

ءراسفة الخواص الطقففة والءرارة لءرفئفف ($\text{Se}_2\text{Br}_2, \text{Se}_2\text{I}_2$)

هنء اءمء مءمء

كلفة ءرففة للعلوم لصفرة - ءامعة بابل

Abdalah_33@yahoo.com

الءلاصة

ءم فف هءا البءء ءراسفة الخواص الطقففة والءرارة لءرفئفف ($\text{Se}_2\text{Br}_2, \text{Se}_2\text{I}_2$)، وءراسفة منءنف للءهرء للآصرفئف (Se-Br)، اء كانء طاقفة الانءلال لءرفئفة (Se_2Br_2) هف (4eV) و لءرفئفة (Se_2I_2) هف (3eV)، كذلك ءم ءراسفة انماط اهءزاز الءرفئفف. بفئء نءائء ءراسفة أن اعلى مءار ءرفئف مشءول (HOMO) كان عئء القفمة (-9.58248 eV) لءرفئفة (Se_2Br_2) و قفمءه (-9.44205eV) لءرفئفة (Se_2I_2)، اءصافه الى ءلك ءم ءساب كءافه الشءنة الكلفة وءهء الكهروسلبفة للءرفئفف ببعدفئ وءلاءة ابعاء.

ءم ءراسفة سلوك الخواص ءرموءفنامفكفة مءل ءرارة ءكوفئ و الانءالبف و الانءروبي و السعة ءرارة و طاقفة ءبب ءرارة للءرفئفف كءالة لءرءاء ءرارة و عئء مءى من لءرءاء ءرارة (100-1000)K وء ءء أن قفم هءه الخواص ءزءاء بفرارة ءرارة ءرارة ماعءا طاقفة ءبب ءرارة فأنها ءءناقص بفرارة لءرءاء ءرارة. الكءماء المءءاحة: الخواص الطقففة، الخواص ءرارة، ءرفئفة، اهءزاز، بعء واءء.

Abstract

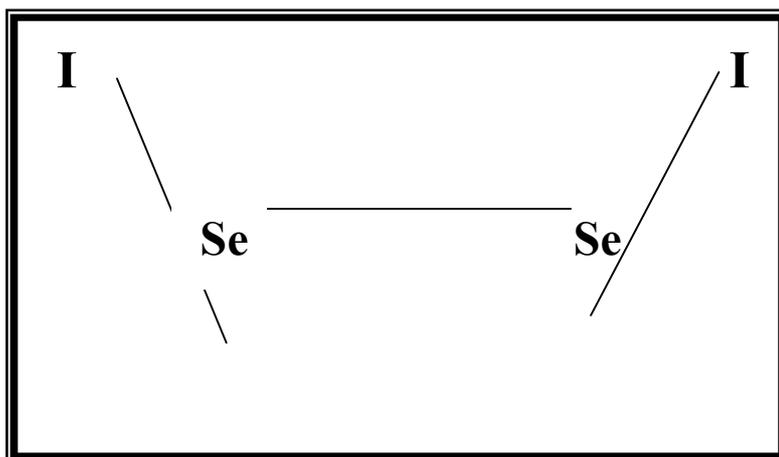
In present work, we studied the spectroscopic and thermodynamic properties for ($\text{Se}_2\text{Br}_2, \text{Se}_2\text{I}_2$) molecules. This study included the potential of bonds (Se-Br, Se-I). The results showed that the spectral dissociation energy for (Se_2Br_2) molecule which was (4eV) and for (Se_2I_2) molecule was (3eV) and the vibration modes for the two molecules were studied. From the results, the high occupied molecular orbital (HOMO) calculated equals (-9.58248eV) and (-9.44205eV) for (Se_2Br_2) and (Se_2I_2), respectively, also we calculated the total charge density and electrostatic potential in 2-D and 3-D.

The Thermodynamic properties behavior have been studied as a function of temperatures in the range (100-1000)K. The results show that the heat of formation, enthalpy, heat capacity and entropy are increasing with increase the temperature, while Gibbs energy was decrease with the increasing the temperature.

Keywords: Spectroscopic properties, Thermal properties, molecuer vibration, one dimention.

