الباب الثاني

الاعتبارات النظرية

Theoretical Considerations

obeikandl.com

obeikandl.com

يمكن تقسيم الطيف الجزيئي إلي ثلاث أقسام وهم دورانية rotational، اهتزازية Vibration، والكترونية electronic وطيف الدوران ناتج عن امتصاصات الفوتونات بواسطة الجزيئات (وحدة كم ضوئي). مع التحويل التام لطاقة الفوتونات إلي طاقة لدوران الجزئي. وطيف الاهتزاز يتم حدوثه عندما الامتصاص للطاقة الإشعاعية تحدث تغيرات في الطاقة الاهتزازية للجزئي.

والضوء (الفوتونات) يقابله انتقال بين مستويين لتلك الطاقة إذا الطيف الاهتزازي عبارة عن طيف محدد وليس مستمر والفرق في الطيف الاهتزازي اكبر مئات المرات عن الطاقة الدورانية. فمنه تلاحظ التغير في الطيف الدوراني وهو نسبيا صغير. وهما يمتلكا تأثيرا كبيرا لحزمة الاهتزاز- الدوران.

ويمكن للجزئي امتصاص فوتونات بطاقة مساوية بالضبط للفرق بين مستويين لطاقة الاهتزاز، وبالتالي الحصول علي طيف اهتزازي وبالتقريب، يمكن أن يكون الجزئي مشابه للكرة والزنبرك.

حيث الكرة تمثل النواة والزنبرك يمثل الرابطة الكيميائية وهذا النظام يكون الاهتزاز تبعا لاتساع حدود المتراكب، وطيف الامتصاص الملائم للمركب هو المتوقع لمعظم المركبات، وهذا بسبب أن الجزئي الذي يحتوي لعدد (n) من الذرات يمتلك(3n- 6) من الاهتزازات – طبيعي. (3n-5) لجزيئات خطية. فالتردد الأساسي المميز هو لكل الاهتزازات العادية.

وتأتي الكمية (3n- 6) من المثال التالي، لكي نصف وصفا تاما سريان أو حركة النواة للجزئي، يجب وجود ثلاث محاور لكل نواه x, y. z – كارتيزيان إذا بالنسبة لجزئي له عدد (n) من الذرات يتطلب 3/7 من المحاور وهنا نقول أن الجزئي يمتلك 3n درجة من الحرية، لاحظ هي كل درجات الاهتزاز وثلاثة من تلك الانتقالات للجزئي

كوحدة متماسكة، وهذا ربما يصف تماما باستخدام المحاور الثلاث لمركز الكتلة.

وبالمثل دوران الجزيء غير الخطي يتصف تماما بثلاث محاور كمثال زاويتان تصفان التوجه للخط الثابت في الجزئي مع الإشارة إلي نظام الإحداث الثابت في الفراغ، والزاوية الثالثة تصف الدوران حول هذا الخط والمتبقي من درجات الحرية (3n- 6) يجب أن تصف حركة النواة النسبية مع بعضها وكأنه ثابت في الفراغ وهذا يعني أن المتبقي يصف التحرك الاهتزازي، وبالنسبة للجزئي الخطي توجد اهتزازات أساسية 2n-6 (واحد من أن مواضع الاتزان لكل الانوية جميعهم علي نفس الخط المستقيم) وهذا يؤدي حقيقة أن زاويتين فقط المطلوبان لوصف الدوران، وهذا يعود إلي أن الدوران حول محور الجزيء لا يأخذ أي شكل.

كما يجب توقع ملاحظة لهذا العدد من الحزم الضوئية في الطيف، فلربما يزداد العدد والتي لا تكون أساسية، اعني مجموعة لنغمات متحدة، نغمات متداخلة، نغمات إضافية مختلفة. فالنغمات المتحدة عبارة عن مجموعة لاثنين أو أكثر لترددات مختلفة مثل v_1, v_2 (بمعني اهتزاز لفوتون نشط من (1) إلي (2) وباستمرار) والنغمات المتداخلة عبارة عن مضاعفة التردد القادم مثل (2v) – لأول تضاعف، 3v (لثاني تضاعف) .... الخ- والنغمة الفرق عبارة عن الفرق بين ترددين مثل v1 إلي v2 والجزيء في هذا الحالة من حالات الاهتزاز ويمتص طاقة إشعاع إضافية كافية (v_2) ليرتفع لحالة أخري اهتزازية لدرجات الإثارة (v_1)

كما أن بعض الترددات الاهتزازية ممنوعة في طيف الأشعة تحت الحمراء وذلك بواسطة قواعد الانتقاء (الاختيار). هذه القواعد الاختيارية غالبا ما تكون محصورة لجزيئات شديدة التماثلية والمتطلبات العامة لنشاطية الأشعة تحت الحمراء للاهتزاز هو أن الاهتزاز يجب أن يحدث

تغير دوري في العزم الكهربي. وان لم يتم مثل هذا التغير فان الاهتزاز يعتبر ممنوعا في الأشعة تحت الحمراء وبالطبع مازال الجزيء يستطيع حمل الاهتزاز للخارج ولكنه غير نشط بناءا علي امتصاص الأشعة تحت الحمراء وبالتالي لا يظهر الجزيء في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

وتشرح عملية قاعدة الاختيار، فلنأخذ جزيء متماثل المركز (تشبه نقطة علي الخط المستقيم المرسوم من موضع الاتزان) لأي ذرة للجزيء لتلك النقطة، ثم بعد ذلك تمد لمسافة متساوية وراء ذلك، لتقابل موضع الاتزان للذرة المماثلة ايثيلين، ثاني أكسيد الكربون، البنزين، 1، 2 ثنائي برومو ايثلين وكلهم لهم مراكز مماثلة. كما هو مبين في الشكل (1، 2) فمثلا مركب 1، 2 ثنائي برومو ايثلين، حيث تشير الحلقات مواضع الاتزان الذرات من خلال احد الأسطح لكل اهتزاز، وخلال السطح الأخرى فإن الإزاحة تعتبر مخالفة له في الاتجاه.

