الأطياف Spectroscopy

تعـــــــاريف عامـــــة

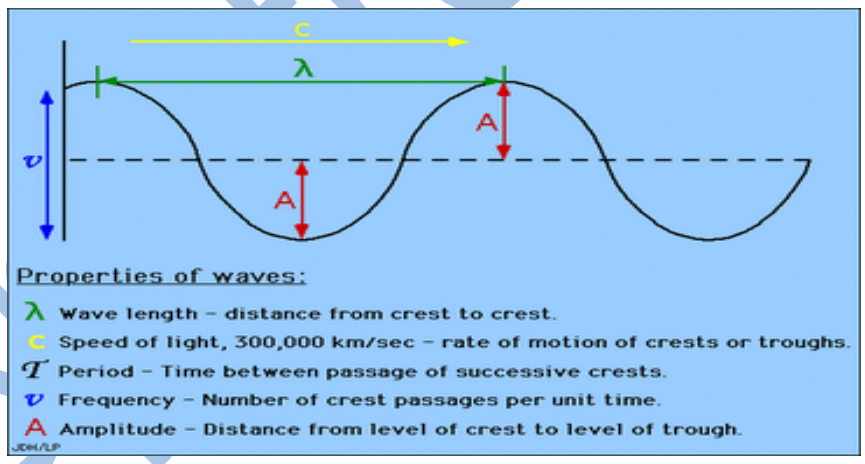
الطيف هو دراسة تفاعل مكونات الضوء أو الاشعة الكهرومغناطيسية مع المادة، حيث تقدم لنا الاطياف الناتجة من التحليل طرق مهمة تساعدنا في تشخيص ودراسة التراكيب الذرية والجزيئية للمادة.

الطيف الجزيئي هو دراسة تداخل الاشعة الكهرومغناطيسية مع المادة الكيميائية ثم معرفة التركيب الجزيئي لها.

الاشعاع الكهرومغناطيسي هو موجة متذبذبة بسيطة تتسع من مصدر تكونها وتنتقل بشكل خطوط مستقيمة ما لم تنكسر او تنعكس خلال انتقالها. ويمكن اعتبار جميع أشكال الطاقة المشعة على أنها أمواج كهرومغناطيسية تنتقل بسرعة واحدة. وللأشعاع الكهرومغناطيسي مدى واسع يمتد من الامواج الراديوية الى الاشعة الكونية.

يمتلك الضوء صفات مزدوجة : صفات موجية وصفات دقائقية.

الخواص الموجية يمكن توضيحها بالشكل التالي:



حيث ان λ الطول الموجي او المسافة التي تتحركها الموجة خلال دورة واحدة υ ووحدته وحدة الطول لكل دورة.

A سعة الموجة وهي أقصى أو اعلى تشويش في الاحداثي الافقي ووحدتها وحدة طول.
ν التردد وهو عدد الدورات في كل ثانية.

ويرتبط الطول الموجي بالتردد بالعلاقة الاتية:

$$c = \lambda \nu$$

c = سرعة الضوء ويساوي 3×10^8 m/s أو 3×10^{10} cm/s

الخواص الدقائقية : وفيها يمكن اعتبار الضوء على أنه تيار من الدقائق تسمى الفوتونات.

ويمكن ربط التردد الذي ورد في النظرية الموجية بطاقة الفوتونات (E) حسب النظرية الكمية من خلال علاقة بلانك :

$$E = h \nu$$

h ثابت بلانك وقيمته 6.6×10^{-34} J.s

وهذه العلاقة مهمة لأنها تبين ان كم الطاقة يتناسب مع التردد وليس مع الشدة.

القيم المستخدمة في الطيف ووحدته

التردد (ν) :عدد الدورات في الثانية (*cps*) *cycle per second* أو *c/s* وتسمى الهيرتز *Hz*

وقد تكون *kcps* (كيلو سايكل لكل ثانية) أو *kHz* (كيلو هرتز)

أوقد تكون *Mcps* (ميكا سايكل لكل ثانية) أو *MHz* (ميكا هرتز)

$$1MHz = 10^3 kHz = 10^6 Hz$$

الطول الموجي(λ) **:** المتر (m) ، السنتيمتر (cm) ،الملي متر (mm)، مايكرومتر (µm) ، النانومتر (nm) والانكستروم A^0 .

$$1\ A^0 = 10^{-10} m = 10^{-8} cm$$

$$\mu m = 10^{-6}\ m\ ,\ nm = 10^{-3}\mu = 10^{-9} m$$

العدد الموجي ($\bar{\upsilon}$) ويساوي $\frac{1}{\lambda}$ وهو عدد الموجات لكل سنتمتر (cm^{-1}) ويسمى الـ kayser (K) وكذلك الكيلو كايسر (kK) .

$$1kK = 1000K = 1000 cm^{-1}$$

الطاقة: كيلو سعرة/مول ، سعرة/مول kcal/mol, cal/mol

Spectroscopy

كيلو جول/مول ، جول/مول kJoul/mol, Joul/mol

الأرك. جزيئة $^{-1}$ erg.molecule^{-1}

الكترون فولت (ev)

السم$^{-1}$ cm^{-1}

ويمكن تحويل الطاقة من احدى هذه الوحدات الى الاخرى من خلال الجدول:

وحدات الطاقة	cal.mole^{-1}	cm^{-1}	Ev	erg.molecule^{-1}
erg.molecule^{-1}	1.439 x10^{16}	5.036	6.242 x10^{11}	1
ev	23.060	8.067	1	1.602 x10^{-12}
cm^{-1}	2.858	1	1.2396 x10^{-4}	1.986 x 10^{-16}
cal.mole^{-1}	1	0.3499	4.338 x10^{-5}	6.949 x 10^{-17}

مثـــــال : احسب التردد وعدد الموجة لضوء طول موجته ٥٠٠ nm

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3\ x\ 10^{8} m/s}{500\ x\ 10^{-9}\ m} = 6 \text{ x } 10^{14}\ s^{-1} \text{ or Hz}$$

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{500\ x\ 10^{-9}\ m\ x\ 100} = 20000 cm^{-1}$$

أتحاد الضوء بالمادة:

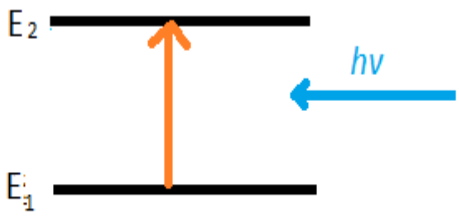
عند امرار ضوء مستمر خلال خلايا تحتوي على نماذج من الذرات أو الجزيئات فأن الضوء الخارج لا يكون مستمر أذ أن بعض الموجات الضوئية تتحد مع الذرات أو الجزيئات وتمتص من قبلها. أي ان الطاقة الممتصة تعتبر مكممة حسب نظرية الكم اي ان الطاقة تأخذ قيم محددة.

