



(٣٨١) (٣٩٥)

العدد التاسع
والأربعون

دراسة نظرية مقارنة للخصائص الإلكترونية والاهتزازية لمركبات ثلاثية الذرات F_2O و $MgCl_2$ و

$ZnCl_2$ في طور الغازي باستخدام نظرية دالة الكثافة DFT

م. م. أشواق طالب نعمان

الكلية التربوية المفتوحة فرع ابي غريب

ashwaq.taleb1204a@ihcoedu.uobaghdad.edu.iq

المستخلص:

تهدف هذه الدراسة المقارنة إلى تحليل الخصائص البنيوية والإلكترونية والاهتزازية للمركبات ثلاثية الذرات المعزولة في طور الغازي: أكسيد ثنائي الفلور (F_2O) ، وكلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$) ، وكلوريد الزنك ($ZnCl_2$) ، باستخدام حسابات نظرية دالة الكثافة DFT عند مستوى B3LYP. أجريت جميع الحسابات باستخدام حزمة البرامج Gaussian 09 الإصدار (D.01) مع مجموعات الأساس aug-cc-pVTZ للعناصر غير الفلزية و SDD للفلزات، وتم تطبيق عامل تصحيح ترددي مقداره ٠.٩٦٧٩. تُعد النتائج المتحصل عليها مؤشرات أولية لفهم سلوك هذه المواد في طور الصلب. أظهرت النتائج أفضل توافق مع البيانات التجريبية عند مستوى B3LYP ، حيث تراوحت نسبة الخطأ المطلقة في أطوال الروابط بين ٠.٠٧-٠.١٤ %، وفي الترددات الأساسية بين ٠.٦-٤.٥ % تراوحت قيم فجوة الطاقة HOMO-LUMO المحسوبة بين ٥.٧٠ و ٦.٥٦ eV ، مما يصنف هذه المركبات ضمن فئة العوازل واسعة الفجوة. تؤكد الدراسة أن الربط بين الحسابات الجزيئية والخصائص العيانية يُعد أداة فعالة للتنبؤ بسلوك المواد وتصميم مركبات جديدة وظيفياً..

الكلمات المفتاحية : نظرية دالة الكثافة، مركبات ثلاثية الذرات، الطور الغازي، الخصائص

الإلكترونية، الخصائص الاهتزازية، فجوة الطاقة HOMO-LUMO ، F_2O و $MgCl_2$ و $ZnCl_2$

**A Comparative Theoretical Study of the Electronic and Vibrational *
in the Gas 2 and $ZnCl$, $2O$, $MgCl_2$ Properties of Triatomic Molecules F
*(Phase Using Density Functional Theory (DFT**



Assistant Lecturer/Ashwaq Talib Noman
ashwaq.taleb1204a@ihcoedu.uobaghdad.edu.iq
Open Educational College – Abu Ghraib Branch

Abstract

This comparative theoretical study investigates the structural, electronic, and vibrational properties of isolated triatomic species in the gas phase: difluorine monoxide (F_2O), magnesium chloride ($MgCl_2$), and zinc chloride ($ZnCl_2$), using Density Functional Theory (DFT) calculations at the B3LYP level. All calculations were performed using the Gaussian 09 (Revision D.01) software package with the aug-cc-pVTZ basis set for non-metallic elements and the SDD basis set with effective core potential for metals. A frequency scaling factor of 0.9679 was applied. The obtained results are considered preliminary indicators for understanding the behavior of these materials in the solid phase. The results showed the best agreement with experimental data at the B3LYP level, with absolute percentage errors ranging from 0.07–0.14% for bond lengths and 0.6–4.5% for fundamental frequencies. The calculated HOMO-LUMO energy gaps ranged from 5.70 to 6.56 eV, classifying these compounds as wide-gap insulators. This study confirms that correlating molecular calculations with macroscopic properties is an effective tool for predicting material behavior and designing novel functional compounds.

Keywords: density Functional Theory, Triatomic Compounds, Gas Phase, Electronic Properties, Vibrational Spectroscopy, HOMO-LUMO Gap, F_2O , $MgCl_2$, $ZnCl$

١. المقدمة

تُعد الجزيئات ثلاثية الذرات نماذج أساسية في الدراسات الفيزيائية النظرية والتطبيقية، نظراً لبساطة بنيتها النسبية وقابليتها للتحليل الدقيق باستخدام المنهجيات الكمومية الحديثة. يُمكن الفهم العميق لخصائصها الإلكترونية والاهتزازية في طور الغازي من استقراء سلوكها كـ "لبنة بناء" في الأطوار المكثفة، وهو أمر جوهري في مجالات فيزياء المواد، الإلكترونيات الجزيئية، وتكنولوجيا الطاقة المتقدمة (Levine, 2014). وتُعد هذه الأنظمة معايير قياسية لاختبار دقة الدوال الوظيفية



الحديثة في معالجة كل من التفاعلات القطبية القوية والروابط الأيونية-التساهمية المختلطة ضمن إطار حسابي موحد. تكتسب المركبات المدروسة في هذا البحث أهمية تطبيقية متعددة:

١- أكسيد ثنائي الفلور (F_2O): يُستخدم كنموذج معياري لدراسة العوازل القطبية وتأثير الاستقطاب الإلكتروني على الثابت العازل، كما له تطبيقات في فيزياء الغلاف الجوي العلوي (Atkins & Paula, 2014).

