

دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة رابع فلوريد الجرمانيوم GeF_4 ودراسة منحنى الجهد للاصرة $\text{Ge} - \text{F}$

علاء الدين صلاح ياسين*

تاريخ التقديم : 2010/5/5

تاريخ القبول : 2011/2/3

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة (GeF_4) . إذ تم دراسة منحنى الجهد للاصرة $(\text{Ge} - \text{F})$ حيث كانت طاقة أنحلال الجزيئة (2.99eV) ودراسة ترددات الجزيئة GeF_4 في منطقة IR بسبب التغير في عزم ثنائي القطب.

أما بالنسبة للخواص الترموديناميكية (الحرارية) مثل حرارة التكوين (f) (ΔH) وكانت (-290.231) بوحدة kcal/mol والمحتوي الحراري (H) وكان (4198.48) بوحدة cal/mol والسعة الحرارية (C_p) وكانت (19.61) بوحدة cal/k.mol والانتروبي (S) حيث كان (82.25) بوحدة cal/k.mol وكانت هذه القيم عند درجة حرارة 298K . إن قيم هذه الخصائص تم حسابها عند درجات حرارة مختلفة من $(100 - 3000)$ K وتم رسم العلاقات البيانية التي توضح ذلك، وكانت كافة النتائج قريبة من النتائج العملية.

الكلمات المرشدة: رابع فلوريد الجرمانيوم، انماط الاهتزاز، انثالبي، السعة الحرارية، انتروبي

Study of Spectroscopy and Thermodynamic Properties for Germanium Tetrafluoride GeF_4 Molecular and Study of Potential Energy Curve for Bond $(\text{Ge}-\text{F})$

Abstract

In This research Complete study Spectroscopic and Thermodynamic properties for molecule GeF_4 . This included calculation of potential energy curve . from this curve total energy of molecule at equilibrium distance calculated , for bond $(\text{Ge} - \text{F})$ the degenerated of $(\text{Ge} - \text{F})$ bond was (2.99 eV) instate of that the vibration modes of GeF_4 and frequency in IR spectra region because variable of dipole moment for molecule. Also we calculated Thermodynamic properties for GeF_4 such as Heat of formation , Enthalpy , Heat of Capacity and Entropy Were $(-290.231\text{ kcal/mol}$, 4198.48kcal/mol , 19.61 kcal/k/mol , $82.25\text{ kcal/k /mol,})$ respectively all at room temperature and one atmosphere $(298\text{ k}$, $1\text{ atm.})$, and we calculated this properties at various temperature from $(100 - 3000)\text{ K}$. The calculated results are in a good agreement with experimental results

Keywords: GeF_4 , vibration modes , Enthalpy , heat of capacity , Entropy

الجزء النظري

إن علم الأطياف يعني التأثيرات المتبادلة بين المادة والأشعاع كما أن الأطياف كافة تنشأ عن أنتقالات بين حالات طاقة معينة . فالأطياف الجزيئية تظهر حزمياً عريضة وعند تحليلها بدقة تبدو مجموعة من الخطوط الطيفية الناتجة عن عدد من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة. إن العدد الكلي لمستويات الطاقة لأي جزيئة هو كبير جداً كذلك فإن الطاقة يجب أن تقسم إلى طاقات مختلفة وهي [1] :

$$E_{total} = E_T + E_N + E_R + E_V + E_E \quad |$$

حيث أن E_T تمثل الطاقة الانتقالية E_N الطاقة النووية ، E_R الطاقة الدورانية، E_V الطاقة الاهتزازية ، E_E : الطاقة الإلكترونية. إن الجزيئة هي مجموعة كرات ذوات كتل مختلفة توافق ذرات الجزيئة ونوابض مختلفة الأطوال توافق الأواصر التي تربط الذرات في الجزيئة وأن تقلص وتمدد هذه الأواصر الكيميائية شبيه إلى حد ما سلوك النابض الذي يخض إلى قانون هوك (Hook's Law) ونتيجة لذلك يدعى نموذج الجزيئة الثنائي الذرة المهتزة بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط Harmonic Oscillator Model Simple () وإ التردد الكلاسيكي لهذا المتذبذب يعطى بالعلاقة [1,2,3,4] :

