



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء - كلية العلوم

دراسة تأثير الشحنات الموجبة (+2, +1) والسالبة (-2, -1) على الشكل الهندسي  
والأطياف الاهتزازية لأيزومرات البروموفولفين بإسلوب نظرية دالية الكثافة  
DFT

رسالة تقدمت بها إلى

مجلس كلية العلوم / جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير

في علوم الكيمياء / كيمياء الكم

مدارات الخلود عبيد كزارل نواذ الذرة

بإشراف

أ.د. جعفر حسين علي

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

یدبر الأمر من السماء إلى الأرض ثم يعرج إليه في

يوم كان مقداره ألف سنة مما تعدون

صدق الله العلي العظيم

سورة السجدة آية (٥)

## إقرار المشرف

أقر بان إعداد هذه الرسالة جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

المشرف: أ.د. جعفر حسين علي

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ: 2013 / 10 / 1

## إقرار رئيس القسم / رئيس لجنة الدراسات العليا

بناءً على التوصيات المقدمة من قبل المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع

الاسم : أ.د. جعفر حسين علي

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : 2013 / 10 / 1

## إقرار المقوم اللغوي

أقر بأني راجعت رسالة الماجستير الموسومة (( دراسة تأثير الشحنات الموجبة (+1,+2) والسالبة (-1,-2) على الشكل الهندسي والأطياف الاهتزازية لأيزومرات البروموفولفين بإسلوب نظرية دالية الكثافة (DFT)) من الناحية اللغوية والتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة قدر تعلق الامر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير .

التوقيع:

الأسم : د. فهد نعيمة البيضاني

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ : 2013 / 10 / 7

## إقرار المقوم العلمي

أقر بأني راجعت رسالة الماجستير الموسومة (( دراسة تأثير الشحنات الموجبة (+1,+2) والسالبة (-1,-2) على الشكل الهندسي والأطياف الاهتزازية لأيزومرات البروموفولفين بأسلوب دوال الكثافة  $DFT$  )) من الناحية العلمية والتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة قدر تعلق الأمر بسلامة المادة العلمية .

التوقيع:

الاسم:

المرتبة العلمية :

التاريخ: / / 2013

## إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة ، نقّر بأننا اطلعنا على هذه الرسالة ، وقد ناقشنا الطالبة (خلود عبيد كزار) في محتوياتها ، وفيما له علاقة بها بتاريخ 7 / 10 / 2013 ونرى بأنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (إمتياز).

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : أ. د. جعفر حسين علي

الاسم : أ. د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية العلوم

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

( المشرف )

( رئيس اللجنة )

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : أ. م. د. فلاح شريف عبد سهيل

الاسم : أ. م. د. سعد عزيز حسن

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة / كلية الصيدلة

العنوان : جامعة الكوفة / كلية التربية للنبات

(عضوا)

(عضوا)

مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة كربلاء

التوقيع :

الاسم : أ. د. أحمد محمود عبد اللطيف

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية العلوم

## الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أهدي جهدي المتواضع هذا الى .....

✚ خير خلق الله ومنقذ الأمة من الشرك والضلالة رسول الهدى ونور الدجى ....

محمد (صلى الله عليه واله)

والى آله الأطهار فاطمة الزهراء وبعلمها وبنيتها والتسعة المعصومين وأم البنين و رمز  
البطولة و الأخاء والوفاء والعزة والإباء ....

أبي الفضل العباس (عليهم السلام أجمعين)

✚ خليفة الله في أرضه وحجته على خلقه والناطق بحكمته

مهدينا و منقذنا صاحب الأمر ..... (عجل الله فرجه الشريف)

✚ عائلتي الكريمة لاسيما موطن الحب والحنان .....

والدتي الغالية .....

✚ كل من ساندني وسهل لي أمرا وكان للمعروف أهلا من قريب أو بعيد.....

✚ كل من علمني حرفا وأتار لي دربا بالعلم والمعرفة .....

✚ كل من ساهم ويساهم في حمل أمانة العلم و يمضي قدما الى الأمام في المسيرة العلمية

لتنتقيف المجتمع وناقذه من الجهل والضلالة .....

## شكر وتقدير.....

أما بعد ...

الحمد لله رب العالمين الذي أنار لي طريق العلم وسهل لي سبيل المعرفة بتوفيق منه ومنة والصلاة والسلام على محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين أجمعين .

أتقدم أولاً بوافر الشكر وعظيم الإمتنان وجميل العرفان الى أستاذنا الفاضل أ.د.جعفرحسين علي ، لتفضله بإقتراح مشروع البحث ، ودوامه بإبداء النصائح والدعم طيلة فترة البحث ، ومعاملته الطيبة الأبوية لنا .

كما وأشكر السيد عميد كلية العلوم المحترم أ. د. احمد عبد اللطيف لمواصلة إهتمامه بشؤون طلبة الدراسات العليا .

كما ويجب ان أشكر أستاذي الفاضلين الدكتور أحمد شهاب والدكتور حسن علي حسين السعدي في كلية الصيدلة لتعاونهما وتكريمهما علينا فجزاهما الله خير جزاء المحسنين ، وكذلك شكرنا للأستاذ الدكتور عبد الله محمد علي في كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة .

شكري وتقديري الى أخواتي المحترمات الست سعاد تركي والست يسر نوري والست خلود محمد لمدهم يد العون لي وعدم التأخر عن تقديم ما بوسعهم من مساعدة وقت أن احتجتهم .

خالص الشكر والتقدير لمنتسبات مكتبة كلية العلوم لأبدائهم المساعدة وعدم التقصير.

كما وأشكر كل من أعانني حتى ولو بكلمة في إتمام مشروع بحثي هذا .

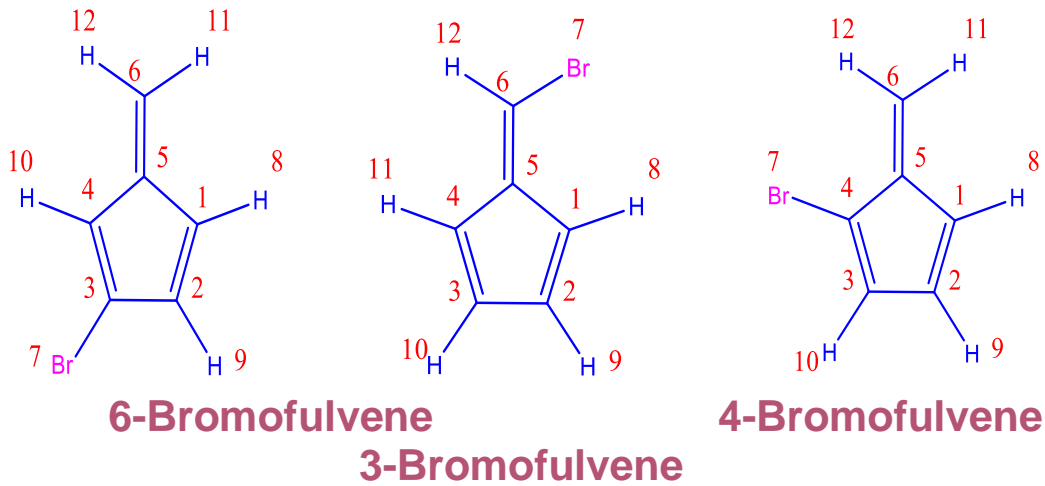
وأخيراً أعتذر لكل من تفضل علي وفاتني أن أنكره .

خلود



## الخلاصة

تضمنت الدراسة تطبيق حسابات ميكانيك الكم بإستعمال برنامج Gaussian 03 وبأسلوب نظرية دوال الكثافة DFT عند عناصر القاعدة B3LYP/CEP-121G لأيزومرات البروموفولفين خماسية الحلقة بمواقع التعويض  $C_3$  ،  $C_4$  ،  $C_6$  ، ثم مقارنتها بنظيراتها ذوات الشحنات ( +2 , +1 , -2 , -1 ) وذلك لغرض حساب الشكل الهندسي المتوازن , الطاقة الكلية , الكثافات الإلكترونية , كثافات البرم , تأثير المعوض على الجزيئة والجذور الأيونية الموجبة والسالبة , جهد التأين , عزم ثنائي القطب , الطاقات المدارية (HOMO,LUMO) , الفرق الطاقى بين HOMO و LUMO , الدوال الترموديناميكية , ترددات الإهتزاز وشدت الامتصاص للأشعة تحت الحمراء وأيضا صُنفت ترددات الإهتزاز تماثلياً وتكافؤياً , والانتقالات الإلكترونية , وقد تبين لنا ما يلي :-



- إن الأصرة C-Br أطول من جميع الاواصر الاخرى لجميع حالات الأيزومر(الحالة المتعادلة، -1، -2، +1، +2) ويزداد طولها عند جذورها السالبة وقد يفسر ذلك زيادة التنافر بين المزدوجات الإلكترونية غير المتأصرة على البروم والزيادة الإلكترونية الممتدة داخل وخارج الحلقة الناتج عن اكتساب الكترون أو الكترونين ، ويقل طول هذه الأصرة عند جذورها الموجبة وربما يعزى ذلك الى حركة الإلكترونات غير المتأصرة على البروم نحو ذرة الكاربون الحاملة للمعوض والإشتراك ضمن النظام المتعاقب ، ولذلك تتدرج أطوال هذه الأصرة بالشكل التالي :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$$

والاصرة  $C_5=C_6$  يزداد طولها عند الجذور السالبة والموجبة عما للجزيئة .  
والاواصر  $C_1-C_5$  و  $C_2-C_3$  و  $C_4-C_5$  يقل طولها بتحول الجزيئة الى جذورها الموجبة والسالبة ، وبالعكس للأواصر  $C_1=C_2$  و  $C_3=C_4$  و  $C_5=C_6$  اذ تعاني إستطالة .

- ان طاقة كل من (LUMO) و (HOMO) لكل الأيزومرات تتدرج بالشكل التالي :  
 $\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$  وإن جهد التأين يتدرج عكس ذلك ، و لوحظ ان الفرق الطاقى (  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  ) الأكبر لجميع

الأيزومرات هو للحالة المتعادلة ، وعند مقارنة الأيزومرات مع بعضها فان الفرق الطاقى الأكبر للحالة المتعادلة و (-1) هو للأيزومر 3-Bromofulvene وفي الحالتين (-2) و (+1) للأيزومر 6-Bromofulvene ، اما الحالة (+2) فان الفرق الطاقى الاكبر هو للأيزومر 4-Bromofulvene .

- ان الجذور السالبة لأيزومرات البروموفولفين الثلاث تمتلك الكثافات الإلكترونية الأعلى ، يليها الحالة المتعادلة ومن ثم الجذور الموجبة لنفس الأيزومر عدا حالتي موقع التعويض والموقع  $C_5$  حيث يشذان عن ذلك . وللمقارنة بين الأيزومرات فان موقع التعويض هو الأغنى كثافة الكترونية قياسا بنظيره في بقية الأيزومرات وقد يعود سبب ذلك الى تأثير المعوض . وان الأيزومر الأغنى كثافة الكترونية عند الموقع  $C_5$  هو 3-Bromofulvene ، أما عند الموقع  $C_2$  فالأيزومر 4-Bromofulvene ، والموقع  $C_1$  ففي الأيزومر 6-Bromofulvene هو الأغنى قياسا ببقية الأيزومرات .

- كثافة البرم ، ان الجذور السالبة تمتلك كثافة برم أكبر عند الموقع  $C_6$  اي ان الألكترون يقضي الفترة الأطول عند هذا الموقع ، ويليه الموقعين  $C_1$  و  $C_4$  ، ثم الموقعين الأقل كثافة برم وهما  $C_2$  و  $C_3$  ، وتنعدم احتمالية تواجد الألكترون عند المواقع الأخرى للجذور السالبة . أما الجذور الموجبة الناتجة عن فقدان الكترون من الجزيئة فان الموقعين  $C_1$  و  $C_4$  يحضيان بكثافة البرم الأكبر قياسا ببقية المواقع ، ثم يلي ذلك الموقع  $C_3$  بدرجة أقل ، أما  $C_6$  و Br فقد يتواجد عندهما البرم بدرجة قليلة .

- تأثير مقياس الاستقرارية ( $\Delta$ ) بواسطة تفاعل الأيزودسمك isodesmic reaction ، تبين أن تعويض Br يزيد استقرارية الجذور السالبة (-2,-1) فقط وذلك قد يعزى الى كون البروم ذو كهروسالبية عالية ولها تأثير الحث الساحب وتعويضه يقلل الزيادة الإلكترونية للجذرين (-1) و (-2) مما يتسبب في زيادة استقراريتهما ، بينما يقلل إستقرارية الجذور الموجبة (+2,+1) والجزيئة (الحالة المتعادلة) ، عدا حالة (+2) لموقع التعويض (4) اذ تزداد استقراريته ايضا بالتعويض .

وبمقارنة الأيزومرات لوحظ ان في 3-Bromofulvene هو الأكثر إستقرارا بتعويض البروم للحالة المتعادلة وحالة (-1) ، والأيزومر 6-Bromofulvene بالحالة (-2) ، ولكن لحالتي الجذور الموجبة (+1) ، (+2) فالأيزومر 4-Bromofulvene هو الأكثر إستقرارا عند التعويض .

- عزم ثنائي القطب لوحظ انه يزداد بزيادة الشحنة ، لذا فالحالات (-2) و (+2) هي الأكبر بقيم عزم ثنائي القطب . وبمقارنة الأيزومرات فان الأيزومر 3-Bromofulvene يحضى بأعلى قيمة لعزم ثنائي القطب للحالة المتعادلة وحالات الجذور (-1) و (-2) و (+1) ، والأيزومر 6-Bromofulvene لحالة الجذر (+2) .

- للأيزومرات الثلاثة وجد بأن الحالة متعادلة الشحنة هي الأقل قيمة لدالة الأنتروبي و الأكبر قيمة لطاقة كبس . وعند مقارنة قيمة الأنتروبي بين الأيزومرات وجد بأن

للأيزومر 6-Bromofulvene القيمة الأقل في حالتي (-1) و (-2) ، أما الحالة متعادلة الشحنة وحالات (+1) و (+2) فان الأيزومر 4-Bromofulvene هو الأقل إنتروبي .

- لجميع الأيزومرات فان جهد التأين يتدرج كالتالي :

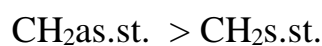


وبالمقارنة بين الأيزومرات وجد بأن للحالة متعادلة الشحنة و حالة الجذر(-1) فان الأيزومر 3-Bromofulvene له جهد التأين الأكبر ، اما حالتي الجذرين (-2) و (+1) ، فان للأيزومر 6-Bromofulvene جهد التأين الأكبر ، وفي حالة الجذر (+2) فان الأكبر جهدا تأينيا هو الأيزومر 4-Bromofulvene .

- الانتقالات الألكترونية : لجميع الأيزومرات يتوقع ان حالة الأثارة الأولى تعود الى الإنتقالات الألكترونية نوع  $\pi^* \rightarrow n$  لأنها ذات الطول الموجي الأطول (411.2-761.07) نانومتر ، أما حالتي الأثارة الثانية والثالثة فتعود الى الإنتقالات نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  لكونها ذات الطول الموجي الأقل (263.44-310.14) نانومتر .

و قد تبين من النتائج ان إكتساب او فقدان الكترون من قبل الجزيئة يتسبب في ازاحة الإنتقال لحالتي الأثارة الثانية والثالثة ازاحة حمراء Bathochromic Shift ، أما الإنتقال لحالة الأثارة الأولى فيزاح إزاحة زرقاء Hypsochromic Shift للأيزومرين 3-Bromofulvene و 6-Bromofulvene وحمراء للأيزومر 4-Bromofulvene .

- وجد إن قيم ترددات الإهتزاز الأمتطاطي غير المتماثل لمجموعة المثلين ( $\text{CH}_2$ ) أكبر من ترددات الإهتزاز الإمتطاطي المتماثل للأيزومرين 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene لجميع الحالات المشحونة وغير المشحونة :



وإذاما قورنت الحالات المشحونة (+2, +1, -2, -1) وغير المشحونة مع بعضها للأيزومر 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene فإن الجذور الموجبة تحضى بترددات أعلى للمط الإهتزازي المتماثل وغير المتماثل يليها المتعادلة الشحنة ومن ثم سالبة الشحنة .

ولجميع الحالات فان الأيزومر 4-Bromofulvene ذو ترددات إهتزاز إمتطاطية لكلا الحركتين المتماثلة وغير المتماثلة أكبر من تلك للأيزومر 3-Bromofulvene وربما يعود ذلك الى قرب المعوض في الأيزومر 4-Bromofulvene من الأصرة المزدوجة الخارجية الحاملة لمجموعة المثلين و يليه الأيزومر 3-Bromofulvene . و للجذر (-2) شدد الامتصاص الأكبر لهذا النوع من الترددات .

- إن الجذور الموجبة تحضى بترددات إهتزازية أكبر للحركات الأنحائية الأربعة ( المقصية والتدحرجية والتأرجحية والإتوائية ) لمجموعة المثلين يليها الحالة متعادلة الشحنة ومن ثم الجذور سالبة الشحنة ، الا بعض الحالات التي فيها الحالة متعادلة الشحنة ذات تردد أكبر من حالة الجذور الموجبة . وبمقارنة هذه الحركات الأهتزازية بين

الأيزومرين 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene وجد بأن لأغلب الحالات  
فالترددات الأكبر هي للأيزومر 4-Bromofulvene ، وشدد الأمتصاص الأكبر لكلا  
الأيزومرين لوحظت لحالتي الجذور (-2) و (+2) .

- يتدرج تردد إهتزاز المط للأصرة المزدوجة ( $C_5=C_6$ ) لجميع الأيزورات كالتالي :  
Neutral > Cation(+1) > Cation(+2) > Anion(-1) > Anion(-2)

بصورة عامة لوحظ ان لأغلب ترددات الإهتزاز لأواصر C-H و C-C الإمتطاطية والإنحنائية  
القيم الأكبر للجذور الموجبة وقد يعزى سبب ذلك الى زيادة صفة (s) نتيجة النقص الألكتروني .

## المختصرات والرموز

LACO	Linear Combination of Atomic Orbitals	الاتحاد الخطي للمدارات الذرية
IR	Infrared Radiation	الأشعة تحت الحمراء
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	أعلى مدار جزيئي مشغول
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap	الإهمال المتوسط المعدل للتداخلات التفاضلية
CSS	Close-Shell System	الأنظمة ذات المدارات المغلقة
$\Gamma_{\text{vib.}}$	Total vibrational modes	الأنماط الاهتزازية الكلية
$\gamma$	Out of plane bending vibration	الاهتزاز الإحنائي خارج مستوى الجزيئة
$\delta$	In- plane bending vibration	الاهتزاز الإحنائي ضمن مستوى الجزيئة
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap	الإهمال الكلي للتداخل التفاضلي
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap	الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap	الإهمال المعدل على التداخلات بين الذرتين
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	أوطأ مدار جزيئي غير مشغول
$\omega$	Wagging	التأرجح
ZDO	Zero – Differential Overlap	التداخلات التفاضلية الصفرية
$\rho$	Rocking	تدحرج
MINDO/3 Forces	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap/3 FORCES	تقريب الإهمال المتوسط المعدل على التداخلات التفاضلية /3- فورسيز
LDA	Local Density Approximation	تقريب الكثافة الموقعية
$\tau$	Twisting	التواء
IP	Ionization Potential	جهد التأين
MOPAC	Molecular Orbital Package	حاوية المدارات الجزيئية

NMR	Nuclear Magnetic Resonance	رنين نووي مغناطيسي
RH	Roothaan-Hall	روثان - هال
LAN	Local Area Network	شبكة محلية أرضية
$\mu$	Dipole moment	عزم ثنائي القطب
As.	Asymmetric	غير متماثل
PM3	Parametisation 3 of MNDO	متغيرات 3 لنموذج إل- MNDO
s.	Symmetric	متماثل
SCF	Self Consistent Field	مجال منسجم لذاته
B3LYP	Scheme for hybrid Hartree – Fock/Density Function Theory introduced by Becke ( Becke-Lee-Yang-Parr)	مخطط يعتمد المزج بين نظرية هار تري- فوك ونظرية دوال الكثافة معرفة من قل بيك
st.	Stretching	مط
sciss.	Scissoring	مقصي
MOT	Molecular Orbital Theory	نظرية الأوربتال الجزيئي
DFT	Density Function Theory	نظرية دالة الكثافة
AM1	Austin Model 1	نموذج أوستن 1
HF	Hartree-Fock	هار تري – فوك
HF	Hartree-Fock	هار تري – فوك
RHF	Spin Restricted Hartree-Fock	هار تري- فوك للبرم المقيد
UHF	Spin Un- Restricted Hartree- Fock	هار تري- فوك للبرم غير المقيد
NADPH	Nicotine Amide Di nucleotide Phosphate	نيكوتن أميد ثنائي نيوكليوتيد فوسفات الهيدروجينية

### قائمة المخططات و الجداول

عنوان المخطط	رقم المخطط	الصفحة
معقدات الميتالوسين من الفولفين	1	1
نموذج لمشتقات التيتانوسين	2	2
نموذج من مركبات 1,2-oxazines يحتوي نواة البروموفولفين	3	2
طريقة لتحضير الفولفينات	4	3
المخطط الإنسيابي لبرنامج Gaussian	5	35

عنوان الجدول	رقم الجدول	الصفحة
جدول الخاصية لـ (Cs)	A	34
جدول الخاصية لـ (C <sub>1</sub> )	B	34
بعض أطوال وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر (3-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	1	96
بعض أطوال وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر (4-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	2	96
بعض أطوال وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر (6-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	3	97
الكثافات الإلكترونية لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (3-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	4	98
الكثافات الإلكترونية لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (4-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	5	98
الكثافات الإلكترونية لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (6-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	6	99
كثافات البرم لعدد من ذرات أيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	7	100
قيم الفرق في الطاقة الكلية لتفاعل الأيزودسمك (Isodesmic Reaction) لأيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	8	101
الطاقة الكلية و الطاقات المدارية وعزم ثنائي القطب وجهد التأين لأيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	9	102
الدوال الترموديناميكية لأيزومرات الـ (3-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	10	103
الانتقالات الإلكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة الأيزومر 3- (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	11	104
الانتقالات الإلكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة الأيزومر 4- (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	12	105
الانتقالات الإلكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة الأيزومر 6- (Bromofulvene) وجذورها الأيونية	13	107
ترددات الإهتزاز وشدد الامتصاص لجزيئة أيزومر الـ (3-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	14	109
ترددات الإهتزاز وشدد الامتصاص لجزيئة أيزومر الـ (4-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	15	111
ترددات الإهتزاز وشدد الامتصاص لجزيئة أيزومر الـ (6-Bromofulvene) وجذورها الأيونية	16	113

## قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل
2-1	الانتقالات الإلكترونية بين الأوربتالات الجزيئية (صفحة 31)
2-2	المستويات الاهتزازية والدورانية متداخلة ضمن المستويات الإلكترونية (صفحة 32)
3-1	جزيئة الأيزومر 3-Bromofulvene (صفحة 38)
3-2	جزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene (صفحة 54)
3-3	جزيئة الأيزومر 6-Bromofulvene (صفحة 65)
	ملحق بالأشكال
1	الأشكال الواصفة لعزم ثنائي القطب للأيزومر 3-Bromofulvene
2	الأشكال الواصفة لعزم ثنائي القطب للأيزومر 4-Bromofulvene
3	الأشكال الواصفة لعزم ثنائي القطب للأيزومر 6-Bromofulvene
4	بعض الأشكال الواصفة للأنماط الاهتزازية للأيزومر (3-Bromofulvene)
5	بعض الأشكال الواصفة للأنماط الاهتزازية للأيزومر (4-Bromofulvene)
6	بعض الأشكال الواصفة للأنماط الاهتزازية للأيزومر (6-Bromofulvene)
7	مجموعة أشكال مخططات أطيف الأشعة تحت الحمراء

## قائمة المحتويات

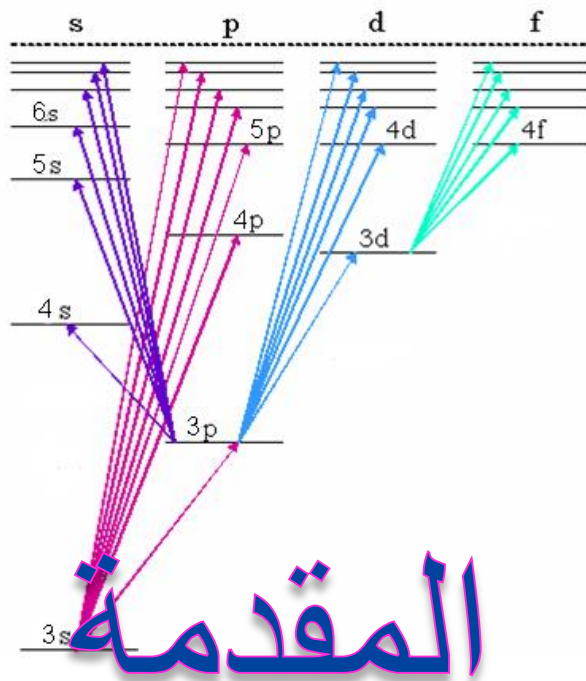
الصفحة	الفصل الأول المقدمة	التسلسل
1	الفولفينات	1-1
3	معادلة شرودنجر غير المعتمدة على الزمن و حسابات ميكانيك الكم الموي	2-1
4	تقريب بورن اوبنهايمر	1-3
5	تقريب هار تري- فوك	1-4
7	الأنظمة ذات المدارات المغلقة ومعادلات روثان-هال	1-5
9	الأنظمة ذات المدارات المفتوحة	1-6
10	الكثافة الإلكترونية	1-7
11	نظرية دالية الكثافة	1-8
12	صيغة توماس- فيرمي	1-8-1
13	نظريات هوهنبرك- كون	1-8-2
14	معادلات كون- شيم	1-8-3



16	تقريب الكثافة الموقعية	1-8-4
16	طرائق الحساب التام	1-9
18	بعض الطرق شبه التجريبية	1-10
19	التداخلات التفاضلية الصفرية	1-10-1
19	تقريب الأهمال الكامل للتداخلات التفاضلية	1-10-2
19	تقريب الأهمال المتوسط للتداخلات التفاضلية	1-10-3
19	تقريب الأهمال المتوسط المعدل على التداخلات التفاضلية	1-10-4
20	تقريب الأهمال المعدل على التداخلات بين الذرتين	1-10-5
20	نموذج اوستن / 1	1-10-6
20	نموذج PM3	1-10-7
21	نموذج الميندو / 3- فوريسز	1-10-8
22	المسح في الأدبيات	1-11
22	هدف الدراسة	1-12
الصفحة	الفصل الثاني طريقة الحساب	التسلسل
23	الكيمياء الحاسوبية	2-1
24	الحاسبة الالكترونية وحسابات ميكانيك الكم	2-2
25	سلسلة برمجيات كاو سين	2-2-1
25	سلسلة برمجيات موباك	2-2-2
26	سلسلة برمجيات هايبركم	2-2-3
27	البرامج الحاسوبية	2-3
28	حساب الدوال الترموديناميكية القياسية	2-4
30	نظرية المجموعة	2-5
31	الأشعاع والجزئية	2-6
31	الانتقالات الألكترونية	2-6-1
33	مطيافية تحت الحمراء والانتقالات الأهتزازية	2-6-2
34	الأجهزة الحاسوبية والبرمجيات المستخدمة	2-7

الصفحة	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	التسلسل
	الجزء الأول (مقارنة النتائج الخاصة بالجزئية مع تلك لجذوره الموجبة والسالبة لكل أيزومر )	
38	جزئية الـ (3-Bromofulvene) وجذورها الموجبة والسالبة	3-1
54	جزئية الـ (4-Bromofulvene) وجذورها الموجبة والسالبة	3-2
65	جزئية الـ (5-Bromofulvene) وجذورها الموجبة والسالبة	3-3
75	الجزء الثاني (مقارنة النتائج بين الأيزومرات مع بعضها لكل حالة ) متعادلة ( -1 ، -2 ، +1 ، +2 )	
90	مقارنة بين ترددات مجموعة المثلين للأيزومرين 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene	
96	الإستنتاج	
97	التوصيات	
98	جداول البيانات	
117	المصادر	
	ملحق بالأشكال	

# الفصل الأول



المقدمة

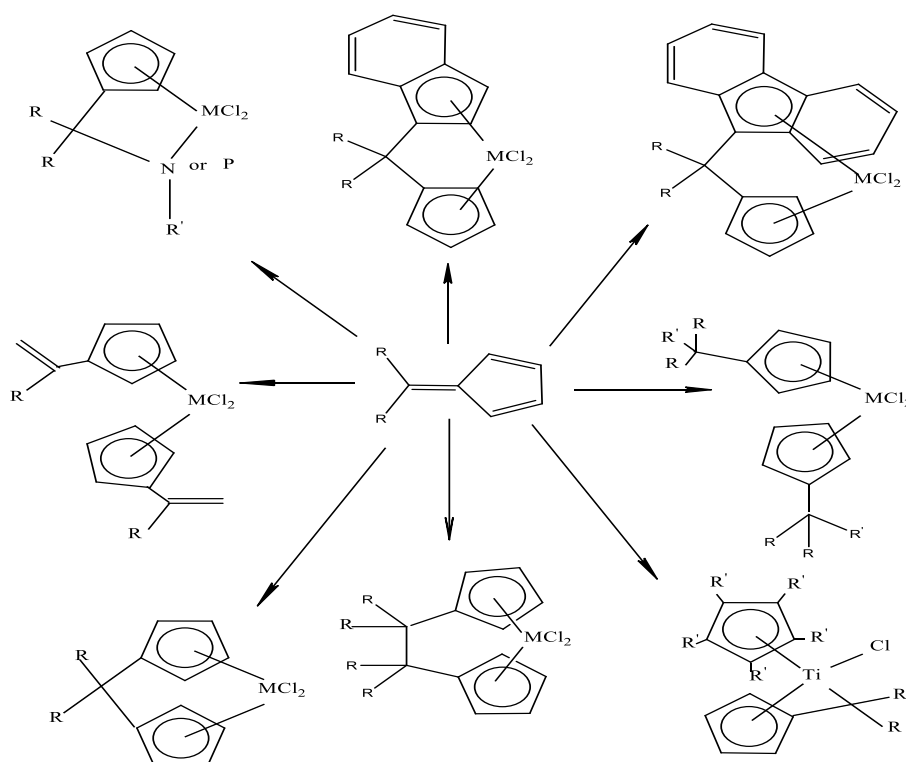
## 1-1 الفولفينات

### Fulvenes

الفولفينات (Fulvenes) هي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة ( اوليفينات متعددة حلقة غير أروماتية (non-aromatic cyclic poly olefins) ذات الصيغة الجزيئية  $(C_6H_6)$  . تعد الفولفينات ومشتقاتها من المركبات ذات الأهمية البالغة في جوانب عديدة نذكر منها :

1- الجانب الصناعي ، اذ غالبا ما تستعمل كليكندات تعاضدية (coordination ligands) لتكوين معقدات ذات استعمالات عدة ومنها ما يستعمل في تحسين العدد الاوكتاني في الوقود ولاسيما مشتقات الفولفين الهالوجينية [5-1] .

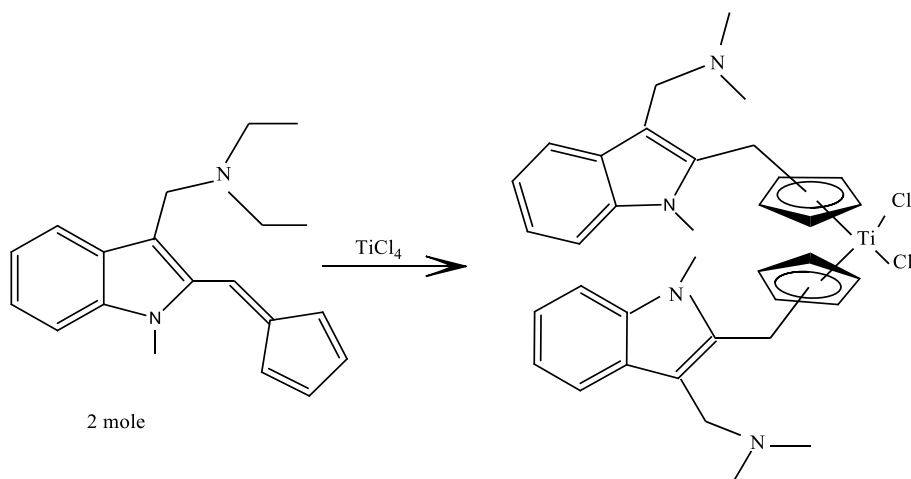
2- في تخليق العديد من معقدات الميتالوسين (metallocenes) التي تعمل كمحفزات في عملية بلمرة الاوليفينات (Polymerization of olefins) وخاصة التي تمتلك معوضات في المواقع  $C_1, C_4, C_6$  ، كما في المخطط التالي :



مخطط (1) : معقدات الميتالوسين من الفولفين

3- تعمل كمواد اساس (substrates) لإنتاج مركبات عضوية مهمة من خلال تفاعل الاضافة الحلقية (Cycloaddition reaction) [9,8] .

4- في تخليق مشتقات التيتانوسين (Titanocene Derivatives) المستعملة كمضادات للسرطان لأكثر من عقد من الزمن ، حيث تتمتع بفعالية كبيرة ضد الاورام الصلبة [10] .



مخطط (2) : نموذج لمشتقات التيتانوسين

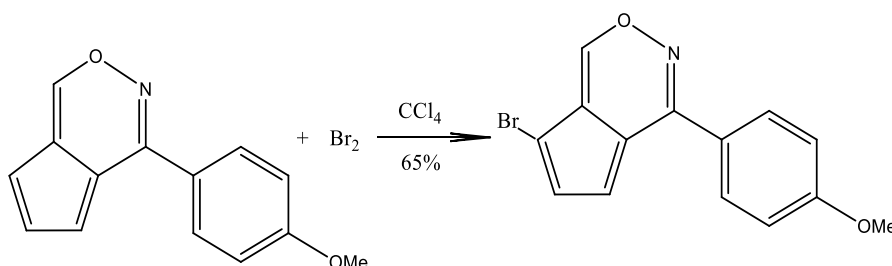
5- في تخليق المواد العلاجية و مثالها :

أ- المادة الدوائية :

Bis-[di-(P-N,N-dimethylamino)phenyl)methylcyclopentadienyl]titanium(IV) dichloride

وهي مرشحة كعلاج واعد ضد السرطان [11] .

ب- مركبات 1,2-oxazines الذي يظهر خواص دوائية متنوعة [12] ، حيث تكون الفولفينات كمادة اساس في تخليقها .

