

## دراسة طيفية للأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية لجزيئة كلوريد الكوبلت (Cobalt chloride) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

خالد حسن عبد المعموري

قسم الفيزياء ، كلية التربية، الجامعة المستنصرية ، بغداد ، العراق

استلام البحث 2016/ 2/24

قبول النشر 2017/4/10



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

### الخلاصة :

تمت الدراسة الطيفية لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) في مدى الطيف الواسع (410 - 40000)  $\text{cm}^{-1}$  ومنها الأشعة تحت الحمراء المتوسطة، وتم تشخيص حزم الامتصاص للانتقالات الأساسية ضمن هذه المنطقة الى مط الاواصر المتماثل ( $\Sigma^+$ )  $U_1$  ومط الاواصر غير المتماثل ( $\Sigma^+$ )  $U_3$  وهي اهتزازات غير منحلة، وأنحاء الزوايا المتماثل ( $\pi$ )  $U_2$  التثائي الانحلال doubly degenerate وجميع هذه الحزم نشطة في مجال الأشعة تحت الحمراء ورامان وذلك بسبب التناظر الضعيف لهذا الجزيئ. وتم تشخيص حزم النغمة التوافقية وحزم المجموع وحزم الفروق لجزيئة كلوريد الكوبلت ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) عند الاعداد الموجية الآتية:

$\text{cm}^{-1}$  (3364 , 2410 , 2386, 2091 , 1616.35 , 1375 , 1340 , 1115 , 795 , 685 , 615 )  
والتي يقابلها الاطوال الموجية الآتية :

(2972 , 4149 , 4191 , 4782 , 6186 , 7272 , 7462 , 8968 , 12578 , 14598 , 16260) nm  
تمت دراسة وتشخيص الحزم في مدى الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لهذه الجزيئة ، وفُسرَت حزم الانتقالات الالكترونية عند الطول الموجي ( 205.7 ) نانوميتر ( $48614 \text{ cm}^{-1}$ ) الى الانتقال الالكتروني ( $n \rightarrow \sigma^*$ )  
والطول الموجي (512) nm ( $19531 \text{ cm}^{-1}$ ) الى الانتقال الالكتروني ( $n \rightarrow \pi^*$ ).

**الكلمات المفتاحية:** طيف الأشعة تحت الحمراء، طيف رامان، الأنماط الاهتزازية، الطيف المرئي، وطيف فوق البنفسجي، كلوريد الكوبلت .

### المقدمة:

bonds) وتعطى بالعلاقة (4N-2) ، فهما اثنان والمتمثل بالاهتزاز  $U_2(\pi)$  ثنائي الانحلال (doubly degenerate) [5 -1] 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 tensor) تكون الاهتزازات نشطة في طيف رامان . ففي الجزيئات التي لها مركز تماثل تكون اهتزازاتها نشطة عند طيف الأشعة تحت الحمراء وغير نشطة في طيف رامان والعكس بالعكس للترددات الأساسية [6,5]

ان جزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) هي جزيئة لا عضوية متعددة الذرات خطية اذ ينتمي الجزيء الثلاثي الذرات الى المجموعة النقطية (point group) ( $D_{\infty h}$ ) ويمكن حساب الانماط الاهتزازية الداخلية (Internal Vibrational Modes) بالعلاقة (5N-3) وهي اربعة اهتزازات لمجموعة التناظر وذلك لأن الجزيء خطي فتكون عدد الانماط الاهتزازية لمط الاواصر (Vibrational Stretching bonds) بالعلاقة (N-1) تكون اهتزازان بواقع اهتزاز مط متناظر ( $\Sigma^+$ )  $U_1$  (symmetry Stretching) \* ، واهتزاز مط غير متناظر Anti - symmetry stretching  $U_3(\Sigma^+)$  \* ، اما الانماط الاهتزازية للأنحاء بين الأواصر (Vibrational bending

طن) في جهاز الضغط تم الحصول على قرص مضغوط للمركب ، ادخل بعدها الى جهاز FT-IR جهاز (UV-vis , spectrophotometer) 2. 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) بوصفه مقياساً صفرياً لقياس انعكاسية جزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) .

