

## مطالعه اسپکتروسکوپی IR، آنالیز NBO، HOMO-LUMO و برخی محاسبات بر

روی H<sub>2</sub>O، H<sub>2</sub>S، H<sub>2</sub>Se و H<sub>2</sub>Te توسط روش DFTلیلی رحیمی اهر<sup>۱\*</sup>، زهره رحیمی اهر<sup>۲</sup> و لیدا اسدی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران  
<sup>۲</sup>گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران  
<sup>۳</sup>گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، امیدیه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۳/۷

## چکیده:

در این تحقیق، طیف سنجی IR مطالعات NBO، آنالیز HOMO-LUMO، تعیین قطبیت، طول پیوندها، زاویه پیوندها، بار الکتریکی اتمها، سختی کل، نرمی، الکتروندوستی و پتانسیل شیمیایی از H<sub>2</sub>O به H<sub>2</sub>Te محاسبه شده است. محاسبات با استفاده از DFT (نظریه تابعی دانسیته) با روشهای (HCTH و PBEPBE) و با مجموعه پایه DGDZVP انجام شده است. مطابق محاسبات قطبش پذیری از H<sub>2</sub>O به H<sub>2</sub>Te افزایش یافته و اختلاف انرژی HOMO-LUMO یا به عبارتی گاف انرژی کاهش می یابد. با استفاده از طیف سنجی IR نوع شیوههای ارتعاشی فعال در ترکیبات مطالعه شده است. فرکانسهای ارتعاشی، با افزایش طول پیوند از H<sub>2</sub>O به H<sub>2</sub>Te کاهش می یابد.

واژگان کلیدی: IR، HOMO-LUMO، هیدریدهای گروه ششم، DFT

## ۱- مقدمه:

در سال ۱۹۴۰ سیدگوییک و پاول شکل مولکولهای AX<sub>n</sub> با پیوند یگانه را که ساختار آنها در آن زمان مشخص بود، بررسی نمودند و در سال ۱۹۵۷ به وسیله گیلپسی و نیلم در سال ۱۹۵۷ گسترش یافت که پس از آن مدل VSEPR (رانش جفت الکترونها لایه ظرفیت) یا گاهی قواعد گیلپسی - نیلم نامیده شد [۱]. سری H<sub>2</sub>O، H<sub>2</sub>S، H<sub>2</sub>Se و H<sub>2</sub>Te با طرحهای الکترون-قطعه یکسان دارای زوایای ۱۰۴.۵، ۹۲.۱، ۹۱، ۹۰ می باشد [۲]. در این سری اتم مرکزی بزرگتر می شود. این بزرگتر شدن به کاهش دافعه الکترون-الکترون کل منجر می شود و تاثیرش روی زوجهای پیوندی زیادتر از زوجهای منفرد است. به طور نسبی، زوجهای منفرد نسبت به هسته نزدیکتر باقی می ماندند در حالی که زوجهای پیوندی به لحاظ طول پیوند درازتر از اتمهای بزرگتر بیشتر دور می شوند و این دافعه bp-bp (الکترونها پیوندی-الکترونها پیوندی) را کاهش داده و زوایای پیوند کوچکتری حاصل می شود [۳].

اصولاً، هر چه امکان هیبریداسیون اوربیتالهای اتم مرکزی در ترکیبی کاهش یابد اندازه زاویه بین پیوندهای آن نیز کاهش یافته به ۹۰ نزدیکتر می‌شود. بر همین اساس در یک سری از مولکولهای مشابه مربوط به عناصر یک گروه، با افزایش عدد اتمی اتم مرکزی چون امکان هیبریداسیون اوربیتالهای لایه ظرفیت آن کاهش می‌یابد، زاویه پیوندی به ۹۰ نزدیکتر می‌شود. از عوامل موثر دیگر بر زاویه پیوندی الکترونگاتیوی است. هر چه الکترونگاتیوی اتم مرکزی در ترکیبهای مشابه بیشتر باشد از یک طرف بار جزئی روی اتم‌هایی که با آن پیوند دارند، بیشتر می‌شود و دافعه الکتروستاتیکی آنها افزایش یافته، موجب دورتر شدن آنها و زیاد شدن اندازه زاویه پیوند آنها می‌شود. از طرف دیگر، الکترونهاى غیر پیوندی از هسته اتم مرکزی فاصله بیشتری گرفته و میزان دافعه آنها بر روی الکترونهاى پیوندی کاهش می‌یابد. در نتیجه، جفت الکترونهاى پیوندی از یکدیگر فاصله بیشتری می‌گیرند. حجم اتم مرکزی نیز بر زاویه پیوندی موثر است. هر چه حجم اتم مرکزی بزرگتر باشد، معمولاً، زاویه‌های پیوندی کوچکتر می‌شود (تا حدی به علت افزایش طول پیوند و کاهش ممانعت فضایی) [۴].

