دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride CuCl2 . 2H2O

أ.م.د. خالد حسن عبد المعموري

الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

الخلاصة

تمت الدراسة الطيفية لجزيئة كلوريد النحاس (CuCl2 . 2H2O Copper chloride) في مدى الطيف الواسع (410 - 40000) cm^{-1} ومنها الاشعة تحت الحمراء المتوسطة ، وتم تشخيص حزم الامتصاص للانتقالات الاساسية ضمن هذه المنطقة الى مط الاواصر المتماثل U_1 (Σ^+) ومط الاواصر غير المتماثل U_3 (Σ^+) وهي اهتزازات غير منحلة ، وأنحناء الزوايا المتماثل $U_2(\pi)$ الثنائي الانحلال doubly degenerate وجميع هذه الحزم نشطة في مجال الاشعة تحت الحمراء ورامان وذلك بسبب التناظر الضعيف لهذا الجزئ .

وتم تشخيص حزم النغمة التوافقية وحزم المجموع وحزم الفروق للجزيئة كلوريد النحاس (CuCl2 . 2H2O) عند الاعداد الموجية الاتية :

(3344 , 2420 , 2370 , 1602.85 , 1110 , 970 , 680 , 555.50 , 530 , 500)سم-1

والتي يقابلها الاطوال الموجية الاتية :

(2990 , 4132 , 4219 , 6238 , 9009 , 10309 , 14705 , 18001 , 18868 , 20000) نانوميتر على التوالي

تم دراسة وتشخيص الحزم في مدى الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لهذه الجزيئة ، وفسرت حزم الانتقالات الالكترونية عند الطول الموجي (217.3) نانوميتر (46019) سم-1 الى الانتقال الالكتروني ($6^* \longrightarrow$ n) والطول الموجي (329.8) نانوميتر (30395) سم-1 الى الانتقال الالكتروني ($\pi^* \longrightarrow$ n) .

المقدمة

جزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) هي جزيئة لا عضوية متعددة الذرات خطية اذ ينتمي الجزيء الثلاثي الذرات الى المجموعة النقطية (point group) ($D_{\infty h}$) ويمكن حساب الانماط الأهتزازية الداخلية (Internal Vibrational Modes) بالعلاقة (3N-5) وهي اربعة اهتزازات لمجموعة التناظر كون الجزيء خطياً فتكون عدد الانماط الاهتزازية لمط الاواصر (Vibrational Stretching bonds) بالعلاقة (N-1) فتكون اهتزازيان بواقع اهتزاز مط متناظر (symmetry Stretching)* U_1 (Σ^+) ، واهتزاز مط غير متناظر Anti – symmetry stretching $U_3(\Sigma^+)$** ، اما الانماط الاهتزازية للأنحناء بين الآواصر (Vibrational bending bonds) تعطى بالعلاقة (2N-4) ، فهما اثنان والمتمثل بالاهتزاز $U_2(\pi)$ ثنائي الأنحلال (doubly degenerate) [1-5]

فأذا رافق الاهتزاز تغيير في عزم ثنائي القطب للجزيئة تكون الاهتزازات نشطة في منطقة الاشعة تحت الحمراء .

وأذا رافق الاهتزاز تغيير في قيمة أو اتجاه الاستقطابية (polarizability tenser) تكون الاهتزازات نشطة في طيف رامان .

ففي الجزيئات التي لها مركز تماثل تكون اهتزازاتها نشطة عند طيف الاشعة تحت الحمراء وغير نشطة في طيف رامان والعكس بالعكس للترددات الاساسية [5-6]

الشكل (1) يمثل الانماط الاهتزازية لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$)

ففي جزيئة كلوريد النحاس الخطية التي ينتمي نشاط اهتزازاتها الى المجموعة النقطية (point group) ($D_{\infty h}$) لا يمتلك مركز تماثل لذا تكون جميع اهتزازات مط الآصرة المتناظر ومط الآصرة غير المتناظر وثني الزوايا المتناظر تكون جميعها نشطة في طيفي الاشعة تحت الحمراء ورامان [6-9]

ان طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف رامان يكونان تقنيتين متكاملتين لدراسة الانماط الاهتزازية للجزيئة [9-12]

* نشاط الحزم في طيف رامان .

** نشاط الحزم في منطقة الاشعة تحت الحمراء .

في هذا البحث تم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) وتحت الحمراء المتوسطة (MIR) والمرئية Visible وفوق البنفسجية (UV) وتم كذلك تشخيص حزم الاهتزازات الاساسية .

Fundamental والنغمة التوافقية overtone والحزم التجميعية Combinations وحزم الفروق Difference bands وكذلك تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية Electronic transitions لهذه الجزيئة [21-11-9].

تم في هذه الدراسة الربط للمناطق المدروسة بطيف الاشعة تحت الحمراء للاهتزازات الاساسية ، وتم الاعتماد على هذه الاهتزازات في تشخيص حزم منطقة الاشعة تحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية .

وهذه الدراسة الوحيدة التي شملت مدى واسعاً من الطيف الكهرومغناطيسي ، وتم ربط المناطق الطيفية الواسعة بتشخيص جميع الاهتزازات بشكل متكامل على عكس جميع الدراسات السابقة التي اختصت بمنطقة طيفية واحدة .

الجانب العملي والاجهزة المستخدمة

استخدم في هذه الدراسة جزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) بنقاوة عالية جدا 99.9 % المجهز من شركة (BDH) الانكليزية وتم استخدام الاجهزة الاتية لغرض الحصول على النتائج المطلوبة :

1. جهاز FT-IR موديل (Iso 9001) المصنع من شركة (shimadzu) اليابانية لغرض الحصول على قياسات الانتقالات الاهتزازية لطيف الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) وجهاز مكبس الاقراص (pressing disc) لضغط مسحوق المركب بعد سحنه مع ملح (KBr) في هاون خاص ، يضغط المسحوق جيدا تحت ضغط (10 طن) في جهاز الضغط تم الحصول على قرص مضغوط للمركب ، ادخل بعدها الى جهاز FT-IR
2. جهاز (UV-vis , spectrophotometer) المصنع في شركة (VARIAN) الاسترالية موديل (Cary 100 conc) لغرض دراسة وتشخيص الانتقالات الالكترونية الحاصلة وذلك ضمن الطيف المرئي والاشعة فوق البنفسجية للمواد ، وبعد حساب انعكاسية المذيب (الماء النقي) كمقياس صفري لقياس انعكاسية جزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) .

بعد اذابته كليا بالماء القاعدي ، تم الحصول على محلول رائق للمركب الحامضي لدراسة طيف الانعكاس لمحلول المركب في منطقة الانتقالات الاهتزازية والالكترونية .

تم استخدام ملح (KBr) في عملية الحصول على القرص المضغوط لامتلاكه خاصية تماسك عالية وكذلك لانه لا يؤثر على قياسات الاشعة تحت الحمراء للمركب لانه لا يملك طيفا في منطقة تحت الحمراء[15 , 14].

النتائج والمناقشة

في الدراسات السابقة لمدى الحزم الاساسية لقياس طيف جزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) والجزيئات المماثلة ، فقد اظهر طيف مط الاواصر المتناظر (Σ^+) U_1 ، ومط الآصرة غير المتناظر (Σ^+) U_3 وكلاهما غير منحل Singly-degenerate ، وثني الزوايا المتناظر(π)U_2 الثنائي الانحلال doubly-degenerate [1-3].

ان طيف الاشعة تحت الحمراء قد اظهر كل من الحزم الاساسية لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) ، اضافة الى بعض الحزم الاخرى ، الشكل (1) والجدول (1) يوضحان هذا الطيف ، اذ اظهر الحزم التي عند الاعداد الموجية الآتية : (3344,2420,2370,1602.85,1110,970,680,555.5,530,500) سم-1 .

والتي يقابلها الاطوال الموجية الاتية

(2990,4132,4219,6238,9009,10309,14705,18001,18868,20000) نانوميتر على الترتيب والتي فسرت الى الانتقالات الاهتزازية الاتية :

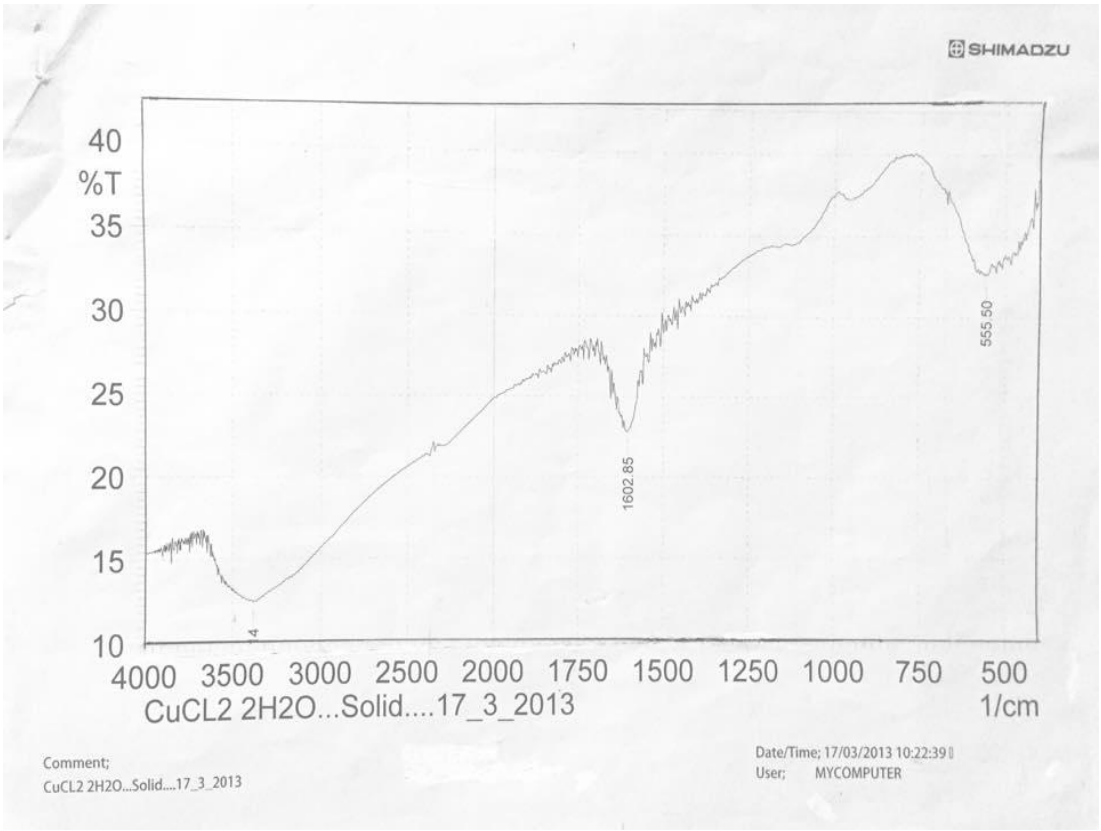
($3U_1 - 3U_2$ ، $6U_1 - 7U_2$ ، $6U_1 - 7U_2$ ، $4U_1 - 4U_2$ ، $4U_1 - 2U_2$،U_3،$2U_2$ ، $U_1 + U_2 + 2U_3$ ، $U_3 + 3U_2$ ، $3U_1 + U_2$)

الشكل (1) والجدول (1) يبينان الحزم الاهتزازية الاساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$) والحزمة التي عند (3344) سم-1 فأنها تعود لمط الآواصر لجزيئة الماء .