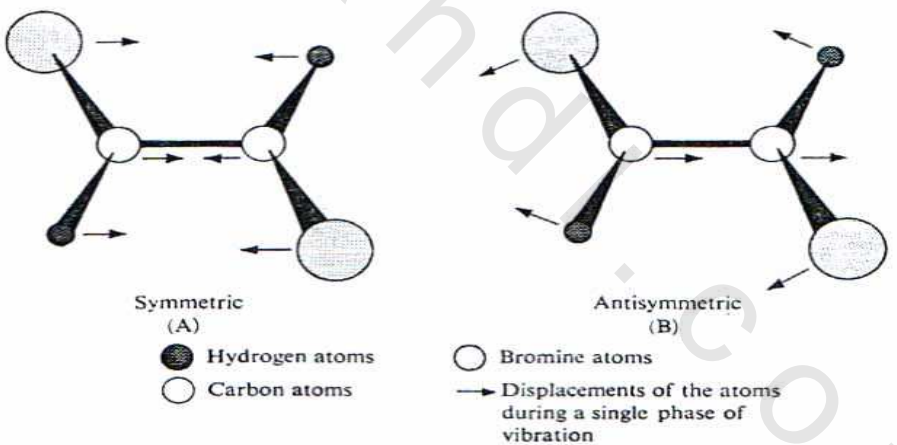


Fig. 2.1 Symmetric and antisymmetric vibrations of *trans*-1,2-dibromoethylene.

ودائما الاهتزازات الرئيسية أما أن تكون متماثلة أو لا متماثلة لمركز التماثل. وتلك الاهتزازات المتماثلة لمركز التماثل هي واحدة لأي متجه ازاحي لكل ذرة أخري. عندما تعكس عند مركز التماثل مطابقا مع المتجه لذرة المرآة المقابلة شكل (1A.2). وبالنسبة للاهتزاز غير

المتماثل كل متجه إزاحة عندما ينعكس سيكون عند مركز التماثل سالب لمتجه الإزاحة الكلية للذرة المرآة. هذا الاهتزاز المتماثل لمركز التماثل لا يستطيع أحداث تغير في العزم الكهربي، وحينئذ العزم الكهربي بصفر للتركيب المتزن، وسيظل ثابت وبقيمة عنصر خلال حركة الاهتزاز. من هنا الإزاحة بواسطة ذرة واحدة سيكون متوازن بواسطة إزاحة لتضاد شكل (1A, 2) مثل تلك الاهتزازات سوف يحدث تغير في العزم الكهربي، والعزم بصفر عند حالة الاتزان ولكن بالتأكيد ليست بصفر عند اهتزازات أخري شديدة ويكون مسموحا في الأشعة تحت الحمراء

فأي ذرة لأي جزيء تعتبر ثابتة التأرجح حول مواضع متزنة لها. والسعة لتلك الاهتزازات محصورة مابين (10^{-10} - 10^{-9}) سم وترددتها عالية (10^{13}, 10^{14} cps) – دورة لكل ثانية. وتلك الترددات لها نفس الرتبة (الدرجة) لقيمة الأشعة تحت الحمراء. وبعض العلاقات المباشرة والمتوقعة موجودة بين حركة الذرات خلال الجزيئات وتأثيراتها علي الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها، وحقيقة، تلك الاهتزازات للجزئيات يصاحبها تغير للعزم الثنائي الكهربي (وبالتالي تعرف بالاهتزازات النشطة تحت الحمراء) قد يمتص خلال الرنين الكلي أو جزء للإشعاع الساقط بشرط أن الترددات للأخير ملازمة تماما مع تلك الاهتزازات الداخلية للجزيء.

فلو عينه لجزيء مفرد النوع شععت بسلسلة متعاقبة لحزم أحادية الشعاع لأشعة تحت الحمراء، وتم رسم نسبة الشعاع المار كدالة أما للطول الموجي أو التردد حينئذ يفسر الرسم بناءا علي جزئية مميزة للحركة الداخلية للجزيء. بالرغم مبدئيا نفتكر أن حركة الذرة ظاهريا صغيرة جدا وربما تراها بالتفصيل بأنها مجموع لعدد من الذبذبات البسيطة لكل تلك الاهتزازات البسيطة التى تشير إلي سلوك عادي للاهتزاز وأي جزئ غير خطي لذرات عددها (n) تمتلك النسبة (3n-6) بينما الخطي يأخذ 3n-5 .

فالاهتزاز الحركي الطبيعي يعرف علي انه اهتزاز حركي وان مركز الجزيء لا يتحرك وان جميع الذرات تحركها تردد علي السطح فيما عدا حالات التصادم الطاقي (بمعني اهتزاز لاثنين لها نفس الطاقة وفي هذه الحالة تعرف بالطاقة المتفسخة أو المتلاشية degenerate). وأي حركة طبيعية مستقلة عن الآخرين بحيث أي واحد لا تؤثر حركته علي الأخر، ومن هنا فمن الممكن لكي تحدث الاهتزازات باستمرار فان كل اهتزازه تعيد ترددها الخاص بها مرة أخري إلي حالتها الأولي.

