المحاضرة الثالثة

الطيفية

طيف الاشعة تحت الحمراء Infra-Red Spectroscopy

ان الجزيئه التي تمتلك عزما كهربائيا يمكنها ان تبعث او تمتص الضوء بتردد يقل عن 250سم$^{-1}$ بسبب حركتها الدورانية ,وتنقسم منطقة الاشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق رئيسية :

1- الاشعه تحت الحمراء القريبة وتقع بين 4000-12000 سم$^{-1}$

2- الاشعه تحت الحمراء الوسطى وتقع بين 200-4000 سم$^{-1}$

3- الاشعه تحت الحمراء البعيدة تقع بين 10- 200سم$^{-1}$

سبب عدم استخدامنا الكثير للمنطقه البعيدة وذلك بسبب الصعوبات العملية في توليد وتشخيص الاشارات عند الترددات الواطئة حيث نادرا مانستخدم في قياس الاطياف,وتستخدم هذة المنطقة بدراسه الدوران الصرف للجزيئات .

ان اتحاد الجزيئه مع الشعاع الكهرومغناطيسي يمكن ان يحصل فيما لو استطاعت الجزيئة المهتزة من ان تمتلك عزما متذبذبا لنائي القطبين يمكنة التأثر مع المجال الكهربائي للاشعاع, وهذا يعتبر احد شروط الجزيئة لكي تعطي طيف I.R والشرط الاخر يجب ان تحدد الانتقالات المسموحة حسب قاعدة الاختيار $\Delta V = \pm 1$

الاهتزاز Vibration

الجزيئه لايمكن ان تكون ثابتة مهما بلغت درجات الحرارة في الحقيقة فأن ذرات المواد عند درجه الصفر المطلق وفي الحاله الصلبه تكون في حاله اهتزاز حول موضع الاتزان

اهتزاز الكتله الواحده (الدقيقه الواحده)

لناخذ كرة مرتبطة بنابض حلزوني فأذا أزحنا هذة الكتله عن موضع اتزانها فأن السلك سيعاني من قوة حسب قانون هوك

$F \propto X$

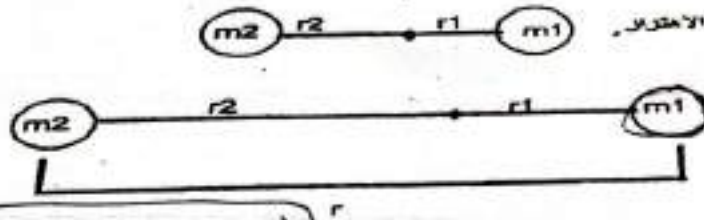
$F = -KX$

ثابت القوة

القوة ذرة واحدة

يعتبر ثابت القوة (K) مقياس لصلابه السلك حيث يكون صغيرا في حالة السلك الضعيف وكبيرا في حالة السلك القوي.

اهتزاز الجزيئة ثنائية الذرة : يمكن تمثيل النظام الجزيئي بكتلتين مرتبطتين بسلك (له ثابت قوة K)مجبر على الحركة باتجاة واحد وعند سحب الكتلتين عن موضع الاتزان فأن القوة تتناسب مع التغير في المسافه البينيه



$F = -K(r - r_e)$

$F = -K(r - r_e)$

قوة $F=-K(r-r_e)$ ورتيف

$m_1r_1=m_2r_2$

$r_1=\frac{m_2r}{m_1+m_2}$ $r_2=\frac{m_1r}{m_1+m_2}$

حيث r_e تمثل طول الاصرة عند الاتزان وr= الطول الجديد$(r-r_e)$مقدار الازاحة

m_1,m_2= كتله الذرتين التي تبعد كل منها بمسافه مقدارها r_1,r_2 على التوالي عن مركز الثقل.

