جمهورية العـــراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسيـــة – كلية العلوم

قســم علوم الكيمياء

الطاقة الاهتزازية

بحث مقدم الى مجلس كلية قسم علوم الكيمياء

وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

يوشع حميد صاحب

بإشراف

أ.م.د حميد جبار حزيران الجبوري

1440 هـ 2018م

الآية

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ (10) يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا اذْكُرُوا نِعْمَتَ اللَّهِ عَلَيْكُمْ إِذْ هَمَّ قَوْمٌ أَن يَبْسُطُوا إِلَيْكُمْ أَيْدِيَهُمْ فَكَفَّ أَيْدِيَهُمْ عَنكُمْ ۖ وَاتَّقُوا اللَّهَ ۚ وَعَلَى اللَّهِ فَلْيَتَوَكَّلِ الْمُؤْمِنُونَ (11) ﴾

صدق الله العلي العظيم

المائدة 11 .

الاهداء

الى الرسول الاعظم محمد صل الله عليه واله وسلم

الى اهل بيت النبوة ومعدن العلم وموضع الرسالة ومختلف الملائكة

الى والدي العزيز ..ووالدتي العزيزة ...حباً واحتراماً

الى اخوتي ، واخواتي ... فخراً واعتزازاً

الى طلبة العلم ... نهدي هذا الجهد المتواضع

شكر وتقدير

الحمد لله والشكر له بما من علينا به من نعمة والصلاة والسلام على خير خلقه الامين محمد وآله الاطهار واصحابه الغر الميامين

اتقدم بجزيل الشكر والتقدير والامتنان الى

استاذي (أ.م.د. حميد جبار حزيران الجبوري) على ما بذله من جهد ووقت لغرض الاشراف على بحثي ومتابعتُه لي بآرائهُ القيمة وافكاره الجميلة, فجزاه الله خير الجزاء

كما اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى جميع الاساتذة المحترمين مني لكلية العلوم / قسم علوم الكيمياء جامعة القادسية واخيراً اشكر جميع اصدقائي الذين

المقدمة

ان الذرات في الجزيئة لا تتوقف أبدا عن الحركة حتى بدرجات الحرارة الواطئة جداً إذ انها : حركة اهتزازية حول نقطة الاتزان. فتوازن الجزيئة هو نتيجة لتوازن مجموعة القوى المؤثرة فيها.

فهنالك قو تنافر بين الشحنتين الموجبتين لنوتي الذرتين ، وكذلك بين الشحنتين. السالبتين لإلكترونات الذرتين. هذه القوتين التنافريين تقابلها قوى التجاذب بين نواة الذرة الأولى والكترونات الذرة الثانية وبين نواة الذرة الثانية والكترونات الذرة الاولى

إن تساوي قوى التنافر مع قوى التجاذب يؤدي الى حالة الاتزان والاستقرار الجزيئة الثنائية الذرة حيث تستقر مع معدل المسافة التي تقع بين النواتين.

إن اماد الجزيئة مع الشعاع الكهرومغناطيسي يمكن أن يحصل فيما لو استطاعت الجزيئة المهتزة من أن تكون عزما متذبذبا لثنائي القطب والذي يمكنه الاتحاد مع المجال الكهربائي للإشعاع . فالجزيئات الي تمتص أو تبعث كما واحداً من الطاقة الاهتزازية تظهر حزما في منطقة الاشعة تحت الحمراء.

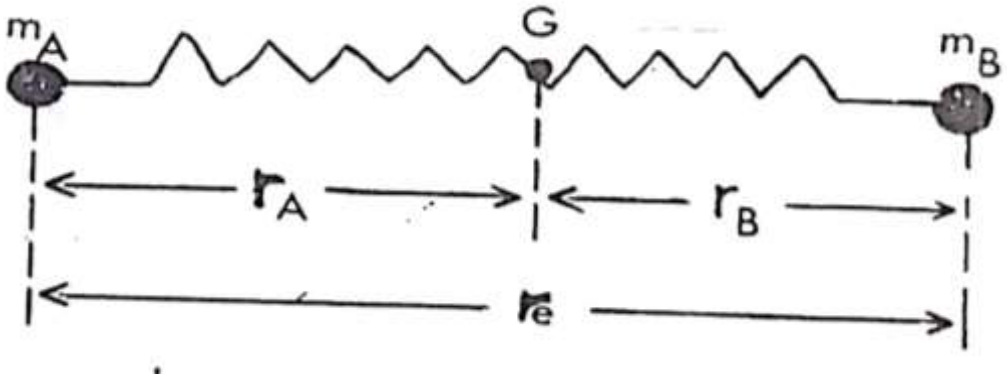
ويمكن دراسة الحركة الاهتزازية كلاسيكيا لجزيئة ثنائية الذرة بدلالة نموذج المتذبذب التوافق ذو بعد واحد كتقريب ابتدائي يساعد. على معرفه: سلوك وتصرف الجزيئات وخاصة عند استعمال ميكانيك الكم .