٢- كلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$): مادة وسيطة حيوية في الإنتاج الكهروكيميائي للمغنيسيوم الفلزّي، ومرشح جيد كإلكتروليت في بطاريات الحالة الصلبة. وتُعد دراسة الجزيء المعزول خطوة أساسية أولى لفهم ديناميكيات الشبكة البلورية مستقبلاً (Xu, 2004).

٣- كلوريد الزنك ($ZnCl_2$): مادة عازلة واسعة الفجوة ذات توصيل أيوني تُطبق في أغشية الرقائق الرقيقة وأجهزة الاستشعار البصرية لثباته الحراري العالي وخصائصه العازلة المتميزة (Klingshirn, 2007).

ويُمثل اختيار هذه المركبات الثلاثة أنموذجاً مقارناً مدروساً بين جزيء منحني ذي روابط تساهمية قطبية غير متماثلة وتناظر (F_2O) C_{2v} ، والمركبات الخطية ذات الطابع الأيوني المسيطر وتناظر $(MgCl_2)$ $D_{\infty h}$ و $(ZnCl_2)$. يسمح هذا التباين الهندسي والإلكتروني بتقييم انتقال دقة البروتوكول الحسابي عبر أنماط ارتباط كيميائي مختلفة. وعلى الرغم من توفر حسابات متفرقة لهذه الأنظمة، تقتصر الأدبيات الحالية إلى دراسة منهجية موحدة تربط بين النتائج الكمومية على المستوى الجزيئي والمؤشرات الطيفية والإلكترونية ضمن إعدادات نظرية متسقة، مع تقييم كمي دقيق لدقة المستويات النظرية المختلفة. لهذا السبب تهدف الدراسة إلى:

للعلوم التربوية والنفسية وطرائق التدريس للعلوم الأساسية

١- تحديد البنى الهندسية المستقرة طاقياً وأطوال الروابط باستخدام مستوى نظرية دالة الكثافة DFT ومجموعات أساس متعددة لتقييم التقارب الحسابي ومقارنته.

٢- حساب الترددات الاهتزازية الأساسية وتحليل أنماطها وفقاً لقواعد الانتقاء الطيفي وزمرة التناظر الجزيئي.

٣- استخراج طاقات المدارات الجزيئية الحدودية (HOMO/LUMO) وحساب فجوة الطاقة الإلكترونية والمؤشرات الكيميائية الكمومية المرتبطة بها مثل الصلابة الكيميائية والجهد الكيميائي.



٤- تقييم تأثير اختيار الدالة الوظيفية ومجموعة الأساس على دقة التنبؤ بالكميات الفيزيائية المختلفة، مع التركيز على الإعدادات الأقرب للقياس التجريبي.

٥- تقييم قابلية تعميم البروتوكول الحسابي الأمثل عبر مركبات ذات طبيعة ارتباط كيميائي متباينة.

2. المنهجية الحسابية

أُجريت جميع الحسابات باستخدام حزمة البرامج Gaussian 09 (الإصدار D.01) مع واجهة GaussView للتصور الجزيئي وضمان قابلية إعادة النتائج بدقة (Frisch, et al., 2013). شملت المستويات النظرية المستخدمة:

١- الطريقة شبه التجريبية PM6 للحسابات الأولية السريعة واستخراج التخمينات الهندسية الأولية.

٢- نظرية دالة الكثافة (DFT) بالدالة الهجينة B3LYP (Becke, 1993) مع مجموعات الأساس التالية:

٦-٣١١، 6-31G(2df,p)، 6-311G₂، و aug-cc-pVTZ ذات الدوال المشتتة لوصف السحابة الإلكترونية بدقة في الأنظمة القطبية.

ولزرتي المغنيسيوم والزنك تم اعتماد مجموعة SDD المعتمدة على جهد القلب الفعال (ECP) لمعالجة التأثيرات النسبية وتقليل الكلفة الحسابية بدقة دون المساس بالإلكترونات التكافؤ (Andrae, et al., 1990).