ويطلق على هذه العملية بطيف الامتصاص Absorption Spectra ويمكن تسليط الضوء الخارج من النموذج على صفيحة فوتوغرافية فنحصل على الطيف (spectrum) أذن ينشأ **طيف الامتصاص** لعنصر عندما يمر شعاع ضوء أبيض خلال ذلك العنصر أو بخار العنصر فينتج طيف به خطوط سوداء عند ترددات محددة ومميزة للعنصر. ينشأ الطيف عموما عندما تثار ذرات عنصر ما بفعل الحرارة مثلا ، مما يجعل إلكترونات الذرة تترك مداراتها المنخفضة ذات المستوى المنخفض وتنتقل إلى مستوى طاقة أعلى. لكن الإلكترون لا يستطيع أن يبقى طويلا في هذه الحالة المثارة، فسرعان ما يقفز من المدار العالي الطاقة إلى مدار

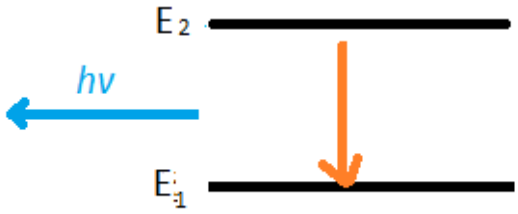
Spectroscopy

منخفض الطاقة ويصحب ذلك أن الإلكترون يصدر فارق طاقتي المدارالعالي والمدار المنخفض على هيئة شعاع ضوء ذي تردد محدد (فوتون). وبحسب قفزة الإلكترون من المدار الرابع مثلا إلى المدار الثاني في الذرة، أو من المدار الثالث إلى المدار الثاني فكل قفزة من تلك القفزات تتميز بشعاع ضوء ذي تردد محدد. وتشكل مجموع تلك الإشعاعات والتي تظهر في الطيف على هيئة خطوط، وهي تعدّ بصمة مميزة يمكن بها معرفة العنصر المصدر لها، إذ أن لكل عنصر طيفه المميز وبالتالى بصمته المميزة. وفي حالة طيف الامتصاص، فعندما ندع شعاع ضوء أبيض يتخلل بخار عنصر، يحدث أن ذرات العنصر تمتص بصفة مميزة تلك الترددات المميزة لها، ويظهر الطيف الناتج فاقدا لخطوط تلك الترددات، فتبدوا كخطوط سوداء. ومن هذه يمكننا التعرف على العنصر المتسبب في هذا الامتصاص. طيف الامتصاص ينتج عندما تمتص الذرة أو الجزيئة كماً من الطاقة وبذلك تتهيج من مستوى واطئ الى مستوى اعلى.

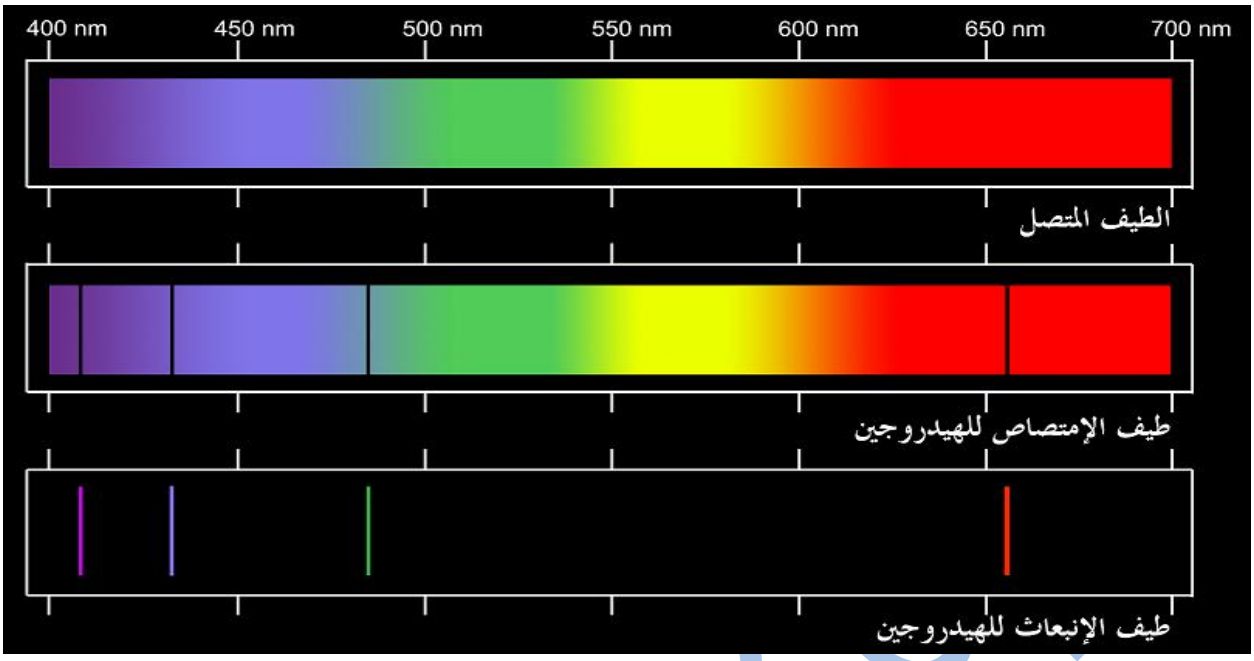
أما طيف الانبعاث Emission spectra فأنه ينشأ عندما تفقد الجزيئة أو الذرة طاقتها وبذلك تنخفض الى المستويات الواطئة..فعندما تثار الإلكترونات في عنصر ما نتيجة اكتسابها للطاقة (بالتسخين مثلا) فإنها تقفز إلى مدارات طاقة أعلى، وعندما تعود إلى المستوى الطاقة الذي بدأت منه تصدر الطاقة المكتسبة مرة أخرى على شكل شعاع ضوئي له تردد معين (فوتون) . ويتم تسجيل طول موجة الأشعة الكهرومغناطيسية الصادرة عن طريق طيف الانبعاث الذي يظهرها على شكل خطوط ضوئية متوازية مميزة لكل عنصر، مثلما تميز «بصمات» شخص عن شخص آخر.



الامتصاص



الانبعاث



اذن عندما تمتص ذرة ما مقدارا مناسبا من الطاقة فإنها تثار و تنتقل إلكتروناتها من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة أعلى و يظهر ذلك بصورة طيف يعرف بطيف الامتصاص . في طيف الامتصاص جزء من الطيف المستمر (الضوء الذي يحتوي على جميع الأطوال الموجية) يفتقد لأنها امتصت من قبل الوسط الذي مر الضوء من خلاله ؛ الأطوال الموجية المفقودة تظهر كخطوط أو فراغات داكنة.

وتمثل كمية الطاقة الممتصة بالمعادلة :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\,\nu = \frac{h\,c}{\lambda} = hc\bar{\upsilon}$$

حيث (E_2-E_1) تمثل طاقة الانتقال.

ويعطي كل نوع مختلف من الذرات أو الجزيئات طيف امتصاص مميز له.

مثـــــال: ماهي الطاقة بالكيلو جول لأشعة ضوئية طول موجتها ٥٠٠ nm ؟

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62\ x\ 10^{-34}\ J.s\ x\ 3x\ 10^{8}\ m.s^{-1}}{500\ x\ 10^{-9}\ m} = 3.97x\ 10^{-19}\ J$$

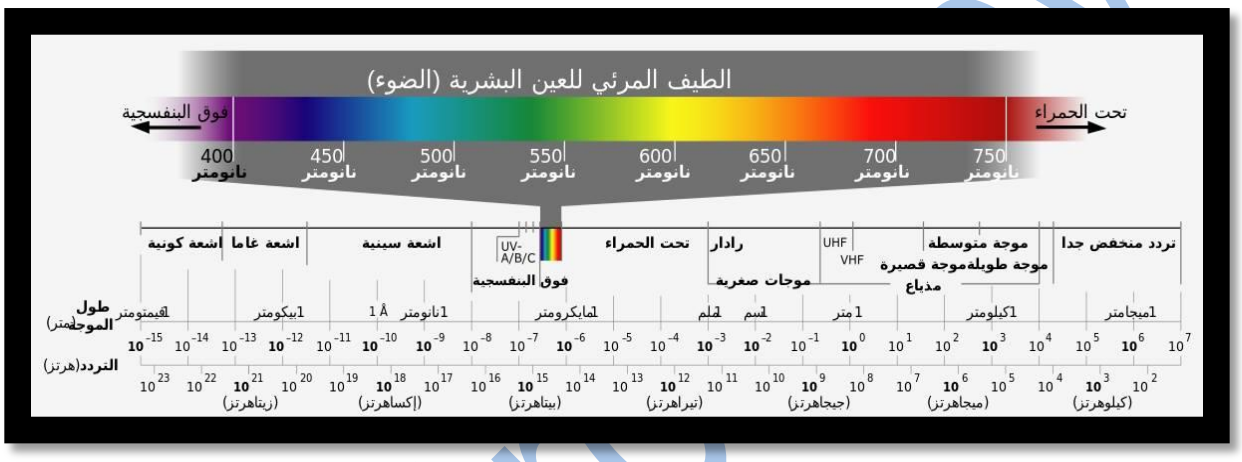
$= 3.97 \times 10^{-22}$ KJ, 3.97×10^{-22} KJ x $6.02 \times 10^{23} = 239$kJ mol^{-1}

