

# المرحلة الرابعة

## التحليل الآلي

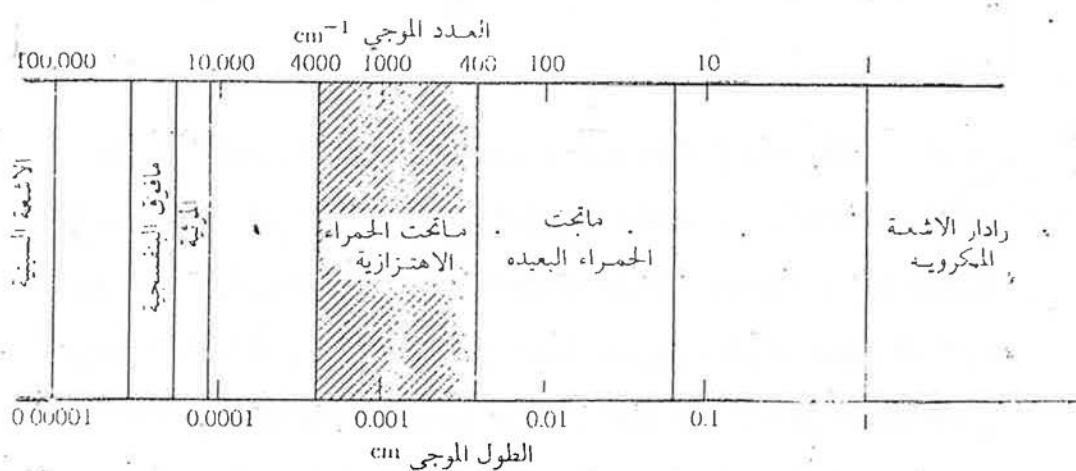
منطقة ال IR



## (7) مطيافية امتصاص ماتحت الحمراء

### 1.7 مقدمة :

تقع منطقة ماتحت الحمراء (Infrared region, IR). بين الجزء المرئي والجزء المايكروي للطيف الكهرومغناطيسي كما هو مبين في الشكل (1.7)، وهي منطقة



الشكل (1.7) : موقع منطقة ماتحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي.

واسعة تتضمن اشعاعات تراوح اطوالها الموجية بين  $0.78 \text{ nm}$  الى  $1000 \text{ nm}$  (او بدلالة اعدادها الموجية ( $\bar{\nu}$ ) بين  $12800 \text{ cm}^{-1}$  الى  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). ولسعة منطقة ماتحت الحمراء تصنف اشعاعتها الى منطقة ماتحت الحمراء القريبة والوسطية والبعيدة (المجدول 1.7) بما يتلائم والنواحي التطبيقية والالية الخاصة بكل منطقة من هذه المناطق. وتعتمد معظم التطبيقات التحليلية العملية على المنطقة الوسطية، وبالذات تلك المحسورة اطوالها الموجية بين  $15 \text{ nm}$  و  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (أو  $667 \text{ nm}$  و  $2.5 \text{ nm}$ ).

الجدول (1.7) : مناطق ماتحت الماء

المنطقة	مدى الطول الموجي $\mu\text{m}$	مدى العدد الموجي $\text{cm}^{-1}$
(Near) القريبة	0.78 - 2.50	12800 - 4000
(Middle) الوسطية	2.50 - 50.00	4000 - 200
(Far) البعيدة	50.00 - 1000.00	200 - 10
- - - - -	- - - - -	- - - - -
الاكثر استخداما	2.5 - 15.0	4000 - 667

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة ماتحت الماء لاغراض التحليل النوعي والتحليل الكمي. ففي التحليل النوعي يمثل طيف امتصاص ماتحت الماء لمركب غضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قم متعددة يمكن استخدامها لاغراض المقارنة ومن ثم الافصاح عن البنية الجزيئية للمركب. ومن الناحية النظرية يمكن القول بأنه لا يوجد مركبان عضويان يتisan الاشعة بنفس الطريقة تماما باستثناء المشابهات البصرية (Optical isomers) لنفس المركب. وبالاضافة الى استخدامات IR في التشخيص الطيفي فان استخداماته في التحليل الكمي مهمة بسبب انتقائية الطريقة التي تجعل بالامكان اجراء الحسابات الكية للمادة قيد الدراسة في خليط معقد دون اللجوء الى خطوات الفصل في معظم الاحيان، كما هو الحال عند تخليل الملوثات الجوية الناتجة من العمليات الصناعية.

تخضع دراسة امتصاص اشعاعات ماتحت الماء الى اسس فيزيائية مختلف تماما عن تلك التي تعود الى امتصاص اشعاعات ماقوف البنفسجية والمرئية، وبسبب من هذا وكذلك لعدم توفر مطياف موحد يغطي قياسات المناطق الثلاث ماقوف البنفسجية والمرئية وما تحت الماء، يصبح اكثر ملائمة دراسة موضوع مطيافية ماتحت الماء كوحدة مستقلة من ناحيتي الاسس النظرية والعملية.

