دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية لجزيئة سيانيد الخارصين **Zn(CN)2 .**

د . خالد حسن المعموري
أستاذ مساعد , قسم الفيزياء , كلية التربية , الجامعة المستنصرية , بغداد , العراق
د . محسن صلبوخ ارهيف
أستاذ مساعد , قسم الفيزياء , كلية التربية , الجامعة المستنصرية , بغداد , العراق
مريم سمير عبد الستار
بكلوريوس فيزياء ، قسم الفيزياء , كلية التربية , جامعة بغداد

الخلاصة

تمت دراسة أطياف جزيئة سيانيد الخارصين Zn(CN)2 Zine cyanide في مدى الطيف الواسع (40000 – 600 cm^{-1}) ومنها تحت الحمراء المتوسطة وتم تشخيص حزم الامتصاص للانتقالات الأساسية ضمن هذه المنطقة إلى اهتزاز مط الأواصر المتماثل (1U A1)ومط الأواصر غير المتماثل (1U B1) وانحناء الزوايا المتماثل (2U A1)وجميعها اهتزازات غير منحلة وتكون جميعها نشطة في مجال الأشعة تحت الحمراء ورامان وذلك بسبب التناظر الضعيف لهذه الجزيئة . وتم تشخيص حزم النغمة التوافقية وحزم المجموع وحزم الفروق للجزيئة Zn(CN) 2 عند الأعداد الموجية الأتية :
(951 , 3800 , 3745 , 3552 , 3278 , 3181 , 2891 , 2391 , 1700 ,1635 , 1250 , 1136 cm $^{-1}$) تم دراسة وتشخيص الحزم في مدى الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لهذه الجزيئة ، وفسرت حزم الانتقالات الالكترونية عند الطول الموجي (267.2 , 228 nm) إلى الانتقال الالكتروني ($\pi - \pi^*$) ، وكذلك فسرت الحزم التي تقع عند الأطوال الموجية (334 , 300nm) والتي يقابلها الأعداد الموجية (26940 , 33333 cm $^{-1}$) إلى الانتقال الالكتروني . ($n - \pi^*$)

الكلمات المفتاحية : سيانيد الزنك ، تحليل مجموعة العوامل ، التحليل الطيفي الاهتزازي ، الأشعة فوق البنفسجية / المرئية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء .

Infrared , Mid infrared and Uv - visible Spectra Study of Zinc Cyanide molecular Zn (CN) 2

Dr. Khalid Hassan Abd
Assistant Prof. Phys. Department, College of education, Al-Mustansiriyah University.
Muhssen S. E.Al – Amshani
Assistant Prof. Phys. Department, College of education, Al - Mustansiriyah University
Maryam Samir Abd - Al Sattar
Bachelors, Phys. Department, College of education, Baghdad University, Iraq

Received 18 May 2014 ; Accepted 29 September 2014

Abstract

UV, VIS, MIR, IR and Raman spectra have been studied for zinc cyanide molecule Zn (CN)2, in wide range (40000 -600 cm $^{-1}$) and specially in MIR-IR range.Assignment was achieved for the fundamental vibrational bands of Zn (CN)2 to symmetry stretching U1 (A1) anti – symmetry stretching U3 (B1) and bending U2 (A1) where all these bonds are non-degenerate, and though it has activity in IR and Raman and which explains the weakness in symmetry of this molecule, the fundamental bonds for the molecule is Centered at these wave numbers:

(3800, 3745, 3552, 3278, 3181, 2891, 2391, 1700, 1635, 1250, 1136, 95 cm $^{-1}$)

The UV and Visible spectra of the Zn (CN)2, shows band centered at (228, 267.2 nm) corresponding to (45859, 37425 cm $^{-1}$) being due to the electronic transition ($\pi - \pi^*$) and (300 334) nm, (33333, 25940) cm $^{-1}$ being due to the electronic transition (n - π^*).
Keywords: Zinc cyanide, factor group analysis, vibrational spectroscopy, UV/Vis and IR spectroscopy