ولنأخذ جزيء البنزين كنموذج C_6H_6 وهو مركب بأوزان بنسبة معدل 1 :12 لكل من الكربون والأيدروجين علي الترتيب هذه الأوزان ممسكة بشكل مناسب بواسطة زنبرك ونفترض الآن أن زنبرك الكربون- هيدروجين شد ببساطة بواسطة تحرك الست أزواج للأوزان إلي حد الهيدروجينات تحرك اثنا عشرة ضعفا بقدر ما من موضع الاتزان مثل الكربون ولو تركت الأوزان للتحرك للخلف فيكون التحرك علي طول رابطة الاتصال. هذا التحرك المشدود سيكون مشابه للنموذج (3n-6) لجزئ البنزين أو 30

وبقياس الترددات بالأشعة تحت الحمراء المتصة، حيث إنها تعين تلك الترددات الميكانيكية لتلك الجزيئات.

الجزيء – كدوار متماسك Molecule as rigid rotator

أبسط نموذج للجزيء الدوار يمكن توضيحه باعتبار ذرتين – بكتل m_1, m_2 - مربوطتان عند مسافة r– ثابتة لحبل ثابت واحد الكتل يترك والآخر مربوط. وهذا الشكل بحيث أن المسافة لا تتغير بينهما آيا كانت عملية الدوران .

وفي عملية الدوران الكلاسيكية (التقليدية) تكون طاقة الدوران E للجسم يتم إيجادها من العلاقة –الجسم المربوط .

$$E = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad 2\text{-}1$$

حيث (ω) – السرعة الزاوية للدوران، I- عزم القصور الذاتي للنظام حول محور الدوران، كما أن السرعة الزاوية متعلقة بعدد الدورانات لكل ثانية (V_{rot}) إذا العلاقة المرتبطة بالتردد هي

$$\omega = 2\pi\nu_{rot} \qquad 2\text{-}2$$

ويتم إيجاد القصور الذاتي بالعلاقة $I = \sum m_i \ r_i^2$ والعزم الزاوي للنظام بالعلاقة $P = I\omega$

وتعتمد طاقة الدوران علي عزم القصور الذاتي، للنموذج المشدود الدوار إذا:

$$I = m_i \ r_1^2 + m_i \ r_2^2 \qquad 2\text{-}3$$

حيث :

$$r_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_2 \quad \& \quad r_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_1$$

r_2, r_1 هما المسافة للكتل من m_2, m_1 من مركز الثقل (r) = المسافة الكلية بين الكتلتين، وبالاستبدال

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \qquad 2\text{-}4$$

وإذا أخذنا (u)- التي تعرف بالكتلة المختزلة، ومن هنا فإنه يمكن اتخاذ الدوران لكتلة مفردة حول نقطة عند مسافة ثابتة (r) من محور الدوران- ويعرف هذا النظام بالجسم الدوار البسيط .

وطبقا للديناميكا الكهربية التقليدية (الكلاسيكية) أي حركة تبادلية داخلية لجزئ تؤدي إلي إشعاع ضوئي فقط لو حدث تغير عزم زاوي ملازم. ويمكن أن يأتي هذا بواسطة نقاط دوران الكتلة الحاملة شحنه أو التي تلازم العزم الزاوي في الاتجاه العمودي لنقطة كتلة الدوران، ويطبق النظام الأخير لكل الجزيئات ثنائية الذرة تلك المراكز لشحنات موجبة أو سالبة منفصلين، وهذا يعني مثل تلك الجزيئات لهم عزم زاوي دائم حيث يقعا في محور متبادل بين الانوية، وخلال الدوران

حدوث تردد ν_{rot} لضوء ليخرج علي هيئة إشعاع وبالنسبة لجزئيات تحتوي ذرتين متشابهتين لا يوجد عزم كهربي ولا حدوث لخروج ضوء إشعاعي، هذا يعني فقط لو حدث عزم ثنائي كهربي دائم يحدث امتصاص لترددات أشعة تحت الحمراء وحدوث دوران للنظام وحدوث دوران أكثر. وتبعا للنظرية التقليدية فتكون عملية الامتصاص أو الانبعاث لطيف لدوران مستمر والتردد ν_{rot} – له أن يأخذ أي قيمة.

وتبعا لنظرية الكم: عملية الانبعاث للضوء الكمي يمكن أن تتم بناءا علي عملية الانتقال للدوران من مستوي اعلي إلي مستوي ادني، بينما الامتصاص للكم، يحدث انتقال من ادني إلي اعلي، ويكون عدد الكم الممتص أو المنبعث هو:

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} \qquad 2\text{-}6$$

حيث E'', E' هما طاقتا الدوار سواء من اعلي إلي ادني أو العكس

المذبذب المتناسق Harmonic Oscillator

أبسط الفروض الممكنة حول شكل اهتزاز الجزيئات الثنائية الذرية هو أن كل ذرة تتحرك أما نحو أو تبعد عن الذرة الاخري في الحركة التناسقية البسيطة، وهذا يعني أن الإزاحة من موضع الاتزان تعتبر دالة جيب زاوية مع الزمن (sin)، وبسهولة يمكن اختزال حركة الذرتين لاهتزاز تناسقي (متآلف) لنقطة كتلة مفردة حول موضع الاتزان إلي نموذج لمذبذب تناسقي. وفي الميكانيكية الكلاسيكية (التقليدية): يعرف المذبذب التناسقي كتلة m ، بقوه F مؤثره تتناسب للمسافة x من موضع الاتزان وتوجه ناحية موضع الاتزان. والقوة = الكتلة × العجلة أي:

$$F = kx = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad 2\text{-}7$$

k- ثابت التناسب – أو ثابت القوه. والحل هو تفاضل المعادلة

$$\chi = \chi_o \, Sin\,(2\pi \nu_{osc}\, t + \phi) \qquad 2\text{-}8$$

كما يمكن تعيين تردد الاهتزاز ν_{osc} بالعلاقة

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad 2\text{-}9$$

والسعة الاهتزازية X_o ، ϕ ثابت السطح يعتمد علي العوامل الابتدائية (الحالة الابتدائية)

