

المفاهيم النظرية الأساسية Basic Theoretical Concepts

1:1 مقدمة تاريخية: Historical Introduction

تأثير رامان، Raman Effect تنبأ به سميكال Smekal سنة 1923م، لكن رامان Sir Chandrasckhra Venkata Raman هو أول من لاحظ هذا التأثير سنة 1928م. استخدم رامان في تجاربه الأولى ضوء الشمس المركز و المرشحات Filters، واعتمد على عينيه في مشاهدة التغيرات التي تطرأ على ألوان الضوء المشتمت. فيما بعد سجل رامان أطيف عدة سوائل منها البنزين ورابع كلوريد الكربون مستخدماً مصباح زئبق و سبيكتروجراف Spectrograph . استخدمت التجارب 600ml من العينة واستغرقت مدة تعريض العينة 24 ساعة حتى تم الحصول على طيف أمكن قياسه. من المعروف أن تأثير رامان ضعيف بطبيعته وتمثل شدته 10^{-8} من شدة الإثارة الساقطة على العينة. استقرار وشدة المصدر كانت من أهم العوامل التي عاقت تقدم مطيافية رامان لعدة سنوات وخصوصاً، مقارنة بمطيافية تحت الحمراء التي كان تطورها أسرع وبتكلفة أقل. وفي عام 1952م حدث تحسن كبير في مطيافية رامان عند إدخال مصدر قوس تروننو Toronto arc source، وهو عبارة عن مصباح زئبق يتكون من لولب من أربع لفات من زجاج البيركس Pyrex Glass، وقدرة هذا المصدر 50watt لخط انبعاث الزئبق عند 435.8nm،

بالرغم أن جزءا صغيرا من هذه القدرة يمكن استخدامه عمليا لإثارة الطيف. وفي أوائل الستينات بدأت النهضة العلمية الحقيقية لمطيافية رامان بعد اكتشاف ليزرات الموجة المستمرة التجارية Commercial Continuous Wave Lasers في المنطقة المرئية. وشعاع الليزر أحادي الطول الموجي ومترابط ومركز (ذو حزمة ضوئية ضيقة) وشدته عالية ومستقرة.

وعموما، قبل عام 1986م تقريبا، كانت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية قليلة جدا وكانت الدراسات الفيزيائية والتركيبية هي السائدة. أهم العوامل التي عاقت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية هي:

1- ضعف شدة رامان Raman weak intensity

2- تداخلات التفلور Fluorescence interferences

3- عدم كفاءة نظم التجميع الضوئي Inefficient light collection Systems

4- عدم كفاءة نظم الكشف Inefficient Detection Systems

التقدم الذي حدث بعد 1986م والذي ساهم بقدر كبير في النهضة العلمية الحديثة لمطيافية رامان كان معظمه تقنيا. وقد تغلبت هذه التقنيات على المشاكل الأساسية مثل ضعف إشارات رامان weak Raman signals وتداخلات التفلور Fluorescence Interferences. في الحقيقة، ظهرت تطورات تقنية أخرى قبل عام 1986م، مثل كواشف العد الفوتوني وإدخال الليزر، لكن التطورات التقنية الحديثة هي التي نقلت مطيافية رامان من المعامل البحثية إلى العالمية الحقيقية. حدث تقدم في نظم الكشف Detection System لقياس طاقة الفوتونات، كانت القياسات الأولى تعتمد على استخدام الألواح الحساسة للضوء Photographic Plates، ثم بدأ إدخال طرق التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect التي تعتمد على تحويل طاقة الأشعة إلى إشارات

كهربائية. بعد الحرب العالمية الثانية وفي عام 1950م بدأ استخدام أنبوب المضاعف الفوتوني في مطياف رامان. بعد ذلك ظهرت الكواشف متعددة القنوات Multichannel Detectors القادرة على كشف الكثير من الأطوال الموجية في وقت واحد، وقد لعبت دورا كبيرا في تطوير مطيافية رامان. وإدخال مصفوفات الوصلة الثنائية الفوتونية المركزة (IPDAS) Intensified Photo Diode Arrays سنة 1982م، والأجهزة ازدواجية الشحن Charge-Coupled Devices (CCDs) سنة 1985م مع اختلافهم في التصميم الإلكتروني و المواصفات، فإن كلا منهما يكشف العديد من الأطوال الموجية في نفس الوقت.

منذ بداية الستينات بدأ تطور واضح ومهم في نظم تحليل الأطوال الموجية فقد بدأ استخدام المحلل الثنائي Double monochromator بدلا من المحلل الأحادي single monochromator، وقد ثبت أن المحلل الثنائي يستطيع استبعاد الضوء الشارد بكفاءة أعلى من المحلل الأحادي، وبعد ذلك استخدم المحلل الثلاثي الأكثر كفاءة في استبعاد الضوء الشارد. في عام 1968م ظهرت المحزوزات الهولوجرافية Holographic Gratings و التي أضافت كثيرا في تجميع تشتت رامان .

في سنة 1986م وبعد اكتشاف ليزر Nd.YAG الذي يعطى خارجا OutPut عند الطول الموجي 1064nm في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة، بدأ استخدام مطياف رامان بتحويل فورير في معظم تطبيقات رامان في التحليل الكيميائية. أي أن اشترك طرق تحويل فورير مع إثارة الليزر في المنطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجي 1064nm أضاف مميزات كثيرة و مفيدة جدا على مطيافية رامان. وطاقة إثارة NIR (الخط 1064nm) ضعيفة، مقارنة بطاقة الإثارة في المنطقة المنظورة (مثلا الخط 514.5nm)، إلى حد لا يجعلها قادرة على إحداث الانتقالات الإلكترونية المسئولة عن التفلور، مما يعنى أن تداخلات

التفور في حالة الإثارة بالأشعة تحت الحمراء القريبة تكون أضعف عدة مرات منها في حالة الإثارة بالضوء المرئي.

قبل عام 1986م كانت ليزرات الأيونات Kr^+ , Ar^+ الأرجون والكريبتون هي الأكثر استخداما في مطيافية رامان، وهذه تحتاج قدرة كهربائية 208V أو 480V والتبريد بالماء بالإضافة إلى أن صيانتها مكلفة جدا كما أنها غير عملية في التطبيقات التحليلية الروتينية. أما ليزرات الدايمود وليزرات Nd.YAG (Yttrium Aluminum Garnet) التي تصخ بليزرات الدايمود، أصغر بكثير في الحجم وتبرد بالهواء وتعمل بقدرة كهربائية 110V وبتكلفة صيانة أقل. ليزرات Nd.YAG (الخط 1064nm) و Doubled Nd.YAG (الخط 532nm) وليزرات AL: Ga AS (من 750nm إلى 990nm) تعتبر من أهم الليزرات التي تستخدم الآن على نطاق واسع في مطيافية رامان. وهذه الليزرات لا تستخدم فقط في التطبيقات الروتينية في القياسات التحليلية بل يمكن أيضا أن تعمل في منطقة تحت الحمراء القريبة حيث يقل احتمال حدوث التفلور.

مطياف رامان يلاحظ تشتت رامان الضعيف في وجود تشتت رايلي الأقوى بكثير. لذلك كان هناك حاجة ماسة لإدخال مرشحات ذات كفاءة عالية في استبعاد تشتت رايلي. التصميمات الجديدة للمرشحات المبنية على أساس البصريات الهولوجرافية أو مرشحات العوازل المتطورة، أو الممصات شبه الموصلة Holographic optics, Improved dielectric filter and Semiconducting absorbers تستطيع استبعاد تشتت رايلي بكفاءة عالية.

وتستخدم أيضا مطيافية رامان لتحليل الجسيمات المجهرية، وأول نتائج عملية لمطيافية رامان المجهرية سجلت عام 1974 م. وتستخدم الألياف البصرية في قياسات رامان عن بعد. وهذه الألياف

البصرية تساعد على قياس أطيف رامان للعينات التي لا يمكن قياسها داخل المطياف والتي تبعد عدة مئات من الأمتار عن المطياف.

2:1 الأشعة الكهرومغناطيسية: Electromagnetic Radiation

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية على التوالي حسب الطول الموجي (كما هو موضح بالجدول 1) من أشعة جاما، والأشعة السينية، والأشعة فوق البنفسجية، والضوء المرئي، والأشعة 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 اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين B, E 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 cm^{-1}	10^4 cm^{-1}	100	1	10^2	العدد الموجي 10^6	
10 nm	1µm	100 µm	1 cm	100 cm	10m الطول الموجي	100 pm
$3 \times 10^{16} \text{ Hz}$	$3 \times 10^{14} \text{ Hz}$	3×10^{12}	3×10^{10}	3×10^8	3×10^6 تردد	3×10^{18}
10^7 joules/mole	10^5	10^3	10	10^1	الطاقة 10^3	

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة λ (وهي المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد ν (عدد الدورات في الثانية)

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

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

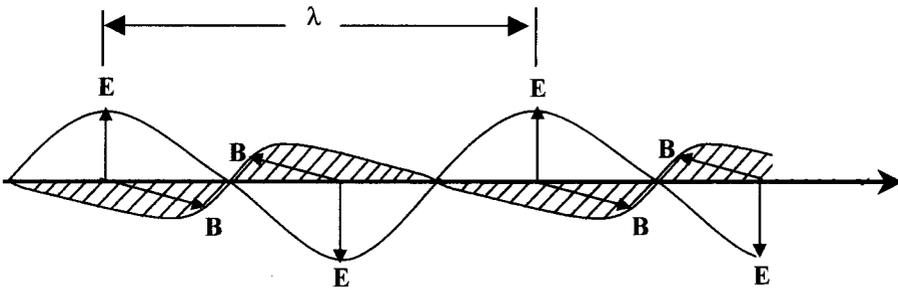
$$E = h\nu = hc / \lambda \text{ Joule} \quad (1.2)$$

حيث h ثابت بلانك = 6.626×10^{-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.

تتشرك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضاً تشترك 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.

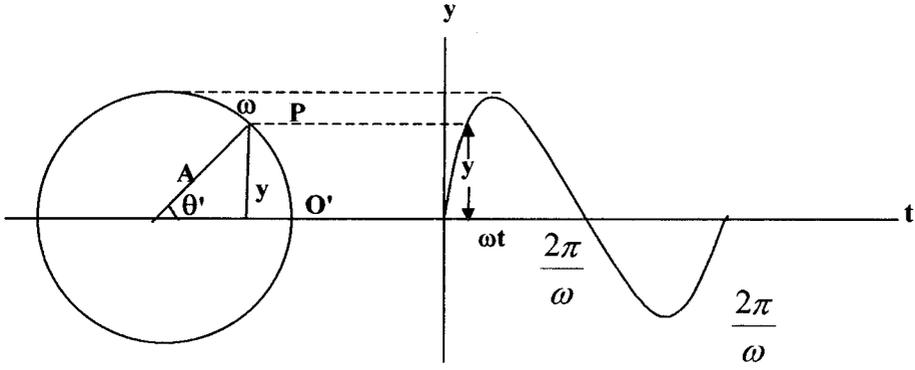
تعتبر الأشعة الكهرومغناطيسية التي يمثل الضوء المرئي جزءاً صغيراً واضحاً منها أمواجاً توافقية بسيطة تنتشر من المصدر في خطوط مستقيمة إلا إذا عانت انكساراً أو انعكاساً. الموجات التوافقية البسيطة لها خواص الموجة الجيبية والتي تعرف بالعلاقة :

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

حيث y هي الإزاحة ، A القيمة العظمى لها و θ زاوية تتغير من 0° إلى 360° [أو 0 ، 2π 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 .

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



شكل (2): المنحنى الجيبي للحركة الدورانية لنقطة P تتحرك بسرعة منتظمة ω .

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 ν بأنه عدد الدورات 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 وتبين

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 λ بالمسافة المقطوعة خلال دورة كاملة. عندما تكون السرعة c متر / ثانية وعدد الدورات ν دورة في الثانية يوجد عدد ν موجة في c من الأمتار أي أن:

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

يعبر عن λ في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالميكرون (μ). ويطلق عليه حالياً ميكرو متر (μm) حيث

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

ويعبر عن $\bar{\nu}$ بعدد الموجات لكل سم أو بالعدد الموجي أي أن:
 $\bar{\nu} = \nu / c$

وحيث إن أبعاد ν هي دورة لكل ثانية

وأبعاد " c " هي سم/ث فتكون أبعاد $\bar{\nu}$ هي سم⁻¹ أو (مقلوب السنتمتر)

$$c = \nu \lambda$$

$$1 = \lambda \bar{\nu}$$

أي أن

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu)} \text{ cm}^{-1} \quad (1.8)$$

يعبر أيضاً عن العدد الموجي بوحدة الكايسير (K) Kayser

والكيلوكايسير (KK):

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

1:3 منشأ الأطياف الجزيئية: Origin of Molecular Spectra

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 :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.9)$$
$$= hc/\lambda$$

حيث c = سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذي يقاس فيه الطول الموجي.

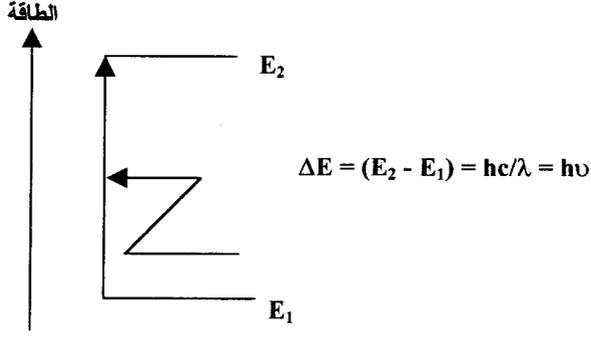
ترتبط λ و c بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة $c = \lambda\nu$ وتعتمد قيم λ و c على طبيعة الوسط الذي تقاس فيه سواء كان فراغاً أو هواءً.

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

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\nu \quad \text{جول}$$

إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة E_1 فيمكن إثارته إلى مستوى طاقة أعلى E_2 إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها يساوي $\Delta E/h$. 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 الانبعاث.



شكل (3): مستويات الطاقة.

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

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

حيث E_r الطاقة الدورانية

E_v الطاقة الاهتزازية أو التذبذبية

E_e الطاقة الإلكترونية.