$$v_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

وهذه المعادلة تصف الحركة الاهتزازية للجزيئة الثنائية الذرة التي كتلتها المختزلة (μ) والتي تتذبذب تحت تأثير قوة (k) ووفقاً لميكانيك الكم فإن معادلة شرودنجر المحلولة لنظام المتذبذب التوافقي البسيط لتعطين قيم مستويات الطاقة الاهتزازية تمثل في المعادلة

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h v_{vib} \quad (3)$$

الاهتزازي ويأخذ القيم $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ وأن v_{vib} يمثل التردد الكلاسيكي

للمتذبذب التوافقي . وبعد نموذج المهتز التوافقي نموذجاً تقريبياً حيث يمكن رسم العلاقة بين طاقة الجهد للاهتزاز وبين المسافة البينية حسب المعادلة [5] .

$$U(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (4)$$

حيث U طاقة الجهد، k ثابت القوة، r المسافة بين الذرتين، r_e مسافة الأتزان بين

الذرتين. إن اهتزاز الجزيئات في الحقيقة ليس اهتزازاً توافقياً بسيطاً فعند اقتراب الذرات من بعضها تزداد طاقة الجزيئة وعندما تصل حالة الاتزان تأخذ الجزيئة وضعها الطبيعي وعندما تتبعد الذرات عن بعضها تزداد طاقة الجزيئة نتيجة قوالتجاذب ويمكن كتابة معادلة الجهد التوافقي لمورس للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (v) وكالاتي [5] :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \nu + (v + \frac{1}{2})^2 h \nu x_e - (v + \frac{1}{2})^3 h \nu y_e \quad 5$$

: ثابت اللاتوافقية ويكون ذو قيمة x_e حيث أن موجبة صغيرة جداً . إن طاقة التفكك تمثل الفرق ما بين طاقة الجزيئة في حالة الأتزان الافتراضية وطاقة الذرات المنفصلة من بعضها . أن أطياف الحركة الاهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات تكون معقدة حيث يمكن وصف حركتها الاهتزازية بدلالة حركات بسيطة تسمى أنماط الاهتزاز (Normal Mode of Vibration) والتي تخضع للعلاقة [5,6] والتي

$$3N - 56$$

حيث أن N : تمثل عدد الذرات للجزيئات الخطية. وفي حالة الجزيئة غير الخطية نستخدم المعادلة التالية :-

$$3N - 67$$

إن أطياف الاهتزاز تلاحظ عملياً بشكل أطياف تحت الحمراء (IR) أو أطياف رامان (Raman Spectra) ألا إن المنشأ الفيزيائي لهذين النوعين من الأطياف يكون مختلفاً [5] إن الاهتزازات الترددية للجزيئات المتعددة الذرات سواء كانت خطية أو غير خطية تكون معقدة والسبب في ذلك هو أن طيف الأشعة تحت الحمراء يحتوي على ترددات التذبذب الأساسية والترددات فوق الأساسية والحزم الأتحادية نتيجة للطبيعة اللاتوافقية للاهتزازات الجزيئية [2,3] . ولقد تمكن العالم ولسون من وصف الحركة الاهتزازية من خلال مصفوفة F و G حيث أن F مصفوفة ثوابت القوى التي تصف التوزيع الهندسي للجزيئة بشكل تام و G مصفوفة تشتمل على الكتل والعلاقات الفراغية المعينة للذرات ومن خلال معادلة ويلسون الجريدية التي تعطى بالعلاقة [7,8,9]

