دراســــــــة طيـــــفيـــــة لجـــــزيئـــة البنزيـــــــن

الدكتور محمد راضي محمد* و لقاء عبد الامير حميد*

تأريخ التقديم : 1 /2009/4
تأريخ القبول : 1/ 10 /2009

الخلاصة

تم دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية ، المرئية ، تحت الحمراء القريبة ، وتحت الحمراء المتوسطة لجزيئة البنزين والتي تمتلك التركيب الحلقي ذات التناظر العالي والمنتمية للمجموعة التناظرية D6h .

ان التناظر العالي لجزيئة البنزين, حيث امتلاكها للكثير من عناصر التناظر ومن اهمها مركز انقلاب ودوران, يجعل الانماط الاهتزازية للجزيئة اما نشطة (مسموحة) في طيف الاشعة تحت الحمراء او نشطة في طيف تشتت رامان (Raman) وبالتبادل .

وعليه فقد تم تشخيص الحزم الاهتزازية الاساسية (Fundamental Bands) في طيف الاشعة تحت الحمـــــراء المتوسطة وكذلك تم تشخيص بعض الحزم التجميعية (Combination Bands) ضـــمن نفس المـــدى ، بينما لم تظـــهر اي حزم فوقـــيـــة (Overtone Bands) بسبب تناظر الجزيئة العالي.

أما ضمن مدى طيف الاشعة تحت الحمراء القريبة(NIR) ، فقط تم تشخيص حزم اهتزازية تجميعية اخرى ذات طاقة اعلى بينما لم تصل طاقة الاهتزازات الاساسية الى هذا المدى.

اما في المنطقة فوق البنفسجية فقد ظهر قطع في المدى الطيفي ابتداءا من 350nm بســبب الانتقالات الالكترونية من نوع $\pi^* \longleftarrow \pi$ و $\delta^* \longleftarrow \delta$ ،في حين لم تظهــر اي حــزم امتصاص ضمن المنطقة المرئية الممتدة ضمن الاطوال الموجية 400 – 800 نـــانومتر وهــذا مـــا يؤكده عدم وجود لون لمادة البنزين النقية

Spectroscopic Study of benzene molecular

Abstract

The mid Infrared, Near infrared, visible, and Ultra-violet spectra of Benzene molecule have been studied. Since Benzene molecule belongs to D6h point group, with very high symmetry elements, therefore it may be expected for its external vibrations to be either infrared or Raman active only. The mid infrared spectrum of the molecule shows only the active infrared fundamental and combination bands. However no overtone bands have been detected within this region because of its symmetry. The ultra -violet region shows cut off starting at (350 nm) due to $\delta \longrightarrow \delta^*$ and $\pi \longrightarrow \pi^*$ electronic transitions. However no absorption has been observed within visible region (400-800)nm, which is confirmed since pure benzene liquid has no color.

*قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية/ بغداد

https://doi.org/10.30684/etj.28.1.19
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

الاجهزة والمواد المستخدمة

تم استخدام مادة البنزين المجهزة من قبل شركة BHD Chemical الانكليزية بنقاوة اكثر من 99.5% وقد تم استخدام خلية سمكها 100 ميكرون ذات نوافذ من بلورة بروميد البوتاسيوم (KBr Crystal) جيد النفاذية للاشعة تحت الحمراء .

وقد تم استخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية ، المرئية و تحت الحمراء القريبة نوع Lambda-9 مصنع من قبل شركة Perkin Elmer الالمانية . وهو جهاز مزدوج الحزمة (Double Beam),مبرمج ومزود بشاشة مع راسم للطيف ويغطي المدى من(200الى2500)نانومتروالتي تقابل الاعداد الموجية من(50000الى4000) سم$^{-1}$ ، وقد استخدمت خلايا من الكوارتز الجيد النفاذية لهذا المدى بسمك 1 ملم و10 ملم .

اما طيف الاشعة تحت الحمراء فقد تم قياسه بواسطة مطياف نوع Sp1100 مصنع من قبل شركة PYE-UNICUM الانكليزية وهو جهاز مزدوج الحزمة مزود براسم للطيف(Chart recorder) ويغطي المدى الطيفي للمنطقة تحت الحمراء المتوسطة (Mid-Infrared) من (4000الى400) سم$^{-1}$ اي (2500-25000) نانومتر.

