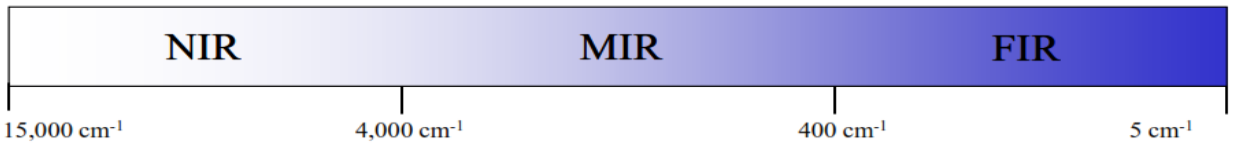
طيف الاشعة تحت الحمراء

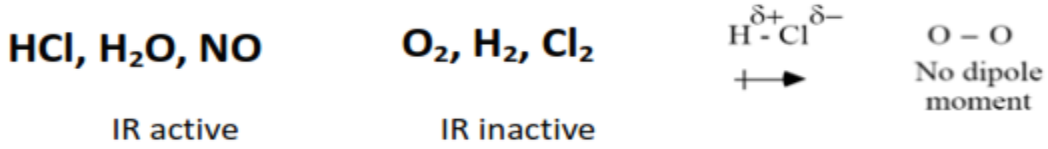
Infra-red Spectroscopy

تقع المنطقة ما تحت الحمراء بين الجزء المرئي والجزء المايكروي للطيف الكهرومغناطيسي وهي منطقة واسعة تصنف اشعاعاتها الى منطقة ما تحت الحمراء القريبة وهي الاقرب الى الاشعة المرئية و منطقة ما تحت الحمراء البعيدة التي تكون قريبة من اشعة المايكروويف والوسيطة التي تقع بين المنطقتين، وتعتمد معظم التطبيقات التحليلية العملية على المنطقة الوسطية وبالذات تلك المحصورة اطوالها الموجية بين ($4000\text{-}400\ cm^{-1}$).



لكي يتكون طيف للجزيئات في منطقة الاشعة تحت الحمراء يجب ان تمتلك الجزيئات عزم ثنائي القطب (اي يكون توزيع الشحنة حول الجزيئة غير متماثل مثل جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl حيث ان الكثافة الالكترونية حول الكلور اعلى مما هي حول الهيدروجين وبالتالي يتولد عزم ثنائي القطب) يتولد هذا العزم نتيجة الحركات الاهتزازية والدورانية مما يولد مجال كهربائي له. وإذا توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيئة، فإن الجزيئة تمتص هذا الشعاع . عندئذ يحدث امتصاص الجزيئة للطاقة ينقلها من مستوى اهتزازي واطئ إلى مستوى اهتزازي أعلى. وعند فقدان الطاقة ورجوع الجزيئة إلى مستوى اهتزازه "الأرضي" (ليس مثارا) يحصل انبعاث للضوء تحت الأحمر يمكن لكاشف حساس تسجيله . وتسجل تلك البيانات على جهاز يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء.

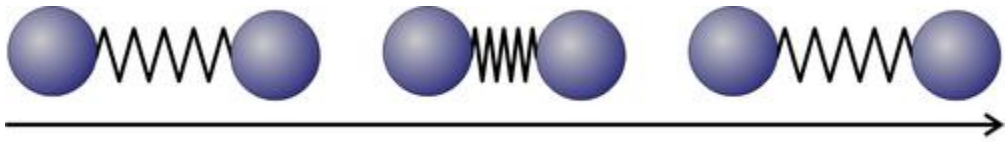
ان الجزيئات متماثلة النوى مثل O_2, H_2, Cl_2, N_2 لا يحصل لها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب اثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها وبالتالي لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لاشعاع الـIR معها لذا فأن هذه المركبات لا تمتص الاشعة في منطقة IR. اما باقي الجزيئات التي تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية تظهر درجات متفاوتة من الامتصاص لهذه الاشعة.



تتطلب الانتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية طاقة اعلى مما تتطلبه الانتقالات الدورانية ومثل هذه الطاقة تظهر في اشعاع منطقة ما تحت الحمراء الوسطية، ولأمكانية حصول الانتقالات الدورانية في هذه المنطقة ، يلاحظ بجوار كل انتقال اهتزازي تظهر مجموعة من الانتقالات الدورانية وهذا ما يلاحظ في طيف الامتصاص للغاز الذي يتألف من سلسلة من الخطوط ذات المسافات القريبة جدا ، اما في حالة السوائل والصلبة فيكون الدوران مقيد جدا لذلك تختفي الخطوط الاهتزازية-الدورانية المتقطعة في اطياف الامتصاص هذه المواد.

الجزيئات ثنائية الذرة: في الجزيئة ثنائية الذرة هناك قوى تنافر وتجاذب بين النوى والالكترونات. ان وجود هذه القوى يجعل الذرتين تستقران بمسافة بينية متوسطة (Internuclear Distance) بحيث تكون القوى في حالة توازن تصل عندها طاقة النظام الى الادنى. تزداد قوى التنافر في حالة دفع الذرتين بأتجاه بعضهما وتزداد قوى التجاذب في حالة سحبهما عن بعض ولذلك يتطلب في حالة تشويش نظام اصرة الجزيئة طاقة خارجية.

ان تقلص وتمدد الاصرة الكيميائية يشبه الى حد ما نموذج المتذبذب التوافقي البسيط (Simple Harmonic Oscillator)



ان معادلات القيم الذاتية الناتجة من حل معادلة شرودنكر لنظام المتذبذب التوافقي البسيط تتمثل بالمعادلتين الاتيتين بوحدات الجول ووحدات cm^{-1} .

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\,\omega_{osc} \quad . \quad Joules$$

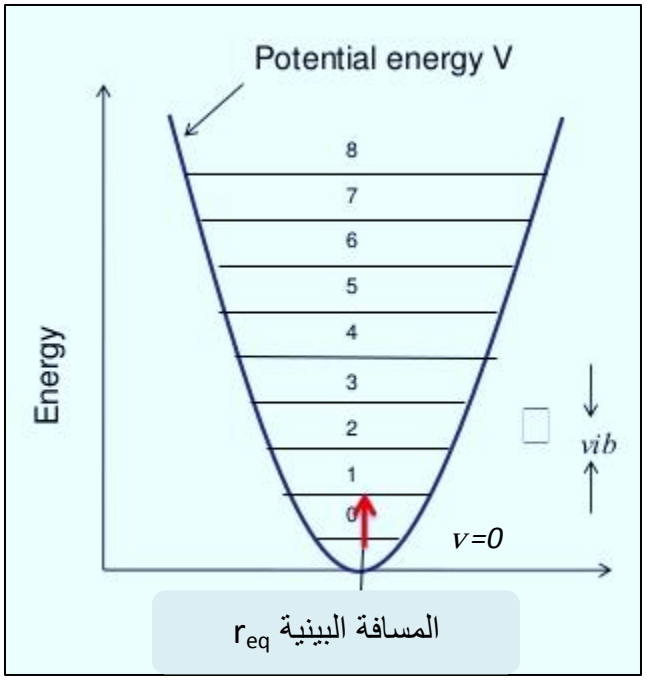
$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_{osc} \quad . \; cm^{-1} \quad , \acute{\omega} = \frac{\omega_{osc}}{c}$$

v عدد الكم الاهتزازي ، $\acute{\omega}_{osc}$ تردد التذبذب

وعند تعويض عدد الكم v =0 نحصل على طاقة نقطة الصفر. وهذا هو الفرق الاساسي بين معالجة الميكانيك الموجي ومعادلة الميكانيك التقليدي للأهتزازات الجزيئية.

حيث ان الميكانيك التقليدي لا يرى موجبا لتملك الجزيئة طاقة اهتزازية في حالة السكون ولكن نظرية الميكانيك الموجي تصر على ان الجزيئة يجب ان تهتز الى مدى معين في حالة السكون وقد اثبت ذلك بالتجربة.

وبموجب المعادلة اعلاه نحصل على المستويات الطاقية الاهتزازية المسموح بها للجزيئة ثنائية الذرة كما في الشكل:



قواعد الاختيار $\Delta v = \pm 1$

وبذلك يصبح بمقدورنا ان نحسب خطوط الطيف الاهتزازية من المعادلة:

$$\varepsilon_{v+1\rightarrow v} = \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) \acute{\omega}_{OSC} - \left(v + \frac{1}{2}\right) \acute{\omega}_{OSC}$$

$$\varepsilon_{v+1\rightarrow v} = \acute{\omega}_{OSC} \quad cm^{-1}$$

وهذا يعني ان كل مستويين متجاورين من مستويات الطاقة يعطيان نفس التغير في الطاقة وبالنتيجة يظهر خط واحد في الطيف الناتج يمثل الانتقال الاهتزازي الاساسي (Fundamental vibrational frequency). كما يظهر في الشكل اعلاه.