$$\sum L_j = (F_{ij} - \lambda M_{ij}) \quad 8$$

الحرارية بثبوت الحجم حيث ان السعة
الحرارية بثبوت الضغط للجزيئات غير
الخطية متعددة الذرات تعطى بالعلاقة [12]:

$$C_p = (3/2)R + (3N-5)R \quad 12$$

كذلك المحتوى الحراري (الانثاليبي) Enthalpy
وهي من الدوال المهمة حيث يعطى بالعلاقة
التالية:

$$H = U + PV \quad 13$$

حيث ان H : الانثاليبي ، U : الطاقة الداخلية ،
 P : الضغط V : الحجم وتعد الانثاليبي دالة
للضغط ودرجة الحرارة والطاقة الداخلية
لجميع المواد ما عدا الغازات التي تسلك
سلوكاً مثالياً او قريباً من هذا السلوك. اما
حرارة التكوين او انثاليبي التكوين (Heat of
formation) حيث تعرف بانها حرارة التكوين
القياسية (ΔH°_f) وهي التغير في الانثاليبي عند
تكون مول واحد من المادة من عناصرها
الاساسية في الظروف القياسية. وهي صفة
مميزة تتعلق باستقرار المركب فاذا كانت
موجبة كبيرة فالمركب غير مستقر واذا كانت
سالبة فالمركب مستقر. ومن الدوال الاخرى
الانتروبي Entropy (S) والذي يعتبر مقياس
لعشوائية المركب بسبب التغير في درجات
الحرارة حيث يعطى بالعلاقة:

$$dS = dQ_R / T \quad 14$$

حيث ان dS : التغير في الانتروبي، T : درجة
الحرارة

طرق الحسابات

تم استعمال برنامجين حسابيين اساسيان
وهما برنامج PCMODEL وبرنامج WIN
MOPAC7.2I وفيما يلي تفصيل للبرنامجين
المستخدمين.

برنامج PC MODEL

ينتمي هذا البرنامج الى نوع مهم من
أنواع برامجيات النمذجة الجزيئية Molecular
Modeling [13] والتي من أهمها برامج حساب
الميكانيك الكمي (MM) Molecular Mechanic
والتي تستخدم دوال تحليلية بسيطة
 $f(r, \theta, \phi)$ حيث تمثل الإحداثيات الداخلية مثل
طول الأصرة وانحناء الزاوية وطاقة الكتل
Torsions Energy والطاقات اللاتأصيرية التي
يضمن تشتتاً وجذباً وتنافراً بالإضافة الى
القوى الكهروستاتيكية [14] . ويتم عن
طريق هذا البرنامج رسم الجزيئات مع تثبيت
طبيعة الأواصر بين كل ذرتين وحساب
شكلها الهندسي التوازني الأولي ويتم ذلك

حيث ان حل هذه المعادلة التجريبية
للحصول على جذور المحددة λ وتقييم
التردد الاهتزازي الأساسي والمتجهات
(Eigen Vector) تعين الأحداثيات الاعتيادية
حيث ان F_{ij} : عنصر مصفوفة

ثوابت القوى λ : دالة القيمة الذاتية Eigen
Value M_{ij} : عنصر مصفوفة الكتل الذرية ، I_A
قيم معاملات الجمع. ان الخواص
الكهروستاتيكية للجزيئات هي العامل
الاساسي الذي يسهم في شرح الخواص
الكيميائية للعناصر والبنى التركيبية
لمركباتها ومن هذه الخواص الجهد
الكهروستاتيكي للجزيئة والذي يعرف بأنه
نسبه بين الطاقة الكامنة الكهروستاتيكية للجزيئة
الى مقدار شحنتها أو انه طاقة الجهد للجزيئة
عند البعد (r) والذي يعطى بالعلاقة التالية [5]:

$$V = \sum \frac{Z_A}{|r - r_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad 9$$