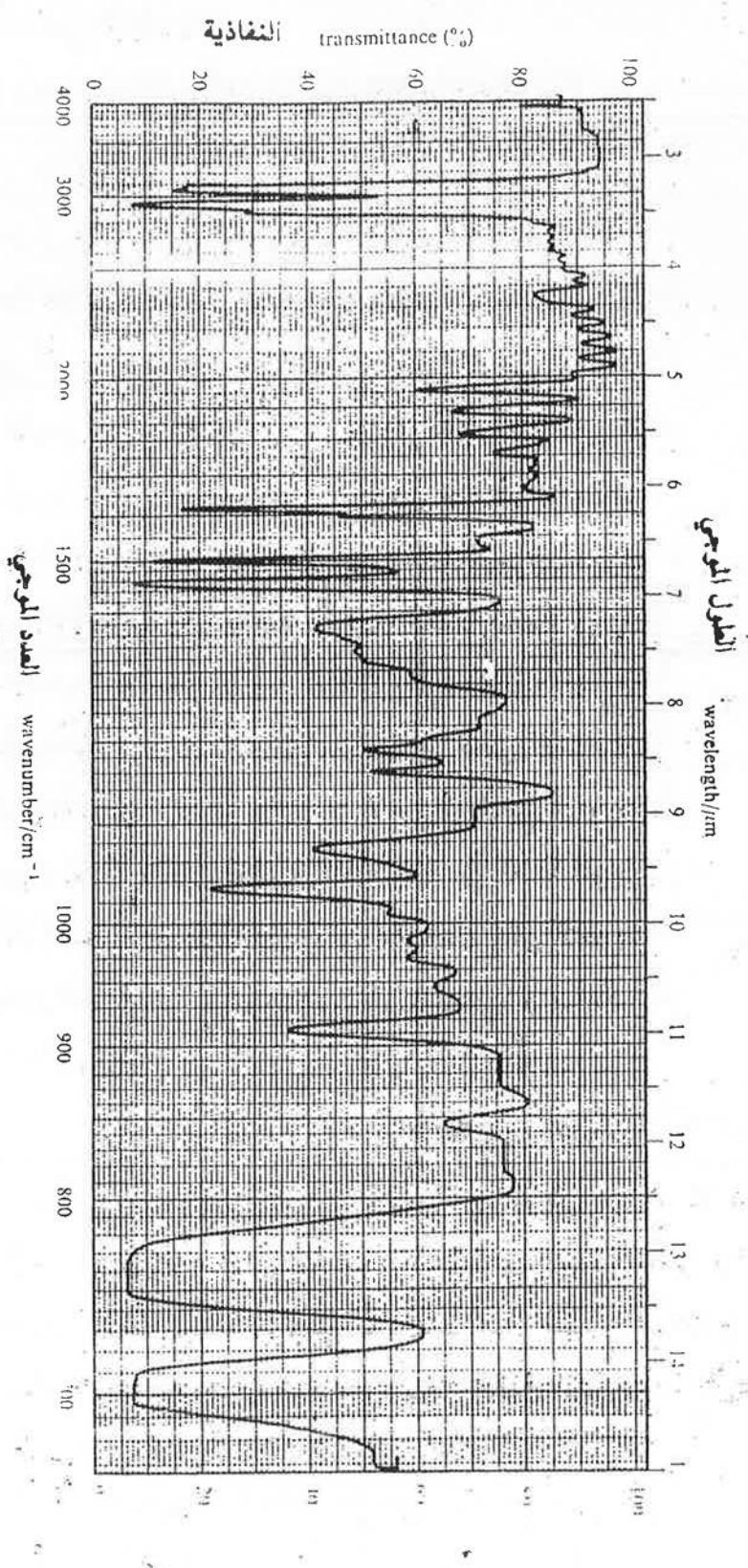
## 2.7) النواحي النظرية :

### 10.2.7) رسم اطيف ماقتحم الحمراء IR Spectral Plots

تكون حصيلة فحص نوذج في مطيف ماقتحم الحمراء في العادة، الحصول على رسم يسمى طيف الامتصاص في منطقة ماقتحم الحمراء (IR Absorption Spectrum) للعلاقة بين النسبة المئوية للنفاذية مقابل الطول الموجي او العدد الموجي, فالرسم المبين في الشكل (2.7) مثلاً يمثل طيف امتصاص فلم البوليستايرين (Polystyrene Film) الذي تظاهر فيه قم امتصاص (Peaks) علية ودنيا متعددة - على العكس من عدد القمم في اطيف الامتصاص لمناطق ماقوف البنفسجية والمرئية القليلة نسبياً ويتبع من هذا الطيف ان الاحداثي الرئيس ( $\Delta\% = 10,000 \times \lambda (\mu m)^{-1}$ ) يكون خطياً (احتسابه ينطوي على بعض الاوراق البيانية على مقاييس غير خطية للأمتصاصات كرجوع في الجهة المقابلة لاحداثي  $\Delta\%$ ). اما الاحداثي السيني في ورقة الرسم البياني للطيف ف تكون خطية للتعبير اما عن العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ ) او عن الطول الموجي ( $\mu m$ ). وعلى اية حال يمكن التحويل من وحدات العدد الموجي الى وحدات الطول الموجي او بالعكس بواسطة العلاقة الآتية:

$$\lambda (\mu m) = 10,000 / \Delta\% \quad (1)$$

ويفضل التعبير عن موقع الامتصاص بدالة العدد الموجي على التعبير بدالة الطول الموجي، ويعزى هذا الى التنااسب المباشرة بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد، وكذلك الى المدى الواسع لتدرجات هذا القياس مما يتبع التبادل بين الامتصاصات بدقة اكبر مما لو استخدم مقاييس الطول الموجي. اما استخدام



الشكل (2.7) : طيف امتصاص ماختت المراء لفلم من البوليستيرين - احدائي العول الموجي جليبي

مقياس التردد كحور سيني بدلًا عن الطول الموجي او العدد الموجي، فهو نادر جداً ان لم يكن مستحيلاً بسبب القيم الكبيرة جداً غير الملائمة لوحداته.

## ٢٠٢-٧) نظرية امتصاص اشعاعات مانحة الحمراء Theory of IR

### Radiation Absorption

لقد أشرنا في فصل سابق الى ان معظم الانتقالات الالكترونية (Electronic Transitions) تتطلب امتصاص طاقات تكون ضمن مناطق منافقة البنفسجية والمرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. اما في حالة امتصاص الجزيئات لطاقة مانحة الحمراء فان العملية تؤدي الى زيادة الطاقة الاهتزازية (Vibrational Energy) والدورانية (Rotational Energy) المرتبطة بالالكترونيات الميكوتة للاوامر التساهمية للجزيئات (او ما يطلق عليه ايضاً الانتقالات Transitions الاهتزازية والدورانية)، وهذه الانتقالات تتطلب بالطبع طاقة اقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية.

ولكي تتمس الجزيئه طاقة اشعاع مانحة الحمراء يجب ان تتعانى حصيلة تغير في قيمة عزم ثانئي القطب (dipole moment) كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضاهي تردد المجال الكهربائي لأشعاع مانحة الحمراء المسلط وبذا يمكن ان يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسبباً تغيراً في سعة احدى الحركات الاهتزازية او الدورانية (اي يحصل امتصاص). وتبعداً لذلـه، فان غالبية الجزيئات التي تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة باواصر تساهمية تظهر درجات متفاوتة من الامتصاص الانتقائي لهذه الاشعة. وكمثال للجزيئات من هذا النوع، لو اخذت جزيئه كلوريد الهيدروجين، يلاحظ ان توزيع الشحنة حول الجزيئه يكون غير متناظل، حيث ان للكلور كثافة الكترونية أعلى مما للهيدروجين، وبذا يكون له عزم ثانئي قطب ملحوظ (يعين عزم ثانئي القطب من مقدار الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحتين). وعندما تهتز جزيئه

كلوريد الهيدروجين على طول محورها (تتغير المسافة بين مراكز الذرات) يحدث تردد منتظم في عزم ثنائي القطب وينشأ عن ذلك مجال كهربائي يكون له تأثير متبادل مع المجال الكهربائي لأشعاع مانحتم الحمراء المار. فإذا كان تردد اشعاع مانحتم الحمراء منسجماً (مشابهاً) مع التردد الناتج عن اهتزاز الجزيئة يحصل انتقال للطاقة في المستويات الاهتزازية وتكون نتيجته بالطبع امتصاص اشعاعات IR. وبأسلوب مشابه فإن دوران الجزيئات غير المتماثلة حول مراكز كتلتها يؤدي إلى تقلبات دورية في عزم ثنائي القطب يصبح نتيجتها حدوث التأثير مع اشعة مانحتم الحمراء ممكناً. إن المبادئ أعلاه تنطبق على الجزيئات الأخرى متعددة الذرات، العضوية منها وغير العضوية.

