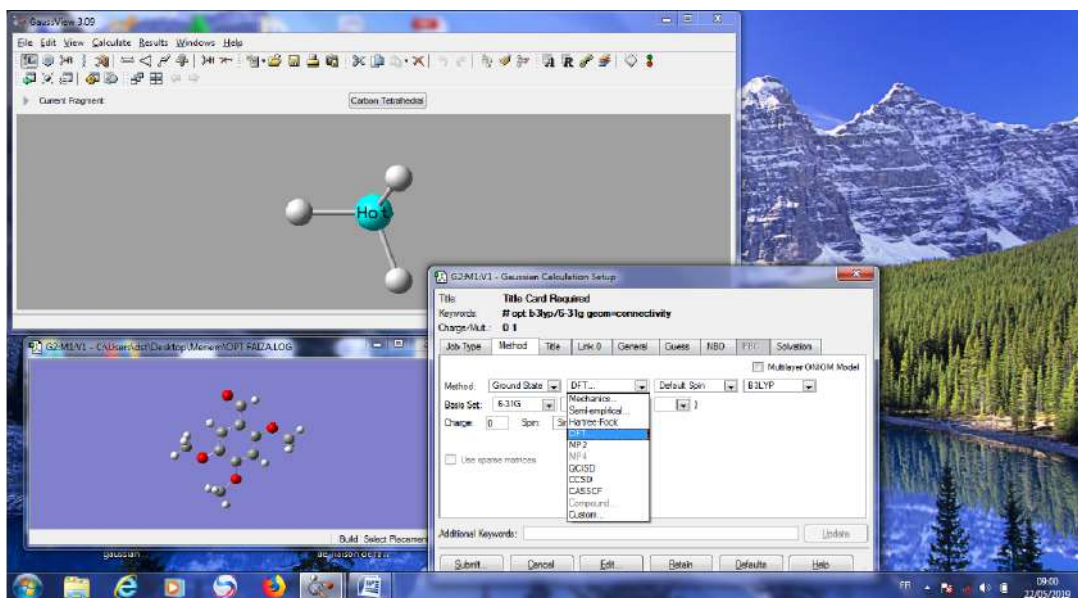


الحسابات التي تستخدم برنامج GAUSSIAN يتم إعدادها وتشغيلها باستخدام قائمة CALCULATE وعند فتح ما يلي يتم عرض

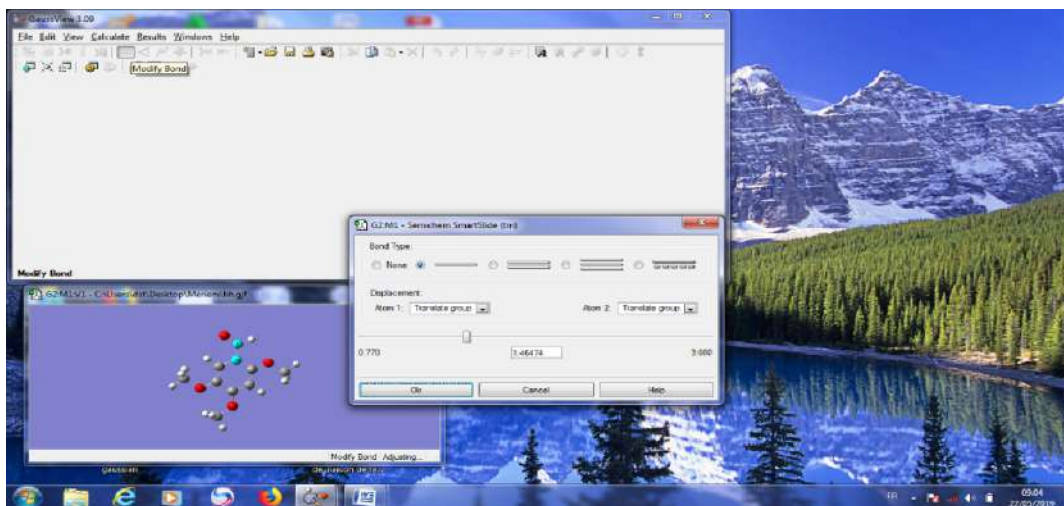


هذا يسمح لأنواع مختلفة من حسابات الهيكل الإلكتروني التي يتعين القيام بها باستخدام GAUSSIAN نختار Optimization ضمن قائمة job type الفرعية، وضمن قائمة Method الفرعية يمكننا اختيار نوع الحساب الذي نود القيام به، يمكن أن يكون هذا الحساب (Hartree-Fock(HF)، Semiempirical، أو حسابات نظرية الكثافة الوظيفية DFT .