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

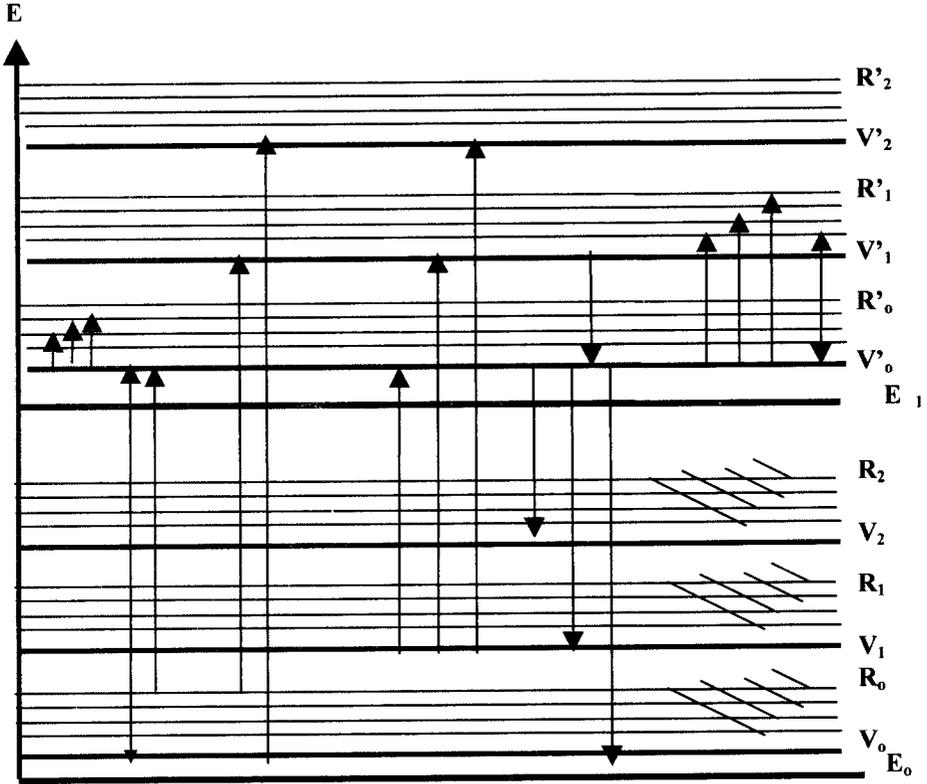
$$E_e \approx E_v \cdot 10^3 \approx E_r \cdot 10^6$$

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

$$E = h\nu$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبياً فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من 10cm^{-1} إلى 10^2cm^{-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 الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى (10^2cm^{-1} إلى cm^{-1} 10^4) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من 10^4سم^{-1} إلى 10^5سم^{-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 طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير لإطاقته الدورانية فقط.



شكل (4): مستويات الطاقة للجزيء.

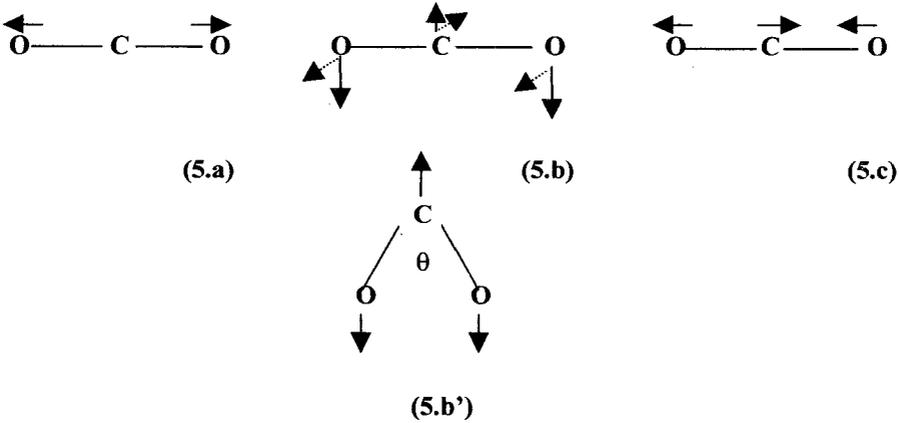
4:1 طبيعة امتصاص الأشعة تحت الحمراء

Nature of Infrared Absorption

ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة اهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان، حتى ولو كانت المادة في حالة صلابة وتقترب حرارتها من الصفر المطلق . تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين 10^{-11} - 10^{-12} متراً [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 مساوياً 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 إن 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 والتي لها نفس تردد تذبذبها. ويقال هنا إن 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 أصلاً 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 اللاتماثلية **Asymmetrical vibration**.



شكل (5) : ذبذبات ثاني أكسيد الكربون CO_2 .

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

2- في حالة الشكل (5.b) يكون توزيع الجزيء في البداية خطياً 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 الجزيء ليست في نفس الطور وهذا يؤدي إلى أن التغير في عزم ثنائي القطب لا يساوي الصفر. لذلك يعتبر الجزيء نشطاً للأشعة تحت الحمراء وينشأ عن ذلك شريط امتصاص.

عموماً تمتص الرابطة التساهمية بين الذرات غير المتشابهة الأشعة تحت الحمراء وهذا لا يحدث في حالة الروابط الأيونية. من الأمثلة المهمة 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 و في 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.

5:1 طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic Molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قريباً أو بعداً عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الإزاحة عن موضع الاتزان دالة جيبيية للزمن. يمكن اختزال حركة الذرتين إلى حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع اتزان وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط. في البندول البسيط تتناسب القوة طردياً مع الإزاحة من موضع الاتزان وتكون في اتجاه موضع الاتزان 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

$$x = x_0 \sin(2\pi \nu_{osc} t + \phi) \quad (1.13)$$

حيث إن x_0 سعة الذبذبة، ϕ = ثابت الطور وتعتمد على الشروط الابتدائية. وبتفاضل المعادلة السابقة مرتين نحصل على:

$$x'' = -4\pi^2 \nu^2 x_0 \sin(2\pi \nu_{osc} t + \phi) \quad (1.14)$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

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

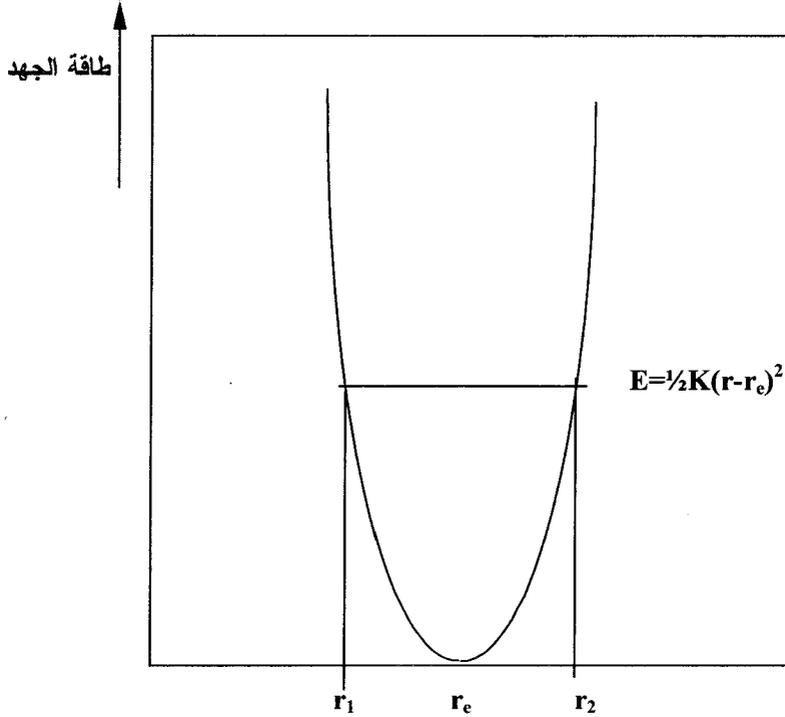
وحيث إن القوة تساوى سالب تفاضل طاقة الوضع نجد من العلاقة :

$$F = - kx$$

أي أن:

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

ويمثل شكل (6) منحنى الطاقة للحركة التوافقية البسيطة.



شكل (6): منحنى طاقة الجهد للحركة التوافقية البسيطة.

يتضح من الشكل أن الطاقة تصل إلى قيمة عظمى عند أقصى تمدد أو انكماش للبندول وتقل الطاقة إلى الصفر عند موضع الاتزان. وتدل هذه المعادلة على أن طاقة وضع أي نظام في حركة توافقية يتناسب تناسباً طردياً مع مربع الإزاحة من موضع الاتزان.

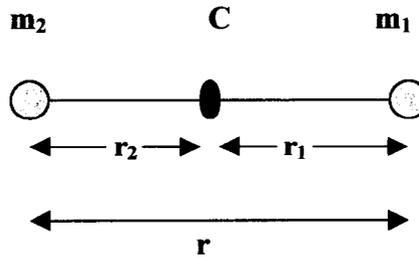
القوة التي تؤثر بها كل ذرة في الجزيء على الأخرى عند إزاحتها عن موضع الاتزان تتناسب تقريبا على الأقل مع التغير في المسافة بين النوى. فإذا تحقق ذلك تماما فإن ذرتي الجزيء تتحركان حركة توافقية عند تركهما حرتين بعد إزاحتها عن موضع الاتزان. بالنسبة للذرة الأولى التي كتلتها m_1 فإن:

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

وبالنسبة للذرة الثانية التي كتلتها m_2 فإن:

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

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:

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

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

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

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:

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

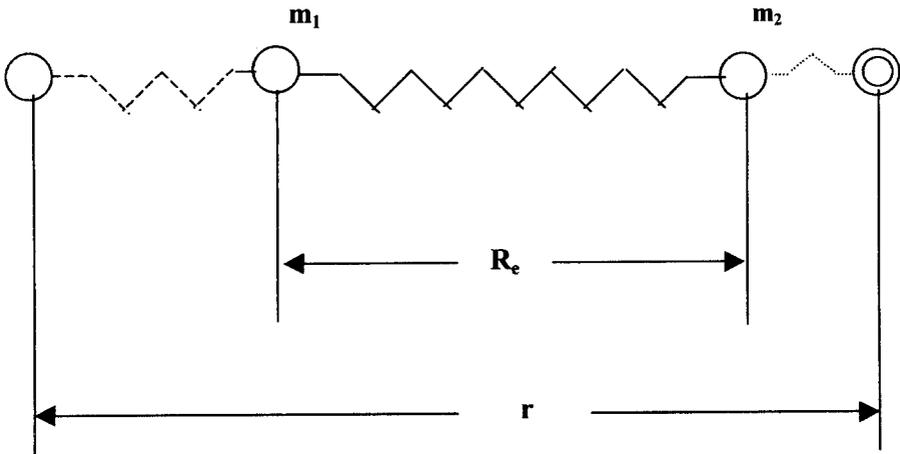
بالتعويض عن الكتلة المختزلة (μ) من العلاقة

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

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

إذا وضعنا بدلا من r المقدار $r - r_e$

حيث r_e مقدار ثابت. عبارة عن مسافة الاتزان، (شكل 7).



شكل (7): يمثل اهتزاز كتلتين m_1 و m_2 .

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 اختزلنا اهتزازات ذرتي الجزيء الى اهتزازة جسيم واحد كتلته الكتلة المختزلة (μ) وسعتها تساوى التغير في المسافة بين نواتي الذرتين وموضع الاتزان. المعادلات السابقة تؤدي الى أن ν تساوى:

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

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

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

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

حيث إن K ثابت القوة، وقيمتها تساوى تقريباً 5×10^5 دابن/سم للروابط الفردية وضعف وثلاثة أمثال هذه القيمة في حالة الروابط المزدوجة والثلاثية على الترتيب. ويعوض 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 كما يلي:

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:

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

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

يلاحظ من المعادلة السابقة أن تردد ذبذبة الامتصاص 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.

6:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التوافقية. في هذه الحالة تختزل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته (μ) وإزاحته من موضع الاتزان تساوى التغيير

في المسافة بين النوى (r-re). بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى v ،
 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 للقيمة التالية :

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

h = ثابت بلانك

E = الطاقة بوحدة الجول

ν_0 = تردد الذبذبة الأساسية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة

إلى الصفر (0, 1, 2, 3, ...).

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

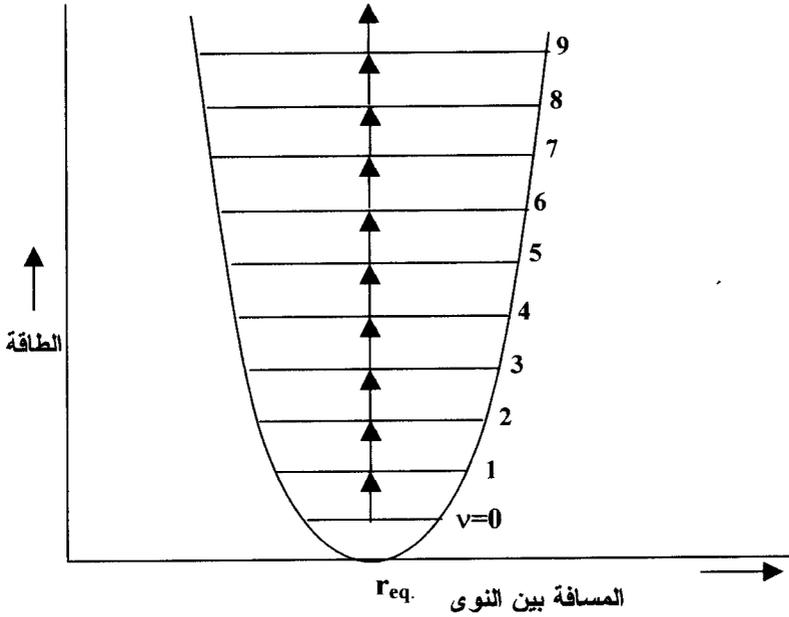
$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \nu \quad (1.30)$$

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

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

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

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال 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 ν_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 . تتزوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البنولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان بين $\nu_0 \pm \nu_r$ يقعان بجوار ν_0 .