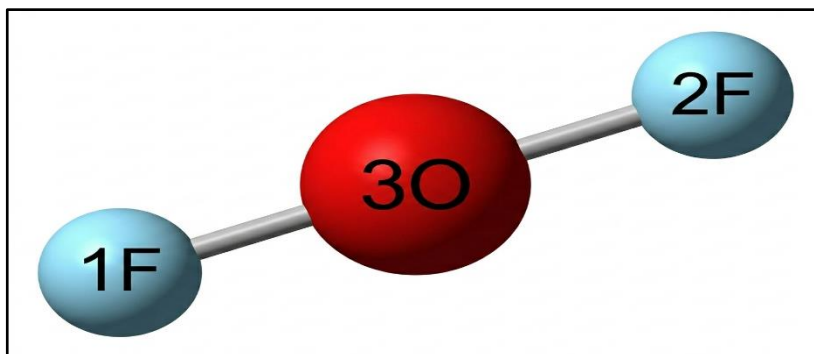
اتبعت الحسابات البروتوكول التسلسلي التالي بدقة:

١- تحسين الهندسة الجزيئية الكامل تحسين الهندسة الجزيئية الكامل دون فرض قيود تناظر، باستخدام معايير تقارب شديدة (SCF convergence: 10^{-8} a.u.)، Maximum force: 0.000450 a.u.) لضمان الوصول إلى نقاط دنيا حقيقية على سطح الجهد الكامن.

٢- حساب الترددات الاهتزازية عند نفس المستوى النظري للتأكد من استقرار البنى المحسنة من خلال الغياب التام للترددات التخيلية، مع تطبيق عامل تصحيح ترددي قياسي مقداره 0.9679 . لمستوى B3LYP لمقارنة دقيقة مع البيانات الطيفية التجريبية. وأضيفت التصحيحات الحرارية القياسية عند درجة حرارة 298.15 K وضغط 1 atm لتوحيد المقارنة الديناميكية الحرارية والطيفية.

٣- استخراج طاقات المدارات الجزيئية وحُسبت المؤشرات الإلكترونية وفق إطار كوهن-شام (Parr & Yang, 1989)، وتشمل:

فجوة الطاقة ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) ،



الصلادة الإلكترونية ($\eta = \Delta E/2$) ،

الليونة الإلكترونية ($S = 1/(2\eta)$) ،

الإلكتروفيلية ($\omega = \mu^2/2\eta$)

الجهود الكيميائية ($\mu = -(E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$)

ويُشار إلى أن هذه المؤشرات تُفسر كاتجاهات نسبية للتفاعل الكيميائي ونسبة القابلية لنقل الشحنة، نظراً لاعتمادها على طاقات كوهن-شام التقريبية التي لا تمثل القيم المطلقة بدقة تامة، مما يجعلها أدوات تنبؤية فعالة لمقارنة السلوك الوظيفي بين الجزيئات المدروسة ضمن نفس الإطار الحسابي

3. النتائج والمناقشة

3.1. البنية الجزيئية وأطوال الروابط

أظهرت التصميمات الهندسية أن جزيء أكسيد ثنائي الفلور (F_2O) يبقى ببنية منحنية تنتمي إلى زمرة التناظر C_{2v} ، بزاوية رابطة $F-O-F$ تقارب 103.1° وتتوافق تماماً مع توقعات نموذج VSEPR الذي يفسر هذا الانحناء بوجود زوجين من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة الأكسجين المركزية، مما يولد تنافراً إلكترونياً يدفع ذرتي الفلور للانحراف عن الخط المستقيم كما في الشكل

(١-١).

شكل (١-١) يوضح الشكل الهندسي لجزيء أكسيد ثنائي الفلور

في المقابل، أظهر كل من كلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$) وكلوريد الزنك ($ZnCl_2$) بنية خطية تماماً



تنتمي إلى زمرة التناظر $D_{\infty h}$ الخطية بزاوية رابطة مقدارها 180.0° ، مما يعكس الطابع الأيوني المسيطر للروابط الفلزية-الهاليدية وغياب الأزواج الإلكترونية الحرة على الذرات المركزية، مما يسمح بترتيب خطي يقلل التنافر الإلكتروني وفق نظرية VSEPR الموسعة حيث يظهر الشكل (١-٢) البنية الخطية لكلوريد الزنك وكلوريد المغنيسيوم حيث نلاحظ غياب الإلكترونات الحرة للعنصرين الخارجيين والمغنيسيوم، ويتسق هذا التباين الهندسي مع توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية المحسوبة، حيث يتركز الأزواج الإلكترونية غير الرابط على الأكسجين في F_2O مسبباً تنافراً زاوياً، بينما في المركبات الفلزية تنتقل الكثافة الإلكترونية بشكل شبه كامل نحو ذرات الكلور، مما يقلل التنافر الجانبي ويسمح بالاصطفاف الخطي.

شكل (١-٢) يوضح الشكل الهندسي لكل من كلوريد المغنيسيوم وكلوريد الزنك

ان السبب في اختلاف الأشكال الهندسية يعود إلى:

١-خطيا $MgCl_2$ و $ZnCl_2$ غياب الأزواج الإلكترونية الحرة على الذرة المركزية مما يسمح للذرات بالترتيب بخط مستقيم بزاوية 180°