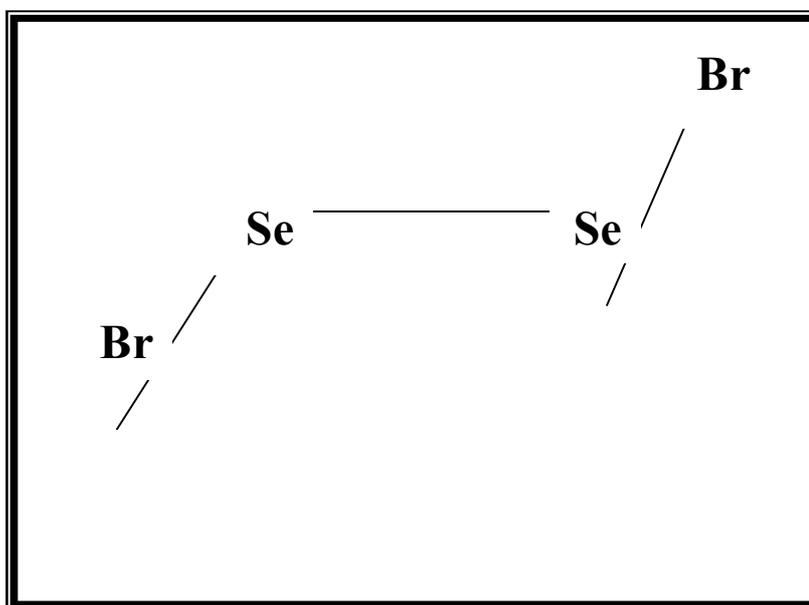
المءمءة

لءء ءءاول هءا البءء ءراسفة نوع من انواع الءرفئفاء ءقففة وءف ءعرف بـ "سلفبفئوم-اءاءف هالفء" (Selenium -monohalid)، وء ءم ءراسفة ءرفئفف ($\text{Se}_2\text{Br}_2, \text{Se}_2\text{I}_2$). وهئالك شكلفئ لهءه الءرفئفاء فمكن ان ءأءها، فالشكل الاول هو شكل القارب (Boat form) و عئءها فكون وءع الهالفء بشكل (Cis) وكمافف الشكل (1).



شكل (1): يوضح شكل القارب (Boat form)(Cis) لجزيئة سيلينيوم-هاليد

اما الشكل الآخر لجزيئه السيلينيوم- هاليد فهو شكل الكرسي (Chair form) حيث يكون وضع الهاليد بشكل (Trans) كما في الشكل (2). وبهذا تمتلك الجزيئة عزم ثنائي قطب وعندها يمكن ان تكون فعالة في منطقة (IR) وهو الشكل الجزيئي الذي تم اعتماده عند حساب الخواص الطيفية كالترددات لكل نمط اهتزازي (Clyde *et al* 1983; Wood Wards and Hoffmann,1970).



شكل (2): يوضح شكل الكرسي (Chair form)(Trans) لجزيئة سيلينيوم - هاليد

الجزء النظري

ان تقلص وتمءء الأواصر الكيمياءية التي تربط ذرات النظام الجزيئي يشبه الى حد ما سلوك النابض الذي يخضع لقانون هوك (Hook * sLow) [Wood Wards and. Hoffmann (1970)] ونتيجة لذلك يدعى نموذج الجريئة الثنائية الذرة بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط (Harmonic Oscillator Model) وان التردد الكلاسيكي لهذا المتذبذب يعطى بالعلاقة [Steel(1971), King(1964)] :

$$v_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Joules} \quad \dots\dots \quad (1)$$

وهذه المعادلة تصف الحركة الاهتزازية للجزيئة الثنائية الذرة، حيث k هو ثابت القوة و m تمثل الكتلة المختزلة . ان اهتزاز الجزيئات ليس في الحقيقة اهتزازا توافقيا بسيطا ، فعند تقلص الاصرة فان الذرات تقترب من بعضها وتزداد الطاقة كي تمكن الذرات من القيام بشغل ضد قوى التنافر كما ان مط الاصرة يؤدي الى ابتعاد الذرات عن بعضها مما يتطلب طاقة الى ان تصل الى نقطة تفقد عنءا الاواصر مرونتها فتتفكك، وممكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب اللاتوافقي المهتز باستخدام معادلة شرودنكر ومعادلة الجهد اللاتوافقي لمورس للحصول على المستويات الاهتزازية بدلالة العءء الكمي الاهتزازي كالأتي : [Gbori: Csonka and Krisztina Elias,(1996)]

$$E_v = (V + \frac{1}{2}) v + (V + \frac{1}{2})^2 v X_e - (V + \frac{1}{2})^2 v X_e^2 \quad \dots\dots \quad (2)$$

حيث ان:

$$V = 0, 1, 2, 3, \dots\dots \quad v: \text{العءء الكمي الاهتزازي ويأخذ القيم}$$

X_e : ثابت اللاتوافقية ويكون ذو قيمة موجبة.

v : يمثل التردد الكلاسيكي.