وتعتبر القوة اشتقاق سالب الإشارة لطاقة الوضع V وتتبع لتلك F= kX للمذبذب المتناسق، ويوجد فرق :

$$\nu = \frac{1}{2}kX^2 = 2\,\pi^2 m\,\nu_{osc}\,X^2 \qquad 2\text{-}10$$

ويمكن تعيين أيضا المذبذب المتناسق كنظام الذي له طاقة وضع تتناسب مع مربع المسافة من موضع اتزانه

والقوة المختزلة المؤثرة بواسطة الذرتين علي بعضها البعض عندما كل منهما يتحركان من موضع الاتزان لها، وتتغير لتغير المسافة البينية بين الانوية. ولو فرضنا ضبط هذه العلاقة، بمعني ذرات الجزيء تؤدى اهتزازات متناسقة، عندما يتركا مسافة ازاحية من موضع الاتزان فبالنسبة لأول ذرة ذات كتلة (m_1) أي أن:

$$m_1 \frac{d^2}{d\tau^2} r_1 = -k(r - r_e) \qquad 2\text{-}11$$

وبالنسبة للذرة الثانية

$$m_2 \frac{d^2}{d\tau^2} r_2 = -k(r - r_e) \qquad 2\text{-}12$$

حيث r_2, r_1 مسافة الذرتين من مركز الثقل، r − المسافة بينهما، r_e − مسافة الاتزان وبالاستبدال من المعادلة (3- 2) سوف نحصل علي تجميع للمعادلتين علي النحو :

$$\left(\frac{m_2 m_1}{m_2 + m_1}\right)\frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e) \qquad 2\text{-}13$$

وبإدخال الكتلة المختزلة U والاستبدال عن قيمة (r) ، تحت ظروف مختلفة بالعلاقة ($r-r_e$)، حيث r_e – ثابتة المسافة، إذا:

$$U\frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -k(r-r_e) \qquad 2\text{-}14$$

ومن هنا نجد أن الاهتزازات للذرتين في الجزيء تم اختزالها إلي اهتزاز لنقطة كتلة مفرده بواسطة الكتلة المختزلة (U)، والسعة لها مساوية لتغير المسافة البينية في الجزيء، وترتبط المعادلة (2-9)بالمعادلة (2-14) ليعطيا المعادلة التقليدية للتردد الاهتزازي للجزئي للعلاقة (2-15):

$$\nu_{OSC}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{U}} \qquad 2\text{-}15$$

فلو أن الجزئي له عزم ثنائي القطبية في موضع الاتزان، ففي هذه الحالة فان الجزئي يحتوي لذرات مختلفة. هذا العزم الثنائي القطبي إذا معتمد علي المسافة الخطية البينية، وسيتغير العزم بتغير التردد للاهتزاز الحركي، وبناءا علي أساس الديناميكا الكهربية الكلاسيكية (التقليدية)، سيؤدي إلي انبعاث ضوئي لتردد ν_{osc}. وهذا يعني أن المذبذب سيظل ثابت الاهتزاز مع امتصاص ضوء بتردد ν_{osc} .

والنظرية الكمية، حيث الانبعاث للإشعاع سيؤدي إلي تغير المذبذب من مكان أعلي إلي ادني حالاته، وعندما يأخذ امتصاص لإشعاع ستكون عملية انعكاسية، ويكون العدد الموجي للضوء الممتص يأخذ العلاقة الآتية:

$$\nu=\frac{E(\nu')}{hc}-\frac{E(\nu'')}{hc}=G(\nu')-G(\nu'') \qquad 2\text{-}16$$

حيث أن كلا من ν'' , ν' - عدد الكم الاهتزازي للحالات الاعلي والادني، ولكي نعين الانتقالات الخاصة التي تحدث. لنأخذ عناصر المنشأ وهي R_x^{nm}, R_y^{nm} ، للعزم القطبي. فالنسبة للمذبذب عناصره بصفر ما عدا عندما يكون العزم الثنائي القطبي دائم التغير عن

الصفر، ويكون v' , v'' مختلفا الوحدة. ومن هنا يمكن القول أن قاعدة الاختيار لعدد الكم الاهتزازي للمذبذب التناسقي هى :

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1 \qquad 2\text{-}17$$

حينئذ :

$$\nu = G(v+1) G(v) = \omega \qquad 2\text{-}18$$

وهذا يعني أن النظرية الكمية (وكأنها كلاسيكية) والتردد للضوء المشع مساويا التردد C_w = ν_{osc} للمذبذب. وبالنسبة لجزئ يتكون من ذرتين متماثلتين مثل Cl_2, O_2, N_2, H_2 ... هنا يكون العزم الثنائي القطبي بصفر، وبالتالي لا يحدث انتقال بين مستويات مختلفة الاهتزاز، ولا يحدث انبعاث لأشعة تحت الحمراء أو امتصاص، ولو الناتج النظري الموجود لطيف الدوار المتماسك (الصلد) والمذبذب المتناسق قورن مع طيف الامتصاص الملاحظ، سيتم وضع التفسيرات التالية:

1- طيف منطقة تحت الحمراء- البعيد. ستكون سلسلة متساوية ومتكافئة الخطوط تقريبا، ويكون طيف دوران، ويدور الجزيء حول محور عمود علي خط واصل النواة بواسطة المركز للكتلة. ويأخذ شكل الجسم الدوار الصلد (المتماسك)، وينتقل ليعطي بين المستويات الدورانيه ارتفاعا للطيف.