Spectroscopy

Regions of Spectra مناطق الطيف

يمتدُ الطّيفُ الكهرومغناطيسيّ من الترددات المنخفضة مثل الترددات المستخدمة في الرّاديو، عبر الترددات المتوسطة مثل ترددات أشعة الضوء المرئيّ، إلى الترددات العالية مثل أشعة إكس، وينتهي بأشعة كاما. ان طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي يعتبر مستمراً إلا إنه لغرض فهمه يمكن تقسيمه الى مناطق حسب نوع الانتقال والاجهزة المستخدمة كالاتي:

(شكل يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي)



(جدول يبين مناطق الطيف الكهرومغناطيسي)

Regions Of Spectra	*Change of spin* تغيير في برم الالكترون		*Change of orientation* تغيير في التوجيه	*Change of configuration* تغيير في الهيئة	*Change of electron distribution* تغيير في التوزيع الالكتروني			*Change of configuration* تغيير في الهيئة
Spectral reagion	***n.m.r***	***e.s.r***	***microwave***	***Infra-red***	***Visible***	***Uv***	***x-ray***	***γ- ray***
Common usage	*Radio waves*		*Rotational transitions*	*Vibrational transitions*	*Electronic Transition*		*ionisation*	*Nuclear effects*
Frequency (Hz)	$5x10^{8}$	$3x10^{10}$	$3x10^{11}$	$3x10^{13}$	$6x10^{14}$	$1.2x10^{15}$	$3x10^{17}$	$1.5x10^{19}$
Wavelenght	0.6 m	1 cm	1mm	10µm	500nm	250nm	1nm	20pm
Wavenumber (cm^{-1})	0.017	1.0	10.0	1000	20,000	40,000	$1x10^{7}$	$5x10^{8}$
Photon Energy $kJmol^{-1}$	2.03×10^{-4}	1.2×10^{-2}	$1.24x10^{-1}$	12.0	239	479	$1.2x10^{5}$	6×10^{6}

١ـ منطقة التردد الاشعاعي(التردد الراديوي) RadioFrequency Region

ويتراوح طول موجة الشعاع فيها بين ١ سم الى ١٥ متر وتضم علم الطيف الرنين المغناطيسي (Nuclear Magnatic Resonance) (*n.m.r*) وعلم طيف رنين البرم الالكتروني (*Electron Spin Resonance*) (*e.s.r*). والتغير في هذه المنطقة من الطيف يتكون نتيجة أنعكاس اتجاه البرم النووي أو الالكتروني ومقدار التغير بالطاقة في هذه المنطقة بين ٠.٠٠١ الى ١٠ جول للمول الواحد. وتستخدم هذه الموجات في عمليات الإرسال اللاسلكي مثل : ١- الإرسال الإذاعي ٢- الإرسال التلفازي ٣- الرادار ٤- توجيه الطائرات والسفن ٥- موجات مركبات الفضاء. ويختلف طول موجات اللاسلكي المستخدمة في كل من هذه الأغراض. وأطولها موجات الإذاعة (موجات طويلة ومتوسطة وقصيرة)، وأقصرها موجات الرادار وموجات مركبات الفضاء والتي تسمى بالموجات الدقيقة.

٢ـ منطقة المايكروويف *Microwave Region*

ويتراوح الطول الموجي فيها من ١٠٠ مايكروميتر الى ١سم. وتضم طيف دوران الجزيئة *Rotational Spectroscopy* . وتقدر الطاقة بين مستويات طاقة دوران الجزيئة بمئات الجول للمول الواحد. تستخدم أجهزة الميكروويف على نطاق واسع في التكنولوجيا الحديثة. يتم استخدامها لروابط الاتصالات من نقطة إلى نقطة ، والشبكات اللاسلكية ، وشبكات ترحيل الراديو بالميكروويف ، والرادار ، والمركبات الفضائية، والاستشعار عن بعد ، وعلم الفلك الراديوي ، ومسرعات الجسيمات ، والتحليل الطيفي ، والتدفئة الصناعية ، ولطبخ الطعام في أفران الميكروويف.

٣ـ المنطقة تحت الحمراء *Infrared Region*

ويتراوح طول الموجة بين ١ و ١٠٠ مايكروميتر وتضم طيف اهتزاز الجزيئة *Vibrational Spectroscopy* وهو من اهم المناطق الطيفية بالنسبة للكيمياويين وتقدر الطاقة بين مستوياتها بحوالي ١٠٠٠٠ جول للمول الواحد. الأشعة تحت الحمراء هي أشعة غير مرئية لكننا نحس بوجودها عن طريق الحرارة المتولدة عنها، وتظهر في الطيف الكهرومغناطيسي بنهاية الطيف المرئي، يمكن دراسة أسطح الأجسام ومكوناتها عن طريق الأشعة تحت الحمراء، كما يمكن استخدامها في دراسة أنواع الصخور والمعادن المكونة لأسطح الأجسام في التصوير. يعتمد إشعاع الجسم للأشعة الحمراء على ما يلي : ١- طبيعة سطح الجسم. ٢- درجة حرارة الجسم.

Spectroscopy

٤ـ المنطقة المرئية وفوق البنفسجية *Visible and Ultra violet Region*

ويتراوح طول الموجة فيها من ١٠ نانوميتر الى ١ مايكروميتر. وتضم الاطياف الالكترونية للجزيئة *Electron Spectroscopy* . ويقدر الفرق بين طاقات الكترونات التكافؤ في الجزيئة بمئات الكيلو جول للمول الواحد. يشكل امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية في هاتين المنطقتين من قبل المادة(موضوع الكيمياء الضوئية) ولذلك تعتبر الكيمياء الضوئية أحد المواضيع التطبيقية لعلم الطيف.

٥ـ منطقة الاشعة السينية *X-ray Region*

ويتراوح طول الموجة بين ١٠٠ بيكوميتر الى ١٠ نانوميتر (البيكوميتر = $١٢^{-١٠}$ متر) يتضمن امتصاص اشعة اكس من قبل المادة تغيرات طاقة الكترونات المدارات الداخلية في الذرة أو الجزيئة وتقدر هذه التغيرات بحدود العشرة الاف كيلو جول للمول الواحد.يستخدم الاشعاع في هذه المنطقة في التصوير الشعاعي في الطب للكشف عن الأسنان والعظام وكسورها وتحديد مواقع الأجسام الصلبة مثل الشظايا أو الرصاص في الجسم، وكذلك الكشف عن الأورام في الجسم.

٦ـ منطقة أشعة كاما *Gamma-Ray Region*

ويتراوح طول الموجة بين ١ بيكوميتر الى ١٠٠ بيكوميتر. وتتضمن تغيرات الطاقة إعادة ترتيب الدقائق النووية . وتقدر هذه التغيرات بين $١٠^{١١}$ـ$١٠^{١٩}$ جول لكل غرام - ذرة.