اما الجزيئات المتماثلة النويات مثل  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  فلا يحصل لها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب أثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها، وبناءً على ذلك لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لأشعاع IR معها، وهذا فأن مثل هذه المركبات لا يمكن أن تتصنف الأشعة في المنطقة مانحتم الحمراء في الظروف الاعتيادية، ويقال بأنها غير فعالة لهذه المنطقة (IR inactive). أما عند وجود هذه الجزيئات تحت ضغوط عالية وتصادها مع بعضها مما يتسبب في حصول تشوهات في تناظرها يؤدي بالتالي إلى استقطابها وقابليتها على امتصاص اشعاع مانحتم الحمراء.

### (3.0.2.7) الانتقالات الدورانية والانتقالات الاهتزازية - الدورانية:

من المعروف أن الذرات المؤلفة للجزيء تنتقل سوية في حركة انتقالية مستقيمة، كما أنها في الوقت نفسه تهتز وتدور بصورة دورية حول مراكز ثقلها. ويرجع سبب الحركات الاهتزازية والدورانية إلى وجود قوتين متصادتين هما قوة التنافر لقوى الذرات المؤلفة للأصارة وما يحيط بها من مدارات الكترونية مشبعة، وقوة التأثير التساهمي الناتجة عن الكترونات التكافؤ.

إن الطاقة اللازمة لحدوث تغيرات (الانتقالات) بين المستويات الدورانية تكون قليلة جداً تتوفر في منطقة مانحتم الحمراء البعيدة للاطوال (Rotational)

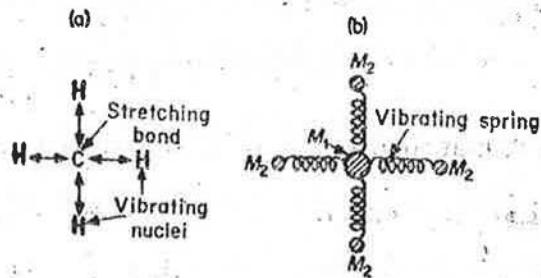
الموجية  $100\text{cm}^{-1}$  او اكثـر (أو  $10\text{cm}^{-1}$ ). وتميز اطيف امتصاص IR للغازات في هذه المنطقة بظهور خطوط واضحة مميزة للانتقالات بين المنشويات الدورانية النقيـة بسبب كونها مستويات مكتـنة (Quantized). اما في حالة السوائل والمواد الصلـبة فـان التصادم الجزيئي الداخـلي والتـأثيرات المـتبادلـة يـؤدي الى اتساع (Broadening) في عرض خطوط الامتصاص.

اما الـانتقال بين مستويات الطـاقة الـاهـتزـازـية (Vibrational) المـكتـنة كذلك، فيـيتـطلـب طـاقـة أـعـلـىـ ما تـنـطـلـبـ الـانـتـقـالـاتـ الدـورـانـيـةـ. ومـثـلـ هـذـهـ الطـاقـةـ تـنـسـرـ لـاـشـعـاعـ مـاـحـتـ المـراءـ فيـ الـمـنـطـقـةـ الـوـسـطـيـةـ منـ حـوـاـلـيـ  $13000\text{cm}^{-1}$  الى  $675\text{cm}^{-1}$  (أو  $0.75\mu\text{m}$  الى  $15\mu\text{m}$ ). ولاـمـكـانـيـةـ حـصـولـ الـانـتـقـالـاتـ الدـورـانـيـةـ فيـ هـذـهـ الـمـنـطـقـةـ اـيـضاـ، يـلاـجـظـ اـيـهـ بـجـوارـ كلـ اـنـتـقـالـ اـهـتزـازـيـ نـقـيـ (ايـ تـفـيـرـ عـدـدـ الـكـمـ بـواـحـدـ) تـظـهـرـ بـجـمـوعـةـ مـنـ الـانـتـقـالـاتـ الدـورـانـيـةـ الـمـلاـصـقـةـ وـهـذاـ ماـيـلاـجـظـ عـادـةـ فيـ طـيـفـ الـامـتـصـاصـ لـلـغـازـ وـالـذـيـ يـتـسـأـلـ مـنـ سـلـسـلـةـ مـنـ الـخـطـوـطـ ذـائـنـ الشـائـانـ الـمـتـقـارـبـ جـداـ. اـمـاـ فيـ حـالـةـ الـمـوـادـ السـائـلـةـ وـالـصـلـبـةـ فـيـكـوـنـ الدـورـانـ مـقـيدـاـ حـدـاـ (Restricted) وـلـذـكـ تـخـفـيـ الـخـطـوـطـ الـاهـتزـازـيةـ - الدـورـانـيـةـ المـتـقـطـعـةـ فـيـ اـطـيـافـ اـمـتـصـاصـ هـذـهـ الـمـوـادـ مـخـلـةـ قـبـاـ (Peaks) اـهـتزـازـيـةـ عـرـيـضـةـ توـعـيـةـ.