2- طيف منطقة تحت الحمراء القريبة، حيث يتكون أساسا لخط مفرد شديد الكثافة، ويكون طيف اهتزازي، والنواة تقريبا حاملة اهتزازات متآلفة علي محور النواة البيني (الداخلي)

طبيعة الاهتزازات المتعامدة (العادية) Nature of normal vibrations

من الواضح يمتلك الجزيء العديد الذرات عده مستويات طاقة اهتزازية، وبالتالي تظهر الاهتزازات النشطة في التحليل الطيفي والترددات الاهتزازية للحزم الأساسية مساوية للاهتزازات المتعامدة التقليدية (الكلاسيكية) للجزئي للمقدار (3n-6)، وعمليا يعتبر الوضع معقد، حقيقة ليست كل الترددات نشطة لتحدث اهتزازات ويتم

شرح أو تفسير تلك الاهتزازات بناءا علي مرجعية لجزئ آخر معلوم ثلاثي التماثل YX2 ، انظر الشكل (2-2) بالمحاور q, y, x حيث x– المسافة النسبية من المحور التناسقي للذرة y مع الاحتفاظ لمركز الكتلة للذرة – x , q المسافة النسبية للذرتين x علي طول خط الاتصال (الرابط) بينهما. وبأخذ المسافات Q_1 Q_2, Q_3, في الاتجاهات كمحاور ثلاثية حيث (3n-6) تصبح الآن مساوية 3:

$$Q_1 = a_1y = b_1q,\ q_2 = q_2y - b_2q,\ Q_3 = CX$$

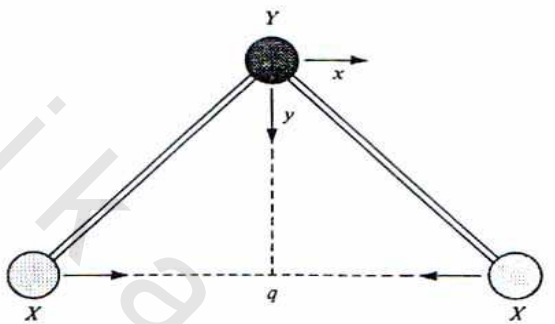


Fig. 2.2 The nature of the normal vibrations of a polyatomic molecule as illustrated by the symmetrical triangular molecule YX_2.

ويدل هذا علي أن أول اهتزازيين عموديين لهما الاهتزاز ν_1 ، ν_2 ولا توجد إزاحة للذرة Y في اتجاه (X) وعلي أي حال توجد إزاحات q, y ولكن اهتزاز واحد عمودي، وتكون الإزاحة (q) في الاتجاه المعاكس الأخر، والاهتزاز الثالث العمودي للتردد ν_3 يميز بواسطة الإزاحة للذرة (Y) في الاتجاه (x) ولا يوجد ناتج لإزاحة في الاتجاه (q) وبالتالي تظل الذرة (x) عند مسافة ثابتة بعيدة عن تحركهم انظر الشكل (3-2) الذي يمثل تلك التحركات .

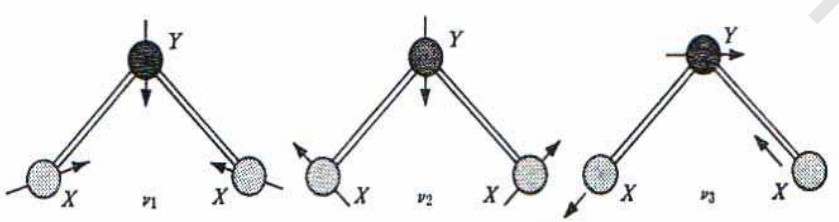


Fig. 2.3 Isolated vibrations of the YX_2 molecule.

ومجموع الحركات الاهتزازية مثلا للجزئي SO_2 -(YX_2) معقدة ومهما يكن لتلك التعقيدات يمكن المعالجة كمكافئ لوضع يطابق أنواع التذبذبات الثلاث انظر الشكل (2-3). وكل اهتزازه عمودية، تتحرك الانوية الثلاث علي السطح في اتجاه الأسهم، علي الرغم أن الثلاث سعات اهتزازية ربما تختلف للانوية الثلاثة.

طريقة المجال النهائي Method of extreme field

يمكن تعيين الاهتزازات العمودية بتطبيق طريقة المجال النهائي وتعتمد خاصية الاهتزاز العام أساسا علي الصفة التامة للقوة العاملة (المؤثرة) بين تلك الانوية التي تعين طاقة الوضع للجزئي بواسطة فرض مجال نهائي للجزئي المتراكب. وتفسر الطريقة بناءا علي جزئ آخر ثلاثي متماثل كمرجع ولنفترض أن القوه المؤثرة بين ذرتين X اكبر من تلك الموجودة بين الذرتين X, Y. ومن الواضح أن نوع الاهتزازات الثلاثة يمكن وصفهم في الشكل (2-4A).