الاهتزاز التوافق لجزيئات ثنائية الليرة : .

يقدم نموذج المتذبذب التوافقي جسمين ولولب بداية ناجحة لمناقشة الحركة الاهتزازية للجزيئات الثنائية

نفرض أن الذرتين اللتين تكونان الجزيئة تملكان الكتلتين m_A, m_b ويبتعدان عن بعضها بالمسافة re وأنظر الشكل (1) فإذا ماتغيرت مسافة الاتزان (re) لطول جديا فإن القرة اللازمة لإرجاع الذرة تصبح مساوية للمقدار k(r-re) وتعتر هذه القوة مساوية للمقدار (F=ma) وبالتالي يكون لدينا :

$$mA\frac{d^2 r_A}{dt^2} = - k(r - re) \text{ , } mB \frac{d^2 r_B}{dt^2} = - k(r - re) \quad (1)$$



الشكل (1) مخطط يوضح اهتزاز الجزيئات الثنائية للذرة

حيث ان r_B , r_A هما موضعا الذرتين m_B , m_A بالنسبة لمركز ثقل الجزىء .
والعلاقة بين r(r_B , r_A) التي تعمل على ثبات موضع مركز الثقل هي

$$r = r_A + r_B$$

وبما ان نقطة الاصل هي مركز الجاذبية فإن:.

$$m_A r_A = m_A r_A \; r_A = \frac{m_B r}{m_A + m_B}$$

وبتعريض المعادلة ( ) في المعادلة ( ) بالنسبة للذرة ينتج :

$$= \frac{m_B m_B}{m_A + m_B} = \frac{d^2 r}{dt^2} = - k (r- re)$$

ولما كانت r كمية ثابتة ع فيمكن كتابة المعادلة ( ) كالاتي :

$$= \frac{m_B m_B}{m_A + m_B} = \frac{d^2 (r-re)}{dt^2} = - k (r- re)$$

حيث أن (r – re) تمثل الازاحة الحادثة في طول الآصرة عن موضع إتزانها. فإذا ما ادخلنا الرمز (x) للتعبير عن (x = r - re) «إذا ما ادخلنا الكتلة المصفرة (μ) بدلاً من حد الكتل فإن المعادلة (5 - 3) تصبح ٠

$$\mu = \frac{d^2 r}{dt^2}$$

هذه المعادلة مماثله لمعادلة الجسم الواجد فما عدا إمحلال الكتلة (m) محل الكتلة , المصغرة(μ). كما يمكن التوصل الى معادلة مماثلة بالنسبة للنواة الأخرى B ومن حل المعادلة التفاضلية () نجد أن الْتردد الكلاسيكي للحركة التوافقية هو:

$$Veib = \frac{1}{2\mu} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ Joale}$$

وهذا يعنى أن الاهتزاز في الجزيئة الثنائية الذرة بمكن اعتبارها جسم واحد له كتلة ويتذبذب بتأثير ثابت القوة k ووفقا لميكانيك الكم فإن معادلة شرودنكر لهذه الحالة

$$[- \frac{2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} k (r – re)2] \psi = E\psi$$

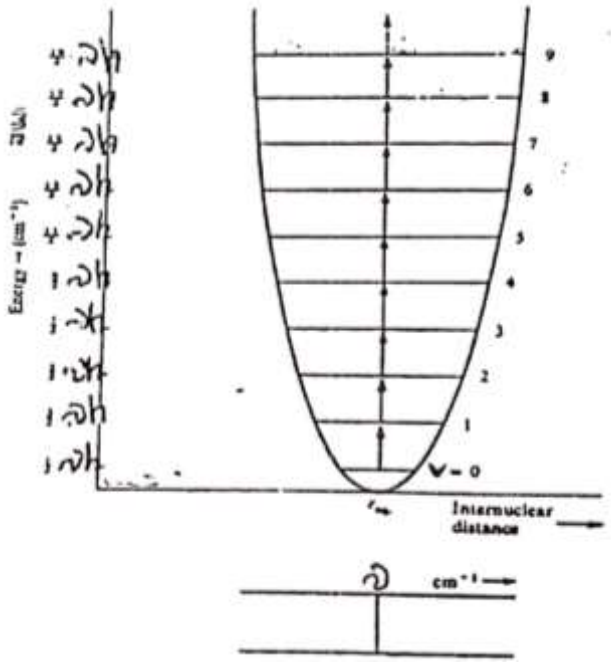
ولا كانت الحركة. بائجاه واحد فإن المعادلة أعلاه تصبح :

