

# حساب الترددات الاهتزازية و ثوابت القوى وأطوال الأواصر لجزيئة بلوريه سائله محضرة من قاعدة شف باستخدام طرق ميكانيك الكم

سليم حمزة طرير

جامعة القادسية/ كلية العلوم/ قسم الحاسبات

عباس حسن رحيم

جامعة الكوفة / كلية العلوم/ قسم الفيزياء

وليد محسن سرحان

جامعة الكوفة/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

## الخلاصة

يكون من المناسب جدا بالإضافة إلى التخليق في المختبر من استخدام طرائق مفيدة وجيدة وسريعه في حساب القيم الطيفية للمواد البلورية السائلة بدون أي أساس عملي باستخدام طرق ميكانيك الكم المختلفة. تمت دراسة أنماط الاهتزازات الاساسيه وحساب الترددات الاهتزازية وتشخيص الحزم الأساسية لجزيئه بلوريه سائله محضرة من قاعدة شف [(4'-4'-اوكتايلوكسي بنزويلوكسي -2- هيدروكسي بنزولين -4"-مثيل أنيلين)] باستخدام برنامج MINDO/3— Forces لا سيما للمجاميع الفعّاله الاساسيه الداخلة في تركيب الجزيئه مثل (C-O ,C=O ,C-H ,O-H ,C=N,.....) لغرض الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية والطبية المختلفة تم حساب بعض القيم الجزيئية كأطوال الأواصر وثوابت القوى، إن النتائج المستحصلة للجزيئه البلوريه السائله باستخدام برنامج MINDO/3— Forces تمت دراستها للمستويات الطاقية الاهتزازية للجزيئه وهي في الحاله الاحاديه الخالية من التأصر الهيدروجيني

## ١- المقدمة Introduction

كان يعتقد سابقا ولسنوات عديدة إن المادة تتواجد في ثلاثة أطوار هي الصلب والسائل والغاز. ولكن هذا الاعتقاد غير صحيح تماما فقد بيّنت الدراسات الحديثة أن هناك مواد معينة غالبا ما تكون عضوية لا تمتلك التحول المنفرد من الصلب إلى السائل ولكن تمر بواحد أو أكثر من الأطوار الوسيطة التي ينحصر تكوينها في المدى الواقع ما بين الطور الصلب الذي تكون فيه الجزيئات مقيدة الحركة وذات نظام هندسي ذي ثلاثة إبعاد وما بين الطور السائل الذي تتحرك فيه جزيئات المادة بصورة عشوائية تدعى هذه المواد بالبلورات السائلة (Liquid Crystal) [١] .

تمتلك البلورات السائلة صفات مفيدة وجيدة تجلب اهتمام العديد من الباحثين على كلا المستويين العملي والنظري. حيث أسهمت الدراسات النظرية بدراسة النماذج المبسطة والتي تعمل على تقليل الصعوبات والتعقيدات التي تواجه دراسة البلورات السائلة من خلال استقاء الحلول من أساسيات الفيزياء والوصول إلى نتائج دقيقة ومضبوطة حول هذه المواد كما لعبت الحسابات الكومبيوترية للبلورات السائلة دور مهم في تقليص الفجوة بين التنبؤ النظري والحسابات العملية حيث أسهمت في دراسة صفاتها ألطيفيه و الأطوار الوسيطة لها وصفاتها الحرجة وكذلك التشابه الذي يجمع بين النظام البلوري السائل والانتظمه الأخرى [٢].

حظيت البلورات السائلة باهتمام كبير منذ حوالي ربع قرن عندما وجد بأن لها أهمية تطبيقية كبيرة وفي العديد من أجهزة العرض (Display-Devices) بالإضافة إلى استخداماتها الواسعة في مجالات الطب الحديث. كما تعد البلورات السائلة في الوقت الحاضر مادة أساسية في العديد من الاجهزة الرقمية مثل الساعات والهواتف الحديثة والحاسبات بأنواعها والكثير من الأجهزة الالكترونية والكهروضوئية وخصوصا تلك المركبات البلورية السائلة التي تظهر الطور النيماتى (Nematic Phase) كالمركب (OBOMe) [٣] والذي اشتملت عليه هذه الدراسة لامتيازها بمدى واستقرار حراري عاليين وان هذه المميزات مفيدة ومفضلة حيث تعطي للخواص البلورية السائلة الأخرى كالخواص الكهروضوئية ( Electro-Optic ) والمغنوضوئية (Magneto-Optic) والكهروكروميه (Electro-Chromic) )) والثرمولونيه (Thermo-Chromic) أهميه خاصة ومتميزة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية المهمه والمختلفة كأجهزة التلفزيون الملون وأجهزة التصوير التلفزيونية وأجهزة الفيديو وأجهزة العرض الرقمية (Numerical Display) [٤] .

## 2 - حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة

### Calculating Vibrating Frequencies of molecule

لمناقشة حساب الترددات الاهتزازية للجزيئة لابد أولاً من تعريف كل من الطاقة الكامنة والطاقة الحركية، إذ أن أول خطوة باتجاه حل المعادلة الحركية لأي نظام سواء أكان ذلك باستعمال الميكانيك التقليدي أم ميكانيك الكم يجب أن تكون حاوية على تعابير اشتقاقية للطاقة الحركية والكامنة متكونة من مجموعة متجانسة من الإحداثيات لوصف النظام.