المقدمة

جزيئة البنزين من الجزيئات الحلقية (Aromatic Molecule) والتي تشكل ذرات الكاربون الست حلقة سداسية منتظمة التركيب ترتبط هذه الذرات جميعها بذرة هيدروجين سائبة ، وتقع ذرات الجزيئة الاثني عشر في مستوى واحد .

وجزيئة البنزين تنتمي الى المجموعة التناظرية D6h حيث تمتلك كلا من عناصر التناظر التالية :- محور واحد للدوران بزاوية (1C6)o60 عمودي على مستوى الجزيئة , وستة محاور للدوران بزاوية (6C2)o180 تقع في مستوى الجزيئة وعمودي على المحور C6 , ستة مستويات انعكاس (6 δv) عمودي على مستوى الجزيئة , مستوى واحد للانعكاس (1 δh) ينطبق مع مستوى الجزيئة , ومحور واحد للدوران بزاوية (1C2)o180 عمودي على مستوى الجزيئة , ومحور واحد للدوران بزاوية (1C3)o120 عمودي ايضا على مستوى الجزيئة وعنصر تناظري واحد لمحور دوراني – انعكاسي (S6) واخيرا عنصر انقلاب تناظري واحد (i) [1] .

وجزيئة البنزين التي تمتلك اثنا عشر ذرة تمتلك ثلاثين نمط اهتزازي داخلي (internal vibration) (3N-6) حيث Nتمثل عدد ذرات الجزيئة , بعضها للمط المتناظر في الاصرة (Symmetric Stretching Vibrations) وبعضها للمط غير المتناظر (Asymmetric) بينما بعضها الاخر لثني الاصرة (bending vibrations) . بينما تمثل الستة اهتزازات خارجية (External vibrations) ثلاثة منها انتقالية (Transitional Vibrations) وثلاثة دورانية (Rotational Vibrations) [2] .

تكون هذة الاهتزازات اما نشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء (IR active) او نشطة في طيف رامان (Raman active) بسبب امتلاك الجزيئة مركز انقلاب تناظري [3] . وقد اثار التركيب الجزيئي العالي التناظر لجزيئة البنزين فضول الكثير من الباحثين لدراستها طيفا وتركيبا .

فقد تمت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء البعيدة من قبل كل من الباحثين شيرمان وولكنسون [3]وكذلك الباحثين ثيري وليكر [4] .بينما تمت دراسة طيف رامان من قبل الباحث كان [5] . اما طيف الرنين النووي المغناطيسي فقد تمت دراسته من قبل الباحث بارسون ومجموعته [6] .

كذلك فقد تعددت الدراسات هذه الجزيئة الى مشتقاتها , حيث تمت دراسة مشتقات البنزين مثل الكلوروبنزين والبروموبنزين طيفيا وتركيبيا [7-9] .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

في هذا البحث تم دراسة جزيئة البنزين لمدى واسع من مناطق الاشعاع الكهرومغناطيسي , حيث تمت دراسة الانتقالات الاهتزازية ضمن مدى طيف الاشعة تحت الحمراء المتوسطة (MIR) وتحت الحمراء القريبة (NIR) .وكذلك تمت دراسة الانتقالات الالكترونية ضمن المنطقة المرئية (Visible region) و المنطقة فوق البنفسجية (Ultra-Violet region) .

النتائج والمناقشة

ان الانماط الاهتزازية الداخلية الثلاثون التي تم ذكرها سابقا عشرة منها تكون احادية الانحلال (Single Degenerates) وعشرة اخرى ثنائية الانحلال (Doubly Degenerates) [1] . وهذه الاهتزازات تكون اما نشطة (مسموحة) في طيف الاشعة تحت الحمراء او نشطة في طيف رامان , حيث لا يمكن لنمط اهتزازي ان يكون مسموح في كلا الطيفين بسبب مركز التناظر الذي تمتلكه الجزيئة , وبالتالي يكون هنالك تغير في مقدار عزم المزدوج القطبي(Dipole moment) للجزيئة لنوع الاهتزاز IR او في نوع انتقال رامان اوهنالك تغيير في المقدار او الاتجاه في توترالاستقطابية (Polarizablity Tensor)وعلى التوالي[10] .