$$\frac{2}{2\mu} - \frac{\mu 2 \psi}{2x^2} + kx^2\psi = E\psi$$

وواضح من حل هذه المعادلة فإن الطاقة الكلية الاهتزازية الجزيئية نأخذ المقادير المكملة التالية :

$$Evib = (v + \frac{1}{2})\, h_{vvib} \quad (v = 0 , 1 , 2 , ...)$$

حيث أن وبلا تمثل التردد الكلاسيكي (معادلة ( ) يعمل عدد الكم الاهتزاز . والطاقات في المعادلة اعلاه مثل الطاقة المسموحة نقط في النظام الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة وكما موضح في الشكل (2). وإن قيمة أصغر طاقة هي $\frac{1}{2} h_{vvib}$ عندما تكون V = 0 وتدعى بالطاقة عند نقطة الصفر وهذه القيمة تمثل الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي والكم للاهتزازات الجزيئة . الطاقة في الميكانيك الكلاسيكي يمكن أن تساوي صفراً وهذا يعني عدم امتلاك الجزيئة طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية . بينما ميكانيك الكم يؤكد على أن الجزيئة لآبد أن اهتزازا معينا في الظروف الاعتيادية وهذا ما أثبتته التجارب العملية



الشكل (2) مستويات الطاقة الاهتزازية التوافقية والانتقالات المسموحة لجزيئة ثنائية الذرة. ويظهر خط الطيف للاهتزاز الاساسي .

ويمكن التعبير عن مستويات الطاقة (معادله ( ) بوحدات cm-1 لذلك كتابة قمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية بوحدات cm-1 كألاي :

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{v_{vib}}{c}\left(\frac{1}{2}\right)$$

اوان

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

حيث ان ω هو العدد الموجي بوحدات تمكك cm-1

إن الانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية لما قاعدة اختيار تحتّق العلاقة التالية :

اي أن الانتقال والمسموح والذي يصاحبه_ انبعاث_ اشعاع كهرومغناطيسي في منطقة الطيف التحت الحمراء ؛ يجب أن يكون بين مستويات الطاقة المتجاورة. اضافة الى تغير في عزم ثنائي القطب للجزيئة. فالجزيئات الثنائية الذرة الماثلة الذرات مثل (O2 H2 , N2) التي لا عزم ثنائي القطب مقداره صفر لاتحدث أي تفاعل الاشعة الساقطة عليا ولا تعطى طينا في منطقة الاشعة نحت الحمراء. ومن ناحية أخرى أن نتوقع ان عزم ثنائي القطب للجزيئات مثل (CO , NO, HCl) الخ يكون دالة ما للمسافة بين النواتين غير المتماثلتين. واهتزاز هذه الجزيئات ينتج عنه عزم ثنائي قطب متذبذب وبالتالي نحصل على طيف اهتزازي .

وبتطبيق قاعدة الاختيار يمكن حساب العدد الموجي لخط الطيف الاهتزازي الوحيدُ المتوقع هو .

حيث ان (ω) تمثل التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية بوحدات (cm-1)

أي ان فروق مستويات الطاقة الاهتزازية حسب نموذج التذبذب التوافقي تكون متساوية لقيمة واحدة هي التردد الطبيعي الكلاسيكي (ω). غير ان ذلك لا يتفق مع المشاهدات العملية . فخط طيف الامتصاص بكرن عادة من خط منعزل وإنما مجموعة من خطوط الطيف تسمى الحزمة (band) وهذا ناتج من التأثير المتبادل بين الحركة الاهتزازية والدورانية . وثانياً لوحظ وجود حزم اخرى ضعيفة في الطيف بالإضافة الى الحزمة الاساسية (fundamental) تسمى بفوق الاساسية (overtones) وتكون أعدادها الموجبة عبارةً عن ضاعفات كاملة للعدد الموجي للحزمة الاساسية . إن سبب وجود هذه الحزم يعود الى الاهتزاز اللاتوافي للجزيئة .

وعلى الرغم من هذه الاختلافات فإن نموذج المتذبذب التوافقي أعطى علاقة مهمة بين العدد الموجي وبين ثابت القوة k. فثلاً يبلغ تردد مركز الحزمة في طيف الاشعة تحت الحمراء لجزيئة HCl

$\overline{V = 2885.9}$ CM-1

وعلية فأن قيمة ثابت القوة يكون

K=4.83 X 10^5 DYNE / CM

لقد أدت نظرية الاطياف الاهتزازية الى حساب قيمة ثابت القوة لأصرة كيميائية الذي يقيس القوة اللازمة لأطاله اصرة بمسافة معلومة. وما نستخلصه من نتائج هذا الحساب لجزيئة HCl هو أن الأواصر في الجزيئات مرنه

الاهتزاز اللا توافقي :

نستنتج مما سبق أن اهتزاز الجزيئات الثنائية الذرة غير المتماثلة تظهر خطأ طيفياً ذا شدة عالية بعدد موجي (ω) يقارب العدد الموجي المحسوب بدلالة نموذج المتذبذب التوافقي اضافة الى خطوط طيفية ويمكن اعتبار هذه الخطوط ناتجة عن انتقالات اخرى مثل الانتقال من (V=0 V=2) او من (V=0 V=3) وهكذا

وهذا يعتبر خروج عن قانون الاختبار أني أن نموذج الاهتزاز التوافقي لا يفسر تماما الاطياف الاهتزازية

فلو استخدمنا نموذج المتذبذب التوافق فإن دالة الطاقة الكامنة للجزيئات الثنائية الذرة تكتب بالشكل التالي :

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

إذ أن الدالة $V(r)$ في المعادلة موضحة في الشكل ( ) المنحني المتقطع لجزيئة الهيدروجين . وهنا يتضح أن قيمة الدالة $V(r)$ تصبح ما لانهاية عندما تَتقترب r من ما لا نهاية غير أن الجزيئات الثنائية الذرة الحقيقية لا تتصرف عل هذا النحرء لأن الجزيئات تتفكك عادة عندما تزداد قيمة (r) الى حد معين.

الشكل (3-3) مستويأت الطاقة الاهتزازية لجزيئة الهيدروجين.

لذلك فإن دالة الطاقة الكامئة المطلوبة يحب أن تصبح ذات قيمة دنيا عندما تكون قيمة (r) مساوية الى (re). وتكون ذات قيمة كبيرة وموجبة كلما نقصت قيمة (r) عن (re) .وعليه فإن اللنموذج التوافقي للدالة يجب ان يعاد النظر فيه بإدخال دالة التذبذب اللاتوافقي لتكون صالحة لدراسة الاطياف الاهتزازية للجزيئات .

لقد اقترحت دواله جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي شكل افضل ولعل أشهرها ما يعرف الان بدالَه جهدَ مورس نسبة الى العالم الذي اقترح الدالة التالية :

$$Vm = D_e [1-e^{-\mu(r-re)}]^2$$

حيث أن تمثل التفكك طاقة التفكك للجزيئة βهي مقدار . ثابت لكل حالة الكترونية للجزيئة وتمثل مقدار انحناء منحني الطاقة وتعطى حسب العلاقة التالية :

وعند التعريض عن الطاقة الكامنة بدالة مورس في معادلة شرودنكر فإن مستويات الطاقة الاهتزازية تساوي :

$$Evib = \left(v + \frac{1}{2}\right) hv_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hv_e x_e$$

حيث أن v= 0,1,2 تمثل التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية والكمية $hv_e x_e$ تمثل ثابت اللاتوافقية وفي التردد الاهتزازي للآصرة تكون قيمة هذا الثابت موجبة (تقترب من 0.01)) وكذلك؛ فإن مستويات الطاقة تقترب من بعضها كلا ازدادت قيمة (v). ويمكن ملاحظة هذه المستويات في الشكل ( ) غير أن القياسات الطيفية

لطاقة المستويات الاهتازية المضبوطة تتطلب اضافة مكعب ومربع المصطلح $(v+\frac{1}{2})$للمعادلة ( ) مثل :

$$-\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 hv_e y_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^4 hv_e z_e$$