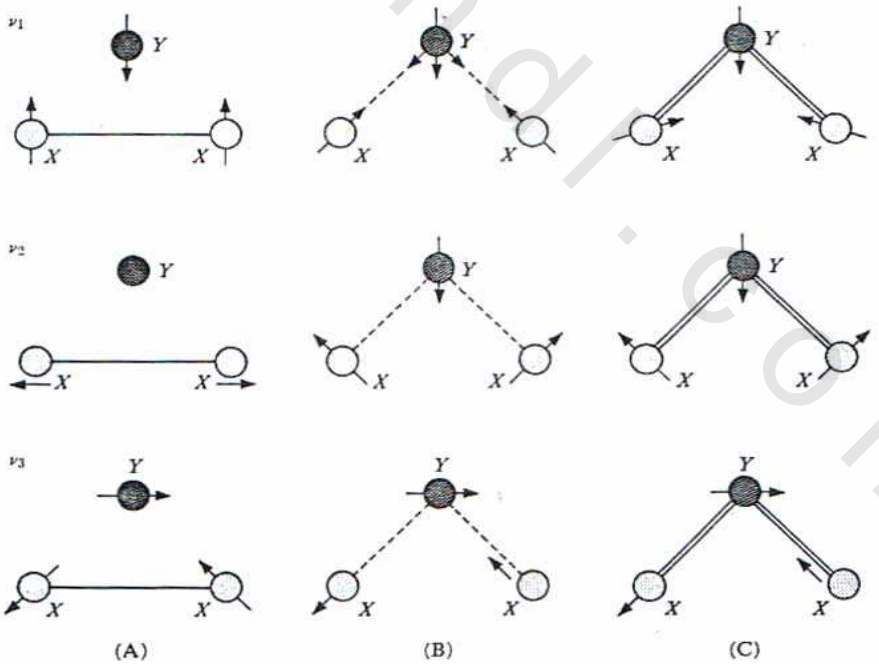


Fig. 2.4 Development of the normal vibrations of the YX_2 molecule; the extreme models.

في الحالة الأولي ν_1 - يكون النظام كقضيب متماسك X_2، وتهتز الذرة Y نسبيا للذرتين X، الحالة الثانية ν_2 - حيث الذرة Y– ثابتة والذرتين X تهتزان مع الاحتفاظ لبعد كل منهما عن الآخر، وفي الحالة الثالثة ν_3 - المسافة بين الذرتين لقضيب متماسك ويحدث تأرجح حول مركز الثقل، بينما الذرة Y تهتز علي الناحية اليمين للمحور المتماثل وعلي سطح الجزيء.

والنوع الثاني. حيث الذرة Y مرتبطة مع كل من الذرة X، وحالة النظام واحد وكأنه مكون من XY انظر الشكل (2-4B) وفي هذه الحالة اهتزاز كل من X, Y تجاه بعضهما والحالة الثانية ν_2 - تتأرجح XY حول مركز الثقل لهما والشكل (2-4C) نجد أن كل ذرة تتذبذب نسبيا للذرة Y وكان احدهم يتذبذب للآخر. والأخر بعيدا في تحركه والشكل (2-4C) يبين الحالات الوسطية بين الحالتين النهائيتين والناتج نجده متماثل مع الاهتزازات العمودية انظر الشكل (2-3) .

تقسيم الاهتزازات العمودية (العادية)

Classification of normal vibrations

اقترحت عده طرق لتقسيم الأشكال وتتضمن احد تلك التقسيمات للجزيئات علي اعتماد محور التماثل علي اتجاه تغير العزم الثنائي الكهربي للجزئي الذي يلازم الاهتزاز، وهذه التقسيمات تعطي معلومات عن التردد هل نشط أو غير نشط لاهتزاز طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيء، وتغير العزم الثنائي القطبي إما في اتجاه مواز أو عمودي لمحور التماثل ؟

ولفرض تطابق الأنواع المختلفة للاهتزازات، فقد اقترح ميك Mecke الرمز ν المستخدم، وشكل الاهتزازات المتوترة (الملتوية) بالرمز δ وهيئة الاهتزازات (3n- 6) لجزئ يحتوي عدد (n) من الذرات، (n-1) تكافؤ الاهتزازات (2n-5) هي الاهتزازات المشوهة (الملتوية) وتستلزم

الاهتزازات (ν) حركة في الاتجاه لرابطة التكافؤ، بينما الاهتزازات δ ترافق بحركة علي الزاوية اليمين لتلك الرابطة ويرمز للاهتزازات العمودية والمتوازية بالرموز π, σ علي التوالي ، $\nu\ (\pi)$ – اهتزاز مشدود متوازي $\delta\ (\sigma)$ اهتزاز مشوه عمودي، وبالإشارة للجزيء YX_2 فحركة الذرة X في الاهتزاز للتردد $\nu 1$ ، $\nu 2$ في اتجاه الرباط X-Y وتشير وكأنها اهتزازات تكافؤ- فالسابق يكون موازيا والأخير يكون عموديا $\nu(\sigma), \nu\ (\pi)$ علي الترتيب، $\nu 2$ - الاهتزازية حيث الذرة X تهتز علي الجانب الأيمن للرابطة X-Y إذا يكون الشكل العام كما هو ملاحظ يتكون من يربط للجزئي ككل.

معطيه كشكل مشدود وفيما بعد يكون موازيا وربما يرمز بالرمز $\delta\ (\pi)$. لاحظ زوايا جزئ YX_2 والتي يمكن تجميعهم علي النحو:

رموز اصطلاحية	ν_1	ν_2	ν_3
رموز ميك	$\nu\ (\pi)$	$\delta\ (\pi)$	$\nu\ (\sigma)$

تقسيمات آخري قد تكون مناسبة للاهتزازات، وهي عندما يمتلك الجزيء مركز متماثل فلو أن الجزيء لا يغير أي صفة متماثلة للجزيء، فبالتالي هو اهتزاز متماثل، ولو الاهتزاز هو انحراف أو انعكاس للجزئ في أي سطح متماثل ونتج عنه تغير في الإشارة للإزاحة حينئذ يعرف بأنه لا متماثل، وفي بعض الأحيان الاهتزاز المتماثل مضاد التماثل بالاحتفاظ لعملية واحدة. وبالنسبة للاهتزاز التام التماثل، فلا يوجد تغير مع الاحتفاظ لكل عناصر تماثل النظام. ولو الجزيء كما ذكر سابقا له مركز تماثل فالعزم الثنائي القطبي بصفر والاهتزاز في هذه الحالة لا يحدث أي تغير في العزم الثنائي القطبي، ويكون غير نشط في طيف الأشعة تحت الحمراء.