Anharmonic Oscillator

7:1 المهتز اللاتوافقي

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزينات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزا لا توافقيا، 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 إلى 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 الانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش أكثر من 10% من طول الرابطة مثلاً ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. الشكل (9) يمثل منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وقد اشتق مورس تعبيرا رياضيا يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function (شكل 10) ويكتب على الصورة التالية:

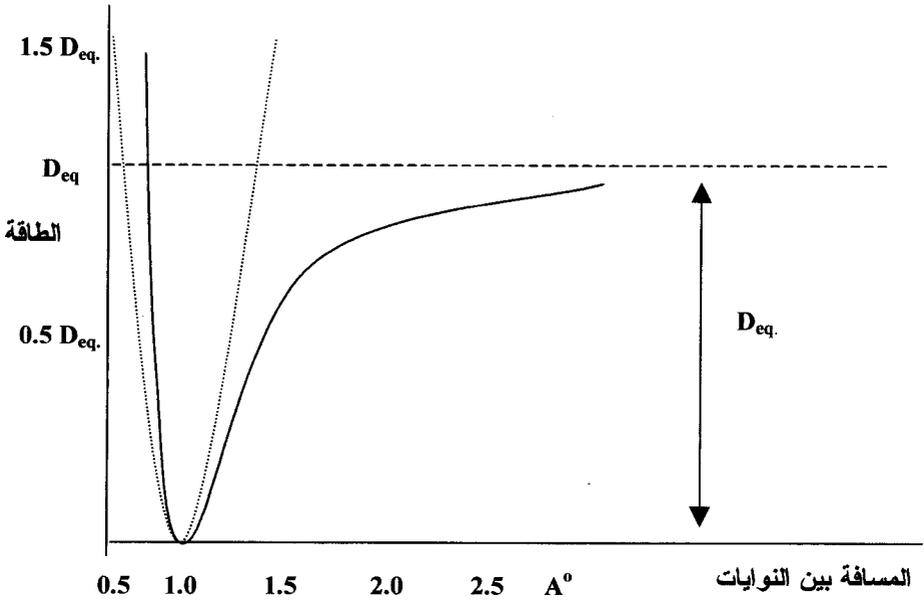
$$E = D_{eq} [1 - \exp (a\{r_{eq} - r\})]^2 \quad (1.31)$$

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

$$E_v = (v + 1/2) h\nu - (v + 1/2)^2 h\nu X_e \quad (1.32)$$

و بوحدات cm^{-1}

$$\varepsilon_v = \frac{E}{hc} = (v + 1/2) \bar{\nu}_e - (v + 1/2)^2 \bar{\nu}_e X_e \quad (1.33)$$



شكل (9): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

حيث تمثل $\bar{\nu}_e$ 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 $(\nu + \frac{1}{2})$ كما في المعادلة التالية:

$$E_v = (\nu + \frac{1}{2}) h\nu - (\nu + \frac{1}{2})^2 h\nu X_e - (\nu + \frac{1}{2})^3 h\nu X_e \quad (1.34)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_v = \bar{\nu}_e [1 - X_e (\nu + \frac{1}{2})](\nu + \frac{1}{2}) \quad (1.35)$$

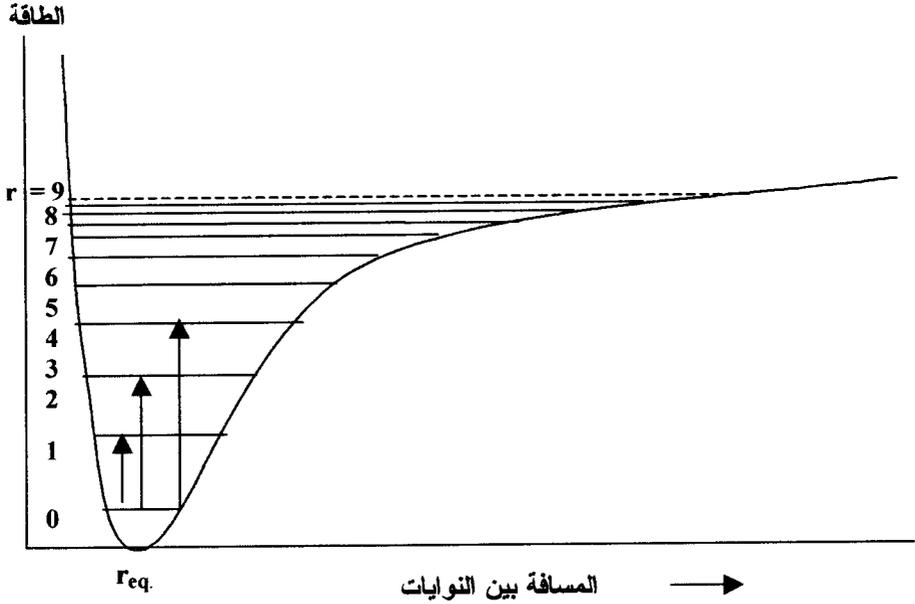
بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة:

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = (\nu + 1/2) \bar{\nu}$$

وهي نفس المعادلة رقم (1.30) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجول، نجد إنه يمكن كتابة :

$$\bar{\nu}_{osc} = \bar{\nu}_e [1 - X_e (\nu + \frac{1}{2})] \quad (1.36)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى ν لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى $\nu = 0$ كالآتي:



شكل (10): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e (1 - \frac{1}{2} X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.37)$$

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

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e (1 - \frac{1}{2} X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.38)$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم أن قانون الانتقال 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 اهتزازية أي عند $v = 0$. يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى $v = 1$ مقارنة بعددها في المستوى $v = 0$ من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon hc}{KT}} \quad (1.39)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} &= \exp \left(\frac{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \right) \\ &= \exp (-4.8) \cong 0.008 \end{aligned} \quad (1.40)$$

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 ثلاثة انتقالات تبدأ من $v = 0$ في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 1$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{v=1} - \mathcal{E}_{v=0} \quad (1.41)$$

$$= [\{(1+\frac{1}{2})\bar{\nu}_e - (1+\frac{1}{2})^2\bar{\nu}_e X_e\} - \{(0+\bar{\nu}_e - (0+\frac{1}{2})^2\bar{\nu}_e X_e\}]$$

$$= \bar{\nu}_e (1 - 2X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.42)$$

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

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta \mathcal{E}_2 = 2 \bar{\nu}_e [1 - 3X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.43)$$

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

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta \mathcal{E}_3 = 3 \bar{\nu}_e [1 - 4X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.44)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال $\Delta \mathcal{E}_1$ بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات $\Delta \mathcal{E}_2$ ، $\Delta \mathcal{E}_3$ 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 $\Delta \mathcal{E}_1$ ، $\Delta \mathcal{E}_2$ ، $\Delta \mathcal{E}_3$ تقع بالقرب من $\bar{\nu}_e$ ، $2\bar{\nu}_e$ ، $3\bar{\nu}_e$ على التوالي. ونأخذ مثالا على ذلك

طيف HCl الذي يعطى امتصاصاً قوياً عند 2866 cm^{-1} وآخر ضعيفاً عند 5668 cm^{-1} وآخر ضعيفاً أيضاً عند 8347 cm^{-1} . وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\bar{\nu}_e (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\bar{\nu}_e (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3\bar{\nu}_e (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\bar{\nu}_e = 2990 \text{ cm}^{-1} , X_e = 0.0174$$

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

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

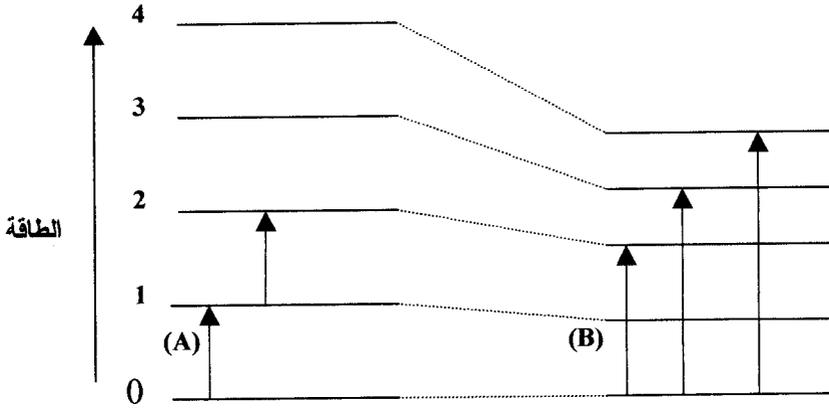
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي $v=1$ وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاصاً ضعيفاً و الانتقال إلى $v=2$ يعطى بالعلاقة:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) \quad (1.45)$$

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 الأشربة بالأشربة الساخنة Hot Bands.

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

1 - نقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من شكل (11).



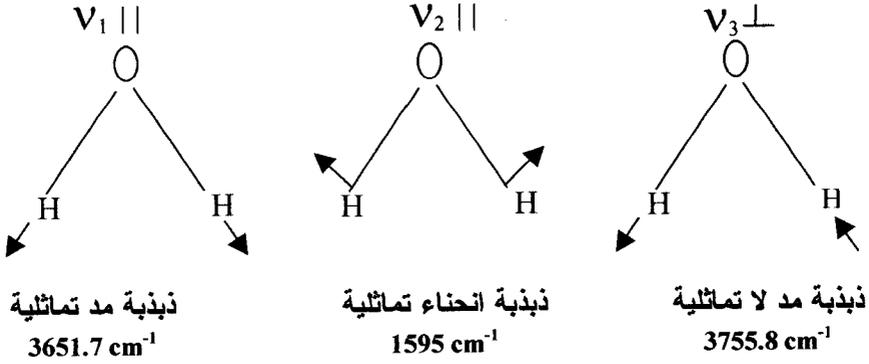
شكل (11): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة (A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.

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

3 - وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر $\nu_1 + \nu_2$ أو الفرق بينهما $\nu_2 - \nu_1$. ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة Near IR.

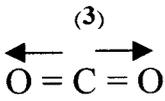
8:1 الأنماط الاعتيادية للذبذبات الأساسية (للجزيء المتعدد الذرات)
Normal Modes of Vibrations (Poly Atomic Molecule)

الجزيء غير الخطى الذي يحتوى على عدد N من الذرات لديه ثلاث 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. إذا من المفروض أن يظهر للجزيء غير الخطى امتصاص قوى عند $3N-6$ من الترددات المختلفة . الأنماط الاعتيادية الثلاثة لذبذبات الجزيء غير الخطى والذي يحتوى على ثلاث ذرات مثل H_2O موضحة بالرسم شكل (12) .

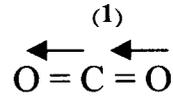
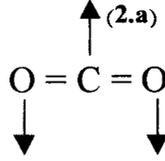


شكل (12) : الأنماط الاعتيادية لذبذبات جزيء غير خطى ثلاثي الذرات (H_2O)

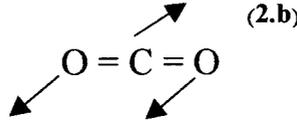
في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات مثل CO_2 تظهر لها $3N-5 = 4$ أنماط قياسية للذبذبات كما هو مبين بالشكل (13).



مد تماثلي غير نشط
للأشعة تحت الحمراء



مد لا تماثلي نشط
للأشعة تحت الحمراء



انحناء نشط للأشعة تحت
الحمراء - يوجد انحلال

شكل (13): الأنماط القياسية للذبذبات في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات (CO_2).

وحيث إن الذبذبتين (2.a)، (2.b)، (شكل 13)، لهما نفس التردد فإننا نتوقع وجود ثلاثة ترددات تذبذبية مختلفة للجزيء، ولكن لا يظهر في طيف امتصاص هذا الجزيء غير شريطين فقط عند 667 cm^{-1} ، 2349 cm^{-1} وذلك بسبب قانون الانتقاء والانحلال Degeneracy. ويقصد بالانحلال وجود مستويين أو أكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة تماما.

جدول (2): درجات الحرية لجزيء متعدد الذرات.

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

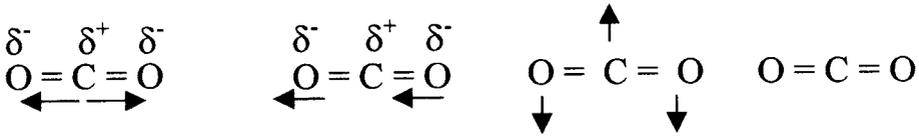
Selection Rules and The Intensity of Bands

لكي يحدث امتصاص للأشربة الكهرومغناطيسية، من جهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب [المجموعة المهتزة] للرابطة أثناء التذبذب. وتناسب 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.

$$A \propto \left(\frac{d\mu}{dr} \right)^2 \quad (1.46)$$

حيث A شدة الامتصاص، و μ 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 امتصاص. نلاحظ أيضاً أن قانون الانتقاء له دور كبير في اختفاء بعض أشربة الامتصاص. ويمكن توضيح ذلك بالرجوع مرة ثانية إلى ثاني أكسيد الكربون الموضح بشكل (14).



شكل (14): ذبذبات ثاني أكسيد الكربون.

مجموعة الكربونيل دائماً مستقطبة بسبب الاختلاف في السالبة الكهربائية بين الكربون و الأكسجين. تمدد هذه الرابطة يزيد من عزم ثنائي القطب وتزداد عندئذ شدة امتصاص شريط المد $C = O$ في

الأحماض والكيتونات والألدهايد وأحماض الكلورايد... إلخ. وهذا هو سبب ظهور شريط امتصاص هذه المجموعة دائماً قوياً.

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

10:1 أنواع الذبذبات الجزيئية

Types of Molecular Vibrations

(1) ذبذبة المد Stretching Vibration

عبارة عن حركة دورية للأمام والخلف (مد وارتخاء) على محور رابطة التكافؤ بين ذرتين أو ثلاث مثل $\overleftarrow{C} - \overrightarrow{H}$ وينتج عن ذلك تغير في طول الرابطة Bond Length. وحيث إن 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 تساوي تقريباً حركة ذرة الأكسجين بسبب تقاربهما في الكتلة الذرية. يطلق على ذبذبة المد 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 :

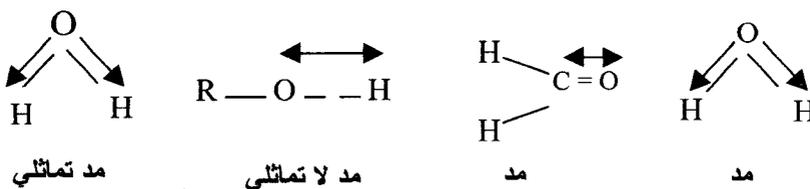
أ- ذبذبة المد التماثلية: Symmetrical Stretching Vibration

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 هي :

ب - ذبذبة المد اللاتماثلية: Asymmetrical Stretching Vibration

تنشأ عندما تتحرك الذرتان المتشابهتان على امتداد محور خط تكافؤهما مع الذرة المركزية في عكس الطور (شكل 15).