## 1.2 - الطاقة الكامنة Potential Energy

تعد الطاقة الكامنة للاهتزاز (V) دالة للإحداثيات الإزاحية (X1,.....,ZN) وأن هذه الإزاحات صغيرة جداً، ولوصف الطاقة الكامنة الاهتزازية فمن الأفضل استعمال متسلسلة تايلور (Taylor series) وفق المعادلة الآتية:

$$V = V_e + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j + \frac{1}{3!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \sum_k^{3N} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k} \right) R_i R_j R_k + \frac{1}{4!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \sum_k^{3N} \sum_l^{3N} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l} \right) R_i R_j R_k R_l + \text{higher term} \dots \dots \dots (1)$$

إذ تمثل R إحداثي داخلي ديكرتي ويعبر عن التغير في الطاقة بالإحداثي الإزاحي، لذلك يمكن عدّ الـ (Ve) والتي تمثل طاقة الجزيئة عند الشكل الهندسي المتوازن (equilibrium geometry configuration) ثابتاً ويُعدّ مجازاً مساوياً للصفر وهذا بالنسبة للحد الأول. أما الحد الثاني فيعدّ صفرأً أيضاً عند الشكل الهندسي المتوازن للجزيئه والمعبر عنه بـ  $f_i$  :-

$$f_i = \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right) = 0 \dots \dots \dots (2)$$

أما الحدود العليا (من الحد الرابع فما فوق) فنظراً لصغر الإزاحات التي تحتويها أولاً ولاحتوائها على ثوابت القوى للحركات غير التوافقية (enharmonic motion forces constants) ثانياً، يمكن إهمالها، وعليه فان الحد الثالث فقط هو الذي يؤخذ بنظر الاعتبار لذا تتحول المعادلة (1) إلى الشكل الآتي:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j \dots \dots \dots (3)$$

وبما أن:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \dots \dots \dots (4)$$

إذن تتحول المعادلة (3) إلى الشكل الآتي:

$$2V = \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} F_{ij} R_i R_j \dots \dots \dots (5)$$

حيث أن  $F_{ij}$  يمثل ثابت القوة (force constant) للإزاحات الصغيرة للإحداثيات (i, j).

## 2.2 - الطاقة الحركية Energy Kinetic

تعتبر الطاقة الحركية T هي دالة للسرع أو مشتقات الإحداثيات ويعبر عنها:

$$T = \frac{1}{2} mc^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

حيث m كتلة الجزيئة عند الشكل الهندسي المتوازن و c تمثل سرعة (velocity) الذرات في حركتها الاهتزازية ولأن السرعة (c) تساوي المشتقة الأولى للإحداثي R على الزمن أي إن :

$$c = \frac{\partial R}{\partial t} = \dot{R} \quad \dots\dots\dots (7)$$

لذا فعند التعويض عن قيمة (c) في المعادلة (6) وأخذ جميع الذرات في الجزيئة بنظر الاعتبار نحصل على معادلة الطاقة الحركية الاهتزازية الآتية :-

$$2T = \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} m_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \quad \dots\dots\dots (8)$$

يلاحظ من المعادلة (8) إن الطاقة الحركية الاهتزازية تمتلك تعبيراً مشابهاً للطاقة الكامنة معادلة (5) يتضمن السرع أو مشتقات الإحداثيات.

## 3 - الإحداثيات الإزاحية الكتلية الديكارتية المعدلة

### Mass Adjusted Cartesian Displacement Coordinates

لأجل الوصول إلى المعادلة التجريدية (Secular Equation) للحركة الاهتزازية افترض الباحث ولسون منظومة إحداثيات (Q) لكل جزيئة أسماها الإحداثيات المتعامدة (غير المتأثرة) يصف كل منها نمطاً من أنماط الاهتزاز الجزيئي بعدد (3N-6) للجزيئة غير الخطية وفقاً للمعادلة الآتية:

$$R_i = \sum_j^{3N} L_{ij} \ddot{Q}_j \quad \dots\dots\dots (9)$$

إذ تصف المعادلة (9) N من معاملات الجمع  $L_{ij}$  وأن:

$$L_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_j} \quad \dots\dots\dots (10)$$

وعندئذ تأخذ T و V الشكل الآتي:

$$2V = \sum_k^{3N} (\lambda_k Q_k^2) \quad \dots\dots\dots (11)$$

إذ تمثل  $\lambda_k$  دالة القيمة الذاتية (eigen value) لترددات الاهتزاز وتعرف بموجب العلاقة الآتية:

$$\lambda = 4\pi^2 v^2 C^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

إذ تمثل  $C$  سرعة الضوء و  $v$  تردد الاهتزاز بوحدة الـ  $(\text{cm}^{-1})$ .

$$2T = \sum_k^{3N} Q_k^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

تعطي المعادلتان (11) و(13) تعريفاً كاملاً لمجموعة من الإحداثيات المتعامدة  $(3N-6)$  من ترددات الاهتزاز التوافقية للجزيئات غير الخطية و  $(3N-5)$  من درجات الحرية الاهتزازية للجزيئات الخطية. وأن ترددات الاهتزاز ترتبط بصفيتين مهمتين الأولى هي الكتل الذرية والتوزيع الهندسي للقوى المهتزة والثانية هي مجال القوى (force field) الذي يميل لإرجاع الجزيئة إلى التوزيع الهندسي المتوازن وبعد الحصول على الطاقة الكامنة والطاقة الحركية تعوض في معادلات نيوتن للحركة (قانون نيوتن الثاني) المكتوبة بصيغة لاكرانش [6]، إذ تسمح هذه الصيغة بوصف حركة الأجسام في الأنواع المختلفة من المجالات الهندسية ديكارتية أو قطبية أو كروية أو اسطوانية وهي:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial R_j} \right) + \left( \frac{\partial V}{\partial R_j} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