والانماط الاهتزازية المسموحة في طيف الاشعة تحت الحمراء للجزيئة هي 3E1µ , 2B 2µ , 2B1µ , 1A2µ, 2E2µ وعلى العموم فأنها كلها من نوع µ حيث هنالك تغيير في قيمة العزم القطبي . بينما الانماط الاهتزازية المسموحة في طيف الرامان بسبب التغير في مقدار او اتجاه توتر الاستقطابية هي : , 4E2g , 1E1g , 2E2g 1A2g , g . [1] .

الشكل [1] يبين مقلوب طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لعينة من البنزين ذات سمك 0.1 ملم داخل خلية نوافذها من بلورة KBr جيد النفاذية للاشعة تحت الحمراء المتوسطة , حيث تظهر مجموعة من الحزم ذات الشدة العالية عند الاعداد الموجية , 1970 , 3060 1810 , 1540 , 1490, 1390 , 1150, 1040 , 670 سم$^{-1}$ تعود للانماط الاهتزازية υ4(A2µ) ,υ19(E2µ),υ14(E1µ) , υ18(B2µ) , υ13(E1µ) ,υ12(E1µ) , υ10(B1µ)، υ9(B2µ) , υ5(B1µ) وعلى التوالي . والجدول (I) يبين الاعداد الموجية للانماط الاهتزازية الاساسية النشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء . والتي تكون عبارة عن مط الاواصر (stretching vibrations) او ثني الزوايا بين الاواصر (Bending vibrations) ،او الاهتزازات التي تحمل خصائص مط وثني الاواصر معا.

اما بقية الحزم ذات الشدات الاقل من الحزم الاساسية (fundamentals) السابقة التي يظهرها الشكل (1) فتعود الى الحزم التجميعية(combination bands) , وتحديدا لانتقالات تجميعية لحزم نشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء مضافا لها حزم نشطة في طيف الرامان , وهذا يعني الانتقالات من نوع µ = µ*g , حيث µ هي الانماط المسموحة في طيف الاشعة تحت الحمراء من خلال وجود تغيير في العزم القطبي لها اثناء الاهتزاز بينما g للانماط الاهتزازية النشطة في طيف الرامان والتي يرافقها تغيير في قيمة او اتجاه توتر الاستقطابية [1] .

اما الشكل (2) فيظهر طيف الاشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) وطيف المنطقة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) لعينة من البنزين بسمك 1 ملم (المنحني المقطع) و 10 ملم (المنحني المستمر) .ان جميع

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الحزم الظاهرة في المنطقة تحت الحمراء الممتدة ضمن الطول الموجي 1000-2500 نانوميتر والتي تقابل العدد الموجي (10000-4000سم$^{-1}$) جميـــعها تعود لحزم تجميعية من نوع $\mu = \mu^*g$ والنشطة في طيف الاشعة تحت الحمراء .بينما القطع (discontinuity) الحاصل في الطيف عند الطول الموجي 860 نانومتر فانه يعزى للتغيير الالي الحاصل في تبديل المحزز (Grating Change) , حيث ان الجهاز يســـــــتبدل اليا المحزز المستخدم للمنطقة المرئية وفوق البنفسجية 14400 حز/ سم الى المحزز ذي 3600 حز/ سم للمنطقة تحت الحمراء ، مما يسبب تغيير في مقدار النفاذية والذي يظهر في الشكل(2) [11] .

اما المنطقة المرئية الممتدة للاطوال الموجية 400-900 nm فلا تظهر بها اي حزمة طيفية مما يؤكدها عدم وجود اي لون لعينة البنزين النقية . وهذا بدوره يعني عدم وجود اي انتقال الكتروني من نوع $n \longrightarrow \pi^*$ و المسوؤل عن الامتصاص ضمن المنطقة المرئية , حيث ان n يعني الكترون غير مرتبط باصرة وضمن المدار الاخير لذرة ما في الجزيئة , وهذه بدورها حقيقة تركيبية كيميائية لجزيئة البنزين [10] .

اما القطع (cut off) الحاصل في طيف المنطقة فوق البنفسجية وتحديدا عند الاطوال الموجية التي تقل عن 400نانومتر فأنها تعود الى الانتقالات الالكترونية من نوع $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ لالكترونات الاواصر المفردة C-H و C-C وكذلك للانتقال الالكتروني من نوع $\pi \longrightarrow \pi^*$ لالكترون الاصرة C=C المزدوجة .