المقدمة

جزيئة سيانيد الزنك : Zn (CN)2 هي جزيئة لا عضوية متعددة الذرات لا خطية إذ ينتمي الجزيء Zn (CN) 2 الثلاثي الذرات الى المجموعة النقطية (Point Group C2 U) ويمكن حساب الأنماط الاهتزازية الداخلية (Internal Vibrational modes) بالعلاقة (N3-6) وهي ثلاث اهتزازات لمجموعة التناظر كون الجزيء لا خطي فتكون عدد الأنماط الاهتزازية لمط الأواصر (Vibrational Stretching bonds) بالعلاقة (N - 1) وتكون اهتزازين بواقع اهتزاز مط متناظر (Symmetry stretching) U1 (A1) واهتزاز مط غير متماثل ((Antisymmetric stretching U3 (B1) أما الأنماط الاهتزازية لانحناء الزوايا بين الأواصر (Vibrational bending bond) تعطى بالعلاقة (N2-5) وهي اهتزاز واحد للانحناء متماثل (. [1-5] U2 (A1) bending vibration)

الشكل (1) يمثل الأنماط الاهتزازية لجزيئة سيانيد الزنك (Zn (CN2 ، تكون حزم الاهتزاز التي يرافقها تغيير في قيمة عزم ثنائي القطب (dipole moment) نشط في مجال طيف الأشعة تحت الحمراء ، تكون هذه الحزم نشطة في مجال طيف رامان إذا رافقها تغيير في قيمة أو اتجاه مؤثر الأستقطابية (Polarizability tenser) ، فالجزيئات التي لها مركز تماثل تكون اهتزازاتها نشطة في مجال اشعة رامان و غير نشطة في مجال الأشعة تحت الحمراء والعكس صحيح . [6] , [5]
ففي جزيئة سياتيد الزنك : (Zn (CN2 اللاخطية الذي ينتمي إلى المجموعة النقطية C2U لا يمتلك مركز تماثل لذا تكون جميع اهتزازات مط الاصرة المتماثل U1 (A1) ومط الأصرة الغير متمايل U3 (B1) وثني الزوايا المتماثل U2 (A1) لا تكون جميعها نشطة في طيفي مجال الأشعة تحت الحمراء ورامان . [3-6]

إن طبن الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان كونان تقنيتان متكاملتان لدراسة الأنماط الاهتزازية للجزيئية . [7-12]
في هذا البحث تم دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء IR وتحت الحمراء المتوسطة MIR -IR والمرئية Vis وفوق البنفسجيةUV ، وتم كذلك تشخيص حزم الاهتزازات الأساسية Fundamentals vibrations والنغمة الفوقية Overtones وحزم المجموعة الجمع combinations وحزم الفروق Difference bands وكذلك تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية Electronic transitions لهذه الجزيئة . [9-11-25]

الجزء العملي والأجهزة المستخدمة

استخدم في هذه الدراسة جزيئة مادة سيانيد الزنك Zn (CN)2 : Zinc Cyanide بنقاوة عالية جدا 99.9 % المجهز من شركة BDH الأنكليزية .

تم الاستعانة بالأجهزة الاتية لغرض الحصول على النتائج المطلوبة : 1

1- جهاز FT - IR موديل (lso 9001) المصنع من شركة Shimadzu اليابانية لغرض الحصول على قياسات الانتقالات الاهتزازية لطيف الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لمادة سيانيد الزنك : Zn (CN)2 . و جهاز مكبس الأقراص 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 أدخل بعدها إلى جهاز ال FT - IR .

2- جهاز (UV - Vis spectrophotometer) المصنع في شركة Varian الأسترالية موديل (Cary 100 conc) لغرض دراسة الانتقالات الالكترونية الحاصلة وذلك ضمن الطيف المرئي وفوق البنفسجي للمادة ، وبعد حساب انعكاسية المذيب (الماء النقي) كمقياس صفري لقياس انعكاسية سيانيد الزنك بعد إذابته كليا بالماء القاعدي ، تم الحصول على محلول رائق للمركب لدراسة طيف الأنعكاس لمحلول المركب في منطقة الانتقالات الاهتزازية والالكترونية .

تم استخدام ملح KBr في عملية الحصول على القرص المضغوط لامتلاكه خاصية تماسك عالية وكذلك لأنه لا يؤثر على قياسات الأشعة تحت الحمراء للمركب لعدم امتلاكه طيفا في منطقة الاشعة تحت الحمراء . [14-15]

النتائج والمناقشة

في الدراسات السابقة لمدى الحزم الأساسية لقياس طيف جزيئة سيانيد الخارصين Zn (CN)2 والجزيئات المتماثلة فقد اظهر طيف مط الأواصر المتماثل U1 (A1) ومط الأواصر الغير متماثل U3 (B1) وكلاهما غير منحل (non - degenerate) وثني الزوايا المتماثل U2 (A1) غير منحل كذلك . [1-3]

أن طيف الأشعة تحت الحمراء قد أظهر كلا من الحزم الأساسية لجزيئة سيانيد الخارصين Zn (CN)2 أضافة الى بعض الحزم الأخرى ، الشكل رقم (1) والجدول رقم (1) يوضح هذا الطيف أذ تقع الاهتزازات U1 (A1) , U2 (A1) , U3 (B1) الأساسية لجزيئة سيانيد الخارصين Zn (CN)2 عند الأعداد الموجية الآتية :

(2216.21 , 459 , 1384.89 cm^{-1}) على التوالي ، تم تشخيص الحزم المؤتلفة عند الأعداد الموجية الأتية :

3800, 3745, 3552, 3278, 3181, 2891, 2391 cm^{-1}

ويقابلها الأطوال الموجية الأتية :

2630, 2670, 2815, 3050, 3150, 3460, 4180 nm على التوالي ، والتي تعود على التوالي إلى الانتقالات الاهتزازية الأتية:

U1 + 3U2, 2U1 + 2U2, 3U2 + U3, U1 + 4U2, 2U2 + U3, U1 + 3U2, U1 – 2U2

كذلك تم تشخيص حزم القروق عند الأعداد الموجية الأتية :

1700, 1635, 1250, 1136 cm^{-1}

ويقابلها الأطوال الموجية الأتية :

5900, 6110, 8000, 8800 mn على التوالي ، والتي تعود على التوالي إلى الانتقالات الاهتزازية الأتية:

U3 - U2, U1 - 4U2 +U3, U3 - U1 + U2, U3 – U1 + U2

تم تشخيص الحزمة الفوقية (Overtone) عند العدد الموجي (915 ¯ ¹cm) ويقابله الطول الموجي (10510 nm) يعود الى الانتقال الالكتروني U22

الشكل (2) والجدول (1) يبينان الحزم الأهتزازية الأساسية والتجميعية و الفوقية وحزم الفروق لجزيئة سيانيد الخارصين . Zn (CN)2

الحزمتان اللتان تقعان عند الأطوال الموجية (267.2 , 228 nm) واللتان يقابلهما العددين الموجيين (37425 , 45859 ¯ ¹cm) فهما يعودان إلى الانتقال الالكترون ($\pi - \pi^*$) والحزمتان اللتين تقعان عند الأطوال الموجية (334 , 300 nm) والتي يقابلها الأعداد الموجبة (25940 , 33333 ¯ ¹cm) تعودان إلى الانتقال الالكتروني نوع ($n - \pi^{*-}$) [13,17,22] .

تم تحديد نشاط الحزم الاهتزازية ونشاط الحزم الانتقالات الالكترونية باستخدام الملحق رقم (1) والملحق رقم (2) على التوالي لأنهما مترابطان . [1,16]

الاستنتاجات

تمت دراسة وتشخيص الحزم العائدة لحزيئة سيانيد الخارصين : Zn (CN)2 في منطقة الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية. أثبتت الدراسة بان الاهتزازات الأساسية للحزيئة , U2 (A1) , U1 (A1) U3 (B1) كانت نشطة في طيف الأشعة تحت الحمراء و رامان مما يعكس التناظر الضعيف لهذا الجزيء . وكذلك تم تشخيص جميع الحزم الأساسية و الفوقية و التجميعية وحزم الفروق وتم كذلك تشخيص حزم الانتقالات الإلكترونية التي تقع عند الطولين الموجيين (267.2 , 228 mn) والتي يقابلها العددين الموجين (37425 , 45859 ¯ ¹cm) وهما يعودان الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) ، وكذلك الحزمتين اللتان تقعان عند الطولين الموجيين (334 , 300 nm) ويقابلهما العددين الموجيين (25940 , 33333 ¯ ¹cm) على التوالي والتي ها إلى سال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) .

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, Tsyashehen Ko and E.M. Verlan J.sor.Phys. Solid 13(3),767 (1971).

[4] I. M. Mills .Mol. Phys. (GB).61(3), 711 (1987).

[5] C.N. Banwell" Fundamentals of Molecular Spectroscopy " MC Graw-Hill- London (1972).

[6] M. A. Lopez -Bote and S. Montero J. of Raman spectra 9(6), 386 (1980).

[7] R. Kawashima K. Katsukiand K. Suzuki Phys. status Solid, 129(2), 697 (1985)

[8] J. M. Dudik, C.R. Johnson SA. Asher, J. Chem.Phys. 82(4) 1732 (1985).

[9] R. K. Khanna, M. H. Moore , Elsevier, Spectrochimica Part A 961-967 (1999).