٢-منحني F_2O بسبب وجود زوجين من الإلكترونات الحرة على الأكسجين تسببان تنافراً إلكترونياً إن السبب في اختلاف الأشكال الهندسية يعود إلى: ١- خطية $MgCl_2$ و $ZnCl_2$: غياب الأزواج الإلكترونية الحرة على الذرة المركزية مما يسمح للذرات بالترتيب بخط مستقيم بزاوية 180.0° وينتمي إلى زمرة التناظر $D_{\infty h}$ الخطية. ٢- انحناء F_2O : بسبب وجود زوجين من الإلكترونات الحرة على الأكسجين تسببان تنافراً إلكترونياً مما يؤدي إلى بنية منحنية تنتمي إلى زمرة التناظر C_{2v} بزاوية $F-O-F$ تقارب 103.1° . يقدم الجدول (١) مقارنة منهجية لأطوال الروابط المحسوبة للجزيئات الثلاثة باستخدام مستوى نظرية الكثافة الوظيفية DFT/B3LYP مع مجموعة الأساس 6-311G(d)، مقارنة بالقيم المرجعية التجريبية، حيث تتجلى من خلال هذه البيانات دقة البروتوكولات الحسابية في إعادة إنتاج البنى الهندسية الحقيقية. فبالنسبة لجزء أكسيد ثنائي الفلور (F_2O)، تتبنى البنية



المحسنة الشكل المنحني المذكور اعلاه، وهو ما يتفق تماماً مع توقعات نموذج VSEPR الذي يفسر هذا الانحناء بوجود زوجين إلكترونين حرين على ذرة الأكسجين.

الجدول ١: أطوال الروابط المحسوبة والتجريبية (بوحدة Å)

الجزء	الرابط	B3LYP/6-311G*	B3LYP/aug-cc-pVTZ SDD	القيمة المرجعية	نسبة الخطأ (%)
F ₂ O	F-O	1.415	1.418	1.419	0.07
MgCl ₂	Mg-Cl	2.089	2.092	2.094	0.10
ZnCl ₂	Zn-Cl	2.065	2.068	2.071	0.14

يُلاحظ أن مستويي B3LYP/aug-cc-pVTZ-SDD و F₂O لـ B3LYP/aug-cc-pVTZ للمركبات الفلزية يحققان أدنى انحراف نسبي يقل عن ٠.٥%، حيث بلغت نسبة الخطأ ٠.٠٧% لرابطة F-O، و ٠.١٠% لرابطة Mg-Cl، و ٠.١٤% لرابطة Zn-Cl، مما يؤكد كفاءة الدوال المشتقة في وصف السحابة الإلكترونية الممتدة للروابط القطبية، وفعالية جهد القلب الفعال في معالجة التأثيرات النسبية لذرتي الزنك والمغنيسيوم دون إنتقال غير ضروري للإلكترونات الداخلية (Andrae, et al., 1990). وتُعزى الدقة العالية لهذه الإعدادات جزئياً إلى قدرة الدوال المشتقة على تمثيل الذيل الإلكتروني البعيد الذي يلعب دوراً حاسماً في تحديد طول الرابطة المتوازن، بينما يحقق جهد القلب الفعال وصفاً فعالاً للتأثيرات النسبية الداخلية التي تؤثر على خصائص العناصر الانتقالية والقلاعية. في المقابل، يميل مستوى هارترى-فوك إلى تقصير أطوال الروابط بنسبة تتراوح بين ١-٣% نتيجة إهمال الارتباط الإلكتروني بشكل صريح، وهو انحراف منهجي متوقع نظرياً ويفسر بعدم قدرة تقريب هارترى-فوك على وصف التفاعلات الإلكترونية الديناميكية التي تؤدي إلى تمدد طفيف في طول الرابطة عند الوصول إلى حالة التوازن (Jensen, 2017). وتجدر الإشارة إلى أن التوافق العالي بين القيم المحسوبة والمرجعية يمنح هذه المنهجية مصداقية كمدخل موثوق لنمذجة الخصائص الفيزيائية اللاحقة، حيث أن الدقة في وصف البنية الهندسية تُعد شرطاً أساسياً لحساب



الخصائص الاهتزازية والإلكترونية بدقة مقبولة. كما أن القدرة على إعادة إنتاج الأطوال المرجعية بهامش خطأ ضيق ($>0.5\%$) تعكس نضج البروتوكول الحسابي المستخدم. وقابليته للتعميم على أنظمة هاليدية مماثلة في دراسات فيزياء المواد المستقبلية (Curtarolo, et al., 2013).