الاستنتاجات

تم اجراء دراسة طيفية واسعة لعينه البنزين النقية حيث تم تشخيص الاهتزازات الاساسية في طيف الاشعة تحت الحمراء ، وكذلك فأن الحزم المتبقية والظاهرة في هذا الطيف تعود الى الانتقالات الاهتزازية التجميعية.

اما الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية , فقد تم تشخيصها الى الانتقالات الكترونية نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$.كذلك فأنه عدم وجود حزم في طيف المنطقة المرئية يعني عدم وجود انتقال الكتروني نوع $n \rightarrow \pi^*$ وهذا ما يؤكده عدم وجود صبغة لونية في البنزين النقي .

References

[1] G.Herzberg , "Infrared and Raman Spectra" Van Nastrand Reinhold Co. (1945).

[2] P.Musalidhar, and G.Ramana, Indian Journal of pure and Applied physics, Vol 23,222-224(1985).

[3] W.Sherman, and G.Wilkinson, Mikrochim Acta(Austria) vol. 2 , 349-355(1988).

[4] M.Thiery,and J.Leger , J.Chem, Phys (USA) Vol.89, 4255 4264(1988).

[5] K.Kan , Chinese Journal of Physics, Vol.13,6-9(1975)

[6] J.pearson ,B.Chmelka,D.Shykind, & A.pines ,J.phys.chem. vol.96, 8517-8522 (1992).

[7] J.Ser ratosa , Clays and clay Minerals , vol. 16 , 193-97 (1968).

[8] M.R.Mohammad, and W.A.Hekmit Journal of the college of basic Education, Vol. 54, 637-644 (2008).

[9] M.Dimitriu , L.Ivan , D.Dorohoi Romanian Journal of Phsics,Vol.53 , 75-80 (2008).

[10] F.Carey "organic Chemistry "Mc-Graw Hill (2006).

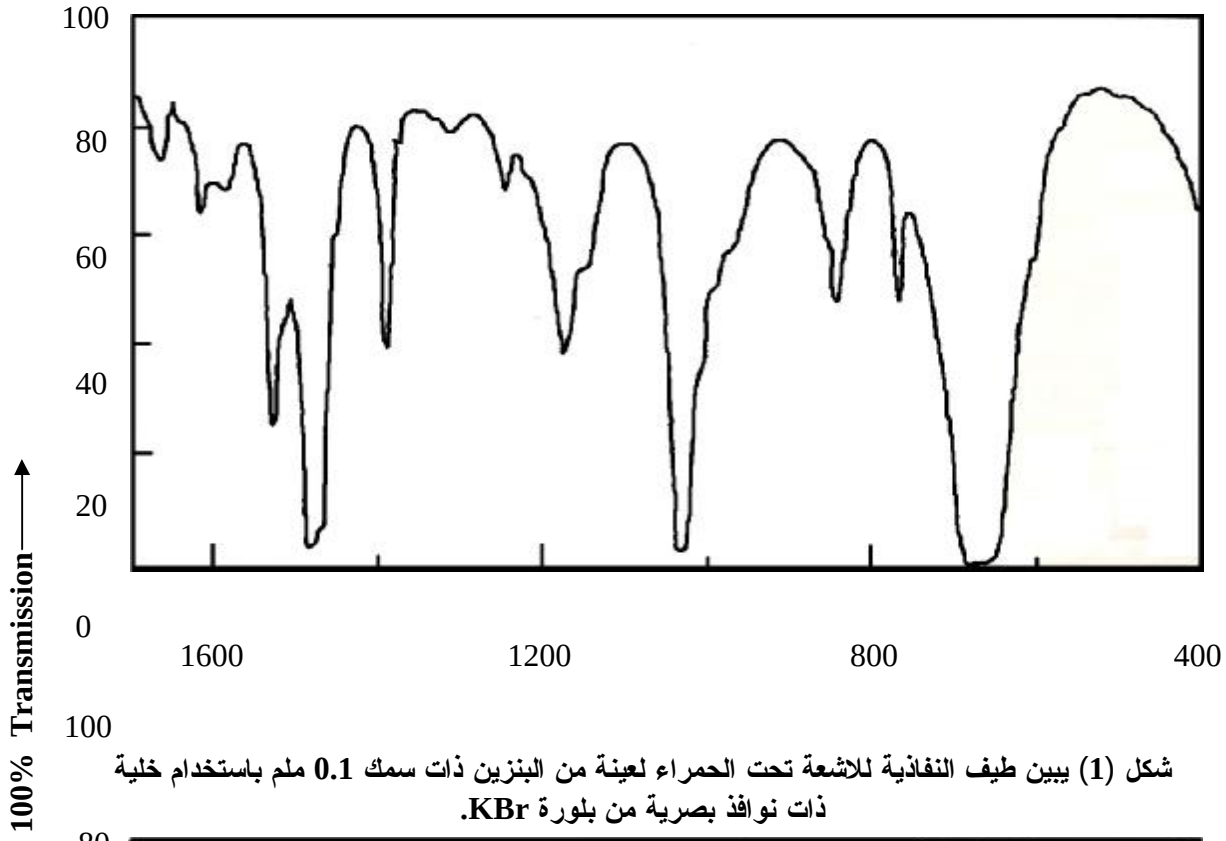
[11] Technical instruction of "Uv-Visible and NIR spectrometer'' Lambda 9 Perkin –Elmer, Berlin (1986).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

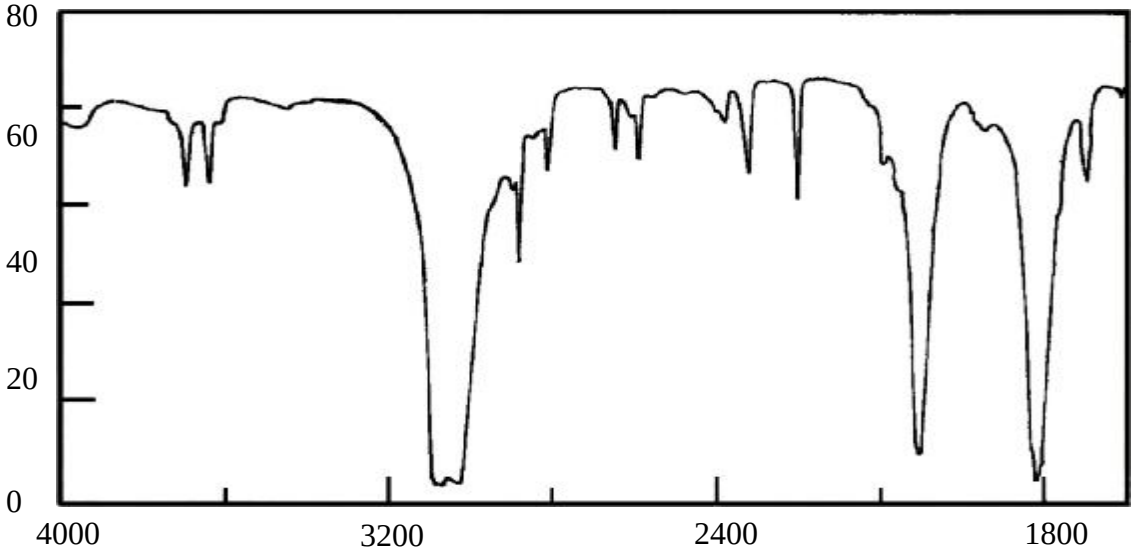
الجدول (I) يبين الاعداد الموجية للانماط الاهتزازية الاساسية في طيف الاشعة تحت الحمراء .

النمط الاهتزازي	$\upsilon_4(A_{2\mu})$	$\upsilon_{14}(E_{1\mu})$	$\upsilon_{19}(E_{2\mu})$	$\upsilon_{18}(B_{2\mu})$	$\upsilon_{13}(E_{1\mu})$	$\upsilon_{12}(E_{1\mu})$	$\upsilon_{10}(B_{1\mu})$	$\upsilon_9(B_{2\mu})$	$\upsilon_5(B_{1\mu})$
العدد الموجي (cm^{-1})	670	1040	1150	1390	1490	1540	1810	1970	3060