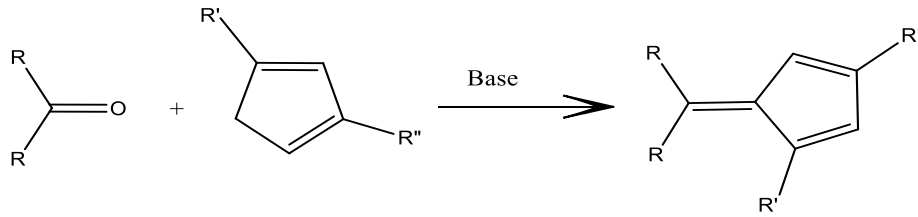


مخطط (3) : نموذج من مركبات 1,2-oxazines يحتوي نواة البروموفولفين

ومن اهم فوائد هذه المركبات (1,2-oxazines) هي ؛ الفعالية ضد البكتريا Antibacterial (activity) [13] ، وفعاليتها في تثبيط عمل انزيم (acetylcholinesterase) [14] ، وفعاليتها في تثبيط عمل انزيم (protein tyrosine phosphatase) [15] ، كما وتعمل كوحدة تركيبية لها دور المركب الوسطي المفتاح في تكوين النواتج الطبيعية الفعالة بايولوجيا [16] .

6- في تثبيط عمل انزيم ( NADPH oxidase 4 ) الذي ينظم نمو اورام (Hemangiomas) الاكثر شيوعا عند الاطفال ، و تظهر هذه الأورام في الخلايا البطانية لذا فهي تعمل كمضادات للأورام حيث تمنع نموها [17] . كما ان الجذور الايونية السالبة هي خطوات وسطية لعدد كبير من التفاعلات الكيميائية ولذلك فان بيانات التراكيب الالكترونية لها مفيدة لدراسة ميكانيكيات وحركيات هذه التفاعلات [18] .

تحضر الفولفينات من خلال تفاعل الأزواج للسايكلوبنتاديين أو تفاعل السايكلوبنتاديينات المعوضة مع الالديهيدات أو الكيتونات [7] ، وكما موضح أدناه :



مخطط (4) : طريقة لتحضير الفولفينات

## 1-2 معادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن و حسابات ميكانيك الكم الموجي

### Time-independent Schrodinger Equation and Quantum Mechanical Calculations

ميكانيك الكم يمكن تمثيله بطرائق عدة ولكن الصيغة الأكثر شيوعا هي معادلة شرودنكر والتي تخضع لها المعادلات الاساسية لكل انظمة ميكانيك الكم . في الحالة البسيطة للأنظمة غير المعتمدة على الزمن تعطى معادلة شرودنكر كالتالي :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \dots \dots \dots (1)$$

حيث E يمثل الطاقة ، و  $\hat{H}$  العامل الهاملتوني ، و  $\Psi$  الدالة الموجية . وبشكل عام يتكون العامل الهاملتوني من حدين :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}^{(1)}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{H}^{(2)}(i,j) \dots \dots \dots (2)$$

الحد الاول  $\hat{H}^{(1)}(i)$  يمثل تأثير الجسيم الواحد بينما يمثل الحد الثاني  $\hat{H}^{(2)}(i,j)$  تأثير الجسيمين والعامل  $(\frac{1}{2})$  يؤخذ لتجنب الحساب لمرتين [19]. وقد حلت معادلة شرودنكر الكثير من الأنظمة الصغيرة كنظام ذرة الهيدروجين والذرات المشابهة لذرة الهيدروجين التي اشتملت على معالجه متكاملة للتركيب الالكتروني لذرة الهيدروجين والذرات المشابهة لها من خلال الحل الكامل والدقيق لمعادلة شرودنكر والحصول على دالات موجية واصفة لهذه الأنظمة من حلها ، ولكن لا

يمكن تحقيق مثل هذا النجاح بسهولة لأي ذرة أخرى غير ذرة الهيدروجين أو الذرات المشابه لها ، فعند تواجد أكثر من الكترون حول النواة يتسبب ذلك في ظهور قوى جديدة هي قوى التنافر بين الالكترونات بعضها مع بعض والتي ينتج عنها طاقة تتناسب عكسيا مع المسافة بين الإلكترونين، وان المسافة بين الإلكترونين تعتمد على ستة متغيرات هي إحداثيات كل إلكترون . [20]

أن الهدف الأبعد لمعالجات ميكانيك الكم هو ايجاد حل لمعادلة شرودنكر اللانسيبية غير المعتمدة على الزمن ، و للأنظمة متعددة الجسيم ( الجزيئات مثلا ) تتمثل هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \dots \dots \dots (3)$$

$\hat{H}$  هو العامل الهاملتوني لنظام مكون من M من الانوية و N من الالكترونات :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \dots \dots (4)$$

إن  $\nabla_i^2$  هو مربع عامل لابلاس :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \dots \dots \dots (5)$$

و ان A و B تخص عدد M من الانوية بينما j , i تشير الى N من الالكترونات في النظام ، إن الحدين الاول والثاني في المعادلة اعلاه تصف الطاقة الحركية للالكترونات والانوية والحدود الثلاثة الاخرى تمثل تآثر التجاذب الالكتروستاتيكي Attractive electrostatic interaction بين الانوية والالكترونات ، وجهد التنافر Repulsive potential يعود الى تآثر الكترون- الكترون electron-electron interaction وتآثر نواة- نواة nucleus- nucleus interaction . [21]

### 3-1 تقريب بورن- اوبنهايمر

#### Born-Oppenheimer approximation

بسبب الكتل الكبيرة للانوية مقارنة بالالكترونات فهي تتحرك ابطأ بكثير من الالكترونات ، لذا يمكن اعتبار الالكترونات متحركة في مجال من الانوية الثابتة لذلك فان الطاقة الحركية للانوية تكون صفر ، وطاقتها الكامنة (طاقة الجهد) هي مقدار ثابت . لذلك فان العامل الهاملتوني للالكترونات يختزل الى الصيغة الاتية [21,22] :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \dots \dots (6)$$

ان حل معادلة شرودنكر للعامل الهاملتوني الالكتروني  $\hat{H}_{elec}$  هو الدالة الموجية الالكترونية  $\Psi_{elec}$  والطاقة الالكترونية  $E_{elec}$ . لذا فان الطاقة الكلية  $E_{tot}$  ستكون محصلة جمع كل من  $(E_{elec})$  وحد تناافر الانوية الثابت  $(E_{nuc})$ .

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \dots \dots \dots (7)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \dots \dots \dots (8)$$

إذ ان :

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \dots \dots \dots (9)$$

#### 1-4 تقريب هارترى- فوك

### Hartree- Fock approximation

ان الطاقة المحسوبة للدالة الموجية تكون دائما اكبر من الطاقة الحقيقية وعليه فان الكثير من الحلول المقترحة لايجاد الدالة الموجية لاتكون بالضرورة صحيحة وانما تحاول الحصول على افضل دالة موجية والتي تمتلك اقل طاقة ، اي ان افضل دالة موجية يمكن الحصول عليها عندما تكون الطاقة اقل مايمكن وعندها فان المشتقة الاولى للطاقة  $\partial E$  تساوي صفرا [23] . وتستند نظرية هارترى- فوك اساسا على طريقة التغيير في ميكانيك الكم [24] . بافتراض ان  $\Psi_0$  (دالة الحالة الارضية ) هي دالة مقربة لعدد  $N$  من اوربتالات البرم المتعامدة- المتناسقة  $\psi_i(x)$ , وان دالة البرم  $\sigma(s) = \alpha(s)$  ، فمحددة سليتر Slater determinant بإمكانها تمثيل دالة الحالة الارضية [23] :

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots \dots (10)$$

تقريب Hartree-Fock هي الطريقة التي بموجبها توجد الاوربتالات المتعامدة  $\psi_i$  ، وتصغير طاقة الدالة  $(\Psi_0)$  الممثلة بصيغة المحددة .



$$E_{HF} = \min_{(\Psi_{HF \rightarrow N})} E[\Psi_{HF}] \dots \dots \dots (11)$$

والقيمة المتوقعة لعامل هاملتون للدالة الموجية  $\Psi_{HF}$  يعطى كالتالي :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \dots \dots \dots (12)$$

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(x) \right] \psi_i(x) dx \dots \dots \dots (13)$$

وهذه القيمة المتوقعة تعرف مساهمة الطاقة الحركية وتجاذب نواة- الكترون .

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \dots \dots (14)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \dots \dots (15)$$

التكاملات كلها حقيقية , وبتحقيق الشرط (  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$  ) ، حيث ان  $J_{ij}$  تدعى تكاملات كولومب , و  $K_{ij}$  تمثل تكاملات التبادل . وهنا تم استعمال خاصية تساوي تكاملات كولومب وتكاملات التبادل  $J_{ij} = K_{ij}$  . كما اتبعت طريقة التغيير في معادلة الطاقة  $E_{HF}$  ، ان تقليل دالة الطاقة وبموجب شرط التعامد :

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij} \dots \dots \dots (16)$$

يقود الى معادلات هاتري- فوك التفاضلية :

$$\hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

حيث ان  $\epsilon_i$  هي قيم ذاتية للعامل  $\hat{f}$  وهو عامل فوك ويعرف كالتالي :

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \dots \dots \dots (17)$$

الحدان الاول والثاني يمثلان الطاقة الحركية وطاقة الجهد العائدة الى تجاذب نواة- الكترون .  $V_{HF}(i)$  يمثل جهد هار تري- فوك ، وهو معدل جهد التنافر الذي يتحسسه الكترون  $i$  مع بقية الالكترونات (N-1) ويعطى بالعلاقة :

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N \left( \hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1) \right) \dots \dots \dots (18)$$

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \dots \dots \dots (19)$$

عامل كولومب  $\hat{J}$  يمثل الجهد الذي يتحسسه الالكترون عند موقع  $x_1$  ويعود الى معدل توزيع الشحنة لألكترون آخر في اوربتال البرم  $\psi_j$  .

الحد الثاني في معادلة جهد هارتري- فوك ( $V_{HF}(x_1)$ ) هو عامل مساهمة التبادل في جهد هارتري- فوك ، ويعرف خلال تأثيره العامل على اوربتال البرم :

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \dots \dots \dots (20)$$

جهد هارتري- فوك هو لاموقعي non-local ويعتمد على اوربتالات البرم لذلك فان معادلاته يجب ان تحل بطريقة المنسجم لذاته Self-Consistently .

قدمت نظرية كوبمان (1934) Koopman's theory تفسير فيزيائي لطاقات الاوربتال ينص على " ان طاقة الاوربتال  $\epsilon_i$  هي تقريبا للطاقة الايونية السالبة الناتجة عن ازالة الكترون من اوربتال  $\psi_i$  ، بمعنى :

$$\epsilon_i \approx E_N - E_{N-1}^i = -IE(i) \dots \dots \dots (21)$$

## 1-5 الانظمة ذات المدارات المغلقة ومعادلات روثان- هال

### Closed-Shell Systems (CSS) and Roothaan- Hall Equations

ان اول من اقترح اشتقاق معادلات هارتري- فوك للأنظمة الجزيئية ذات المدارات المغلقة روثان Roothaan عام 1951. كذلك بصورة مستقلة في نفس العام عمل هال Hall على اشتقاق هذه المعادلات . نتائج الاشتقاق عرفت بمعادلات روثان- هال Roothaan- Hall Equations حيث أعادوا صياغة معادلات هارتري- فوك ، واصبحت معادلة روثان- هال للمدارات المغلقة بالشكل الاتي :

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) C_{\mu i} = 0 \dots \dots \dots (22)$$

و أن  $C_{\mu i}$  معاملات تغيير خاصة بالادلة الذاتية .  
مع شرط التناسق  $\mu = 1, 2, 3, \dots, N$

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{v=1}^N C_{\mu i}^* S_{\mu v} C_{v i} = 1$$

وتشير الرموز  $j, i$  الى المدارات الذرية ، بينما تشير الرموز  $\mu, \nu$  الى المدارات الجزيئية ،  
 $\varepsilon_i$  : طاقة الالكترين الواحد للمدار الجزيئي  $\Psi_i$  و  $S_{\mu\nu}$  مصفوفة التداخل overlap matrix

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(1)\Phi_{\nu}(1)dx_1dy_1dz_1 \dots \dots \dots (23)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu/\lambda\sigma) - 1/2 (\mu\lambda/\nu\sigma)] \dots \dots (24)$$

$F_{\mu\nu}$  مصفوفة فوك Fock matrix  
 $H_{\mu\nu}^{core}$  مصفوفة تمثل طاقة الالكترين في مجال النواة (المجردة) وعناصرها

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \Phi_{\mu}^*(1)\underline{H}^{core}(1)\Phi_{\nu}(1)dx_1dy_1dz_1 \dots \dots \dots (25)$$

$$H^{core}(1) = -1/2 (\partial^2/\partial x_1^2 + \partial^2/\partial y_1^2 + \partial^2/\partial z_1^2) - \sum_{A=1}^M \frac{ZA}{r_{1A}} \dots \dots \dots (26)$$

والكمية  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  الظاهرة في المعادلة (20) تمثل تكامل التناظر للالكترينين  
 $(\mu\nu/\lambda\sigma) =$

$$\int \int \Phi_{\mu}^*(1)\Phi_{\nu}(1)(1/r_{12})\Phi_{\lambda}^*(2)\Phi_{\sigma}(2)dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2 \dots (27)$$

المقدار  $P_{\lambda\sigma}$  في المعادلة (20) فيمثل مصفوفة الكثافة ويمكن التعبير عنها بالشكل الاتي :

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \dots \dots \dots (28)$$

وتكون محصلة الجمع لكل المدارات الجزيئية المحجوزة  $(N/2)$  فقط حيث  $N$  عدد الالكترونات  
الكلية  $C_{\lambda i}^*$  الدالة القرينة . وعليه يمكن كتابة طاقة الالكترين بالشكل الاتي :

$$E^{ee} = 1/2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \dots \dots \dots (29)$$

## Open- Shell Systems (OSS)

عالجت نظرية المدارات الجزيئية (MOT) مفهوم المدارات المفتوحة بطريقتين ، الاولى نظرية هارتري- فوك للبرم المقيد (RHF) Spin Restricted Hartree- Fock وفي هذه الطريقة فإن مجموعة المدارات الجزيئية المفردة قد تكون محجوزة بزواج من الالكترونات او بالكترون مفرد من نوع  $\alpha$  ( كما في حالة الانظمة المكونة من خمسة الكترونات مثلا ) ، و عليه يمكن كتابة الترتيب الالكتروني للمدارات بالشكل الاتي :

$$(\Psi_1 \alpha) (\Psi_1 \beta) (\Psi_2 \alpha) (\Psi_2 \beta) (\Psi_3 \alpha)$$

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \Phi_{\mu} \dots \dots \dots (30)$$

والقيم المنخفضة للطاقة (اقل ما يمكن ) يتم الحصول عليها من علاقة التغيير.

$$\partial E / \partial C_{\mu i} = 0$$

والطريقة الثانية للمعالجة هي نظرية هارتري- فوك للبرم غير المقيد Spin- Unrestricted Hartree - Fock Theory (UHF) . في هذه الطريقة تختلف المدارات المحجوزة بالالكترونات  $\alpha$  عن المدارات المحجوزة بالالكترونات  $\beta$  ، ولهذا يوجد مجموعتان مميزتان من المدارات الجزيئية  $\Psi_i^{\alpha}$  و  $\Psi_i^{\beta}$  (  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  ) ويمكن كتابة الترتيب الالكتروني (لنظام مكون من خمسة الكترونات مثلا ) بالشكل الاتي :

$$(\Psi_1^{\alpha} \alpha) (\Psi_1^{\beta} \beta) (\Psi_2^{\alpha} \alpha) (\Psi_2^{\beta} \beta) (\Psi_3^{\alpha} \alpha)$$

اي يستبدل المدار المحجوز بالكترونين  $\Psi_1$  في الطريقة الاولى (RHF) بمدارين  $\Psi_i^{\alpha}$  و  $\Psi_i^{\beta}$  في طريقة (UHF) ، لذا فان الدالة عند (RHF) تعتبر حالة خاصة من الدالة (UHF) وعند اتباع قواعد التغيير نجد ان طاقة الاخيرة اقل من طاقة (RHF) . في طريقة (UHF) يمكن تعريف مجموعتين من المدارات الجزيئية بمجموعتين من معاملات الجمع .

$$\Psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i}^{\alpha} \Phi_{\mu} \dots \dots \dots (31)$$

$$\Psi_i^{\beta} = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i}^{\beta} \Phi_{\mu} \dots \dots \dots (32)$$

وهذا يقود الى معادلة روثان- هال العامة .

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) C_{\mu i}^{\alpha} = 0 \dots \dots \dots (33)$$

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) C_{\mu i}^{\beta} = 0 \dots \dots \dots (34)$$

هذا يمكن تعريف مصفوفتا فوك بالشكل الاتي :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\alpha})(\mu\nu/\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda/\nu\sigma)] \dots \dots (35)$$

حيث أن كل من  $\mu\lambda$  و  $\nu\sigma$  و  $\lambda\sigma$  و  $\mu\nu$  تمثل المدارات الجزيئية ، وأن  $P_{\lambda\sigma}^{\alpha}$  تمثل مصفوفة الكثافة للمدارات الجزيئية  $\lambda\sigma$  المحجوزة بالكترونات نوع  $\alpha$  .

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\beta} + P_{\lambda\sigma}^{\beta})(\mu\nu/\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\lambda/\nu\sigma)] \dots \dots (36)$$

يمثل الرمز  $P_{\lambda\sigma}^{\beta}$  مصفوفة الكثافة للمدارات الجزيئية  $\lambda\sigma$  المحجوزة بالكترونات نوع  $\beta$  ، وعليه تفصل مصفوفة الكثافة الى جزئين :

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha OCC} C_{\mu i}^{\alpha*} C_{\nu i}^{\alpha} \dots \dots \dots (37)$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\beta OCC} C_{\mu i}^{\beta*} C_{\nu i}^{\beta} \dots \dots \dots (38)$$

اما بالنسبة لتكاملات مصفوفة التداخل  $S_{\mu\nu}$  وتكاملات مصفوفة طاقة الألكترون في مجال النواة  $H_{\mu\nu}^{core}$  و  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  فهي معرفة كما في معادلات روثان- هول للأنظمة ذات المدارات المغلقة [25] .

## 1-7 الكثافة الالكترونية

### The electron density

يتحدد العامل الهاملتوني والصفات المشتقة منه بواسطة الكثافة الالكترونية [26] . و تمثل الكثافة الالكترونية الكمية الرئيسية في نظرية دالة الكثافة وتعرف على انها تكامل الاحداثيات البرمية لكل الالكترونات ، و تعطى بالصيغة التالية [21] وحيث أن  $(x \equiv r, s)$  :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \dots \dots (39)$$

$\rho(r)$  تحدد احتمالية وجود اي عدد  $N$  من الالكترونات ضمن عنصر الحجم  $dr$ .

## 1-8 نظرية دالية الكثافة

### Density Functional Theory (DFT)

يمكن ان يستعمل ميكانيك الكم لدراسة العديد من العمليات الكيميائية كالتي تحصل عند المستويات الجزيئية . وتستخدم مختلف المعالجات لتقريب حل معادلة شرودنكر للنظام تحت الدراسة . من الطرائق عالية المستوى من الدقة و المعتمدة لحساب الكثير من الانظمة الالكترونية هي طريقتي DFT و *ab initio* [27] . و تعتمد DFT في مجالات عديدة ، ففي الفيزياء تستعمل لدراسة اهم الظواهر الفيزيائية للمواد الصلبة والاقلام الرقيقة وهي خاصية الشد الالكتروني الميكانيكي [ 28 ] ، وتعد وسيلة ناجحة لفيزياء الحالة المكثفة [29] ، وكذلك دراسة الصفات المجهرية *Microscopic properties* للانظمة البيولوجية ، والانظمة الالكترونية في الكيمياء ، وفي علم المواد *Material science* والتي يمكن وصفها بواسطة معادلة شرودنكر لمسألة تعدد الجسيم [ 30 ] . ان سبب الاعتماد الكبير على هذه النظرية يكمن في كونها رصينة و بسيطة في التطبيق [ 31 ] ، وتعمل بواسطة دوال التصغير لتحديد الحالة الارضية [32] حسب مبدأ نظرية التغيير ، فعندما يوصف النظام بالدالة  $\Psi$  ، فالقيمة المتوقعة للطاقة تعطى كالتالي :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} \dots \dots \dots (40)$$

إذ ان :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \dots \dots \dots (41)$$

إن مبدأ التغيير ينص على ان الطاقة المحسوبة من الدالة المخمنة  $\Psi$  هي أكبر من طاقة الحالة الارضية الصحيحة  $E_0$  . تصغير الدالة  $E[\Psi]$  لعدد  $N$  من الالكترونات سوف يعطي الحالة الارضية الصحيحة  $\Psi_0$  وطاقتها  $E[\Psi_0] = E_0$  وهي :

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] \\ = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \dots \dots \dots (42)$$

لنظام مكون من  $N$  من الالكترونات والجهد بين الانويه  $V_{ext}$  ، فان مبدأ التغيير يقدم طريقة لتعيين الدالة الموجية  $\Psi_0$  وطاقة الحالة الارضية  $E_0[N, V_{ext}]$  والخواص الاخرى للنظام المدروس . بمعنى ان طاقة الحالة الارضية هي دالة لعدد من الالكترونات  $N$  وجهد الانوية *nuclear potential* ( $V_{ext}$ ) .

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \dots \dots \dots (43)$$

استعملت معالجات DFT بشكل كبير لتحديد مختلف خصائص الجزيئات بسبب المقدرة العالية التي تمتلكها ، وبأستعمال B3LYP في الحساب فقد حققت DFT درجة ممتازة من الدقة وكفاءة الحساب لأطياف الاهتزاز لعدد كبير من الجزيئات ذات الحجم المتوسط [33-36].

ولوصف السلوك الميكانيكي- الكمي quantum- mechanical behavior للنظام بالحالة المستقرة stationary system لعدد من الإلكترونات المتأثرة N ، فان من الضروري حساب دالته الموجية متعددة الإلكترون . و من الممكن ان يحصل ذلك من خلال معادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن ، ولأن حركة اي الكترون مقترنة مع تلك لبقية الإلكترونات في النظام ، ففي التطبيق لا يمكن حل المعادلة تحليليا بل بواسطة التقريبات [37] . إن حل معادلة شرودنكر لمسألة تعدد الجسيم لذرة الهيدروجين ممكن ايجاده تحليليا لانها تحتوي الكترون واحد ونواة واحدة ولكنه تبدأ الصعوبة لجزيئة الهيدروجين المتضمنة نواتين والكترنين . اما للنظام المكون من اكثر من 20 جسيم فان الحل يصبح معقدا [30] . وتتفق طريقة DFT مع طريقة هارثري- فوك بتمثيل الدالة الموجية wave function للألكترونات المتعددة بمحددة سليتر والتي تتكون من عدد من الدوال الموجية للألكترونات تساوي عدد الألكترونات في الجزيئة ، وهي بذلك تأخذ الحركة المغزلية والتأثير بين الإلكترونات بنظر الاعتبار عند الحساب [24].

### 1-8-1 صيغة توماس- فيرمي

#### Thomas- Fermi model

قدمت بعض المحاولات المبكرة لتقريب الطاقة الحركية وطاقة الجهد الداخلي كدوال للكثافة فقط ، وكان من بينها معالجة توماس و فيرمي وهي الاكثر شيوعا، وبموجبه فان حسابات ميكانيك الكم باستعمال الفرضيات حول التوزيع والتأثر بين الإلكترونات ، تعطى باستعمال هذا التقريب للطاقة الحركية ( $C_F$  ثابت يتحدد بواسطة الحساب ) :

$$T[\Psi] \approx T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \dots \dots \dots (44)$$

كما يمكن ايجاد تقريب بسيط لطاقة الجهد الداخلي (U) بواسطة استعمال غاز يتنافر بشكل نموذجي (classically repulsive gas) بمعنى اهمال كامل لتأثير الترابط بين الإلكترونات :

$$U[\Psi] \approx J[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \dots \dots \dots (45)$$

وهذا يعطي صيغة توماس- فيرمي :

$$\begin{aligned} E &\approx E_{FT}[\rho] \\ &= C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \\ &\quad - \int \rho(r)v(r)dr + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \dots (46) \end{aligned}$$

وهذه الطريقة هي وصف احصائي لتوزيع الالكترونات في الذرة ، ولكن من نقاط الضعف التي تؤخذ على نظرية توماس- فيرمي ، كونها قليلة الدقة ، والاطءاء الكبيرة نسبيا الناتجة عن الطاقات الكلية الذرية وبشكل اكبر عند جميع الجزئيات وعدم استقراريتها لأن التآصر الكيميائي مستحيل ضمن نظرية توماس- فيرمي [38] مما دعا لنظريات اخرى .

## 1-8-2 نظريات هوهنبرك- كون

### Hohenberg- Kohn Theorems

بذلت جهود مبكرة لايجاد دوال الطاقة ( صيغة توماس- فيرمي وبقية الطرائق التي لها نفس الفكرة ) وكلها اعتمدت على التقريبات التي اعطت نتائج مناسبة عندما طبقت على بعض المسائل الحقيقية . إذ إن هنالك اختلاف كبير بين تلك التخمينات وبين نظريتي هوهنبرك - كون Hohenberg- Kohn theorems [39] . هاتان النظريتان قدمتا نتيجة نظرية عامة حيث بين كل من هوهنبرك وكون ان طاقة الحالة الارضية لأي من أنظمة ميكانيك الكم ممكن ان توصف كدالة لكثافة الجسم الواحد فقط [40] ، لكنهما يفتقران الى وصف حول حل مسألة تعدد الجسم الكمية في التطبيق [41] . فالنظرية الاولى لهوهنبرك وكون بينت ان الكثافة الالكترونية للحالة الارضية  $\rho(r)$  تحدد جهد النظام ضمن ثابت اضافي [39] ، و من خلال طاقة الحالة الارضية تتحدد صفات النظام ، لذلك فعندما يكون لنظام جهدان  $V_{ext}(r)$  مختلفان فهما يعطيان حالتين ارضيتين مختلفتين في معادلة شرودنكر،  $\Psi_1$  و  $\Psi_2$  . وذلك بفرض ان هذه الحالات غير منحلة وتعطي نفس الكثافة الالكترونية  $\rho(r)$  ، والتي عندئذ ستحدد كل من  $N$  و  $V_{ext}(r)$  ومن ثم تحديد كل خصائص الحالة الارضية مثل الطاقة الحركية  $T[\rho]$  وطاقة الجهد  $V[\rho]$  ، والطاقة الكلية  $E[\rho]$  .  
وبذلك ممكن كتابة الطاقة الكلية كالتالي :

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(r)V_{Ne}(r)dr + F_{HK}[\rho] \dots \dots \dots (47)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee} \dots \dots \dots (48)$$

وهذه الدالة  $F_{HK}[\rho]$  تمثل الجزء المهم في DFT ، فاذا كان معلوم يصبح بالامكان حل معادلة شرودنكر بصورة مضبوطة ، ويتألف هذا الجزء من دالة الطاقة الحركية  $T[\rho]$  ودالة تأثير الكترون- الكترون  $E_{ee}[\rho]$  . ومن صيغة الدالتين يمكن ايجاد الجزء النموذجي  $J[\rho]$  وكالاتي :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \dots \dots \dots (49)$$



(  $E_{ncl}$  ) هي المساهمة غير النموذجية non-classical contribution لتأثر الكترون- الكترون وتتضمن التصحيح المنسجم لذاته والتبادل وتصحيح كولومب .  
 اما النظرية الثانية لهوهنبرك- كون فتعتمد على تقليل طاقة النظام طبقا للكثافة الالكترونية ،  
 حيث تنص على ان الدالة  $F_{HK}[\rho]$  ( الدالة التي تنتج طاقة الحالة الارضية للنظام) ، تعطي  
 الطاقة الاوطأ فقط اذا كانت الكثافة الالكترونية هي كثافة الحالة الارضية الصحيحة ، وطبقا  
 لنظرية التغيير :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \dots \dots \dots (50)$$

وهذا يعني ان لأي كثافة محاولة  $\tilde{\rho}(r)$  ، والتي تخضع لشروط محدودة ضرورية وهي  
 $(\int \tilde{\rho}(r)dr = N$  و  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  ) وعند جهد خارجي  $\tilde{V}_{ext}$  ، فان الطاقة الكلية  $E[\rho]$   
 في المعادلة (47) الناتجة عن الدالة تكون اعلى من طاقة الحالة الصحيحة  $E_0$  [21] . و تنتج  
 $E_0$  فقط اذا أدخلت كثافة الحالة الارضية المضبوطة للمعادلة (44) .

### 3-8-1 معادلات كون- شيم

#### Kohn- Sham equations

كما لوحظ فان طاقة الحالة الارضية للنظام ممكن ان تكتب بالشكل الآتي [21] :

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(r)V_{Ne}dr) \dots \dots \dots (51)$$

حيث ان الدالة الكلية  $F[\rho]$  تحتوي على مساهمات الطاقة الحركية ، وتأثير كولومب النموذجي ،  
 والجزء غير النموذجي :

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \dots \dots \dots (52)$$

الحد المعلوم من بين هذه الحدود الثلاثة هو  $J[\rho]$  ، والمسألة الاساسية هي ايجاد تعبير لكل  
 من  $T[\rho]$  و  $E_{ncl}[\rho]$  . طريقة توماس- فيرمي أعطت مثال لنظرية دالة الكثافة ، لكنه يفتقر  
 لتقريب للطاقة الحركية . ولحل هذه المسألة ، عرض كون وشيم سنة 1965 معادلاتهم ، حيث  
 اقترحا لحل هذه الطاقة الحركية المضبوطة لنظام غير متأثر وبنفس الكثافة للنظام الحقيقي  
 (متأثر) :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \dots \dots \dots (53)$$

$$\rho_s(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r,s)|^2 = \rho(r) \dots \dots \dots (54)$$

حيث  $\psi_i$  هي الاوربتالات للنظام غير المتأثر . ومن المؤكد ان  $T_s$  ليست مساوية للطاقة الحركية الحقيقية للنظام . كون وشيم أجريا حساباتهما بواسطة طريقة الفصل للدالة  $F[\rho]$  بالشكل التالي :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (55)$$

حيث  $E_{xc}[\rho]$  تمثل طاقة تبادلي- ترابط :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \dots \dots (56)$$

وتمثل الطاقة  $E_{xc}$  الجزء الاهم وهو غير معلوم . لذلك فمن الضروري تحديد الاوربتالات في النظام غير المتأثر وذلك لمعرفة الجهد  $V_s$  والذي يتحدد من خلال محددة سليتر الموصوفة بنفس الكثافة كما للنظام الحقيقي . ولحل هذه المسألة يكتب تعبير الطاقة للنظام المتأثر بالحدود الموصوفة بطريقة الفصل :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \dots \dots \dots (57)$$

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \int V_{Ne}\rho(r)dr \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\psi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} |\psi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} |\psi_i(r_1)|^2 dr_1 \dots \dots \dots (58) \end{aligned}$$

ان من بين حدود المعادلة اعلاه ، الحد  $E_{xc}[\rho]$  فقط الذي ليس له صيغة معلومة .  
وبتطبيق مبدأ التخيير، وتقليل الطاقة وتحقيق الاوربتالات  $(\psi_i)$  للشرط  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$   
والمعادلات الناتجة تدعى معادلات كون- شيم :

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} \right] \right) \psi_i \\ &= \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(r_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \dots \dots \dots (59) \end{aligned}$$

$$V_s(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} \dots \dots \dots (60)$$

#### 1-8-4 تقريب الكثافة الموقعية

### The Local Density Approximation (LDA)

هذا التقريب هو التقريب الاساس لكل دوال تبادلي- ترابط التقريبية و يرتكز هذا التقريب على فكرة الغاز المتجانس والفكرة الرئيسية لهذا التقريب LDA هو افتراض صيغة  $E_{xc}$  كالتالي : [21]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \dots \dots \dots (61)$$

المقدار  $\epsilon_{xc}(\rho(r)) dr$  يمثل طاقة تبادلي- ترابط لكل دقيقة لغاز متجانس للكثافة  $\rho(r)$ . و طاقة الدقيقة تؤخذ مع احتمالية  $\rho(r)$  وجود الكترون عند موقع معين .  
الكمية  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  ممكن فصلها الى مساهمات التبادلي و الترابط :

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \dots \dots \dots (62)$$

وان حد التبادلي  $\epsilon_x$  يمثل طاقة التبادلي للالكترون في الغاز المتجانس ذو الكثافة المعينة وهو بالأصل مشتق بواسطة بلوك Bloch وديراك Dirac :

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (63)$$

#### 1-9 طرائق الحساب التام

### (Ab initio Methods)

يستعمل المصطلح اللاتيني ab initio يعني (من البداية) ويستعمل للحسابات المشتقة مباشرة من الاساسيات النظرية ويشير الى حساب ميكانيك الكم بشكل تقريبي .  
التقريبات عادة رياضية ، كاستعمال الصيغة بشكل ايسر للدالة او الحصول على حل تقريبي للمعادلة التفاضلية ، و تستعمل طرائق الحساب التام لتحديد الطاقة الكلية للتكهن بالتراكيب الجزيئية [42]. وتهدف لأيجاد حل لمعادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن بواسطة التقريبات المناسبة لتعطي نتائج مقارنة للحل المضبوط [43]. تصنف طرائق الحساب التام للتركيب الالكتروني في الغالب الى ثلاثة :

طرائق هارتري- فوك وطرائق ما بعد هارتري- فوك وطرائق متعددة المصدر ، والنوع الايسر من بين هذه الانواع الثلاثة هي طريقة هارتري- فوك (HF) ، وفيها التنافر الكولومبي الكترون- الكترون لا يؤخذ بالحساب ، ولكن يؤخذ له معدل التأثير فقط . ولأن طرائق هارتري- فوك تعتمد على نظرية التغيير ، لذلك فإن طاقات التقريب الناتجة تساوي الى أو اكبر من الطاقة المضبوطة عادة [44]. ومثال للطرائق ما بعد هارتري- فوك هو نظرية تشويش مولر بلست [46,45] .

ان طرائق الحساب التام للتركيب الالكتروني هي من فروع الكيمياء الحاسوبية التي تتضمن تطبيق المبادئ الرياضية والنظرية لحل المسائل الكيميائية بالاعتماد على أساسيات ميكانيك الكم ، ويتركز اهتمامها على تحديد سلوك الجزيئات ضمن النظام الكيميائي . ومن الامور التي يمكن ايجادها للجزيئات والتفاعلات بواسطة هذه الطريقة هي :

- حرارات التكوين .
- طاقات التفاعل والواصر .
- الطاقات الجزيئية والتراكيب (الأستقرارية الترموديناميكية )
- الطاقات والتراكيب للحالات الانتقالية (طاقات التنشيط )
- مسارات التفاعل والحركيات والميكانيكيات .
- توزيع الشحنة في الجزيئات (المواقع الفعالة )
- تأثيرات المعوض .
- الألفة الالكترونية وطاقات الجهد الايونية .
- ترددات الاهتزاز (أطياف IR و Raman) .
- الأنتقالات الالكترونية ( أطياف UV/visible ) .

إن ايجاد هذه الخصائص له تطبيقات عديدة ، منها في بحث المواد الطاقية ، متضمنة دراسة مسارات التخليق ، و فيه عرض للتقنيات الكيميائية الحاسوبية و طرائق التركيب الالكتروني وخاصة حسابات طريقة *ab initio* والتي لها القدرة على التكهنتات بدقة عالية ( $\pm 20 \text{ kJ/}$  mole) لمدى واسع من الانظمة [47] . و تستعمل معادلات هارتري- فوك ومعادلات روثان- هال في هذا النوع من الحساب دون إهمال أو تقريب أي من التكاملات أو أي حد من حدود عامل هاملتون ، و بمعنى آخر الطرائق التي تحتاج فقط إلى استعمال الثوابت الفيزيائية كثابت بلانك وسرعة الضوء وغيرها كوحدات إدخال [48,25] لهذا نجد إن الحساب التام يقترن دائما بالتعقيد وخصوصا للجزيئات الكبيرة [49] ، حيث إن هذا النوع من الحساب يتطلب الكثير من الوقت وكذلك إلى وجود حاسبة ذات ذاكرة ضخمة وسرعة عالية جدا . وقد طورت برامج الحساب خلال السنوات الأخيرة حيث تتوفر في الوقت الحاضر أنواع مختلفة من البرمجيات لانجاز الحساب التام ومنها سلسلة برامج كاوسين (Gaussian) [51,50] وتعطي نتائج الحساب بطريقة الحل التام لترددات الاهتزاز والطيف الالكتروني قيم مقارنة جداً للقيم التجريبية [52] .

لذا فعلى الرغم من وجود التعقيد في حسابات هذه الطريقة الا انها اصبحت تستعمل على مدى واسع لحساب الخصائص الفيزيائية كالشكل الهندسي والدوال الترموديناميكية وحرارة التكوين والدراسة الطيفية [53] ، وبعد إن توفرت الحاسبة الالكترونية ذات السعة الخزنية العالية أصبح من السهل دراسة الجزيئات الكبيرة ومنها الجزيئات البيولوجية أيضاً [55,54] ، و أحد تطبيقات

الحساب التام هو دراسة صفات السوائل الأيونية البروتونية [56]. وان الحساب بهذه الطريقة لم يستعمل في دراستنا هذه .

## 1-10 بعض الطرائق شبه التجريبية

### (Some of Semiempirical Methods)

وهي واحدة من طرائق حساب ميكانيك الكم المهمة لحل معادلة شرودنجر التي اعتمدت على معادلات هارترلي- فوك و روثنان- هال مع بعض التقريبات لوصف خصائص الإلكترون في الذرة أو الجزيئة ، و تعد هذه الطريقة سريعة وسهلة قياسا بطرائق الحساب التام *ab initio* التام وذلك نتيجة لتقريب بعض التكاملات واهمال بعض حدود عامل هاملتون أثناء الحساب [57,25] ، وتتضمن هذه الطرائق تعويض قيم مأخوذة من القياسات التجريبية بدلا عن بعض التكاملات ولذلك تسمى بالطرائق شبه التجريبية [58]. الحسابات لهذا النوع ناجحة غالبا في وصف الكيمياء العضوية ، وذلك عندما يستعمل عدد قليل فقط من العناصر والجزيئات متوسطة الحجم . وكذلك تطبق هذه الطرائق على المواد الصلبة [59] والتراكيب النانوية [60]. ومن ابرز الاجراءات التي اعتمدها الطرائق شبه التجريبية لتبسيط الحساب ما يلي :

- (1) إهمال بعض تكاملات التأثير المتبادل بين الالكترونات .
  - (2) إهمال الالكترونات الداخلية للنظام أي إن عدد الالكترونات المحسوبة تمثل عدد الالكترونات التكافؤ فقط وهذا بدوره يختزل وقت الحساب بشكل كبير . لكونه اختصر العديد من التكاملات .
  - (3) لتصحيح الخطأ بالحساب الناتج عن إهمال بعض التكاملات والحصول على نتائج صحيحة يتم استعمال بعض المتغيرات المشتقة من النتائج العملية (التي تم الحصول عليها تجريبيا للأنظمة المشابهة).
  - (4) يتم استعمال طريقة تخفيض الطاقة للوصول إلى الطاقة المثلى للجزيئة .
- وبسبب ما تمتاز به هذه الطرق من البساطة والسهولة مقارنة بطريقة الحساب التام كما ذكر فإنها تستعمل بشكل واسع جداً في دراسة التركيب الالكتروني والكثير من الخصائص للجزيئات والصفات الفيزيائية [62,61] كحساب الكثافة الالكترونية والشكل الهندسي [64,63] ، والألفة الالكترونية وحرارة التكوين والدوال الترموديناميكية كما وتستعمل هذه الطريقة بصورة أوسع من طريقة الحساب التام لدراسة المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي [64-68]. ومن الطرائق شبه التجريبية ما يلي :

## 1-10-1 التداخلات التفاضلية الصفرية

## Zero-Differential Overlap (ZDO)

تعد هذه الطريقة الأساس الذي اعتمدت عليه اغلب الطرق شبه التجريبية ، حيث اعتبرت هذه الطريقة إن التداخل بين الالكترونات في المدارات المختلفة مساويا للصفر [57] وهذا يعني إن  $[\int X_a(1)X_b(2)d\tau]$  يساوي صفرا إلا إذا كانت  $a=b$  .

## 1-10-2 تقريب الإهمال الكامل للتداخلات التفاضلية

## Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)

وهي من ابسط طرائق المجال المنسجم لذاته SCF وتستعمل لحساب خصائص الالكترونات للحالة المستقرة في الانظمة ذات المدارات المغلقة CSS كحساب اطوال الاواصر والطاقة الكلية [25] .

## 1-10-3 تقريب الإهمال المتوسط للتداخلات التفاضلية

## Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO)

وهي تطوير لطريقة CNDO وتشتمل على ادخال التنافر بين الالكترونين في نفس الذرة (لالكترونات التكافؤ) وتستعمل هذه الطريقة لحساب OSS والمغلقة CSS على حد سواء كذلك حساب الشكل الهندسي geometry والطاقة الكلية . وهي من طرائق المجال المنسجم لذاته [25] .

## 1-10-4 تقريب الإهمال المتوسط المعدل على التداخلات التفاضلية

## Modified Intermediate Neglect of (MINDO)

## Differential Overlap

امتدادا لطريقة INDO تستخدم حدود تجريبية بدل الحساب للعديد من التداخلات وتستعمل للجزيئات العضوية الكبيرة ، تحسب الصفات الالكترونية وهي من طرائق المجال المنسجم لذاته SCF [25] .

## 1-10-5 تقريب الاهمال المعدل على التداخلات بين الذرتين

## Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO)

الطرائق شبه التجريبية الأكثر شيوعاً تعتمد على هذا الأسلوب [43] ، و تستعمل هذه الطريقة للجزيئات العضوية المختلفة والمحتوية على عناصر من الدورة الأولى والثانية من الجدول الدوري ولكن ليس العناصر الانتقالية . وتستبعد هذه الطريقة بعض الأخطاء في طريقة MINDO3 وتحسب الصفات الإلكترونية وحرارة التكوين .

## 1-10-6 إنموذج أوستن/1

## Austin Model 1 (AM1)

هي من الطرائق الدقيقة والمضبوطة التي طورت طريقة MNDO وتستعمل للجزيئات العضوية الحاوية على عناصر الدورة الأولى والثانية من الجدول الدوري عدا العناصر الانتقالية وهي أفضل من طريقة MNDO للمركبات الحاوية على النيتروجين و الأوكسجين . وتستعمل لحساب الشكل الهندسي [69] وحرارة التكوين وطاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وطاقة أوطاً مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) [70] وكذلك في الدراسة الطيفية [71] .

## 1-10-7 إنموذج PM3

## Parametisation 3 of MNDO (PM3)

إن هذه الطريقة تحسّن لإنموذج الـ (AM1) وذلك من خلال إضافة عدد متنوع وكبير من القيم التجريبية ، وكذلك فإن التداخلات بين الأواصر غير المرغوب فيها في هذه الطريقة أقل مما في الـ (AM1) ، وتستعمل هذه الطريقة لحساب الصفات الإلكترونية والفيزيائية لعدد كبير من الجزيئات العضوية واللاعضوية ولعدد كبير من العناصر [72] . استعمل هذا الإنموذج في الكثير من الدراسات لحساب العديد من الصفات الجزيئية كالشكل الهندسي المتوازن وعزم ثنائي القطب [73] ، والقيم الهندسية ( أطوال وزوايا التآصر ) وحرارة التكوين القياسية عند الشكل المتوازن ، وطاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وطاقة أوطاً مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) [70] ، ويعد هذا البرنامج أفضل من البرامج ( AM<sub>1</sub> , MNDO ) في حساب الشكل الهندسي المتوازن [74,75] . كما واستخدمت هذه الطريقة في دراسة المركبات البيولوجية [76] ، ودراسة المركبات التناسقية (المعقدات) وذلك بحساب خصائص الشكل الهندسي ، وترددات الاهتزاز ، والدوال الترموديناميكية لها [77] .

## 8-10-1 نموذج الميندو/3- فورسيز

## MINDO/3-FORCES

في هذا النموذج تم الجمع بين طريقة MINDO/3 المقرب لحل معادلة شرودنكر بصيغة روتهان - هارتري - فوك وطريقة القوى لبولاي لاشتقاق الطاقة الكلية بدلالة الاحداثيات الديكارتية لذراتها . وهذا الإنموذج مقترح من قبل شنشل ومجموعته [78,76] ، ويتناول دراسة المركبات الحاوية على عناصر الدورة الاولى والثانية وتوسعت لتشتمل على دراسة المركبات الحاوية على عناصر الدورة الثالثة ( Si , P, S, Cl ) [79] .

وقد تم التوصل الى معرفة دقة هذه الطريقة من خلال المقارنة بين النتائج المحسوبة بواسطتها لبعض المركبات العضوية مع نتائج طرائق حسابية أخرى ، وأثبت من خلال حساب العديد من الجزيئات [83-80] بأن هذه الطريقة أفضل في الجزء المتعلق بحساب ترددات طيف الاشعة تحت الحمراء وأن نتائجه أقرب للقيم التجريبية مقارنة بنتائج طرائق حساب اخرى بما فيها طرائق الحساب التام *ab initio* غير التقريبي [84] ، وتحسب العديد من الخصائص بواسطة هذه الطريقة ترددات الاهتزاز الاساس وشدد الامتصاص [85] ، طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وطاقة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول LUMO [86] ، وغيرها من الخصائص الأخرى .



## 1-11 المسح في الأدبيات

## Literature Survey

لقد تمت دراسة الأطياف الاهتزازية لجزيئة الفولفين المتعادلة تجريبياً بواسطة الدراسة المايكروموجية [87] ونظرياً بإسلوب DFT [88] , و تمت دراسة الشكل الهندسي والتوزيع الالكتروني للجذر السالب [89] والموجب [90] لجزيئة الفولفين بالإضافة إلى جزيئة الفولفين المتعادلة [91] بواسطة طرائق ميكانيك الكم . كما تم إيجاد خصائص طيف الأشعة تحت الحمراء (الترددات والشدد) نظرياً لكل من جزيئة الفولفين وايونها السالب ، وتمت أيضاً دراسة التغيرات الحاصلة في خصائص طيف الأشعة تحت الحمراء نتيجة تحول الجزيئة المتعادلة إلى الايون السالب المقابل لها [1] . وبالنسبة إلى مشتقات الفولفين التي تمت دراستها هي تلك المشتملة على المجاميع المعوضة (  $\text{OCH}_3$  , F ,  $\text{CH}_3$  ,  $\text{NO}_2$  , OH ,  $\text{NH}_3$  ... الخ ) [5] . كما واجريت دراسة نظرية لمشتقات الفولفين المتضمنه للعناصر ( Cl , S , P , Si ) وفيها تم تعيين الانماط الاهتزازية وتردداتها الاساسية ودراسة الشكل الهندسي المتوازن والدوال الترموديناميكية و العلاقة بين طاقة المدارات ( HOMO , LUMO ) ومدى قابلية الفقدان والاكتساب للالكترونات وأيضاً إيجاد حرارة التكوين وغيرها [79] .

## 1-12 هدف الدراسة

## The Aim of the work

- تتجلى أهمية دراسة جزيئات أيزومرات البروموفولفين و جذورها الايونية الموجبة (+1 , +2) والسالبة (-1 , -2) الناتجة عن التعويض بالمواقع  $\text{C}_3$  و  $\text{C}_4$  و  $\text{C}_6$  بما يلي :
- إن دراسة تصرف الجذور الأيونية الموجبة والسالبة له الدور الأساس في تتبع سير التفاعلات الكيميائية من خلال دراسة حركيات وميكانيكيات هذه التفاعلات ، إذ إن الجذور الأيونية هي خطوات وسطية لتخليق الكثير من المواد العضوية المهمة .
  - لم يسبق استعمال الحسابات النظرية غير التقريبية (حسابات نظرية دالية الكثافة ) لهذه الأنظمة .
  - لا يوجد في الأدبيات أي تصنيف تكافؤي أو تماثلي متكامل للأنماط الاهتزازية بعدد (3N-6) للجذور الموجبة والسالبة لهذه الايزومرات .
  - لا يوجد في الأدبيات أي دراسة تجريبية أو نظرية لطيف الأشعة تحت الحمراء أو شدد الإمتصاص المقابلة والانتقالات الإلكترونية في المنطقة المرئية- فوق البنفسجية (UV/visible transitions) والشكل الهندسي التوازني ، والبيانات الأخرى المدروسة لهذه الأنظمة . ولذلك فإن نتائج الحساب هذه وغيرها ممن تم التطرق اليها في دراستنا هي معطيات جديدة وهذا يجعل حساباتنا تنبؤية تامة .

2013

# طريقة الحساب

الفصل الثاني

---

# الفصل الأول

---

## أهمية البحث والمقدمة

## 2-1 الكيمياء الحاسوبية

## Computational Chemistry

الكيمياء الحاسوبية هي فرع الكيمياء الذي يستعمل نتائج الكيمياء النظرية متضمنة في برامج الحاسبة بكفاءة لحساب تراكيب وخصائص الجزيئات ، وذلك بتطبيق هذه البرامج للمسائل الكيميائية . ومن هذه الخصائص هو التركيب والطاقة وطاقة التآثر interaction energy والشحنات وعزم ثنائي القطب وترددات الاهتزاز والفعالية الطيفية ، و يستعمل مصطلح الكيمياء الحاسوبية لتغطية مساحات من العلم المشترك بين الحاسوب و علم الكيمياء [92] . يمكن تعريف الكيمياء النظرية على انها وصف رياضي للكيمياء ، حيث تستعمل الكيمياء الحاسوبية عادة بطرائق رياضية متطورة ، الأمر الذي يجعلها ممكنة التنفيذ على الحاسبة ، ولأن الجزيئات تتكون من الذرات ( أنوية والكترونات ) ، لذلك تطبق طرائق ميكانيك الكم .

ان المختص في الكيمياء الحاسوبية غالبا ما يحاول ايجاد حل لمعادلة شرودنكر اللانسيبية مع التصحيحات النسبية المضافة ، رغم وجود بعض التطور في حل معادلة شرودنكر النسبية بصورة كاملة . إذ من الممكن حل معادلة شرودنكر اما بواسطة صيغتها المعتمدة على الزمن أو الصيغة غير المعتمدة على الزمن بشكل ملائم بشأن الموضوع قيد الدراسة ، ولكن هذا غير ممكن بالتطبيق عدا في الأنظمة الصغيرة جدا . لذا فإن عدد كبير من الطرائق التقريبية وضع لأجل انجاز أفضل موازنة بين الدقة والطريقة الحسابية ، و الكيمياء الحاسوبية في الوقت الحاضر تتمكن من حساب خصائص الجزيئات التي تحتوي ( 20- 40 ) الكترون بدقة ، اما التعامل مع الجزيئات الاكبر من ذلك فهي سهلة حسابيا بواسطة طرائق التقريب ومنها طريقة DFT .

إن الجزيئات الكبيرة يمكن دراستها ايضا بواسطة طرائق التقريب شبه التجريبية ، كما يمكن التعامل بميكانيكيات تقليدية بطرائق تدعى الميكانيكيات الجزيئية ( Molecular Mechanics ) [93] . ان كل من الكيميائيين والفيزيائيين طوروا سوية المنهجيات والبرامج الحاسوبية لتوضيح الخصائص الذرية والجزيئية ومسارات التفاعلات الكيميائية . و إن كثيرا من المساحات الحسابية الرئيسية يمكن تمييزها ضمن الكيمياء الحاسوبية [94] وكالتالي :

1. ايجاد التركيب الجزيئي للجزيئات .
2. خزن البيانات والبحث عنها على الوحدات الخاصة بالكيمياء .
3. تعيين الترابط بين التراكيب الكيميائية والخصائص .
4. معالجات حاسوبية لأجل التخليق بشكل فعال للمركبات .
5. معالجات حاسوبية لبناء الجزيئات التي تتفاعل بطرق معينة مع جزيئات اخرى .

ولأجراء الحسابات في هذا المجال ، تطبق المعادلة الاساسية لميكانيك الكم والمقدمة من قبل الفيزيائي Erwin Schrodinger في عام 1925 التي تصف انظمة ميكانيك الكم المعتمدة على الزمن [95] ، إذ معادلة شرودنكر للنظام الجزيئي ممكن حلها تقريبا فقط ، ويمكن تصنيف طرائق التقريب الى ثلاثة ، طريقة DFT ، وطرائق الحساب التام ab initio ،

والطرائق شبه التجريبية semi-empirical . و تستعمل الطرائق شبه التجريبية المعاملات التي تعوض اهمال بعض الحدود الرياضية المستهلكة للزمن في معادلة شرودنكر . بينما طرائق الحساب التام فتتضمن كل الحدود . المعاملات المستعملة بواسطة الطرائق شبه التجريبية ممكن اشتقاقها من قياسات تجريبية او بواسطة تنفيذ حسابات طرائق الحساب التام على انظمة النموذج [43] .

## 2-2 الحاسبة الالكترونية وحسابات ميكانيك الكم

### The Electronic Computer and Quantum Mechanical Calculations

إن التحدث عن استعمال الحاسبة الالكترونية لانجاز حسابات ميكانيك الكم يتطلب الخوض في مجالين مختلفين ومتلازمين في آن واحد يخصان الحاسبة الالكترونية . الأول هو مجموعة المعدات التقنية التي تميز الحاسبة الالكترونية [96] Hardware والتي تشمل سعة الخزن وسرعة الحاسبة والإمكانية التقنية للحاسبة على انجاز الحساب المطلوب حيث تصنف الحاسبات الالكترونية بصورة عامة إلى حاسبات شخصية (PC) Personal Computer ويوظف هذا النوع بالأعمال المكتبية والمختبرية البسيطة لمحدودية الخزن والسرعة فيها ، لكن من الممكن تطويرها وتحسين أدائها [97] أما بإضافة معدات خاصة أو من خلال ربطها بمجموعة حاسبات أخرى وتكون ما يسمى بالشبكة (LAN) Local Area Network [98] ، التي من أهم تطبيقاتها شبكة المعلومات العالمية الانترنت (Internet) حيث تربط مجموعة من الحاسبات الشخصية عن طريق هذه الشبكة مع بعض وتوصل إلى الحاسبة المركزية ، التي تمثل النوع الثاني من الحاسبات الذي يسمى (Super Computer) والتي تمتاز بسرعة هائلة وسعة كبيرة جدا في الخزن [99] .

وهكذا فإن حسابات ميكانيك الكم وبالنظر لتعقيدها وخصوصا المتعلق منها بالحساب للجزيئات الكبيرة يحتاج إلى حاسبات ذات قدرة عالية وسرعة فائقة وسعة تخزين كبيرة. ويعتمد زمن انجاز الحساب عكسيا على ذلك . وقد تمكن الباحثون في هذا المجال من انجاز العديد من الحسابات شبه التجريبية لميكانيك الكم لمختلف الجزيئات باستعمال الحاسبة الالكترونية الشخصية (PC) [100] ، وذلك بعد إجراء التطوير اللازم عليها .

أما الشرط الثاني والضروري لإنجاز حسابات ميكانيك الكم هو البرمجيات المناسبة [101] (soft ware) التي هي سلسلة خطوات منطقية تحاكي العقل الالكتروني للحاسبة ويتم من خلالها انجاز حلول معادلات معرفة ضمنا في البرنامج ويكون لكل برنامج مخطط انسيابي (خوارزمية) خاصة به تحدد متطلبات البدء بالحساب من بيانات ومعادلات ومعالجات إلى أن نصل إلى نهاية الحساب حيث تعطي النتائج والمعلومات المطلوبة ، وهكذا كان هناك عدد كبير من البرمجيات التي تساعد في انجاز حسابات ميكانيك الكم ، ومن أشهر هذه البرمجيات سلسلة

برمجيات كاوسين (Gaussian) [102] و سلسلة برمجيات موباك (MOPAC) وكذلك سلسلة برمجيات هايبركم (Hyperchem) [103] على الرغم من عدم تداول الأخيرة قياساً بالنوعين الأولين .

## 2-2-1 سلسلة برمجيات كاوسين

### Gaussian Series Of Programs

إن هذه السلسلة من برمجيات كاوسين تعد من أفضل البرمجيات المعروفة لإجراء الحساب التام (ab initio) وحسابات دوال الكثافة فضلاً عن الحسابات شبه التجريبية [104- 106] . وقد تم إنتاج أول هذه البرامج Gaussian70 [107] وصولاً إلى إصدار Gaussian03 المنتج عام 2003 والذي اعتمد في إجراء حساباتنا . ويمتاز هذا البرنامج بالدقة العالية في انجاز حسابات الشكل الهندسي المتوازن Optimization والحصول على الاحداثيات الخاصة بذلك حيث يمكن تحويل الاحداثيات الداخلية Internal coordinates التي تعتمد في الحساب على احداثيات ديكارتية Cartesian coordinates أو بالعكس بشكل ميسر من غير اي تعقيد . ويمكن انجاز حسابات الطاقة أي حساب الطاقة الكلية وطاقة التكوين باستعمال أساليب ميكانيك الكم شبه التجريبية أو الحساب التام (ab initio) أو أسلوب دالية الكثافة DFT . ويساعد البرنامج ايضا في حل معادلات المدارات ذات الأنظمة المغلقة أو المفتوحة بأسلوب المجال المنسجم لذاته SCF . كذلك يوفر البرنامج إمكانية حساب ترددات الاهتزاز للأشعة تحت الحمراء وشدة الامتصاص وغيرها من الحسابات الأخرى . و الاستعمال الواسع [108-110] لهذا البرنامج في انجاز العديد من أعمال الباحثين يفسر الإمكانية الحقيقية لعمل هذا البرنامج . ويبين المخطط رقم (5) تسلسل خطوات عمل برنامج Gaussian .

## 2-2-2 سلسلة برمجيات موباك

### MOPAC Series of Programs

يعد برنامج (MOPAC) من أهم البرامج وأفضلها التي تساعد في انجاز حسابات ميكانيك الكم شبه التجريبية semi-empirical وتتميز بالسرعة والسهولة في انجاز الحساب وتعد مساهمات ديوار Dewar ومجموعته في تطوير الطرق شبه التجريبية لها الدور الكبير في تطوير سلسلة برمجيات (MOPAC) التي كانت نتائج الحساب فيها باستعمال الطرائق (MINDO, MINDO/3, AM1, PM3) لبعض الجزيئات قريبة جداً من القيم التجريبية وقد تم إصدار العديد من هذه السلسلة من البرمجيات . وان كلمة موباك

(MOPAC) جاءت مختصراً عن الجملة (Molecular Orbital PACkage) أو اختصاراً  
— (Molecular Orbital Program Aid Computer).

وهذا البرنامج يساعد في انجاز الكثير من المهام مثل حساب الشكل الهندسي المتوازن (الأقل طاقة) Optimization ، وتحليل العناصر للمركبات وحساب أطوال الأواصر ورتبة الأصرة (Bond Order) ويساعد كذلك في انجاز حساب حرارة التكوين (Heat of Formation) والطاقة الكلية وتحليل الاهتزازات (vibrations) لطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لطرق المجال المنسجم لذاته (SCF) ، ويساعد أيضاً في حساب الشحنات والكثافات الالكترونية وطاقة المدارات (HOMO, LUMO) إضافة إلى حساب السعات الحرارية والدوال الترموديناميكية وغيرها. وغالبا ما يتم هذا كله بزمن قصير وسهولة بالتنفيذ [111].

### 2-2-3 سلسلة برمجيات هايبركم

#### HyperChem Series of programs

لقد كتب هذا البرنامج بمساعدة نورمان (Norman) من جامعة جورجيا [112] ويوفر البرنامج الدعم والمساندة اللازمة لانجاز حسابات ميكانيك الكم شبه التجريبية والحساب التام (ab initio) ، وعلى الرغم من الوظائف المتعددة التي يقوم بها البرنامج إلا انه يعد محدود التداول لأسباب تتعلق بالتعقيد المرافق لخطوات عمل البرنامج من جهة واحتياجه إلى حاسبات الكترونية بمواصفات عالية من سرعة كبيرة وسعة خزن عالية من جهة أخرى . فضلاً عن أن انجاز الحساب التام ab initio يتطلب وقتاً طويلاً جداً في حال استعمال حاسبات شخصية (PC) خصوصاً للجزيئات الكبيرة . ويمكن للبرنامج أن يساعد في رسم الجزيئات من الذرات وتحويل الرسم إلى نموذج ثلاثي الأبعاد (3D) بسهولة ، كما ويوفر عدداً من الرسوم الجاهزة للجزيئات العضوية الكبيرة ، كذلك يمكن تركيب البروتينات والاحماض النووية من الاحماض الامينية الاساسية ، حيث يمكن استعمال الجزيئات من أكثر من مصدر فهو يحتوي مثلاً على ملفات بنك معلومات البروتين (PDB file) والقيام بالحسابات الكيميائية باستعمال ميكانيك الجزيئة أو الحساب التام أو الطرق شبه التجريبية وحساب تحليل الاهتزازات لطرق المجال المنسجم لذاته SCF وكذلك حساب طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ، إضافة إلى العديد من المهام الأخرى .

## 2-3 البرامج الحسابية :

## Calculated Programs

أجريت الحسابات بطريقة DFT بالاعتماد على خمسة برامج رئيسية وهي :  
**أولاً :-** برنامج ChemDraw والذي هو برنامج رسم كيميائي عالمي ويوفر مجموعة غنية من الأدوات والخيارات سهلة الأستعمال ويساعد في اعداد اساسيات البيانات الكيميائية وتوليد خصائص مشتركة وأسماء الجزيئات . وهو مجموعة متكاملة مكون من ( ChemFinder و Chem3D و ChemDraw/Excel و ChemOffice 2006 ) وهو تطبيق مخصص للعمل وفق البديهييات المعروفة (تحويل الخطوط lines والرموز المختلفة characters تلقائيا الى الاشكال الكيميائية المعنية chemically meaningful figures) لدى المستعمل والذي يهدف لرسم التركيب الكيميائي المطلوب بسهولة وبدرجة عالية من الجودة قدر الامكان لأدخاله الى برنامج الحساب المستعمل [113] .

**ثانياً :-** برنامج Chem3D : وهو برنامج يتمتع بإمكانية توفير المخططات والرسوم للجزيئات الكيميائية والبايولوجية . ويستعمل عالميا وبشكل يومي لأهميته البالغة ، وبأستطاعته انجاز المئات من العمليات على الجزيئة المفردة وبشكل بسيط . وله امكانية حساب أطوال الأواصر من خلال حسابات الطاقة المبرمجة مسبقا وكذلك العديد من الخصائص الفيزيائية الأخرى ، ويسمح بتحريك الجزيئة والتحكم بالحجم وغيرها . ويجهز هذا البرنامج أدوات حسابية بالأعتماد على ميكانيكيات جزيئية للأنماط الفضلي ، والداينميكيات الجزيئية والبحث الموافق للنظام المدروس والطاقات الحسابية للجزيئات . وبامكان هذا البرنامج ان يحفظ الصيغة الاصلية للملفات قي العمل دون ان تفقد اي من المعلومات [114] .

**ثالثاً :-** برنامج الحساب وهو برنامج Gaussian03 :

ووضع من قبل بوبل وجماعته Pople and et al حيث استخدموا دوالا ذرية تحتوي على دوال كاوسية (GTO) Gaussian- Type Orbital ظهرت لأول مرة في برامج Gaussian ابتداءً ببرنامج Gaussian72 وانتهاءً ببرنامج Gaussian03 . يعبر برنامج Gaussian03 عن حل معادلة روثان هول (RH) ويقوم بالحساب لمركبات معظم العناصر في الجدول الدوري وتعتمد دقة الحساب على عدد الدوال الموجية أو عناصر القاعدة Basis set المستعملة في الحساب فكلما كان عددها أكبر كانت القيم الناتجة أكثر دقة [115] .  
 و يحسب من خلال البرنامج الشكل الهندسي المتوازن Optimization geometry وحسابات الطاقة وحساب الدوال الثرموديناميكية وحساب طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة المرئية - فوق البنفسجية وطيف رامان وغيرها ، وحل معادلات المدارات للانظمة المغلقة والمفتوحة وهذه الحسابات تكون بدرجة عالية من الدقة [108-110,116] ، وكما مر ذلك في الفقرة (2-2-1) .



**رابعاً**:- برنامج ChemCraft والذي يعالج البيانات الكيميائية الصادرة عن برنامج Gaussian03 ويؤدي الكثير من الوظائف منها بناء الجزيئة Constructing of molecule وتمثيل الاوربتالات الجزيئية وقدرته على تحليل اوربتالات الاصرة وحساب الاواصر في الجزيئة ، وامكانية تمثيل وقراءة مختلف البيانات مثل تمثيل القوى على الانوية ، والشحنات الذرية ، وكثافات البرم ، وخصائص ذرية اخرى . كما يظهر هذا البرنامج خصائص الاصرة ومنها الطاقات Energies والاوربتالات الجزيئية وطاقات MO والانماط الطبيعية وعزم ثنائي القطب Dipole moment . كما يمكن قراءة الاحداثيات من الملف وتمثيلها على الجزيئة ، كما يمكن الحصول على البيانات الاساسية لكل نمط اهتزازي [117] Vibration mode .

**خامساً**:- برنامج GaussView [118] وهو مهياً لمساعدة المستعمل في اعداد بيانات الادخال واخضاعها لبرنامج Gaussian وكذلك فحص البيانات الخارجة منه . وهذا البرنامج ليس وحدة مندمجة مع الجزء الاساسي الحسابي لبرنامج Gaussian ، لكنه معالج مساعد في استعمال برنامج Gaussian ويقدم ثلاثة فوائد رئيسية لمستعمليه :

- من خلال وسيلة التصوير المتقدمة التي يتمتع هذا البرنامج ، فهو يستعمل لبناء صور او رسوم تخطيطية حتى للجزيئات الكبيرة ، كما يوفر امكانية التدوير والنقل والتكبير للجزيئة .
  - يجعل من السهل اعداد حسابات برنامج Gaussian . اذ ان بيانات الادخال المعقدة التحضير تصبح سهلة باسعمال GaussView لكلا النوعين من الوظائف الاعتيادية والطرائق المتقدمة .
  - يسمح بفحص نتائج حسابات Gaussian باستخدام العديد من تقنيات التخطيط والرسوم .
- ومن اهم وظائفه عرض النتائج المحسوبة من خلال برنامج Gaussian 03 باستعمال تقنيات متعددة وهذه النتائج تتضمن :
- 1- افضل تركيب للجزيئة
  - 2- الاوربتالات الجزيئية
  - 3- الكثافة الالكترونية
  - 4- الشحنة الذرية
  - 5- الخواص المغناطيسية
  - 6- التحكم بحركة رسوم الانماط الطبيعية المقابلة للترددات الاهتزازية .
  - 7- أطيف التقنيات IR , Raman وبقية الاطيف الاخرى .
  - 8- تحديد الطاقة الكلية للجزيئة وبقية البيانات .

2-4 حساب الدوال الترموديناميكية القياسية

The standard thermodynamic functions calculation

الدوال الترموديناميكية ( $U^0, H^0, S^0, G^0, A^0$ ) حسب طبقا الى الترموديناميك الاحصائية لقوانين الغاز المثالي ، وفي الحالة القياسية من خلال المعادلات التالية [119-122] :-

$$U^0_{total} = U^0_{trans} + U^0_{rot} + U^0_{vib} + U^0_{elec} + U^0_{nucl} \dots\dots\dots(66)$$

$$U^0_{trans} = 1.5RT \dots\dots\dots(67)$$

$$U^0_{rot} = 1.5RT \dots\dots\dots(68)$$

$$U^0_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{RTX_i}{e^{X_i} - 1} \dots\dots\dots(69)$$

$$X_i = \frac{hc\bar{\nu}}{kT} = \frac{1.44\bar{\nu}}{T} \dots\dots\dots(70)$$

$$H^0 = U^0_{total} + RT \dots\dots\dots(71)$$

$$S^0_{total} = S^0_{trans} + S^0_{rot} + S^0_{vib} + S^0_{elec} + S^0_{nucl} \dots\dots\dots(72)$$

$$S^0_{trans} = R \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} RT}{N_0 h^2} \right] \dots\dots\dots(73)$$

$$S^0_{rot} = R \left[ \frac{3}{2} + \ln \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma \hbar^3} \right] \dots\dots\dots(74)$$

$$S^0_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{X_i}{e^{X_i} - 1} - \ln(1 - e^{-X_i}) \right] \dots\dots\dots(75)$$

$$G^0 = H^0 - TS^0 \dots\dots\dots(76)$$

$$A^0 = U^0 - TS^0 \dots\dots\dots(77)$$

إذ أن :-

$U^0$  = الطاقة الداخلية القياسية ،  $H^0$  = الانتالبي القياسية ،  $S^0$  = الانتروبي القياسية ،  $G^0$  = دالة كبس القياسية ،  $A^0$  = دالة هلمهولتز القياسية ،  $I$  = عزم القصور الذاتي ،  $\sigma$  = عدد التماثل للجزيء ،  $N_0$  = عدد افوكادرو ،  $k$  = ثابت بولتزمان ،  $R$  = ثابت العام للغازات ،  $T$  = درجة الحرارة بالكلفن .

## 2-5 نظرية المجموعة

### Group Theory

يمكن حساب التماثلات غير القابلة للاختزال (Irreducible Representation) لكل نمط اهتزازي حسب تسلسل هيرزبيرك حيث ينتج (3N-6) من الأنماط الاهتزازية الأساسية لكل جزيئه وذلك بالاعتماد على نظرية المجموعة (Group Theory) حيث يتم تحديد مجموعة النقطة (point Group) للجزيئة المعنية حسب رموز شوينفلير (Shoenflies symbols) والتي يمكن الوصول إليها بعد معرفة عناصر التماثل (Symmetry Elements) للجزيئة ، ثم يستعان بجدول الخاصية (Character Table) الخاص بنقطة المجموعة لحساب عدد الأصناف التماثلية وكذلك لتحديد فعاليتها من عدمها في منطقة الأشعة تحت الحمراء أو منطقة رامان أو في كلاهما ، إما بالنسبة إلى الجزيئات والجدور الأيونية التي تمت دراستها فإنها تعود إلى مجموعة النقطة ( $C_S$ ) ويمثل الجدول (A) جدول الخاصية الخاص بها . حيث تحسب عدد التماثلات غير القابلة للاختزالية لمجموعة النقطة ( $C_S$ ) حسب المعادلة الآتية [123] :

$$a_p = 1/g \sum X_R X_I N \quad \dots\dots\dots(78)$$

إذ إن :  $a_p$  تمثل عدد مرات ظهور التماثل غير القابل للاختزال ،  $g$  تمثل عمليات التماثل في المجموعة ، ( $X_I$  ،  $X_R$ ) تمثلان القيمة الذاتية للتماثل غير القابل للاختزال والقابل للاختزال على التوالي ،  $N$  تمثل عدد عمليات التماثل للصنف .  
وتبعاً لذلك كان حساب عدد الأصناف التماثلية الكلية (3N) لايزومرات البروموفولفين كالاتي :-

$$\Gamma_{A'} = 1/2 [(12 \times 3 \times 1 \times 1) + (12 \times 1 \times 1 \times 1)] = 24A'$$

$$\Gamma_{A''} = 1/2 [(12 \times 3 \times 1 \times 1) + (12 \times -1 \times 1 \times 1)] = 12A''$$

$$\Gamma_{3N} = 24A' + 12A''$$

$$\Gamma_{vib.} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{tran.} + \Gamma_{rot.}) = 21A' + 9A''$$

ووفقاً إلى هذه الحسابات أعلاه فقد تم حساب عدد التماثلات غير الاختزالية لبقية المركبات الأخرى قيد الدراسة .

## 2-6 الأشعاع والجزيئة

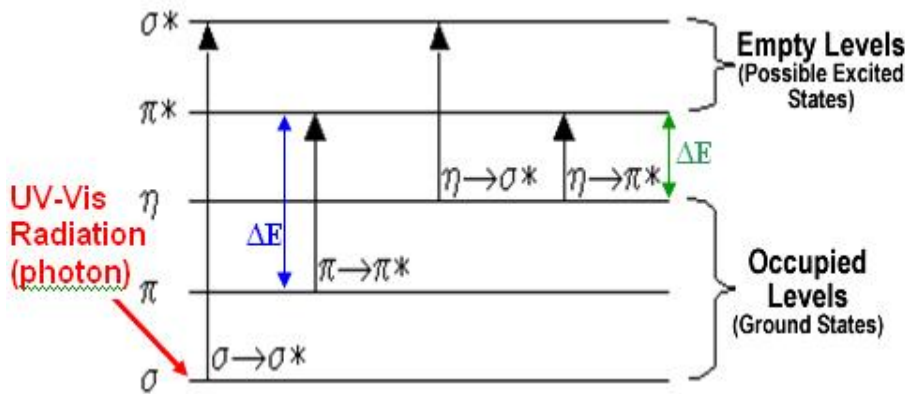
### Radiation and Molecule

#### 2-6-1 الانتقالات الإلكترونية

#### ELECTRONIC TRANSITION

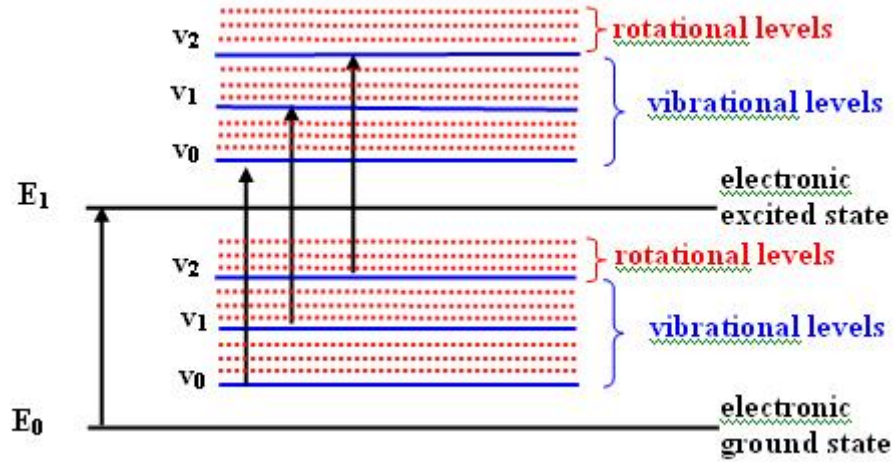
يمكن اعتبار الإلكترونات في الذرة كمجاميع تشغل المستويات الطاقية المتساوية . أما في الجزيئات فالحال أكثر تعقيدا ، لأن الإلكترونات مشتركة بين الأنوية وتدعى الكثرونات التآصر وهي حساسة للانتقال بين المستويات الطاقية تحت تأثير اشعاع ملائم .

الألكترونات المنقلة ، ممكن ان تتمثل بحالة او حالتين : الأواصر سكما ( $\sigma$ ) مع احتمالية انتقالات واطئة ( ولذا الامتصاص الناتج ايضا قليل ) أو الأواصر ( $\pi$ ) وهنا احتمالية عالية للانتقالات . وجود الأواصر المزدوجة C=C في الجزيئة تزيد من احتمالية انتقالات نوع ( $\pi$ ) خاصة عندما تشتمل على تعاقب الأواصر المزدوجة مع الأواصر المنفردة ، الأواصر الكيميائية تتكون من خلال تداخل الأوربتالات الذرية وتكوين اوربتالات جزيئية لأحد الأنواع الثلاثة : التآصرية (ذات طاقة قليلة ) ، وضد التآصرية (ذات طاقة عالية ) ، واللاتآصرية [124] . ان المدى الطاقى للانتقالات ضمن المنطقة UV/visible هو (200-800) نانومتر .



شكل (2-1) : الانتقالات الإلكترونية بين الأوربتالات الجزيئية

من الشكل (2-1) فان الانتقال ممكن ان يحصل من مختلف المستويات المشغولة الى المستويات الفارغة . ولكن في الحقيقة تحصل الاثارة فقط بين أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول LUMO ، فعند امتصاص الأشعاع الساقط فان جزء الطاقة يمتص عند انتقال الكثرن الى الحالة المثارة . وتتداخل المستويات الأهتزازية والدورانية بين المستويات الألكترونية وكما في الشكل الآتي [125] :



شكل (2-2) : المستويات الاهتزازية والدورانية متداخلة ضمن المستويات الألكترونية

إن امتصاص الطاقة يرتبط بالانتقالات التي تحدث للالكترونات ضمن الاوربتالات التأصيرية ، والذرات المتضمنة ايضا ولذا يجب ذكر النوعين من الاواصر :

❖ أواصر سكما ( $\sigma$ ) و الاوربتالات ضد التأصيرية المقابلة ( $\sigma^*$ ) .

❖ أواصر ( $\pi$ ) و الاوربتالات ضد التأصيرية المقابلة ( $\pi^*$ ) .

أما الألكترونيات اللاتأصيرية فهي لا تمتلك اوربتالات ضد التأصر ، و ان سلسلة الانتقالات الالكترونية المسموحة هي انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  و  $n \rightarrow \sigma^*$  وتتطلب طاقة عالية نسبيا ولذلك يكون الطول الموجي أقصر ( اشعاع في منطقة فوق البنفسجية المفرغة ) أما الانتقالات الأقل طاقة ( $n \rightarrow \pi^*$ ) و ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) فتننتج عن اشعاع (مرئي او فوق البنفسجي ) ذو طول موجي أطول .

عند تعاقب أصرتين مزدوجتين ، فإن احد الاوربتالات التأصيرية يزداد بالطاقة أما الآخر فتنخفض طاقته نسبة لطاقة الأصرة المزدوجة عندما تكون بدون تعاقب ، ونفس الشئ ينطبق على الاوربتالات ضد التأصيرية ، ونتيجة لذلك فإن احتمالية الانتقال تزداد عندما الطول الموجي للامتصاص الاعظم يزاح نحو طول موجي أطول وشدة الامتصاص أعلى بالتتابع .

أن امتصاص الضوء من قبل الالكترونات الخارجية في الجزيئة يؤدي الى اثارها من اعلى اوربتال جزيئي مشغول (HOMO) الى أوطأ اوربتال جزيئي غير مشغول (LUMO) .

الحسابات تمت بواسطة برنامج Gaussian 03 وبإسلوب DFT غير المعتمدة على الزمن وباستعمال دالة B3LYP وعناصر القاعدة CEP-121G [126] .

## 2-6-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء والانتقالات بين المستويات الاهتزازية IR Spectroscopy and Transition between vibrational levels

تستعمل هذه المطيافية للمركبات العضوية واللاعضوية ، وتتضمن قياس الامتصاص لترددات الأشعة تحت الحمراء من قبل الجزيئات الممتصة ، إذ ينتج عن الامتصاص اهتزازات حني Bending ومط Stretching للجزيئة . يقع طيف الأشعة تحت الحمراء ضمن المنطقة المحصورة بين (10-14000) سم<sup>-1</sup> من الإشعاع الكهرومغناطيسي . تعاني اواصر الجزيئة اهتزازات الحني والمط عند امتصاص الجزيئة لاشعاع IR عندما يحصل تغير في عزم ثنائي القطب [126] ، فالجزيئة المحتوية على n من الذرات يكون عدد الأنماط الاهتزازية لها (الأنماط الطبيعية normal modes) مساوي الى (3n-6) للجزيئة غير الخطية و (3n-5) للجزيئة الخطية . الاهتزازات ضمن الجزيئة محسوبة بأعتماد المهتز التوافقي ( التقريب التوافقي ) ، والذي يتضمن تطبيق قانون هوك مع الطاقة بحدود ثابت القوة k والانحراف عن الأتزان ( r - r<sub>eq</sub>) :

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2$$

ومن المعروف حسب ميكانيكيات الكم أن المهتز يمتلك حالات طاقة مسموحة

$$E_l = (l + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k : ثابت القوة ،  $\mu$  : الكتلة المختزلة ،  $l = 0, 1, 2, \dots$  وهو رقم الكم الاهتزازي

من المعروف ايضا ان قواعد الأختيار Selection rules تسمح فقط للانتقالات التي لها  $\Delta l = \pm 1$  . لكن الطاقة الكامنة الحقيقية بين الذرات تمتلك شكل لاتوافقي يقترب الى جهد مورس Morse potential .

$$E = E_{diss}(1 - e^{a(r_{eq}-r)})^2$$

حيث ان  $E_{diss}$  : طاقة التفكك ،  $r_{eq}$  : مسافة الأتزان ،  $a$  : شدة انحدار الجهد بصورة جيدة ، وخلافا للمهتز التوافقي ، فان  $\Delta E$  حسب جهد مورس يزداد بزيادة l [22] . مطيافية IR تعطي معلومات حول الأنماط الاهتزازية للجزيئات ، إذ يوجد العديد من الادبيات المفيدة لتشخيص الانماط الطبيعية الملاحظة لمجاميع كيميائية معينة ، ولكن في السنوات المتأخرة ، فان البرامج اصبحت سائدة لتشخيص الأنماط الطبيعية المحسوبة مع الرسوم المتحركة على شاشة الكمبيوتر [127] .

2-7 الأجهزة الحاسوبية والبرمجيات المستخدمة :

1- حاسبة محمولة نوع ( DELL ) ، بمواصفات :

Processor : Intel (R) Core(TM)2Duo CPU T6600@ 2.20GHz

2.20GHz

Installed memory(RAM) : 2.00 GB

System type : 32-bit Operating system

2- برنامج ChemDraw      3- برنامج Chem3D      4- برنامج Gaussian 03

5- برنامج Chemcraft      6- برنامج GaussView

جدول (A)

جدول الخاصية لـ (C<sub>S</sub>)

$C_S$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	$I$	$I$	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	$I$	$-I$	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

جدول (B)

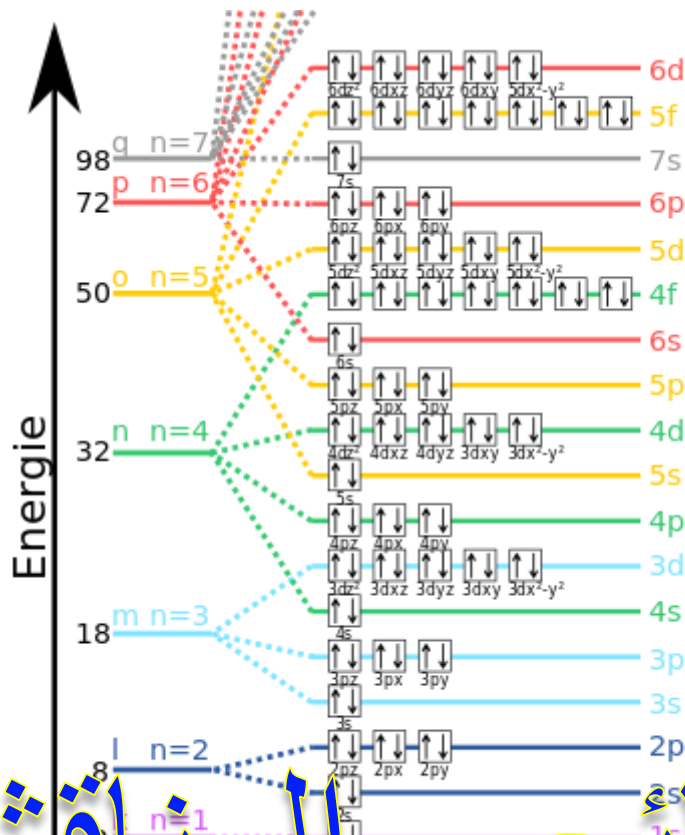
جدول الخاصية لـ (C<sub>1</sub>)

$C_1$	$E$
$A$	$I$





# الفصل الثالث



# النتائج و المناقشة

في دراستنا هذه تم حساب كل من الشكل الهندسي المتوازن Equilibrium geometry (أطوال وزوايا الأواصر) ، والطاقة الكلية ، وطاقة أعلى مدار جزيئي مشغول Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) ، وعزم ثنائي القطب Dipole moment ، وجهود التأين Ionization potential المحسوبة وفقا لنظرية كوبمان (Koopman's Theorem) [128] ، والدوال الترموديناميكية Thermodynamic functions ، وكما تم حساب ترددات الأهتزاز vibrational frequencies وشدت الأمتصاص Absorption intensities للأشعة تحت الحمراء المقابلة لها ، وأجري التصنيف الكامل التماثلي والتكافؤي لجميع الأنماط الأهتزازية بالاعتماد على نظرية المجموعة ، وحساب الانتقالات الإلكترونية في المنطقة المرئية- فوق البنفسجية UV/visible electronic transitions ، وبالاعتماد على تفاعل الأيزودسلك Isodesmic reaction تم معرفة مدى تأثير المعوض على استقرارية الفولفين وجذوره الموجبة والسالبة . وأجريت هذه الحسابات باستعمال برنامج الحساب (Gaussian 03) وهو من إصدارات سلسلة برامجيات Gaussian والمنتج سنة 2003 ، حيث تم الحصول على النتائج المطلوبة لحسابات ميكانيك الكم لأيزومرات البروموفولفين الثلاث (3-Bromofulvene) و (4-Bromofulvene) و (6-Bromofulvene) وجذورها الأيونية الموجبة (+1,+2) والسالبة (-1,-2) .

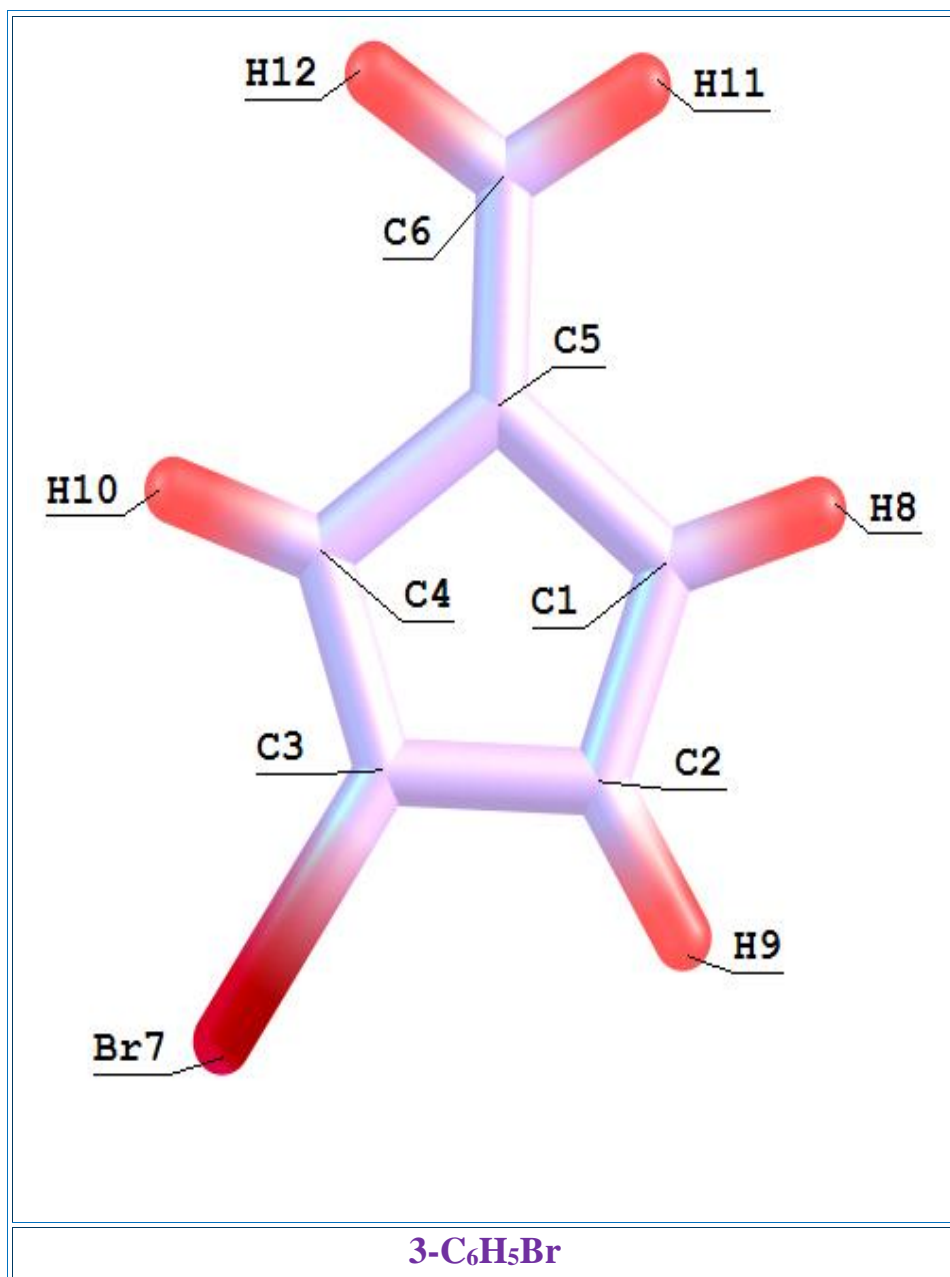
### ولمناقشة النتائج التي تم التوصل إليها تم اعتماد مسلكين للمقارنة :

- 1- مقارنة النتائج الخاصة بالجزيئة مع تلك لجذورها الموجبة والسالبة لكل أيزومر .
- 2- مقارنة النتائج بين الأيزومرات مع بعضها لكل حالة (متعادل الشحنة ، -1 ، -2 ، +1 ، +2) .

## الجزء الأول

مقارنة النتائج الخاصة بالجزئية مع تلك لجذورها  
الموجبة والسالبة لكل أيزومر

3-1 جزيئة (3-Bromofulvene) وجذورها الموجبة (+2 , +1) والسالبة (-1 , -2) :



شكل (3-1) : آيزومر الـ (3-Bromofulvene)

ترقيم الذرات في الايزومرات جميعها تم تلقائيا بواسطة برنامج الحساب المستعمل (Gaussian 03) متفقا مع النتائج المحصلة (ترقيم الذرات في نتائج أطوال وزوايا الأواصر والكثافات الألكترونية وكثافات البرم والحسابات الأخرى المذكورة سابقا ) وبالأعتماد على هذا البرنامج تم حساب الاتي :-

### 3-1-1 حساب الشكل الهندسي المتوازن Equilibrium geometry

أنجز الحساب بإعتماد نظرية دوال الكثافة DFT ونظام الدالة الهجينة B3LYP (Becke-Lee-Yang and Parr) و الذي يمزج بين نظرية هارترى- فوك ونظرية دوال الكثافة DFT التي جاءت نتاج عمل Becke ومجموعته وتعد هذه الطريقة الأفضل في تحديد الشكل الهندسي المتوازن [129]. الجدول (1) يتضمن جميع نتائج الشكل الهندسي للجزيئة 3-Bromofulvene وجذورها الايونية الموجبة والسالبة وكما هو واضح ادناه .

#### ❖ أطوال الأواصر Bond Lengths

##### ○ أصرة كربون - بروم C-Br :

هذه الأصرة هي الأطول قياسا بجميع الأواصر الأخرى العائدة لنفس الجزيئة وكذلك الحال بالنسبة لجذريها الموجبين والسالبين ، وربما يعود ذلك الى عامل الحث الساحب للمجموعة المعوضة (البروم) بسبب كهروساليبيتها العالية من ناحية ، ومن ناحية اخرى فالتداخل بين أوربتالي البروم والكربون (2p-4p) أضعف منه بين كربون- كربون (2p-2p) وكذلك بين كربون- هيدروجين (2p-1s) بسبب كبر أوربتالات البروم مما يؤدي الى ضعف الأصرة وبالتالي استطالتها [130] ، و كذلك وجود المزدوجات الألكترونية غير المتأصرة على ذرة البروم التي تتنافر مع الكترونات أصرة C-Br [57] .

أما عند مقارنة طول هذه الأصرة في الجزيئة مع نظيرتها في كل من الجذور الموجبة (+1,+2) و الجذور السالبة (-1,-2) ، فلو حظ إستطالة هذه الأصرة عند اكتساب الكترون من قبل جزيئة 3-bromofulvene وتكوين الجذر السالب (-1) ، ويزداد طولها بدرجة أكبر عند اكتساب الكترونين وتكوين الجذر السالب (-2) وقد يفسر ذلك زيادة التنافر بين المزدوجات الألكترونية غير المتأصرة على البروم والزيادة الألكترونية الممتدة داخل وخارج الحلقة الناتج عن اكتساب الكترون أو الكترونين . ولو حظ عكس ذلك عند فقد الكترون أو الكترونين وتكوين الجذور الموجبة المقابلة (+1,+2) إذ يسبب ذلك نقصان في طول الأصرة الذي ربما يعزى الى ازاحة الالكترونات غير المتأصرة على البروم نحو ذرة الكربون الحاملة للمعوض والإشتراك ضمن النظام المتعاقب مما يتسبب في زيادة رتبة هذه الأصرة وبالتالي يقل طولها [131]، ويتدرج طول هذه الأصرة بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :



##### ○ أواصر كربون- كربون C-C :

من الملاحظ لهذه الأواصر ان أطوالها متباينة ، ففي الجزيئة (الحالة غير المشحونة ) ان الأواصر الثلاثة R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) تتراوح أطوالها بين (1.491- 1.496) انكستروم ، والأواصر الثلاثة الأخرى R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) وتتراوح أطوالها بين (1.362- 1.372) أنكستروم . ولكن عند الجذور الايونية الموجبة والسالبة فان جميع الأواصر تتقارب في أطوالها ، اذ تزداد أطوال الأواصر

R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) ، بينما تقل أطوال الأواصر الأخرى R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) ويشذ عن ذلك حالة الجذر (+2) ففيه أصرة R(1-5) يزداد طولها عنه في الحالة المتعادلة . وقد يعزى سبب تقارب أطوال الأواصر عند الجذور عنه في الحالة المتعادلة الى إزداد لاموقعية الألكترونات بوجود الشحنات و إزداد نشر الشحنة على إمتداد الأواصر بسبب تعاقب الاواصر المزدوجة داخل وخارج الحلقة الخماسية . ويكون تسلسل أطوال الأواصر بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :

▪ الأصرة R(1-2) :

Anion(-2) > Anion(-1) > Cation(+1) > Cation(+2) > Neutral

▪ الأصرة R(3-4) :

Cation(+2) > Cation(+1) > Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral

▪ الأصرة R(5-6) :

Anion(-2) > Anion(-1) > Cation(+2) > Cation(+1) > Neutral

من الملاحظ ان ترتيب طول الأصرة R(3-4) مختلف عن أطوال الأصرتين R(1-2) و R(5-6) ويمكن ان يعزى ذلك الى ان هذه الأصرة هي أحد اواصر موقع التعويض C<sub>3</sub> لذلك تتأثر بصورة كبيرة بالمعوض ( Br ) .

وتترتب أطوال الأواصر الأخرى بالشكل التالي :

▪ الأصرة R(1-5) :

Cation(+2) > Neutral > Cation(+1) > Anion(-1) ≡ Anion(-2)

▪ الأصرة R(2-3) :

Neutral > Anion(-1) > Cation(+1) > Cation(+2) > Anion(-2)

▪ الأصرة R(4-5) :

Neutral > Cation(+1) > Anion(-2) > Cation(-1) > Cation(+2)

## ❖ الزوايا

### ○ زاوية موقع التعويض A(2-3-4) :

وجد من خلال النتائج ان قيم هذه الزوايا تزداد عند اكتساب الجزيئة لألكترون لتكوين الجذر السالب (-1) وتزداد بدرجة أكبر بحالة (-2) ، وبالعكس للجذور الموجبة حيث تقل قيمة الزاوية عند زيادة الشحنة الموجبة ، وتتسلسل قيمتها بالشكل التالي :

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

وهذه النتيجة تتفق مع نتيجة ترتيب الأواصر اي ان الجذور السالبة تمتلك زوايا و أطوال أواصر (الأواصر R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) ) أكبر من مثيلاتها للحالة متعادلة الشحنة والجذور الموجبة .

○ الزوايا المجاورة لزاوية موقع التعويض :

• الزاوية (3-4-5) A :

وتترتب بالشكل التالي :

$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-2) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1)$

• الزاوية (3-2-1) A :

وتتدرج بالشكل التالي :

$\text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$

### 3-1-2 الطاقة الكلية ( Total Energy ) :

من ملاحظة قيم الطاقات الكلية في الجدول (9) للأيزومرات ، فإن الطاقة الكلية للأيزومر 3-Bromofulvene تتدرج بالشكل التالي :

$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-2) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1)$

ومن المعروف أن النظام الذي له أقل طاقة يمتاز بالإستقرارية الأكبر [132] ، وعليه فإن Anion(-1) هو الأكبر استقرارا .

### 3-1-3 الكثافات الإلكترونية (Electron Densities) :

من الملاحظ في نتائج الجداول (4) و (5) و (6) الخاصة بالكثافات الإلكترونية للأيزومرات الثلاث ، ان الجذور السالبة للأيزومرات البروموفولفين الثلاثة تمتلك كثافات الألكترونية أعلى ( لجميع ذرات الكربون ) وبليها الجزيئة ، ومن ثم الجذور الايونية الموجبة و كالتالي :

$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$

وهذا الترتيب متوقع بسبب الوفرة الألكترونية الناتجة عن الألكترونات المكتسبة ويستثنى من ذلك موقع التعويض وسبب ذلك يعزى الى تأثير المعوض ، وكذلك يستثنى الموقع C<sub>5</sub> وهذا ربما يعود لكون هذا الموقع يربط الحلقة الخماسية بالأصرة المزدوجة الخارجية ذات الاهمية في تحديد صفات الفولفينات . في حالة الأيزومر 3-Bromofulvene تتدرج الكثافة الألكترونية عند موقع التعويض C<sub>3</sub> بالشكل التالي :

$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$

وهذا التدرج يتفق مع ذلك للموقع C<sub>5</sub> .

### 4-1-3 كثافات البرم (Spin Densities) :

ان وجود الكترون منفرد سواء أكان نتيجة فقدان الجزيئة لألكترون وتكوين الجذر الموجب (+1) أم اكتسابها لألكترون وتكوين الجذر السالب (-1) يعطي مصطلح كثافة البرم و تبين فترة بقاء الألكترون عند كل موقع ، وأظهرت نتائج الجدول (7) ان لايزومرات البروموفولفين الثلاثة ( الناتجة عن التعويض عند مواقع 3 و4 و 6 ) ، فالجذور السالبة تمتلك كثافة برم أعلى عند الموقع  $C_6$  اي ان الألكترون يقضي الفترة الأطول عند هذا الموقع ، ويليه الموقعان  $C_1$  و  $C_4$  ، ثم الموقعان الأقل كثافة برم وهما  $C_2$  و  $C_3$  ، وتنعدم احتمالية تواجد الألكترون عند المواقع الأخرى للجذور السالبة ، ولذلك ان كثافة البرم للجذور السالبة تمتد الى خارج الحلقة الخماسية عبر الأصرة  $C_5=C_6$  وهذا ربما يكون السبب في تفسير استقرار ناتج التعويض على الجذور السالبة حسب النتائج التي أعطاها تفاعل الأيزودسمك . أما الجذور الموجبة الناتجة عن فقد الكترون من الجزيئة فان الموقعين  $C_1$  و  $C_4$  يحضيان بكثافة البرم الأكبر قياسا ببقية المواقع ، ثم يلي ذلك الموقع  $C_3$  بدرجة اقل ، أما  $C_6$  و Br فقد يتواجد عندهما البرم بدرجة قليلة وقد لا يتواجد . وجد أن لجذري الأيزومر 3-Bromofulvene الجذر الموجب والسالب الترتيب التالي لكثافة البرم :

❖ الجذر الموجب (+1) :



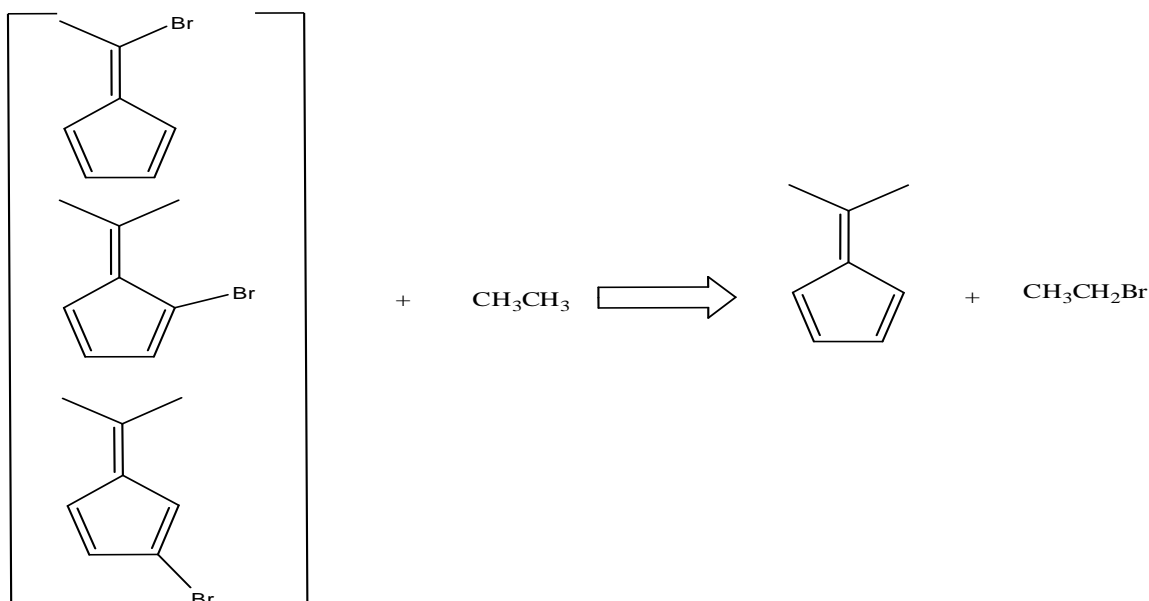
❖ الجذر السالب (-1) :



### 5-1-3 الأستقرار بواسطة المعوض (Stabilization by Substituent) :

تأثير الأستقرار الناتج عن التعويض غالبا يتم تعيينه بواسطة تفاعل الأيزودسمك isodesmic reaction ، وهو يشترط بأن عدد من الأواصر لنفس النوع تكون متساوية للمتفاعلات والنواتج [19] . ومن خلال نتائج هذا التفاعل المبينة في الجدول (8) ، تبين أن تعويض Br يزيد استقرارية الجذور السالبة (-1,-2) فقط ، بينما يقلل استقرارية الجذور الموجبة (+1,+2) والجزيئة ، عدا حالة (+2) لموقع التعويض (4) اذ تزداد استقراريته ايضا بالتعويض . وربما يعود سبب عدم استقرار ناتج التعويض على الجذور الموجبة وعلى الجزيئة الى كون البروم مجموعة ساحبة للإلكترونات وبما ان الجذور الموجبة تفتقر للإلكترونات مما يؤدي الى تقليل استقراريتها وبالعكس مع الجذور السالبة حيث يقلل الزيادة الإلكترونية على الجذور السالبة مما يؤدي الى زيادة استقراريتها .





$$(\sum E_{react.})$$

$$(\sum E_{prod.})$$

تقدر الأستقرارية من خلال قيمة  $(\Delta)$  وهونائج عن طرح مجموع طاقات المتفاعلات  $(\sum E_{react.})$  من مجموع طاقات النواتج  $(\sum E_{prod.})$ .

$$(\Delta) = (\sum E_{prod.}) - (\sum E_{react.})$$

و ان قيمة  $(\Delta)$  الموجبة الاكبر تعني ان ناتج التعويض اكبر استقرارا [133, 134].

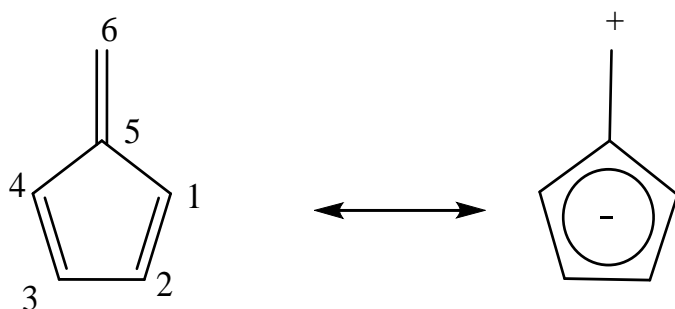
ان تأثير المعوض لبيان استقرار الأيزومر 3-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة يتدرج كالتالي :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$$

المعوض يزيد استقرارية الجذور السالبة فقط .

### 3-1-6 عزم ثنائي القطب ( Dipole moment ) :

يعتمد عزم ثنائي القطب بصورة رئيسية على الشحنة والمسافة بين الذرات [135] ، حيث ان  $(\mu = q \cdot r)$  ، اذ يمثل الرمز  $q$  الشحنة ويمثل الرمز  $r$  المسافة بين ذرتين . ينتج عزم ثنائي القطب في الفولفينات عن تحرك الكترولونات  $\pi$  من الأصرة المزدوجة خارج الحلقة الى داخل الحلقة الخماسية وكما في التراكيب الآتية :



مؤديا الى اكتساب السايكلوبنتااينيد (cyclopentadienide) صفة اروماتية وهمية (pseudoaromatic character) [136] ، وعند تعويض البروم على الفولفين يزداد عزم ثنائي القطب بدرجة كبيرة بسبب الكهروسالبية العالية للمعوض لجميع الأيزومرات الثلاث الناتجة عن تعويض البروم في المواقع ( 3, 4, 6 ) وجذورها الموجبة والسالبة كما يظهر في الجدول (9) ، ففي أيزومر 3-Bromofulvene وجذوره المقابلة تكون قيم  $\mu$  مترتبة كالتالي :



وهذا متوقع لأنه بزيادة الشحنة يزداد عزم ثنائي القطب .

### 3-1-7 الطاقات المدارية Orbital Energies :

ان أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول LUMO تدعى ( Frontier orbitals ) اي المحددة وذلك لأنها المسؤولة وبدرجة كبيرة عن العديد من الصفات الكيميائية والطيفية للجزيئة وبذلك فهي الأوربتالات الرئيسية الأكثر أهمية من بين المدارات الجزيئية ، من خلال هذه الاوربتالات تتحدد الفعالية الكيميائية ( وبالتالي الأستقرارية الكيميائية ) للجزيئة أو الجذور الأيونية [139-137] ، اذ ان الطاقة العالية لـ (LUMO) تفسر الأستقرارية العالية للجزيئة ، اما الطاقة الواطئة له فتدل على الفعالية Reactivity اي الميول العالي لأكتساب الالكترونات ( الأختزال ) [133] .

أما الطاقة العالية لـ (HOMO) فتشير الى الميول العالي لفقد الالكترونات [140, 141] . وحيث ان الانتقالات تحصل من الحالة الارضية الى الحالة المهيجة ، لذلك يمكن وصفها بأنها انتقالات من HOMO الى LUMO [142] . في الأيزومر 3-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة أشارت نتائج الجدول (9) المحسوبة الى ان قيم HOMO تترتب بالشكل التالي :



ومنه يتبين ان الجذر السالب (-2) للأيزومر هو الأكثر ميلا لفقد الألكترون .

ووجد ان قيم LUMO لها الترتيب نفسه . وهذا يعني ان الجذر السالب (-2) أقلهم فعالية لأكتساب الألكترون .

**3-1-8 الفرق الطاقي E<sub>HOMO-LUMO</sub> :**

ان النظام الالكتروني الذي يمتلك فرق طاقي ( E<sub>HOMO-LUMO</sub> ) أكبر يكون أقل فعالية [143] وأكبر استقرارا [145,144] من ذلك الذي له فرق طاقي أقل . كما ان فجوة الطاقة بين HOMO و LUMO هي تقريبا لطاقة الاثارة الاوطأ (حالة الاثارة الاولى) [146-149] . ومن خلال نتائج الجدول (9) فان قيم فرق الطاقة E<sub>HOMO-LUMO</sub> للأيزومر 3-Bromofulvene تترتب بالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-2)$$

وهذا يعني ان الجزيئة هي الأكبر استقرارا لكونها تمتلك اعلى فرق طاقي وبعدها تدرج الحالات الاخرى .

**3-1-9 جهد التأين (IP) Ionization Potential :**

الطاقات المدارية HOMO-LUMO تستعمل لتقدير عوامل فيزيائية مهمة جدا لدراسة الفعالية الكيميائية ومنها جهد التأين (Ionization Potential) إذ أن (  $IP = -E_{HOMO}$  ) والألفة الألكترونية (Electron Affinity) والتي تساوي القيمة السالبة لـ LUMO لنظام N من الألكترونات (  $EA = -E_{LUMO}$  ) حسب نظرية كوبمان ، والصلابة الجزيئية (Molecular Hardness) (  $Hardness(\eta) = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO})$  ) [140] . اقترحت نظرية كوبمان Koopman's theorem "ان طاقة HOMO هي تقريبا جيد الى جهد التأين السالب" [144] . ومن خلال نتائج الجدول (9) فان جهد التأين للأيزومر 3-Bromofulvene وجذوره الأيونية يتدرج كالتالي :

$$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهذه النتيجة متوقعة حيث ان الجذر الموجب (+2) يحتاج الى الجهد الأكبر لكي يتأين ، وبالعكس للجذر السالب (-2) .

**3-1-10 الدوال الترموديناميكية Thermodynamic Functions :**

إن ترددات الأهتزاز الأساسية الثلاثون لكل من الأيزومرات الثلاث للبروموفولفين مع الثوابت الدورانية A و B و C ، المحصلة في هذه الدراسة ، استعملت لحساب المساهمات الدورانية والأهتزازية للدوال الترموديناميكية طبقا الى المعادلات الترموديناميكية الأحصائية [150, 151] وبالشكل التالي :

$$U_{vib}^o = \sum_{i=1}^{30} \frac{RTX_i}{e^{X_i} - 1}$$

$$U_{rot}^o = 1.5RT$$

$$S_{vib}^o = R \sum_{i=1}^{30} \left[ \frac{X_i}{e^{X_i} - 1} - \ln(1 - e^{-X_i}) \right]$$

$$S_{rot}^o = R \left[ \frac{3}{2} + \ln \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\hbar^3 \sigma} \right]$$

$$X_i = \frac{1.44\nu^-}{T}, \sigma = 1$$

ومع استعمال المساهمات الأخرى للحركات الأنتقالية و الألكترونية والنوية تم حساب كل من الدوال الترموديناميكية القياسية  $U^0$  و  $H^0$  و  $S^0$  و  $A^0$  و  $G^0$  للأيزومرات المدروسة . ومن النتائج المحسوبة في الجدول (10) فان للأيزومر 3-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة الترتيب التالي لدالة الأنتروبي القياسية :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Neutral}$$

ومنه يتضح ان الجزيئة ( الحالة المتعادلة للأيزومر) والتي تمتلك أقل قيمة للإنتروبي  $S^0$  هي الأقل عشوائية . ومن جانب آخر فان الجزيئة هذه تمتلك طاقة كبس  $G^0$  هي الأكبر اذا ما قورنت بجذورها الموجبة والسالبة وبالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

أما قيم الإنثالبي  $H^0$  فقد أشارت النتائج المستحصلة الى الترتيب التالي لجزيئة الأيزومر 3-Bromofulvene وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهي متفقة مع نتيجة طاقة كبس  $G^0$  .

### 3-1-11 ترددات الاهتزاز وشدد امتصاص الأشعة تحت الحمراء

#### Vibrational frequencies and IR absorption intensities

اجري التشخيص الطيفي الحسابي المتكامل لترددات الاهتزاز لجزيئة البروموفولفين بأيزومراتها الثلاث وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة باستعمال حسابات نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر القاعدة CEP-121G ، اما تصنيف الانماط الاهتزازية تماثلها فقد تم بالاعتماد على نظرية المجموعة Group Theory حيث تنتمي هذه الايزومرات الثلاث الى مجموعتي النقطة  $(C_s)$  و  $(C_1)$  ، إذ ان جزيئة الأيزومر 6-Bromofulvene وجذورها الأيونية

الموجبة والسالبة تنتمي لمجموعة النقطة ( $C_s$ ) ، بينما جزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene فتنتمي الى مجموعة النقطة ( $C_1$ ) ، وتنتمي جذوره الموجبة والسالبة الى مجموعة النقطة ( $C_s$ ) ، أما الأيزومر 3-Bromofulvene فان جزيئته وجذراه السالب (-1) والموجب (+2) لهم مجموعة النقطة ( $C_1$ ) ، أما جذراه السالب (-2) والموجب (+1) فينتمیان الى مجموعة النقطة ( $C_s$ ) وتمتلك الأيزومرات الثلاث هذه ثلاثين ترددا اهتزازيا اساسيا (3N-6) ، تحسب الأنماط الاهتزازية لمجموعة النقطة ( $C_s$ ) كالتالي :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 21A' + 9A''$$

الانماط الاهتزازية ذات التماثل ( $A'$ ) وعددها (21) نمط تقع ضمن مستوى الجزيئة ( $\sigma_h$ ) ، اما الانماط الاهتزازية التي تتحرك عموديا على مستوى الجزيئة بتماثل ( $A''$ ) فعددها (9) أنماط اهتزازية اذ ان :

$$\Gamma_{\text{In plane}} = 21 A'$$

$$\Gamma_{\text{Out of plane}} = 9 A''$$

ومن خلال جدول الخاصية الخاص بمجموعتي النقطة لكل من  $C_1$  و  $C_s$  تبين ان جميع الترددات الاساسية الثلاثين لهذه الايزومرات الثلاث فعالة في مطيافية الاشعة تحت الحمراء ومطيافية رامان في الوقت نفسه . و من خلال جداول النتائج للأيزومرات الثلاث (14) ، (15) ، (16) يمكن تصنيف الانماط الاهتزازية هذه بالشكل التالي (ملاحظة : تم التصنيف للأيزومرات الثلاث باعتماد الحالات ذوات مجموعة النقطة  $C_s$  ضمن وخارج مستوى التماثل لكل أيزومر وقورنت بما يقابلها من بقية حالات الأيزومر ذاته التي لها مجموعة النقطة  $C_1$ ) :

### I- الأنماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة

#### In-plane Modes of Vibrations

وتشمل احدى وعشرون نمطا اهتزازيا بتماثل  $A'$  وتختلف مديات القيم العددية لها عند تحول الجزيئة الى جذور أيونية موجبة وسالبة و يمكن تصنيفها بالشكل التالي :

#### 1- اهتزازات مط الاصرة CH

#### CH Stretching Vibrations

وعدها خمس بعدد ذرات الهيدروجين ومن اهمها ترددات المط الاهتزازي لمجموعة المثلين وتتمثل بتردد المط المتماثل وغير المتماثل ، وان تردد المط غير المتماثل اكبر من المتماثل لجميع الحالات ( الجزيئة وجذورها الموجبة والسالبة ) وتتعاقب قيم ترددات المط غير المتماثل بالشكل الاتي :

$$\text{Cation}(+1)(3238\text{cm}^{-1}) > \text{Cation}(+2)(3217\text{cm}^{-1}) > \text{Neutral}(3215\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(3165\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-2)(3066\text{cm}^{-1})$$

وان الجذر (-2) يمتلك شدة الامتصاص الأكبر وقيمتها 224.981 كم/مول .

اما قيم ترددات المط المتماثل فتتعاقد بالشكل الاتي :

$$\text{Cation}(+1)(3126\text{cm}^{-1}) > \text{Neutral}(+2)(3112\text{cm}^{-1}) > \text{Cation}(3097\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(3067\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-2)(2991\text{cm}^{-1})$$

وكذلك الحال فشدة الامتصاص الأكبر كانت للجذر (-2) وقيمتها 131.402 كم/مول .

اما بقية ترددات مط الاصرة C-H فكانت بالشكل التالي :

$$\begin{aligned} &\text{Cation}(+1)(3245-3210\text{cm}^{-1}) > \text{Neutral}(3232-3199\text{cm}^{-1}) > \\ &\text{Cation}(+2)(3232-3183\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(3188-3133\text{cm}^{-1}) > \\ &\text{Anion}(-2)(3133-3041\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

وقد يعود سبب انخفاض ترددات اهتزاز المط للأصرة C-H للجذور السالبة الى زيادة الكثافة الالكترونية العائدة لذرات الكربون للأصرة هذه (والعالية نسبيا مقارنة مع نظيراتها للحالة المتعادلة والجذور الموجبة) وبالتالي تنافرها مع الكترولونات سكما للأصرة فيتسبب في إستطالتها مما ينتج عنه إنخفاض قيمة ثابت الاصرة k فينخفض التردد بالمقابل حسب قانون هوك : Hooke's law [153]

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots \dots \dots \text{(قانون هوك)}$$

اما شدة الأمتصاص الأكبر فهي للجذر السالب (-2) لأغلب الترددات .

## 2- ترددات مط الأصرة CC

### CC Stretching Vibrations

وعددها خمس ( $N_C - 1$ ) ، حيث  $N_C$  تمثل عدد ذرات الكربون في الجزيئة ، وتتفاوت قيمها

العديدية بين الجزيئة وجذورها الايونية الموجبة والسالبة ويمكن ترتيب هذه القيم كالتالي :

$$\begin{aligned} &\text{Neutral}(1671-1291\text{cm}^{-1}) > \text{Cation}(+1)(1648-1300\text{cm}^{-1}) > \\ &\text{Cation}(+2)(1578-1244\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(1506-1292\text{cm}^{-1}) > \\ &\text{Anion}(-2)(1471-1202\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

ان انخفاض ترددات الاهتزاز لمط الأصرة CC يمكن ان يكون سببه التنافر بين ذرات الكربون (بسبب الزيادة الألكترونية) مع بعضها مما ينتج عنه استطالة الأواصر C=C فيؤدي الى إنخفاض قيمة ثابت الأصرة k فينخفض التردد بالمقابل حسب قانون هوك Hooke's law [153] كما ذكر لأصرة C-H أعلاه .

اما شدة الامتصاص الأعلى فهي للجذر (+1) عند التردد 1411 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 475.0740 كم/مول و يليه الجذر (+2) عند التردد 1423 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 429.339 كم/مول .

### 3- الأهتزازات الانحنائية للأصرة CH

#### CH Bending Vibrations

وعدها خمس اهتزازات بعدد ذرات الهيدروجين ، واهم ترددات هذا الصنف هي ترددات الحركات الانحنائية المقصية Scissoring والتدحرجية Rocking لمجموعة المثلين ، وتبين الترتيب الآتي لقيم الترددات لهذه الحركات :

#### ❖ الترددات الانحنائية المقصية Scissoring :

Cation(+2)(1501 cm<sup>-1</sup>) > Cation(+1) (1490 cm<sup>-1</sup>) > Neutral (1460cm<sup>-1</sup>) > Anion (-1) (1448 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) (1414 cm<sup>-1</sup>)

اما شدة الامتصاص الأكبر فهي للجذر (+2) عند التردد 1501 سم<sup>-1</sup> ومقدارها (111.189) كم/مول .

#### ❖ الترددات الانحنائية التدحرجية Rocking :

Cation (+2) (1009 cm<sup>-1</sup>) > Cation(+1) ( 969 cm<sup>-1</sup>) > Neutral ( 967 cm<sup>-1</sup>) > Anion (-1) ( 956 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) ( 931cm<sup>-1</sup>)

اما شدة الامتصاص الأكبر فهي للجذر (-2) عند التردد (931 سم<sup>-1</sup>) ومقدارها (12.631) كم/مول .

اما الاهتزازات الانحنائية الأخرى للأصرة CH فتتراوح قيمها العددية بالشكل الآتي :

Cation (+2) (1272-1133 cm<sup>-1</sup>) > Cation (+1) (1250-1127 cm<sup>-1</sup>) > Neutral (1231-1058 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-1) (1216-1060 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) (1182-1005 cm<sup>-1</sup>)

وشدد الامتصاص قيمها متفاوتة بين الجزئية والحالات المشحونة ولكن الجذر الموجب (+1) يحضى بأكبر شدة امتصاص عند التردد (1082 سم<sup>-1</sup>) وقيمتها (100.0006) كم/مول .

## 4- اهتزازات الانحاء CCC

## CCC Bending Vibrations

وعدها خمسة اهتزازات ( $N_C - 1$ ) وتتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

$$\text{Anion (-1) (933-290 cm}^{-1}\text{)} > \text{Cation (+1) (930-330 cm}^{-1}\text{)} > \text{Neutral (912-311 cm}^{-1}\text{)} > \text{Anion(-2) (900- 242 cm}^{-1}\text{)} > \text{Cation (+2) (876-345 cm}^{-1}\text{)}$$

وكذلك الشدد متفاوتة لهذا النوع من الترددات ولكن الشدة الاكبر لوحظت للجذر (-2) للتردد 632 سم<sup>-1</sup> وقيمتها ( 75.704 ) كم/مول .

## 5- الاهتزازات الامتطاطية والانحنائية للاصرة C-Br :

## C-Br Stretching and Bending Vibrations

❖ ترددات مط الاصرة C-Br :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

$$\text{Neutral (842 cm}^{-1}\text{)} > \text{Cation (+1) (840 cm}^{-1}\text{)} > \text{Anion(-1) (837 cm}^{-1}\text{)} > \text{Cation (+2) (813 cm}^{-1}\text{)} > \text{Anion(-2) (789 cm}^{-1}\text{)}$$

ويملك الجذر (-2) شدة الامتصاص الاكبر عند التردد (789 سم<sup>-1</sup>) وقيمتها 138.7826 كم/مول.

❖ ترددات حني الاصرة C-Br :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

$$\text{Cation (+2) ( 205 cm}^{-1}\text{)} > \text{Cation (+1) ( 203 cm}^{-1}\text{)} > \text{Neutral (199 cm}^{-1}\text{)} > \text{Anion(-1) ( 187 cm}^{-1}\text{)} > \text{Anion(-2) ( 172 cm}^{-1}\text{)}$$

وشدد الامتصاص متقاربة القيم وليست كبيرة وتتراوح بين (0.154-4.620) كم/مول .



## II- الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة

### Out of Plane Modes of Vibrations

وتشمل تسعة انماط اهتزازية بتمائل "A" ويمكن تصنيفها كالتالي :

#### 1-ترددات انحناء الاصرة CH ( $\gamma$ CH ) :

### CH- Bending Frequencies

وعددها خمس بعدد ذرات الهيدروجين H . ومن اهم هذه الترددات واكثرها وضوحا للمقارنة هي تلك لمجموعة المثليين وتشمل :

#### ❖ ترددات الانحناء التارجية ( $\omega$ CH<sub>2</sub>) Wagging :

وتتعاقب قيمها بين الجزيئة وجذورها المشحونة بالشكل التالي :

$$\text{Cation (+2)} (1161 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+1)} (1089 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral} (1005 \text{ cm}^{-1}) \\ > \text{Anion(-1)} (515 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-2)} (-485 \text{ cm}^{-1})$$

ويملك الجذر (-2) شدة الامتصاص الأكبر عند التردد (-485) سم<sup>-1</sup> وقيمتها 187.196 كم/مول .

#### ❖ ترددات الانحناء الالتوائية ( $\tau$ CH<sub>2</sub>) Twisting :

وتتدرج قيمها بين الجزيئة وجذورها المشحونة بالشكل التالي :

$$\text{Neutral} (693 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation(+1)} (662 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation(+2)} (589 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Anion (-1)} (541 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-2)} (175 \text{ cm}^{-1})$$

وان شدد الامتصاص متقاربة وواطنة .

اما قيم الترددات الاخرى لانحناء الاصرة CH فهي كالتالي :

$$\text{Cation (+2)} (987- 866 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+1)} (963- 856 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral} \\ (959- 810 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-1)} (805- 642 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-2)} (729- 487 \\ \text{cm}^{-1})$$

وكذلك فان شدد الامتصاص متفاوتة ولكن أكبر شدة امتصاص لوحظت لهذه الترددات للجذر السالب (-2) عند التردد 591 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 84.711 كم/مول .

## 2- ترددات الانحناء CCC :

## CCC Bending Frequencies

وعدها ثلاث ترددات (3-  $N_C$ ) وتتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

Neutral ( $661-276\text{cm}^{-1}$ ) > Anion (-1) ( $656-254\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) ( $544-265\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) ( $485-232\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $381-98\text{cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الاكبر لهذه الترددات هي للجذر (+2) للتردد 485 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 26.627 كم/مول .

3- ترددات الانحناء للأصرة C-Br (C-Br<sub>y</sub>) :

## C-Br Bending Frequencies

وتتراوح قيمها بالشكل التالي :

Neutral ( $137\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) ( $135\text{cm}^{-1}$ ) > Anion (-1) ( $131\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) ( $118\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $-1586\text{cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الاكبر لتردد هذه الاصرة هي للجذر (-2) عند التردد (-1586) سم<sup>-1</sup> وقيمتها 14.931 كم/مول .

## 3-1-12 الأنتقالات الإلكترونية Electronic Transitions :

لقد تم حساب الأنتقالات الإلكترونية في المنطقة UV/visible لمشتقات الفولفين المشتملة على تعويض مجاميع الفنيل وحلقة بنزين مندمجة مع الحلقة الخماسية للفولفين ومجاميع المثل ووجد ان الأنتقالات الإلكترونية لها تزاوج نحو الطول الموجي الأطول (ازاحة حمراء) عند اكتساب الكترون وتكوين الجذر السالب [148]. وفي دراستنا فقد حسبنا الأنتقالات الإلكترونية للأيزومرات 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene و 6-Bromofulvene بالحالات (الحالة المتعادلة، -1، -2، +1، +2) والتي تعطي ثلاث حالات اثاره تتدرج أطوالها الموجية كالتالي :

First Excited State > Second Excited State > Third Excited State

ومن خلال الجداول (11)، (12)، (13) فإن حالة الأثاره الأولى تقابل الفرق الطاقى الأقل بين HOMO و LUMO (الطول الموجي الأطول)، وكما لوحظ ان حالتي (-2) و (+2) لجميع الأيزومرات تزاوج الأنتقالات فيها الى خارج المدى (200-800) نانومتر الخاص بمنطقة UV/visible نحو الطول الموجي الأطول (منطقة تحت الحمراء القريبة Near IR)، اي انها لا تظهر امتصاص في UV/vis، ويستثنى من ذلك حالة (+2)

للأيزومر 4-Bromofulvene اذ ان حالتها الاثارة الثانية والثالثة تقع ضمن هذا المدى ، وللأيزومر 3-Bromofulvene يتدرج الطول الموجي كالتالي :

○ حالة الاثارة الأولى First Excited State

Neutral > Anion (-1) > Cation (+1)

○ حالة الاثارة الثانية Second Excited State

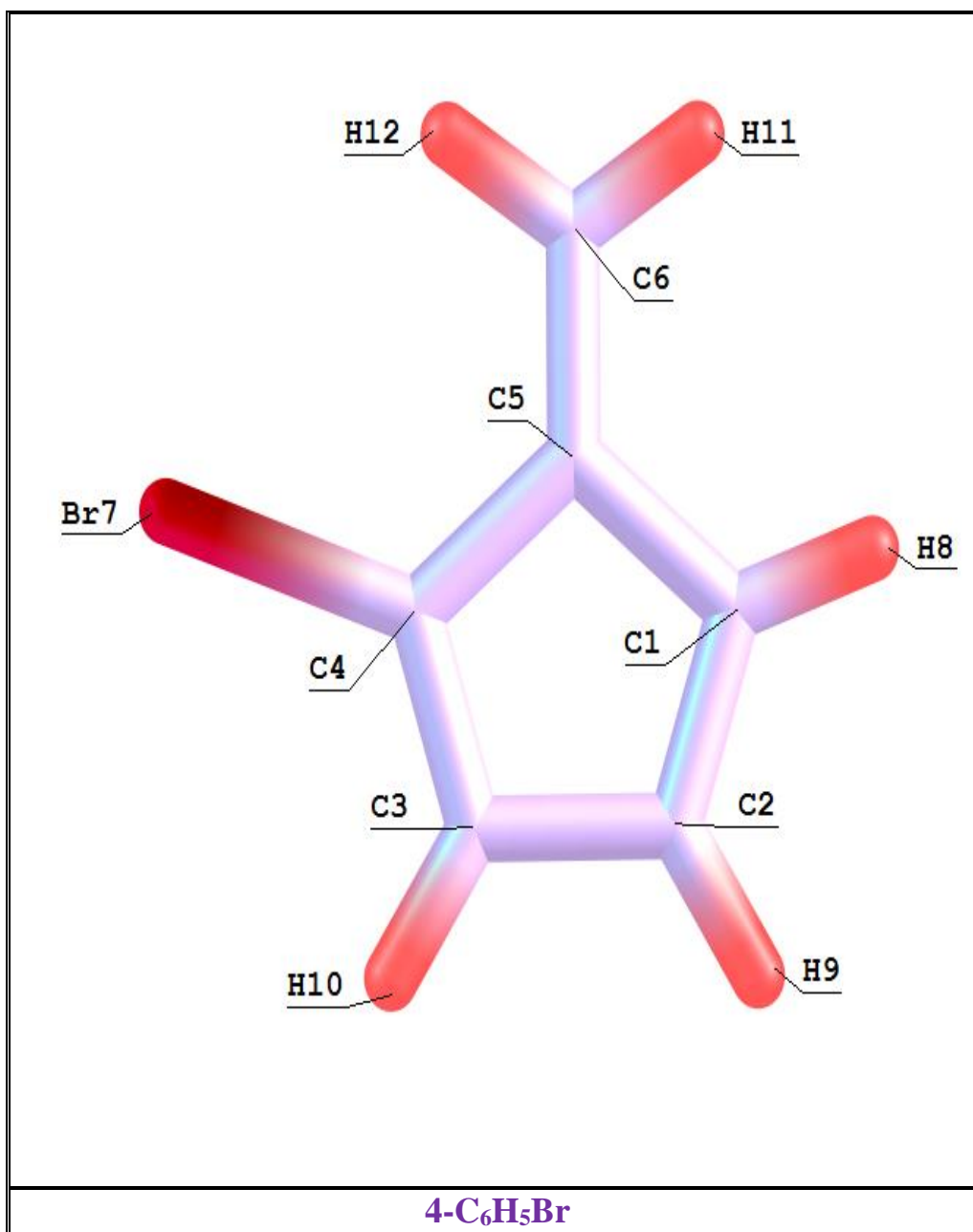
Cation (+1) > Anion (-1) > Neutral

○ حالة الاثارة الثالثة Third Excited State

Cation (+1) > Anion (-1) > Neutral

في حالة الاثارة الاولى للجزيئة (الحالة المتعادلة) ذات الطول الموجي الأطول (الطاقة الأقل ) يتوقع ان يكون الانتقال من نوع  $n \rightarrow \pi^*$  ، اما حالتها الاثارة الثانية والثالثة الأقل طولاً موجياً (طاقة أعلى ) فيتوقع ان تعود الى انتقال من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  . وعند اكتساب او فقدان الكترون يتسبب في ازاحة زرقاء للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  وازاحة حمراء للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  .

3-2 جزيئة (4-Bromofulvene) وجذورها الموجبة ( +2, +1 ) والسالبة  
: (-1, -2)



شكـل (3-2) : آيزومر الـ (4-Bromofulvene)

### 3-2-1 حساب الشكل الهندسي المتوازن Equilibrium geometry

يتضمن الجدول (2) جميع نتائج الشكل الهندسي لجزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة والموضحة ادناه .

#### ❖ أطوال الأواصر Bond Lengths

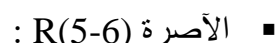
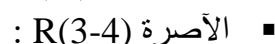
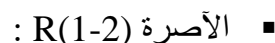
##### ○ أصرة كاربون- بروم C-Br :

ان هذه الأصرة هي الأطول قياسا بجميع الأواصر الأخرى العائدة لنفس الجزيئة 4-bromofulvene وكذلك الحال بالنسبة لجذريها الموجبين والسالبين .  
أما عند مقارنة طول هذه الأصرة في الجزيئة مع نظيرتها في كل من الجذور الموجبة (+1,+2) و الجذور السالبة (-1,-2) ، فلوحظ استطالة هذه الأصرة عند اكتساب الكترون من قبل جزيئة الأيزومر 4-bromofulvene وتكوين الجذر السالب (-1) ، ويزداد طولها بدرجة أكبر عند اكتساب الكترونين وتكوين الجذر السالب (-2) . ولوحد عكس ذلك عند فقد الكترون أو الكترونين وتكوين الجذور الموجبة المقابلة (+1,+2) إذ يعود سبب ذلك الى نقصان في طول الأصرة ، ويتدرج طول هذه الأصرة بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :



##### ○ أواصر كاربون- كاربون C-C :

كما في الفقرة 3-1-1 ، ففي الجزيئة (الحالة غير المشحونة ) ان الاواصر الثلاثة R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) تتراوح أطوالها بين (1.494 - 1.496) أنكستروم ، والأواصر الثلاثة الأخرى R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) وتتراوح أطوالها بين (1.359 - 1.373) أنكستروم .  
ولكن عند الجذور الايونية الموجبة والسالبة فان جميع الأواصر تتقارب في أطوالها ، اذ تزداد أطوال الأواصر R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) ، بينما تقل أطوال الأواصر الأخرى R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) . وقد يعزى سبب تقارب أطوال الأواصر عند الجذور عنه في الحالة المتعادلة الى ازدياد لاموقعية الألكترونات و ازدياد نشر الشحنة على امتداد الأواصر بسبب تعاقب الاواصر المزدوجة داخل وخارج الحلقة الخماسية .  
ويكون تسلسل أطوال الأواصر بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :



وتترتب الأواصر الأخرى بالشكل التالي :

▪ الأصرة R(1-5) :

Neutral > Cation(+1) > Anion(-2) > Anion(-1) > Cation(+2)

▪ الأصرة R(2-3) :

Neutral > Anion(-1) > Anion(-2) > Cation(+1) > Cation(+2)

▪ الأصرة R(4-5) :

Cation(+2) > Neutral > Cation(+1) > Anion(-1) > Anion(-2)

### ❖ الزوايا Angles

#### ○ زاوية موقع التعويض A(3-4-5) :

تزداد هذه الزوايا عند اكتساب الجزيئة لألكترون لتكوين الجذر السالب (-1) وتزداد بدرجة أكبر بحالة (-2) ، وبالعكس للجذور الموجبة حيث تقل قيمة الزاوية عند زيادة الشحنة الموجبة ، وتتسلسل قيمها بالشكل التالي :

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

#### ○ الزوايا المجاورة لزاوية موقع التعويض :

a. زاوية A(1-5-4) :

وتترتب بالشكل التالي :

Neutral > Cation(+1) > Cation(+2) > Anion(-1) > Anion(-2)

b. الزاوية A(6-5-4) :

Anion(-2) > Cation(+2) > Anion(-1) > Cation(+1) > Neutral

c. الزاوية A(4-3-2) :

Cation(+1) > Cation(+2) > Neutral > Anion(-1) > Anion(-2)

### 3-2-2 الطاقة الكلية ( Total Energy ) :

تتدرج الطاقة الكلية للأيزومر 4-Bromofulvene من خلال نتائج الجدول (9) بالشكل التالي :

Cation(+2) > Cation (+1) > Anion(-2) > Neutral > Anion(-1)

لذا فان الأقل طاقة Anion(-1) هو الأكبر استقرارا .

### 3-2-3 الكثافات الإلكترونية (Electron Densities) :

كما يظهر من نتائج الجدول (5) فان الكثافة الإلكترونية عند موقع التعويض  $C_4$  للأيزومر 4-Bromofulvene تتدرج بالشكل التالي :

$$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2) > \text{Neutral}$$

اما الموقع  $C_5$  فتتدرج الكثافة الإلكترونية عنده كالتالي :

$$\text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-2)$$

اما المواقع الاخرى فقد تم ذكرها في الفقرة (3-1-3) .

### 3-2-4 كثافات البرم (Spin Densities) :

من خلال الجدول (7) تبين توزيع كثافات البرم على مواقع الجزيئة وجذورها الايونية الموجبة والسالبة , وكما ذكر في الفقرة (4-1-3) ، وبالنسبة لجذري الأيزومر 4-Bromofulvene الموجب والسالب الترتيب التالي لكثافة البرم :

❖ الجذر الموجب (+1) :

$$C_1 > C_4 > Br > C_3$$

❖ الجذر السالب (-1) :

$$C_6 > C_1 > C_4 > C_3 > C_2$$

وتتعدم احتمالية تواجد الالكترين المنفرد عند الموقعين  $C_2$  و  $C_6$  للجذر الموجب (+1) ، بينما تتعدم عند Br للجذر السالب (-1) .

### 3-2-5 الأستقرار بواسطة المعوض (Stabilization by Substituent) :

ان تأثير المعوض لبيان استقرار الأيزومر 4-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة من خلال نتائج الجدول (8) يتدرج كالتالي :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+2) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1)$$

المعوض يزيد استقرارية الجذور السالبة وبدرجة أقل الجذر (+2) ، بينما يقلل استقرارية الجزيئة وجذورها الموجب (+1) .

### 3-2-6 عزم ثنائي القطب ( Dipole moment ) :

في جزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene وجذوره المقابلة فان قيم عزم ثنائي القطب وكما يظهر من خلال نتائج الجدول (9) كالتالي :

Anion(-2) > Cation(+2) > Cation(+1) > Anion(-1) > Neutral

وهذا متوقع لأنه بزيادة الشحنة يزداد عزم ثنائي القطب .

### 3-2-7 الطاقات المدارية : Orbital Energies

في جزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة أشارت النتائج المحسوبة وكما في الجدول (9) الى ان قيم HOMO تترتب بالشكل التالي :

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

ومنه يتبين ان الجذر السالب (-2) لهذا لايزومر هو الأكثر ميلا لفقد الألكترون .

ووجد ان قيم LUMO لها الترتيب نفسه . وهذا يعني ان الجذر السالب (-2) أقلهم فعالية لاكتساب الألكترون .

### 3-2-8 الفرق الطاقي $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ :

من خلال نتائج الجدول (9) تترتب قيم  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  للأيزومر 4-Bromofulvene كما يلي :

Neutral > Cation(+1) > Anion(-1) > Cation(+2) > Anion(-2)

وهذا يعني ان حالة الجزيئة هي الاكثر استقرارا لكونها تمتلك اعلى فرق طاقي وبعدها تتدرج الحالات الاخرى .

### 3-2-9 جهد التأين (IP) : Ionization Potential

اظهرت النتائج في الجدول (9) ان جهد التأين للأيزومر 4-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة يتدرج كالتالي :

Cation(+2) > Cation(+1) > Neutral > Anion(-1) > Anion(-2)

وهذه النتيجة متوقعة حيث ان الجذر الموجب (+2) يحتاج الى الطاقة الأكبر لكي يتأين بسبب انجذاب الالكترونات الخارجية بشدة نحو النواة والنتائج عن زيادة الشحنة المؤثرة وأقل من ذلك للجذر الموجب (+1) ، وبالعكس للجذور السالبة .

### 3-2-10 الدوال الترموديناميكية : Thermodynamic Functions

من خلال نتائج الجدول (10) تبين ان دالة الأنتروبي القياسية للأيزومر 4-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة تتدرج بالشكل التالي:

Anion(-2) > Anion(-1) > Cation(+1) > Cation(+2) > Neutral



ومن الترتيب يتضح ان الجزيئة ( الحالة المتعادلة للأيزومر) والتي تمتلك أقل قيمة للإنتروبي  $S^0$  هي الأقل عشوائية . ومن جانب آخر فان الجزيئة هذه تمتلك طاقة كبس  $G^0$  هي الأكبر اذا ما قورنت بجذورها الموجبة والسالبة وبالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهذه النتيجة نفسها للأيزومر 3-Bromofulvene وكما مر ذلك في الفقرة (3-1-10) .

أما قيم الإنثالبي  $H^0$  فقد أشارت النتائج المستحصلة الى الترتيب التالي لجزيئة الأيزومر 4-Bromofulvene وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهي متفقة مع نتيجة طاقة كبس  $G^0$  .

### 3-2-11 ترددات الاهتزاز وشدت امتصاص الاشعة تحت الحمراء

#### Vibrational frequencies and IR absorption intensities

من خلال نتائج الجدول (12) الخاصة بالأيزومر 4-Bromofulvene فان قيم الترددات كانت كالتالي :

#### I- الأنماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة

#### Out of plane Modes of Vibrations

وتشمل احدى وعشرون نمطا اهتزازيا بتمائل A' وتختلف مديات القيم العددية لها عند تحول الجزيئة الى جذور ايونية موجبة وسالبة و يمكن تصنيفها بالشكل التالي :

#### 1- اهتزازات مط الاصرة CH

#### CH Stretching Vibrations

وعدها خمس بعدد ذرات الهيدروجين ومن اهمها ترددات المط الاهتزازي لمجموعة المثلين وتتمثل بترددى المط المتمائل وغير المتمائل ، وان تردد المط غير متمائل اكبر من المتمائل لجميع الحالات ( الجزيئة وجذورها الموجبة والسالبة ) وتتعاقب قيم ترددات المط غير المتمائل بالشكل الاتي :

$$\text{Cation}(+1)(3240 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral}(3224 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation}(+2) \\ (3221 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(3187 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion}(-2)(3109 \text{ cm}^{-1})$$

وان الجذر (-2) يمتلك شدة الامتصاص الأكبر عند التردد 3109 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 142.638 كم/مول .

اما قيم ترددات المط المتماثل فتعاقب بالشكل الاتي :

$$\text{Cation}(+1)(3128 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral}(3119\text{cm}^{-1}) > \text{Cation}(+2) \\ (3107\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1)(3083\text{cm}^{-1}) > \text{Anion}(-2)(3014\text{cm}^{-1})$$

وكذلك الحال فشدة الامتصاص الاكبر كانت للجذر السالب (-2) عند التردد 3014 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 72.395 كم/مول .

اما بقية ترددات مط هذه الاصرة فكانت بالشكل التالي :

$$\text{Cation} (+1) (3244-3211 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral} (3227-3190 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Cation}(+2) (3226-3168 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1) (3185-3120 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Anion}(-2) (3130-3022 \text{ cm}^{-1})$$

اما شدد الأمتصاص الاكبر فهي للجذر السالب (-2) لأغلب الترددات .

## 2- ترددات مط الأصرة CC

### CC Stretching Vibrations

وعدها خمس ( $N_C - 1$ ) ، حيث  $N_C$  تمثل عدد ذرات الكربون في الجزيئة ، وتتفاوت قيمها العددية بين الجزيئة وجذورها الايونية الموجبة والسالبة ويمكن ترتيب هذه القيم كالتالي :

$$\text{Neutral} (1677-1304 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation} (+1) (1650-1287 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Cation}(+2) (1598-1334 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion}(-1) (1508-1293 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Anion}(-2) (1495-1217 \text{ cm}^{-1})$$

اما شدة الامتصاص لترددات هذه الاصرة فان اكبر قيمة لها كانت للجذر (+2) بتردد 1466 سم<sup>-1</sup> ويليه الجذر (+1) بترددات 1427 سم<sup>-1</sup> و 1479 سم<sup>-1</sup> .

## 3- الاهتزازات الانحنائية للاصرة CH

### CH Bending Vibrations

وعدها خمس اهتزازات بعدد ذرات الهيدروجين ، وأهم الحركات الاهتزازية لهذا الصنف هي الحركات الانحنائية المقصية Scissoring والتدحرجية Rocking لمجموعة المثليين ، وتبين الترتيب الاتي لقيم الترددات لهذه الحركات :

### ❖ الترددات الانحنائية المقصية *Scissoring* :

Cation(+2)(1512 cm<sup>-1</sup>) > Neutral (1506cm<sup>-1</sup>) > Anion (-1) (1453 cm<sup>-1</sup>) > Anion (-2) (1425 cm<sup>-1</sup>) > Cation(+1) (1414 cm<sup>-1</sup>)

اما شدة الامتصاص الأكبر فكانت للجزيئة عند التردد (1506 سم<sup>-1</sup>) ومقدارها 73.2582 كم/مول .

### ❖ الترددات الانحنائية التدريجية *(CH<sub>2</sub>p) Rocking* :

Cation (+1) (1027 cm<sup>-1</sup>) > Cation(+2) (988 cm<sup>-1</sup>) > Neutral (987 cm<sup>-1</sup>) > Anion (-1) (968 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) (921cm<sup>-1</sup>)

ويملك الجذر (+2) شدة الامتصاص الأكبر عند التردد 988 سم<sup>-1</sup> ومقدارها 43.319 كم/مول .

اما الاهتزازات الانحنائية الاخرى للاصرة **CH** فتتراوح قيمها العددية بالشكل الاتي :

Neutral (1226-1023 cm<sup>-1</sup>) > Cation (+1) (1224-1078 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-1) (1207-1056 cm<sup>-1</sup>) > Cation (+2) (1174-1040 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) (1171-1017 cm<sup>-1</sup>)

وشدد الامتصاص الأكبر كانت للجذر (-2) عند التردد 1054 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 45.186 كم/مول وعند التردد 1171 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 41.077 كم/مول .

### 4- اهتزازات الانحاء CCC

#### CCC Bending Vibrations

وعدها خمسة اهتزازات (N<sub>C</sub> -1) وتتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

Cation (+1) (948-330 cm<sup>-1</sup>) > Cation (+2) (947-340 cm<sup>-1</sup>) > Anion (-1) (938-293 cm<sup>-1</sup>) > Neutral (933-321 cm<sup>-1</sup>) > Anion(-2) (890-249 cm<sup>-1</sup>)

وشدد الامتصاص متفاوتة لهذا النوع من الترددات و القيم الأكبر كانت للجذر (-2) عند التردد 890 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 79.081 كم/مول وللجذر (+2) عند التردد 947 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 77.273 كم/مول .

### 5- الاهتزازات الامتطاطية والانحنائية للاصرة **C-Br** :

#### C-Br Stretching and Bending Vibrations

### ❖ ترددات مط الاصرة *C-Br* :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

Cation (+1) ( $691 \text{ cm}^{-1}$ ) > Neutral ( $690 \text{ cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) ( $672 \text{ cm}^{-1}$ ) >  
Cation (+2) ( $668 \text{ cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $641 \text{ cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الأكبر كانت للجذر (-2) عند التردد 641 سم<sup>-1</sup> وقيمتها 50.666 كم/مول .

### ❖ ترددات حنى الاصرة C-Br :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

Cation (+2) ( $195 \text{ cm}^{-1}$ ) > Cation (+1) ( $192 \text{ cm}^{-1}$ ) > Neutral ( $187 \text{ cm}^{-1}$ )  
> Anion(-1) ( $176 \text{ cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $160 \text{ cm}^{-1}$ )

وشدد الامتصاص متقاربة وواطئة القيمة.

## II-الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة

### Out of Plane Modes of Vibrations

وتشمل تسعة انماط اهتزازية بتمائل "A" ويمكن تصنيفها كالتالي :

#### 1-ترددات انحناء الاصرة CH ( $\gamma$ CH ) :

### CH- Bending Frequencies

وعدها خمس بعدد ذرات H . ومن اهم هذه الترددات واكثرها وضوحا للمقارنة هي تلك لمجموعة المثلين وتشمل :

#### ❖ ترددات الانحناء التارجحية ( $\omega$ CH<sub>2</sub>) :

وتتعاقب قيمها بين الجزيئة وجذورها المشحونة بالشكل التالي :

Cation (+2) ( $1143 \text{ cm}^{-1}$ ) > Cation (+1) ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) > Neutral ( $1015 \text{ cm}^{-1}$ )  
> Anion(-1) ( $537 \text{ cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $-441 \text{ cm}^{-1}$ )

ويملك الجذر (-2) شدة الامتصاص الأكبر عند التردد 441- سم<sup>-1</sup> وقيمتها 197.081 كم/مول.

#### ❖ ترددات الانحناء الالتوائية ( $\tau$ CH<sub>2</sub>) :

وتتعاقب قيمها بين الجزيئة وجذورها المشحونة بالشكل التالي :

Neutral ( $743 \text{ cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) ( $710 \text{ cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) ( $673 \text{ cm}^{-1}$ ) >  
Anion (-1) ( $456 \text{ cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) ( $267 \text{ cm}^{-1}$ )

وكانت شدد الامتصاص واطئة و متباينة .

اما قيم الترددات الاخرى لأنحاء الاصرة CH فتتراوح كالتالي :

Cation (+2) (1003- 821  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation (+1) (978- 820  $\text{cm}^{-1}$ ) > Neutral (972- 818  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) (810- 675  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (632- 394  $\text{cm}^{-1}$ )

وكذلك فان شدد الامتصاص متفاوتة والقيمة الأكبر هي للجذر (+2) عند التردد 821  $\text{سم}^{-1}$  وقيمتها 72.069 كم/مول .

## 2- ترددات الانحاء CCC :

### CCC Bending Frequencies

وعددها ثلاث ترددات ( $N_C - 3$ ) وتتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

Anion(-2) (698-142  $\text{cm}^{-1}$ ) > Neutral (659-254  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion (-1) (636-247  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) (593-256  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) (548-254  $\text{cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الاكبر هي للجذر (-2) للتردد 698  $\text{سم}^{-1}$  وقيمتها 28.127 كم/مول .

## 3- ترددات الانحاء للاصرة C-Br :

### C-Br Bending Frequencies

وتتراوح قيمها بالشكل التالي :

Neutral (166  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion (-1) (154  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) (148  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) (118  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (-394  $\text{cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الاكبر لتردد هذه الاصرة هي للجذر (-2) عند التردد (-394)  $\text{سم}^{-1}$  وقيمتها (12.7728) كم/مول .

## 3-2-12 : Electronic Transitions الانتقالات الإلكترونية

للأيزومر 4-Bromofulvene ومن خلال نتائج الجدول (14) يتدرج الطول الموجي للانتقالات الإلكترونية كالتالي :

○ حالة الاثارة الأولى First Excited State

Anion (-1) > Cation (+1) > Neutral

○ حالة الاثارة الثانية Second Excited State

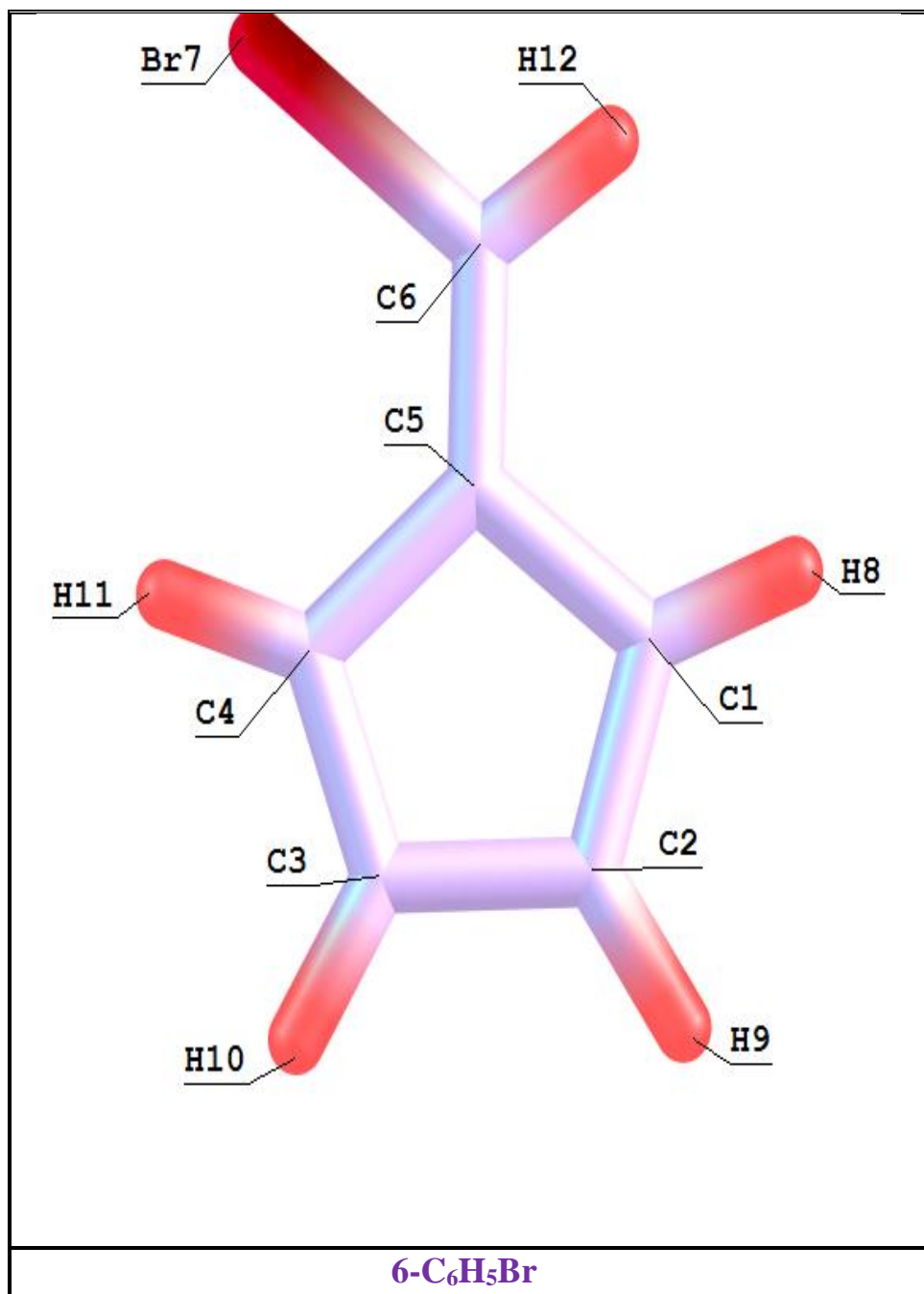
Cation (+2) > Cation (+1) > Anion (-1) > Neutral

## ○ حالة الاثارة الثالثة Third Excited State

Cation (+2) > Cation (+1) > Anion (-1) > Neutral

في حالة الاثارة الاولى للجزيئة (الحالة المتعادلة) ذات الطول الموجي الأقصر (الطاقة الأعلى) يتوقع ان يكون الانتقال من نوع  $n \rightarrow \pi^*$  ، اما حالي الاثارة الثانية والثالثة الأقل طولاً موجياً (طاقة أعلى) فيتوقع ان تعود الى انتقال من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  . وعند اكتساب او فقدان الكترون يتسبب في ازاحة زرقاء و حمراء للانتقالين  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  على التوالي وربما سبب ذلك هو زيادة لاموقعية الألكترونات الناتج عن وجود الشحنات الموجبة و السالبة مما تضيفي صفة الأصرة المنفردة على مجاميع الكروموفور (C=C) فيتسبب في زيادة الأطوال الموجية ، وكذلك عند فقدان الكترونين فتحصل ازاحة حمراء للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  (حالي الاثارة الثانية والثالثة) .

3-3 جزيئة (6-Bromofulvene) وجذورها الموجبة ( +2 , +1 ) والسالبة  
: ( -2 , -1 )



شكل (3-3) : أيزومر الـ (6-Bromofulvene)

### 3-3-1 حساب الشكل الهندسي المتوازن Equilibrium geometry

يتضمن الجدول (3) جميع نتائج الشكل الهندسي للجزيئة 6-Bromofulvene وجذورها الايونية الموجبة والسالبة والتي نوقشت ادناه .

#### ❖ أطوال الأواصر Bond Lengths

##### ○ أصرة كربون – بروم C-Br :

ان هذه الأصرة هي الأطول قياسا بجميع الأواصر الأخرى العائدة لنفس الجزيئة 6-Bromofulvene وكذلك الحال بالنسبة لجذريها الموجبين والسالبين .  
أما عند مقارنة طول هذه الأصرة في الجزيئة مع نظيرتها في كل من الجذور الموجبة (+1,+2) و الجذور السالبة (-1,-2) ، فلو حظ استطالة هذه الأصرة عند اكتساب الكترولون من قبل جزيئة الأيزومر 6-Bromofulvene وتكوين الجذر السالب (-1) ، ويزداد طولها بدرجة أكبر عند اكتساب الكترولونين وتكوين الجذر السالب (-2) . ولوحظ عكس ذلك عند فقد الكترولون أو الكترولونين وتكوين الجذور الموجبة المقابلة (+1,+2) حيث سبب ذلك نقصان في طول الأصرة ، ويتدرج طول هذه الأصرة بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :



##### ○ أواصر كربون- كربون C-C :

كما في الفقرتين (1-1-3) و (1-2-3) ، ففي الجزيئة (الحالة غير المشحونة) ان الأواصر الثلاثة R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) تتراوح أطوالها بين (1.487 - 1.500) أنكستروم ، والأواصر الثلاثة الأخرى R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) وتتراوح أطوالها بين (1.359 - 1.375) أنكستروم . ولكن عند الجذور الايونية الموجبة والسالبة فان جميع الأواصر تتقارب في أطوالها ، اذ تزداد أطوال الأواصر R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) ، بينما تقل أطوال الأواصر الأخرى R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) الا حالة الجذر (+2) ففيه أصرة R(1-5) يزداد طولها عنه في الحالة المتعادلة .  
وقد يعزى سبب تقارب أطوال الأواصر عند الجذور عنه في الحالة المتعادلة الى ازدياد لاموقعية الألكترولونات و ازدياد نشر الشحنة على امتداد الأواصر بسبب تعاقب الأواصر المزدوجة داخل وخارج الحلقة الخماسية . ويكون تسلسل أطوال الأواصر بين الجزيئة والجذور الموجبة والسالبة كالتالي :

▪ الأصرة R(1-2) :



▪ الأصرة R(3-4) :





▪ الأصرة R(5-6) :

Anion(-2) > Cation(+2) > Anion(-1) > Cation(+1) > Neutral

وتترتب الأواصر الأخرى بالشكل التالي :

▪ الأصرة R(1-5) :

Cation(+2) > Neutral > Cation(+1) > Anion(-1) > Anion(-2)

▪ الأصرة R(2-3) :

Neutral > Anion(-1) > Anion(-2) > Cation(+1) > Cation(+2)

▪ الأصرة R(4-5) :

Neutral > Cation(+1) > Anion(-1) > Anion(-2) > Cation(+2)

### ❖ الزوايا Angles

○ زاوية موقع التعويض A(3-4-5) :

تزداد هذه الزوايا عند اكتساب الجزيئة لألكترون لتكوين الجذر السالب (-1) وتزداد بدرجة أكبر بحالة (-2) ، وبالعكس للجذور الموجبة حيث تقل قيمة الزاوية عند زيادة الشحنة الموجبة ، وتتسلسل قيمها بالشكل التالي :

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

○ الزوايا المجاورة لزاوية موقع التعويض :

▪ زاوية A(1-5-6) :

وتترتب بالشكل التالي :

Cation(+1) > Cation(+2) > Neutral > Anion(-2) > Anion(-1)

▪ الزاوية A(6-5-4) :

Anion(-2) > Cation(+2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1)

### 3-3-2 الطاقة الكلية ( Total Energy ) :

تتدرج الطاقة الكلية للأيزومر 6-Bromofulvene من خلال نتائج الجدول (9) بالشكل التالي :

Cation(+2) > Cation (+1) > Anion(-2) > Neutral > Anion(-1)

لذا فان الأقل طاقة Anion(-1) هو الأكبر استقرارا .

### 3-3-3 الكثافات الإلكترونية (Electron Densities) :

للأيزومر 6-Bromofulvene وكما مبين في الجدول (6) فان الكثافة الإلكترونية تتدرج عند موقع التعويض  $C_6$  بالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$$

اما الموقع  $C_5$  فتتدرج الكثافة الإلكترونية عنده كالتالي :

$$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

اما المواقع الاخرى فقد تم ذكرها في الفقرة (3-1-3) .

### 3-3-4 كثافات البرم (Spin Densities) :

من خلال الجدول (7) تبين توزيع كثافات البرم على مواقع الجزيئة وجذورها الايونية الموجبة والسالبة ، وكما ذكر في الفقرة (3-1-4) ، وبالنسبة لجذري الأيزومر 6-Bromofulvene الموجب والسالب الترتيب التالي لكثافة البرم :

❖ الجذر الموجب (+1) :

$$C_4 > C_1 > C_2 > C_3$$

❖ الجذر السالب (-1) :

$$C_6 > C_1 > C_4 > C_3 > C_2$$

وتنعدم احتمالية تواجد الالكترن المنفرد عند الموقعين Br و  $C_6$  للجذر الموجب (+1) ، بينما تنعدم عند Br للجذر السالب (-1) .

### 3-3-5 الأستقرار بواسطة المعوض (Stabilization by Substituent) :

ان تأثير المعوض لبيان استقرار الأيزومر 6-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة وكما تبين من خلال نتائج الجدول (8) يتدرج كالتالي :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+2) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1)$$

المعوض يزيد استقرارية الجذور السالبة ، بينما يقلل استقرارية الجزيئة وجذورها الموجبين (+1) و (+2) .

**3-3-6 عزم ثنائي القطب ( Dipole moment ) :**

في الأيزومر 6-Bromofulvene وجذوره المقابلة تكون قيم عزم ثنائي القطب وكما في الجدول (9) متدرجة كالتالي :

$$\text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-2) > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral}$$

وهذا متوقع لأنه بزيادة الشحنة يزداد عزم ثنائي القطب .

**3-3-7 الطاقات المدارية Orbital Energies :**

في الأيزومر 6-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة أشارت النتائج المحسوبة وكما في الجدول (9) الى ان قيم HOMO تترتب بالشكل التالي :

$$\text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2)$$

ومنه يتبين ان الجذر السالب (-2) للأيزومر هو الأكثر ميلا لفقد الألكترون .

ووجد ان قيم LUMO لها الترتيب نفسه . وهذا يعني ان الجذر السالب (-2) أقلهم فعالية لأكتساب الألكترون .

**3-3-8 الفرق الطاقى E<sub>HOMO-LUMO</sub> :**

تترتب قيم E<sub>HOMO-LUMO</sub> للأيزومر 6-Bromofulvene من خلال نتائج الجدول (9) بالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-2)$$

وهذا يعني ان حالة الجزيئة هي الاكثر استقرارا لكونها تمتلك أعلى فرق طاقي وبعدها تتدرج الحالات الاخرى .

**3-3-9 جهد التأين (IP) Ionization Potential :**

ان قيم جهد التأين للأيزومر 6-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة وكما في الجدول (9) تتدرج كالتالي :

$$\text{Cation}(+2) > \text{Cation}(+1) > \text{Neutral} > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهذه النتيجة متوقعة حيث ان الجذر الموجب (+2) يحتاج الى الطاقة الأكبر لكي يتأين بسبب انجذاب الالكترونات الخارجية بشدة نحو النواة والنتائج عن زيادة الشحنة المؤثرة وأقل من ذلك للجذر الموجب (+1) ، وبالعكس للجذور السالبة .

### 3-10-3 الدوال الترموديناميكية Thermodynamic Functions :

من خلال نتائج الجدول (10) فان للأيزومر 6-Bromofulvene وجذوره الموجبة والسالبة الترتيب التالي لدالة الأنتروبي القياسية :

$$\text{Cation}(+1) > \text{Anion}(-2) > \text{Anion}(-1) > \text{Cation}(+2) > \text{Neutral}$$

ومنه يتضح ان الجزيئة ( الحالة المتعادلة للأيزومر) والتي تمتلك أقل قيمة للإنتروبي  $S^0$  هي الأقل عشوائية . ومن جانب آخر فان الجزيئة هذه تمتلك طاقة كبس  $G^0$  هي الأكبر اذا ما قورنت بجزورها الموجبة والسالبة وبالشكل التالي :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهذه النتيجة نفسها للأيزومر 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene وكما مر ذلك في الفقرتين (10-1-3) و (10-2-3) .

أما قيم الإنثالبي  $H^0$  فقد أشارت النتائج المستحصلة الى الترتيب التالي لجزيئة الأيزومر 6-Bromofulvene وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة :

$$\text{Neutral} > \text{Cation}(+1) > \text{Cation}(+2) > \text{Anion}(-1) > \text{Anion}(-2)$$

وهي متفقة مع نتيجة طاقة كبس  $G^0$  .

### 3-3-11 ترددات الاهتزاز وشدت امتصاص الاشعة تحت الحمراء

#### Vibrational frequencies and IR absorption intensities

من خلال نتائج الجدول (13) فان قيم الترددات للأيزومر 6-Bromofulvene كانت كالتالي :

#### I- الأنماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة

#### In- plane Modes of Vibrations

وتشمل احدى وعشرون نمطا اهتزازيا بتمائل  $A'$  وتختلف مديات القيم العددية لها عند تحول الجزيئة الى جذور ايونية موجبة وسالبة و يمكن تصنيفها بالشكل التالي :

#### 1- اهتزازات مط الاصرة CH

#### CH Stretching Vibrations

وعدها خمس بعدد ذرات الهيدروجين وتتعاقب قيمها بالشكل الاتي :

Cation (+1) (3246-3210  $\text{cm}^{-1}$ ) > Neutral (3234-3186  $\text{cm}^{-1}$ ) >  
 Cation(+2) (3233-3182  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) (3177-3112  $\text{cm}^{-1}$ ) >  
 Anion(-2) (3107-3062  $\text{cm}^{-1}$ )

اما شدد الأمتصاص الاكبر فهي لترددات الجذر السالب (-2) حيث الشدة 311.4940 كم/مول  
 للتردد 3034 سم<sup>-1</sup> و 285.1231 كم/مول للتردد 3062 سم<sup>-1</sup> ويليه الجذر السالب (-1) حيث  
 الشدة 130.6265 كم/مول للتردد 3154 سم<sup>-1</sup> و 101.5376 كم/مول للتردد 3131 سم<sup>-1</sup> .

## 2- ترددات مط الأصرة CC

### CC Stretching Vibrations

وعددها خمس ( $N_C - 1$ ) ، حيث  $N_C$  تمثل عدد ذرات الكربون في الجزيئة ، وتتفاوت قيمها  
 العددية بين الجزيئة وجذورها الايونية الموجبة والسالبة ويمكن ترتيب هذه القيم كالتالي :

Neutral (1638-1328  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation (+1) (1596-1322  $\text{cm}^{-1}$ ) >  
 Cation(+2) (1546-1250  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) (1480-1314  $\text{cm}^{-1}$ ) >  
 Anion(-2) (1465-1197  $\text{cm}^{-1}$ )

اما شدة الامتصاص لترددات هذه الاصرة فان اكبر قيمة لها كانت للجذر (+1) بتردد 1596  
 سم<sup>-1</sup> حيث بلغت شدة الامتصاص عند هذا التردد (365.1724) كم/مول وكذلك التردد 1387  
 سم<sup>-1</sup> حيث بلغت (272.7176) كم/مول ويليه الجذر (+2) بتردد 1490 سم<sup>-1</sup> وشدة الامتصاص  
 له كانت (286.6954) كم/مول والتردد 1546 سم<sup>-1</sup> وكانت شدة الامتصاص له 240.5199  
 كم/مول .

## 3- الاهتزازات الأحنائية للاصرة CH

### CH Bending Vibrations

وعددها خمسة اهتزازات بعدد ذرات الهيدروجين ، CH وتتراوح قيمها العددية بالشكل الاتي :

Cation (+2) (1405-892  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation (+1) (1307-1035  $\text{cm}^{-1}$ ) > Neutral  
 (1285-998  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) (1251-1051  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (1233-994  
 $\text{cm}^{-1}$ )

وشدد الامتصاص قيمها متفاوتة ولكن القيم الاكبر ظهرت للجذر (+2) عند التردد 1405 سم<sup>-1</sup>  
 وكانت 123.9933 كم/مول وللجذر (-2) عند التردد 1068 سم<sup>-1</sup> وكانت 123.1557 كم/مول  
 اما شدد الامتصاص الاخرى فكانت متفاوتة بين (0.8164-68.8519 كم/مول) .

#### 4- اهتزازات الانحاء CCC

### CCC Bending Vibrations

وعددها خمسة اهتزازات ( $N_C - 1$ ) وتتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

$$\text{Cation (+1)} (942-311 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion (-1)} (929-281 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+2)} \\ (912-307 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion (-2)} (911-220 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral} (904-303 \text{ cm}^{-1})$$

و شدد الامتصاص متفاوتة ولكن اكبر قيمة لهذا النوع من الاهتزازات كانت للجذر (-2) وقيمتها 111.5970 كم/مول للتردد 530 سم<sup>-1</sup> اما البقية فتتراوح قيمها بين (0.0961- 98.8511) كم/مول .

#### 5- الاهتزازات الامتطاطية والانحنائية للاصرة C-Br :

### C-Br Stretching and Bending Vibrations

#### ❖ ترددات مط الاصرة C-Br :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

$$\text{Neutral} (738 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-1)} (704 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+2)} (702 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Anion(-2)} (664 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+1)} (663 \text{ cm}^{-1})$$

و شدد الامتصاص الاكبر كانت عند الترددين (702) سم<sup>-1</sup> وقيمتها 61.6147 كم/مول و (738) سم<sup>-1</sup> وقيمتها 61.3654 كم/مول .

#### ❖ ترددات حني الاصرة C-Br :

وتتعاقب تردداتها بالشكل التالي :

$$\text{Cation (+2)} (145 \text{ cm}^{-1}) > \text{Cation (+1)} (141 \text{ cm}^{-1}) > \text{Neutral} (138 \text{ cm}^{-1}) \\ > \text{Anion(-1)} (130 \text{ cm}^{-1}) > \text{Anion(-2)} (115 \text{ cm}^{-1})$$

وشدد الامتصاص واطنة و متقاربة .

#### II- الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة

### Out of Plane Modes of Vibrations

وتشمل تسعة انماط اهتزازية بتمائل "A" ويمكن تصنيفها كالتالي :

**1- ترددات انحناء الاصرة CH ( CH  $\gamma$  ) :****CH Bending Frequencies**

وعددها خمس بعدد ذرات الهيدروجين H . و تتراوح قيمها كالتالي :

Cation (+2) (1036- 772  $\text{cm}^{-1}$ ) > Neutral (985- 767  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation (+1)  
(984- 794  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-1) (823- 650  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (717- 416  
 $\text{cm}^{-1}$ )

واكبر شدة امتصاص لوحظت للأيزومر للحالة متعادلة الشحنة بتردد 855  $\text{cm}^{-1}$  وقيمتها كانت 115.6110 كم/مول اما شدد الامتصاص الاخرى لهذا النوع من الاهتزازات فكانت قيمها تتراوح بين (0.0910- 97.3587) كم/مول .

**2- ترددات الانحناء CCC :****CCC Bending Frequencies**

وعددها ثلاث ترددات (3-  $N_C$ ) و تتراوح قيمها العددية بالشكل التالي :

Neutral (639-289 $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion (-1) (592-(-165)  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1)  
(520-280  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) (378-233 $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (319-(-123)  $\text{cm}^{-1}$ )

وشدد الامتصاص الاكبر في هذا النوع من الاهتزازات كانت للمتعادل عند التردد 639  $\text{cm}^{-1}$  حيث بلغت قيمة شدة الامتصاص 39.6590 كم/مول وعند الجذر (+2) بتردد 378  $\text{cm}^{-1}$  وقيمتها 38.6255 كم/مول اما بقية الشدد فتتراوح بين (0.0092-32.3596) كم/مول .

**3- ترددات الانحناء للاصرة C-Br :****C-Br Bending Frequencies**

وتتراوح قيمها بالشكل التالي :

Neutral (128  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+1) (123  $\text{cm}^{-1}$ ) > Cation(+2) (102 $\text{cm}^{-1}$ )  
> Anion (-1) (-275  $\text{cm}^{-1}$ ) > Anion(-2) (-840  $\text{cm}^{-1}$ )

وشدة الامتصاص الاكبر لتردد هذه الاصرة هي للجذر (-2) عند التردد (-840)  $\text{cm}^{-1}$  وقيمتها (261.7796) كم/مول .

### 3-3-12 الأنتقالات الإلكترونية Electron Transitions :

للأيزومر 6-Bromofulvene ومن خلال نتائج الجدول (15) يتدرج الطول الموجي للانتقالات الإلكترونية كالتالي :

○ حالة الاثارة الأولى First Excited State

Neutral > Anion (-1) > Cation (+1)

○ حالة الاثارة الثانية Second Excited State

Anion (-1) > Cation (+1) > Neutral

○ حالة الاثارة الثالثة Third Excited State

Cation (+1) > Anion (-1) > Neutral

في حالة الاثارة الاولى للجزيئة (الحالة المتعادلة) ذات الطول الموجي الأطول (الطاقة الأقل) يتوقع ان يكون الانتقال من نوع  $n \rightarrow \pi^*$  ، اما حالتي الاثارة الثانية والثالثة الأقل طولاً موجياً (طاقة أعلى) فينتوقع ان تعود الى انتقال من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  . وعند اكتساب او فقدان الكترون ينسبب في ازاحة زرقاء للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  وازاحة حمراء للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  .



## الجزء الثاني

مقارنة النتائج بين الأيزومرات مع بعضها لكل حالة  
(متعادل الشحنة ، -1 ، -2 ، +1 ، +2).

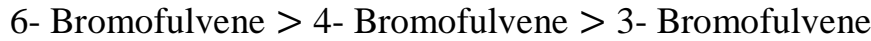
### 1- الشكل الهندسي Equilibrium geometry :

ويتضمن أطوال وزوايا الأواصر ومن خلال الجداول (1) ، (2) ، (3) فتتدرج كالتالي :

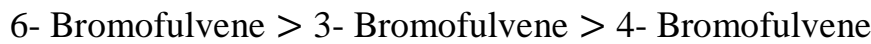
#### ○ أصرة كربون - بروم C-Br :

تترتب أطوال هذه الأصرة كالتالي :

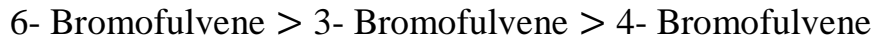
- الحالة المتعادلة الشحنة :



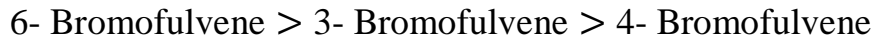
- الجذر (-1) :



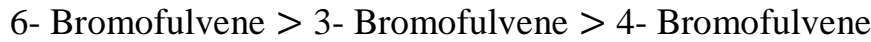
- الجذر (-2) :



- الجذر (+1) :



- الجذر (+2) :



من الواضح ان هذه الأصرة في الأيزومر 6- Bromofulvene أطول منها في الأيزومرين 3- Bromofulvene و 4- Bromofulvene ويعزى سبب ذلك الى ان الكثافة الالكترونية في الموقع C<sub>6</sub> اكبر منها في المواقع C<sub>3</sub> و C<sub>4</sub> لكل حالة (المتعادلة، -1، -2، +1، +2) مما يتسبب في استطالة الأصرة بدرجة اكبر بسبب زيادة التنافر بين الكثافة الالكترونية عند الموقع C<sub>6</sub> وبين الكترونات الأصرة C-Br .

#### ○ زاوية موقع التعويض :

- الحالة المتعادلة الشحنة :



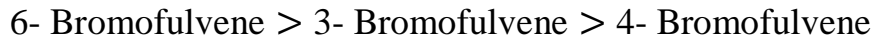
- الجذر (-1) :



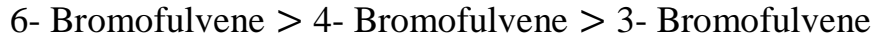
- الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



ان الزاوية الأكبر لموقع التعويض هي للأيزومر 6- Bromofulvene وربما يعزى سبب ذلك الى تزايد الكثافة الالكترونية في هذا الموقع مما ينتج عنه انفراج الزاوية لدرجة أكبر ، وكذلك حرية حركة المعوض بسهولة اكبر مما للأيزومرين الآخرين لكون الزاوية خارج الحلقة وبذلك لا تعاني من الشد الحلقي .

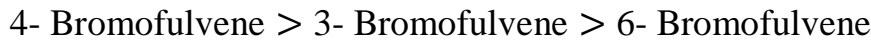
## 2- الطاقة الكلية :

من جدول (9) ، تتدرج قيم الطاقة الكلية بالشكل التالي :

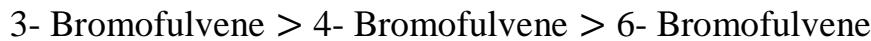
• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



ومنه نستنتج ان ايزومر الموقع (6) هو الاكثر استقرارا ( أقل طاقة ) لأغلب الحالات (الحالة متعادلة الشحنة ولحالة الجذور السالبة (-2,-1)) وقد يعود سبب ذلك الى كون تأثير مجموعة Br أقل عند موقع التعويض (6) كونها لا ترتبط مباشرة بالحلقة والتي فيها لاموقعية الألكترونات بدرجة أكبر، ولكن ينعكس الامر لجذري الأيزومر الموجبين (+2,+1) اذ يكون أقل استقرارا (طاقة أعلى) ، ويمكن ان يعزى سبب كون الأيزومرين 4-Bromofulvene و 3- Bromofulvene في حالة الجذور الموجبة هي اقل طاقة الى ان النقص الالكتروني الناتج عن فقدان الجزيئة لألكترون او الكترونيين لجميع الأيزومرات يكون بدرجة أكبر داخل الحلقة مما

للموقع  $C_6$  لذلك فإن التعويض المباشر على الحلقة عند الموقعين  $C_3$  و  $C_4$  يؤدي الى تقليل هذا النقص ولو بدرجة قليلة بواسطة اشتراك المزدوجات الالكترونية غير المتأصرة على Br مع النظام اللاموقعي للألكترونات داخل الحلقة .

### 3- الكثافات الالكترونية :

من الجداول (4) ، (5) ، (6) كانت الكثافات الالكترونية عند مواقع التعويض بالشكل التالي :

❖ موقع  $C_3$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

❖ موقع  $C_4$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

❖ موقع  $C_6$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

❖ موقع  $C_1$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

❖ موقع  $C_2$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

❖ موقع  $C_5$  :

• الحالة المتعادلة الشحنة :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

• الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

من خلال ملاحظة قيم الكثافات الإلكترونية عند كل موقع يمكننا استنتاج أمرين :

كل أيزومر ( ولكل حالة فيه ) هو الأكثر كثافة الكترونية عند موقع التعويض الخاص به قياسا ببقية الأيزومرات للحالة المناظرة لنفس الموقع . و هذا ناتج عن تأثير المعوض على موقع التعويض .

أما المواقع غير مواقع التعويض (  $C_1, C_2, C_5$  ) ، فربما الموقع الأغنى كثافة الكترونية هو الأبعد عن موقع التعويض لكل من الأيزومرين الناتجين عن التعويض على الحلقة 3- Bromofulvene و 4- Bromofulvene ، فالموقع  $C_5$  هو الأغنى كثافة الكترونية في الأيزومر 3- Bromofulvene عدا حالة (-2) ، أما الموقع  $C_2$  ففي الأيزومر 4- Bromofulvene يكون هو الأغنى كثافة الكترونية عدا حالتي الجذور السالبة . أما الموقع  $C_1$  فهو أغنى كثافة الكترونية في الأيزومر 6- Bromofulvene عدا حالة (+2) .

#### 4- كثافات البرم Spin densities:

من جدول (7) فان الموقع  $C_6$  أغنى المواقع بكثافات البرم للأيون السالب (-1) للأيزومرات ، اما الموقعين  $C_1$  و  $C_4$  فهي أيضا غنية بكثافات البرم وللأيونين الموجب (+1) والسالب (-1) للأيزومرات و تمت المقارنة بالشكل التالي :

❖ موقع  $C_6$  :

• الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

لا توجد كثافة برم للأيزومرين 6- Bromofulvene و 4- Bromofulvene لهذه الحالة .

❖ موقع  $C_1$  :

• الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

❖ موقع  $C_4$  :

• الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

• الجذر (+1) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

### 5- الأستقرار بواسطة المعوض (Stabilization by Substituent) :

من الجدول (7) فان قيم فرق الطاقة تتدرج كالتالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



من الملاحظ أن تعويض Br عند الموقع (6) لأغلب الحالات عدا حالة الجذر السالب (-2) أقل إستقراراً من التعويض عند الموقعين (3) و (4) وربما يعود سبب ذلك الى كون التعويض خارج الحلقة أقل تأثيراً مما داخلها .

### 6- عزم ثنائي القطب (Dipole moment) :

من الجدول (9) ، تتدرج قيم عزم ثنائي القطب كالتالي :

• الحالة متعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :





لأغلب الحالات فإن الأيزومر 3- Bromofulvene يمتلك أكبر قيمة لعزم ثنائي القطب مقارنة بالأيزومرين الآخرين ، و ربما سبب ذلك يعزى الى كون محصلة تأثير الشحنة والمسافة لهذا الأيزومر أكبر منها للأيزومرين الآخرين .

### 7- الطاقات المدارية Orbital Energies :

من نتائج الجدول (9) وجد ان قيم طاقة اعلى مدار جزيئي مشغول HOMO تتدرج بالشكل التالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



اما قيم طاقة أوطاً مدار جزيئي غير مشغول LUMO تتدرج بالشكل التالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



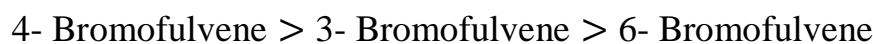
• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



### 8 - الفرق الطاقى $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ :

من الجدول (9) فان قيم فرق الطاقة بين HOMO و LUMO ظهرت بالشكل التالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



تشير النتائج هذه الى ان الأيزومر 3- Bromofulvene يمتلك الإستقرارية الأكبر للحالة المتعادلة وحالة الجذر (-1) ، وفي حالي الجذرين (-2) و (+1) فإن الأيزومر 6- Bromofulvene هو الأكثر إستقرارا ، أما حالة الجذر (+2) فإن الأيزومر 4- Bromofulvene هو الأكثر إستقرارا.

### 9- جهد التأين (IP) Ionization Potential :

من الجدول (9) ، تدرج قيم جهد التأين للأزومات الثلاثة بالشكل التالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



وهي تنطبق مع نتيجة فرق الطاقة بين أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO وأوطأ مدار جزيئي غير مشغول LUMO حيث كلما كان الفرق الطاقي بين HOMO و LUMO كبيرا كلما تطلب جهدا أكبر للتأين ، ومعاكسة لتدرج الأيزومرات من حيث قيم طاقة HOMO وهذا متوقع لأن  $(IP = -E_{HOMO})$  .

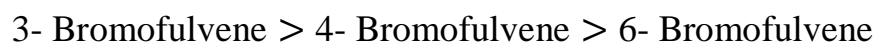
### 10- الدوال الترموديناميكية Thermodynamic Functions :

من خلال الجدول (10) ، ان قيم الانتروبي تتدرج بين الايزومرات بالشكل التالي :

• الحالة المتعادلة الشحنة :



• الجذر (-1) :



• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



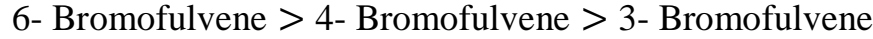
• الجذر (+2) :



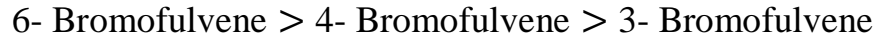
ومنه تبين ان ايزومر الموقع (3) هو الاكثر عشوائية في الجذور السالبة ( -2, -1 ) ، اما في الجذور الموجبة والحالة المتعادلة فان الأيزومر الاكثر عشوائية هو أيزومر الموقع (6) بسبب حرية الحركة للمعوض بدرجة أكبر عن هذا الموقع .

اما قيم الطاقة الحرة (طاقة كبس) فترتب بين الايزومرات بالشكل التالي :

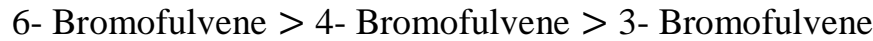
• الحالة المتعادلة الشحنة :



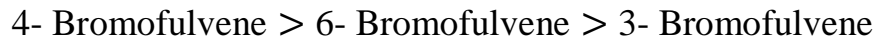
• الجذر (-1) :



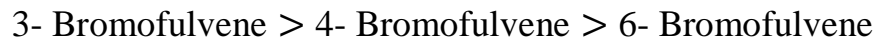
• الجذر (-2) :



• الجذر (+1) :



• الجذر (+2) :



ومنه تبين ان الايزومر الأعلى طاقة هو ايزومر الموقع (6) في الحالة المتعادلة و الجذور السالبة (-2, -1) ، و ايزومر الموقع (4) في الجذر الموجب (+1) و ايزومر الموقع (3) في الجذر الموجب (+2) .

### 11- ترددات الاهتزاز وشدده امتصاص الاشعة تحت الحمراء

من خلال الجداول (11) ، (12) ، (13) و بإجراء مقارنة بين بعض الحركات الاهتزازية وجد الآتي :

1- ترددات مط آصرة C-H للايزومرات :

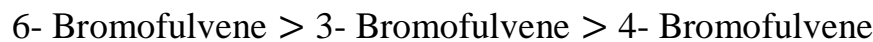
▪ الحالة متعادلة الشحنة :



▪ الجذر (-1) :



▪ الجذر (-2) :



▪ الجذر (+1) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

6- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

2- ترددات مط الاصرة CC للآيزومرات :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

3- ترددات حني اصرة C-H ضمن مستوى الجزيئة :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

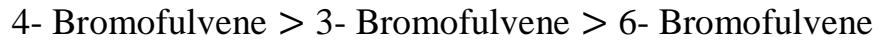
3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

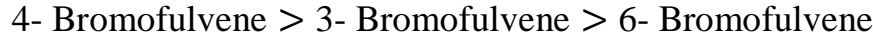
4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

## 4- ترددات حني CCC ضمن مستوى الجزيئة :

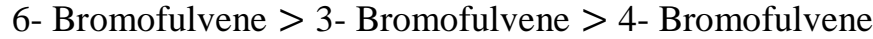
▪ الحالة متعادلة الشحنة :



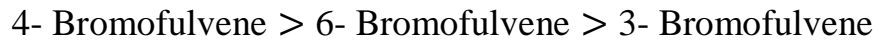
▪ الجذر (-1) :



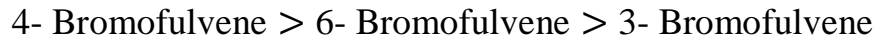
▪ الجذر (-2) :



▪ الجذر (+1) :

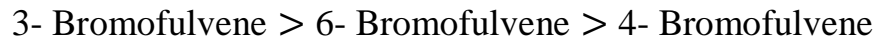


▪ الجذر (+2) :

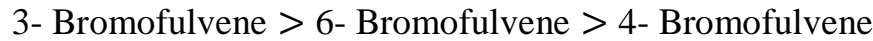


## 5- ترددات مط أصرة C-Br ضمن مستوى الجزيئة :

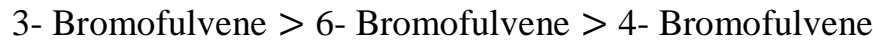
▪ الحالة متعادلة الشحنة :



▪ الجذر (-1) :



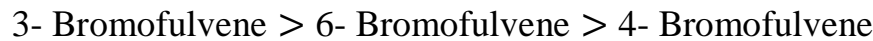
▪ الجذر (-2) :



▪ الجذر (+1) :



▪ الجذر (+2) :

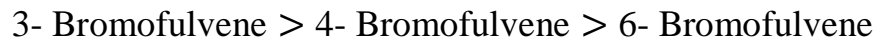


## 6- ترددات حني أصرة C-Br ضمن مستوى الجزيئة :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :



▪ الجذر (-1) :



▪ الجذر (-2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

7- ترددات حني أصرة C-H خارج مستوى الجزيئة :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

8- ترددات حني CCC خارج مستوى الجزيئة :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

9- ترددات حني أصرة C-Br خارج مستوى الجزيئة :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

لا يمكن المقارنة لهذه الحالة بسبب ان القيم سالبة وهذا يعني انها في حالة انتقالية فتهمل هذه القيم .

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene = 3- Bromofulvene > 6- Bromofulvene

\*\*\* من المهم اجراء مقارنة بين ترددات مجموعة المثليين

للأيزومرين 3- Bromofulvene و 4- Bromofulvene .

1- قيم ترددات المط المتماثل والمط غير المتماثل و تتدرج كمايلي :

○ ترددات المط المتماثل ( CH<sub>2</sub> s.st.) :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene



▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

○ ترددات المط غير المتماثل (CH<sub>2</sub>) as. st. :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

2- قيم ترددات الحني ضمن مستوى الجزيئة لمجموعة المثلين :

وتتضمن الحركات الانحنائية المقصية Scissoring والحركات الانحنائية التدرجية Rocking وتدرج قيمها بالشكل التالي :

○ الترددات الانحنائية المقصية (CH<sub>2</sub> sciss.) :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

○ الترددات الانحنائية التدرجية ( $\rho \text{CH}_2$ ) :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

3- قيم ترددات الحني خارج مستوى الجزيئة لمجموعة المثلين :

وتتضمن نوعين من الترددات وهي:

○ الترددات الانحنائية التآرجحية ( $\omega \text{CH}_2$ ) Wagging :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

لا يمكن المقارنة لهذه الحالة لأن القيم سالبة وهذا يعني انها في حالة انتقالية فتهمل هذه القيم .

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

○ الترددات الانحنائية الالتوائية  $(CH_2\tau)$  Twisting :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (-1) :

3- Bromofulvene > 4- Bromofulvene

▪ الجذر (-2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+1) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

▪ الجذر (+2) :

4- Bromofulvene > 3- Bromofulvene

من الملاحظ لأغلب أصناف الترددات سواء لتردد مط أوحني CC أم لحركات C-H لمجموعة المثلين و كذلك المط والحني ضمن الجزيئة للأصرة C-Br فان القيم الأكبر لهذه الترددات هي للأيزومر 4- Bromofulvene و ربما سبب ذلك هو قرب المعوض من الأصرة المزدوجة الخارجية  $C_5=C_6$  .

وبمقارنة الاهتزازات الخاصة بمجموعة المثلين ( ترددات المط المتماثل وغير المتماثل، وترددات الانحناء المقصية والتأرجحية والتدحرجية والالتوائية ) مع بعضها لكل حالة للأيزومرين 3- Bromofulvene و 4- Bromofulvene وجد مايلي :

1-  $(CH_2)$  as. st. >  $CH_2$  s. st.

2-  $CH_2$  sciss. >  $\omega CH_2$  >  $\rho CH_2$  >  $\tau CH_2$

عدا حالتني (-1,-2) للأيزومرين المذكورين فان تردد الانحناء التدحرجي لهما اكبر من تردد الانحناء التأرجحي ، اي ان الترتيب :

$CH_2$  sciss. >  $\rho CH_2$  >  $\omega CH_2$  >  $\tau CH_2$

**12- الانتقالات الإلكترونية Electron Transitions :**

اجريت مقارنة بين الانتقالات الالكترونية للايزومرات الثلاثة ووجدت النتائج التالية حسب الأطوال الموجية :

▪ الحالة متعادلة الشحنة :

• حالة الاثارة الاولى :

$$3\text{- Bromofulvene} = 6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثانية :

$$3\text{- Bromofulvene} = 6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثالثة :

$$3\text{- Bromofulvene} = 6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

▪ الجذر (-1) :

• حالة الاثارة الاولى :

$$6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene} > 3\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثانية :

$$6\text{- Bromofulvene} > 3\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثالثة :

$$4\text{- Bromofulvene} > 3\text{- Bromofulvene} > 6\text{- Bromofulvene}$$

▪ الجذر (+1) :

• حالة الاثارة الاولى :

$$4\text{- Bromofulvene} > 6\text{- Bromofulvene} > 3\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثانية :

$$3\text{- Bromofulvene} > 6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

• حالة الاثارة الثالثة :

$$3\text{- Bromofulvene} > 6\text{- Bromofulvene} > 4\text{- Bromofulvene}$$

من خلال نتائج الدراسة الطيفية لكلا المنطقتين لوحظ الآتي :

✚ ان القيم الأكبر لترددات المط والانحناء ضمن مستوى الجزيئة للأصرة C-Br لوحظت

للأيزومر 3- Bromofulvene عما للأيزومرين الآخرين .

- ✚ لحالة الاثارة الأولى للأيزومرات : ان طاقة الاثارة الأكبر لحالتي (-1) و (+1) لوحظت للأيزومر 3- Bromofulvene أما الحالة المتعادلة فلأيزومر 4- Bromofulvene طاقة الاثارة الأكبر .
- ✚ القيم الأكبر لجميع ترددات اهتزاز مط وحي CC (عدا حالة -2) لوحظت للأيزومر 4- Bromofulvene .
- ✚ حالتي الاثارة الثانية والثالثة : ان طاقة الاثارة الأكبر ( الطول الموجي الأقل ) لوحظت للأيزومر 4- Bromofulvene ، عدا حالة الاثارة الثالثة لحالة (-1) فان طاقة الاثارة الأكبر لوحظت لأيزومر 6- Bromofulvene .

## الاستنتاجات Conclusions

من خلال نتائج الحساب أمكننا أن نستنتج أن للشحنات الموجبة والسالبة تأثير على الخصائص الفيزيائية لجزيئات الأيزومرات بشكل عام وكالتالي :

1. زيادة الشحنة السالبة تؤدي الى :

- زيادة أطوال الأواصر R(1-2) و R(3-4) و R(5-6) و C-Br وكذلك تزداد درجة زاوية موقع التعويض ، وبالعكس مع أطوال الأواصر R(1-5) و R(2-3) و R(4-5) حيث تؤدي الى تقصيرها .
- زيادة الكثافة الإلكترونية لأغلب ذرات الجزيئة ، كما أن المعوض يزيد من استقرار ناتج التعويض على الجذور السالبة خلافا للجذور الموجبة .
- يزيد قيم طاقات (HOMO) و (LUMO) ، وهذا يؤدي الى زيادة القابلية على فقد الألكترونات وتقليل الفعالية الكيميائية .
- تقليل الجهد التأيني .
- نقصان لأغلب قيم ترددات الإهتزاز للأشعة تحت الحمراء ، وخاصة ما لوحظ في ترددات مط الأصرة C-H ، وعند الأيزومرين 3-Bromofulvene و 4-Bromofulvene تظهر حركة الإرتجاج wagging لمجموعة المثلين هي الأوضح كبرهان لهذه النتيجة .

وعلى العكس من ذلك تعمل الشحنات الموجبة ( الزيادة في الترددات وخاصة ترددات مط الأصرة C-H للجذور الموجبة (+1) لكل أيزومر أكبر من نظيراتها للجذور الموجبة (+2) ) . ولكن بزيادة كلتا الشحنتين الموجبة والسالبة يزداد عزم ثنائي القطب ، وكذلك فإن وجود الشحنات الموجبة أو السالبة تزيد من قيمة الانتروبي وتقلل طاقة كبس .

2. إن ترددات المط الاهتزازي غير المتماثل تكون اكبر من ترددات المط الاهتزازي المتماثل لمجموعة المثلين ، إما بالنسبة إلى ترددات الانحناء ولنفس المجموعة عند مستوى الجزيئة يكون التردد الانحنائي المقصي اكبر من التردد الانحنائي التدرجي بينما ترددات الانحناء خارج مستوى التماثل يكون التردد الانحنائي التأرجحي اكبر من التردد الانحنائي ألتوائي .

3. شدد الإمتصاص الأكبر لوحظت للشحنات الأكبر وبالخصوص (-2) .

4. الإنتقالات الإلكترونية ، لحالة الإثارة الأولى فإن طاقة الإثارة تزداد بوجود الشحنات السالبة والموجبة لكل من الأيزومرين 3-Bromofulvene و 6-Bromofulvene وعكس ذلك

للأيزومر 4-Bromofulvene ، أما في حالتي الإثارة الثانية والثالثة فإن طاقة الإثارة تقل بوجود الشحنات السالبة والموجبة لجميع الأيزومرات ، أي نقصان الفرق الطاقى .

### **التوصيات Recommendations :**

من خلال ماتقدم من عرض لعملنا ونتائجه ، ونظرا لقلّة البحث في مجال دراسة ميكانيك الكم لتأثير الشحنات الموجبة والسالبة على الصفات الفيزيائية المختلفة لمركب أو نظام معين و بيان أهمية ذلك في الجوانب الداخلة فيها وتتبع سير التفاعلات الكيميائية والميكانيكيات لتكهن ميول تصرف هذه الأنظمة المشحونة وغير المشحونة في مسار تفاعلها ، وجدنا أن من الضروري أن نوصي ببعض الأمور المتعلقة ببحثنا لكي تكون الدراسة أكثر شمولية و من الممكن تتبع نفس الخطوات لمركبات اخرى ومن هذه التوصيات :

1. إجراء دراسة عملية لتحضير هذه الأيزومرات و إيجاد الخصائص الفيزيائية التي تم التوصل إليها نظريا ، ثم مقارنة النتائج النظرية والعملية وبيان مدى دقة هذه الطرق الحسابية المستخدمة نظريا لهذه الجزيئات والجدور الأيونية المدروسة لتعزيز موثوقيتها ، ثم معرفة نسبة الخطأ أو الحيود عن النتائج الحقيقية ومحاولة إيجاد حلول مناسبة لتقليل الفارق بين النتيجتين .

2. إجراء دراسة نظرية أخرى تتضمن استخدام طرق حسابية اخرى غير نظرية DFT ومقارنة النتائج مع بعض ثم مقارنة كل منها مع النتائج العملية وتحديد الفوارق وبيان الطريقة الأنسب .

3. إجراء دراسة تتضمن مقارنة الفولفين غير المعوض و جذوره الموجبة والسالبة مع نظيراتها المعوضة بالبروم لبيان تأثير المعوض على البيانات المستحصلة للفولفين و جذوره الأيونية غير المعوضات لأننا في دراستنا لم نتناول هذا المحور بل كان التركيز على مقارنة أيزومرات البروموفولفين المتعادل مع نظيراتها الأيونية الموجبة والسالبة .

4. التطرق بهذا النوع من الدراسات الى مركبات مدروسة عمليا و لها أهمية في جوانب معينة والتركيز على المقارنة بين النتائج العملية والنظرية لمعرفة دقة هذه الحسابات ومحاولة معالجة الأخطاء والبحث في هذا الموضوع .

جداول  
البيانات

2013



جدول (1) : بعض أطوال ( بوحدة الانكستروم ) وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر الـ (3-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها بإستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

Geometrical properties	<i>3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (3-Bromofulvene)</i>				
	<i>Neutral</i>	<i>Anion(-1)</i>	<i>Anion(-2)</i>	<i>Cation(+1)</i>	<i>Cation(+2)</i>
<i>R(1-2)</i>	1.372	1.423	1.467	1.414	1.412
<i>R(1-5)</i>	1.496	1.461	1.461	1.484	1.528
<i>R(2-3)</i>	1.491	1.436	1.412	1.435	1.425
<i>R(3-4)</i>	1.370	1.411	1.442	1.445	1.536
<i>R(3-7)</i>	1.945	2.002	2.091	1.892	1.847
<i>R(4-5)</i>	1.492	1.463	1.469	1.470	1.412
<i>R(5-6)</i>	1.362	1.428	1.466	1.371	1.402
<i>A(1-2-3)</i>	107.6	105.8	103.8	108.0	107.8
<i>A(2-3-4)</i>	110.9	111.6	113.1	109.5	108.5
<i>A(3-4-5)</i>	106.5	106.4	106.6	107.5	107.6

جدول (2) : بعض أطوال ( بوحدة الانكستروم ) وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر الـ (4-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها بإستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

Geometrical properties	<i>4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (4-Bromofulvene)</i>				
	<i>Neutral</i>	<i>Anion(-1)</i>	<i>Anion(-2)</i>	<i>Cation(+1)</i>	<i>Cation(+2)</i>
<i>R(1-2)</i>	1.373	1.418	1.452	1.426	1.486
<i>R(1-5)</i>	1.496	1.465	1.473	1.476	1.444
<i>R(2-3)</i>	1.494	1.447	1.429	1.426	1.390
<i>R(3-4)</i>	1.370	1.414	1.451	1.433	1.491
<i>R(4-5)</i>	1.496	1.453	1.447	1.489	1.508
<i>R(4-7)</i>	1.947	2.001	2.083	1.885	1.831
<i>R(5-6)</i>	1.359	1.424	1.456	1.367	1.385

<i>A(1-5-4)</i>	104.7	103.6	100.4	104.5	104.0
<i>A(2-3-4)</i>	107.7	106.0	104.1	108.2	108.0
<i>A(3-4-5)</i>	109.7	112.0	115.4	109.0	108.7
<i>A(4-5-6)</i>	127.8	129.0	131.4	128.2	129.4

جدول (3) : بعض أطوال ( بوحدة الانكستروم ) وزوايا الأواصر لجزيئة الأيزومر الـ (6-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها بإستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

<i>Geometrical properties</i>	<i>6-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (6-Bromofulvene)</i>				
	<i>Neutral</i>	<i>Anion(-1)</i>	<i>Anion(-2)</i>	<i>Cation(+1)</i>	<i>Cation(+2)</i>
<i>R(1-2)</i>	1.373	1.416	1.455	1.442	1.446
<i>R(1-5)</i>	1.500	1.469	1.463	1.470	1.529
<i>R(2-3)</i>	1.492	1.448	1.426	1.418	1.392
<i>R(3-4)</i>	1.375	1.419	1.457	1.438	1.557
<i>R(4-5)</i>	1.487	1.455	1.447	1.472	1.399
<i>R(5-6)</i>	1.359	1.418	1.460	1.380	1.425
<i>R(6-7)</i>	1.950	2.010	2.147	1.898	1.853
<i>A(1-5-6)</i>	123.5	123.1	123.3	124.6	124.5
<i>A(4-5-6)</i>	130.1	130.4	131.1	129.7	130.5
<i>A(5-6-12)</i>	124.2	127.9	135.3	121.9	120.2

جدول (4) : الكثافات الالكترونية لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (3-Bromofulvene) وجذورها الايونية كما حسبت باسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G باستعمال برنامج Gaussian 03 .

Atomic properties (Electronic densities for C and Br atoms)					
<i>3-Bromofulvene</i>					
<i>Atoms</i>	<i>Radical anion(-1)</i>	<i>Radical anion(-2)</i>	<i>Neutral</i>	<i>Radical cation(+1)</i>	<i>Radical cation(+2)</i>
<i>C<sub>1</sub></i>	4.291	4.401	4.142	4.067	3.969
<i>C<sub>2</sub></i>	4.240	4.284	4.174	4.084	3.983
<i>C<sub>3</sub></i>	4.242	4.110	4.339	4.399	4.468
<i>C<sub>4</sub></i>	4.343	4.465	4.179	4.058	3.994
<i>C<sub>5</sub></i>	3.552	3.444	3.576	3.626	3.683
<i>C<sub>6</sub></i>	4.640	4.782	4.648	4.503	4.294
<i>Br<sub>7</sub></i>	7.081	7.312	6.846	6.557	6.234

جدول (5) : الكثافات الالكترونية لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (4-Bromofulvene) وجذورها الايونية كما حسبت باسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G باستعمال برنامج Gaussian 03 .

Atomic properties (Electronic densities for C and Br atoms )					
<i>4-Bromofulvene</i>					
<i>Atoms</i>	<i>Radical anion(-1)</i>	<i>Radical anion(-2)</i>	<i>Neutral</i>	<i>Radical cation(+1)</i>	<i>Radical cation(+2)</i>
<i>C<sub>1</sub></i>	4.292	4.400	4.148	4.084	4.030
<i>C<sub>2</sub></i>	4.206	4.189	4.185	4.115	4.048
<i>C<sub>3</sub></i>	4.208	4.261	4.193	4.064	3.971
<i>C<sub>4</sub></i>	4.401	4.394	4.359	4.460	4.500

C5	3.541	3.473	3.525	3.522	3.521
C6	4.622	4.761	4.633	4.493	4.323
Br7	7.064	7.313	6.822	6.523	6.191

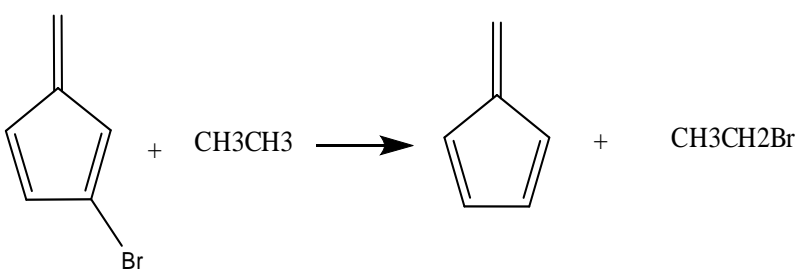
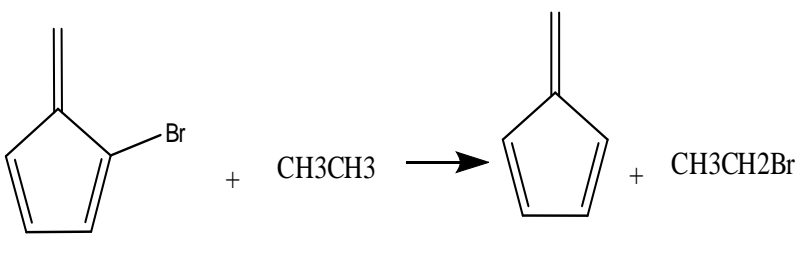
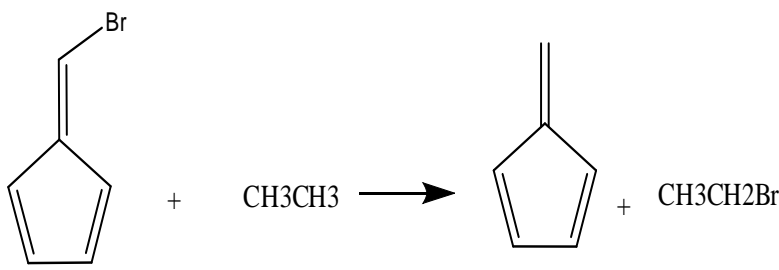
جدول (6) : الكثافات لعدد من ذرات جزيئة الأيزومر (6-Bromofulvene) وجذورها الايونية كما حسبت باسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G باستعمال برنامج Gaussian 03 .

Atomic properties (Electronic densities for C and Br atoms )					
<i>6-Bromofulvene</i>					
<i>Atoms</i>	<i>Radical anion(-1)</i>	<i>Radical anion(-2)</i>	<i>Neutral</i>	<i>Radical cation(+1)</i>	<i>Radical cation(+2)</i>
<i>C<sub>1</sub></i>	4.330	4.411	4.201	4.129	4.006
<i>C<sub>2</sub></i>	4.199	4.199	4.174	4.100	4.024
<i>C<sub>3</sub></i>	4.234	4.224	4.217	4.140	4.059
<i>C<sub>4</sub></i>	4.283	4.390	4.138	4.068	4.053
<i>C<sub>5</sub></i>	3.439	3.364	3.454	3.534	3.598
<i>C<sub>6</sub></i>	4.850	4.878	4.914	4.777	4.612
<i>Br<sub>7</sub></i>	7.094	7.423	6.841	6.607	6.334

جدول (7) : كثافات البرم لبعض ذرات أيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الأيونية كما حسبت بأسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G باستخدام برنامج Gaussian 03 .

<i>Atom Symbol</i>	<i>3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</i>		<i>4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</i>		<i>6-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</i>	
	<i>Anion</i>	<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>Cation</i>
<b>C<sub>1</sub></b>	0.194	0.464	0.173	0.549	0.166	0.569
<b>C<sub>2</sub></b>	0.051	-0.044	0.047	-0.008	0.066	0.078
<b>C<sub>3</sub></b>	0.071	0.038	0.103	0.106	0.112	0.003
<b>C<sub>4</sub></b>	0.155	0.649	0.151	0.397	0.128	0.620
<b>C<sub>5</sub></b>	-0.162	-0.176	-0.179	-0.137	-0.070	-0.178
<b>C<sub>6</sub></b>	0.808	0.015	0.820	-0.032	0.682	-0.018
<b>Br<sub>7</sub></b>	-6.3E-5	0.098	-0.001	0.155	-0.005	-0.022

جدول (8) : قيم الفرق في الطاقة الكلية لتفاعل الايزودسمك (Isodesmic Reaction) لآيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الايونية كما حسبت باسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G باستعمال برنامج Gaussian 03 .

<i>Evaluation of substituted effects</i>		energies $\Delta$ , in k J /mole		
	Anion(-1)	Cation(+1)		
	35.972	-38.865		
	Anion(-2)	Cation(+2)		
	84.842	-16.507		
	Neutral			
	-16.939			
	Anion(-1)	Cation(+1)		
	26.707	-38.450		
	Anion(-2)	Cation(+2)		
	83.915	0.592		
	Neutral			
	-21.638			
	Anion(-1)	Cation(+1)		
	13.941	-44.521		
	Anion(-2)	Cation(+2)		
	92.311	-30.291		
	Neutral			
	-34.920			

جدول (9) : الطاقة الكلية و الطاقات المدارية وعزم ثنائي القطب وجهد التأين لأيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الايونية التي تم حسابها بأستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

Molecule	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{tot}$ (au)	$E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	Dipol moment ( $\mu$ in Debye)	IP(eV)
6-Bromofulvene (neutral)	-6.310	-2.374	-50.168	3.936	1.114	6.310
6-Bromofulvene radical anion(-1)	0.920	3.654	-50.196	2.283	4.295	-0.920
6-Bromofulvene radical anion(-2)	6.361	8.198	-50.018	1.836	7.817	-6.361
6-Bromofulvene radical anion(+1)	-12.242	-8.401	-49.874	3.841	6.425	12.242
6-Bromofulvene Radical cation(+2)	-17.707	-15.901	-49.347	1.805	10.933	17.707
4-Bromofulvene (neutral)	-6.163	-2.404	-50.166	3.759	1.664	6.163
4-Bromofulvene radical anion(-1)	0.889	3.868	-50.194	2.979	3.208	-0.889
4-Bromofulvene radical anion(-2)	6.570	8.067	-50.014	1.496	8.631	-6.570
4-Bromofulvene radical anion(+1)	-11.971	-8.290	-49.876	3.681	5.249	11.971
4-Bromofulvene radical cation(+2)	-18.341	-15.629	-49.368	2.682	8.160	18.341
3-Bromofulvene (neutral)	-6.338	-2.377	-50.167	3.960	2.435	6.338
3-Bromofulvene radical anion(-1)	0.872	3.986	-50.195	3.114	4.267	-0.872
3-Bromofulvene radical anion(-2)	6.611	7.523	-50.013	0.911	13.483	-6.611
3-Bromofulvene radical anion(+1)	-12.148	-8.313	-49.871	3.835	6.806	12.148
3-Bromofulvene radical cation(+2)	-17.838	-15.712	-49.356	2.126	10.931	17.838

جدول (10) الدوال الترموديناميكية لأيزومرات الـ (Bromofulvene) وجذورها الايونية.