ان الجزيئات الحقيقية لا تخضع بدقة لقوانين الحركة التوافقية البسيطة والاواصر الحقيقية مع انها مرنة لاتكون متجانسة بحيث تخضع لقانون هوك بصورة دقيقة.

ان مرونة الاصرة تبقى في حالة التقلصات والتمددات الصغيرة ولكن تفقد مرونتها في حالة التقلصات والتمددات الكبيرة اذ في هذه الحالة تتفكك الى الذرات لذلك يجب ان نعتبر ان الجزيئة تمثل متذبذبا لا توافقي (An harmonic oscillator) وليس متذبذبا توافقيا.

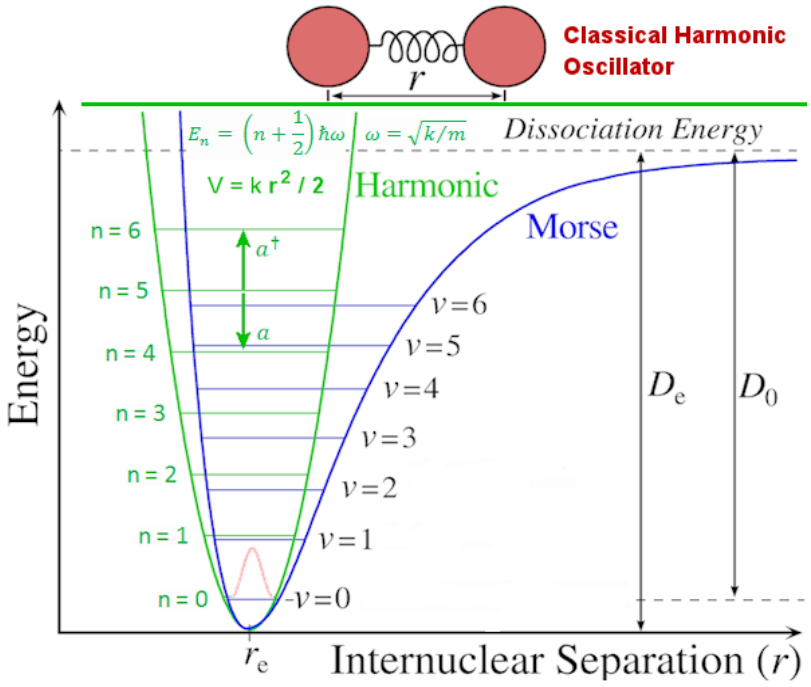
ان حل معادلة شرودنكرلنظام المتذبذب اللاتوافقي نحصل على معادلات القيم الذاتية التي تعطي مستويات الطاقة الاهتزازية التالية:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \acute{\omega}_e X_e \qquad cm^{-1} \quad , v = 0,1,2, \ldots.$$

حيث $\acute{\omega}_e$ تردد التذبذب vibrational frequency بوحدات cm^{-1}

X_e ثابت اللاتوافقية Anharmonicity constant وتكون قيمته قليلة وموجبة لأهتزازات الاصرة التمددية والتوسعية (قيمته حوالي 0.01).

وعند رسم منحنى طاقة الجهد للمهتز اللاتوافقي نحصل على الشكل ادناه ، حيث يلاحظ اقتراب من السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز الواطئة ويظهر تأثير مط الاصرة والابتعاد عن السلوك التوافقي في مستويات الاهتزاز العليا او كلما أزدادت قيم v :-



ان المعادلة السابقة هي تقريبية وللتعبير الدقيق لمستويات الطاقة يجب ادخال الحدود التكعيبية وللقوة الرابعة.... وهكذا للكمية $v+\frac{1}{2}$ مع الثوابت اللاتوافقية Z_e, X_e. وهكذا علما بأن مقادير هذه الحدود تتضاءل بسرعة وتكون مهمة فقط عند قيم عالية لعدد الكم الاهتزازي ولذلك اهملت هذه الحدود في المعادلة.

ويمكن كتابة معادلة المتذبذب اللاتوافقي بالشكل الاتي:-

$$\varepsilon_v = \acute{\omega}_e \left\{1 - X_e\,(v+\frac{1}{2})\right\}(v+\frac{1}{2})$$

واذا ما قورنت هذه المعادلة بمعادلة المتذبذب التوافقي نحصل على :-

$$\omega_{osc} = \acute{\omega}_e \left\{1 - X_e\,(v+\frac{1}{2})\right\}$$

اما قيمة طاقة نقطة الصفر للتمذبذب اللاتوافقي تحسب من تعويض قيمة الصفر لعدد الكم الاهتزازي في المعادلتين اعلاه كالاتي:

$$\acute{\omega}_0 = \acute{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) cm^{-1} \quad \text{(للمتذبذب التوافقي)}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\acute{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) cm^{-1} \text{ (للمتذبذب اللاتوافقي)}$$

نرى ان قيمة طاقة نقطة الصفر للمتذبذب اللاتوافقي لا تختلف الا قليلا جدا عن قيمتها للمتذبذب التوافقي ووجد ان القانون المحدد (قواعد الاختيار) للمتذبذب اللاتوافقي هي:-

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

حيث نلاحظ وجود قفزات كبيرة بين مستويات الطاقة . وتؤخذ الانتقالات الاولى فقط. ويمكن توضيح ذلك من حساب التأهيل الجزيئي في مستوى الطاقة الاهتزازي الاول بمساعدة بولتزمان اخذين بنظر الاعتبار قيمة المسافات البينية بين مستويات الطاقة الاهتزازية التي تقدر بحوالي $1000cm^{-1}$

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\Delta \varepsilon hc/kT}$$

$$= exp\left[-\frac{10^3 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right] = exp^{-4.8} \cong 0.008$$

اي ان التأهيل في مستوى الطاقة الاول يساوي على وجه التقريب 1% نسبة الى التأهيل في حالة السكون . ومن ذلك يكون بمقدورنا أهمال جميع الانتقالات الناشئة من مستوى الطاقة الاهتزازي الأول . ونأخذ فقط الانتقالات الثلاثة الاتية:-

$i)\ v = 0 \rightarrow v = 1 \quad ; \Delta v = +1$

$$\Delta\varepsilon_{v=1\rightarrow 0} = \left(1 + \frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_e - X_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \acute{\omega}_e - \left[\frac{1}{2}\acute{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 X_e \acute{\omega}_e\right]$$

$$= \acute{\omega}_e\,(1 - 2X_e)\ cm^{-1}$$ شدة لا بأس بها (شديد)

$ii)\ v = 0 \rightarrow v = 2 \quad ; \quad \Delta v = +2$

$$\Delta\varepsilon_{v=2\rightarrow 0} = \left(2 + \frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_e - X_e \left(2 + \frac{1}{2}\right)^2 \acute{\omega}_e - \left[\frac{1}{2}\acute{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 X_e \acute{\omega}_e\right]$$

$$= 2\acute{\omega}_e\,(1 - 3X_e)\ cm^{-1}$$ بشدة قليلة

$iii)\ v = 0 \rightarrow v = 3 \quad ; \ \Delta v = +3$

$$\Delta\varepsilon_{v=3\rightarrow 0} = \left(3 + \frac{1}{2}\right)\acute{\omega}_e - X_e \left(3 + \frac{1}{2}\right)^2 \acute{\omega}_e - \left[\frac{1}{2}\acute{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 X_e \acute{\omega}_e\right]$$

$$= 3\acute{\omega}_e\,(1 - 4X_e)\ cm^{-1}$$ *بشدة قليلة جدا يمكنأاهمالها*

وتظهر هذه الانتقالات الثلاثة في الشكل السابق.

وبما أن قيمة X_e=0.01 لذلك يمكن اهماله وبذلك تضطجع الخطوط الطيفية الثلاث المتمثلة بالمعادلات اعلاه (الانتقالات الثلاثة) على وجه التقريب الجيد بالقرب من $3\acute{\omega}_e, 2\acute{\omega}_e, \acute{\omega}_e$ على التوالي ويدعى الخط الطيفي القريب من $\acute{\omega}_e$ بخط الامتصاص الاساسي Fundamental والقريب من $2\acute{\omega}_e$ يسمى خط النغمة التوافقية الاول First overtone والقريب من $3\acute{\omega}_e$ يسمى خط النغمة التوافقية الثاني Second overtone.

الجزيئات المتعددة الذرات:

في هذا الموضوع توجد ثلاث نقاط رئيسية :

1- الاهتزازات الأساسية وتماثلها Fundamental Vibration numbers

2- تأثير الدوران على الاطياف. تقدير عزم ثنائي القطب نتيجة الاهتزاز Effect of Rotation on Vibrational space

3- احتمالية اتحاد حزم امتصاص النغمة التوافقية Probability of Combination of bands

الموضوعين الاول والثاني هي المهمة من ثلاث نقاط.