ترکیبات دوتایی از عنصر گروه VI با هیدروژن، هیدریدها نامیده شده و هیبریدی از نوع  $H_2M$  را تشکیل می‌دهند. همه هیدریدهای عناصر گروه ششم کووالانسی هستند. به جز آب، هیدریدهای دیگر گازهای سمی با بوی ناخوشایند هستند. پایداری حرارتی از  $H_2O$  به  $H_2Te$  به علت افزایش طول پیوند و کاهش انرژی پیوند با افزایش اندازه اتمی کاهش می‌یابد. در  $H_2O$ ، اکسیژن هیبریداسیون  $sp^3$  دارد اما در هیدریدهای دیگر اوربیتال‌های  $p'$  خالص در پیوند شرکت می‌کنند [۵]. با بررسی زوایای پیوندی در ترکیبات از بالا به پایین در یک گروه مشاهده می‌شود برای اتم‌های کوچکتر، زوایا بزرگتر از ۹۰ هستند اما با بزرگتر شدن اتم، زوایا به ۹۰ میل می‌کند [۶].

هدف از این مطالعه، بررسی ساختار مولکولی، انرژی بهینه شده، جرم مولکولی، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، بار الکتریکی اتم‌ها،  $E_{HOMO}$ ،  $E_{LUMO}$ ، گاف انرژی (اختلاف HOMO-LUMO)، سختی کل، نرمی، الکتروندوستی، پتانسیل شیمیایی و مطالعات اسپکتروسکوپی است. محاسبات با استفاده از DFT (نظریه تابعی دانسیته) [۷] با روشهای PBEPBE و HCTH و با مجموعه پایه DGDZVP انجام شده است. ساختار بهینه شده در (شکل ۱) داده شده است.

## ۲- جزئیات محاسبات:

محاسبات DFT توسط نرم افزار گوسین 09W [۸] و با استفاده از روشهای PBEPBE و HCTH با مجموعه پایه DGDZVP در این کار انجام شده است. ساختار بهینه شده بر روی ترکیبات با استفاده از PBEPBE/DGDZVP و HCTH/DGDZVP در (شکل ۱) داده شده است. طیف سنجی IR با گرفتن مشتق دوم از انرژی محاسبه شده است. تعیین قطبیت، طول پیوندها، زاویه پیوندها، بار الکتریکی اتم‌ها در DFT/PBEPBE/DGDZVP و DFT/HCTH/DGDZVP بررسی شده است.

تشخیص اعداد موجی محاسبه شده با گزینه انیمیشن GaussView 5.0 که نمایشی از شکل مدهای ارتعاشی را می‌دهد انجام شده است [۹].

### ۳- نتایج و بحث:

#### ۳-۱- مقادیر زاویه پیوند و طول پیوند گزارش شده در منابع:

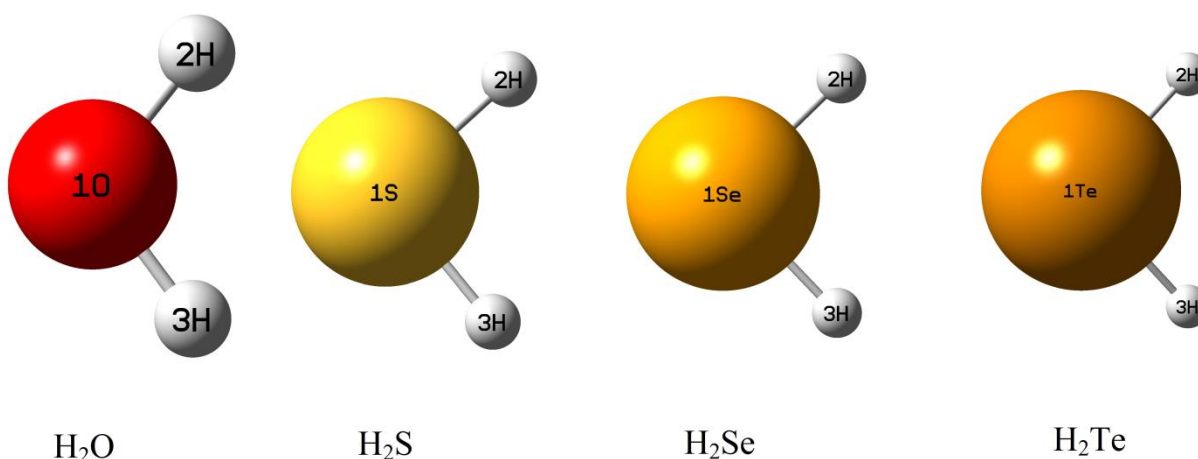
مقادیر زاویه پیوند و طول پیوند گزارش شده در منابع [۱۰-۱۴] در (جدول ۱) آورده شده است. در گروه ششم از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی مربوط به اتم مرکزی، زاویه پیوند کاهش یافته و طول پیوند افزایش می‌یابد که این مطلب در این تحقیق، با استفاده از DFT با روشهای PBEPBE و HCTH و با مجموعه پایه DGDZVP تایید شده است.

