



محاضرات في

الأطياف الجزيئية

(molecular spectra)

dr / hussien mohammed

الفصل الأول
أساسيات عامة لعلم الأطياف

مقدمة

الطيف عبارته عن صورته مجموعه من الاشاعات مرتبه في اتجاه معين حسب اطوال موجاتها وان الطيف الذي تسجله الاجسام هو نتيجة لحدوث تفاعل بين الاشاعات الكهرومغناطيسية وبين مكونات المادة بحيث ينتج عن هذا التفاعل تغيرات في الطاقة يمكن تسجيلها هذا التفاعل له نوعان ؛ احدهما ناتج من تفاعل المجال الكهربائي المتذبذب *escillating* للفوتون مع شحنة كل من الالكترون او الانويه ؛ وهذا يؤدي الى حدث امتصاص لأشعة ذات تردد *frequency* محدد. والنوع الثاني ؛ عندما يمتلك الجزيء قوة قطبيه؛ فان التفاعل قد يحدث مع المجال المغناطيسي المتذبذب *oscillating* الذي يصحب حركه الفوتون ؛ وامتصاص الطاقة ذات التردد *frequency* المحدد ينتج لنا ما يسمى باسم التآرجح المغناطيسي *magnetic resonance*؛ هذا التفاعل يترتب عليه انتقالات للإلكترون مصحوبه بتغير اتجاه القوة المغناطيسية ؛ او مصحوبه بأعاده توجيهه *reorientation* النواة والمغناطيسية *magnetic*؛ هذه التأثيرات تسمى "التآرجح الالكتروني المغناطيسي"؛ والتآرجح النووي المغناطيسي *electron and nuclear magnctic tesaonce*.

هذا ولاشك احد النتائج الهامه للنظرية الكمييه وتطبيقاتها في الاشاعات الكهرومغناطيسية. ولقد ثبت ان الأشعة عبارته عن موجات تتكون من وحدات ان كل شعاع يتكون من وحدات ابعادها "ذ×بلا" حيث "ذ" عبارته عن تردد الشعاع . "بلا" عبارته عن ثابت بلانك؛ والوحدة هي

الفصل الأول

أساسيات عامة لعلم الأطياف

General feature of spectroscopy

تعتبر الاطياف الجزيئية لدي العاملين في مجال الكيمياء الفيزيائية وبقية العلوم الكيميائية والتجريبية وسيله عمليه في ايجاد التراكيب الجزيئية (الهيئات التركيبية واطوال وزوايا الروابط او الاواصر) وترددات الاهتزاز وديناميكية الجزيئات. ففي الكيمياء الحركية مثلا نستخدم التقنية الطيفية في متابعه تراكيز المواد المتفاعلة مقابل الزمن. كما يستخدم العاملون في مجال الكيمياء العضوية والملاعضويه اطياف الرنين المغناطيسي ويعتبرونها مفتاح العون في دراسات ايجاد التراكيب.

ويزداد استخدام الاطياف من قبل الباحثين في علوم الكيمياء الحياتية في دراسة تراكيب و ديناميكية الجزيئات البايولوجيه . ويلجا الباحثون في مجال التحليل الكيميائي الى الاطياف لمعرفة مكونات النماذج . وسوف نتكلم بدرجة من التفصيل عن الاساس النظري لكل نوع من انواع الاطياف وذلك في الفصول القادمة اما الان فسوف نركز اهتمامنا على طبيعة الأشعة الكهرومغناطيسية وتفاعلها مع المادة (وهو اساس نشوء الاطياف) ثم نستعرض الخطوط الطيفية من حيث شدتها وشكلها والعوامل التي تؤثر عليهما

1-2 الأشعة الكهرومغناطيسية: electromagnetic radiation

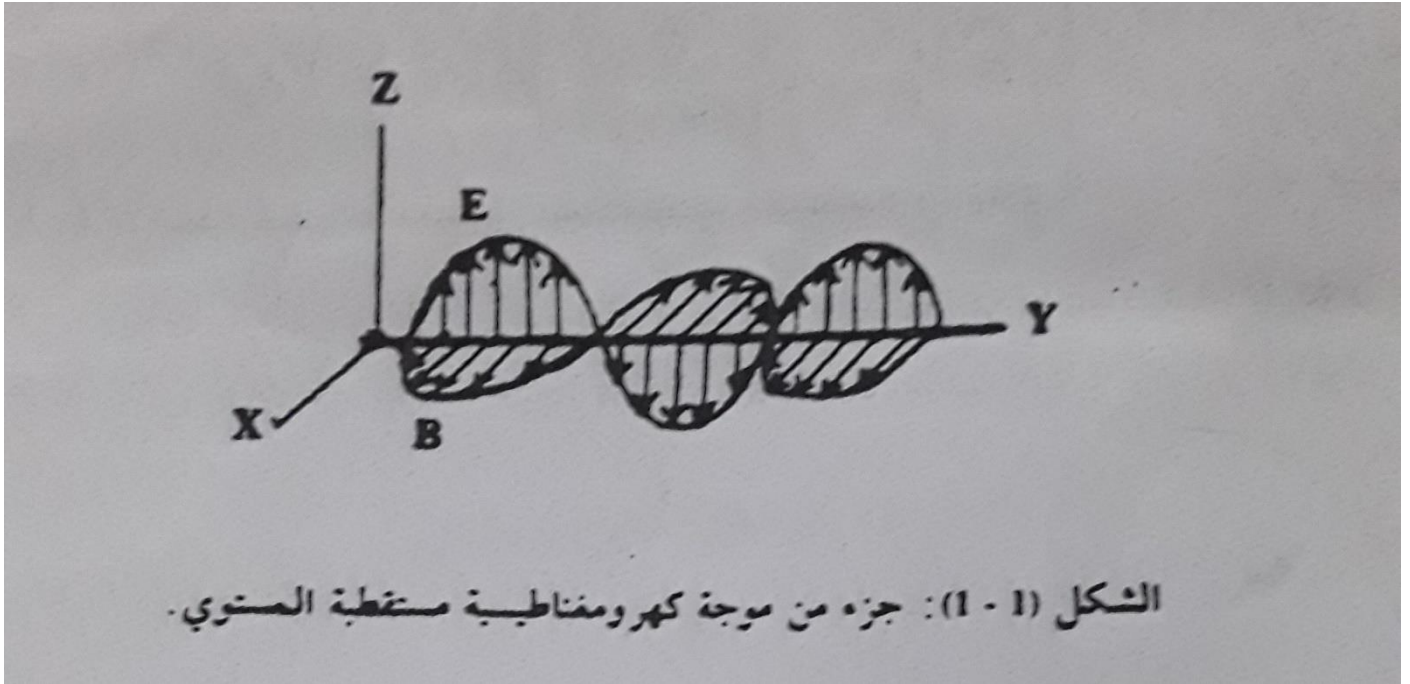
لاحظ توماس يونغ في عام 1801 تداخل الضوء interference of light عندما عانى سيل من الضوء حيودا diffraction عند ثقب صغير وهذا السلوك يعكس الطبيعة الموجبة للضوء وتتضمن الموجه اهتزازا في حيز space وفي زمن. والسؤال الذي يطرح نفسه الآن هو: "ما هي الكمية الفيزيائية المهتزة في موجه ضوئية"؟ جاء الجواب من قبل ماكسويل في عام 1860 بعد اشتقاقه لمعادلات تفاضلية أساسية للكهربائية والمغناطيسية. فقد تنبأت هذه المعادلات شيئا لم يكن معروفا آنذاك نصيغه كالاتي "تبعث الشحنة الكهربائية المعجلة طاقة بشكل موجات كهرومغناطيسية تسير بسرعة v_{cm} في حيز مفرغ vacuum حيث :

$$v_{cm} = (4 \pi \epsilon_0 \times 10^{-7} \text{ N s}^2 \text{ C}^{-2})^{-1/2} \dots(1-1)$$

و عند تعويض القيمة العملية لنفاذية الحيز المفرغ، ϵ_0

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

في معادلة (1-1) سنحصل علي قيمة ل v_{cm} مساوية $2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ وهذه تمثل القيمة العملية لسرعة الضوء في حيز مفرغ . وهكذا فقد اقترح ماكسويل بان الضوء يتكون من موجات كهرومغناطيسية وهذه الموجات تتكون من مجالين مهتزتين Oscillating fields كهربائي ومغناطيسي . وان متجهي vectors هذين المجالين E و B يكونان عموديين علي بعضهما البعض وكذلك عموديين علي اتجاه مسار الضوء كما يوضحه الشكل (1-1) ادناه :



وكما هو واضح في الشكل بان y هو اتجاه مسار الموجات الكهرومغناطيسية . اما المتجهان فيعطيان قيم ل E و B عند نقاط علي المحور y في كل لحظة من الزمن ، وبمرور الوقت تتحرك القمم (peaks او crests) والمنخفضات (valleys او troughs) الي اليمين .

لا يعتبر الشكل (1-1) وصفا كاملا للموجه، لا نه يعطي قيما ل B و E فقط عندي نقاط على المحور y ولكن من اجل ان نوصف الموجه الكهرومغناطيسية بصوره كامله يجب ان نعطي قيما للمتجهات الثلاثة لكل من E و B عند كل نقطه في منطقه من الحيز الذي تتحرك خلاله الموجه. ويقال الموجه المبينه في الشكل (1-1) بانها مستقطبه المستوى ويعني ذلك بان جميع متجهات E تقع في نفس المستوى.

نحصل على مثل هذه الموجه من تذبذب الالكترونات الى الخلف الى الامام في سلك مستقيم . في حين يعتبر الضوء المنبعث من مجموعه من الذرات او الجزيئات الساخنة (كضوء الشمس مثلا) غير مستقطب تتوزع فيه متجهات المجال الكهربائي باتجاهات مختلفة عند نقاط مختلفة من الحيز. و علي اية حال يبقي E للموجه غير المستقطبة عموديا علي اتجاه مسار الموجه.

يعرف الطول الموجي λ wavelength بأنه المسافة بين قمتين متتاليتين successive crests. اما الدورة cycle الواحدة فتمثل ذلك الجزء من الموجه الواقع بين اثنتين من القمم المتتالية (او بين اي نقطتين متتاليتين لهما نفس الطور phase). و يعرف تردد Frequency الموجه بأنه عدد الدورات المارة بنقطه معينه بوحده الزمن.

فاذا اجتازت v من الدورات نقطه معينه بوحده الزمن ، فان الزمن الذي تستغرقه دوره واحده للمرور بتلك النقطة هو $1/v$ وبذلك سنقطع القمه مسافه بوقت مقداره $1/v$. واذا كانت c تمثل سرعة الموجه ، عندئذ تكون المسافة مساوية للسرعة مضروبة بالزمن اي ان:

$$\lambda = c \left(\frac{1}{v} \right) \text{ او } \lambda v = c$$

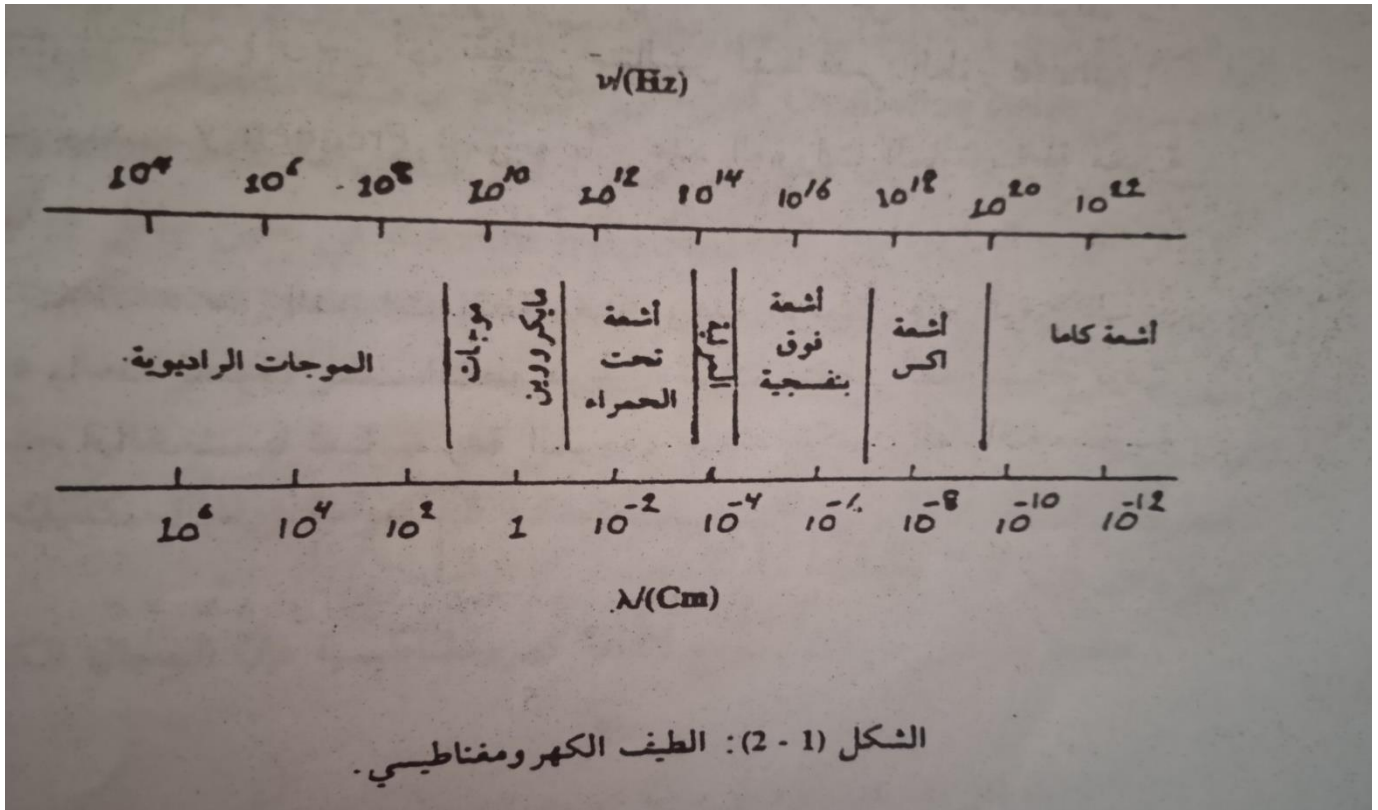
ويعطي التردد غالبا بوحدهات s^{-1} (مقلوب الثانية) والوحدات بالنظام الدولي تعطي التردد وحدات الهرتز (Hertz) وهي تكافئ s^{-1} ونذكر مضاعفات الهيرتز كالاتي :

$$1\text{GHz} = 10^9\text{Hz}, 1\text{MHz} = 10^6\text{Hz}, 1\text{KHz} = 10^3\text{Hz}, 1\text{Hz} \equiv 1\text{s}^{-1}$$

اما الوحدات الشائعة الاستخدام للطول الموجي هي الأنجستروم A° والمايكرومتر μm والنانومتر nm و نذكر العلاقة بينها كما يلي :

$$1\text{A}^\circ \equiv 10^{-8}\text{cm} = 10^{-10}\text{m}, 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}, 1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^0\text{A}$$

وهناك تعبير اخر يكثر استخدامه في علم الاطيف ، هو العدد الموجي wave number ν' وهو مقلوب الطول الموجي: $\nu' \equiv \frac{1}{\lambda}$ وغالبا يعبر عنه بوحدات cm^{-1} تكون العين البشرية حساسة للأشعة الكهرومغناطيسية ذات الطول الموجي المحصور ضمن المدى 400nm (الضوء البنفسجي) الى 750nm (الضوء الاحمر) يعطي الشكل (2-1) الطيف الكهرومغناطيسي وهو مدى الترددات و الاطوال الموجية للموجات الكهرومغناطيسية.



وقد اجري تقسيم الطيف الكهرومغناطيسي الى مناطق متنوعه لتسهيل التعامل معها ولكن في الحقيقة لا توجد حدود حاده بين المناطق المتجاورة.

تسير جميع ترددات الأشعة الكهرومغناطيسية (الضوء) بنفس السرعة هي c وتساوي $2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ في حيز مفرغ. وإذا رمزنا لسرعه الضوء في المادة B بالرمز c_B فإن النسبة c/c_B لتردد معين من الضوء تمثل تعبيراً يعرف بمعامل الانكسار (n_B) tractive index للمادة B لذلك التردد. وندون أدناه بعضاً من قيم n_B عند درجه حراره 25°C وضغط جو واحد 1atm . و للضوء الاصفر للصوديوم بطول موجي 5893°A

الهواء	الماء	البنزين	الايثانول	ثنائي كبريتيد الكربون CS_2	ثنائي يوديد الميثان CH_2I_2	كلوريد الصوديوم	الزجاج
1.0003	1.33	1.50	1.36	1.63	1.75	1.53	1.9-1.5

ويستخدم الباحثون في مجال الكيمياء العضوية معامل الانكسار كخاصية مقاسه لتساعدهم في تشخيص السائل .

ان مرور الضوء من ماده الى اخرى يؤدي الى انكساره بسبب الاختلاف في السرعة في المادتين. اما مقدار الانكسار فيعتمد على نسبه سرعتي الضوء في المادتين وبالتالي فهو يعتمد على معاملات الانكسار للمواد .

تعني حقيقه اعتماد n (معامل الانكسار) لماده على التردد ν ان الضوء ذا الترددات المختلفه ينكسر بمقادير مختلفه. وهذه الحقيقه تساعدنا في فصل او تشتيت الموجة الكهرومغناطيسية الحاوية على العديد من الترددات الى مكوناته الترددية. وكمثال على ذلك هو تشتت الضوء الابيض بواسطه الموشور prism الزجاجي الى الالوان: الاحمر، البرتقالي، الاصفر، الاخضر، الازرق، البنفسجي.

ان ما ذكرنا لحد الان حول الأشعة الكهرومغناطيسية يتمثل بإعطاء الصورة الكلاسيكية عن الضوء، وعلي اية حال، اقترح اينشتين في عام 1905 بان التفاعل

بين الأشعة والمادة يمكن فهمه بصورة مثلى عندما نتصور وجود طبيعة جسيمية
particle nature للضوء، اي تكونه من كمات (فوتونات) وطاقتها الكمية الواحد
تساوي $h\nu$. وان اتجاه زيادة التردد في الشكل (1-2) هو اذن يمثل اتجاه ازدياد طاقته
الفوتونات.

وعلى الرغم من ان الصورة الكلاسيكية للأشعة الكهرومغناطيسية (بكونها ناتجة
من شحنه كهربائية معجله) تعتبر مناسبة لحاله توليد الموجات الراديوية waves
radio من قبل الكترونات متحركة بدرجة من الحرية في سلك معدني (تمتلك مثل
هذه الالكترونات مدى مستمرا continuous range من الطاقات المسموحة) الا
ان انبعاث او امتصاص الأشعة من قبل ذرات او جزئيات يمكن فهمه فقط بواسطه
فيزياء الكم quantum physics. حيث ان النظرية الكمية للأشعة تصور عمليه
انبعاث او امتصاص الفوتون كنتيجة للانتقال بين مستويين طاقيين مسموحين في ذره
او جزيئه.

1-3 تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة:

تتعامل التقنية الطيفية مع كل التفاعلات بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمادة. ومن
بين ما تضمنه هو امتصاص وانبعاث وتشتت الأشعة بواسطه المادة. تدعي
مجموعه الترددات الممتصة من قبل نموذج ب طيف امتصاص تلك المادة. وتشكل
الترددات المنبعثة طيف انبعاث. اما طيف الخطوط line spectrum فيحتوي على
ترددات منفصله discrete frequencies في حين يمثل وجود مدى مستمر من
الترددات بالطيف المستمر او المتصل continuous spectrum. فمثلا نجد ان
المواد الصلبة المسخنة تعطي طيف انبعاث مستقر كما هو الحال مع اشعه الجسم
الاسود. في حين يعطى الغاز المسخن عند ضغوط ليست عالية جدا طيف خطوط
تعود للانتقالات بين المستويات الطاقية المسموحة (وفقا لميكانيك الكم) لجزئيات
الغاز المستقلة.

عندما تعرض جزئيات نموذج لاشعه كهرومغناطيسية فان المجال الكهربائي للأشعة
سيسلط قوة (متغيره مع الزمن) على الشحنات الكهربائية (الالكترونات والنوى).
ومن اجل معالجه تفاعلات الأشعة مع المادة نحتاج الاستعمال ميكانيك الكم

وبالأخص معادله شرودنكر المعتمدة على الزمن، وطالما ان هذه المعالجة تتضمن تفاصيل رياضية معقدة فسوف لا نتطرق اليها و سنكتفي بذكر النتائج فقط .
توضح معالجه ميكانيك الكم بان تعريض جزيئات في حالة استقرار m الأشعة الكهرومغناطيسية قد يسبب في امتصاصها لفوتون ذا تردد ν ناقلا اياها الى حالة طاقية اعلى n . يتم هذا في حالة كون تردد الأشعة الممتصة يحقق المعادلة:

$$E_n - E_m = h\nu$$

كما هو واضح في الشكل (أ3-1)

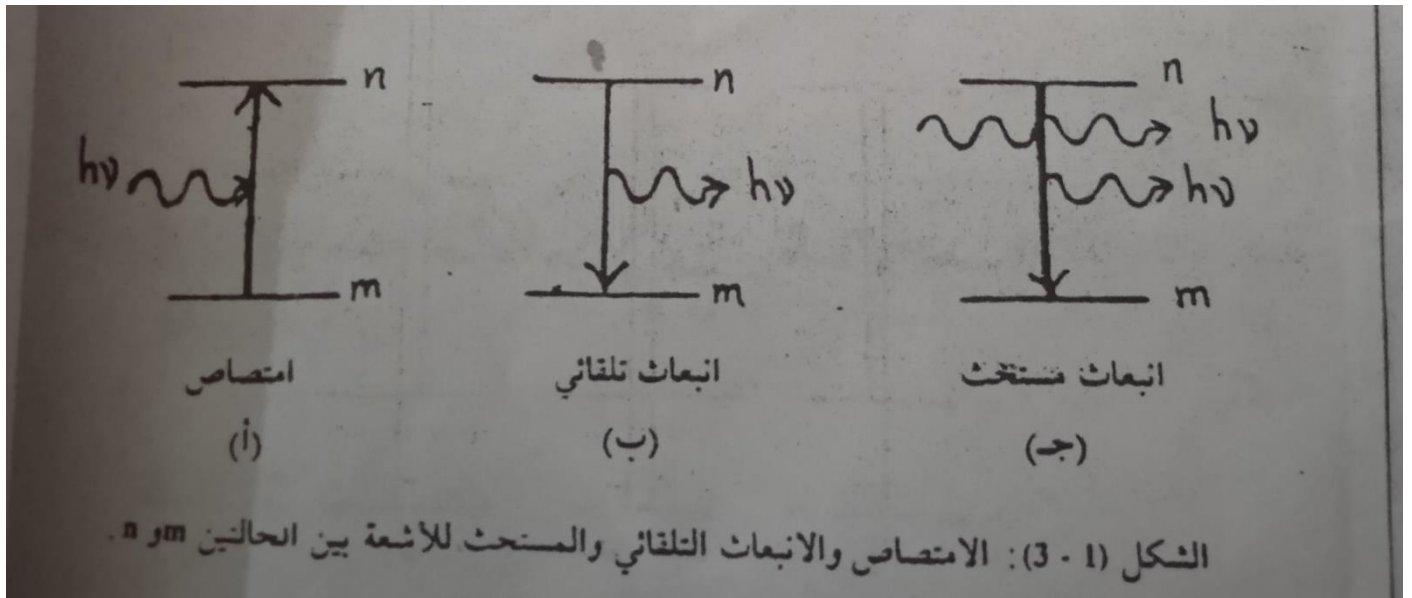
ان وجود جزيئة في حالة استقرار n (وبغياب الأشعة) يمكنها ان تنتقل تلقائيا spontaneously الي الحالة الطاقية الأوطأ m باعثه فوتون بتردد يحقق المعادلة

$$E_m = h\nu - E_n$$

وهذا يدعي بالانبعاث التلقائي للأشعة (لاحظ الشكل (ب3-1)). اما عند تعريض جزيئة في الحالة n الي اشعة كهرومغناطيسية ذات تردد ν يحقق المعادلة

$$E_n - E_m = h\nu$$

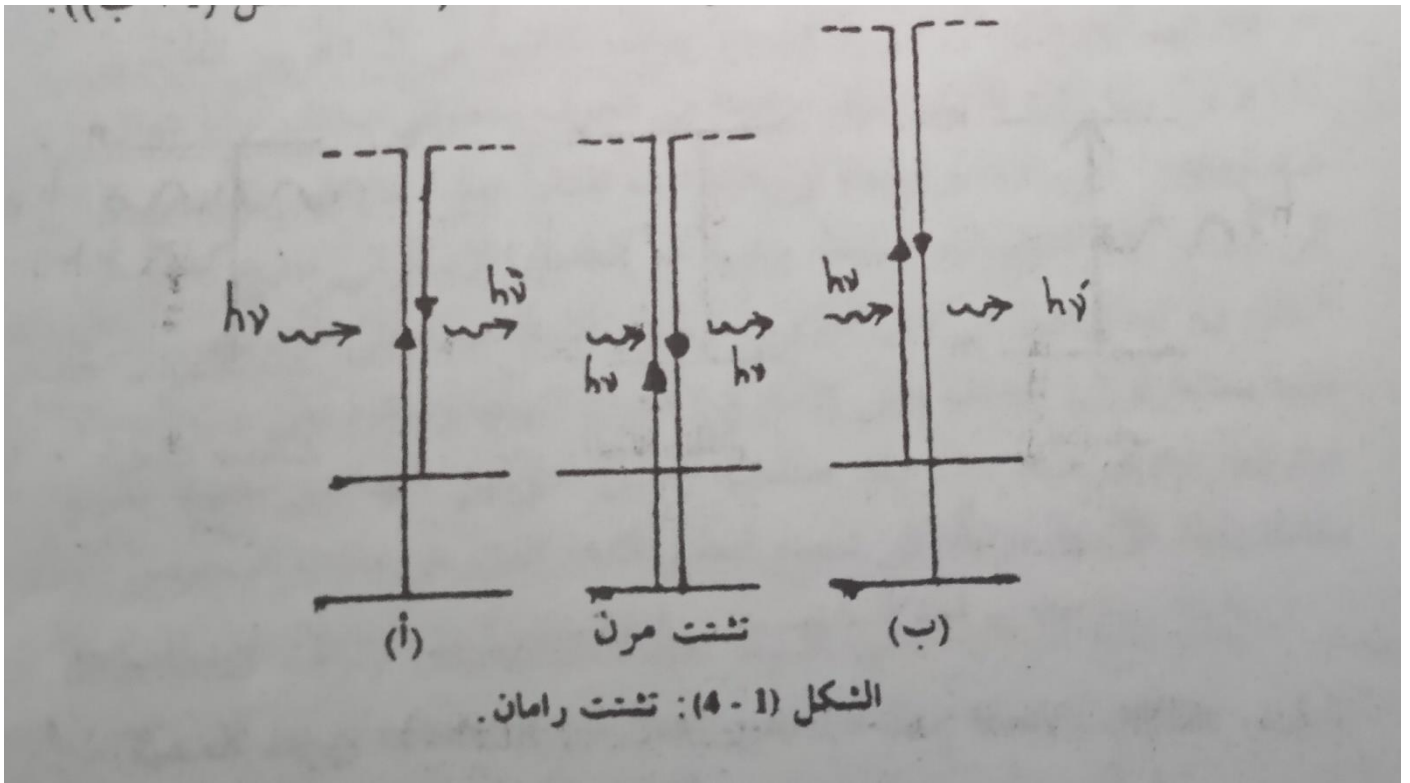
انبعاث فوتون بتردد ν . ويدعي الانبعاث الحاصل نتيجة للتعريض للأشعة الكهرومغناطيسية بالانبعاث المستحث stimulated emission (لاحظ الشكل (ج3-1))



وكما هو معروف من حسابات ميكانيك الكم ، اعابر الحالات الالكترونية electronic states لجزيئة متباعدة طاقياً عن بعضها البعض بدرجة اكبر مما للحالات الاهتزازية vibrational states واكبر بكثير مما للحالات الدورانية-rotational states.

تعود الانتقالات بين الحالات الالكترونية الجزيئية الي الامتصاص في منطقتي المرئية والفوق البنفسجية . اما الانتقالات الاهتزازية فتعود الي الامتصاص في منطقة الاشعة تحت الحمراء ، والاطياف الناتجة هي اطياف امتصاص الاشعة تحت الحمراء في حين تعود الانتقالات الدورانية الي الامتصاص في منطقة المايكروويف والاطياف المقابلة لها تعرف بأطياف امتصاص المايكروويف.

وعندما تنتشت scattered الاشعة الكهرومغناطيسية الساقطة علي نموذج فان ترددات جديدة ستظهر ، وذلك لان الفوتون سيكتسب او سيفقد طاقة خلال تصادمه مع جزيئات النموذج والطياف الناتج يعرف بطيف رامان Raman spectrum. واذا حدث تهيج للجزيئات بواسطة الضوء خلال التصادم فان الجزيئات سوف تسحب بعضاً من طاقة الفوتون وبذلك يظهر الضوء المنتشتت عند تردد اوطأ مما هو للضوء الساقط كما هو في الشكل (1-4أ). اما اذا كانت الجزيئات مسبقاً في حالة متهيجة قبل تصادمها مع الضوء الساقط عندئذ ستهدب الجزيئات طاقة وبالتالي فان الفوتونات الناشئة ستظهر كضوء ذا تردد اعلي في الاشعة المنتشتتة (لاحظ الشكل (1-4ب))



وقبل ان ننهي هذا الجزء ،نؤد ان نذكر هنا صوره مبسطه عن الليزرات lasers:

ان كلمه ليزر جاءت من الحروف الاولى للكلمات الإنجليزية التالية
amplification by stimulated

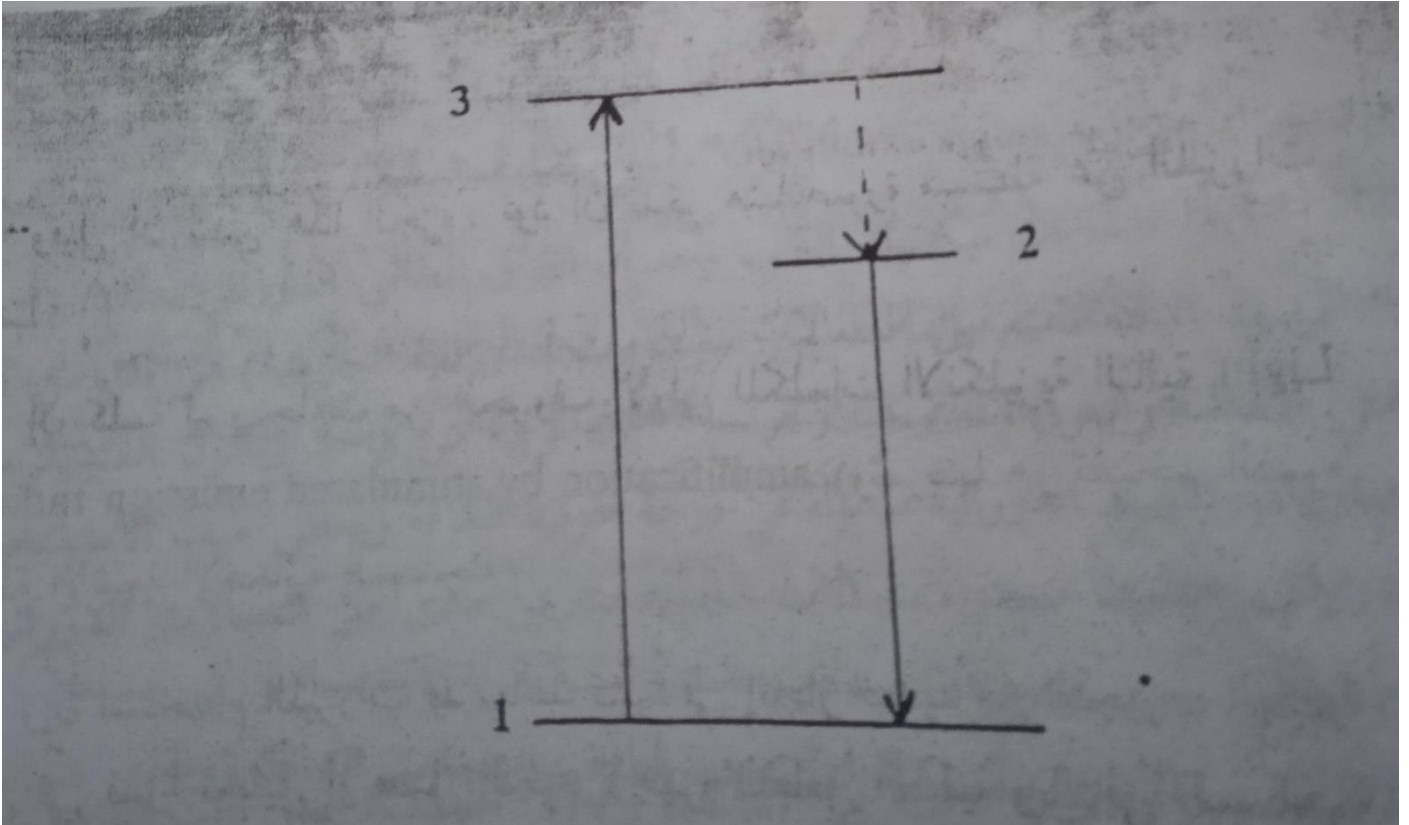
emission radiation light (وتعريفها هو تضخم الضوء بواسطة الأشعة
الانبعاثية المستحثه).

وان استخدام الليزرات قد ساعد كثيرا في انجاز العديد من التجارب الطيفية و حسن
في قدرة تحليل او فصل الحزم لأجهزه القياس الطيفية وبالتالي المساهمة في
الحصول على معلومات طيفية دقيقة. ان نعمل الليزر يتم بعد احداث انقلاب او تحول
في تعداد (او عدد) population inversion الجزيئات في النظام؛ (وهذه هي
حاله اللاتوازن وفيها عدد الجزيئات في الحالة المثيجه excited state اكثر مما
هو موجود في الحالة الدنيا lower-lying state) ولنرمز للتعداد والطاقة في
الحالتين (المثيجه والدنيا) ب N_2 و N_1 و E_2 و E_1 على التوالي (وان $E_2 > E_1$)
)، ولنفترض عندنا انقلاب في التعداد بحيث $N_2 > N_1$. والان ستقوم الفوتونات ذات
التردد ν_{12} والمساوي ل $(E_2 - E_1)/h$ المنبعثة تلقائيا من جراء نزول الجزيئات من
الحالة (2) الى الحالة (1) على حث stimulate جزيئات اخرى في الحالة (2)

على بعث emit فوتونات بتردد ν_{12} والنزول الى حاله (1) كما هو موضح بالشكل (3-1 ج) اعلاه .

ان الفوتونات ذات التردد ν_{12} قد تؤدي الى حدوث عمليه امتصاص absorption والانتقال من حالة (1) الى حاله (2) ولكن طالما ان النظام فيه $N_2 > N_1$ فهذا يعني ان الانبعاث المستحث سيكون هو السائد على عمليه الامتصاص وبالتالي سنحصل على تضخيم للاسعه ذات التردد

ينبعث الفوتون المستحث في نفس الطور مع الفوتون الذي انتج انبعاثه ويسير معه بنفس الاتجاه. ولكي نرى كيفيه حصول انقلاب التعداد وفعل الليزر laser action ننظر في المخطط التالي ؛ الذي فيه تظهر المستويات 1؛2؛3 المتضمنه في فعل الليزر :



و عند استخدام تفريغ كهربائي electric discharge او ضوء منبعث من مصباح وميضى flash lamp فانه يمكن لبعض الجزيئات ان تهيج من المستوى

الارضي ground - level (مستوى (1) الى المستوى (3)). واذ افترضنا ان المصير الاكثر احتمالا للجزئيات في المستوي (3) هو اعطاء طاقه بشكل سريع الى الجزئيات المحيطة والنزول الى المستوى (2) من دون انبعاث اشعه، واذ افترضنا ايضا ان الاحتمالية للانبعاث التلقائي من مستوى (2) الى المستوى الارضي (1) هي قليله جدا ، عندئذ سوف يزداد التعداد في المستوى (2) بسرعه وسيفوق ما هو موجود في المستوى الارضي (1) معطيا بذلك انقلابا في التعداد بين المستويين (1) و(2). ان نظام الليزر يكون موجودا في مجوف اسطوانى يمتلك مرآيا متوازية عند نهايتيه. وفي البداية تنبعث فوتونات قليله تلقائيا عند انتقال الجزئيات من (2) الى (1). وان الفوتونات المنبعثة بزوايه مع المحور الاسطوانى تخرج بعيدا عن النظام ولا تحتل دورا في فعل الليزر، اما الفوتونات المنبعثة على طول محور الليزر فإنها ستتحرك الى الخلف والى الامام بين المرآيا النهائية وستقوم على حث انبعاث فوتونات اخرى بتردد ν_{12} . وقد صممت احدي المرأتين النهائيتين بحيث تكون مقابله لنفاذ الأشعة جزائيا لكي تسمح لبعض اشعه الليزر من مغادره المجوف.

يعتبر نتاج الليزر احادي التردد monochromatic ، وموجه directional وشديد intense وموجاته متناسقة الطور (متلازمه) coherent ويوجد العديد من الليزرات و ان المواد المستخدمة في فعل الليزر قد تكون صلبه او سائله او غازا. اما التردد المنبعث فقد يقع في منطقه الأشعة تحت الحمراء او المرئية او الفوق البنفسجية.

4-1 شدة الخطوط الطيفية : Intensity of spectral lines

تتضمن الاطياف خطوطا لها شدات مختلفة، بعضها عالي الشده والآخر ضعيف. وهناك خطوطه نتوقع وجودها ولكنها لا تظهر على الاطلاق. انه من الصحيح ان الجزئية تمتلك مستويات طاقية مفصولة بمسافه طاقية ΔE ولكن في مثل هذه الحالات لا يشخص الامتصاص او الانبعاث عند تردد $\nu = \frac{\Delta E}{h}$. والان من اجل متابعه هذا التباين في شدة خطوط الاطياف وعدم ظهور بعض خطوط الامتصاص او الانبعاث لابد من دراسة علاقه الشده بعدد الجزئيات الموجودة في الحالات الطاقية المختلفة

وكذلك معرفه قدره الجزيئات علي امتصاص اوبعث الفوتونات.

1-4-1 عدد الجزيئات والشده: Population and Intensity

ما نلاحظه في علم الاطياف في الاغلب هو امتصاص او انبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية من مجموعه جزيئات عديده غازيه او سائله او صلبه. تحتل الجزيئات حالات طاقيه مختلفه وفقا لقانون التوزيع لبولتزمان Boltzman distribution. ويلاحظ الامتصاص من قبل حاله طاقيه معينه فقط عندما يوجد عدد من الجزيئات في تلك الحالة. ولنحاول متابعه عدد الجزيئات في الحالات الدورانية والاهتزازية و الإلكترونية تحت ظروف مألوفة: يعطي قانون التوزيع لبولتزمان عدد الجزيئات النسبي (او التعدد النسبي) للحالتين اوز كالتالي:

$$N_i/N_j = e^{-(E_2-E_1)kt} \quad \dots(2-1)$$

حيث N_i و N_j تمثلان عدد الجزيئات في الحالتين i و j . اما k فهو ثابت بولتزمان . وعند درجه حراره الغرفة يكون :

$$kt = 4.1 \times 10^{-21} \quad J = 0.026 \text{eV}$$

ومن حسابات ميكانيك الكم، وجد ان الفرق الطاقى الدوراني ΔE_{top} (او ما يدعى بالمسافة الطاقية الفاصلة بين المستويات الدورانية الجزيئية) هي اقل من kT عند درجه حراره الغرفة وبذلك تصبح $e^{-E_{\text{top}}/kt}$ قريبه من واحد ويكون العديد من مستويات التهيج الدورانية ما هوله في درجه حراره الغرفة ويعطي طيف الامتصاص الدوراني خطوطا نتيجة لانتقالات الجزيئات من مدى من الحالات الدورانية المأهولة.

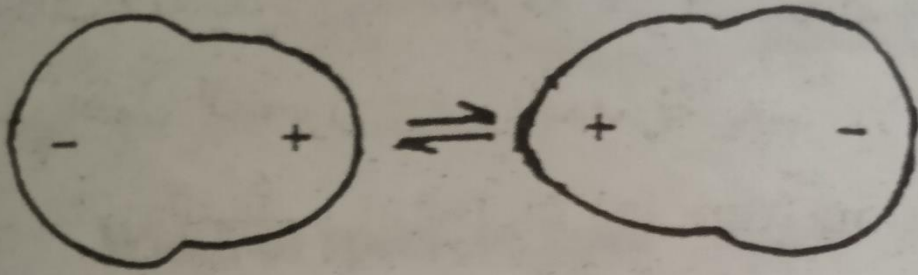
ان تردد الاهتزاز ν يساوي $(\frac{1}{2\pi})(k/\mu)^{1/2}$ حيث k يمثل ثابت القوه وتشير μ الى الكتله المختزله (او الكتلة المصححة reduced mass). ولجزيئات ثقيلة ثنائيه الذرة (مثل I_2 و Br_2) تعطي القيمة العاليه للكتلة المختزلة ترددا مقاربا ل 10^{10}s^{-1} وفرق طاقى اهتزازي ΔE_{vib} مساويا تقريبا ل 0.04eV وهو مقارب لقيمة kt عند درجه حراره الغرفة وعندئذ لجزيئات ثقيلة ثنائيه الذرة يوجد عدد لا باس به من الجزيئات في مستوى تهيج طاقى اهتزازي واحد او اكثر عند درجه حراره الغرفة

اما الحال مع جزيئات ثنائيه الذرة خفيفة نسبيا (مثل H_2, HCl, CO, O_2) فهي تمتلك تردد اهتزاز بحدود $10^{14} s^{-1}$ وفرق طاقي اهتزازي مقارب لـ $0.4 eV$ هذه القيمة هي اكبر بكثير من kt عند درجه حراره الغرفة وبهذا فان $e^{-E_{tob} / kt}$ سيكون صغيرا وستحتل جميع الجزيئات تقريبا المستوى الاهتزازي الاوطأ او مستوى اهتزاز حاله الاستقرار ground vibrational level عند درجه حراره الغرفة. وطالما ان الفرق الطاقي الالكتروني ΔE_{et} هو اكبر بكثير من kt عند درجه حراره الغرفة فانه بصورة عامه لا تحتل الجزيئات حالات التهيج الالكترونية عند درجه حراره الغرفة وبالتالي فان طيف الامتصاص الالكتروني يعطي خطوطا الناتجة من جزيئات في حالات الاستقرار الالكترونية Electronic ground states .

2-4-1 قواعد الاختيار: Selection Rules

ان الفكرة الأساسية هنا تتلخص كالآتي *تتولد موجة كهرومغناطيسية ذات تردد ν بواسطة ثنائي القطب الكهربائي Electric dipole المهتز عند التردد ν *. ولنرى كيف يتم تطبيق هذه الفكرة على انواع مختلفة من انتقالات الانبعاث او الامتصاص. أ- الانتقالات الدورانية :

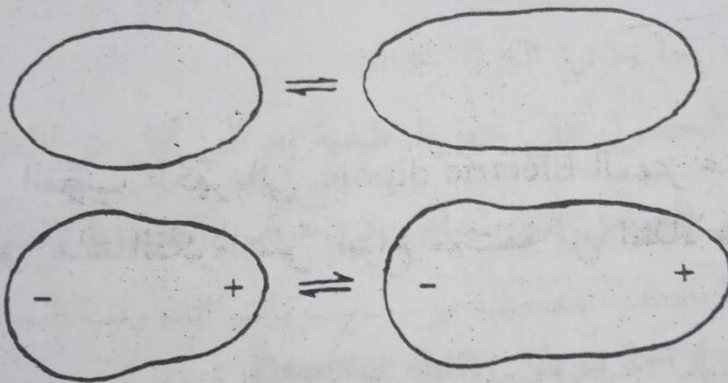
تظهر الجزيئات الحاوية على عزم دائمي ثنائي القطب permanent dipole moment عند دورانها كثنائي القطب المتموج fluctuating dipole (لاحظ الشكل (1-5)). وسوف لا يرى المراقب (او جهاز القياس) الموجود في مستوى الدوران ثنائي القطب المتموج عندما لا تحمل الجزيئية ثنائي القطب الدائمي وهكذا *يمكن للجزيئات التي تمتلك عزوم دائمية ثنائيه القطب فقط ان تبعث او تمتص أشعة من خلال الانتقال بين الحالات الدورانية المختلفة* .



الشكل (1 - 5): جزيئة قطبية دوارة

ب- الانتقالات الاهتزازية:

عندما يحدث امتطاط للروابط bond stretching او انحناء bending خلال عملية اهتزاز الجزيئية فان عزم ثنائي القطب قد يتغير وهناك بعض الاهتزازات لا تغير عزم ثنائي القطب الجزيئي (مثل حركة الامتطاط لجزيئات ثنائيته الذرة المتجانسة كجزيئه النيتروجين، لاحظ الشكل (1-6))، و سوف لا يكون هناك تفاعل مع، او بعث اشعه وهكذا* فالاهتزازات المصحوبة بتغيير عزم ثنائي القطب فقط يمكنها ان تنهيج بواسطه او تبعث اشعة كهرومغناطيسية*



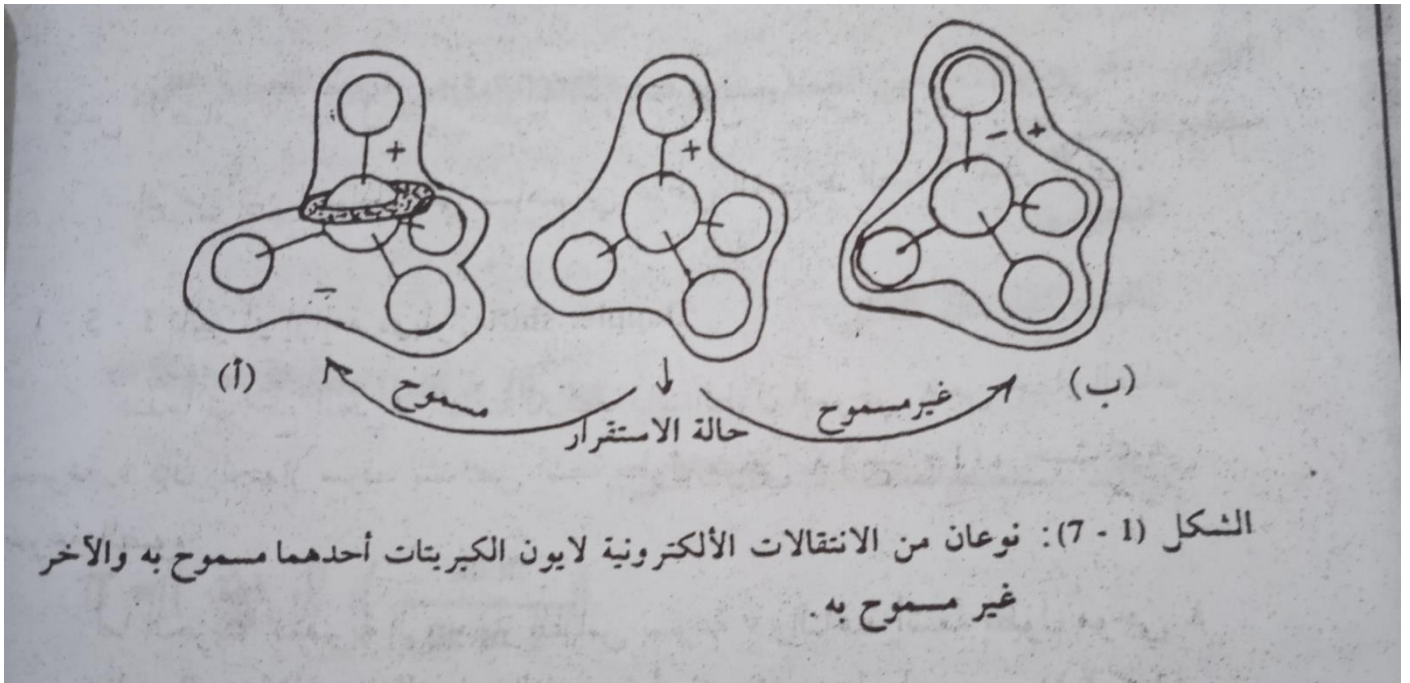
الشكل (1 - 6): الجزء العلوي يمثل جزيئة غير قطبية.

الجزء السفلي يمثل اهتزاز جزيئية قطبيه وهو مصحوب بتغيير عزم ثنائي القطب

ج- الانتقالات الإلكترونية:

ان عزم ثنائي القطب لجزيئة قد يتغير خلال التوزيع الالكتروني فاذا حدث اعاده توزيع الكترون بشكل متماثل او (بشكل متناظر symmetric) فسوف لا يكون هناك تغيير في عزم ثنائي القطب ويبقى الانتقال غير مسموحا به forbidden transition فمثلا في حالة ذره (التي قد لا تمتلك عزم دائمي ثنائي القطب) يعتبر الانتقال $S \rightarrow P_z$ مسموحا وذلك لا نه يعود الى الحركة غير المتماثلة للشحنة على طول المحور-z و بالمقارنة يعتبر الانتقال $2S \rightarrow 1S$ متماثلا و قيمه عزم الانتقال ثنائي القطب تساوي صفرا وبالتالي فان احتماليه الانتقال تساوي صفرا ويقال له بالانتقال غير المسموح به. وفي حاله الجزيئات، ينبغي ان نفتش عن نفس النوع من عزم الانتقال ثنائي القطب المصاحب لا عاده توزيع الشحنة

ولناخذ المثال الواضح في الشكل (7-1) بخصوص ايون SO_4^{2-} يعتبر الانتقال الذي يعطي الشكل (7-1أ) مسموحا (لأنه يمتلك عزم انتقال يشابه نوعيا لذلك العائد للانتقال $s \rightarrow p_z$ في حاله الذرة) في حين يمتلك الانتقال الثاني المشار له في الشكل (7-1ب) والذي يشابه الانتقال $s \rightarrow s$ في حاله الذرة عزم انتقال مساو للصففر وبذا فهذا الانتقال يكون غير مسموح به.



لقد ركزنا لحد الان على الاساسيات العامة التي يمكن ان تمتلكها الجزيئية لا عطاء

طيف انبعاث او امتصاص. و تعني كلمه الاساسيات العامة هنا قاعده الاختيار الجمالية. اما التغيرات المسموحة في عدد (او اعداد) الكم (s) quantum number لنظام فتشكل قاعده او قواعد الاختيار (s) selection rule النظام.

5-1 عرض الخطوط الطيفية: width of spectral lines

يعرف عرض الخط او الامتصاص الطيفي على اساس انه العرض الكلي المقاس عند منتصف الارتفاع وسنري هنا بعض الاسباب التي تجعل خطوط الامتصاص او الانبعاث تنتشر على مدى من الترددات.

تتضمن اجهزه قياس الاطياف على شق صغير ميكانيكي تمر من خلاله الأشعة قبل سقوطها على المشخص وان فتحة هذا الشق ليست ضيقه بدرجة متناهيه جدا ولذلك سوف يسمح لمدى من الترددات وليس لتردد منفرد بالمرور وبالتالي سيضيف توسعا الى العرض الطبيعي للخط الطيفي (ينشا العرض الطبيعي للخط الطيفي بسبب كون تعيين المستويات الطاقية للأنظمة الذرية او الجزيئية بصوره مضبوطة غير ممكن) ولا تستطيع اجهزه قياس الاطياف الحصول على خطوط طيفية بعرض اقل من العرض الطبيعي.

ان من بين العوامل التي تساهم في عرض الخطوط الطيفية نذكر الاتي

1-5-1 تأثير او ازاحه دوبلر: Doppler shift

عندما تتراجع الجزيئية الباعثة للأشعة ذات الطول الموجي λ من من جهاز القياس بسرعه v فان الجهاز سوف يشخص اشعه بطول موجي $\lambda (1 - v/c)$ ، حيث c هي سرعه الضوء.

ام الجزيئية المقتربة الى جهاز القياس بسرعه v والباعثة اشعه بطول موجي λ فسوف تظهر بالنسبة الى جهاز القياس الثابت وكأنها تبعث عند طول موجي $\lambda (1 + v/c)$ وكما هو معروف بان السرعة الجزيئية في الحالة الغازية قد تصل قيم عالية جدا لذا نتوقع من جهاز القياس ان يرى مدي من الاطوال الموجية (العائدة لمجموعه جزيئات عالية السرعة) في الضوء الذي يشخصه او يقيسه. فهناك جزيئات تتجه نحو جهاز القياس واخرى بعيده عنه، بعضها سريع واخرى بطيئة. وهكذا فان شكل

الخط الطيفي الذي يتم تشخيصه هو عبارته عن مظهر جانبي للامتصاص او الانبعاث الناتج من جميع إزاحات دوبلر في النموذج. ويعطي عرض $\Delta\lambda$ الخط الطيفي بوحدته الطول الموجي نتيجة لتأثير دوبلر كالاتي:

$$\Delta\lambda = \left(\frac{2\lambda}{c}\right)\left(\frac{2kt \ln 2}{m}\right)^{1/2} \dots(3-1)$$

و يزداد $\Delta\lambda$ مع ازدياد درجة الحرارة وهذا يعود الى ان الجزيئات ستمتلك مدى اوسع من السرعة الجزيئية .

ولأجل الحصول على خطوط بادني عرض ينبغي العمل مع النماذج عند درجات حراره واطئة ويكتسب توسع دوبلر للخطوط الطيفية اهمية تطبيقية في تعيين درجات الحرارة على سطوح الكواكب الفضائية وذلك من قياس قيم عرض خطوطها الطيفية

مثال :تبعث الشمس خط طيفي 677.4nm يعود للانتقال في Fe^{57} العالي التآين. وقد وجد ان عرض الخط يساوي 0.0053nm فما هي درجة الحرارة على سطح الشمس؟

الجواب:

نكتب كتله Fe^{57} كالاتي

$$m\text{Fe}^{57} = 56.94 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$$

والان نستخدم معادله (3-1) كالاتي:

$$T = \left(\frac{\Delta\lambda}{2\lambda}\right)^2 (mc^2 / 2k \ln 2)$$

$$= (0.0053\text{nm}/2 \cdot 677.4\text{nm})^2 \{9.45 \times 10^{-26} \text{kg} \times (2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1})^2 / 2 \cdot 1.381 \times 10^{-23} \text{jk}^{-1} \ln 2\}$$

$$= 6.8 \times 10^3 \text{K}$$

1-5-2 توسع العمر : lifetime broadening

عندما نقوم بحل معادلة شرودنكر لنظام يتغير مع الزمن فان هذا سيجعل تحديد طاقه المستويات الكمية لهذا النظام بصوره مضبوطة تامة غير ممكنة. فاذا قام نظام

بتغيير حالته بسرعه $t/1$ (مثلا اذا بقى نظام لزمان t) فان مستوياته الطاقية تكون غير واضحة (غير دقيقه) لمدى بحدود δE حيث ان:

$$\delta E = h/t \quad \dots(4-1)$$

ومن هذا يتضح انه اذا بقيت جزئيه متهيجه لفترة زمنيته t فان طاقتها بدلا من ان تكون E المضبوطة ستكون في اي مكان ضمن المدى حول δE الطاقة E اما اذا بقى النظام لزمان لا نهاية له (اي ان $t = \infty$) فانه في هذه الحالة فقط يمكن تحديد الطاقة بصورة مضبوطة.

ان العلاقة بين الكميتين العمر والطاقة لنظام تعكس مبدا اللادقه لهايزنبرغ Heisenberg uncertainty principle .

لا توجد حاله متهيجه بعمر لانهايي وبذا لا توجد حاله متهيجه تمتلك طاقه محدده بدقه وبالتالي تنتشر الخطوط الطيفية على مدي من الترددات وتوصف الحالات المتهيجه بخطوط طيفيه عريضة اذا كان عمرها قصيرا في حين تعطي خطوطا ضيقه عندما يكون عمرها طويلا

و يعطي مقدار التوسع بواسطه معادله (4-1) واذا عبرنا عن δE ب cm^{-1} و t بالثواني فهذا سيجعل الصيغة كالاتي:

$$\delta E(\text{cm}^{-1}) = 5 \times 10^{-11} / t(\text{s})$$

وفي حاله كون العمر 10^{-10} s فان عرض الخط الطيفي (المقابل لهذا العمر) يساوي تقريبا 0.5cm^{-1}

اسئله عامه

(1) اوجد التردد ، الطول الموجي وعدد الموجه لضوء بفوتونات ذات طاقه 1.00eV لكل فوتون.

(2) يتضمن انتقال ما تغير طاقي مقدراه 4.0004×10^{-22} جول لكل جزئيه فاذا

وجدت 1000 جزيئه في حاله الاستقرار (أوطاً حالة طاقيه) فما هو التعداد التقريبي
للحالة المثيجه عند الدرجات الحراريه

أ- 29k ب- 145k ج- 290k د- 2900k

وماذا سيكون الجواب في حاله كون التغير الطافي قد اصبح عشر مرات التغير
الطافي السابق

3) ما هو الطول الموجي المزاح (ازاحه دوبلر) للإشارة الضوئية
الحمراء ($\lambda = 660\text{nm}$) عند الاقتراب منها بسرعه 50ملي بالساعه

4) استنتج من العلاقه : $E = h/\delta$ عمر الحاله التي تعطي عرض خط مقداره:

أ- 0.1cm^{-1} ب- 1cm^{-1} ج- 100MHz

الفصل الثاني

Origin of molecular spectra

- اصل أو منشأ الأطياف الجزيئية

- يمكن أن تنفصل الطاقة المصاحبة للجزيئات لثلاث مركبات:-

1- الطاقة الدورانية للجزيئات بالكامل

2- الطاقة التذبذبية للذرات

3- الطاقة الحركية للإلكترونات في الجزيئات

وأساس هذا الانفصال في الطاقة يرجع إلى حقيقة هامة وهي ان سرعة الإلكترونات تكون أكبر من السرعة التذبذبية للأنوية وكذلك لسرعة التذبذبية للأنوية تكون أكبر من السرعة الدورانية للجزيئات .

فإذا وضعت هذه الجزيئات في مجال كهرومغناطيسي مثل الضوء فإن طاقة هذا المجال يمكن أن تؤثر على الجزيئات إذا تحقق شرط بوهر للتردد ν وهو frequency

$$\Delta E = h \nu \quad (1)$$

حيث ΔE هي الفرق في الطاقة بين مستويين أساسيين في النظام و h ثابت بلانك و ν تردد الضوء الساقط على النظام و ΔE تعطى المعادلة

$$\Delta E = E'' - E'$$

حيث E'' تمثل طاقة المستوى الأعلى و E' تمثل طاقة المستوى الأقل والجزيئات تمتص الإشعاع إذا تحولت طاقة النظام من E' إلى E'' وكذلك تبعث إشعاع بنفس التردد الموضح في المعادلة (1) إذا تحولت طاقة النظام من E'' إلى E' .

حيث أن المسافات بين مستويات الطاقة الدورانية قريبة نسبياً من بعضها البعض وبالتالي فإن الانتقالات من هذه المستويات تتم عند الترددات المنخفضة الإشعاع وتتراوح قيمة تردد الطيف الدوراني النقي ما بين 1 سم^{-1}

(10^4 ميكرون) و100 سم (10^2 ميكرون)

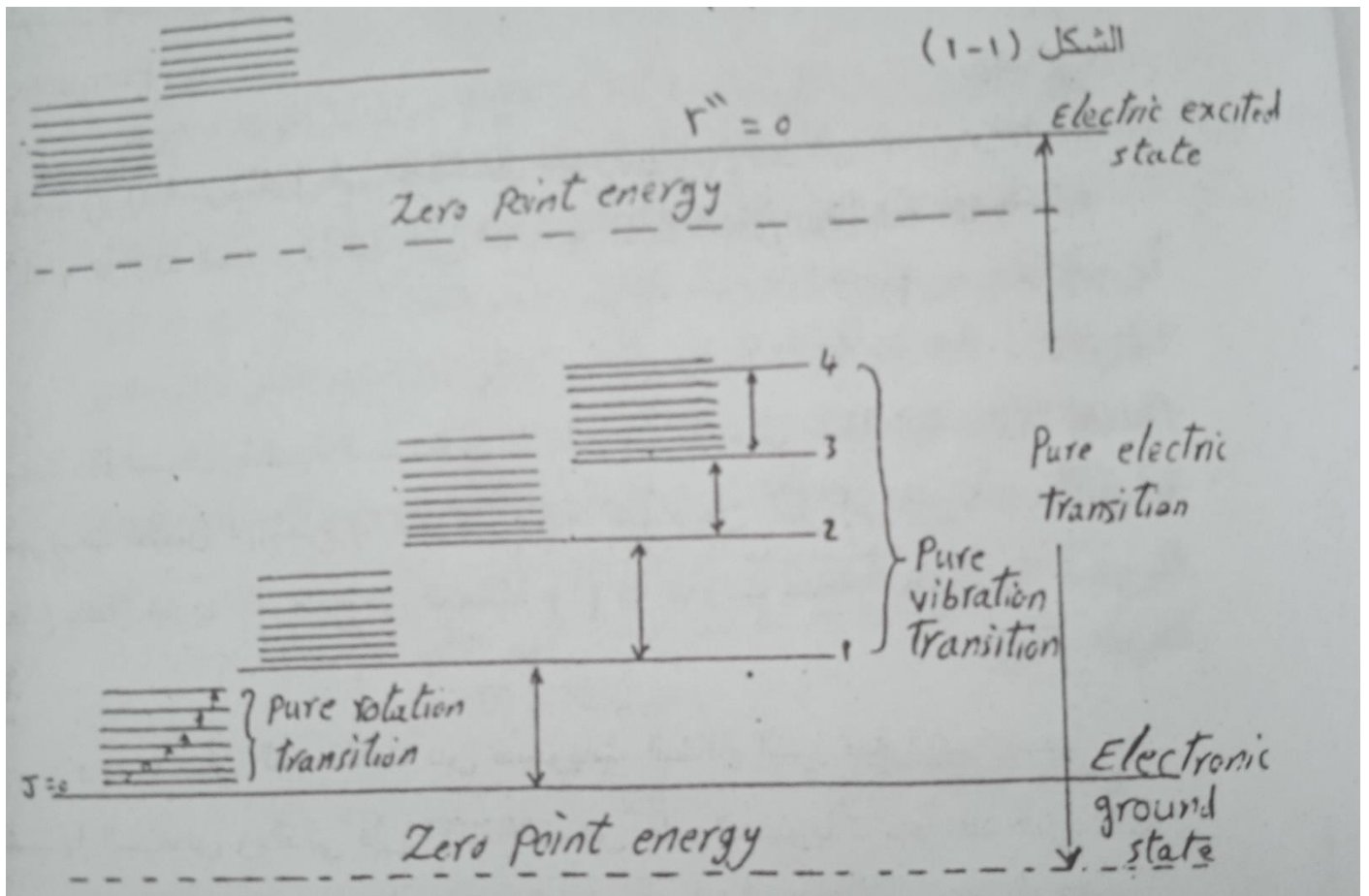
وحيث أن مسافات الطاقة التذبذبية أكبر بالمقارنة بمسافات الطاقة الدورانية. ولذا فإن تردد الطيف التذبذبي النقي تتراوح قيمته ما بين 10^2 سم⁻¹ (10^2 ميكرون) و 10^4 سم⁻¹ (10^4 ميكرون). أما مستويات الطاقة الإلكترونية فهي متباعدة نسبياً عن مستويات الطاقة السابق ذكرها لذا فإن تردد الأطياف الإلكترونية تتراوح قيمتها ما بين

10^4 سم⁻¹ (10^4 ميكرون) و 10^5 سم⁻¹ (10^1 ميكرون)

ويمكن تلخيص ما سبق في أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية يمكن أن تلاحظ في مناطق الموجات الميكرونية microwave والأشعة تحت الحمراء البعيدة far infrared وتحت الحمراء infrared والأشعة المرئية visible والأشعة فوق بنفسجية ultraviolet على التوالي.

وفي بعض الحالات الخاصة يمكن أن تظهر الأطياف التذبذبية والإلكترونية في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة near-infrared

($1.5 - 0.5 \times 10^4$ سم⁻¹)



الشكل (1-1) يوضح الثلاث انواع من الانتقالات في الجزيئات الثنائية الذرات diatomic molecule ويلاحظ من هذا الشكل أن المسافات بين مستويات الطاقة في الانتقالات الدورانية تزداد بزيادة العدد الكمي الدوراني J والعكس في حالة الانتقالات التذبذبية أو أن المسافة بين مستويات الطاقة تنقص بزيادة العدد الكمي التذبذبي V

vibrational quantum no

والخط المتقطع الموضح في الشكل (1, 1) والذي يقع أسفل مستوى الطاقة الإلكترونية يشير الي مستوى الطاقة عند درجة حرارة تساوى صفر مطلق point zero energy هي تحتل الطاقة الموجودة لأقل حالة تذبذب وهي حالة التذبذب النووية. في هذا الجزء لن نشرح أي تفاصيل عن الاطياف الإلكترونية أو الدورانية ولكن سوف نركز بشيء من التفصيل عن الاطياف التذبذبية ولقد وجد علميا أن الاطياف التذبذبية هي اطياف الأشعة تحت الحمراء infrared spectra واطياف الرامان Raman spectra والمنشأ الفيزيائي لكل منهما يختلف عن الآخر على الرغم انها أطياف تذبذبية

1-تعريف القوى القطبية للجزيئات وأقسامها

وعلاقتها بالتركيب الدقيق للجزيء

.....

إن الجزيئات تتكون من عدد من البروتونات والنيوترونات والالكترونات مجتمعة معا لتكون الجزيء وكقاعدة عامة نجد أن مركز الشحنة الموجبة لا ينطبق على مركز الشحنة السالبة للجزيء وبذلك يمكننا أن نتصور أن الجزيء يمثل قضيبا له طرف سالب واخر موجب ولاشك أن الشحنتين لا بد وأن تتساويا وإلا فإن سيكون هناك صافي شحنة موجبة أو سالبة على الجزيء بأجمعه

ويمكن تعريف القوة القطبية لمثل هذا النظام بأنها حاصل ضرب (ش × ل) حيث أن "ش" عبارة عن الشحنة على كل من القطبين "ل" عبارة عن طول المسافة بينهما :

القوة القطبية (ق) = ش × ل(١٧٢)

هذه القيمة تسمى في المعتاد باسم القوة القطبية للجزيء .وما من شك في أن معلوماتنا عن القوة القطبية للجزيء .ستفيدنا كثيرا في فهم تركيب الجزيئات ، فإذا نظرنا إلى جزيء يتكون من ذرتين فإن هاتين الذرتين قبل اتحادهما كانت كل منهما عبارة عن وحدة متعادلة أي أنه لا يوجد أي قوة قطبية لاحدهما بمفردها لأنه في هذه الحالة يكون مركز تأثير الشحنة الموجبة للنواه هو أيضا مركز تأثير الشحنة السالبة للإلكترونات المحيطة بالنواه.

وهذه المعادلة الأخيرة لها أهميتها في تقدير ثابت ثنائي الكهربية

وعندما يحدث الاتحاد بينهما وتكون الرابطة عبارة عن رابطة تعاونية covalent فإن هذه الرابطة التعاونية ما هي إلا نتيجة مشاركة الذرتين في الكترونين ومسارين من المسارات الإلكترونية واحدة من كل منهما يأتي من كل من الذرتين فإذا كانت هذه المشاركة عادلة ومتساوية بين الذرتين فإن الجزيء الناتج يكون عديم القوة القطبية وذلك لأن مراكز الشحنة السالبة ومراكز الشحنة الموجبة عن تغيير وستظل منطبقة على بعضها البعض ولكن لنفترض ان أحدي الذرتين يكون نصيبها في الزوج من الالكترونات اكبر من الأخرى فإن الجزيء سيكون في هذه الحالة ذا طرفين أحدهما موجب والآخر سالب حيث أن إحدى الذرتين سيقبل نصيبها في

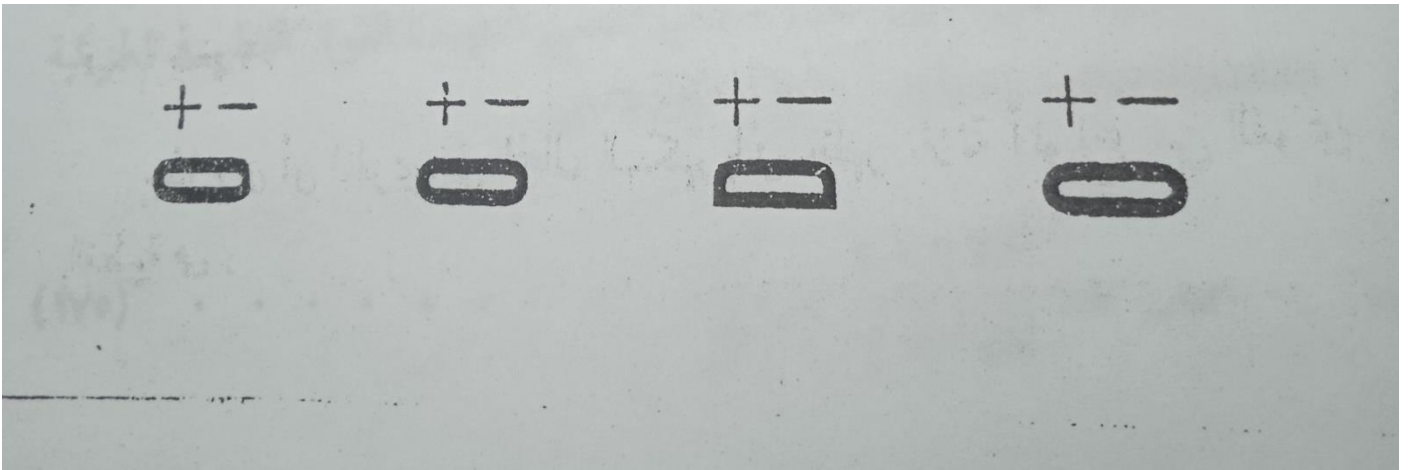
الشحن السالبة عن الأخرى وبذلك يمتلك هذا الجزيء قوة قطبية أكثر من الصفر، وبمعنى آخر فإن مركز الشحن السالبة سينحاز إلى الذرة الأكثر شراهة في جذب الشحن السالبة، بينما يبقى مركز الشحن الموجبة في مكانه. وهذا لا يأتي إلا إذا كانت أحدي الذرتين المرتبطتين مما أكثر قابلية لجذب الشحن السالبة

More electronegative عن الأخرى هذا ولاشك قوة قطبية ثابتة في الجزيء.

اما اذا كانت الذرتان المرتبطتان متساويتين في خاصية جذب الشحن السالبة فإن الجزيء يكون متعادلا تصبح الرابطة عديمة القوة القطبية .

ما الذي يحدث اذن للجزيء الثنائي للذرة إذا وضع في مجال كهربائي؟

اولا: الذي يحدث اذا كان الجزيء يمتلك قوة قطبية فإن الجزيئات ستتنظم نفسها في اتجاه معين بحيث أن مجالها الكهربائي يعمل في اتجاه مضاد لاتجاه المجال الكهربائي الموضوعه فيه أي أن الجزيئات تنظم هكذا:



وذلك كما يحدث في المجالات المغناطيسية اذا ما وضع فيها عدد من الابر الممغنطة، فان جميع الابر بحيث يكون مجالها المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الذي وضع فيه.

هذا التوجيه في كلا المجالين للجزيئات لا شك تعاكسه الحركة الناشئة من الطاقة الحركية للجزيئات والتي تؤدي الى التوزيع غير المنتظم لها.

ولاشك ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من الطاقة الحركية وبذا يزيد مقدار المعاكسة للتوجيه الناشئ من المجالين لها.

وعلى هذا فأنا وضعنا ماده معينه في المجال الكهربائي فأنا لا نتوقع توجيهها كاملا لهذه الجزيئات، ويتوقف مدى كمال التوجيه على قوه المجال الكهربائي وعلى الحالة الطبيعية للجزيئات. هذا التوجيه يسمى باسم القطبية التوجيه

ثانيا: وهناك تأثير اخر يحدث في الجزيئات سواء كانت تمتلك اولا قوه قطبيه. ذلك فان الالكترونات ستتحرك قليلا بالنسبة لمكانها المعتاد في الجزء، نتيجة لتأثير المجال الكهربائي المستعمل فهي ستنفرد من القطب السالب وتجذب الى القطب الموجب. تسمى القوي القطبية الناتجة باسم القطبية الإلكترونية

ثالثا: والى جانب ذلك فان الانويه نفسها ستتحرك قليلا بالنسبة لموضعها المعتاد في الجزيء نتيجة لتأثير المجال الكهربائي وتسمى القطبية الناتجة بالقطبية الذرية وهذه ايضا قيمتها صغيره.

بهذا نرى ان الجزيء في المجال الكهربائي يظهر ثلاثة انواع من القوي القطبية هي:

- 1-القطبيه الناشئة من التوجيه وهذه تتوقف جزئيا على القطبية الدائمة في الجزيء.
- 2-القطبيه الإلكترونية.
- 3-القطبيه الذرية.

ويلاحظ ان القطبية الإلكترونية والقطبية الذرية يكونان معا القطبية الناشئة من حدوث تشوه في الجزيء. distortion polarization. هذه التسمية تدل على حدوث التغير في موضع الالكترونات و الانويه في الجزيء بفعل المجال الكهربائي. وعلى هذا فإن القطبية الكلية [ق] تحسب كالآتي:

$$ق = ق ت + ق تج (١٧٣)$$

(ق ت) مجموع القوي القطبية الناشئة من القوه القطبية الالكترونية (ق ل) والقوي القطبية الذرية (ق ذ)، (ق تج) مجموع القوه القطبية الناشئة من التوجيه

$$أي أن ق = ق ل + ق ذ + ق تج (١٧٤)$$

ولقد وضع كلوزيس clausius (١٨٧٩) وموزوتى mosoti (١٨٥٠)

معادله لحساب القوة القطبية الناشئة من تأثير المجال الكهربائي وهي القوة الناشئة من التشوه في الجزيء والتي تسمى احيانا القوة القطبية الجزيئية Molar polartlzation وهذه المعادلة هي:

$$(175) \dots \text{ق ث} = \frac{1-\text{تك}}{2+\text{تك}} \times \frac{\text{و}}{\text{ث}}$$

حيث (و) عبارة عن الوزن الجزيئي، (ث) كثافة الوسط، (تك) ثابت ثنائي الكهربائية وبهذا اوجد هذان العالمان علاقه بين القوة القطبية الايحائية induced الناتجة من تأثير المجال الكهربائي، وبين ثابت ثنائي الكهربائية

ولما كانت (تك) عباره عن عدد لا تميز له، فإننا نجد أن (ق ث) عباره عن حجم وهي في الحقيقة عباره عن حجم جزئ. ولقد وجد انها مستقلة عن درجه الحرارة طالما كانت المادة معادلة القطبية اصلا، اي انها عديمة القطبية الدائمة. هذه المعادلة تقريبية ولا تصلح الا في حالة الضغوط المنخفضة للغازات.

ويمكن مقارنة هذه المعادلة بمعادله الانكسارات التي وضعها لورنتز ولورنتز
lorentz and lorentz

$$\text{ح} = \frac{1-\text{ك}^2}{2+\text{ك}^2} \times \text{و/ث} \dots (176)$$

حيث (ك) عبارة عن دليل الانكسار. أما (ح) فهي قوة الانكسار الجزيئي (وهي قوة الجزيء على الانكسار في الأشعة الساقطة عليها)

واضح من كلامنا على تأثير الطاقة الحركية على مقدار القطبية للجزيئات ان هذا التأثير يختلف باختلاف درجه الحرارة غير اننا نلاحظ في المعادلات السابقة انه لم يوضع تصحيح يدل على ذلك .

و يمكننا ان نتصور ان القطبية المختلفة تؤثر على بعضها البعض، وهذا يتوقف ولا شك على قرب الجزيئات من بعضها البعض، وبالتالي يتوقف على التركيز (لان التركيز يزيد التقارب بين الجزيئات وبالتالي التضارب بين القوي القطبية الجزيئية) وواضح من ذلك انه في المعادلات السابقة لم توضح تأثير التضارب بين القوي القطبية للجزيئات المختلفة ومقدار تأثيرها بالتركيز. ولاشك ان درجه الحرارة لها تأثيرها في القيمة القطبية وهذا لم يوضح في المعادلات السابقة.

2- تقدير القوى القطبية للجزيئات والعوامل المؤثرة عليها

.....

واضح من المعادلات السابقة انه لكي تقدر القوى القطبية الثابتة الأصلية للجزيء، اي الناشئة عن انجذاب ازواج الكترولونات الرابطة نحو احدى الذرات لاختلاف خاصيه جذب الشحن السالبة، لابد و اننا نحاول التخلص من القوى القطبية الإلكترونية والذرية.

فاذا قمنا بمقارنه القطبية لمركب معين في حالته البخارية وفي حالته الصلبة فأنا نستطيع ان نحصل تقريبا على قيمته القطبية الناشئة من التوجيه (التوجيه القطبي)، حيث انه في الحالة الصلبة لا يوجد الا توجيه قليل للغاية لان الجزيء ثابت في مكانه في البلورة و القطبية الناشئة في حالة الجسم الصلب مرجعها اذا الى القطبية الذرية والقطبية الإلكترونية فقط. واذا عرضنا جزيئا المجال كهربائي مغناطيسي متردد، بدلا من مجال كهربائي مغناطيسي ثابت، فاذا كان التردد سريعا جدا فان الجزيئات لن تجد وقتا لتوجيه نفسها، وبذا فان القطبية تعتمد فقط على مدي التشوه الذي يحدث في الجزيء. في المعتاد نجد ان الضوء العادي يمكن استعماله للحصول على سريع التبادل.

وفي هذه الحالة نجد ان القيمة التي تقاس عباره عن دليل الانكسار، بدلا من ثابت ثنائي الكهربائية والتبادل الحادث في المنطقة المرئية سريع جدا وبذا لا يمكن للنواه ان يحدث لها تغير في المكان لأننا اذا استعملنا الأشعة المرئية في مجال عالي التبادل فمعناه انها لن تستطيع ان تنقل الانويه من مكانها لان الأخيرة تعتبر ثقيلة الكتلة بالنسبة للإلكترونات، وبذات لا يؤثر فيها، وانما تؤثر في الإلكترونات.

اي ان القطبية التي تقاس عند استعمال الأشعة في المنطقة المرئية ذات التبادل العالي تكون نتيجة لتحرك الإلكترونات.

اما اذا كنا نريد أن ندرس التشوه القطبي الكامل فانه يجب ان نستعمل الأشعة تحت الحمراء وهذه تعطينا طريقه للتمييز بين التشوه الجزيئي والتشوه الإلكتروني وبالتالي طريقه لقياس القطبية الإلكترونية او القطبية الذرية.

فالقطبية الذرية تقدر عن طريق معرفه الكلية الناتجة من التشوه باستعمال المجال الكهربائي المغناطيسي المتبادل في منطقه الأشعة المرئية والقطبية الكلية الناتجة في

حاله التشوه الناتج باستعمال المجال الكهربائي المغناطيسي المتبادل في منطقه الأشعة تحت الحمراء.

ولما كان التوجيه يعتمد على اتزان بين تأثير المجال الكهربائي من جهة وبين الحركة الناشئة من التأثير الحراري من جهة اخرى فإننا نجد ان التوجيه يقل كلما ارتفعت درجة الحرارة حيث ان الاثارة الحرارية تكون كبيره.

اما عن العلاقة بين درجة الحرارة وبين القطبية الناتجة من التوجيه الجزيئي فقد استنتبها Debye بواسطة المعادلة الآتية:

$$ق ت ج = \frac{4\pi}{3} \times ن (ق^2 / 3\text{ ث ب تم}) \dots\dots (177)$$

(ق ت ج) عباره عن قطبيه التوجيه: polarization orientation

(ق) عباره عن القوه القطبية الطبيعية للجزيء بالوحدات الالكتروستاتيكية.

(ن) عدد افوجادرو: Avogadro number

(ث ب) ثابت بولتزمان: Boltzman

(تم) درجة الحرارة المطلقة.

و القطبية الكلية تساوي إذن:

$$ق = ق ت + 4\pi ن ق^2 / 9\text{ ث ب تم} \dots\dots (178)$$

ويمكن تبسيط المعادلة الأخيرة برمزین:

$$ق = أ + ب / تم \dots\dots (179)$$

حيث (ق ت) يرمز لها (أ) ، (ب) تساوي (4\pi ن ق^2 / 9\text{ ث ب تم})

فإذا أردنا ان نرسم رسماً بيانياً يمثل العلاقة بين القطبية الجزيئية (قطبيه الجزيء) ضد مقلوب درجة الحرارة، فإننا نحصل في جميع الحالات على خط مستقيم اذا كانت المعادلة صحيحة، فإذا كان الجزيء متعادلاً القطبية اصلاً فان الكسر الآتي :

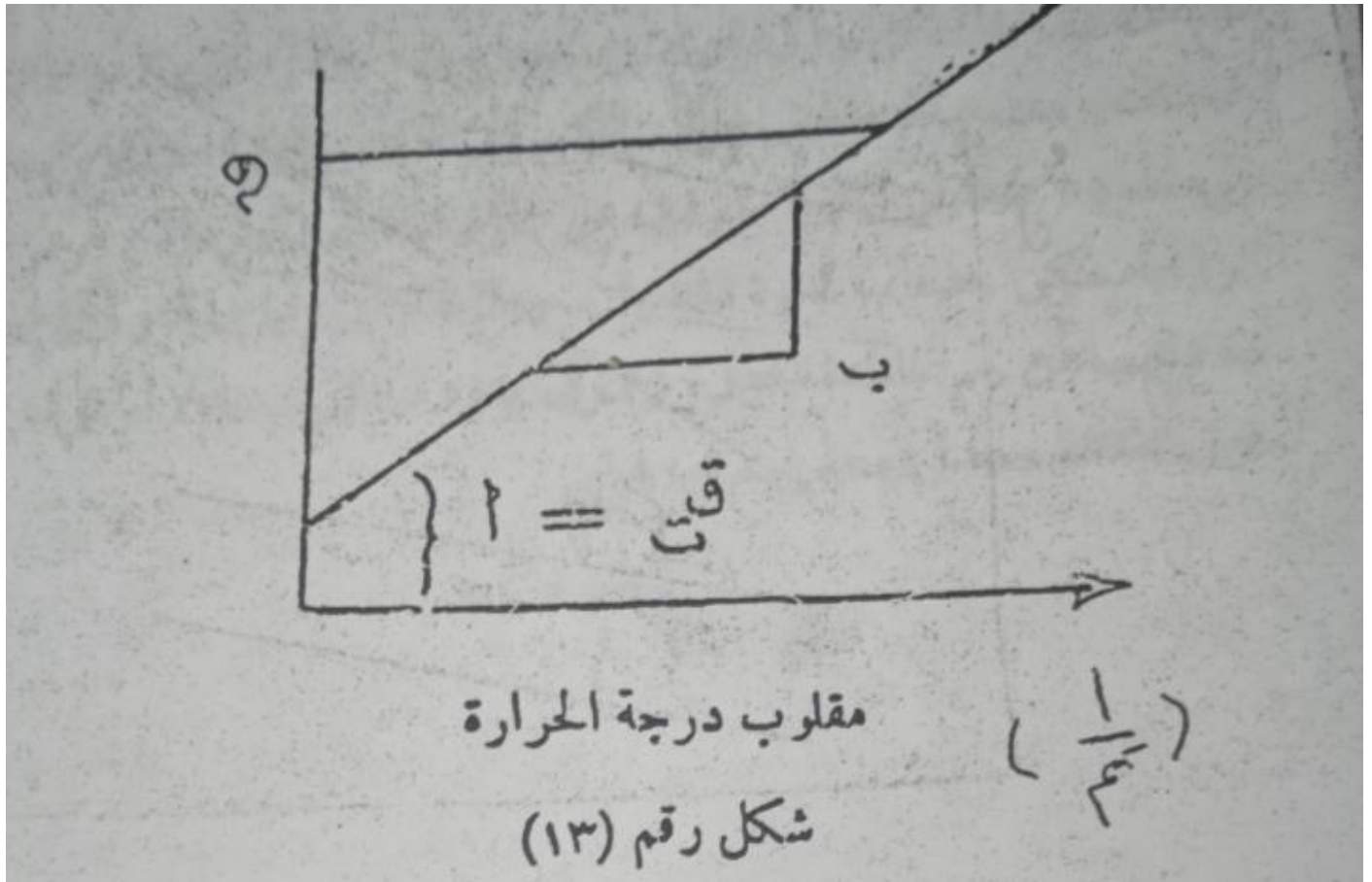
(ب = 4\pi ن ق^2 / 9\text{ ث ب تم}) سيصبح مساويه للصفر لان (ق) هي القوة القطبية

الطبيعية للجزيء تساوي صفراً، وذلك في حاله عدم وجود مجال كهربائي. فإذا كان الجزيء الذي لدينا متعادلاً القطبية مثل (مد _ مد) او (أ _ أ) اي ان القوة

القطبية الدائمة تساوي صفرا اي ان (ق = صفرا) أذن قيمه الكسر كله لا بد وان تساوي صفرا وبذلك تصبح (ب) مساوية للصفر. وأذن يصبح الخط الناتج افقيا . فإذا كانت المادة لها قوه قطبيه دائمة فإن (ب) سيكون لها قيمه محددة والخط البياني سيكون له ميل معين يحسب منه قيمة (ب) كما هو واضح في الشكل رقم (13).

فاذا وضعنا قيم عدد افوجادرو (ن = 6.06×10^{23}) (1.27×10^{-12})

فان ق وهي القوة القطبية الدائمة للجزيء = $\sqrt{ب} \times 10^{-18}$ وحدات الالكتروستاتيكيه، وبهذا فإن ق يمكن حسابها من (ب) بغايه السهولة.

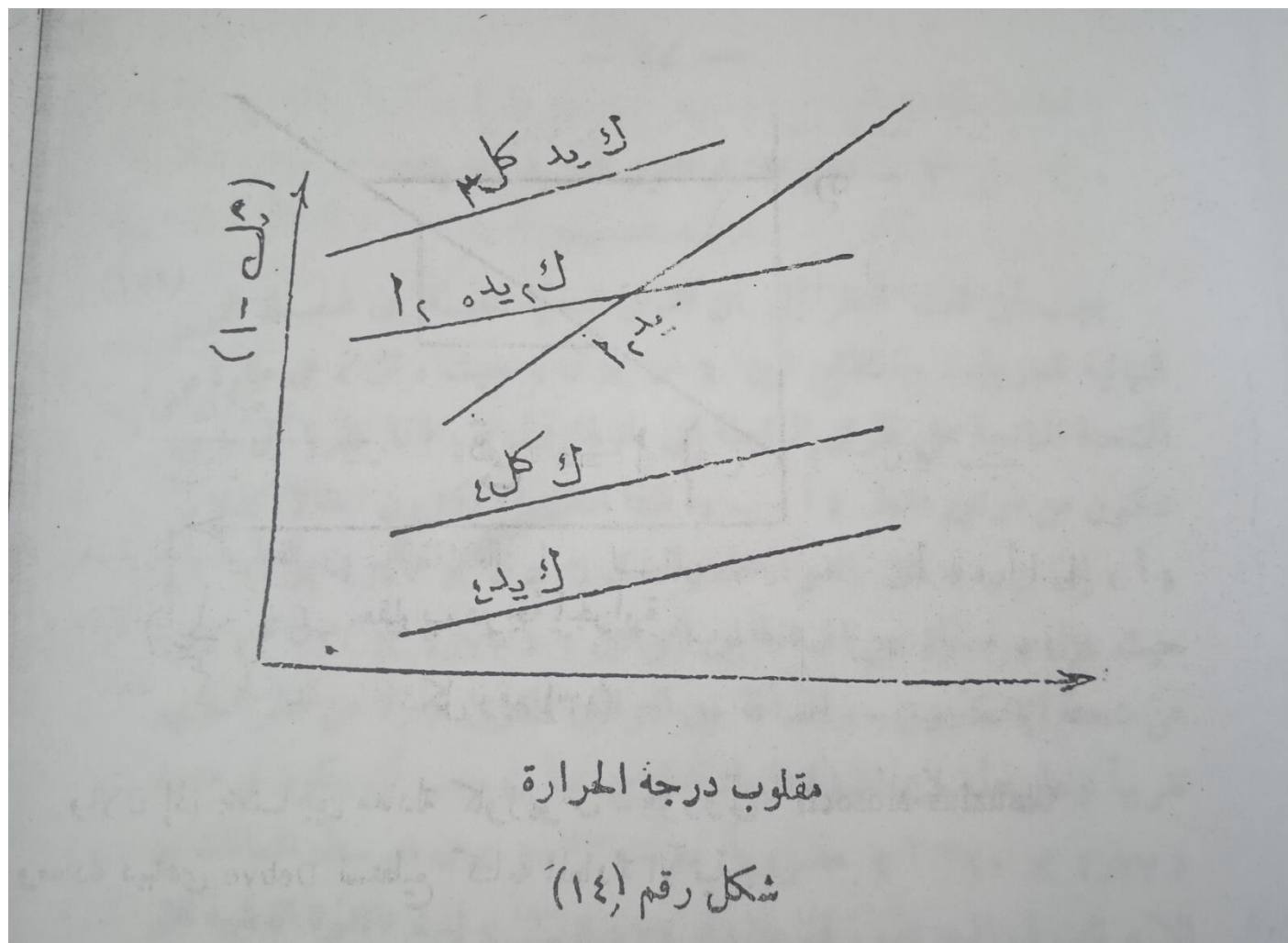


والآن اذا جمعنا بين معادله كلوزيوس _ موزوتي clauzius_mosotti ومعادله دييادي Debye نستطيع كتابه المعادلة الأتية :

$$\frac{1}{\text{تم}} + \text{أ} = \frac{\text{و}}{\text{ت}} \times \frac{1_{\text{تك}}}{2 + \text{تك}} \quad \text{..... (180)}$$

(31)

وبالنسبة لمعظم الأبخرة فاننا (تلك) = 1 تقريبا، و بالنسبة للماء على درجه 120 فإن (تلك) = 1.004002 وحدات الالكتروستاتيكيه وعلى هذا فانه (تلك+2) يساوي 3 تقريبا، وبهذا فانه (تلك - 1) يجب ان تتغير على طول خط مستقيم بتغير (1/تم) باعتبار ان الباقي المعادلة وهي (تلك+2) ، (و) ، (ث) ، (أ) ، (ب) تعتبر ثوابت . وهذه ولا شك تعتبر نوعا من التقريب لان (تلك+2) ثابتة تقريبا وليس بالضبط ،ويمكن الحصول على خطوط بيانية مختلفة يكون ميلها للمركبات المختلفة كما في الشكل رقم (14):



عندما يكون ميل الخط افقيا ، فان هذا يعني ان الجزيء ليس قطبيا ، اي ليس له قطب موجب واخر سالب ، فكأن ميل الخط البياني يدل الى حد بعيد على مقدار قطبية الجزيء.

وهناك طريقه اخرى لقياس القوه القطبية للجزيء ، لا تعتمد على ثابت ثنائي الكهربية، ولكن تعتمد على القياس المباشر لمسلك الجزيء في المجال الكهربائي

وتسمى طريقه الأشعة الجزئية، إذ نحصل على المادة بحيث تكون الجزيئات موزعة توزيعاً يجعلها بعيدة عن بعضها البعض بعداً كبيراً بحيث أنها تتحرك في الفراغ بدون أي تصادم، فتسخن في فرن معين صغير ثم نسمح لأشعة من هذه الجزيئات بالمرور من ثقب ضيق في جهاز مفرغ تفريغات عالية، ثم يمر هذا الشعاع من ثقب ضيق آخر لزيادة تحديد الشعاع، ثم يمر الشعاع بعد ذلك في مجال كهربائي قوي غير متجانس، فإذا ما بقيت أبعاد شعاع الجزيئات وجميع خصائص المجال الكهربائي ثابتة، فإن هذا الشعاع ينحرف عن مساره بمقدار زاوية تتوقف على القوة القطبية للجزيئات، ومن هذه الزاوية يمكن حساب القوة القطبية. ويلاحظ أن قياس القوة القطبية لأي مادة يجب أن يتم للمادة المختبرة وهي في صورته غاز أو بخار أو في صورته محلول مخفف جداً في مذيب غير قطبي.

3-نتائج اختبار القوي القطبية للجزيئات

.....

يجب ان نلفت النظر الى ان القوي القطبية المقيسة هي محصله القوي النهائية للجزيء والنتائج تبين(ش × ل) حيث (ش) هي عباره عن الشحنة الناتجة على طرفي الرابطة التي طولها (ل) فاذا نظرنا الي جزيء تتكون من ذرتين فقط (أ، ب) فاذا انتقل الالكترتون انتقالا كاملا من (أ) الى(ب) فانه القوه القطبية تكون

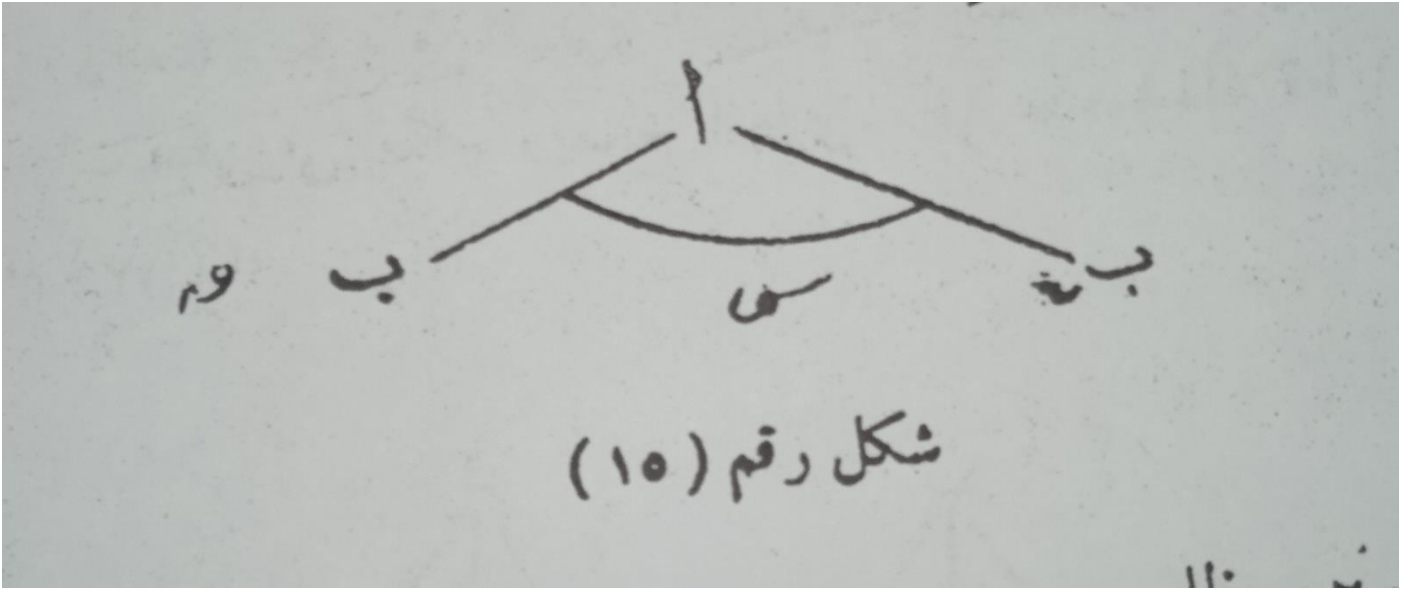
(4.7×10^{-1} × ل) حيث(ل) عباره عن المسافة بين النواتين، 4.7×10^{-1} عن شحنة الالكترتون . و المسافة بين النواتين تكون عباره عن قطر الجزيء تقريبا وعلى هذا فان القوي القطبية لجزيء متأين يجب ان يكون في حدود 4.77×10^{-10} مضروبا في 10^{-8} سم وهي متوسط المسافات بين الايونات في الجزيء في حدود 4.77×10^{-18} إذن فالقوه القطبية لكل المركبات القطبية تعتبر اقل من هذه القيمة، الا ان هناك شذوذا في ذلك في حالات يوديد البوتاسيوم ،كلوريد البوتاسيوم، يوديد الصوديوم ، فبطريقة الأشعة الجزيئية كانت القيمة 6.8×10^{-18} و 6.3×10^{-18} وحدات الكتروستاتيكية على التوالي.

ولا يمكن ان تحدث هذه القيم العالية مالم يكن هناك تشوه في المسارات الإلكترونية. ولا شك أن قياس القوة القطبية يعطي بعض الفكرة عن درجه مشاركة الذرات الالكترونات على طول رابطة معينة ، لأننا نعلم انه اذا تساوت المشاركة فان القوة القطبية تكون صفرا وتبدا القيمة القطبية في الارتفاع كلما زاد انحياز زوج الالكترونات الى احدى الذرتين اكثر من الاخرى.

و لقد اشار تمسون الى انه نظرا لان القوة القطبية عباره عن محصلة للقوي القطبية في الجزيء فأننا يمكن ان نضيف قيم هذه القوة القطبية بالطريقة التي تحسب بها المحصلات . وهذه الطريقة أثبتت فائدتها في حساب القوي القطبية للجزيئات المختلفة ، فبالنسبة للمركب الذي يتكون من ذرة واحدة (مثل المعادن) فلاشك أنه غير قطبي، أما بالنسبة للجزيئات التي تتكون من ذرتين (باستثناء العناصر) فكلها تقريبا قطبية بدون استثناء، أما بالنسبة للجزيئات الثلاثية الذرات فعندنا عدة احتمالات إما أن يكون الجزيء متماثلا أو غير متماثل في توزيع الذرات ، و بهذا فان القوة القطبية النهائية للجزيء. قد تكون صفرا أو أكثر من ذلك .

على هذا إذا كان الجزيء، عبارة عن (ب₂) وكانت (أ) تقع بين ذرتين من ذرات (ب) على طول خط مستقيم (ب - أ - ب) فان الجزيء لن يكون قطبيا .

أما إذا كان الجزيء له زاوية معينة غير 180. وذلك كما في شكل رقم (15) فان القوة القطبية له تحسب من المعادلة (181) .

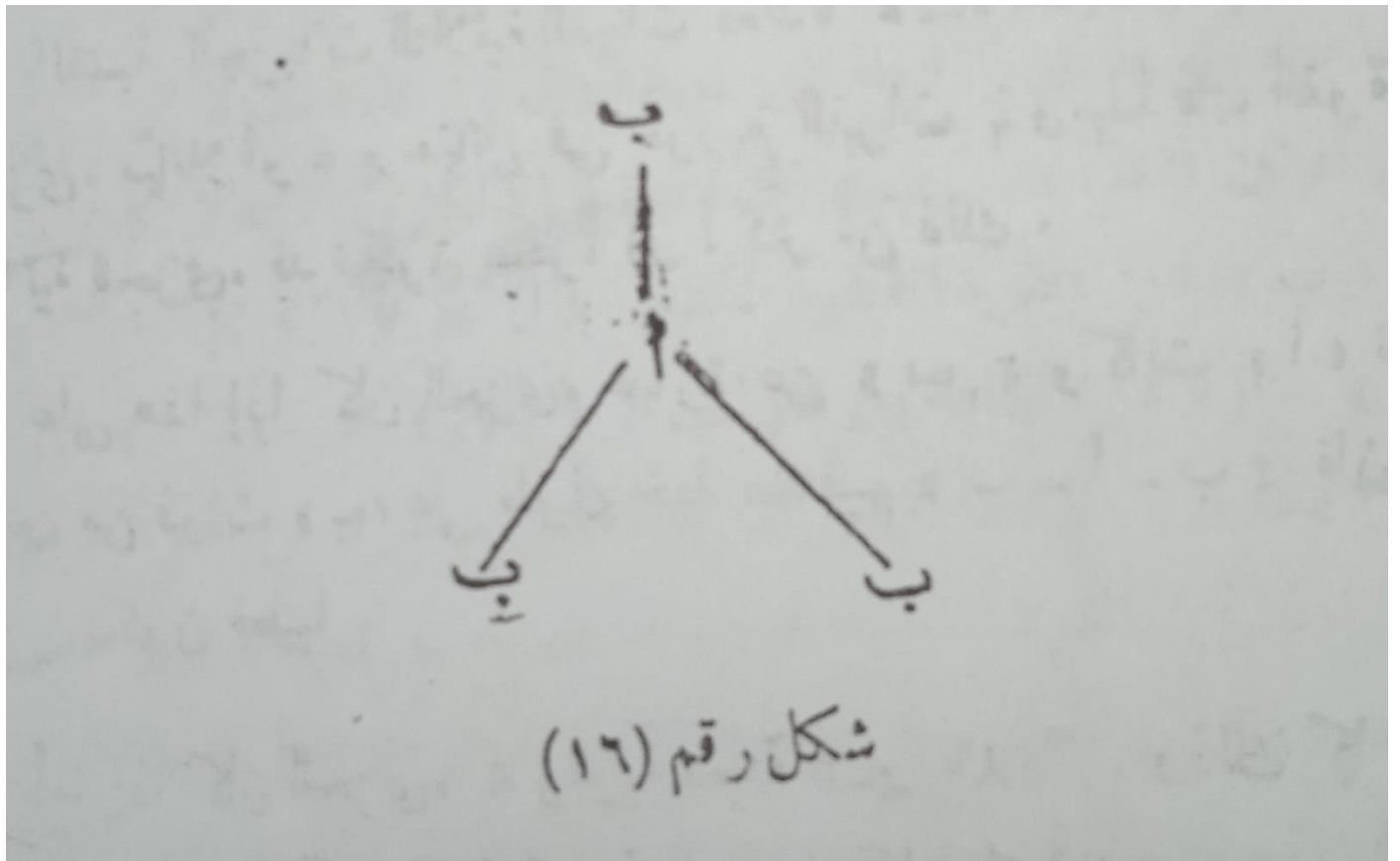


$$Q = 2 \cdot q \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$$

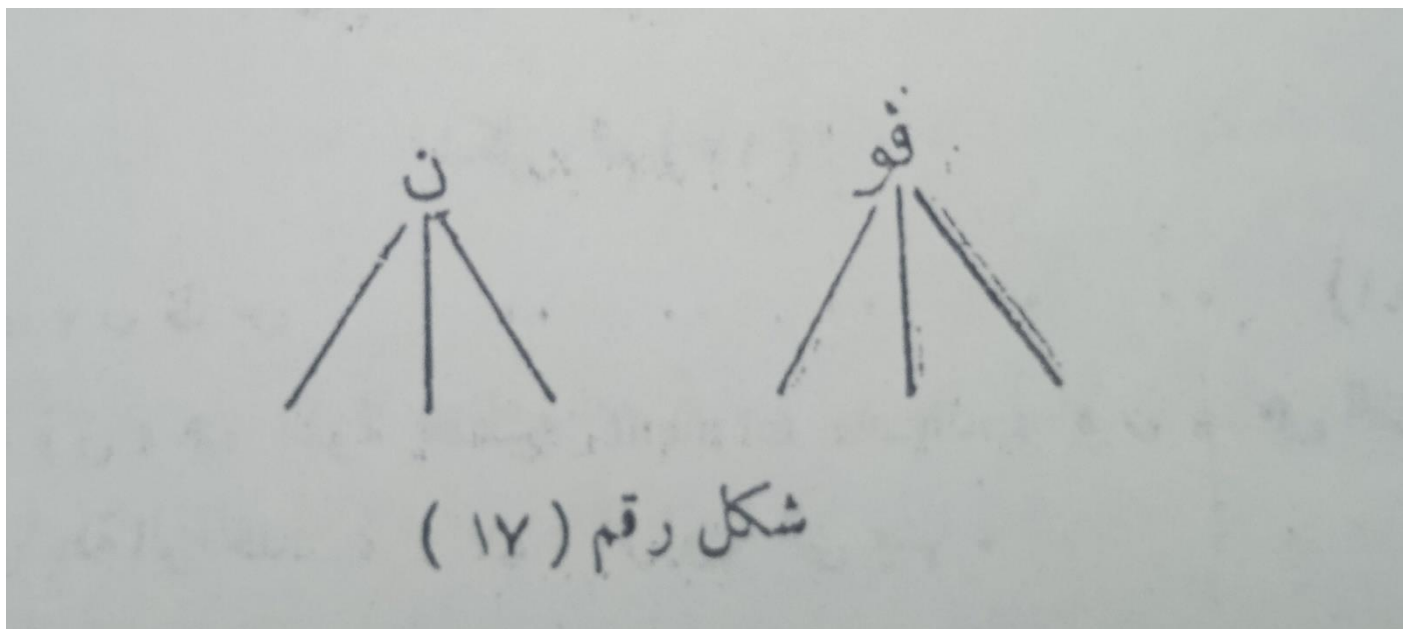
حيث (ق) هي القوة القطبية dipole moment، (ق') هي القوة القطبية للرابطة الواحدة، (س) الزاوية التي بينها .

فمثلا جزئ الماء يعتبر جزيئا قطبيا ، وبذا فانه يجب أن يكون موزعا في الفراغ توزيعا غير خطي (أي أن الزاوية بين الرابطين ليست 180)، أما في حالة (ك أ₂)، و كذلك ثاني كبريتور الكربون نجد أنهما غير قطبين وهذا دليل قاطع على ان توزيعها الفراغي على هيئة خط مستقيم . (أ=ك=ك) (ك=ك=ك) .

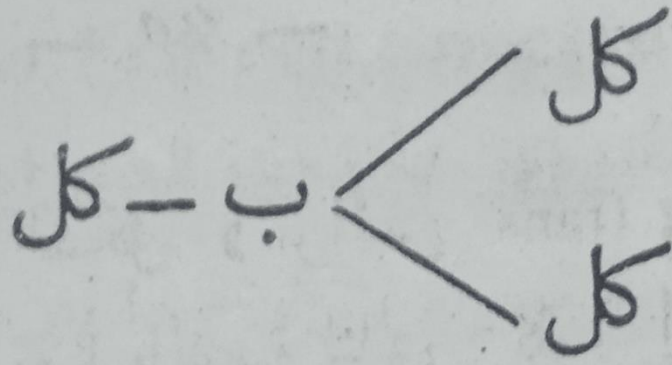
اما بالنسبة للجزيئات الرباعية الذرة فإن القوة القطبية الناتجة قد تكون صفرا اذا كانت جميع الذرات في مستوى واحد كما ان الشكل رقم (16).



اما اذا كان ب الجزيء توزيعه الفراغ في شكل هرم رباعي منتظم فإن ذرة واحده ستخرج من المستوى الذي فيه الذرات الثلاث الباقية ، واما باقي الذرات فتبقي في مكانها ويصبح الجزيء في هذه الحالة قطبيا . شكل رقم (17).



وذلك كما في مركبات الفسفور والنيروجين المبينة بالشكل رقم (17) حيث التوزيع الفراغي الناتج هو هرم رباعي وبذلك يكون للجزيء قوة قطبيه اكبر من الصفر.



شكل رقم (١٨)

اما المركب المبين في الشكل رقم (18) فانه غير قطبي لان الذرات في مستوى واحد.

ولا شك انه كلما تعقد تركيب الجزيء كلما كان تفسير الموقف اشد صعوبة واذا عرفنا ان كل رابطة قوتها القطبية. وانها لا تتأثر في حالات كثيرة بالقوة القطبية لباقي الجزيء فأننا نستطيع ان نستفيد من ذلك في حساب القوه القطبية للجزء بأكمله ونحسب هذه القوه القطبية بطريقة حساب محصلات القوي المعروفة في الميكانيكا والتي سبق الإشارة إليها، ومن القيم القطبية المعروفة للروابط بوحدات (ديباي) ما يأتي:

(ك يد)، (ن يد) 1.5، (أ يد) 1.6، (فل يد) 2، (يد فو) 0.55، (يد كب) 0.8، (يد كل) 1.03، (يد ز) 0.15، (يد ي) 0.38، (ك كل) 1.7، (فو كل) 0.8، (ك بر) 1.6، (ز كل) 2، (ك ي) 1.4، (ك أ) 0.9 كما في الايثير (ك أ) 2.5، (ك أ) 5.3

هذه القيمة ولا شك تعتمد على فرق خاصيه جذب الشحن السالبة بين كل ذرتين مرتبطين:

ولا شك ان القوة القطبية للجزيء تحدد بشكل قاطع الشكل الهندسي والتوزيع الفراغ للجزيء ، ومن امثله ذلك التفرقة بين حامض الفيوماريك حامض المالك ،

فمن المعروف ان الشكل (مس cis) لابد وان يكون له قطبيه كبيرة بينما الشكل(ترانس trans) لا يوجد له اي قوة قطبية . وهذا الحال ايضا بالنسبة لثاني كلور ايثلين، فالمركب ثاني كلورو ايثلين غير متماثل يمكن التعرف عليه من خواصه الكيماوية اما صور تاه سس و ترانس فلا يمكن التعرف عليهما كيماويا وقد وجد ان أحدهما له قوة قطبية قدرها 1.9 وحدات الكترولستاتيكية والثاني قوي القطبيه تساوي صفرا، وبذلك نستطيع ان نميز الشكل سس من الشكل ترانس.

ومن هنا نرى ان القوة القطبية تصلح لدراسة نوع الروابط، ونصيب كل من الذرتين المرتبطتين برابطه تعاونيه في زوج الالكترونات، اي بمعنى اخر مقدار الاختلاف بينهما في خاصيه جذب الشحن السالبة ، كما تصلح لدراسة التوزيع الفراغي للجزيئات التي تتكون من ثلاثة ذرات او اكثر.

فالقوة القطبية للجزيئات إذن ، سلاح هام في فهم الدقائق التركيبية للجزيء.

الفصل الثالث

In Fra-red Spectrum

طيف الأشعة تحت الحمراء

الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء يتراوح ما بين 10^4 إلى 10^7 أنجسترم والعدد الموجي ($\nu = 1/\lambda$) يتراوح ما بين 10 إلى 10000 سم⁻¹ والأشعة تحت الحمراء ما هي إلا أشعة كهرومغناطيسية لها طبيعة الأمواج الضوئية ولكن تختلف عنها في الطول الموجي وتنتشر الأشعة تحت الحمراء بسرعة 3×10^{10} سم/ث وتتبع القوانين العامة للانعكاس والانكسار والتداخل والاستقطاب وتعاني الأشعة تحت الحمراء امتصاصا عاليا بمرورها في الزجاج من أجل ذلك كان من الضروري أن تستبدل جميع الأجزاء الزجاجية في أجهزة الأشعة تحت الحمراء بمواد أخرى قليلة الامتصاص لها كالمح الصخري والسلفين كما أن العدسات يحسن استبدالها بمرايا مقعرة.

مصادر الأشعة تحت الحمراء:

1- ضوء الشمس: تعتبر أشعة الشمس من أغنى المصادر الطبيعية للأشعة تحت

الحمراء فهي تكون أكبر من 60% من الطاقة الشمسية الكلية

٢- المصادر الصناعية: هذه المصادر لا تخرج عن كونها مصادر حرارية معتادة ويتكون جزؤها الحساس من ملف من التنجستين السميكة تختلف قدرته الكهربائية فيما بين 150 إلى 1500 وات ويوضع عادة في بؤرة مرآة كرية لإمكان توجيه الأشعة.

أهمية دراسة الأشعة تحت الحمراء:

دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء له أهمية خاصة في التعرف على كيفية تذبذب جزيئات المادة والترددات المختلفة لهذه المتذبذبات.

- أنواع الذبذبات الجزيئية:

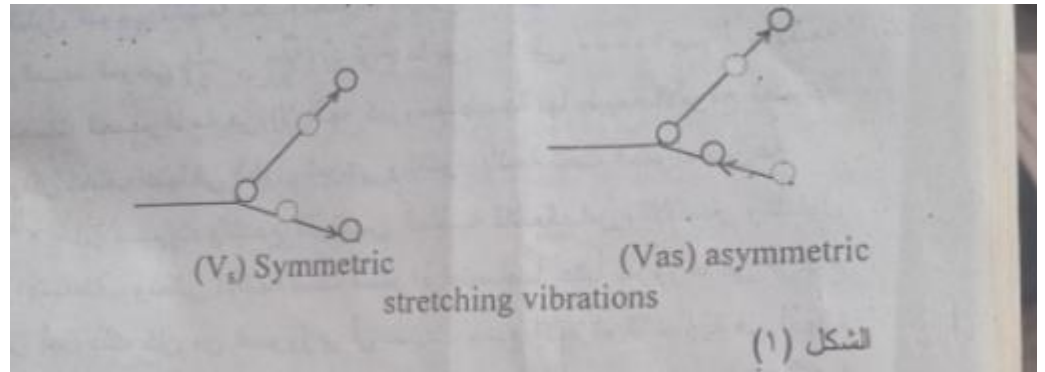
١- الذبذبة الامتدادية (Stretching vibrations (V)

وتنقسم هذه الذبذبات إلى نوعين من الذبذبات و هما

(symmetric str. Vibrations (V_s))

(a symmetric str.vibn (V_{as}))

ويمكن توضيح هذه الذبذبات بالرسم في شكل (١)



2-Bending vibrations

الذبذبات الانحنائية

وهذا النوع من الذبذبات يشمل الاتي:-

a-Scissoring (S)

الذبذبة المقصية

b- Wagging (W)

الذبذبة الرقبية

C-twisting (t)

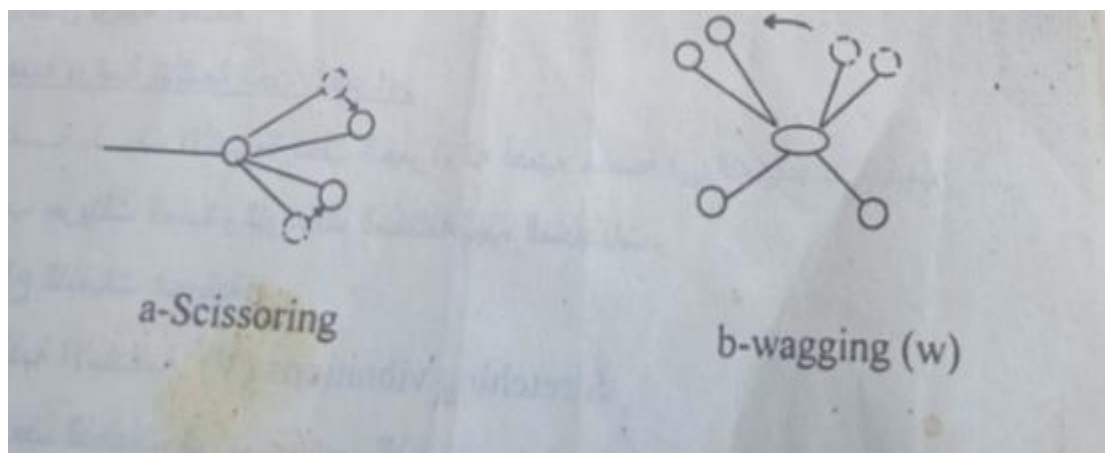
الذبذبة الراقصة

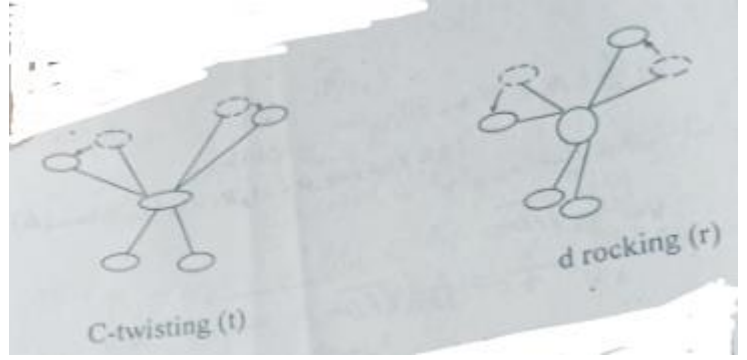
d-rocking (r)

ذبذبة تآرجحية او ترنحية

والذبذبات الانحنائية تحتاج لطاقة أقل نسبيا من طاقة الذبذبات الامتدادية ويمكن

تمثيل هذه الذبذبات في الشكل (٢)





* العوامل التي تتوقف عليها تردد الذرات المتذبذبة في الجزيء

أولاً: كتلة الذرات المتكون منها الجزيء

فمثلاً

$$V_{eH}=3000 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_{C-D} = 2100 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_{C-C}=1000\text{cm}^{-1}$$

$$V_{C-Br}=650\text{cm}^{-1}$$

وهذا يعني أن زيادة كتلة الذرات المكون منها الجزيء يؤدي إلى انخفاض التردد

ثانياً: قوة الربط بين الذرات المكون منها الجزيء

$$V_{C-C}=1000\text{cm}^{-1}$$

$$V_{C^*C} = 1640 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_{C^*C} = 2200 \text{ cm}^{-1}$$

وهذا يعني أن زيادة الربط بين الذرات في الجزيء يؤدي إلى زيادة التردد.

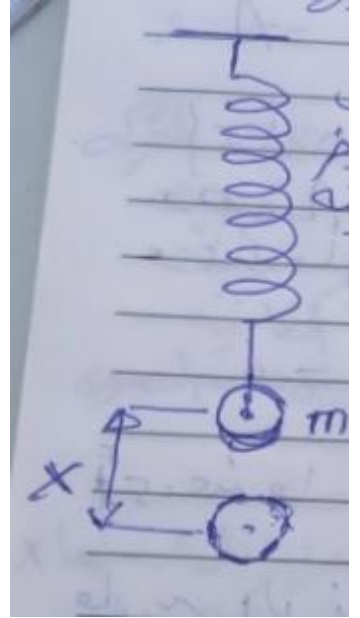
تأثير كتلة الفرق وقوة الربط بين الذرات علي التردد الجزئي

التي تتذبذب اولاً : دراسة الحالة فيها الذرة منفردة

نفترض ان الذرة المتذبذبة في الجزيء وكأنها كرة معلقة او ممسوكة من طرف سلك

لولبي او زنبركي والطرف الاخر للسلك اللولبي مثبت عند نقطة معينة اي ان السلك

اللولبي يمثل طول ذراع الرابطة بين الذرة المعنية والذرة المركزية



بتطبيق قانون هوك علي الجسم المتذبذب والذي كتلته m وهي نفس كتلة الذرة المتذبذبة فان: $K=-fx$

حيث f ثابت المرونة للسلك اللولبي اي مناظرا لثابت المرونة لذراع الرابطة ،حيث K قوة المرونة للرابطة و x يساوي قيمة الازاحة للذرة المتذبذبة الممثلة بالكتلة m كتلك الكره المعلقة من اللولبي وبتطبيق القانون الثاني لنيوتن علي هذه الحركة ، فان

$$-fx=m*d^2x/dt^2 \quad (1)$$

حيث قانون نيوتن الثاني ينص علي ان القوة =الكتلة *العجلة

T عندما يساوي صفرا فان المعادلة تصبح كالاتي : $x=Ae^{-i\omega t}$

$$\text{عندما } t=0 \rightarrow x=Ae^0=A$$

اي انه الازاحة تصل الي اقصي قيمة لها وهي A

$$\text{عندما } t=\infty \rightarrow x=Ae^{-\infty}$$

$$X=A/e^{\infty} = A/\infty = 0$$

اي عندما يكون الزمن قيمة عظمي اي ∞ فان الازاحة تساوي صفر

$$\text{عندما } t=\infty \rightarrow x=0$$

الاشارة السالبة في العلاقة السابقة تدل علي ان قوة مرونة السلك اللولبي او قوة

مرونة ذراع الرابطة تعمل علي تناقص الازاحة للذرة المتذبذبة

$$d^2x/dt^2 = (-f/m)x \quad (2)$$

العلاقة السابقة تدل علي ان العجلة للذرة المتحركة تتناسب طرديا مع الازاحة لتلك الذرة ،حيث ان f/m ثابت ، m ثابتة اي f/m ثابت وهذه معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية وحل هذه المعادلة (2) يمكن ان يكتب علي هذه الصورة الاتية :

$$x = Ae^{-i\omega t} \quad (3)$$

حيث $i = \sqrt{-1}$ ، t الزمن اللازم لعمل ازاحة مقدارها x ، ω هو التردد الزاوي ، A هي اقصي قيمة للإزاحة اي عندما $t=0$ تكون $x=A$ بتفاضل المعادلة السابقة مرتين

حيث $x = Ae^{-i\omega t}$ فان $dx/dt = A(-i\omega)e^{-i\omega t}$ اي نفس المعادلة مضروبة في تفاضل الاس $-i\omega t$

$$d^2x/dt^2 = A(-i\omega)(-i\omega)e^{-i\omega t} = -A\omega^2 e^{-i\omega t} \quad (4)$$

بالتعويض من المعادلتين (3)، (4) في المعادلة (2) $-A\omega^2 e^{-i\omega t} = -f/m Ae^{-i\omega t}$

فان (5) $\omega^2 = f/m$ حيث $\omega = 2\pi\nu$ ، ν هو تردد الذبذبة الذرية اي لتلك الذرة m

$$\omega = \sqrt{f/m}$$

بالتعويض عن قيمة ω فان $2\pi\nu = \sqrt{f/m}$

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{f/m} \quad (6)$$

وحيث ان $c = \nu\lambda$ وهي سرعة الضوء ، λ قيمة الطول الموجي للضوء $1/\lambda = \nu / c$

$$\nu = 1/\lambda = \nu / c$$

بقسمة المعادلة (6) علي 2 فان $\nu / 2 = 1/2\pi c \sqrt{f/m}$

$$1/\lambda = 1/2\pi c \sqrt{f/m}$$

$$(43)$$

$$\nu = 1/2\pi c \sqrt{\frac{f * 10^{-5} * 10^5}{m}}$$

$$\nu = \sqrt{10^5} / 2\pi c * \left(\sqrt{\frac{f * 10^{-5}}{m}} \right)$$

$$\nu = 1303 \sqrt{\frac{f * 10^{-5}}{m}}$$

$$\nu = 1303 \sqrt{F/m}$$

حيث $F = f * 10^{-5}$ وتعتمد علي قيمة f وتعتمد قيمة f علي نوع الرابطة التساهمية

درجة الرابطة	مثال للرابطة	f dyn/cm
احادية	X-Y	$6 * 10^5 = 5 * 10^5$ 4 To
ثنائية	X=Y	8To $12 * 10^5 = 10^5$
ثلاثية	X≡Y	12To $18 * 10^5 = 15 * 10^5$

مثال 1

$$\nu_{C-H} = 1303 \sqrt{f * 10^{-5} / 1}$$

للهدروجين

$$= 1303 \sqrt{5 * 10^5 * 10^{-5} / 1}$$

$$= 1303 \sqrt{5/1}$$

$$= 1303 \sqrt{5/1} \text{ cm}^{-1}$$

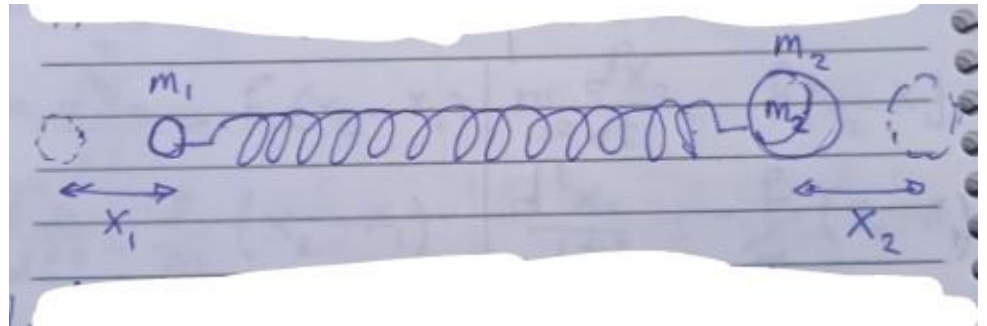
مثال 2

$$\nu_{C-D} = 1303 \sqrt{f * 10^{-5} / 2}$$

$$v'_{c-D} = 1303 \sqrt{5 * 10^{-5} * 10^5 / 2}$$

$$= 1303 \sqrt{\frac{5}{2}} \text{cm}^{-1}$$

ثانيا: دراسة الحالة التي تكون فيها الذرتان متذبذبتان



نفترض أن الذرتان المتذبذبتان في الجزيء وكأنها كرتان ممسوكتان من طرفي سلك زنبركي اوي لولبي كما بالشكل السلك اللولبي يمثل طول ذراع الرابطة بين الذرتين المتذبذبتين، وكتلة الذرتين المتذبذبتين هما m_1 , m_2 وازاحة الكتلة m_2 هي x_2 وازاحة الكتلة m_1 هي 0

بتطبيق قانون هوك علي كلا من الذرتين وهما m_1 , m_2 علي الترتيب

$$K_2 = -fx_2$$

$$K_1 = -fx_1$$

$$Km_1 = k_1 - k_2$$

$$km_2 = k_2 - k_1$$

$$Km_1 = -fx_1 - (-fx_2)$$

$$km_2 = -fx_2 - (-fx_1)$$

$$Km_1 = f(x_2 - x_1)$$

$$km_2 = -f(x_2 - x_1)$$

بتطبيق القانون الثاني لنيوتن علي هذه الحركة فإن

$$m_1(d^2x_1/dt^2) = f(x_2 - x_1)$$

$$m_2(d^2x_2/dt^2) = -f(x_2 - x_1)$$

$$d^2x_1/dt^2 = f/m_1(x_2 - x_1) \quad "1"$$

$$d^2x_2/dt^2 = -f/m_2(x_2 - x_1) \quad "2"$$

المعادلة "1" والمعادلة "2" كلا منهما معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية وحلها يمكن كتابته علي صورتين الاتيتين

$$x_1 = A_1 e^{-i\omega t} \quad "3"$$

$$x_2 = A_2 e^{-i\omega t} \quad "4"$$

مما سبق في الموضوع السابق مباشرة نجد أن

$$d^2 x_1 / dt^2 = -A_1 \omega^2 e^{-i\omega t} \quad "5"$$

$$d^2 x_2 / dt^2 = -A_2 \omega^2 e^{-i\omega t} \quad "6"$$

بالتعويض في المعادلة "1" من "3"، "5" وفي المعادلة "2" من المعادلة "4"، "5" فإن

$$-A_1 \omega^2 e^{-i\omega t} = f/m_1 (A_2 e^{-i\omega t} - A_1 e^{-i\omega t}) \quad "7"$$

$$-A_2 \omega^2 e^{-i\omega t} = -f/m_2 (A_2 e^{-i\omega t} - A_1 e^{-i\omega t}) \quad "8"$$

$$-A_1 \omega^2 = f/m_1 (A_2 - A_1) \quad -A_2 \omega^2 = f/m_2 (A_2 - A_1)$$

$$\omega^2 A_1 + f/m_1 (A_2 - A_1) = 0$$

$$\omega^2 A_2 - f/m_2 (A_2 - A_1) = 0$$

ويمكن كتابة المعادلتين السابقتين كالآتي

$$A_1 (\omega^2 - f/m_1) + f/m_1 A_2 = 0$$

$$A_1 (f/m_2) + A_2 (\omega^2 - f/m_2) = 0$$

ويمكن كتابتهما كالآتي

$$A_1 (\omega^2 - f/m_1) + A_2 (f/m_1) = 0$$

$$A_1 (f/m_2) + A_2 (\omega^2 - f/m_2) = 0$$

ويمكن كتابتهما في صورة المصفوفة الآتية

$$\begin{matrix} A_1 & (\omega^2 - f/m_1) & f/m_1 \\ A_2 & f/m_2 & (\omega^2 - f/m_2) \end{matrix}$$

$$= 0$$

وحيث A_1, A_2 لا يساوي اي منهما الصفر

$$\begin{matrix} A1 \\ A2 \end{matrix} \neq 0$$

$$\begin{matrix} w^2 - f/m_1 & f/m_1 \\ f/m_2 & w^2 - f/m_2 \end{matrix} = 0$$

وبحل هذه المصفوفة ينتج الاتي

$$(w^2 - f/m_1)(w^2 - f/m_2) - f/m_1 f/m_2 = 0$$

$$w^4 - (f/m_1)w^2 - f/m_2 w^2 + f^2/m_1 m_2 - f^2/m_1 m_2 = 0$$

$$w^2(w^2 - f/m_1 - f/m_2) = 0$$

w^2 لا تساوي صفر

$$(w^2 - f/m_1 - f/m_2) = 0$$

$$w^2 = f/m_1 + f/m_2$$

$$w^2 = f(m_2 + m_1/m_1 m_2)$$

وحيث $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ وهي الكتلة المختزلة

$$w^2 = f/\mu$$

$$w = \sqrt{f/\mu}$$

وحيث $w = 2\pi v$

$$2\pi v = \sqrt{f/\mu}$$

$$v = 1/2\pi \sqrt{f/\mu}$$

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} = v'$$

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f/\mu}$$

$$v' = 1/2\pi c \sqrt{f/\mu}$$

$$v' = 1/2\pi c \sqrt{\frac{f*10^5*10^{-5}}{\mu}}$$

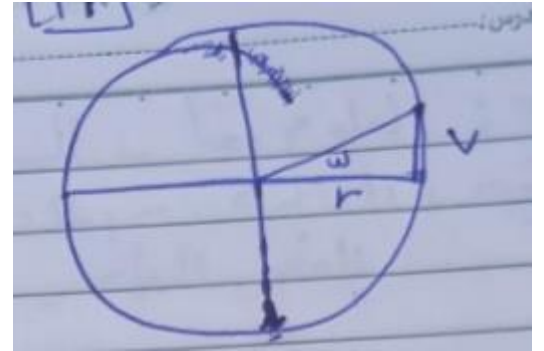
$$v' = \frac{\sqrt{10^5}}{2\pi c} \sqrt{\frac{f*10^{-5}}{\mu}}$$

حيث $F=f*10^{-5}$

$$v' = 1303\sqrt{F/\mu}$$

$$v'_{c-c} = 1303 \sqrt{\frac{5(12+12)}{(12*12)}} \text{ مثال}$$

$$v'_{c-c} = 1303 \sqrt{\frac{10(12+12)}{(12*12)}} \text{ cm}^{-1}$$



من الحركة التوافقية البسيطة

حيث w صغيرة جدا $w=w$ ط

$$wr=v$$

$$w=v/r$$

التردد عدد الذبذبات في وحدة الزمن

التردد = عدد الذبذبات / زمن حدوث كل الذبذبات

حيث $\tau = 1/v$ وهي الزمن الدوري

الزمن الدوري هو زمن حدوث الذبذبة الواحدة

السرعة = المسافة / الزمن اي ان الزمن = المسافة / السرعة

$$\tau = 2\pi r / v = 2\pi r / \omega r$$

$$\tau = 2\pi / \omega$$

$$\tau = 1/\nu$$

$$1/\nu = 2\pi / \omega$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

أطياف الأشعة تحت الحمراء

Infrared spectra

1-3 مقدمة:

تتضمن الأطياف المقاسة في منطقة الأشعة تحت الحمراء الانتقالات الاهتزازية vibrational transition المصحوبة بانتقالات دورانية . وهكذا فطيف الأشعة تحت الحمراء يتكون من مجموعة حزم كل منها يعود إلى التغيرات في الحالة الاهتزازية للجزيئة . وإن كل خط ضمن الحزمة الواحدة يشير إلى التغير في الحالة الدورانية. وتنقسم معلقة الأشعة تحت الحمراء إلى مناطق رئيسية لها مسمياتها الآتية:

الأشعة تحت الحمراء القريبة وهي موجودة ضمن المدى $12000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

الأشعة تحت الحمراء الوسطى وتقع ضمن المدن $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

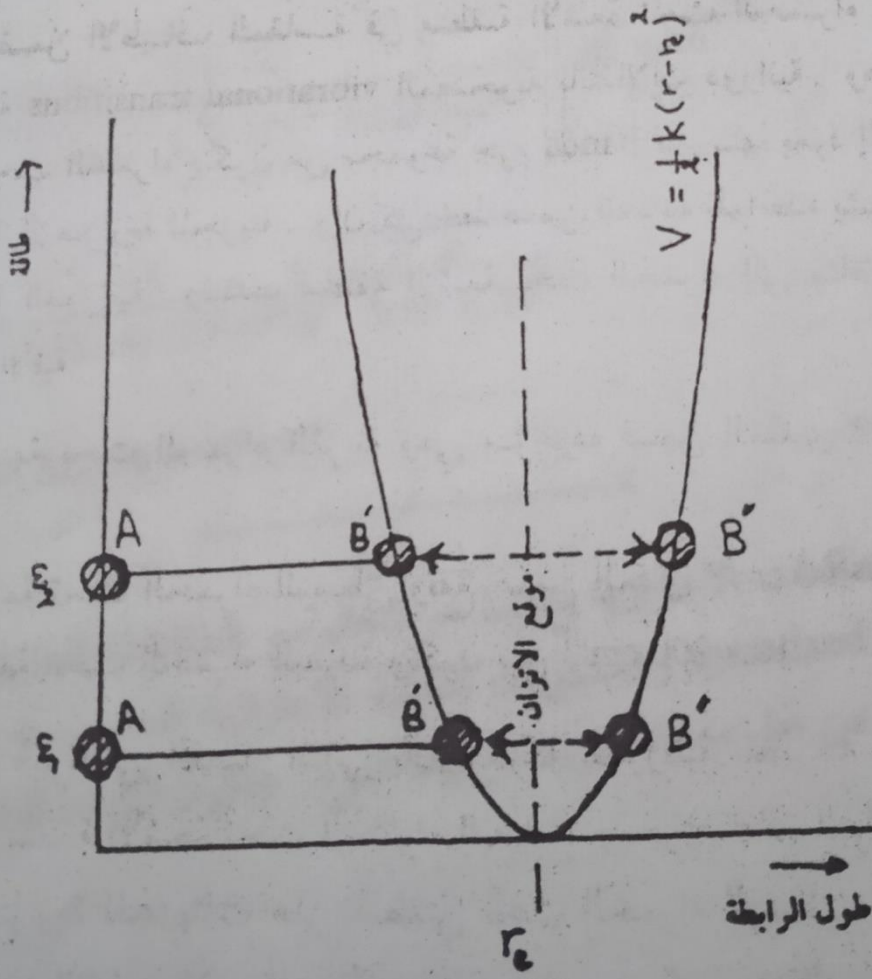
الأشعة تحت الحمراء البعيدة وتكون بين $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$. وكما ذكرنا في الفصل الثاني بأن الحركة الدورانية الصرفة للجزيئات تتم دراستها في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. ويجري عادة التركيز عند دراسة الحركة الاهتزازية للجزيئات على منطقتي تحت الحمراء الوسطى والقريبة. ويتم الحصول على الطيف الاهتزازي للجزيئات عندما يكون هناك تغير في حالة الاهتزاز مصحوب بتغير في عزم ثنائي القطب للجزيئة. أي أن اتحاد الجزيئة مع الأشعة تحت الحمراء يتم حدوثه عندما تتمكن الجزيئة المهتزة من توليد عزم مهتر ثنائي القطب يستطيع التفاعل مع المجال الكهربائي للإشعاع. سنبدأ في هذا الفصل مناقشة الجزيئات ثنائية الذرة والأطياف الناتجة من حركتها الاهتزازية فقط.

ومن ثم سنعالج حالة أكثر عملية لهذا النوع من الجزيئات عندما تواجه حركة اهتزازية ودورانية في ان واحد. واخيرا سنوسع المناقشة لتشمل جزيئات أكثر تعقيدا.

2-3 اهتزاز الجزيئة ثنائية الذرة:

يمكن تمثيل الحالة الطاقية لجزيئة ثنائية الذرة. بواسطة منحنى طاقة الجهد

الجزيئية الموضح في الشكل (1-3) أدناه :



الشكل (3-1): منحنى القطع المكافئ للطاقة مقابل المسافة أو الإزاحة المحددة بقانون هوك.

الشكل (3-1): منحنى القطع المكافئ للطاقة مقابل المسافة أو الإزاحة المحددة بقانون هوك .

يوضح هذا الشكل التغير الطاقى نسبة إلى التغيرات في المسافة r بين النوى ويظهر في هذا المنحنى منخفضاً (أو قعر المنحنى الذي له أوطأ طاقة) وهو يعود إلى طول رابطة r_e (عند حالة الاتزان) الجزيئية . أن التقريب المقبول لطاقة الجهد v عند إزاحات صغيرة يمكن إعطاؤه بالعلاقة التالية :

$$v=0.5k(r-r_e)^2 \quad (1-3)$$

حيث K هو ثابت قوة الرابطة . يعتبر هذا النموذج لجزيئة ثنائية الذرة مهتزة (المعروف ب نموذج المهترز التوافقي البسيط) بداية جيدة لمناقشة الأطياف

الاهتزازية .

1-2-3 المهتز التوافقي البسيط : Simple harmonic oscillator

عند النظر في الشكل (3 - 1) يتضح أن صفر المنحني يكون عند $r = r_e$ وأن أية

طاقة مضافة لتلك مثل ϵ_1 تأتي من التمدد أو الانكماش في الرابطة فالذرة A

أخذت على أساس أنها ثابتة على المحور $r=0$ أما الذرة B فإنها تهتز بين B'

و "B. وعندما ترتفع الطاقة إلي ϵ_2 فإن درجة التمدد أو الانكماش تصبح أكبر ولكن

تردد الاهتزاز يبقى من دون تغيير .

يعتمد تردد الاهتزاز ω على كتلة النظام وثابت القوة ويعطى بالمعادلة التالية :

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

حيث ω هي الكتلة المختزلة للنظام .

ومن الشائع بأن العدد الموجي ω' هو المستخدم في الأطياف الاهتزازية لذا

نكتب المعادلة (2-3) بالشكل التالي :

$$\omega' = \omega / c = 1/2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \quad (3-3)$$

حيث c هي سرعة الضوء بوحدة cm s^{-1} .

مثال : وجد التردد الاهتزازي الأساسي لجزيئة H^{127} مساوية ل cm^{-1}

2309.5 أحسب قيمة ثابت قوة الرابطة .

الحل : نطبق معادلة (3 - 3) التالية:

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

أما الكتلة المختزلة فتحسب كما يلي:

$$\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2 = 1 * 127 / 1 + 127 * (1 / 6.023 * 10^{23}) = 1.65 * 10^{-24}$$

$$2309.5 = \frac{1}{2(3.14)(3 * 10^{10})} \sqrt{\frac{1 * k}{1.65 * 10^{-24}}}$$

$$K = 312.38 * 10^3 \text{ gs}^{-2}$$

أما الطاقات الاهتزازية (مثلما هو الحال مع الطاقات الجزيئية الأخرى) تكون مكممة والمستويات الطاقية الاهتزازية المسموحة لنظام معين يمكن تعيينها من حل معادلة شرودنكر لهذا النوع. وتكون النتيجة للمهتز التوافقي البسيط كالتالي:

$$E_v = (v + 1/2) h \omega \quad (3-4)$$

حيث تكون E_v بوحدات الجول. أما v فيمثل عدد الكم الاهتزازي ويأخذ القيم...، 2، 1، $v=0$. ونكتب معادلة (3-4) بوحدته cm^{-1} كالآتي:

$$\varepsilon_v = E_v / hc = (v + 1/2) \omega' \text{ cm}^{-1} \quad (5-3)$$

إن أوطأ طاقة اهتزازية (حيث $v=0$) تكتب كما يلي :

$$\varepsilon_0 = 1/2 \omega' \text{ cm}^{-1} \quad (6-3)$$

ومن هذا يتضح أن الجزيئات ثنائية الذرة (وفي الحقيقة أية جزيئة) لا يمكن أن تكون طاقتها الاهتزازية مساوية لصفر. وتدعى ε_0 بطاقة النقطة - صفر - zero-point energy. تعتمد هذه الطاقة فقط على تردد الاهتزاز وبالتالي على قوة الرابطة الكيميائية والكتل الذرية. أما قاعدة الاختيار للمهتز التوافقي الذي يواجه تغيرات اهتزازية هي:

$$\Delta v = _ + 1$$

وإلى هذه يجب أن نضيف الشرط الذي يؤكد بان التغيرات في الطاقة الاهتزازية سوف تعطي طيفا فقط عندما يتحد أو يتفاعل الاهتزاز مع الأشعة (أي إذا تضمن الاهتزاز تغيرا في عزم ثنائي القطب للجزيئة، والآن بعد تطبيق قاعدة

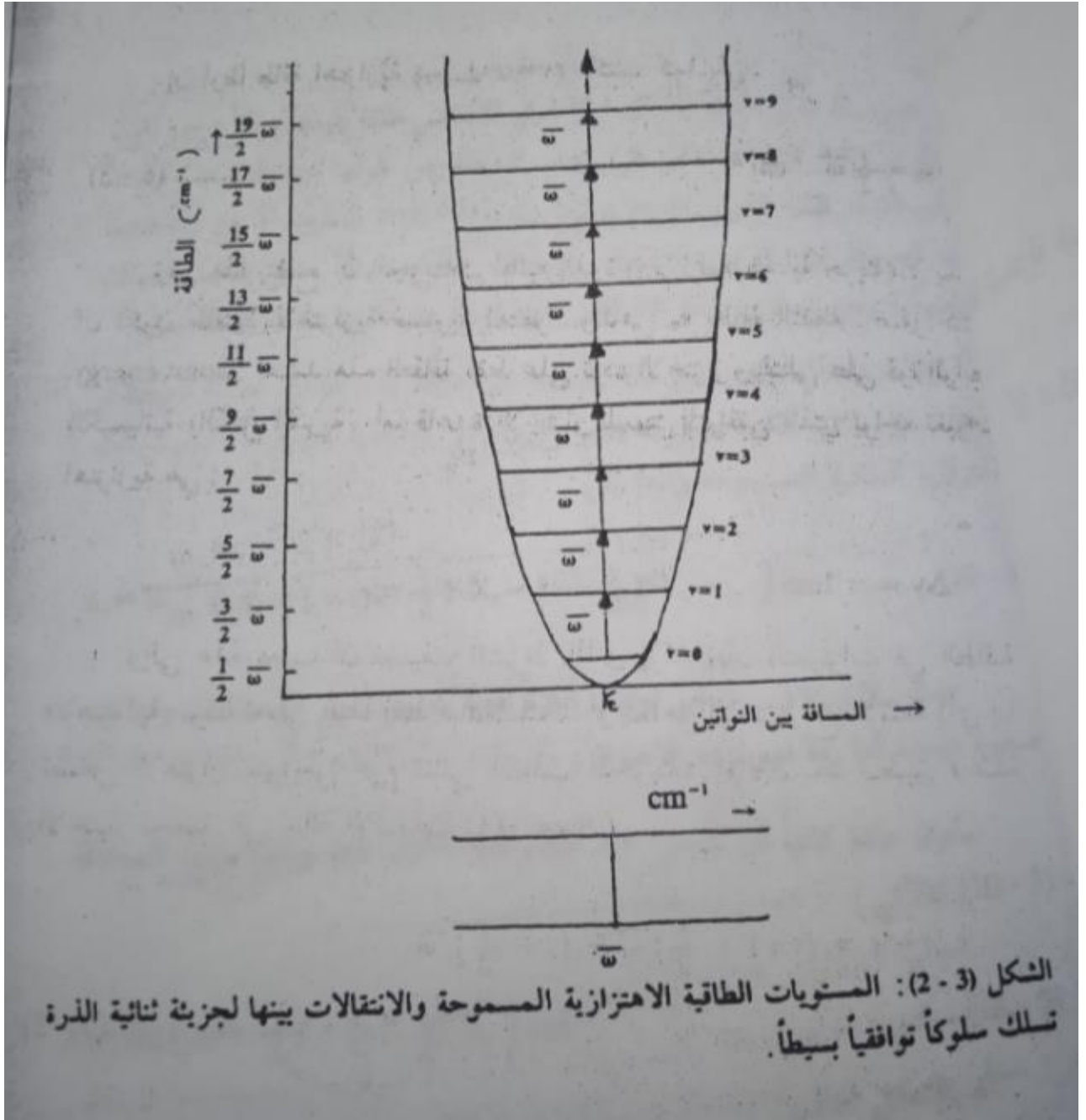
الاختيار نحصل في حالة الانبعاث ($\Delta V = -1$).

$$\varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v = (v+1 + 1/2)\omega' - (v + 1/2)\omega' = \omega' \text{ cm}^{-1} \quad (7-3)$$

وفي حالة الامتصاص ($\Delta V = +1$) نحصل على :

$$\varepsilon_v - \varepsilon_{v+1} = -\omega' \text{ cm}^{-1} \quad (8-3)$$

هذه النتيجة موضحة بالشكل (2-3) ادناه :



الشكل (2-3): المستويات الطاقة الاهتزازية المسموحة والانتقالات بينها لجزيئة ثنائية الذرة نسلك سلوكاً توافقياً بسيطاً.

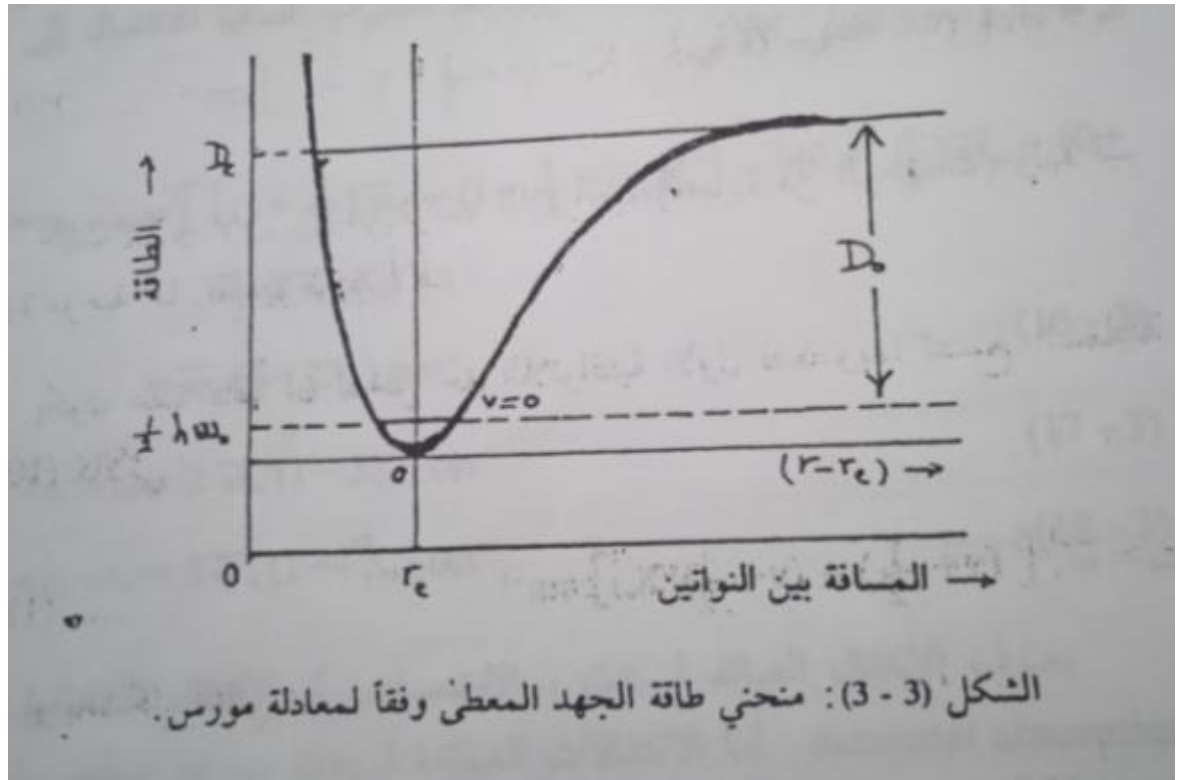
وكما هو واضح من الشكل (2-3) بأن المستويات الاهتزازية متباعدة عن بعضها

البعض بمسافة ثابتة هي $\omega \text{ cm}^{-1}$ ولذا فالانتقالات بين حالتين متجاورتين سيعطي نفس التغير الطاقى والنتيجة هي ظهور خط طيفي واحد يمثل الانتقال الاهتزازي الأساسي Fundamental vibration Frequency. وإضافة إلى ذلك يعطي الفرق بين المستويات الطاقية (المعبر عنه بوحدة cm^{-1}) قياساً مباشراً للعدد الموجي للخط الطيفي الممتص أو المنبعث. أي أن:

$$\nu' = \omega' \text{ cm}^{-1}$$

2-2-3 المهتز اللاتوافقي:

تعكس الجزيئات الحقيقية شذوذاً عن النوع البسيط من السلوك التوافقي. وهذا الشذوذ يزداد بازدياد طول الرابطة. حيث إن الروابط مرنة ولكنها ليست لدرجة تامة تجعلها تخضع لقانون هوك (القوة المرجعة = ثابت القوة \times الإزاحة) فتمدد الرابطة يؤدي إلى تباعد ذرات الجزيئة عن بعضها البعض وقد يصل إلى حد تتكسر عنده الرابطة وتتفكك الجزيئات إلى ذرات. وهكذا عندما لا يوجد شيء يمسك الذرات سوية فإنه لا توجد مسافات طاقية بين المستويات الاهتزازية ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة. ويمثل الشكل (3-3) أدناه منحنى طاقة للجهد للجزيئة الحقيقية ثنائية الذرة.



ومن بين الطرق المتبعة في تعيين المستويات الطاقية للمهتز اللاتوافقي هي طاقة الجهد بصيغة رياضية تطابق السلوك الحقيقي المبين في منحنى طاقة الجهد في شكل (3-3) أعلاه، وتعويضها في معادلة شرودنكر لهذا النظام .

وهكذا فقد حصل مورس Morse الصيغة للرياضية لطاقة الجهد التالية :

$$V=D_e\{1-\exp(-a(r-r_e))\}^2 \quad (9-3)$$

حيث D تمثل طاقة التفكك (أو عمق منخفض طاقة الجهد) أما a فهو ثابت للجزيئة في حين $(r-r_e)$ تشير الي تمدد الرابطة عن طولها عند الاتزان . وعند النظر في الشكل (3 - 3) نرى $V=0$ عندما يكون $r-r_0=0$ وتقترب V من D_e عندما تقترب المسافة $(r-r_0)$ من اللانهاية. ولذلك فالكمية D_e تمثل طاقة التفكك الكلاسيكية وهي تساوي طاقة التفكك العملية D_e مضافة لها طاقة النقطة صفر.

والآن عند التعويض عن طاقة الجهد من معادلة (3 - 9) في معادلة شرودنكر الجزيئة مهتزة ثنائية الذرة وحل معادلة شرودنكر الناتجة سيعطينا المستويات الاهتزازية الطاقية المسموحة وكما يلي:

$$\epsilon_v=\omega'_e\{(v+1/2)-(v+1/2)^2X_e-(v+1/2)^3Y_e-\dots\}cm^{-1} \quad (10-3)$$

حيث X_e و Y_e و... هي ثوابت اللاتوافقية (مجردة من الوحدات) ولها قيمه صغيرة موجبة أما ω'_e فهو تردد الاهتزاز .

يكون عادة كافيا أن ندخل حد اللاتوافقية الأول فقط وبذا تصبح المعادلة (3 - 10) كالآتي :

$$\epsilon_v=\omega'_e\{(v+1/2)-(v+1/2)X_e\} cm^{-1} \quad (11-3)$$

أو بالشكل التالي:

$$=\omega'_e\{1-(v+1/2)X_e\}(v+1/2) cm^{-1} \quad (12-3)$$

و عند مقارنة معادلة (3 - 12) مع معادلة (3-5) نحصل على :

$$\omega' = \omega'_e \{1 - (v+1/2)X_e\} \quad (13-3)$$

وللمستوى $v=0$ ستكون طاقة النقطة صفر ε_0 وتردد الاهتزاز صفر ω'_e كما

يلي :

$$\varepsilon_0 = 1/2 \omega'_e (1 - 1/2 X_e) \text{cm}^{-1} \quad (14-3)$$

$$\omega'_e = \omega'_e (1 - 1/2 X_e) \text{cm}^{-1} \quad (15-3)$$

وبينما قاعدة الاختيار للمهتز التوافقي تكون $\Delta v = \pm 1$ فإنها للمهتز اللاتوافقي تكون كما يلي:

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

وهكذا فالقفز المضاعف في حالة المهتز التوافقي يصبح ممكناً. ولكن تكون الاحتمالية (وبالتالي شدة الخط الطيفي) واطئة عندما تغير v بأكثر من واحد .

إن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة الاعتيادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية

حيث $v=0$ وسنرى من معادلة (3 - 11) بأن التغيرات الطاقية للانتقال إلى $v=1$

و $v=2$ و $v=3$ تغطي كالاتي:

$$\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \{ \{ (1+1/2) \omega'_e - (1+1/2)^2 \omega'_e X_e \} - \{ (0+1/2) \omega'_e - (0+1/2)^2 \omega'_e X_e \} \}$$

$$= \omega'_e (1 - 2X_e) \text{cm}^{-1} \quad (16-3)$$

$$\Delta \varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 2 \omega'_e (1 - 3X_e) \text{cm}^{-1} \quad (17-3)$$

$$\Delta \varepsilon_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_0 = 3 \omega'_e (1 - 4X_e) \text{cm}^{-1} \quad (18-3)$$

يعرف الانتقال العائد $\Delta \varepsilon_1$ بالامتصاص أو الانتقال الأساس Fun-

damental absorption. أما الانتقالات العائدة لـ $\Delta \varepsilon_2$ و $\Delta \varepsilon_3$ فتظهر بشدات

واطئة كثيرة وتعرف ب التردد الفوقي الأول First overtone والتردد الفوقي الثاني على التوالي. (هذه الانتقالات بالتأكد تكون مصحوبة بتركيب دوري دقيق).

إن قيمة X_e هي تقريبا تساوي 0.01 وهي صغيرة وبالتالي يمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاثة $\Delta\varepsilon_1$ و $\Delta\varepsilon_2$ و $\Delta\varepsilon_3$ تقع قريبا من $\omega'_e, 2\omega'_e, 3\omega'_e$ علي التوالي .

يعطي طيف HCl على سبيل المثال امتصاص قوي عند 2886 cm^{-1} وآخر ضعيف 5668 cm^{-1} وآخر أضعف عند 8347 cm^{-1} . وهكذا نكتب الاتي :

$$2886 \text{ cm}^{-1} = \omega'_e (1 - 2X_e)$$

$$5668 \text{ cm}^{-1} = 2\omega'_e (1 - 3X_e)$$

$$8347 \text{ cm}^{-1} = 3\omega'_e (1 - 4X_e)$$

ويحل أية معادلتين مما هو مذكور أعلاه سنحصل على :

$$X_e = 0.0174$$

$$\omega'_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

وفي درجات الحرارة العالية (أعلى من 500 k) يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي $v=1$ وهي عند انتقالها إلى حالات أعلى فإنها ستعطي امتصاص طيفي ضعيف. والانتقال إلى $v=2$ يعطى ب:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \omega'_e (1 - 4X_e) \quad (19-3)$$

وهكذا يتضح أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أوطأ بقليل مما هو للانتقال الأساس (المعطى في معادلة (3 - 16)). وتزداد شدة حزمة هذا الامتصاص بزيادة الحرارة. ولهذا السبب سميت مثل هذه الحزمة بالحزمة الساخنة

hot band.

أما التعداد population في المستويات الاهتزازية فيمكن تتبعه بواسطة قانون

التوزيع لبولتزمان. فإذا أردنا معرفة عدد الجزيئات في المستوى $v=1$ نسبة إلى عددها في المستوى $v=0$. نكتب المعادلة التالية :

$$N_1/N_0 = e^{-E_{AT}}$$

وقد وجد أن القيمة التقريبية للمسافات الطاقية بين المستويات الاهتزازية هي بحدود 10^3 cm^{-1} وعندئذ في درجة الحرارة الاعتيادية 300 K يصبح العدد النسبي للجزيئات كما يلي :

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left\{-\frac{10^3 * 6.63 * 10^{-34} * 10^{10}}{1.38 * 10^{-23} * 300}\right\} = \exp(-4.8) = 0.008$$

وهذا يعني أن عدد الجزيئات في المستوى $v=1$ هو تقريبا 1% من العدد في المستوى $v=0$. وبالتالي نتوقع عدد الجزيئات في المستويات العليا يكون أقل . وهذا يدفعنا إلى التركيز على الانتقالات التي تبدأ من المستوى $v=0$ ، وإهمال جميع الانتقالات التي تبدأ من $v \geq 1$ في حالة الدرجات الحرارة الاعتيادية .
فمثلا عند درجة حرارة 600 K تصبح N_1/N_0 مساوية بحوالي 0.09 والانتقالات من $v=1$ إلى $v=2$ ستكون شدتها 10% من شدة تلك الناتجة من الانتقالات $v=0$ إلى $v=1$

3-3 الأطياف الاهتزازية - الدورانية الجزيئات ثنائية الذرة :

تعطي الانتقالات التي تعاني تغير في الحالة الاهتزازية ($\Delta V \neq 0$) ومن دون تغير في الحالة الإلكترونية طيفا اهتزازية - دورانيا vibration-rotation spectrum ومن المعروف بأن المستويات الطاقية الاهتزازية تكون متباعدة عن بعضها البعض (حوالي 10^3 cm^{-1}) بدرجة أكبر بكثير من التباعد بين المستويات الدورانية (حوالي 10 cm^{-1}). ويتكون الطيف الاهتزازي - الدوراني من مجموعة من الحزم وكل حزمة تعود لانتقال بين مستويين اهتزازيين وتتألف من مجموعة من

الخطوط، وكل خط يعود إلى تغير مختلف في الحالة الدورانية. ونظرا لكون طاقتي الحركتين (الاهتزازية والدورانية) هي مختلفة كثيرا فقد اقترح بورن - أوبنهايمر بأن الجزيئة تنجز حركات دورانية واهتزازية بشكل مستقل تماما. وإذن فالطاقة الاهتزازية - الدورانية الموحدة ما هي إلا مجموع طاقات منفصلة دورانية واهتزازية .

$$\epsilon_{j,v} = \epsilon_j + \epsilon_v \quad (21-3)$$

وعند التعويض عن ϵ_1, ϵ_2 من معادلتني (2 - 15) و (3 - 11) على التوالي فإننا سنحصل على:

$$\epsilon_{j,v} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \omega'_e(v+1/2) - \omega'_e(v+1/2)^2 X_e \quad \dots(22-3)$$

إن إهمال الثابت D يعني أننا نتعامل مع الجزيئة على أساس أنها صلبة وهي توا قد عانت اهتزازا ولكن مع ذلك فوجوده له تأثير بسيط ثانوي على الطيف.

وبنفس الوقت لا بد من الإشارة إلى أن ثابت الدوران في المعادلة (3 - 22) يؤخذ

على أساس أنه نفسه لجميع قيم J, v (وهي نتيجة لافتراض بورن - أوبنهايمر)

وهذا بالتالي يفترض أن تكون المسافة بين مستويين (معلومي قيمة J) هي نفسها

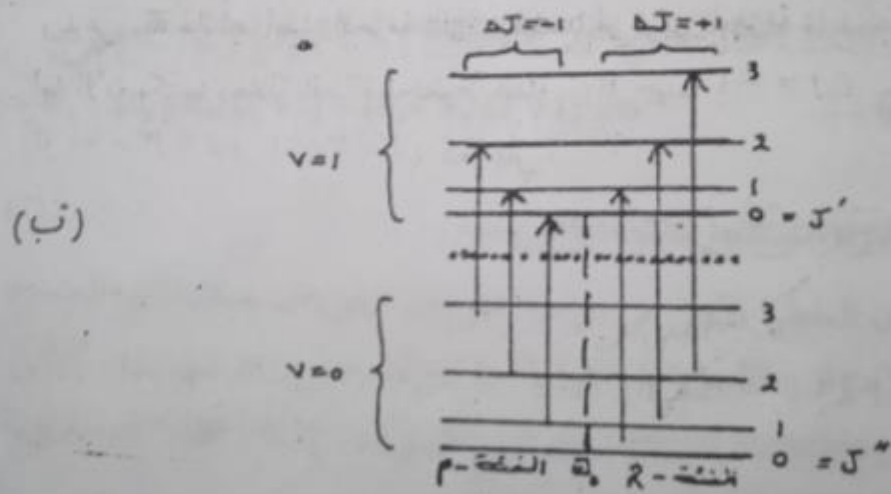
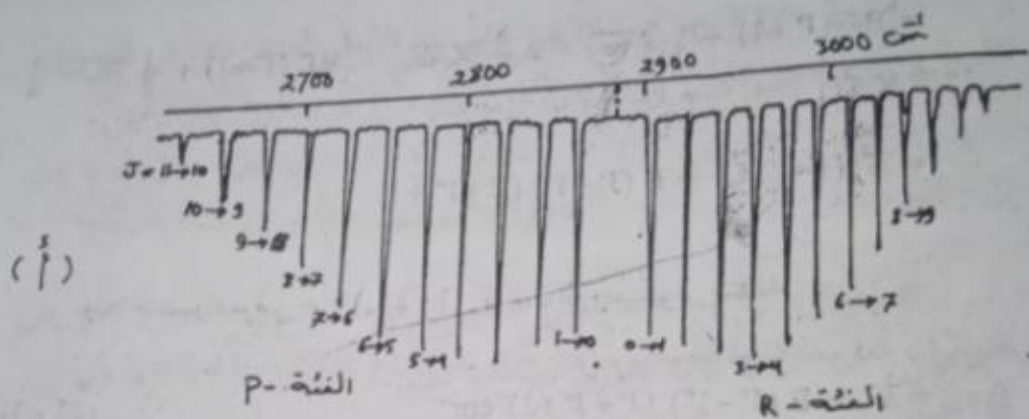
في الحالات $v=0$ و $v=1$

تعطى قواعد الاختيار التي تتحكم في الانتقالات الاهتزازية - الدورانية كما يلي :

$$\Delta v = \dots, +3, +2, +1, \dots$$

$$\Delta J = \dots, \pm 1$$

ويمكن توضيح الانتقالات المسموحة كما في الشكل (3 - 4) حيث هناك مجموعة من المستويات الدورانية (نرمز لعددتها الكمي الدوراني ب J') العائدة لأوطأ مستوى اهتزازي $v=0$ ومجموعة مستويات دورانية عليا (لها ترمز J'') تعود للمستوى الاهتزازي $v=1$



الشكل (3-4) : أ - حزمة امتصاص الاهتزاز $v=0 \rightarrow 1$ لجزيئة HCl الغازية عند ضغط واطمء ودرجة حرارة الغرفة.

ب - بعض الانتقالات لفتي P و R.

تنتج الانتقالات التي لها $\Delta J = +1$ خطوط تدعى به الفئة R- (R - branch) في حين تسمى الخطوط الناتجة من الانتقالات من حيث $\Delta J = -1$ ب الفئة P- (P- branch). ويمكن حساب طاقة كل خط من هذه الخطوط الطيفية وذلك بواسطة تطبيق قواعد الاختيار $\Delta V = +1$ و $\Delta J = +_1$ على المعادلة (3 - 22) بعد إهمال الثابت D، وكما يلي :

$$\Delta \epsilon_{J,v} = \epsilon_{j/.v-1} - \epsilon_{j//.v-0}$$

$$= \{BJ'(J'+1) + 1 \cdot 1/2 \omega'_e - 2 \cdot 1/4 X_e \omega'_e\} - \{BJ''(J''+1) + 1/2 \omega'_e - 1/4 X_e \omega'_e\}$$

$$= \omega'_e (1 - 2X_e) + B(J' - J'')(J' + J'' + 1)$$

وللاختصار نعوض عن $(1 - 2X_e) \omega'_e$ بـ ω'_0 وسيكون عندنا:

$$\Delta \epsilon_{J,v} = \omega'_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1) \text{ cm}^{-1} \quad (23-3)$$

ويدعى ω'_0 غالباً بـ أصل الحرية band origin أو مركز الحزمة.

أما الآن نكتب معادلة الطاقة لخطوط الفئة R- حيث $\Delta J = +1$

$$(J' = J'' + 1, J' - J'' = +1) \text{ كما يلي:}$$

$$\Delta \epsilon_{J,v} = \omega'_0 + B(J'' + 1) \text{ cm}^{-1} \quad (24-3)$$

حيث تأخذ J'' القيم كما يلي: 2، 3،

وبالنسبة لخطوط الفئة p-، حيث $\Delta J = -1$ (أو $J' - J'' = -1, J'' = J' + 1$) تكون معادلة الطاقة بالشكل التالي:

$$\Delta \epsilon_{J,v} = \omega'_0 - 2B(J' + 1) \text{ cm}^{-1} \quad (25-3)$$

وهنا تكون: $J' = 0, 1, 2, 3, \dots$

ومن هذا يتبين أن طين الاهتزاز - الدوران يتكون من ساسة من الخطوط موزعة على جهتي مركز الحزمة ω'_0 وبأبعاد متساوية $(2B)$ عن بعضها.

وعلى أية حال، فعند النظر في طيف الاهتزاز - الدوران لجزيئة H CL^{35}

يظهر أن المسافة بين كل خطين في الفئة R- لم تكن مساوية للمسافة بين خطوط الفئة p- مثلما هو متوقع نظرياً. وهذا يعني عدم صلاحية افتراض بورن - أوبينهايمر بجعل قيم B ثابتة في المستويات الاهتزازية.

وبصورة عامة تكون قيمة B في المستوي الأعلى اصغر منها في المستوي الأوطأ

وهكذا نعيد كتابة المعادلات (23-3) و(24-3) و(25-3) كالآتي :

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{J,v=0} - \varepsilon_{J',v=0}$$

$$= \omega'_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1) \text{ cm}^{-1} \quad (26-3)$$

حيث B_1, B_0 يمثلان ثابتي الدوران في المستويين $v=1, v=0$ علي التوالي . اما معادلة طاقة خطوط فئة R- حيث $J' = J'' + 1$, $\Delta J = -1$ هي :

$$\Delta \varepsilon = \omega'_0 + (B_1 + B_0)(J''+1) + (B_1 - B_0)(J''+1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (27-3)$$

ومعادلة طاقة خطوط فئة P- حيث $\Delta J = -1$ او $J'' = J' + 1$ هي :

$$\Delta \varepsilon = \omega'_0 - (B_1 + B_0)(J'+1) + (B_1 - B_0)(J'+1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (28-3)$$

3-4 اهتزازات الجزيئات متعددة الذرة :

إن الخطوة الأولى في دراسة اهتزازات الجزيئات متعددة الذرة هو معرفة عدد طرق الاهتزاز. فالجزيئات ثنائية الذرة تمتلك نموذج اهتزازي واحد فقط (امتطاط الرابطة *bond stretching*) ولكن في الجزيئات متعددة الذرة تظهر نماذج اهتزازية متنوعة (امتطاط الرابطة وانحناء الزوايا) .

ولنأخذ جزيئة تحتوي N من الذرات. وسيكون العدد الكلي للإحداثيات اللازمة لتحديد مواقع جميع الذرات هو $3N$. ويمكننا القول بأن الجزيئة لها $3N$ من درجات الحرية *degree of freedom*. حيث إن عدد الإحداثيات المستقلة المطلوبة لتحديد أي نوع من الحركة (انتقالية ، دورانية. اهتزازية) يدعي بعدد درجات الحرية لذلك النوع من الحركة .

ويحدد كل إحداثي نموذج أو نمط الحركة *mode of motion* وبالتالي فإن عدد درجات الحرية تمثل عدد أنماط الحركة .

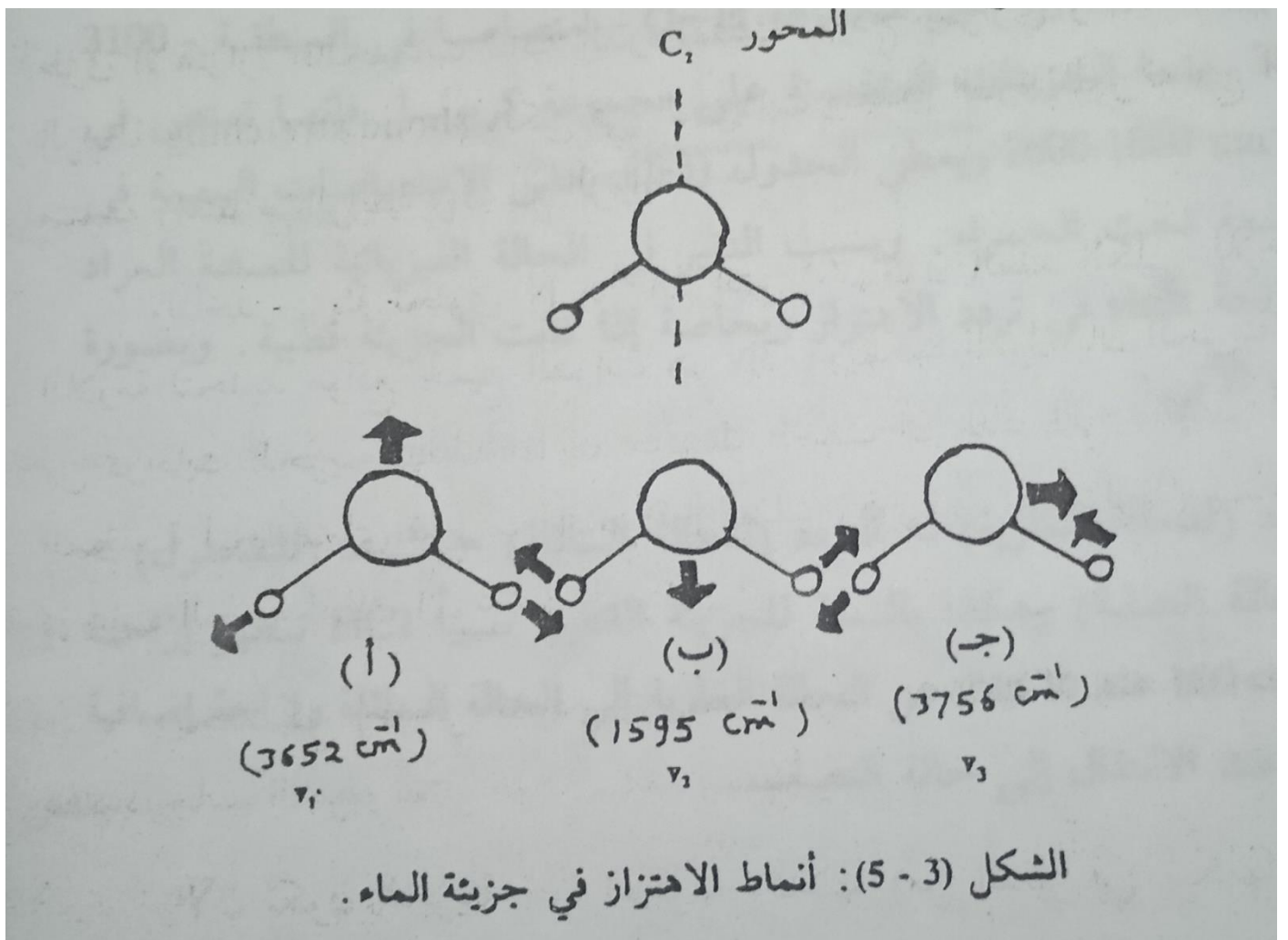
والآن تكون الجزيئة حرة للحركة بكاملها (من التغير في شكلها) في حيز ثلاثي الأبعاد. وتستخدم هنا ثلاثا من درجات الحرية ال $3N$ لوصف الحركة الانتقالية *Transitional motion* لمركز كتلة الجزيئة تاركة $3N - 3$. كما سنحتاج

إلى 3 من درجات الحرية لوصف الحركة الدورانية للجزيئات غير الخطية (أو درجتين للجزيئات الخطية).

وهكذا يكون للجزيئات غير الخطية $3N-6$ من درجات الحرية لوصف الحركة الاهتزازية في حين للجزيئات الخطية ستبقى $3N-5$ من الاهتزازات الأساسية. وفي كلا الحالتين (الجزيئات غير حلقية) حيث عدد الروابط بين الذرات هو $N-1$ يوجد 1 - N من الاهتزازات بشكل حركات امتطاط رابطة (*stretching*) والأخرى $2N-5$ (لجزيئات غير الخطية) أو $2N-4$ (لجزيئات الخطية) بشكل حركات انحناء (*bending*). ففي حالة الجزيئات ثنائية الذرة (أي $N=2$) سيكون هناك اهتزاز أساس واحد ($3N-5=1$) وهو يتضمن اهتزاز الذرتين على طول محور الرابطة (اهتزاز امتطاطي).

ولننظر الآن في جزيئة متعددة الذرة وغير خطية مثل H_2O :

تمتلك هذه الجزيئة ثلاثة أنماط اهتزازية ($3(3) - 6 = 3$)، منها اهتزازان من نوع امتطاط ($1=2 - 3 = N-1$) والثالث بهيئة انحناء ويمكن توضيحها في الشكل (53) أدناه

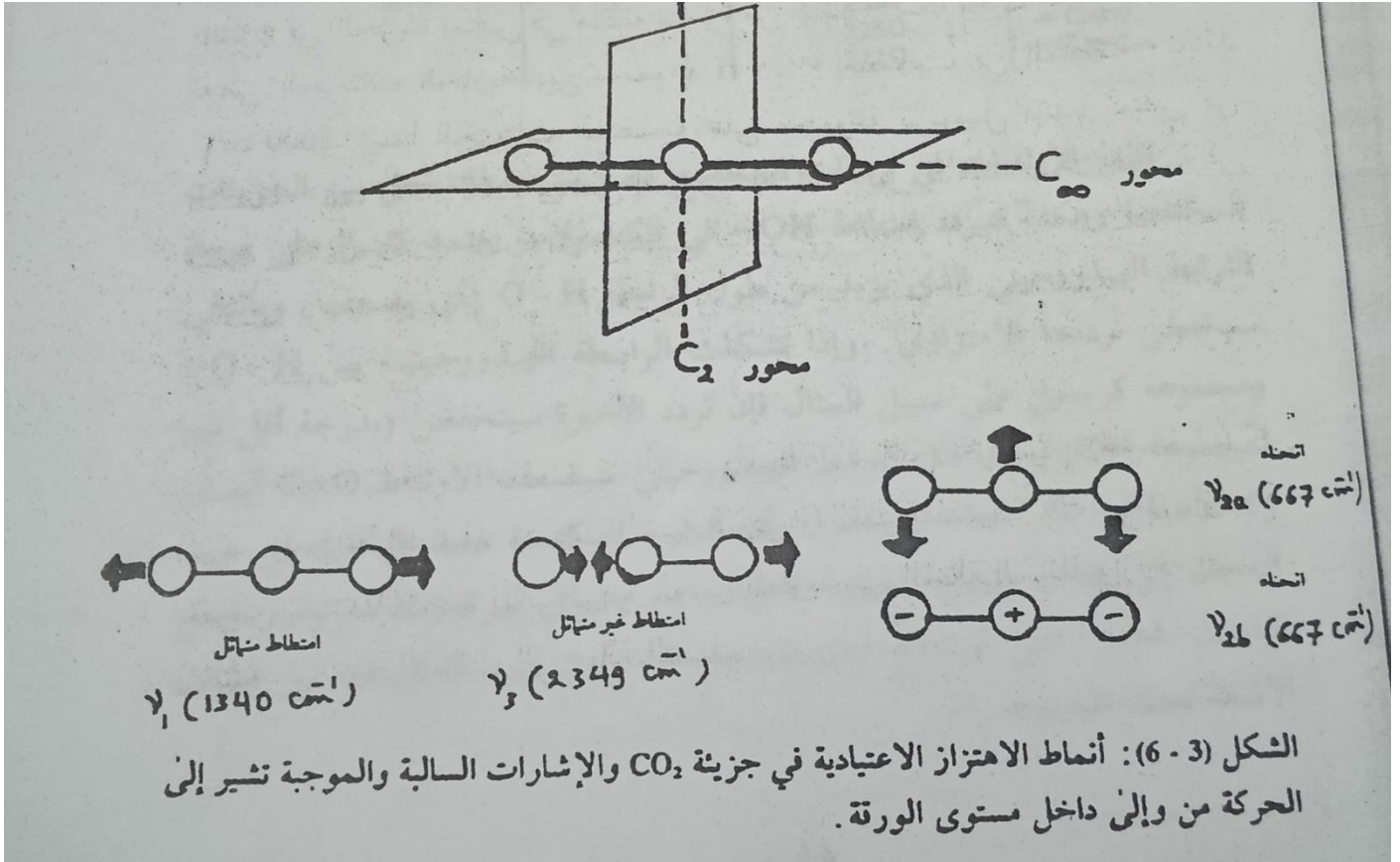


ويشار لهذه الاهتزازات الثلاثة ب الأنماط الاعتيادية للاهتزاز *normal modes of vibration* أو الاهتزازات الاعتيادية للجزيئة. ويعرف الاهتزاز الاعتيادي على أساس أنه الحركة الجزيئية التي فيها تتحرك الذرات بنفس الطور وبنفس التردد. أما الآن ننظر في الاهتزاز الأول (لاحظ الشكل (3 - 5) أ):

إذا دورنا الجزيئة المهتزة حول المحور C_2 ب 180° فسوف نلاحظ أن الاهتزاز يبقى من دون تغيير ويقال لهذا النمط الاهتزازي ب الاهتزاز المتماثل *symmetric vibration*. ونلاحظ الشيء نفسه مع اهتزاز الانحناء (الشكل 3 - 5 ب) ولذا فهو متماثل ايضا. أما دوران نمط الامتطاط في الشكل (3-5 ج) حول المحور C_2 سيعطي اهتزاز بحالة مختلفة عن الأصلية وعندئذ توصف الحركة على أساس أنها نمط اهتزازي غير متماثل .

ولنأخذ مثالا آخر على الجزيئات المتعددة الذرات هو جزيئة ثاني أوكسيد الكربون

CO_2 (جزيئة خطية) لاحظ الشكل (3-6) أدناه :



نتوقع لهذه الجزيئة ظهور أربعة أنماط اهتزازية ($4 = 5 - 3$).

يظهر في نمط الاهتزاز المتماثل (ν_1) بأن نواة الكربون بقيت من دون حركة أما في الاهتزاز غير المتماثل (ν_3) لوحظ اهتزاز جميع النوى. في حين يعتبر نمط الانحناء ν_{2b}, ν_{1b} متطابقين في جميع الاعتبارات عدا الاختلاف في الاتجاه وهما يمتلكان نفس التردد ويقال بأنهما منحلان ثنائيان *doubly degenerate*.

وبالإضافة إلى ما ذكر أعلاه نود الإشارة أيضا لجزيئة CO_2 بأن اهتزاز الامتطاط المتماثل (ν_1) يترك عزم ثنائي القطب على حاله من دون تغير وبذلك لا تلاحظ حزمة أشعة تحت الحمراء عند التردد ν_1 ويقال: لهذا الاهتزاز بأنه غير فعال في منطقة تحت الحمراء. وفي حين يغير كل من ν_2 و ν_3 عزم ثنائي القطب ولذا فإن الاهتزازين يعتبران فعالين في منطقة تحت الحمراء.

تستخدم أطيف الأشعة تحت الحمراء للجزيئات متعددة الذرة في الحالات الصلبة أو السائلة في تشخيص هذه الجزيئات. فالمجموعة الوظيفية *Functional Group*

في الجزيئة تمتص في منطقة متميزة من طيف الأشعة تحت الحمراء. فمثلا تعطي الجزيئات الحاوية على مجموعة $H-O$ - امتصاصا في المنطقة - 3100

$cm^{-1} 3600$ بينما الجزيئات المتضمنة على مجموعة كربونيل فإنها تمتص في

المنطقة $cm^{-1} 1600-1800$ ويعطي الجدول (3-1) بعض الامتصاصات المهمة في

منطقة الأشعة تحت الحمراء. وبسبب التغير في الحالة الفيزيائية للمادة المراد دراستها إزاحة $shift$ في تردد الاهتزاز وبخاصة إذا كانت الجزيئة قطبية. وبصورة

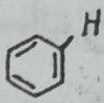
عامة نكتب الآتي :

التردد (للحالة الغازية) < التردد (للحالة السائلة) = التردد (للمحلول) < التردد (للحالة الصلبة) وهكذا بالنسبة للجزيئة القطبية نسبيا HCl تظهر إزاحة

بحوالي $cm^{-1} 100$ عند الانتقال من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة وإزاحة إضافية

($cm^{-1} 20$) عند الانتقال إلى حالة التصلب .

جدول (3 - 1): الترددات التقريبية لبعض المجمامع الجزيئية.

التردد (قيم تقريبية) cm ⁻¹	المجموعة	التردد (قيم تقريبية) (cm ⁻¹)	المجموعة
1750-1600	>C=O	3600	-OH
1650	>C=C<	3400	-NH ₂
1600	>C=N<	3300	≡CH
1200 - 1000	$\left. \begin{array}{l} \text{>C-C<} \\ \text{>C-N<} \\ \text{>C-O<} \end{array} \right\}$	3060	
		3030	=CH ₂
		2970 (امتطاط غير متماثل) 2870 (امتطاط متماثل) 1460 (انحناء غير متماثل) 1375 (انحناء متماثل)	-CH ₃
1100	>C=S	2930 (امتطاط غير متماثل) 2860 (امتطاط متماثل) 1470 (انحناء)	-CH ₂ -
1050	>C-F	2580	-SH
725	>C-Cl	2250	-C≡N
650	>C-Br	2220	-C≡C-
550	>C-I		

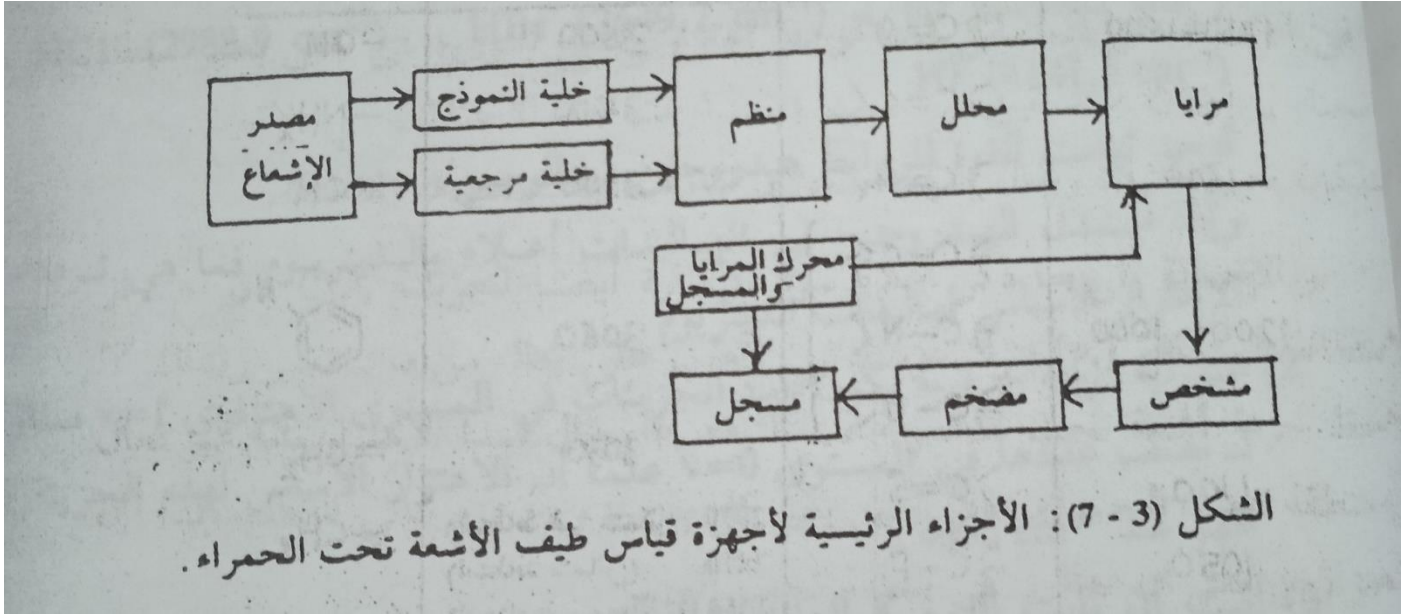
تظهر الإزاحات في ترددات المجمامع أيضا كنتيجة للتداخل بين الجزيئات المختلفة وهكذا فتردد امتطاط $-OH$ في الكحولات يعتمد كثيرا على درجة الترابط الهيدروجيني الذي يزيد من طول الرابطة $O-H$ (أي يضعفها) وبالتالي سيخفض ترددها الاهتزازي. وإذا تشكلت الرابطة الهيدروجينية بين $H-O$

ومجموعة كربونيل على سبيل المثال فإن تردد الأخيرة سينخفض (بدرجة أقل مما المجموعة OH) وذلك لأن الترابط الهيدروجيني سيضعف الارتباط $C=O$ أيضا.

وكخلاصة لما ذكر أعلاه نود القول بأن الخبرة المكتسبة عند الباحث في هذا المجال إلى جانب إمكانية مقارنة الأطياف مع أخرى لمركبات معروفة تجعل الباحث قادرة على استنتاج معلومات مهمة حول تركيب الجزيئات من أطياف الأشعة تحت الحمراء.

3- 5 أجهزة قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء :

يوضح الشكل (3-7) أدناه مخططاً للأجزاء الرئيسية المستعملة في أجهزة قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء:



وهكذا فالأجزاء الرئيسية (كما نلاحظه في الشكل (3-7) أعلاه) هي : أ - المصدر الإشعاعي:

إن المصدر المستخدم في مثل هذه الأجهزة هو عادة عبارة عن سلك مسخن كهربائياً (وهو مصنوع من مادة أو أكسيد فلزي ترابي *rare-earth oxide* أو مادة الكربوناندوم *carbonundom*) ويعطي أشعة مستمرة .

ب. خلايا القياس :

وإذا كان النموذج المراد دراسته بشكل محلول فإن الخلية القياسية *reference*

cell ينبغي أن تكون ممثلة بالمذيب النقي. والخلايا المستخدمة هي عديدة ومن بين الشائع الاستعمال: خلية *NaCl* للمدى $400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ و خلية *KCl* للمدى $1 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

ويمكن دراسة النماذج الصلبة وذلك أما بمزجها مع مادة *KBr* ومن ثم استخدام الضغط للحصول على قرص شفاف أو بمزجها مع سائل البرافين *Nujol* .

أما نماذج البوليميرات الحيوية والبوليميرات المصنعة فتدرس بشكل رقائق

(أو أفلام رقيقة *thin films*) وذلك عن طريق التبخير حتى الجفاف لمحلول بوليمير على شبك خلية الامتصاص. ويمكن قياس النموذج الغازي باستخدام خلايا خاصة مغلقة بنوافذ أو شبابيك ملائمة من أملاح صخرية ويدخل النموذج خلال فتحة مسيطر عليها .

ج - المسار الضوئي والمحلل :

إن وجود المنظم *chopper* يسبب في جعل ضوء النموذج والضوء القياسي يسقطان بصورة متبادلة على المحلل *prism* .

أما المحلل أو الموشور (وهو عادة مصنوع من *KBr* أو ملح صخري) فيعمل على تفريق الأشعة إلى مكوناتها. والأجهزة الحديثة أخذت تستخدم محرز دوار بدلا من الموشور لأنه يعطي قدرة تحليلية أكبر .

تقوم المرايا الدوارة بتغير تردد: الأشعة الساقطة على الكشاف *detector*. والماكنة التي تحرك هذه المرايا هي نفسها تحرك المسجل حيث يتم تسجيل الطيف بدلالة التردد.

د. الكاشف:

يوجد نوعان من الكواشف المستخدمة في أجهزة القياس. أحدها يعتمد على تحسس التأثير الحراري للأشعة ويستخدم المزودج الحراري *thermocouple* والثاني يعتمد على التوصيل الضوئي ويستخدم مادة موصلة ضوئية *photo-con-* *ductive material* وفي كلا الحالتين المذكورتين اعلاه، يسبب ارتفاع الحرارة أو التوصيلية عند تردد معين في زيادة النفاذية (وانخفاض الامتصاصية) للنموذج عند ذلك التردد.

أسئلة عامة

1) تمتلك هاليدات الهيدروجين ترددات الاهتزاز الأساس التالية:

$HF(4141.3\text{ cm}^{-1})$ ، $HBr(269.7\text{ cm}^{-1})$ ، $HCl(2988.9\text{ cm}^{-1})$ ،

$HI(2309.5$

أوجد ثوابت القوة للروابط هيدروجين - هالوجين، وإذا استبدل الهيدروجين في الهاليدات أعلاه بالديتريوم فما هي ترددات الاهتزاز الأساس لهاليدات الديتريوم

(2) عند أية درجة حرارية يكون عدد الجزيئات في المستوى الاهتزازي $\nu=1$ مساوية لنصف عددها في المستوى $\nu=0$ علما أن الاهتزاز الأساس لهذه الجزيئة قد ظهر عند 4395 cm^{-1} .

(3) أثبت أن ثابت القوة K العائد لدالة جهد مورس (عند إزاحات صغيرة هو :
 $k = 2D_e B^2$ ثم احسب تردد الاهتزاز الأساس من المعلومات الآتية لجزيئة HCl
 $D_e = 4.67\text{ eV}$ ،
 $B = 1.85 * 10\text{ cm}^{-1}$

(4) لدينا جزيئة صيغتها AB_2 وهي معروفة بكونها خطية ولكن لا نعرف فيما إذا كانت بشكل $B - A - B$ أو بشكل $A - B - B$ وقد وجد أن طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه الجزيئة يتضمن امتصاصات تعود إلى ثلاثة أنماط اهتزازية اعتيادية . فأي الشكلين يمثل التركيب .

(5) بين أي يمتلك تردد اهتزاز أعلى لكل فقرة مما يلي:

1 امتطاط $C=C$ وامتطاط $C\equiv C$

2 . امتطاط $C-H$ وامتطاط $D-C$

3. امتطاط $C-H$ وانحناء CH_2

(6) ما عدد الأنماط الاعتيادية لاهتزاز الجزيئات التالية :

أ . HBr

ب - OCS (خطية)

ج. SO_2 (غير خطية).

الفصل الرابع

أطياف رامان

Raman spectra

4-1 مقدمة :

عند مرور حزمة ضوئية خلال وسط مادي شفاف فإن كمية معينة من الضوء ستعاني تشتتاً (تغيراً في اتجاه حركته) ويمكن كشفه من خلال المراقبة من مستوى عمودي على مسار الحزمة الضوئية الساقطة .

يتشتت معظم الضوء من دون تغيير في التردد والطاقة وهذا النوع من التشتت يعرف بتشتت رايلي *Rayleigh scattering* ، الذي قد لوحظ من قبل رايلي في عام 1871 وأعزى إلى التصادم المرن *elastic collision* بين الفوتون الساقط والجزئية .

وعند تسليط شعاع أحادي الطول الموجي على غاز أو سائل فإن مقداراً صغيراً من الفوتونات المتشتتة ستبادل الطاقة مع الجزئية خلال التصادم، وتدعى الزيادة أو الانخفاض في طاقة الفوتونات المتشتتة بتأثير رامان *Raman effect*. ولوحظ هذا التأثير من قبل الفيزيائي الهندي رامان عام 1928.

تتضمن أطياف رامان على مجموعتين من الخطوط، الأولى تدعى مجموعة ستوكس *stokes* ولها ترددات أوطأ من تردد الضوء الساقط (الحزمة المركزية) ، والثانية تسمى مجموعة ستوكس المضاد *antistokes* . وهي تكون أقل شدة من خطوط المجموعة الأولى وتظهر عند ترددات أعلى من تردد خط رايلي (الحزمة المركزية).

تعتبر أطياف رامان وسيلة مهمة لإعطاء معلومات عن ترددات الاهتزاز وأخذ ينظر إليها على أساس أنها وأطياف الأشعة تحت الحمراء يكونان مكملين لبعضهما البعض . سوف نركز اهتمامنا في هذا الفصل على اطياف رامان الدورانية لبعض

الانواع من الجزيئات وكذلك الاطيف الاهتزازية . وقبل ان نبدأ في ذلك لابد من التطرق ولو بشيء مختصر الي كيفية تفسير ظهور تأثير رامان .

4-2 ميكانيكية تشتت رامان :

يعتبر تشتت رامان أكثر تعقيدا مما هو الحال مع امتصاص الأشعة تحت الحمراء الاعتيادي. ويوجد تفسير كلاسيكي (أو نظرية كلاسيكية) يقدر على توضيح ظهور التأثير وأيضا هناك تفسير كمي (أو نظرية كمية *quantum theory*) نحتاجه لإعطاء قواعد الاختيار وشذات الخطوط بصورة مقبولة. ولنبدأ بالنظرية الكمية.

4-2-1 نظرية الكم لتأثير رامان :

وفقا لهذه النظرية التي تعتبر الضوء ذا التردد ν_0 على أساس أنه سيل من الجسيمات تدعى الفوتونات *photons* طاقة كل منها تساوي $h\nu_0$ فإن هذه الفوتونات ستواجه تصادمات مع الجزيئات. فإذا كانت التصادمات مرنة تماما فإن هذه الفوتونات ستتحرف من دون تغيير طاقتها وهو ما أطلق عليه بتشتت رايلي. وقد تكون التصادمات غير مرنة (وهذا هو تشتت رامان) حيث في مثل هذه الحالة يحصل تبادل طاقي بين الفوتونات والجزيئات خلال عملية التصادمات. وهكذا فالجزيئة يمكنها أن تكتسب أو تفقد كمية من الطاقة ΔE . وتمثل هذه الكمية الطاقية التغير في الطاقة الاهتزازية أو الدورانية أو كليهما للجزيئة . فإذا اكتسبت الجزيئة طاقة ΔE فإن الفوتون سيتشتت بطاقة $h\nu_0 - \Delta E$ (أو بتردد يساوي $\nu_0 - \Delta E/h$) في حين عندما تفقد الجزيئة طاقة ΔE فإن الطاقة المتشتتة هي $h\nu_0 + \Delta E$ (أو بتردد يساوي $\nu_0 + \Delta E/h$). ويشار للأشعة المتشتتة بتردد أوطأ مما للشعاع الساقط بأشعة ستوكس وللأخرى المتشتتة عند التردد الأعلى بأشعة ستوكس المضاد. وتعتبر خطوط ستوكس أكثر شدة من خطوط ستوكس المضاد لأن الأخيرة تنشأ عندما تكون الجزيئات أصلا في حالة دورانية أو اهتزازية متهيجة. وإن عدد هذه الجزيئات قليل مقارنة بعددها في المستويات الواطئة حسب قانون التوزيع لبولتزمان.

4 - 2 - 2 النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان:

لو أخذنا جزيئة ثنائية الذرة مثل جزيئة الهيدروجين H_2 وسلطنا على هذه الجزيئة مجالا كهربائيا E على طول المحور الرابطة فإنها ستعاني تشويها حيث تنجذب النوي الموجبة الشحنة باتجاه القطب السالب للمجال وتنجذب الإلكترونات نحو القطب الموجب. وسيعطي هذا الانفصال في الشحنات عزمًا مستحثًا كهربائياً ثنائي القطب، (μ) ، *moment induced electric dipole* ويقال للجزيئة بأنها مستقطبة *polarized molecule*. يدعى تأثير المجال الكهربائي E المهتز في الأشعة الكهرو مغناطيسية على الجزيئة مسببة في تشويها بالاستقطابية *Polarizability (a)*. وهكذا فالاستقطابية لجزيئة هي مقياس لتأثير المجال E في إحداث اضطراب في الغيمة الإلكترونية. تكون الجزيئات ذات الإلكترونات الأقل ارتباطاً بالنواة أقل استقطابية من تلك المحتوية على الإلكترونات القوية الارتباط بأنويتها فمثلها تكون الاستقطابية للزنيون X_e أعلى مما هي للهيليوم. إن العلاقة بين μ و a و E تكتب كما يلي:

$$\mu = aE \quad \dots(1-4)$$

ولنفترض الآن بأن المجال الكهربائي E هو نتيجة للأشعة ذات التردد ν_0 عندئذ يمكننا أن نكتب:

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu_0 t \quad \dots(2-4)$$

وهكذا سيعاني ثنائي القطب المستحث تذبذبا بنفس التردد ν_0 وكالتالي:

$$\mu = aE_0 \sin 2\pi \nu_0 t \quad \dots(3-4)$$

تظهر خطوط رامان إذا أحدث الدوران أو الاهتزاز الجزيئي استقطابية مهتزة فمثلا إذا أحدث تردد اهتزاز ν_{vib} تغيير في الاستقطابية فإن هذا التغيير في الاستقطابية يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$a = a_0 + R \sin 2\pi \nu_{rib} t$$

حيث و تمثل الاستقطابية قبل الامتزاز أما R فتشير إلى معدل أو سرعة تغيير

الاستقطابية مع الاهتزاز . والآن نعوض عن 4 من معادلة (4 - 4) في معادلة (4-3) وسنحصل على:

$$\mu = aE = (a_0 + R \sin 2\pi \nu_{vib} t) E_0 \sin 2\nu_0 t \quad \dots (5-4)$$

وإذا استخدمنا العلاقة التالية :

$$2 \sin A \sin B = \cos(A-B) - \cos(A+B)$$

فإن معادلة (4 - 5) تكتب بالشكل التالي :

$$\mu = a_0 E_0 \sin 2\pi \nu_0 t + 1/2 R E_0 \{ \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_{vib}) t - \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_{vib}) t \} \dots (6-4)$$

ومن معادلة (6-4) يتضح أن النظرية الكلاسيكية تتوقع إضافة إلى ظهور تشتت رايلي بوجود خطوط ضعيفة بترددات $\nu_0 - \nu_{vib}$ مطابقة لخطوط ستوكس وستوكس المضاد الملحوظة .

ومما يجدر الإشارة له هنا هو إذا لم يغير الاهتزاز استقطابية الجزيئة فهذا يعني أن $R=0$ وبذلك سيهتز ثنائي القطب المستحث بتردد مساو لتردد الضوء الساقط (وينطبق نفس الكلام أعلاه على الحركة الدورانية).

3-4 أطيف رامان الدورانية : *Rotational Raman Spectra*

إن النظر في قواعد الاختيار لأطيف رامان يوضح لنا بأن الجزيئات الكروية القمة لا تعطي أطيف رامان الدورانية في حين تعطي الأنواع الأخرى من الجزيئات وكالاتي :

1-3-4 الجزيئات الخطية :

لقد سبق وأن أعطينا المستويات الدورانية الطاقية في الفصل الثاني (معادلة (2-15)) وهي :

$$\epsilon_J = B(J+1) \text{cm}^{-1} \quad \dots (7-4)$$

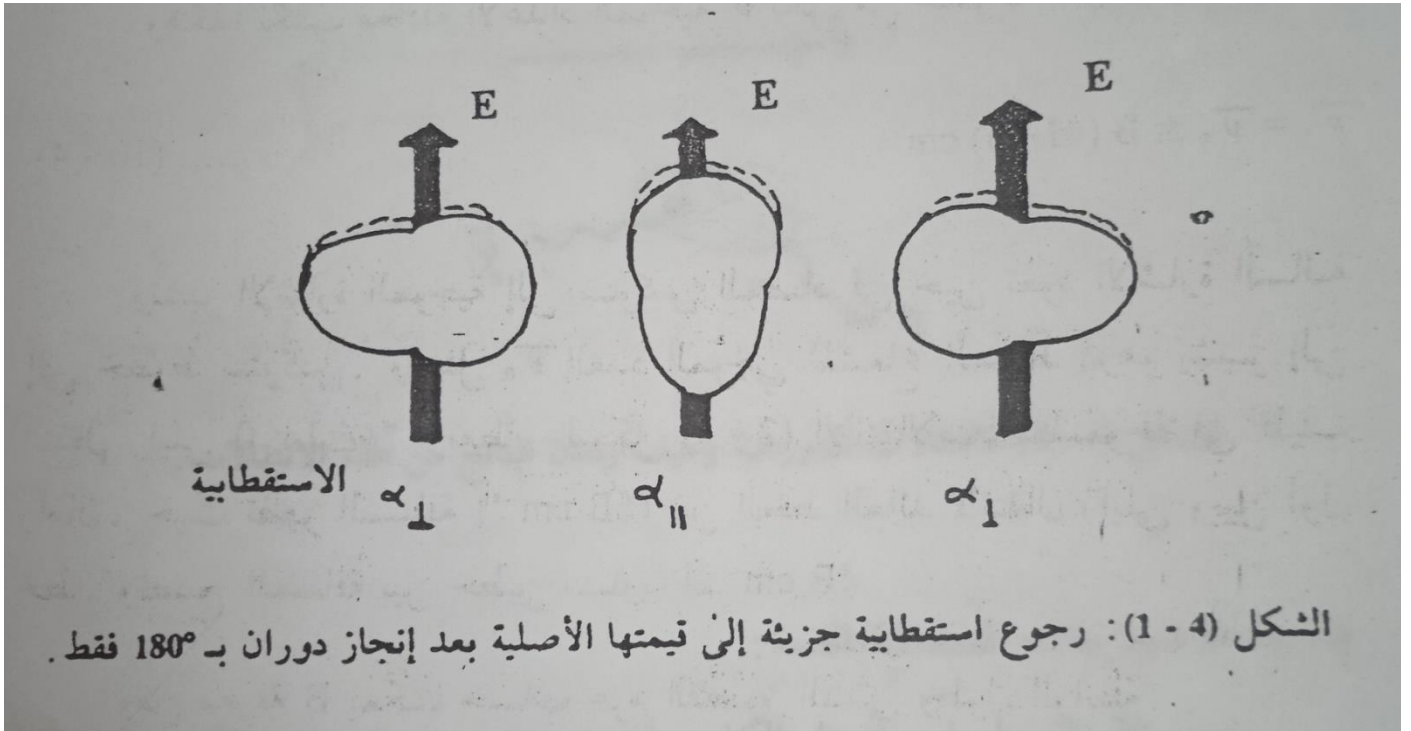
حيث أهملنا هنا حد ثابت التشويه المركزي (D) لكونه قليل التأثير .

أما قاعدة الاختيار التي تتحكم في الانتقالات بين المستويات الطاقية الدورانية هنا فتكتب كما يلي:

$$\Delta J = _ + 2 \quad \dots(8-4)$$

(ملاحظة : إن قاعدة الاختيار في أطيف المايكروويف الدورانية كانت $\Delta J = _ + 1$

(إن ظهور الرقم 2 في هذه القاعدة له ما يبرره . حيث لو نظرنا في الشكل (1-4) أدناه، لرأينا أن الاستقطابية لجزيئة تعود لحالتها البدائية مرتين لكل دورة أو دوران (والدوران هو من نوع النهاية - فوق - النهاية وليس الدوران حول محور الرابطة لأن الأخير لا يغير من الاستقطابية) وتظهر الجزيئة وكأنها تدور بضعف سرعة عزم ثنائي القطب عندما يكون الأخير موضوع المقارنة .



والان اذا عرفنا ΔJ على أساس أنها تمثل للمستوى الدوراني الأعلى مطروحا منها للمستوى الدوراني الأوطأ فإننا سنهمل $\Delta J = -2$ لأنه في حالة التغير الدوراني يكون عدد الكم للمستوى الدوراني الأعلى أكبر من قيمته للمستوى الدوراني الأوطأ وهكذا إذا استخدمنا $\Delta J = -2$ في معادلة (7-4) فإننا سنحصل علي :

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon &= \epsilon_{J//} - \epsilon_{J/} \\ &= B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad \dots(9-4) \end{aligned}$$

حيث إن $J//$ تساوي $J+2$ و $J/$ تساوي J أما J فتأخذ القيم 0، 1، 2، 3، الخ وطالما أن $\Delta J = +2$ لذا من الممكن أن نستعمل هنا التدايل S ليشير إلى الخطوط العائدة

لفئة S- ولقد استخدمنا في الفصل الثالث الفئة R- لانتقالات $\Delta J = +1$ والفئة P- ل $\Delta J = -1$.

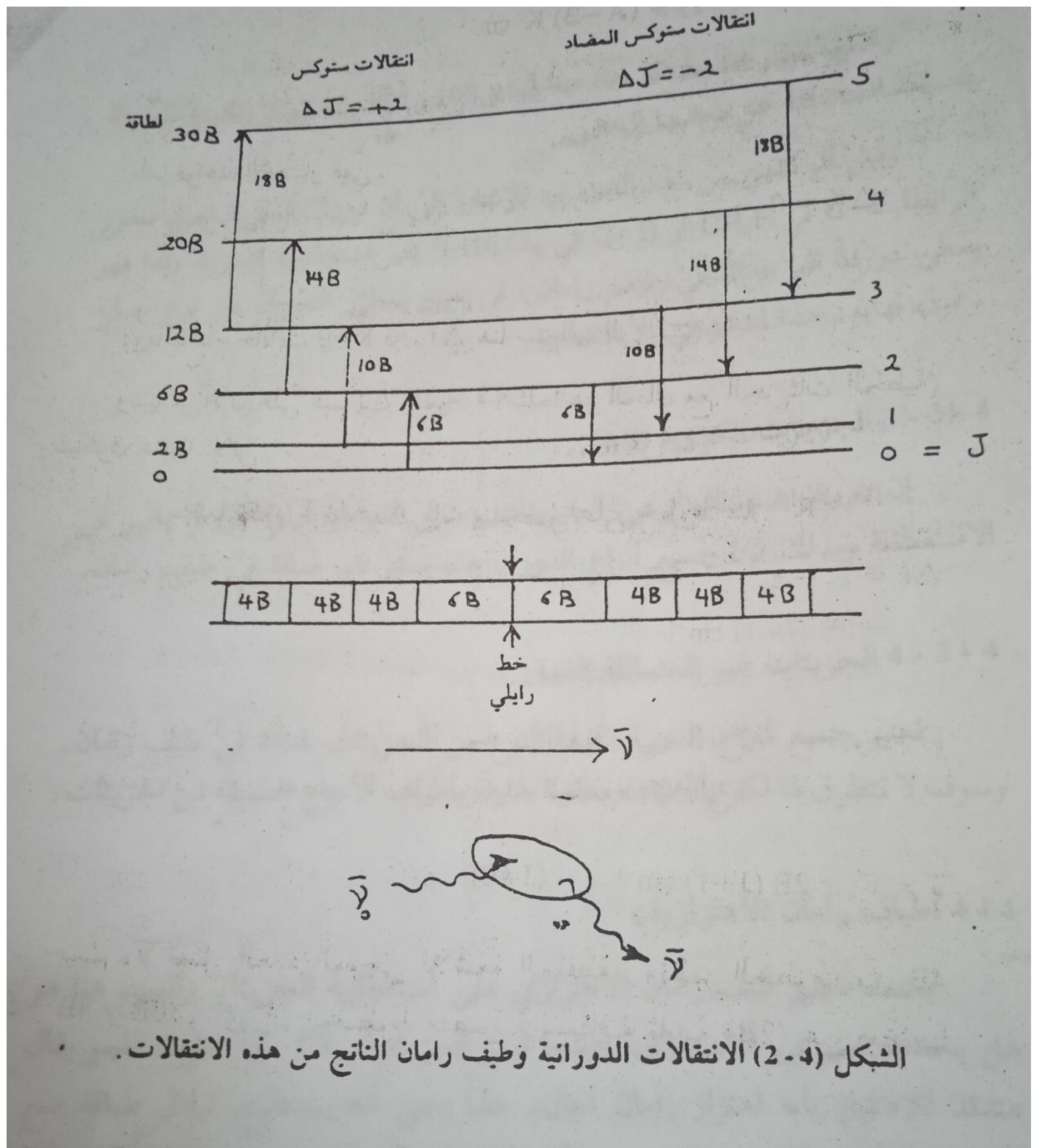
وهكذا نكتب معادلة الأعداد الموجية ν لكل من خطوط الطيف كالاتي :

$$\nu_s' = \nu_0' + B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad (10-4)$$

وتشير الإشارة الموجية إلى ستوكس المضاد في حين تعود الإشارة السالبة إلى خطوط ستوكس. ويمثل ν_0' العدد الموجي للشعاع الساقط (وهو يشير إلى انتقال رايلي $\Delta J = 0$). ويعطي الشكل (4 - 2) الانتقالات المسموحة في طيف رامان، حيث تظهر المسافة ($6B \text{ cm}^{-1}$) بين الخط العائد لانتقال رايلي وبين أول. وتصبح المسافة بين خطين مساوية ل $4B \text{ cm}^{-1}$

ومن معرفة B يمكننا حساب عزم القصور الذاتي وطول الرابطة .

ومما ينبغي ذكره هنا هو أن جزيئات مثل N_2 و H_2 التي لا تعطي أطيافا دورانية في منطقة المايكروويف وتحت الحمراء يمكنها أن تعطي أطياف رامان .



2-3-4- الجزيئات المتماثلة القمة :

ومن الأمثلة عليها، جزيئة الكلوروفورم، وفلوريد الميثان والأمونيا. وإن معادلة الطاقة للمستويات الدورانية لهذا النوع من الجزيئات (انظر معادلة (2 - 18)) هي:

$$\varepsilon_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \text{ cm}^{-1}$$

لقيم: $J=0, 1, 2, \dots$ و $K=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

أما قواعد الاختيار فهي :

$$\Delta K = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

(وباستثناء حالات $K=0$ فإن ΔJ هنا ستحدد إلى ± 2)

وسنركز الآن على قيم ΔJ الموجبة (مثلما هو الحال مع الجزيئات الخطية) وسيكون عندنا الآتي :

أ - عندما تكون $\Delta J = +1$ فإننا سنحصل على خطوط فئة R -

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{J+1, K} - \varepsilon_{J, K}$$

$$= 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (11-4)$$

(حيث إن K تساوي $J+1$ و K تساوي J وإن $J=1, 2, 3, \dots$ و $J \neq 0$) ونكتب معادلة الأعداد الموجبة ν لكل من هذه الخطوط كالتالي :

$$\nu' = \nu_0' + 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (J \neq 0) \quad (12-4)$$

حيث ν_0' تمثل العدد الموجي للأشعة الساقطة. وتظهر الخطوط عند $4B$ و $6B$ و $8B$ و $10B$ ، أي إن الخطوط مفصولة بمسافة ثابتة ($2B$) عن بعضها البعض .

ب - تعطي طاقة خطوط فئة S - عندما تكون $\Delta J = +2$ كما يلي :

$$\Delta \varepsilon_s = B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad J=0,1,2,3,\dots \quad (13-4)$$

وايضا:

$$\nu' = \nu_0' + B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad (14-4)$$

وهكذا تظهر خطوط فئة S - عند $6B$ و $10B$ و $14B \text{ cm}^{-1}$... وتكون مفصولة بمسافة $4B \text{ cm}^{-1}$ عن بعضها البعض.

وقبل أن ننتهي من هذا الجزء نود الإشارة إلى أن دوران الجزيئة حول محور الرابطة $C-F$ في CH_3F أو $C-H$ في $HCCl_3$ لا يغير استقطابية الجزيئة ولذا فهو يعطي دوران غير فعال في طيف رامان. في حين يعطي الدوران من نوع نهاية - فرق نهاية . - هذا التغير في الاستقطابية .

3.3.4 الجزيئات الكروية القمة :

إن دوران هذا النوع من الجزيئات (مثل الميثان أو SiH_4) لا يغير في الاستقطابية وبذلك فإن جميع أنواع الدوران هذه تعتبر غير فعالة في طيف رامان .

4. 3.4 الجزيئات غير المتماثلة القمة:

تعتبر جميع أنواع الدوران لهذا النوع من الجزيئات فعالة في طيف رامان . وسوف لا نتطرق لها لكونها أطيف معقدة مقارنة بأطيف الأنواع السابقة من الجزيئات .

4.4 أطيف رامان الاهتزازية :

يعتمد ظهور طيف رامان الاهتزازي على استقطابية الجزيئة. والمهم هنا هو هل يحدث تغير في الاستقطابية عندما تهتز الجزيئة أم لا؟ فإذا حدث تغير يقال عندئذ للاهتزاز بأنه اهتزاز رامان فعال، هذا يعني أنه يستطيع تبادل طاقة الفوتون الساقط الذي سيغادر بتردد أكبر إذا كان التصادم بسبب نقصانا في طاقة الجزيئة الاهتزازية أو بتردد أقل إذا كان التصادم يسبب في حدوث تهيج اهتزازي .

ويمكن للجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة وغير المتجانسة النوى (مثل N_2 و HCl على التوالي) أن تتمدد أو تنكمش أثناء الاهتزاز، وإن سيطرة النوى على الإلكترونات (وبالتالي الاستقطابية الجزيئية) ستتغير. وهكذا فإن كلا النوعين من الجزيئات يمكنها إعطاء أطيف رامان الاهتزازية .

إن معادلة الطاقة لكل نمط اهتزازي (بغض النظر عن طبيعة الجزيئة أو نوع الاهتزاز) تعطى كما يلي (انظر معادلة (3 - 11):

$$\varepsilon = \omega_e' (v+1/2) - \omega_e' (v+1/2)^2 X_e \text{ cm}^{-1} \quad (15-4)$$

حيث ...، 2، 1، 0، v و X تمثل ثابت اللاتوافقية، ويشير ω_e' إلى تردد الاهتزاز معبرا عنه بوحدات العدد الموجي. كما أن قاعدة الاختيار هي:

$$\Delta V = 0, _ + 1, _ + 2, \dots \quad (16-4)$$

ومثلما هو الحال مع أطيف الأشعة تحت الحمراء فإن الاحتمالية ل...، $_ + 3$ ، $_ + 2$ $\Delta v =$ تتناقص بسرعة كبيرة.

والآن عندما نطبق قاعدة الاختيار من معادلة (4 - 16) نغلي معادلة الطاقة المعطاة في معادلة (4 - 15) فإننا سنحصل على:

أ - انتقال أساسي من $v=0$ إلى $v=1$ وتكون له:

$$\Delta \varepsilon_f = \omega_e' (1 - 2X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (17-4)$$

ب - الانتقال الفوقي الأول من $v=0$ إلى $v=2$ وتكون له:

$$\Delta \varepsilon_f = 2\omega_e' (1 - 3X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (18-4)$$

ج - انتقال الحزمة الساخنة من $v=1$ إلى $v=2$ وتكون له:

$$\Delta \varepsilon_h = \omega_e' (1 - 4X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (19-4)$$

. وإلخ .

يكون ضوء رامان المتشتت بصورة عامة ضعيف الشدة ولذا فإننا سنهمل كل التأثيرات الضعيفة مثل الترددات الفوقية *overtones* والحزم الساخنة *hot bands* وسنركز على الامتصاص الأساس .

والآن نكتب معادلة العدد الموجي ν' لخطوط رامان العائدة للاهتزازات الأساسية الفعالة كما يلي:

$$\nu'_f = \nu'_{o_} + \Delta \varepsilon_f \text{ cm}^{-1} \quad (20-4)$$

تمثل الإشارة السالبة إلى خطوط الستوكس والإشارة الموجبة تشير إلى خطوط

الستوكس المضاد (وهي ضعيفة الشدة عند درجة حرارة الغرفة ، أما المسافة الطاقية الفاصلة بين كل خط و مركز خط التهيج (الضوء الساقط) فتعطي قيم ترددات الاهتزاز الأساس الفعال في طيف رامان .

5.4 قاعدة الأستثناء المتبادل : *Rule of mutual exclusion*

تنص هذه القاعدة على:

"إذا امتلكت الجزيئة مركزا للتماثل *centre of symmetry* فإن الاهتزازات التي تكون فعالة في طيف رامان تصبح غير فعالة في طيف الأشعة تحت الحمراء والعكس صحيح. أما إذا لم يوجد مركز للتماثل عندئذ ستكون بعض الاهتزازات (وليس من الضروري أن تكون جميعها) فعالة في كل من رامان وتحت الحمراء" ولتأخذ جزيئة CO_2 مثالا لنا وندون في الجدول (4 - 1) أدناه الاهتزازات الأساسية الفعالة وغير الفعالة لهذه الجزيئة في طيفي رامان وتحت الحمراء .

الجدول (1-4): فاعلية الاهتزازات الأساس لجزيئة CO_2 في طيفي رامان وتحت الحمراء.

الجدول (4 - 1) : فاعلية الاهتزازات الأساس لجزيئة CO_2 في طيفي رامان وتحت الحمراء.

نمط الاهتزاز	رامان	تحت الحمراء
امتطاط متماثل (ν_1)	فعال	غير فعال
انحناء (ν_2)	غير فعال	فعال
امتطاط غير متماثل (ν_3)	غير فعال	فعال

ومن الجدول نرى أن جزيئة CO_2 التي تمتلك مركزا للتماثل لا تعطي اهتزازا فعالا في كل من رامان وتحت الحمراء في نفس الوقت.

وكمثال آخر نأخذ جزيئة SO_2 التي تعطي الاهتزازات التالية :

اهتزاز امتطاط متماثل v_1 عند $519cm^{-1}$

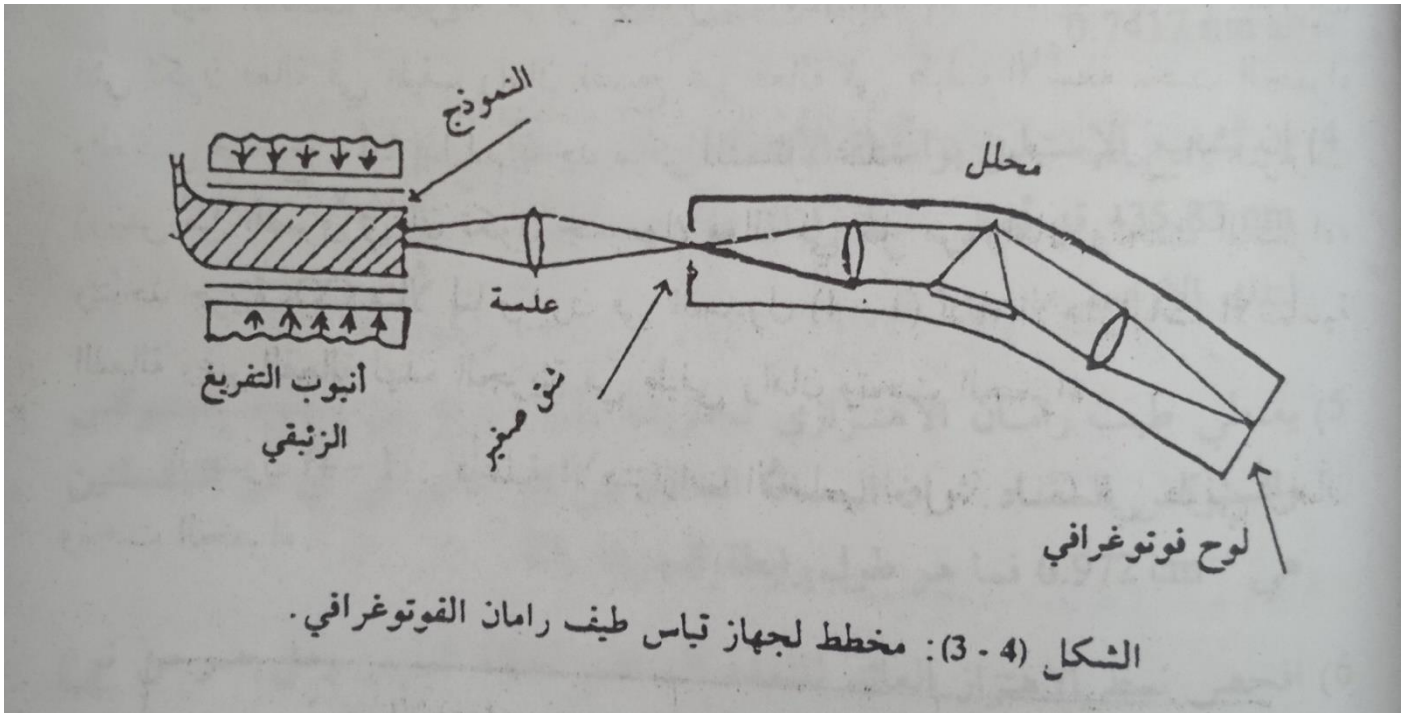
اهتزاز انحناء v_2 عند $1151 cm^{-1}$

اهتزاز امتطاط غير متماثل v_3 عند $1361 cm^{-1}$

ووجدت جميع هذه الأنماط فعالة في كل من رامان وتحت الحمراء وبذلك يمكننا أن نتوقع بأن الجزيئة لا تمتلك مركز تماثل بعكس جزيئة CO_2 .

4-6 أجهزة قياس طيف رامان :

يوضح الشكل (4 - 3) أدناه تخطيطيا لجهاز قياس طيف رامان الفوتوغرافي .



ان المصدر الضوئي المستخدم هو أنبوب التفريغ الزئبقي ذي الخط الأزرق عند 4358 \AA ويحيط خلية النموذج بشكل يسمح بدخول أكبر نسبة ممكنة من الأشعة للنموذج. وتركز الأشعة المشتتة على شق أو فتحة ضيقة وذلك بواسطة مرآة .

إن الأشعة بعد مرورها بمحلل (موشور زجاجي) تشخص بواسطة لوحة فوتوغرافية *photographic plate*.

ومن المعروف أن خطوط رامان هي ضعيفة الشدة جدا (حيث إن 0.001% من

الاشعة الساقطة سيعاني تشتتا وإن 1% من الأشعة المشتتة يمثل تشتت رامان). وبذلك تظهر الحاجة إلى استخدام مصدر ضوئي عالي الشدة. ويعتبر الليزر كمصدر ضوئي مثاليا لهذا الغرض، فهو يعطي حزمة إشعاعية ضيقة، أحادية الطول الموجي ولا يحتاج إلى مرشح *filter* مثلما هو الحال مع المصدر الضوئي الزئبقي.

أما خلية النموذج فهي عبارة عن صندوق طوله 2cm وبمقطع عرضي 0.5cm^2 بعكس الخلية المستعملة في الجهاز الزئبقي التي طولها بين $20\text{cm}-30\text{cm}$ وقطرها $2\text{cm} - 1\text{cm}$ حيث يحتاج إلى كمية كبيرة من النموذج. وإضافة إلى ما ذكر أعلاه فإن استخدام الليزر كمصدر ضوئي سوف يحسن من قدرة التحليل الطيفي وذلك لأن عرض خط الليزر أصغر من عرض الخط المتهيج للزئبق .

وسيوجه الضوء المتشتت بزوايا قائمة على اتجاه شعاع الليزر باتجاه فتحة الدخول الضيقة للجهاز الذي بدوره يسجل شدة الضوء مقابل التردد معطيا بذلك طيف رامان.

أسئلة عامة

1) أجب بصح أو خطأ إزاء الفقرات التالية :

أ - الجزيئات الخطية هي متماثلة القمة.

ب - إن الجزيئات التي لها عزم ثنائي القطب يساوي صفرا لا تستطيع تغيير حالتها الدورانية .

ج- تمتلك الجزيئة مركزا للتماثل إذا كان لها عزم ثنائي القطب مساويا لصفرا.

د- في أية حال من الأحوال عندما تنتقل الجزيئة من مستوى طاقي إلى آخر فإنها تبعث أو تمتص فوتون طاقته مساوية للفرق الطاقي بين المستويين .

هـ - لا يمكن للجزيئات غير متماثلة القمة أن تمتلك محاور للتماثل .

و- إن إزاحة رامان لخط طيف رامان لا تعتمد على قيمة تردد اهتزاز التهيح ν_0

ز- إن الطاقة الدورانية لأية جزيئة تعطي بواسطة $BJ(J+1)$ في حال إهمالنا لثابت التشويه المركزي .

(2) أي من الجزيئات التالية تعطي طيف اهتزاز رامن:

SF_6 , CH_3CH_3 , CO_2 , H_2O , CH_4 , HCL

(3) ما هي الأجهزة الطيفية التي بواسطتها نستطيع دراسة طيف الدوران الجزيئية الهيدروجين؟ ثم كيف تتوقع أن يكون طيفه إذا كان طول الرابطة $H - H$ مساويا ل 0.7417 nm .

(4) إن تشعيع الإستيلين بواسطة الأشعة من أنبوب التفريغ الزئبقي ذي الطول الموجي 476.85 nm قد أعطى خط رامن عند 476.85 nm أحسب تردد الاهتزاز العائد لتلك الإزاحة .

(5) يعطي طيف رامن الاهتزازي لجزيئة CL_2 سلسلة خطوط الستوكس والستوكس المضاد. وإن المسافة الطاقية بين كل خطين في أي من السلسلتين هي 0.972 cm^{-1} فما هو اطول رابطة الجزيئة CL_2 .

(6) افحص نمط الاهتزاز العائد للتمدد المنتظم لحلقة البنزين وهل هو من نوع رامن الفعال أم تحت الحمراء الفعال .

الفصل الخامس

الأطياف الإلكترونية الجزيئية

Molecular Electronic Spectra

1-5 مقدمة

إن الطاقات المتضمنة في تغيير التوزيعات الإلكترونية للجزيئات بصورة عامة تقع في منطقتي المرئية وال فوق البنفسجية (من الطيف الكهرومغناطيسي) والتي تمتد من حوالي 14000 cm^{-1} للضوء الأحمر إلى 21000 cm^{-1} للضوء الأزرق وتستمر إلى 50000 cm^{-1} للضوء فوق البنفسجي .

وتصاحب الانتقالات الإلكترونية أيضا تغيرات في الطاقة الاهتزازية التي بدورها تعطي حزم طيفية *Spectral bands* وتغيرات في الطاقة الدورانية والتي تعتبر المسؤولة عن ظهور التركيب الدقيق *fine structure* للحزم. فإذا كانت المادة الجزيئية المدروسة هي في الحالة الغازية فإننا سنحصل على طيف واضح محدد المكونات. في حين يكون الطيف غير واضح في حالة المحاليل وذلك لكون الاهتزازات و الدورانات لا تحدث بحرية مثلما هو الحال في الغازات . وعلى أية حال، تعطي مواد كيميائية (حتى في حالة المحاليل) أطيافا مميزة تفيدنا في تشخيصها وتعيين تراكيزها.

وسنبدأ هذا الفصل مركزين بدرجة من التفصيل على الأطياف الإلكترونية للجزيئات ثنائية الذرة ومن ثم سنتوسع في معالجتنا للأطياف الإلكترونية لتشمل الجزيئات المتعددة الذرة .

2-5 الأطياف الإلكترونية لجزيئات ثنائية الذرة :

إن الافتراض المؤلف عند النظر في الأطياف الإلكترونية لجزيئات ثنائية الذرة هو أن الحالات الطاقية الإلكترونية والاهتزازية - الدورانية لا تختلط، وبذا فالدالة

الموجية الكلية ψ_{tot} تكتب كالاتي:

$$\psi_{tot} = \psi_e \psi_{v,j} \quad (1-5)$$

إن الفصل بين الدالة الموجية الإلكترونية ψ_e ، والدالة الموجية الاهتزازية - الدورانية $\psi_{v,j}$ بشكل ما هو معروف بتقريب بورن - أوبينهايمر، أما تبرير الفصل فيعود إلى كون النواة (الثقيلة) تتحرك ببطء نسبة إلى حركة الإلكترونات (الخفيفة) لدرجة افترضنا بأنها ساكنة في حالة إيجاد الطول ل ψ_e . ومما يجدر الإشارة له هنا هو أن الأطياف الاهتزازية (لاحظ الفصل الثالث) تتطلب تغيرا في عزم ثنائي القطب خلال الحركة الاهتزازية .

أما الأطياف الإلكترونية فتعطي من قبل جميع الجزيئات لأن التغيرات في التوزيع الإلكتروني في الجزيئة يكون مصحوبا دائما بتغير عزم ثنائي القطب. وهذا يعني أن جزيئات مثل H_2 أو N_2 التي لم تعط أطيااف دورانية أو اهتزازية - دورانية يمكنها أن تعطي طيف إلكتروني وتعكس تركيب اهتزازي ودوراني من خلاله يمكن قياس ثوابت الدوران وترددات اهتزاز الأصرة .

وسنبدأ الآن مناقشة الأطياف الإلكترونية - الاهتزازية فقط أما الانتقالات الدورانية

فسوف لا نتطرق لها، حيث إن الطاقات الدورانية هي صغيرة لدرجة تصبح التغيرات الطاقية الدورانية مهملة عندما ننظر في الانتقالات الإلكترونية : وبالأرقام نكتب:

$$\Delta \epsilon_e = \Delta \epsilon_{vib} * 10^3 = \Delta \epsilon_{vib} * 10^6$$

1.2.5 الأطياف الإلكترونية - الاهتزازية :

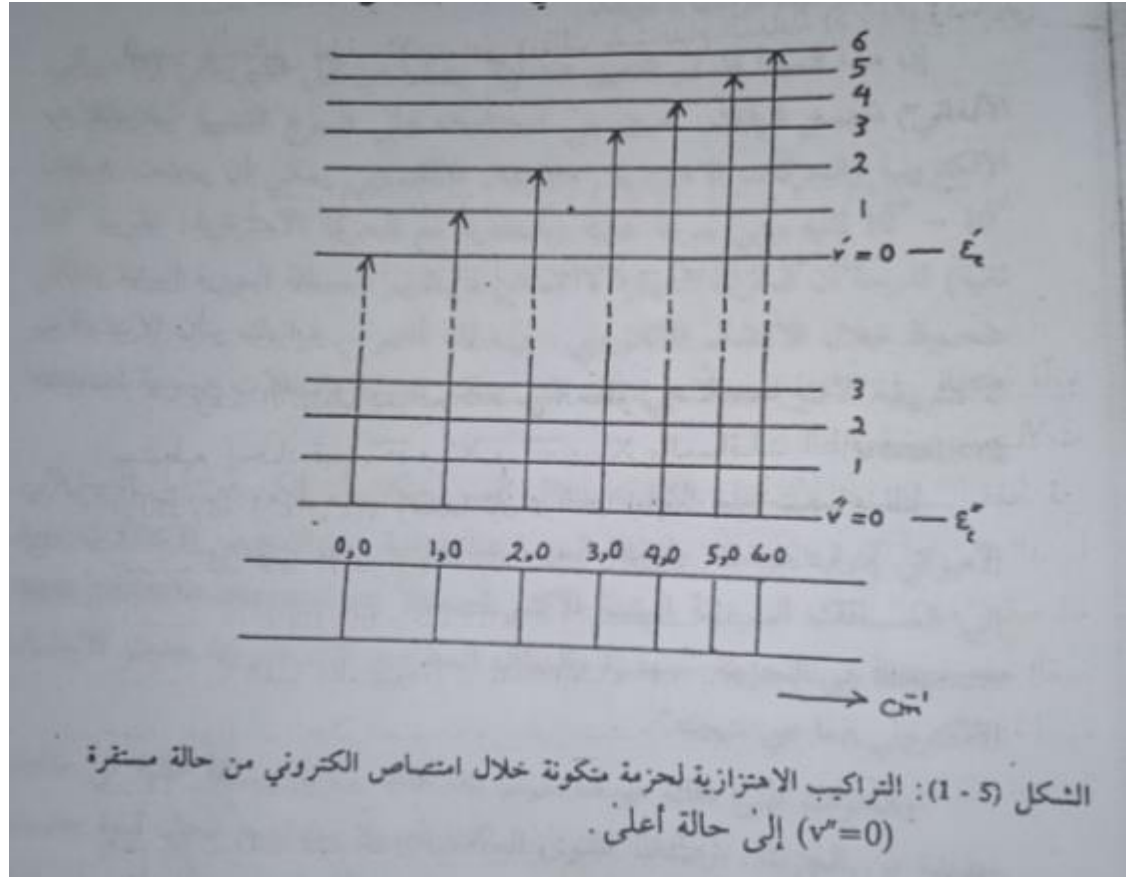
إن إهمال التغيرات الدورانية يترك الطاقة الكلية ϵ_{tot} كما يلي:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_e + \epsilon_v \text{ cm}^{-1} \quad (2-5)$$

وعند التعويض عن ϵ_v من معادلة (3 - 11) فإننا سنحصل على:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_e + \omega_e'(v+1/2) - \omega_e'(v+1/2)^2 X_e \text{ cm}^{-1} \quad (3-5)$$

حيث v تمثل عدد الكم الاهتزازي ويأخذ القيم صفر، 1، 2،
 أما المستويات الطاقية لهذه المعادلة في معطاة بالشكل (5 - 1) أدناه:



وعندما يحدث انتقال إلكتروني في الجزيئة فإن كل انتقال من v'' إلى v' يمتلك بعض الاحتمالية (أي لا توجد قاعدة اختيار للانتقال بين المستويات الاهتزازية) وعندئذ نتوقع ظهور عدد كبير من الخطوط الطيفية. وعلى أية حال فقد وضحنا سابقاً (الفصل الثالث - الجزء (3 - 2 - 2)) بأن معظم الجزيئات في الظروف الاعتيادية تشغل الحالة الاهتزازية الأوطأ ($v''=0$) لذا فإن الانتقالات الملحوظة بشدة مناسبة في طيف الامتصاص تلك الموضحة في الشكل (5 - 1) أعلاه. وقد جرت العادة على تدليل الانتقالات وفقاً لأرقام المستويات الاهتزازية الذي يحدث بينها الانتقال. ويوضع رقم المستوى العلوي أولاً. فنقول لدينا الانتقالات: (0,0) و (1,0) و (2,0) و... إلخ .

وان مجموعة او طائفة هذه الانتقالات تدعى ب حزمة ويمكن كتابة التعبير التحليلي لطيف الامتصاص (وذلك باستخدام المعادلة (5-3) وكما يلي:

$$\Delta \varepsilon_{\text{tot}} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v$$

$$v'_{spect} = (\mathcal{E}'_e - \mathcal{E}''_e) + \{((v' + 1/2)\omega'_{e'} - X'_e(v' + 1/2)^2 \omega'_{e'}) - ((v'' + 1/2)\omega''_{e'} - X''_e(v'' + 1/2)^2 \omega''_{e'})\} \quad (4-5)$$

وعند الاستعانة بمواقع عدد من الخطوط (سنة خطوط مثلا) في الحزمة فأنا نستطيع ايجاد احد قيم $\omega'_{e'}$ و X'_e و $\omega''_{e'}$ و X''_e والمسافات الطاقية بين الحالات الإلكترونية $(\mathcal{E}'_e - \mathcal{E}''_e)$ ، وهكذا فإن دراستنا لطيف حزمه سيساعدنا ليس فقط في حساب قيم تردد الاهتزاز $\omega_{e'}$ ، وثابت اللاتوافقية X''_e للحالة الإلكترونية الدنيا (المستقرة) وإنما أيضا لقيمها $(X'_e \omega'_{e'})$ في الحالة الإلكترونية العليا (المتهيجة) وتظهر اهمية هذه القيم عندما ندرك ان الحالة المتهيجة هي غير مستقرة وتظهر الجزيئة في هذه الحالة لفترة قصيرة جدا يصعب علينا اجراء قياسات معها بالطرق الاعتيادية وطيف الحزمة يعطينا معلومات غنية حول قوة الأصرة لهذه الحالات.

وكما هو معروف بان الجزيئات تتضمن العديد من مستويات التهيج الإلكترونية ولذا فإن الانتقالات إليها من الحالة الدنيا (المستقرة) سيعطي طيفا يتضمن العديد من الحزم.

5-2-2 مبدأ فرانك - كوندن وشدة الأطياف الإلكترونية - الاهتزازية :

لقد ذكرنا سابقا بأنه وفقا لميكانيك الكم لا توجد قيود على التغير في إعداد الكم الاهتزازية خلال الانتقال الإلكتروني ولكننا نلاحظ بان الخطوط الاهتزازية في الحزمة لها شدة متباينة، ففي بعض الأطياف نري طيفا للخط الاهتزازي (0.0) بشدة أكبر من غيره، وفي أطياف أخرى تزداد الشدة حتي تصل الي اقصي حد عند قيمة معينة ل v . وكذلك تظهر في اطياف اخري تكون فيها الشدة قليلة عند قيم عالية ل v ثم يتبعها طيف مستمر، *continuum*. إن كل هذه الأنواع يمكن مناقشتها بدلالة مبدأ فرانك - كوندن .

إن هذا المبدأ قد تم التعبير عنه أولا وصفا من قبل الفيزيائي (الأميركي الألماني) جيمس فرانك، حيث بني استنتاجاته على السرعة النسبية للانتقالات الإلكترونية والحركات الاهتزازية. فالانتقال الإلكتروني يمكن أن يحدث خلال 10^{-15} - 10^{-18}

ثانية وهي سرعة عالية (بالمقارنة مع الحركة الاهتزازية : تقريبا 10^{13} ثانية) لدرجة أن الجزيئة المهتزة لا تتمكن من تغيير المسافة النووية البينية بشكل ملحوظ

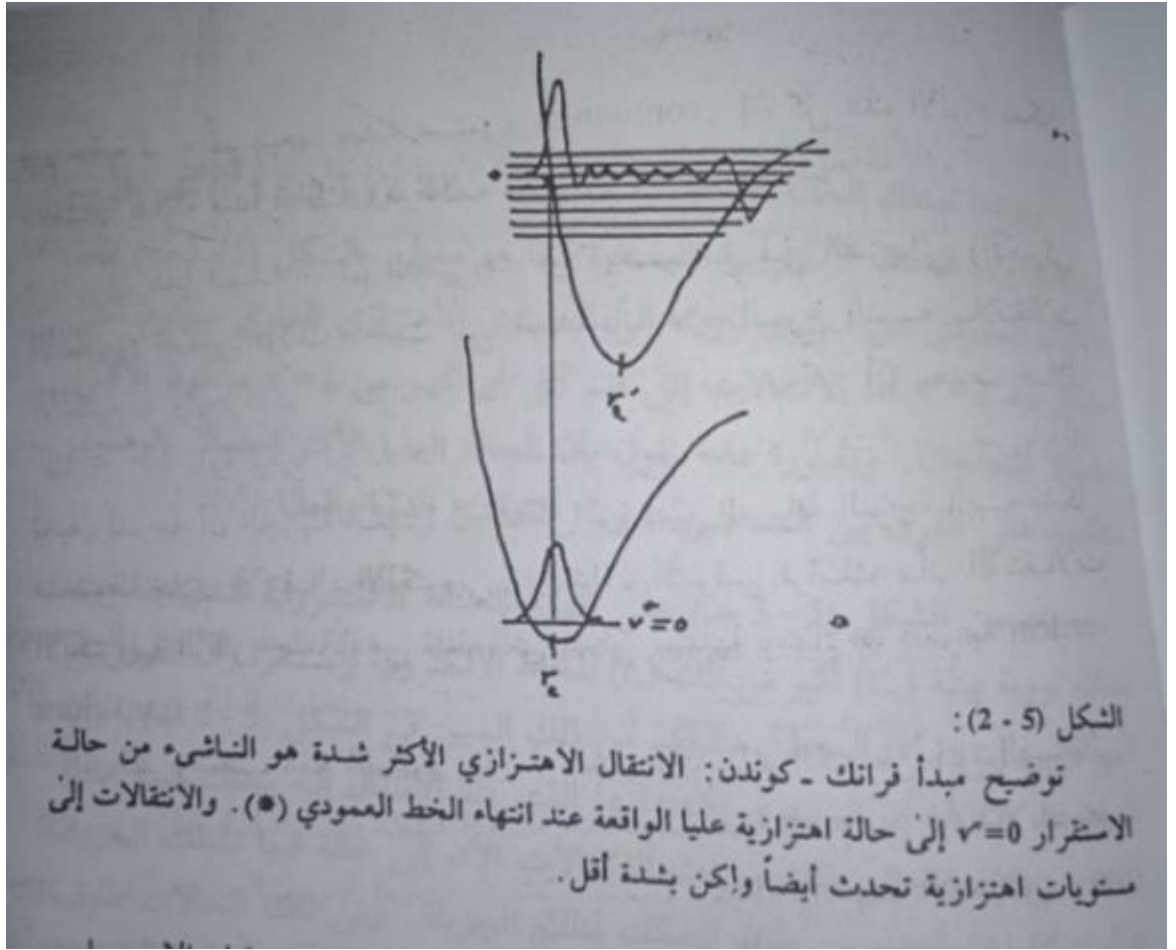
خلال الانتقال الإلكتروني، وبذلك أفترض فرانك بأن الانتقالات الإلكترونية الأكثر احتمالاً هي تلك التي يمكن تمثيلها بانتقالات عمودية

لقد وضعت هذه الفكرة بدلالة أسس ميكانيك الكم من قبل الفيزيائي الأميركي إدوارد كوندن. والنقطة المهمة عند دراسة هذا النوع من الانتقالات تعود إلى المسافات النووية البينية الأكثر احتمالاً *most probable internuclear distances* في الجزيئة المهتزة والسؤال المطروح الآن هو إذا حدث الانتقال الإلكتروني فما هي نتيجته؟

والجواب على ذلك هو انه سيتم بناء كثافة شحنة بسرعة عالية في مناطق جديدة من الجزيئة. وعندئذ فالنوي الساكنة أصلاً ستواجه مجال قوة جديدة ومفاجئ. والنظرية الكلاسيكية لهذه الصورة هي أن النوى سوف تتصرف لهذه القوة الجديدة عن طريق قيامها بالاهتزاز والتأرجح *swing* إلى الأمام وإلى الخلف من المسافة النووية البينية الأصلية) التي بقيت ثابتة خلال التهيج الإلكتروني العالي السرعة). وهكذا فالمسافة النووية البينية الاتزانة الأصلية للنوى في الحالة الإلكترونية الأولية قد أصبحت نقطة التحول *turning point* (وهي نقطة اهتزاز عندما تكون النوى هادئة عند نقطة نهاية تأرجحها) في الحالة الإلكترونية النهائية .

إن معالجة ميكانيك الكم لمبدأ فرانك - كوندن تصحح هذه الصورة إلى حد تسهل

علينا حساب شدات الانتقالات إلى مستويات اهتزازية مختلفة لجزيئة متهيجة الكترونياً، وإعطاء التفسيرات لشكل حزمة الامتصاص. ولننظر في منحنيات طاقة الجهد الجزيئية الموضحة في الشكل (5-2) أدناه :



تشغل معظم الجزيئات عند درجات الحرارة الاعتيادية وقبل الامتصاص المستوى الاهتزازي الأوطأ $v=0$ في الحالة الإلكترونية المستقرة. ويوضح شكل الدالة الموجية الاهتزازية (التي تحصل عليها من معالجة ميكانيك الكم) بأن الموقع الأكثر احتمالاً للنوى هو عند المسافة النووية البنية الاتزانية (r_e). وهذا يعني بأن الانتقال الإلكتروني الأكثر احتمالاً للحدوث هو عندما تمتلك النوى تلك المسافة (r_e). وعندما يحدث الانتقال فإن الجزيئة سوف تنهيج إلى الحالة الممثلة بالمنحني العلوي في الشكل (5-2). ووفقاً لمبدأ فرانك - كوندن سيبقي الهيكل النووي ثابتاً خلال التنهيج، وهكذا يمكننا أن نتصور الانتقال ممثلاً بخط عمودي كما هو معطى بالشكل (5-2) أعلاه. وهذا هو أصل تعبير الانتقالات العمودية المشار إليها أعلاه عند الكلام عن الانتقالات الإلكترونية التي تحدث من دون تغيير الأبعاد النووية. أما الآن فنعرض الشكل (5-3) أدناه وهو يعطي صورة عن استخدام مبدأ فرانك - كوندن لثلاث إمكانيات أ وب و ج:

تظهر الحالة الإلكترونية العليا في الجزء أ من الشكل (5-3) عند نفس المسافة

وعندما تمتلك الحالة الإلكترونية المتهيجة مسافة نووية بينية (r'_e) أكبر بقليل من تلك (r_e) للحالة الإلكترونية المستقرة كما هو معطى بالشكل (5 - 3ب) فإن الانتقال العمودي من مستوى $\nu=0$ إلى المستوى الاهتزازي العلوي سيكون أكثر حدوثا عند $\nu=2$ أما الانتقالات إلى قيم أقل أو أكبر من $\nu=2$ ستكون الأقل احتمالا للحدوث. وبصورة عامة نقول بأن الحالة العليا الأكثر احتمالا بالوصول ستعتمد على الفرق بين المسافتين r'_e و r_e للحالتين الدنيا والعليا.