أن تداخل اشعة أكس وكاما وكذلك دقائق الفا وبيتا مع المادة يشكل موضوع الكيمياء الاشعاعية *Radiation Chemistry* لذلك يعد هذا الموضوع من المواضيع التطبيقية لعلم الطيف أيضاً.

٧ـ **طيف رامان** ويدرس في هذه المنطقة تأثير التشتت حيث يعطي معلومات حول مستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية. وهذه المعلومات هي مكملة للمعلومات التي نحصل عليها من منطقتي الاشعة تحت الحمراء والمايكروويف إلا ان الضوء المشتت لرامان يحصل في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف.

عـــرض وشدة الانتـــقالات الطيفـــــية:

ان امتصاص الطاقة من قبل الجزيئة تسبب انتقال الجزيئة من مستوى لأخر ونتيجة الانتقال يُحصل على خط الطيف. ويتعين الخط بموقعه مقاساً اما بدلالة التردد او الطول الموجي أو العدد الموجي. إضافة الى ذلك هنالك خاصيتين مهمتين:

Spectroscopy

أ- عرض خطوط الطيف

ان الامتصاص أو الانبعاث الطيفي لا يكون بشكل خطوط حادة ولكنها تقريبا تبدو بشكل حزم عريضة. ويعود السبب الى الفتحات الميكانيكية في اجهزة الطيف التي لاتكون ضيقة الى أبعد الحدود وبذلك تسمح بمدى الترددات لتسقط على الكاشف بدلاً من تردد فردي مما يجعل الهيئة غير واضحة. بالاضافة الى عوامل اخرى مثل:

١- قاعدة اللادقة لهايزنبرك ٢- عرض التصادم ٣- ظاهرة دوبلر

ب- شدة خطوط الطيف

ان اهم العوامل التي تحدد شدة خطوط الطيف هي:

١- **احتمالية الانتقال** والتي تتعلق بقواعد الاختيار $\Delta v=\pm 1$ (الانتقالات المسموحة فقط)

٢- **عدد الذرات او الجزيئات في المستويات التي يحصل فيها الانتقال او ما يسمى بتعداد الجزيئات*** Population of state***)** اذا كان هناك مستويين يمكن ان يحصل الانتقال منها الى مستوى ثالث فأن الخط الاكثر شدة ينتج من المستوى الذي كان فيه عدد اكبر من الجزيئات اعتمادا على قانون بولتزمان للتوزيع :-

$$\frac{N_{upper}}{N_{lower}} = e^{(-\frac{\Delta E}{kT})}$$

$\Delta E = E_{upper} - E_{lower}$, $k = Boltzman\ constant = 1.38x10^{-23}\ J.K^{-1}$

٣- كمية المادة التي يقاس لها الطيف (تركيز المادة أو طول المسار)

كلما أزداد تركيز المادة كلما أزداد امتصاص الطاقة من الشعاع، ان العلاقة التي توضح ذلك هي معادلة بير-لامبرت *Bear-Lambert Law*

$$\frac{I}{I_0} = e^{\epsilon CL}$$

حيث I_0 هي شدة الاشعاع الساقط و I هي الاشعاع النافذ

C = التركيز ، L = طول الخلية (طول المسار)

ϵ = معامل الامتصاصية *Absorbtion Coeffisent* وهي ثابت بالنسبة لكل نوع من الانتقالات التي تحصل في النموذج.

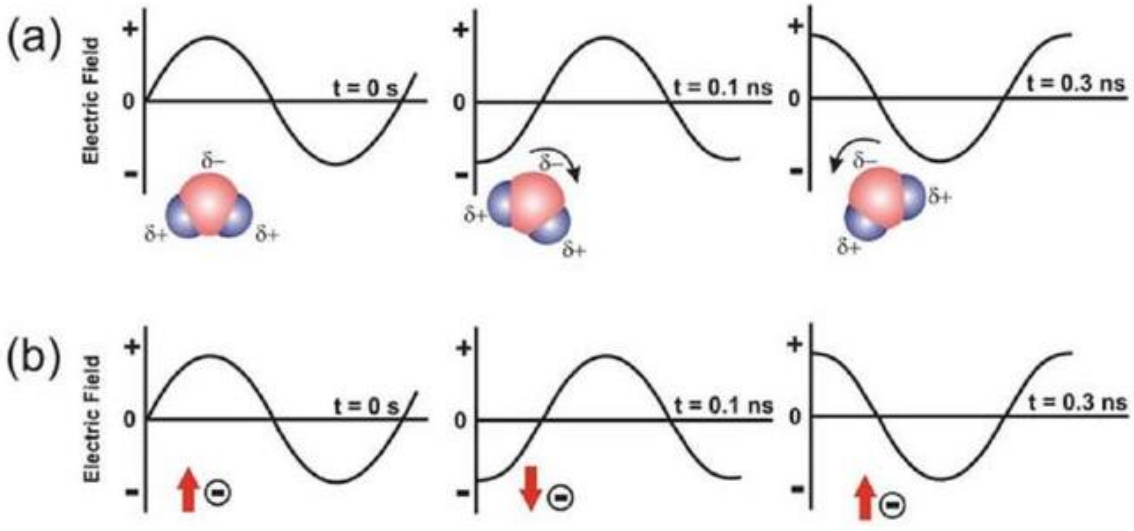
Spectroscopy

طيف المايكروويف

Microwave Spectroscopy

ويسمى ايضا طيف الدوران *Rotational Spectroscopy* وهو عبارة عن قياس الانتقالات التي تحصل بين مستويات الطاقة الدورانية المسموح به وتحصل في المنطقة ذات الطول الموجي (*1cm- 100μm*) ،هذا معناه أن اسم تلك الاشعة بالمايكروويف يدل على صغر طول موجتها . ونلاحظ أن طول الموجة يتناسب عكسيا مع ترددها ، وثابت التناسب هو سرعة الضوء. تتميز هذه الموجات بأنها تعطي حرارة عند اختراقها لنسيج خلوي، ولذلك تم استخدام هذه الأشعة لصناعة الأفران سريعة التسخين والتي تسمى بأفران المايكروويف.

وتحصل فقط في الجزيئات الفعالة في منطقة المايكروويف حيث ان كل جزيئة يمكنها ان تدور كليا حول المحور المار خلال مركز الثقل وعموديا على الخط الذي يربط النوى. وعند تحليله الى المكونات الدورانية بالاتجاهات الثلاثة المتعامدة (*x, y, z*) فان للجزيئة (أو أي جسم) يصبح لديه ثلاث عزوم للقصور الذاتي واحد في اتجاه كل احداثي وتسمى هذه العزوم بـ I_A , I_B . I_C



أن أرتفاع عزم ثنائي القطب وهبوطه يشبه بالضبط ارتفاع وهبوط المجال الكهربائي للشعاع الكهرومغناطيسي وبذلك يتم التداخل وتمتص الطاقة أو تنبعث وعندئذ تؤدي الحركة الدورانية الجزيئية الى تكون الطيف.

