Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

دراسة وحساب طيف الاشعة تحت الحمراء لجزيئة الكومارين $C_{14}H_{12}NO_2F_3$ بواسطة البرامج الشبة التجريبية

عبد الحكيم شكور محمد[1]، عواطف صابر جاسم[2]، مخلص عبد الفتاح ابراهيم[3]
[1]قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق.
[3،2] قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق.
[1]hakimsh2002@yahoo.com, [2]awatif.jasim@yahoo.com, [3]muklisalgoboory@gmail.com

الملخص

في هذا البحث تمت دراسة ترددات الاهتزاز وطاقة الجهد في الجزيئة اللاخطية (C_{522}) وذلك باستخدام البرامج النظرية شبة التجريبية وبطريقة (MNDO-PM3) وتم حساب الشكل الهندسي الفراغي للجزيئة من المصفوفة الابتدائية والنهائية والتي تحتوي على اطوال الاواصر وعلى الزوايا بين الاواصر وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة في الجزيئة ومن خلال منحني طاقة الجهد للجزيئة واعتمادًا على تغير طول الاصرة بين (C_{15}—C_6) (C_2—O_3) (C_{15}—F_{18}) (C_{13}—N_{12}) (C_{14}—H_{29}) (C_6═C_1) (C_2═O_{23}) في الجزيئة مقابل ما يتم الحصول علية من قيم الطاقة ومنة تم حساب الطاقة الكلية للجزيئة عند الوضع التوازني وكانت للأواصر هي (-3915.1017eV) عند مسافة التوازن لكل اصرة (1.53Å) (1.37Å) (1.35Å) (1.48Å) (1.10Å) (1.34Å) (1.21Å) على التوالي ,ومن منحني طاقة الجهد تم حساب طاقات التفكك لكل اصرة وكانت (5.69258 eV) و (2.45383 eV) و (5.90739 eV) و (4.41122 eV) و (7.53398 eV) و (7.56607 eV) و (8.41981 eV) على التوالي، بالإضافة الى ذلك تم حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية بما فيها اعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (E_{HOMO}) واوطئ مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (E_{LUMO}) وحسبت فجوة الطاقة للجزيئة (Egap) وكانت تساوي 7.38 eV، كذلك تم حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة عند وضع التوازن وانماط الاهتزاز الاساسية وكانت تساوي 90 نمط اهتزازي.

الكلمات الدالة: جزيئة اللاخطية، C_{522} البرامج شبة التجريبية، فجوة الطاقة (E_{gap}).

DOI: http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.2.13

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

Study and Calculation of the IR Spectrumfor Moleculecoumarin $C_{14}H_{12}NO_2F_3$ by Semi-Empirical Programs

Abdul Hakim Mohammed[1], Awatf Jasem[2], Muklis Abrahem[3]

[1]Department of Physics, College of Education for Pure Science, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq.

[2,3] Department of Physics, College of Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq.

[1]hakimsh2002@yahoo.com, [2]awatif.jasim@yahoo.com, [3]muklisalgoboory@gmail.com

Abstract

This work aims to study potential energy and vibrational frequencies of a non-linear molecule (C_{522}) using semi-experimental and MNDO-PM3 method, the geometric space shape for molecule was calculated through the initial and final matrix which includes the bonds lengths and the angle between bonds, surface angles and the charge of each atom in the molecules and from the curve of potential energy for molecule and depending on the change of the bond length (C_{15}—C_6) (C_2—O_3) (C_{15}—F_{18}) (C_{13}—N_{12}) (C_{14}—H_{29}) (C_6═C_1) (C_2═O_{23}) of the molecules versus the energy values obtained, and the total energy for molecules at equilibrium state was (-3915.10178 eV) and at equilibrium distance for each bond (1.53 A°), (1.37 A°), (1.35 A°), (1.48 A°), (1.10 A°), (1.34 A°) and (1.21 A°) respectively and from the potential energy curve, the dissociation energies were calculated for each bond are (5.69258 eV), (2.45383 eV), (5.90738 eV), (4.41122 eV), (7.53398 eV), (7.56607 eV) and (8.41981 eV) respectively. In addition, the energy values of the molecular orbitals are calculated including highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) and the energy gap for molecular (E_{gap}) was equal to (7.38 eV). The vibrational frequencies of the molecule were also calculated when the vibrational frequencies for molecule at equilibrium state of vibration and the basic vibration modes were equal to 90 vibration mode.

Keywords: Non-line molecule(C_{522}), Semi-empirical programs, energy gap(E_{gap}).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)
DOI: http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.2.13

1. المقدمة:

منذ اختراع الليزر عام 1960 ودخوله في مجال التطبيقات الحديثة تزايدت الحاجة الى المزيد من الدراسات التي تهدف الى تحسين كفاءة الأداء و الحصول على ليزرات بأطوال موجية مختلفة. آن الشعاع المنبعث من معظم الصبغات العضوية أدى الى استخدامها كأوساط فعالة في ليزرات الصبغة، لذلك يعد ليزر الصبغة من الليزرات المثالية في الدراسات الطيفية نظراً لما يمتلكه هذا النوع من الليزرات من مدى طيفي واسع وكفاءة تحويلية جيدة تمثل المركبات الثنائية الحلقة (Bicyclic Compounds). اغلبية هذا النوع من المركبات مشتقات الكومارين (الثنائية الحلقة) تتميز بأهمية وفائدة عملية كبيرة في المنطقة الزرقاء– الخضراء من الطيف [1]. تم استخدام صبغة الكومارين C_{522} ذات الكفاءة العالية كوسط فعال للحصول على ليزر نبضي ذو زمن نبضة (4–5) بيكو ثانية وقدرة حوالي (4MW) وذلك باستخدام المصباح الوميضي كمصدر للضخ. ويستخدم الكومارين في حقل الاتصالات تحت سطح الماء (Under water communication) وفي فصل النظائر يبلغ الوزن الجزيئي للكومارين 283,25 ويتذبذب في المنطقة الخضراء الزرقاء من الطيف بمدى (400–500)nm [2].

لقد قامت الباحثة رجاء قادر الياسري بدراسة طيفية لبعض الجزيئات (الكومارين والامبلفيرين والكومارين 522) باستخدام برنامج (Gaussian09) وبطريقة (DFT) وباستخدام انموذج الدالة B3LYP(Lee-Yang-Parr) مع عنصر القاعدة (6-3lG) ان قيم LUMO و HOMO وفجوة الطاقة ينقصان بينما قيم عزم ثنائي القطب تزداد وأن القيم العالية لعزم ثنائي القطب تشار الى تفاعلية أعلى لقبول الكترون وتمتلك الجزيئة نفس التماثل واستنتجت أيضا تزداد الانماط الاهتزازية عند ابدال OH و CF3 و N مكان الهيدروجين [3].