يعتمء طيف اهتزاز الجزيئات متعددة الذرات على القيم النسبية لعزوم القصور الذاتية ألرئيسية فلو اخءنا جزيئة عءء ذراتها N فان العلاقة 3N-6 تصف الحركة الاهتزازية للجزيئات غير الخطية وهو ما يعرف بأنماط اهتزاز الجزيئة Mode of vibration وبذلك فان حساب مستويات الطاقة للجزيئات المتعددة الذرات تعطى بالعلاقة [Kwok.(2007)]:

$$\sum_{ij}^{3N} L_j (F_{ij} - \lambda G_{ij}) \quad \dots\dots \quad (3)$$

حيث ان F_{ij} : يمثل عنصر مصفوفة ثوابت القوى

G_{ij} : عنصر مصفوفة الكتل الذرية

L_j : يمثل قيم معاملات الجمع الواصفة للاءءائي المهتز

λ بدالة القيم الذاتية وتعطى بالعلاقة [Revanasiddappa & Raghavendra, (2007)]:

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

حيث ان:

C: سرعة الضوء ; التردد الاهتزازي التوافقي بوءءة cm^{-1}

اما الجهد الكهروستاتيكي فيعرف على انه نسبة الطاقة الكهربائية للجزيئة الى مقدار شءنتها، او انه طاقة الجهد للجزيئة، اما جهد الجزيئة الناتج من توزيع الالكترن والشحنات النووية فيعطى بالعلاقة : [Samulski, 2001]

$$V = \sum \frac{Z_A}{r - r_A} \quad \dots(5)$$

حيث ان:

r : يمثل البعد بين النقطة والشحنة النقطية Z_A

$\rho(r)$: كثافة الشحنة النقطية ; r_A : نصف قطر الذرة

اما بالنسبة للخواص الترموديناميكية حيث تتمركز الدراسة في هذا المجال على العلاقة الكمية بين الطاقة الحرارية والاشكال الاخرى من الطاقة، فالانثالبي Enthalpy هي واحدة من دوال الحالة التي يمكن اعتبارها دالة للضغط ودرجة الحرارة وللطاقة الداخلية، وهي تعطى بالعلاقة التالية [Samulski, 2001; Frisch, 2009]:

$$H = U + nRT \quad \dots(6)$$

$$H = U + PV \quad \dots(7)$$

حيث ان $PV = nRT$

وان

P : الضغط ; V : الحجم ; n : عدد المولات ; R : الثابت العام للغازات ; T : درجة الحرارة

ويعرف التغير في الانثالبي بأنه كمية الحرارة الممتصة او التي يتم لفضها من قبل النظام خلال عملية

معكوسة تحت ضغط ثابت، ويعطى بالعلاقة [Frisch, 2009]:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \dots(8)$$

كذلك فان السعة الحرارية من الخواص الترموديناميكية المهمة والتي يعبر عنها بأنها درجة الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة سيليزية واحدة وتكون على نوعين السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V والسعة الحرارية بثبوت الضغط C_P . اما الانتروبي فهو كمية ترموديناميكية ذات صفة شمولية تمثل احد دوال الحالة، وتعتبر مقياسا لدرجة الاختلاط العشوائي في نظام معين ويرمز له بالرمز S . وكذلك طاقة جيبس الحرة إذ إنها من أكثر الدوال أهمية حيث أدخلت لتدل على الاتجاه التلقائي لتفاعل كيميائي، وتدل على موقع الاتزان الكيميائي وتعطى بالعلاقة:

$$G = U - TS \quad \dots(9)$$

طرق الحساب

لقد كان للتطور السريع الحاصل في البرمجيات والسرعة الهائلة التي وصلت اليها الحاسبات الاثر الاكبر في تطوير المعالجة النظرية للاطياف الجزيئية حيث طور الكثير من الباحثين طرائق وبرمجيات لحساب الصفات الترموديناميكية وحساب الشكل الهندسي التوازني وطاقة المستويات الجزيئية للمركبات متخذين من معادلة شرودنكر والحلول التقريبية لها الاساس في صياغة هذه الطرائق والبرمجيات، ومن اهم الطرائق التي تم استخدامها في هذا البحث هي طريقة PM3 والتي تمتاز بكفاءتها النسبية مقارنة مع الطرائق التجريبية الاخرى [Gaylard(1915/2003), Hans Beyer(1955)]، ومن اهم البرامج المستخدمة في هذا البحث هو برنامج PC Model، برنامج Win Mopac 7.21 وبرنامج Hyper Chem. وقد تم

تنفيذ هذه البرامج باستخدام حاسبة الكترونية من نوع Pentium IV. الجدولين 1 و 2 يوضحان صيغة المصفوفة الابتدائية لجزيئتي (Se_2Br_2) و (Se_2I_2) على التوالي.