وتصنف الجزيئات الى مجاميع بموجب القيم النسبية لعزوم قصورها الذاتي الثلاثة وكالاتي:

أ- الجزيئات الخطية *Linear molecules*

وهي اي جزيئة ثنائية الذرة والجزيئات متعددة الذرات التي تكون على شكل خط مستقيم مثل اوكسي كبريتيد الكاربون *OCS* ، *O=C=O* ، H-C≡C-H

وتحتوي على الدورانات التالية :

I_A = *الدوران حول محور الاصرة*

I_B = *الدوران من الطرف الاول على الطرف الاخر بمستوى الورقة.*

I_C = *الدوران من الطرف الاول على الطرف الاخر حول محور عمودي على محور الاصرة.*

$I_C = I_B$ ، I_A = *صغير جدا يمكن اعتباره صفر* $I_A=0$

ب- *الجزيئات متماثلة القمم* Symmetric Tops Molecules

مثل جزيئة كلوريد او فلوريد المثيل CH_3F, CH_3Cl

$$I_C = I_B \neq I_A \neq 0$$

وهذه نوعان :-

Prolate جزيئات متماثلة القمم المتطاولة : مثل كلوريد وفلوريد المثيل

$$I_C = I_B > I_A$$

Oblate *جزيئات متماثلة القمم مفلطحة منبعجة عند الطرفين مثل ثالث كلوريد البورون*

$$I_C = I_B < I_A$$

$$I_A = 2\ I_B = 2\ I_C$$

جـ - الجزيئات كروية التماثل:- *Spherical Tops*

وهذه تكون متماثلة ولا تمتلك عزم ثنائي القطب ولذلك ليس لها طيف دوران

$$I_C = I_B = I_A$$

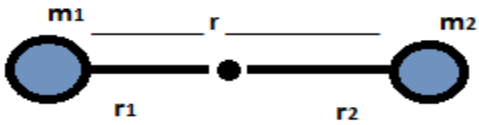
Spectroscopy

د- الجزيئات غير المتماثلة *Asymmetric Tops*

تخضع معظم الجزيئات الكيميائية لهذا النوع وتكون جميع عزوم القصور الذاتي مختلفة أي

$I_A \neq I_B \neq I_C$ مثل جزيئة H_2O *وكلوريد الفاينيل* $CH_2=CHCl$

هـ - الجزيئات ثنائية الذرة : تعد الجزيئات ثنائية الذرة الصلدة من أبسط الجزيئات الخطية الشكل.



$$r=r_1+r_2 \ldots\ldots\ldots(1)$$

وكذلك $$m_1r_1=m_2r_2 \ldots\ldots\ldots (2)$$

وبالتعويض عن r_2 *نحصل :* $$m_1r_1=m_2(r-r_1)$$

$$_1m_1r_1=m_2r - m_2r_1$$

$$r_1 (m_1+m_2)=m_2r$$

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1+ m_2} \ldots\ldots(3)$$

وبنفس الطريقة نحصل على:-

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1+ m_2} \ldots\ldots(4)$$

تحسب قيمة عزم القصور الذاتي بشكل عام لأي جزيئة: $I= \sum m_i r_i^2$

وفي حال الجزيئة ثنائية الذرة يكون : $I= m_1r_1^2 +m_2r_2^2 \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$

وبأدخال المعادلة (٢) في المعادلة (٥) نحصل على:

$$I= m_2r_2 r_1 +m_1r_1r_2$$

$$I= r_1r_2(m_1+m_2)\ldots\ldots(6)$$

Spectroscopy

وبأدخال قيمة r_1 و r_2 من المعادلتين (٣) و (٤) في المعادلة (٦) نحصل على:-

$$I = \frac{m_2\, r}{m_1 + m_2} \times \frac{m_1\, r}{m_1 + m_2} (m_1 + m_2)$$

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \times r^2 = \mu\, r^2$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة عزم القصور الذاتي بدلالة الكتل الذرية وطول الاصرة وبتعيين قيم مستويات الطاقة الدورانية من حل معادلة شرودنكر لنظام الدوار الصلد يكون:-

$$E_J = \frac{h^2}{8\,\pi^2\, I}\ \text{J (J+1) Joules} \quad ;\ \text{J=0, 1, 2, 3,……..…}$$

ويمثل هنا I *أما* I_B *أو* I_C *طالما انهما متساويان*

h *ثابت بلانك*

J *عدد الكم الدوراني ويأخذ القيم الصحيحة من صفر فما فوق*

E_J *قيمة الطاقة الدورانية المسموح بها*

وجرت العادة في التعبير عن الطاقات في منطقة الطيف الدوراني بدلالة عدد الموجة وكما يلي:

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2\, I_B\, c}\, J\,(J+1) cm^{-1}$$

c = *سرعة الضوء سم/ثا*

ويمكن ان تختصر المعادلة اعلاه الى :-

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

حيث تمثل ε_J *طاقة المستوى*

B = ثابت الدوران (*Rotation Constant*) ويساوي $B = \frac{h}{8\pi^2\, I_B\, c}\, cm^{-1}$

Spectroscopy

تظهر المعادلة المظللة مستويات الطاقة المسموح بها وعندما تكون $J=0$ تصبح قيمة ε_J =٠

ويقال عن الجزيئة بأنها لا تدور نهائيا.

ويبين الجدول ادناه قيم ε_J المسموح بها بدلالة ثابت الدوران (B) لسلسلة من قيم J والخطوط الطيفية بموجب المعادلة داخل المربع.

قيمة J	قيمة ε_J	الانتقال الدوراني	خط الامتصاص الطيفي سم$^{-1}$
٠	٠	-------	--------
١	$2B$	$0\rightarrow1$	الخط الطيفي الاول عند القيمة $2B$
٢	$6B$	$1\rightarrow2$	الخط الطيفي الثاني عند القيمة $4B$
٣	$12B$	$2\rightarrow3$	الخط الطيفي الثالث عند القيمة $6B$
٤	$20B$	$3\rightarrow4$	الخط الطيفي الرابع عند القيمة $8B$
٥	$30B$	$4\rightarrow5$	الخط الطيفي الخامس عند القيمة $10B$
٦	$42B$	$5\rightarrow6$	الخط الطيفي السادس عند القيمة $12B$

ونستطيع ان نشتق معادلة عامة تبين الانتقالات الدورانية بين المستويات وفروق الطاقة بينهما

$$\Delta\varepsilon_{J\rightarrow J+1} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1)$$

$\varepsilon_{J\rightarrow J+1}$(فرق الطاقة الطيفي) تمثل الطاقة الممتصة لأي انتقال دوراني بين المستويين J و J+1

$$= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

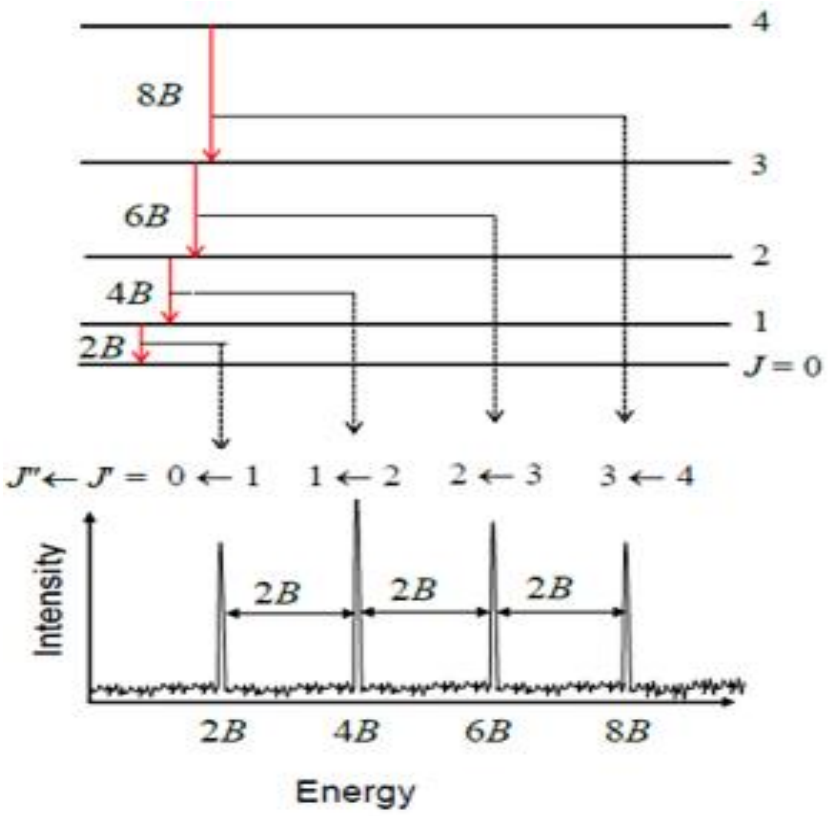
$$= B(J^2 + 3J + 2 - J^2 - J)$$

$$= 2B\,(J+1)\ cm^{-1}$$

لذلك عند دراسة الجزيئات الخطية التي تمتلك عزوما ثنائية القطب في منطقة المايكروويف يظهر طيفا مكونا من سلسلة من الخطوط المتتابعة عند ترددات مقدارها 2B, 4B, 6B

وتكون هذه الخطوط مفصولة عن بعضها بمسافة ثابتة 2B وكما في الشكل:-

Spectroscopy



Spectroscopy

شدة الخطوط الطيفية :

وكما ذكرنا سابقا فأن الشدة النسبية للخطوط الطيفية تعتمد على

أ- **احتمالية انتقال الجزيئات:** وهذه تعتمد على قواعد الانتقال وهي $\Delta J=\pm 1$ فقط حيث ان الانتقالات $\Delta J = \pm 2$ او $\Delta J = \pm 3$ غير مسموح بها وان الاحتمالية لها تكون صفر.

وفي الحالة الاولى اي $\Delta J=\pm 1$ فأن الاحتمالية تكون متساوية اي ان احتمالية انتقال الجزيئة من $J=0$ الى $J=1$ هي نفسها لو انتقلت الجزيئة من $J=1$ الى $J=2$. لذلك تكون شدة الخطوط الطيفية معتمدة على العامل الثاني وهو:

ب- **تعداد المستويات** : ان عدد الجزيئات بصورة عامة يمكن ان يستنتج من قانون التوزيع لبولتزمان وهو:-

$$\frac{N_J}{N_i} = e^{-\Delta E/kT}$$

وعند الانتقال من $J=0$ الى $J=1$ يكون:

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-(E_J-E_0)/kT} = e^{-E_J/kT}$$

حيث ان:

N_J = عدد الجزيئات في المستوى J

N_0 عدد الجزيئات في المستوى الواطئ (المستقر)

T= درجة الحرارة المطلقة ، k = ثابت بولتزمان

وعند التعويض عن طاقة الدوران مقاسة بـ cm^{-1} في المعادلة اعلاه

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-Bhc\,J(J+1)/kT}$$

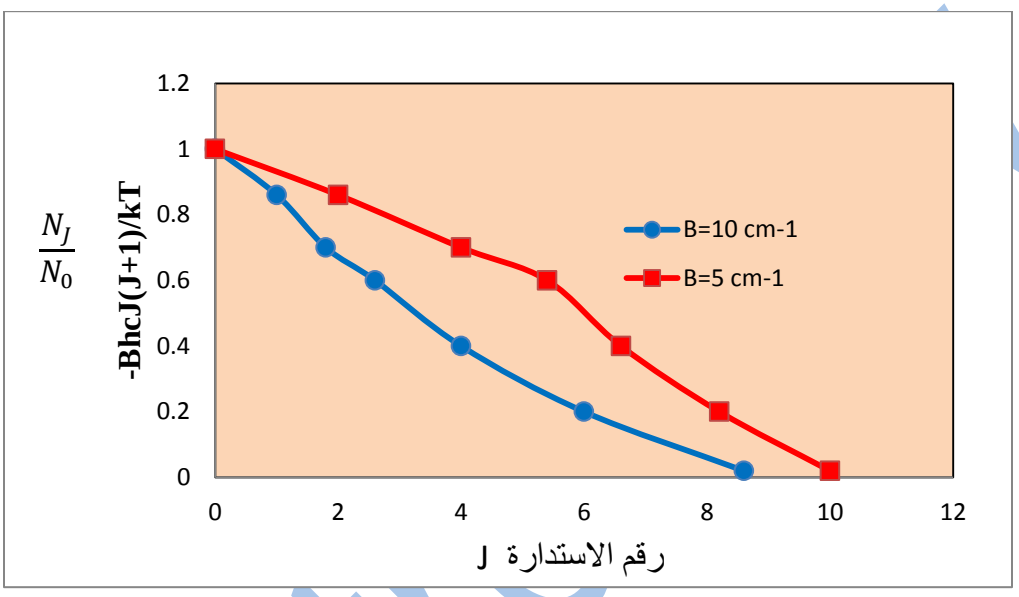
فلو أخذنا قيمة $B = 2cm^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة 300K يكون:

Spectroscopy

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-\frac{2(6.63\ x\ 10^{-34})\ (3\ x\ 10^{10}\ )1(1+1)}{1.38\ x\ 10^{-23}\ x\ 300}} = e^{-0.019} = 0.98$$

وهذا يعني ان عدد الجزيئات يكون متساويا تقريبا.

ويمكن أن توضح العلاقة البيانية بين عدد الجزيئات النسبي وعدد الكم J بالرسم:-

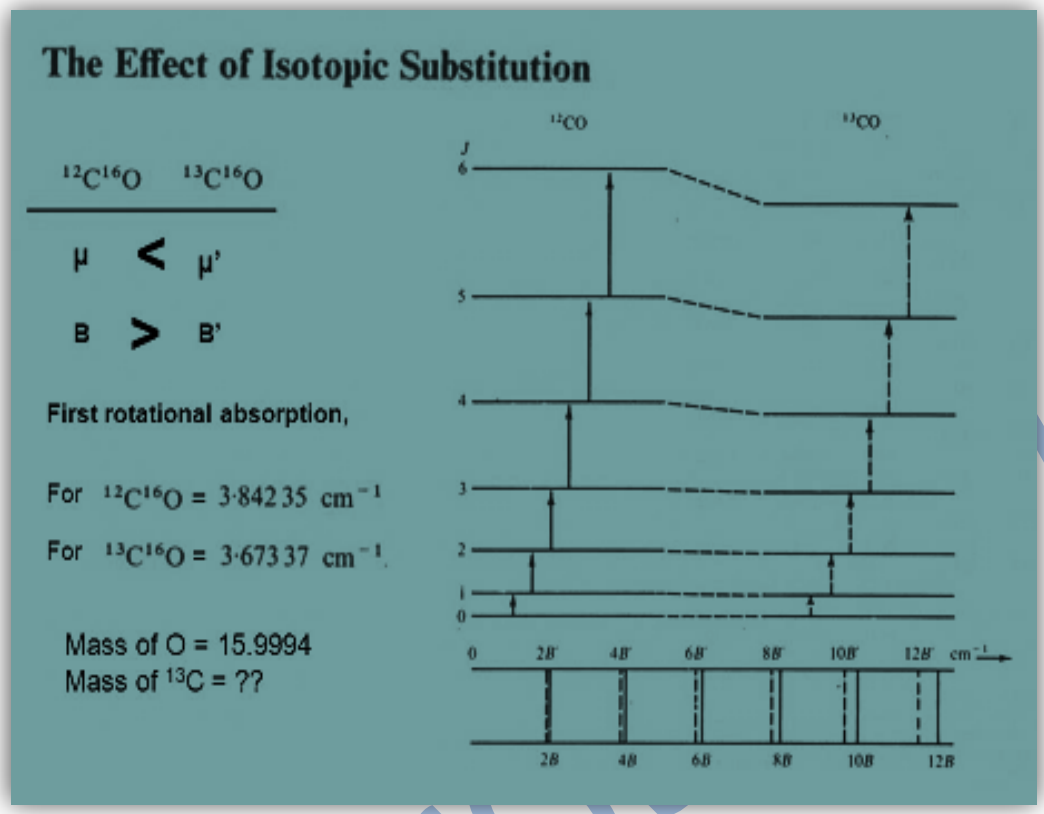


تأثير الابدال النظـــــــائري: *Effect of Isotope substitution*

عند ابدال ذرة معينة في الجزيئة بنظيرها فأن المسافة البينية لا تتغير الا ان التغير يحصل في الكتلة الكلية وبذلك يتغير عزم القصور الذاتي وكذلك قيمة B.