$r=r_1+r_2$

ويمكن ايجاد تردد الاهتزاز من المعادله التالية :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

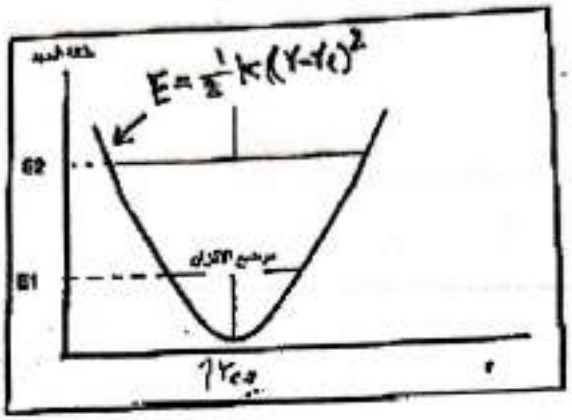
منحنى طاقة الجهد للاهتزاز : يعد نموذج المهتز التوافقي نموذجا تقريبيا لمناقشة أطياف الاهتزاز وحسب المعادلة التالية

$E=\frac{1}{2}K(r-re)^2$ ورتيف

$$E = \frac{1}{2}K(r-r_e)^2$$

$$E = \frac{1}{2}K(r-r_e)^2$$

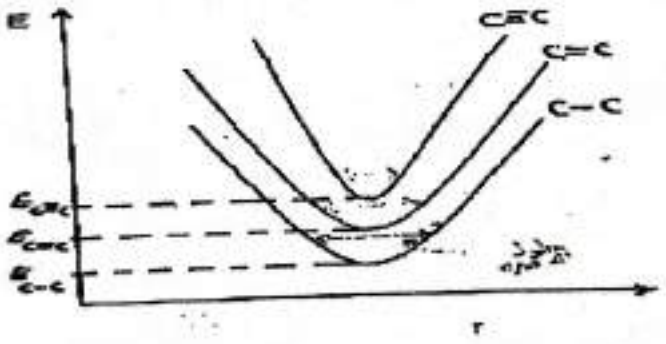
$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



$E = \frac{1}{2} k(r-r_e)^2$

الشكل يوضح منحني القطع الزائد للطاقة عند تمدد او تقلص الاصرة التي تخضع لقانون هوك

يظهر من الشكل ان منحني الطاقة هو منحني القطع الزائد وان الزيادة في الطاقة E_1 الى E_2 تسبب زيادة الاهتزاز أكثر او بمعنى أخر زيادة المطاطية او درجة التقلص والتمدد الا ان الزيادة في الازاحة او في ارتفاع الاهتزاز لا ينغير وذلك لكون الاصرة مثل السلك الحلزوني لها خاصيه مطاطية ولها تردد يعتمد على كتلة النظام وثابت القوة وكلما زاد ثابت القوة (K) زادت الطاقة فمثلا الاصرة الثلاثية اقوى من الثنائية واقوى من الاحادية وهذا مايوضحه الشكل التالي :



كلما زادت قيمة القوة زادت الطاقة

الشكل يوضح العلاقه بين طاقة الجهد وثابت القوة للاواصر $C-C, C=C, C\equiv C$

طاقات الاهتزاز واطياف الامتصاص للجزيئات ذات الذرتين : الاصرة الكيميائيه تختلف عن نموذج الكرة والسلك الحلزوني حيث ان الجزيئات يمكنها ان تأخذ مستويات اهتزازيه مكممة (محددة الطاقة) ويمكن حساب طاقة الاهتزاز للنظام من

المعادلات بدلاله التردد (وحدة الطاقة جول والعدد الموجي وحدة الطاقة سم$^{-1}$)

$E_v=(V+1/2)h\omega$ بدلالة الجول Joule

$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\omega$

$$E=(V+\tfrac{1}{2})$$

$$\varepsilon=\frac{E_v}{nc}=(V+\tfrac{1}{2})$$

$$\varepsilon=\frac{E_v}{hc}=\left(V+\frac{1}{2}\right)\varpi$$ بدلاله العدد الموجي (cm^{-1})

v= رقم الكم للاهتزاز ويساوي 0و1و2و3و.....

ϖ= تردد الاهتزاز

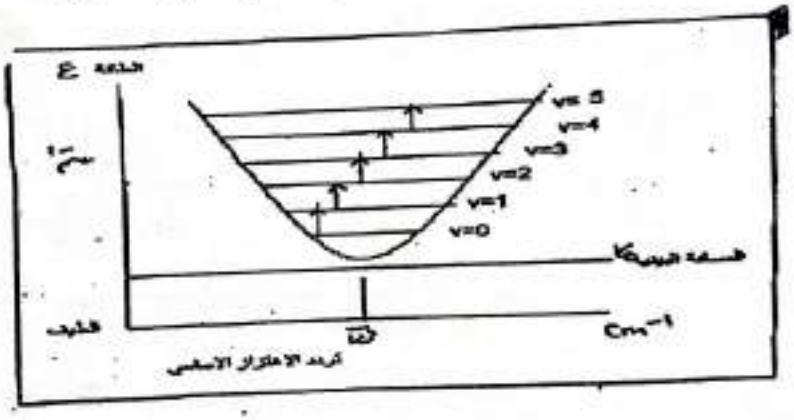
$$\varepsilon=(v+\frac{1}{2})\varpi$$

وهذا يدل على ان المهتز التوافقي لايمتلك طاقة مقدارها صفر وان اقل قيمة للطاقة هي

$$\varepsilon_0=1/2\varpi$$

وتدعى ε_0 بطاقة نقطة الصفر

وتتكون طاقات الاهتزاز للجزيئة ذات الذرتين من مجموعة من المستويات



الشكل (3) يوضح الانتقالات الاساسية المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية .

نلاحظ ان كل مستوين متجاورين يعطيان نفس التغير في الطاقة لذلك يظهر خط واحد في الطيف يسمى ترددالاهتزاز ϖ ولذلك يسمى بالمهتز التوافقي.

مثال (1): يمتص HCl الإشعاع في منطقة I.R عند تردد اهتزازي $\bar{\nu} = 2890\ cm^{-1}$. احسب ثابت القوة للآصرة.

الحل:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} \cdot \frac{1}{\text{Avog. No.}} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 1.627 \times 10^{-24}\ gm.mol^{-1}$$

وبالتعويض في معادلة التردد نحصل على ثابت القوة:

$$2890 = \frac{1}{2 \times \frac{22}{7}(3 \times 10^{10})}\sqrt{\frac{k}{1.627 \times 10^{-24}}}$$

$$k = 8.84 \times 10^{5}\ dyne.m^{-1}$$

مثال 2: يظهر طيف I.R للكحول الأثيلي حزمة امتصاص لـ 2.77 ميكرون. احسب ثابت القوة لحزمة OH في هذا المركب.

الحل: من حساب الكتلة المختزلة μ نحصل على

$$\mu = 1.56 \times 10^{-24}\ gm$$

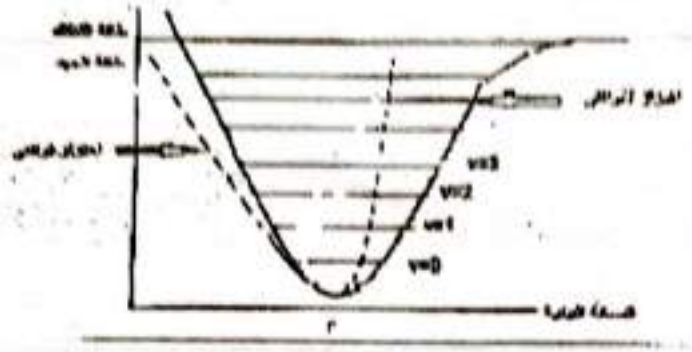
$$\bar{\omega} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{2.77 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2 \times \frac{22}{7}(3 \times 10^{10})}\sqrt{\frac{k}{1.56 \times 10^{-24}}}$$

$$k = 0.7229 \times 10^{3}\ dyne.m^{-1}$$

المهتز اللاتوافقي وطاقة المهتز اللاتوافقي An harmonic Oscillator

اهتزاز الجزيئات في الحقيقة ليس توافقيا بسيطا وذلك لان الاواصر الحقيقية ليست مطاطية اي انها ليست متجانسة لدرجة تجعلها تتبع قانون هوك فعند تقلص ألاصرة تقترب الذرات من بعضها وتزداد الطاقة, كما انهعند مط الاصرة تبتعد الذرات عن بعضها مما يتطلب طاقة اقل من طاقة التقلص الى ان تصل الى نقطه تفقد عندها ألاواصر مرونتها وتتفكك الى ذرات وتصبح الطاقة غير مكممة (غير محددة)حيث في مستويات الطاقة الواطئة للاهتزاز نقترب من السلوك التوافقي ويظهر تأثير مط الاصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي في مستويات ألاهتزاز العليا أو كلما زادت قيم v.