: إذ أن $v_e z_e$, $v_e y_e$ هي ثوابت اللاتوافقية . وبالنسبه لاغاب الحزيئات فإن

(ve >> ve xe >> veye >> veze) لذلك يكون تأثير هذه الحدود ضئيل الا عندما تكون قيم (V) عالية جداً وعند كتابة المعادلة: (3-16) بوحدات العدد الموجي cm-1 فان قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية اللاتوافقية G(V) تساوي :

$$G(V) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2$$

وتصبح طقة نقلة الصفر وفق دالة مورس (عندما يكون v=0) هي

$$G(0)\ \frac{1}{2}\omega e - \frac{1}{4}\omega exe$$

ولما كان اوطأ مستوى طاقة هو G(0) نطاقة !التنكك الكيميائية للجزيئة D تساوي

$$D_0 = D_e - G(0) = D_e - \left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e\right)$$

$$D_0 \simeq D_e - \frac{1}{2}\ \omega_e$$

D تمثل طاقة التفكك الطيفي

اما قواعد الاختيار الاهتزازية اللاتوافقية فوجد انها تساوي

$$\Delta V = \mp 1, \mp 2, \mp 3$$

علما أن الانتقالات $\Delta V = \mp 1, \mp 2, \mp 3$ تكون ضعيفة جداً وتسمى بالحزم فوق الاساسية overtone bands وترددتها تساوي تقريبا مضاعفات تردد الحزمة الاساسية Fundamental band

يمكن حساب العدد الموجي للحزمة الاساسية (الانتقال 0 - 1) كالاتى :

$$= G(1) - G(0)$$
$$= \left[\omega_e\left(1+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(1+\frac{1}{2}\right)^2\right] - \left[\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e\right]$$
$$= \omega_e(1 - 2x_e)$$

وبصورة مماثلة يمكن حساب الاعداد الموجيه للحزم فوق الاساسية فبالنسبة للحزمة فوق الاساسية الاولى FIRST OVERTONE التي تمثل $\Delta V = \mp 2,$ يكون

$$= G(2) - G(0)$$
$$= \omega_e\left(2+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(2+\frac{1}{2}\right)^2 - \left[\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e\right]$$
$$= 2\omega_e(1 - 3x_e)$$

وفي حالة الحزمة فوق الاساسية ، والتي تمثل الانتقال $\Delta V = \mp 2,$ يكون

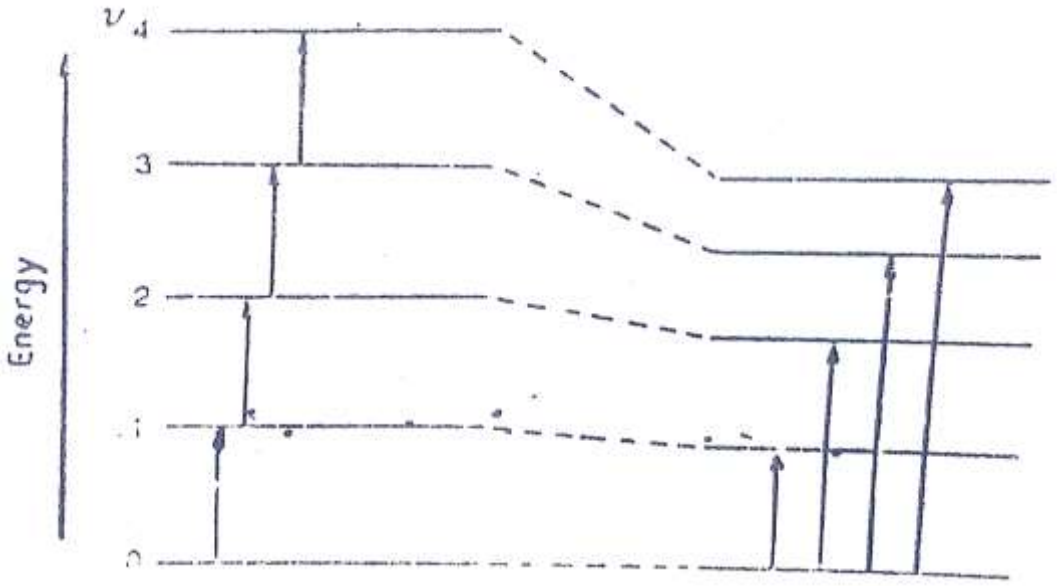
$$= G(3) - G(0)$$
$$= 3\omega_e(1 - 4x_e)$$