[10] T. I. Matslmora Phys-Status. Solids .33, 547 (1969).

[11] D. Krishnamur, Raman research institute, Bangalore, Memoir No. 84, Bangalore 6 ,(1956).

[12] C. Veas , J. L. M. C. Hale J. Am. Chem soc. 111(18) ,7042(1990) 11- Yan . Lichang wang Yinting Yan - Mag Vang tetametall .sin 24, 356 (1989) .

[13] A.Naidja, p. M. Huang, D. W. Anderson, C. Van Kessel, Society for Applied Spectroscopy, Volume 56, (2002).

[14] T.S. Ahn "Self- absorption correction for solid- state photoluminescence quantum yields obtained from integration sphere measurement " Review of scientific Instruments, Vol.78, p. p. (86 – 105), (2007).

[15] Chunming Su, Donald L. Suarez, The Clay Minerals Society,Vol. 45, No.6, 814-825 (1997).

[16] R, Winkler, R. Berger, M. Manca , J. Hulliger , E. Weber, M. A. Loi , and C. Botta "Organic Host – Guest Crystals " Chem -Phys. - journal, Vol13 ,p. p. (96 – 98), (2012).

[17] S.R. Pujari " Preparation and characterization of green light emitting naphthalene luminophors" Department of Chemistry, DBF Dayanand College of Arts of Science India (2012).

[18] 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).

[19] J. Garcia Sole', L. E. Bausa' & D. Jaque "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids " John Wily & sons, Ltd, Madrid, Spain (2005).

[20] Foziah A. Al-Saif, Moamen S. Refat, Journal of Chemical and pharmaceutical research, Issue No. 0975-7384, (2011).

[21] M.T. Valder and E. Pina, Revista Mexicana de fisica 52(3),220-229 (2006)

[22] Peter Larkin, "Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral instruction s", Elsevier, 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA (2011)

[23] M A. Al-Khalid, A. A. Taha, JKAU Sci, Vol.20, No. 1, pp:111-122 (2008).

[24] J. Garcia Sole, L.E. Bausa and D. Jague,"An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic Solids" John Wiley & Sons, Ltd, Madrid, Spain (2005).

الجدول رقم (1) حزم الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة سيانيد

الخارصين Zn (CN)2

Assignment	Symmetry type (species)	Wave length (nm)	Frequency cm $^{-1}$		Activity
			Observed	Calculated	
U1	A1		1384.89		IR* + R*
U2	A1		459		IR* + R*
U3	B1		2216.21		IR* + R*
U1 + 3U2	A1	2630	3800	3764	IR* + R*
2U1 + 2U2	A1	2670	3745	3698	IR* + R*
3U4 + U3	B1	2815	3552	3596	IR* + R*
U1 + 4U2	A1	3050	3278	3225	IR* + R*
2U2 + U3	B1	3150	3181	3136	IR* + R*
U1 + 3U2	B1	3460	2891	2762	IR* + R*
U1 + 2U2	A1	4180	2391	2302	IR* + R*
U3	B1	4340	2300	2216.21	IR* + R*
U3 - U2	B1	5900	1700	1757	IR* + R*
U1 - 4U2 + U3	B1	6110	1635	1749	IR* + R*
U3 - U1 + U2	B1	8000	1250	1291	IR* + R*
U3 – U1 + U2	B1	8800	1136	1291	IR* + R*
2U2	A1	10510	951	918	IR* + R*

الجدول رقم (2): يبين تشخيص الحزم الالكترونية لجزيئة سيانيد الخارصين Zn (CN)

Wave length (nm)	Wave number cm^{-1}	Assignment
228	45859	$\pi \rightarrow \pi^*$
267.2	37425	$\pi \rightarrow \pi^*$
300	33333	$n \rightarrow \pi^*$
334	25940	$n \rightarrow \pi^*$
446.7	22386	$n \rightarrow \pi^*$

ملحق رقم 1

$\upsilon_1 + 2\upsilon_2$	$A_1 . A_1^2 = A_1$
$\upsilon_3 - \upsilon_1 + \upsilon_2$	$B_1 . A_1 . A_1 = B_1 . A_1 = B_1$
$2\upsilon_1$	$A_1^2 = A_1$
$3\upsilon_4 + \upsilon_3$	$B_1^3 . A_1 = B_1 . A_1 = B_1$

ملحق رقم 2

Point Group	Vibrations (Excited)	Resultant States
C_{2v}	$A_1 . B_1$	B_1
	$A_2 . B_2$	B_1
	$A_1 . A_1$	A_1