بعد اذابته كلياً بالماء القاعدي ، تم الحصول على محلول رائق للمركب الحامضي لدراسة طيف الانعكاس لمحلول المركب في منطقة الانتقالات الاهتزازية والالكترونية . تم استعمال ملح (KBr) في عملية الحصول على القرص المضغوط لامتلاكه خاصية تماسك عالية وكذلك لانه لا يؤثر في قياسات الاشعة تحت الحمراء للمركب لانه لا يملك طيفا في منطقة تحت الحمراء [12,11].

### النتائج والمناقشة:

في الدراسات السابقة لمدى الحزم الاساسية لقياس طيف جزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) والجزيئات المماثلة، اظهر الطيف، مط الاواصر المتناظر ( $\Sigma^+$ ) U1 ، ومط الأصرة غير المتناظر ( $\Sigma^+$ ) U3 وكلاهما غير منحل Singly-degenerate، وثني الزوايا المتناظر ( $\pi$ ) U2 الثنائي الانحلال [1-3].

ان طيف الاشعة تحت الحمراء قد اظهر كلاً من الحزم الاساسية لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) ، فضلاً الى بعض الحزم الاخرى ، الشكل (1) والجدول (1) يوضحان هذا الطيف ، اذ اظهر الحزم التي عند الاعداد الموجية الاتية :

(3364,2410,2386,2091,1616.35,1375,1340,1115,795,685,615) cm<sup>-1</sup> .  
والتي تقابلها الاطوال الموجية الاتية  
(2971,4191,4782,6186,7272,7462,8968,12578,14598,16260) nm على الترتيب والتي فسرت الى الانتقالات الاهتزازية الاتية :

( 2U1 - ، 3U2 ، [3U3 - (2U1 + U2) ] ، U1 ، U3 ، U2 ) ، (U3 - U2) ، (2U1 - U2) ، (3U1 + U2 ، (3U1 + U2) ، (3U3 - 2U1) ، 3U3 ) ،

الشكل (1) والجدول (1) يبينان الحزم الاهتزازية الاساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) .

الشكل (1) يمثل الانماط الاهتزازية لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) في جزيئة كلوريد الكوبلت الخطية التي ينتمي نشاط اهتزازاتها الى المجموعة النقطية ( point group ) (D<sub>oh</sub>) تمتلك مركز تماثل لذا تكون جميع اهتزازات مط الأصرة المتناظر ومط الأصرة غير المتناظر وثني الزوايا المتناظر 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]

في هذا البحث تمت 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 [9-11].

تم في هذه الدراسة ربط المناطق 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 هي الوحيدة التي شملت مدى واسعا من الطيف الكهرومغناطيسي، اذ تم ربط المناطق الطيفية الواسعة بتشخيص جميع الاهتزازات بشكل متكامل على عكس جميع الدراسات السابقة التي اقتصرت بمنطقة طيفية واحدة .

\* نشاط الحزم في طيف رامان .

\*\* نشاط الحزم في منطقة الاشعة تحت الحمراء .