تعتبر الخصائص الطيفية من الخصائص المهمة لأنها تعطي وصفا كاملا لتركيب الجزيئة ومستويات الطاقة فيها وكثير من المعلومات الاخرى، ان كل جزيئة تمتلك ثلاث انتقالات طيفية رئيسية هي الانتقالات الالكترونية التي تقع ترددتها في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية والانتقالات الاهتزازية والتي تقع ترددتها في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والانتقالات الدورانية والتي تقع ترددتها في المنطقة تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية وبما ان الجزيئات

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

في حالة حركة اهتزازية دائمة حتى عند درجة حرارة الصفر المطلق لذلك تعتبر دراسة الانتقالات الاهتزازية للجزيئة مصدرا جيدا للمعلومات حول تركيب الجزيئة [4].

الهدف من البحث هو دراسة الخواص الطيفية لجزيئة الكومارين C_{522} وذلك باستخدام الحسابات النظرية شبة التجريبية حيث استخدمت طريقة MNDO-PM3 لدراسة التركيب الجزيئي للجزيئة في منطقة الاشعة تحت الحمراء باستخدام برنامج WinMopac7.21 وهو برنامج شبة تجريبي للمدارات الجزيئية (Semi-empirical Molecular Program) وتم حساب مستويات الطاقة الجزيئية الارضية (ground state)، وكذلك حساب ودراسة عدد الانماط الاهتزازية الاساسية لجزيئة الكومارين C_{522} ويتم تمثيل هذه الانماط على شكل رسومات من خلال برنامج Hyperchem8.0 مع اعطاء شدة وتماثل كل نمط من هذه الانماط.

2. الجزء النظري:

الجزيئة هي تركيب مستقر لذرتين أو اكثر مربوطة بعضها مع بعض بقوة كافية حيث تظهر عمليا بوصفها جسيما واحدا. فإذا كانت طاقة النظام اقل من مجموعة طاقات الذرات المكونة لها فأن الجزيئة تتكون وإذا حصل زيادة في الطاقة بطريقة ما فأن الذرات تتنافر بعضها عن بعض. والطاقة الكلية للجزيئة عبارة عن مجموعة من الطاقات كما في المعادلة.

[4]

$$E_{total}= E_{Rot.}+E_{vib.}+E_{ele}. \quad (1)$$

حيث أن $E_{Rot.}$ تمثل طاقة الدوران (أو الاستدارة)، $E_{vib.}$ طاقة الاهتزازو $E_{ele.}$ يمثل الطاقة الالكترونية ان محور اهتمامنا في هذا البحث هو الطاقة الاهتزازية التي تمثل طاقة الجهد و الطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها حيث تكون هذه الطاقة مكممه.

ان اهتزاز الجزيئة يكون تحت تأثير الاصرة من ناحية التمدد والتقلص و الذي يشبه الى حد كبير سلوك النابض الذي يخضع ل قانون هوك (Hooks law) ولذلك يدعى هذا بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط Simple Harmonic Oscillator حيث يعد هذا النموذج نموذجا تقريبيا ويمكن رسم العلاقة بين طاقة الجهد للاهتزاز وبين المسافة البينية حسب العلاقة التالية:

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

$V(r)=1/2k(r-r_e)^2$ (2)

حيث يمثل V(r) طاقة الجهد k تمثل ثابت القوة، r الازاحة r_e المسافة الاتزان (طول الاصرة عند الاستقرار) ان ابسط الجزيئات هي الجزيئات ثنائية الذرة والتي تتكون من ذرتين تربط بينهما اصرة كيميائية وتهتزان على طول المحور بين النواتين و يمكن ان نتخيل ان كتل النواتين m_A و m_B على التوالي والاصرة بينهما تمثل نابض حلزوني عديم الكتلة تهتزان توافقيا نسبة الى مركز الكتلة [5] ووفقا لقانون هوك فأن القوة المعيدة فيها تصبح.

$f = -kx$ (3)

حيث ان x الازاحة عن مركز الكتلة، ان كلا الكتلتين يمكن ان تنتقلا معا كتلة واحدة فعالة (effective mass) ويرمز لها بالرمز(μ)

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (4)$$

حيث ان μ هي الكتلة المختزلة

أن التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية هو:

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

وهذا يعني أن الاهتزاز في الجزيئة الثنائية الذرة يمكن اعتبارها جسم واحد له كتلة μ ويتذبذب بتأثير ثابت القوة k.ووفقا لميكانيك الكم فأن معادلة شرودنكر لهذه الحالة تأخذ الشكل التالي:

$$\left[-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}k(r-r_e)^2\right]\Psi = E\Psi \quad (6)$$

ولما كانت الحركة باتجاه واحد فأن معادلة (6) تصبح:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (7)$$

لذلك فأن الطاقة الكلية الاهتزازية للجزيئة تأخذ المقادير المكمأة التالية :

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})h\nu_{vib} \qquad v=(0,1,2) \qquad (1)$$

حيث ان ν_{vib} تمثل التردد الكلاسيكي في المعادلة (5)، v يمثل عدد الكم الاهتزازي. والطاقات في المعادلة اعلاه تمثل الطاقات المسموحة في النظام الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة وان قيمة اصغر طاقة هي $h\nu_{vib}\frac{1}{2}$ عندما تكون v=0 وتدعى بالطاقة عند نقطة الصفر Zero point energy وهذه القيمة تمثل الفرق بين الميكانيك الكمي والكلاسيكي للاهتزازات الجزيئية. فالطاقة في الميكانيك الكلاسيكي يمكن ان تساوي صفر وهذا يعني عدم امتلاك طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية. بينما ميكانيك الكم يؤكد أن الجزيئة لابد أن تعاني اهتزازا معينا [6].

3. الحسابات:

للحصول على نتائج قريبة نسبيا من النتائج العملية وبشكل سريع تم استخدام البرامج الشبة التجريبية والتي تستغرق فترة زمنية قصيرة للدورات الحسابية ومن هذه الطرائق المتقدمة الشبة التجريبية التي استخدمت في البحث هي طريقة (MNDO-PM3) وهي تعني (Modified Neglect of Differential Overlap-Parameterization model3) لذا فان طريقة (MNDO-PM3) المحسوبة ضمن البرنامج جعلت هناك تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبيا وهذا التقارب كان المحفز في استخدام هذه الطريقة [7]. ان هذه البرامج تنتمي الى برامجيات النمذجة الجزيئية وهي برامج HyperChem8.0,WinMopac7.21

3.1 (HyperChem8.0):

يحتوي برنامج Hyperchem على جميع برامجيات النمذجة الجزيئية بما فيها طريقة Ab-intio و DFT بالإضافة الى الطرائق شبة التجريبية المختلفة وكذلك الطرائق التي تعتمد على الميكانيك الجزيئي حيث يعد هذا البرنامج من البرامج المتقدمة في مجال النمذجة الجزيئة. يعتمد هذا البرنامج على طرائق النمذجة الجزيئية التي تعتمد على مبادئ الميكانيك الجزيئي Molecular Mechanic (MM) حيث استخدم دوال تحليله بسيطة $f(r,\theta,\Phi)$ حيث r تمثل طول الاصرة و θ تمثل الزاوية المحصورة بين ثلاث ذرات في الجزيئة و Φ تمثل زاوية السطوح (الزاوية المحصورة بين مستويين) للحصول على افضل شكل هندسي متوازن للجزيئة ليكون مصفوفة تحتوي على الاحداثيات الداخلية للوضعية التي تتم بموجبة تكون الجزيئة هندسيا، حيث تعد هذه المصفوفة مدخلا الى برنامج WinMopac7.21 [8,9].

