

## المبادئ النظرية الأساسية Basic Theoretical Concepts

### 1:1 الأشعة تحت الحمراء Infrared Radiation

يرجع الفضل في اكتشاف الأشعة تحت الحمراء للعالم وليم هيرشل سنة 1800م الذي لاحظ أثناء قياسه درجة حرارة الألوان المتعاقبة لضوء الشمس الأبيض، النافذ من المنشور الزجاجي، ارتفاعاً طفيفاً في درجة حرارة الترمومتر كلما اقترب من نهاية اللون الأحمر، كما لاحظ ارتفاعاً واضحاً في درجة الحرارة عند ما تعدى مستودع الترمومتر حدود اللون الأحمر. أعزى هيرشل هذا الارتفاع في درجة الحرارة إلى وجود أشعة غير مرئية في المنطقة دون الحمراء وأطلق عليها في بادئ الأمر الأشعة الحرارية والتي تعرف الآن بالأشعة تحت الحمراء Infrared Radiation. التأثير الطبيعي الوحيد الملحوظ لهذه الأشعة حتى الآن هو التأثير الحراري.

يمتد الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء من 0.7 ميكرون إلى 1000 ميكرون وهي أشعة غير مرئية يبدأ طولها الموجي حيث تنتهي قدرة العين البشرية على الرؤية [ أي عندما تنتهي حساسية العين للضوء المرئي] وينتهي حيث تنتهي الخواص المميزة لها وتبدأ خواص الموجات الميكرونية. مدى حساسية العين البشرية للضوء المرئي يمتد بين اللون البنفسجي وطوله الموجي 400 نانومتر واللون الأحمر وطوله الموجي 800 نانومتر.

$$1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} \quad 1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} \quad 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$$

الأشعة تحت الحمراء جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية التي تتكون على التوالي حسب الطول الموجي (كما هو موضح بالجدول 1) من أشعة جاما والأشعة السينية والأشعة

فوق البنفسجية والضوء المرئي و الأشعة تحت الحمراء والموجات الميكرونية ثم موجات الراديو.

فسر ماكسويل طبيعة هذه الأشعة على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة طبقاً لنظرية ماكسويل عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى إتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين E, B على التوالي، كما في شكل (1). سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز c وتساوي:

$$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

### جدول ( 1 ) : مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما أشعة X الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية الأشعة تحت الحمراء الموجات الميكرونية الرنين الإلكتروني المغناطيسي e.s.r. الرنين النووي المغناطيسي n.m.r.

إعادة ترتيب الجسيمات النووية	الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة	الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة	الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية	الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية	انعكاس غزل الإلكترون	انعكاس غزل النواة
$10^6$	العدد الموجي $10^6$	$\text{cm}^{-1}$	$10^4$	100	1	$10^{-2}$
100 pm	الطول الموجي 10 nm	$1 \mu\text{m}$	$100 \mu\text{m}$	1 cm	100 cm	10m
$3 \times 10^{18}$	التردد $3 \times 10^{16}$ Hz	$3 \times 10^{14}$ Hz	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^6$
$10^9$	الطاقة $10^7$ joules/mole	$10^5$	$10^3$	10	$10^{-1}$	$10^3$

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة  $\lambda$  (وهي المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد  $\nu$  (عدد الدورات في الثانية)

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

في القرن التاسع عشر أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتاين وبلانك وبوهر أنه في كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيل من الجسيمات أو الكمات quanta (فوتونات) وتحسب طاقتها E من معادلة بوهر التالية:

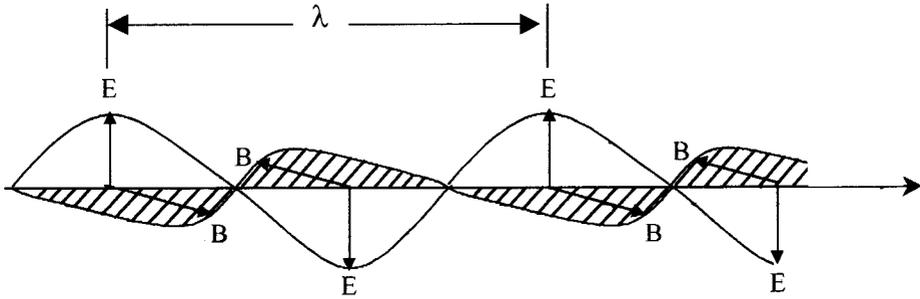
$$E = h\nu = hc / \lambda \text{ Joule} \quad (1.2)$$

حيث h ثابت بلانك =  $6.626 \times 10^{-34}$  جول ثانية

$$E \text{ ( kcal / mol)} = \frac{28.6}{\lambda(\mu)} = \frac{28.6 \times 1000}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E \text{ (KJ/ mol)} = \frac{119.7}{\lambda(\mu)} = \frac{119.7 \times 1000}{\lambda(\text{nm})}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنها بالجول.



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تتشارك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضاً تتشارك في ظاهرتي الانعكاس والانكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل التداخل والحيود والاستقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة على أن طبيعة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقة عن الأخرى.

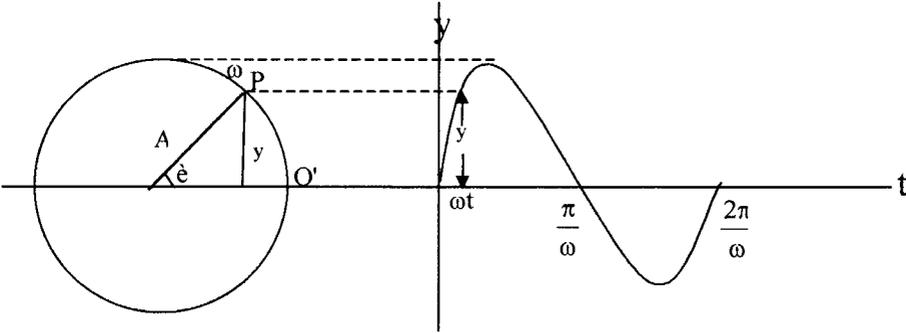
تعتبر الأشعة الكهرومغناطيسية التي يمثل الضوء المرئي جزءاً صغيراً واضحاً منها  
أمواج توافقية بسيطة تنتشر من المصدر في خطوط مستقيمة إلا إذا عانت انكساراً أو انعكاساً.  
الموجات التوافقية البسيطة لها خواص الموجة الجيبية والتي تعرف بالعلاقة :

$$y = A \sin \theta = A \sin \omega t \quad (1.3)$$

حيث  $y$  هي الإزاحة ،  $A$  القيمة العظمى لها و  $\theta$  زاوية تتغير من  $0^\circ$  إلى  $360^\circ$  [ أو  $0$  ،  $2\pi$  راديان ].

يمكن تمثيل الموجة الجيبية بالحركة الدائرية للنقطة  $P$  في شكل ( 2 ). تتحرك  
النقطة  $P$  بسرعة زاوية منتظمة  $\omega \text{ rad s}^{-1}$  في مسار دائري نصف قطره  $A$ . نبدأ قياس  
الزمن من لحظة مرور  $P$  بالنقطة  $O'$  وبعد مرور  $t$  ثانية، نتصور أن  $P$  قطعت زاوية  $\theta = \omega t$   
راديان، فتكون المسافة الرأسية التي قطعها  $P$  هي

$$y = A \sin \theta \quad , \quad y = A \sin \omega t$$



شكل (2): المنحنى الجيبى للحركة الدورانية لنقطة  $P$  تتحرك بسرعة منتظمة  $\omega$ .

الشكل يوضح العلاقة بين الإزاحة والزمن. بعد زمن  $\frac{2\pi}{\omega}$  ثانية تعود  $P$  إلى النقطة  
 $O'$  وقد دارت دورة كاملة. باستمرار الدوران تتكرر الدورات ويتكرر تبعاً لذلك النموذج المبين  
بالشكل. في ثانية واحدة يتكرر الدوران عدد  $\frac{\omega}{2\pi}$  من المرات. يعرف تردد الموجة  $\nu$  بأنه عدد  
الدورات  $\frac{\omega}{2\pi}$  في الثانية الواحدة ، ووحدة التردد الهيرتز Hz وأبعادها  $S^{-1}$  أي مقلوب الثانية.

$$\therefore y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \nu t \quad (1.4)$$

تعتبر هذه المعادلة هي المعادلة الأساسية للحركة الموجية و تبين تغير الإزاحة مع الزمن ويعبر عن تغير المسافة مع الزمن بالمعادلة:

$$x = c t \quad (1.5)$$

حيث  $x$  هي المسافة المقطوعة في زمن  $t$  عند سرعة  $c$ . بضم المعادلتين السابقتين نجد:

$$y = A \sin 2\pi \nu t = A \sin \frac{2\pi \nu x}{c} \quad (1.6)$$

يمكن كذلك تعريف طول الموجة  $\lambda$  بالمسافة المقطوعة خلال دورة كاملة. عندما تكون السرعة  $c$  متر / ثانية وعدد الدورات  $\nu$  دورة في الثانية يوجد عدد  $\nu$  موجة في  $c$  من الأمتار أي أن:

$$\begin{aligned} \lambda &= c\nu \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} \text{ meters} \\ y &= A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \end{aligned} \quad (1.7)$$

## 2:1 مناطق الطيف الكهرومغناطيسي Regions of Electromagnetic Radiation

### 1- منطقة موجات الراديو :

طول الموجة 1cm- 10m و التردد  $3 \times 10^6$  -  $3 \times 10^{10}$  Hz . يظهر فيها طيف الرنين النووي المغناطيسي nmr والرنين الإلكتروني المغزلي esr ، ينشأ التغير في الطاقة عن انعكاس غزل النواة أو الإلكترون. هذا التغير يكون في حدود  $0.001 \sim 10$  جول لكل مول.

### 2- منطقة الموجات الميكرونية:

طول الموجة 100  $\mu$ m - 1cm و التردد  $3 \times 10^{12}$ - $3 \times 10^{10}$  Hz منطقة الطيف الدوراني. الفرق بين مستويات الطاقة في حدود مئات من الجول لكل مول.

### 3- منطقة الأشعة تحت الحمراء:

طول الموجة  $100 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$  والتردد  $3 \times 10^{12} \text{ Hz} - 3 \times 10^{14} \text{ Hz}$ . منطقة الطيف التذبذبي. الفرق بين مستويات الطاقة في حدود  $10^4$  جول لكل مول.

### 4-منطقة الضوء المرئي والفوق بنفسجي:

طول الموجة  $1 \mu\text{m} - 10 \text{ nm}$  والتردد  $3 \times 10^{14} \text{ Hz} - 3 \times 10^{16} \text{ Hz}$ . منطقة الطيف الإلكتروني. الفرق بين مستويات طاقة إلكترونات التكافؤ في حدود مئات الكيلوجول لكل مول.

### 5-منطقة أشعة إكس :

طول الموجة  $10 \text{ nm}$  إلى  $100 \text{ pm}$  والتردد  $3 \times 10^{16} \text{ Hz} - 3 \times 10^{18} \text{ Hz}$ . منطقة الطيف الإلكتروني وينشأ عن الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة. يكون الفرق بين مستويات الطاقة في حدود عشرات الكيلو جول لكل مول.