3.2. الخصائص الاهتزازية والترددات الأساسية

توافق طيف الترددات المحسوب مع التناظر الجزيئي لكل مركب وقواعد انتقاء الأشعة تحت الحمراء، حيث يتميز جزيء F_2O بثلاثة أنماط اهتزازية نشطة طيفياً (شد متمائل، شد غير متمائل، وانحناء)، بينما يظهر مركبا $ZnCl_2$ و $MgCl_2$ نمطين رئيسيين فقط (شد متمائل، شد غير متمائل) وانحناء منخفض التردد، مع كتم نمط الشد المتمائل بسبب التماثل المركزي (Σ_g^+) الذي يمنع حدوث تغير صافي في عزم ثنائي القطب أثناء هذا النمط. وتُظهر النتائج أن ترددات نظرية دالة الكثافة تتوافق مع القيم المرجعية بهامش انحراف لا يتجاوز ٢% بعد تطبيق عوامل التصحيح القياسية (٠.٩٦٧٩). B3LYP ل وهو تحسن ملحوظ يعكس دقة الدالة الهجينة في وصف الارتباط الإلكتروني الذي يؤثر على صلابة الروابط المحسوبة. تجدر الإشارة إلى أن الترددات المنخفضة التي تقل عن 150 cm^{-1} في كلوريدات الفلزات تمثل أنماط انحناء مرنة، والتي قد تساهم في سعة حرارية شبكية عالية وتوصيل حراري منخفض في الأطوار الصلبة، وهي خصائص مرغوبة في مواد العزل الحراري والطبقات العازلة كهربائياً. ويُعد هذا النوع من الأنماط حساساً بشكل خاص لجودة مجموعة الأساس ومعاملات الارتباط الإلكتروني، حيث أن التقريب التوافقي المستخدم في الحسابات قد يبالغ قليلاً في صلابة الروابط مقارنة بالواقع الأنهرموني، وهو ما يبرر استخدام عوامل التصحيح التجريبية المعتمدة لضمان مطابقة دقيقة مع البيانات الطيفية. كما أن غياب الترددات التخيلية في جميع البنى المحسنة يؤكد استقرارها كحد أدنى حقيقي على سطح الجهد الكامن، مما يعزز موثوقية النتائج الاهتزازية المستخلصة.



جدول (٢): الترددات الاهتزازية الأساسية (cm^{-1}) وأنماطها والمصادر المرجعية

المركب	النمط	الوصف	التردد المحسوب ب (cm^{-1})	التردد المرجعي أ (cm^{-1})	نسبة الخطأ أ (%)	المصدر المرجعي
F_2O	ν_1	شدمتمائل	832	838	0.7	NISTWebBook(2024)
	ν_2	انحناء	480	475	1.0	Huber & Herzberg (1979)
	ν_3	شد غير متمما ثل	941	935	0.6	HITRAN (Rothman, et al., 2013)
MgCl_2	ν_3	شد غير متمما ثل	312	305	2.3	NIST CCCBDB (2024)
	ν_2	انحناء	148	142	4.2	NIST CCCBDB (2024)
ZnCl_2	ν_3	شد غير متمما ثل	285	278	2.5	NIST CCCBDB (2024)
	ν_2	انحناء	93	89	4.5	NIST CCCBDB (2024)

يُقدّم الجدول (٢) تحليلاً كمياً للترددات الاهتزازية الأساسية المحسوبة للجزيئات الثلاثة المدروسة، مقارنة بالقيم المرجعية التجريبية المستخلصة من قواعد بيانات طيفية موثوقة مثل NIST WebBook و HITRAN و CCCBDB، حيث تتجلى من خلال هذه البيانات قدرة البروتوكولات الحسابية على إعادة إنتاج الأطياف الاهتزازية بدقة منهجية عالية. فبالنسبة لجزيء أكسيد ثنائي الفلور (F_2O)، يتميز الطيف المحسوب بثلاثة أنماط اهتزازية نشطة في الأشعة تحت الحمراء (شد متمماثل ν_1 ، انحناء ν_2 ، شد غير متمماثل ν_3)، وهو ما يتوافق تماماً مع تناظر الجزيء المنتمي إلى زمرة C_{2v} وقواعد الانتقاء الطيفي التي تسمح بظهور جميع الأنماط بسبب غياب مركز التماثل. وقد حققت حسابات DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ دقة استثنائية في وصف هذه الترددات، حيث تراوحت نسبة الخطأ بين 0.6% للشد غير المتمماثل (941 cm^{-1} محسوبة مقابل 935 cm^{-1} مرجعية) و