الموضوع الاول: الاهتزازات الأساسية وتماثلها Fundamental Vibration numbers

لنفرض ان الجزيئة لها N من الذرات يكون لهذه الجزئية 3N من درجات الاهتزاز الحرة نسبة الى الاحداثيات x, y, z للحركة الاستقلالية ثلاث درجات تبقى 3N-3 . وللجزيئات غير الخطية لها ثلاث درجات دورانية لذلك تكون 3N-6 اما الجزيئات الخطية فلها درجتان دورانية لذلك تكون 3N-5 .

الجزيئات ذات N من الذرات يكون لها N-1 من الاواصر (الجزيئات غير الحلقية) فيكون لها (N-1) من الاهتزازات التوسعية Stretching vibration وكذلك لها اهتزازات انحنائية Bending Vibration:

(3N-6)-(N-1) = 2N-5 هذا بالنسبة للجزيئات الغير خطية

(3N-5)-(N-1) = 2N-4 هذا بالنسبة للجزيئات الخطية

فمثلا H_2O يكون :- 3 x 3 -6= 3 اي لها ثلاث امتصاصات في طيف الـ IR

وكذلك NH_3 3 x 4- 6= 6 اي لها ست امتصاصات في طيف الـ IR

في الجزيئات الكبيرة الخطية تقل قيمة B بحيث تصبح الفروع P , R غير متميزة اي مندمجة ويظهر الطيف بالشكل التالي:

الاهتزاز العمودي على محور التماثل : Perpendicular vibration

الحركة التوافقية ⟵ $\Delta J= 0 , \pm 1 , \Delta v= \pm 1$

$\Delta J=0$ اي ان التغير الاهتزازي يحدث بدون انتقال دوراني ويكون الطيف على شكل :

خطوط طيفية للفروع P, R تكون كالسابق وتظهر هنا انتقالات $\Delta J= 0$ وتظهر الخطوط في مركز الحزمة ويسمى الفرع Q وكما يلي:

نأخذ H_2O كأبسط مثال :

الموضوع الثاني : تأثير الدوران على أطياف الـ IR

يتغير عزم ثنائي القطب نتيجة اهتزاز الجزيئة المعقدة اما أن يكون عموديا أو موازيا لمحور التماثل الرئيسي. وتكون قواعد الاختيار تعتمد على نوع الاهتزاز (عمودي أم موازي)

وسندرس الجزيئات الخطية فقط.

-الاهتزاز الموازي وتكون قواعد الاختيار نفسها للجزيئة ثنائية الذرة:

للحركة التوافقية ⟵ $\Delta J= \pm 1 , \Delta v= \pm 1$

للحركة غير التوافقية ⟵ $\Delta J= \pm 1 , \Delta v= \pm 1 , \Delta v= \pm 2$

والطيف يشبه طيف ثنائي الذرة ويشمل :

ا- فروع P ب- فروع R جـ - لا تشمل خط طيف مركز الحزمة د- $I<I^-$ هـ- $B < B^-$

يؤدي هذا الى ان تكون المسافة بين الخطوط لفروع P , R اصغر من تلك ثنائية الذرة وكمثال:

ثنائي الذرة الدوار المهتز The Diatomic Vibrating Rotator

من المعلوم ان الجزيئة ثنائية الذرة النموذجية تمتلك طاقة فصل دورانية تقدر بحوالي 1-10 cm^{-1} . بينما طاقة الفصل الاهتزازية تقدر بحوالي 1000-3000 سم$^{-1}$. وبما ان الاختلاف كبير بين الطاقتين نستطيع ان نقول وكتقريب اول بأن الجزيئة تستطيع ان تؤدي الحركة

الدورانية والحركة الاهتزازية بصورة منفصلة او تعتمد احدهما على الاخرى ويدعى هذا التقريب بتقريب بورن اوبنهايمر Born-Oppenheimer.

ونستطيع ان نقول ان الطاقة الدورانية- الاهتزازية المتحدة هي عبارة عن مجموع الطاقتين المنفصلتين:

$$E_{total} = E_{rot} + E_{vib} \text{ Joule}$$

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \text{ cm}^{-1}$$

$$=BJ(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2 + (v+\tfrac{1}{2})\omega_e - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 \omega_e^-)$$

واذا اهملت في الوقت الحاضر قيمة ثابت الانحراف المركزيD تصبح المعادلة كالاتي:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{Jv} = BJ(J+1) + (v+\tfrac{1}{2})\omega_e^- - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 \omega_e^-)$$

وتكون قواعد الاختيار :- $\Delta v = \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3 \quad , \quad \Delta J = \pm 1$

اما مستويات الطاقة الناتجة من الانتقالات فيكون :-

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \varepsilon_{J^-,v=1} - \varepsilon_{J^=,v=0}$$

$$= BJ^-(J^-+1) + 1\tfrac{1}{2}\ \omega_e^- - 2\tfrac{1}{4}X_e\omega_e^-) - \left[BJ^=(J^=+1) + \tfrac{1}{2}\ \omega_e^- - \tfrac{1}{4}X_e\omega_e^-\right]$$

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \omega_0^- + B(J^- - J^=)(J^- + J + 1)cm^{-1}$$

هذه المعادلة تعطي فرق الطاقة بين اي مستويين ،حيث ان $\omega_0^- = \omega_e^-(1-2X_e)$

وعند تطبيق القانون المحدد للانتقالات الدورانية على المعادلة تنتج:-

$$i)\ \Delta J = +1\ , J^- = J+1 \ \rightarrow J^- - J^= = +1$$

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \omega_0^- + 2B(J^=+1)\ cm^{-1}\ ;\quad J^= = 0,1,2,\ldots\ldots\ldots$$

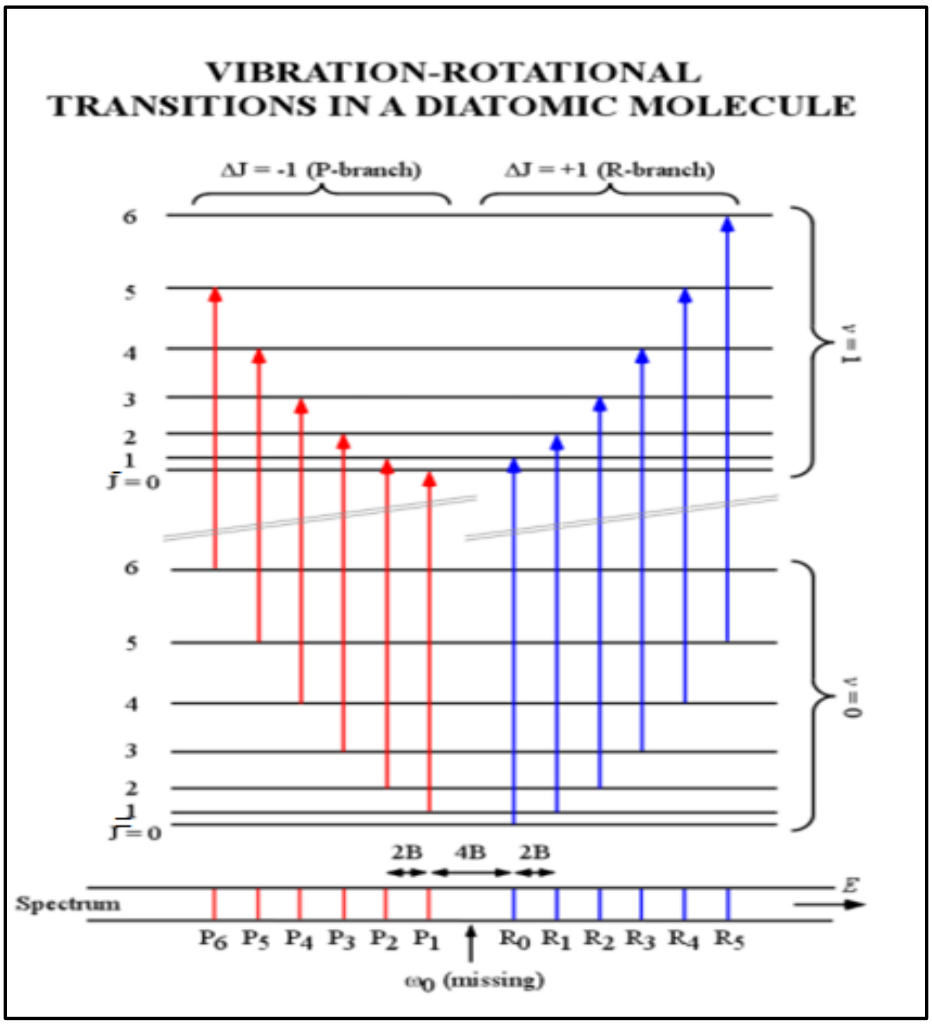
$$ii)\ \Delta J = -1\ , J^{=} = J^{-} + 1 \ \rightarrow J^{-} - J^{=} = -1$$

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \ \omega_0^{-} - 2B(J^{-} + 1)\ cm^{-1}\ ;\ \ J^{-} = 0, 1, 2, \dots\dots\dots$$

ومن المفضل دمج المعادلتين وليس جمعهما لنحصل على:

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \ \omega_0^{-} + 2Bm \quad cm^{-1}\ ;\quad m = \pm 1, \pm 2$$

m تكون قيم موجبة عند ΔJ= 1+ ولها قيم سالبة عند ΔJ= 1- ولا يمكن ان تكون m=0 لانه في هذه الحالة تكون كل من J^{-} , $J^{=}$ مساوية الى 1- .