وبصورة عامة يمكن كتابة الانتقالات الاساسية وفوق الاساسية وذلك باستخدام المعادلة ( ) على اساس الانتقال من عدد الكم الاهتزازي V=0 الى عدد الكم كألاتي

$$\nu_{0\to V} = G(V) - G(0)$$
$$= \omega_e V - \omega_e x_e V(V+1)$$

فمثلاً للحصول على الحزمة الاساسية الاولى والثانية والثالثة ... الخ يعوض عن (V) في المعادلة ( ) بالقيم 1-2-3 للحصول على المعادلات اعلاه على التوالي الشكل ( ) يوضح مستويات الطاقة والانتقالات الاهتزازية المسموح بها بالنسبة لكل من المتذبذب التوافقي والمتذبذب اللاتوافقي ففي حالة المتذبذب اللاتوافقي يمكن ملاحظة

الانتقالات اهتزازية اضافية مثل $0 \leftarrow 2, G$ و $3 \rightarrow$ غير انها تظهر عادة عند اعداد موجيه عالية وتكون عادة ذات شدة واطئة جداً مما يوجب استخدام تراكيز عالية الجزيئات كي يكون بالإمكان ملاحظتها .



الشكل ( ) مستويات الطاقة الاهتزازية والانتقالات المسموحة للمتذبذب التوافقي والمتذبذب اللاتوفقي

ملا حظة الحزمة الاساسية لغار كلوريد الهيدروجين Hcl والي تعود الى الانتقال الاهتزازي $1 \leftarrow 0$ اي طيف الامتصاص للاشعة نحت الحمراء تظهر بعدد موجي قدره $566\ cm^{-1}$ وتعرف بالحزمة فوق الأساسية الاول ويمكن ملاحظة الحزم فوق الاساسية الثانية والثالثة بزيادة تركيز الغاز أو باستخدام مسار ضوئي أطول . وتظهر هذه الحزم بأعداد موجية تكون تقريبا من. مضاعفات العدد لمجي للحزمة الاساسية ($2886\ cm^{-1}$) . وهذه الانتقالات الثلاثة مبينة في الشكل لذا فإن هذه الانتقالات الاهتزازية الثلاثة هي :

$$\bar{\nu}_{0\rightarrow 1} = \omega_e (1 - 2x_e) = 2886\ cm^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0\rightarrow 2} = 2\omega_e (1 - 3x_e) = 5668\ cm^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0\rightarrow 3} = 3\omega_e (1 - 4x_e) = 8347\ cm^{-1}$$

ويحل أي معادلتين من هذه المعادلات الثلاثة سوف نحصل على

$$x_e = 0.0174$$

$$\omega_e = 2990\ cm^{-1}$$

ولما كانت قيمة x صغيرة جداً فيمكن التوصل الى العلاقات الاتية

ان الخط المنقط المستقيم في الجزيئة الاول من الشكل يقطع الزاوية فإذا دارت الجزيئة حول هذا المحور بزاوية مقدارها 180 درجة ؛ فإن مظهرها النهائي لا يتغير أي متماثل مع مظهرها الاولي .

وهذا المحور يدعى C_2 لكونه يجعل الجزيئة مماثلة مرتين ' في كل دورة كاملة 360 درجة فإذا نظرنا الى الاهتزاز الأول (v1) من الشكل فأن الاهتزاز لا يتغير في خواصه إذا دارت الجزيئة 180 درجة حول المحورC2 لذلك يسمى بالاهتزاز المتناظر والاهتزاز الانحنائي (V2) متناظر أيضاً أما الاهتزاز الثالث(V3) للجزيئة فإنه يعود الى اهتزاز تمددي غير متناظر وذلك لتغير مظهر الجزيئة عند دورانها بزاوية 180 درجة ومن الجدير بالذكر أن الانماط الاهتزازية لا تعطي حزم امتصاص اهتزازية بمنطقة الاشعة تحت الحمراء آلا إذا كانت تتضمن تغيراً في عزم ثنائي القطب واذا كان هذا التغير موازياً لخط محور الجزيئة فالحزمة الناتجة عن هذا النمط الاهتزازي تدع حزمة موازية (parallel band) ويرمز لها(11) أما إذا كان التغير باتجاه عمودي على محور < الجزيئة ؛ يقال عن الحزمة أنها حزمة عمودية

والان نأخذ مثالاً على الجزيئة الثلاثية الخطية مثل جزيئة ثنائي اوكسيد الكاربون Co2 ؛ حيث 'يبين الشكل أنماطها الاهتزازية الاعتيادية

ومحاور التي تمر من خلال الاصرة نفسها المحور يعطي التناظر نفسه عند دوران الجزيئة حولة

كما يلاحظ ايضاً ان ترددات حزم الامتصاص الاهتزازية الاساسية قد اشير عليها بالرمز (V3, V2 , V1) حسب تناقص ترددها بالنسبة لكل مجموعة من الحزم التي تشابه في تناظرها فقد رمز الى حزمة الاهتزاز التمددي المتناظر في كل من جزيئة الماء وثنائي اوكسيد الكاربون بالرمز V1 في حين الاهتزاز الانحنائي الرمز V2

لكونة متناظر اما الحزمة الاهتزازية غير المتناظر فقد رمز لها بv3 في كلتا الجزيئتين .