حيث ان r يمثل البعدين النقطة والشحنة
النقطية ، Z_A هي الشحنة النووية ، r_A تمثل
نصف قطر الذرة و $\rho(r')$ كثافة الشحنة
الالكترونية . نلاحظ من العلاقة ان الحد
الاول يمثل مساهمة الأنوية بالجهد
الكهروستاتيكي والحد الثاني يمثل مساهمة
الالكترونات حسب توزيعها بالجزيئة.
اما بالنسبة لمبادئ الديناميكية الحرارية
(الثرموداينميك) والتي تهتم بتحويلات الطاقة
للمادة في الفراغ الذي تحتله المادة
(النظام System) وما يتبع ذلك من تحول في
مستوى طاقته الداخلية التي هي نوع من
انواع الطاقة الكامنة في النظام والتي تلعب
دور في كثير من المفاهيم والتي منها السعة
الحرارية وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع
حرارة كتل (g) من المادة درجة حرارية
واحدة ووحدتها $cal.Mol^{-1}.deg^{-1}$ ويمكن كتابة
العلاقة بين الحرارة المنتقلة الى مادة ودرجة
حرارتها بالشكل الاتي [10, 11]:

$$dQ = ncdT \quad 10$$

حيث ان dQ : كمية الحرارة، n : عدد
المولات، c : السعة الحرارية الجزيئية، dT
: التغير في درجة الحرارة بسبب dQ ومن
المعروف السعة الحرارية يمكن كتابتها
بالشكل الاتي:

$$R = C_p - C_v \quad 11$$

حيث ان R : الثابت العام للغازات ، C_p :
السعة الحرارية بثبوت الضغط ، C_v : السعة

الامتصاص ناتج من الاصرة ($\text{Ge}-\text{F}$) حيث ان الترددات (756.05 cm^{-1} , 799.60 cm^{-1} , 800.54 cm^{-1}) يعود الى مط الاصرة المتناظرة والترددات 215.75 cm^{-1} , 216.78 cm^{-1} (235.91 cm^{-1} , 235.56 cm^{-1}) يعود الى المط الانحنائي للاصرة ($\text{Ge}-\text{F}$) . حيث ان ترددات اهتزاز المط والانحناء يعتمد بصورة كبيرة على كتل الذرات المهتزة حيث كلما كانت الذرات خفيفة الوزن كانت اهتزازاتها اعلى حيث العلاقة :

$$v_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

حيث v التردد ، k : ثابت القوة ، μ : كتلة الذرات المهتزة

ما بالنسبة للخواص الحرارية يلاحظ التناسب الطردي لكل من : S , H , C_p , ΔH° مع درجة الحرارة وتفسير ذلك حسب ميكانيك الكم حيث ان في درجة حرارة الغرفة وأعلى بقليل تساهم كل من الحركة الدورانية والانتقالية في قيم السعة الحرارية وفي درجات حرارة اعلى تؤخذ بنظر الاعتبار الحركة الاهتزازية وفي درجات الحرارة العالية اعلى من 1000K فان الحركة الألكترونية تلعب دور مهم هذا بالنسبة للسعة الحرارية C_p اما الأنتروبي S فأن الزيادة في الأنتروبي بزيادة درجات الحرارة يعود الى الزيادة في الانتشار الطاقى المرتبط بالطاقات الدورانية والاهتزازية وفي حرارة التكوين ΔH°_f فأن القيم السالبة تدل على استقرار الجزيئة .

References:

- [1] R. B. Woodward , R. Hoffmann "Conservation of Orbital Symmetry " Academic press . New York. (1970).
- [2] KAIS A.K.EBRAHEEM "Quantum Chemistry and Molecular Spectroscopy" Department Chemistry College of Science University of Basra, press 1311, (1988)
- [3] Arthur Beiser, "Concepts of Modern physics" ; second edition, (1980).
- [4] د. عصام جرجيس سلومي : التطبيقات الكيميائية لنظرية المجموعة , جامعة الموصل (1984).