#### (4.2.7) انواع الاهتزازات المجزئية Type of Molecular Vibrations

ليـسـ المـبـرـيـةـ مـجـمـوعـةـ صـلـدةـ مـنـ الذـرـاتـ السـاكـنـةـ، وـلـمـ يـكـنـ هـذـهـ الذـرـاتـ مـنـ انـ تـغـرـيـ مـوـاقـعـهـاـ السـيـسـيـةـ لـكـوـنـهاـ غـيرـ وـثـيقـةـ التـابـطـ بـعـضـهاـ بـعـضـ. وـلـذـكـ تـكـوـنـ لهاـ الـقـدـرـةـ عـلـىـ الـاهـتزـازـ مـنـ مـوـاقـعـهـاـ. وـمـعـ اـمـكـانـيـةـ اـسـتـنـتـاجـ عـدـدـ وـاـنـوـاعـ هـذـهـ الـاهـتزـازـاتـ وـوـصـنـيـفـهاـ فـيـ الـجـزـيـئـاتـ ثـانـيـةـ اوـ ثـلـاثـيـةـ الذـرـاتـ وـفـيـ اـذـاـ تـؤـدـيـ هـذـهـ الـاهـتزـازـاتـ الـمـتـصـاصـ اـشـعـاعـ IRـ فـانـ هـذـاـ اـسـتـنـتـاجـ يـصـبـحـ صـعـباـ وـمـعـقـدـاـ جـداـ، اـنـ لـمـ يـكـنـ مـسـتـحـيـلاـ لـلـجـزـيـئـاتـ الـمـتـعـدـدـةـ الذـرـاتـ (اـكـثـرـ مـنـ ثـلـاثـ ذـرـاتـ) يـسـبـبـ الصـدـدـ الـكـبـيرـ لـمـراـكـزـ الـاهـتزـازـ وـكـذـلـكـ بـسـبـبـ التـأـثـيرـاتـ الـمـتـبـادـلـةـ بـيـنـ هـذـهـ المـرـاكـزـ.

ان فكرة الاهتزازات الحاصلة لذرتين مرتبطتين بآصرة كيميائية (داخل جزيئه) يسهل فهمها اذا قورنت باهتزاز كرتين مرتبطتين بعضهما بواسطة نابض حلزوني كما يوضحه الشكل (3-7) :



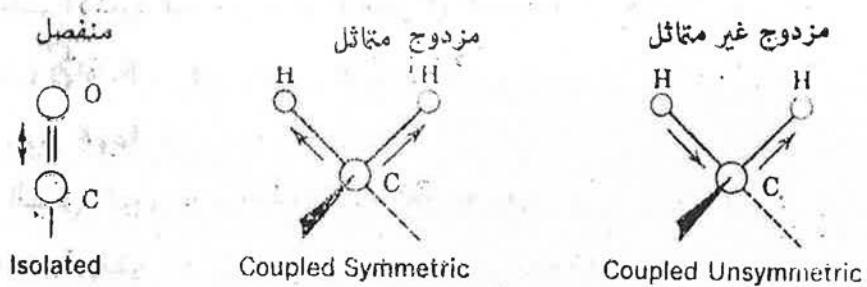
الشكل (3-7) : الاوامر الكيميائية الرابطة للذرات (a) ومقارنتها بالنوابض المبينة في النظام

$M_1$  تمثل الكربون، و  $M_2$  تمثل الميدروجين

وتقع الاهتزازات ضمن صنفين اساسيين هنا:

### (أ) الاهتزازات الامتصاطية Stretching Vibrations

وهي الاهتزازات التي تتضمن تغيرا مستمرا لمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التأثير بينها، اي ان تزداد فيه المسافة بين الذرات المتذبذبة او تنقص مع بقاء الذرات على محور التأثير نفسه وبدون ان يؤثر ذلك على زاوية التأثير. ويكون الاهتزازات الامتصاطية اما اهتزازات منفصلة (مثل آصرة  $C=O$ ) او اهتزازات مترددة (مثل  $=CH_2$ ) والمزدوجة هذه تكون اما متاثلة (Symmetric) او غير متاثلة (Asymmetrical)، يتضمن الشكل (4-7) امثلة توضيحية لتنوع الاهتزازات الامتصاطية المذكورة.



الشكل (4.7) : الاهتزازات الامتصاطية المزدوجة لمجموعة  $\text{CH}_2$

في حالة التأثيل تتعرك ذرتا الهيدروجين بعيدا عن ذرة الكاربون في أن واحد، في حين انه في حالة غير التأثيل تتعرب احدى ذرات الهيدروجين باتجاه الكاربون وتتحرك الاخرى بعيدا عنه . ويشار عادة الى الاهتزازات الامتصاطية بالرمز الاغريقي ( $\nu$ - نيو (n)) . فعلى سبيل المثال يعني التعبير على ان اهتزاز مجموعة الكاربونيل الامتصاطي يظهر عند  $\text{C=O}=1600\text{cm}^{-1}$  .  $1600\text{cm}^{-1}$

### (ب) الاهتزازات الانحنائية Bending Vibrations

#### او الاهتزازات التشوهية (Deformation Vibrations)

وتتميز بالتغيير المستمر للزاوية بين آصرتين، اي ان يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التأثير . والاهتزازات الانحنائية اما ان

(i) تقع ضمن مستوى التوازن للذرات In plane Bending Vibrations وهي نوعين:

- الاهتزازات القصبية (Scissoring Vibrations) ، ويرمز لها بالرمز (S)

والاهتزازات التأرجحية (Rocking Vibrations) ويرمز لها بالرمز (R)

(ii) او تقع خارج مستوى التوازن out of plane Bending Vibration وهي ايضا

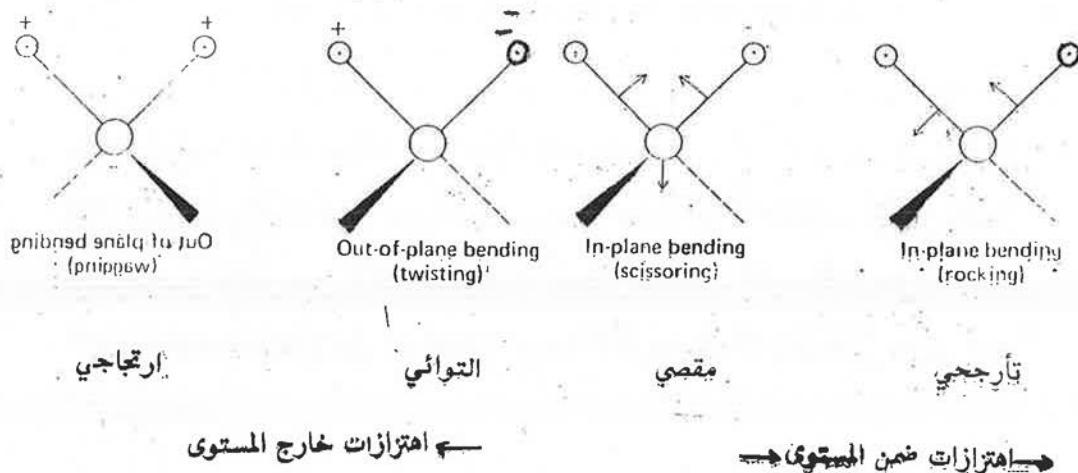
بنوعين هما :

الاهتزازات الالتوائية (Twisting Vibr.) ويرمز لها بالرمز (T) والاهتزازات

الارتجاحية (Wagging Vibr.) ويرمز لها بالرمز (W) .