### 6-منطقة أشعة جاما :

طول الموجة  $100 \text{ Pm} - 1 \text{ Pm}$  و التردد  $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20} \text{ Hz}$ . ينشأ التغير في الطاقة نتيجة إعادة ترتيب الجسيمات النووية. يكون التغير في الطاقة في حدود  $10^{11} - 10^9$  جول لكل جرام ذرة.

## 3:1 طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء Infrared Absorption Spectra

يدعى العلم الذي يدرس التفاعل بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمادة، علم الطيف Spectroscopy ، تنشأ جميع الأطياف من الانتقال بين مستويات الطاقة. ينشأ الطيف الجزيئي نتيجة لتغير الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكميات محددة و منفصلة [فوتونات]، طاقة كل منها  $E$  ويعبر عن التغير في الطاقة بالعلاقة :

$$\begin{cases} \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \\ = hc / \lambda \end{cases} \quad (1.8)$$

حيث  $c$  = سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذي يقاس فيه الطول الموجي.  
ترتبط  $\lambda$  و  $c$  بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة  $c = \lambda\nu$  وتعتمد قيم  $\lambda$  و  $c$  على طبيعة الوسط الذي تقاس فيه سواء كان فراغاً أو هواء . وفي كل حالة تحدد قيمة  $\nu$  من العلاقة :

$$\nu = (\text{السرعة / طول الموجة}) \text{ في الهواء} = (\text{السرعة / طول الموجة}) \text{ في الفراغ}$$

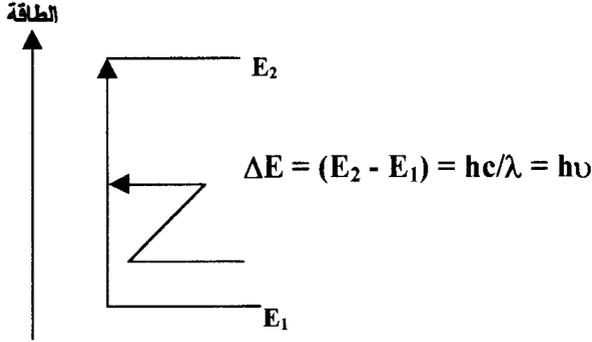
فإذا تم قياس الطول الموجي في الهواء ( $\lambda$  هواء) فيمكن تحويله إلى الطول الموجي في الفراغ ( $\lambda$  فراغ) بإضافة  $(n-1)\lambda$  هواء حيث  $n$  هي معامل انكسار الهواء لهذا الطول الموجي.

الفرق في الطاقة بين مستويين من مستويات الطاقة الجزيئية مقسوماً على ثابت بلانك يساوي عددياً تردد الأشعة. ويعبر عن هذه العلاقة بقانون بوهر.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = h\nu \text{ جول} \\ \Delta E &= (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\nu \end{aligned}$$

إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة  $E_1$  فيمكن إثارته إلى مستوى طاقة أعلى  $E_2$  إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها يساوي  $\Delta E/h$  (شكل 3). يسمى الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الامتصاص . أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة  $E_2$  إلى مستوى طاقة أقل  $E_1$  فإنه يبعث أشعة أحادية الطول الموجي ترددها  $\Delta E/h$  ويسمى الطيف في هذه الحالة طيف الإنبعاث .

ينقسم طيف الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق حيث تختلف كل منطقة عن الأخرى في مصادر الإشعاع وطرق الكشف عنها وتحليلها ومدى تأثيرها على المواد التي تتفاعل معها. وتبعاً لذلك تتميز كل منطقة بأهمية خاصة من حيث المعلومات المستخلصة من أطيف امتصاصها. يطلق على هذه المناطق حسب قربها من منطقة طيف الضوء المرئي: منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة والمنطقة الوسطى والمنطقة البعيدة.



شكل (3): مستويات الطاقة.

### Near IR (NIR)

### منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة

تمتد هذه المنطقة من الطول الموجي 0.75 ميكرون الى 2.5 ميكرون. يستخدم في هذه المنطقة الخلية الكهروضوئية والألواح الفوتوغرافية ويستخدم فيها منشور من الكوارتز أو محزوز حيود لفصل الأطوال الموجية. ويظهر فيها إهتزازات المد الهيدروجينية والموجات المضاعفة (overtones) ومجموع موجتين combination. طيف هذه المنطقة له أهمية خاصة في بعض التحاليل الوصفية والكمية التابعة لمجموعات CH, NH, OH.

### Medium or Fundamental IR

### منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى

تمتد هذه المنطقة من الطول الموجي 2 ميكرون إلى 25 ميكرون وتقع معظم الاهتزازات الجزيئية للمركبات الكيميائية الهامة في هذه المنطقة. يستخدم فيها المنشور أو محزوز الحيود، يصنع المنشور غالبا من كلوريد الصوديوم NaCl ويستخدم في المنطقة من 1-15 ميكرون. يستخدم بروميد البوتاسيوم KBr أو بروميد السيزيوم CsBr في المنطقة من 15-25 ميكرون ومعظم الاجهزة الحديثة تستخدم محزوز الحيود. مصادر الأشعة تحت الحمراء الشائعة الاستعمال في الأجهزة هي Nernst Glower ويتكون من خليط من أكسيد الأرض النادرة و يستخدم كذلك Globar وهو عبارة عن قضيب من كاربيد السيليكون Silicon Carbide، كما يستخدم السيراميك المسخن Heated Ceramic. يستخدم الأزواج الحرارية لقياس طاقة الأشعة. في الأجهزة الحديثة يستخدم مقياس التداخل الضوئي لميكلسون

لزيادة قوة تحليل الطيف كما تستخدم الحاسبات الإلكترونية. كما أصبحت الأجهزة أكثر تطورا في طريقة تسجيل الطيف.

## منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR

تمتد من الطول الموجي 25 ميكرون إلى 1000 ميكرون ويستخدم مصباح القوس الزئبقي ذو الضغط العالي كمصدر للأشعة، يستخدم محزوز الحيود حتى 700 ميكرون ثم مقياس التداخل لميكلسون حتى 1000 ميكرون وذلك لفصل الأطوال الموجية، في هذه المنطقة يستخدم كشاف جولاي Golay Detector لقياس طاقة الأشعة. البيانات السابقة موضحة في الجدول (2).

يوجد نوعان من مطياف الأشعة تحت الحمراء، الأول هو النوع المعروف منذ استخدام هذه الأجهزة، يستخدم فيه المنشور أو محزوز الحيود لتحليل أو تفريق الأشعة تحت الحمراء إلى ترددات منفصلة. في النوع الثاني يستخدم مقياس تداخل الضوء لميكلسون لتكوين نموذج تداخل ويتم فصل الترددات بتحليل هذا النموذج رياضيا باستخدام Fourier Transform.

وبالرغم من شيوع استخدام النوع الأول إلا أن النوع الثاني هو الأحدث ويطلق عليه

Inter perometric أو Fourier Transform Spectro photometer FTIR spectrophotometer. ويحتاج كل نوع من هذه الأجهزة إلى مصدر للأشعة تحت الحمراء وكاشف لقياس شدة الضوء، وفي كل الحالات يكون مصدر الضوء عبارة عن Zr, En, Th, Ce, Y أكاسيد أو Filament or nernst Glower. وهو عبارة عن خليط من أكاسيد Zr, En, Th, Ce, Y أو etc... أو Globar ( Silicon carbide, Sic ) أو مواد سيراميكية.

يستخدم الكاشف لقياس شدة الترددات وهو عبارة عن إزدواج حراري أو الثرموبيل الذي يتكون من عدد من الإزدواجات الحرارية الموصلة على التوالي لتزيد من شدة حساسية الكاشف للقياس. تستخدم هذه الكاشفات في الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محزوز الحيود لتحليل الترددات. أما في أجهزة FTIR فإن زيادة حساسية وسرعة التسجيل تتطلب كاشفات أكثر دقة وحساسية من الثرموبيل، لذلك تستخدم كاشفات حرارية يستخدم فيها مواد كهروحرارية وأجهزة أشباه موصلات في الحالة الصلبة ذات خاصية كهروضوئية مثل Mercury Cadmium Telluride (MCT) أو الفوتوفولطية مثل السيلينيوم المطعم أو Indium Antimonide (Insb).

جدول (2): مناطق الأشعة تحت الحمراء.

المنطقة البعيدة Far Infrared	المنطقة الوسطى Medium Infrared	المنطقة القريبة Near Infrared	
25 ميكرون - 1000 ميكرون	25 ميكرون - 2 ميكرون	0.75 ميكرون - 2.5 ميكرون	الطول الموجي
$10 - 200 \text{ cm}^{-1}$	$200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$	$4000 - 12000 \text{ cm}^{-1}$	العدد الموجي
مصباح القوس الزئبقي ذو الضغط العالي	Nernst Glower, Globar	مصباح تنجستن	مصدر الأشعة
محزوز حيود حتى 700 ميكرون ثم مقياس التداخل لميكلسون Michelson inter Ferometer حتى 1000 ميكرون ولتستخدم المناشير أو محزوز الحيود حتى 1000 ميكرون	مناشير من LiF, NaCl, KBr أو محزوز الحيود في حالة FTIR يستخدم مقياس التداخل لميكلسون	منشور من الكوارتز أو محزوز الحيود	وحدة فصل الطول الموجي
Golay Detector كاشف جولاي	مقياس الطاقة الإشعاعية الحرارية أو الإلوج الحراري	خلية كهروضوئية من كبريتيد الرصاص	الكاشف
هذه المنطقة مهمة لإهتزازات الطاقة الضعيفة للمواد العضوية وغير العضوية.	تقع معظم الإهتزازات الجزيئية للمركبات العضوية وغير العضوية في هذه المنطقة .	طيف هذه المنطقة له أهمية كبيرة في التحليل الكمي والوصفي للخص بمجموعات O-H, N-H, C-H ويظهر في هذه المنطقة إهتزازات المد الهيدروجينية ومضاعفات الترددات الأساسية ومجموعها أو الفرق بينها.	المعلومات الهامة

استخدام الحاسبات الآلية

يستخدم الحاسب الآلي لتخزين البيانات والتحكم في أبعاد محاور الطيف الرأسي والأفقية سواء بالتكبير أو التصغير وكذلك إيجاد طيف مادة من طيف خليطها مع مواد أخرى

بطريقة الطرح وذلك بطرح طيف المادة النقية من طيف الخليط ويكون الفرق هو طيف المادة المطلوبة .

#### 4:1 الوحدات المستخدمة في منطقة الأشعة تحت الحمراء

تعرف سرعة إنتشار الحركة الموجية بالمعادلة التالية:

$$c = \lambda \nu$$

حيث  $\lambda$  = طول الموجة بالسنتيمتر

$\nu$  = التردد دورة / ثانية

$c$  = سرعة الضوء =  $3 \times 10^{10}$  سنتيمتر / ثانية

يعبر عن  $\lambda$  في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالميكرون ( $\mu$ ) . ويطلق عليها حاليا ميكرو متر ( $\mu\text{m}$ ) حيث

$$1 \mu = 10^{-3} \text{mm} = 10^{-4} \text{cm} = 10^4 \text{ \AA}$$

ويعبر عن  $\nu'$  بعدد الموجات لكل سم أو بالعدد الموجي أى أن:

$$\nu' = \nu / c$$

وحيث أن أبعاد  $\nu$  هي دورة لكل ثانية وأبعاد "  $c$  " هي سم/ث فتكون أبعاد  $\nu'$  هي سم<sup>-1</sup> أو (مقلوب السنتيمتر)

وحيث أن  $c = \nu \lambda$  فإن  $\nu' = 1 / \lambda$  أى أن

$$\nu' = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda (\mu)} \text{ cm}^{-1} \quad (1.9)$$

يعبر أيضا عن العدد الموجي بوحدة الكايسير (K) Kayser و الكيلوكايسير (KK)

$$1\text{KK} = 1000\text{K} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

## 5:1 أصل أو منشأ الأطياف الجزيئية Origin of Molecular Spectra

تدور الإلكترونات في مدارات حول النواة كما تدور نويات الذرات في الجزيء حول مركز الكتلة وكذلك تهتز هذه النويات على طول المحور الواصل بين مراكزها. يصاحب كل من هذه الحركات طاقة لذلك تكون الطاقة الكلية للجزيء التي يرمز لها بالرمز  $E_m$  هي

$$E_m = E_c + E_v + E_r \quad (1.10)$$

حيث  $E_r$  الطاقة الدورانية

$E_v$  الطاقة الاهتزازية أو التذبذبية

$E_c$  الطاقة الإلكترونية

هذا بالإضافة إلى طاقة الحركة الإنتقالية للجزيء في الفراغ ومقدارها صغير جدا بالمقارنة بهذه الطاقات لذلك نهمل قيمتها.  
علماً بأن :

$$E_c \approx E_v 10^3 \approx E_r 10^6$$

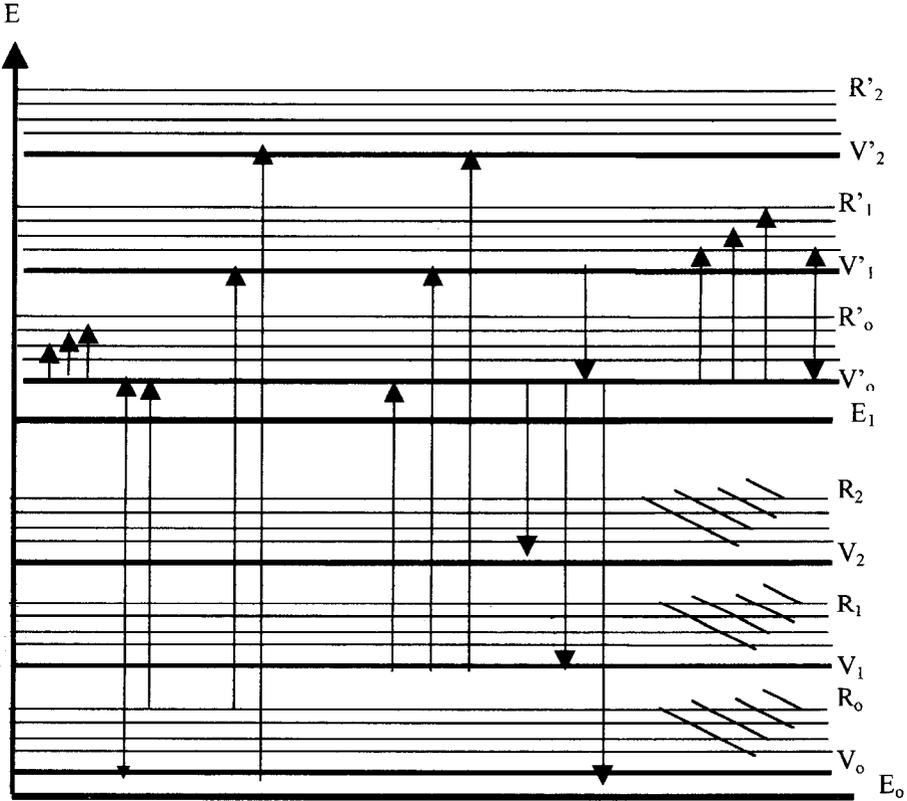
عندما يتعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية وتنتقل طاقتها إليه أي عندما يمتص الجزيء الطاقة الإشعاعية فإن طاقاته السابقة تتغير حسب العلاقة:

$$E = h\nu$$

وحيث أن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبياً فإن الإنتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من  $10 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الإنتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للإنتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من  $10^4 \text{ سم}^{-1}$  إلى  $10^5 \text{ سم}^{-1}$  حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و

الأشعة تحت الحمراء البعيدة - الأشعة تحت الحمراء - الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (4) مستويات طاقة الجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.



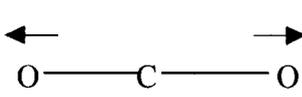
شكل (4): مستويات الطاقة للجزيء.

## 6:1 طبيعة إمتصاص الأشعة تحت الحمراء Nature of Infrared Absorption

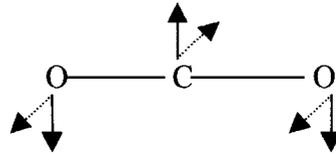
ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة إهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان حتى ولو كانت المادة في حالة صلبة وتقترب حرارتها من الصفر المطلق .

تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين  $[10^{-11} - 10^{-12}$  مترا] بينما تقع تردداتها في نفس مدى تردد ذبذبات الأشعة تحت الحمراء . فإذا سقطت الأشعة تحت الحمراء على مجموعة جزيئية مهتزة وكان تردد ذبذبة الأشعة الساقطة مساويا لتردد ذبذبة المجموعة المهتزة فإن هذه المجموعة تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها بظاهرة الرنين "بشرط حدوث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب" ويقال في هذه الحالة أن الذبذبة نشطة للأشعة تحت الحمراء infrared active. إذا لم يحدث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب فإنها لا تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها و التي لها نفس تردد تذبذبها . ويقال هنا أن الذبذبة غير نشطة للأشعة تحت الحمراء infrared inactive ولكنها تكون نشطة في طيف رامان Raman Spectra. لا يحدث في حالة الجزيئات ثنائية الذرة مثل  $H_2$ ،  $O_2$  ،  $N_2$  والتي ليس لديها أصلا ثنائي قطب أي تغير في عزم ثنائي القطب، لذا فإن هذه الجزيئات لا تمتص ولا تبعث الأشعة تحت الحمراء.

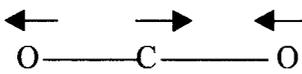
هناك بعض الجزيئات لا يوجد لها ثنائي قطب دائم مثل  $CO_2$  ولكن يمكن أن ينشأ ثنائي قطب عند تذبذبها . وبالرغم من عدم وجود ثنائي قطب دائم لهذا الجزيء إلا أنه يبعث ويمتص الأشعة تحت الحمراء عند تردد الذبذبة اللامتثلية *asymmetrical vibration*.



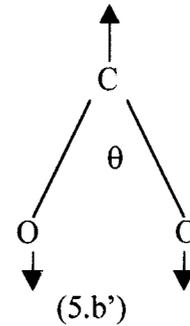
(5.a)



(5.b)



( 5 . c)



(5.b')

شكل (5) : ذبذبات ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$ .

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية كما في الشكل (5.a) لا يوجد للجزء عزم ثنائي قطب أثناء التذبذب لأن التغير في عزم الرابطة يتلاشى في حالة جمعه جمعاً متجهاً ومن ثم لا يتوقع ظهور شريط إمتصاص للأشعة تحت الحمراء لهذه الذبذبة.

2- في حالة الشكل (5.b) يكون توزيع الجزء في البداية خطي ولكن عندما يتذبذب يأخذ الشكل (5.b') ، واضح أن لهذا التوزيع ثنائي قطب.

3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية كما في الشكل (5.c) نجد أن عزم الرابطة في كل من نصفي الجزء ليست في نفس الطور وهذا يؤدي إلى أن التغير في عزم ثنائي القطب لا يساوي الصفر. لذلك يعتبر الجزء نشط للأشعة تحت الحمراء وينشأ عن ذلك شريط إمتصاص.

عموما تمتص الرابطة التساهمية بين الذرات غير المتشابهة الأشعة تحت الحمراء وهذا لا يحدث في حالة الروابط الأيونية. من الأمثلة الهامة للروابط الأيونية التي لا تمتص الأشعة تحت الحمراء كلوريد الصوديوم، بروميد البوتاسيوم ، كلوريد الليثيوم. لهذا السبب تستخدم هذه المواد في صناعة المنشور ونوافذ خلايا السوائل والغازات وفي عمل أقراص بروميد البوتاسيوم.

الروابط بين الذرات التي تتكون من جزء تساهمي وآخر أيوني مثل العديد من المركبات العضوية وغير العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة التساهمية فقط. وبصفة عامة جميع المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء.

## 7:1 طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic Molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قرباً أو بعداً عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الإزاحة عن موضع الإتران دالة جيبيية للزمن. يمكن إختزال حركة الذرتين إلى حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع إتران وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط. في البندول البسيط تتناسب القوة طردياً مع الإزاحة من موضع الإتران وتكون في إتجاه موضع الإتران أي أن :

$$F = - kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.11)$$

$$\therefore m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (1.12)$$

يسمى ثابت التناسب  $k$  بثابت القوة. حل المعادلة التفاضلية هو

$$X = X_0 \sin (2\pi \nu_{osc} t + \varphi) \quad (1.13)$$

حيث أن  $X_0$  سعة الذبذبة ،  $\varphi$  = ثابت الطور وتعتمد على الشروط الابتدائية. ويتفاضل المعادلة السابقة مرتين نحصل على:

$$X'' = -4 \pi^2 \nu^2 X_0 \sin (2\pi \nu_{osc} t + \varphi) \quad (1.14)$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$\begin{aligned} m X'' &= - kx \\ \therefore - 4\pi^2 \nu_{osc}^2 m &= - k \\ \therefore \nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ Hz} \end{aligned} \quad (1.15)$$

وحيث أن القوة تساوى سالب تفاضل طاقة الوضع نجد من العلاقة :

$$F = - kx$$

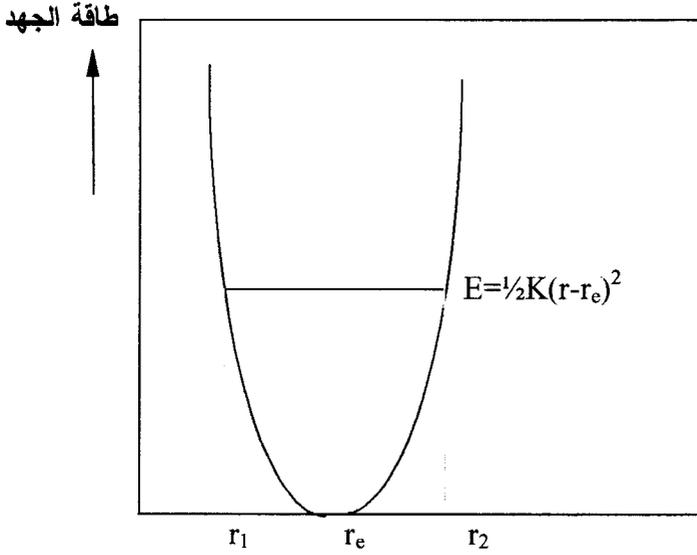
أي أن:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = (2\pi)^2 \frac{1}{2} m \nu_{osc}^2 x^2 \quad (1.16)$$

ويمثل شكل (6) منحنى الطاقة للحركة التوافقية البسيطة. واضح من الشكل أن الطاقة تصل إلى قيمة عظمى عند أقصى تمدد أو إنكماش للزنبرك و تنقل الطاقة الى الصفر عند موضع الاتزان . وتدل هذه المعادلة على أن طاقة وضع أى نظام في حركة توافقية يتناسب تناسباً طردياً مع مربع الإزاحة من موضع الإتزان.

القوة التي تؤثر بها كل ذرة في الجزيء على الأخرى عند إزاحتها عن موضع الإتزان تتناسب، تقريباً على الأقل، مع التغير في المسافة بين النوايات. فإذا تحقق ذلك تماماً فإن

ذرتي الجزيء تتحركان حركة توافقية عند تركهما حرتين بعد إزاحتهما عن موضع الإتزان. بالنسبة للذرة الأولى التي كتلتها  $m_1$  فإن:



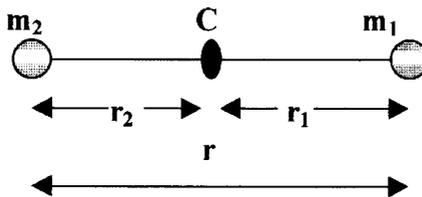
شكل (6) : منحنى طاقة الجهد للحركة التوافقية البسيطة

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -kr_1 \quad (1.17)$$

وبالنسبة للذرة الثانية التي كتلتها  $m_2$  فإن:

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -kr_2 \quad (1.18)$$

$r_2, r_1$  المسافات بين كل من الكتلتين  $m_2, m_1$  ومركز الجاذبية  $c$  على التوالي ،  $r$  هي المسافة بين الذرتين كما في الشكل الآتي:



ومن الشكل نجد أن:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1.19)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = \frac{r_2}{r}$$

بالتعويض نجد أن:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (1.20)$$

ونحصل على:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr \quad (1.21)$$

وبالتعويض عن الكتلة المختزلة ( $\mu$ ) من العلاقة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.22)$$

إذا وضعنا بدلا من  $r$  المقدار  $r - r_e$ ، حيث  $r_e$  مقدار ثابت.  $r_e$  عبارة عن مسافة الإلتزان، (شكل 7)، نجد أن:

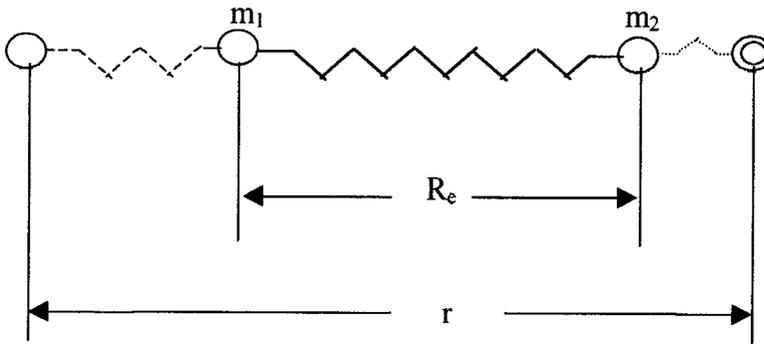
$$\mu \frac{d^2 (r - r_e)}{dt^2} = -kr \quad (1.23)$$

هذه المعادلة هي نفس معادلة الحركة التوافقية إلا أن  $x$  حل محلها  $(r - r_e)$  وبذلك نكون قد إختزلنا إهتزازات ذرتي الجزيئ إلى إهتزازة جسيم واحد كتلته الكتلة المختزلة ( $\mu$ ) وسعتها

تساوى التغير في المسافة بين نواتى الذرتين وموضع الإتران . والمعادلات السابقة تؤدي الى أن  $\nu$  تساوى

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{CPS ( Hz)} \quad (1.24)$$

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.25)$$



شكل (7): يمثل إهتزاز كتلتين  $m_1$  و  $m_2$ .

وحيث أن ترددات ذبذبات الجزيئات ترتبط بمجموعة من ذرتين أو ثلاثة أو مجموعة صغيرة من الذرات المتجاورة في الجزيء، والتي لا تعتمد على باقى الجزيء، فيمكن استخدام المعادلة السابقة لحساب القيمة التقريبية لتردد المد لذرتين غير متشابهتين. بالتعويض عن قيمة  $\pi c$  في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة التالية لتكون أسهل من الناحية العملية في التطبيق.

$$\nu' = 1307 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.26)$$

حيث أن  $K$  ثابت القوة، وقيمتها تساوى تقريباً  $5 \times 10^5$  دايين / سم للروابط الفردية وضعف وثلاثة أمثال هذه القيمة في حالة الروابط المزدوجة والثلاثية على الترتيب. و يعوض عنها في هذه المعادلة بالعدد الخالص أى 5, 10, 15 ويخرج الأس خارج الجزر. يعوض عن  $m$  بوحدة الكتلة الذرية. ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة تردد ذبذبة المد C-H كمايلي :

وحدة كتلة الهيدروجين = 1 ووحدة كتلة الكربون 12

## الكتلة المختزلة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$
$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} = \frac{12}{13} \approx 1$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\nu' = 1307 \sqrt{\frac{5}{1}} = 1307 (2.236) = 2920 \text{ cm}^{-1}$$

يظهر تردد هذه الذبذبة في مادة الميثان عند  $2915 \text{ cm}^{-1}$  وهذا يتفق تماما مع القيمة المحسوبة.

يلاحظ من المعادلة السابقة أن تردد ذبذبة الإمتصاص لأي زوج من الذرات تعتمد

على :

1- كتلة الذرات.

2- القوة التي تربط هذه الذرات.

3- التوزيع الهندسي للذرات في الفراغ (لا يظهر في المعادلة).

إذا حددنا قيمة تردد ذبذبة أي زوج من الذرات أمكن حساب ثابت القوة بينها أو طاقة

الربط الكيميائية.

## Vibrational Energy Levels

## 8:1 مستويات الطاقة التذبذبية

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التوافقية. في هذه الحالة

تختزل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته ( $\mu$ ) وإزاحته من

موضع الإتزان تساوى التغير في المسافة بين النويات ( $r-r_e$ ). بفرض أن طاقة وضع الذرتين

تساوى  $V$  حيث

$$V = \frac{1}{2} Kx^2$$

نحصل من معادلة شرودنجر التالية :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - v] \Psi = 0 \quad (1.27)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم ( الحركة التوافقية )

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - \frac{1}{2} Kx^2] \Psi = 0 \quad (1.28)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير موجودة لكل قيم E

ولكن توجد فقط لقيمة E التالية :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} (v + \frac{1}{2}) = h\nu_0 (v + \frac{1}{2}) \quad (1.29)$$

h = ثابت بلانك

E = الطاقة بوحدهات الجول

$\nu_0$  = تردد الذبذبة الأساسية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة الي الصفر

(...،3،2،1،0).

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدهات  $cm^{-1}$  كالآتي:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \nu'_0$$

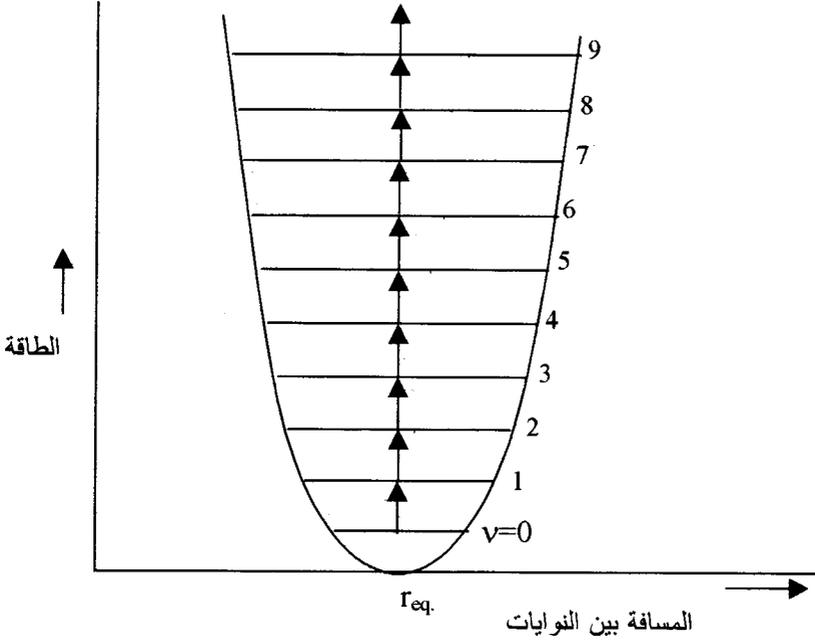
$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{وعندما } 0 = v \text{ فإن}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_0 \quad \text{وعندما } 1 = v$$

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu_0 \quad \text{وعندما } 2 = v$$

يصبح قانون الإنتقاء الذي يحكم الإنتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو  $\Delta v = \pm 1$

كما في شكل (8).



شكل (8): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي  $\nu_0$ . وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل  $10^2$  أو  $10^3$ . تتزاوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البنولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان يبين  $\nu_0 \pm \nu_r$ . يقان بجوار  $\nu_0$ .

### 9:1 الطيف الدوراني للجزيء ثنائي الذرة في الحالة الغازية

#### Rotational Spectra of Diatomic Molecule in Gaseous State

تعتبر الذرتان  $m_1, m_2$  كنقطتين مثبتتين في نهاية قضيب صلب طوله  $r$ . تعبر العلاقة

التالية عن طاقة دوران الجسم الصلب

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1.30)$$

حيث  $\omega$  = السرعة الزاوية للدوران.

$I$  = عزم القصور الذاتي للنظام حول محور الدوران.

تعطى العلاقة بين السرعة الزاوية والتردد الدوراني بالمعادلة:

$$\omega = 2 \pi \nu_{\text{rot}} \quad (1.31)$$

يعرف عزم القصور الذاتي بالعلاقة التالية:

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (1.32)$$

يمر محور دوران أي نظام مغلق تعليقا حرا في الفراغ بمركز الجاذبية c. وتعطى

كمية الحركة الزاوية للنظام بالعلاقة:

$$P = I \omega \quad (1.33)$$

نلاحظ مما سبق أن الطاقة الدورانية تعتمد أساسا على عزم القصور الذاتي. بالنسبة

للمنموذج الذي اعتبرناه للجزيء ثنائي الذرة نجد أن :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (1.34)$$

حيث:  $m_1 r_1 = m_2 r_2$

$$I = m_2 r_2 r_1 + m_2 r_2 r_2$$

$$I = m_2 r_2 [ r_1 + r_2 ]$$

$$I = m_2 r_2 r$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad \text{و سبق أن بينا أن:}$$

$r_1$  و  $r_2$  عبارة عن المسافات بين كل من  $m_1$  و  $m_2$  ومركز الجاذبية c. و  $r$  هي

المسافة بين الكتلتين النقطيتين  $m_1$  و  $m_2$ . بالتعويض نحصل على:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (1.35)$$

معنى ذلك أن عزم القصور الذاتي للنظام هو نفسه عزم القصور الذاتي لكتلة نقطية

كتلتها:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

وعلى مسافة  $r$  من المحور. وتسمى  $\mu$  الكتلة المختزلة للجزيء. أي أننا استبدلنا دوران النظام بدوران كتلة نقطية واحدة كتلتها  $\mu$  ومثبتة على مسافة  $r$  من محور الدوران. هذا النظام يسمى الدوار الصلب البسيط . Simple Rigid Rotator.

## 10:1 مستويات الطاقة الدورانية Rotational Energy Levels

لتحديد حالات الطاقة المحتملة للدوار الصلب باستخدام نظرية الكم لابد من حل معادلة شرودنجر مع التعويض عن قيمة الكتلة  $m$  بالكتلة المختزلة  $\mu$  وعن طاقة الوضع بالصفر حيث لا توجد طاقة وضع للحركة الدورانية بإعتبار أن الدوار صلب تماما، ومعادلة شرودنجر التي تعبر عن ذلك هي :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0 \quad (1.36)$$

حيث : ثابت  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

الحلول وحيدة القيمة المحدودة والمستمرة توجد عند قيمة معينة  $E$  وهي :

$$E = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 I} \quad (1.37)$$

حيث  $J$  العدد الكمي الدوراني و  $I$  عزم القصور الذاتي للجزيء حول محور دورانه.

يتضح أن قانون الانتقاء للطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة هو:

$$\Delta J = \pm 1$$

من المعادلة (1.37) السابقة نجد أن  $E_0 = 0$

$$E_1 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.38)$$

يكون تردد الخط الدوراني الأول بالهيرتز هو:

$$\nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I} \text{ Hz} \quad (1.39)$$

العدد الموجي له يساوى :

$$\nu'_r (\text{cm}^{-1}) = \frac{2h}{8\pi^2 I c} = 2 B \quad (1.40)$$

حيث

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.41)$$

و B تسمى ثابت الدوران.

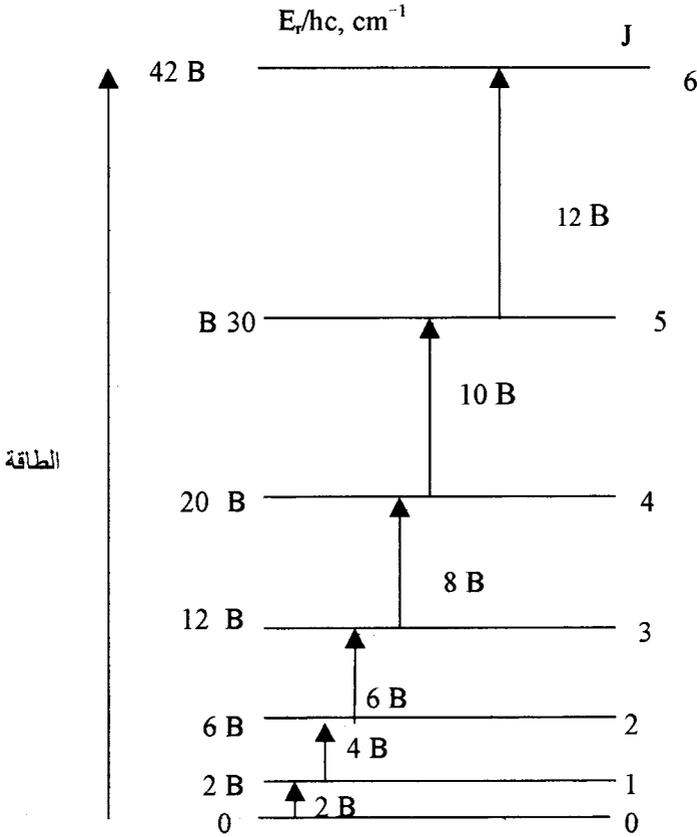
$$\frac{\Delta E}{h} = \nu \text{ Hz}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{hc} = \nu' \text{ cm}^{-1} \quad \text{علما بأن:}$$

باستمرارنا بنفس الطريقة للانتقالات الدورانية :  $J=1 \rightarrow J=2 \rightarrow J=3$

نرى أن الطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية  $2B, 4B, 6B, \dots$  الخ مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية يساوى  $2B$ ، شكل (9) يتناسب هذا الفاصل عكسيا مع عزم القصور الذاتي. على هذا يمكن قياس عزم القصور الذاتي من الطيف الدوراني الخالص وكذلك أبعاد الجزيء، وحيث أن عزم القصور

الذاتي I يكون دائما كبيرا فإن الطيف الدوراني يظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة .Far IR



شكل (9): مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموحة بينها لجزيء ثنائي الذرة صلد

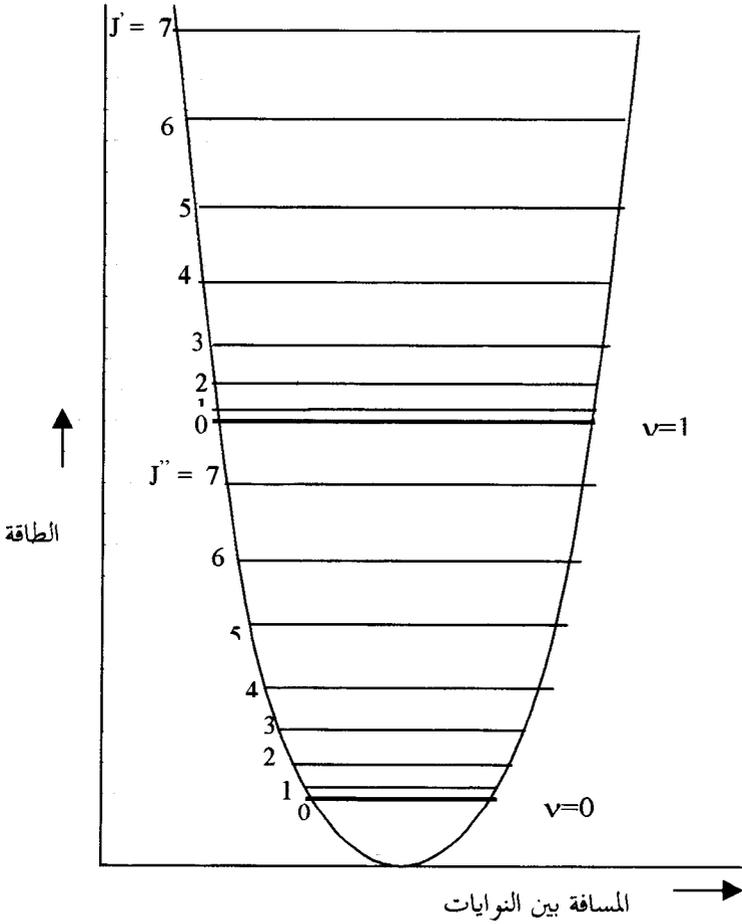
### 1.11 : الطيف التذبذبي الدوراني للأشعة تحت الحمراء

## Infrared Vibration - Rotation Spectra

يعبر عن تردد الأشربة في الطيف التذبذبي الدوراني بالمعادلة التالية :

$$\nu_{vr} = \Delta [ E_v + E_r ] / h \quad (1.42)$$

يمثل شكل (10) مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.



شكل (10): مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.

تعطى الطاقة التذبذبية والدورانية الكلية للجزيء ثنائي الذرة من المعادلة (مع إعتبار أن الاهتزاز توافقي وأن الدوار صلد تماما) من المعادلة:

$$E_{vr} = (v + 1/2) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J [J + 1] \quad (1.43)$$

إذا حدث انتقال بين مستويين ورمزنا لطاقة المستوى الأعلى منها  $E'_{vr}$  وللمستوى الأقل  $E''_{vr}$  نحصل على:

$$\Delta E_{vr} = E'_{vr} - E''_{vr} = h\nu_0 [v' - v''] + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \quad (1.44)$$

بالنسبة للأشرطة الأساسية  
حيث:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I} = Bc \quad (1.45)$$

عندئذ

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \quad (1.46)$$

يجب الآن أن نأخذ في الاعتبار الأساليب المحتمل أن تتغير بها أعداد الكم الدورانية حسب قانون الانتقاء.

$$\Delta J = 0 \quad \text{or} \quad \pm 1$$

أ- إذا كانت  $J' - J'' = 1$

بالتعويض عن  $J''$  في المعادلة السابقة نجد أن:

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + 2 B_0 h J' \quad (1.47)$$

حيث  $J' = 1, 2, 3, \dots$

ولا تساوى الصفر لأن ذلك يستلزم أن تكون  $J''$  سالبة .

ب- إذا كانت  $J' - J'' = -1$

بالتعويض عن  $J'$  نجد

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 - 2B_0 h \quad (1.48)$$

حيث أن  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

ج- إذا كانت  $J' - J'' = 0$

وهذا لا يحدث إلا في حالات خاصة ونادرة لأنه كما ذكرنا سابقا فإن وجود طيف

تذبذبي خالص يكون نادرا.

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 \quad (1.49)$$

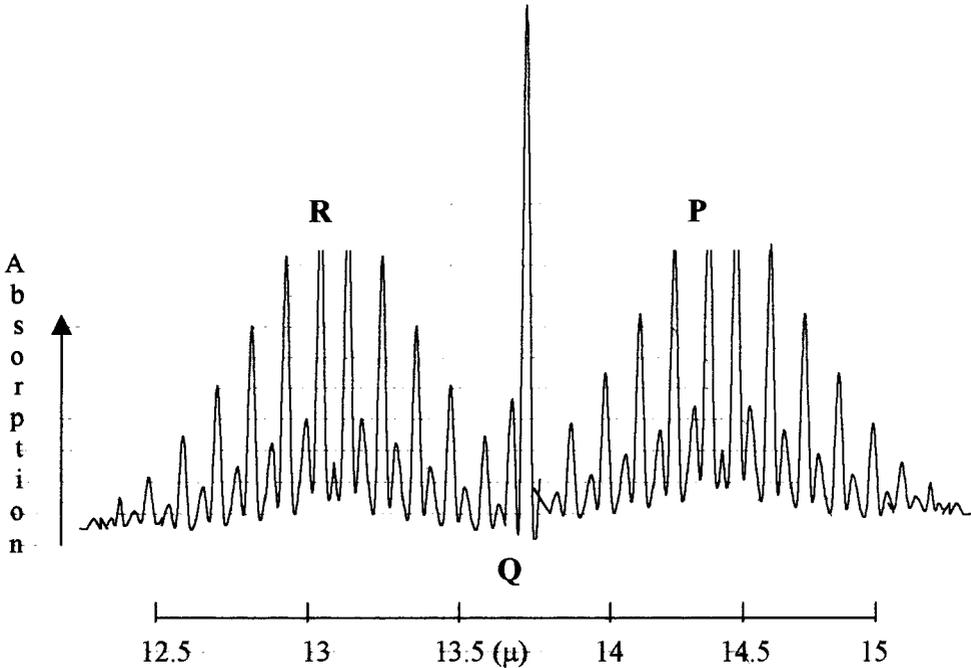
بجمع المعادلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + \frac{2h^2 M}{8\pi^2 I} = h\nu_0 + 2 B_0 h J \quad (1.50)$$

M تحل محل  $J'+1$  أو  $J''+1$

حيث  $J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

١- إذا عوضنا عن  $J = 0$ ، نحصل على انتقال تذبذبي غير مصاحب بأي تغير في عدد الكم الدوراني ويتكون خط مفرد قوي في منطقة الشريط التذبذبي الدوراني يطلق عليه خط الصفر أو الفرع Q (شكل 11).



شكل (11): أفرع الأشربة التذبذبية الدورانية.

ب - إذا أخذت  $J$  القيم الموجبة تتكون سلسلة من الخطوط تفصلها مسافات متساوية تقع على جانب التردد الأعلى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط الموجب أو الفرع  $R$ .

ح - إذا أخذت  $J$  القيمة السالبة تتكون سلسلة من الخطوط تقع في جهة التردد الأدنى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط السالب أو الفرع  $P$ . ويمكن استخدام المعادلات السابقة في حالة الجزيئات متعددة الذرات.

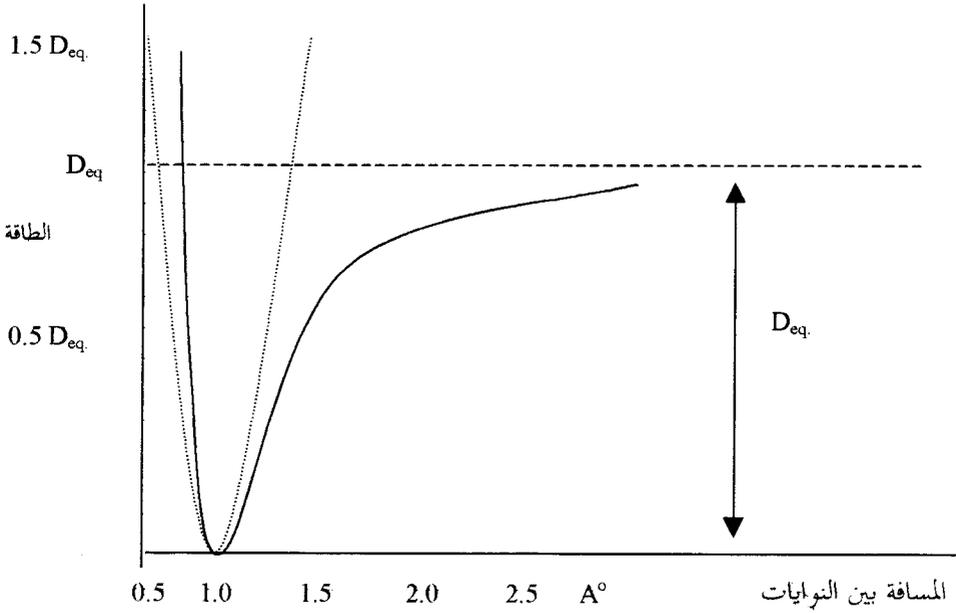
## 12:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزيئات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتز لاتوافقي، ولا بد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [ القوة المرجعة = ثابت القوة  $\times$  الإزاحة  $F = -kx$  ]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها الي حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات و الإنكماشات الصغيرة للرابطة يمكن إعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلا] ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. والشكل (12) يمثل منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وقد اشتق مورس تعبيراً رياضياً يطابق ( لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function (شكل 13) ويكتب على الصورة التالية:

$$E = D_{eq} [1 - \exp(a\{r_{eq} - r\})]^2 \quad (1.51)$$

حيث  $a$  ثابت للجزيء و  $D_{eq}$  تمثل طاقة التفكك.



شكل (12): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقي والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu - (v + \frac{1}{2})^2 h\nu X_e \quad (1.52)$$

وبوحدات  $\text{cm}^{-1}$

$$\epsilon_v = \frac{E}{hc} = (v + \frac{1}{2}) \nu'_e - (v + \frac{1}{2})^2 \nu'_e X_e \quad (1.53)$$

حيث تمثل  $\nu'_e$  تردد الاهتزاز (معبرا عنها بالأعداد الموجية)،  $X_e$  ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة والتي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح  $(v + \frac{1}{2})$  كما في المعادلة التالية:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu - (v + \frac{1}{2})^2 h\nu X_e - (v + \frac{1}{2})^3 h\nu X_e \quad (1.54)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_v = \nu' e [1 - X_e (v + \frac{1}{2})] (v + \frac{1}{2}) \quad (1.55)$$

بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة:

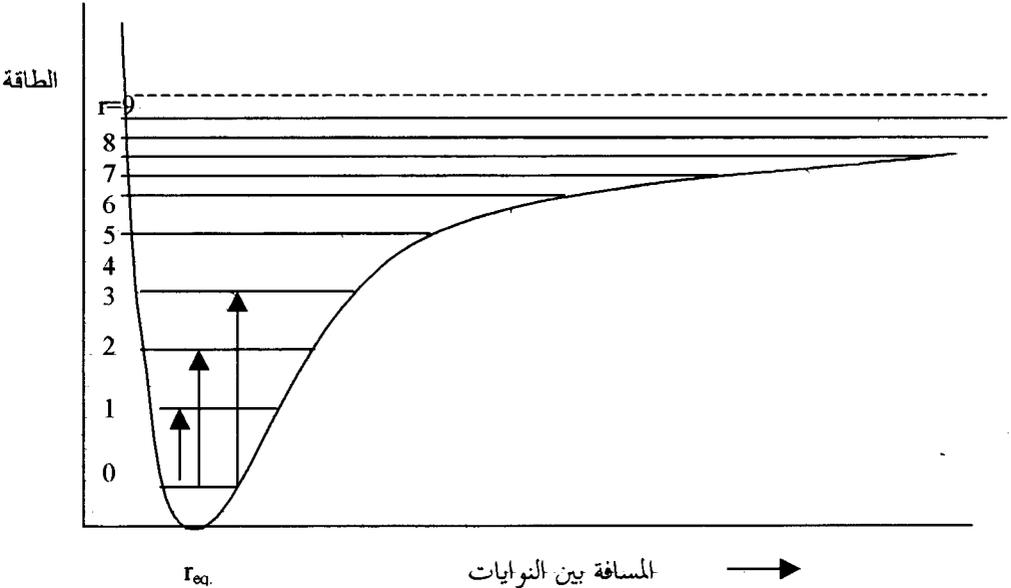
$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = (v + \frac{1}{2}) \nu'$$

وهي نفس المعادلة رقم ( 1.29 ) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجول، نجد أنه يمكن كتابة :

$$\nu'_{osc} = \nu' e [1 - X_e (v + \frac{1}{2})] \quad (1.56)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى  $v$  لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى  $v=0$

كالآتي:



شكل (13): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\nu'_0 = \nu'_c (1 - \frac{1}{2} X_c) \text{ cm}^{-1} \quad (1.57)$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \nu'_c (1 - \frac{1}{2} X_c) \text{ cm}^{-1} \quad (1.58)$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم أن قانون الانتقاء للمهتز التوافقي  $\Delta V = \pm 1$  ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القانون يصبح :

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة إهتزازية أي عند  $v=0$ . يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى  $v=1$  مقارنة بعدها في المستوى  $v=0$  من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon hc}{KT}} \quad (1.59)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} &= \exp\left(\frac{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \\ &= \exp(-4.8) \cong 0.008 \end{aligned} \quad (1.60)$$

أي أن تعداد المستوى  $v=1$  يساوي تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي  $v=0$ . يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى  $v=1$  فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من  $v=0$ ، ونعتبر أول ثلاث إنتقالات تبدأ من  $v=0$ .

(1) في حالة الانتقال  $v=0 \rightarrow v=1$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \quad (1.61)$$

$$\begin{aligned} &= \{[(1+1/2) \nu_e' - (1+1/2)^2 \nu_e' X_e]\} - \{(0 + 1/2) \nu_e' - (0 + 1/2)^2 \nu_e' X_e\} \\ &= \nu_e' (1 - 2X_e) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (1.62)$$

(2) في حالة الانتقال  $v=0 \rightarrow v=2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta \varepsilon_2 = 2 \nu_e' [1 - 3X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.63)$$

(3) في حالة الانتقال  $v=0 \rightarrow v=3$

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta \varepsilon_3 = 3 \nu_e' [1 - 4X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.64)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال  $\Delta \varepsilon_1$  بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول First Overtone والتردد المضاعف الثاني Second Overtone على التوالي. إن قيمة  $X_e$  تساوى تقريبا 0.01، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاثة  $\Delta \varepsilon_1$ ،  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تقع بالقرب من  $\nu_e'$ ،  $2\nu_e'$ ،  $3\nu_e'$  على التوالي. ونأخذ مثال على ذلك طيف HCl الذي يعطى إمتصاص قوي عند  $2866 \text{ cm}^{-1}$  وآخر ضعيف عند  $5668 \text{ cm}^{-1}$  وآخر أضعف عند  $8347 \text{ cm}^{-1}$ . وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\nu_e' (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 \nu_e' (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3 \nu_e' (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\nu_e' = 2990 \text{ cm}^{-1}, \quad X_e = 0.0174$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v = 2, \quad v = 2 \rightarrow v = 3$$

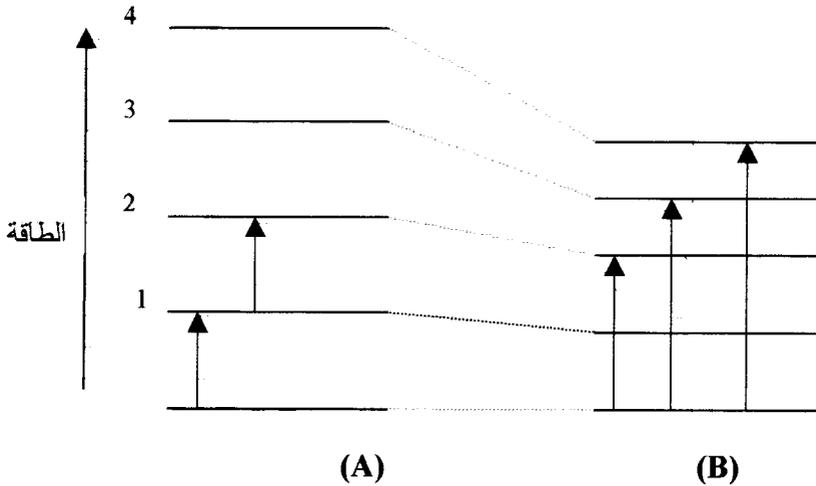
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي  $v = 1$  وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاص ضعيف و الانتقال إلى  $v = 2$  يعطى بالعلاقة:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{v=2} - \epsilon_{v=1} = \nu_e (1 - 4X_e) \quad (1.65)$$

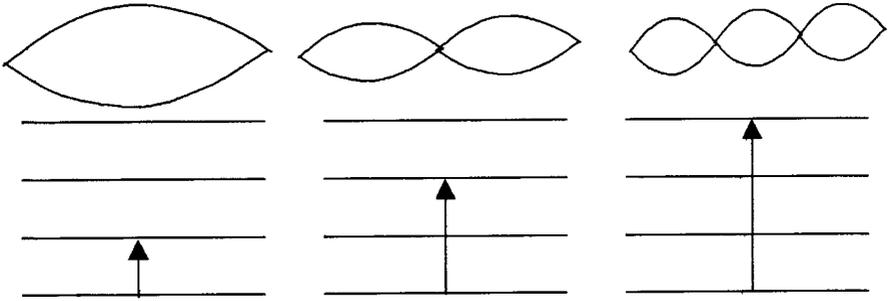
يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وتزداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة Hot Bands.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج الهامة مثل:

1- تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من شكلين (13 و 14). ويمكن تمثيل المضاعفات ببذبات خيط مشدود كما في شكل (15).



