دراسة وحساب الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiF بواسطة البرامج شبه التجريبية

حيدر محمد جواد حيدر، وسام حسن مهدي
قسم الفيزياء، كلية التربية للبنات، جامعة الكوفة. الكوفة- العراق.

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة وحساب أهم الخصائص الطيفية لاهتزازات جزيئة SiF، وذلك بأستخدام البرامج النظرية شبه التجريبية وبطريقة (MNDO-PM3)، وحساب الأطوال الموجية وتماثل كلاً منها، وكذلك تم حساب الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة من خلال المصفوفة الابتدائية والنهائية التي تحتوي على أطوال الأواصر وعلى الزوايا بين الأواصر وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة في الجزيئة.

وكذلك تم حساب طاقة الجزيئة الكلية (Total Energy) وطاقة التآصـر (Binding energy) والطاقـة الالكترونية (Electronic energy) وطاقـة تنـافر الألبـاب (core-core repulsion) وجهـد التـأين (Ionization potential) والوزن الجزيئي (Molecular weight)، وكذلك تم رسم منحني طاقة الجهـد للجزيئة حيث اعتمد الرسم على تغيير طول الآصرة (Si-F)، مقابل ما يتم الحصول عليه من قيم الطاقـة المقابلة، وبالإضافة إلى ذلك تم حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية بما فيها أعلى مدار جزيئي مشـغول بالالكترونات (HOMO) وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول بالالكترونات (LUMO).

STUDYING AND CALCULATION of THE SPECTRAL PROPERTIES FOR SIF MOLECULE VIBRATIONS BY SEMI EMPIRICAL PROGRAMS

Haider Mohammed Jawad Haider, Wissam Hassan Mahdi
Department of Physics, College of Education for Girls, University of Kufa. Kufa-Iraq.

Abstract

In this research, the more important spectral properties of vibration SiF molecule have been studied and calculated by using the semi-empirical theoretical programs in method (MNDO/PM3). The wave lengths of that vibrations have been calculated and symmetric both of them. Also, the geometric space shape of ion has been calculated by using initial and final matrices that include bonds length, the angle between bonds, dihedral angles and the charge of each atom in ion.

Total energy, Binding energy, Electronic energy, Core-core repulsion, Ionization potential and Molecular weight have been calculated. Also, the curve of potential of ion was drawn where it depend on the changing in bond length of (Si-F) verses the opposite energy value. In addition, the energy value of molecular orbital was computed with calculation of the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

المقدمة

إن لجزيئات هاليدات أشباه الموصلات أهمية كبيرة من الناحية العلمية والصناعية. مما جعل العلماء يهتمون بدراسة خصائصها نظريا وعمليا. وكان للخصائص الطيفية الاهتمام الأكبر لأنه يعطي وصفا كاملا لتركيب الجزيئة ومستويات الطاقة فيها والمسافات البينية وكثير من المعلمات الأخرى.

إن كل الجزيئات تمتلك ثلاث انتقالات طيفية رئيسية هي الانتقالات الالكترونية وتقع ترددانها في المنطقة المرئية والفوق بنفسجية والانتقالات الاهتزازية وتقع ترددانها في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والانتقالات الدورانية وتقع ترددانها في المنطقة تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية.

ولكون الجزيئات في حالة حركة اهتزازية دائمة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق لذا فان دراسة الانتقالات الاهتزازية للجزيئة يعد مصدرا جيدا للمعلومات عن التركيب الجزيئي.