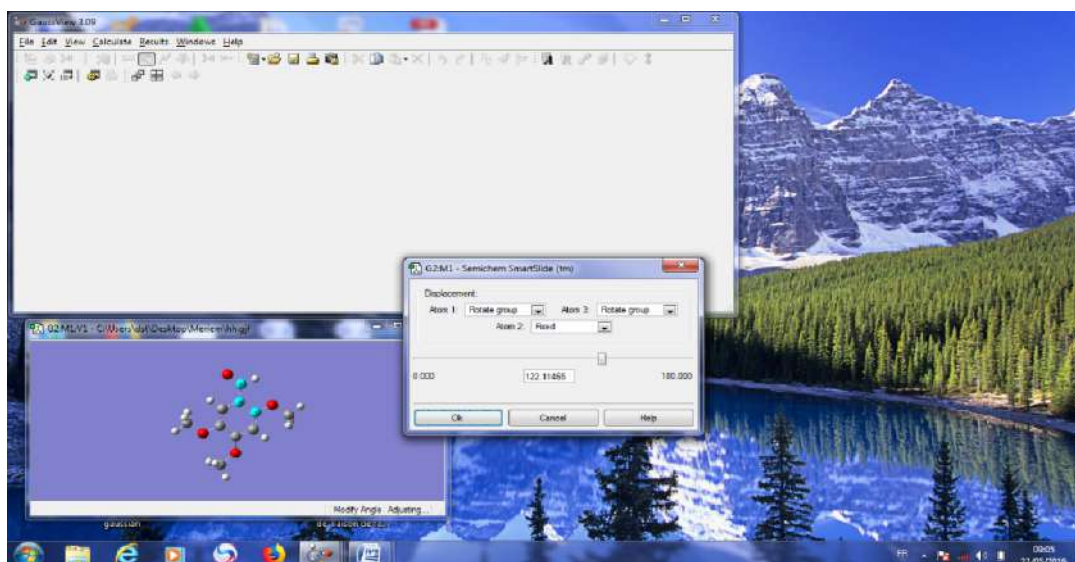
سنختار DFT



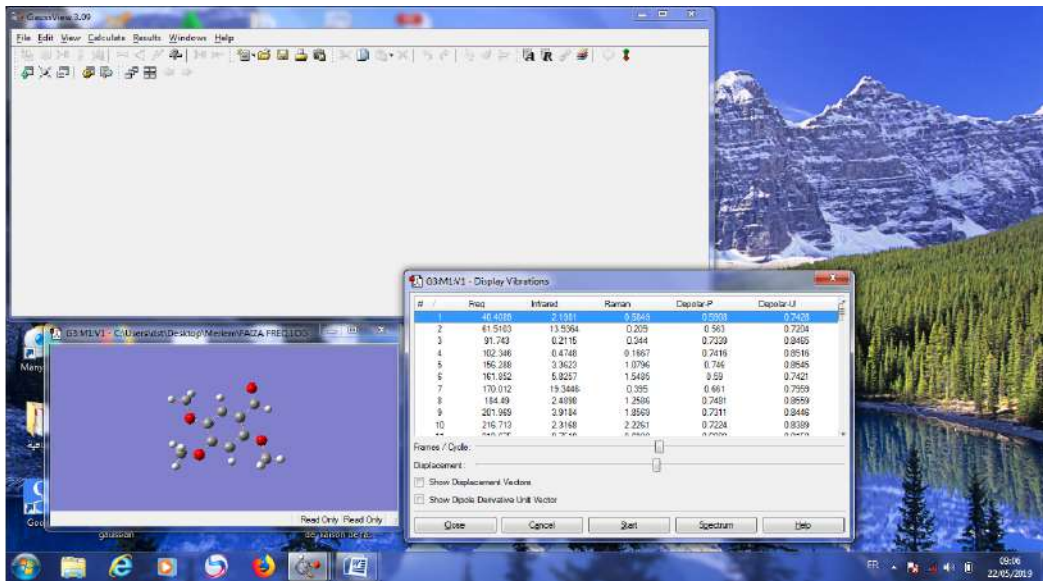
بالنسبة لحسابات DFT يجب أيضًا اختيار مجموعة وظائف من قائمة فرعية سنختار B3LYP مع مجموعة أساس، اخترنا 6-31G



وبالنقر على أيقونة التي تمثل زاوية والنقر على ثلاث ذرات على التوالي يعطي لنا قيمة الزاوية (°)



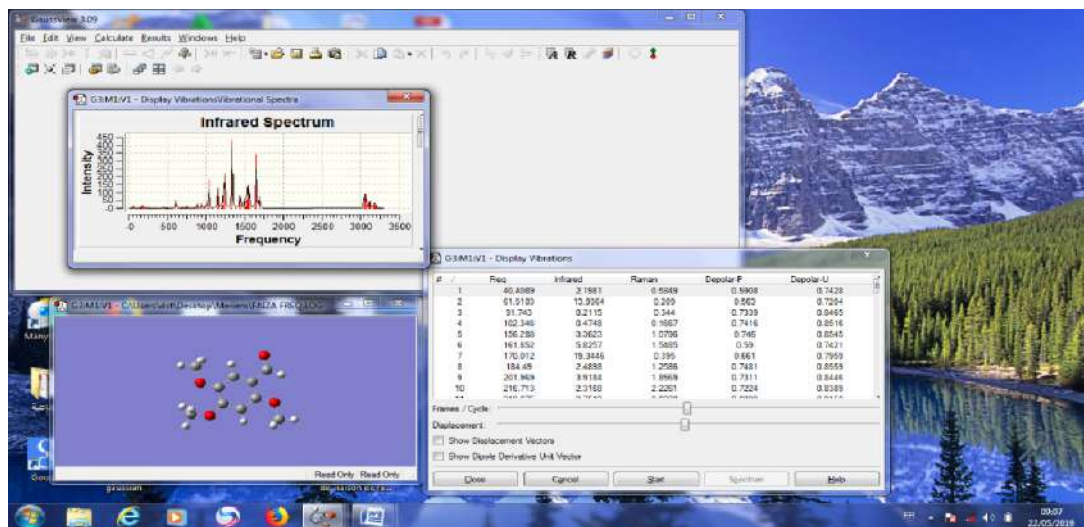
يتم أيضًا إعداد حسابات تردد الاهتزاز عبر قائمة CALCULATE. من الضروري إجراء تحليل الاهتزاز باستخدام نفس الطريقة التي استخدمناها لإجراء تحسين الشكل، ولكن بدل Optimization نختار Frequency ونختار نوع الوظيفة والقاعدة كما قمنا سابقًا. بعد الانتهاء يتم تقديم تحليل الاهتزازات نذهب لقائمة Results ونختار Vibration ستظهر لنا قائمة الاهتزازات



هذه القائمة تعطينا تردد الاهتزازات لجميع الأوضاع $(3n-6)$ وكثافة الأشعة تحت الحمراء ورامان

يمكن تحريك كل وضع الاهتزاز عن طريق اختيار الوضع والنقر فوق الزر START. ونلاحظ اهتزاز الجزيء.

يمكن تحليل أطيف الأشعة تحت الحمراء ورامان المحسوبة وعرضها بالنقر فوق الزر Spectrum



ملخص

قمنا في هذا العمل بتحديد البنية البلورية لـ 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde

اعتماد على طريقتين التجريبية والنظرية

تجريبيا من خلال انعراج الأشعة السينية عند درجة حرارة الغرفة 293K

نظريا اعتمادنا على نظرية الكثافة الوظيفية باستخدام سلسلة برنامج GAUSSIAN03 الموسعة بما فيه الكفاية والقاعدة 6-31G بناء على قاعدة

التبادل الوظيفي B3LYP

المناسبة للمنتجات العضوية لتحقيق نتائج مشابهة تماما لتلك التي تم الحصول عليها تجريبيا.

أظهرت إسناد مختلف أنماط اهتزاز الجزيء من الترددات التي تم الحصول عليها تجريبيا و الحسابات النظرية بعض الاختلافات التي يمكن تحسينها عن طريق

التلاعب في درجات حرارة منخفضة .

تم اختيار مادة 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde لإمكانية استعمال النتائج المتحصل عليها في ميدان الصيدلة والطب .

الكلمات المفتاحية : انعراج الأشعة السينية DRX, أطيااف الأشعة تحت الحمراء ورامان, نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

Résumé

Dans ce travail , nous avons déterminé la structure cristalline de 2.4.5Trimethoxybenzaldehyde adoption de méthodes expérimentales par diffraction des rayons x à température ambiante 293k Nous sommes basés théoriquement sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT en utilisant la série de programmes GAUSSIAN03, que donnait des résultats assez similaires à ceux de la B3LYP .

Les résultats expérimentaux obtenus démontrent l'attribution de vibrations moléculaires à partir de fréquences obtenues expérimentalement et de calculs théoriques à certaines différences pouvant être améliorées par la manipulation de basses températures .

Sélectionnez l'article 2.4.5 trimethoxybenzaldehyde pour l'utilisation possible des résultats obtenus dans le domaine de la pharmacie et de la médecine.

Mots clés : diffraction des rayons X, DFT, spectroscopie IR et Raman .

Abstract

In this work we determined the crystalline structure of 2.4.5 trimethoxybenzaldehyde adopting both experimental and theoretical methods

Empirically through x ray diffraction at room temperature 293 k we theoretically relied on the functional density theory using the Gaussi03 program series based on the B3LYP-wide functional exchange rule and the appropriate 6-31G base for organic products to achieve results quite similar to those obtained experimental demonstrated attribution of various molecular vibration patterns from experimentally obtained frequencies and theoretical calculations to some differences that can be improved by manipulating low temperatures .

Select article 2.4.5 trimethoxybenzaldehyde for the possible use of results obtained in the field of pharmacy and medicine .

Key words: X-ray diffraction .DFT .IR et Raman spectroscopy .