وما تجدر الاشارة اليه فان صيغ الانخاء في مجموعات (C-H) الاروماتية يرمز لها بـ (C-H) اذا كانت في مستوى مجموعة الفنيل وبالرمز (C-H) لا اذا كانت خارج مستوى مجموعة الفنيل.

يبين الشكل (5.7) انواع الاهتزازات الانحنائية وفيه تشير (+) الى الحركة امام مستوى الصفحة وتشير (-) الى الحركة خلف مستوى الصفحة:



الشكل (5.7) انواع الاهتزازات الانحنائية لمجموعه  $\text{CH}_2$ ، وتشير (+) الى الحركة امام مستوى الصفحة وتشير (-) الى الحركة خلف مستوى الصفحة.

**تحتاج الاهتزازات الامتطاطية الى طاقات اعلى مما تحتاج اليه الاهتزازات الانحنائية عويا،** وبا تقدم يتضح ان هذا العدد الكبير من صيغ الاهتزازات يجعل من طيف امتصاص IR لل المادة كونه يمثل ثروة حقيقة من الميزات الاساسية للجزئية ولطبيعة الذرات المكونة لها وتوزيعها الفراغي وكذلك لقوى الترابط الموجودة فيها بعیننا.

يمكن حساب عدد الاهتزازات المحتملة في الجزيئات متعدد الذرات على النحو الآتي:

لتعين نقطة في الفراغ لابد من وجود ثلاثة محاور، وعندما تمثل النقطة ذرة من ذرات الجزيء، فان الجزيئة المؤلفة من  $N$  من الذرات تحتاج الى  $3N$  من

المحاور ويقال عندها ان للجزيئه  $3N$  من درجات الحرية 3NDegress of Freedom و تتضمن حرية حركة الجزيئه الحركات الآتية:

(1) الحركة الخطية للجزيئه (كوحدة صلدة) في الفراغ بالنسبة الى مركز جاذبيتها و تسمى هذه بالحركة الانتقالية (Translational Motion).

(2) الحركة الدورانية للجزيئه ككل حول مركز جاذبيتها و تسمى بالحركة الدورانية (Rotational Motion).

(3) حركة كل ذرة في الجزيئه نسبة للذرات الأخرى (اي اهتزازها Vibrational Motion).

وبالنسبة للجزيئات غير الخطية (Non linear Molecules) تحتاج كل من الحركتين الأولى والثانية منها الى ثلاثة محاور، اما المحاور المتبقية و عددها ( $3N-6$ ) فهي التي تحدد اهتزاز الذرات المحتلة داخل الجزيئه والتي تظهر قم امتصاص في طيف IR. اما الجزيئه الخطية (Linear Molecule) فهي حالة خاصة طالما ان دورانها حول نفسها يحدث حول محورين فقط، وبذا يكون عدد الاهتزازات المحتلة مثل هذه الجزيئات هو ( $3N-5$ ). و يطلق على كل واحدة من الاهتزازات المحسوبة من ( $3N-6$ ) أو ( $3N-5$ ) بالصيغة الاعتيادية (Normal mode) من صيغ الاهتزاز والتي يمكن ان تمثل قمة امتصاص في طيف IR الخاص بالجزيئه.

على اية حال ليس من المتوقع ان يتتساوی عدد الصيغ الاعتيادية المتوقعة حسابياً و عدد قم الامتصاص الملاحظة عملياً في طيف الامتصاص و غالباً ما تكون عدد الاهتزازات المحتلة مثل هذه الجزيئات هو ( $3N-5$ ). و يطلق على كل واحدة من الاهتزازات المحسوبة من ( $3N-6$ ) أو ( $3N-5$ ) بالصيغة الاعتيادية (Normal mode) من صيغ الاهتزاز والتي يمكن ان تمثل قمة امتصاص في طيف IR الخاص بالجزيئه.

على اية حال ليس من المتوقع ان يتساوى عدد الصيغ الاعتيادية المتوقعة حسابياً وعدد قم الامتصاص الملاحظة عملياً في طيف الامتصاص وغالباً ما يكون عدد القمم الملاحظة اقل، وهذا راجع الى اسباب عديدة منها:

- (1) كون الجزيء متماثل كلياً، حيث لا يكون هناك تغير في عزم ثنائي القطب.
- (2) تكون الطاقات لاهتزازين او اكثر متماثلة مما يجعل امكانية اتحادها لتكون اهتزازات ذات ترددات متطابقة (او منحلة Degenerate) متوقعاً.
- (3) تكون شدة الامتصاص واطئة او متقاربة بحيث لا يمكن كشفها او تبيينها بالطيف الاعتيادي.

(4) تكون الطاقة اللازمة لبعض الاهتزازات خارج مدى تسجيل الطيف.  
وقد يحصل احياناً ظهور قم امتصاص غير اساسية (اضافية) تنتج عن:

- (1) نغمات التوافق (Over tone) تظهر بشكل حزم امتصاص عند تردد مضاعف ( اي  $\nu_2$  ) او تردد ثلاثي (  $\nu_1 + \nu_2$  ).

(2) النغمات التوافقية المتشعة (Combination Tones) وهي امتصاصات عند مجموع ترددتين او اكثر ( اي  $\nu_1 + \nu_2$  ).

(3) النغمات التفاضلية (Difference Tones) تظهر عند الفرق بين ترددتين ( اي  $\nu_1 - \nu_2$  ).

### 5.0.2.7) حساب طاقة الاهتزاز الامتصاطي The Energy of Stretching

#### Vibration

يمكن حساب تردد ( $\nu$ ) الاهتزاز الامتصاطي للاصرة بين ذرتين بصورة تقريرية باستخدام المعادلة التالية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \dots (1-7)$$

عندما تكون :

$\mu$  هي الكتلة المختزلة (Reduced Mass) التي تمثل المتوسط التوافقي لكتلتي

الذرتين ( $m_1$  و  $m_2$ ) المعنيتين بالاصرة كل على حدة، اي ان:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

و  $K$  يشير الى ثابت قوة الاصرة (Force constant) مقدرا بـ  $\text{dynes.cm}^{-1}$  ولأن

التعبير عن موقع الامتصاص في طيف IR يكون بدالة عدد الموجة ( $\bar{\nu}$ ) هو

الشائع، تصبح المعادلة السابقة على النحو التالي:

...(2-7)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

حيث ان  $c$  تمثل سرعة الضوء  $\text{cm.s}^{-1}$ . و  $\bar{\nu}$  هي العدد الموجي بوحدات

$\text{cm}^{-1}$

يتضح مما تقدم ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بازدياد قوة الاصرة، وكذلك

عندما تصغر قيمة الكتلة المختزلة للنظام، فثلا اذا ما حسب العدد الموجي لموقع

امتصاص ( $C=C$ ) و ( $C=C_1$ ) باستخدام المعادلة (2-7) بعد ادخال قيم الكتل

المختزلة وشوابت قوة الاواصر من الجدول (2-7) ستكون قيم العدد الموجي هي

$1100\text{cm}^{-1}$  و  $1640\text{cm}^{-1}$  و  $2100\text{cm}^{-1}$  على التوالي.