نلاحظ من الشكل:

- أن الفرق بين الخطوط في الطيف الدوراني- الاهتزازي للجزيئة متساوية وتساوي 2B على كل جانب من جانبي الحزمة ω_0^-.
- أن الخطوط الطيفية على جانب الترددات الواطئة من مركز الحزمة توافق قيم (m) السالبة اي ΔJ= -1 وتدعى فرع P . P-branch

حزمة P $\omega_0^- - 2B$, $\omega_0^- - 4B$, $\omega_0^- - 6$

- بينما تلك الخطوط الطيفية على جانب الترددات العالية من مركز الحزمة (قيم m الموجبة اي ΔJ= -1 وتدعى هذه بفرع R . R-branch

حزمة R $\omega_0^- + 2B$, $\omega_0^- + 4B$, $\omega_0^- + 6B$

انواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

1- الاهتزازات الاتساعية Stretching Vibrations

ويرمز له بالرمز ν وينشأ هذا الاهتزاز بين ذرتين مرتبطتين معا، ويكون هذا الاهتزاز عبارة عن تمدد او تقلص الاصرة على نفس محور الاصرة بين الذرتين along the bond axis اي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور او الزوايا بين الاواصر. يمكن تشبيه هذا الاهتزاز في ذرتين في جزيئة بحركة كرتين متصلتين بزنبرك بحيث يمكن ان يسمح للذرتين ان تقتربا عند سحب السلك او تبتعدا عن بعضهما عند تركه.

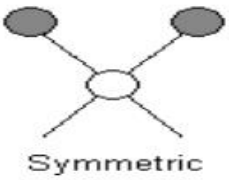
وهذا الاهتزاز قد يكون بسيط مثل الرابطة الفردية في جزيئة HCl او الاصرة الكربونيلية في الاسيتون–C=O . او قد تكون مزدوجة اي تمدد اصرتين او اكثر في نفس الوقت مثل تمدد الاصرتين في جزيئة المثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كاربون ترتبط بذرتي هيدروجين اي اصرتين. وفي هذا النوع هناك نوعين من التمدد والتقلص الاهتزازي:

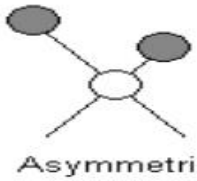
أ- تمدد وتقلص متماثل symmetrical stretching

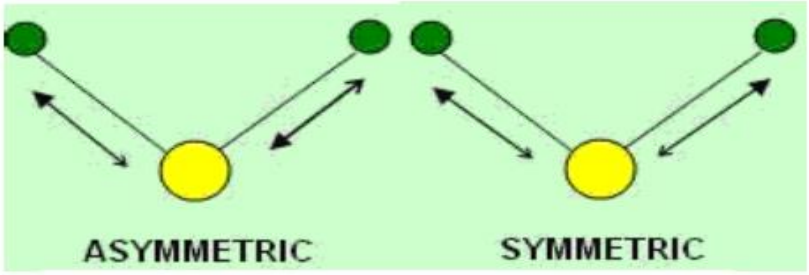
وفيه يحدث التمدد او التقلص في نفس الوقت

ب- تمدد وتقلص غير متماثل Asymmetrical stretching

وهنا تتمدد اصرة وتتقلص الاخرى في نفس الوقت وبشكل متزامن. كما موضح في الشكل:







التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.

Stretching vibrations

2- الاهتزازات الانحنائية Bending Vibrations

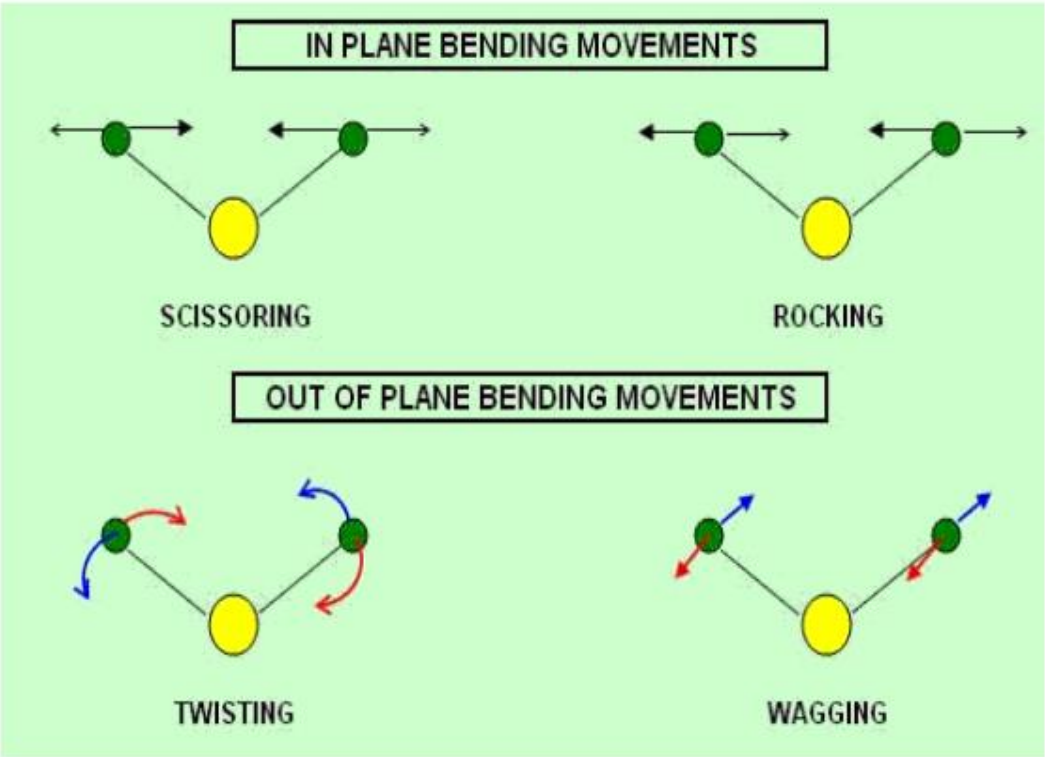
ويرمز له بالرمز δ ، في هذه الترددات تتغير الزاوية بين الاصرتين مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه غير اتجاه محور الاصرة،وقد تكون حركة الذرات في مستوى الاصرتين أو خارج المستوى. وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى اربعة انواع:

أ- أهتزاز تأرجحي Rocking :حيث تتأرجح الجزيئة الى الامام والى الخلف في نفس مستوى الاتزان in the same plane

ب- اهتزاز مقصي Scissoring: وهنا تتباعد الذرتان غير المرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه المقص في نفس مستوى الاتزان.

جـ - اهتزاز ارتجاجي Wagging: حيث تتأرجح الجزيئة غير الخطية ثلاثية الذرة الى الخلف والى الامام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة واواصرها out of plane

د- اهتزاز التوائي Twisting: حيث تلف الذرات حول الاصرة بينها وبين باقي الجزيئة خارج مستوى الاتزان out of plane. والشكل ادناه يوضح هذه الاهتزازات:



أشكال الاهتزاز بالانحناء Bending Vibrations

الجزيئات المتعددة الذرات

تمتلك الجزيئات البسيطة ثنائية الذرات آصرة واحدة فقط، وحزمة اهتزاز واحدة أيضاً. فإذا كانت الجزيئة متناظرة كأن تكون N_2 فإن طيفها لا يظهر في مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولكنه يظهر في مطيافية رامان. أما الجزيئات غير المتناظرة مثل CO فإنها تظهر طيفاً في هذه المطيافية. أما الجزيئات التي تحتوي على أكثر من ذرتين فإنها تمتلك أطيافاً معقدة نظراً لوجود الكثير من الاهتزازات فيها، وهذا يعني أن الجزيئات الكبيرة لها قمم امتصاص متعددة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

في الجزيئات متعددة الذرات توجد ثلاث نقاط رئيسية :

1- الاهتزازات الأساسية وتماثلها Fundamental Vibration numbers

2- تأثير الدوران على الاطياف. تقدير عزم ثنائي القطب نتيجة الاهتزاز Effect of Rotation on Vibrational space

3- احتمالية اتحاد حزم امتصاص النغمة التوافقية Probability of Combination of bands

الموضوعين الاول والثاني هي المهمة من ثلاث نقاط.