لقد قام الباحث Lloyd وزميله Roberts [١] بدراسة الخواص الطيفية للجزيئات SiF_4 , GeF_4 عمليا وقد استنتج إن جزيئة GeF_4 أكثر استقراراً من جزيئة SiF_4 وذلك لان طاقتها الكلية اقل. ودرس كل من Kickel وFisher [٢] بعض الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئتي SiF_3 وSiF_4، وذلك بطريقة END العملية وقد استنتجنا إن جزيئة SiF_3 تمتلك ستة أطوال موجية، بينما تمتلك جزيئة SiF_4 تسعة أطوال موجية، وان جزيئة SiF_3 أكثر استقراراً من جزيئة SiF_4 وذلك نتيجة لامتلاكه أقل طاقة. وتم دراسة الترددات الأساسية لبعض الجزيئات اللاخطية (SiF_2, SiF_3, SiF_4) هي وحساباتها من قبلSanford Gordon وزملائه Bonnie وMichael [٣]، وذلك بواسطة برنامج NASA وبطريقة CEA العملية، وقد تم توضيح قيم الوزن الجزيئي، وبما إن زيادة الوزن الجزيئي للمركب يقلل التردد، لذا تم استنتاج إن قيم ترددات جزيئة SiF_2 أكبر من جزيئة SiF_3 وهي بدورها أكبر من جزيئة SiF_4. كما تم دراسة جزيئة فلوريد السليكون SiF من قبل العديد من العلماء وذلك من خلال دراسة خواصها الحرارية ومنهم Kawamata, H [٤] وChase,M.W [٥] حيث وجد كلاً منهما إن الخواص الحرارية من الانتروبي والانثالبي والسعة الحرارية وغيرها من الخواص تقل وبالتالي تعتبر هذه الجزيئة اقل تعقيداً، حيث كلما ازدادت الخواص الحرارية يزداد التعقيد في التركيب الكيميائي الذي ربما ينشأ من عدد الذرات في الجزيئة. إن دراسة هذه الجزيئة يكون محدوداً في جزئها العملي وذلك لأن جميع أنواع جزيئات الفلور المرتبطة بالسليكون مواد غازية سامة لذا فمن الصعب جداً دراستها عملياً بدون وجود مختبرات خاصة ومتطورة لهذا الغرض.

جزيئة فلوريد السليكون (SiF) من المواد شبه الموصلة المعاملة بالهالوجين (F) حيث يبلغ الوزن الجزيئي لها Molecular Weight = 47.08 amu.

النظرية

لدراسة الأطياف الجزيئية لأي جزيئة مهما كانت معقدة فان هناك طريقتين رئيسيتين هما: أطياف رامان وتعتمد على مبدأ التشتت للأشعة الكهرومغناطيسية والثانية ترددات الأشعة تحت الحمراء والتي تعتمد على تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع جزيئات المادة حيث تمتص الجزيئة الأشعة تحت الحمراء وتحول طاقتها إلى طاقة اهتزازية للذرات المكونة للجزيئة. وطبقا لقوانين الكم فان هذه الطاقة تكون مكممة (أي تأخذ قيم محددة تبعا لمستويات الطاقة) وعندها تنتقل الجزيئة من مستوي إلى أخر أعلى [٦].

إن ابسط الجزيئات هي الجزيئات ثنائية الذرة حيث تتكون من ذرتين ترتبط بينهما أصرة كيميائية وتهتزان على طول المحور البيني للنواتين internuclear axis وللتقريب يمكن إن نتخيل إن كتل النواتين هما m_1 و m_2 على التوالي والآصرة بينهما تمثل نابض حلزوني عديم الكتلة تهتزان توافقيا نسبة إلى مركز الكتلة [٧، ٨]. ووفقا لقانون هوك فان القوة المعيدة فيها هي

$$f = -kx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث k: ثابت القوة، x الإزاحة عن مركز الكتلة ($x = r - r_e$ r_e مركز الكتلة (طول الآصرة المستقرة).

إن كلا الكتلتين يمكن إن تنتقلا معا ككتلة واحدة فعالة (effective mass) ويرمز لها (μ)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

أو تهتز توافقيا نسبة إلى مركز كتلتها بتردد يعطى بالمعادلة

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

ومن هذه المعادلة يمكن أن نلاحظ إن التردد يزداد مع k (قوة الآصرة) ويقل بزيادة الكتلة الفعالة.

ويمكن كتابة القوة المعيدة بدلالة الطاقة الكامنة كما في المعادلة (٤).

$$F = \frac{dV(x)}{dx} = -kx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث V(x) الطاقة الكامنة بدلالة الإزاحة، وبتكامل طرفي المعادلة نحصل على

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

وطبقا لقوانين الكم فان الطاقة الكلية الهاملتونية (quantum mechanical Hamiltonian) لمتذبذب توافقي ببعد واحد تعطى بالمعادلة الاتية [٧، ٩].

$$H = \frac{-\hbar^2 d^2}{2\mu dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

وبإدخال معادلة شرود نكر في معادلة الهاملتونين تصبح.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\frac{2\mu E_V}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2})\psi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

إن حل هذه المعادلة يعطي معادلة دالة الموجة Ψ_V [٧، ٩].

$$\Psi_V = (\frac{1}{2^V V! \pi^{1/2}})^{1/2} H_V(y) \exp(-\frac{y^2}{2}) \quad \ldots (8)$$

حيث $H_V(y)$ تعرف بمتعددة هيرميت (Hermit polynomial) وقيمة y تعطى بالمعادلة

$$y = (\frac{4\pi^2 V\mu}{h})^{1/2}(r - r_e) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

ومن حل معادلة شرودنكير نجد إن طاقة المستوي الاهتزازي هي

$$E_V = h\nu(V + \frac{1}{2}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

حيث ν تمثل تردد الموجة، V العدد الكمي الاهتزازي ويأخذ الأرقام (0,1,2,3,4,…) ويمكن أن تكتب المعادلة بدلالة العدد الموجي وهو الأكثر شيوعا في دراسة الأطياف وكما في المعادلة

$$E_V = hc\omega(V + \frac{1}{2}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

ومن هذه المعادلة نلاحظ إن المسافات بين المستويات الاهتزازية المتجاورة تكون متساوية وتساوي hcω، وان المستوي الاهتزازي الرئيسي (E_0) ويدعى بطاقة نقطة الصفر (zero point energy) يحسب عندما (V=0) وكما في المعادلة الاتية.

$$E_0 = \frac{1}{2}hc\omega_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

والتي تمثل اقل طاقة يمكن أن تمتلكها الجزيئة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق. في هذا النموذج تم اعتبار السرعة الانتقالية لنوى الجزيئة تساوي صفر وجميع الطاقة هي بشكل طاقة كامنة وهذا خلاف الواقع لذلك ظهر اختلاف كبير بين النتائج النظرية والعملية

إن الجزيئات الثنائية الحقيقية لا تسلك سلوكا توافقيا بشكل دقيق ،عندما تكون قيمة ($r-r_e$) صغيرة جدا تسلك الجزيئات سلوكا توافقيا وبزيادة الإزاحة تبدأ الجزيئات بالانحراف عن السلوك التوافقي حيث تعمل كمهتز لاتوافقي anharmonic oscillator إلى أن تصل قيمة محددة تتفكك فيها الجزيئة إلى الذرات المكونة لها وتدعى الطاقة الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك (D_e dissociation energy) [١٠].

لقد اقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي على نحو أفضل، ولعل أشهرها هي دالة جهد مورس (Morse Potential Function) نسبة إلى العالم الذي اقترح الدالة [٨].

$$V(x) = hcD_e[1 - \exp(-a(r - r_e))]^2 \ldots (13)$$

$$a = \left(\frac{k}{2hcD_e}\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

حيث إن a ثابت خاص بمستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة، أما V(x) فهي الطاقة الكامنة للآصرة.

ويتضح من المعادلة إن قيمة V(x) تقترب من D_e عندما تقترب (r) من مالا نهاية وهذا مطابق للتصرف الحقيقي للجزيئات ثنائية الذرة.

ويمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب (المهتز) اللاتوافقي باستعمال معادلة شرود نكر ومعادلة الجهد اللاتوافقية لـ(مورس) للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (V=0,1,2…) كالأتي [٧، ٨، ١٠].

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2}\right)hc\omega_e - \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e \ldots (15)$$

حيث أن (E_{vib}) يمثل طاقة المستوي الاهتزازي، (ω_e) التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية، (x_e) ثابت اللاتوافقية (Anharmonic constant).

$$\omega_e x_e = \frac{a^2 hc}{2\mu} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

ومن معادلة مورس يمكن أن نستخرج عدد مستويات الطاقة الاهتزازية ($v = 0, 1, 2, \ldots v_{max}$) [٨].

$$v_{\max} < \frac{2D_e}{\omega_e} - \frac{1}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

ولإيجاد طاقة نقطة الصفر(E_0) من معادلة مورس تستخدم المعادلة الاتية:

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

وطاقة التفكك (D_e) تعطى تقريبا بالمعادلة الاتية.

$$D_e \cong \frac{\omega_e^{\,2}}{4\omega_e x_e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

وذلك بعد إهمال كل الثوابت اللاتوافقية عدا $\omega_e x_e$ ، وبالتالي نجد إن

$$D_0 = D_e - \frac{E_0}{hc} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

أما قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية اللاتوافقية فهي: $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$. علماً إن الانتقالات $\Delta V = \pm 2, \pm 3$ تكون ضعيفة جداً وتسمى بالحزم فوق الأساسية (Over tone bands) وترددتها تساوي تقريباً مضاعفات تردد الحزمة الأساسية (Fundamental Band).

للحصول على نتائج قريبة نسبياً من النتائج العملية وبشكل سريع تم استخدام البرامج شبه التجريبية التي تستغرق مدة زمنية قصيرة للدورات الحسابية، ومن هذه الطرائق المتقدمة شبه التجريبية التي استخدمت في البحث هي طريقةMNDO-PM3 وتعني (Modified Neglect of Differential Overlap-Parameterization model 3)، حيث إن هذه الطريقة ترتقي إلى مستويات متقدمة إلى حد ما وخصوصاً عند تناول جزيئات تحتوي على تأثيرات إلكترون-إلكترون أو على أزواج الكترونية وهي الخاصية التي تتميز بها جميع الجزيئات العالية الطاقة. لذا فان طريقة MNDO-PM3 المحسوبة ضمن برنامج الـ WinMopac7.21 جعلت هناك تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبيا وهذا التقارب كان هو المحفز الأساس لاستخدام طريقة PM3.

إن هذا البرنامج اعتمد إحدى طرائق النمذجة الجزيئية PCMODEL. ويتم عن طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات بصورة أولية مع تثبيت طبيعة الأواصر بين كل ذرتين من ذرات الجزيئة، وحساب شكلها الهندسي المتوازن، ويتم ذلك عن طريق تصحيح الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة الى أقرب شكل مستقر طاقياً بإجراء عملية تقليل الطاقة إلى الحد الأمثل (Geometry Optimization).

ومن هذا البرنامج يتم الحصول على ملف يحوي الإحداثيات الداخلية للوضعية التي تم بموجبها تشكيل الجزيئة هندسياً أو فراغياً، فهذا الملف على صورة مصفوفة وعن طريقها تُعرف أطوال الأواصر وقيم زوايا التآصر،وقيم زوايا السطوح Dihedral Angle وغيرها. ويعد هذا الملف مدخلاً إلى البرنامج التالي WinMopac7.21. إذ يتم رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة بتغير قيمة طول الآصرة Si-F وحساب الطاقة الكلية للجزيئة عند كل تغير مع تثبيت الآصرة وذلك بجعل .Opt = صفر بدلاً من 1 وبالتالي رسم منحني (طول الآصرة مقابل الطاقة الكلية للجزيئة).

ويمكن بعد ذلك تحديد قيمة طول الآصرة Si-F التي تكون عندها قيمة الطاقة الكلية أقل ما يمكن وبالتالي تكون الجزيئة في موضع الاتزان المطلوب، وعنده يتم حساب باقي الخصائص التي تخص الجزيئة سواء كانت الخصائص طيفية أم حرارية.

ويقوم برنامج WinMopac7.21 بقراءة القيم الناتجة من برنامج PCMODEL وبالتالي يتم حساب الكثير من الكميات والخصائص الجزيئية مثل الأطياف الاهتزازية، والكميات الثرموديناميكية، وثوابت القوى..... وغيرها

يحتوي هذا البرنامج على جميع برمجيات النمذجة الجزيئية بما فيها برنامج Ab-initio فضلاً عن الطرائق شبه التجريبية Semiempirical المختلفة، وكذلك الطرائق التي تعتمد على الميكانيك الجزيئي، فهذا البرنامج يعد من البرامج المتقدمة جداً في هذا المجال (Molecular Modeling System).

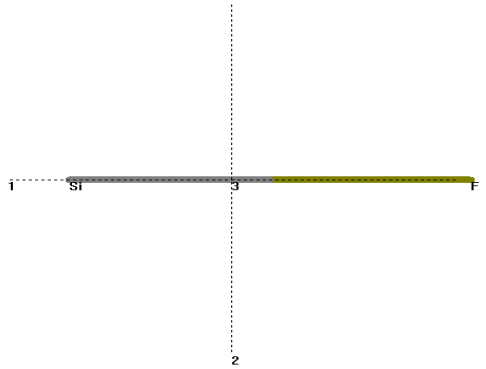
لقد تم استعمال برنامج HyperChem كبرنامجٍ تكميلي لحساب باقي الخصائص. فبعد رسم الجزيئة وتحديد الذرات بأبعاد محددة يتم إجراء الأفضلية الهندسية الجزيئية للحصول على الشكل المستقر بأقل طاقة جهد باختيار أحد الطرائق شبه التجريبية، إذ تم اعتماد هذا البرنامج على طريقة MNDO-PM3.