جدول ۱. پارامترهای هندسی بهینه‌سازی در  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  طول پیوند (pm)، زاویه پیوند ( $^\circ$ ) [۱۰-۱۴]

مولکول	زاویه پیوند ( $^\circ$ )	طول پیوند (pm)	ref	زاویه پیوند ( $^\circ$ )	طول پیوند (pm)	ref	زاویه پیوند ( $^\circ$ )	ref
$H_2O$	104.5	97	[10]	-	-	-	104.45	[14]
$H_2S$	92	135	[10]	92.1	133.6	[11]	92.2	[14]
$H_2Se$	91	146	[10]	90.6	146	[12]	91	[14]
$H_2Te$	90	169	[10]	90.2	165.8	[13]	89.5	[14]

#### ۳-۲- ساختار مولکولی و محاسبات DFT:

تمام محاسبات ساختار خمیده را نشان داده و به گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  تعلق دارند. ساختار مولکولی بهینه شده با استفاده از PBEPBE/DGDZVP در (شکل ۱) و پارامترهای هندسی بهینه‌سازی با استفاده از روشهای PBEPBE و HCTH با مجموعه پایه DGDZVP در (جدول ۲) نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار مولکولی بهینه شده با استفاده از PBEPBE/DGDZVP

مطابق اعداد (جدول ۲) طول پیوند از  $H_2O$  به  $H_2Te$  افزایش یافته و زاویه پیوند کاهش می‌یابد.

جدول ۲. پارامترهای هندسی بهینه‌سازی در  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  طول پیوند ( $\text{\AA}$ )، زاویه پیوند ( $^\circ$ )

روش	مقادیر طول پیوند (Rn) و زاویه پیوند (Am)			
	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
PBEPBE/DGDZVP	پارامترها	پارامترها	پارامترها	پارامترها
	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )
	R1 R(1,2) 0.9767	R1 R(1,2) 1.3585	R1 R(1,2) 1.4906	R1 R(1,2) 1.6935
	R2 R(1,3) 0.9767	R2 R(1,3) 1.3585	R2 R(1,3) 1.4906	R2 R(1,3) 1.6935
HCTH/DGDZVP	Bond angle ( $^\circ$ )	Bond angle ( $^\circ$ )	Bond angle ( $^\circ$ )	Bond angle ( $^\circ$ )
	A1 A(2,1,3) 104.5377	A1 A(2,1,3) 92.4475	A1 A(2,1,3) 90.1298	A1 A(2,1,3) 89.4589
	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )	Bond length ( $\text{\AA}$ )
	R1 R(1,2) 0.967	R1 R(1,2) 1.3461	R1 R(1,2) 1.48	R1 R(1,2) 1.6839
R2 R(1,3) 0.967	R2 R(1,3) 1.3461	R2 R(1,3) 1.48	R2 R(1,3) 1.6839	
A1 A(2,1,3) 104.56	A1 A(2,1,3) 92.5664	A1 A(2,1,3) 90.3462	A1 A(2,1,3) 89.7012	

استوکیومتری، انرژی بهینه شده، جرم مولکولی، ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری ترکیبات در جدول ۳ آورده شده است.

طبق محاسبات انجام شده قطبش‌پذیری با افزایش جرم مولکولی افزایش و ممان دوقطبی کاهش می‌یابد.