من خلال تصحيح شكلها الهندسي الفراغي الى اقرب شكل مستقر طاقياً.

برنامج WIN MOPAC 7.21

يعد احد تحسينات برنامج MOPAC يقوم هذا البرنامج بقراءة القيم الناتجة من برنامج PC MODEL ثم يتم الحساب لكثير من الخصائص الجزيئية مثل الأطياف الاهتزازية والكميات الترموديناميكية وثوابت القوى . كذلك من خلاله يتم رسم منحني طاقة الجهد كدالة للمسافة بين ذرتين في الجزيئة [15] .

النتائج والمناقشة

تم دراسة منحني الجهد (طاقة اهتزاز الجزيئة) وتم تحديد نقط الاتزان والتي تكون فيها قيمة الطاقة الكلية اقل مايمكن ويوضح الشكل (I) منحني طاقة الجهد لاهتزاز الجزيئة GeF_4 حيث تبلغ الطاقة الكلية عند موضع الاتزان (قعر منحني الجهد) حوالي (-1853.82 eV) في حين تكون المسافة ($\text{Ge}-\text{F}$) حوالي ($1.51629 \text{ \AA}$) ويلاحظ من الشكل (I) الاقتراب من السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز لـ ($\text{Ge}-\text{f}$) أذ يظهر تأثير مط الاصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي لدخولنا في مستويات الاهتزاز العليا كلما زادت قيمة المسافة ($\text{Ge}-\text{F}$) أكثر حيث تزداد الطاقة حتى تصل إلى تفكك الجزيئة حيث طاقة التفكك الطيفية ($\text{Deq}=2.99 \text{ eV}$) لـ ($\text{Ge}-\text{F}$) كذلك تم حساب أنماط ترددات الاهتزاز للجزيئة اللاخطية حيث ان عدد الانماط الاهتزازية لهذه الجزيئة هي ($3N-6=9$) والجدول (I) يوضح قيم الترددات معبر عنها بالعدد الموجي (ν) والتي قيست باستخدام برنامج WinMopac ومقارنتها بالنتائج العملية [15,16,17] .

اما بالنسبة للخواص الحرارية يوضح الجدول (2) قيم حرارة التكوين القياسية (ΔH°_f) والسعة الحرارية (C_p) والانتالبية (H) والأنتروبي (S) حيث ان هذه القيم في درجة حرارة 298K ويلاحظ التقارب ما بين القيم العملية [18] والنظرية المحسوب ببرنامج WinMopac ماعدا قيمة الانتالبية حيث تجريبياً لا يمكن ايجاد القيم التجريبية لانتالبية المواد ولكن يمكن ايجاد قيم التغير في هذه الانتالبيات .

الاستنتاجات

من خلال النتائج يتضح ان الاصرة الفعالة ذات القيم المختلفة للامتصاص تكون من خلال الاصرة ($\text{Ge}-\text{F}$) حيث ان قيم