جدول (1): صيغة المصفوفة الابتدائية لجزيئة (Se_2Br_2)

Atom	Distance R(A°)	Opt.	Angle (θ°)	Opt.	Dihedral (Φ°)	Opt.	A	B	C
Se	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
Br	1.433429	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
Se	2.639291	1	38.085940	1	.000000	0	2	1	0
Br	1.405827	1	146.355300	1	.000000	1	3	2	1

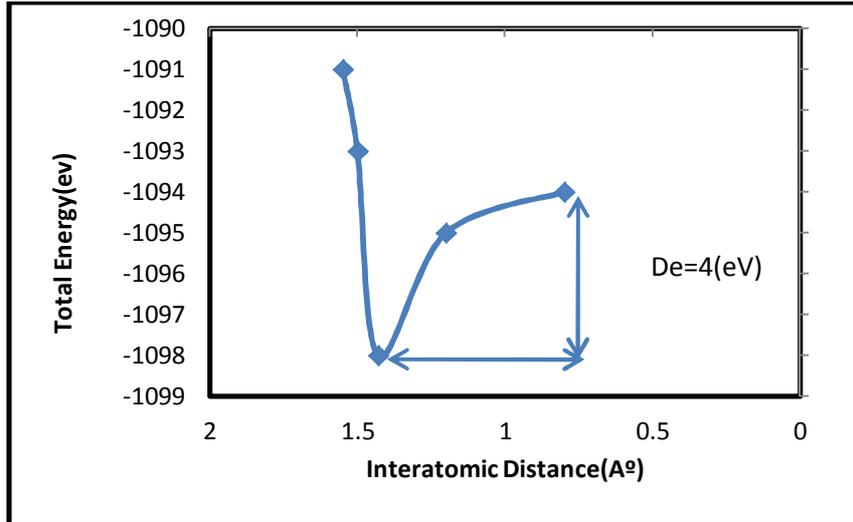
جدول (2): صيغة المصفوفة الابتدائية لجزيئة (Se_2I_2)

Atom	Distance R(A°)	Opt.	Angle (θ°)	Opt.	Dihedral (Φ°)	Opt.	A	B	C
Se	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
I	1.595812	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
Se	2.588797	1	30.598280	1	.000000	0	2	1	0
I	1.532509	1	146.281300	1	.000000	1	3	2	1

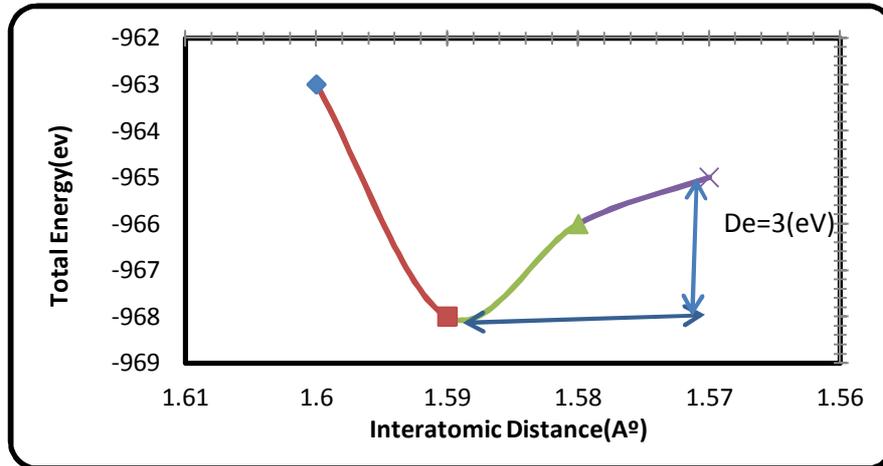
النتائج والمناقشة

1. الخواص الطيفية

تم دراسة منحنى الجهد وتحديد نقطة الاتزان والتي يكون فيها قيمة الطاقة الكلية اقل ما يمكن ويوضح الشكلين 3 و 4 منحنى طاقة الاهتزاز لجزيئتي (Se_2Br_2) و (Se_2I_2) على التوالي، حيث تبلغ الطاقة الكلية عند موضع الاتزان (قعر منحنى الجهد) حوالي $(-1098eV)$ و $(-968eV)$ للجزيئين على التوالي، في حين تكون طول الاصرة $(Se-Br)$ و $(Se-I)$ حوالي $(1.43A^\circ)$ و $(1.59A^\circ)$ على التوالي، ويلاحظ من خلال الشكلين الاقتراب من السلوك اللاتوافقي في مستويات الاهتزاز اذ يظهر مط الاصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي لدخولنا في مستويات الاهتزاز العليا كلما زادت قيمة المسافة $(Se-Br)$ و $(Se-I)$ اكثر حيث تزداد الطاقة حتى نصل الى تفكك الجزيئة بطاقة تفكك مقدارها $(4eV)$ و $(3eV)$ على التوالي.



شكل (3) تغير الطاقة الكلية مع المسافة Se-Br لجزيئة Se_2Br_2



شكل (4) تغير الطاقة الكلية مع المسافة Se-I لجزيئة Se_2I_2

كذلك تم دراسة أنماط الاهتزاز للجزيئة اللاخطية حيث إن عدد أنماط الاهتزاز لهذه الجزيئة هي ستة أنماط والجدولين 3 و 4 يوضحان قيم الترددات للجريئتين معبرا عنها بالعدد الموجي والتي قيست باستخدام برنامج Win Mopac.