والطرق المستخدمة لتقسيم الاهتزازات النظامية باستخدام نتائج نظرية المجموعات تعتبر قيمة وهامة للجزيئات المتراكبة نسبيا، ولنستخدم الرموز A, B لتمثيل الاهتزازات اللا متلاشية **non degenerate** ففي الشكل (A) المتماثل.

وهذا يعني أن إشارتهم لا تتغير بالدوران بالمقدار $2\pi/n$ حول المحور الأساسي n– طيه أو لفه (n- Fold) بينما في الشكل B لا متماثل لهذه العملية.

رموز عديدة تعطي القيمة للرمز (n) لكل حالة كمثال A_1, A_2, B_1, B_2,....etc منحلة الضعف تبين بواسطة الحرف (E). ثلاث أضعاف اهتزازات تبين بواسطة الحرف F منحله. ولو أن الجزيء متماثل المركز فالحروف u, g تستخدم كعلاقة رمزية لتبين أن الاهتزازات متماثلة ولا متماثلة علي التوالي مع الاحتفاظ للغير عند مركز التماثل، وفي بعض الأحيان تستخدم النخبة الأولي للاهتزاز المتماثل علي انحراف في السطح العمودي لمحور الأساس، والنخبة الثابتة الاهتزاز لعملية لا تماثليه.

والأشكال العادية الاهتزاز لبعض الجزيئات البسيطة كما هو واضح في الشكل (5-2) فالدوائر النقط تعني أن الحركة موحدة الخواص (بمعني أنها ليست في اتجاه واحد في سطح الدائرة) والنشاطية واللا نشاطية للصفات الخاصة للاهتزاز ملاحظة في كل حالة.

وأما الحروف p, d– تبين خطوط رامان الاستقطابيه واللا استقطابيه علي الترتيب

والسؤال ينشأ علي هذه النقطة الذي يتضمن الإمكانية للحسابات الرياضية للهيئة العادية للاهتزاز في المسألة.

والتركيب الصحيح للجزئي هو ذلك التردد المحسوب والذي يقابل تلك الظاهرة في التجربة المعملية لخطوط الطيف.

اهتزازت منحلة الضعف :

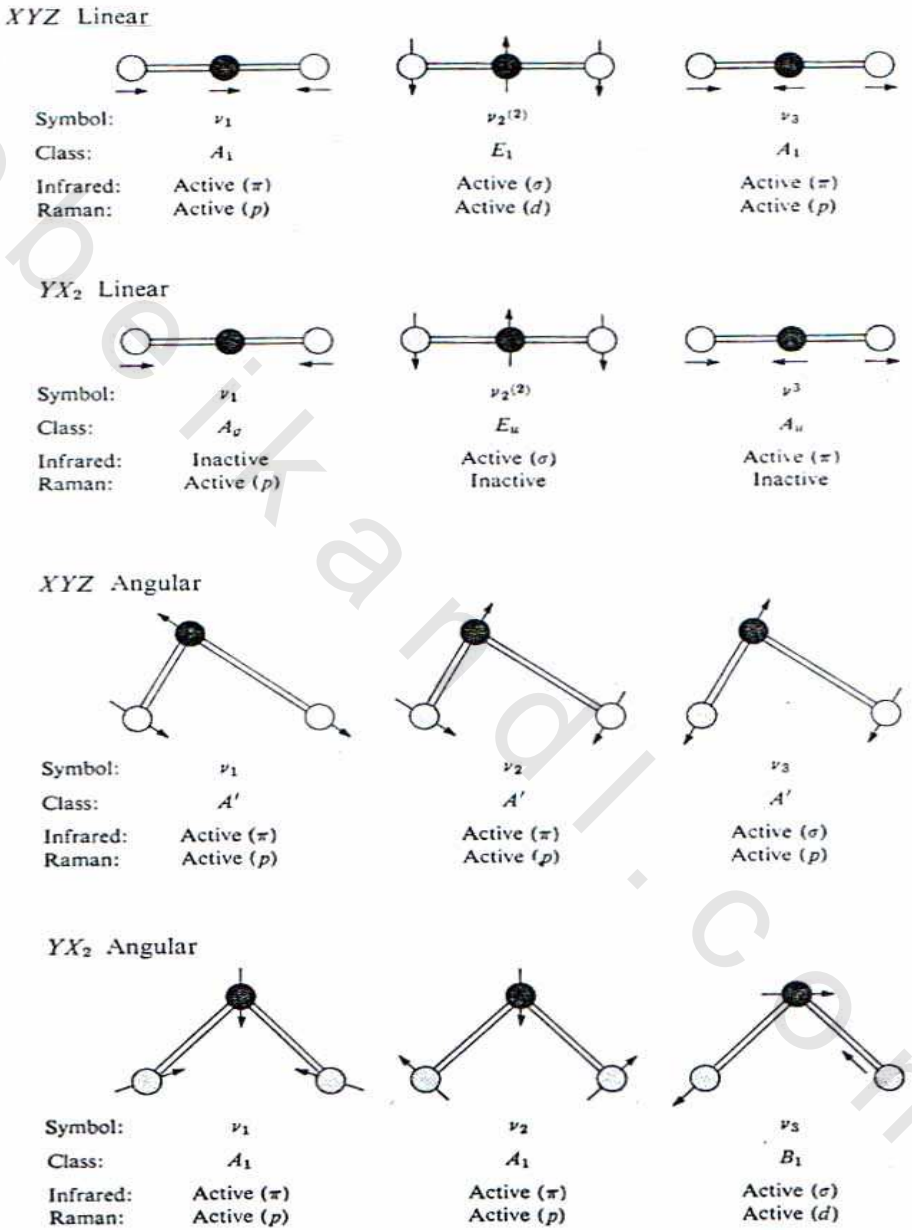


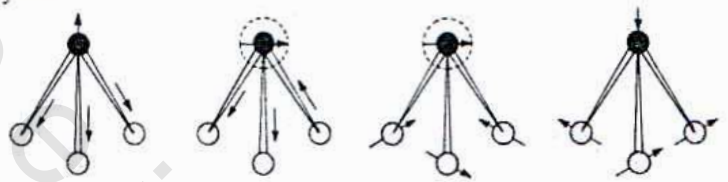
Fig. 2.5 Normal modes of vibrations of some simple molecules.