ان العلاقات الرياضية الواردة في المعادلين (1-7) و (2-7) الخاصة بحساب فيم

( $\bar{\nu}_C$ ) و ( $\bar{\nu}_{C_1}$ ) يمكن التوصل اليها عن طريق الوصف الميكانيكي او المعاملة

الكونية لتصرف الاصرة الرابطة لذرتين وعلى النحو البسط الآتي:

المدول (2.7) : الكتلة المفترلة ولوابت القوة لازواج مختلفة من الذرات.

الزوج الفردي	ثابت القراءة	$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
C—C	4.5	6
C=C	9.6	6
C≡C	15.6	6
C—O	5.0	6.85
C=O	12.1	6.85
C—H	5.1	0.923
O—H	7.7	0.941
C—N	5.8	6.46
N—H	6.4	0.933
C≡N	17.7	6.46

معبرة بـ  $10^5 \text{ dynes/cm}^2$   
معبرة بـ  $10^{24} \text{ g cm}^{-2}$ ، عندما تكون كتلة ذرة الميدروجين  $1067339 \text{ g}$ .

### 10.5.2.7) الوصف الميكانيكي للاهتزاز الامتطاطي Mechanical Model of Stretching Vibration

يمكن تقرير فكرة الاهتزاز الامتطاطي للذرات بالوصف الميكانيكي بتصور غذج يتتألف من كتلتين مرتبطتين بواسطة نابض كا اسلفنا في البداية. ان اقلق (disturbance) احدى (الكتلتين) الذرتين على طول المحور السيني للنابض ينتج عنه اهتزاز الذرة من نقطة ثابتة تمثل موقع التوازن، وعندما تكون ازاحة النابض مساوية لـ  $(x)$  من موضع اتزانه نتيجة لتسليط قوة على طول المحور، فان قوة الارجاع (Restoring force) طبقا لقانون هوك (Hooke's Law) تتناسب مع  $(x)$  وفقا للمعادلة:

$$F = -Kx \quad \dots \dots (3-7)$$

حيث  $F$  تمثل قوة الارجاع و  $K$  هو ثابت القوة المعتمد على صلابة النابض. أما الاشارة السالبة فتشير الى ان  $F$  هي قوة ارجاع.

ويمكن اعتبار الطاقة الكامنة (Potential Energy) للكتلة المعينة والنابض مساوية للصفر عندما تكون الكتلة في حالة السكون او في موقع التوازن. وعند تعدد النابض او انضغاطه فان الطاقة الكامنة (الوضعية) للنظام تزداد بقدر مساو للشغيل اللازم لازاحة الكتلة، فعندما تزاح الكتلة مثلاً من المسافة  $x$  الى  $(x+dx)$  فان الشغيل، وكذلك التغير في الطاقة الكامنة سيكون كالتالي:

$$dE = -Fdx \quad \dots \dots (4-7)$$

بربط المعادلين (3-7) و(4-7) ينتج ان

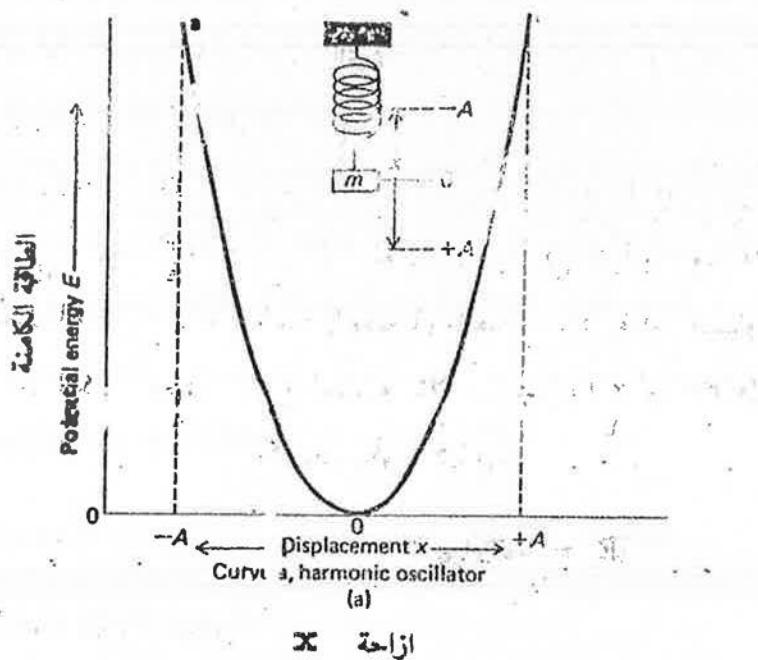
$$dE = Kx dx \quad \dots \dots (5-7)$$

وبأخذ التكامل للمعادلة الأخيرة بين موقع التوازن ( $x=0$ ) و( $x$ ) يكون:

$$\int_0^E dE = K \int_0^x x dx \quad \dots \dots (6-7)$$

$$E = \frac{1}{2} Kx^2 \quad \dots \dots (7-7)$$

ان منحني الطاقة الكامنة للاهتزاز التوافقى البسيط المشتق من المعادلة (7-7) يمكن رسمه في الشكل (6-7):



الشكل (6-7) : مخطط الطاقة الكامنة للهياكل التوافقية البسيطة

ويلاحظ من الشكل المذكور أن الطاقة الكامنة للهياكل التوافقية البسيطة تكون على أقصى حد عندما يتسع أو ينضغط النابض إلى سعته القصوى ( $A$ ،)، وتتناسب على شكل قطع مكافئ (Parabolically) لتصل إلى الصفر عند موقع التوازن.