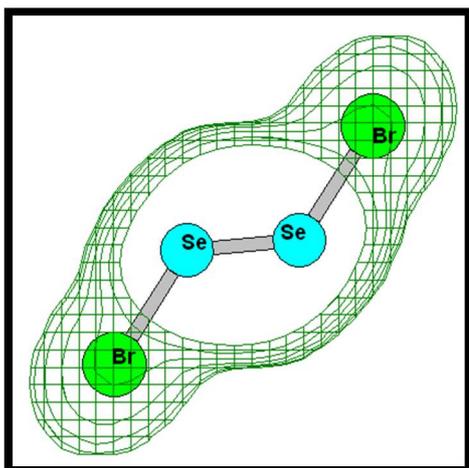
جدول (3): الترددات الاهتزازية لجزيئة (Se₂Br₂) والأطوال الموجية المقابلة لها

No. vibration	Wave number $\nu(\text{cm}^{-1})$	Wave length $\lambda(\mu\text{m})$
1	39.95	250.3129
2	129.78	77.0535
3	194.59	51.3901
4	230.26	43.4292
5	318.04	31.4426
6	452.51	22.099

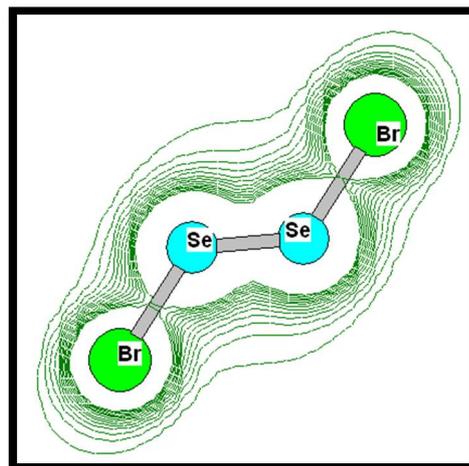
جدول (4): الترددات الاهتزازية لجزيئة (Se₂I₂) والأطوال الموجية المقابلة لها

No. vibration	Wave number $\nu(\text{cm}^{-1})$	Wave length $\lambda(\mu\text{m})$
1	24.47	408.6637
2	31.66	315.856
3	92.45	108.1666
4	191.95	52.0969
5	373.41	26.7802
6	425.23	23.5167

إضافة إلى ذلك تم حساب بعض الخواص مثل عزم ثنائي القطب الكهربائي Dipole Moment بوحدة Debye من خلال برنامج Hyperchem و Win Mopac حيث كانت (0.001683D) لجزيئه (Se₂Br₂) و (0.00068D) لجزيئة (Se₂I₂)، وتم حساب قيمة اعلى مدار جزيئي مشغول لجزيئة (Se₂Br₂) وكانت قيمته (-9.58248eV) حيث ان للجزيئة ثلاثة عشر مدار مشغول HOMO بينما لجزيئة (Se₂I₂) التي تمتلك بدورها ثلاثة عشر مدارا مشغولا فكانت قيمة المدار الجزيئي العلوي المشغول - (9.44205eV). ويوضح الشكلين 5 و 6 كثافة الشحنات الكلية للجزيئين Total Charge Density ببعدين وثلاثة ابعاد، حيث يلاحظ ان معظم الشحنة تتركز حول ذرات الهالوجين (I و Br) وذلك لقيم الكهروسلبية العالية التي تمتلكها تلك الذرات ، وكما تم حساب طول الاصرتين (Se-Br) و (Se-I) وكانت قيمتهما (1.43Å) و (1.59Å) وعلى التوالي.

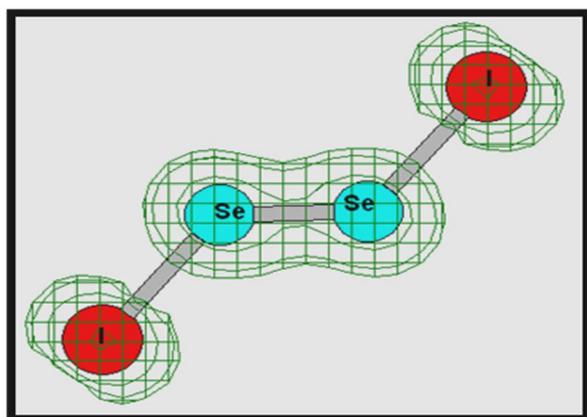


Total charge density (3D)

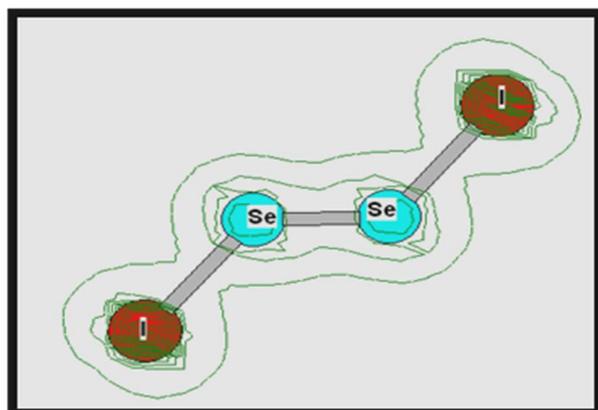


Total charge Density(2D)