ممان دوقطبی گزارش شده به سری  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  به ترتیب ۱.۸۵، ۰.۹۶۸، ۰.۲۴ و ۰.۴ دبابی است [۱۵].

جدول ۳. استوکیومتری، انرژی بهینه شده، جرم مولکولی، ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری

مولکول	روش	E(RB3LYP) (a.u.)	جرم مولکولی (amu)	ممان دوقطبی (Debye)	قطبش‌پذیری (a.u.)
$H_2O$	PBEPBE/DGDZVP	-76.3498480988	18.01056	2.1879	5.727744167
	HCTH/DGDZVP	-76.4241375404	18.01056	2.1647	5.569129333
$H_2S$	PBEPBE/DGDZVP	-399.160876272	33.98772	1.4666	13.93132653
	HCTH/DGDZVP	-399.401692144	33.98772	1.4726	13.5747059
$H_2Se$	PBEPBE/DGDZVP	-2401.90800048	81.93217	0.9328	19.44791597
	HCTH/DGDZVP	-2403.58251395	81.93217	0.9319	19.13516693
$H_2Te$	PBEPBE/DGDZVP	-6614.21798359	131.92235	0.4710	29.8719073
	HCTH/DGDZVP	-6618.68469294	131.92235	0.4621	29.55600843

### ۳-۳- بار الکتریکی اتم‌ها:

آنالیز NBO یک روش موثر برای مطالعه پیوند درون و برون مولکولی و برهمکنش میان پیوندها می‌باشد و همچنین برای

بررسی انتقال بار و یا برهم کنش مزدوج در سیستم مولکولی مناسب است [۱۶ و ۱۷].

بار الکتریکی در روش NBO محاسبه گردیده که برای یافتن بار دقیق‌تر از دستور

```
#opt pbepbe/dgdzvp pop=nbo density=current
```

```
#opt hcth/dgdzvp pop=nbo density=current
```

استفاده شده است. این روش بار را دقیقاً از همان روش و مجموعه پایه که می‌دهیم محاسبه می‌کند. نتایج مربوطه در

(جدول ۴) آورده شده است [۱۸]. محاسبات نشان می‌دهد بار الکتریکی در اتم اکسیژن مربوط به  $H_2O$  بدلیل الکترون‌گاتیویته

بالای اکسیژن از همه منفی‌تر است. همچنین میزان بار الکتریکی در اتم هیدروژن مولکول  $H_2O$  بالاترین مقدار بار مثبت است

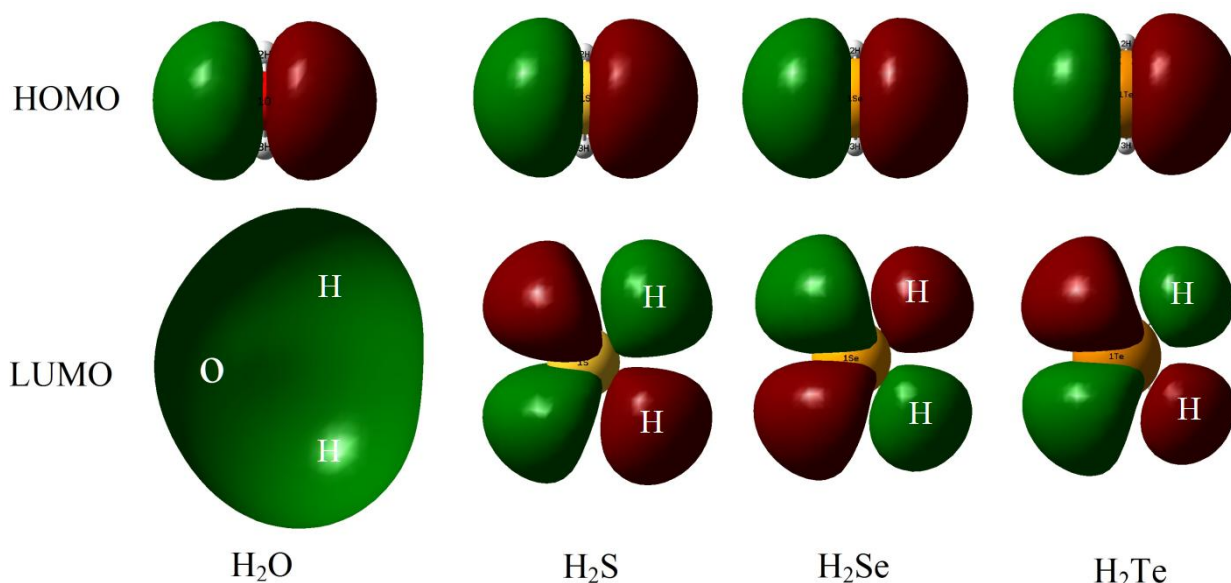
و این عامل باعث افزایش زاویه‌ی پیوندی در  $H_2O$  می‌شود.