يمكن كذلك استدلال حركة كتلة ما ( $m$ ) كدالة للزمن ( $t$ ) بالاستعانة بقانون نيوتن وعلى النحو الآتي، على اعتبار أن (a) تمثل قيمة التسريع:

$$F = ma$$

$$\dots (8-7)$$

ولأن (a) هي المشقة الثانية ل المسافة بالنسبة للزمن، اي ان:

$$a = \frac{d^2x}{dt^2}$$

$$\dots (9-7)$$

وبتعويض هذه التعابير في المعادلة (3-7) ينتج ان:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx \quad \dots (10-7)$$

ان احد الحلول الرياضية الممكنة لالمعادلة (10.7) ولكن ليس هو الحال الوحيد فقط هو التالي:

$$x = A \sin \left( \sqrt{\frac{K}{m}} t \right) \quad \dots (11-7)$$

حيث ان  $A$  تمثل ارتفاع (سعة) الاهتزاز، وهو ثابت يساوي اعلى قيمة لـ  $x$ . تكون المعادلة (11.7) مُناظرة لدالة المنحني الجيبى التي هي

$$\theta = \omega t \quad \dots (12-7)$$

لذلك يمكننا مناقصه المعادلة (11.7) الى ان نحصل على المقادير المطلوبة

$$\sqrt{\frac{K}{m}} t = 2\pi \omega t \quad \dots (13-7)$$

يمكن اعادة ترتيب هذه المعادلة لتعطي:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \dots (14-7)$$

حيث ان  $(\omega_m)$  هو التردد الطبيعي (التردد الميكانيكي، وبينما يعتقد  $(\omega_m)$  على ذاته امر وعلى الكتلة المرتبطة به فنان قيمة  $(m)$  من نقلة عن الطاقة المسلطية على النظام، وان التغير في الطاقة يعني عنه تغير في الارتفاع للاهتزاز ( $A$ ) بشكل اساسي.

يمكن تحرير المعادلة (14-7) لوصف سلوك نظام يتكون من كتلتين ( $m_1, m_2$ ) مرتبطتين بواسطة نابض بعد احلال فكرة الكتلة المختزلة ( $m$ ) بدلا عن الكتلة ( $m$ ), وعليه يعطى تردد الاهتزاز مثل هذا النظام بالعلاقة:

$$\omega_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \dots (15-7)$$

ان ماتم وصفه اعلاه للنموذج الميكانيكي يناظر تقريبا سلوك الاهتزاز الاصيل بين الذرات في الجزيئات، وان المعادلة (15-7) هي نفس المعادلة (1-7) التي سبق وان ذكرناها، وعليه يمكن حساب تردد الاهتزاز الجزيئي من المعادلة بعد تعويض قيم  $m_1$  و  $m_2$  وتصبح الكمية ( $K$ ) هي ثابت قوة الاصابة الكيميائية الرابطة للكتلتين، والتي هي قياس لصلادتها (Stiffness) ولكن ليس بالضرورة لقوتها (Strength).

### 2.7.2) المعاجنة الكمية للاهتزازات Quantum Treatment of Vibrations

#### A - الاهتزاز التوافقى Harmonic Oscillation

ان المعادلات المشتقة سابقا فيها يختص بالوصف الميكانيكي لاستطاعه وصف تصرف الدقائق مع الابعاد الذرية (Atomic dimensions) بشكل دقيق، مثال ذلك لم ترد اشارة في هذه المعادلات الى الصفة الكوانتمية للطاقة الاهتزازية للجزيء. وعلى اية حال فانه يمكن استخدام فكرة الحركة التوافقية البسيطة لوضع معادلات الكم الميكانيكي، كما ان حلول هذه المعادلات للطاقة الكامنة ممكنة (الحلول خارج نطاق هذا الكتاب) عندما تكون:

$$E = (v + \frac{1}{2}) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \dots (16-7)$$

حيث أن (v) هو عدد الكاتنوم الاهتزازي (Vibrational quantum number) والذي يمكنه أن يأخذ فقط قيمًا موجبة صحيحة (من ضمنها الصفر). وعلى النقيض من مفهوم النموذج الميكانيكي الذي يفترض وجود قيمة موجبة للطاقة الكامنة للاهتزاز، فإن الميكانيك الكاتنومي يفترض وجود طاقات محددة معينة للهتز. من المهم أن يلاحظ بأن الحد  $\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$  موجود في كل من معادلات النموذج الميكانيكي والكتونومي. وبتعويض المعادلة (15-7) في المعادلة (16-7) ينتج أن:

$$E = (v + \frac{1}{2}) h \omega_m \quad \dots (17-7)$$

حيث أن  $\omega_m$  هو التردد الاهتزازي للنموذج الميكانيكي. وعليه يمكن تصور حدوث الانتقال بين مستويات الطاقة الاهتزازية بواسطة الإشعاع على افتراض أن طاقة الإشعاع تتناظر بالضبط الفرق الطيفي ( $\Delta E$ ) بين مستويات الاهتزاز الكواتنتية (إضافة إلى كون الاهتزاز سبباً في تغير عزم ثنائي القطب). إن هذا الفرق الطيفي يكون مماثلاً بين أي مستويين متتاليين طالما أن قيم (v) في المعادلتين (16-7) و(17-7) هي أعداد كاملة، أي أن

$$\Delta E = h \omega_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \dots (18-7)$$

ففي درجة حرارة الغرفة، حيث تكون معظم الجزيئات في حالة الممود (Ground State) أي أن (v=0) وبتطبيق المعادلة (17-7) تصبح:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \omega_m$$

وعند اثارة الجزيئات إلى المستوى الاهتزازي (التذبذبي) الأول (v=1) بطاقة

مقدارها:

$$E_1 = \frac{3}{2} h \omega_m$$

سيطلب ذلك طاقة اشعاعية هي:

$$\left(\frac{3}{2}\right) h \omega_m = h \omega_m$$

ان تردد الطاقة الاشعاعية ( $\nu$ ) الذي يسبب هذه الاثارة او الانتقال مطابق الى التردد الطبيعي لانتزاز الاصه (اي  $\omega_m$ ) او:

$$\Delta E = h \omega_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{للأشعاع } \epsilon \quad \dots (19-7)$$

او

$$\omega = \omega_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \dots (20-7)$$

اما اذا فضل التعبير عن الاشاع بدلالة عدد المونه ( $\bar{\nu}$ ) فتضح الاختي:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad \dots (21-7)$$

هي ذات المعادلة (2-7) التي سبق وان ذكرناها في بدء الفصل  
وتعادله (21-7) اهمية خاصة في حساب ثوابت التور للأنواع المختلفة من  
الذرات الكيميائية في مطيافية ماحت الحراء. كما يمكن استخدامه من جهة اخرى  
في حساب عدد الموجة لقمع الامتصاص الاساسية (الانتقال). حالة الممود الى  
حالة الاتراة الاولى للأوامر عينها تكون ثوابت قوة الاصهه متسوون والذال التالى  
لتحقيق اى هذه الحالات.