الموضوع الاول: الاهتزازات الأساسية وتماثلها Fundamental Vibration numbers

لنفرض ان الجزيئة لها N من الذرات فيكون لهذه الجزئية 3N من درجات الاهتزاز الحرة نسبة الى الاحداثيات حيث يمكن تحديد الذرة في الفراغ بتحديد قيم المحاور الثلاث x, y, z للحركة الانتقالية ثلاث درجات تبقى 3N-3 . وللجزيئات غير الخطية لها ثلاث درجات دورانية لذلك تكون 3N-6 اما الجزيئات الخطية فلها درجتان دورانية لذلك تكون 3N-5 .

- N-atom molecule

  3N dynamical coordinates needed to specify instantaneous location and orientation

Total: **3N**

Center of Mass:	**3** coordinates (3 translational modes)	
Rotation:	Linear molecules **2** angular coordinates (rot. modes)	Nonlinear molecules **3** angular coordinates (rot. modes)
Vibration:	Linear molecules **3N-5** vibrational coordinates (vib. modes)	Nonlinear molecules **3N-6** angular coordinates (vib. modes)

الجزيئات ذات N من الذرات يكون لها N-1 من الاواصر (الجزيئات غير الحلقية) فيكون لها (N-1) من الاهتزازات التوسعية Stretching vibration وكذلك لها اهتزازات انحنائية Bending Vibration يمكن حسابها كالاتي:

(3N-6)-(N-1) = 2N-5 هذا بالنسبة للجزيئات الغير خطية

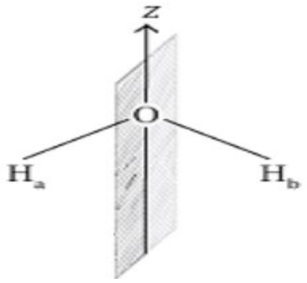
(3N-5)-(N-1) = 2N-4 هذا بالنسبة للجزيئات الخطية

فمثلا H_2O يكون :- 3 =6- 3 x 3 اي لها ثلاث امتصاصات في طيف الـ IR

اثنان منها توسعية وواحدة انحنائية

وكذلك NH_3 6= 6 -4 x 3 اي لها ست امتصاصات في طيف الـ IR

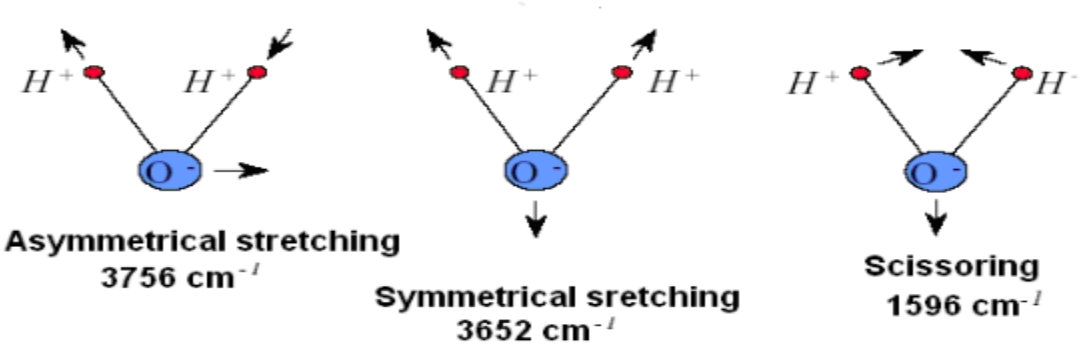
ثلاثة منها توسعية وثلاثة انحنائية



نأخذ H_2O كأبسط مثال :

محور الدوران الرئيسي :عند الدوران 180 درجة تكون هيئة الجزيئة النهائية متطابقة مع الهيئة الابتدائية قبل الدوران.

لها ثلاث اهتزازات: اهتزازان توسعيان احدهما متماثل والاخر غير متماثل واهتزاز انحنائي.



مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

الموضوع الثاني : تأثير الدوران على أطياف الـ IR ،وسندرس الجزيئات الخطية فقط

من المعلوم ان الجزيئة ثنائية الذرة النموذجية تمتلك طاقة فصل دورانية تقدر بحوالي 1-10 cm^{-1} . بينما طاقة الفصل الاهتزازية تقدر بحوالي 1000-3000 سم$^{-1}$. وبما ان الاختلاف كبير بين الطاقتين نستطيع ان نقول وكتقريب اول بأن الجزيئة تستطيع ان تؤدي الحركة الدورانية والحركة الاهتزازية بصورة منفصلة او تعتمد احدهما على الاخرى ويدعى هذا التقريب بتقريب بورن اوبنهايمر Born-Oppenheimer

ونستطيع ان نقول ان الطاقة الدورانية - الاهتزازية المتحدة هي عبارة عن مجموع الطاقتين المنفصلتين:

$$E_{total} = E_{rot} + E_{vib} \quad Joule$$

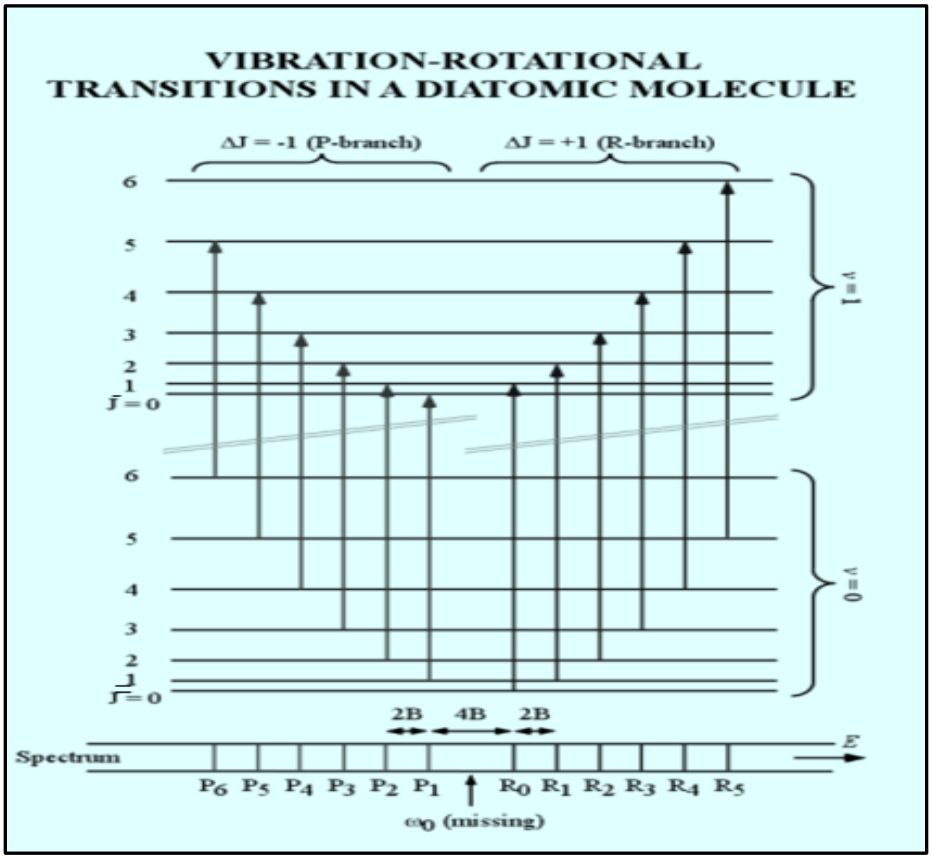
$$\boldsymbol{\varepsilon}_{total} = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \quad cm^{-1}$$

المعادلة الاتية تمثل فرق الطاقة بين اي مستويين عند حدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية:

$$\Delta\varepsilon_{J,v} = \omega_0^- + 2Bm \quad cm^{-1} \; ; \quad m = \pm 1, \pm 2$$

m تكون قيم موجبة عند +1 =ΔJ ولها قيم سالبة عند -1 =ΔJ ولا يمكن ان تكون m=0 .

نلاحظ من الشكل:



- أن الفرق بين الخطوط في الطيف الدوراني- الاهتزازي للجزيئة متساوية وتساوي 2B على كل جانب من جانبي الحزمة $\bar{\omega_0}$.
- أن الخطوط الطيفية على جانب الترددات الواطئة من مركز الحزمة توافق قيم (m) السالبة اي ΔJ= -1 وتدعى فرع P . P-branch
- بينما تلك الخطوط الطيفية على جانب الترددات العالية من مركز الحزمة (قيم m الموجبة اي ΔJ= +1 وتدعى هذه بفرع R . R-branch

يتغير عزم ثنائي القطب نتيجة اهتزاز الجزيئة المعقدة اما أن يكون عموديا أو موازيا لمحور التماثل الرئيسي. وتكون قواعد الاختيار تعتمد على نوع الاهتزاز (عمودي أم موازي)

-الاهتزاز الموازي وتكون قواعد الاختيار نفسها للجزيئة ثنائية الذرة:

للحركة التوافقية $\Delta J= \pm 1 \ , \ \Delta v= \pm 1$

للحركة غير التوافقية $\Delta J= \pm 1 \ , \ \Delta v= \pm 1 \ , \ \Delta v= \pm 2$

والطيف يشبه طيف ثنائي الذرة ويشمل :

ا- فروع P ب- فروع R جـ - لا تشمل خط طيف مركز الحزمة د- $I<I^-$ هـ- $B^- < B$

يؤدي هذا الى ان تكون المسافة بين الخطوط لفروع R , P اصغر من تلك ثنائية الذرة وكمثال:

HCN في حالة الغاز يكون البعد بين الخطوط $2B=2.8\text{-}3\ cm^{-1}$

في الجزيئات الكبيرة الخطية تقل قيمة B بحيث تصبح الفروع R, P غير متميزة اي مندمجة ببعض.

الاهتزاز العمودي على محور التماثل Perpendicular vibtation

وتكون قواعد الاختيار للحركة التوافقية $\Delta J=0, \pm 1\ ,\ \Delta v= \pm 1$

$\Delta J=0$ اي ان التغير الاهتزازي يحدث بدون انتقال دوراني ويكون الطيف على شكل خطوط طيفية للفروع P, R تكون كالسابق وتظهر هنا انتقالات $\Delta J=0$ وتظهر الخطوط في مركز الحزمة ويسمى الفرع Q كما في الشكل:

تطبيقات الـــ IR في تشخيص المركبات العضوية

تعد المركبات العضوية مثالا نموذجيا في تطبيق طيف الـ IR . حيث سيتم شرحه بصورة مختصرة ومبسطة وهي وافية بالغرض من الناحية العملية.

بسبب القاعدتين 3N-6 و 3N-5 فأن الجزيئات المعقدة تظهر عدد كبير جدا من الاهتزازات وتقسم الى نوعين:

أ- الاهتزازات الهيكلية والتي تشمل جميع ذرات الجزيئة.

ب- اهتزازات المجموعة الفعالة والتي تشمل جزء صغير من الجزيئة.

ابسط المركبات العضوية الرئيسية هي الهيدروكاربونية وتشمل:

1- البارافينات 2- الالوفينات

3- الاستيلينات 4- الاروماتية

انواع الاواصر الموجودة في هذه المركبات هي:

1- C-H ، C-C

2- C-H ، C=C

3- C-H ، C≡C

4- C-H ، C-C ، C=C

اذن الاواصر الموجودة في المركبات الهيدروكابونية هي C-H، C-C ، C=C ، C≡C. وكل اصرة من هذه الاواصر تعطي اهتزازات وكل اصرة تعطي الحزمة الاساسية والنغمة التوافقية الاولى والنغمة التوافقية الثانية.

1- البارافينات: توجد اربع اهتزازات في اواصر البارافينات:

أ- الاهتزاز الاتساعي للاصرة C-H ويقع بين 2840-3000 سم$^{-1}$ ويرمز له ν_{C-H}

ب- الاهتزاز الانحنائي للاصرة C-H ويقع بين 1375-1465 سم$^{-1}$ ويرمز له δ_{C-H}

جـ- ν_{C-C} وتظهر بين 1200-1800 سم$^{-1}$

د- δ_{C-C} تظهر عند 500 سم$^{-1}$

وتعتمد هذه الاهتزازات على موقع الاصرة في المركب فمثلا :

CH_3 الطرفية يسمى اهتزاز توسعي غير متماثل Asymmetrical

$$\nu_{Asy\ C-H} = 2962\ cm^{-1}$$

اما الاهتزاز التوسعي المتماثل

فيكون $\nu_{sym\ C-H} = 2872\ cm^{-1}$

نلاحظ ان الاهتزازات التوسعية غير المتماثلة تظهر دائما اعلى من التوسعية المتماثلة.

اما الانحنائية δ_{C-H} فتظهر بين 1375-1450 سم$^{-1}$.

- **مجموعة $-CH_2-$ غير الطرفية :**

$\nu_{Asy\ C-H}$ = 2926 cm^{-1}

$\nu_{sym\ C-H}$ = 2853 cm^{-1}

δ_{C-H} = 1465 cm^{-1}

اذن موقع الاصرة في الجزيئة له تأثير كبير على تحديد موقع الاهتزاز .وهذه المواقع تمثل الخطوط الطيفية الاساسية.

(اذا كان هناك عدة مجاميع من (CH_3) أو (CH_2) في الجزيئة يزيد من شدة الامتصاص في المواقع اعلاه.

الالوفينات والاستيلينات

الاهتزازات التوسعية للاصرة C-H في الالوفينات تظهر بصورة عامة بتردد اعلى من البارافينات وتظهر بتردد اكبر من 3100-3000 cm^{-1}

اي ان الترددات تزاح الى ترددات اعلى عندما تكون محمولة على اصرة مزدوجة وتزاح اكثر اذا كانت محمولة على اصرة ثلاثية (3333-3267 cm^{-1})

وفي حلقة البنزين تظهر بالضبط في 3040 سم$^{-1}$.

الترددات الانحنائية لـ C-H : وتكون على نوعين بمستوى الاصرة وتظهر 1000-1400 سم$^{-1}$ في حالة الالوفينات والاستلينات وخارج الاصرة out of plane وتقع بين 600-1000 سم$^{-1}$

الالوفينات بصورة عامة تظهر امتصاص مميز لـ C=C وتكون شدتها متوسطة القوة أو ضعيفة وتعتمد على المجاميع المجاورة لها وتقع بين 1640-1670 سم$^{-1}$.

اما الاستلينات فتظهر C≡C بشدة متوسطة وضعيفة في 2100-2260 سم$^{-1}$ وهذا التردد لا يقبل الخطأ ولا يتداخل مع اي تردد اخر في المنطقة. وهو ايضا امتصاص مميز.

الانظمة الاروماتية: وتُظهر ثلاث مجاميع هي :

(1): - اهتزاز توسعي ν_{C-H} بين 3000-3100 سم$^{-1}$. وهي حزمة تشخيصية

- اهتزاز انحنائي δ_{C-H} ويُظهر حزمة قوية بين 670-900 سم$^{-1}$ خارج المستوي و 1000-1300 سم$^{-1}$ في المستوي. وهذه الاهتزازات تعتبر تشخيصية للمركبات الاروماتية.

(2): الاهتزازات الهيكلية للحلقة ككل (C-C) داخل الحلقة

وهي اهتزازات توسعية تظهر بين 1585-1600 سم$^{-1}$ وكذلك 1400-1500 سم$^{-1}$. ويمكن ان تكون اثنان، ثلاثة، اربعة ولا يمكن ان تكون واحدة وتعتبر حزمة تشخيصية.

(3): بعض الحزم العائدة للنغمة التوافقية والمتحدة overtone + combined bands (1650-2000) سم$^{-1}$ وهي تعتمد على التعويضات (وهي ذات شدة خفيفة) وهي خير تشخيص للمركبات البنزينية المعوضة.

اذا كانت معوضة بمجموعة واحدة (تعويض ثنائي اورثو ، تعويض ثنائي بارا) ، تعويض ثلاثي ، رباعي ، خماسي ، سداسي.

وهي لا تظهر دائما حيث تختفي احيانا ولكن ظهورها يعني ان المركب 100% هو بنزين. ولكن عدم ظهورها لا يعني ان المركب هو غير بنزين ويجب ان نذهب الى حزم اخرى للتشخيص.