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

3.2 (WinMopac7.21):

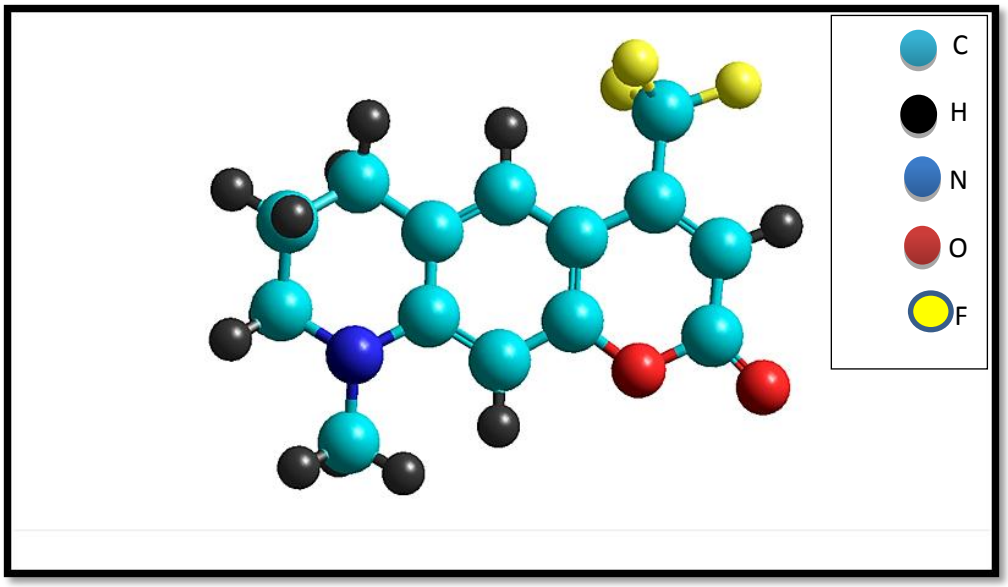
ان برنامج WinMopac7.21 هو احد تطورات برنامج Mopac الذي هو برنامج عام شبة تجريبي يحتوي على الطرائق شبة التجريبية مثل AM1,MINDO/3,PM3 تستخدم هذه الطرائق في الجزء الالكتروني من الحسابات لحساب وتوضيح المدارات الجزيئية وحرارة التكوين مع الاخذ بنظر الاعتبار الهندسة الجزيئية وكذلك يتم حساب طيف الاهتزاز وثوابت القوى للجزيئات والخواص الثرموديناميكية، اذ تم رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة عن طريق تغير طول الاصرة بين(C_{15}—C_6) (C_6═C_1) (C_{15}—F_{18}) (C_{13}—N_{12}) (C_{14}—H_{29}) (C_1—O_3) (C_2═O_{23}) واخذ ما يقابلها من قيم الطاقة عند الزيادة والنقصان في طول الاصرة وكذلك حساب الطاقة الكلية للجزيئة عند كل تغيير مع تثبيت الاصرة وذلك بجعل opt=0 بدلا من 1 وبالتالي نرسم المنحني ويمكن تحديد قيم طول الاواصر (C_{15}—C_6) (C_6═C_1) (C_{15}—F_{18}) (C_{13}—N_{12}) (C_{14}—H_{29}) (C_2—O_3) (C_2═O_{23}) التي تكون عندها قيم الطاقة الكلية اقل ما يمكن حيث تكون الجزيئة في موضع الاتزان المطلوب وبالتالي يتم حساب الخواص الطيفية[10,11].

4.النتائج والمناقشة:

4.1 جزيئة الكومارين $C_{14}H_{12}NO_2F_3$:

بعد رسم الشكل التركيبي لجزيئة الكومارين (C_{522}) بواسطة برنامج (Hyperchem8.0) الذي يعتمد اساسا على حساب المحاور الداخلية (r,θ,Φ) (Internal coordinates) هو الشكل الهندسي عند حالة الاتزان للجزيئة كما في الشكل 1 وبعد حصول على احسن وضع هندسي (Optimization) نتمكن من الحصول على المصفوفة الابتدائية للجزيئة كما في الجدول 1 حيث يحتوي هذا الجدول على الذرات المكونة للجزيئة والمسافة بين الذرات وافضل وضع لهذه الذرات (Opt) وقيم الزوايا بين الاواصر وزوايا السطوح بعد ما حصلنا على المصفوفة الابتدائية وادخالها في برنامج (WinMopac7.21) نحصل على بعض الخصائص المهمة مثل الطاقة الكلية عند موضع الاستقرار وطاقة التأصر والطاقة الالكترونية وطاقة تنافر النوى وطاقة نقطة الصفر وجهد التأين والوزن الجزيئي وعدد المستويات المشغولة بالإلكترونات كما موضحة في الجدول 2.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 1: يمثل التركيب الجزيئي لجزيئة الكومارين C_{522} رسمت من خلال برنامج HyperChem8.0.

4.2 منحني طاقة الجهد اللاتوافقي لجزيئة الكومارين C_{522}:

بعد ادخال المصفوفة الابتدائية للجزيئة في برنامج WinMopac7.21 نقوم بعملية الافضلية لجميع ذرات الجزيئة وذلك بتغير المسافة بين $(C_2{=}O_{23})$ $(C_6{=}C_1)$ $(C_{14}{-}H_{29})$ $(C_{13}{-}N_{12})$ $(C_{15}{-}F_{18})$ $(C_2{-}O_3)$ $(C_{15}{-}C_6)$ واخذ ما يقابلها من قيم الطاقة الكلية للجزيئة حيث تم رسم منحني طاقة الجهد عند مسافة الاتزان $(r\text{-}r_e)$ وتم الحصول على مقدار للطاقة الكلية (عند حالة التوازن) وكانت تساوي (-3915.101 eV) عند مسافة الاتزان (1.53 Å) (1.34 Å) (1.35 Å) (1.43 Å) (1.10Å) (1.37 Å) (1.21 Å) على التوالي لذلك يستمر فيها المنحني تقريبا من الاستقرار خطا مستقيما حيث نحصل على قيم طاقات التفكك لجميع الاواصر (5.69258 eV) (2.45383 eV) ( ) (5.90738 eV)(4.41122 eV)(7.53396 eV) (7.4529 eV) (8.31946 eV) على التوالي كما في الاشكال 8-2. والجدول 3 يوضح انواع الاواصر بين الذرات وطاقة التفكك ومسافة الاتزان باستخدام برنامج WinMopac7.21.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

جدول 1: يوضح المصفوفة البدائية لجزيئة الكومارين C_{522} توضح فيه ابعاد الذرات وزوايا في حالة الشكل المستقر للجزيئة المحسوبة ببرنامج HyperChem8.0.