مثال (1.7) :

ماعدد الموجة والطول الموجي للتقريري لقمة الامتصاص الاساسية للاهتزازات الامطاطية لمجموعة الكاربونيل ( $C=O$ )، علما ان قيمة ثابت قوة الاصحة الشائعة مساوية الى  $1 \times 10^6$  داين/سم تقريريا؟

الحل :

ان كتلت ذري الكاربون والاوكسجين هما تقريريا  $12 \times 10^{23}$  و  $16 \times 10^{23}$  او  $2 \times 10^{23}$  و  $2.7 \times 10^{23}$  غ لكل ذرة على التسوالي، وبالتعويض في المعادلة (21.7) نحصل على:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6 (2.0 + 2.7) \times 10^{23}}{2.0 \times 2.7 \times 10^{46}}} \approx 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

اما الطول الموجي  $\lambda$  فيساوي

$$\lambda = \frac{10^4}{1.6 \times 10^3} = 6.3 \mu\text{m}$$

ومن تجدر الاشارة اليه ان امتصاص مجموعة الكاربونيل الامطاطي قد وجد عمليا ضمن المنطقة  $5.3-6.7 \mu\text{m}$  أو  $1500 \text{cm}^{-1}$  -  $1900 \text{cm}^{-1}$  من طيف الامتصاص.

### مثال (2.7) :

بين أي من الاواصر بين ذرتي الكربون تتوقع ان تكون اقوى اذا ظهرت قم امتصاصها عند الاعداد الموجية الآتية:

$$\bar{\nu}_{(C-C)} = 1100 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_{(C=C)} = 1640 \text{ cm}^{-1} \text{ و } \bar{\nu}_{(C\equiv C)} = 2100 \text{ cm}^{-1}$$

الحل :

باستخدام المعادلة (2.7) يمكن حساب قيم  $K$  للاوامر اعلاه، وحيث ان المقادير  $\frac{1}{2\pi C}$  هي واحدة، ستكون نسبة قوة الاواصر هي نسبة الاعداد الموجية لامتصاصها او:

$$K(C\equiv C) : K(C=C) : K(C-C)$$

$$2100 : 1640 : 1100$$

$$\approx 2.0 : \approx 1.5 : 1$$

اي ان قوة الاواصر هي

### ب - الاهتزاز غير التوافقي Anharmonic Oscillation وقواعد الانتقال

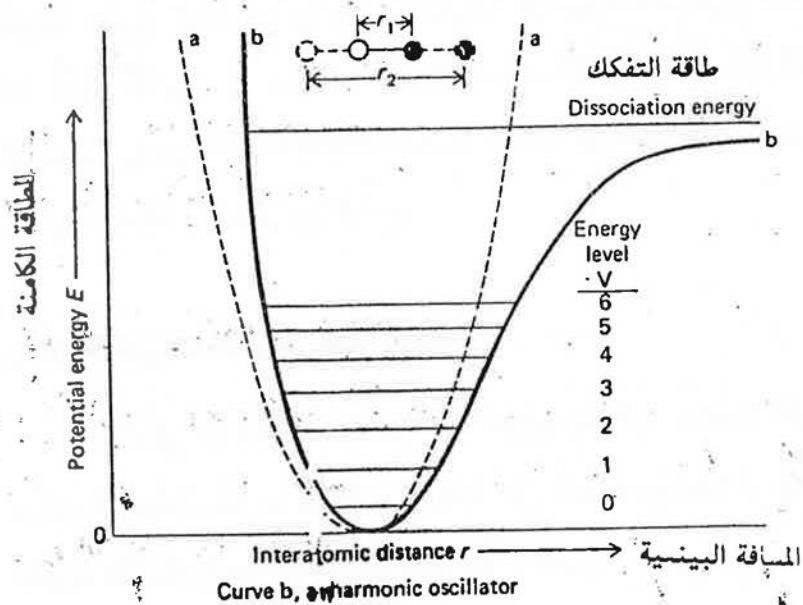
#### Selection Rules

تشير المعادلتان (18.7) و (19.7) الى ان الطاقة اللازمة للانتقال من مستوى الطاقة 1 الى مستوى الطاقة 2 أو من المستوى 2 الى 3 يجب ان تكون مائلة طاقة الانتقال من مستوى الصفر (حالة الممود) الى المستوى 1 (أي  $1 \rightarrow 0$ ). وإذا اضيف الى ذلك ان المعالجة الكوانتمية تبين ان الانتقالات المسحوبة هي تلك التي يكون فيها تغير عدد الكوارنتم الاهتزازي بقدر واحد (أو ما يدعى بقاعدة الانتقال التي تنص على ان  $\Delta v = 1$ )، وحيث ان المستويات الاهتزازية متساوية الحيز

لذلك يفترض الحصول على قمة امتصاص مفردة (Single Absorption.peak) لانتقال معين. وعلى اية حال يحصل احيانا ملاحظة انتقالات عند  $\Delta v = \pm 2$  أو  $\pm 3$  (اي لا تبع قواعد الانتقاء) وهذا يمكن تفسيره على النحو الاتي:

بالرغم من ان المعالجات الميكانيكية والکوانٹیمیة للاهتزاز التواافقی البسيط تنطوي على التغير الدوری للطاقة الكامنة للمهتز كلما تغيرت المسافة بين الكتلتين (مراجعة الشكل (6-7)), الا ان هذا الوصف للاهتزاز الجزيئی في الحقيقة غير دقيق بسبب المدخلات الناتجة عن القوى الكولومبیة للذرات (Coulombic forces).

مثال ذلك عندما تقترب ذرتا الاصرة الواحدة من الاخری يؤدي تناقض كولومب بين نواتيهما الى تولد قوة تعمل بنفس الاتجاه كقوة استرجاع للاصرة، وعليه فيمكن توقع زيادة سريعة جدا في الطاقة الكامنة اکثر مما تتوقع الحسابات التواافقیة. اما عند التطرف المضاد للاهتزاز يحدث نقصان في قوة الاسترجاع، وتظهر طاقة کامنة عند المسافة الداخلية بين الذرات التي يحصل فيها تفکك الذرات، وعليه يمكن للاهتزاز ان يتعد عن الصفة التواافقیة البسيطة (كما يوضحه الشكل (7-7) بدرجات مختلفة طبقا الى طبيعة الاوصار والذرات التي يتضمنها النظام المعنی.



الشكل (7-7) : مخطط الطاقة الكامنة للاهتزاز اللاتواافقی

# المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas