

## معالجة كمية للتوزيع الإلكتروني لجزيئة الماء باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل

## التفاضلي CNDO

حيدر محمد عبد الجليل

حامد إبراهيم عبود

نضال هاشم هادي

قيس موجد شياع

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة التوزيع الإلكتروني لجزيئة الماء نظرياً " باستعمال طريقة CNDO شبيهة التجريبية وقد استعملت دوال STO-3G بالاعتماد على معادلات هارترى-فوك للأنظمة المقيدة المغلقة. فقد تم حساب الطاقة الكلية للجزيئة بوحدات a.u وإيجاد القيم الذاتية والدوال الذاتية (معاملات المدارات الذرية) بعد الحصول على الأمثلية الهندسية للجزيئة قيد الدراسة.

تم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع نتائج الدراسات السابقة للجزيئة وقد تبين أن الطريقة المستعملة تتفق تماماً مع نتائج الطرائق العديدة. فضلاً عن أن الوقت المطلوب لإجراء الحسابات باستعمال الطريقة الحالية أقل مما تتطلبه الطريقة العديدة.

المقدمة

أصبحت الطرائق التحليلية في الميكانيك الكمي واسعة الاستعمال في السنوات الأخيرة لأهميتها الكبيرة في إعطاء تفسيرات فيزيائية للظواهر الذرية والجزيئية، فقد قام كثير من الباحثين باستخدام الطرائق التحليلية لدراسة بعض الأنظمة الفيزيائية والكميائية بالاعتماد على معادلة شرودنكر التي تجمع بين الصفات الموجية والجسيمية في آن واحد (Chelikowsky and Saad, 2004; Atkins and Friedman, 1997).

قام (Laref and Larsson, 2000) بدراسة التركيب البلوري للجرمانيوم باستعمال الطرائق شبه التجريبية. وقام (Aboud, 2004) بدراسة التركيب الإلكتروني لبعض المعقدات المعدنية باستعمال الطرائق شبه التجريبية، كما قام (Al-Jelawy, 2005) بدراسة تركيب الماس باستعمال الطرائق شبه التجريبية. كما قام (Aboud, 2006) بمعالجة التوزيع الإلكتروني للمركب  $MnO_2Cl_2$  باستعمال طرائق الميكانيك الكمي شبه التجريبية.

إن دراسة التوزيع الإلكتروني للأنظمة الجزيئية تعد من المسائل الهامة التي يمكن معالجتها في نظرية الكم. وفي هذه الدراسة تم استعمال إحدى الطرائق شبه التجريبية في حساب بعض الخواص الفيزيائية لجزيئة الماء ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بنتائج الدراسات السابقة بطرائق أخرى.

النظرية

يتم تمثيل الدالة الموجية في معادلة شرودنكر بدوال مختلفة منها دالة سليتر Slater type orbitals (STO) ودالة كاوس Gaussian. وتعطى الصيغة العامة لدالة سليتر كما يأتي: (Mamedov, 2004)

$$\psi_{nlm}^{STO} = Nr^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \dots \dots \dots (1)$$

حيث

- n العدد الكمي الرئيس.
- l العدد الكمي الزاوي.
- m العدد الكمي المغناطيسي.
- $Y_{lm}(\theta, \phi)$  الجزء الزاوي للدالة الموجية.
- $\alpha$  الأس المداري.
- N ثابت المعايرة الذي يأخذ الصيغة التالية:

$$N = (2\alpha)^{n+\frac{1}{2}} \{(2n)!\}^{-\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots (2)$$

وتأخذ الدالة الكاوسية الصيغة العامة التالية: (Rico, 2001; 2000)

$$\psi_{nlm}^{STO} = Nr^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$N = 2^{n+1} \left[ \{(2n)!\}^{-\frac{1}{2}} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} \right] \quad \dots \dots \dots (4)$$

وقد وصفنا المدارات الذرية للجزيئة بدالة سليتر من خلال استعمال ثلاث دوال من نوع كاوس، وإذا أن جزيئة الماء هي من الأنظمة المغلقة المقيدة، فقد تم اعتماد معادلات هار تري - فوك للأنظمة المقيدة (RHF) ففي تلك المعادلات يجب حل سلسلة من المعادلات الخطية لمؤثر فوك والتي تعطى بالصيغة التالية: (Sherrill, 2002)

$$\sum_{\nu=1}^K (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad \dots \dots \dots (5)$$

حيث

$\epsilon_i$  طاقة الإلكترون الواحد.

$C_{vi}$  معاملات الأس المداري.

$K$  عدد المدارات.

$S_{\mu\nu}$  تكامل التداخل.

ففي حالة الأنظمة المغلقة المقيدة يعطى تكامل التداخل بالعلاقة التالية (Sherrill, 2002; Rico, 2000)

$$S_{\mu\nu} = N_{\mu} N_{\nu} \frac{(n_{\mu} N_{\nu})!}{(\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu})^{n_{\mu} + n_{\nu} + 1}} \delta_{\ell_{\mu} \ell_{\nu}} \delta_{m_{\mu} m_{\nu}} \quad \dots \quad (6)$$

$F_{\mu\nu}$  يمثل مؤثر فوك الهاملتوني الذي يعطى بالصيغة:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K \rho_{\lambda\sigma} [(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda - \nu\sigma)] \quad \dots \quad (7)$$

$\rho_{\lambda\sigma}$ ،  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  و  $H_{\mu\nu}$  تمثل عناصر مصفوفة الكثافة، تكامل الإلكترونين وعناصر مصفوفة هاملتوني اللب على التوالي التي تعطى كالتالي:

$$\rho_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad \dots \quad (8)$$

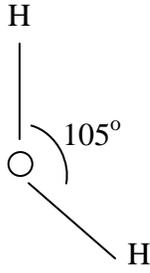
$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \psi_{\mu}(1) \psi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(2) \psi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots \quad (9)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_{\nu} d\tau \quad \dots \quad (10)$$

حيث العامل (2) في المعادلة (8) يشير إلى وجود إلكترونين فقط في المدار الواحد من المدارات المشغولة Occupied orbital.

### الحسابات والنتائج

اشتملت حسابات الدوال الأساسية لجزيئة الماء على دوال من نوع 1s و 2s وثلاث دوال من نوع p لذرة الأوكسجين ودوال 1s لكل ذرة من ذرتي الهيدروجين. وعليه تم الحصول على سبع مدارات جزيئية من حسابات هارترى - فوك للدوال المناسبة للأنظمة المغلقة المقيدة RHF STO-3G. ولكون جزيئة الماء تتألف من عشرة إلكترونات فقد أعطت الحسابات أن الخمس مدارات جزيئية الأولى تكون مشغولة. تم في هذه الدراسة أعداد برنامج لغرض حل المعادلات الواردة في النظرية للحصول على الطاقة الكلية وإيجاد القيم الذاتية بالاعتماد على طريقة CNDO شبه التجريبية. قبل البدء بإجراء الحسابات تم إيجاد الأمثلية الهندسية geometry Optimization للجزيئة قيد الدراسة، حيث كانت أطوال الأواصر O-H هي  $0.975^{\circ} \text{A}$  وزاوية الأصرة HOH هي  $105$  درجة. الشكل رقم (1) يوضح إحداثيات جزيئة الماء في المستوي y-z.



تم حساب الطاقة الكلية total energy لجزيئة الماء بالوحدات الذرية a.u ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع نتائج الدراسات (Daudel, 1983; Senent and Wilson, 2001; Abduljalil, 2006) وكما مبين في الجدول رقم (1).