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 ذبذبتى المد لن يكونا عندئذ تماثلية ولا تماثلية ذات روابط متشابهة ولكن سيكون لدهما نسب متغيرة من حركة المد لكل مجموعة.



شكل (15): ذبذبات المد التماثلي واللاتماثلي.

2) ذبذبة الانحناء أو الثني Bending Vibration

عبارة عن الحركة عبر رابطة التكافؤ بين الذرات أو هي الاهتزازة التي ينشأ عنها تغير في زاوية الرابطة Bond angle . ثابت

قوةذبذبة الانحناء أقل بكثير من ثابت القوة فيذبذبة المد. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يكون ترددذبذبة المد أعلى بكثير من ترددذبذبة الانحناء لنفس المجموعة المهتزة. ويكفي أحيانا وصفذبذبة الانحناء فقط ولكن في بعض الأحيان نكون في حاجة إلى المزيد من المعلومات فلجأ إلى تصنيفذبذبة الانحناء إلى (شكل14):

1-ذبذبة الالتواء : Deformation Vibration

يطلق علىذبذبة الانحناءذبذبة التواء عندما يحدث تغير في زوايا الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة. وتسمىذبذبة الالتواءذبذبة الالتواء الهيكلي (Skeletal Bending Vibration) عندما يكون التغير في الزاوية صغيراً جداً بسبب تأثرذبذبة بحركة الذرات الأخرى.

2-ذبذبة الانحناء في المستوى وخارج المستوى:

In-Plane bending and out-of-Plane bending Vibrations

عندما تكون الاهتزازة عمودية على مستوى البنية مثل المركبات العطرية والإيثيلينية يطلق علىذبذبة الالتواء اسم الالتواء خارج المستوى، أما إذا كانت الاهتزازة في نفس مستوى البنية المستوية يطلق عليهاذبذبة الالتواء داخل المستوى.

3-ذبذبة التمايل : Wagging Vibration

عندما لا يعانى التجمع الذرى أي تغير داخلي في الزاوية بين الذرات بل يتحرك كوحدة صلده بالنسبة لباقي الجزيء حركة للأمام والخلف في مستوى عمودي على مستوى التمايل للجزيئات تسمىذبذبة الانحناءذبذبة التمايل.

Rocking Vibration

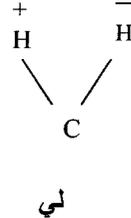
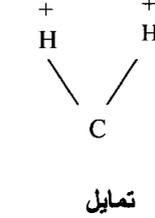
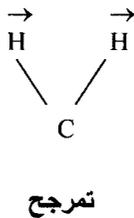
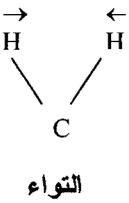
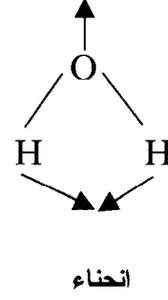
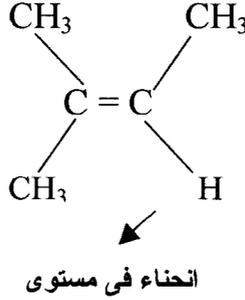
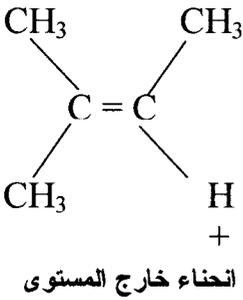
4-ذبذبة التمرجح :

عندما يتحرك التجمع الذري في حركة للأمام و الخلف كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء في نفس مستوى التماثل للجزيئات يقال عن هذه الذبذبة ذبذبة التمرجح.

Twisting Vibration

5-ذبذبة اللي :

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



شكل (16): أنواع ذبذبات الانحناء.

11:1 تأثير رامان: Raman Effect

يمكن وصف تأثير رامان بطريقة بسيطة على أنه التشتت غير المرئي للضوء الساقط على المادة. عندما يتفاعل فوتون من الضوء المرئي ذو طاقة صغيرة جداً، إلى درجة أنه لا يستطيع إثارة انتقال إلكتروني مع الجزيء فإنه يتشتت بإحدى الطرق التالية:

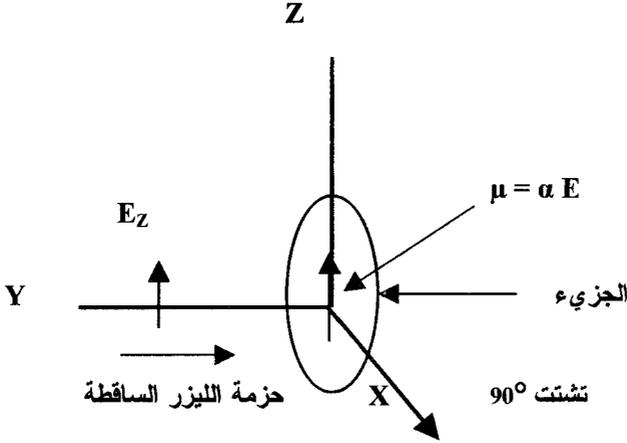
يمكن أن يتشتت تشتتاً مرناً و يحتفظ بطاقته التي سقط بها على الجزيء. وهذا هو تشتت رايلي Rayleigh Scattering. أو أنه يعاني تشتتاً غير مرئي وفي هذه الحالة إما أن يعطى الجزيء جزءاً من طاقته أو يكتسب جزءاً من طاقة الجزيء. والفوتون الذي يعاني فقداً في طاقته يعطى تشتت ستوكس Stokes Scattering. أما ذلك الفوتون الذي يكتسب طاقة من الجزيء يعطى تشتت ستوكس المضاد AntiStokes Scattering وتظهر الطاقة التي يكتسبها الجزيء في تشتت ستوكس كطاقة تذبذبية. و عندما يمتلك الجزيء طاقة زائدة عن طاقة الحالة الأرضية (عند حالة تذبذبية مثارة) فإن هذه الطاقة هي التي تفقد إلى فوتونات تشتت ستوكس المضاد.

12:1 النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان: Classical Theory

النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان تعتبر الجزيء المشتت للضوء عبارة عن تجمع من الذرات يتحرك حركة اهتزازية توافقية بسيطة، ولا تأخذ في اعتبارها تكميم الطاقة التذبذبية.

عندما يوضع الجزيء في مجال كهربائي شكل (17) تحدث إزاحة للإلكترونات بالنسبة لنوابياتها (تنجذب النوى باتجاه القطب السالب

وتنجذب الإلكترونات باتجاه القطب الموجب)، وينتج عن ذلك عزم ثنائي قطب كهربائي مستحث.



شكل (17): استقطاب الجزيء بالمجال الكهربائي للضوء الساقط.

في حالة المجالات الصغيرة يتناسب عزم ثنائي القطب المستحث μ_i مع شدة المجال E .

$$\mu_i = \alpha E \quad (1.47)$$

حيث α هي ثابت التناسب و يطلق عليها استقطابية الجزيء Polarizability. والاستقطابية هي مقياس لتأثير المجال الكهربائي في إحداث اضطراب Distortion في السحابة الإلكترونية. وينشأ عن المجال الكهربائي المتغير عزم ثنائي قطب يتذبذب بنفس التردد. وتتغير شدة المجال الكهربائي للموجات الكهرومغناطيسية (حزمة ليزر) مع الزمن t كما في المعادلة التالية:

$$E = E_0 \cos 2\pi t \cup_0 \quad (1.48)$$

حيث E_0 شدة المجال عند موضع الاتزان (سعة الذبذبة). ν_0 تساوى تردد الأشعة (شعاع الليزر). أي أن الأشعة الكهرومغناطيسية سوف تحدث في الجزيء ثنائي قطب مستحث متذبذب بتردد ν_0 . وثنائي القطب المستحث سوف يبعث أو يمتص أشعة بتردد ν_0 وهذا ما يطلق عليه تشتت رايلي Rayleigh Scattering.

نعتبر الحالة الخاصة للجزيء ثنائي الذرة والذي يتذبذب بتردد ν_v فإذا كان الجزيء يتحرك حركة توافقية بسيطة فإن إزاحة النواة q_v في اتجاه محور التذبذب عند زمن t تعطى من العلاقة:

$$q_v = q_0 \cos 2\pi t \nu_v \quad (1.49)$$

حيث q_0 سعة الذبذبة. إذا تغيرت الاستقطابية أثناء التذبذب فإن قيمتها لسعة ذبذبة صغيرة تعطى من العلاقة:

$$\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta q_v)_0 q_v \quad (1.50)$$

حيث α_0 هي الاستقطابية عند وضع الاتزان، $\delta\alpha/\delta q_v$ معدل تغير α بالنسبة للتغير في q_v وتحسب عند موضع الاتزان، وبتعويض معادلة (1.49) في معادلة (1.50) نحصل على:

$$\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta q_v)_0 q_0 \cos 2\pi t \nu_v \quad (1.51)$$

فإذا تفاعلت الأشعة الساقطة ذات التردد ν_0 مع الجزيء، نحصل من المعادلتين 1.47 و 1.48.

$$\mu_1 = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi t \nu_0 \quad (1.52)$$

وبتعويض معادلة (51) في المعادلة (52) نحصل على:

$$\mu_i = \alpha_0 E \cos 2\pi t \nu_0 + (\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 E_0 q_0 \cos 2\pi t \nu_\nu \cos 2\pi t \nu_0 \quad (1.53)$$

ويمكن إعادة كتابة هذه المعادلة على الصورة:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi t \nu_0 + (\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 (E_0 q_0 / 2) \times [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_\nu)t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_\nu)t] \quad (1.54)$$

الحد الأول من المعادلة يمثل تشتت رايلي و الحدان الآخران يمثلان تشتت ستوكس و تشتت ستوكس المضاد. يتضح من المعادلة السابقة أن الضوء سوف يتشتت بالترددات التالية:

ν_0 = تشتت رايلي Rayleigh Scattering

$\nu_0 \pm \nu_\nu$ = تشتت رامن Raman Scattering

ويطلق على التشتت ذي التردد $\nu_0 + \nu_\nu$ تشتت ستوكس المضاد، والتشتت ذي التردد $\nu_0 - \nu_\nu$ تشتت ستوكس.

وتبين المعادلة (1.54) أيضا أنه لكي يتحقق تشتت رامن يجب أن:

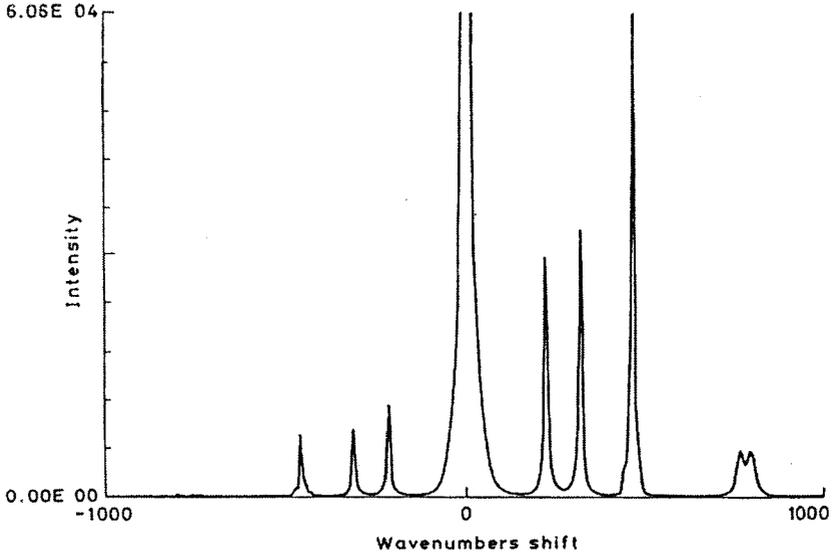
$$(\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 \neq 0$$

أي يجب أن يحدث تغير في الاستقطابية أثناء تذبذب الجزيء المتذبذب لكي تكون الذبذبة نشطة لرامان أو من النوع رامن النشطة Raman Active. و $\delta\alpha/\delta q_\nu$ تتغير بوضوح تبعا لنوع الجزيئات والأنماط التذبذبية في الجزيء ولذلك نلاحظ خطوط رامن بشدات مختلفة.

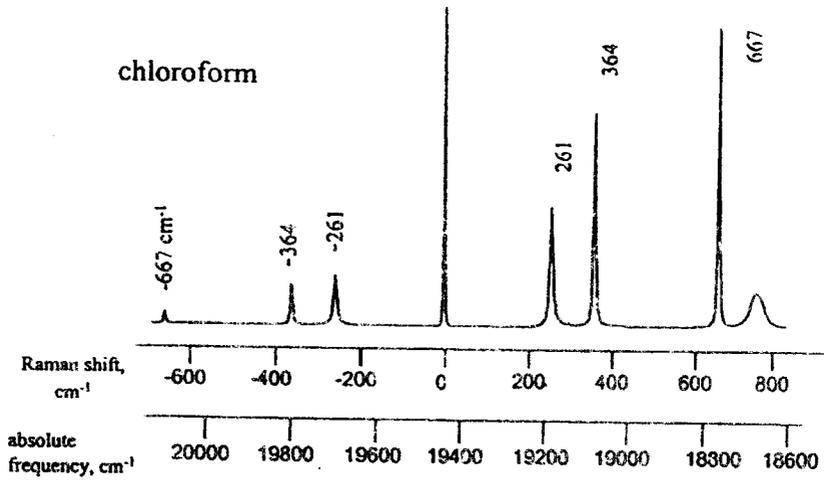
يتضح أيضا (وإن كان ذلك لا يظهر في المعادلة) أن $\delta\alpha/\delta q_\nu$ يكون عادة أصغر بكثير من α_0 لذلك يكون تشتت رامن أضعف بكثير من تشتت رايلي.