ويتعويض كلٌّ من  $T$  و  $V$  بالتعبير في المعادلات (11) و (13) في المعادلة (14) سوف تنتج المعادلة الآتية:

$$\ddot{R}_j + \sum_{i=1}^{3N} F_{ij} R_i = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

إذ تعطي المعادلة (15) مجموعة من المعادلات التفاضلية من الدرجة الثانية عددها  $3N$  (بعدد درجات الحرية الكلية) يعطى حلاً لهذه المعادلات بالصيغة الآتية:-

$$R_j = L_i \text{Cos} \left( \lambda^{\frac{1}{2}} t + \epsilon \right) \quad \dots\dots\dots (16)$$

إذ  $\lambda$  دالة القيمة الذاتية لترددات الاهتزاز  $(i=1,2,\dots,3N)$  و  $\epsilon$  عامل الطور (phase factor) و  $L_i$  معامل الجمع للذرة  $i$  وعند تعويض المعادلة (16) في المعادلة (15) سوف نحصل على مجموعة أخرى من المعادلات الجبرية التي تعطى بالصيغة الآتية:

$$\sum_i L_i (F_{ij} - \lambda M_{ij}) = 0 \quad \dots\dots\dots (17)$$

والمعادلة (17) تمثل المعادلة التجريدية للحركة الاهتزازية التي وضعها العالم ولسون (Wilson). وتمثل  $F_{ij}$  العنصر  $(i,j)$  في مصفوفة ثوابت القوى التريبعية  $F_{ij}$  و  $M_{ij}$  هي مصفوفة الكتل الذرية و  $L_i$  معاملات الجمع التي تستعمل في وصف نمط الاهتزاز الجزيئي وتمثل  $\lambda$  دالة القيمة الذاتية (eigen value) لترددات الاهتزاز للجزيئة وعددها  $(3N-6)$  تردد وعند حل معادلة ولسون التجريدية سوف نحصل على  $3N$  قيمة ل  $\lambda$  وتساوي ست قيم منها صفرًا تعود إلى ثلاث حركات انتقالية (Translation movements) وثلاث حركات دورانية (Rotation movements) للجزيئة ككل.

#### 4- ثوابت القوى Force Constants

عند التعبير عن الطاقة الكامنة والطاقة الحركية بدلالة الإحداثيات الداخلية كما هو موضح في المعادلتين (8) و (5)، فإن ثوابت القوى ستشكل مصفوفة تدعى مصفوفة مجال القوى التكافوي العام (General Valance Force Field matrix) (GVFF) التي تحوي  $\left(\frac{(3N-6)(3N-5)}{2}\right)$  من ثوابت القوى التي تصف التوزيع الهندسي. وأن ثوابت القوى تعطي معلومات خاصة حول طبيعة الأواصر التي تربط الذرات في جزيئة ما، وتفيد في حساب الكثير من الخواص الفيزيائية للجزيئات مثل حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_f^\circ$  والطاقة التأصيرية الكلية TBE وغيرها وبما أن عدد عناصر مصفوفة ثوابت القوى كبير جداً  $(3N-6)$  مقارنة مع عدد القيم التجريبية التي يمكن الحصول عليها، لذلك كان لا بد من اللجوء إلى الطرق النظرية لحل تلك المشكلة، وقد اتخذت تلك الطرق اتجاهين الاتجاه الأول لا يعتمد في حساب ثوابت القوى على طرائق ميكانيك الكم [7] أما الاتجاه الثاني فقد اعتمد في حسابه طرق ميكانيك الكم ومن أهم تلك الطرق هي طريقة المجال المنسجم لذاته وفقاً لحسابات الـ ab-inito (ab-inito SCF Method) التي استعملت من قبل بيشوب و راندك (Bishop & Randic) [8] أما بيزوب وجماعتهم [8] (Bezzub *etal.*) فقد استعملوا نظرية الاوربيتال الجزيئي (Molecular Orbital Theory). كما استخدم بولاي (Pulay) [9] طريقة أخرى هي طريقة القوى (Force Method) إذ قام بحساب طاقة الجزيئة باستعمال حسابات الـ (ab-inito) وحصل على القوى بأخذ المشتقة نسبة للإحداثيات الديكارتية وباستعمال المصفوفة التحويلية B ومنعكسها  $B^{-1}$  لغرض الحصول على القوى بدلالة الإحداثيات الداخلية ثم اشتق تلك القوى عددياً لغرض الحصول على ثوابت القوى بدلالة الإحداثيات الداخلية. أما الدوال الموجية الملائمة فيتم الحصول عليها باستعمال طريقة هارترى- فوك (Hartree-Fock) في حل معادلة القيمة الذاتية وبصيغة روتهان (Roothan) [10] ولأن الطاقة تمثل القيمة المؤملة فإن اشتقاق الطاقة مرتين يعطي ثوابت القوى كما في المعادلة الآتية:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \underline{H}_e | \psi^* \rangle}{\partial R_i \partial R_j} + Z_i Z_j \frac{\partial^2 R_{ij}^{-1}}{\partial R_i \partial R_j} \quad \dots\dots\dots (18)$$

إذ يمثل الحد الأول مشتقة القيمة المؤمّلة للطاقة الإلكترونية ويمثل الحد الثاني مشتقة الطاقة التآثرية للنوى، أما  $\underline{H}_e$  فهو عامل هاملتون للطاقة الكلية ويعبر عنه لجزئية ذات N من النوى بالصيغة الآتية:

$$\underline{H}_e = \sum_i^{3N} T_i + \sum_A^N \sum_i^{3N} V_{i,A} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

إذ يمثل  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  عامل التأثير المتبادل للإلكترونات مع بعضها البعض.

وهناك ثلاث طرق لاشتقاق الطاقة الكلية للحصول على ثوابت القوى وهي:

١. اشتقاق الطاقة نسبة للإحداثيات عددياً مرتين وقد بين بيشوب و راندك (Bishop & Randic) وبولاي (Pulay) احتياج هذه الطريقة إلى عدد كبير من حسابات الدوال الموجية كما أن نتائجها غير دقيقة لاحتمالية تكرار الخطأ نتيجة الاشتقاق المتتالي [11].

٢. اشتقاق الطاقة تحليلياً مرتين: إذ يتم اشتقاق الطاقة نسبة للإحداثي  $R_i^x$  للحصول على القوى كما في المعادلة:

$$-f_i = \frac{\partial E}{\partial R_i^x} = \left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \psi_e \right\rangle + \left[ \left\langle \frac{\partial \psi_e}{\partial R_i^x} \left| \underline{H}_e \right| \psi_e \right\rangle + \left\langle \psi_e \left| \underline{H}_e \right| \frac{\partial \psi_e}{\partial R_i^x} \right\rangle + Z_i Z_j \frac{\partial R_{ij}^{-1}}{\partial R_i^x} \right] \quad (20)$$

يقرب المشتق الأول بأخذ الحد الأول مع الحد الأخير الخاص باشتقاق طاقة التآثر النووية ويسمى بمشتق هلمان-فايمان (Hellman-Feynman differentiation) إذ يُعدّ الحد الثاني والثالث مساوياً للصفر ثم تؤخذ المشتقة الثانية لمشتقة هلمان-فايمان نسبة إلى الإحداثي  $R_j^y$ :

$$-F_{ij} = \frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i^x \partial R_j^y} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial^2 \underline{H}_e}{\partial R_i^x \partial R_j^y} \right| \psi \right\rangle + \left[ \left\langle \frac{\partial \psi_e}{\partial R_j^y} \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \psi_e \right\rangle + \left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \underline{H}_e}{\partial R_i^x} \right| \frac{\partial \psi_e}{\partial R_j^y} \right\rangle + Z_i Z_j \frac{\partial^2 R_{ij}}{\partial R_i^x \partial R_j^y} \right] \quad (21)$$

وإن الحد الأول هو حد هلمان-فايمان، أما الحد الثاني والثالث فيسمى كل منهما بحد الاسترخاء (Relaxation Term) للدالة الموجية أما الحد الرابع فهو الحد النووي (The nuclear Term) وإن هذه الطريقة تُعدّ طريقة جيدة فقط في حالة كون الدوال الموجية صحيحة تماماً أي تلك التي تنتج من دوال هارترتي-فوك وتلك الحقيقة بينها ستانتون (Stanton) [12].

3. الاشتقاق الأول تحليلياً والثاني عددياً: إذ يتم هنا الحصول على القوى من اشتقاق الطاقة تحليلياً ثم عددياً للحصول على ثوابت القوى الديكارتيّة، وقد أعطت هذه الطريقة نتائج جيدة في حساب ثوابت القوى وترددات الاهتزاز، وقد طور شنشل ومجموعته (Shanshal *et al.*) في الاتجاه نفسه طريقة 3-MINDO/ FORCES [14] ثم استعملت في حساب ثوابت القوى والترددات الاهتزازية إذ تجنبت هذه الطريقة استعمال المصفوفة B ومنعكسها  $B^{-1}$  التي استعملها بولاي في طريقته، مما سهل وقلص زمن الحساب، إذ يتم حساب المشتقة الأولى تحليلياً ولمرتين لغرض الحصول على القوى الديكارتيّة مع إزاحات مختلفة لكل إحداثي ثم يتم حساب ثوابت القوى عددياً وحسب العلاقة:

$$\Delta F_i = f_{i+v} - f_{i-v}$$

$$F_{ij} = \frac{(f_i)_{+ve} - (f_i)_{-ve}}{R_j - R_{j-1}} = \frac{\Delta f_i}{2 \times 10^{-2}} \dots \dots \dots (22)$$

إذ تمثل  $(f_i)_{+ve}$  و  $(f_i)_{-ve}$  قيمة القوى نسبة للإحداثي  $R_j$  و  $R_{j-1}$ ، وقد ثبتت في هذه الطريقة قيمة الإزاحة بالمقدار  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ .

## 5 - طريقة الحساب Method of calculation

خلال البحث تم أولاً حساب 3N من الإحداثيات الديكارتيّة باستخدام برنامج ال COAT المكتوب بلغة (فورتران IV) والذي الفه ديوار ومجموعته (Dewar *et al.*) وفي هذا البرنامج يتم إدخال قيم أبعاد أواصر وزوايا التاصر والاستدارة التي تؤخذ من الأدبيات إن وجدت او اعتبار قيم أولية لإبعاد الأواصر والزوايا كما في حالة الجزيئة التي تم دراستها في هذا البحث، حيث تم اعتبار القيم الأولية لطول الاصريتين CC و CH هي 1.379A و 1.083A على التوالي، وتم اعتبار الزاوية CCC تساوي 120 أما زاوية الاستدارة فقد تم اعتبارها إما 180 عند وضعية (Trans) أو 0 عند وضعية ال Cis .

وبعد الحصول على 3N من الإحداثيات الديكارتيّة، تم استخدامها كمدخل للحساب في برنامج 3-MINDO/ FORCES المكتوب بلغة (فورتران 77) المطور من شنشل ومجموعته (Shanshal *et al.*) [14,15]، حيث يقوم هذا البرنامج بحساب الشكل الهندسي المتوازن والمحتوى الطاقى الكلي للجزيئة ومن ثم بحسب ترددات الاهتزاز بوحدة ال  $(\text{cm}^{-1})$  ، وتكامل الشدة بوحدة  $\text{cm}^2/\text{mol}$  وشدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء عند هذه الترددات ، حيث يعمل هذا البرنامج على حل معادلة شرود نكر بأسلوب هاتري- فوك المقرب



فعندما يحسب الشكل الهندسي المتوازن يقوم بإزاحة كل إحداثي من إحداثيات الذرات إزاحة موجبة مقدارها (0.01A) ثم يحسب طاقة الجزيئة والقوى الديكارتيية وعزم ثنائي القطبين عند تلك الإزاحة، ثم يعيد الكرة بإزاحة سالبة مقدارها (-0.01A) ، ثم يقوم باستخدام القوى الديكارتيية المحسوبة أعلاه في حساب مصفوفة ثوابت القوى الديكارتيية باشتقاق كل عنصر من عناصرها عدديا وذلك بقسمة الفرق بين قيمتي القوى الديكارتيية لكل إحداثي عند الازاحتين الموجبة والسالبة على مجموع هاتين الازاحتين(0.02A) ثم يقوم بحل المعادلة التجريدية (3-17)(معادلة ولسون للحركة الاهتزازية) .وأخيرا تم عمل تقيس لترددات الاهتزاز التي نتجت من حسابات ال MINDO/3-FORCES شانها شان الطرق النظرية الأخرى .

## 6 - الاجهزه الحسابية Calculating Instruments

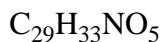
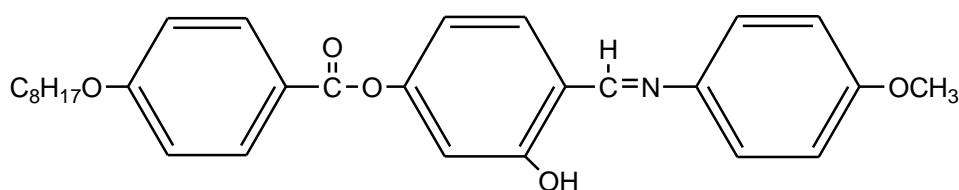
جهاز حاسوب (كومبيوتر) من نوع (Pentium 4) ، ومواصفاته :

CPU:1.7GHz<RAM:256MB,H.D:40GB,V.Card:64MB.

## 7 - المواد المستخدمة في البحث Materials used for the research

جزيئة قاعدة شف البلوريه السائله والتي يرمز لها بالرمز (OBOMe) وصيغتها الجزيئية

[ ٤'-٤-اوكتايلوكسي بنزويلوكسي)-٢- هيدروكسي بنزولدين -٤-ميثوكسي أنيلين].



Exact Mass: 475.236

Mol. Wt.: 475.576

m/e: 475.236 (100.0%), 476.239 (31.4%), 477.243 (4.8%), 477.240 (1.0%)

C, 73.24; H, 6.99; N, 2.95; O, 16.82

Cr. 96C° Nematic 247.3 C° Is.

## 8- النتائج والمناقشة Results and Discussion

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام برنامج ال MINDO/3-FORCES كوسيلة

للحساب . تم تشخيص الأنماط الاهتزازية وأطوال الأواصر وثوابت القوى لجزيئة (OBOMe) وكالاتي:-

### 1- أنماط الاهتزاز الرئيسية لجزيئة (OBOMe)

ظهرت من خلال الدراسة النظرية لطيف الأشعة تحت الحمراء لجزيئة(OBOMe) أنماط اهتزاز لأغلب

المجاميع الأساسية الداخلة في التركيب الجزيئي لها والمبينه في الجدول (١) وتم تشخيص الأنماط الاتيه :-

#### 1- أنماط الاهتزاز للاصره (O-H)

ظهر النمط الاهتزازي الامتطاطي  $(O-H)_{str}$  الرئيسي لهذه الأصره عند المدى  $3963.01\text{ cm}^{-1}$  في حين

ظهر النمط الاهتزازي الانحنائي  $(O-H)_{ben}$  الرئيسي لهذه الأصره عند المدى  $1084.45\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2- أنماط الاهتزاز للاصره (C-H)

ظهر ثلاثون نمط اهتزازي امتطاطي  $(C-H)_{str}$  للأصره ويتراوح ما بين  $(3550.60 - 1313,84)\text{ cm}^{-1}$

و ظهر ثمان وعشرون نمط انحنائي  $(C-H)_{ben}$  للأصره ويتراوح ما بين  $(1420.15 - 671,02)\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3 - أنماط الاهتزاز للأصره (C=N)

ظهر النمط الاهتزازي الامتطاطي  $(C=N)_{str}$  لهذه الاصره عند المدى  $1938\text{ cm}^{-1}$

#### 4- أنماط الاهتزاز للاصره (C-N)

ظهر النمط الاهتزازي الامتطاطي  $(C-N)_{str}$  لهذه الاصره عند المدى  $1505.23\text{ cm}^{-1}$

في حين ظهر نمطين اهتزازي انحنائي  $(C-N)_{ben}$  لهذه الأصره عند المدى  $329.57\text{ cm}^{-1}$

#### 5 - أنماط الاهتزاز للأصره (C-C)

ظهر عشرون نمط امتطاطي اهتزازي  $(C-C)_{str}$  لهذه الاصره تتراوح ما بين  $(1698.28-486.53)\text{ cm}^{-1}$ .

و ظهر سبعة عشرة نمط اهتزازي انحنائي  $(C-C)_{ben}$  لهذه الاصره تتراوح ما بين  $(1343.32-93.75)\text{ cm}^{-1}$ .

#### 6- أنماط الاهتزاز للأصره (C=O)

ظهر النمط الاهتزازي الامتطاطي  $(C=O)_{str}$  لهذه الأصره عند  $(1918,47)\text{ cm}^{-1}$  في حين

ظهر النمط الاهتزازي الانحنائي  $(C=O)_{ben}$  لهذه الأصره عند  $(697,69)\text{ cm}^{-1}$ .

7- أنماط الاهتزاز للأصرة ( C-O ).

ظهرة سبعة أنماط اهتزازية امتطاطية رئيسية ( C-O )<sub>str</sub> لهذه الأصرة تتراوح ما بين  $1597.20 - 133.76$  cm<sup>-1</sup>.

ظهرة خمسة أنماط اهتزازية انحنائية ( C-O )<sub>ben</sub> لهذه الأصرة تتراوح ما بين  $1343.32 - 87.65$  cm<sup>-1</sup>.

جدول ( 1 ) يبين الأنماط الاهتزازية ( cm<sup>-1</sup> ) لجزيئة (OBOMe)

أرقام الذرات	التردد الاهتزازي الامتطاطي str.	التردد الاهتزازي الانحنائي Ben.	أرقام الذرات	التردد الاهتزازي الامتطاطي str.	التردد الاهتزازي الانحنائي Ben.
C(1)-C(2)	555.36	303.50	C(2)-H(36)	3505.33	1140.50
C(٢)-C(٣)	1688.67	571.61	C(3)-H(37)	3467.16	1157.72
C(٣)-C(4)	643.81	-	C(5)-H(38)	3465.96	868.57
C(4)-C(5)	1477.33	739.63	C(6)-H(39)	3503.68	1096.24
C(٥)-C(6)	992.75	382.75	C(8)-H(40)	3550.60	-
C(1)-O(7)	1529.89	-	C(8)-H(41)	3550.06	1269.62
C(8)-C(9)	347.90	91.08	C(8)-H(42)	3551.01	1269.68
C(9)-C(10)	1450.14	480.90	C(9)-H(43)	3386.14	1146.36
C(10)-C(11)	977.79	98.88	C(9)-H(44)	3378.50	1311.36
C(11)-C(12)	1443.83	473.53	C(10)-H(46)	3397.74	1094.69
C(12)-C(13)	1018.13	837.97	C(10)-H(47)	3359.73	716.91
C(13)-C(14)	1037.23	-	C(11)-H(48)	3387.56	827.17
C(15)-O(7)	133.76	87.65	C(11)-H(49)	3405.83	1314.46
C(16)-C(4)	1294.93	195.83	C(12)-H(50)	3363.81	1323.07
C(16)-O(17)	1918.47	697.96	C(12)-H(51)	1313.84	671.02
C(16)-O(18)	1349.28	1343.32	C(13)-H(52)	3384.82	1106.66
C(19)-O(18)	1597.20	-	C(13)-H(53)	3357.54	1168.67
C(19)-C(20)	199.69	-	C(14)-H(54)	3290.60	1054.06
C(20)-C(21)	486.53	459.36	C(15)-H(55)	3249.34	1122.44
C(21)-C(22)	1635.30	528.87	C(15)-H(56)	3273.20	1145.00
C(22)-C(23)	1196.45	683.18	C(20)-H(57)	3501.74	1188.61
C(23)-C(24)	1698.28	684.34	C(23)-H(58)	3458.05	866.31
C(25)-C(22)	1345.56	848.24	C(24)-H(59)	3507.99	1104.66
C(25)-N(26)	1938.58	-	C(25)-H(60)	3135.06	1174.99
O(27)-C(21)	1565.74	339.81	O(27)-H(61)	3963.01	1084.45
C(28)-N(26)	1505.23	329.57	C(29)-H(62)	3467.70	1191.22
C(28)-C(29)	89.79	-	C(30)-H(63)	3493.29	1143.97
C(29)-C(30)	1707.19	578.78	C(32)-H(64)	3489.20	727.55
C(30)-C(31)	512.53	93.75	C(33)-H(65)	3466.03	828.46
C(31)-C(32)	1644.85	-	C(35)-H(66)	3373.82	1099.40
C(32)-C(33)	1158.62	922.42	C(35)-H(67)	3330.81	1420.15
C(31)-O(34)	1581.23	389.91	C(35)-H(68)	3337.74	1068.14
C(35)-O(34)	187.98	180.38			

٢- أطوال الأواصر لجزيئته (OBOMe)

تم احتساب أطوال الأواصر كما مبين في الجدول (٢) للجزيئته البلوريه السائله والتي تم الحصول عليها نظريا بأستعمال برنا مج MINDO/3-forces وقد تبين ان طول أصره (C=N) [C(25)-N(26)] تبلغ (1.24663 A°) وهي أصره مزدوجه وهي اقصر من الاصره (N-C) [C(28)-N(26)] (1.37100 A°) المنفردة والمتعاقبة جزئيا مع الحلقة الاوروماتيه. أما الاصره (C=O) [C(16)-O(17)] (1.20947A°) وهي أصره مزدوجه اقصر من الأصره (O-C) [C(19)-O(18)] (1.33285 A°) والاصره (C-O-CH<sub>3</sub>) [C(31)-O(34)] (1.33160 A°) اللتان تكونان منفردتين ومتعاقبتين جزئيا مع الحلقة أما الاصره (C-O) [C(16)-O(18)] (1.33606 A°) فهي اصره مفردة مجاوره ومتعاقبه جزئيا مع أصره C=O المجاورة لها وجميعها اصغر من الاصره المنفردة (O-CH<sub>3</sub>) [C(35)-O(34)] (1.33823 A°).

جدول ( 2 ) يبين أطوال الأواصر (A°) لجزيئته (OBOMe)

نوع الأصره	طول الأصره بوحدته (A°)	نوع الأصره	طول الأصره بوحدته (A°)	نوع الأصره	طول الأصره بوحدته (A°)
C(1)-C(2)	1.42708	C(25)-C(22)	1.48810	C(10)-H(47)	1.12071
C(٢)-C(٣)	1.39874	C(25)-N(26)	1.24663	C(11)-H(48)	1.12040
C(٣)-C(4)	1.42691	O(27)-C(21)	1.32173	C(11)-H(49)	1.11839
C(4)-C(5)	1.42220	C(28)-N(26)	1.37100	C(12)-H(50)	1.11948
C(٥)-C(6)	1.40342	C(28)-C(29)	1.42795	C(12)-H(51)	1.11916
C(1)-O(7)	1.32073	C(29)-C(30)	1.40094	C(13)-H(52)	1.11928
C(8)-C(9)	1.45693	C(30)-C(31)	1.42332	C(13)-H(53)	1.12151
C(9)-C(10)	1.52168	C(31)-C(32)	1.41526	C(14)-H(54)	1.13051
C(10)-C(11)	1.51721	C(32)-C(33)	1.40650	C(15)-H(55)	1.13315
C(11)-C(12)	1.51879	C(31)-O(34)	1.33160	C(15)-H(56)	1.13308
C(12)-C(13)	1.51987	C(35)-O(34)	1.33823	C(20)-H(57)	1.10390
C(13)-C(14)	1.54267	C(2)-H(36)	1.10389	C(23)-H(58)	1.10889
C(15)-O(7)	1.35342	C(3)-H(37)	1.10808	C(24)-H(59)	1.10313
C(16)-C(4)	1.49703	C(5)-H(38)	1.10811	C(25)-H(60)	1.13881
C(16)-O(17)	1.20947	C(6)-H(39)	1.10369	O(27)-H(61)	0.94992
C(16)-O(18)	1.33606	C(8)-H(40)	1.10199	C(29)-H(62)	1.10720
C(19)-O(18)	1.33285	C(8)-H(41)	1.10204	C(30)-H(63)	1.10527
C(19)-C(20)	1.41455	C(8)-H(42)	1.10194	C(32)-H(64)	1.10525
C(20)-C(21)	1.42304	C(9)-H(43)	1.11909	C(33)-H(65)	1.10720
C(21)-C(22)	1.43645	C(9)-H(44)	1.12035	C(35)-H(66)	1.12098
C(22)-C(23)	1.42537	C(9)-H(45)	8.99876	C(35)-H(67)	1.12413
C(23)-C(24)	1.39840	C(10)-H(46)	1.11865	C(35)-H(68)	1.12410

٣- ثوابت القوى لجزيئه (OBOMe)

تم احتساب ثوابت القوى للجزيئه البلوريه السائله كما مبين في الجدول (٣) وقد تبين إن ثابت قوة

أصرة [C(16)-O(17)](C=O) (7.505434) اكبر من ثابت قوة أصرة [C(25)-N(26)](C=N)

(6.921700) لقصر طول أصرة (C=O) وكبركتلته المختزلة. كما إن ثابت قوة أصرة (C=N) [C(25)-

[N(26)](6.921700) اكبر من ثابت قوة أصرة [N(26)](C=N) (3.914691) المنفردة لقصر طول

الاصره المزدوجة. أما ثابت قوة أصرة [C(16)-O(17)](C=O) (7.505434) وهي أصرة مزدوجة وقصيرة اكبر

من ثابت قوة أصريتي [C(19)-O(18)](O-C) (4.٣١٦٠٤٥) و [C(31)-](C-O-CH3)

[O(34)](4.309392) اللتان تكونان منفردتين ومتعاقبتين جزئيا مع الحلقة وأطول من الاصره المزدوجة أما

الاصره (C-O) [C(16)-O(18)] (4.022830) فهي اصره منفردة ومتعاقبة جزئيا مع أصرة C=O المجاورة

لها وأطول من الأواصر السابقة لذا امتازت بثابت قوة اصره اصغر منهم جميعا.

جدول (10-3) يبين ثوابت القوى للأواصر (milldynes/ A°) لجزيئه (OBOMe)