اضافة الى ان الحزمة الاولى v1 في جزيئة CO تمثل الاهتزاز التمددي المتناظر الذي يؤدي الى تغير في عزم ثنائي القطب للجزيئة وبذلك لا يمكن ملاحظة هذه الحزمة في اطياف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء ولكنة يكون فعالاً حسب مطيافية رامان اما الحزم V3 , V2 فتكون فعالة بالنسبة لامتصاصية الاهمية تحت الحمراء فقط .

مستويات الطاقة الاهتزازة في الجزيئات متعددة الذرات سواء كانت خطية او غير خطية تكون معقدة . والسبب في ذلك هو ان طيف الاشعة تحت الحمراء يحتوي على ترددات التذبذب الاساسية والترددات فوق الاساسية (مضاعفات الترددات الاساسية تقريباً) والحزم الاتحادية Combination bands كنتيجة للطبيعة اللاتوافقية للاهتزازات الجزيئية .

فلو أخذنا كتقريب الابتدائي النموذج المتذبذب التوافقي لصياغة معادلة مستويات الطاقة الاهتزازية التي تعتمد على جميع الترددات الاهتزازية الاساسية للجزيئة وعدد (3N -6) للجزيئة الخطية و (3N-5) للجزيئات الخطية وكما يلي :-

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Qadisiyah - College of Faculty of Sciences

Department of Chemistry

Vibratory energy

Research submitted to the Council of the Faculty of Science Department of Chemistry To obtain a Bachelor of Science in Chemistry

By Btudents

Uashua Hameed Sahib

Supervised By

Dr. Hamid Jabbar Huzaeran Jubouri

1440 AH **2019 AD**

لكرسما ر درةالمعادلة تشملالاهتزازات الاساسيةوأن غ عل 'لالكو الاهتزازي والتردد ودرجة الانحلالية للاهتزاز الاساسي على التوالي وكحنحدود الطاقة الاهتزازية بوحدات 'ه كالالي ا8ود لسرلا لون يكن سياب العددم ا يكن ال أوجى للانتقال الاهتزازي الامتصاصي من الالة الاهتزازية الدنيالالى الحالة الاهتزازية الممبيجة و/ ل أبوالاتى نولا ريل ب زرلادمآإلبا حيث أن الاشارةتدل على المستوى المتهيج إذن قواعد الاختيار حسب المتذيذب التوافقي تساوي ظ ظجص راد لضع راق أن حالة الطاقة الاهتزازية الدنياتكون اكثر المالات الاهتزازية تأهيلاًفإن الانتمالات الاهتزازية تكون عادة من هذه الحالة الى الحالات الاهتزازية المّيجةفإذا تبيج الاهتزاز الاسامي الاولفإن التردد الاسامي لهذا الانتقال يكون 8دعر وعند إثارة الاهتزاز الاساسبي الثانيفإن التردد الاهتزازي سيكون ر حيو وهكذا بالنسية لبقية الاهتزازات الاساسية المحتلفة فإذا كان الاهتزاز يخضع الى الموذج المتذبذب التوافق فإن قواعد الاختيار هيوهذه الانتقالات الاهتزازية الناتحة عن الاهتزازات الاساسية تكون حزما قوية في الطيفغير ل هناك حزم أخر أقل شدة تظهر في أطياف الامنتصاص للاشعةالحمراءللجزيتدت المتعددة الذرات وهذه الحزم الأخرئ تمثل الحزم فوق التوافق والليزم الانحاديةوهذه نانحة من الطبيعة اللاتوافقية للاهتزازات الجزيئيةلذلك ينبغي 'خالل <ٍالتصنحيحات اللاتوافقية كا سبق أن إتبعناه بالفبة 'للجزيئات الثنائية الذرةوبذلك فإنمعادلة مستويات الطاقة الاهتزازية بعد ادخال التصحيحات اللاتوافقية تكتب بالشكلُ الي/ ل ل ل د ار /ا ار ل يك / مَ ُ 'احيث أن الثوابت * تمثل الثوابت اللاتهافقية؛ وقواعد الاختيار بوجودٍ التصحيحات اللاتوفقية تصبحظ اا هلاه وعنلك حساب العدد ا مرجي للرددات الاهتزازية بوجود التصحيحات اللا ترافمية علغرار المعادلةنلاحظ أن عند إثارة إهتزاز اسامبيواحد تكون قيمةله مساوية البوتكون قيم ل للجميع الاهتزازات الاخرئ مساوية للصفرء فإننا تحصل على الحزمة الاساسية لذلك الاهتزاز بها نمحصل على حزمة إتحادية عند إثارة إثنيناواكثر من الاهتزازات الاساسية بصورة آنبة أي أن قبي /الى للترددات الاساسية لاتساوي صفر بها تكون قب بم للاهتزازات الاخرى ساوية للصفر فئلاً المزمة التي يكون ترددها مساوياً الى جموع ترددات الحزمتين الاساسيتين الاولئ والثانيةرس تكون حزمة اتحادية ناتيمة عن إثارة الاهتزازي الاساسي الاول والثافي بصورة انية ومن الجدير بالاشارة أن الحزم الاتحادية لانمكن أن نظهر في أطياف الجزيئات الثنائية الذرة لأنه لها إهتاز اساسي راحدولكن عند إثارة إهتزازين أو أكثر من الاهتزازات الاساسية قيملاتساوي صض وتكون قي ال لبعض ملها سالبة؛ فاننا محصل على حزم مثل الفرق بين المسنويات الطاقية وبلا الجزمة الي يكون ترددها مساويا البد رسكمثل حزمة فرق الرءعرءلإذ تكونَ ي الى مساوية البوللاهتزازين