وطيف رامن عبارة عن علاقة بين شدة رامن (الفوتونات / ثانية) وإزاحة رامن (بمقلوب السنتمتر cm^{-1})، وكل قمة في الطيف تقابل إزاحة رامن Raman shift الناتجة من طاقة الضوء الساقط $h\nu_0$ ، وتقع قمم تشتت

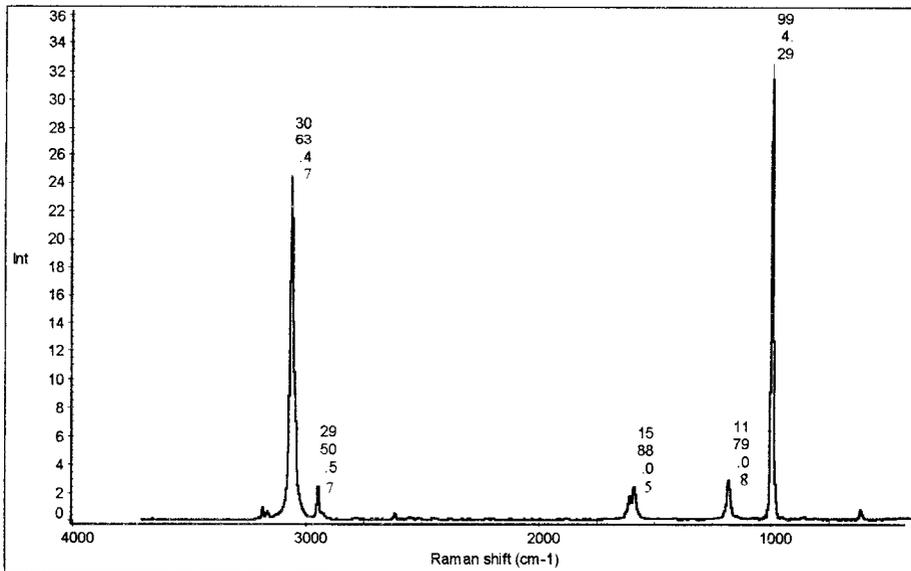
ستوكس وستوكس المضاد متناظرة حول قمة رايلي ولكن بشدة مختلفة، أي أن إزاحات رامان تكون موجبة وسالبة. شكل (18a) وإزاحة رامان $\bar{\nu}_v$ (بمقلوب السنتمتر) يرمز لها أحيانا في المراجع $\Delta \bar{\nu}_v$ بينما يوجد الضوء المشتت عند التردد المطلق $\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_v$ كما في الشكل (18b) و(18c1) و(18c2).



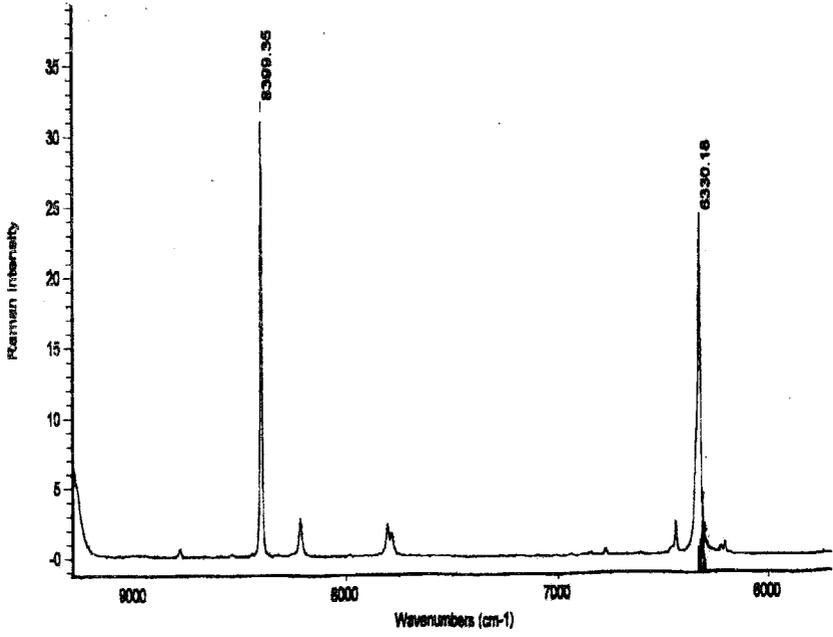
شكل (18a): خطوط رايلي وستوكس وستوكس المضاد لطيف رابع كلوريد الكربون.



شكل (18b): إزاحة رامان $\Delta \nu^-$ سم⁻¹ والعدد الموجي المطلق ν^- سم⁻¹ للكلوروفورم .nm 514.5



شكل (18c1): طيف البنزين بإزاحة رامان (نانومتر) 1064 .nm



شكل (18c2): طيف البنزين بالعدد الموجي.

وطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء يعتمد أيضا على الاهتزازات الجزيئية. وإزاحات رامان تمتلك نفس مدى طاقة امتصاص الأشعة تحت الحمراء، وفي كثير من الحالات يلاحظ نفس الطاقات في كل من إزاحة رامان وامتصاص الأشعة تحت الحمراء. وقانونا الانتقال لامتصاص الأشعة تحت الحمراء وتشنت رامان يختلفان من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغيير في عزم ثنائي القطب للمجموعة المهتزة أثناء التذبذب لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء (أي أن $\delta\mu/\delta q_v \neq 0$)، وبالنسبة لتشنت رامان يجب أن يحدث تغيير في استقطابية الجزيء أثناء تذبذبه لكي يحدث تشنت رامان، أي أن $(\delta\alpha/\delta q_v) \neq 0$. ومع ذلك فإن المعلومات الكيميائية التي تعطيها كل من مطيافية رامان ومطيافية تحت الحمراء واحدة. والفرق الأساسي بين الامتصاص وتشنت رامان هو الاحتمال، والامتصاص يكون عادة الحالة الأكثر احتمالا.

13:1 نظرية الكم : Quantum Theory

نظرية الكم تعتبر أن الطاقة التذبذبية للجزيء كمماة، وأن شعاع الضوء ذا التردد ν_0 يتكون من سيل من الجسيمات يطلق عليها فوتونات و طاقة كل منها تساوى $h\nu_0$ حيث h ثابت بلانك. وطبقا لسميكال Smekal يمكن فهم تأثير رامان على أساس أنه عملية تصادم بين فوتونات و جزيئات. قبل التصادم تكون طاقة الفوتون E وتردده ν_0 وتكون هذه الكميات بعد التصادم هي E' ، ν'_0

قبل التصادم

$$E = h\nu_0 \quad (1.55)$$

بعد التصادم

$$E' = h\nu' \quad (1.56)$$

ونعتبر أن V_0' , E_m , V_0 , E_k هي طاقة المستويات وسرعة الجزيء قبل وبعد التصادم ونحصل من قوانين تحويل الطاقة على :

$$h\nu_0 + mv_0^2/2 + E_k = h\nu'_0 + mv_0'^2/2 + E_m \quad (1.57)$$

يظهر من ذلك أن التغير في طاقة الحركة أثناء التصادم صغير لحد يمكن إهماله حيث إن الحد $h(v_0 - v'_0)$ أكبر بكثير من $m/2(v_0^2 - v_0'^2)$ حسب قيم m , v_0 لذا يمكن تبسيط المعادلة (1.57) إلى:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu'_0 = E_k - E_m / h \quad (1.58)$$

في تأثير رامان يتشتت الضوء بتردد ν_0 و بالمقارنة بتردد شعاع الإثارة فإن تردد الضوء المشتت يمكن أن يكون أكبر أو مساويا أو أقل من تردد شعاع الإثارة كما يلي:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu'_0 < 0 \quad (1)$$

وهذا يعنى أن طاقة المستوى الابتدائى أعلى من طاقة المستوى النهائى أى أن $E_k > E_m$ ، أى أن الفوتون المشتت سوف يمتلك طاقة أعلى (اكتسب طاقة) $(h\nu_0 + E_k - E_m)$ من طاقة الفوتون الساقط، والطاقة الإضافية ناتجة عن الانتقال من المستوى K إلى المستوى m ($E_k > E_m$). ويطلق على هذا النوع من التشتت تشتت ستوكس المضاد Antistokes Scattering ويظهر في طيف رامان خطوط

ستوكس المضاد Antistokes Lines

$$\Delta v = 0 \quad (2)$$

أو أن تظل مستويات طاقة الجزيء كما هي قبل و بعد التصادم و يطلق على هذا النوع من التشتت، تشتت رايلي، Rayleigh Scattering. و الحالة الأخيرة هي:

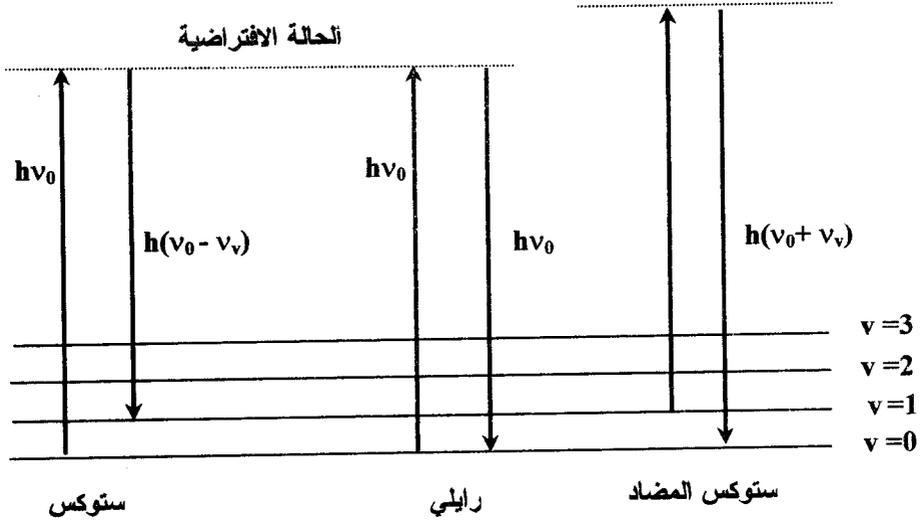
$$\Delta v = v_o - v'_o > 0 \quad (3)$$

أي أن الأشعة الساقطة تسبب انتقالاً من مستوى الطاقة الأقل E_K إلى مستوى الطاقة الأعلى E_m و يصحب ذلك فقد في طاقة الأشعة المشتتة. أي أن الضوء سيتشتت بتردد أقل و يطلق على هذا التشتت تشتت ستوكس Stokes Scattering و يظهر في طيف رامان خطوط ستوكس أي أن:

ينشأ تشتت رايلي من الانتقالات التي تبدأ و تنتهي عند نفس مستوى الطاقة التذبذبي. و ينشأ تشتت ستوكس رامان من الانتقالات التي تبدأ من المستوى التذبذبي الأرضي و تنتهي عند مستوى طاقة تذبذبي أعلى، بينما ينشأ تشتت ستوكس المضاد رامان من الانتقالات من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقل (شكل 19).

عند درجات حرارة الغرفة الاعتيادية تكون معظم الذبذبات الجزيئية عند الحالة الأرضية، لذا يصبح حدوث انتقالات ستوكس المضاد أقل احتمالاً من حدوث انتقالات ستوكس ونتيجة لهذه الحقيقة يكون تشتت ستوكس أقوى بكثير من تشتت ستوكس المضاد. وبتعبير آخر، في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية، وطبقاً لتوزيع بولتزمان الذي ينص على أن تعداد الجزيئات Population في المستوى $v = 0$ أكثر بكثير من تعدادها في المستوى $v=1$ ، لذا تظهر شدة خطوط ستوكس أقوى بكثير من شدة خطوط ستوكس المضاد، وبما أن كلا من هذه الخطوط يعطى نفس البيانات والمعلومات يكفي عادة بقياس خطوط ستوكس، والشكل يبين تشتت رامان في حالة الجزيء ثنائي الذرة. في حالة مطيافية رامان الاعتيادية نختار خط الإثارة v_o بحيث تكون طاقته أقل بكثير من طاقة

الحالة الإلكترونية المثارة الأولى. والخط المتقطع بالشكل يميز الحالة الافتراضية (Virtual State) عن الحالة المثارة الحقيقية.



شكل (19): يبين مستويات الطاقة لتشتت رايلي و ستوكس وستوكس المضاد.

وفي حالة الذبذبة غير المنحلة **Nondegenerate vibration** ترتبط الشدة بدرجة الحرارة كما في المعادلة (1.59).

$$I_R(v_0 + v_v) / I_R(v_0 - v_v) = \{ (v_0 + v_v)^4 / (v_0 - v_v)^4 \} \exp[-hv_v / kT] \quad (1.59)$$

حيث K ثابت بولتزمان

T درجة الحرارة المطلقة

ويمكن حساب درجة حرارة العينة من النسبة بين شدتي ستوكس وستوكس المضاد عن طريق المعادلة السابقة. وتكتب المعادلة السابقة بصورة أخرى كما يلي:

$$T = -\overline{v}_v \times 1.43879 / \left[\ln \frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})} + 4 \ln \frac{\overline{v}_0 - \overline{v}_v}{\overline{v}_0 + \overline{v}_v} \right] \quad (1.60)$$

حيث \overline{v} العدد الموجي بمقلوب السننيمتر

$$\overline{v} = v/c = \lambda^{-1}$$

حيث c سرعة الضوء.

المعادلة السابقة عندما تكون خطوط ستوكس المضاد ضعيفة جداً، وتطبق فقط للأطياف التي لا يظهر فيها حالة الرنين Resonance condition.

التفلور يمثل مشكلة كبيرة في مطيافية رامان، تمتص العينة أو الشوائب الموجودة بالعينة شعاع الليزر وتبعثه كتفلور Flourescence. ليزرات الضوء المرئي (400-650nm) والتي كانت تستخدم قبل 1986م تحدث تفلورا للعينة أو للشوائب، وإذا حدث ذلك سوف تختفي أطيف رامان وسط التفلور العريض القوي. شريط التفلور من الممكن أن يكون أقوى بحوالي 10^4 مرة من إشارة رامان، وحتى إذا كان التفلور ضعيفاً فإن ذلك أيضاً سيكون أقوى من إشارات رامان الضعيفة ويطمسها بسهولة. وتفلور العينة أو شوائب العينة يمنع مشاهدة تشتت رامان لجزء كبير من العينات المهمة. وتفادى التفلور مهم جداً لاستخدامات مطيافية رامان في التطبيقات العلمية.