شكل (14): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة (A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.



التردد الأساسي  
Fundamental

التردد المضاعف الأول  
1<sup>st</sup> Overtone

التردد المضاعف الثاني  
2<sup>nd</sup> Overtone

شكل (15): ذبذبات خيط مشدود و الإنتقالات في الجزيئات.

2- لا يتحقق قانون الانتقاء  $\Delta v = \pm 1$ . ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . ويكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات  $3\nu_1, 2\nu_1$  نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3- وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكم أو جمع ترددين أو أكثر  $\nu_1 + \nu_2$  أو الفرق بينهما  $\nu_2 - \nu_1$ . ويلاحظ دائما أن شدة إمتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكم أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة إمتصاص الأشرطة الأساسية.

## Non Rigid Rotator

## 13:1 الدوار غير الصلب

أهملنا في حالة الطيف الدوراني للجزيء ثنائي الذرة الصلب تأثير الامتطاط المركزي Centrifugal Stretching Effect على طول رابطة الجزيء وبالتالي على عزم القصور الذاتي للنظام الدوار. وتأثير الامتطاط المركزي يكون أكثر أهمية عند القيم العالية من  $J$ ، أي أن طول الرابطة يزداد بزيادة  $J$ . ويمكن حساب تأثير الامتطاط المركزي كالتالي.

نفرض أن لدينا جسما ذا كتلة  $m$  تدور حول نقطة ثابتة بسرعة مقدارها  $\omega$ . في حالة عدم وجود دوران يكون الجسم على بعد  $r_0$  من النقطة الثابتة، وتزداد قيمة هذه المسافة كلما

دار الجسيم حتى تصبح  $r$  . وعند ما تتزن القوة المركزية ( $mr\omega^2$ ) مع القوة الارجاعية  $K(r - r_0)$  التي تصاحب إمتطاط الرابطة ، أي عندما :

$$K(r - r_0) = mr\omega^2 \quad (1.66)$$

فإن طول الرابطة يساوى :

$$r = \frac{Kr_0}{K - m\omega^2} \quad (1.67)$$

حيث أن طاقة النظام الدوار يتكون من طاقة حركة وطاقة جهد

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}K(r - r_0)^2 \quad (1.68)$$

$$= \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2} \frac{Km^2r^2\omega^4}{K^2} \quad (1.69)$$

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2} \frac{(I\omega^2)^2}{Kr^2} \quad (1.70)$$

$$E = \frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2I} + \frac{h^4}{32\pi^4I^2r^2K} J^2(J+1)^2 \quad (1.71)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2mr^2} J(J+1) + \frac{h^4}{32\pi^4m^2r^6k} J^2(J+1)^2 \quad (1.72)$$

بالتعويض عن  $r$  بقيمة  $r_0$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2mr_0^2} J(J+1) - \frac{h^4}{16\pi^4m^2r_0^6k} J^2(J+1)^2 + \frac{h^4}{32\pi^4m^2r_0^6k} J^2(J+1)^2 \quad (1.73)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m r_0^2} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r_0^6 k} J^2(J+1)^2 \quad (1.74)$$

$$= \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) - \frac{h^3 m}{32\pi^4 I^3 k c} J^2(J+1)^2 \quad (1.75)$$

$$\epsilon_J = B J(J+1) - \frac{4B^3}{v'^2_0} J^2(J+1)^2 \quad (1.76)$$

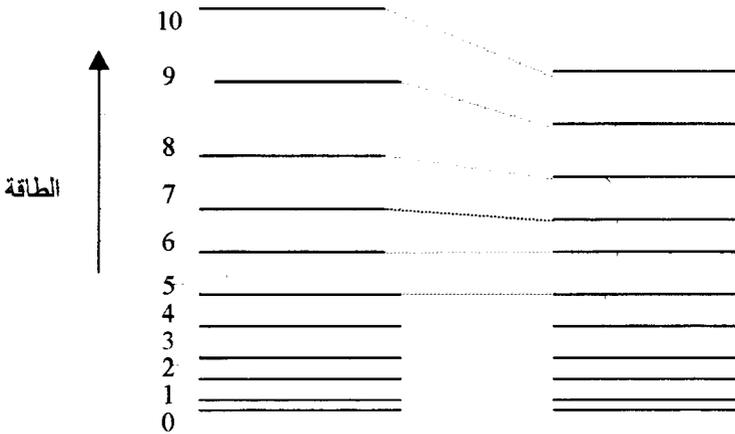
$$v' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad , \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.77)$$

$$\epsilon_J = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.78)$$

وتسمى D ثابت التشويه المركزي Centrifugal Distortion Constant ويمكن

حساب كميتها من القياسات الطيفية حيث أنها مرتبطة بقيم طيفية أخرى وتساوى  $D = \frac{4B^3}{v'^2_0}$

وتكون قيمة D أقل كثيرا من قيمة B، يوضح الشكل (16) الفرق بين مستويات الطاقة الدورانية للجزيء الصلب و الجزيء غير الصلب.



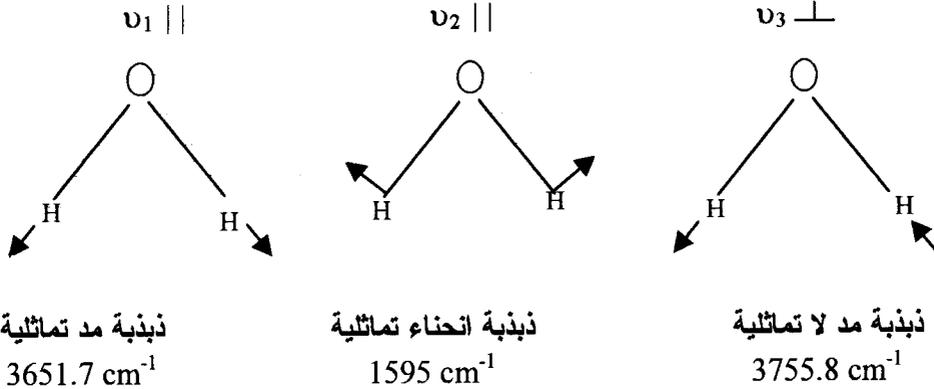
شكل (16): تأثير التشويه المركزي على مستويات الطاقة الدورانية.

ويتضح من الشكل أن الفرق يكون أكثر وضوحا عند قيم  $J$  العالية. أي أن الاختلاف بين قيم  $D$  &  $B$  يعتبر صغيرا في حالة قيم  $J$  الصغيرة وكذلك يهمل الجزء  $DJ^2(J+1)^2$  من المعادلة. إلا أن هذا الجزء يصبح مهما عند قيم  $J$  العالية عندما  $J > 10$ . ولا يمكن إهماله.

### 14:1 الأنماط القياسية للذبذبات الأساسية (للجزيء المتعدد الذرات)

#### Normal Modes of Vibrations (Poly Atomic Molecule)

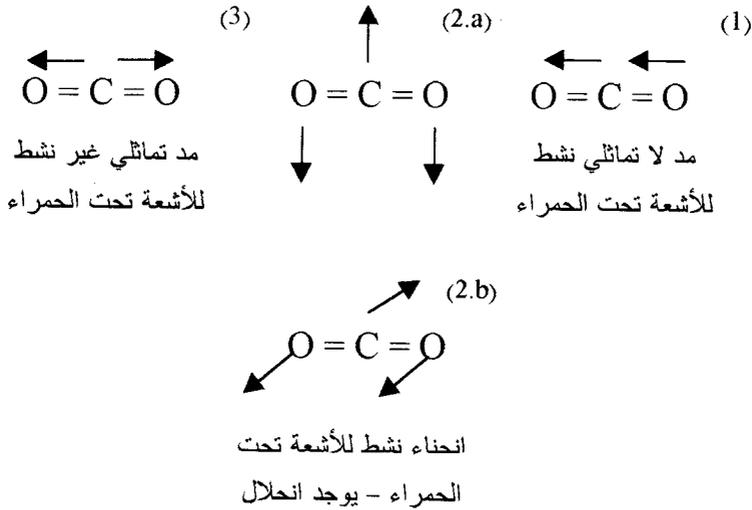
الجزيء غير الخطى الذي يحتوى على عدد  $N$  من الذرات لديه ثلاثة درجات من الحرية تناظر الحركة على المحاور الكرتيزية الثلاثة، فيكون للجزيء  $3N$  درجة من درجات الحرية ثلاثة منها انتقالية بسبب انتقال الجزيء على المحاور الثلاثة، وثلاثة دورانية بسبب دوران الجزيء حول المحاور الثلاثة. ويبقى بعد ذلك  $3N-6$  حركة تذبذبية. إذن من المفروض أن يظهر للجزيء الغير خطى امتصاص قوى عند  $3N-6$  من الترددات المختلفة. الأنماط القياسية الثلاثة للذبذبات الجزيء الغير خطى والذي يحتوى على ثلاثة ذرات مثل  $H_2O$  موضحة بالرسم شكل (17).



شكل (17) : الأنماط القياسية للذبذبات جزيء غير خطى ثلاثي الذرات ( $H_2O$ )

في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات مثل  $CO_2$  تظهر لها  $3N-5 = 4$  أنماط قياسية للذبذبات كما هو مبين بالشكل (18).

وحيث أن الذبذبتين (2.a)، (2.b) لهما نفس التردد فإننا نتوقع وجود ثلاث ترددات تذبذبية مختلفة للجزيء، ولكن لا يظهر في طيف إمتصاص هذا الجزيء غير شريطين فقط عند  $667 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2349 \text{ cm}^{-1}$  وذلك بسبب قاتون الإنتقاء والإتحلال Degeneracy. ويقصد بالإتحلال وجود مستويين أو أكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة بالضبط.



شكل (18): الأنماط القياسية للذبذبات في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات ( $\text{CO}_2$ ).

جدول (3): درجات الحرية لجزيء متعدد الذرات.