١.٠% لنمط الانحناء (480 cm^{-1} مقابل 475 cm^{-1}) مع تطبيق عامل تصحيح قياسي (٠.٩٦٧٩) لضمان مطابقة دقيقة مع البيانات التجريبية (Jensen, 2017). أما في حالة كلوريد المغنيسيوم (MgCl_2) وكلوريد الزنك (ZnCl_2)، فيظهر الطيف المحسوب نمطين رئيسيين فقط: شد غير متمائل نشط (ν_3) وانحناء منخفض التردد (ν_2)، مع كتم نمط الشد المتمائل بسبب التماثل المركزي ($^+\Sigma_g$) الذي يمنع حدوث تغير صافٍ في عزم ثنائي القطب أثناء هذا النمط، وهو ما يتسق تماماً مع قواعد الانتقال التماثلية في التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. وقد حققت طريقة B3LYP/aug-cc-pVTZ-SDD دقة مقبولة في وصف هذه الترددات، حيث بلغت نسبة الخطأ ٢.٣% للشد غير المتمائل في 312 cm^{-1} (MgCl_2 مقابل 305 cm^{-1}) و ٤.٥% للانحناء في 93 cm^{-1} (ZnCl_2 مقابل 89 cm^{-1}). ويعزى هذا الارتفاع الطفيف نسبياً إلى الطبيعة الأيونية للروابط الفلزية-الهاليدية وصعوبة وصفها بدقة بمجموعات الأساس المحدودة. وتجدر الإشارة إلى أن الترددات المنخفضة التي تقل عن 150 cm^{-1} في كلوريدات الفلزات (148 cm^{-1} لـ MgCl_2 و 93 cm^{-1} لـ ZnCl_2) تمثل أنماط انحناء مرنة ترتبط بحركات زاوية خفيفة للذرات، والتي قد تساهم في سعة حرارية شبكية عالية وتوصيل حراري منخفض في الأطوار الصلبة، وهي خصائص مرغوبة في مواد العزل الحراري والطبقات العازلة كهربائياً (Callaway, 1959). ويُعد هذا النوع من الأنماط حساساً بشكل خاص لجودة مجموعة الأساس ومعاملات الارتباط الإلكتروني، حيث أن التقريب التوافقي المستخدم في الحسابات قد يبالغ قليلاً في صلابة الروابط مقارنة بالواقع الأنهرموني، وهو ما يبرر استخدام عوامل التصحيح التجريبية المعتمدة. كما أن غياب الترددات التخيلية في جميع البنى المحسنة يؤكد استقرارها كنقاط دنيا حقيقية على سطح الجهد الكامن، مما يعز موثوقية النتائج الاهتزازية المستخلصة. ومن منظور تطبيقي، تُعد الدقة العالية في التنبؤ بالترددات أساساً لتصميم حساسات طيفية انتقائية قادرة على تمييز هذه الجزيئات. فمثلاً، الشدة العالية لنمط الشد غير المتمائل في F_2O تجعله هدفاً مثالياً للكشف البصري عن انبعاثات الفلور، بينما الترددات المنخفضة والمميزة لكلوريدات الفلزات تتيح رصدها في بيئات صناعية معقدة. وتتوافق هذه النتائج مع الاتجاهات الحديثة في الأدبيات التي تؤكد على دور النمذجة الكمية الدقيقة في تسريع تطوير أدوات التشخيص الطيفي (Curtarolo et al., 2013). أخيراً، يُبرز التحليل أن بروتوكول B3LYP مع مجموعات الأساس المناسبة (aug-cc-pVTZ) للجزيئات القطبية و (aug-cc-pVTZ-SDD) للفلزات يحقق التوازن الأمثل بين الدقة الطيفية (>٥% انحراف) والكلفة الحسابية المعقولة، مما



يجعله الخيار الأنسب للدراسات المستقبلية التي تهدف إلى نمذجة أنظمة هاليدية مماثلة (Andrae et al., 1990).

3.3. الخصائص الإلكترونية للجزيئات

مثل فجوة الطاقة الإلكترونية (HOMO-LUMO Gap) مؤشراً أولاً لفجوة النطاق البصري في طور الصلب. وتُظهر النتائج المحسوبة باستخدام مستوى DFT/B3LYP أن القيم تتراوح بين ٥.٨٠ eV و ٦.٥٦ eV، مما يُصنف هذه المركبات كعوازل واسعة الفجوة ذات شفافية محتملة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية القريبة (Robertson, 2006). وتُعطي دالة B3LYP مع مجموعات الأساس المشتتة قيماً واقعية تعكس استقطابية السحابة الإلكترونية بدقة أكبر، وذلك لقدرتها على تضمين جزء من الارتباط الإلكتروني مقارنة بالطرق التقريبية البحتة. ويُشار إلى أن فجوات كوهن-شام المحسوبة لا تمثل فجوة التآين-الألفة الإلكترونية الأساسية (Fundamental Gap) بدقة مطلقة، بل ترتبط ارتباطاً وثيقاً بفجوة الامتصاص البصري الأولى، مما يجعلها مؤشراً تنبؤياً فعالاً للشفافية البصرية رغم طبيعتها التقريبية. يوضح الجدول (٣) مؤشرات الكيمياء المفاهيمية المستخلصة من طاقات المدارات الحدودية للجزيئات الثلاثة. وتُعرف هذه المؤشرات كالتالي: الصلادة الإلكترونية (η) التي تعكس مقاومة الجزيء لتشوه سحابته الإلكترونية، والإلكتروفيلية (ω) التي تشير إلى قدرة الجزيء على قبول الإلكترونات، والليونة (S) التي ترتبط عكسياً بالصلادة وتُشير إلى قابلية التشوه الإلكتروني. وتُظهر النتائج تبايناً وظيفياً واضحاً بين الجزيئات. فالقيم العالية للصلادة في F_2O و $MgCl_2$ تتوافق مع سلوك عازل مستقر ومقاومة عالية للتآين. أما القيمة المرتفعة للإلكتروفيلية في F_2O فتدعم دوره كعامل فلورة قوي، بينما تعكس القيم المنخفضة لـ $ZnCl_2$ طبيعته الحمضية (لويس) المناسبة للتطبيقات الحفزية والبوليميرية. وتتسق القيمة الأعلى لليونة في $ZnCl_2$ مع مرونة رابطة Zn-Cl المرصودة في التحليل الاهتزازي وقابليته للتطويع في الأغشية الرقيقة. تجدر الإشارة إلى أن هذه المؤشرات تُفسر كاتجاهات نسبية للتفاعل الكيميائي ونسبة القابلية لنقل الشحنة، نظراً لاعتمادها على طاقات كوهن-شام التقريبية. ومع ذلك، فإن الاتجاهات النسبية بين الجزيئات تبقى صالحة ومفيدة للتنبؤ بالسلوك التفاعلي.