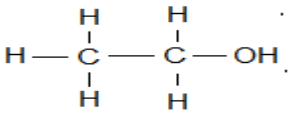
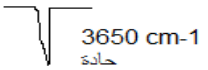
اذا كان معوض واحد تظهر اربع حزم في هذه المنطقة

اذا كان اربع معوضات تظهر حزمتين بهذا الشكل

اذا كان ست معوضات تظهر حزمتين بهذا الشكل

مجموعة الـ OH

وتوجد في كثير من المركبات العضوية مثل الكحولات والفينولات والحوامض الكاربوكسيلية وهي من المجاميع المهمة التي يمكن متابعة تشخيصها في الـ IR وتكون حساسة تجاه الاواصر الهيدروجينية. وبصورة عامة يكون الاهتزاز التوسعي ν_{O-H} = 3584-3650 cm^{-1}

فمثلا الايثانول  يعتمد شكل الطيف له على الحالة الفيزيائية للمادة، في الطور الغازي او في محاليل مخففة لمذيب غير قطبي مثل CCl_4 نلاحظ انعدام التاصر الهيدروجيني وتظهر الحزمة بشكل حاد في 3650 سم$^{-1}$ وهو الموقع الاساس 

وتظهر اصرة OH اهتزاز انحنائي وهي حزمة غير حادة بين 650-769 سم$^{-1}$ خارج المستوي out of plane

الاصرة الاخرى المهمة هي C-O

وهو اهتزاز ذا شدة عالية وغير حادة بالمقارنة مع حزمة OH ولا يقبل خطأ من الناحية التشخيصية ويقع بين 1000-1260 سم$^{-1}$ ويمكن ان تكون للتمييز بين المركب الكحولي أو فينولي.

الايثرات والبيروكسيدات تكون الاصرة C-O-C وتظهر عند 1085-1270 سم$^{-1}$ وتكون ذات شدة عالية وهي حزمة تشخيصية لهذه المركبات.

مجموعة الـ C=O

وتكون موجودة في الالديهايد والكيتون والاستر والاميدات وغيرها.

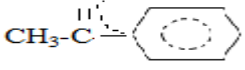
تظهر هذه المجموعة الاهتزاز التوسعي في المنطقة 1540-1870 سم$^{-1}$ وهي ذات شدة عالية ولا تقبل الخطأ من الناحية التشخيصية.

وموقع الحزمة تعتمد على الظواهر الاتية:

1- الحالة الفيزيائية 2- التعاقب 3- التاصر الهيدروجيني 4- جهد الحلقة 5- التاثيرات الكهربائية الناتجة من المجموعة المجاورة.

فمثلا طيف الاسيتون في حالة البخار هو افضل من طيف السائل لانه يمنع الترابطات الاخرى التي تحدث في حالة السائل.

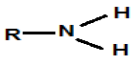
C=O في الاسيتون تقع في 1720 سم$^{-1}$ وهو اهتزاز توسعي وعادة يظهر لها overtone في منطقة ترددات الـ OH .

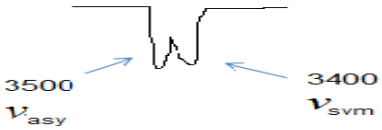
اذا عوضنا  بدل CH_3 في الاسيتون تنخفض موقع الحزمة الى 1665-1685 سم$^{-1}$ وهذا عند حدوث تعاقب في C=O و C=C. مثلا الاسيتوفينون يمتص بالضبط في 1650 سم$^{-1}$

C=O في الالديهايد يظهر حزمة اعلى من الكيتون وضمن مدى 1720-1740 سم$^{-1}$ (مثلا الاستلديهايد يظهر في 1740 سم$^{-1}$) بالأضافة الى ان الالديهايد يظهر الاهتزاز التوسعي للاصرة C-H عند حوالي 2690-2830 سم$^{-1}$.C=O في الاستر يُظهر حزمة اعلى.

اصرة N-H

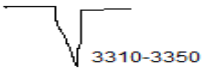
وتوجد في الامينات ، الاميدات ، الحوامض الامينية وغيرها.

تظهر الامينات الاولية  اهتزاز توسعي لحزمتين ضعيفتين عند 3500 سم$^{-1}$ للاهتزاز التوسعي غير المتماثل و 3400 للاهتزاز التوسعي المتماثل للاصرة N-H. وتكون ضعيفة الشدة وثنائية.



اي حزمة تظهر بشكل deplet قي هذه المواقع يعني أننا نتعامل مع أمين اولي اليفاتي

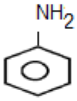
الامينات الثنائية الاليفاتية R_2-N-H تعطي حزمة واحدة ضعيفة بين 3310-3350 سم$^{-1}$.

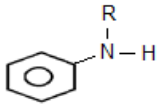


ويعتبر من افضل طرق التشخيص بين الامين الاليفاتي الاولي و الثانوي.

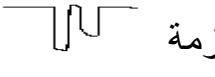
وكمقارنة بين امتصاص O-H عن N-H فأن حزم N-H تكون أقل شدة واكثر حدة.

وتكون اصرة N-H عرضة للتاصر الهيدروجيني حيث يزيحها الى ترددات أوطئ.

الامينات الاروماتية مثل  تمتص في ترددات أعلى من الامينات الاليفاتية وتظهر اطياف الاولية والثانوية منها حزمة اخرى على شكل كتف بالقرب من التردد الواطئ لحزمة اهتزاز

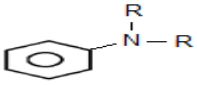


N-H التوسعي نتيجة امتصاص النغمة التوافقية لاهتزاز N-H الانحنائي مثل

يعطي حزمة  حيث ان الحزمة الانحنائية تمتص في :-

$1650\text{-}1550\ cm^{-1}$ in plane [1] وتظهر في الأروماتية ولاتظهر في الأليفاتية.

$910\text{-}665\ cm^{-}$ out of plane وهذه غير مهمة قياسا بالاولى.

أما الامينات الثلاثية  فهذه لا تمتص في منطقة الـ N-H

الامينات بصورة عامة سواء كانت أولية أو ثانوية أو ثالثية أو اروماتية أو غير ذلك توجد لها حزمة تشخيصية أخرى وهي:-

اصرة C-N التوسعية

وتظهر في الاليفاتية بين 1020-1250 سم$^{-1}$ وهي متوسطة الى ضعيفة الشدة.

وتظهر في الاروماتية بين 1266-1342 سم$^{-1}$ وهي قوية الشدة.

في الحوامض الامينية والاملاح الامينية الرباعية التي تحتوي $-N^{+}H_3$ تمتص امتصاص قوي وشديد وغير حادة في المنطقة 2800-3000 سم$^{-1}$.

الاصرة C≡N

وتوجد في النايترايل والايزوسيانيد والثايوسيانيد وعادة تُظهر الحزمة اهتزاز توسعي عند 2000-2273 سم$^{-1}$ وهي حزمة تشخيصية واضحة جدا وتتداخل فقط مع C≡O وكذلك مع مركب الاستيلين C≡C.

اصرة C=N

وتوجد في الاوكسيم ، النايتروزول ، الكوانيدين، الاميدات، قواعد شف

$$\nu_{C=N} = 1690\text{-}1470\ cm^{-1}$$

وشدتها متغيرة دائما من الضعيف الى المتوسط الى القوي ولكنها اكثر شدة من C=C.

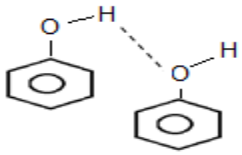
بعض الظواهر التي تؤدي الى ازاحة الترددات

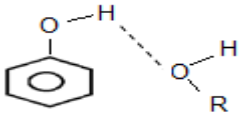
1- الاصرة الهيدروجينية : وتظهر في اصرة O-H ، N-H ، C=O

عندما تكون اصرة هيدرووجينية مرتبطة تسمى bonded واذا غير مرتبطة تسمى free والاخيرة تظهر في الحالة الغازية و في حالة التراكيز المخففة بمذيب خامل.

يوجد نوعين من التاصر الهيدروجيني :

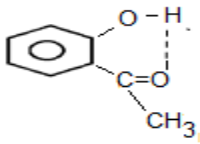
- تاصر بين جزيئتين من المذاب intermolecular H-bonding





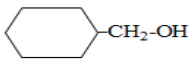
او بين جزيئة من المذاب مع جزيئة من المذيب

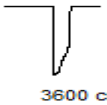
– intramolecular H-bonding ويكون ضمن الجزيئة الواحدة

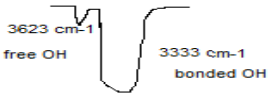


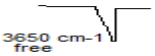
$$\nu_{\text{O-H free}} = 3650\text{-}3585\ cm^{-1}$$

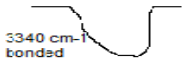
$$\nu_{\text{O-H bonded}} = 3350\text{-}3200\ cm^{-1}$$

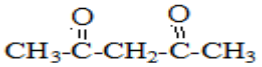
مثلا سايكلوهكسانول كاربينول 

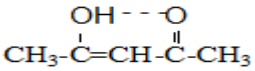
عند تحضير محلول بتركيز 0.03 M في CCl_4 يظهر الطيف بشكل 

وعند زيادة التركيز الى 1.0 M يكون الطيف بشكل 

الكحول المثيلي في الحالة الغازية يعطي 

اما في الحالة السائلة فيكون 

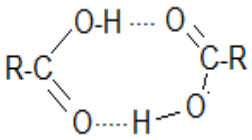
وتظهر كذلك في أمثلة كثيرة كالامينات والكيتونات فمثلا: اسيتايل اسيتون 

بدرجة $40C^0$ يكون 36% ketoform وبالتالي تكون 

Free C=O 1725 cm^{-1} و 64% enol.form فتكون قيمة bonded C=O 1613 cm^{-1}

وتسمى احيانا C=C-C=O (combined) . نلاحظ قلت طاقة الانتقال بمقدار 112 سم$^{-1}$

C=O في الحوامض الكاروبوكسيلية الاليفاتية يمتص عند 1760 سم$^{-1}$.وتوجد بشكل دايمر dimer دائما بسبب الترابطات الهيدروجينية. لذلك ينزل الامتصاص الى حوالي 1700-1720 سم$^{-1}$بسبب التاصر الهيدروجيني.