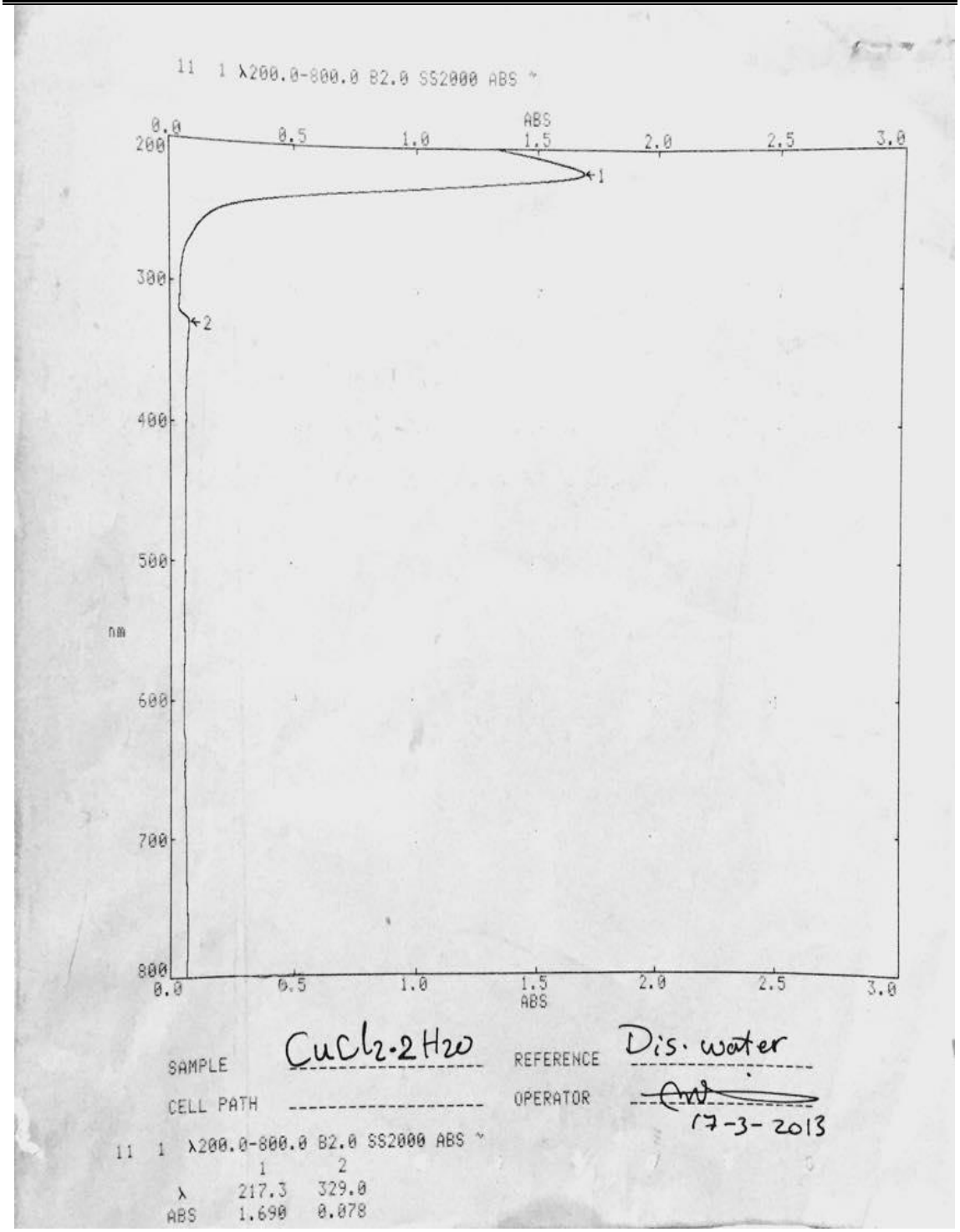
اما الحزمتان اللتان تقعان عند الطولين الموجيين (329,217.3) نانوميتر ، واللذين يقابلهما الاعداد الموجية (30395,46019) سم-1 على التوالي فيعودان الى الانتقالين الالكترونيين

($n \longrightarrow 6^*$) و ($n \longrightarrow \pi^*$) على التوالي [13,17,21].

تم تحديد نوع التماثل (symmetry type (species لنشاط الحزم الاهتزازية ونشاط حزم الانتقالات الالكترونية بأستخدام الملحق رقم (1) والملحق رقم (2) على التوالي لانهما مترابطان [1-16].



شكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والذي يبين الحزم الاهتزازية الاساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$)



شكل (2) يبين نشاط حزم الانتقالات الالكترونية لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride ($CuCl_2 . 2H_2O$)

جدول رقم (1) حزم الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة جزيئة كلوريد النحاس Copper chloride (CuCl2 . 2H2O)

Assignment	Symmetry type species	Wave length nm	Frequency cm^{-1}		Activity
			Observed	Calculated	
U1	Σ^+	15385		–	
U2	π	20833	650	–	IR+R
U3	Σ^+	8992	480		IR+R
3U1 - 3U2	$\pi + \Phi$	20000	1112	–	IR+R
6U1 - 7U2	$2\pi + 2\Phi$	18868	500	510	IR+R
6U1 - 7U2	$2\pi + 2\Phi$	18001	530	540	IR+R
4U1 - 4U2	$\Sigma^+ + \Delta + \Gamma$	14705	555.50	540	IR+R
2U2	$\Sigma^+ + \Delta$	10309	680	680	IR+R
U3	Σ^+	9009	970	960	IR+R
4U1 - 2U2	$\Sigma^+ + \Delta$	6238	1110	1112	IR+R
3U1 + U2	$\Sigma^+ + 2\Delta + 2\Phi + \Gamma$	4219	1602.85	1640	IR+R
U3 + 3U2	$\Sigma^+ + \Delta$	4132	2370	2430	IR+R
U1 + U2 + 2U3	π	2990	2420	2452	IR+R
			3344	3354	IR+R

IR الحزم نشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء

R الحزم نشطة في طيف رامان

جدول رقم (2) يبين تشخيص الحزم الالكترونية جزيئة كلوريد النحاس Copper (CuCl2 . 2H2O) chloride

Wave length (nm)	Wave number cm^{-1}	Assignment
217.3	46019	$n \longrightarrow 6^*$
329	30395	$n \longrightarrow \pi^*$

الأستنتاجات

تمت دراسة وتشخيص الحزم العائدة لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride (CuCl2 . 2H2O) في منطقة الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية ، اذ اثبتت الدراسة ان الاهتزازات الاساسية للجزيئة (U_1 (Σ^+) ، $U_2(\pi)$، $U_3(\Sigma^+)$ ، كانت نشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء ورامان مما يعكس التناظر الضعيف لهذا الجزيء (16-21) .

اذ يمتلك الجزيء مستوى تماثل على المحور الاساس (D_∞) عدد لا نهائي من المستويات الواقع فيها المحور الاساسي السابق ، ويوجد هناك عدد لا نهائي من مجاميع التماثل المنحلة ، اذ من الممكن قياسها بوساطة طيف درجات الحرارة الواطئة ، وكذلك هناك خطوط طيفية جديدة في منطقة اهتزازات الانحناء الاساسية $U_2(\pi)$ (21 , 20 , 19) .

وكذلك تم تشخيص جميع الحزم الاساسية والفوقية والتجميعية وحزم الفروق ، وتم كذلك تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية التي تقع عند الطولين الموجيين (217.3 , 329) نانوميتر والتي يقابلها العددان الموجيان (46019 , 30395) سم-1 على الترتيب ، وهما يعودان الى الانتقالين الالكترونيين

($n \longrightarrow 6^*$) و ($n \longrightarrow \pi^*$) على التوالي .

وبذلك فأن لجزيئة كلوريد النحاس Copper chloride (CuCl2 . 2H2O) نشاطا في منطقتي الاشعة المرئية وفوق البنفسجية الفراغية والقريبة .

References:

(1) G.Herzberg " Infrared and Raman Spectra II " D.Van Mostrand Co.Inc , NewYork (1945).

(2) R.Kato and J.Rolfe , J.Chem phys. 74 (6) , 1901 (1967) .

(3) V.P Dem Yanenko .Yu . P . Tsyashehenko and E.M.Verian sor .phys . Solid 13(3) ,767 (1971) .

(4) I.Mills. Mol . phys .(GB) . 61 (3) , 711 (1987) .

(5) Colin N. Banwell and Elaine M. Mc Cash " Fundamentals of Molecular spectroscopy" Mc Graw –Hill –London 1994.

(6) M.A Lopez –Bote and S.Montero J. of Raman spectra 9 (6) 386(1980)

(7) J.M. Dudik , C.R . Johnson SA , J.Chem .phys . 82 (4) 1732 (1985).

(8) R.K . Khanna , M.H. Moore , Elsevier , Spectrochimica part A 961- 967 (1999).

(9) T.I . Matslmora phys –status . solids , 33 ,547 (1969) .

(10) D. Krishnamor , Raman research institute ,Bangalore ,Memoir No.84, Bangalore 6 , (1956) .