الشكل (10) العلاقة بين طاقة الجهد والمسافة البينية للمهتز التوافقي واللاتوافقي .

حساب طاقة المهتز اللاتوافقي

وضع العالم مورس معادلة أعطت تقريب جيد لحساب طاقة المهتز اللاتوافقي

$$E=Deq[1-\exp\{a(req-r)]^2$$

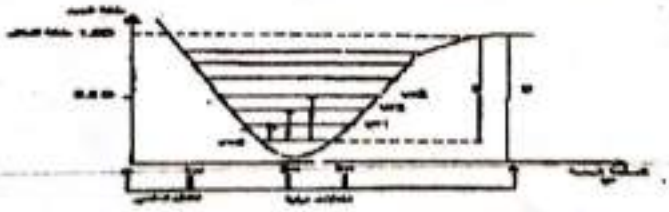
ومنها أشتقت معادلة المهتز اللاتوافقي (طاقه المهتز اللاتوافقي)

$$D_0=Deq.1/2h\varpi$$

a= ثابت (خاص لكل جزيئة)

Deq= ثابت التفكك الطيفي (طاقة التفكك)

D_0= طاقة التفكك الثرموداينميكي



الشكل يوضح مستويات طاقة الاهتزاز للمهتز اللاتوافقي ويظهر طيف الامتصاص اسفل الشكل

ولحساب طاقة المهتز اللاتوافقي عند المستوى الاهتزازي (v).

$$\underset{\sim}{VE} = \varpi e\left[1-\underline{Xe}\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]\left(v+\frac{1}{2}\right)$$

وعند تعويض عن v=0 نحصل على طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي .

$$\varepsilon_o = 1 / 2we(1 - {}^{1}/_{2Xe})$$

تردد الاهتزاز للمستوى صفر

$$_{o}w = we(1 - \frac{1}{2}Xe)$$

Xe=ثابت اللاتوافقية

V= 0.1.2.3

We = تردد الاهتزاز بالاعداد الموجبة (موجبة وصغيرة)

ان قواعد الاختيار للمهتز اللاتوافقي هي ..... $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\ldots\ldots\ldots$

حيث تعرف الانتقالات من $v=0$ الى $v=1$ بالانتقالات الاساسية وتكون عالية ومحسوسة أما الانتقالات من $v = 3 \leftarrow 0, 2$.....فتسمى بالانتقالات الفوقية(Overtones) وتكون هذة الانتقالات ذات شدة واطئة وترددات ضعيفة تتناقص شدتها كلما ازداد رقم الاهتزاز.

الفرق بين المهتز التوافقي واللاتوافقي :

1- قواعد الاختيار في المهتز التوافقي $\Delta = \pm 1$ لذلك يعطي خطا واحد للطيف وهو الاهتزاز الاساسي على عكس المهتز اللاتوافقي تكون الانتقالات الاساسية $v_o \rightarrow v1$ وفوقية $v_o \rightarrow v2$

2- الفرق بين مستويات الطاقة في حالة المهتز التوافقي يكون متساويا على عكس المهتز اللاتوافقي حيث تقل المسافة كلما ازدادت قيم(v) حيث *تتقارب المستويات من بعضها الى ان تصل الى طاقة التفكك (طيف مستمر)*

التفكك وطاقة التفكك :

ان نموذج المهتز التوافقي لايعتبر نموذج جيد للاهتزازات الجزيئية الافي المستويات الواطئة من الطاقه اذ ان القوة الارجاعية في الاهتزازات التوافقية تتناسب طرديا مع الازاحة r بذلك فأن منحنى طاقة الجهد يكون بشكل قطع مكافئ وعلية لايمكن ان يحصل تفكك للجزيئة مهما زادت سعة الاهتزاز .

اما في حالة المهتز اللاتوافقي فأن القوة الارجاعية تقل تدريجيا كلما ازدادت الازاحة وعندما تأخذ الجزيئة اكثر من طاقة التفكك فأنها تتفكك الى ذرات وتزداد حركة هذة الذرات مع زيادة الطاقة (طاقة غير مكممة)وبذلك يكون الطيف مستمرا كما في الشكل (4)حيث يمثل الخط المتقطع طاقة التفكك