جدول ۴. بار الکتریکی اتم‌ها در  $H_2Te$  و  $H_2Se$ ،  $H_2S$ ،  $H_2O$ 

روش	بار الکتریکی (e)			
	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
	بار الکتریکی شماره اتم	بار الکتریکی شماره اتم	بار الکتریکی شماره اتم	بار الکتریکی شماره اتم
PBEPBE/DGDZ VP	O 1 -0.95943	S 1 -0.32476	Se 1 -0.22282	Te 1 0.00139
	H 2 0.47972	H 2 0.16238	H 2 0.11141	H 2 -0.00070
	H 3 0.47972	H 3 0.16238	H 3 0.11141	H 3 -0.00070
	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000
HCTH/DGDZVP	O 1 -0.95203	S 1 -0.32135	Se 1 -0.22027	Te 1 0.00728
	H 2 0.47601	H 2 0.16067	H 2 0.11014	H 2 -0.00364
	H 3 0.47601	H 3 0.16067	H 3 0.11014	H 3 -0.00364
	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000	* Total * 0.00000

### ۳-۴- اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO:

مهم‌ترین اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMOs) از قبیل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال خالی مولکولی (LUMO) نقش تعیین کننده در پایداری شیمیایی مولکول دارند [۱۹]. HOMO نشان دهنده توانایی دادن الکترون و LUMO نشان دهنده توانایی پذیرفتن الکترون است شکاف انرژی بین HOMO و LUMO تعیین کننده واکنش‌پذیری، قطبش‌پذیری نوری و سختی- نرمی شیمیایی مولکول است [۲۰]. در حالیکه انرژی HOMO مستقیماً به پتانسیل یونیزاسیون وابسته است، انرژی LUMO بطور مستقیم به میزان الکترونخواهی بستگی دارد. اختلاف انرژی میان اوربیتال‌های HOMO و LUMO، گاف انرژی نامیده می‌شود که شاخص پایداری مهمی برای ساختارها است [۲۱]. اختلاف زیاد HOMO و LUMO، پایداری بالا را می‌رساند. پایداری بالای یک مولکول به مفهوم واکنش‌پذیری پایین در واکنش‌های شیمیایی است [۲۲]. بعلاوه، طرح‌های سه بعدی از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (بالا) و پایین‌ترین اوربیتال خالی مولکولی (پایین) مربوط به  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  با استفاده از PBEPBE/DGDZVP در (شکل ۲) نشان داده شده‌اند. بالاترین اوربیتال‌های مولکولی پر شده در ترکیبات اساساً در اتم مرکزی قرار دارند. از طرف دیگر، پایین‌ترین اوربیتال‌های خالی مولکولی در  $H_2O$  عمدتاً به سمت اتم‌های هیدروژن است و از  $H_2S$  به  $H_2Te$  به سمت اتم مرکزی حرکت می‌کند و تراکم اوربیتال‌های خالی بر روی اتم‌های هیدروژن نسبتاً کاهش می‌یابد.



شکل ۲. طرح‌های سه بعدی از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (بالا) و پایین‌ترین اوربیتال خالی مولکولی (پایین) مربوط به  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  با استفاده از PBE/PBE/DGDZVP

براساس محاسبات PBE/PBE/DGDZVP و HCTH/DGDZVP گاف انرژی مولکول (انتقال از HOMO به LUMO) از

$H_2O$  به  $H_2Te$  کاهش می‌یابد که در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵. مقادیر انرژی اوربیتالهای HOMO و LUMO مربوط به  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$

مولکول	روش	HOMO	LUMO	گاف انرژی (هارتری)
$H_2O$	PBE/PBE/DGDZVP	-0.25012	0.03014	0.28026
	HCTH/DGDZVP	-0.25949	0.02533	0.28482
$H_2S$	PBE/PBE/DGDZVP	-0.22707	-0.01249	0.21485
	HCTH/DGDZVP	-0.23395	-0.01557	0.21838
$H_2Se$	PBE/PBE/DGDZVP	-0.21419	-0.02757	0.18662
	HCTH/DGDZVP	-0.21891	-0.02991	0.189
$H_2Te$	PBE/PBE/DGDZVP	-0.20298	-0.05994	0.14304
	HCTH/DGDZVP	-0.20656	-0.06209	0.14447

### ۳-۵- سختی کل، پتانسیل شیمیایی، الکتروندوستی و نرمی کل:

مولکولهای دارای گاف انرژی بزرگ به عنوان سخت و مولکولهای دارای گاف انرژی کوچک به عنوان مولکولهای نرم

شناخته شده است. مولکولهای نرم قطبش‌پذیرتر از سخت هستند زیرا نیاز به انرژی کمی برای برانگیخته شدن دارند.

$\eta$  (شاخص واکنش‌پذیری)،  $\mu$  (پتانسیل شیمیایی) و  $S$  (نرمی کل) می‌توانند به این صورت تعیین شوند:

$$[\eta = (I - A) / 2]$$

$$[\mu = -(I + A) / 2]$$

$$[S = 1 / 2\eta]$$

که در آن  $I$  و  $A$  به ترتیب پتانسیل یونیزاسیون و الکترون‌خواهی ترکیبات هستند. مطابق تئوری کوپمن  $I = -E_{HOMO}$  و  $A = -E_{LUMO}$

است و با تقریب کمی با تئوری کوپمن  $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) / 2$ ;  $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2$  است [۲۳-۲۵].

پار و همکاران [۲۶] توصیف جدیدی به مقدار قدرت الکتروندوستی کلی ترکیبات، به عنوان شاخص الکتروندوستی ( $\omega$ )، تعریف کردند. شاخص الکتروندوستی تعیین شده عبارت است از:

$$[\omega = \mu^2/2\eta]$$

در جدول ۶ مقادیر سختی کل، پتانسیل شیمیایی، الکتروندوستی و نرمی کل محاسبه شده با استفاده از

PBEPBE/DGDZVP و HCTH/DGDZVP داده شده است. مطابق جدول از  $H_2O$  به  $H_2Te$  سختی و پتانسیل شیمیایی

کاهش، الکتروندوستی و نرمی افزایش می‌یابد.

جدول ۶ مقادیر سختی کل، پتانسیل شیمیایی، الکتروندوستی و نرمی کل با استفاده از HCTH/DGDZVP و PBEPBE/DGDZVP

مولکول	Method	Hardness [ $\eta = (I-A)/2$ ] (ev)	Chemical Potential [ $\mu = -(I+A)/2$ ] (ev)	Electrophilicity [ $\omega = \mu^2/2\eta$ ] (ev)	Softness [ $S = 1/2\eta$ ] (ev) <sup>-1</sup>
$H_2O$	PBEPBE/DGDZVP	3.813035391	-2.992904893	1.174586488	0.131129126
	HCTH/DGDZVP	3.875075787	-3.185828756	1.309587918	0.129029734
$H_2S$	PBEPBE/DGDZVP	2.919436003	3.259297646	1.819361879	0.171265956
	HCTH/DGDZVP	2.971136333	-3.394806932	1.939445521	0.168285781
$H_2Se$	PBEPBE/DGDZVP	2.539030417	-3.289229416	2.130543628	0.196925565
	HCTH/DGDZVP	2.57141115	-3.385283187	2.228376091	0.194445761
$H_2Te$	PBEPBE/DGDZVP	1.946109264	3.577118622	3.287528062	0.256922881
	HCTH/DGDZVP	1.965564915	3.655077278	3.398409741	0.254379794

### ۳-۶- بررسی ارتعاشات IR:

در (جدول ۷) مقادیر عدد موجی و در (شکل ۳) ارتعاشات IR ترکیبات داده شده است. سه شیوه ارتعاشی مشاهده می‌شود.