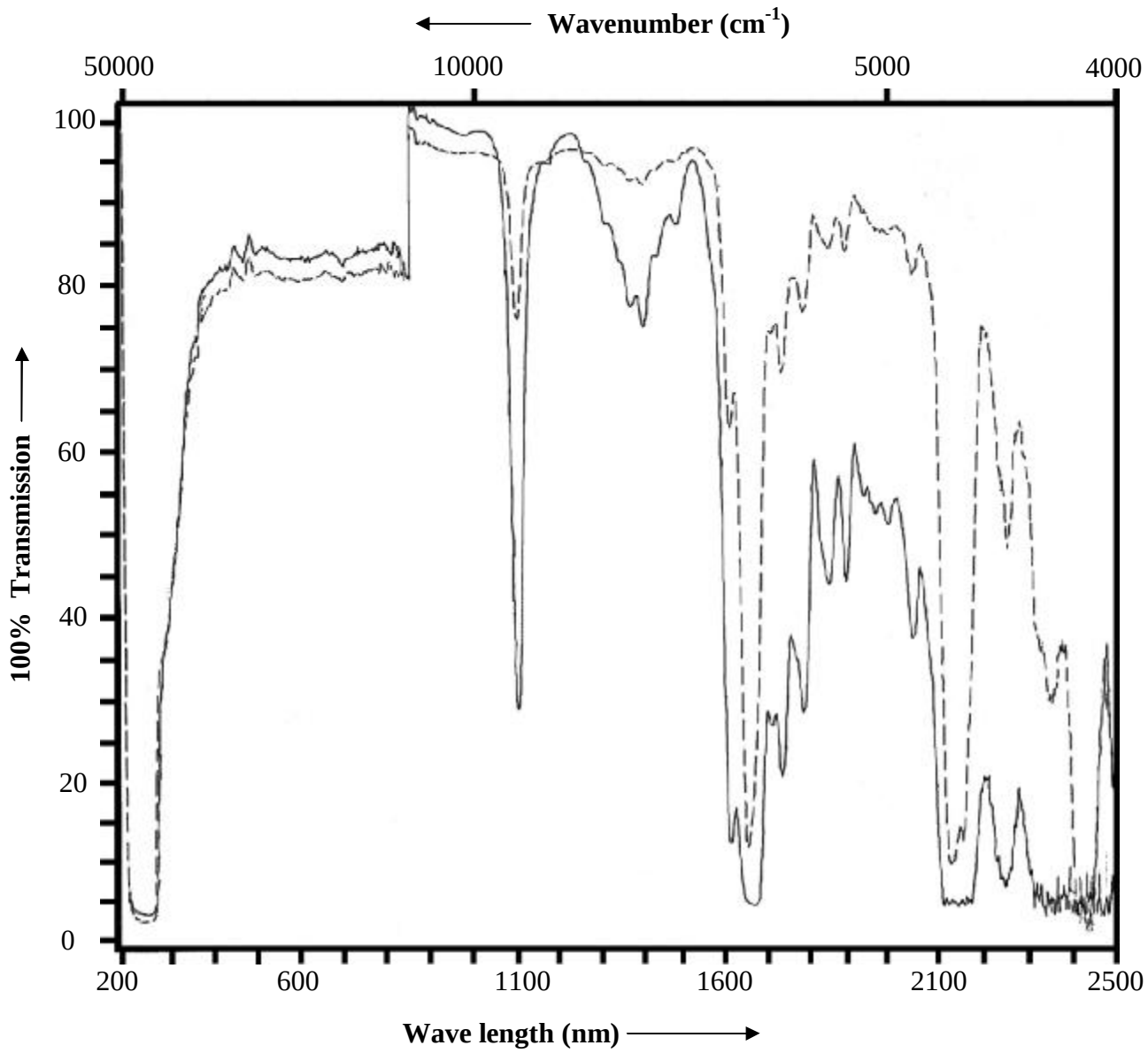
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



شكل (1) يبين طيف النفاذية للاشعة تحت الحمراء لعينة من البنزين ذات سمك 0.1 ملم باستخدام خلية ذات نوافذ بصرية من بلورة KBr.



PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



شكل (2) يبين طيف النفاذية للاشعة تحت الحمراء القريبة ، المرئية وفوق البنفسجية لجزيئة البنزين لعينة ذات سمك 1 ملم (المنحنى المقطع) وعينة ذات سمك 10 ملم (المنحنى المستمر)،باستخدام خلية من الكوارتز.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com