Infrared, Mid infrared and UV-Visible spectra study Nickel chloride molecule $NiCl_2.6H_2O$

Khalid Hassan Al-mamouri

University of Al Mustansiriyah , Faculty of education , Physics Department.

Ur.khalid1951@gmail.com

Abstract:

IR , MIR , UV - Visible spectra have been studied for Cobalt chloride molecule ($CoCl_2$ $6H_2O$) compound . In wide range spectra (40000 - 410) cm^{-1} specially MIR range. Assignment were achieved for the fundamental vibrational bands of (CoCl2 . 6H2O) to symmetry stretching $\upsilon 1(\Sigma^+)$ Anti - symmetry stretching $\upsilon 3(\Sigma^+)$, these bands are non degenerate , and the bending band is V2 (n) 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 (488.5, 590 , 1000 , 1057 1330 , 1624.06 . 2050, 2320 , 2363,2400,3344) cm^{-1} which are corresponding to wave lengths (20470,16949.10000 , 9460 , 7518,6157,4878.4310, 4232,4166, 2990) nm. The UV and visible spectra of the shows bands centered at (202.7) nm . (49431) cm^{-1} due to the electronic transitions in ($n \longrightarrow \sigma^*$), other bands centered at (394.4 , 720.8) nm , (25354 , 13873) cm^{-1} due to an ($n \longrightarrow \pi^*$electronic transitions.

Keywords: Infrared spectroscopy, Transmission , Absorption , Wave Number .

دراسة طيفية للاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية لجزيئة كلوريد النيكل $NiCl_2.6H_2O$ Nickel chloride

خالد حسن المعموري

الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

الخلاصة:

تمت الدراسة الطبقية لجزيئة كلوريد النيكل $NiCl_2.6H_2O$ في مدي الطيف الواسع (410 – 40000 سم$^{-1}$) ومنها الأشعة تحت الحمراء المتوسطة وتم تشخيص حزم الامتصاص للانتقالات الأساسية ضمن هذه المنطقة الى مط الأواصر المتماثل (Σ^+) $\upsilon 1$ ومط الأواصر غير المتماثل (Σ^+) $\upsilon 3$ وهي اهتزازات غير منحلة , وأنحناء الزوايا المتماثل (π) $\upsilon 2$ الثنائي الانحلال doubly degenerate وجميع هذه الحزم نشطة في مجال الأشعة تحت الحمراء ورامان وذلك بسبب التناظر الضعيف لهذا الجزيء. وتم تشخيص حزم النغمة التوافقية وحزم المجموع وحرم الفروق لجريئة كلوريد النيكل Nickel chloride NiCl2 . 6H2O عند الاعداد الموجية الاتية : 1057 , 1330 , 1624.06 ،

2050، 2363,2320 , 2400 , 3344، 1000 , 590 ,488.5 سم$^{-1}$ والتي يقابلها الاطوال الموجية الاتية: (4232,4310.4878,6157 , 4166 , 2990، 16949,20470 , 10000 . 9460 , 7518) نانوميتر وتم دراسة وتشخيص الحزم في مدى الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لهذه الجزيئة , وفسرت حزم الانتقالات الالكترونية عند الطول الموجي (202.3) نانوميتر (49431) سم$^{-1}$ الى الانتقال الالكتروني ($n \longrightarrow \sigma^*$) والطولين الموجيين (394.4 , 720.8) نانوميتر واللذين يقابلهما العددين الموجيين (25354 , 13873) سم -1 وتم تفسيرهما الى الانتقال الالكتروني ($n \longrightarrow \pi^*$).

الكلمات المفتاحية:مطيافية الأشعة تحت الحمراء, **النفاذية, الأمتصاصية, العدد الموجي.**