14:1 قانون الانتقاء وشدة رامان

Raman Selection Rule and Intensity

يمكن استخدام النظرية الكلاسيكية للمجال الكهرومغناطيسي في تفسير العديد من معالم شدة أشرطة رامان. ونذكر أن عزم ثنائي القطب المستحث بالمجال الكهربائي الخارجي يتناسب مع شدة المجال كما يلي:

$$\mu_i = \alpha E$$

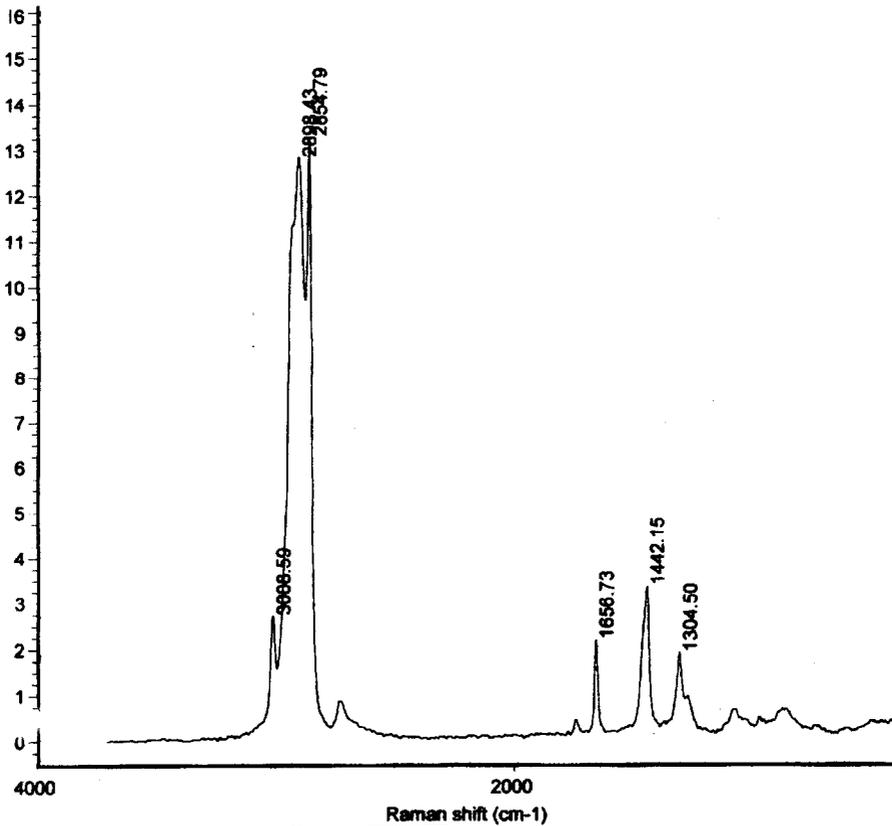
وأن ثنائي القطب المستحث يبعث أو يثبته الضوء عند التردد الضوئي لموجة الضوء الساقطة. ويحدث تشتت رامان لأن الذبذبة الجزيئية تستطيع تغيير الاستقطابية. ويمكن وصف هذا التغيير بمشتقة الاستقطابية $\delta\alpha/\delta q_v$. وتكتب قاعدة الانتقاء للذبذبة النشطة لرامان كما يلي:

$$\delta\alpha/\delta q_v \neq 0$$

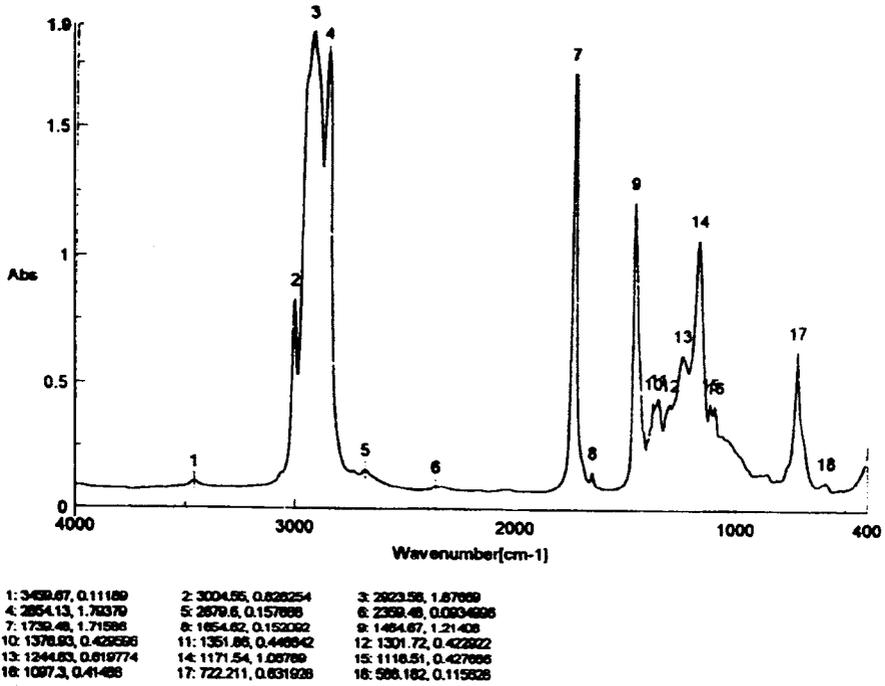
وكما نعلم أن قاعدة الانتقاء في حالة طيف تحت الحمراء ينص على : "لكي تكون ذبذبة تحت الحمراء نشطة يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب الدائم أثناء الذبذبة". وتبين نظرية المجموعة Group Theory أنه إذا كان الجزيء يمتلك مركزا للتماثل فإن الذبذبات النشطة لرامان لا تكون تحت الحمراء نشطة والعكس صحيح. شدة التشتت تتناسب مع مربع عزم ثنائي القطب المستحث، أي مربع مشتقة الاستقطابية: $(\delta\alpha/\delta q_v)^2$ وإذا كان التغيير في الاستقطابية، الناتج عن الذبذبة صغيرا، تكون مشتقة الاستقطابية قريبة من الصفر، وسوف تكون شدة شريط رامان ضعيفة. شدة خطوط رامان للجزيئات العالية القطبية مثل الرابطة O-H، تكون عادة ضعيفة، حيث إن المجال الكهربائي الخارجي لا يستطيع إحداث تغير كبير في عزم ثنائي القطب وتمدد أو انحناء الرابطة لا يحدث تغيرا في ذلك. المشتتات Scatters القوية لرامان تكون سحب الإلكترون Electron clouds لها موزعة مثل الروابط كربون - كربون المزدوجة (C = C). سحابة إلكترون π للرابطة المزدوجة تضطرب في المجال الكهربائي الخارجي، وتمدد وانحناء الرابطة يغير توزيع كثافة الإلكترون بقدر كبير ويحدث تغيرا كبيرا في عزم ثنائي القطب المستحث. وتعتمد شدة أشربة رامان الملحوظة أيضا، على تركيز المجموعات الجزيئية وأيضا على شدة ليزر الإثارة. ومن جهة أخرى فإن نظرية ميكانيكا الكم تربط ترددات التشتت و الشدة بمستويات الطاقة التذبذبية والإلكترونية للجزيء.

إذا قارنا أطراف رامان وتحت الحمراء لمجموعة الاستر في الأحماض الدهنية (شكل 20) نلاحظ أن شدة خط (C=O) في طيف رامان ضعيف بينما شدة شريط هذه المجموعة في طيف تحت الحمراء قوي، وخط (C=C) يكون قوياً في طيف رامان وضعيفاً في طيف تحت الحمراء. كما يبين (شكل 21) طيف رامان للسايكلو هيكسين Cyclohexene الذي يظهر فيه خط (C=C) قوياً.

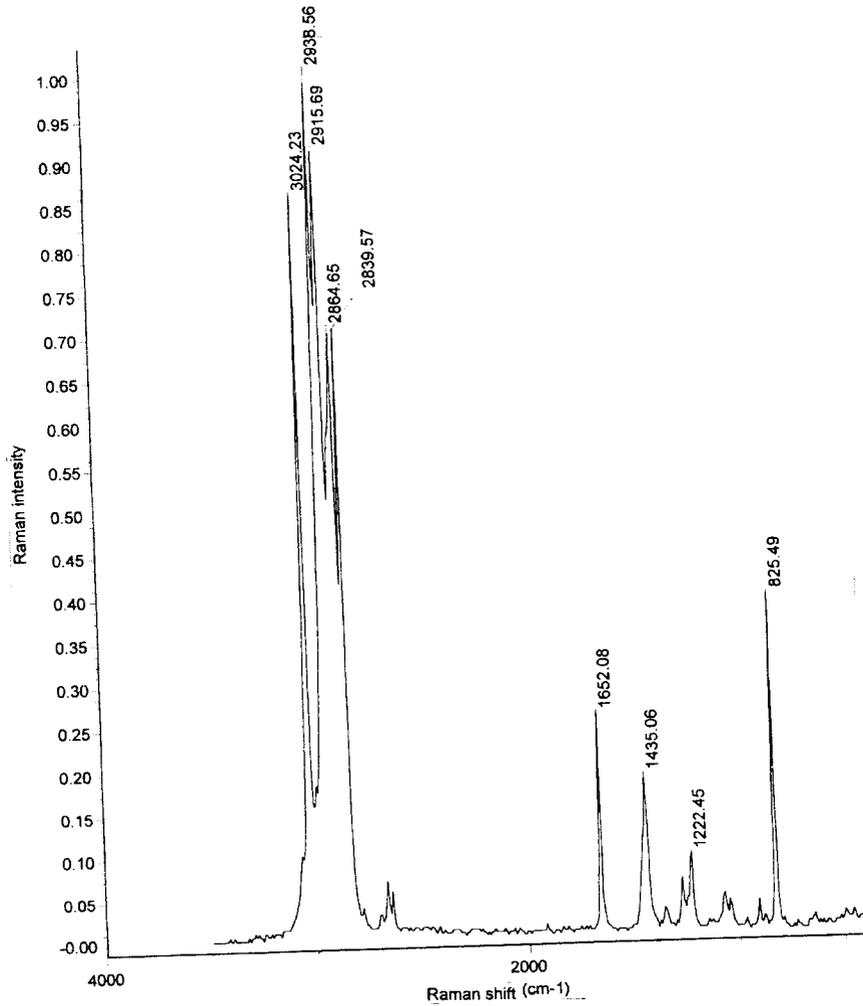
(1)



(2)



شكل (20): طيف تشتت رامان (1) تحت الحمراء (2) بتحويل فورير لزيت نباتي (Oil).



شكل (21): طيف رامان للسيكلوتريهوسين.

15:1 الاستقطابية: Polarizability

تعرف الاستقطابية α من المعادلة الآتية

$$\mu_i = \alpha E$$

وهي كمية ممتدة Tensor لذا فهي لديها مركبات في كل من الاتجاهات X, Y, Z في نظام الإحداثيات الكرتيزية، لذلك فإن المجال الكهربائي في أحد الاتجاهات

يمكن أن يستحث مركبة لعزم ثنائي القطب في الاتجاهات X, Y, Z كما هو معروف في المعادلات الآتية:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

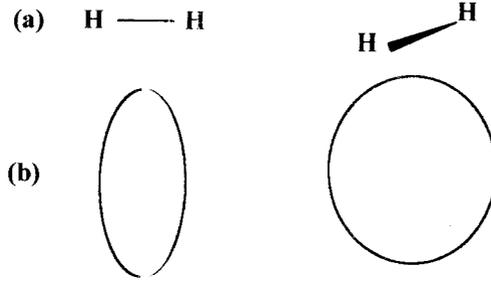
$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

وهذه المعادلات يمكن صياغتها على هيئة مصفوفة كما يلي:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

وتسمى المصفوفة الأولى من جهة اليمين ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor (كمية الاستقطابية المتجهة). وفي حالة تشتت رامان الاعتيادي يكون هذا الممتد Tensor متماثلا أي أن $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}$). ووفقا لميكانيكا الكم تكون الذبذبة من نوع رامان نشطة Raman Active إذا تغير أحد مكونات ممتد الاستقطابية أثناء التذبذب.

في حالة الجزيئات الصغيرة يمكن أن نرى بسهولة إذا كانت الاستقطابية تتغير أم لا أثناء التذبذب. نعتبر أولا جزيء ثنائي الذرة مثل H_2 كما هو موضح في الشكل (22).



شكل (22): جزيء الهيدروجين وإهليجي الاستقطابية له
(منظور من اتجاهين متعامدين).

الاستقطابية لهذا الجزيء متباينة الخواص Anisotropy أي أن الإلكترونات المكونة للرابطة تزاح بسهولة أكثر عند تطبيق المجال الكهربائي في اتجاه محور الرابطة من تطبيقه عبر هذا الاتجاه، ويمكن التحقق من ذلك عمليا عند دراسة الشدة المطلقة للخطوط في أطيف رامان، فقد وجد أن عزم ثنائي القطب المستحث عند استخدام المجال على محور الرابطة يساوى تقريبا ضعف قيمته الناتجة عند تطبيق المجال عبر المحور، و عند تطبيق المجال في الاتجاهات الأخرى تنتج قيم وسطية لعزم ثنائي القطب. ويمكن تمثيل الاستقطابية في الاتجاهات المختلفة بطريقة ملائمة، وذلك برسم إهليجي الاستقطابية (أو بيضاوي الاستقطابية) Polarisability Ellipsoid كما في الشكل (22). يمثل هذا الإهليجي سطحا ثلاثي الأبعاد تتناسب فيه المسافة من المركز الكهربائي للجزيء (مركز الجاذبية) مع $1 / \sqrt{\alpha_i}$ حيث α_i هي الاستقطابية على طول الخط الذي يصل النقطة (i) على سطح الإهليجي مع المركز الكهربائي (أو مركز الجاذبية). وكلما كانت الاستقطابية كبيرة كلما كان

محور الإهليجي صغيرا والعكس صحيح. وبدلالة مصطلح إهليجي الاستقطابية يمكن صياغة قانون الانتقاء لرامان على النحو التالي:

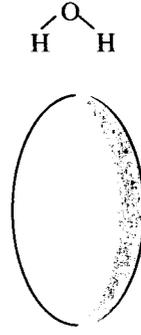
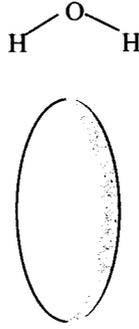
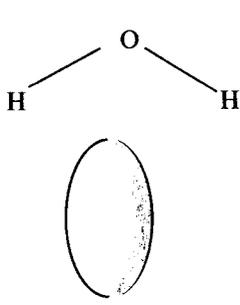
تكون الذبذبة من النوع رامان نشطة إذا تغير حجم أو شكل أو اتجاهية Orientation إهليجي الاستقطابية أثناء التذبذب الاعتيادي.