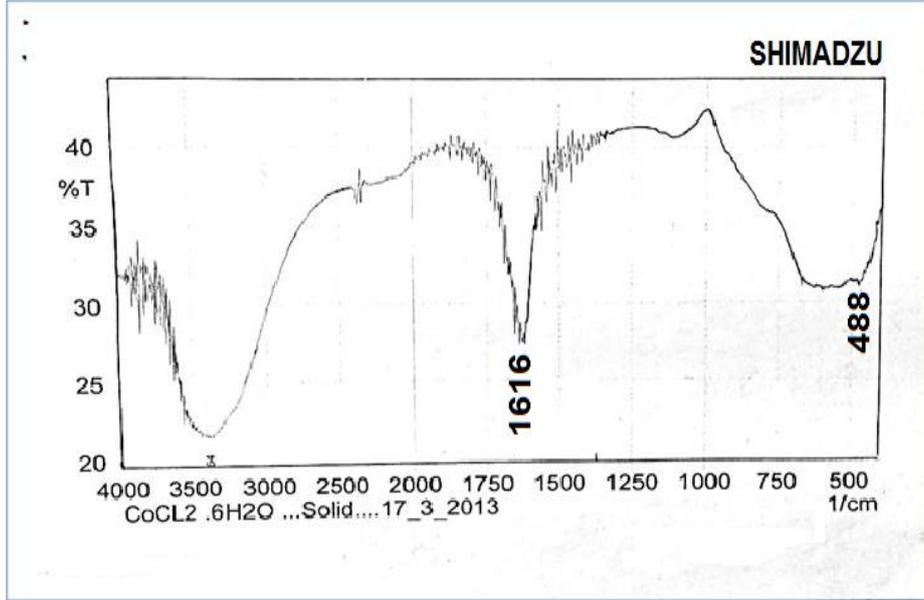
### الجانب العملي والاجهزة المستعملة

استعملت في هذه الدراسة جزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) بنقاوة عالية جدا % 99.9 المجهزة من شركة (BDH) الانكليزية وتم استعمال الاجهزة الاتية لغرض الحصول على النتائج المطلوبة:

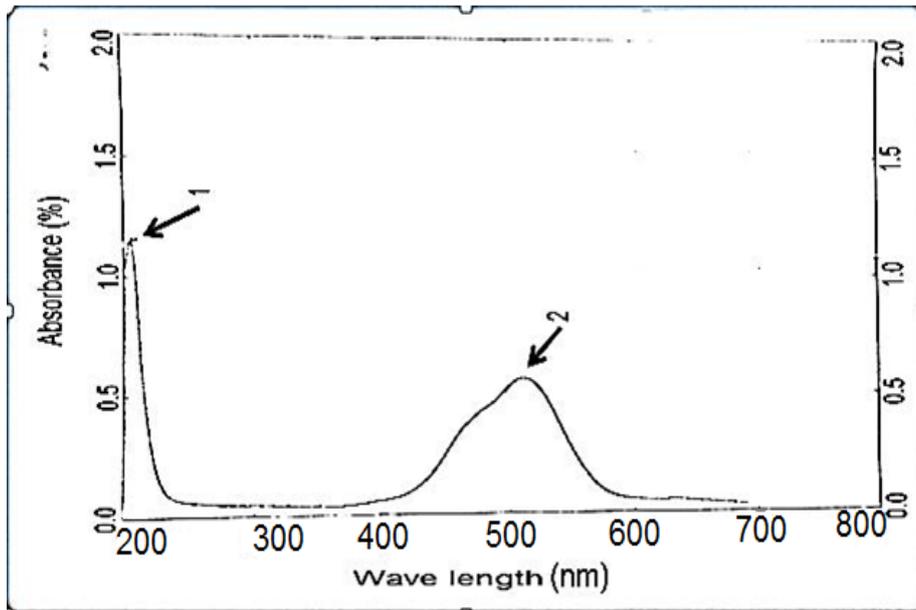
1. جهاز FT-IR موديل (Iso 9001) المصنع من شركة (shimadzu) اليابانية لغرض الحصول على قياسات الانتقالات الاهتزازية لطيف الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O) وجهاز مكبس الاقراص (pressing disc) لضغط مسحوق المركب بعد سحقه مع ملح (KBr) في هاون خاص ، يضغط المسحوق جيدا تحت ضغط ( 10

( $n \rightarrow \sigma^*$ ) و ( $n \rightarrow \pi^*$ ) على التوالي. تم تحديد نشاط الحزم الاهتزازية ونشاط حزم الانتقالات الالكترونية بأستعمال الملحق رقم (1) والملحق رقم (2) على التوالي لانهما مترابطان [13].