1. المقدمة

جزينة كلوريد النيكل Nickel. $NiCl_2$ chloride هي جزينة لا عضوية متعددة الذرات خطية اذ ينتمي الجزيء الثلاثي الذرات الى المجموعة النقطية (point group) (D∞h) ويمكن حساب الأنماط الأهتزازية الداخلية Internal Vibrational Modes بالعلاقة (3-5) وهي اربعة اهتزازات لمجموعة التناظر كون الجزيء خطياً فتكون عدد الأنماط الاهتزازية لمط الاواصر bonds) (Vibrational Stretching بالعلاقة (N -1) وتكون اهتزازان بواقع اهتزاز مط متناظر ($\upsilon 1$ (Symmetry Stretching, *(Σ^+) واهتزاز مط غير متناظر **(Σ^+) $\upsilon 3$ symmetry stretching , اما الانماط الاهتزازية الأنحناء الزوايا بين الأواصر (Vibrational bending bonds) تعطى بالعلاقة (2N-4) , فهما اثنان والمتمثل بالاهتزاز (π) $\upsilon 2$ ثنائي الأنحلال [1-5] doubly degenerate فأذا رافق الاهتزاز تغيير في عزم ثنائي القطب للجزيئة تكون الاهتزازات نشطة في منطقة الأشعة 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 الأشعة تحت الحمراء و غير نشطة في طيف رامان والعكس صحيح للترددات الأساسية [5-6]

ففي جزينة كلوريد النيكل الخطية التي ينتم نشاط اهتزازاتها الى المجموعة النقطية) (point group (D∞h) يمتلك مركز تماثل لذا تكون جميع اهتزازات مط الأصرة المتناظر ومط الأصرة غير المتناظر وثني الزوايا المتناظر (ثنائي الانحلال) تكون جميعها نشطة في طيفي الأشعة تحت الحمراء ورامان (6-9) .

آن طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان يكونان تقنيتين متكاملتين لدراسة الأنماط الاهتزازية للجزيئة 12-9 في هذا البحث تم دراسة اطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) وتحت الحمراء المتوسطة MIR) (والمرئية Visible وفوق البنفسجية (UV) وتم كذلك تشخيص حزم الاهتزازات الأساسية Fundamental والنغمة التوافقية overtone والحزم التجميعية (" onbinaties وحزم الفروق Difference bands وكذلك تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية Electronic transitions لهذه الجزينة [9,11,12

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

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

2 - الجانب العملي

استخدم في هذه الدراسة جزينة كلوريد النيكل Nickel NiCl2.6H2O chloride بنقاوة عالية جدا 99.9 % المجهز من شركة (BDH) الانكليزية وهي مادة على شكل باودر ، وتم استخدام الأجهزة الاتية لغرض الحصول على النتائج المطلوبة:

1. جهاز FT - IR موديل (9001 lso) المصنع من شركة (Shimadzu) اليابانية لغرض الحصول على قياسات الانتقالات الاهتزازية لطيف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة كلوريد النيكل $NiCI_26H_2O$ chloride وجهاز مكبس الأقراص (pressing disc) لضغط مسحوق الحزينة المذكورة , بعد سحله مع ملح (KBr) في هارن خاص و يضغط المسحوق جيدا تحت ضغط (10 طن) في جهاز الضغط بهذا تم الحصول على قرص مضغوط للحزينة , ادخل بعدها الى جهاز FT - IR Nickel

2. جهاز (UV-Vis , spectrophotometer) (المصنع في شركة (VARIAN) الاسترالية موديل (Cary 100 conc)لغرض دراسة وتشخيص الانتقالات الالكترونية الحاصلة وذلك ضمن الطيف المرئي والأشعة فوق البنفسجية للمواد وبعد حساب انعكاسية المذيب (الماء النقي كمقياس صفري لقياس انعكاسية جزيئة كلوريد النيكل Nickel $NiCI_2.6H2O$ chloride

بعد اذابته كليا بالماء القاعدي . تم الحصول على محلول رائق للمركب الحامضي لدراسة طيف الانعكاس لمحلول الجزيئة 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 الأشعة تحت الحمراء للمركب لانه لا يملك طيفا في منطقة تحت الحمراء .