Atom	Distance r(Å)	Opt.	Angle(θ)	Opt.	Dihdral(φ)	Opt.
C_1	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0
C_2	1.4698	1	0.0000	0	0.0000	0
O_3	1.3748	1	121.2326	1	0.0000	0
C_4	1.3765	1	118.0866	1	359.7709	1
C_5	1.4094	1	123.1806	1	359.7828	1
C_6	1.3477	1	119.5040	1	0.2442	1
C_7	1.3975	1	114.9974	1	179.5742	1
C_8	1.3985	1	119.6008	1	180.2731	1
C_9	1.4166	1	119.3048	1	359.6753	1
C_{10}	1.3857	1	120.1106	1	359.9392	1
C_{11}	1.4946	1	121.4875	1	178.5359	1
N_{12}	1.4320	1	119.8044	1	184.3134	1
C_{13}	1.4895	1	116.2832	1	193.7360	1
C_{14}	1.5174	1	112.3749	1	199.9061	1
C_{15}	1.5375	1	120.0587	1	180.4836	1
F_{16}	1.3526	1	113.9819	1	241.4393	1
F_{17}	1.3531	1	114.9526	1	1.3128	1
F_{18}	1.3528	1	113.9932	1	121.0689	1
C_{19}	1.4794	1	117.3357	1	331.2162	1
H_{20}	1.0978	1	108.7568	1	160.2350	1
H_{21}	1.1019	1	110.2566	1	41.8145	1
H_{22}	1.1009	1	112.9766	1	280.6575	1
O_{23}	1.2113	1	129.5451	1	180.0227	1
H_{24}	1.1026	1	119.9188	1	0.3657	1
H_{25}	1.0975	1	116.5968	1	0.1666	1
H_{26}	1.0973	1	118.2998	1	180.5562	1
H_{27}	1.1084	1	110.1497	1	322.6512	1
H_{28}	1.1096	1	108.2269	1	77.8118	1
H_{29}	1.1083	1	110.4064	1	312.1082	1
H_{30}	1.1073	1	110.1481	1	68.4427	1
H_{31}	1.1082	1	107.2289	1	193.9937	1
H_{32}	1.1115	1	111.0715	1	77.9806	1

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

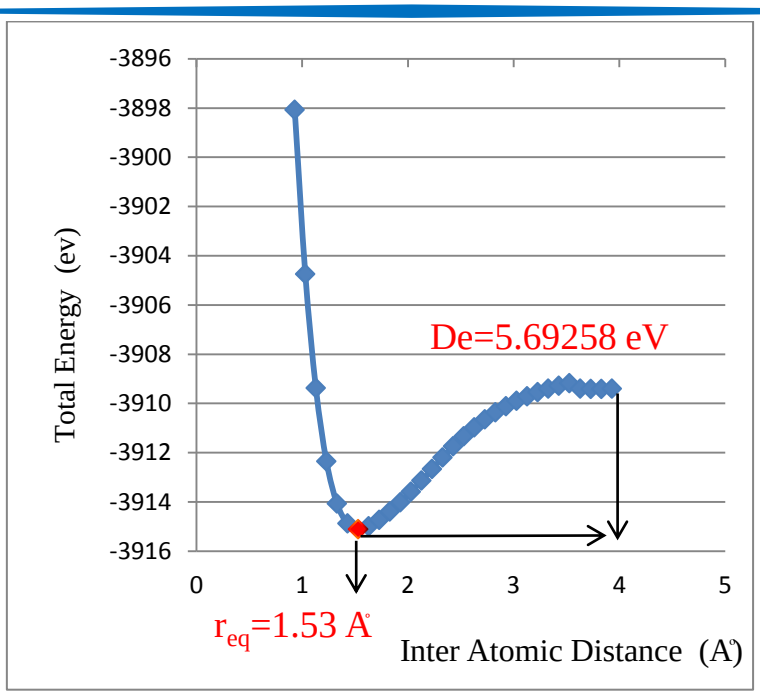
جدول 2: يمثل بعض الخصائص المهمة لجزيئة الكومارين C_{522}المحسوبة من خلال برنامج WinMopac7.21.

الكمية Quantity	مقدار الكميةMagnitud	وحدة القياس Unit
Total energy	-3915.10178	**eV**
Electronic energy	-24125.91417	**eV**
Core-core Repulsion	20210.81239	**eV**
Ionization potential	8.80371	**eV**
Zero point energy	152.165	**Kcal/mol**
No. of filled levels	53	**Levels**
Molecular Weight	283.250	**g/mol**

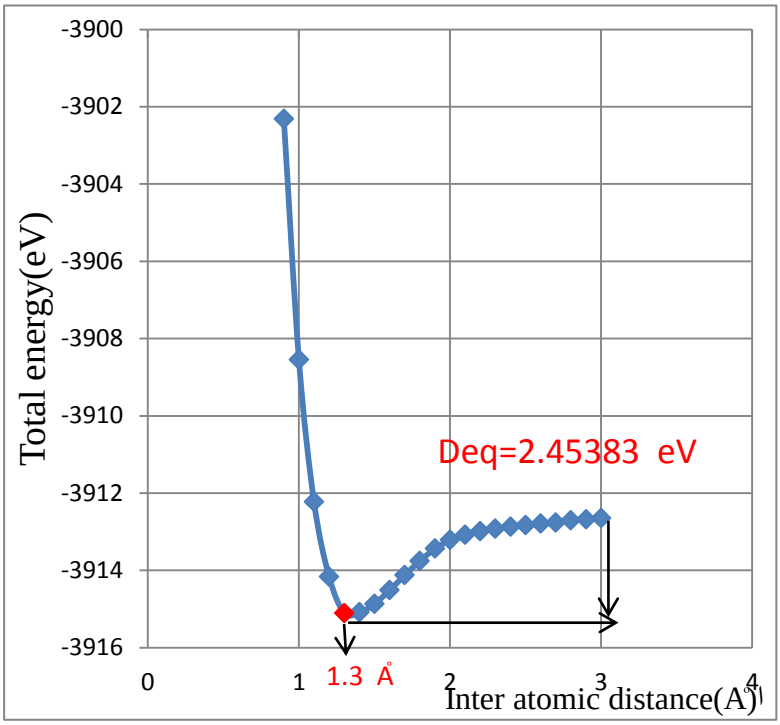
جدول 3: يوضح نوع الاواصر بين الذرات وطاقة التفكك ومسافة الاتزان لجميع الاواصر المدروسة لجزيئة الكومارين C_{522} من خلال برنامج WinMopac7.21.

نوع الاصرة	طاقة التفكك Deq(eV)	مسافة التوازن r(Å)
C_{15}—C_6	5.69258	1.5375
C_2—O_3	2.45383	1.3748
C_{15}—F_{18}	5.90738	1.3528
C_{13}—N_{12}	4.41122	1.4320
C_{14}—H_{29}	7.53396	1.1083
C_6=C_1	7.56607	1.3477
C_2=O_{23}	8.31946	1.2113

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

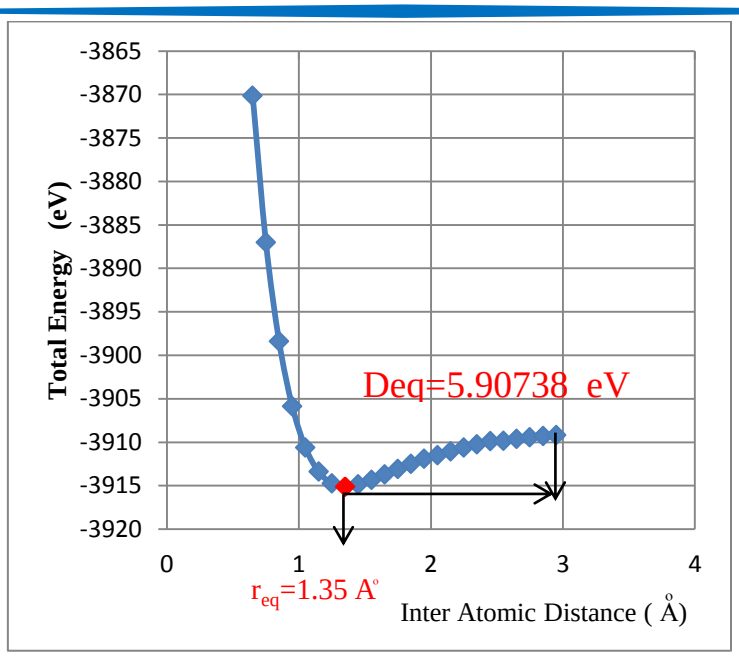


شكل 2: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_{15}—C_6) لجزيئة الكومارين C_{522}باستعمال برنامج .WinMopac7.21

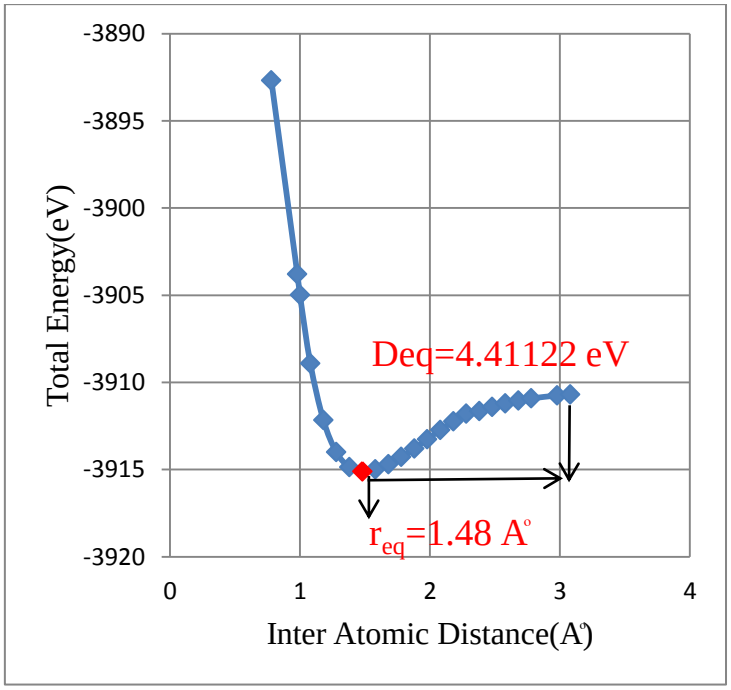


شكل 3: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_2—O_3) لجزيئة الكومارين C_{522} باستعمال برنامج WinMopac7.21

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

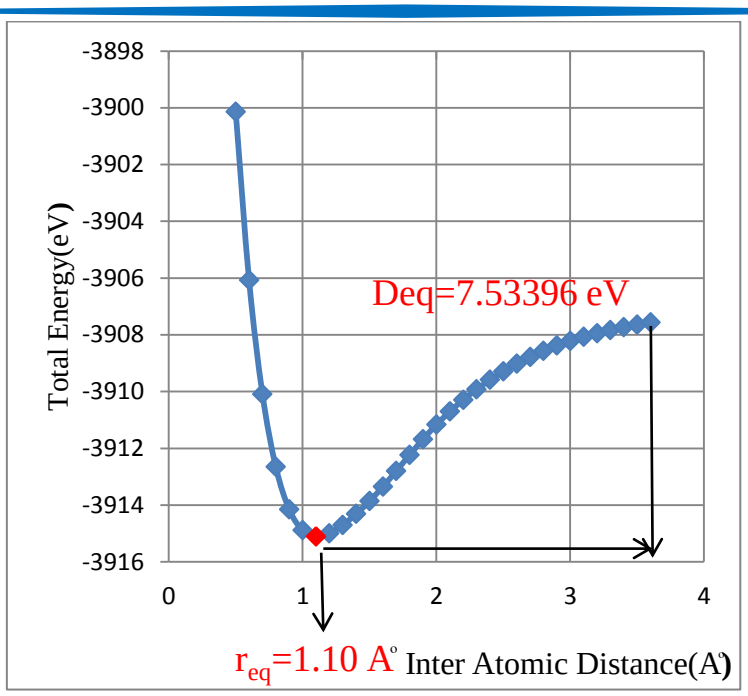


شكل 4: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_{15}—F_{18}) لجزيئة الكومارين C_{522} باستعمال برنامج WinMopac7.21

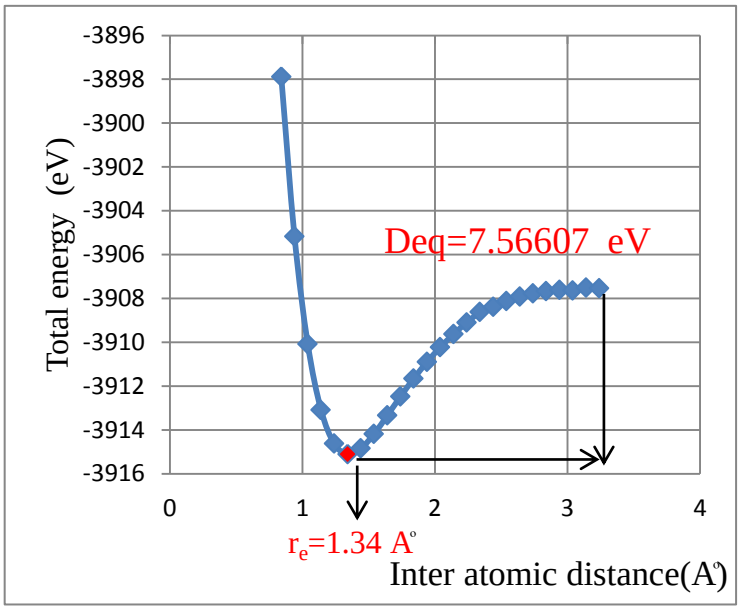


شكل 5: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_{13}—N_{12}) لجزيئة الكومارين C_{522} باستعمال برنامج Winmopac7.21

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

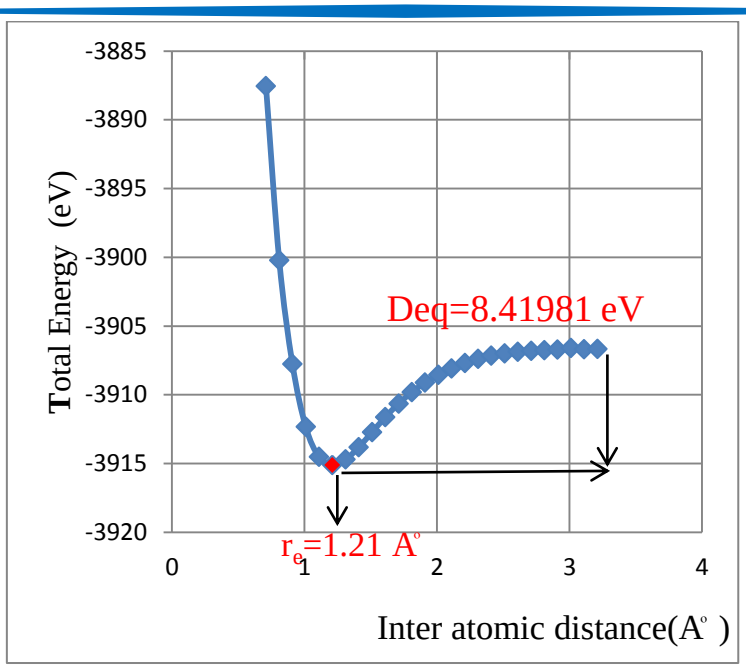


شكل 6: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_{14}—H_{29}) لجزيئة الكومارين C_{522} التي حسبت من خلال برنامج WinMopac7.21.



شكل 7: تغير الطاقة الكلية مع المسافة بين ذرتي (C_1=C_6) لجزيئة الكومارين C_{522} التي حسبت من برنامج WinMopac7.21

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 8: تغير الطاقة الكلية للمسافة بين ذرتي (C_2=O_{23}) لجزيئة الكومارين C_{522} التي حسبت من خلال برنامج WinMopac7.21.

4.3 حساب الترددات والانماط الاهتزازية لجزيئة C_{522}:

تمت حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة من خلال منحني الجهد عند موضع التوازن ($r-r_e$) و الجدول 4 يوضح المقارنة بين الحسابات النظرية والعملية [3] لكل من الترددات الاهتزازية والشدة ونوع التماثل وكذلك تم وصف انماط الاهتزازية للجزيئة من خلال برنامج (Hyperchem8.0) وبما ان جزيئة الكومارين من الجزيئات الغير الخطية لذلك تم حساب (90) نمط اهتزازي للجزيئة يعتمد عدد الانماط الاعتيادية على عدد ذرات الجزيئة حيث تحتوي جزيئة الكومارين522 على 90 ذرة فإننا نتمكن من ان نشير الى موضع كل ذرة بتحديد ثلاث احداثيات (x,y,z) أو بمعنى اخر تحليل حركة أي ذرة في الجزيئة إلى ثلاث مركبات باتجاه الاحداثيات الثلاثة لذ تم تقسيم درجات الحرية الاهتزازية حسب القاعدة (N-1) من الاهتزازات التمددية وعددها (31) وما تبقى من درجات الحرية يكون للاهتزازات الانحنائية وعددها (59) حسب القاعدة (3N-5) للجزيئات الغير الخطية والشكل 9 يوضح بعض الانماط الاهتزازية.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

جدول 4: يوضح مقارنة بين قيم ترددات اهتزاز جزيئة الكومارين C_{522} المحسوبة بالبرنامج (WinMopac7.21 ,HyperChem8.0) والقيم العملية[3].

	WinMopac7.21	Hyperchem8.0				
No vibration	**Wave number(cm^{-1})**	**Wave number(cm^{-1})**	**Intensity (km/mol)**	**Symmetry**	**Modes of Vibration**	**Wave number (cm^{-1})by Cal[3]**
1	31.3	31.41	0.10117	1A	Stretching	
2	51.21	51.49	0.03673	2A	Stretching	
3	66.22	66.53	0.13529	3A	Stretching	
4	82.29	81.85	0.20900	4A	Bending	
5	115.73	115.23	2.12116	5A	Stretching	
6	125.46	125.39	0.28855	6A	Stretching	
7	146.46	146.81	0.57627	7A	Bending	
8	160.66	160.50	2.04288	8A	Stretching	
9	190.82	190.07	1.69424	9A	Bending	
10	226.63	226.54	0.94842	10A	Bending	
11	234.95	235.03	0.20250	11A	Bending	
12	282.50	282.19	0.63092	12A	Stretching	
13	284.74	284.69	2.23705	13A	Bending	
14	306.73	306.67	0.98465	14A	Bending	
15	318.38	318.53	10.42807	15A	Bending	
16	379.11	379.03	0.63104	16A	Bending	
17	393.38	393.14	0.59606	17A	Bending	
18	398.78	398.62	4.44120	18A	Bending	
19	440.29	440.01	4.1502	19A	Stretching	
20	469.95	469.90	1.08492	20A	Bending	
21	484.32	484.24	5.44453	21A	Bending	
22	495.77	495.69	1.87715	22A	Bending	
23	500.32	500.16	2.87996	23A	Bending	
24	521.57	521.56	0.51106	24A	Bending	
25	558.58	558.52	0.75577	25A	Bending	
26	595.20	595.21	0.23161	26A	Bending	
27	623.56	623.07	0.22600	27A	Stretching	
28	646.40	646.16	9.68130	28A	Stretching	
29	651.86	651.73	18.64257	29A	Bending	
30	685.90	685.83	13.08350	30A	Bending	
31	721.56	721.53	1.33780	31A	Bending	
32	757.07	756.92	3.48278	32A	Bending	
33	762.54	762.31	0.17642	33A	Stretching	

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

34	808.08	808.09	2.46034	34A	Bending	
35	872.06	871.87	0.29246	35A	Bending	
36	888.59	888.49	2.28950	36A	Bending	
37	905.88	905.87	1.78351	37A	Bending	
38	929.87	929.27	31.61675	38A	Stretching	
39	938.55	938.09	6.49605	39A	Bending	
40	949.88	949.52	9.08701	40A	Bending	
41	962.64	962.40	2.14629	41A	Bending	
42	992.71	992.58	9.37895	42A	Bending	
43	1008.18	1008.11	2.96055	43A	Bending	
44	1021.38	1021.29	2.27285	44A	Bending	
45	1049.14	1048.94	5.41126	45A	Bending	
46	1059.58	1059.41	13.26274	46A	Stretching	
47	1073.59	1073.43	13.35350	47A	Bending	
48	1094.52	1094.32	1.55795	48A	Bending	1108.92
49	1128.89	1128.83	4.22081	49A	Bending	1121.02
50	1140.42	1140.47	0.55192	50A	Stretching	
51	1150.01	1149.86	0.85984	51A	Stretching	
52	1181.24	1181.22	11.42088	52A	Bending	
53	1224.30	1224.19	4.65006	53A	Bending	
54	1240.42	1240.37	2.77006	54A	Bending	
55	1297.16	1297.19	20.71521	55A	Bending	
56	1305.71	1305.64	0.60447	56A	Stretching	
57	1313.99	1313.90	4.0047	57A	Bending	
58	1346.27	1346.04	5.77171	58A	Bending	
59	1349.48	1349.24	3.57609	59A	Bending	
60	1364.48	1364.22	10.23443	60A	Bending	
61	1371.45	1371.25	1.00729	61A	Stretching	
62	1372.24	1372.12	5.67636	62A	Bending	
63	1379.33	1379.23	0.15009	63A	Bending	
64	1390.78	1390.54	27.30010	64A	Bending	
65	1401.14	1400.98	4.29052	65A	Bending	
66	1411.78	1411.50	94.23519	66A	Stretching	
67	1415.87	1415.76	1.38827	67A	Stretching	1421.64
68	1449.84	1449.56	54.35761	68A	Bending	1439.32
69	1474.07	1473.99	9.81440	69A	Bending	
70	1533.66	1533.39	154.49879	70A	Stretching	
71	1533.66	1538.43	82.77372	71A	Stretching	
72	1550.19	1550.06	12.24952	72A	Bending	
73	1608.00	1607.76	28.85908	73A	Bending	
74	1644.98	1644.63	10.85908	74A	Bending	
75	1746.03	1745.63	64.89873	75A	Stretching	1746.34
76	1795.87	1795.57	200.49519	76A	Stretching	

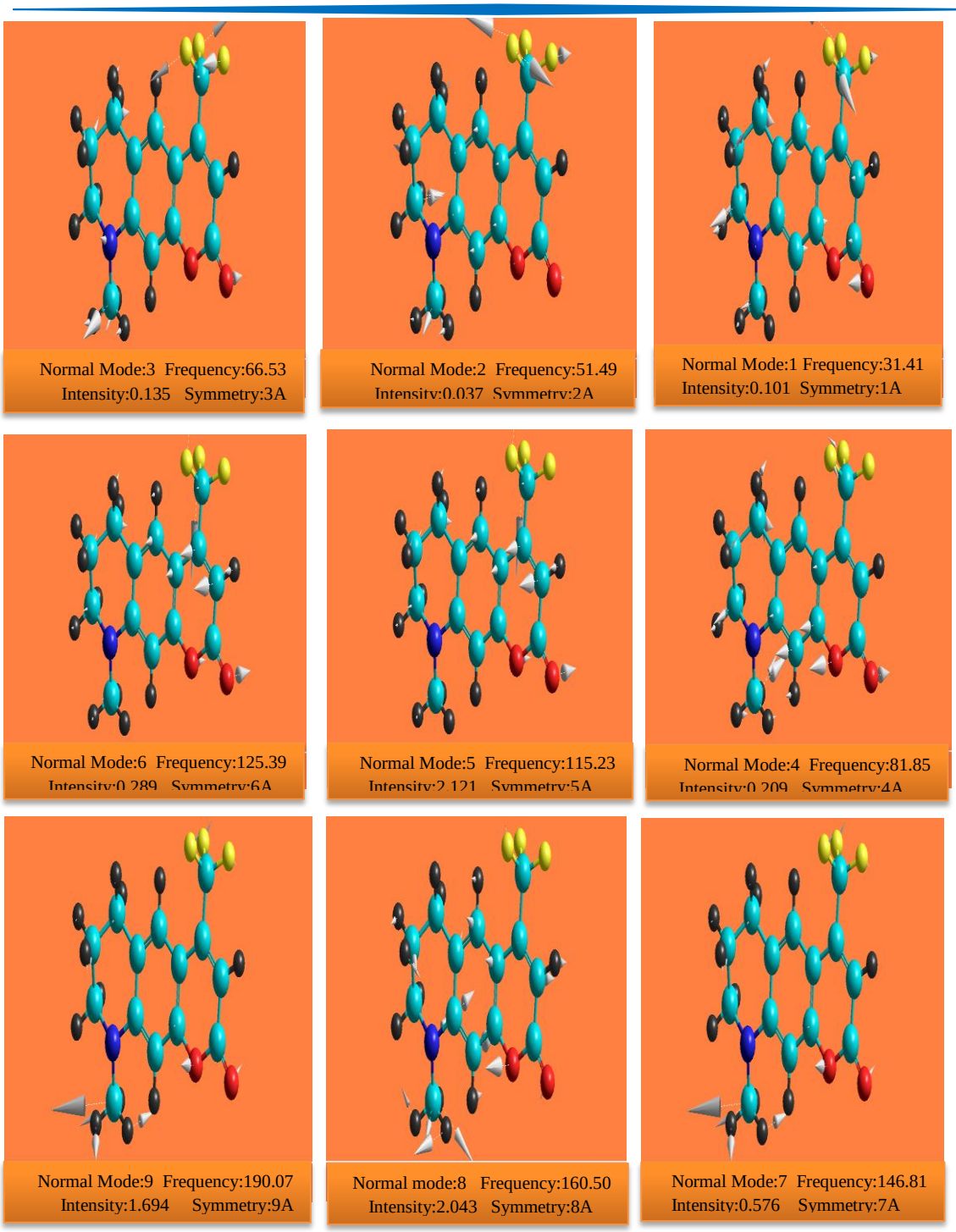
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

77	1844.20	1844.08	19.56564	77A	Stretching	
78	2001.66	2001.47	243.78819	78A	Stretching	
79	2916.51	2916.35	0.23145	79A	Stretching	
80	2942.36	2941.78	0.14334	80A	Bending	
81	2966.63	2966.14	0.71078	81A	Bending	
82	2991.93	2991.62	0.74275	82A	Stretching	
83	3014.82	3014.04	19.90187	83A	Bending	
84	3023.82	3023.09	0.80127	84A	Bending	
85	3032.64	3031.94	0.61403	85A	Bending	
86	3042.57	3042.18	11.11874	86A	Stretching	
87	3045.61	3045.04	1.31750	87A	Stretching	
88	3047.76	3047.15	0.66011	88A	Stretching	
89	3052.97	3052.31	42.78479	89A	Stretching	3057.52
90	3123.75	3123.00	0.67855	90A	bending	3125.02

4.4 القيم الذاتية الطاقية للمدارات لجزيئة C_{522}:

تم الحصول على المدارات الجزيئية والقيمة الطاقية لكل مدار وتماثل كل مستوي لجزيئة الكومارين C_{522} وكان عدد المدارات المشغولة بالالكترونات (53) مدار و(39) مدار غير مشغول بالإلكترونات ومن ثم حسبت طاقة اعلى مدار جزيئي مشغول (E_{HOMO}) وكذلك طاقة ادنى مدار جزيئي غير مشغول (E_{LUMO}) وبعد حساب القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزيئية تم الحصول على فجوة الطاقة حيث كانت تساوي (7.38 eV) كما في الشكل 10.

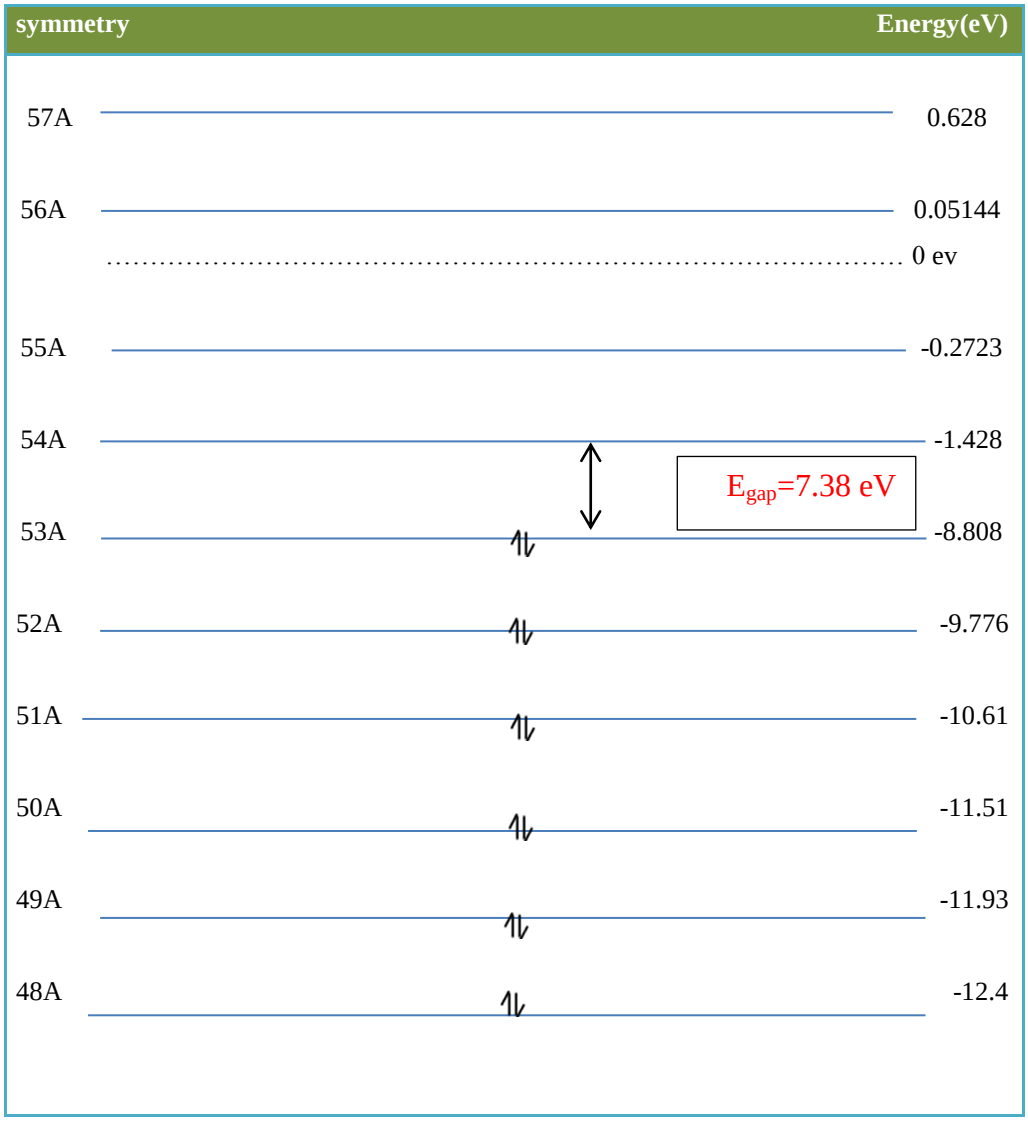
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 9: يوضح بعض الانماط الاهتزازية لجزيئة الكومارين C_{522} وتم حساب الترددبوحدة cm^{-1} والشدة بوحدة km/mol

والتماثل لكل نمط مرسوم من خلال برنامج HyperChem8.0.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 10: يوضح قيم المستويات الطاقية لجزيئة الكومارين C_{522} توضح اعلى مدار جزيئي مشغول E_{HOMO} واوطئ مدار غير مشغول E_{LUMO} وتماثل كل مدار المحسوبة من خلال البرنامج HyperChem8.0

5.الاستنتاجات:

من خلال دراسة الخصائص الطيفية لجزيئة الكومارين C_{522} وبواسطة البرامج الشبة تجريبية وبطريقة MNDO-PM3 وجد:

1. ان الطاقة الكلية للاواصر ثابتة هي 3915.10 eV-.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 2, June 2019 , pp. (211-231)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

2. تحتوي جزيئة الكومارين C_{522} على 106 الكترون و92 مدار منها 53 مدار مشغول بالإلكترونات و 39 غير مشغول بالإلكترونات.

3. ان هناك علاقة عكسية بين طول الاصرة والطاقة الازمة لتفكك الذرات فعند المقارنة بين $C_6=C_1$ و$C_{15}-C_6$ نلاحظ ان الاصرة بين $C_6=C_1$ انها تحتاج الى طاقة عالية لكسر الاصرة اما الاصرة بين $C_{15}-C_6$ فأنها على العكس تحتاج الى طاقة قليلة لكسر الاصرة.

4. عند المقارنة بين مط الاصرة $C_2—O_3$ مع مط الاصرة $C_{14}—H_{29}$ نجد ان الترددات الناتجة عن الاخير اكبر وذلك كون كتل الذرات المهتزة اصغر حيث ان التردد يتناسب مع الكتلة استنادا للعلاقة $\nu_{vib}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ اما مط الاصرة C—O فأنها تعطي اعلى شدة لأنها تشمل تغير في قطبية الجزيئة.

5. المنطقة $(1000\text{-}2000)cm^{-1}$ هي المنطقة الخاصة بمط الاصرة (C—F) بإضافة الى الاصرة (C—N) حيث تبلغ قيمة (1128.83)(1439.32) على التوالي وهذا مقارب للنتائج المقاسة[3].

المصـــــادر

[1] F. P. Schafer,"***Dye Laser***", Topics in Applied physics, 2nd Ed., Springer, Berlin (1977).

[2] P. J. Sedastian and K. Sathianandan**,** "***Dye Laser***", Optics. Communication.,. 32(3), 422 (1980).

[3] رجاء قادر الياسري، "***دراسة الخواص الالكترونية والخواص الطيفية لجزيئات الكومارين ومشتقاتها***"، مجلة كربلاء العلمية، 1(14)، (2016).

[4] خالد عبدالله جاسم، عصام احمد محمود، "***الفيزياء الجزيئية***"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (1992).

[5] P. Atkins and R. Friedman, " ***molecular quantum Mechanics***", 4th Ed., University of Oxford (2005).

[6] P. F. Bernath**,"** ***Molecular Spectroscopy and Structure*****"**, Departments of Chemistry and Physics , University of Waterloo , Ontario, Canada N2L3GL,(1990).

[7] R. Leach Andrew ,,***''Molecular Modeling principles and Application"***,2nd Ed., prenticeHall, London, (2001).

[8] D. B. Cook,**"** ***Hand Book of computational quantum chemistry*****"**, Oxford University, press, New York, (1990).

[9] N. Allinger ,**"** ***Computational chemistry Manual for Hyperchem program Part 2:theory and Method ;chapter 12(Quantum Mechanic)*****"**, P.244, (1996).

[10] J. Baker.**"** An ***Algorithm for the location transition states*****"**, Journal of Computational chemistry, 7, 385 (1986).

[11] James J.B.stuart **,"** ***Aided Molecular Design*****"**, Journal of Computer, 1(105),4 (1990).