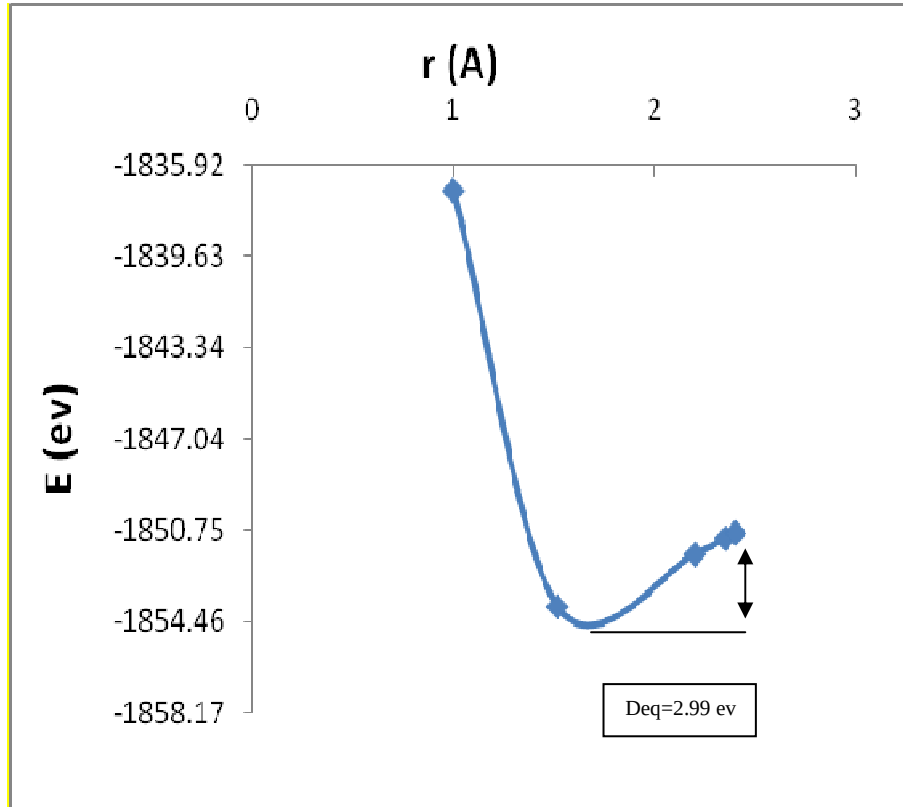
- [12] J. M. Smith and H.C. Van Ness "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic ", Mc Graw – Hill KOGAUSHA, LTD. (1975).
- [13] Ami Lakdawala , Minmin Wang, Neysa Nevins, Dennis C. Liotta, Danuta Rusinska- Roszak, Marek Lozynski and James P. Snyder, BMC "J.of Chem . Biol". 1:2 (2001).
- [14] L. Frank Fort and Karl Sohlberg , " J. Of Molec. Struct. Theo. Chem.", Vol. 621, P. 253-260 , (2003).
- [15] A.D. Caunt , L. N. short, and L. A. Woodward , Trans . Faraday , soc 48 , 873 (1952)
- [16] A.D. Caunt , L. N. short, and L. A. Woodward , Nature, 168 , 557 (1951)
- [17] د. عصام جرجس سلومي : اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات اللاعضوية والتناسقية , جامعة الموصل (1982)
- [18] Bonnie J. McBride , Michael J. Zehe and Sanford Gordon , NASA Glenn "coefficient for calculating thermodynamic properties of individual species" , 2002
- [5] ا. د. خالد عبد الله ا. د. عصام احمد محمود , الفيزياء الجزيئية , دار الكتب للطباعة-6 والنشر , جامعة الموصل (1992).
- [6] B. Schrader, "Infrared and Raman Spectroscopy", VCH Publishers. Inc. New York, (1995).
- [7] A. R. Mckellar, "Molecular Spectroscopy", National Research Council NRC, Canda. (1999)
- [8] G.W. King , "spectroscopy and Molecular structure", Holt, Rinehart and Winston New York , (1964).
- [9] R. Change, "Basic principles of spectroscopy", Mc Graw – Hill, New York, (1970).
- [10] G. Hertzberg "Molecular Spectra and Molecular structure Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules", Van No strand Reinhold Co., New York , (1971).
- [11] P. Gans. "Vibrating Molecules An Introduction of Interpretation of infrared and Raman Spectra" Chapman and Hall, London , (1971).

جدول (1) يوضح تقارب القيم النظرية مع العملية الى حد كبير حيث يلاحظ طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب عضوي العديد من الحزم الاهتزازية طبقا (3N-6).