شكل (5): توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئه (Se_2Br_2) ببعدين (2D) وثلاث أبعاد (3D)



Total charge Density (3D)



Total charge Density(2D)

شكل (6): توزيع كثافة الشحنة الكلية لجزيئه (Se_2I_2) ببعدين (2D) وبثلاث أبعاد (3D)

اما بالنسبة للخواص الحرارية، يوضح الجدولين 5 و 6 قيم حرارة التكوين ΔH_f والسعة الحرارية C_p ، الانثالي H، الانتروبي S وطاقة جيبس الحرة G للجزيئيتين قيد الدراسة، حيث تم ايجاد هذه القيم في درجة حرارة الغرفة (298°K).

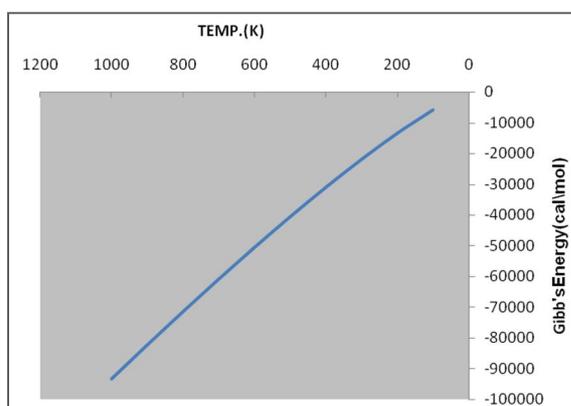
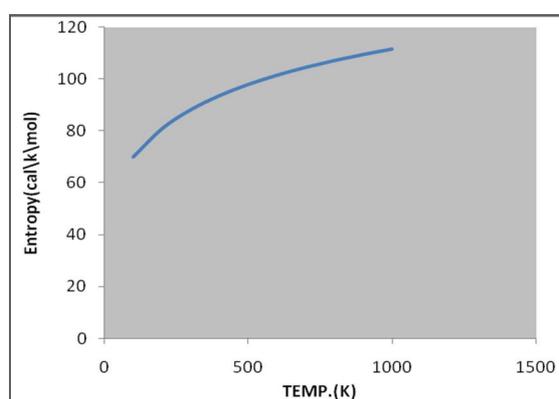
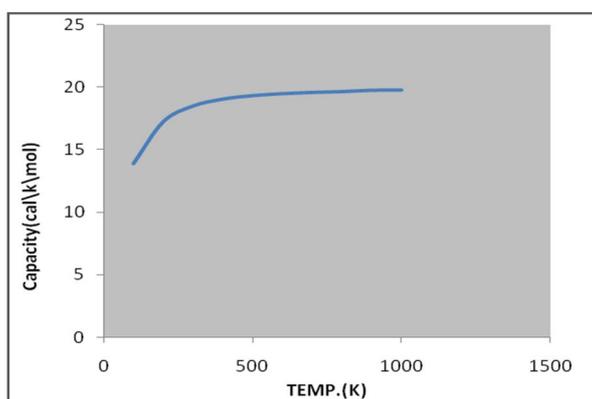
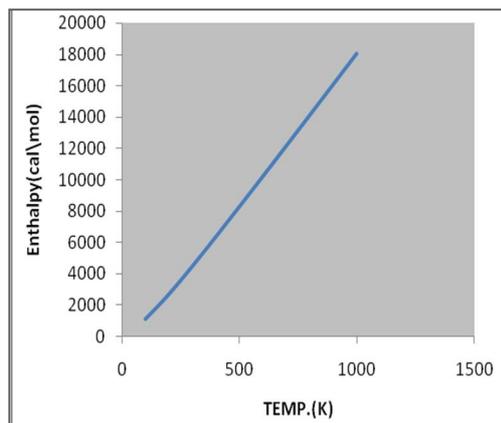
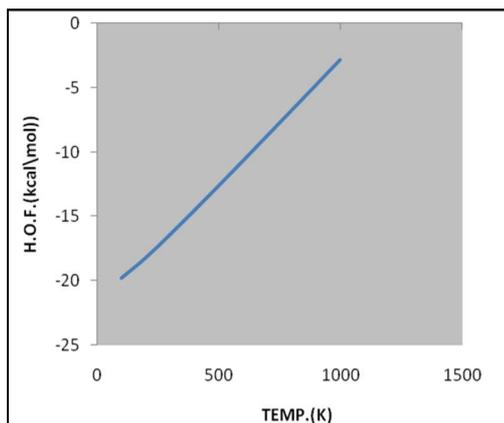
جدول (5): الخواص الحرارية لجزيئة (Se₂Br₂) عند درجة حرارة الغرفة (298°K)