اما الحزمتان اللتان تقعان عند الطولين الموجيين nm (205.7 , 512)، واللذان يقابلهما الاعداد الموجية  $cm^{-1}$  (48614 , 19531) على التوالي فتعودان الى الانتقاليين الالكترونيين



شكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والذي يبين الحزم الاهتزازية الاساسية والتجميعية والفوقية وحزم الفروق لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )



شكل (2) يبين نشاط حزم الانتقالات الالكترونية لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )

جدول (1) حزم الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة كلوريد الكوبلت (Cobalt chloride)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Assignment	Symmetry type species	Wave length nm	Frequency $\text{cm}^{-1}$		Activity
			Observed	Calculated	
U1	$\Sigma^+$	-----	659	-----	IR+R
U2	$\pi$	-----	467	-----	IR+R
U3	$\Sigma^+$	-----	1135	-----	IR+R
U1	$\Sigma^+$	16260	615	659	IR+R
U3 - U2	$\pi$	14598	685	668	IR+R
2U1 - U2	$\pi$	12578	795	851	IR+R
U3	$\Sigma^+$	8968	1115	1135	IR+R
2U1 - 2U2	$\Sigma^+ + \Delta$	7462	1340	1336	IR+R
3U2	$\pi + \Phi$	7272	1375	1401	IR+R
3U3-(2U1+ U2)	$\pi$	6186	1616.35	1620	IR+R
3U3 - 2U1	$\Sigma^+$	4782	2091	2087	IR+R
3U1 + U2	$\pi$	4191	2386	2444	IR+R
3U1 + U2	$\pi$	4149	2410	2444	
3U3	$\Sigma^+$	2972	3364	3405	IR+R

IR الحزم نشطة في طيف الأشعة تحت الحمراء  
R الحزم نشطة في طيف رامان .

جدول (2) يبين تشخيص الحزم الالكترونية لجزيئة كلوريد الكوبلت (Cobalt chloride)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Wave length (nm)	Wave number $\text{cm}^{-1}$	Assignment
205.7	48614	$n \longrightarrow \sigma^*$
512	19531	$n \longrightarrow \pi^*$

## المصادر:

- [1] Herzberg, G. 1945. Infrared and Raman Spectra II. D. Van Nostrand, Co. Inc, New York.
- [2] Banwell, Colin N; and Elaine M. Mc Cash .1994. Fundamentals of Molecular spectroscopy Mc Graw – Hill –London.
- [3] Wang, Y. and X. F. Li.; 2009. Microstructure and optical absorption of FeS2 films formed by sulfurizing precursive iron of virious crystallite scales, L. Meng, Materials Research Bulletin, 44 (2) : 462 – 467 .
- [4] Won choi, Jae.; Gouri cheruvally.; HYO-Jum. Ahn.; Ki-Won Kim and Jou-Hyeon Ahn 2006. Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS2 batteries with natural pyrite cathode Journal of power sources, 163, Issue 1, p.p. 158-165.
- [5] ABED, KH. H.; 2016. A study of IR, Mid IR, visible and UV spectra of  $\text{MnCl}_2$  molecule Atti della Fondazione Giorgic Ronchi Italy.

## الاستنتاجات :

تمت دراسة وتشخيص الحزم العائدة لجزيئة كلوريد الكوبلت ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) في منطقة الأشعة تحت الحمراء وتحت الحمراء المتوسطة والمرئية وفوق البنفسجية .  
اذ اثبتت الدراسة ان الاهتزازات الاساسية للجزيئة  $U_1(\Sigma^+)$  ،  $U_2(\pi)$  ،  $U_3(\Sigma^+)$  ، كانت نشطة في طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان مما يعكس التناظر الضعيف لهذا الجزيء .  
اذ يمتلك الجزيء مستوى تماثل على المحور الاساس ( $D_{\infty}$ ) وهو عدد لا نهائي من المستويات الواقع فيها المحور الاساسي السابق، ويوجد هناك عدد لا نهائي من مجاميع التماثل المنحلة ، اذ من الممكن قياسها بواسطة طيف درجات الحرارة الواطنة ، كما وأن هناك خطوط طيفية جديدة في منطقة اهتزازات الانحاء الاساسية  $U_2(\pi)$  .  
وكذلك تم تشخيص جميع الحزم الاساسية والفوقية والتجميعية وحزم الفروق، وتم تشخيص حزم الانتقالات الالكترونية التي تقع عند الطولين الموجيين ( 205.7 , 512 ) نانوميتر واللذين يقابلها العدان الموجيان  $\text{cm}^{-1}$  ( 48614 , 19531 ) على الترتيب ، وهما يعودان الى الانتقالات الالكترونية (  $n \longrightarrow \sigma^*$  ) و (  $n \longrightarrow \pi^*$  ) على التوالي .

وبذلك فإن لجزيئة كلوريد الكوبلت Cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) نشاطا في منطقتي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية الفراغية والقريبة.

- [10] Goriletsky, V.I.; Mitichkin, A.I.; Belenko, L. E.; Rebrova, T. P. 2001 Ir spectroscopy of KBr salt and crystals Institute of single semiconductor physics, National Academy of Science of Ukraine Kharkiv .
- [11] Carica sole, J.; Bausa, L. E. and Jaque, D. 2005. An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic solids John Wiley and Sons, Ltd, Madrid, Spain.
- [12] Peter L.; 2011. Infrared and Raman spectroscopy principles and Spectral instruction Elsevier, 225 Wyman street, Waltham, Ma 02451, USA.
- [13] Abed AL-Sattar, M. S. 2014. Study the absorption spectra of some Inorganic molecules in UV-vis-IR range of spectrum, MSc Thesis, University of Mustansiriyah, Iraq, p.p. 1-165 (in Arabic).
- [6] Sigeyuki, Nakamura.; and Akio Y. 2001. Electrodeposition of pyrite (FeS<sub>2</sub>) thin films for photovoltaic cells Solar Energy Materials Solar Cells, 65: p.p. 79-85 Issues 1-4 .
- [7] Ahn, T. S.; 2007. self –absorption Correction for solid –state photo luminescence quantum yields obtained from integration sphere measurement Review of scientific instruments, 78 : p.p. 86-105 .
- [8] Winkler, R.; Berger. R.; Manca, M.; Hulliger, J.; Weber, E.; Loi, M. A and Botta, C. 2012. Organic Host - Guest Crystals Chem-phys –journal, 13: p.p. 96-98.
- [9] Pujari, S. R. 2012. Preparation and characterization of green light emitting naphthalene luminophors Department of chemistry, DBF Dayanand college of Arts of science, India.

## Infrared, Mid infrared and UV-Visible spectra study Cobalt chloride $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molecule

*Khalid Hassan Abed*

Physics Department, College of Education, AL-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq.

Received 24/2/2016

Accepted 10/4/2017

### Abstract:

IR, MIR, UV – Visible spectra have been studied for Cobalt chloride molecule ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) compound, In wide range spectra ( $40000 - 410$ )  $\text{cm}^{-1}$  specially MIR range.

Assignment were achieved for the fundamental vibrational bands of ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) to symmetry stretching  $U_1(\Sigma^+)$  Anti – symmetry stretching  $U_3(\Sigma^+)$ , these bands are non-degenerate , and the bending band is  $U_2(\pi)$  is doubly degenerate though 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

(615, 685, 795, 1115, 1340, 1375, 1616.35, 2091, 2386, 2410, 3364)  $\text{cm}^{-1}$  which are corresponding to wave lengths

(16260, 14598, 12578, 8968, 7462, 7272, 6186, 4782, 4191, 4149, 2972 ) nm

The UV and visible spectra of the shows bands centered at (205.7) nm , (48614)  $\text{cm}^{-1}$  due to the electronic transition ( $n \longrightarrow \sigma^*$ ) , other band centered at (512) nm, (19531)  $\text{cm}^{-1}$  due to ( $n \longrightarrow \pi^*$ ) electronic transition .

**Key words:** Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, vibrational modes, UV-Visible spectroscopy, Cobalt chloride