

# الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

الرقم التسلسلي : .....

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رقم الترتيب: .....

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء الأشعة

بعنوان :

## دراسة مطيافية ونظرية للجزيء dimethoxybenzaldehyde

نوقشت يوم: 2021/06/17

من إعداد الطالبة:

بوراس شهرزاد

اللجنة المناقشة :

الاسم و اللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
عمر بن طويلة	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	رئيسا
بوراوي حازم	أستاذ محاضر -أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مشرفا و مقرا
خوجة السبتي	أستاذ محاضر -ب-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا

السنة الجامعية: 2021 / 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# شكر و عرفان

صلى الله على سيدنا وحبينا محمد وعلى آله وأصحابه وأتباعه وسلم تسليما كثيرا.

نشكر الله تعالى أن من علي ومنحني القوة ويسر لي طريق النجاح

ووفقتي طيلة مشواري الدراسي، فالحمد لله على نعمه.

اتوجه بالشكر الي الوالدين الكريمين الذين شجعوني على الاستمرار في طلب العلم

ونيل العلى

كما اتقدم بجزيل بالشكر الجزيل والتقدير الكبير للأستاذ الدكتور: بوراوي حازم

على قبوله طلب الإشراف على هذه الرسالة بصدر رحب

والذي لم يبخل علي بنصائحه القيمة وتوجيهاته السديدة.

كما يشرفني ان اتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى جميع الاساتذة الذين درسوني وكانوا مصدر

دعم وعطاء لي طيلة السنوات الماضية واطص بالذكر أعضاء لجنة المناقشة

التي ستخصص من وقتها لدراسة هذا البحث وقبول مناقشته،

فجزاهم الله وسدد خطاهم وبارك الله في عملهم.

## إهداء

### أهدي هذا العمل المتواضع إلى:

-الي القطعة التي سقطت سهوا من الجنة الي ضياء قلبي الي التي قدمت وأعطت وربت وسهرت

الي النور الذي يضيء عتمتي "أمي ثم أمي ثم أمي"

-الي الجسر الذي اتكأ عليه الي السند الذي لا اميل في وجوده "أبي الغالي"

- الي التي جاهدت علي تربيتي وصانت الامانة وكانت الصدر الحنون لي والملجأ المؤمنس " جدتي"

-الي رفيقة الدرب وشقيقة الروح "إسراء" هي العين التي نصبت بها أحلامي

-الي اخواتي المؤمنسات الغاليات " سعاد ،دنيا" كن الدعم الكبير لي وتقاسمن معي عبء الحياة.

الي اخوتي الضلوع المتينة لي "إطليبة ،علي ،أبو بكر"

الي أستاذي الكريم "بوراوي حازم" الذي كان المرشد لي ومنبع العطاء .

والي كل من كان له الفضل ولو بالقليل في هذا الانجاز البسيط .

الفهرس

## الفهرس

	شكر و عرفان
	الإهداء
I	الفهرس
VI	قائمة الأشكال
VI	قائمة الجداول
01	مقدمة عامة

### الفصل الأول

مفاهيم عامة حول طرق التحليل التجريبية (رامان والأشعة تحت الحمراء)

ونظرية الكثافة الوظيفية DFT من ميكانيك الكم

3	1.1-1 المطيافية
3	1.1.2- الاشعاع الكهرومغناطيسي
04	1.3- ماهو الطيف الكهرومغناطيسي؟
04	1.4- ماذا نعني بطول الموجة وذذبنتها.
05	1.5- أنواع الاشعاعات.
05	1.2- انعراج الاشعة السينية DRX
05	2.2- مفهوم الانعراج
06	3.2- الشبكية المستويات
06	4.2- قانون براغ
07	1.3 - مطيافية الاشعة تحت الحمراء
08	2.3- الأشعة تحت الحمراء
08	3.3-مبدأ مطيافية الاشعة تحت الحمراء
09	4.3- امتصاص الاشعة تحت الحمراء
10	5.3- طيف الاهتزاز
10	1.5.3- أنواع الاهتزازات الجزيئية
10	1/تمدد وانكماش اهتزازي بسيط
11	2/تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج
12	6.3- قيمة التردد في طيف الاشعة تحت الحمراء

12	1.4- مطيافية رامان
13	2.4- مبدا عمل مطيافية رامان
13	1.5- نظرية الكثافة الوظيفية
14	2.5- تقريب اوبرن-هايمر
15	3.5- نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

## الفصل الثاني

### دراسة التشكل الجزيئي لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde من DFT ومقارنتها مع التجربة DRX

18	1- مقدمة
18	2- الدراسة التجريبية والنظرية
18	3- وصف ومناقشة التركيب البلوري لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde بواسطة حيود الأشعة السينية DRX و DFT
30	4- الخاتمة

## الفصل الثالث

### الدراسة الطيفية لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde

32	المقدمة
	1.1- الدراسة النظرية لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde
32	2.1- وصف الاشعة تحت الحمراء وطرق الاهتزاز الداخلية محسوبة بـ DFT مع 1.3dimethoxybenzaldehyde (B3LYP 6-31G)
35	3.1- تعريف الحركات الاهتزازية لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde
35	1.3- تمدد الرابطة CH.
35	2.3- اهتزاز حلقة البنزين.
36	3.3- اهتزاز الرابطة C=O
36	4.3- مظلية الميثيل
36	4.1- الحركات الاهتزازية لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde
39	5- خاتمة
42	الخلاصة العامة
44	قائمة المراجع





قائمة الأشكال والجداول

قائمة الأشكال:

الفصل الأول	
04	الشكل (1-I): الطيف الكهرومغناطيسي
06	الشكل (2-I): رسم تخطيطي توضح المستويات الشبكية
07	الشكل (3-I): شكل توضيحي يمثل طريقة استنساخ قانون براغ
07	الشكل (4-I): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية $hkl$
09	الشكل (5-I): امتصاص الاشعة تحت الحمراء IR
11	الشكل (6-I): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل
12	الشكل (7-I): انواع الاهتزاز بالانحناء
الفصل الثاني	
18	الشكل (1-II): التشكل الجزيئي DRX
19	الشكل (2-II): التشكل الجزيئي DFT
الفصل الثالث	
32	الشكل (1-III): طيف الاشعة تحت الحمراء النظري
33	الشكل (2-III): طيف الاشعة تحت الحمراء التجريبي

قائمة الجداول :

الفصل الثاني	
19	الجدول (1 II): حساب زوايا الروابط (B3LYP 6-31G)
21	الجدول (2-II): حساب اطوال الروابط (B3LYP 6-31G)
22	الجدول (3-II): حساب زوايا الروابط (B3LYP 6-311G)
23	الجدول (4-II): حساب اطوال الروابط (B3LYP 6-311G)
25	الجدول (5-II): حساب زوايا الروابط (B3PW91 6-31G)

26	الجدول (6-II): حساب اطوال الروابط (B3PW91 6-31G)
27	الجدول (7-II): حساب زوايا الروابط (B3PW91 6-311G)
29	الجدول (8-II): حساب اطوال الروابط (B3PW91 6-311G)
الفصل الثالث	
33	الجدول (1-III): مقارنة الترددات المحسوبة من DFT والنتائج التجريبية في الاشعة تحت الحمراء ل dimethoxybenzaldehyde

# مقدمة عامة

## مقدمة العامة

ساعدت الفيزياء الكلاسيكية العلماء في فهم الكثير من الظواهر اليومية ولكنها كانت غير مفيدة عند السرعات العالية جدا كسرعة الضوء أو في الأجسام فانفة الكتلة (ثقوب سوداء) أو حتى في الجسيمات الدقيقة (ذرات، جزيئات، الكترونات)، و لقد تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي واهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرود ينجر وحولها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالة الوظيفية DFT والتي تهدف الى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية [\*\*].

لقد اعتمد عملنا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود، ومنح صاحبها Walter Kohn جائزة نوبل عام 1998

من جهة أخرى لا تعد طرق التحليل الطيفي المتمثلة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR مكملا لوصف المادة بواسطة حيود الأشعة السينية DRX فحسب بل أيضا معلومات بنيوية وديناميكية يتعذر الوصول إليها بوسائل أخرى.

في هذه المذكرة سنقدم دراسة مقارنة للهندسة الجزيئية لـ dimethoxybenzaldehyde 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 dimethoxybenzaldehyde من خلال مقارنة النتائج التجريبية الطيفية للأشعة تحت الحمراء 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 تجريبيا بـ DRX .

**الفصل الثالث :** نقدم دراسة مقارنة بين النتائج التجريبية الأشعة تحت الحمراء وحساب الترددات ب DFT وفي الأخير نختم بإعطاء خلاصة عامة حول هذا الموضوع.

## الفصل الأول

مفاهيم عامة حول الأشعة الكهرومغناطيسية والأشعة تحت الحمراء -  
رامان ونظرية الكثافة الوظيفية DFT وانعراج الأشعة السينية DRX

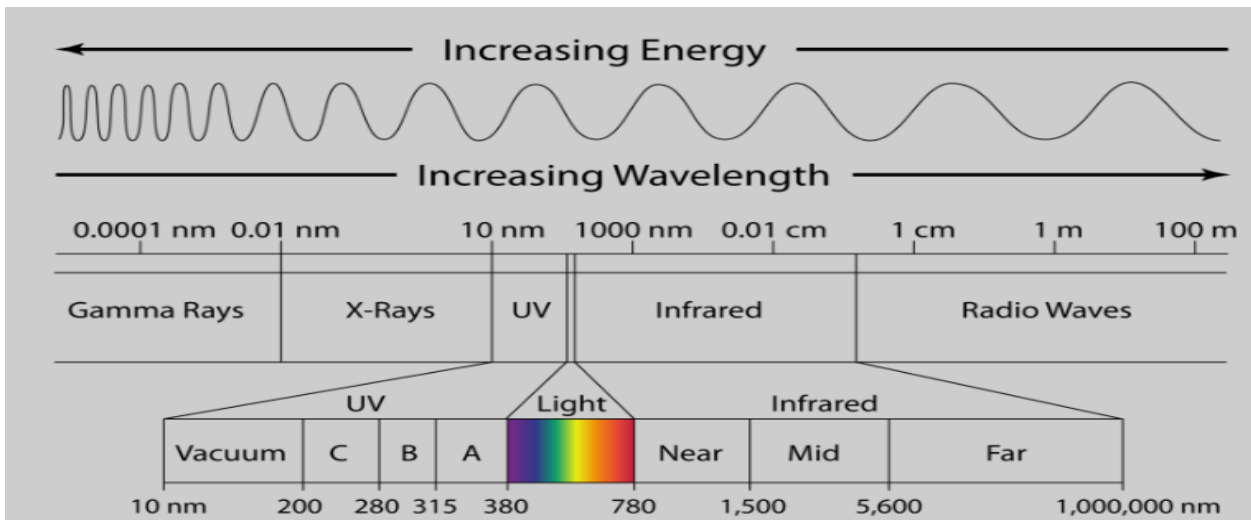
## 1-1.1 - المطيافية:

هي علم تجريبي يهتم بدراسة وتحليل الإشعاعات الكهرومغناطيسية المنبعثة والامتصة من الذرات أو الجزيئات [1].

تعتبر طرق التحليل الطيفي من أهم وأشمل طرق التحليل الآلي نظرا لسهولة استخدامها ودقتها وحساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة، تعتمد هذه الطرق على امتصاص وانبعثات الطاقة الإشعاعية. إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول على معلومات كمية ونوعية، فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط أو الحزم الامتصاصية و الانبعاثية التي تحدد في الطيف الكهرومغناطيسي دليلا على وجود عناصر خاصة، أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المكونات من قياس شدة الامتصاص والانبعاث. 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 الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة. [2].

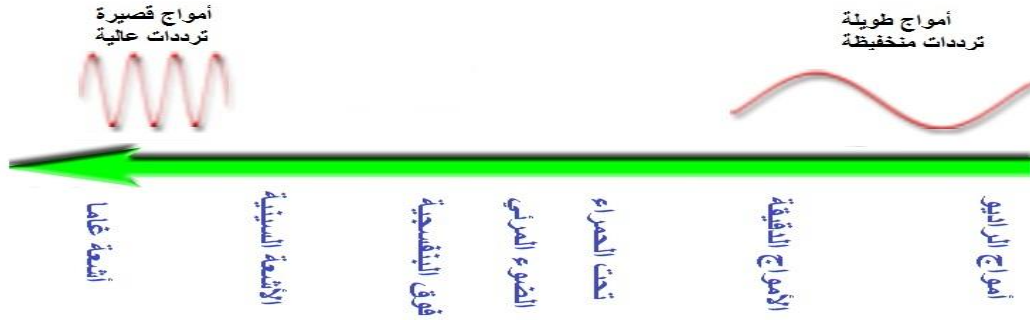
## 1-1.2- الإشعاع الكهرومغناطيسي

هو أحد أشكال الطاقة وشكل خاص من الحقل الكهرومغناطيسي، تنتج الشحنات المتحركة، ومرتبطة بالحقول الكهرومغناطيسية البعيدة تمامًا عن الشحنات المتحركة المنتجة لها، وبالتالي فإن امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي لا يؤثر في سلوك هذه الشحنات المتحركة. يشار لهذين النوعين أو السلوكين للحقل الكهرومغناطيسي بالحقل القريب والحقل البعيد، تصبح الطبيعة الكمية للضوء أكثر وضوحًا عند الترددات العالية (فوتون ذو طاقة كبيرة)، ومثل هذه الفوتونات تتصرف مثل الجسيمات بشكل أوضح مما تفعل الفوتونات ذات الترددات المنخفضة [3].



الشكل 1.1: الطيف الكهرومغناطيسي.

### 1.1-3- ما هو الطيف الكهرومغناطيسي؟



### 1.1-4- ماذا نعني بطول الموجة و ذبذبتها؟

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

- طول الموجة
- التردد

### 1.1-5- أنواع الإشعاعات

إن أنواع الإشعاع الكهرومغناطيسي مصنفة بشكل عام إلى :

- أمواج الراديو
- الموجات الدقيقة (الصغرية)
- الأشعة تحت الحمراء
- أشعة الضوء المرئي
- الأشعة فوق البنفسجية
- الأشعة السينية ( X-Ray )
- أشعة قاما

### 1.2-1- 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  $d_{hkl}$  ، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [4] [5].

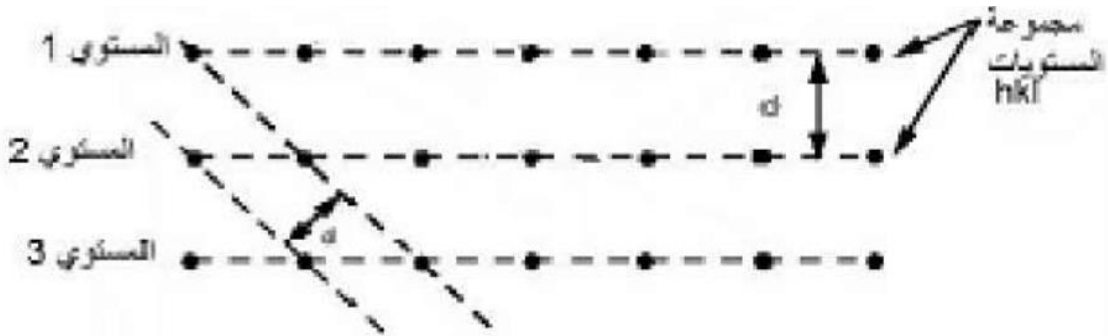
حيث : ( hkl ) قرائن ميلر

### 2-2.1- 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 [6].

### 2.1-3- الشبكية المستويات

إن الذرات تنظم في البلورة على ثلاثة اتجاهات، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أن التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة متساوية وتسمى بالمستويات. الشكل 2. يوضح ذلك:



### الشكل 2. - رسم تخطيطي توضح المستويات الشبكية.

- هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل تشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [2].

### 2.1-4- 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 تداخلا بناء ويمكن التعبير عليه بالعلاقة التالية:

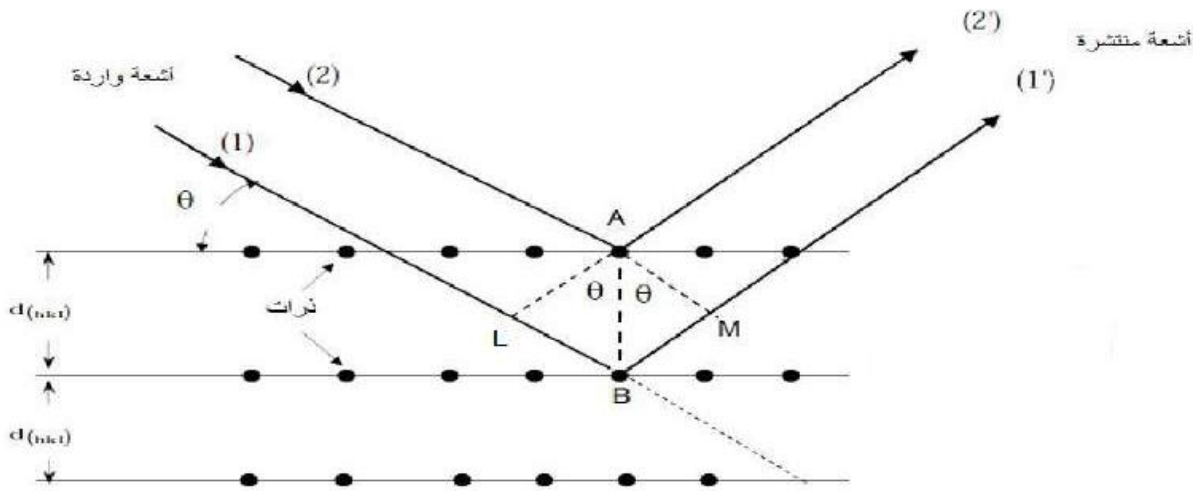
$$\text{Sin}\theta = n \lambda d_{hkl}$$

حيث:

$n$  : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

$\theta$ : زاوية سقوط الأشعة.

$\lambda$ : طول الموج

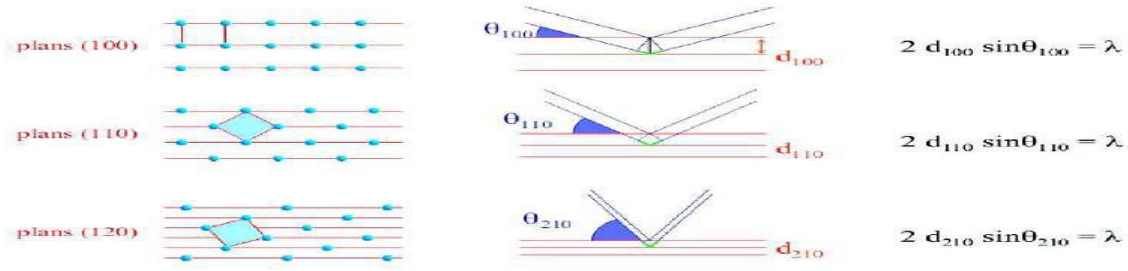


الشكل 3.1- شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [7]

النتيجة المهمة المباشرة 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 [8].

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 (4.1):



الشكل 4.1- شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية  $d_{hkl}$  المحسوبة [9]

### 3.1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء  $(20-14000)cm^{-1}$  لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط وانثناء) في الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزازات من هذا القبيل لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى التغير في العزم القطبي، هذه الاهتزازات مكتمة وحدثها يعني أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [2].

### 3.1-2- الأشعة تحت الحمراء

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 وتردد 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 ثلاثة مناطق: [10]

#### • الأشعة تحت الحمراء القريبة:

وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر وتتميز بامتصاص منخفض وتعمل في المدى التالي  $14000-4000 cm^{-1}$ .

#### • الأشعة تحت الحمراء البعيدة:

وهي الأبعد عن الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف تعمل في المدى التالي:  $20cm^{-1}$ -400.

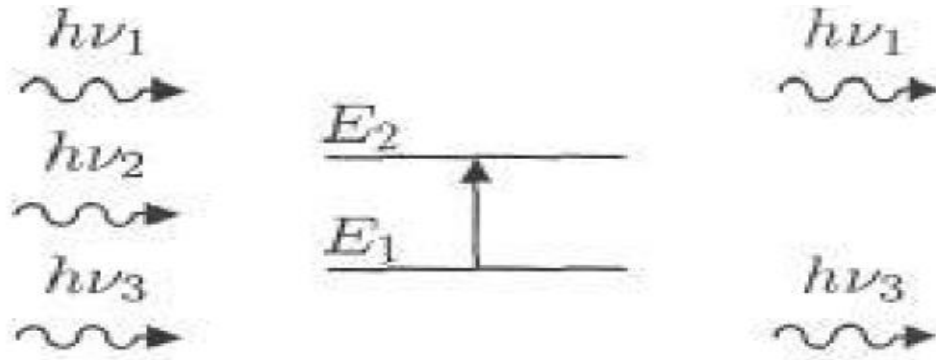
• الأشعة تحت الحمراء الوسطى:

تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة و الأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$4000-400cm^{-1}$  وتعتبر أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء كما تعرف بمنطقة البصمة، لأنها تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في السوائل والغازات .

**3.3-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :**

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها ، ولكن بسعات ضعيفة جدا، وبما أن الفوتون يملك مركبة كهربائية جيبيه، 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 وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز؛ الشكل 5.1 يمثل مخطط هذه الظاهرة:



الشكل 5.1: امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

- فقط الفوتون الذي طاقته  $(h\nu)$  مساوية لطاقة الانتقال  $(E_2 - E_1)$  هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافا في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيء . يميز هذا

الامتصاص الروابط بين الذرات. وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع وبنية الجزيء. [11]

● مصدر الأشعة تحت الحمراء : تنتج الأشعة تحت الحمراء من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة [1500-2000] درجة مئوية.

### 3.1-4- امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز للذرات أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات [1] ويتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية [10.12.13]:

1- كتلة الذرة.

2- قوة الروابط المكونة للجزيء.

3- الشكل الهندسي لتوضع الذرات في الجزيء

وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيء، تعتمد على نوع الذرات، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية.

ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء على عدد الذرات المكونة له وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء أي كون الجزيء خطي أو غير خطي.

- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية  $3n-5$

- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية  $3n-6$

حيث  $n$  تمثل عدد ذرات الجزيء .

وتمثل الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء حيث أن كل انتقال اهتزازي يوافق مستوى طاقة اهتزازي ضعيف.

### 3.1-5- طيف الاهتزاز:

تنشأ الحركة الاهتزازية لجملة فيزيائية نتيجة للإزاحات 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 [1].

### 1-5-3-1- أنواع الاهتزازات الجزيئية :

#### • الاهتزاز بالتمدد والانكماش :

ينشأ هذا النوع من الاهتزاز بين ذرتين مرتبطتين معاً، ويكون هذا التمدد والانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغير المسافة بين الذرتين دون تغير المحاور أو الزوايا بين الروابط. وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش إلى نوعين:

#### 1/-تمدد وانكماش اهتزازي بسيط (معزول):

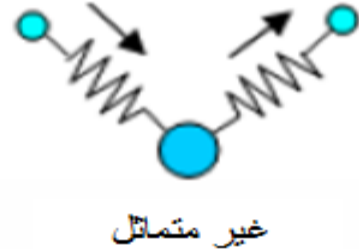
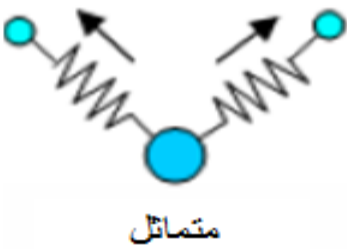
هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط.

#### 2/تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج:

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت وهو نوعان:

تمدد وانكماش مزدوج متمائل : وفيه يحدث تمدد وانكماش للرابطين في نفس الوقت.

تمدد وانكماش مزدوج غير متمائل : وفيه تتمدد إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة [14] كما يتضح في الشكل 6 .



الشكل 6- : التمدد والانكماش المزدوج المتمائل وغير المتمائل.

#### • 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 الرابطين أو خارج مستوى الرابطين. وينقسم هذا الاهتزاز إلى أربعة أنواع [14].

أ - اهتزاز:

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

ب- حركة المقص:

حيث تتقارب وتتباعد الذرتان غير المرتبطتان سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان.

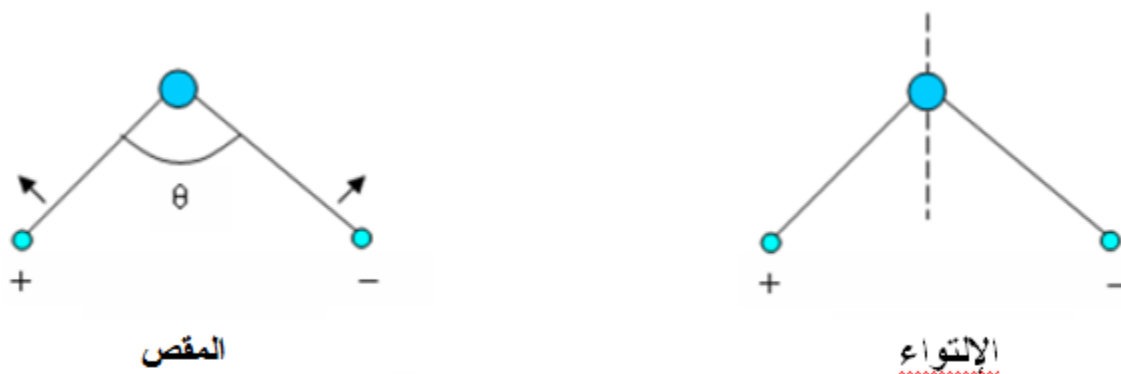
ج- حركة التآرجح:

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف وإلى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها.

د- حركة الالتواء:

حيث تلتف الذرات حول الرابطة و باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان.

-كما هو مبين في الشكل 7.1:





الشكل 7-1: أنواع الاهتزاز بالانحناء

### 1-3-6- قيمة التردد في طيف الأشعة تحت الحمراء :

تعتمد قيمة تردد الاهتزاز على عاملين:

1- نوع الرابطة بين الذرات.

2- كتلة الذرات المرتبطة.

فالذرة الأخف تهتز بترددات أعلى من الذرات الأثقل كما أن الروابط الثلاثية مثلا اقوى من الروابط المزدوجة.

### 1-4-1- مطيافية رaman:

في سنة 1829 قام العالم الهندي تشاندارا سيخارا رaman بعرض أعماله حول الأفعال المتبادلة بين المادة والضوء والتي عرفت بمفعول رaman أو مطيافية رaman، وحاز على جائزة نوبل للفيزياء عام 1830 وهي طريقة مكملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لدراسة الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق انتشار الأشعة. [15.16]

### 1-4-2- مبدأ عمل مطيافية رaman:

تعتبر مطيافية رaman 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) [17] يعطي الفرق في التردد بين الفوتون المثار والفوتون المتشتت معلومات عن الطبيعة الكيميائية للمادة، كما يصعب الحصول على هذا الطيف ذي الكثافة المنخفضة جدا مقارنة بالضوء المبعثر دون تغيير التردد (انتشار رايلي) يرتبط هذا التغير في التردد باهتزازات الهياكل الذرية لهذا السبب يسمح لنا



مطياف رامان بوصف عيناتنا ومن ثم إجراء تحليلات نوعية كمية [18]، تعرف الخطوط الظاهرة في مطيافية رامان باسم خطوط ستوكس ويؤدي التأثير المتبادل بين المادة والضوء إلى حدوث انتقال للطاقة من الضوء إلى المادة، والذي يعرف بانزياح ستوكس Stokes Sift للطيف، كما يحدث انتقال للطاقة من المادة إلى الضوء، والذي يعرف باسم انزياح معاكس ستوكس anti-stokes. [19]

### 1-5-1- نظرية الكثافة الوظيفية DFT:

#### • معادلة شرودنجر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكونتي للبلورات، ولحساب الطاقة الكلية في نظام مكون من جسيمات (أيونات ، إلكترونات) متفاعلة بمعادلة التالية:

$$(1) \quad H \psi = E \psi$$

حيث : H: دالة الهاملتون

E: الطاقة الكلية للنظام

$\psi$ : دالة الموجة للنظام

والهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند اقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وغياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتونيان بالشكل:

$$(2) \quad H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث:  $T_e$  الطاقة الحركية للإلكترونات

$T_N$ : الطاقة الحركية للنوى

$V_{ee}$ : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون

$V_{eN}$ : طاقة تفاعل إلكترون-نواة

$V_{NN}$ : طاقة تفاعل نواة-نواة

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

حيث:  $m_i$  كتلة الإلكترون

$M_\alpha$  كتلة النواة  $\alpha$

$Z_\alpha$  شحنة النواة  $\alpha$

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

$|R_\beta - R_\alpha|$  المسافة بين النواتان  $\alpha$  و  $\beta$

$\nabla^2$  مؤثر لابلاس

معادلة شرودنجر لتركيب البلوري فيها مشكلة وهي العدد اللانهائي للذرات والإلكترونات غير محدود، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة ونذكر منها:

### 2-5.1- تقريب أوبرن-هايمر:

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتل الإلكترونات و كتل الأنوية، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [20] 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  $He$  على الشكل:

$$(5) \quad He = Te + Vee + Ve$$

إذن تصبح معادلة شرودنجر :

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

في هذا المستوى، هناك عدة طرق لحل معادلة (5) ونذكر منها طريقة هارتري-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 [21].

### 3-5.1- نظرية الكثافة الوظيفية DFT

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 وفرمي في عام 1927 ومع ذلك لاحظ أن نظرية دالية الكثافة أنشأت فعلا مع ظهور النظريات الأساسية هونبارغ وكوهن الدقيقة في عام 1964. [21]

#### • نظرية هونبارغ-وكوهن

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

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

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

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

$T$  : 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.

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

$\rho_0$  : 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. [21]

## الفصل الثاني

### دراسة التشكل الجزيئي

#### 1.3 dimethoxybenzaldehyde لـ

من DFT ومقارنتها مع التجربة DRX

**1.11- مقدمة**

أثبتت التجارب العلمية المتعددة التي تمت في السنوات الأخيرة أن الحسابات المعتمدة على نظرية الكثافة الوظيفية DFT انها تعطي نتائج جيدة لحالات الأنظمة المختلفة وخاصة الأنظمة الجزيئية المعقدة الكبيرة نسبيا .

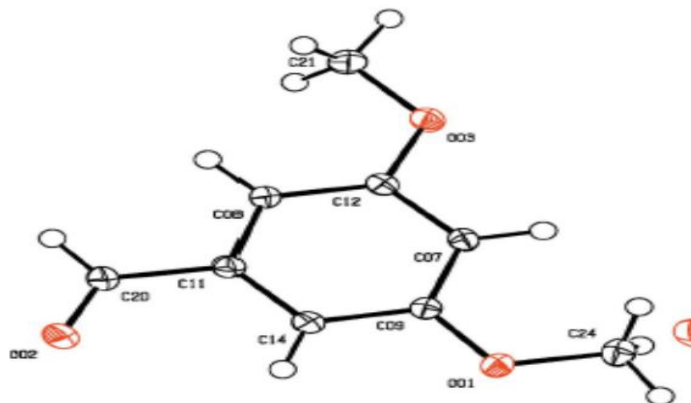
في هذا الفصل سنقوم بتنفيذ سلسلة من العمليات الحسابية بطريقة DFT لتحديد التوافق الجزيئي لحلقة 1.3dimethoxybenzaldehyde باستخدام برنامج [٢٢] GAUSSIAN03 بطريقة DFT وقواعد B3LYP و B3PW91 ودوال 6-31G و 6-311G، ثم دراسة مقارنة للهندسة الجزيئية محسوبة بواسطة DFT مع تلك المحسوبة تجريبيا بواسطة حيود الأشعة السينية DRX .

**2.11- الدراسة التجريبية والنظرية:**

DFT تحسب الروابط والزوايا في الحالة المثالية  $T=0K$  تقف حركة الجزيئي ويكون أيضا معزول. DRX تحسب الزوايا والروابط في الحالة العادية  $T=293K$  أين تكون حركة الجزيئي في ارتجاج حراري . وكذلك تأثير الذرات على بعضها البعض مثل الروابط الهيدروجينية والإلكتروستاتيكية

**3.11- وصف ومناقشة التركيب البلوري لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde بواسطة حيود الأشعة السينية DRX و DFT**

يتم تمثيل متوسط التشكل الجزيئي لـ 1.3dimethoxybenzaldehyde التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية DRX على الشكل (1-11)

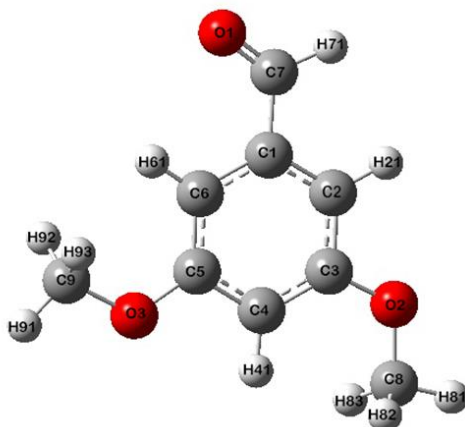


الشكل (1-11): التشكل الجزيئي (DRX) [٢٣]

- وتم حساب التشكل الجزيئي لـ 1.3 dimethoxybenzaldehyde بـ (B3LYP 6-31G) ببرنامج

الشكل (2-II)

GAUSSIAN03 ممثل في



الشكل (2-II) : التشكل الجزيئي (DFT)

في الجدول (1-II) : سنقوم بحساب زوايا الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3LYP و دالة (6-31G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية.

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

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

ANGLE(°)	B3LYP 6-31G	Exp(DRX)[23]	ACC(%)
C1-C2-C3	119.28	121.9	2%
C2-C3-C4	120.36	120.8	0.36%
C3-C4-C5	119.56	119.4	0.13%
C4-C5-C6	120.97	120.9	0.05%
C5-C6-C1	118.59	120.6	1.66%
C6-C1-C2	121.20	118.6	2.19%
C6-C1-C7	119.68	121.9	1.82%
C2-C1-C7	119.11	----	-----
C1-C7-O1	124.49	121.9	2.12%
C1-C7-H71	115.27	----	-----

O1-C7-H71	120.23	----	----
C2-C3-O2	115.51	----	----
C4-C3-O2	124.12	-----	----
C4-C5-O3	114.55	115.3	0.65%
C6-C5-O3	124.46	----	-----
C3-O2-C8	118.84	-----	----
O2-C8-H81	105.10	109.5	4%
O2-C8-H82	111.19	-----	----
O2-C8-H83	111.18	-----	----
C5-O3-C9	118.52	-----	----
O3-C9-H91	105.10	-----	----
O3-C9-H92	111.11	-----	----
O3-C9-H93	111.11	-----	----
H81-C8-H8	109.79	109.5	0.26%
H81-C8-H8	109.81	-----	----
H82-C8-H8	109.66	----	-----
H91-C9-H9	109.91	----	-----
H91-C9H93	109.90	----	-----
H92-C9-H9	109.60	-----	-----
C1-C2-H21	121.59	120.3	1.07%
C3-C2-H21	119.11	-----	----
C3-C4-H41	122.66	----	----
C5-C4-H41	117.76	----	----
C5-C6-H61	123.04	----	-----
C1-C6-H61	118.35	120.7	-----
			<b>ACC=1.35%</b>

-هناك توافق كبير بين الـ DRX و DFT (B3LYP 6-31G) بالنسبة لزوايا الروابط بتوافق يقدر بـ 1.35%

## في الجدول (2.11)

سنقوم بحساب اطوال الروابط بطريقة DFT و بقاعدة B3LYP ودالة (6-31G)

ومقارنتها مع النتائج التجريبية .

DISTANCE (Å)	B3LYP 6-31G	Exp(DRX)[23]	ACC(%)
C1-C2	1.39	1.40	0.71%
C2-C3	1.40	1.39	0.71%
C3-C4	1.39	1.40	0.71%
C4-C5	1.40	1.39	0.71%
C5-C6	1.39	1.40	0.71%
C6-C1	1.41	1.38	2.17%
C1-C7	1.47	1.47	0%
C7-O1	1.24	----	-----
C7-H71	1.10	----	-----
C3-O2	1.38	----	----
O2-C8	1.45	-----	----
C8-H81	1.08	0.98	10.2%
C8-H82	1.09	0.98	10.2%
C8-H83	1.09	-----	----
C5-O3	1.38	1.35	2.2%
O3-C9	1.45	----	----
C9-H91	1.08	----	-----
C9-H92	1.09	----	-----
C9-H93	1.09	----	-----
C2-H21	1.08	0.95	13.6%
C4-H41	1.08	----	-----
C6-H61	1.08	0.95	13.6%



ACC=4.62%

-نلاحظ توافق مقبول بين الـ DRX و DFT (B3LYP 6-31G) بالنسبة لأطوال بتوافق يقدر بـ 4.62%.

في الجدول (3-II): قمنا بحساب زوايا الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3LYP و دالة (6-311G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية .

ANGLE(°)	B3LYP 6-311G	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2-C3	119.36	121.9	2.08%
C2-C3-C4	120.36	120.8	0.36%
C3-C4-C5	119.55	119.4	0.12%
C4-C5-C6	121	120.9	0.08%
C5-C6-C1	118.65	120.6	1.61%
C6-C1-C2	121.06	118.6	2.07%
C6-C1-C7	119.71	121.9	1.79%
C2-C1-C7	119.22	----	----
C1-C7-O1	124.43	121.9	2.07%
C1-C7-H71	115.55	----	----
O1-C7-H71	120.01	----	----
C2-C3-O2	115.44	----	----
C4-C3-O2	124.19	----	----
C4-C5-O3	114.47	115.3	0.71%
C6-C5-O3	124.52	----	----
C3-O2-C8	119.07	----	----
O2-C8-H81	105.02	109.5	4.04%
O2-C8-H82	111.16	----	----
O2-C8-H83	111.16	----	----
C5-O3-C9	118.74	----	----

O3-C9-H91	105.02	----	----
O3-C9-H92	111.08	----	----
O3-C9-H93	111.08	----	----
H81-C8-H82	109.75	109.5	0.22%
H81-C8-H83	109.75	-----	----
H82-C8-H83	109.86	----	----
H91-C9-H92	109.86	----	----
H91-C9-H93	109.86	----	----
H92-C9-H93	109.81	----	----
C1-C2-H21	121.72	120.3	1.18%
C3-C2-H21	118.91	-----	----
C3-C4-H41	122.76	----	----
C5-C4-H41	117.68	----	----
C5-C6-H61	123.02	----	----
C1-C6-H61	118.32	120.7	1.97%
			<b>ACC=1.43%</b>

- هنالك توافق كبير بين الـ DRX و DTF (B3LYP 6-311G) بالنسبة لزوايا الروابط بتوافق يقدر بـ 1.43%.

في الجدول (4-II): سنقوم بحساب اطوال الروابط بطريقة DTF بقاعدة B3LYP و دالة (6-311G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية .

DISTANCE (Å)	B3LYP 6-311	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2	1.39	1.40	0.71%
C2-C3	1.40	1.39	0.71%
C3-C4	1.39	1.40	0.71%
C4-C5	1.40	1.39	0.71%
C5-C6	1.38	1.40	1.42%
C6-C1	1.40	1.38	1.44%
C1-C7	1.47	1.47	0%
C7-O1	1.24	----	----
C7-H71	1.10	----	----
C3-O2	1.38	----	----
O2-C8	1.45	-----	----
C8-H81	1.08	0.98	10.20%
C8-H82	1.09	0.98	11.22%
C8-H83	1.09	-----	----
C5-O3	1.38	1.35	2.22%
O3-C9	1.45	-----	----
C9-H91	1.08	----	----
C9-H92	1.09	----	-----
C9-H93	1.09	----	-----
C2-H21	1.08	0.95	13.68%
C4-H41	1.07	----	-----
C6-H61	1.07	0.95	12.63%
			<b>ACC=4.63%</b>

- هنالك توافق كبير بين الـ DRX و DFT (B3LYP 6-311G) بالنسبة لأطوال الروابط بتوافق يقدر بـ

4.63%

في الجدول (5-II) : سنقوم بحساب زوايا الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3PW91 و دالة (6-31G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية.

ANGLE( °)	B3Pw91 6-31G	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2-C3	119.99	121.9	1.56%
C2-C3-C4	119.99	120.8	0.67%
C3-C4-C5	120	119.4	0.50%
C4-C5-C6	119.99	120.9	0.75%
C5-C6-C1	120	120.6	0.49%
C6-C1-C2	120	118.6	1.18%
C6-C1-C7	119.98	121.9	1.57%
C2-C1-C7	120.01	----	----
C1-C7-O1	120.22	121.9	1.37%
C1-C7-H71	119.88	-----	----
O1-C7-H71	119.88	-----	----
C2-C3-O2	119.99	----	-----
C4-C3-O2	120.01	-----	-----
C4-C5-O3	119.99	115.3	4.06%
C6-C5-O3	120	----	-----
C3-O2-C8	109.50	-----	-----
O2-C8-H81	109.47	109.5	0.02%
O2-C8-H82	109.47	-----	-----
O2-C8-H83	109.47	-----	-----
C5-O3-C9	109.50	-----	-----
O3-C9-H91	109.47	-----	----
O3-C9-H92	109.47	-----	-----
O3-C9-H93	109.47	-----	-----
H81-C8-H82	109.47	109.5	0.02%

H81-C8-H83	109.47	-----	----
H82-C8-H83	109.47	----	----
H91-C9-H92	109.47	----	----
H91-C9-H93	109.47	----	-----
H92-C9-H93	109.47	-----	-----
C1-C2-H21	120.02	120.3	0.23%
C3-C2-H21	119.98	-----	-----
C3-C4-H41	120.01	----	-----
C5-C4-H41	119.98	----	-----
C5-C6-H61	120	----	-----
C1-C6-H61	119.99	120.7	0.58%
			<b>ACC=1%</b>

-هناك توافق كبير بين الـDRX وB3PW91/G31-6 91PW3DFT) بالنسبة زوايا الروابط بتوافق يقدر ب 1%.

في الجدول (II-6): سنقوم بحساب اطوال الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3PW91 و دالة (6-31G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية.

DISTANCE (Å)	B3Pw91 6-31G	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2	1.39	1.40	0.71%
C2-C3	1.39	1.39	0%
C3-C4	1.39	1.40	0.71%
C4-C5	1.39	1.39	0%
C5-C6	1.39	1.40	0.71%
C6-C1	1.39	1.38	0.72%
C1-C7	1.54	1.47	4.76%
C7-O1	1.25	----	----
C7-H71	1.07	----	----

C3-O2	1.43	----	----
O2-C8	1.43	-----	----
C8-H81	1.07	0.98	9.18%
C8-H82	1.07	0.98	9.18%
C8-H83	1.07	-----	-----
C5-O3	1.43	1.35	5.92%
O3-C9	1.43	----	-----
C9-H91	1.07	----	----
C9-H92	1.07	----	-----
C9-H93	1.07	----	-----
C2-H21	1.09	0.95	14.73%
C4-H41	1.09	----	-----
C6-H61	1.09	0.95	14.73%
			<b>ACC=5.11%</b>

-هناك توافق كبير بين الـDRX وDFT(B3PW91 6-31G) بالنسبة لأطوال الروابط بتوافق يقدر بـ 5.11%.

في الجدول (7-II): سنقوم بحساب زوايا الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3PW91 و دالة (6-311G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية.

ANGLE( °)	B3Pw91 6-311G	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2-C3	119.99	121.9	0.56%
C2-C3-C4	119.99	120.8	0.67%
C3-C4-C5	120	119.4	0.50%
C4-C5-C6	119	120.9	1.57%
C5-C6-C1	120	120.6	0.49%

C6-C1-C2	120	118.6	1.18%
C6-C1-C7	119.98	121.9	1.57%
C2-C1-C7	120.01	----	----
C1-C7-O1	120.22	121.9	1.37%
C1-C7-H71	119.88	----	----
O1-C7-H71	119.88	----	----
C2-C3-O2	119.99	----	----
C4-C3-O2	120.01	-----	----
C4-C5-O3	119.99	115.3	4.06%
C6-C5-O3	120	----	----
C3-O2-C8	109.50	-----	----
O2-C8-H81	109.47	109.5	0.02%
O2-C8-H82	109.47	----	----
O2-C8-H83	109.47	----	----
C5-O3-C9	109.50	----	----
O3-C9-H91	109.47	----	----
O3-C9-H92	109.47	----	----
O3-C9-H93	109.47	----	----
H81-C8-H82	109.47	109.5	0.02%
H81-C8-H83	109.47	-----	----
H82-C8-H83	109.47	----	----
H91-C9-H92	109.47	----	----
H91-C9-H93	109.47	----	----
H92-C9-H93	109.47	----	----
C1-C2-H21	120.02	120.3	0.23%
C3-C2-H21	119.98	-----	----
C3-C4-H41	120.01	----	----

C5-C4-H41	119.98	----	----
C5-C6-H61	120	----	----
C1-C6-H61	119.99	120.7	0.58%
			<b>ACC=0.98%</b>

--هنالك توافق كبير بين الـDRX وDFT (B3PW91 6-311G) بالنسبة لزوايا الروابط بتوافق يقدر بـ0.98% .

في الجدول (8-II): سنقوم بحساب اطوال الروابط بطريقة DFT بقاعدة B3PW91 و دالة (6-311G) ومقارنتها مع النتائج التجريبية.

DISTANCE (Å)	B3Pw91 6-311G	Exp(DRX)	ACC(%)
C1-C2	1.39	1.40	0.71%
C2-C3	1.39	1.39	0%
C3-C4	1.39	1.40	0.71%
C4-C5	1.39	1.39	0%
C5-C6	1.39	1.40	0.71%
C6-C1	1.39	1.38	0.72%
C1-C7	1.54	1.47	4.76%
C7-O1	1.25	----	----
C7-H71	1.07	----	----
C3-O2	1.43	----	----
O2-C8	1.43	----	----
C8-H81	1.07	0.98	9.18%
C8-H82	1.07	0.98	9.18%
C8-H83	1.07	----	----
C5-O3	1.43	1.35	5.92%
O3-C9	1.43	----	----



C9-H91	1.07	----	-----
C9-H92	1.07	----	-----
C9-H93	1.07	----	-----
C2-H21	1.09	0.95	14.73%
C4-H41	1.09	----	-----
C6-H61	1.09	0.95	14.73%
			<b>ACC=5.11%</b>

-نلاحظ أن هناك اتفاق جيد بنسبة % 5.11 في حساب اطوال الروابط من DFT فيما يتعلق بالتجربة DRX.

### 3.11-الخاتمة

أدت حسابات ميكانيك الكم التي نفذتها طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع الوظائف

( B3LYP 6-31G ) و ( B3LYP 6-311G ) و ( B3LYP 6-31G ) و ( B3PW91 6-31G )

و ( B3PW91 6-311G ) بمساعدة سلسلة برنامج GAUSSIAN03 إلى نتائج مماثلة في زوايا واطوال

الروابط مقارنة مع التجربة DRX .

الفصل الثالث

الدراسة الطيفية

١- 1.3 dimethoxybenzaldehyde

## المقدمة:

التحليل الطيفي بالاهتزاز هو الطريقة الأبسط للتحليلات الهيكلية التي يمكن استخدامها في جميع فروع الكيمياء والفيزياء 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 لـ **dimethoxybenzaldehyde** - في هذا الفصل سيتم تقديم دراسة اهتزازية باستخدام التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء لتحديد أنواع الاهتزازات المختلفة لهذه الأنماط من الاهتزاز ثم إجراؤها بعد تحسين الجزيء بميكانيك الكم بمساعدة DFT.

ستتم مقارنة نتائج الحساب بدراسة التحليل الطيفي IR

### III. 1-1- الدراسة النظرية لـ 1.3 dimethoxybenzaldehyde:

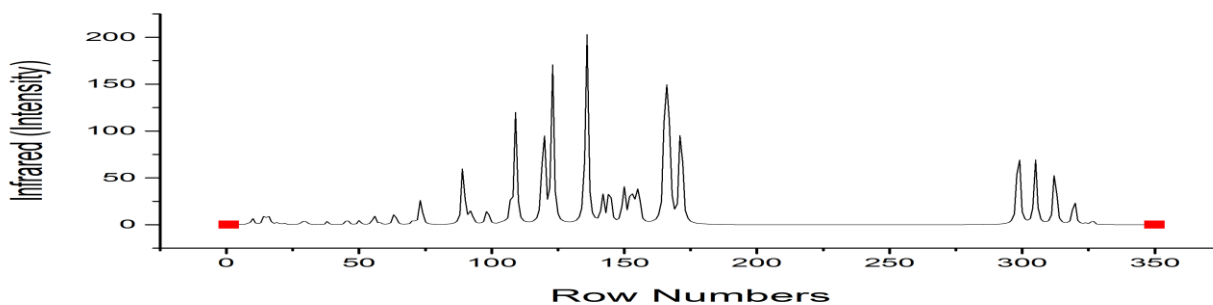
التشكل الجزيئي له تناظر C1 تم الحصول عليه من الوظيفة (B3LYP 6-31G) بتوافق مع الحد الأدنى من الطاقة  $E=-574.95$  a.u.

ونقوم بحساب الاهتزازات للجزيء واستخراج منحنى IR تجريبيا ونظريا ومعالجته بواسطة الـ ORIGIN .

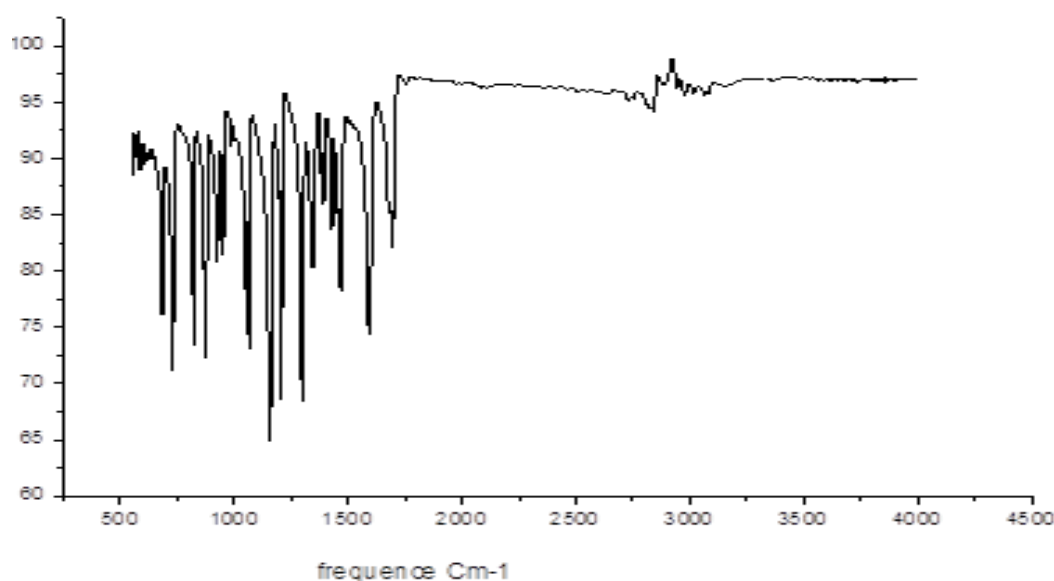
### III. 1-2- طيف الأشعة تحت الحمراء وطرق الاهتزاز محسوبة بـ DFT مع

#### 1.3dimethoxybenzaldehyde (B3LYP 6-31G)

في دراسة أوضاع اهتزاز 1.3dimethoxybenzaldehyde يتم تقديم حسابات التردد مع سلسلة برنامج GAUSSIAN03 باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة (6-31G) كما لاحظنا في الفصل السابق.



الشكل III.1- طيف الأشعة تحت الحمراء النظري



الشكل (2.III)-طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي

الجدول(1.III)- مقارنة الترددات المحسوبة من DFT والنتائج التجريبية في الأشعة تحت الحمراء لـ 1,3dimethoxybenzaldehyde :

N	Freq(DFT)	EXP(IR)	Infrared
1	74.94		2.08
2	90.65		6.26
3	134.24		14.69
4	151.98		8.69
5	181.19		1.84
6	190.34		0.50
7	207.22		1.88
8	245.62		0.34
9	276.40		4.85
10	292.66		3.28

11	294.40		0.14
12	371.11		3.59
13	445.05		7.70
14	492.19		5.15
15	546.55	558	13.06
16	568.20	590	1.79
17	624.10		17.60
18	625.68		0.003
19	694.32	680	5.48
20	723.14	730	36.05
21	882.71	830	76.44
22	893.66	875	1.49
23	906.02		6.06
24	914.24	930	14.14
25	974.21	995	23.04
26	1021.95		1.03
27	1035.51		2.40
28	1061.8		21.23
29	1080.04	1073	117.88
30	1164.51	1163	0.15
31	1165.39		0.48
32	1182.65		18.84
33	1186.46		126.16
34	1209.15	1200	0.33
35	1220.08	1295	167.17
36	1319.06	1350	0.07
37	1347.95	1385	236.00
38	1407.62		35.50

39	1434.72	1434	55.53
40	1487.14		48.39
41	1498.1		2.75
42	1512.78		24.61
43	1518.06		20.99
44	1532.36		9.37
45	1533.15		10.05
46	1543.83	1564	24.81
47	1544.61	1590	24.10
48	1645.63		233.07
49	1660.56	1697	85.31
50	1704.09		153.52
51	2975.65	2850	120.42
52	3038.25	2885	40.26
53	3042.06	2946	37.89
54	3111.04	2981	37.92
55	3115.98	3018	37.54
56	3185.81		19.64
57	3186.18		17.67
58	3228.16		1.52
59	3255.11		4.36
60	3256.41		1.46

### III-1-3- تعريف الحركات الاهتزازية ل dimethoxybenzaldehyde

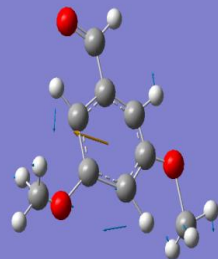
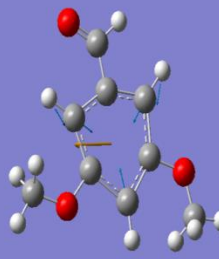


1-3-تمدد الرابطة CH: يتم فيها شد وامتداد للرابطة CH بواسطة ال DFT

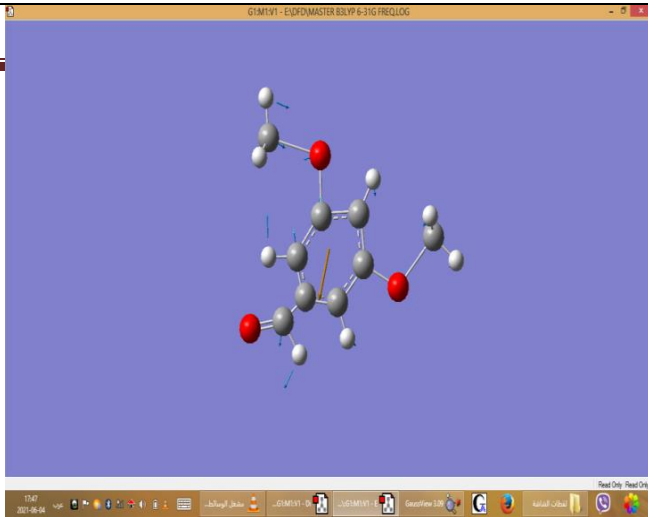
3-2- اهتزاز حلقة البنزين : تمدد الحلقة: Str ring شدة الخطوط امتداد حلقة البنزين باستخدام DFT

3-3 اهتزاز الرابطة  $C=O$ : لوحظ وضع تمدد في الرابطة  $C=O$

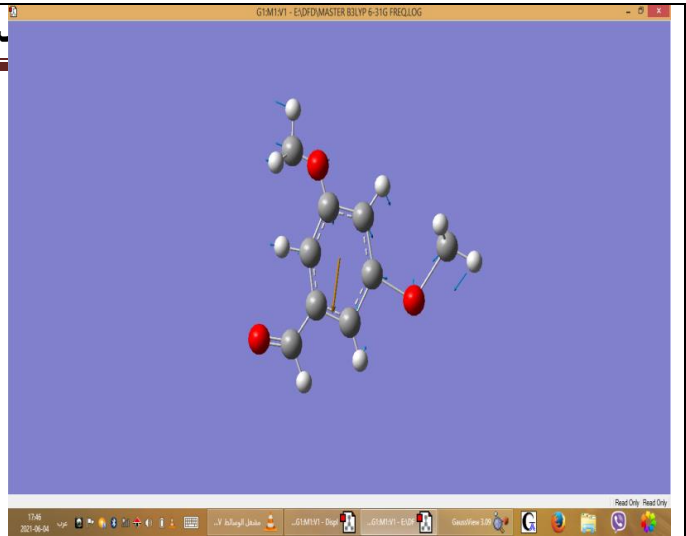
4-3 مظلية الميثيل: تظهر أنماط حركة المظلة لمجموعة الميثيل

### III-1-4 الحركات الاهتزازية dimethoxybenzaldehyde

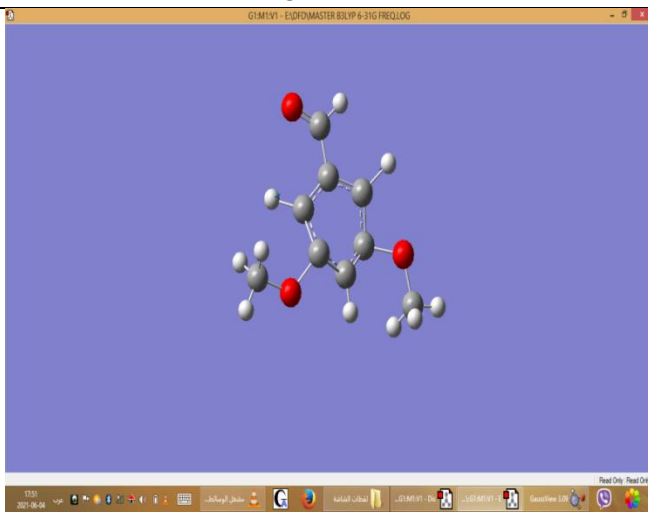
	
<p><math>1080.04\text{cm}^{-1}</math> تأرجح الـ <math>CH</math> والميثيل <math>CH_3</math></p>	<p><math>1021.95\text{cm}^{-1}</math> تمدد حلقة البنزين وتأرجح الـ <math>CH</math></p>
	
<p><math>1165.39\text{cm}^{-1}</math> حركة مظلية للميثيل <math>CH_3</math></p>	<p><math>1407.62\text{cm}^{-1}</math> تأرجح رابطة <math>CH</math> وتمدد حلقة البنزين</p>



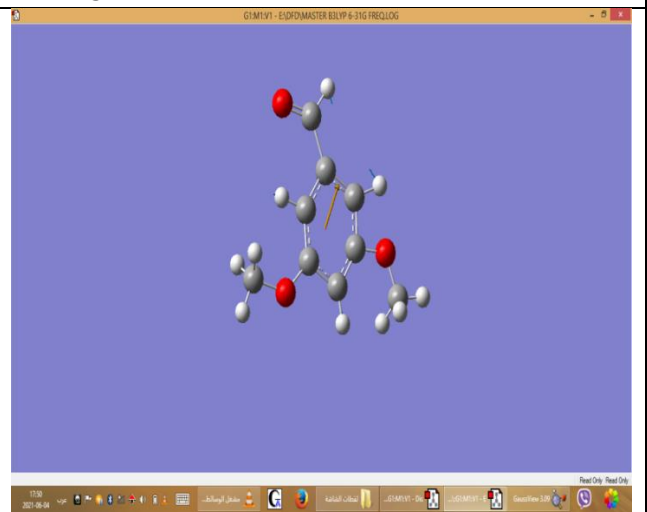
**$974.21\text{cm}^{-1}$**   
تمدد المثل  $\text{CH}_3$



**$914.24\text{cm}^{-1}$**   
تمدد حلقة البنزين وحركة مظلية للمثل  $\text{CH}_3$

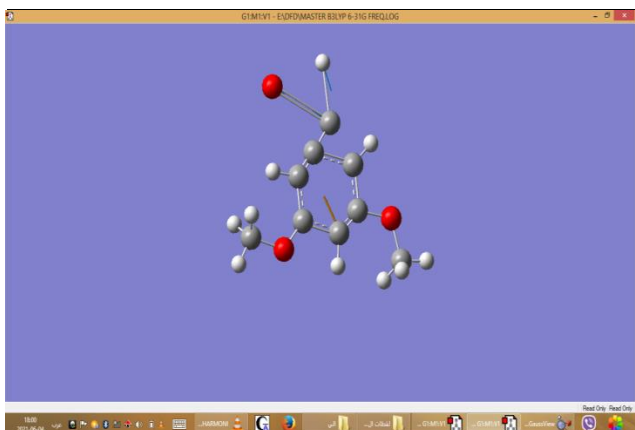


**$625.68\text{cm}^{-1}$**   
تمدد ال  $\text{CH}$  وتشوه حلقة البنزين

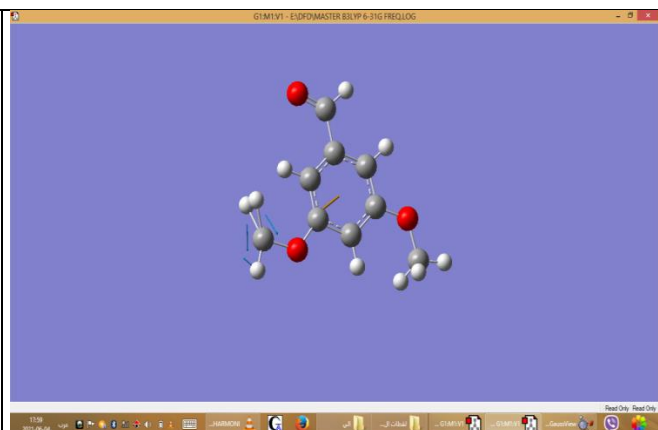


**$492.19\text{cm}^{-1}$**   
تمدد حلقة البنزين وتأرجح  $\text{C=O}$

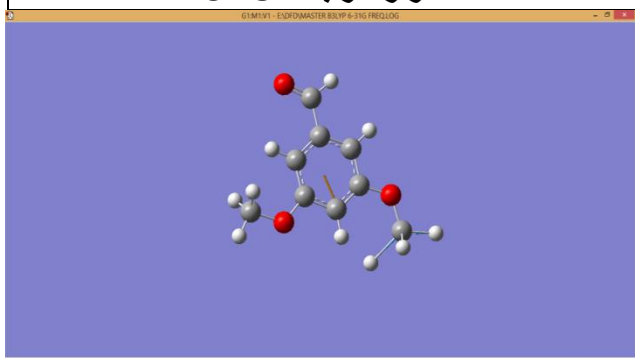




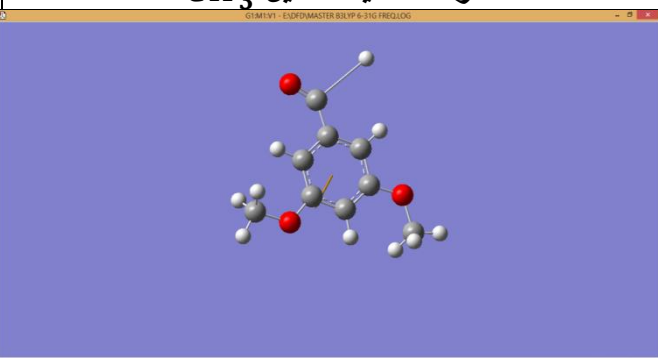
$1704.09\text{cm}^{-1}$   
اهتزاز الرابطة C=O



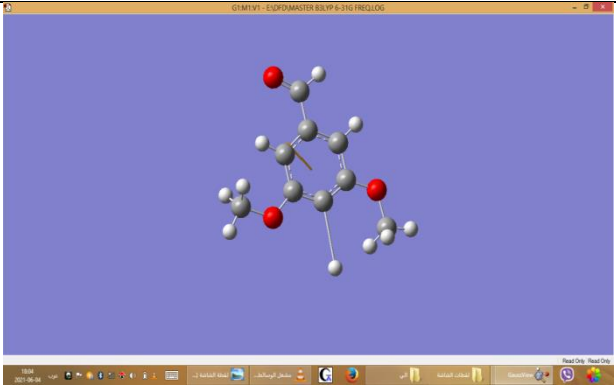
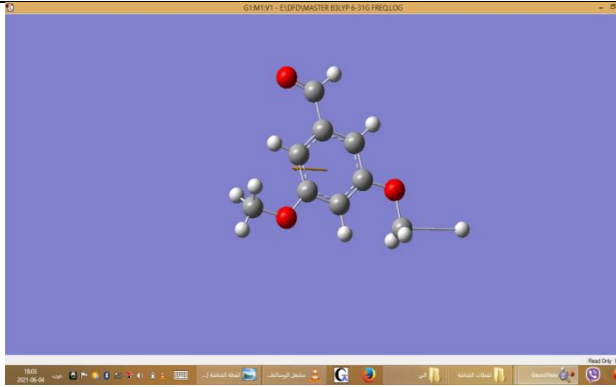

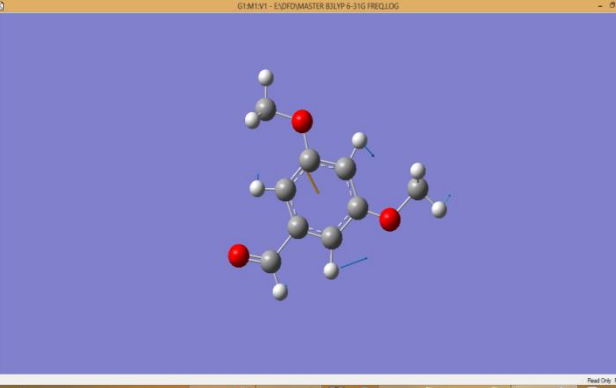
$1543.83\text{cm}^{-1}$   
حركة مظلية للمثيل  $\text{CH}_3$



$3038.25\text{cm}^{-1}$   
حركة مظلية للميثيل ال  $\text{CH}_3$



$2975.65\text{cm}^{-1}$   
امتداد ال CH

	
<b>3256.41 cm<sup>-1</sup></b> تمدد ال CH	<b>3185.81 cm<sup>-1</sup></b> تمدد ال CH في الميثيل
	
<b>151.98 cm<sup>-1</sup></b> تأرجح الميثيل CH <sub>3</sub> والرابطة C=O	<b>1182.65 cm<sup>-1</sup></b> تأرجح حلقة البنزين وتمدد CH وحركة مظلية للميثيل

### III-1-5- الخاتمة

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

في حسابات تردد الاهتزاز تم استخدام تقريب توافقي. يتم المبالغة في تقدير الترددات المحسوبة مقارنة بتلك التي تمت ملاحظتها، لهذا استخدمنا عوامل في حساباتنا ب DFT للوصول الي نتائج قريبة جدا 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

- قمنا بتقديم البيانات التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية التي استخدمت لتحديد التشكل الهيكلي **dimethoxybenzaldehyde**
- أدت حسابات ميكانيك الكم التي نفذتها طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع الوظائف ( B3LYP 6-31G ) و ( B3LYP 6-311G ) و ( B3LYP 6-31G ) و ( B3PW91 6-31G ) بمساعدة سلسلة برنامج GAUSSIAN03 إلى نتائج مماثلة في زوايا واطوال الروابط مقارنة مع التجربة DRX .
- يتوافق التشكل الخاص ب **dimethoxybenzaldehyde** بالقرب من التماثل  $C_1$  الذي تم الحصول عليه من ال DFT مع ادنى طاقة تشكل للتشكل الاكثر استقرارا.
- تطرقنا الي الدراسة طيفية، بالأشعة تحت الحمراء 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)تتكيف بشكل جيد مع الجزيئات العضوية.
- في حسابات تردد الاهتزاز تم استخدام تقريب توافقي. يتم المبالغة في تقدير الترددات المحسوبة مقارنة بتلك التي تمت ملاحظتها، لهذا استخدمنا عوامل في حساباتنا ب DFT للوصول الي نتائج قريبة جدا 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.

# قائمة المراجع

## قائمة المراجع

- [\*\*]** بوغرارة الصافية، دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للهدريد TiFeH، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة (2015)
- [1]** عبد المنعم السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية و البيو كيميائية، الدار العربية للنشر والتوزيع، مصر، (ص 59-67، 1997).
- [2]** سميحة بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح -ورقلة، الجزائر(2012)،
- [3]** <http://nasa.in.arabic/r/a/3867.02> (2019).
- [4]** س. تامة، تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب. مذكرة ماستر ، جامعة الوادي Ca0.3Sr0.7FeO22013
- [5]** 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)
- [6]** M. Katih, "Condition de diffraction des rayon X par cristal", Tétouan,(2009)
- [7]** 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)
- [8]** LounisCHEKOUR , Elément de diffraction de rayons X, UnivMentouri de Contantinep8-11
- [9]** م. سليمان، أباشا، ش. خيرى ، سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد ، دار الفكر العربي ، القاهرة مصر، 2005 .
- [10]** FRANCIS.ROUESSAC-ANNICK ROUESSAC, méthode techniques instrumentales modernes, Masson pari, (1992).

- [11] أحمد الصفار، الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية، الصفحات 100-125  
1991
- [12] 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).
- [13] M.BOHC, Caractérisation de la surface de la pigment traites par des polysters,thèse de doctorat, Ecole de paris, (2007).
- [14] 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).
- [15] H , G, Molecular spectra and Molecular structure Π: infrared and raman spectra of poly atomic molecules, krieger publishing (1991).
- [16] .V. Raman and K. S. Krishman, A new type of secondary radiation,Nature,121 (3048), p 501-502, (1928).
- [17] M.SHMITT and J.POPP, Raman spectroscopyat the beginning of the 21st centery, Journal of raman spectroscopy 2006.
- [18] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhaye, Paul Dhamelinourt et François fillaux, spectrométrie Raman, publications CNRS, LASIR-UPR 2631.
- [19] <http://w.mdar.com/datai1.23/02/2019>.
- [20] Z.M. Pu Wang, J. Stadnik, Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235.
- [21] M. A. El Khakani and M. Chaker (1993). "Physical Properties of the X-RayMembrane Materials". Journal of Vacuum Science and Technology B 11 .2930–2937.



[22] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

[23] Sander J. T. Brugman, Anthonius H. J. Engwerda, Emma Kalkman, Erik de Ronde, Paul Tinnemans\* and Elias Vlieg, *Acta Cryst.* (2019). E75, 38–42

## ملخص :

قمنا في هذا العمل بتحديد البنية البلورية لـ **dimethoxybenzaldehyde**.

اعتماد على طريقتين التجريبية والنظرية

تجريبيًا من خلال انعراج الأشعة السينية عند درجة حرارة الغرفة 293k.

نظريًا اعتمادنا على نظرية الكثافة الوظيفية باستخدام سلسلة برنامج GAUSSIAN03 الموسعة بما فيه الكفاية والقاعدة (6-31G)-

63 و (6-311G) بناءً على قاعدة التبادل الوظيفي : لـ B3LYP و B3PW91.

المناسبة للمنتجات العضوية لتحقيق نتائج مشابهة تمامًا لتلك التي تم الحصول عليها تجريبيًا.

أظهرت إسناد مختلف أنماط اهتزاز الجزيء من الترددات التي تم الحصول عليها تجريبيًا و الحسابات النظرية بعض الاختلافات التي يمكن تحسينها عن طريق تغيير العوامل كالحرارة والحجم .

تم اختيار مادة **dimethoxybenzaldehyde** لإمكانية استعمال النتائج المتحصل عليها في ميدان الصيدلة والطب .

## Résume :

• Dans ce travail, nous avons déterminé la structure cristalline du diméthoxybenzaldéhyde.

Elle repose sur deux méthodes expérimentales et théoriques

• Expérimentalement par diffraction des rayons X à température ambiante k293.

• Théoriquement, nous nous sommes appuyés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la série de programmes GAUSSIAN03 suffisamment étendue et la règle (6-31G) et (6-311G) basée sur la règle d'échange fonctionnelle : pour B3LYP et B3PW91.

• Approprié aux produits biologiques pour obtenir des résultats assez similaires à ceux obtenus expérimentalement.

• L'attribution de différents modèles de vibration de molécules à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques ont montré quelques différences qui peuvent être améliorées en changeant des facteurs tels que la température et le volume.

• Le diméthoxybenzaldéhyde a été sélectionné. Pour la possibilité d'utiliser les résultats obtenus dans le domaine de la pharmacie et de la médecine.

## Summary:

• In this work we determined the crystal structure of dimethoxybenzaldehyde.

It is based on two experimental and theoretical methods

• Experimentally by X-ray diffraction at room temperature k293.

• Theoretically, we relied on the density functional theory using the GAUSSIAN03 program series extended enough and the rule (6-31G) and (6-311G) based on the functional exchange rule: for B3LYP and B3PW91.

• Appropriate for organic products to achieve results quite similar to those obtained experimentally.

• The attribution of different molecule vibration patterns from the experimentally obtained frequencies and theoretical calculations showed some differences that can be improved by changing factors such as temperature and volume.

• Dimethoxybenzaldehyde was selected. For the possibility of using the results obtained in the field of pharmacy and medicine.