<i>Molecule</i>	<i>U°(Thermal) kJ/Mol</i>	<i>H° kJ/Mol</i>	<i>G° kJ/Mol</i>	<i>A° kJ/Mol</i>	<i>S° kJ/Mol. Kelvin</i>
<i>6-Bromo fulvene (neutral)</i>	247.646	250.125	148.325	145.846	0.342
<i>6-Bromo fulvene radical anion(-1)</i>	234.873	237.351	133.559	131.080	0.348
<i>6-Bromo fulvene radical anion(-2)</i>	222.120	224.598	120.841	118.363	0.350
<i>6-Bromo fulvene radical cation(+1)</i>	246.366	248.845	144.843	142.364	0.351
<i>6-Bromo fulvene radical cation(+2)</i>	242.140	244.618	139.967	137.489	0.352
<i>4-Bromo fulvene (neutral)</i>	246.985	249.464	147.958	145.479	0.340
<i>4-Bromo fulvene radical anion(-1)</i>	236.400	238.878	133.371	130.893	0.354
<i>4-Bromo fulvene radical anion(-2)</i>	219.977	222.455	116.611	114.133	0.355
<i>4-Bromo fulvene radical cation(+1)</i>	246.680	249.159	145.678	143.199	0.347
<i>4-Bromo fulvene radical cation(+2)</i>	243.943	246.421	143.559	141.081	0.345
<i>3-Bromo fulvene (neutral)</i>	246.743	249.221	147.424	144.945	0.341
<i>3-Bromo fulvene radical anion(-1)</i>	235.994	238.473	132.374	129.895	0.356
<i>3-Bromo fulvene radical anion(-2)</i>	219.388	221.866	113.935	111.457	0.362



<i>3-Bromo fulvene radical cation(+1)</i>	245.805	248.284	144.493	142.014	0.348
<i>3-Bromo fulvene radical cation(+2)</i>	244.140	246.618	143.756	141.278	0.346

جدول (11) : الانتقالات الالكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة آيزومر الـ (3-Bromofulvene) وجذورها الايونية التي تم حسابها بأستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

	<i>First Excited State</i>	<i>Second Excited State</i>	<i>Third Excited State</i>
<b><i>3-Bromofulvene (Neutral)</i></b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	761.07	310.14	276.59
<i>Oscillator Strength</i>	0.008	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18	18	16
<i>Unoccupied MO</i>	19	20	19
<i>Coefficient</i>	0.597	0.705	0.702
<b><i>3-Bromofulvene (anion " -1 " )</i></b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	632.95	466.97	379.02
<i>Oscillator Strength</i>	0.012	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A , 18A* , 18B* <sup>2</sup>	17A , 18A* , 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup>	18A , 19A* , 18B* <sup>2</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	24A , 27A* , 19B* <sup>2</sup>	20A , 20A* , 20A* <sup>2</sup> , 20B* <sup>3</sup>	20A , 20A* , 20B* <sup>2</sup>
<i>Coefficient</i>	-0.136 , -0.123 , 1.012	-0.112 , 0.173 , 0.949 , -0.3167	-0.200 , 0.305 , 0.922
<b><i>3-Bromofulvene (anion " -2 " )</i></b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	2477.74	1788.23	843.36
<i>Oscillator Strength</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A , 19A* , 18B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup>	19A , 19B*	19A , 19A* , 19B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	20A , 20A* , 20B* <sup>2</sup> , 20B* <sup>3</sup>	20A, 20B*	21A , 22A* , 21B* <sup>2</sup> , 22B* <sup>3</sup>
<i>Coefficient</i>	-0.123, -0.788, 0.123, 0.788	0.681, 0.681	-0.664 , -0.283 , 0.664, 0.283
الرموز ( * , * <sup>2</sup> , * <sup>3</sup> ) في Occupied MO كل الى نظيره في Unoccupied MO			

<i>3-Bromofulvene (anion " +1 ")</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	630.37	561.61	509.53
<i>Oscillator Strength</i>	0.015	0.028	0.000
<i>Occupied MO</i>	15A , 16A* , 18A* <sup>2</sup> , 15B* <sup>3</sup> , 16B* <sup>4</sup> , 18B* <sup>5</sup>	15A , 18A* , 18A* <sup>2</sup> , 15B* <sup>3</sup> , 15B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup> , 17B* <sup>6</sup>	16B
<i>Unoccupied MO</i>	19A , 19A* , 19A* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>	19A , 19A* , 21A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 19B* <sup>4</sup> , 18B* <sup>5</sup> , 19B* <sup>6</sup>	18B
<i>Coefficient</i>	-0.168 , 0.217 , 0.843 , 0.296 , -0.409 , -0.471	-0.161 , 0.360 , -0.106 , -0.147 , 0.105 , 0.870 , -0.198	0.996
<i>3-Bromofulvene (anion " +2 ")</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	-2489.97	1156.20	901.81
<i>Oscillator Strength</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	10A , 15A* , 17A* <sup>2</sup> , 10B* <sup>3</sup> , 15B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup>	16A , 16B*	16A , 16B*
<i>Unoccupied MO</i>	19A , 19A* , 18A* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup> , 19B* <sup>4</sup> , 18B* <sup>5</sup>	18A , 18B*	18A , 18B*
<i>Coefficient</i>	0.108 , -0.112 , -1.046 , -0.108 , 0.112 , 1.046	-0.753 , 0.753	0.669 , 0.669

جدول (12) : الانتقالات الالكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة آيزومر الـ (4-) Bromofulvene وجذورها الايونية التي تم حسابها بإستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

	<i>First Excited State</i>	<i>Second Excited State</i>	<i>Third Excited State</i>
<i>4-Bromofulvene (Neutral)</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	411.21	265.28	263.44
<i>Oscillator Strength</i>	0.025	0.001	0.000
<i>Occupied MO</i>	18	16 , 18	16 , 18
<i>Unoccupied MO</i>	19	19 , 20	19 , 20
<i>Coefficient</i>	0.654	-0.271 , 0.634	0.650 , 0.264

<i>4-Bromofulvene (anion " -1 " )</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	657.19	454.40	391.87
<i>Oscillator Strength</i>	0.014	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A , 18A* , 18B* <sup>2</sup>	18A , 19A* , 18B* <sup>2</sup>	18A , 19A* , 18B* <sup>2</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	24A , 27A* , 19B* <sup>2</sup>	20A , 20A* , 20B* <sup>2</sup>	20A , 20A* , 20B* <sup>2</sup>
<i>Coefficient</i>	0.116 , -0.134 , 1.014	-0.307 , 0.882 , 0.408	-0.387 , -0.462 , 0.804
<i>4-Bromofulvene (anion " -2 " )</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	1781.55	1320.46	837.89
<i>Oscillator Strength</i>	0.0000	0.00	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A , 19A* , 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 19B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>	19A , 19B*	18A , 19A* , 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 19B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	20A , 20A* , 21A* <sup>2</sup> , 20B* <sup>3</sup> , 20B* <sup>4</sup> , 21B* <sup>5</sup>	20A , 20B*	20A , 20A* , 21A* <sup>2</sup> , 20B* <sup>3</sup> , 20B* <sup>4</sup> , 21B* <sup>5</sup>
<i>Coefficient</i>	0.127 , -0.751 , 0.196 , -0.127 , 0.751 , -0.196	0.679 , 0.679	-0.128 , -0.159 , -0.683 0.128 , 0.159 , 0.683
<i>4-Bromofulvene (anion " +1 " )</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	647.06	508.37	459.41
<i>Oscillator Strength</i>	0.015	0.001	0.001
<i>Occupied MO</i>	18A , 11B* , 16B* <sup>2</sup> , 16B* <sup>3</sup>	16A , 18A* , 15B* <sup>2</sup> , 15B* <sup>3</sup> , 16B* <sup>4</sup> , 16B* <sup>5</sup>	16A , 16A* , 18A* <sup>2</sup> , 15B* <sup>3</sup> , 16B* <sup>4</sup> , 16B* <sup>5</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	19A , 18B* , 18B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup>	19A , 19A* , 18B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>	19A , 21A* , 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>
<i>Coefficient</i>	0.980 , -0.136 , -0.209 , -0.150	0.850 , 0.117 , 0.151 , 0.115 , 0.211 , 0.794	-0.205 , -0.146 , 0.107 , 0.939 , -0.201
<i>4-Bromofulvene (anion " +2 " )</i>			
<i>Excitation energy , nm</i>	1096.93	738.21	709.82
<i>Oscillator Strength</i>	0.000	0.000	0.000

<i>Occupied MO</i>	15A, 17A*, 17A* <sup>2</sup> , 17A* <sup>3</sup> , 15B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup> , 17B* <sup>6</sup> , 17B* <sup>7</sup>	16A, 16B	15A, 17A*, 17A* <sup>2</sup> , 15B* <sup>3</sup> , 17B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	18A, 18A*, 19A* <sup>2</sup> , 21A* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 18B* <sup>5</sup> , 19B* <sup>6</sup> , 21B* <sup>7</sup>	18A, 18B	18A, 18A*, 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>
<i>Coefficient</i>	-0.182, -0.829, -0.160, -0.128, 0.182, 0.829, 0.160, 0.128	-0.738, 0.738	-0.872, 0.144, -0.128, 0.872, -0.144, 0.128

جدول (13) : الانتقالات الالكترونية في منطقة UV-Vis. لجزيئة أيزومر الـ (6-Bromofulvene) وجذورها الايونية التي تم حسابها بأستعمال برنامج Gaussian 03 واسلوب نظرية DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G.

	<i>First Excited State</i>	<i>Second Excited State</i>	<i>Third Excited State</i>
<b>6-Bromofulvene (Neutral)</b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	761.07	310.14	276.59
<i>Oscillator Strength</i>	0.008	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18	18	16
<i>Unoccupied MO</i>	19	20	19
<i>Coefficient</i>	0.598	0.705	0.702
<b>6-Bromofulvene (anion " -1 " )</b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	718.38	556.58	359.04
<i>Oscillator Strength</i>	0.011	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A, 18A*, 18B* <sup>2</sup>	17A, 19A*	18B
<i>Unoccupied MO</i>	24A, 27A*, 19A* <sup>2</sup>	20A, 20A*	20B
<i>Coefficient</i>	0.109, -0.139, 1.016	-0.120, 0.993	0.993
<b>6-Bromofulvene (anion " -2 " )</b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	1699.44	868.84	832.63
<i>Oscillator Strength</i>	0.000	0.0000	0000
<i>Occupied MO</i>	17A, 19A*, 19A* <sup>2</sup> , 17B* <sup>3</sup> , 19B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>	19A, 19A*, 19B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup>	19A, 19A*, 19B* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup>

<i>Unoccupied MO</i>	21A , 20A* , 21A* <sup>2</sup> , 21B* <sup>3</sup> , 20B* <sup>4</sup> , 21B* <sup>5</sup>	20A , 21A* , 20B* <sup>2</sup> , 21B* <sup>3</sup>	20A , 21A* , 20B* <sup>2</sup> , 21B* <sup>3</sup>
<i>Coefficient</i>	0.125 , -0.344 , -0.804, -0.125 , 0.344 , 0.804	0.241 , 0.601, 0.241 , 0.601	-0.646 , 0.290 , 0.646 , -0.290
<b>6-Bromofulvene (anion " +1 " )</b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	634.17	532.86	488.29
<i>Oscillator Strength</i>	0.007	0.006	0.000
<i>Occupied MO</i>	18A , 17B* , 17B* <sup>2</sup>	15A , 17A* , 18A* <sup>2</sup> , 15A* <sup>3</sup> , 17B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup>	15A , 17A* , 18A* <sup>2</sup> , 11B* <sup>3</sup> , 15B* <sup>4</sup> , 17B* <sup>5</sup> , 17B* <sup>6</sup>
<i>Unoccupied MO</i>	19A , 18B* , 19B* <sup>2</sup>	19A , 19A* , 19A* <sup>2</sup> , 19B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 19B* <sup>5</sup>	19A , 19A* , 19A* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup> , 18B* <sup>4</sup> , 18B* <sup>5</sup> , 19B* <sup>6</sup>
<i>Coefficient</i>	-0.481 , 0.907 , 0.217	-0.152 , 0.334 , 0.706 , 0.162 , 0.425 , -0.550	-0.154 , 0.779 , -0.475 , -0.176 , 0.178 , -0.103 , -0.439
<b>6-Bromofulvene (anion " +2 " )</b>			
<i>Excitation energy , nm</i>	-2589.79	1562.18	1473.95
<i>Oscillator Strength</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Occupied MO</i>	15A , 17A* , 15B* <sup>2</sup> , 17B* <sup>3</sup>	16A , 16B*	16A , 16B*
<i>Unoccupied MO</i>	18A , 18A* , 18B* <sup>2</sup> , 18B* <sup>3</sup>	18A , 18B*	18A , 18B*
<i>Coefficient</i>	0.268 , -0.689, -0.268 , 0.689	-0.715 , 0.715	0.698 , 0.698

جدول (14) : ترددات الاهتزاز وشدت الامتصاص لجزيئة أيزومر الـ (3-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها بأستخدام برنامج Gaussian 03 واسلوب DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br (3-Bromofulvene)											
No.	Neutral		Anion (-1)		Anion (-2)		Cation (+1)		Cation (+2)		Assignment
	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	
	C <sub>1</sub> (A)				C <sub>s</sub> In plane (A')				C <sub>1</sub> (A)		
√ <sub>1</sub>	3232	3.537	3188	18.089	3133	1.948	3245	5.149	3232	50.160	Ring (CH st.)
√ <sub>2</sub>	3229	10.522	3183	63.452	3127	198.897	3221	8.436	3173	31.089	Ring (CH st.)
√ <sub>3</sub>	3215	12.659	3165	68.739	3066	224.981	3238	0.102	3217	21.040	(CH <sub>2</sub> ) as. st.
√ <sub>4</sub>	3199	1.744	3133	50.784	3041	172.405	3210	2.435	3183	36.399	Ring (CH st.)
√ <sub>5</sub>	3112	9.211	3067	77.839	2991	131.402	3126	2.539	3097	45.156	CH <sub>2</sub> s.st.
√ <sub>6</sub>	1671	3.066	1506	3.378	1471	296.989	1648	75.605	1578	242.141	(C=CH <sub>2</sub> st.) + Ring (CC st.)
√ <sub>7</sub>	1572	40.275	1381	59.495	1328	12.491	1378	69.805	1363	23.155	Ring (CC st.) + Ring (δCH)
√ <sub>8</sub>	1514	8.585	1422	17.189	1425	43.020	1411	475.074	1423	429.339	Ring (CC st.) + Ring (δCH)
√ <sub>9</sub>	1460	1.975	1448	2.350	1414	27.388	1490	30.511	1501	111.189	CH <sub>2</sub> sciss. + Ring (CC st.)
√ <sub>10</sub>	1349	23.287	1320	15.592	1244	46.193	1359	13.010	1354	85.951	Ring (CC st.) + (C=CH <sub>2</sub> st.)
√ <sub>11</sub>	1291	62.219	1292	20.991	1202	51.562	1300	47.048	1244	25.597	Ring (CC st.)
√ <sub>12</sub>	1231	5.820	1216	8.176	1182	92.732	1250	23.308	1272	20.372	Ring (δCH)
√ <sub>13</sub>	1112	15.291	1085	8.970	1057	25.015	1082	100.000	1044	33.865	Ring (δCH) + Ring (δCCC)

$\nu_{14}$	1058	47.793	1060	20.877	1005	36.428	1127	11.140	1133	19.527	Ring ( $\delta$ CH) + Ring ( $\delta$ CCC)
$\nu_{15}$	967	5.546	956	4.510	931	12.631	969	4.488	1009	4.989	$\text{CH}_2 \rho$
$\nu_{16}$	912	7.156	933	11.502	900	13.701	930	12.408	876	22.617	Ring ( $\delta$ CCC)
$\nu_{17}$	842	37.269	837	88.567	789	138.064	840	3.428	813	19.017	C-Br st.
$\nu_{18}$	676	1.643	665	8.995	632	75.704	683	1.234	660	31.285	Ring elongation
$\nu_{19}$	374	0.283	362	0.202	366	0.868	379	0.802	384	0.268	( $\delta$ C=CH <sub>2</sub> ) + Ring ( $\delta$ CCC)
$\nu_{20}$	311	4.295	290	3.131	242	6.107	330	20.782	345	18.636	Ring ( $\delta$ CCC)+ C-Br st.
$\nu_{21}$	199	0.154	187	0.741	172	0.937	203	1.214	205	4.620	C-Br $\delta$
	<b>C<sub>1</sub> (A)</b>				<b>C<sub>s</sub> Out of plane (A'')</b>				<b>C<sub>1</sub> (A)</b>		
$\nu_{22}$	1005	70.871	515	84.017	-485	187.196	1089	43.847	1161	28.211	$\text{CH}_2 \omega$
$\nu_{23}$	959	5.130	805	58.819	729	48.112	963	1.698	987	1.712	Ring ( $\gamma$ CH)
$\nu_{24}$	872	46.157	760	36.373	591	84.711	869	4.409	968	0.0002	Ring ( $\gamma$ CH)
$\nu_{25}$	810	15.015	642	17.003	487	5.979	856	43.278	866	48.046	Ring (CH) + $\tau$ CH <sub>2</sub> $\gamma$
$\nu_{26}$	693	0.312	541	2.413	175	2.694	662	0.299	589	2.062	$\tau$ CH <sub>2</sub>
$\nu_{27}$	661	18.042	656	14.652	381	1.701	544	22.761	485	26.627	Ring ( $\gamma$ CC) + $\gamma$ C=CH <sub>2</sub>
$\nu_{28}$	551	11.698	437	0.377	252	6.471	505	13.280	435	19.366	Ring ( $\gamma$ CC)
$\nu_{29}$	276	0.227	254	0.970	98	1.151	265	0.441	232	0.146	$\gamma$ C=CH <sub>2</sub> + Ring ( $\gamma$ CCC)
$\nu_{30}$	137	1.968	131	2.007	-1586	14.931	135	0.575	118	0.161	C-Br $\gamma$

جدول (15) : ترددات الاهتزاز وشدت الامتصاص لجزيئة أيزومر الـ (4-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها باستخدام برنامج Gaussian 03 واسلوب DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G .

4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br (4-Bromofulvene)											
No.	Neutral		Anion (-1)		Anion (-2)		Cation (+1)		Cation (+2)		Assignment
	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	
	C <sub>1</sub> (A)		C <sub>s</sub> In plane (A')								
v <sub>1</sub>	3227	9.947	3185	58.054	3130	115.494	3244	6.103	3226	63.034	Ring (CH st.)
v <sub>2</sub>	3224	8.988	3187	50.560	3109	142.638	3240	0.532	3221	16.568	CH <sub>2</sub> as. st.
v <sub>3</sub>	3215	15.538	3148	102.346	3059	273.742	3229	3.928	3208	39.473	Ring (CH st.)
v <sub>4</sub>	3190	5.852	3120	37.541	3022	163.508	3211	3.617	3168	35.959	Ring (CH st.)
v <sub>5</sub>	3119	6.047	3083	55.896	3014	72.395	3128	1.972	3107	32.385	CH <sub>2</sub> s. st.
v <sub>6</sub>	1677	6.858	1508	6.929	1495	283.448	1650	66.385	1598	92.025	C=CH <sub>2</sub> st. + Ring (CC st.)
v <sub>7</sub>	1586	3.724	1379	50.612	1359	18.943	1427	158.164	1363	127.105	Ring(CC st.) + Ring(δCH)
v <sub>8</sub>	1506	73.258	1453	8.791	1425	2.3030	1414	154.462	1512	63.628	CH <sub>2</sub> sciss. + Ring (CC st.)
v <sub>9</sub>	1457	5.954	1438	18.404	1393	21.186	1479	33.571	1466	376.100	Ring (CC st.) + CH <sub>2</sub> sciss.
v <sub>10</sub>	1351	27.079	1321	22.976	1247	77.696	1368	0.875	1251	26.392	Ring (CC st.)
v <sub>11</sub>	1304	16.471	1293	18.222	1217	156.877	1287	1.391	1334	59.081	Ring (CC st.)
v <sub>12</sub>	1226	0.097	1207	5.240	1171	41.077	1224	21.445	1129	10.981	δCH
v <sub>13</sub>	1115	0.667	1070	6.357	1054	45.186	1127	35.797	1174	12.841	Ring(δCH)
v <sub>14</sub>	1023	21.602	1056	27.178	1017	15.156	1078	6.090	1040	37.062	Ring(δCH)
v <sub>15</sub>	987	5.389	968	21.048	921	0.819	1027	39.942	988	43.319	CH <sub>2</sub> ρ



$\nu_{16}$	933	13.263	938	23.649	890	79.081	948	4.834	947	77.273	Ring( $\delta$ CCC) + $\rho$ CH <sub>2</sub>
$\nu_{17}$	796	1.496	826	12.757	822	62.800	793	6.556	682	42.528	Ring elongation
$\nu_{18}$	690	7.662	672	18.037	641	50.666	691	9.029	668	0.487	C-Br st. + Ring( $\delta$ CCC)
$\nu_{19}$	408	0.597	394	0.173	386	1.502	419	2.163	431	5.273	( $\delta$ C=CH <sub>2</sub> )
$\nu_{20}$	321	3.570	293	2.252	249	5.438	330	10.701	340	7.089	Ring( $\delta$ CCC) + C-Br st.
$\nu_{21}$	187	0.678	176	1.043	160	5.466	192	1.625	195	3.540	C-Br $\delta$
	<b>C<sub>1</sub> (A)</b>		<b>C<sub>s</sub> Out of plane (A'')</b>								
$\nu_{22}$	1015	56.096	537	83.972	-441	197.081	1090	37.498	1143	26.827	CH <sub>2</sub> $\omega$
$\nu_{23}$	972	1.022	810	20.552	632	32.009	978	0.373	1003	1.226	Ring( $\gamma$ CH) + $\omega$ CH <sub>2</sub>
$\nu_{24}$	889	16.419	741	23.772	462	50.021	920	3.306	952	0.378	CH $\gamma$
$\nu_{25}$	818	52.812	675	53.388	394	6.727	820	60.194	821	72.069	Ring(CH) + $\tau$ CH <sub>2</sub> $\gamma$
$\nu_{26}$	743	0.938	456	0.902	267	5.536	710	1.309	673	0.014	CH <sub>2</sub> $\tau$
$\nu_{27}$	659	19.961	636	13.231	698	28.127	593	10.146	548	4.031	Ring( $\gamma$ CCC)
$\nu_{28}$	493	0.020	577	5.422	142	2.609	455	4.530	376	15.665	Ring( $\gamma$ CC) + $\tau$ CH <sub>2</sub>
$\nu_{29}$	254	9.027	247	3.607	278	0.393	256	9.339	254	7.208	C=CH <sub>2</sub> + Ring( $\gamma$ CC) $\gamma$
$\nu_{30}$	166	0.032	154	1.498	-394	12.772	148	0.230	119	0.048	$\gamma$ C-Br

جدول (16): ترددات الاهتزاز وشدد الامتصاص لجزيئة ايزومر الـ (6-Bromofulvene) وجذوره الايونية التي تم حسابها بأستخدام برنامج Gaussian 03 واسلوب DFT بطريقة B3LYP وعناصر قاعدة CEP-121G.

6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br (6-Bromofulvene)											
No.	Neutral		Anion (-1)		Anion (-2)		Cation (+1)		Cation (+2)		Assignment
	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	freq. (cm <sup>-1</sup> )	IR intensity (km mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>s</sub> In plane (A')											
ν <sub>1</sub>	3234	10.013	3177	37.745	3107	69.350	3246	3.673	3233	78.369	Ring (CH st.)
ν <sub>2</sub>	3220	22.649	3154	130.626	3004	49.130	3229	4.969	3195	52.894	Ring (CH st.)
ν <sub>3</sub>	3199	11.889	3131	101.537	3034	311.494	3217	4.652	3154	36.340	CH st.
ν <sub>4</sub>	3196	6.540	3200	24.170	3215	50.393	3182	5.193	3148	13.578	Ring (CH st.)
ν <sub>5</sub>	3186	5.339	3112	13.117	3062	285.123	3210	2.710	3182	9.879	Ring(CH st.)
ν <sub>6</sub>	1638	134.177	1480	50.404	1465	158.285	1596	365.172	1546	240.519	C=CHBr st. + Ring (CC st.)
ν <sub>7</sub>	1579	0.205	1454	9.366	1374	23.334	1401	110.311	1341	74.130	Ring(CC st.)
ν <sub>8</sub>	1501	29.872	1347	3.296	1197	38.308	1387	23.477	1250	86.951	Ring(CC st.)
ν <sub>9</sub>	1385	43.073	1398	41.486	1421	26.725	1455	272.717	1490	286.695	Ring(CC st.) + δ(CH)
ν <sub>10</sub>	1328	11.128	1314	36.719	1286	30.654	1322	1.728	1289	58.148	Ring(CC st.)
ν <sub>11</sub>	1285	23.405	1251	53.030	1233	68.851	1307	17.452	1405	123.993	(CH) + Ring(CC st.)δ
ν <sub>12</sub>	1154	0.816	1136	27.362	1057	20.991	1157	13.818	1197	10.829	δ(CH) + Ring(CC st.)
ν <sub>13</sub>	1116	10.1246	1078	17.875	1046	2.214	1080	20.243	1123	2.125	Ring(δCH) + Ring(CC st.)
ν <sub>14</sub>	1105	15.4949	1059	23.9202	994	44.1078	1035	7.3026	892	39.9774	Ring(δCH) + Ring( δCCC)
ν <sub>15</sub>	998	3.144	1051	8.7148	1068	123.1557	1124	33.1171	1045	15.0892	Ring(δCH) + Ring( δCCC)
ν <sub>16</sub>	904	10.3801	929	6.9895	911	2.9885	942	13.4843	912	9.1549	Ring( δCCC)

$\nu_{17}$	815	1.3124	838	0.0961	845	8.0949	791	5.6142	800	61.6147	Ring elongation
$\nu_{18}$	738	61.3654	704	33.4329	664	3.1817	663	10.8938	702	5.2726	C-Br st.+ ( $\delta\text{C}=\text{CHBr}$ )
$\nu_{19}$	661	29.2164	624	71.7214	530	111.5970	771	98.8511	555	11.8473	( $\delta\text{C}=\text{CHBr}$ ) + Ring( $\delta\text{CCC}$ )
$\nu_{20}$	303	3.0434	281	1.6667	220	10.8697	311	7.0422	307	14.6934	Ring ( $\delta\text{CCC}$ ) + C-Br st.
$\nu_{21}$	138	0.0674	130	0.7405	115	2.7223	141	1.5486	145	4.6474	C-Br $\delta$
	<b>C<sub>s</sub> Out of plane (A'')</b>										
$\nu_{22}$	985	0.3057	823	6.9269	717	37.8342	984	0.0910	1036	1.6183	Ring( $\gamma\text{CH}$ )
$\nu_{23}$	971	5.3133	803	37.9066	642	10.3516	952	0.8544	971	1.7849	Ring( $\gamma\text{CH}$ )
$\nu_{24}$	855	115.6110	713	61.6994	606	97.3587	904	16.9676	940	6.6047	CH $\gamma$
$\nu_{25}$	826	16.6106	659	1.5298	502	10.3801	844	19.4145	879	29.8453	CH $\gamma$
$\nu_{26}$	767	0.1462	650	46.7691	416	15.2460	794	58.9266	772	40.9477	CH $\gamma$
$\nu_{27}$	639	39.6590	592	0.3057	319	0.0795	520	32.3596	378	38.6255	Ring( $\gamma\text{CCC}$ ) + $\gamma\text{C}=\text{CH}_2$
$\nu_{28}$	557	3.0441	268	24.1691	183	2.8471	471	0.7244	290	10.2114	Ring( $\gamma\text{CCC}$ )
$\nu_{29}$	289	2.7707	165	8.0629	-123	0.0092	280	2.1041	233	0.0495	C=CH <sub>2</sub> + Ring( $\gamma\text{CCC}$ ) $\gamma$
$\nu_{30}$	128	0.2957	-275	61.5861	-840	261.7796	123	0.0002	102	2.7688	C-Br $\gamma$

# المصادر

---

*The References*

## Summary

This study included using of Quantum mechanical calculation method (DFT method and B3LYP/CEP-121G bases set) for bromofulvene isomers with three different positions  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  as well as their positive (+1,+2) and negative (-1,-2) radical ions in order to evaluate the optimization of geometry, total energy, electron densities, spin densities, effect of the substitute on stability of each one of studied molecules and their radical ions (isodesmic reaction), ionization energies, dipole moments, orbital energies( energies of HOMO and LUMO orbital), HOMO-LUMO energy gaps, standard thermodynamic functions  $U^0$ ,  $H^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0$  and  $A^0$ , electronic transitions (UV/visible spectroscopy), the 3N-6 fundamental vibration frequencies along with their corresponding IR absorption intensities, an assignment for each fundamental mode was also determined and we find the following results:-

- C-Br bond is the longest compared with other bonds in all states of isomer (neutral,-1,-2,+1,+2), by comparison, a C-Br length in radical anions is longer than its in neutral, this may be due to repulsion between a non-bonding electron pairs on Br with a delocalization of negative charge throughout an entire molecule ( $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ). Removing one or two electrons from a molecule leads to shorten C-Br length, this may be attributed to movement of non-bonding electron pairs on Br extended along C-Br bond associating with conjugated system. The C-Br lengths are as follow:

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

Adding one or two electrons to the molecule to form (-1,-2) and removing to form (+1,+2) caused in an increasing a length of R(1-2), R(3-4), R(5-6) bonds and shortening R(4-5), R(2-3), R(1-5) length.

- HOMO and LUMO energies for all isomers are as follow:

Anion(-2) > Anion(-1) > Neutral > Cation(+1) > Cation(+2)

Ionization is indirectly related with HOMO energies, so its values are:

Cation (+2) > Cation(+1) > Neutral > Anion(-1) > Anion(-2)

The largest, the ( $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) for all isomers is at a neutral state.

By comparison between isomers themselves in ( $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ), it's found that 3-Bromofulvene isomer has the largest value for (neutral, -1) states,

and 6-Bromofulvene isomer for (+1,-2) states , then 4-Bromofulvene isomer for the (+2) state .

-The radical anions (-1,-2) of three bromofulvene isomers have the highest values of electron densities, and then neutral state , while the lowest electron densities are for radical cations (+1,+2) to same isomer excepting two states, the first is substituted position and second is C<sub>5</sub> position . By comparison between isomers themselves in electron densities , it's found that the substituted position is the most rich electron density in comparison with it in other isomers ,this may be attributed to substitute effect . 3-Bromofulvene have the largest electron density at position C<sub>5</sub> , and 4-Bromofulvene at C<sub>2</sub> , while 6-Bromofulvene at C<sub>1</sub> .

- Spin densities : in radical anions , spin resides largely at C<sub>6</sub> position , to a small degree at C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> , and even less at C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> . There is no spin density at other positions in radical anions . In radical cations , the spin resides largely at C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> positions , to a small degree at C<sub>3</sub> , and even less at Br and C<sub>6</sub> .

-Stabilizing effect of substituents is often assessed by using isodesmic reaction . A positive ( $\Delta$ ) indicates stabilization of a reactant by a substituent . Results show that the radical anions (-1,-2) are stabilizing by Br substituent , this may be attributed to a Br withdrawing inductive effect that decrease the excess of electronic charge . But the radical cations and isomers with neutral state are instable with Br substituent because an electron deficiency , except the less stable (+2) state of 4-Bromofulvene isomer .

-Dipole moment increases as charge increases , so the (-2,+2) states have the largest value of dipole moment . By comparison with other isomers , 3-Bromofulvene are the largest in Dipole moment for (-1,-2,+1, neutral) states , while (+2) state , it's found that the 6-Bromofulvene is the highest .

- Neutral state for three isomers have the lowest entropy . By comparison between the isomers themselves , it's found that 6-Bromofulvene is the lowest entropy in (-1,-2) states , but (neutral ,+1,+2) have the lowest entropy in 4-Bromofulvene .

- For all isomers , the ionization potentials are :

Cation(+2) > Cation(+1) > Neutral > Anion(-1) > Anion(-2)

By comparison between the isomers themselves , it's found that , for (neutral ,-1) states , 3-Bromofulvene have the largest value, while in the

two radicals (-2,+1) ,6-Bromofulvene is the highest ionization potentials . And 4-Bromofulvene in (+2) state only.

- Electronic transitions: for all isomers , first excited states are expected to be ( $n \rightarrow \pi^*$ ) type because their wavelengths are longer (761.07-411.2) nm than the second and third the excited states (310.14-263.44) nm that may be due to ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) type because their shorter wavelength . results show that the two type of transition are shifted to longer wave length (bathochromic shift) when a molecule lose or acquire an electron and that may be result from delocalization of electrons because presence of negative and positive charge causing in increasing the s character on chromophore groups (C=C) , except first excited state transition in 3-Bromofulvene and 6-Bromofulvene in neutral state that are shifted to shorter wavelength (Hypsochromic shift) .

- Asymmetric stretching vibrational frequencies of CH<sub>2</sub> have larger values than that of a symmetric stretching vibrational frequencies for the all states of 3-Bromofulvene and 4-Bromofulvene :

CH<sub>2</sub>as.st. > CH<sub>2</sub>s.st.

By comparison between (neutral , -1 ,-2 ,+1,+2) states for the two isomers ; 3-Bromofulvene and 4-Bromofulvene , it's found that radical cations have the highest values of symmetric and asymmetric stretching vibrational frequencies and then neutral state , while the lowest values are in radical anions . 4-Bromofulvene have larger symmetric and asymmetric stretching vibrational frequencies compared with 3-Bromofulvene in all states (neutral , -1 ,-2 ,+1,+2) may be due to the closeness of 4-Bromofulvene to a exocyclic double bond carrying methylene group and then 3-Bromofulvene , and for this type of frequencies , the radical anion (-2) have the largest absorption intensities .

- Highest frequencies values for the four bending vibrational (scissoring , rocking ,twisting ,wagging) were to the radical cations , and cases that the neutral states frequencies was larger than to the radical cation . 4-Bromofulvene isomer have larger frequencies than 3-Bromofulvene for the most of states . The largest absorption intensities for this type of frequencies for both 4-Bromofulvene and 3-Bromofulvene were observed at (-2,+2) radicals .

-The stretching vibrational frequency for C<sub>5</sub>=C<sub>6</sub> is giving as follow :

Neutral > Cation(+1) > Cation(+2) > Anion(-1) > Anion(-2)

- In general , what were observed for most of C-H and CC stretching and bending vibrational frequencies , that the largest values were to

radical cations , this may be attributed to the increasing of ( s character )  
resulting from the electron deficiency .



*Republic of Iraq*

*Ministry of Higher Education and Scientific Research*

*University of Kerbala – College of Science*



***Study the Effect of the Positive (+1,+2) and Negative (-1,-2)  
Charges on the Geometry and Vibrational Spectra of  
Bromofulvene Isomers with DFT model***

*A Thesis which who Submitted it to the College of Science, Kerbala  
University In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the M. Sc. Degree in Chemistry science/Quantum Chemistry is*

التقوية

مقالات الألكترونيات حول مواد النانو

***Khulood Obaid Kzar***

*Supervised by  
Professor*

---

***2013 A. D.***

***1434 A. H.***

*J. H. Ali*



مفاهيم الإلكترونيات حول نواة الذرة