یک شیوه با تقارن  $B_2$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و دو شیوه با تقارن  $A_1$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش

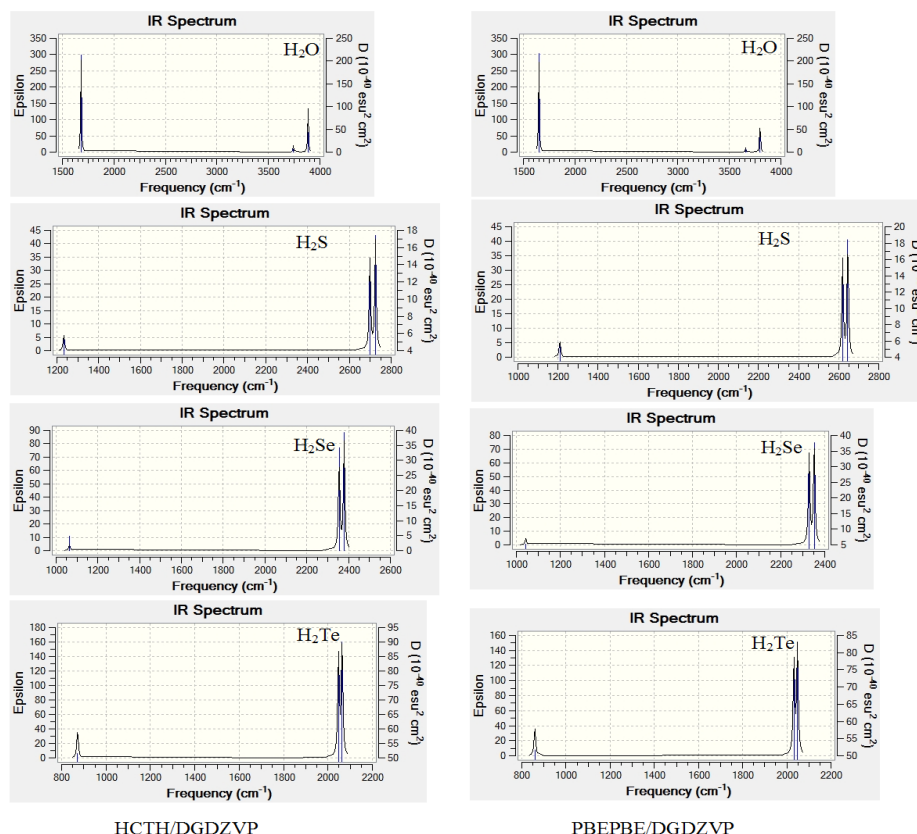
خمشی قیچی وار است. انرژی مربوط به ارتعاشات (ارتعاش خمشی قیچی وار، ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش کششی

نامتقارن) از  $H_2O$  به  $H_2Te$  بدلیل افزایش طول پیوند و کاهش انرژی پیوند کاهش می‌یابد.

جدول ۷. مقادیر عدد موجی  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  ( $cm^{-1}$ )

روش	مقادیر $H_2O$	مقادیر $H_2S$	مقادیر $H_2Se$	مقادیر $H_2Te$
PBEPBE/DGDZVP	S 1) 1650.5904	1) 1209.4363	1) 1043.0589	1) 859.0647
	a 2) 3658.3885	2) 2619.7350	2) 2329.0765	2) 2032.3529
	b 3) 3797.9307	3) 2645.6847	3) 2352.4631	3) 2048.2883
HCTH/DGDZVP	S 1) 1681.1172	1) 1233.6029	1) 1063.8323	1) 871.9241
	a 2) 3741.3823	2) 2698.3333	2) 2354.8057	2) 2047.5646
	b 3) 3884.9427	3) 2725.1047	3) 2378.7210	3) 2063.6202

ارتعاش خمشی قیچی وار S، کششی نامتقارن b-، کششی متقارن a-



شکل ۳. طیف IR ترکیبات  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $H_2Se$  و  $H_2Te$  با استفاده از HCTH/DGDZVP و PBEPBE/DGDZVP

#### ۴- نتیجه گیری:

در این تحقیق محاسبات شکل مولکولی بهینه و بدست آوردن انرژی مینیمم، جرم مولکولی، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، بار الکتریکی اتمها،  $E_{HOMO}$ ،  $E_{LUMO}$ ، گاف انرژی، سختی کل، نرمی، الکتروندوستی، پتانسیل شیمیایی و مطالعات اسپکتروسکوپی با استفاده از DFT در هیدریدهای عناصر گروه ششم انجام شده است. محاسبات با استفاده از DFT (PBEPBE/DGDZVP) و (HCTH/DGDZVP) برای اولین بار انجام شده است. انرژیهای HOMO و LUMO و طرحهای سه بعدی از بالاترین اوربیتالهای مولکولی اشغال شده و پایینترین اوربیتالهای خالی مولکولی مطالعه شده است. طبق محاسبات HCTH/DGDZVP و PBEPBE/DGDZVP گاف انرژی (اختلاف HOMO-LUMO)، از  $H_2O$  به  $H_2Te$  کاهش می یابد. بالاترین اوربیتالهای مولکولی پر شده در ترکیبات، در اتم مرکزی واقع شده و پایینترین اوربیتالهای خالی مولکولی در  $H_2O$  اکثر در اتمهای هیدروژن واقع شده و از  $H_2S$  به  $H_2Te$  به سمت اتم مرکزی حرکت می کند و تراکم آن بر روی اتمهای هیدروژن نسبتاً کاهش می یابد. از  $H_2O$  به  $H_2Te$  طول پیوند افزایش، زاویه پیوند کاهش، سختی و پتانسیل شیمیایی کاهش، الکتروندوستی و نرمی افزایش می یابد. مقدار بار الکتریکی محاسبه شده در اتم اکسیژن مربوط به  $H_2O$  از همه بیشتر محاسبه شده است. سه نوع ارتعاش (ارتعاش خمشی قیچی وار، ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش کششی نامتقارن) در ترکیبات مشاهده شده است که کاهش فرکانسهای ارتعاشی از  $H_2O$  به  $H_2Te$  نشان دهنده کاهش یافتن انرژی پیوند است.



## ۵- مراجع:

- [۱] گیلپسی، رونالد، جی. و پاپلیبر، پائول. ال.ا. پیوند شیمیایی و شکل مولکولی، ترجمه رضا غیاثی، نشر پژوهشی نوآوران شریف، ۱۳۸۹.
- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergaman, Elmsford, N.Y., (1984) 900.
- [۳] میسلر و دونالدای، شیمی معدنی جلد اول، ترجمه یحیی فرهنگی و سید جواد سیدزاده صابونچی و موید حسینی صدر، انتشارات دانشگاه بوعلی سینا، ۱۳۸۷.
- [۴] آقا بزرگ، حسین و ملاردی، محمدرضا، شیمی معدنی ۱، انتشارات علوی، زمستان ۱۳۷۶.
- [5] sakshieducation.com-VIA group elements.pdf
- [6] Sanja Pudar, CH vs. SiH and CF vs. CH using VB arguments (www.wag.caltech.edu/home/ch120/Lectures/guide09.pdf)
- [7] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford: New York, 1989.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2009.
- [9] A. Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, T. A. Keith, John Millam with A. B. Nielsen, A. J. Holder, *J. Hiscocks. Gaussian, Inc. GaussView version 5.0.*, June, 2009.
- [10] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, (1997) 557,767.
- [11] T. H. Edwards, N. K. Moncur and L. E. Snyder, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2139.
- [12] R. A. Hill and T. H. Edwards, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1391.
- [13] N. K. Moncur, P. D. Willson and T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.* **52** (1974) 380.
- [14] R. J. Gillespie. *Molecular Geometry*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1972; M. C. Favas and D. L. Kepert. *Prog. Inorg. Chem.* **27** (1980) 325.
- [15] L. Yaws. Carl and A. Satyro. Marco, DIPOLE MOMENT -INORGANIC COMPOUNDS, Lamar University, Beaumont, Texas / \*Virtual Materials Group, Calgary, Alberta
- [16] C. James, A.A. Raj, R. Reghunathan, I.H. Joe, V.S. Jayakumar, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 1381.
- [17] Liu Jun-na, Chen Zhi-rang and Yuan Shen-fang, *J. Zhejiang Univ. Sci.* **6B** (2005) 584.
- [۱۸] باوفا، صادقعلی و باوفا، فهیمه، آموزش کاربردی نرم افزارهای Gaussian, Gauss View, Chem Office, HyperChem & AIM. انتشارات اندیشه سرا، ۱۳۸۹.
- [19] B. Kosar and C. Albayrak, *Spectrochim. Acta A*, **78** (2011) 160–167.
- [20] P. Senthil Kumar, K. Vasudevan, A. Prakasam, M. Geetha and P.M. Anbarasan, *Spectrochim. Acta A*, **77** (2010) 45–50.
- [21] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin, 1975, see also: K. Fukui, *Science* **218** (1987) 747.
- [22] Z. Zhou and R. G. Parr. *J. Am. Chem. SOC.* **112** (1990) 5720.

- [23] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512-7516.  
[24] G. H. Liu and R. G. Parr, *J. Am. Chem. SOC.* **117** (1995) 3179-3188.  
[25] R.G. Pearson, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **83** (1986) 8440-8441.  
[26] R.G. Parr, L.V. Szentpaly and S.J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 1922–1929.