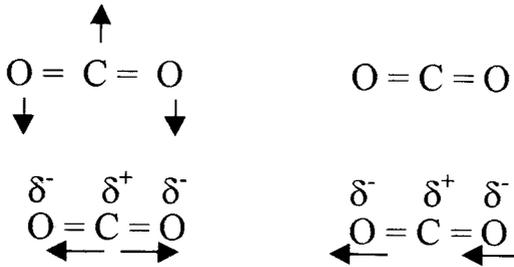
درجات الحرية		الحركة
خطي	غير خطي	
3	3	الإنتقالية الدورانية التذبذبية
2 3 N-5	3 3N- 6	
3 N	3 N	المجموع

## 15:1 قوانين الإنتقاء وشدة الإمتصاص Selection Rules and The Intensity of Bands

لكي يحدث امتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية، من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب [ للمجموعة المهتزة ] للرابطة أثناء التذبذب. وتتناسب شدة الامتصاص مع مربع التغير في عزم ثنائي القطب. فكلما كان التغير في عزم ثنائي القطب كبيراً كلما كانت شدة شريط الامتصاص قوية طبقاً للعلاقة.

$$A \propto \left( \frac{d\mu}{dr} \right)^2 \quad (1.79)$$

حيث A شدة الإمتصاص،  $\mu$  عزم ثنائي القطب، r المسافة بين النواتين [لذبذبة المد].  
والجدير بالذكر أنه في حالة عدم وجود تغير في عزم ثنائي القطب تكون شدة شريط الامتصاص صفراً أي لا يوجد شريط إمتصاص. نلاحظ أيضاً أن قانون الإنتقاء له دور كبير في إختفاء بعض أشرطة الإمتصاص. ويمكن توضيح ذلك بالرجوع مرة ثانية إلى ثاني أكسيد الكربون الموضح بشكل (19).



شكل (19): ذبذبات ثاني أكسيد الكربون.

مجموعة الكربونيل دائماً مستقطبة بسبب الإختلاف في السالبية الكهربائية بين الكربون و الأكسجين. تمدد هذه الرابطة يزيد من عزم ثنائي القطب وتزداد عندئذ شدة امتصاص شريط المد  $C=O$  في الأحماض والكيونونات والألدهايد وأحماض الكلورايد... الخ. وهذا هو سبب ظهور شريط إمتصاص هذه المجموعة دائماً قوياً.

قانون الإنتقاء الذي يحكم الإنتقال التذبذبي التوافقي لجزيء ثنائي الذرة من وجهة نظر ميكانيكا الكم هو  $\Delta v = \pm 1$  حيث  $v$  العدد الكمي التذبذبي.

## 16:1 أنواع الذبذبات الجزيئية

### Types of Molecular Vibrations

#### 1) ذبذبة المد

#### Stretching Vibration

عبارة عن حركة دورية للأمام والخلف (مد وإرتخاء) على محور رابطة التكافؤ بين ذرتين أو ثلاث مثل  $\bar{C}-\bar{H}$  وينتج عن ذلك تغير في طول الرابطة Bond Length. وحيث أن كتلة ذرة الهيدروجين أخف بكثير من كتلة ذرة الكربون ، علاوة على أنها أحادية التكافؤ، فإن حركتها تكون أكبر بكثير من حركة ذرة الكربون. أما في حالة مجموعة الكربونيل  $C=O$  نجد أن حركة ذرة الكربون تساوى تقريباً حركة ذرة الأكسجين بسبب تقاربهما في الكتلة الذرية. يطلق على ذبذبة المد أحادية الرابطة أو ثنائية الرابطة أو ثلاثية الرابطة إذا كانت الرابطة بين الذرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية على التوالي. يعتمد تردد ذبذبة المد على عدد الروابط بين الذرات فكلما زاد عدد الروابط زاد ثابت القوة وزاد تبعاً لذلك تردد الذبذبة. وتصنف ذبذبة المد إلى :

#### أ- ذبذبة المد التماثلية Symmetrical Stretching Vibration

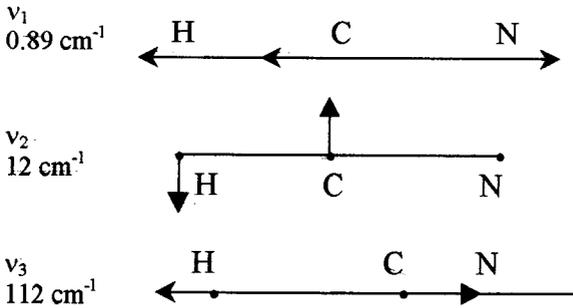
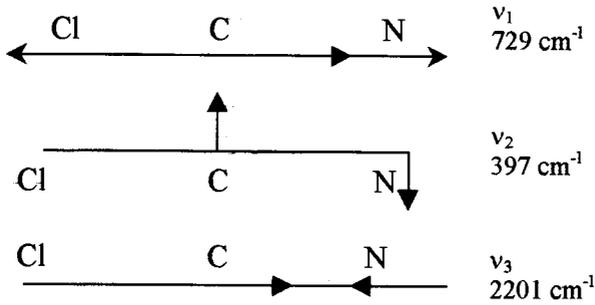
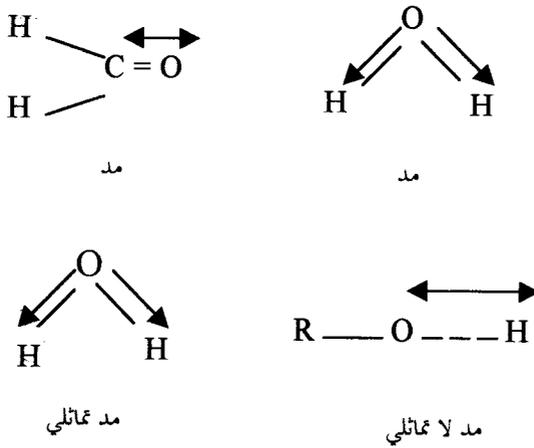
عندما ترتبط ذرتان متشابهتان بذرة مركزية واحدة مثل  $CH_2$  تنشأ ذبذبتا مد إحداهما ذبذبة المد التماثلية وذلك عندما تتحرك كل من الذرتين المتشابهتين على محور خط التكافؤ مع الذرة المركزية، في نفس الطور والأخرى.

#### ب - ذبذبة المد اللاتماثلية Asymmetrical Stretching Vibration

وتنشأ عندما تتحرك الذرتان المتشابهتان على امتداد محور خط تكافؤهما مع الذرة المركزية في عكس الطور (شكل 20).

الفرق بين تردد ذبذبات المد التماثلية واللاتماثلية للمجموعة  $CH_2$  ليس كبيراً. طاقة " أو تردد" الذبذبة التماثلية أقل من طاقة "أو تردد" الذبذبة غير التماثلية. إذا كان للجزيء ذرات طرفية مختلفة مثل  $HCN, ClCN$  فإن ذبذبتي المد لن يكونا عندئذ تماثلية ولا تماثلية ذات

روابط متشابهة ولكن سيكون لديهما نسب متغيرة من حركة المد لكل مجموعة ويتضح ذلك من الشكل (20).



شكل (20) : الذبذبات القياسية لكل من HCN (i)، C1CN (ii).

## 2) نذبفة الإلحناء أو الثننى Bending Vibration

عبارة عن الحركة عبر رابطة التكافؤ بين الذرات أو هى الإهتزازة التى ينشأ عنها تغير فى زاوية الرابطة bond angle . ثابت قوة نذبفة الإلحناء أقل بكثير من ثابت القوة فى نذبفة المد. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يكون تردد نذبفة المد أعلى بكثير من تردد نذبفة الإلحناء لنفس المجموعة المهتزة. ويكفى أحياناً وصف النذبفة بنذبفة الإلحناء فقط ولكن فى بعض الأحيان تكون فى حاجة إلى المزيد من المعلومات فقلجاً إلى تصنيف نذبفة الإلحناء الى (شكل 21):

### أ- نذبفة الإلتواء Deformation Vibration

يطلق على نذبفة الإلحناء نذبفة إلتواء عندما يحدث تغير فى زوايا الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة. وتسمى نذبفة الإلتواء نذبفة الإلتواء الهيكلى (Skeletal Bending Vibration) عندما يكون التغير فى الزاوية صغيراً جداً بسبب تأثير النذبفة بحركة الذرات الأخرى.

### ب- نذبفة الإلحناء فى المستوى وخارج المستوى In-Plane bending and out-of-Plane bending Vibrations

عندما تكون الإهتزازة عمودية على مستوى البنية مثل المركبات العطرية والإيثيلينية يطلق على نذبفة الإلتواء اسم الإلتواء خارج المستوى أما إذا كانت الإهتزازة فى نفس مستوى البنية المستوية يطلق عليها نذبفة الإلتواء داخل المستوى.

### ج- نذبفة التمايل Wagging Vibration

عندما لا يعانى التجمع الذرى أى تغير داخلى فى الزاوية بين الذرات بل يتحرك كوحدة صله بالنسبة لباقي الجزيء حركة للأمام و الخلف فى مستوى عمودي على مستوى التماثل للجزيئات تسمى نذبفة الإلحناء نذبفة التمايل.

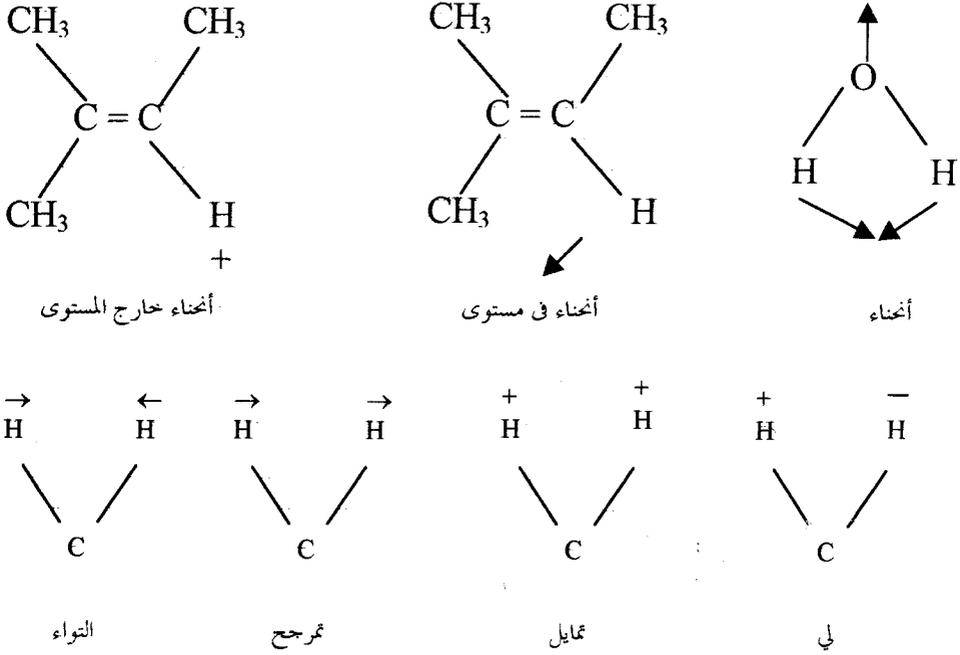
### د- نذبفة التمرجح Rocking Vibration

عندما يتحرك التجمع الذرى فى حركة للأمام و الخلف كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء فى نفس مستوى التماثل للجزيئات يقال عن هذه النذبفة نذبفة التمرجح.

## Twisting Vibration

## هـ- ذبذبة اللي

عندما يدور التجمع الذري كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء للأمام والخلف حول محور الرابطة التي تربطه بباقي الجزيء تسمى ذبذبة الإحناء بذبذبة اللي.



شكل (21): أنواع ذبذبات الإحناء.