جدول رقم (1) : الطاقة الكلية لجزيئة الماء H<sub>2</sub>O بوحدات a.u

دراسة الحالية	دراسة Abduljalil	دراسة Senent and Wilson	دراسة Daudel
-75.27	-89.935	-76.32	-75.678

نلاحظ من الجدول أعلاه أن قيم الطاقة الكلية التي تم الحصول عليها باستعمال طريقة CNDO تتفق مع نتائج الطرائق الأخرى شبه التجريبية أو العددية منها وذلك لأن جزيئة الماء ليست من الجزيئات الكبيرة جداً وإنها تمتلك (10) إلكترونات فقط وبالتالي فإن الإهمال التام للتفاضل التداخلي بين الإلكترونات نتيجة لاستعمال طريقة CNDO يكون بمقدار قليل جداً ولم يؤثر على حسابات الطاقة الكلية للجزيئة. إن جزيئة الماء من الأنظمة التي تتمثل بمجموعة التماثل C<sub>2v</sub> وبالتالي تم الحصول على ثلاث مجموعات للتماثل A<sub>1</sub>، B<sub>1</sub>، B<sub>2</sub>. حيث نجد أن هناك 5 مدارات جزيئية تكون مشغولة فقط وهذا واضح من الجدول رقم (2) الذي يبين القيم الذاتية eigenvalue ومعاملات المدار الذري Atomic orbital coefficients لجزيئة الماء.

جدول رقم (2): القيم الذاتية ومعاملات المدار الذري لجزيئة الماء باستعمال طريقة CNDO شبه التجريبية

A <sub>1</sub> التماثل								
المدار الجزئي	القيمة الذاتية (ev)	معاملات المدار الذري						
		H 1s	O 2s	O 2s	O 2p <sub>x</sub>	O 2p <sub>y</sub>	O 2p <sub>z</sub>	H 3s
1	-20.051	-0.002	0.985	0.062	0.000	0.000	0.007	-0.003
2	-1.425	-0.201	0.256	-0.796	0.000	0.000	0.201	-0.120
4	-0.512	-0.305	-0.098	-0.485	0.000	0.000	0.825	0.255
6	0.705	0.663	-0.098	0.925	0.000	0.000	0.588	-0.570

B <sub>1</sub> التماثل								
المدار الجزئي	القيمة الذاتية (ev)	معاملات المدار الذري						
		H 1s	O 2s	O 2s	O 2p <sub>x</sub>	O 2p <sub>y</sub>	O 2p <sub>z</sub>	H 3s
5	-0.352	0.001	0.000	0.020	0.997	0.000	0.000	0.000

B <sub>2</sub> التماثل								
المدار الجزئي	القيمة الذاتية (ev)	معاملات المدار الذري						
		H 1s	O 2s	O 2s	O 2p <sub>x</sub>	O 2p <sub>y</sub>	O 2p <sub>z</sub>	H 3s
3	-0.572	0.305	-0.098	0.485	0.000	0.000	0.816	-0.305
7	0.795	-0.705	0.000	0.000	0.000	-0.855	0.000	0.771

يتضح من الجدول رقم (2)، أن لكل مدار جزيئي يتم تطبيق طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) وذلك باستعمال العلاقة التالية:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu}$$

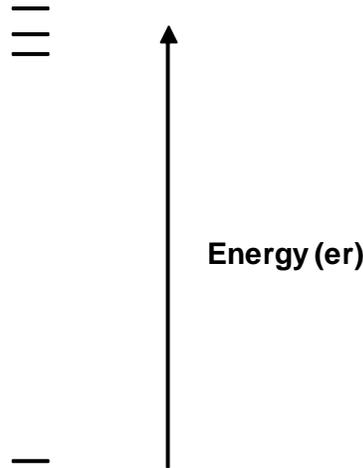
حيث  $\phi$ : تمثل أحد المدارات الجزيئية السبعة وأن  $\chi_{\mu}$  تمثل الدوال الأساسية للمدارات الذرية،  $C_{\mu i}$  معاملات المدارات الذرية، وأن  $N$  هو العدد الكلي للدوال الأساسية. حيث يمكن تطبيق LCAO باعتماد التوزيع الإلكتروني لكل مدار جزيئي.