(11) A.Naidja , D.M. Huang , D.W.Anderson , C.VanKessel , society for Applied spectroscopy , volume 56 ,(2002).

(12) T.S Ahn " self –absorption Correction for solid –state photo luminescence quantum yields obtained from integration sphere measurement "Review of scientific instruments , yol .78 , p.p.(86-105) , (2007).

(13) R.Winkler , R.Berger , M.Manca , J.Hulliger , E.Weber , M.A.Loi, and C.Botta " Organic Host –Guest Crystals " Chem-phys –journal, vol 13, p.p.(96-98) , (2012) .

(14) S.R.Pujari " Preparation and characterization of green light emitting naphthalene luminophors " Deparment of chemistry , DBF Dayanand college of Arts of science , India (2012) .

(15) V.I. Goriletsky , A.I . Mitichkin , L.E . Belenko , T.P. Rebrova "Ir spectroscopy of KBr salt and crystals " Institute of single semiconductor physics , National Academy of Science of Ukraine Kharkiv (2001).

(16) J.Carica sole , L.E . Bausa and D. Jaque " An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic solids " john wily and sons ,Ltd , Madrid , Spain (2005) .

(17) Foziah A. AL-Saif , Moamen S.Refat , journal of Chemical and Pharmaceutical research , Issue No. 0975-7384 , (2011) .

(18) M.T Valder and L.Pina , Revista Mexicana de fisica 52(3), 220-229 (2006) .

(19) Peter Larkin " Infrared and Raman spectroscopy principles and

Spectral instruction " Elsevier , 225 Wyman street , Waltham , Ma 02451 , USA (2011) .

(20) M.A. AL-Khaldi , A.A.Taha , JKAU Sci , Vol .20 , No.1 , PP: 111-122 (2008) .

(21) Thesis , Maryam Samir abed AL-Sattar " study the absorption spectra of some Inorganic molecules in UV-vis-IR range of spectrum, College of education –AlMustansiryah University (2014) .

ملحق رقم (1)

Point group	Vibrational level	Resultant states
D∞h	$\sum^+ . \pi$	π
	$\sum^+ . \Delta$	Δ
	$\pi . \pi$	$\sum^+ + \sum^- + \Delta$
	$\Delta . \pi$	$\pi + \Phi$
	$\pi . \Phi$	$\Delta + \Gamma$
	$\sum^- . \pi$	π

ملحق رقم (2)

Point group	Vibrational level	Resultant states
D∞h	$(\pi)^2$	$\sum^+ + \Delta$
	$(\pi)^3$	$\pi + \Phi$
	$(\pi)^4$	$\sum^+ + \Delta + \Gamma$
	$(\pi)^5$	$\pi + \Phi + \pi$
	$(\pi)^6$	$\sum^+ + \Delta + \Gamma + I$

Infrared , Mid infrared and UV-Visible spectra study Copper chloride $CuCl_2 . 2H_2O$ molecule

Dr. Khalid Hassan Abed
Assistant prof. phys. Department collage of education
AL-Mustansiriyah University

Abstract

IR , MIR , UV – Visible spectra have been studied for Copper chloride molecule ($CuCl_2 . 2H_2O$) compound , In wide range spectra (40000 – 410) cm^{-1} specially in MIR range .

Assignment were achieved for the fundamental vibrational bands of ($CuCl_2 . 2H_2O$) to symmetry stretching U_1 (Σ^+) , Anti – symmetry stretching $U_3(\Sigma^+)$, these bands are non-degenerate , and the bending band is $U_2(\pi)$ is doubly degenerate thought they have activity in IR and Raman , which explain the weakness in symmetry of this molecule , the fundamental bands for the molecule are centered at the following wave numbers (500, 530 , 555.5 , 680 , 970 , 1110 , 1602.85 , 2370 , 2420 , 3344) cm^{-1} which are corresponding to wave lengths (20000 , 18868 , 18001 , 14705 , 10309 , 9009 , 6238 , 4219 , 4132 , 2990) nm

The UV and visible spectra of the shows bands centered at (217.3,329) nm , corresponding to (46019,30395) cm^{-1} due to the electronic transitions ($n \longrightarrow 6^*$) , ($n \longrightarrow \pi^*$) respectively .