3 - النتائج والمناقشة

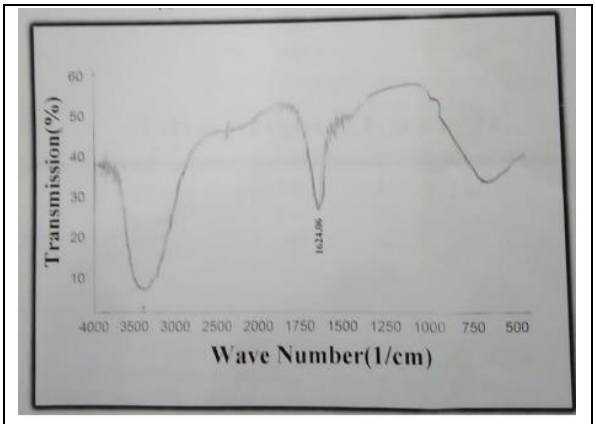
في الدراسات السابقة لمدى الحزم الاساسية لقياس طيف جزيئة كلوريد النيكل Nickel chloride $NiCl_2. 6H_2O$ والجزيئات المماثلة . فقد أظهر طيف مط الأواصر المتناظر (Σ^+) $\upsilon 1$, ومط الآصرة غير المتناظر (Σ^+) $\upsilon 3$) وكلاهما غير منحل Singly-degenerate , وثني الزوايا المتناظر (π) $\upsilon 2$ الثنائي الانحلال doubly degenerate [1-3] في هذه الدراسة لطيف الأشعة تحت الحمراء قد اظهر كل من الحزم الأساسية لجزيئة كلوريد النيكل غير Nickel chloride $NiCl_2. 6H_2O$ فضلا عن بعض الحزم الاخري , الشكل (1) والجدول (1) يوضحان هذا الطيف , اذ أظهر الحزم التي عند الأعداد الموجية الآتية :

(3344,2400,2363,2320,2050,1624.06 ,1330 , . cm^{-1} 1057,1000,590,488.5)

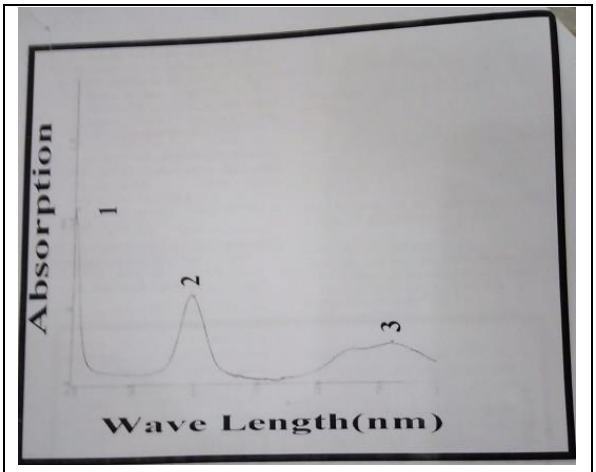
والتي يقابلها الأطوال الموجية الاتية:

2990,4166,4232,4310,4878,6157,751 (8,9460,10 nm 000,16949,20470) على الترتيب والتي فسرت الى الانتقالات الاهتزازية الاتية : U1 + , 201 , U3 , U3 , U3 - U2 . 201-202 , 302 + 03 , (03-01) + 402 , 03 01 + , 2 (

U3 - 01) + 402 , 301 + 03 402 + D3اما الحزمة التي تقع عند الطول الموجي (202.3) نانوميتر) cm، 49431 -1 n) (تعود الى الانتقال الالكتروني (σ^* n) (والحزمتين اللتين تقعان عند الطولين الموجيين (720.8, 394.4) نانوميتر , والذين يقابلهما العددين الموجيين (13873,25354) cm تعودان إلى الانتقال الالكتروني (π^* n).



شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والذي يبين الحزم الاهتزازية الأساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق الجزيئة كلوريد النيكل $NiCl_2.6H_2O$ Nickel chloride



شكل (2) يبين نشاط حزم الانتقالات الالكترونية لجزيئة كلوريد النيكل$NiCl_2 . 6H_2O$ Nickel chloride .

جدول رقم (1) حزم الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة كلوريد النيكل Nickel chloride $NiCl2 . 6H2O$