النتائج والحسابات

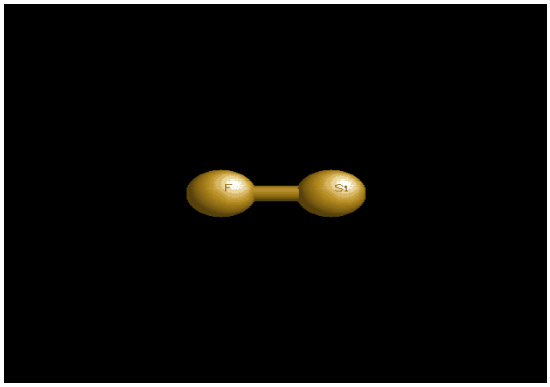
لغرض توضيح التركيب الجزيئي فقد تم اعتماد حساب المحاور الداخلية (Internal coordinates) (r, θ, φ) من

خلال برنامج الـ PC-Model والـذي يعتمـد الميكانيـك الجزيئي في الحل والموضح في الشكل a-1: حيث إن عـدد الذرات المكونة للجزيئة (N=2) وبذا تكون عـدد درجـات الحرية 3N=6 درجة، عدد الأنماط الاهتزازية هو نمط واحد وحسب القاعدة 3N-5 لكونها جزيئة خطية.

لقد تم رسم الشكل التركيبي للجزيئـة مـن خـلال برنـامج إلـ WinMopac7.21 وهو الشكل الهندسـي عنـد حالـة الاتزان للجزيئة، أي اقل مستوى للطاقـة، وبتكـرار عمليـة ألـ Optimization لجزيئة SiF نحصل على أفضل شـكل متوازن ومستقر، حيث إن الطاقة الأدنى هـي المعيـار فـي الشكل المستقر، وكما موضح في الشكل b-1.



a



b

شكل ١:(a) يمثل شكل جزيئة SiF، (b) يمثل التركيب الجزيئي لجزيئة SiF كما تم رسمها ببرنامج أل WinMopac7.21

وبعـد رسـم الجزيئـة باسـتخدام المحـاور الداخليـة (Internal Coordinate) للجزيئة (r, θ, φ)، (حيث تمثل r طول الآصرة بالانكستروم وθ هي الزاوية بين ثـلاث ذرات والتي تقـاس (بالدرجـة) أمـا φ فهـي زاويـة السـطوح (Dihedral angle) والتي تقاس بالدرجة أيضا)، والحصول علـى الأفضـلية لأحسـن وضـع هندسـي للجزيئـة (Optimization) وذلـك مـن خـلال اسـتخدام برنـامج إلـ (PC-Model) نحصل على المصفوفة الابتدائية الخاصة بالجزيئة وكما في جدول ١ والذي يحتـوي علـى الـذرات المكونة للجزيئة والمسافة بين هذه الذرات (أبعاد الأواصـر) وأفضل وضعية لهذه الـذرات (Opt.) وقـيم الزوايـا بـين الأواصر (Angle) وعلى زوايا السطوح (Dihedral).

جدول ١: المصفوفة الابتدائية لجزيئة SiF

Atom	Distance r (Å)	Opt.	Angle (θ°)	Opt.	Dihedral (φ°)	Opt.	A	B	C
F	0.00000	0	0.000	0	0.00000	0	0	0	0
Si	1.57068	1	0.000	0	0.00000	0	1	0	0

بعد الحصول على المصفوفة الابتدائية وإدخالها في برنـامج الـ WinMopac7.21 يتم الحصول على بعض الخصائص المهمة والتي هي جزء من الخصائص المحسوبة لاحقاً، وقـد تم الحصول عليها عند موضع الاتـزان للجزيئـة أي عنـد موضع الاستقرار، والجدول ٢ يوضح قـيم هـذه الخـواص ووحدة القياس لكل منها.

جدول ٢: نتائج بعض الخصائص المهمة لجزيئة SiF المحسوبة ببرنامج الـ WinMopac7.21

Quantity	Magnitude	Unit
Final heat of formation	-21.10618	Kcal/mol
Total energy	-511.73989	eV
Electronic energy	-671.65991	eV
Core-core repulsion	159.92002	eV
Ionization potential	6.66237	eV
No. of filled levels	5	Level
AND No.of Open levels	1	Level
Molecular weight	47.08	a.m.u
Computation time	0-0-1	h-min-sec
Zero point energy	1.262	Kcal/mol

ومن الخصائص الفيزيائية المهمة التي تم حسابها من خـلال برنامج الـ WinMopac7.21 وباستخدام إحدى الطرائـق شـبه التجريبيـة وهـي MNDO/pm3 حسـاب عـزم القصور الذاتي للجزيئة (Momentum of inertia) حيـث تمتلـك الجزيئـة عـزمين للقصـور الـذاتي[٤] وهـي I_B=0.611765 cm^{-1}, I_C=0.611765 cm^{-1}، I_A=0.000000 cm^{-1}.

نلاحظ إن الاتجاهات الثلاثة للدوران تأخذ A- دوران حول محور الآصرة، B-الدوران ذو النهاية-بعد-النهاية في مستوى الورقة وC-الدوران ذو النهاية-بعد-النهاية عمودياً على مستوى الورقة. ومن الواضح إن العزم في الحالتين B وC متساوي ($I_c=I_B$) بينما يعتبر العزم I_A صغيراً جداً أو متساوياً بالتقريب إلى الصفر.

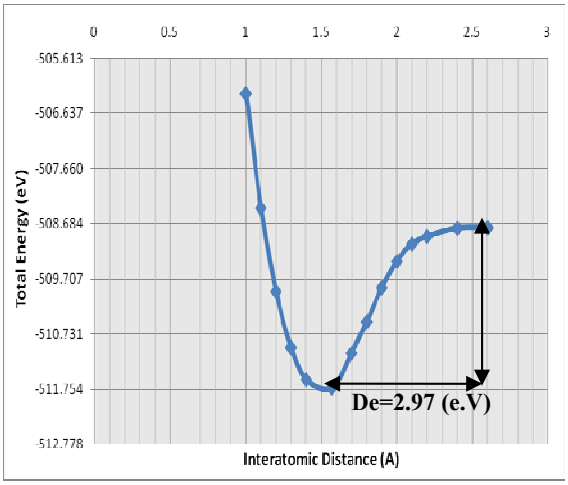
(I) منحني طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئة SiF

إن الحد الأدنى للطاقة هو المعيار الذي يحدد البنية التي تتبناها جزيئة فلوريد السيلكون بالحصول على أفضل وضع هندسي للجزيئة عن طريق أجراء عملية الأفضلية (Optimization) للجزيئة، فبعد إدخال المصفوفة الابتدائية في برنامج إلـ WinMopac7.21 نجري عملية الأفضلية لجميع ذرات الجزيئة وبتغير المسافة بين Si-F واخذ بالمقابل الطاقة الكلية للجزيئة عند كل مسافة وكما في جدول ٣، حيث يتم رسم منحني الجهد، وعند مسافة الاتزان ($r=r_{eq}$) يتم الحصول على أقل مقدار للطاقة (عند حالة الاستقرار) وكانت تساوي E_{total}= -511.73 eV عند مسافة الاتزان r_{eq}=1.57Å وهذه القيمة لمسافة الاتزان مقاربة للقيم المأخوذة من الأدبيات والتي تساوي(1.60Å)[٥]، وعند هذه المسافة تحسب الخواص الطيفية والخاصة بالأنماط والترددات والتماثل ولكل نمط. والشكل ٢ يوضح منحني طاقة الجهد للجزيئة عند موضع الاتزان.

جدول ٣: أبعاد الأواصر بين الذرات بفرض إن الآصرة Si-F هي الآصرة الفاعلة.

Total energy (eV)	Distance (Å)
-506.26	1
-508.38	1.1
-509.94	1.2
-510.99	1.3
-511.58	1.4
-511.73	157
-511.09	1.7
-510.50	1.8
-509.87	1.9
-509.28	2.0
-508.76	2.1
-508.30	2.2
-507.47	2.4
-506.67	2.6

ونلاحظ من الشكل ٢ أن المسافة عند الاتزان r=r_{eq}=1.57 Å وعندها كانت قيمة الطاقة مساوية إلى E_{min}=-511.73 eV، وبزيادة المسافة بين الذرات تزداد الطاقة الحركية للذرات بسبب تنافر (نواة – نواة)، وبالتالي فأن زيادة الطاقة تزيد من الطاقة الحركية للذرات المتباعدة جداً مما يؤدي إلى تفكك الذرات، وطالما إن هذه الطاقة ليست محددة لذا فان الطيف الناتج يمثل التفكك[١١]، حيث طاقة تفكك الآصرة هي Si-F D_e=2.97 eV.



شكل 2: منحني طاقة الجهد لجزيئة SiF عند موضع الاتزان وما يقابلها من قيم الطاقة.

(II) حساب التردد الاهتزازي لجزيئة SiF

بعد رسم منحنى الجهد الخاص بالجزيئة عند موضع الاتزان ($r = r_{eq}$) يتم حساب التردد الاهتزازي للجزيئة بعد إن يتم اخذ المصفوفة النهائية لوضع الاتزان وباستخدام برنامج إلـ WinMopac7.21 وبطريقة MNDO/PM3 الشبه تجريبية حيث يتم حساب الترددات بدلالة العدد ألموجي وبوحدة cm^{-1} ومن ثم حساب الطول ألموجي عند قيمة التردد، وبما إن الجزيئة خطية لذا يكون عدد أنماط الاهتزاز للجزيئة وحسب القاعدة 3N-5 هي نمط اهتزازي واحد والجدول 4 يوضح النتيجة التي تم الحصول عليها للتردد الأساسي (Fundamental Frequencies) لجزيئة SiF والطول ألموجي المقابل له.

جدول ٤: التردد الاهتزازي لجزيئة (SiF) والطول ألموجي المقابل له

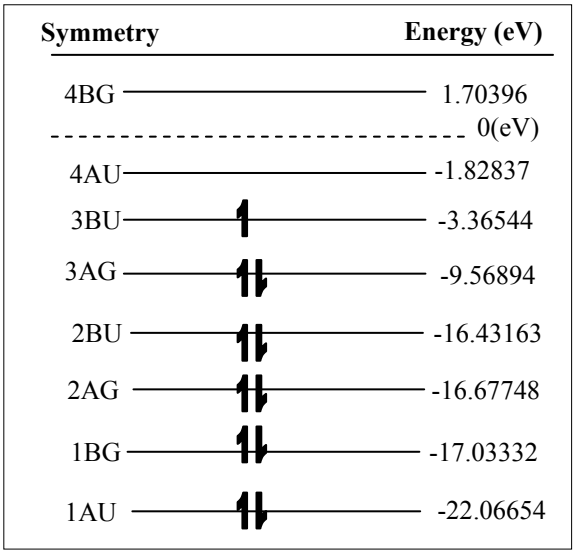
No. of vibration	Wave number υ(cm^{-1})	Wave length Λ(µm)
1	936.65	10.673

(III) القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزيئية لـ SiF

لقد تم حساب ودراسة بعض الخواص الطيفية الأخرى لجزيئة SiF ومنها حساب قيم الطاقة للمدارات (Orbitals) المشغولة وغير المشغولة بالالكترونات وكما في الجدول ٥، وبعد الحصول على أفضل وضعية للجزيئة عندما تمتلك اقل طاقة كلية وتكون أكثر استقراراً (عند موضع الاتزان) نحصل على المدارات الجزيئية والقيمة الطاقية لكل مدار وتماثل كل مستوي، ولقد كان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات 6 مدار ومدارين غير مشغولين. والشكل ٣ يمثل مخطط يوضح أهم الخصائص التي تم الحصول عليها.

جدول ٥: القيم الذاتية لمستويات الطاقة كما حسبت ببرنامج WinMopac 7.21 إلـ

Eigen values			
E_{Homo}		E_{LUMO}	
No. level	Energy (eV)	No. level	Energy (eV)
1	**-3.36544**	**1**	**1.70396**
2	**-9.56894**	**2**	**-1.82837**
3	**-16.43163**		
4	**-16.67748**		
5	**-17.03332**		
6	**-22.06654**		



شكل ٣: قيم المستويات الطاقية لجزيئة SiF

نلاحظ من الشكل٣ إن عدد المدارات المشغولة بالالكترونات 6 مدارات وان أول مستوي يمثل أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) ومقدار طاقته E_{HOMO}=-3.36544 eV إما تماثل هذا المستوي هو 3BU. أما المدارات غير المشغولة بالالكترونات عددها مستويين وان أول مدار يمثل أوطأ مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) ومقدار طاقته E_{LUMO}=-1.82837 eV. وتماثله 4AU، ونلاحظ إن المدارات المشغولة تحتوي على إلكترونين يختلفان بالاتجاه البرمي (Spin) عدا المستوي الأول حيث يحتوي على إلكترون واحد، وعند اخذ القيمة المطلقة لطاقة المدار المشغول الأول نحصل على جهد التأين (Ionization potential) ويرمز له I.P وهي الطاقة اللازمة لإبعاد اوهن إلكترون مرتبط بالذرة المتعادلة وكانت قيمته I.P=3.36544 eV. كما ويمكن معرفة الألفة الالكترونية للجزيئة (Electron affinity)وذلك بأخذ قيمة أول مدار جزيئي غير مشغول وتساوي 1.82837 eV.

وبعد معرفة قيمة الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول وقيمة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول، يمكن حساب فجوة الطاقة بين المستويين (Energy gap) حيث كانت:

$$E.G. = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$
$$= -1.82837 - (-3.36544)$$
$$= 1.53707 \text{ eV}$$

الاستنتاجات

من خلال دراسة الخصائص الطيفية والحرارية لجزيئة SiF امكن استنتاج الاتي:

١- الوزن الجزيئي للجزيئة كان مساوياً الى 47.08 a.m.u، وبما ان التردد ($\upsilon=c/\lambda$) يتناسب تناسباً عكسياً مع الوزن الجزيئي، لذلك فان قيمة التردد للجزيئة تكون كبيرة، حيث كانت cm^{-1} 936.65، لذا فبزيادة الوزن الجزيئي يقل التردد.

٢- ان مسافة التوازن للجزيئة كانت تقريباً مساوية 1.57Å، وقيمة الطاقة الكلية مساوية الى E_T=-511.73 eV، اما طاقة التفكك للجزيئة فكانت مساوية الى De=2.97 eV.

٣- تمتلك الجزيئة من المدارات الجزيئية المشغولة بالالكترونات 6 مدارات؛ وكانت قيمة الطاقة لاعلى مدار مشغول E_{HOMO}=-3.36544eV وهو يمثل قيمة جهد التأين، وللجزيئة عدد من المدارات غير المشغولة بالالكترونات وهي 2 مدارات فقط؛ وكانت قيمة الطاقة لأوطأ مدار E_{LUMO}=1.82837eV وهو يمثل قيمة الالفة الالكترونية للجزيئة.

المصادر

1. Lloyd, D. R. and Roberts, P. J. **1975**. Photoelectron spectra of halides VII

Variable temperature studies of CF4, SiF4 and GeF4, *J. Electron Spectroscopy. Relate. Phenom*. **7:**325-329.

2. Kickel, B. L.; Fisher, E. R. and Armentrout, P. B. **1993.** Disso- ciative charge-transfer reaction of Kr+ (2P3/2) with SiF4, thermo chemistry of SiF4 and SiF3, *J. Phys. Chem*., **97**:437-442.
3. Sanford, G.; Bonnie, J.; McBride, Michael and Zeheand, J. **2002**. NASA Glenn Coefficients for Calculating thermodynamic Properties of Individual Species, *Glenn Research Center*.
4. Kawamata, H.; Neigishi, Y.; Kishi, R.; Iwata, S.; Nakajima, A. and Kaya, K. **1996**. Photoelectron Spectroscopy of Silicon-Fluorine Binary Cluster Anions (Sin-Fm)*, J. Chem. Phys*., **105**:5369-5375.
5. Chase, M. W. **1998**. NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition**,** *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, **9**:1951-1953.
6. Wartewig, S. **2003**. *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., pp.27-30.
7. Hollas, J.; Michael, **2004**. *Modern Spectroscopy*; Fourth Edition, John Wiley & Sons Ltd., England, p.137.
8. Atkins, P. and Friedman, R. **2005**. *Molecular Quantum Mechanics*; Fourth Edition, Springer-Verlag New York, Inc., pp.357-360**.**
9. John P. Lowe and Kirk A. Peterson **2006**. *Quantum Chemistry*; Third Edition, Elsevier Academic Press, pp.72-84.
10. Fletcher, N. H. **2002,** Harmonic? Anharmonic? Inharmonic?, *Am. J. Phys.*, **70**(12):1205-1207.

١١. نجيب، ليلى محمد. **١٩٩٩**. *الطيف*، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، ص:٥٨.