Thermodynamic properties	Values at 298°K, 1atm	Unit
حرارة التكوين (ΔH_f)	-16.472	Kcal./mol
السعة الحرارية (C_p)	18.4918	Cal./K/mol.
الانثالبي (H)	4435.7337	Cal./mol
الانتروبي (S)	88.0736	Cal./K/mol
طاقة جيبس الحرة (G)	-21810.1991	K.Cal./mol

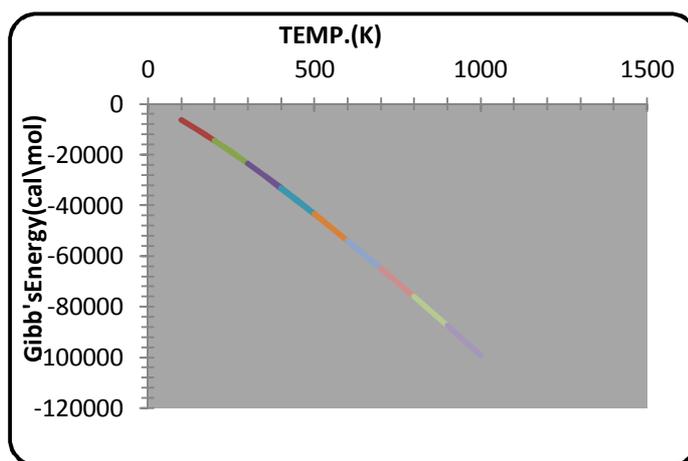
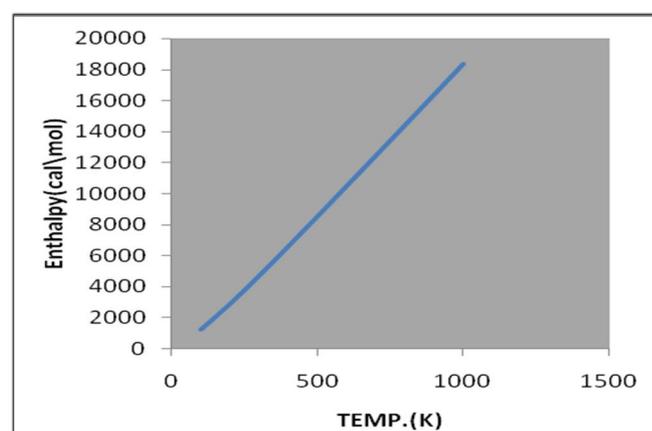
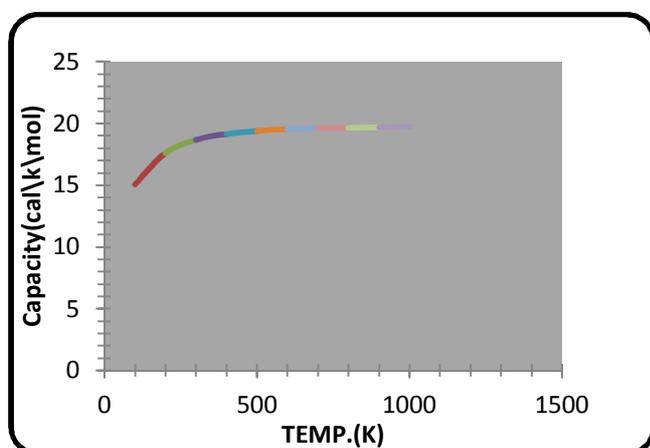
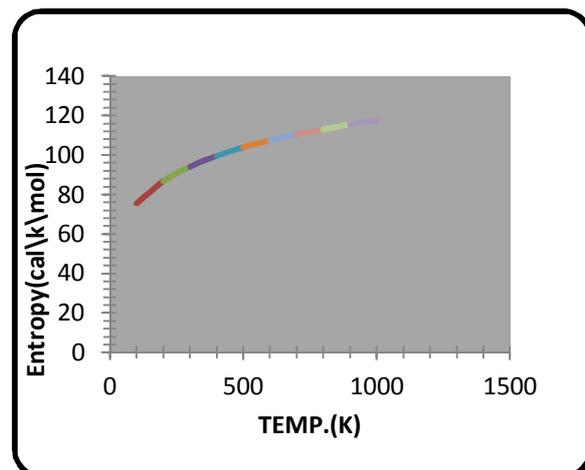
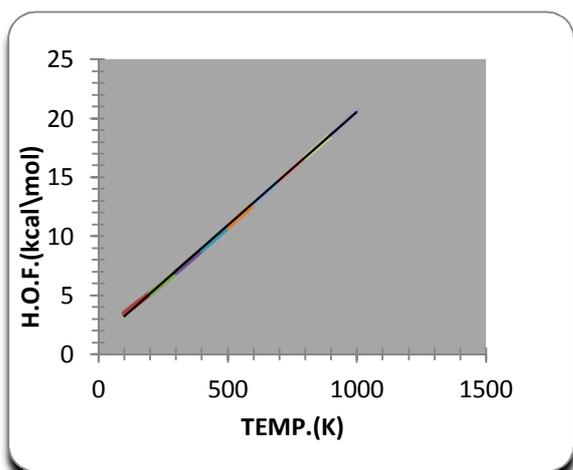
جدول (6): الخواص الحرارية لجزيئه (Se₂I₂) عند درجة حرارة الغرفة (298°K)

