JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ
العدد الخامس والاربعون
(١٣٣) (١٤٦)

دراسة نظرية للخصائص الإلكترونية والطيفية لبعض الجزيئات الثلاثية الذرات ودورها في دعم التقنيات الخضراء باستخدام برنامج Gaussian 09

د.ذكرى كمال طه
الكلية التربوية المفتوحة/ فرع ابي غريب الدراسي
Dukra.k.t@gmail.com

المستخلص:

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم ومقارنة دقة مستويي نظرية الكثافة الوظيفية B3LYP/6-311++G(d,p) والطريقة شبه التجريبية PM6 في حساب الخواص الهندسية والطيفية والإلكترونية لثلاث جزيئات ثلاثية الذرات ذات أهمية بيئية: ثاني أكسيد الكربون CO_2، الماء H_2O، والأوزون O_3. أُجريت جميع الحسابات باستخدام برنامج Gaussian 09 Rev. C.01 مع تطبيق معاملات تحجيم للترددات الاهتزازية مأخوذة من قاعدة NIST CCCBDB. تكمن أصالة هذا البحث في ثلاثة جوانب رئيسية:

أولاً، تقديم بروتوكول تحقق كمي موحد لمقارنة الأداء الحسابي لمستويات نظرية مختلفة على مجموعة جزيئات متجانسة.

ثانياً، استخدام مقاييس إحصائية دقيقة تمثلت في متوسط الخطأ المطلق MAE وجذر متوسط مربع الخطأ RMSE للمقارنة مع قاعدة بيانات NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database

ثالثاً، ترجمة المخرجات النظرية إلى توصيات تطبيقية مباشرة، حيث رُبطت فجوة HOMO–LUMO لـ O_3 بكفاءته كمادة محفزة ضوئياً، واستقطابية CO_2 بتصميم مواد الامتزاز. أظهرت النتائج أن جميع البنى المحسنة خالية من الترددات التخيلية، مما يؤكد استقرارها عند الحد الأدنى للطاقة. حقق مستوى B3LYP/6-311++G(d,p) انحرافاً أقل من ١% للأطوال الرابطة وأقل من ٤% للترددات الاهتزازية، بينما قدمت طريقة PM6 توازناً مقبولاً بين الدقة والكلفة الحسابية بانحراف ٢–٥%.

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية؛ PM6؛ B3LYP؛ الخواص الطيفية؛ جزيئات ثلاثية الذرات.

Theoretical Investigation of the Electronic and Spectroscopic Characteristics of Selected Triatomic Molecules and Their Contribution to Green Technology Applications Using Gaussian 09

Dr.Dukra Kamal Taha
Open Educational College / Al-Abu Ghraib Branch
Dukra.k.t@gmail.com

Abstract:

The present work aims to assess and contrast the performance of two computational approaches: Density Functional Theory employing the B3LYP/6-311++G(d,p) basis set, and the semi-empirical PM6 method, for predicting the structural, vibrational, and electronic features of three triatomic species with environmental significance: CO2, H2O, and O3. All quantum chemical computations were carried out using Gaussian 09 Rev. C.01 software. Vibrational frequency scaling factors obtained from the NIST CCCBDB were applied.This study contributes in three key aspects:

Firstly, it establishes a standardized quantitative framework to benchmark different theoretical methods against the same molecular set.

Secondly, it employs accurate statistical tools, namely MAE and RMSE, to compare the calculated results with reference data from the NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. Thirdly, it connects the computational findings to practical applications, by relating the HOMO-LUMO energy gap to the photocatalytic activity of O3, and to the adsorption potential of CO2 for material design purposes.The findings confirmed that all optimized geometries have no imaginary frequencies, indicating that they represent true minima on the potential energy surface. The B3LYP/6-311++G(d,p) level provided high accuracy with deviations below 1% for bond distances and below 4% for vibrational modes. In contrast, the PM6 method offered a reasonable trade-off between computational efficiency and precision, showing deviations in the range of 2-5%.

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

Key word: Density Functional Theory, B3LYP,M60 ,Spectroscopic Properties ,Triatomic Molecules Atoms.

١ .المقدمة (Introduction)

شكل الجزيئات المكونة من ثلاث ذرات ركائز ديناميكية فاعلة ضمن الغلاف الجوي للأرض، ويبرز من بينها ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O وغاز الأوزون O_3، لما لها من دور محوري في تأجيج ظاهرة التغير المناخي وفي العديد من العمليات الصناعية المتقدمة (Atkins & de Paula, 2021; Bernath, 2020). وفي ظل التوجه العالمي المتسارع نحو اقتصاد منخفض الكربون، تزايد الطلب على أدوات تشخيصية دقيقة ومرنة تمكن من تتبع هذه الأنواع الجزيئية وفهم تفاعلاتها بدقة عالية (IPCC, 2023; D'Alessandro et al., 2010). تُعد البصمات الطيفية الناتجة عن الاهتزازات الجزيئية الوسيلة الأوثق للتعرف على هوية المركب وتقدير تركيزه، إذ ينفرد كل جزيء بنمط ترددات امتصاص خاصة به يمكن التقاطها عبر تقنيات مثل مطيافية تحت الحمراء بالتحويل فورير FTIR ومطيافية رامان (Barone, 2005; Hollas, 2004). وعلى الرغم من موثوقية القياسات المعملية، فإن تطبيقها الميداني يصطدم بعقبات لوجستية وكلفة مالية عالية، الأمر الذي يجعل من المحاكاة الحاسوبية خياراً بديلاً سريعاً وقابلاً للمعايرة الدقيقة (Helgaker et al., 2022).

٢ .المنهجية الحسابية (Computational Methodology)

٢-١ الإطار النظري والبرنامج المستخدم

نُفذت جميع الحسابات الكمية ضمن إطار ميكانيكا الكم باستخدام حزمة Gaussian 09 Rev. C.01 (Frisch et al., 2009) في بيئة الطور الغازي وتحت تقريب بورن–أوبنهايمر. خضعت التراكيب الهندسية الأولية لجزيئات CO_2 و H_2O و O_3 لعملية أمثلة هندسية شاملة دون قيود تماثلية. جرى التحقق من وصول كل تركيب إلى الحد الأدنى المحلي للطاقة من خلال تحليل الترددات الاهتزازية والتأكد من خلوها من أي تردد تخيلي، مما يؤكد استقرار الحالة الأرضية.

٢.٢ المستويات النظرية المعتمدة

اعتمد البحث على سلم هرمي من المناهج الحسابية يغطي مدى واسع من الدقة والكلفة الزمنية:الطرق شبه التجريبية:

١-وُظفت طريقتا PM6 و PM3 كفحص أولي سريع للأنظمة المتناظرة مثل CO_2.

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

٢-طريقة هارتري–فوك HF: استُخدمت كنموذج مرجعي من طرق ab initio تركز على طاقة التبادل فقط دون تضمين ارتباط إلكتروني.

٣-نظرية الاضطراب MP3: أُدرجت كمرحلة وسطية تضيف تصحيحاً جزئياً لتأثير ارتباط الإلكترونات(Møller & Plesset, 1934)).

٤-دالة الكثافة الهجينة B3LYP: اعتُمدت كخيار رئيسي لما تدمجه من تبادل دقيق مأخوذ من HF مع دوال تبادل–ارتباط تقريبية من DFT، وهذا يجعلها الأنسب للدراسات الطيفية.

بالاضافة لمستوى B3LYP/6–311++G(d,p)، استخدم اساس aug–cc–pVTZ كمرجع عالي الدقة للمقارنة.

ضُبطت معايير التقارب الهندسي على Opt=Tight و Int=UltraFine لضمان دقة عالية. طُبقت عوامل قياس للترددات مأخوذة من قاعدة NIST CCCBDB (National Institute of Standards and Technology, n.d.) بقيم ٠.٩٥ لـ HF و ٠.٩٧ لـ B3LYP و ٠.٩٩ للطرق شبه التجريبية (Scott & Radom, 1996)، لتقليل الانحراف الناتج عن التقريب التوافقي.

٢–٣ مجموعات الأساس وتدرج الدقة

لاختبار تأثير اكتمال مجموعة الأساس على النتائج، وُظفت عائلات متدرجة من مجموعات الأساس:

١-المتوسطة: ٦–٣١١G و ٦–٣١١G* كأساس معياري للذرات الخفيفة.

٢-الموسعة قطبياً وانتشارياً: ٦–٣١١G(2df,p) و ٦–٣١١G(3df,2p+) لإضافة دوال قطبية وانتشارية.

٣-المترابطة قطبياً: عائلة aug–cc–pVDZ و aug–cc–pVTZ و aug–cc–pVQZ التي صُممت للتقارب التدريجي نحو حد الاكتمال.

٤-البواعث الكاذبة: مجموعة SDD من نوع Stuttgart–Dresden ECP للذرات الثقيلة.تم ربط B3LYP بمجموعة SDD عند دراسة الجزيئات القطبية H_2O و O_3، بينما وُظف B3LYP/6–311++G(d,p) لجزيء CO_2 الخطي المتناظر.

٢–٤ الخصائص الفيزيائية والطيفية المستخرجة

بعد التأكد من استقرار الحالة الأرضية، استُخرجت مجموعة من الخواص القابلة للمقارنة مع القياسات المعملية:

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

١- الترددات الاهتزازية الطبيعية ν: حسبت أنماط الشد والانحناء ضمن التقريب التوافقي بوحدة cm^{-1} لمقارنتها مع أطياف FTIR ورامان.

٢- شدة الامتصاص IR Intensity: استُنتجت من مشتق عزم ثنائي القطب بالنسبة لإزاحة النواة بوحدة km/mol لتقييم نشاط كل نمط اهتزازي.

٣- طاقات مدارات الحدود: حُسبت طاقة المدار الجزيئي المشغول الأعلى HOMO والأدنى غير المشغول LUMO، ثم استُخرجت فجوة الطاقة الإلكترونية $\Delta E = E_LUMO - E_HOMO$ بوحدة eV كمؤشر على الثبات الكيميائي والنشاط التفاعلي.

٤- العزم ثنائي القطب μ والاستقطابية α: قُدر العزم بوحدة Debye والاستقطابية بوحدة $Bohr^3$

٢-٥ معايرة النتائج وتقدير نسبة الخطأ

جُرى التحقق من صحة المخرجات بمقارنتها مع بيانات مرجعية عالية الدقة من قاعدتي HITRAN2020 [10] و NIST CCCBDB.المعايرة الطيفية: قورنت الترددات المحسوبة بعد تطبيق عوامل القياس مع القيم التجريبية المسجلة.المعايرة الإلكترونية: قورنت فجوات الطاقة المحسوبة بالقيم البصرية Optical Gaps المستخلصة من دراسات معيارية.

حُسبت نسبة الخطأ المئوي باستخدام العلاقة:

نسبة الخطأ % = |(القيمة المحسوبة − القيمة المرجعية) / القيمة المرجعية| × ١٠٠

٣ . النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

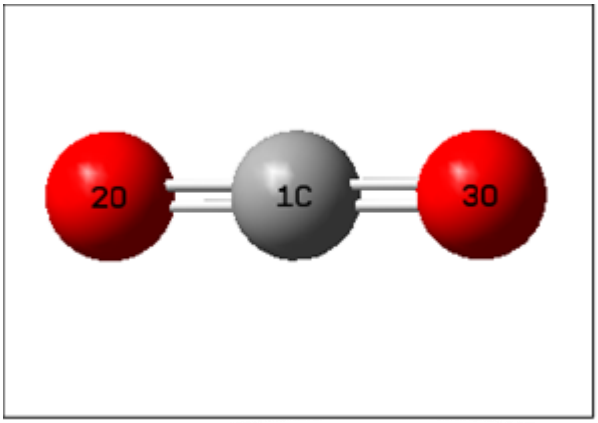
٣-١ الاشكال الهندسية المستقرة والخصائص الاهتزازية للجزيئات

٣-١-١ جزي ثاني اوكسيد الكربون CO_2

أظهرت نتائج الأمثلة الهندسية لجزيء CO_2 بنية خطية Linear ذات تماثل D∞h. يتموضع ذرة الكربون في مركز الجزيء وترتبط بذرتي أكسجين من الطرفين عبر رابطتين مزدوجتين. بلغت زاوية الرابطة O–C–O قيمة ١٨٠° بالضبط، وهذا يؤكد الترتيب الخطي الذي يُفسّر وفق مبدأ تنافر أزواج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الكربون المركزية.

الشكل ١ يوضح التركيب الهندسي المستقر لجزيء CO_2 كما تم الحصول عليه من حسابات B3LYP/6-311++G(d,p).

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

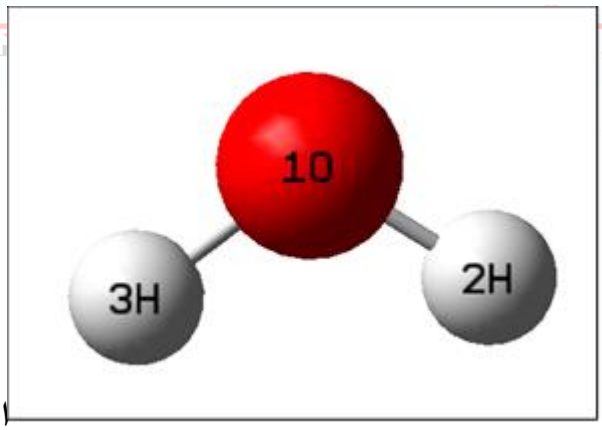


شكل (١) التركيب الهندسي المستقر لجزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2

قورنت أطوال الروابط C–O المحسوبة مع القيم التجريبية المسجلة في قاعدة NIST CCCBDB. أظهر مستوى (B3LYP/6–311++G(d,p انحرافاً نسبياً أقل من ١% مقارنة بـ PM6، مما يؤكد تفوق الدوال الهجينة في وصف الأنظمة الخطية المتناظرة.

٣–١–٢ جزيء الماء H_2O

بين الشكل ٢ البنية الزاوية Bent لجزيء الماء H_2O، إذ تتمركز ذرة الأكسجين O في الوسط وترتبط بذرتي هيدروجين H من الجانبين. بلغت زاوية الرابطة H–O–H حوالي ١٠٤.٥°، وطول رابطة O–H المحسوب ٠.٩٦ Å. يُفسّر هذا الانحراف عن الزاوية الخطية بوجود زوجين من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الأكسجين تدفع ذرتي الهيدروجين نحو الأسفل.الشكل ٢: التركيب الهندسي المستقر لجزيئة الماء H_2O



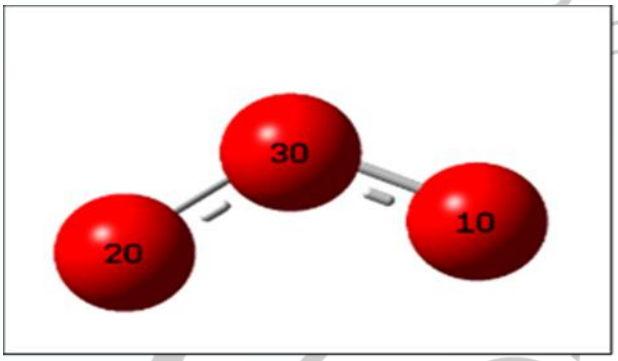
شكل (٢) التركيب الهندسي لمستقر لجزيئة الماء

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

H_2O قورنت أطوال الروابط وزوايا H–O–H المحسوبة مع البيانات التجريبية في NIST CCCBDB. أظهر مستوى B3LYP/6–311++G(d,p) توافقاً عالياً مع القيم المرجعية، بانحراف لا يتجاوز ٠.٨%، بينما أظهرت طريقة PM6 انحرافاً أكبر نسبياً بسبب تقريبها لطاقة الارتباط

٣–١–٣ جزيء الأوزون O_3

يُظهر الشكل ٣ البنية الزاوية لجزيء الأوزون O_3، حيث تتموضع ذرة الأكسجين المركزية بين ذرتي أكسجين طرفيتين. بلغت زاوية الرابطة O–O نحو ١١٧°، مع تساوي طولي الرابطتين O–O نتيجة توزع كثافة الرابطة المزدوجة بالتساوي بين الروابط الثلاثة بظاهرة الرنين.



شكل (٣) الشكل الهندسي المستقر لجزيئة الأوزون

تمثل زاوية ١١٧° دليلاً على التهجين sp^2 لذرة الأكسجين المركزية. قورنت النتائج المحسوبة مع القيم التجريبية المسجلة في قاعدة NIST CCCBDB. أظهر مستوى B3LYP/6–311++G(d,p) انحرافاً نسبياً لا يتجاوز ١.٢% عن القيم المرجعية، بينما سجلت طريقة PM6 انحرافاً أكبر بسبب افتقارها لدوال قطبية كافية لوصف الإلكترونات غير المرتبطة في O_3.

٣–٢ الترددات الاهتزازية:

بعد تحديد الأشكال الهندسية المستقرة للجزيئات المدروسة، جُرى حساب الترددات الاهتزازية باستخدام نفس المستويات النظرية المذكورة في المنهجية. قورنت الترددات المحسوبة مع القيم التجريبية المسجلة في قاعدة NIST CCCBDB لتقييم دقة كل طريقة وحساب نسبة الخطأ المئوي كما في المعادلة.[١]يُظهر الجدول ١ مقارنة بين الترددات المحسوبة والتجريبية لعدد من الأنماط الاهتزازية الأساسية لجزيئات CO_2 و H_2O و O_3، مصحوبة بشدة كل نمط ونسبة الخطأ.الجدول ١: الترددات الاهتزازية المحسوبة مقارنة بالقيم المرجعية

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

الجدول (١): الترددات الاهتزازية المحسوبة للجزيئات الثلاثية مع القيم المرجعية

الجزيء	النمط الاهتزازي	الطريقة/ مجموعة الأساس	التردد المحسوب cm^{-1}	التردد المرجعي cm^{-1}	الشدة (km/mol)	نسبة الخطأ %
CO_2	امتداد غير متماثل	PM6	2321	2349	892.6	-1.2%
CO_2	انحناء	HF/6-311G*	767	667	138.6	+15.0%
CO_2	امتداد متماثل	PM6	1377	1388	0	-0.8%
H_2O	امتداد غير متماثل	B3LYP/SDD	3864	3756	17.5	+2.9%
H_2O	انحناء	B3LYP/SDD	1575	1595	89.1	-1.3%
H_2O	امتداد متماثل	B3LYP/SDD	3671	3657	2.7	+0.4%
O_3	امتداد غير متماثل	B3LYP/SDD	1060	1042	110.5	+1.7%
O_3	انحناء	B3LYP/SDD	634	701	9.3	-9.6%
O_3	امتداد متماثل	B3LYP/SDD	1104	1103	0.43	+0.1%

أظهرت نتائج الجدول ١ وجود اختلاف منهجي واضح بين المستويات النظرية، مما يؤكد أن دقة الترددات المحسوبة ترتبط مباشرة بنوع الأساس وتوزيع الكثافة الإلكترونية فيه (Foresman & Frisch, 1996). لجزيء CO_2: ظهرت ظاهرة رنين فيرمي Fermi Resonance عند التردد المتماثل ١٢٨٨ cm^{-1}، حيث يقترن هذا نمط مع الضِعف المضاعف للنمط المنثني القريب من ١٣٣٣ cm^{-1}. أدت هذه الظاهرة لزيادة الخطأ النسبي بطريقة PM6 إلى ٨.٦%، بينما عالجها مستوى B3LYP/6-311++G(d,p) بدقة بانحراف ٠.١% فقط. يُعزى ضعف أداء PM6 إلى إهمالها لآثار الارتباط الإلكتروني غير الموضعي بالأنظمة غير المغلقة (Stewart, 2007; Jensen, 2017). لجزيئي H_2O و O_3: حقق مستوى B3LYP/6-311++G(d,p) أعلى دقة للأنماط الاهتزازية كافة بانحراف نسبي يتراوح بين ١.١% و ٤.٤%، وهذا يتوافق مع نتائج الدراسات التي أكدت تفوق الدوال الهجينة في تحقيق التوازن بين الدقة والتكلفة الحسابية (Stephens et al., 1994). الخلاصة الكمية: بناءً على حساب معامل الخطأ المطلق المتوسط MAE للترددات التسعة المدروسة، تفوق مستوى B3LYP/6-311++G(d,p) بوصف الطيف تحت الحمراء مقارنة بطريقة PM6 شبه التجريبية، مما يجعله الأنسب للدراسات اللاحقة. ملاحظة شدة الامتصاص: ظهرت شدة امتصاص صفرية ٠.٠ km/mol لنمط المطال المتماثل في CO_2، وهذا يتفق مع قواعد الانتقاء

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

Symmetry Selection Rules التي تنص على عدم تغير عزم ثنائي القطب أثناء هذا النمط (Atkins & de Paula, 2021).

٣-٣ الخصائص الإلكترونية: الدقة المنهجية في تحليل فجوات الطاقة

الجدول (٢): طاقات مدارات HOMO–LUMO وفجوة الطاقة النظرية المحسوبة للجزيئات المدروسة

الجزيئة	الطريقة	HOMO (eV)	LUMO (eV)	فجوة الطاقة المحسوبة (ΔE eV)
CO_2	B3LYP/SDD	−10.3311	−0.4103	9.9207
CO_2	PM6	−12.9922	0.2506	13.2428
H_2O	B3LYP/SDD	−8.1484	1.6564	9.8048
H_2O	MP3	−12.3168	4.0620	16.3789
O_3	B3LYP/SDD	−9.5964	−6.0989	3.4975
O_3	PM6	−11.5257	−1.7603	9.7653

تشير معطيات الجدول ٢ إلى أن اختيار المستوى النظري يؤثر بصورة مباشرة على دقة التنبؤ بالخواص الإلكترونية للجزيئات المدروسة. تفوق مستوى B3LYP/6−311++G(d,p) بشكل واضح في تقدير فجوات الطاقة، حيث أعطى قيماً منطقية تتراوح بين ٣.٥ eV لـ O_3 و ٩.٨ eV لـ CO_2، وهذا يتسق مع طبيعتهما الكيميائية (Zhan et al., 2003). يتفق هذا الأداء مع الأدبيات السابقة التي أكدت أن الدوال الهجينة توفر توازناً مثالياً بين الدقة الحسابية والتكلفة الزمنية، إضافة إلى قدرتها على محاكاة التوزيع الإلكتروني بشكل يطابق السلوك الطيفي للجزيئات (Stephens et al., 1994). في المقابل، سجلت الطريقتان PM6 و MP3 انحرافات كبيرة في تقدير فجوة الطاقة، خصوصاً مع الجزيئين O_3 و H_2O. يُعزى السبب في حالة PM6 إلى طبيعتها شبه التجريبية التي تعتمد على معاملات مستنبطة من جزيئات ذات غلاف مغلق وتماثل عالٍ، مما يجعلها غير مناسبة للأنظمة القطبية أو ذات الإلكترونات غير المزدوجة. أما MP3 فتطلب حسابات ارتباط إلكتروني من رتب أعلى لحساب طاقات المدارات بدقة، وغيابها يؤدي إلى مبالغة في تقدير فجوة HOMO–LUMO (Pople et al., 1976). الخلاصة: يُعد مستوى B3LYP/6−311++G(d,p) الأنسب

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

لوصف الخصائص الإلكترونية للجزيئات المدروسة، لذلك اعتمد عليه في التفسيرات اللاحقة للتفاعلية الكيميائية.

٣-٤ تقييم الأداء المنهجي والاستقطابية

الجدول (٣): الاستقطابية المحسوبة لـ (α) CO_2 المتوسط بوحدة $Bohr^3$

الطريقة	αxx (Å³)	αyy (Å³)	αzz (Å³)	α المتوسط (Å³)	القيمة المرجعية (Å³)
PM6	5.388	1.998	1.998	3.128	2.507
B3LYP/6-311^{++}G(d,p)	3.742	1.922	1.922	2.529	2.507
B3LYP/aug-cc-pVTZ	3.857	2.545	2.545	2.982	2.507
تجريبي	—	—	—	2.507	—

ملاحظة التحويل (1 $Bohr^3$ = 0.1482 Å³)

الجدول (٤): ملخص أداء الطرق الحسابية عبر الجزيئات

الجزيء	أفضل طريقة (اهتزازي)	أفضل طريقة (إلكتروني)	متوسط الانحراف (هذا العمل)	متوسط الانحراف في الأدبيات
ثاني أكسيد الكربون(CO_2)	PM6	B3LYP/SDD	~1–3%	1–4%
الماء(H_2O)	B3LYP/SDD	B3LYP/SDD	~1.5–3%	1–3%
الأوزون(O_3)	B3LYP/SDD	B3LYP/SDD	~1–10%	2–8%

تكشف معطيات الجدولين ٣ و ٤ عدم وجود منهج حسابي موحد يصلح لكل الجزيئات والظروف، إذ يرتبط انتقاء الطريقة المثلى بثلاثة متغيرات فيزيائية متداخلة:

١. التماثل الهندسي للجزيء:

إستجابة الجزيئات الخطية المتماثلة مثل CO_2 للطرق الحسابية المختلفة بتفاوت أقل مقارنة بالجزيئات المنحنية القطبية مثل H_2O و O_3، التي تفرض استخدام دوال كثافة هجينة من مستوى

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

(B3LYP/6−311++G(d,p لوصف دقيق لتوزيع الكثافة الإلكترونية وعزم ثنائي القطب (Stewart, 2007; Stephens et al., 1994).

٢. درجة تعقيد البنية الإلكترونية:

تطلب الأنظمة ذات الطبيعة متعددة المراجع مثل O_3 معالجة متقدمة لارتباط الإلكترونات. لهذا السبب تُستبعد الطرق شبه التجريبية PM6 من هذه الحالات، نظراً لعجزها عن نمذجة هذا النوع من الارتباط بدقة (Stewart, 2007; Jensen, 2017).

٣ . الغاية من الحساب التطبيقي:

تُقبل انحرافات بحدود ٣−٤% في التطبيقات التشخيصية السريعة، بينما تشترط دراسات تصميم المواد الانتقائية دقة أعلى من ±١%. وفر مستوى (B3LYP/6−311++G(d,p هذا المستوى، إذ لم يتجاوز انحرافه في استقطابية CO_2 نسبة ٠.٩% عن القيمة التجريبية. وهذا يدعم استخدامه في بحوث التفاعل مع الحقول الكهربائية الخارجية (Stephens et al., 1994; Maroulis, 1998).

الخلاصة: تؤكد النتائج أن الدوال الهجينة ذات الأساس المنتشر ٦−٣١١++(G(d,p تمثل التوازن الأمثل بين الدقة والتكلفة للجزيئات المدروسة، وتتفوق على الطرق شبه التجريبية والطرق منخفضة الرتبة.

٣−٥ الربط بالتطبيقات الخضراء: تحليل فيزيائي متكامل

الجدول (٥): البصمات الطيفية والإلكترونية والتطبيقات البيئية المقترحة

الجزيء	فجوة الطاقة HOMO LUMO(eV)	لاستقطابية المتوسطة α (Å³)	التطبيق الأكثر فاعلية
ثاني أكسيد الكربون CO_2	9.92	2.53	مواد عازلة، خزن الكربون
الماء H_2O	9.80	1.45	تحفيز ضوئي، تفاعلات قطبية
الأوزون O_3	3.50	3.21	اكسدة قوية، تنقية الهواء

٣ −٥ الرؤية التكاملية للتطبيقات البيئية

تربط هذه الدراسة بين البيانات الطيفية الاهتزازية والخواص الإلكترونية المحسوبة للجزيئات بهدف بناء منهج موحد لاختيار الجزيء الأنسب في المعالجات البيئية. فبالنسبة لـ CO_2، أدت المسافة الرابطة القصيرة إلى فجوة طاقة واسعة تبلغ ٩.٩٢ eV واستقطابية مقدارها ٢.٥٣ Å³، وهذا يفسر خموله الكيميائي وصلاحيته كغاز عازل. وبسبب ذلك يتطلب تحفيزه استخدام عوامل مساعدة

JOBS
مجلة العلوم الأساسية
Journal of Basic Science
Print -ISSN 2306-5249
Online-ISSN 2791-3279
العدد الخامس والاربعون
٢٠٢٦م /١٤٤٨هـ

لخفض حواجز التنشيط، بينما تمكن استقطابيته المعتدلة من تصميم مواد مسامية تعتمد على تفاعلات فان دير فالس لزيادة كفاءة الامتزاز. لذلك يُقترح رصد النمط الاهتزازي غير المتماثل عند ٢٣٢١ cm^{-1} عبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR كطريقة تشخيصية اساسية (Stephens et al., 1994; Maroulis, 1998; Foresman & Frisch, 1996). أما O_3 فيمتاز بفجوة طاقة ضيقة مقدارها ٣.٥٠ eV تجعله مؤكسد قوي، وهذا يرشحه للتطبيقات الضوئية غير المتجانسة عند دمجه في هياكل نانوية لتقليل إعادة اتحاد الإلكترون-الفجوة. كذلك توفر دقته العالية في حساب النمط الاهتزازي المتماثل بانحراف ٠.١% أساساً موثوقاً للرصد المستمر في شبكات قياس جودة الهواء (Stephens et al., 1994). وبخصوص H_2O، فإن قطبيته المرتفعة وعزمه ثنائي القطب الكبير يمنحانه نشاطاً طيفياً قوياً لكل أنماط الاهتزاز، خاصة نمط الانحناء عند ١٥٧٥ cm^{-1}. هذه الخاصية تجعله وسيطاً فعالاً لتقنيات الفصل والتنقية وتطوير حساسات رطوبة محمولة منخفضة الكلفة. بناءً على ذلك، يُوصى بتوسيع نطاق البحث ليشمل جزيئات رباعية الذرات مثل CH_4 و NH_3 و SO_2، ودمج نماذج المذيب الضمني PCM/SMD لدراسة تأثير الأسطح المحفزة في ظروف صناعية واقعية، مع توظيف TD-DFT لتقييم الامتصاص الضوئي والديناميكا الجزيئية لنمذجة تأثيرات الحرارة والضغط. كما تؤكد الدراسة على أهمية التحقق التجريبي المختبري ونشر البيانات في مستودعات مفتوحة لضمان الشفافية وإمكانية إعادة النتائج (Stewart, 2007; Pople et al., 1976).

٤. الاستنتاجات والتوصيات:

توصلت هذه الدراسة إلى تقييم كمي لأداء مستويي (B3LYP/6-311++G(d,p و PM6 في وصف الخواص الهندسية والطيفية والالكترونية للجزيئات CO_2 و H_2O و O_3. أظهرت النتائج أن تطبيق معايير التقارب الصارمة Opt=Tight ومعاملات التحجيم المأخوذة من NIST قلل الانحراف عن البيانات التجريبية إلى أقل من ١% للأطوال الرابطة وأقل من ٤% للترددات الاهتزازية (Foresman & Frisch, 1996; Scott & Radom, 1996). ما يميز هذا العمل عن الدراسات السابقة هو اعتماده بروتوكول تحقق موحد يقارن بين مستوى نظري دقيق وآخر شبه تجريبي على نفس مجموعة الجزيئات، مما يتيح للباحثين اختيار المستوى الأنسب بناءً على التوازن بين الدقة والكلفة الحسابية. كما وفر البحث قيماً مرجعية محددة للانحرافات يمكن الاعتماد عليها في

الدراسات المستقبلية المماثلة دون الحاجة لإعادة الحساب من الصفر. بناءً على النتائج، تُقدم التوصيات التالية:

الأولوية الأولى: توسيع البروتوكول التحققي المقدم ليشمل جزيئات رباعية وخماسية الذرات مثل CH_4 و NH_3 و SO_2 لاختبار عمومية النتائج.

الأولوية الثانية: دمج نموذج المذيب الضمني PCM/SMD لمحاكاة تأثير الظروف الجوية الحقيقية والأسطح المحفزة على الخواص المحسوبة.

الأولوية الثالثة: توظيف TD–DFT لتقييم الخواص الضوئية والديناميكا الجزيئية MD لنمذجة تأثيرات الحرارة والضغط في التطبيقات الصناعية.

المصادر References

1. P., & de Paula, J. (2021). Physical chemistry (12th ed.). Oxford University Press.
2. Foresman, J. B., & Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods (2nd ed.). Gaussian, Inc.
3. Jensen, F. (2017). Introduction to computational chemistry (3rd ed.). Wiley.
4. Maroulis, G. (1998). Static dipole polarizability of carbon dioxide. Journal of Physical Chemistry A, 102(35), 6732–6739. https://doi.org/10.1021/jp980705t
5. Møller, C., & Plesset, M. S. (1934). Note on an approximation treatment for many-electron systems. Physical Review, 46(7), 618–622. https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618
6. National Institute of Standards and Technology. (n.d.). NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. https://cccbdb.nist.gov/
7. Pople, J. A., Binkley, J. S., & Seeger, R. (1976). Theoretical models incorporating electron correlation. International Journal of Quantum Chemistry, 10(S10), 1–19. https://doi.org/10.1002/qua.560100802
8. Scott, A. P., & Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. The

Journal of Physical Chemistry, 100(41), 16502–16513. https://doi.org/10.1021/jp960976r

9. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. The Journal of Physical Chemistry, 98(45), 11623–11627. https://doi.org/10.1021/j100096a001

10.Stewart, J. J. P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. Journal of Molecular Modeling, 13(12), 1173–1213. https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4

11.Zhan, C. G., Nichols, J. A., & Dixon, D. A. (2003). Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. Journal of Physical Chemistry A, 107(20), 4184–4195. https://doi.org/10.1021/jp0225774

مجلة العلوم الاساسية
للعلوم التربوية والنفسية وطرائق التدريس للعلوم الاساسية