فمثلا جزيئة CO فعند تحويل $C^{12}\ O^{16}$ الى $C^{13}\ O^{16}$ ستحصل زيادة في الكتلة و زيادة في I ونقصانا في B وينعكس هذا التغيير على مستويات الدوران في الجزيئة كما موضح في الشكل الذي يبين تأثير الابدال النظائري على مستويات الطاقة وبالتالي يؤثر على طيف الدوران لجزيئة ثنائية الذرة مثل احادي اوكسيد الكاربون حيث نلاحظ ازدياد الفرق بين B و B^- .

وبذلك يمكن ان نقول أن دراسة المايكروويف تفيد في حساب الاوزان الذرية المضبوطة.



استخدام الابدال النظائري في حساب الأوزان الذرية المضبوطة:

لقد وجد أن الامتصاص الاول للدوران لجزيئة $C^{12}O^{16}$ هو ٣.٨٤٢٣٥ سم$^{-1}$ والتي تمثل قيمة $2B$ وبالتالي فأن B يساوي ١.٩٢١١٨ سم$^{-1}$.اما في حالة الجزيئة $C^{13}O^{16}$ فأن قيمة $2B' =$ ٣.٦٧٣٣٧ سم$^{-1}$ وبالتالي يكون $B' =$ ١.٨٣٦٦٩ سم$^{-1}$ وبذلك يصبح لدينا :-

$$\frac{B}{B^-} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \cdot \frac{8\pi^2 I^- c}{h} = \frac{I^-}{I} = \frac{\mu^-}{\mu} = \frac{1.92118\ cm^{-1}}{1.83669\ cm^{-1}} = 1.046$$

حيث اعتبرنا ان r ثابتة وان μ هي الكتلة المختزلة.

ولو اخذنا كتلة الاوكسجين على انها ١٥.٩٩٩٤ وكتلة الكاربون ١٢ سيكون:

$$\frac{\mu^-}{\mu} = 1.046 = \frac{15.9994\ m^-}{15.9994 + m^-} x\ \frac{12 + 15.9994}{12x15.9994} =$$

$m^- = 13.0007$ حيث m^- كتلة ذرة الكاربون ١٣

الدوار المرن (الغيرالصلد) *Non Rigid Rotor*

لقد لاحظنا ان طيف الدوران للجزيئة الصلدة ذات الذرتين هو عبارة عن خطوط متتالية مفصولة عن بعضها بمسافة ثابتة مقدارها $2B$. إلا أننا بهذا الافتراض (دوران صلد) قد أهملنا تأثير الاهتزاز بالنسبة لطول الاصرة الذي يحصل في مستويات الدوران العالية والذي يؤثر على عزم القصور الذاتي. لذا فأن مستويات الطاقة للدوران الحقيقي يجب ان يتضمن شيء اخر أو مصطلح اخر تصحح فيه المعادلة بحيث تشمل على ώ وهو تردد الاهتزاز.

أن تأثير الامتطاط (الاهتزاز) المركزي يصبح اكثر أهمية عند القيم العالية لـ J اي ان طول الاصرة يزداد بزيادة J . وهكذا نرى ان الاصرة الصلدة هي فرضية فقط وان جميع الاواصر لها قابلية المطاطية وان الزيادة بـ J تؤدي الى زيادة سرعة الدوران مما يؤدي الى زيادة البعد بين الذرات.

عندما تكون الحركة توافقية بسيطة (وهو تقريب جيد للحقيقة) يُعرف ثابت القوة على النحو الاتي:

$$k = 4\pi^2 ώ^2 c^2 \mu \ldots\ldots (1)$$

حيث ان ώ التردد الاهتزازي بوحدات سم$^{-1}$

وتصبح طاقة مستويات الدوران للدوار المرن الحقيقي كالاتي:-

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\,\pi^4 I^2 r^2 k} J^2(J+1)\ joules$$ بدلالة الجول

حيث k ثابت القوة، اما بدلالة الـ سم$^{-1}$ فتكون المعادلة:-

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2\ \ cm^{-1}$$

D= ثابت الانحراف العمركزي وقيمته:

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 k c}\ cm^{-1} \ldots\ldots (2)$$

وبتعويض قيمة k من معادلة (١) في قيمة D معادلة (٢) نحصل على:

Spectroscopy

$$D = \frac{4B^3}{\acute{\omega}^2}$$

وتكون قيمة ώ عادة بحدود $1000\ cm^{-1}$

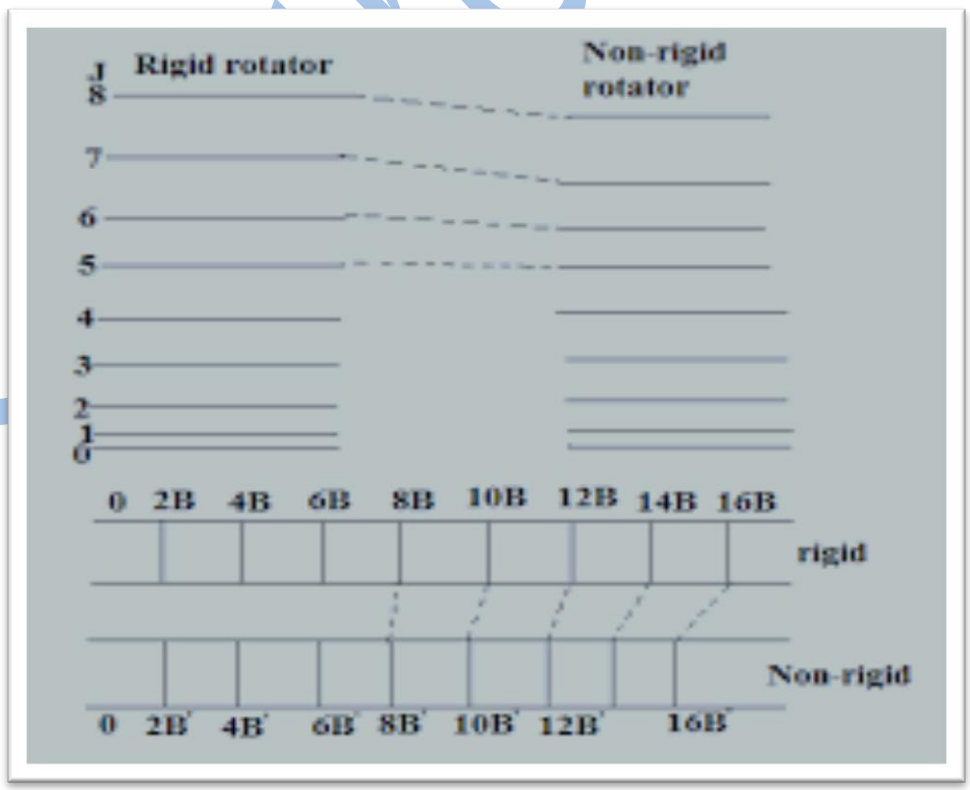
وتكون قيمة B عادة بحدود $10\ cm^{-1}$

وبذلك تصبح قيمة D بحدود ٠.٠٠١. وهذه القيمة تعد قليلة جدا بالمقارنة مع قيمة B . ونتيجة لذلك تكون قيمة حد التصحيح $DJ(J+1)^2$ عند التحول من الدوار الصلد الى الدوار المرن قليلة جدا (وتهمل عادة) عندما تكون قيمة J قليلة. ولكن عندما تكون J عالية (عشرة فما فوق) تصبح قيمة حد التصحيح ذات أهمية اذ يبدأ عند الانخفاض في قيم طاقة خطوط الامتصاص الطيفية للدوران المرن بالمقارنة مع مستويات الطاقة للدوار الصلد نفسها.