openkanal.com

X_2Y_2 Linear

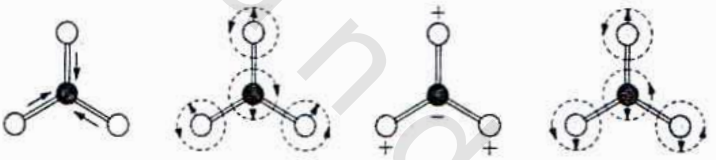
Symbol:	ν_1	ν_2	$\nu_3^{(2)}$	ν_4	$\nu_5^{(2)}$
Class:	A_{1g}	A_{1g}	E_{1u}	A_u	E_{1g}
Infrared:	Inactive	Inactive	Active (σ)	Active (π)	Inactive
Raman:	Active (p)	Active (p)	Inactive	Inactive	Active (d)

XY_3 Pyramidal



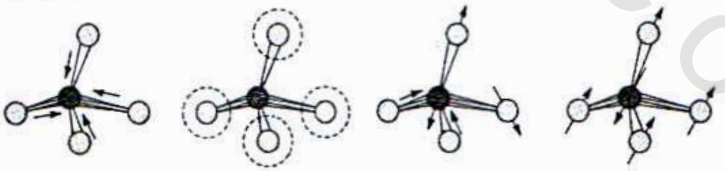
Symbol:	ν_1	$\nu_{2,4}$	$\nu_{3,5}$	ν_6
Class:	A_1	E	E	A_1
Infrared:	Active (π)	Active (σ)	Active (σ)	Active (π)
Raman:	Active (p)	Active (d)	Active (d)	Active (p)

YX_3 Planar



Symbol:	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Class:	A_1'	E'	A_2''	E'
Infrared:	Inactive	Active (σ)	Active (π)	Active (σ)
Raman:	Active (p)	Active (d)	Inactive	Active (d)

YX_4 Tetrahedral



Symbol:	ν_1	$\nu_2^{(2)}$	$\nu_3^{(3)}$	$\nu_4^{(3)}$
Class:	A_1	E	E_1	F_2
Infrared:	Inactive	Inactive	Active	Active
Raman:	Active (p)	Active (d)	Active (d)	Active (d)

Fig. 2.5 (*contd.*).

obeikandl.com

مثال: جزئ الماء يتضمن ثلاث جزيئات لثلاث درجات متساوية – البنزين يتضمن 12 ذرة ومتناسق لأربع درجات متساوية – وتردد هذا الجزئي الموجود مطابق للقيم المعملية فلو أن الجزئي تحطم بواسطة الاستبدال كما هو في اورتو – كلوروفينول فانه يتطلب معالجة عنيفة في الحل لثلاث وثلاثين درجة متساوية. وطرق آخري مطلوبة لربط خصائص الطيف الملاحظ لتركيب الجزئي ونجاح هذا الاتجاه قد يتحقق بواسطة التقريب المعملي.

ولكي نتفهم الأساس لمثل تلك الطريقة التجريبية فانه يمكن الإشارة مرة آخري لمناقشة نموذج الميكانيكية الجزيئية. ولنعتبر نموذج يحتوي فقط لرابطة واحدة مثل C-H، ولنأخذ جزيء الكلوروفورم $ChCl_3$ فلو تم شد زنبركي C-H ثم تراخي فأوزان الكربون والأيدروجين تهتز بسرعة وبخصائص ترديديه معينه وأما وزنه الكلور من ناحية آخري تعتبر كبيرة بالقدر الذي لا يجعلها تتبع هذا الاهتزاز، تلك هي حقيقة وعلي الأقل لأول تقريب .

والتردد الملاحظ ما هو ألا للرابطة C-H ولكتلتي تلك الذرتين، وعمليا هما مستقلين لاسترخاء الجزئي.

تؤدي تلك الملاحظات إلي المقدمة المنطقية وهو التصريح علي أن القوي الذرية بين ذرة الكربون وذرة الأيدروجين هما دالة لتلك الذرات فقط ووجود الرابطة C-H في الجزيء تؤدي علي الأقل اثنين من الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء، وهما مستقلين لهذا التصور المنطقي.

وسيكون الامتصاص حول $2900Cm^{-1}$ لعدد مائة من الجزيئات تحتوي (C-H) –stretching وأخري حول $1450Cm^{-1}$. ربما نجد تأكيدات إضافية وذلك بدراسة طيف الامتصاص للجزيئات من الاستبدال لذره الأيدروجين بذره الديوتيريوم (اثتين) والمعالجة الرياضية

تـــبين أن تـــردد C-O يمكـــن إيجادهـــا بالمعادلـــة $\nu_{C-D}\sqrt{2} = \nu_{C-H}$
وسيكون التردد عند المنطقة $2100\ Cm^{-1}$ لهذا الرباط .

Suggested Reading

1- **R. P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962, Chaps. 4, 7, and 10.**
2- **W. J. Potts, Jr. Chemical infrared spectroscopy, Volume 1, Techniques. Wiley, New York, 1963, chaps. 2 and 8.**
3- **G. Herzberg, infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand, Princeton, new Jersey, 1945**
4- **A. J. Sonnessa, introduction to molecular spectroscopy, Reinhold, New York, 1966.**

****

obeikandl.com