$$\sum_{\mu} |C_{\mu i}|^2 = 1$$

الجدول رقم (3) يبين مقارنة نتائج القيم الذاتية لجزيئة الماء بطريقة CNDO مع نتائج الدراستين (Daudel, *et al.*, 1983; Abduljalil, 2006) والذي يوضح تقارب جيد لنتائج الطريقة شبه التجريبية مع الطريقة العددية. من خلال هذه الدراسة نجد من المناسب جدا " استعمال طريقة الاهمال التام للتداخل التفاضلي في دراسة التوزيع الالكتروني لجزيئة الماء وذلك كونها اسرع في اجراء الحسابات مقارنة مع الطريقة العددية.

جدول رقم (3): مقارنة نتائج القيم الذاتية لجزيئة الماء بالدراسة الحالية مع الدراستين (Daudel, 1983; Abduljalil, 2006)

الدراسة الحالية	-20.051	-1.425	-0.572	-0.512	-0.352	0.705	0.795
دراسة Daudel	-20.504	-1.276	-0.621	-0.457	-0.398	0.597	0.729
دراسة Abduljalil	-20.279	-0.966	-0.391	-0.288	-0.169	0.904	0.943



الشكل رقم (2) يوضح مستويات الطاقة لجزيئة الماء باستعمال طريقة CNDO شبه التجريبية

**References:**

- Abduljalil, H. M. (2006), Numerical ab-initio molecular orbital calculations, Ph.D. Thesis, Al-Mustansiriyah University.
- Aboud, H. I. (2004), The approximation treatment of metal complexes as a model for Ziegler-Natta catalysis, Ph.D. Thesis, Basrah university.
- Aboud, H. I. (2006), Theoretical study for the electric distribution of  $MnO_2Cl_2$ , Babylon University Journal, 12, (3).
- Al-Jelawy, I. O. (2005), Effect of pressure and temperature on some properties of diamond crystal using Hartree-Fock method, MSc. Thesis, Babylon University.
- Atkins, P.W. and Friedman, R.S. (1989), Molecular Quantum Mechanics, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford.
- Chelikowsky, J. R. and Saad, Y. Y. (2004), Electronic structure of clusters nanocrystals, University of Minnesota, USA.
- Daudel, R, (1983) , Quantum Chemistry, John Wiley and Sons Ltd, New York.
- Laref, A. Larsson, P.E. (2000), Study of electronic structure of cubic diamond using the tight binding method, Phys. Stat. Sol. (B), 217, 991.
- Mamedov, B.A. (2004), Evaluation of two-center overlap integral in molecular coordinate system over slater type orbitals, Chinese Journal of Physics, 42, , 2.
- Rico, J.F. (2001), Four-Center Integrals for Gaussian and Exponential Functions, International Journal of Quantum Chemistry, 81, 16 – 28.
- Rico, J.F. (2000), Molecular Integrals for Gaussian and Exponential type functions, International Journal of Quantum Chemistry, 78, 137 – 145.
- Senent, M.L. and Wilson, S. (2001), Intermolecular Basis set superposition Errors, International Journal of Quantum Chemistry, 82, 282 – 292.
- Sherrill,C.D. (2002), Hartree-Fock program project University of Georgia, USA.

### Abstract

The electronic distribution of water molecule is studied theoretically in this work, using the complete Neglect of differential overlap (CNDO) semi empirical method. The wave functions used to describe this system are of the type STO-3G depends on the Hartree-Fock equations for restricted systems.

The calculations contains the geometry optimization, total energy of the molecule in a.u, the eigenvalues and eigenfunctions ( atomic orbital coefficients).

A good accuracy appears from comparing the results with respect to numerical methods. In addition that this method is quicker than of the numerical methods.