نعتبر أولا جزيء الماء H_2O (جزيء غير متماثل القمة)، شكل (23) يبين إهليجي الاستقطابية لهذا الجزيء. كما يبين الشكل أيضا أنماط التذبذب الاعتيادية v_3, v_2, v_1 له.

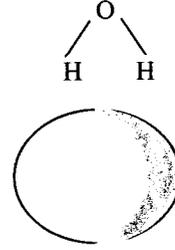
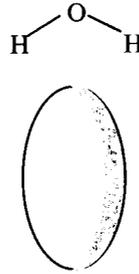
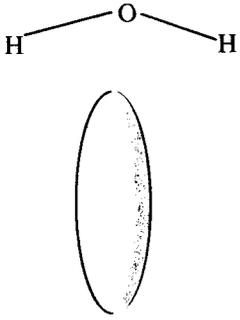
1- في حالة ذبذبة المد التماثلية (a) الجزيء ككل يزداد وينقص في الحجم، عندما تتمدد الرابطة تصبح الإلكترونات المكونة لها أقل ترابطا بالنوى وتصبح الرابطة أكثر استقطابا، عندئذ يتوقع أن يقل حجم إهليجي الاستقطابية لجزيء الماء H_2O أثناء تمدد الروابط ويزداد الحجم عندما تنكمش الروابط، ولكن يظل الشكل ثابتا.

2- في حالة ذبذبة الانحناء في (b) فإن شكل الإهليجي هو الذي يتغير أكثر. إذا تخيلنا أن سعة الذبذبات كبيرة جدا، نرى أنه عند إحدى النهايتين (على اليسار) يقترب الجزيء من الوضع الخطى مع المحور الأفقي، بينما عند النهاية الأخرى (على اليمين) يقترب الجزيء من الجزيء ثنائي الذرة مع المحور الرأسى (إذا كانت ذرتا الهيدروجين في الغالب متطابقتين).

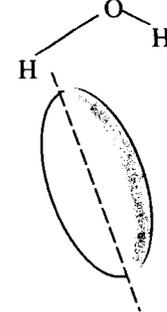
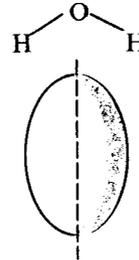
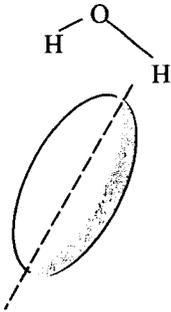
3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية v_3 في (c) يظل كل من الحجم والشكل ثابتا تقريبا، لكن اتجاه المحور الأكبر (المنقط) يتغير بوضوح. وهذا يعنى أن كل الذبذبات تتغير، على الأقل في أحد خواص الإهليجي وجميعها تكون من نوع ذبذبات رامان النشطة.



a - تردد المد التماثل v_1



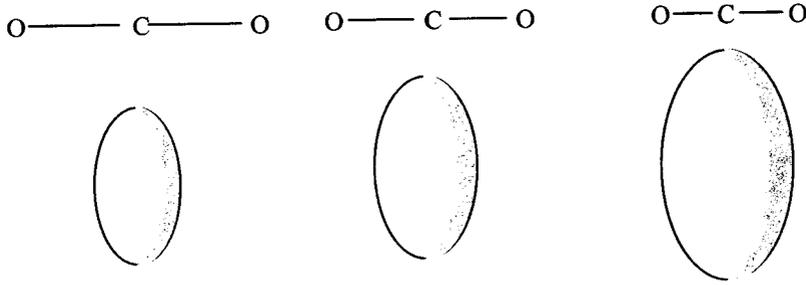
b - تردد الانحاء v_2



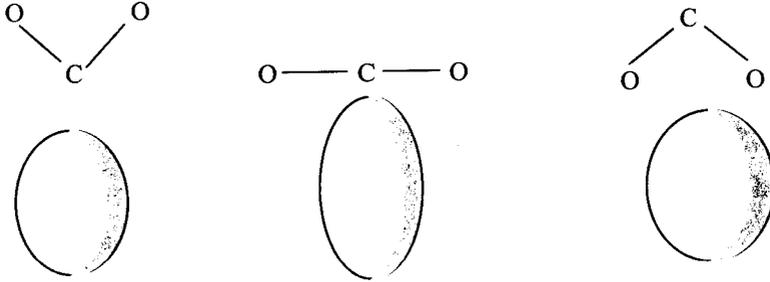
c - تردد المد اللاتماثل v_3

شكل (23): تغير حجم وشكل واتجاه إهليجي الاستقطابية للماء خلال أنماطه التذبذبية الثلاثة (في الوسط وضع الاتزان وعلى الجانبين الأيمن والأيسر النهايتين القصوتين لكل ذبذبة).

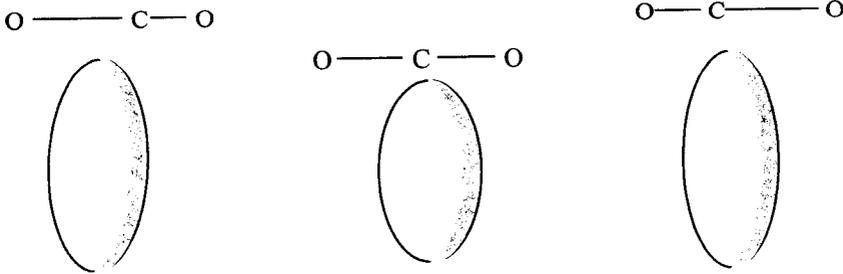
نعتبر الآن الجزيء الخطي ثلاثي الذرة CO_2 ، الشكل (24) يوضح الأنماط التذبذبية الأساسية له ν_3, ν_2, ν_1 . كما يوضح أوضاع الجزيء وإهليجي الاستقطابية التقريبي له عند الاتزان وعند النهايتين القصوتين للإزاحة.



a - تردد المد التماثلي ν_1



b - تردد الانحناء ν_2



c - تردد المد اللاتماثلي ν_3

شكل (24): شكل إهليجي الاستقطابية لجزيء ثاني أكسيد الكربون خلال أنماطه التذبذبية.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية u_1 يتغير حجم الجزيء وتتغير في نفس الوقت العناصر القطرية ($\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$)، إذا فهذه الذبذبة تكون من نوع رامن نشطة.

2- ويمكن التفكير في أن الذبذبتين u_2, u_3 تكونان من نوع رامن نشطة أيضا، إلا أن هذا غير صحيح لأن كلا من الذبذبتين ليست من نوع رامن نشطة. بالرغم من أن حجم الإهليجي يتغير أثناء التذبذب u_3 إلا أن شكل وحجم هذا الإهليجي متساوي تماما عند النهائيتين القصوتين ($-q$ & $+q$) للتذبذب u_3 لثنائي أكسيد الكربون، لذلك فإن الذبذبة u_3 لثنائي أكسيد الكربون ليست من نوع رامن نشطة، إذا أخذنا في الاعتبار الإزاحات الصغيرة حيث إنه في حالة الإزاحات الصغيرة لا يتغير حجم وشكل الإهليجي.

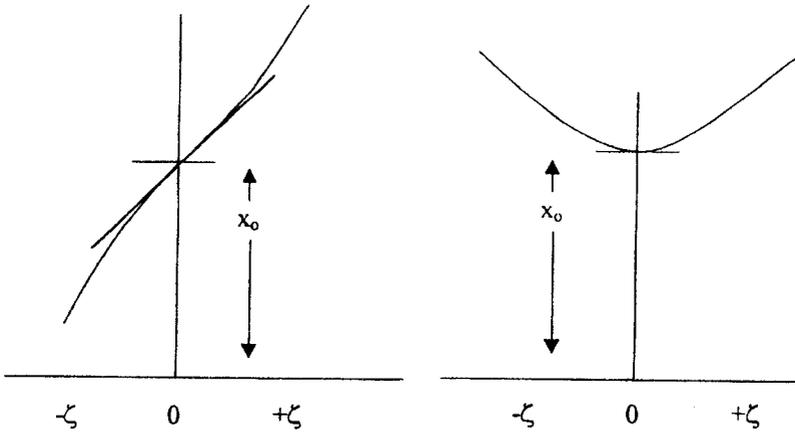
3- في حالة u_2 شكل الإهليجي عند الوضعين النهائيين يشبه الكرة. على أية حال حجم وشكل إهليجي عند ($-q$ & $+q$) متساوي تماما، إذا فهذه الذبذبة ليست من نوع رامن نشطة أيضا مثل u_3 .

يتضح من المثالين السابقين أن تعريف نشاط رامن الذي ينص على "يكون التذبذب من نوع رامن نشطا إذا تغير حجم وشكل واتجاهية إهليجي الاستقطابية أثناء التذبذب" لا يعد كاملا، فقد يكون التذبذب من نوع رامن غير نشط إذا بقى شكل وحجم إهليجي الاستقطابية متساويا عند النهائيتين القصوتين للإزاحة ($-q$ & $+q$).

ويمكن مناقشة المثال السابق لثنائي أكسيد الكربون بطريقة أكثر وضوحا على أساس تغير الاستقطابية مع بعض محاور الإزاحة والتي تأخذ عادة الرمز γ أي أنه في حالة حركة المد فإن γ تقيس تمدد (موجب) أو انكماش (سالب) الرابطة المعنية. وفي حالة ذبذبة الانحناء تقيس γ إزاحة زاوية الرابطة عن قيمتها في وضع الاتزان، وقيم γ الموجبة و السالبة ترجع إلى اتجاهات الإزاحة المضادة.

نأخذ أولاً ذبذبة المد التماثلية v_1 ، إذا كانت α_0 هي قيمة الاستقطابية عند موضع الاتزان (في مركز الرسم شكل 24) عندما تتمدد الروابط (ζ موجب) تزداد قيمة α ، عندما تنكمش الروابط (ζ سالب) تقل قيمة α ، و بالنسبة للشكل (25) سنأخذ في الاعتبار فقط الإزاحات الصغيرة، فنجد أنه بالقرب من موضع الاتزان ($\zeta=0$) يكون للمنحنى ميل واضح يساوي $\delta \alpha / \delta \zeta \neq 0$ عند $\zeta=0$. أي أنه في حالة الإزاحات الصغيرة تسبب الحركة تغيراً في قيمة α ، لذلك فإن هذه الذبذبة v_1 تكون من نوع رامن نشطة حسب قانون الانتقاء الذي ينص على "لكي تكون الذبذبة من نوع رامن نشطة يجب أن يحدث تغير في الاستقطابية أثناء التذبذب".

إذا أخذنا في الاعتبار ذبذبة الانحناء v_2 الشكل (24)، يمكن أن نعتبر ζ موجبة عندما تكون إزاحة ذرات الأكسجين إلى أعلى وأنها سالبة في حالة الإزاحة إلى أسفل. ونرسم α مقابل ζ كما في شكل (25) مع $\alpha = \alpha_0$ عندما $\zeta = \zeta_0$.



شكل (25): تغير الاستقطابية مع المحور ζ خلال الذبذبتين v_1 و v_2 .

في حالة الإزاحات الصغيرة $\zeta = \delta a / \delta = 0$ ، من ذلك نجد أنه في حالة الإزاحات الصغيرة لا يحدث تغير في الاستقطابية، وطبقا لذلك لا تكون ذبذبة الانحناء v_2 لثاني أكسيد الكربون من نوع رامان نشطة وإذا طبقنا هذه المناقشة على جزيء الماء نجد أنه في حالة جميع الذبذبات $v_1, v_2, v_3 \neq 0$ $\zeta = \delta a / \delta$ ولذلك فإن هذه الذبذبات تكون من نوع رامان نشطة.

16:1 قاعدة الاستثناء المتبادل: Rule of Mutual Exclusion

لاحظنا في حالة ثاني أكسيد الكربون أن الذبذبة v_1 المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل هي من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة، بينما تكون الذبذبتان غير المتماثلتين بالنسبة لمركز التماثل (v_2, v_3) من نوع تحت الحمراء نشطة وليست رامان نشطة. في الجزيئات متعددة الذرات التي تمتلك مركزاً للتماثل تكون الذبذبات المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة، وبالنسبة للذبذبات غير المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل تكون من نوع تحت الحمراء نشطة وليست من نوع رامان نشطة، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة الاستثناء المتبادل. هذه القاعدة تطبق على كل الجزيئات التي تمتلك مركزاً للتماثل. ينبغي أن نلاحظ هنا أنه في الجزيئات المتعددة الذرات التي تمتلك عدداً من عناصر التماثل فضلاً على مركز التماثل، أن الذبذبات التي يجب أن تكون نشطة حسب هذه القاعدة قد لا تكون من الضروري نشطة بسبب وجود عناصر تماثل أخرى. والجدول يوضح نشاط رامان وتحت الحمراء لجزيء CO_2 .

تحت الحمراء	رامان	نمط التذبذب
غير نشط	نشط	تمدد متماثل (U ₁)
نشط	غير نشط	انحناء (U ₂)
نشط	غير نشط	تمدد غير متماثل (U ₃)

17:1 نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio

نسبة منع الاستقطاب لأشرطة رامان تعطي معلومات قيمة ومفيدة عن تماثل الذبذبة وذلك يساعد على تصنيف الأشرطة. هناك خاصيتان ثابتتان (بصرف النظر عن اتجاهية الجزيء) لمتد الاستقطابية وهما:

أ- القيمة المتوسطة $\bar{\alpha}$ The mean value

ب- تباين الخواص γ The Anisotropy

وتعطي القيمة المتوسطة من العلاقة

$$\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

وتكتب خاصية تباين الخواص كما يلي:

$$\gamma = 1/2 [(\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2 + \alpha_{xy}^2)]$$

إحدى نتائج ممتد الاستقطابية المتماثل هي حدوث تشتت تلقائي للضوء له خواص اتجاهية وهذه الخواص يمكن التعبير عنها بدلالة متوسط ممتد التشتت Average Scattering Tensor، ويكتب متوسط ممتد التشتت كما يلي:

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \overline{\alpha_{XX}^2} = \overline{\alpha_{YY}^2} = \overline{\alpha_{ZZ}^2} = 1/45(\alpha^2 + 4\gamma^2)$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \overline{\alpha_{XY}^2} = \overline{\alpha_{XZ}^2} = \overline{\alpha_{YZ}^2} = 1/15\gamma^2$$

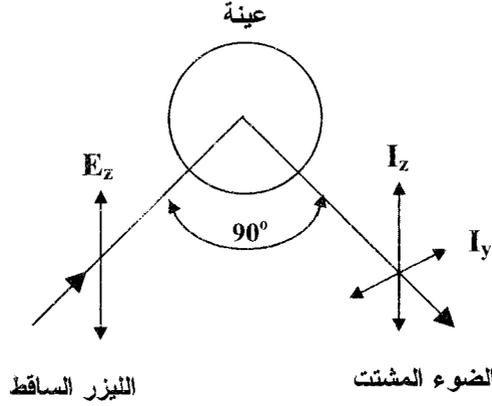
ويمكن تمييز نوعين من التشتت الاتجاهي:

1- تشتت موحد الخواص Isotropic Scatter

وهذا تحكمه عناصر $\overline{\alpha_{ij}^2}$ ويتشتت من ثنائيات الأقطاب المتجهة في نفس اتجاه متجه المجال الكهربائي لشعاع الإثارة.