Assignment	Symmetry type species	Wave length nm	Frequency cm^{-1}		Activity
			Observed	Calculated	
U1		14925	670	-	IR+R
U2	Σ^+	23696	422	-	IR+R
U3	π	9569	1045	-	IR+R
2U1 - 2U2	Σ^+	20470	488.5	496	IR+R
U3 - U2	$\Sigma^+ + \Delta$	16949	590	623	IR+R
U3	π	10000	1000	1045	IR+R
U3	Σ^+	9460	1057	1045	IR+R
2U1	$\Sigma^+ + \Delta$	7518	1330	1340	IR+R
U1 + U3	Σ^+	6157	1624.06	1690	IR+R
(U3- U1)+ 4U2	$\Sigma^+ + \Delta + \Gamma$	4878	2050	2068	IR+R
3U2 + U3	$\pi + \Phi$ $\Sigma^+ + \Delta$	4310	2320	2311	IR+R
3U1 + U3	$\Sigma^+ + \Delta + \Gamma$	4232	2363	2385	IR+R
2(U3–U1)+4U2	$\Sigma^+ + \Delta + \Gamma$	4166	2400	2438	IR+R
U1 +4U2+ U3		2990	3344	3403	IR+R

IR : الحزم نشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء, R : الحزم نشطة في طيف رامان

جدول رقم (2) يبين تشخيص الحزم الالكترونية للجزيئة كلوريد النيكل $NiCl2 . 6H2O$ Nickel chloride

Wave length (nm)	Wave number cm^{-1}	Assignment
202.3	49431	$n \longrightarrow \sigma^*$
394.4	25354	$n \longrightarrow \pi^*$
720.8	13873	$n \longrightarrow \pi^*$

الأستنتاجات

تمت دراسة وتشخيص الحزم العائدة لجزيئة كلوريد النيكل $NiCl_2.6H_2O$ Nickel chloride في منطقة الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية . اذ اثبتت الدراسة أن الاهتزازات الأساسية للجزيئة $\nu_1\ (\Sigma^+), \nu_2(\pi), \nu_3\ (\Sigma^+)$, كانت نشطة في طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان مما يعكس التناظر الضعيف لهذا الجزيء . اذ يمتلك الجزيء مستوى تماثل على المحور الأساس (D) عدد لا نهائي من المستويات الواقع فيها المحور الأساسي 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 الأساسية $(\nu_2(\pi)$ وكذلك تم تشخيص جميع الحزم الأساسية والفوقية والتجميعية وحزم الفروق , وتم كذلك تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية التي تقع عند الطول الموجي (202.3) نانوميتر والتي يقابلها العدد الموجي (49431) اسم . ويعود الى الانتقال الالكتروني (

($n \longrightarrow \sigma^*$) 7/8 (2) والحزمتان اللتان تقعان عند الطولين الموجيين 720.8, 394.4 نانوميتر واللذان يقابلهما العددان الموجيين (13873, 25354) سم$^{-1}$ فانهما يعودان إلى الانتقال الالكتروني ($n \longrightarrow \pi^*$) وبذلك فان الجزيئة كلوريد النيكل Nickel chloride $NiCl_2.6H_2O$ نشاطا في منطقتي الاشعة المرئية وفوق البنفسجية الفراغية والقريبة . اعتمد الشكل (1) في تحديد طيف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والذي يبين الحزم الاهتزازية الأساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق الجزينة كلوريد النيكل كلوريد النيكل Nickel chloride NiCl2 . 6H2O اذ كان المحور العمودي يمثل النسبة المئوية للانتقال (%) Transmission والمحور الأفقي اللاعداد الموجبة التي يمكن من خلالها تحديد قعر الموجة والذي يمثل النشاط الاهتزازي في تلك النقطة ويكون اكثر دقة من الطول الموجي (21) . اما الشكل (2) فيمثل النشاط لحزم الانتقال الالكترونية الجزينة كلوريد النيكل , $NiCl_2$ Nickel chloride $6H_2O$ اذ ان المحور العمودي للشكل يكون للامتصاص والمحور الأفتي يكون للطول الموجي الذي يقاس بالنانوميتر.

References

[1] G.Herzberg " Infrared and Raman Spectra II D.Van Mostrand Co.Inc , New York (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 . phy's . (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 Matsimora 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 2 11 11 11 6 AR

[15] V.I. Goriletsky , A.J. Mitichkin LE 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 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 Inorganic molecules in UV - vis - IR range of spectrum , College of education AlMustansiryah University (2014)

[22] المعموري خالد حسن , مريم سمير " دراسة 22- اطياف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية الجزينة كلوريد المنغنيز $MnCl_2$ بحث علمي تم نشره في المؤتمر الحادي والعشرين لكلية التربية / الجامعة المستنصرية ، نيسان 2015.