نوع الأصرة	ثابت قوة الأصرة	نوع الأصرة	ثابت قوة الأصرة	نوع الأصرة	ثابت قوة الأصرة
C(1)-C(2)	4.453128	C(25)-C(22)	3.335920	C(10)-H(47)	3.156585
C(٢)-C(٣)	5.735204	C(25)-N(26)	6.921700	C(11)-H(48)	3.161913
C(٣)-C(4)	8.532261	O(27)-C(21)	4.532639	C(11)-H(49)	3.194266
C(4)-C(5)	5.084219	C(28)-N(26)	3.914691	C(12)-H(50)	3.175902
C(٥)-C(6)	4.840931	C(28)-C(29)	4.317274	C(12)-H(51)	3.181495
C(1)-O(7)	4.457038	C(29)-C(30)	5.623766	C(13)-H(52)	3.177643
C(8)-C(9)	1.446924	C(30)-C(31)	8.547519	C(13)-H(53)	3.142205
C(9)-C(10)	6.112229	C(31)-C(32)	5.154754	C(14)-H(54)	3.008115
C(10)-C(11)	5.698137	C(32)-C(33)	4.808431	C(15)-H(55)	2.959352
C(11)-C(12)	6.653712	C(31)-O(34)	4.309392	C(15)-H(56)	2.962753
C(12)-C(13)	6.670741	C(35)-O(34)	4.266679	C(20)-H(57)	3.389620
C(13)-C(14)	3.920219	C(2)-H(36)	3.393499	C(23)-H(58)	3.311618
C(15)-O(7)	4.327864	C(3)-H(37)	3.328138	C(24)-H(59)	3.400600
C(16)-C(4)	3.179016	C(5)-H(38)	3.327522	C(25)-H(60)	2.714827
C(16)-O(17)	7.505434	C(6)-H(39)	3.392860	O(27)-H(61)	4.402928
C(16)-O(18)	4.022830	C(8)-H(40)	3.464419	C(29)-H(62)	3.332578
C(19)-O(18)	4.316045	C(8)-H(41)	3.463182	C(30)-H(63)	3.368494
C(19)-C(20)	4.624485	C(8)-H(42)	3.465419	C(32)-H(64)	3.364136
C(20)-C(21)	5.297965	C(9)-H(43)	3.179328	C(33)-H(65)	3.330173
C(21)-C(22)	8.296627	C(9)-H(44)	3.156775	C(35)-H(66)	3.157918
C(22)-C(23)	5.005734	C(9)-H(45)	0.353679	C(35)-H(67)	3.090012
C(23)-C(24)	4.850038	C(10)-H(46)	3.190183	C(35)-H(68)	3.090474

## 9- الاستنتاجات Conclusion

- 1- بينت نتائج الدراسة النظرية انه يمكن الاعتماد على البرامج النظرية في الحصول على معلومات مهمة عن التركيب الجزيئي للبلورات السائلة.
- 2- أن استعمال الطرائق الشبه-تجريبية والمتمثلة بطريقة ال Mindo/3-Forces، قد أعطت نتائج جيدة في إمكانية دراسة الجزيئات الكبيرة كالبلورات السائلة والتي تحتوي على عدد كبير من الذرات .
- 3- ظهرت الاهتزازات الامتطاطية عند ترددات عالية لاحتياجها الى طاقات كبيره بينما الاهتزازات الانحنائية ظهرت عند ترددات أوطى لاحتياجها الى طاقات اقل .
- 4- امتازت الاصره المزدوجة بقصر طول أصرتها وكبر ثابت القوه لها مقارنة بالأواصر المنفرده والمتعاقبة مع الاصره المزدوجة والحلقات الاروماتيه.
- 5- يمكن اعتبار Mindo/3-Forces طريقة جيدة من بين طرق الحسابات الأولية والطرائق التي تستخدم عدد كبير من العوامل التجريبية.

## 10- References

- [1]- David Lai Gwai Cheung , Ph.D Thesis, Durham University,(2004)
- [2]- T. C. Lubensky Solid State Comm. 102, 187 (1997)
- [3]- M.A.Muhsen ,M.Sc. Thesis, Babylon University , Iraq (1996).
- [4]-G.w.Gray,Molecular Cryst.LiquidCryst, 21 ,161(1971)
- [5]- Steel, D. "Theory of Vibrational Spectroscopy", Sunders, Philadelphia. (1971).
- ٦ - مثنى عبد الجبار شنتشل، مدخل إلى كيمياء الكم، الطبعة الأولى، جامعة بغداد، (١٩٧٩).
- [7]- Becher, H.J. and Mattes, R. Spectro. Chem.. Acta, 22, 1965 (1966).
- [8]- Bishop, D.M. and Randic, M., J. Chem. Phys. 44, 2408 (1966).
- [9]-Rossikhin, V.V;Morozov, V.and Bezzub,L(USSR),Thero.Eksp.Khim,6,679 (1969)
- [10]- Pulay, D., J. Mol. Phys., 17, 197 (1969).
- [11]- Roothan, C.C.J., Rev. Mol. Phys., 23, 69 (1951).
- [12]- Body, R.G.; MG-Clure, D.S. and Clementi, E. J. Chem. Phys., 49, 4916 (1968).
- [13]- Stanton, R.E., J. Chem. Phys., 36, 1298 (1962).
- [14]- Khalid, S.M. and Shanshal,M.Theoret.Chim.Acta.46,24(1977).
- [15]- Kubba,R.M. Ph.D.Thesis, College of Science, Baghdad University,1997.
- [16]- Abdullah,H.H.,M.Sc.Thesis,College of Science, BaghdadUniversity.(2001).

## ABSTRACT

In advance to syntheses in the laboratory , it very useful, to have quick and easy procedures available, allowing the calculation of spectroscopic and molecular data of liquid crystal materials without any experimental basis by using different quantum chemical methods . studying modes of fundamental vibrations and calculation of vibrational frequencies in addition to identification both fundamental and un-fundamental branches of the Schiff's base liquid crystal molecule (OBOMe) **[4- ( 4'- n-Octyloxybenzoyloxy) -2- hydroxybenzylidene - 4'' -methoxylaniline ]** by using Mindo/3-forces program, specially for functional group to this molecule such as (C-O,C=O,C-H,O-H,C=N,.....) in order to using in important industrial and medical applications. Also by been calculated molecular data like bond length and force constants. These results for liquid crystal molecule have been obtained by Mindo/3-forces program which study vibrational energy level for molecule in single state without any hydrogen bonding.