2- تشتت متباين الخواص Anisotropic Scatter

وتحكمه عناصر $\overline{\alpha_{ij}^2}$ ويتشتت من ثنائيات الأقطاب المتجهة في المستوى العمودي على متجه المجال الكهربائي لشعاع الإثارة. يشاهد الضوء المشتت عادة في الاتجاه العمودي على الشعاع الساقط كما في الشكل (26) ويلاحظ إنه في مطيافية رامان تشع العينة بشعاع ليزر مركز في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية أو تحت الحمراء القريبة، وشدة الضوء المشتت تتناسب مع مربع عزم ثنائي القطب. المستحث. وبالنسبة للتشتت موحد الخواص I_z والتشتت متباين الخواص I_y يمكن كتابة:



شكل (26): هندسة التشتت 90° .

$$I_z = K \overline{\alpha_{ij}^2} E_z^2$$

$$I_y = K \overline{\alpha_{ij}^2} E_z^2$$

والنسبة بين شدتي التشتت متباين الخواص والتشتت موحد الخواص يطلق عليها نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio وهي ذات قيمة مهمة جدا. ونحصل من هذه النسبة على:

$$\rho_p = I_y / I_z = \overline{\alpha_{ij}^2} / \overline{\alpha_{ii}^2} = \frac{1/15\gamma^2}{1/45(45\alpha^2 + 4\gamma^2)} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

وتعطي نسبة منع الاستقطاب معلومات قيمة عن تماثل الذبذبة. الشكل يبين نظاما يستخدم لقياس نسبة منع الاستقطاب. يشعع الجزيء الموضوع عند نقطة الأصل من الاتجاه Y بضوء مستقطب استوائيا

ويتذبذب متجه المجال الكهربائي له في الاتجاه Z , E_z (ويشاهد الضوء المشتت في الاتجاه X وتقاس الشدتين I_y , I_z في الاتجاهين Y , Z بواسطة محلل. وتعرف نسبة منع الاستقطاب المقاسة بالضوء المستقطب من المعادلة

$$\rho_p = I_{\perp}(y) / I_{\parallel}(z)$$

إذا كانت α تساوى صفراً في المعادلة

$$\rho_p = 3\gamma^2 / (45\alpha^2 + 4\gamma^2)$$

للذبذبات غير المتماثلة كلياً فإن

$$\rho_p = 3 / 4$$

يقال لخطوط رامان من هذا النوع إنها غير مستقطبة. ومن ناحية أخرى، α لا تساوى صفراً في حالة الذبذبات المتماثلة كلياً وعندئذ تأخذ ρ_p المدى $0 < \rho_p < 3/4$ ويقال لخطوط رامان إنها مستقطبة. وبذلك يمكن التمييز بين الذبذبات المتماثلة كلياً والذبذبات غير المتماثلة كلياً من نسبة منع الاستقطاب.

18:1 شدات رامان Raman Intensities

يمكن استخدام نظرية الاستقطابية لبلاكزك Placzek Polarizability Theory لحساب شدة رامان. يعبر عن الشدة الكلية لشريط ستوكس رامان ذي تردد الإزاحة ν والمشتت على زاوية مجسمة 4π بواسطة جزئي موجة عشوائية والمثار بالأشعة الكهرومغناطيسية من المستوى الابتدائي m إلى المستوى النهائي n بالعلاقة التالية:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times I_0 ((\nu_0 - \nu)^4 \sum_{ij} (\alpha_{ij})_{mn})^2 \quad (1.61)$$

حيث I_0 هي الشدة الساقطة و α_{ij} تمثل مكونات ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor المصاحب للانتقال $m - n$ ، ويمكن تمديد مكونات α_{ij} كدالة للإحداثي التذبذبي (Q_{mn}) في سلسلة تايلور Tylor Series كما يلي:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_0 \int \gamma_m \gamma_n dt + \delta\alpha/\delta Q_{mn} \int \gamma^* Q_{mn} \gamma_n dt \quad (1.62)$$

والحد الأول يمثل تشتت رايلي والثاني يمثل تشتت رامان. إذا أضفنا الحد الثاني إلى المعادلة (1.61) نحصل على الصيغة التالية للشدة الناتجة عن عدد N من الجزيئات:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times hI_0 N (v_0 - v)^4 / \mu v (1 - e^{-hv/KT}) \sum_{ij} (\delta\alpha_{ij}/\delta Q)^2 \quad (1.63)$$

إذا أجرينا التجميع Σ على ij وباستخدام المعادلتين

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = 1/45 [45 \overline{\alpha^2} + 4\gamma^2]$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = 1/15 \gamma^2$$

مع إحلال الثابت K محل جميع الثوابت نحصل على

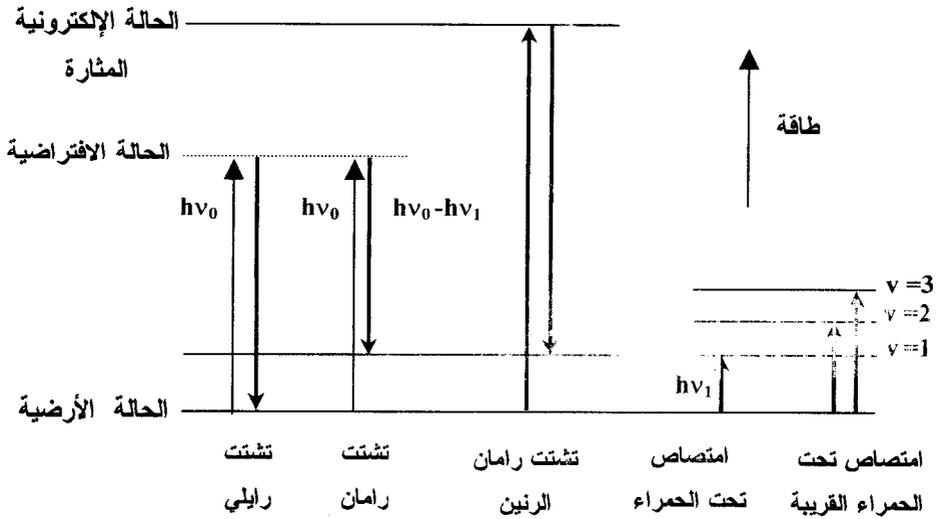
$$I_{mn} = KI_0 N (v_0 - v)^4 / (\mu v (1 - e^{-hv/KT}) \times (45\alpha^2 + 7\gamma^2)) \quad (1.64)$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة للمتذبذب.

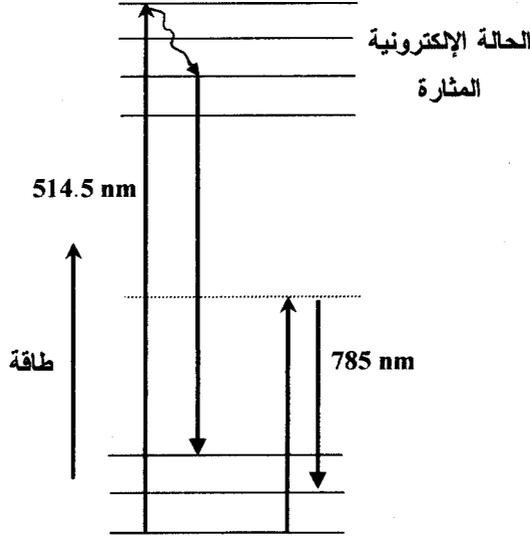
19:1 تشتت رامان الرنين Resonance Raman Scattering

يحدث تشتت رامان الرنين عندما تكون طاقة الفوتونات الساقطة على العينة (طاقة خط الإثارة) مطابقة لطاقة انتقال إلكتروني لمجموعة كروموفور معينة Chromophoric Group في الجزيء (شكل 27). الحالة الإلكترونية

الديقية المثارة الناتجة، عمرها طويل Long-Lived مقارنة بالحالة الافتراضية Short-Lived Virtual State ينتج عن ذلك تداخل بين أشكال الموجة التذبذبية للحالتين الأرضية والمثارة، وتتكون منطقة متصلة من الطيف التذبذبي Continuum ويؤدي ذلك إلى تقوية شدة أشرطة رامان للأمام التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونية المثارة للكروموفور. ويستخدم التعبير قبل الرنين Pre-Resonance عندما تقترب طاقة خط الإثارة من طاقة الحالة الإلكترونية المثارة، يحدث تفلور الرنين عندما يثار الجزيء لمستوى منفصل من الحالة الإلكترونية المثارة. ويظهر طيف التفلور عندما ينحل الجزيء في الحالة المثارة إلى مستوى تذبذبي أوطاً بالانتقال غير المشع وبعدئذ ينبعث الإشعاع شكل (28).



شكل(27): انتقالات تششتت رايلي وتششتت رaman وتششتت رaman الرنين.



شكل (28): انتقالات التفلور.

وقد ذكرنا من قبل أن شدة رامان تعطى من المعادلة

$$I_{mn} = \text{Constant } I_0 (\nu_o - \nu)^4 \sum_{ij} [(\alpha_{ij})_{mn}]^2$$

حيث I_0 الشدة الساقطة، α_{ij} يمثل مركبات ممتد الاستقطابية المرتبطة بالانتقال $n \rightarrow m$. ويمكن التعبير عن ممتد الاستقطابية (كمية الاستقطابية المتجهة) بالمعادلة التالية والتي تحتوى على الحالات الإلكترونية للجزيء:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = 1/h \sum_e [(M_{me}M_{en} / \nu_{em} - \nu_o + i\Gamma_e) + (M_{me}M_{en} / \nu_{en} + \nu_o + i\Gamma_e)] \quad (1.65)$$

حيث ν_{em} , ν_{en} الترددات المقابلة لفروق الطاقة بين الانتقالات الإلكترونية و h ثابت بلانك، و M_{me} ... إلخ هي عزوم الانتقال الكهربائي Electric Transition

Moments و Γ_e عرض نطاق الحالة eth و $i\Gamma_e$ يطلق عليه ثابت الخمود. في تشتت رامان الاعتيادي نختار ν_0 بحيث إن $\nu_{em} \ll \nu_0$ أي أن طاقة الحزمة الساقطة تكون أصغر بكثير من طاقة الانتقال الإلكتروني. وتحت هذه الشروط شدة رامان تتناسب مع $(\nu_0 - \nu_{mn})^4$. وكلما تقترب ν_0 من ν_{em} فإن مقام الحد الأول من المعادلة السابقة يصبح صغيرا جدا. وهذا الحد (حد الرنين) يصبح كبيرا لدرجة أن تزداد قيمة شدة شريط رامان عند $(\nu_0 - \nu_{mn})$ زيادة كبيرة جدا. وتعرف هذه الظاهرة بتشتت رنين رامان (RR) شكل (27).

هناك دراسة عن العلاقة بين مقدار التقوية وطبيعة الأماط التذبذبية. ويطلق على العلاقة بين شدة رامان وطول موجة ليزر الإثارة بر وفييل الإثارة Excitation Profile. وهذه البروفيلات تعطي معلومات قيمة ومهمة عن الحالات الإلكترونية المثارة، وأيضاً، عن تماثل الذبذبات الجزيئية، وتظهر أقصى شدة لخطوط رامان عند حالات الرنين.

20:1 أطياف رامان التذبذبية Vibrational Raman Spectroscopy

يمكن التعبير عن طاقة (بمقلوب السنتيمتر) كل نمط تذبذبي في طيف رامان بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = \bar{\nu}_e [v+1/2] - \bar{\nu}_e X_e [v+1/2]^2 \text{cm}^{-1}$$

حيث $\bar{\nu}_e$ هي تردد الذبذبة معياراً عنه بالعدد الموجي، X_e ثابت اللاتوافق، وهذه القيمة هي نفسها التي أشرنا إليها في أطياف الأشعة تحت الحمراء. ويعتبر هذا التعبير عاماً بصرف النظر عن شكل الجزيء أو طبيعة الذبذبة. كما أن قانون الانتقاء عام

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

وهو نفس قانون الانتقاء في حالة طيف الأشعة تحت الحمراء، حيث إن

احتمال

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4$$

يتناقص بسرعة كبيرة.

وبتطبيق قاعدة الانتقاء على معادلة الطاقة السابقة، نحصل على:

1- في حالة الانتقال الأساسي

$$v=0 \rightarrow v=1$$

$$\Delta \epsilon_f = \bar{\nu}_e [1 - 2X_e] \text{ cm}^{-1}$$

الرمز f يعني أساسي Fundamental.

2- الانتقال المضاعف الأول First overtone

$$v=1 \rightarrow v=2$$

$$\Delta \epsilon_o = 2 \bar{\nu}_e [1 - 3X_e] \text{ cm}^{-1}$$

o تعنى المضاعف Overtone.

3- انتقال الشريط الساخن Hot band

$$v=1 \rightarrow v=2$$

$$\Delta \epsilon_h = \bar{\nu}_e [1 - 4X_e]$$

h تعنى الساخن hot.

وبما أن تشتت رامان ضعيف بطبيعته، فيمكن إهمال أشرطة المضاعف الأول وكذلك الشريط الساخن، ويركز فقط على التذبذب الأساسي. ويعبر عن العدد الموجي

$$\bar{\nu}_f = \bar{\nu}_0 \pm \Delta \varepsilon_f$$

$\bar{\nu}_0$ تردد خط الإشارة والإشارة السالبة تشير إلى خطوط ستوكس والإشارة الموجبة إلى خطوط ستوكس المضاد. وكما ذكرنا سابقا فإن خطوط ستوكس المضاد تكون ضعيفة الشدة عند درجة الحرارة الاعتيادية.