Thermodynamic properties	Values at 298°K, 1atm	Unit
حرارة التكوين (ΔH_f)	6.933	Kcal./mol
السعة الحرارية (C_p)	18.660	Cal./K/mol.
الانثالبي (H)	4670.5219	Cal./mol
الانتروبي (S)	94.0326	Cal./K/mol
طاقة جيبس الحرة (G)	-23351.1929	K.Cal./mol

ويوضح الشكلين 7 و 8 التناسب الطردي الحاصل لكل الخواص الترموديناميكية مع درجة الحرارة باستثناء طاقة جيبس الحرة التي تتناسب بشكل عكسي مع درجة الحرارة وللجزيئتين Se₂Br₂ و Se₂I₂ وعلى التوالي.



شكل (7) : العلاقة بين الخصائص الحرارية ودرجة الحرارة لجزيئة (Se₂Br₂)



شكل (8) : العلاقة بين الخصائص الحرارية ودرجة الحرارة لجزيئة (Se₂I₂)

الاستنتاجات

من خلال النتائج التي توصلنا اليها في هذا البحث يتضح ان الاصرة الفعالة ذات القيم المختلفة للامتصاص يكون من خلال الاصرتين (Se-I) و (Se-Br)، حيث ان ترددات المط والانحناء تعتمد بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة، حيث كلما كانت الذرات خفيفة الوزن كانت اهتزازاتها أكبر. كذلك نلاحظ ان الاصرة مابين الذرات العالية الكهروسلبية كالهالوجينات تكون فعالة في امتصاص قيم مختلفة من الطاقة. من خلال النتائج يتضح أن الكهروسالبية العالية التي تمتاز بها مجموعة الهالوجينات أدى الى زيادة في توزيع كثافة الشحنة الكلية للجزيئة بالقرب من ذرات الهالوجين .

لقد وجدنا من نتائج الخواص الترموديناميكية للجزيئين قيد الدراسة أن هناك تناسب طردي مع درجات الحرارة لكل من ΔH_f ، C_p و H و S وذلك بسبب الحركة الدورانية والانتقالية لتلك الجزيئات ،وعند درجات الحرارة العالية فتساهم الحركة الالكترونية في زيادة قيم الخواص الترموديناميكية مثل السعة الحرارية C_p و ان القيمة السالبة لحرارة تكوين جزيئة (Se_2Br_2) تدل على استقرار هذه الجزيئة.

المصادر

Clyde M.; Day, J.R. and Joel Sel-bin; "Theoretical in organic chemistry", 2nd edition; translated by Dr. Issam J. Sallomi, (1983).

Frisch, M. J. ; G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., PA, Wallingford CT. 2009.

Gaylard , M.; Hart Rao, revised; "Infrared spectroscopy" Internet survey produced, (1915/2003).

Gbori: Csonka and Krisztina Elias. Imreg. Csizmadia. J. Coput. Chem., 18, 330-342, (1996).

Hans Beyer, Director of Institute for organic chemistry, "Organic chemistry" , Ernst-Moritz – Arndt- Univ. Griswold German Democratic republic, (1955).

<http://www.webelements.com/3rd 2006>.

Huang, W. ; S. J. Chua and J. F. Pan, Chem. Phys. Lett, 363, 18, 2002.

King, G.W. " Spectroscopy and Molecular Structure", Hoit, Rinehart and Winston , New York (1964).

M. ze, Kwok. S. Ng "Physics of semiconductor devices" 3rd, 2007.

Revanasiddappa, M. ; S.C. Raghavendra , S. Khasim and T. K. Vishnuvardhan , J. Bull. Korean chem. Soc. Vol. 28 , No.7, P(1104-1108), 2007.

Sadasivam, K. ; R. Kumaresan, Computational and Theoretical Chemistry 963, 227-235, 2011.

Samulski, E. T. ; T. J. Dingemans and N. S. Murthy, J. Phys. Chem, B 105, 8845, 2001.

Steel, D. "Theory of vibrational spectroscopy", Sunders Philadelphia, (1971).

Weinberg, N. ; S. Holdcroft, G. Diaz-Quijada and B. M. Pinto, J. Phys. Chem, A 106, 1266, 2002.

Wood Wards R.B. and R. Hoffmann. "Conservation of orbital symmetry", Academic Press. New York. (1970).