الاول والثاني على التواليوتظهر حزم الفرق عادة في الاطياف الاهتزازية المعقدة وتكون ذات شدة واطئةظ ظ" ك انمتهيدأما الحزم ذوق الاساسية فنحصل عليها من إثارة إهتزاز أساسبي واحد وتكون قيمة كبر منفإذاكانتتساويتحصل على الخزمة فرق الاساسيةالايلواذا كانت تساوينحصل على المزمة فوق الاساسية الثائية وهكذا ينضح ما تقدم أن الاطياف الاهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات تكون معقدة جدا 8 لرجود أنواع عدبدة منالحزم التي سبق أن أشرنا لما بالاضافة الى التعقيدات النايجة عنالتراكيب االدورانية لهذه الحزم والتي سوف نتطرق اليها لاحنا ولكي نعطي صورةُ واضحة عن مدى تعقيد هذه الاطياف سئلكر جائبا من الطيف الاهترازي جزيئة ' بسيطة مثل جزيئة الماء إذ يضم الجدول بعض الحزم الاهتزازية الاساسية فيمنطقة الاشعة نحت احمراء وحزم فوق أساسية بالاضافة الى الحزم الانحاديةوهذه الحزمتمثل إنتقالات إهتزازية من حالة الطاقة الاهتزازية الدنياالى حالة الطافة الاهتزازية المتبيجةول فلا الانتقال النالحالة المتبييجةيعطيالحزمة الاساسية الاولئكأ أن الانتقالالئالجالةالتهيجةيعطي حزمة تحادية يكون ترددها مساويا النوسلهتقريبا وهكذاع ظ ومن الجدير بالذكر أن شادة الحزم فوق الاساسية والحزم الاتحادية تكون عادة ذاتشدة واطئة جدا بالمقارنة مع شدة الحزم الاساسية غير أن شدة احزم فوق الاساسية والحخزمالاتحادية قد تزداد بصورة ملحوظة علئ حساب الحزمة الاساسية وتعرف هذه الظاهرة برنين فيرمي وتحدث هذه الظاهرة بكثرة في الأطياف الاهتزازية للجزيئات المعقدة التى لا عددا كبيراً من النزم الاساسية وفرق الاساسية والاتحادية إذ يكون هناك فرصة اتدبر لتتقارب ترددات الحزم فإذا ماوجد مثل هذه الحالات فإن الحزمتين المتقاربتين في التردد يمكن أن نعاني رنيناً أي أنها تتبادل في الطاقة وينشأ عن ذلك تغير في شدة الامتصاص لكلا الحزمتينوتكون النتيجة زيادة ملحوظة في شدة الحزم فوق الاساسية او الانحادية على حساب الحزمة الاساسيةغير أن التقارب في ترددات ا حزم لايكنى كشرط لحدوث رنين فيرمي ؛ إذ يتطلب تشابه في صفات التناظر بين الحزم