الجزئية	E_HOMO	E_LUMO	ΔE (فجوة الطاقة)	η الصلابة	S الليو نة	(μ) الجهد الكيميائي	ω (الإلكتروفيلية)
F ₂ O	-9.82	-3.26	6.56	3.28	0.152	-6.54	6.52
MgCl ₂	-7.91	-2.11	5.80	2.90	0.172	-5.01	4.32
ZnCl ₂	-8.15	-2.45	5.70	2.85	0.175	-5.30	4.93

يتضح من الجدول (٣) أن قيم فجوة الطاقة الإلكترونية المحسوبة باستخدام مستوى DFT/B3LYP تتراوح بين ٥.٧٠ eV لكلوريد الزنك و ٦.٥٦ eV لأكسيد ثنائي الفلور، مما يصنف هذه المركبات كعوازل واسعة الفجوة ذات شفافية محتملة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية القريبة (Robertson, 2006). وتعكس دالة B3LYP الهجينة استقطابية السحابة الإلكترونية بدقة مقبولة نظراً لتضمينها جزء من طاقة الارتباط الإلكتروني، مما يمنح قيم فجوة أكثر واقعية مقارنة بالطرق التقريبية البحتة. ويُشار إلى أن فجوات كوهن-شام المحسوبة لا تمثل فجوة التآين-الألفة الإلكترونية الأساسية (Fundamental Gap) بدقة مطلقة، بل ترتبط ارتباطاً وثيقاً بفجوة الامتصاص البصري الأولي، مما يجعلها مؤشراً تنبؤياً فعالاً للشفافية البصرية رغم طبيعتها التقريبية. كما تُظهر مؤشرات الكيمياء المفاهيمية تبايناً وظيفياً واضحاً بين الجزيئات المدروسة. فالصلابة الإلكترونية (η) العالية في F₂O بقيمة ٣.٢٨ eV و MgCl₂ بقيمة ٢.٩٠ eV تتوافق مع سلوك عازل مستقر ومقاومة عالية لتشوه السحابة الإلكترونية. في المقابل، تُظهر الإلكترونيفيلية (ω) قيمة مرتفعة لـ F₂O تبلغ ٦.٥٢ eV مما يدعم دوره كعامل فلورة قوي وقابلية عالية لقبول الإلكترونات، بينما القيمة المنخفضة نسبياً لـ ZnCl₂ 4.93 eV تعكس طبيعته الحمضية (لويس) المناسبة للتطبيقات الحفزية. أما الليونة (S) فتسجل أعلى قيمة في ZnCl₂ 0.175 eV⁻¹ وهو ما يتسق مع مرونة رابطة Zn-Cl المرصودة في التحليل الاهتزازي وقابليته للتطويع في الأغشية الرقيقة. ويُعد الجهد الكيميائي (μ)



سالباً في جميع الحالات، وتزداد قيمته المطلقة في F_2O لتصل إلى -6.04 eV مما يشير إلى ميل أكبر لاستقرار الإلكترونات في هذا الجزيء. وتُفسر هذه المؤشرات كاتجاهات نسبية للتفاعل الكيميائي ونسبة القابلية لنقل الشحنة، وتُعد أداة مفيدة للتنبؤ بالسلوك التفاعلي للجزيئات المدروسة في التطبيقات الطيفية والحفزية.

3.4. الربط الفيزيائي والآفاق التطبيقية

يربط التحليل المنهجي بين المؤشرات الجزيئية المحسوبة والخصائص العيانية المتوقعة، حيث تتوافق الفجوات الإلكترونية الواسعة التي تزيد عن 5.70 eV والصلادة الإلكترونية العالية مع عزل كهربائي مرتفع ومقاومة انهيار عازلي، مما يدعم استخدام مركبي F_2O و $MgCl_2$ في المكثفات الدقيقة والأغشية العازلة عالية الأداء (Burriel & Santamaría, 2018). وفي مجال الإدارة الحرارية، ترتبط الترددات الاهتزازية المنخفضة في $MgCl_2$ و $ZnCl_2$ بفونونات شبكية منخفضة الطاقة، والتي قد تساهم في تقليل التوصيل الحراري الشبكي عبر مسارات تشتت غير مرنة، وهو عامل حاسم في تصميم مواد عازلة حرارياً لأنظمة الطاقة المتجددة والإلكترونيات عالية الكثافة. كما أن التوافق الكمي بين القيم المحسوبة والمرجعية، بانحراف يقل عن ٦% للترددات وأقل من ٠.٥% لأطوال الروابط، يمنح هذه المنهجية مصداقية عالية كنموذج تصميم أولي، مما يقلل الاعتماد على التجارب المعملية المكلفة في المراحل الاستكشافية لأبحاث المواد المتقدمة (Curtarolo et al., 2013).

3.5. تقييم تأثير المستوى النظري ومجموعات الأساس

أظهرت المقارنة المنهجية بين الإعدادات الحسابية أن مستوى B3LYP مع مجموعات الأساس الموسعة مثل aug-cc-pVTZ يحقق التوازن الأمثل بين الدقة الطيفية والكلفة الحسابية للجزيئات غير الفلزية، حيث يعالج الارتباط الإلكتروني بكفاءة معقولة. ويُعد استخدام مجموعة SDD مع جهد القلب الفعال ضرورياً للفلزات القاعدية والانتقالية لتحسين وصف أطوال الروابط والترددات المنخفضة عبر معالجة التأثيرات النسبية بشكل فعال، مما يبرر تفوقها الواضح في حالة $MgCl_2$ و $ZnCl_2$.

3.2.4 الخاتمة والتوصيات

١. أثبتت المنهجية الحسابية المتبعة، خاصة عند مستوى B3LYP/aug-cc-pVTZ للمركبات القطبية و B3LYP/SDD للفلزات، كفاءة تنبؤية عالية للخصائص البنيوية والاهتزازية والإلكترونية، بهامش انحراف لا يتجاوز ١% عن البيانات المرجعية المعتمدة.



٢. تتراوح فجوات الطاقة الإلكترونية المحسوبة بين ٥.٧٠ eV و ٦.٥٦ eV، مما يُصنف المركبات المدروسة كعوازل واسعة الفجوة ذات شفافية محتملة، مع تباين وظيفي يعكسه مؤشرا الصلادة والإلكترونية المستنتجة. ٣.

٣. تمثل الترددات الاهتزازية المنخفضة ($> 150 \text{ cm}^{-1}$) في كلوريدات الفلزات مدخلاً واعداً لنمذجة الخصائص الحرارية والعزل في أطوارها المكثفة، بينما تدعم الإلكترونات العالية لـ F_2O تطبيقاته في التفاعلات الانتقائية وكيمياء الأسطح. ٤.

٤. يُوصى باعتماد الإعدادات B3LYP/SDD للفلزات و B3LYP/aug-cc-pVTZ للجزيئات غير الفلزية كبروتوكول قياسي في الدراسات الحاسوبية لأشباه المواد، مع الأخذ بعين الاعتبار تطبيق عوامل تصحيح الترددات المناسبة لكل دالة وظيفية.

٥. تقترح الدراسة توجيه الأبحاث المستقبلية نحو حسابات الحالة الصلبة الدورية (Periodic DFT) لمقارنة الفجوات الجزيئية بفجوات النطاق الدورية، وإجراء محاكاة الديناميكا الجزيئية لتقييم الاستقرار الحراري، ودراسة تأثير الأطوار المكثفة أو المذيبات على الخصائص الإلكترونية والاهتزازية..

المصادر

1. Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics (8th ed.). Wiley.
2. Atkins, P., & de Paula, J. (2014). Physical chemistry (10th ed.). Oxford University Press.
3. Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chemical Reviews, 104(10), 4303-4418.
4. Klingshirn, C. F. (2007). ZnO: Material, physics and applications. ChemPhysChem, 8(6), 782-803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>
5. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648-5652.
6. Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H., & Preuß, H. (1990). Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. Theoretica Chimica Acta, 77(3-4), 123-141.
7. Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press.



8. National Institute of Standards and Technology. (2024). NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (Release 23).
9. Huber, K. P., & Herzberg, G. (1979). Molecular spectra and molecular structure IV: Constants of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold.
10. Jensen, F. (2017). Introduction to computational chemistry (3rd ed.). Wiley.
11. National Institute of Standards and Technology. (2024). NIST Chemistry WebBook: Vibrational frequencies database.
12. Rothman, L. S., Gordon, I. E., Babikov, Y., et al. (2013). The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 130, 4-50.
13. Callaway, J. (1959). Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. Physical Review, 113(4), 1046-1051.
14. Robertson, J. (2006). High dielectric constant oxides. The European Physical Journal Applied Physics, 28(3), 265-291.
15. Cahill, D. G., Ford, W. K., Goodson, K. E., et al. (2003). Nanoscale thermal transport. Journal of Applied Physics, 93(2), 793-818.
16. Burriel, R., & Santamaría, J. (2018). Dielectric materials for electrical engineering. Wiley-ISTE.
17. Curtarolo, S., Setyawan, W., Wang, S., et al. (2013). The high-throughput highway to computational materials design. Nature Materials, 12(3), 191-201.
18. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. (2013). Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc..

JOBS



مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science



Print -ISSN 2306-5249

Online-ISSN 2791-3279

العدد التاسع والأربعون

٢٠٢٦ م / ١٤٤٨ هـ



مجلة العلوم الأساسية
للعلوم التربوية والنفسية وطرائق التدريس للعلوم الأساسية