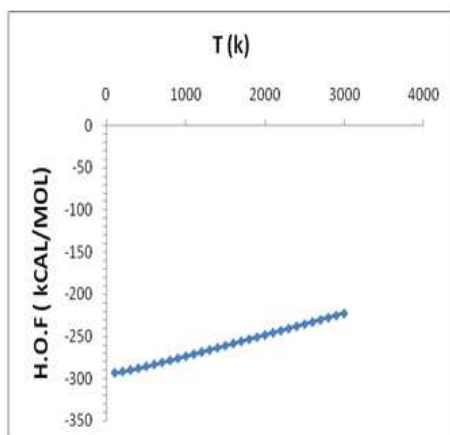
Vibration	Wave number (cm^{-1}) Cal.	Wavelength (nm) Cal.	Wave number (cm^{-1}) Exp.	Wavelength (nm) Exp
1	215.75	46349.94	205	48780.48
2	216.78	46129.71		
3	235.56	42452.02		
4	235.91	42389.04		
5	236.23	42331.62	260	38461.53
6	756.05	13226.63	738	13550.13
7	799.60	12506.25		
8	800.54	12491.56	800	12500
9	800.59	12490.78		

جدول (2) يوضح الخواص الثرموديناميكية لجزيئة GeF_4 عند درجة 298K وضغط 1 atm.

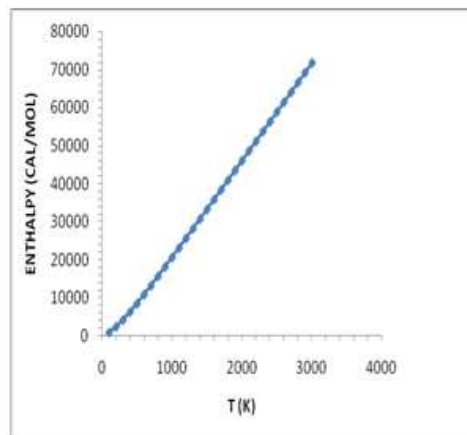
Thermodynamic properties	Cal 298K, 1atm.	Exp. 298K, 1atm	Unit
حرارة التكوين (ΔH_f°)	-290.231	-284.72	kcal./mol.
السعة الحرارية (C_p)	19.61	19.521	cal./K/mol.
الانتالبي (H)	4198.48		
الانتروبي (S)	82.25	72.22	Cal./K/mol.



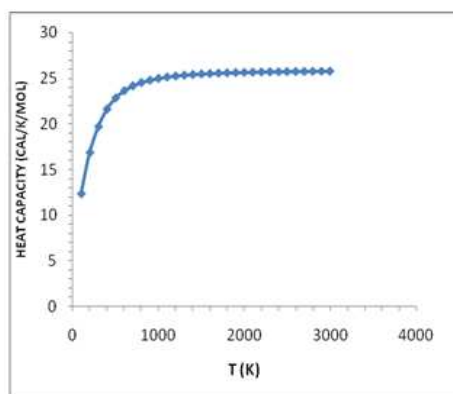
الشكل (1) تغير الطاقة الكلية مع المسافة $\text{Ge}-\text{F}$ لجزيئة رابع فلوريد الجرمانيوم



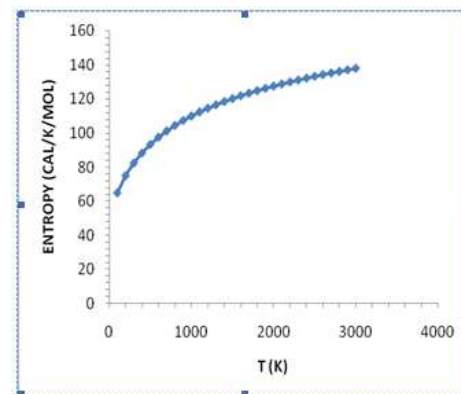
(a)



(b)



(c)



(d)

شكل (2) يوضح العلاقة البيانية بين درجة الحرارة مع كل من a: حرارة التكوين, b: التغير في الانثاليبي, c: السعة الحرارية d: الانتروبي