علاقة ثابت القوة للاصرة بتردد اهتزاز الحزمة

100

لقد افترضنا سابقا ان تردد اهتزاز الاصرة بين الذرات تشبه تردد اهتزاز النابض وبالتالي فأنه يعتمد على ثابت قوة الاصرة(k) والكتلة المختزلة(μ) لكتلتي الذرتين على طرفي النابض او الاصرة. وحسب قانون هوك:

T%

50

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \quad \bar{\upsilon} = \nu/c$$

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$ بدلالة العدد الموجي

حيث k ثابت القوة للاصرة (داين/سم) ، μ الكتلة المختزلة. ان العلاقة بين ثابت قوة الاصرة وتردد الاهتزاز للاصرة علاقة طردية .فالاصرة القوية تهتز اقوى من الاصرة الضعيفة وبالتالي تردد الاهتزاز يكون اعلى ومن ثم شدة حزمة الامتصاص تكون اقوى.

أمثلة محلـــــــولة في طيـــــف الــ IR

مثال (1): يظهر طيف جزيئة HCl الاهتزازي امتصاص عند 2886 سم$^{-1}$ وامتصاص اخر ضعيف

عند 5668 سم$^{-1}$ وثالث ضعيف جدا عند 8374 سم$^{-1}$. احسب كلا من التردد التذبذب وثابت اللاتوافقية.

الامتصاص الاهتزازي الرئيسي = $\acute{\omega}_e(1-2X_e) = 2886$

النغمة التوافقية الاولى = $2\ \acute{\omega}_e(1-3X_e) = 5668$

النغمة التوافقية الثانية = $3\ \acute{\omega}_e(1-4X_e) = 8347$

نحصل على قيمة $\acute{\omega}_e$ و X_e عند حل اي معادلتين من المعادلات الثلاث انيا

$$\acute{\omega}_e - 2\acute{\omega}_e X_e = 2886 \ldots..(1)\ ,\quad 2\ \acute{\omega}_e - 6\ \acute{\omega}_e X_e = 5668 \ldots..(2)$$

نضرب المعادلة (1) 3 x

$$3\acute{\omega}_e - 6\acute{\omega}_e X_e = 8658$$

بالطرح $2\ \acute{\omega}_e - 6\ \acute{\omega}_e X_e = 5668$

$$\acute{\omega}_e = 2990\ cm^{-1},\ X_e = 0.0174$$

مثال (2): الجدول التالي يبين قسما من طيف CO في المنطقة تحت الحمراء.

البعد	$\bar{\upsilon}$	الخط الطيفي	البعد	$\bar{\upsilon}$	الخط الطيفي
3.78	2147.08	R_0	3.88	2139.43	P_1
	2150.86	R_1		2135.55	P_2

P_3	2131.63	3.92	R_2	2154.59	3.73
P_4	2127.68	3.95	R_3	2158.31	3.72

احسب ثابت الدوران B وتردد التذبذب ω_e وثابت اللاتوافقية اذا كان امتصاص النغمة التوافقية الاولى عند 4260.04 سم$^{-1}$.

الحل: معدل الفصل بين الخطوط الطيفية قرب المركز (3.78+3.88) ÷2= 3.83 cm^{-1}

$$2B= 3.83\ cm^{-1};\ B=1.915\ cm^{-1}$$

$$(2139.43+2147.08) \div 2= 2143.26\ cm^{-1}$$

$$\acute{\omega}_e(1-2X_e) = \omega_0 =2143.26$$

$$\acute{\omega}_e-2\ \acute{\omega}_e\ X_e = 2143.26\ldots..(1)$$

$$2\ \acute{\omega}_e(1-3X_e) = 4260.04$$

$$2\ \acute{\omega}_e-6\ \acute{\omega}_e\ X_e = 4260.04\ldots\ldots(2)$$

بطرح المعادلتين 1و 2 وحلها انيا ينتج:

$$\acute{\omega}_e =2169.74\ cm^{-1}\ ,\ X_e = 0.0061$$

مثال (3) : احسب التردد الاهتزازي لجزيئة HI^{127} اذا كانت قيمة ثابت القوة للاصرة H-I تساوي 314.24 كغم ثانية$^{-2}$.

$$\mu = \frac{m_1\ m_2}{m_1 + m_2} = \frac{127 \times 1}{127 + 1} \times \frac{10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.66 \times 10^{-27}\ kg$$

$$\acute{\omega}_e= \ = \frac{1}{2.\times 3.14\times 3\times 10^{10}} \sqrt{\frac{314.24}{1.66\times 10^{-27}}} = 2309.5\ cm^{-1}$$

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

تمارين غير محلولة في طيف الـIR:

1- بيني اي من الجزيئات الاتية فعالة في منطقة الـ IR :

N_2, CO_2, OCS, H_2O, H_2, N_2O, NO, C_6H6, $CH_2=CH_2$, CH_4, CH_3Cl, HCl

ثم احسبي عدد الاهتزازات الكلية لهذه الجزيئات الفعالة في منطقة الـ IR.

الجزيئات الفعالة في منطقة IR لكن الاهتزاز التوسعي المتماثل لا يظهر بسبب تماثل الشحنة	عدد الاهتزازات الكلية للجزيئات الفعالة	الجزيئات الفعالة في منطقة IR	الجزيئات غير الفعالة في منطقة IR
CO_2	3n-5=4	CO_2	N_2
$CH_2=CH_2$	3n-5=4	OCS	H_2
CH_4	3n-6=3	H_2O	
	3n-5=4	N_2O	
	3n-5=1	NO	
	3n-6=30	C_6H6	
	3n-5=13	$CH_2=CH_2$	
	3n-6=9	CH_4	
	3n-5=10	CH_3Cl	
	3n-5=1	HCl	

2- احسب ثابت قوة الاصرة لجزيئة $^{1}H^{81}Br$ اذا علمت ان قيمة التردد الاهتزازي الاساسي يساوي 2649.7 سم$^{-1}$.

$$\mu = \frac{m_1\, m_2}{m_1 + m_2} = \frac{81 \times 1}{81 + 1} \times \frac{10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.64 \times 10^{-27}\ kg$$

$$\acute{\omega}_e = \bar{\upsilon} = 2649.7 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$2649.7 = \frac{1}{2.\times 3.14\times 3\times 10^{10}}\sqrt{\frac{k}{1.64\times 10^{-27}}} = 5.3\ \times 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{1.64\times 10^{-27}}}$$

$$\frac{5.3 \times 10^{-12} \times \sqrt{k}}{\sqrt{1.64 \times 10^{-27}}} = 2649.7$$

$$\frac{5.3 \times 10^{-12} \times \sqrt{k}}{4.05 \times 10^{-14}} = 2649.7$$

$$1.3 \times 10^{2} \times \sqrt{k} = 2649.7$$

$$\sqrt{k} = 20.38$$

$$k = 415.34\ kg\ s^{-2}$$

3- اظهر الطيف الاهتزازي لجزيئة HF ترددا متوسط الشدة عند 4141.3 سم$^{-1}$ واخر ضعيف عند 8765.9 سم$^{-1}$. احسبي تردد التذبذب وثابت اللاتوافقية.

الامتصاص الاهتزازي الرئيسي = $\acute{\omega}_e(1-2X_e) = 4141.3$

النغمة التوافقية الاولى = $2\ \acute{\omega}_e(1-3X_e) = 8765.9$

$\acute{\omega}_e - 2\acute{\omega}_e X_e = 4141.3 \ldots..(1)$, $2\ \acute{\omega}_e - 6\ \acute{\omega}_e X_e = 8765.9 \ldots..(2)$

نضرب المعادلة (1) 3 x

$3\acute{\omega}_e - 6\acute{\omega}_e X_e = 12423.9$

بالطرح $2\ \acute{\omega}_e - 6\ \acute{\omega}_e X_e = 8765.9$

$\acute{\omega}_e = 3658\ cm^{-1}$, $X_e = 0.066$