وعليه يمكن كتابة معادلة الطاقة التي تمثل الانتقال من J الى J+1 كالاتي:

$$\epsilon_{J+1} - \varepsilon_J = B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] - D[(J+1)^2(J+2)^2 - J^2(J+1)^2]$$

$$= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad cm^{-1}$$



الجزيئات متعددة الذرات Polyatomic Molecules

ويمكن تصنيف الجزيئات حسب القيم النسبية لعزوم القصور الذاتي الرئيسية الثلاث الى :-

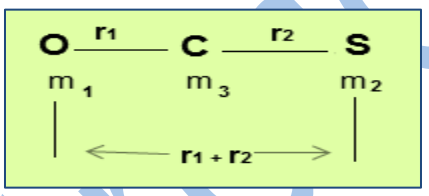
أ- الجزيئات الخطية Linear Molecules

ب- الجزيئات كروية القمة Spherical Top Molecules

جـ- الجزيئات متماثلة القمةSymmetric Top Molecules

د- الجزيئات غير متماثلة القمة Asymmetric Top Molecules

وسنناقش الجزيئات الخطية فقط مثل OCS ، CS_2 ، الاستيلين وغيرها. وفيها يكون $I_C=I_B$ ، $I_A = 0$. وبذلك تستخدم نفس المعادلات المطبقة في حالات الجزيئات الخطية ثنائية الذرة حيث تكون المسافة الفاصلة بين كل خطين تساوي 2B معدلة بثابت التشوه.



فلو أخذنا مثالا OCS ، فيكون عزم القصور الذاتي لجزيئة ثلاثية الذرة خطية هو:-

$$I = \frac{m_1\, m_3}{m} r_1^2 + \frac{m_2\, m_3}{m} r_2^2 + \frac{m_1\, m_2}{m} (r_1 + r_2)^2$$

$$m = m_1 + m_2 + m_3 \quad \text{حيث}$$

ولغرض حساب قيمة r_1 , r_2 اي طول الاصرة S-C, O-C يجب ادخال الابدال النظائري لكل من الجزيئتين O^{16}-C^{12}-S^{32} ، O^{16}-C^{12}-S^{34} وايجاد قيم ثابت الدوران لكل منهما (على اعتبار ان الجزيئة صلدة) ثم استخراج قيم I من المعادلة :-

$$B = \frac{h}{8\pi^2\, I\, c}$$

$$B_{OCS^{32}} = 0.0202868\, cm^{-1} \;;\; I = 138 \times 10^{-40}\, gm.cm^2$$

$$B_{OCS^{34}} = 0.197910\, cm^{-1} \;;\; I^- = 141.1 \times 10^{-40}\, gm.cm^2$$

Spectroscopy

ومن معرفة قيم عزم القصور الذاتي والفرضية القائلة بأن أطول الاواصر لا تتغير عند الابدال النظائري يمكننا أن نحسب:

$$r_1 \ or \ r_{CS^{32}} = 1.61 \mp 0.001 \ A^{\circ}$$

$$r_1 \ or \ r_{CS^{34}} = 1.559 \mp 0.001 \ A^{\circ}$$

اما بقية الجزيئات فيكون حلها معقد وغير مطلوب في الوقت الحاضر.

تطبيقـــــات المايكروويف

١- الحساب المضبوط لقيم B والتي تقود الى حساب اطوال الاواصر وعزم القصور الذاتي.

٢- يمكن التوصل لدراسة حيود الجزيئة عن شرط الدوار الصلد المثالي بحساب ثابت التشويه D والذي يؤدي الى قياس ثابت القوة الجزيئي التقريبي (k) من خلال ώ.

٣-دراسة الابدال النظائري للجزيئات يمثل احدى الطرق الدقيقة في حساب الكتل الذرية النسبية.

أمثلة محلولة في الاطيـــــاف الدورانية

مثال (١): أحسب الكتلة المختزلة وعزم القصور الذاتي لجزيئة HCl بأستعمال متوسط المسافة البينية $1.275A^0$. ثم احسب الطاقة E للمستوي J=1 علما ان الاوزان الذرية لكل من الهيدروجين والكلور هي ١.٠٠٧٨ و ٣٤.٩٦٨٨ غم. مول$^{-1}$.

$$\mu = \frac{m_1 \, m_2}{m_1 + m_2}$$

$$= \frac{(1.0078 \times 10^{-3} \, kg.mol^{-1})(34.9688 \times 10^{-3} \, kg.mol^{-1})}{[(1.0078 + 34.9688) \times 10^{-3} \, kg.mol^{-1}] \, (6.022 \times 10^{23} \, mol^{-1})}$$

$$= 1.626 \times 10^{-27} \, kg$$

$$I = \mu \, r^2 = 1.626 \times 10^{-27} kg)(1.275 \times 10^{-10} \, m)^2$$

$$= 2.644 \times 10^{-47} \, kg.m^2$$

$$E = \frac{h^2}{8 \, \pi^2 \, I_B} \, J(J+1) = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \ J \, s)^2}{8 \, \pi^2 \, (2.644 \times 10^{-47}) kg.m^2} (2) = 4.206 \times 10^{-22} J$$

Spectroscopy

مثال (٢): احسب العدد النسبي للجزيئات لأول خمس مستويات دورانية لجزيئة HCl عند 300K اذا علمت ان B= 10.4398 cm^{-1}

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-Bhc\,J(J+1)/kT}$$

$$= e^{-\frac{(10.44\ cm^{-1})(6.62\times10^{-34}\ J.s)(3\times10^{10}\ cm.s^{-1})(2)}{1.38\times10^{-23}\ J.K}} = 0.95$$

هذا للانتقال الاول J=1 ومن ثم نعوض عن J=2 و J=3 وهكذا

مثال (٣): اظهر الطيف الدوراي لجزيئة HCl سلسلة من الخطوط الطيفية مفصولة عن بعضها بمقدار 20.6 cm^{-1} . احسب عزم القصور الذاتي والمسافة البينية بين الذرتين بوحدة المتر.

$$2B = 20.6 cm^{-1} \rightarrow B = 10.3\ cm^{-1} = 10.3\ x10^{2}\ m^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 B\,c}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\ kg\,m^2\,s^{-1}}{8\times\left(\frac{22}{7}\right)^2\times(10.3\times10^{2}\ m^{-1})(3\times10^{8}\ ms^{-1})} = 2.655\times10^{-47}\ kg\,m^2$$

$$I = \mu r^2 \rightarrow r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{((1.008)(35.5))\times10^{-3}\ kg}{(1.008+35.5)\times10^{-3}\ kg(6.02\times10^{23})} = 1.628\times10^{-27}\ kg$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.655\ kg\,m^2}{1.628\times10^{-27}\ kg}} = 1.276\times10^{-10}\ m$$

Spectroscopy

تمـــــارين غير محلـــــولة (واجب بيتـــــي)

مثال (٤): انبعثت عن بروميد الهيدروجين سلسلة من الخطوط في منطقة المايكروويف وكانت المسافة الفاصلة بين الخطوط ١٦.٩٤ سم$^{-1}$ احسب عزم القصور الذاتي للجزيئة (الاوزان الذرية لكل من H و Br هي ١.٠ و ٧٩.٩٢ غم. مول$^{-1}$ على التوالي؟

مثال (٥): أحسب الكتلة المختزلة وعزم القصور الذاتي لجزيئة NaCl بأستعمال متوسط المسافة البينية $2.36A^{0}$. علما ان الاوزان الذرية لكل من الصوديوم والكلور هي ٢٣ و ٣٥ غم . مول$^{-1}$ على التوالي .

Spectroscopy