يتضمن الشكل (3.5 ج) على ظهور الحالة الإلكترونية المتهيجة عند مسافة نووية بينية (r'_e) أكبر من تلك (r_e) للحالة الإلكترونية المستقرة وأن الفرق بين المسافتين ($r'_e - r_e$) المعطى هنا أكبر من ذلك المبين في الشكل (5 - 3ب). وأن الملاحظ هنا هو أن المستوى الاهتزازي الذي يتم الانتقال إليه يمتلك قيمة عالية ل ν ، وبالإضافة إلى ذلك تحدث الانتقالات الآن إلى حالة فيها تمتلك الجزيئة المتهيجة طاقة أعلى من طاقة التفكك لتلك الجزيئة. ومن تلك الحالات سوف تتفكك الجزيئة من دون أي اهتزاز والذرات الناتجة التفكك ستأخذ أية قيمة للطاقة الحركية والانتقالات ستكون غير مكممة *not qunatized*، أي أن النتيجة ستظهر بشكل طيف مستمر كما هو موضح في الشكل (5-3 ج).

3.2.5 طاقة التفكك وظاهرة التفكك المبكر :

تمثل الحالة (ج) في الشكل (5-3) أعلاه إحدى طرق تفكك الجزيئات المتهيجة إلكترونيا. أما الخطوط المنقطة المبينة على المنحنيات فتمثل تفكك الجزيئة الاعتيادية والجزيئة المثارة الكترونيا إلى ذرات. وأن D''_0 و D'_0 تمثلان طاقتي التفكك من المستوى الاهتزازي صفر لكل حالة.

ويلاحظ على الشكل أيضا بأن الطاقة الكلية لتفكك النواتج (أي الذرات) من الحالة العليا تكون أكبر بمقدار E_{ex} من تلت لنواتج التفكك في الحالة الدنيا. وتدعى E_{ex} طاقة تهيج أحد الذرات الناتجة من التفكك. وكما ذكرنا أعلاه بأن الطيف الناتج يتكون من تركيب اهتزازي (مكمم) يتبعه الجزء المستمر (غير المكمم) والذي يمثل التفكك.

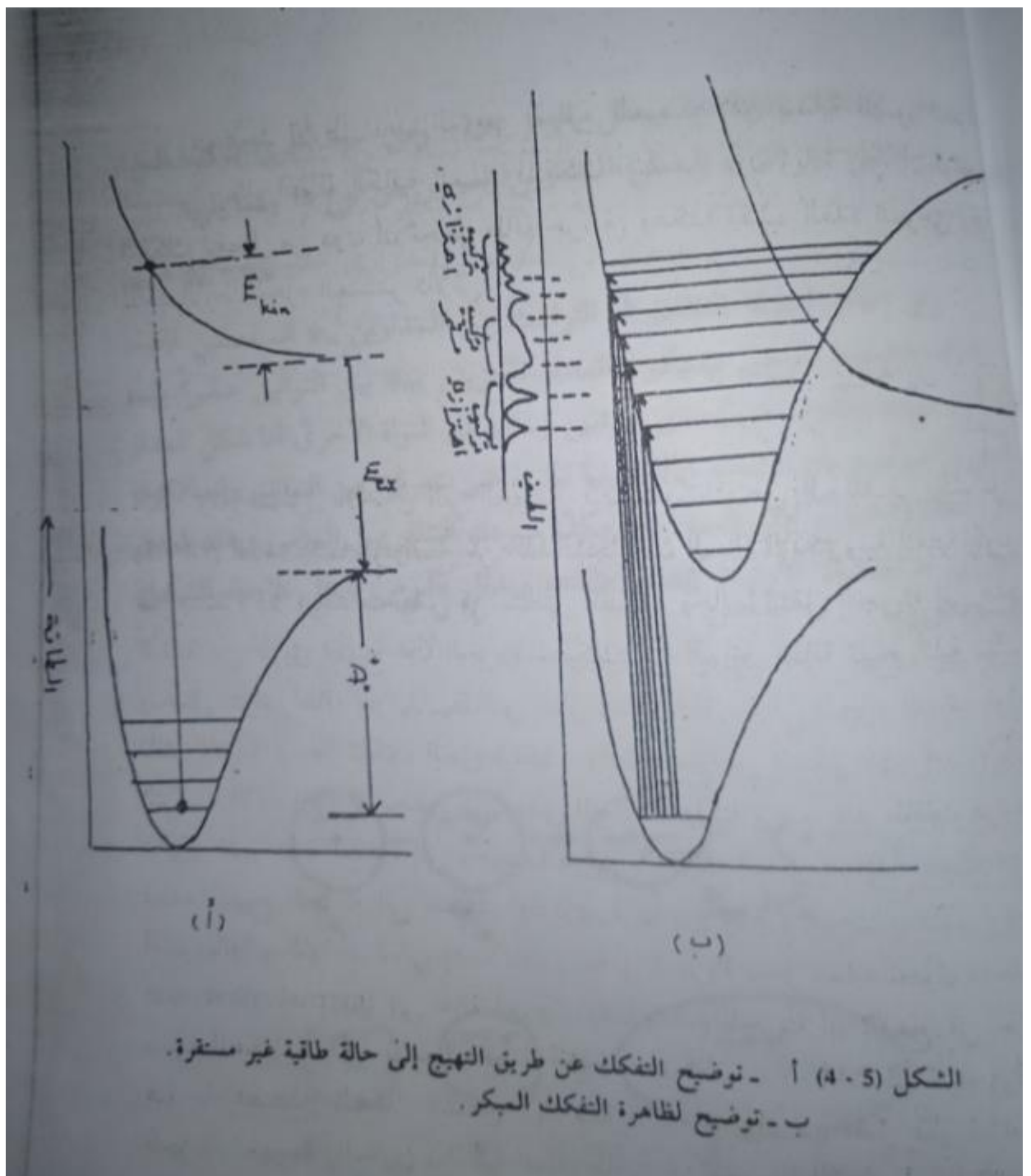
وإن الحد الأوطأ للعدد الموجي للجزء المستمر (أي بداية ظهور الجزء المستمر) يمثل الطاقة الكافية المسببة للتفكك فقط من دون زيادة (أي أن نواتج التفكك تنفصل

من دون أن تحمل طاقة حركية) وهكذا نكتب العدد الموجي ν'_L للحد الأوطار للجزء المستمر كالاتي:

$$\nu'_L = D_0'' + E_{ex} \text{ cm}^{-1} \quad (5-5)$$

ومن الطرق الأخرى التي يحصل فيها التفكك هي المبينة في الشكل (5 - 4 أ) أدناه. وكما هو واضح من هذا الشكل بأن الحالة الإلكترونية العليا تكون غير مستقرة فلا يوجد منخفض في منحنى الطاقة، وحالما تنتقل الجزيئة إلى هذه الحالة عن طريق التهيج فإن الجزيئة ستفكك إلى النواتج بطاقة تهيج كلية E_{ex} . وتحمل النواتج طاقة حركية من E_{kin} التي تمثل الطاقة الفائضة في الحالة النهائية فوق تلك اللازمة لإنجاز تفكك الجزيئة فقط. وكما يتضح من الشكل (5-4 ب) بأن التركيب الاهتزازي قد يختفي في بعض الحالات ولكنه يرجع عند طاقات فوتون عالية. تشير هذه الظاهرة إلى وجود ما يدعى بالتفكك المبكر *predissociation*.

فعندما تتهيج الجزيئة إلى مستوى اهتزازي قريبا من تقاطع منحنين علويين فإن الكتروناتا يمكنها أن تعاني إعادة تنظيم يجعل الجزيئة تنجز عملية تحول داخلي *Internal conversion* إلى حالة أخرى. وهنا يمكن للجزيئة أن تندمج في حالة مسببة للتفكك، ولكن يبدو أن الطاقة أقل مما هو مطلوب لإحداث التفكك (ومن هنا جاء مصطلح التفكك المبكر). إن هذا الاندماج يزيد من قصر عمر تواجد الجزيئة المهيجة (المثارة) وبالتالي تصبح طاقتها غير مضبوطة القياس (وفقا لقاعدة اللادقة لهايزنبرغ) وهو الأمر الذي يجعل طيف الامتصاص غير واضح في المنطقة القريبة من التقاطع. ولكن عندما يكون الفوتون حاملا طاقة كافية لتهيج الجزيئة إلى مستوى اهتزازي فوق التقاطع فسوف لا يحدث التحول الداخلي وبالتالي تصبح المستويات محددة من جديد ويظهر التركيب الاهتزازي بطاقات واضحة محددة. وهذا يعني أن التركيب الخطي يرجع من جديد في الجانب العالي الطاقة المنطقة غير الواضحة.



الشكل (4-5) أ - توضيح التفكك عن طريق النهج إلى حالة طاقة غير مستقرة.
 ب - توضيح لظاهرة التفكك المبكر.

3.5 التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرة:

1.3.5 نظرية المدار الجزيئي:

إن اختيارنا لهذه النظرية التي تفسر تكوين الجزيئات من الذرات هو ليس كونها أحسن من النظريات الأخرى وإنما لأنها تعطي تصورا تمثيلا ملائما لتكوين الجزيئة الذي يناسب مناقشتها للانتقالات الإلكترونية .

إن المدار الجزيئي حسب هذه النظرية يشبه المدار الذري ولكنه ينتشر خلال هيكل

الجزئية، أما شكل المدار الجزيئي فيعرف على أنه الحيز الذي فيه يقضي الكترونا عائداً لذلك المدار حوالي 95% من وقته .

ويحدد الشكل والطاقة للمدار الجزيئي وذلك من حل معادلة شرودنجر التي تتضمن عادة حسابات ومعالجات معقدة نجعل حل هذه المعادلة في غاية الصعوبة. وسنحاول هنا إعطاء صورة تقريبية لشكل المدار مستخدمين فكرة تركيب المدار الجزيئي من جمع أو طرح المدارات الذرية للذرات الداخلة في الجزئية.

إن هذا التقريب يعرف بتقريب الاتحاد الخطي للمدارات الذرية - *Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)* وهكذا لجزئيات ثنائية الذرة يمكننا أن نكتب المدارين الجزيئيين الناتجين وفقاً لهذا التقريب كالآتي:

$$\psi_{m,0} = \psi_1 + \psi_2 \quad \psi_{m,0} = \psi_1 - \psi_2 \quad (6-5)$$

حيث ψ_1, ψ_2 بشيران إلى المدارين الذريين .

وإذا أخذنا جزيئة H_2 مثلاً لنا. فإن المدار الذري المستخدم سيكون $1s$.

وبالتالي فالمدار الناتج من الجمع الخطي للمدارين الذريين من نوع $1s$ هو:

$$\psi_{H_2} = \psi_{1s} + \psi_{1s} \quad (7-5)$$

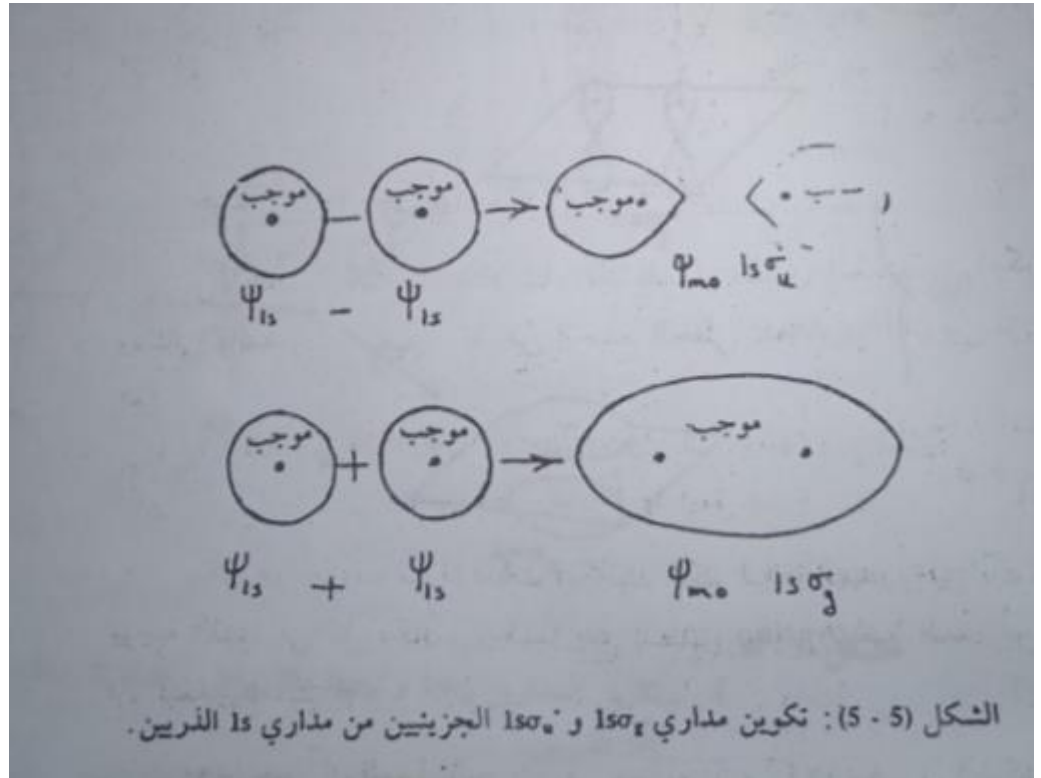
وكما هو معروف من دراسات ميكانيك الكم لذرة الهيدروجين بأن ψ_{1s} تكون موجبة القيمة في كل مكان، وحيثما يقع التطابق *Overlap* بين المدارين الذريين فإن قيمة ψ_{H_2} ستزداد .

وهذا يعني أن المدار الجزيئي في معادلة (7-5) هو ببيضوي الشكل ومتماثل وتركيز الشحنة الإلكترونية تقع بين النواتين، وتسلك كمثبت للنوى ببعضها البعض وهكذا فإن هذا المدار يمثل تكوين أصرة بين الذرات ولذا فهو يدعى بالمدار الارتباطي *bonding orbital* ويدل بالرمز $1s\sigma$. ومن جهة أخرى يتركب المدار الجزيئي الثاني من الفرق الخطي للمدارين الذريين من نوع $1s$ وكما يلي :

$$\psi_{H_2} = \psi_{1s} - \psi_{1s} \quad (8-5)$$

وفي حالة حدوث التطابق أو التراكب بين المدارين ψ_{1s} المنفصلين فإنهما سيلفیان

بعضهما البعض وسيكون المدار الجزيئي ψ_{H_2} بين النواتين صفرا بينما سيكون موجبا بالقرب من إحدى النواتين وسالبة من النواة الأخرى أما شكل المدار الجزيئي فيوضح بأن الشحنة الإلكترونية تكون غير متمركزة بين النواتين وإنما تكون على أعظمها خارج هذه المنطقة. وهكذا سيزداد التنافر بين النواتين ويقال للمدار الجزيئي ب المضاد الارتباط *antibonding* ويدل بالرمز $1s\sigma^*$ لاحظ الشكل (5-5) ادناه:



وفي حالة الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النوى، تكون المدارات الجزيئية متماثلة أو مضادة للتماثل نسبة إلى عملية الانقلاب *inversion* خلال مركز التماثل (مركز التماثل : هو النقطة الوسطية في الأصرة بين النواتين) فإذا أخذنا من أية نقطة في هذا النوع من الجزيئات ولاحظنا إشارة مقدار الدالة الموجية ومن ثم تحركنا باتجاه مركز التماثل للجزيئة. وإلى النقطة المناظرة على الجهة الثانية (هذه العملية تدعى بعملية الانقلاب) فإذا كانت الإشارة نفسها فإن المدار متماثل نسبة إلى عملية الانقلاب خلال المركز ويدل بالرمز السفلي *g* (كأن يكون $1s\sigma_g$) وبعكسه يكون مضادا للتماثل ويدل بالرمز السفلي *u* (وهو ينطبق على المدار $1s\sigma_u$).

أما الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة النوى فلا تمتلك هذا النوع من التماثل، فنحن لا نستخدم لها هنا الرموز *g* و *u*.

أما أشكال المدارات الجزيئية الأخرى فنتابعها كالاتي :

يتكون من تراكب مداري $2s$ الذريين مداران جزيئيان (ارتباطي ومضاد الارتباط) $2s\sigma_g$ و $2s\sigma_u$ لهما شكل يشبهه (ولكنه أكبر وأعلى طاقة من) مداري $1s\sigma_g, 1s\sigma_u$ تتداخل مدارات من نوع $2p$ - مع بعضها بطريقتين مختلفين وذلك بالاعتماد على توجهاتها النسبية. فإذا أعطينا المحور النووي البيئي (محور الأصرة) الاتجاه z -، عندئذ ندلل مدار $2p$ الممتد على طول هذا المحور من كل ذرة بالرمز $2p_z$

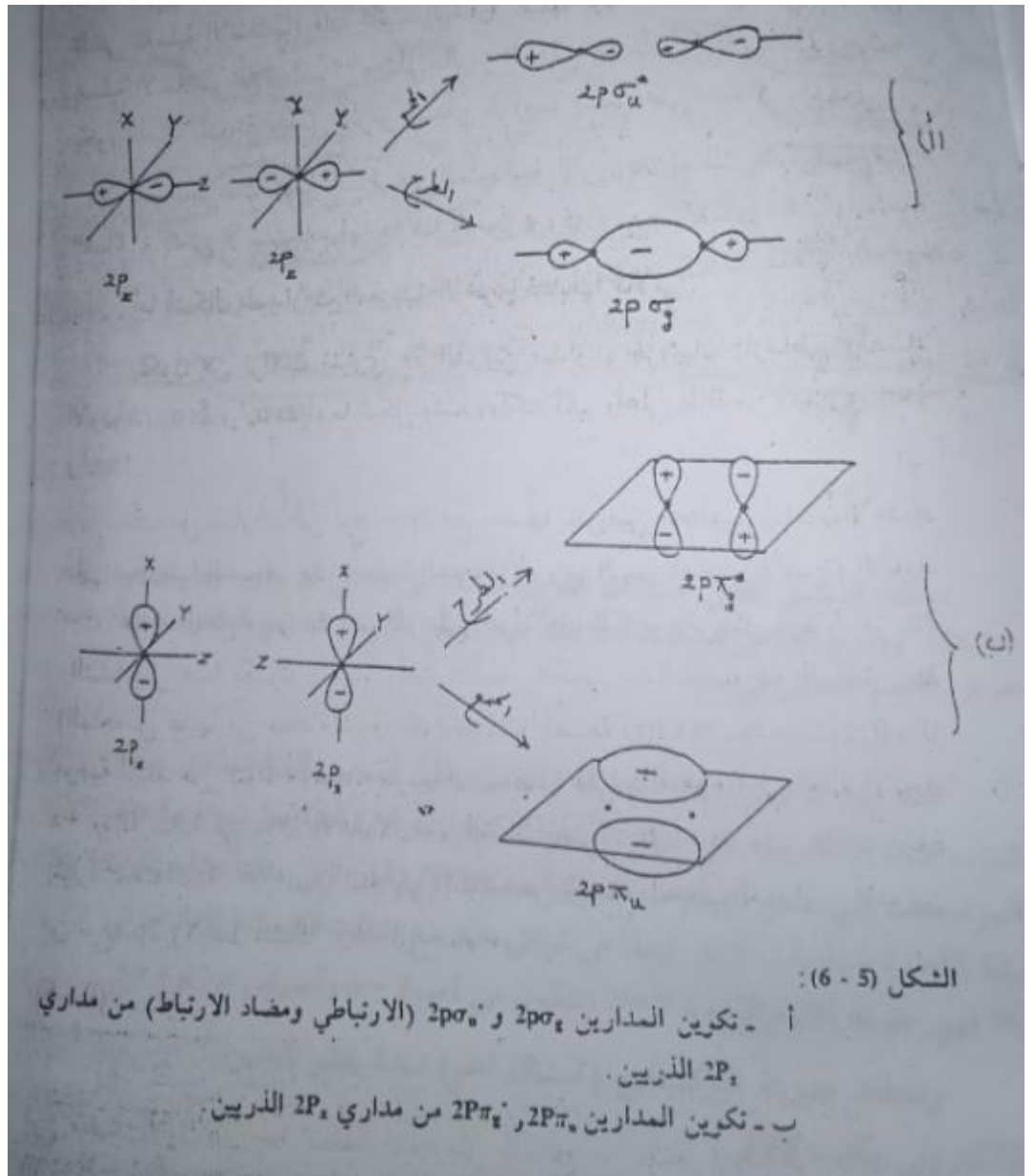
والتداخل هنا يكون رأسياً. أما التعبير الكمي لدالة موجة المدار $2p_z$ (المحصل عليها من معادلة شرودنكر) يمتلك الصيغة $\psi_{2pz} = z f(r)$ حيث $f(r)$ دالة موجبة للبعد من النواة. وهكذا نتوقع أن نحصل على دالة موجبة في حالة الاتجاه $+z$ ودالة سالبة في حالة الاتجاه $-z$ ، أي أن فصي مدار $2p$ يمتلكان إشارات متعاكسة. أن المدار الجزيئي الناتج من الجمع الخطي للمدارين الذريين من نوع $2p_z$ (لاحظ الشكل (5 - 6) أدناه هو :

$$\psi_{m.0} = \psi_{2pz} + \psi_{2pz} \quad (9-5)$$

وهنا تصبح الكثافة الإلكترونية بين النواتين صفراً والمدار الجزيئي هو من مضاد الارتباط. أما المدار الجزيئي الناتج من الطرح الخطي للمدارين الذريين من نوع $2p_z$ فهو:

$$\psi_{m.0} = \psi_{2pz} - \psi_{2pz} \quad (10-5)$$

وفي هذا النوع تزداد الكثافة الإلكترونية بين النواتين ويقال بأنه مدار ارتباطي.



وإذا نظرنا في تماثل هذا المدار وأنجزنا عملية الانقلاب، فإننا نستطيع تدليل المدار الارتباطي ب $2p\sigma_g$ ومضاد الارتباط ب $2p\sigma_u$ لقد تكلمنا لحد الآن عن طريق واحد لتداخل مداري $2p$ ببعضهما البعض على طول المحور النووي البيني، في حين تتداخل مدارات $2p$ الأخرى (والعمودية على $2p_z$) بطريقة التداخل الجانبي (لاحظ الشكل (5 - 6)).

يعطي الجمع المداري $2p_x$ مدار جزيئي ارتباطي أما الطرح فيعطي مدار جزيئي مضاد الارتباط (ونفس الكلام ينطبق على تداخل مداري $2p_y$). ويرمز لهذا النوع من التداخل ب π ويعطى المدار الجزيئي الارتباطي الرمز $2p\pi_g$ وللمدار الجزيئي مضاد الارتباط الرمز $2p\pi_u$ وينبغي ملاحظة أن مدارات π تكون مزدوجة الانحلال

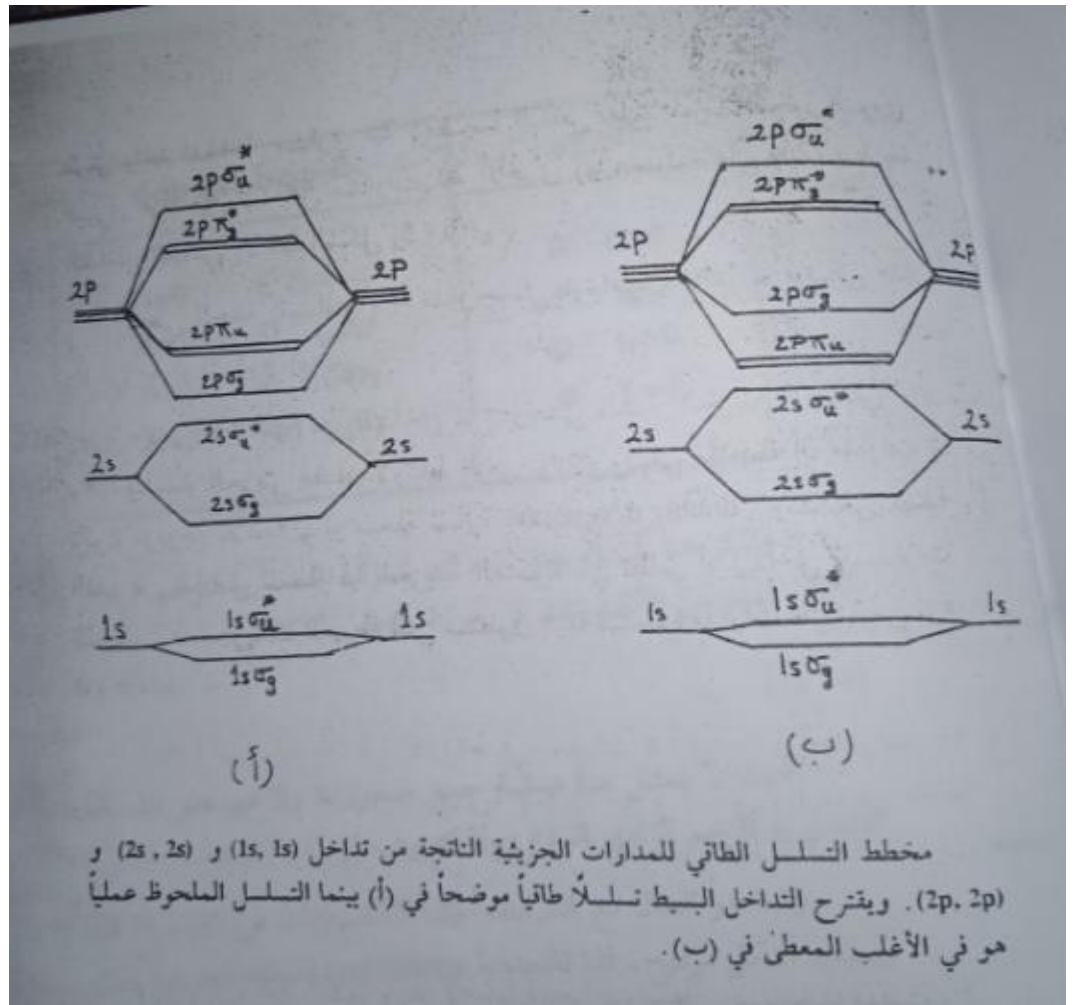
أو منحلة ثنائية *doubly degenerate*. وسنكتفي بهذا القدر من العرض للمدارات الجزيئية المتكونة من طابق أو تداخل المدارات الذرية، لأن الجزيئات البسيطة التي سنتطرق إليها تستخدم مدارات جزيئية من نوع σ و π فقط.

يمكننا أن نتوقع بأن قوة الارتباط في مدارات π أقل مما في مدارات σ - وذلك لأن التداخل بين المدارات الذرية يحدث خارج المحور وبعيدا من منطقة الارتباط المفضلة. ويؤدي هذا إلى التسلسل النموذجي لطاقات المدارات الجزيئية المبينة في الشكل (5-7 أ) أدناه .

وعلى أية حال فقد وجد (طيفيا وأيضا بواسطة حسابات مفصلة) أن التداخلات أو التأثيرات المتبادلة بين الإلكترونات ستؤثر على هذا التسلسل وأنه يتغير من جزيئة إلى أخرى، وبالتالي يظهر التسلسل في الشكل (5 - 7 ب) بأنه الأكثر ملائمة للاستخدام. ولننظر في جزيئة N_2 التي تمتلك (14) إلكترونات .

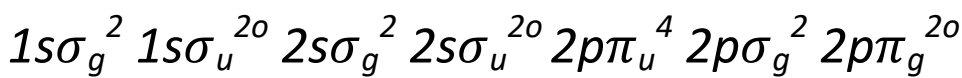
يزدوج الكترونان ويدخلان في $1s\sigma_g$ وهو الآن مملوء. ويدخل مزدوج آخر ليملأ $1s\sigma_u$ وبنفس الطريقة تكمل أربع إلكترونات مداري $2s\sigma_g$ و $2s\sigma_u$ وبقي لدينا ست الكترونات. تشغل أربع منها مداري $2p\pi_u$ ، أما الإلكترونان المتبقيان فيدخلان المدار $2p\sigma_g$ وهكذا نكتب الترتيب الإلكتروني لجزيئة N_2 في حالة الاستقرار كالاتي :

$$1s\sigma_g^2 \quad 1s\sigma_u^{20} \quad 2s\sigma_g^2 \quad 2s\sigma_u^{20} \quad 2p\pi^4 \quad 2p\sigma_g^2$$



اما رتبة الأصرة $Bond\ order$ فتحسب على أساس أنها تساوي عدد المزدوجات الإلكترونية التي تمثل المدارات الجزيئية الارتباطية مطروحا منها عدد المزدوجات التي تمثل المدارات الجزيئية مضادة الارتباط. وفي مثالنا هذا ستكون رتبة الأصرة مساوية لثلاثة. وهذا في توافق جيد مع النظرة الكيميائية للارتباط في N_2 فهي جزيئة ثلاثية الأصرة $N \equiv N$ (تكون من أصرة σ - و أصرتين من نوع π).

وتمتلك جزيئة الأوكسجين (كمثال آخر) ستة عشر إلكترونات. وترتيبها الإلكتروني يكتب كالاتي :



ورتبة الأصرة هنا تساوي اثنين.

لقد اكتسب وصف المدار الجزيئي للأوكسجين نجاحا آخر، فوفقا لمبدأ البناء الإلكتروني افترض أن الإلكترونين الأخيرين في $2p\pi_g^{20}$ (وهو منحل ثنائي)

يشغلان مدارين مختلفين: الكترون واحد في $2p_z\pi_g$ والثاني في $2p_y\pi_g$ وسيكون برمهما متوازي (حسب قاعدة هوند). وهكذا تظهر جزيئة O_2 باحتوائها على الكترونين منفردين (غير مزدوجين) ويقال عنها بأنها جزيئة بارامغناطيسية، وقد وجد بأن الأوكسجين السائل يلتصق بمغناطيس. إن كل هذا يعطي التأكيد الواضح للصواب العام لطريقة المدار الجزيئي في الارتباط الجزيئي .

5- 3 - 2 الزخم الزاوي الإلكتروني في الجزيئات ثنائية الذرة (تصنيف الحالات):

يملك الإلكترون الواحد في الجزيئة عدد كم رئيسي n (وهذا يحدد حجم وطاقة مدار الإلكترون) وعدد كم زاوي l الذي يحدد الزخم الزاوي المداري للإلكترون، إضافة إلى عدد الكم s الذي يحدد الزخم الزاوي البرمي الإلكتروني) وعند التعامل مع الذرات ينبغي إيجاد محصلة الزخم الزاوي المداري الكلي L و عدده الكمي L أما في حالة الجزيئات ثنائية الذرة يجب النظر في مركبة الزخم الزاوي المداري الممتدة على طول المحور النووي البيني (أي محور z)، وهذه الحركية الزخمية (أو المركبة المحورية) تكون مكممة $quantized$ وتساوي $h\Lambda$ حيث Λ هو عدد كم يأخذ القيم 0، 1، 2، ... وهكذا فعدد الكم Λ ليس الشبيه لعدد الكم L (في حالة الذرات) الذي يعود لمحصلة الزخم الزاوي المداري الكلي للذرة، ولكنه يكافئ عدد الكم الذري m_l لذرة عندما يكون هناك مجال كهربائي (ناشئ من الشحنات النووية) على طول محور واحد. إن قيمة عدد الكم Λ تعود إلى تماثل $symmetry$ الغيمة (أو السحابة) الإلكترونية نسبة إلى المحور z وعندما تكون $\Lambda=0$ فإن الغيمة تمتلك تماثلاً أسطوانياً حول المحور النووي البيني. ويعطي لهذه الحالة الرمز الإغريقي (سكما) Σ (المشابه لرمز الحالة S ($L=0$) للذرات) وندون أدناه قيم عدد الكم Λ والرموز الإغريقية المقابلة لها وكالاتي :

الجزئيات ثنائية الذرة	الذرات
$\Lambda=0$ Σ (سكما)	S L=0
$\Lambda=1$ Π (ياي)	P L=1
$\Lambda=2$ Δ (دلتا)	D L=2
$\Lambda=3$ Φ (فاي)	F L=3

ونذكر هنا بأن Λ يمثل عدد كم المركبة المحورية للزخم الزاوي المداري الكلي لعدد من الإلكترونات في جزيئة وتعطى Λ كالاتي:

$$\Lambda = |\Sigma \lambda_i| \quad (11-5)$$

حيث Σ تمثل هنا عملية جمع حدود λ_i والأخير هو عدد كم المركبة المحورية للزخم الزاوي المداري لإلكترون منفرد i .

وكما هو الحال مع الذرات، فإن الإلكترونات في الجزيئة قد لا تكون جميعها بشكل مزدوج، لذا فالتعددية *multiplicity* للحالة الجزيئية تعطى بـ $2S+1$ (حيث S هو عدد الكم البرمي الكلي ويرمز له أيضا بـ Σ وتكتب عندئذ التعددية بالصيغة $2\Sigma+1$ وينبغي التمييز بين عدد الكم هذا ورمز الحالة Σ في حالة $\Lambda=0$)

وتوضع عادة بشكل رمز علوي على يسار رمز الحالة الجزيئية (أي يكون $\Lambda^{(2S+1)}$)

(والآن إذا أردنا معرفة المركبة المحورية للزخم الزاوي الإلكتروني الكلي (ونرمز لها بـ Ω) ينبغي علينا إيجاد المركبتين المحوريتين للحركتين البرمية والمدارية. أي نكتب:

$$E = |\Lambda + \Sigma| \quad (12-5)$$

وينبغي أن نتذكر بأن Λ و Σ قد يكونا بنفس الاتجاه أو متعاكسين على طول المحور النووي البيني نمشة للحالة $^3\Pi$ يكون $\Sigma=1$ و $\Lambda=1$ وعندئذ تصبح Ω مساوية لـ 2 (إذا كان Λ و Σ بنفس الاتجاه) أو صفر (إذا كان متعاكسين)، وعليه سنكتب قيمة Ω في أسفل يمين رمز الحالة أي سيكون عندنا $^3\Pi_0$ و $^3\Pi_2$. وإذا أخذنا جزيئة الهيدروجين مثالا لنا، فهي تحتوي على الكترونين (الكترون واحد من كل ذرة) وفي حالة الاستقرار يشغل كلا الإلكترونين نفس أوطاً مدار ($1s\sigma_g$) ووفقاً لقاعدة باولي يعطيان حالة أحادية *singlet statute* وطالما أن الإلكترونين موجودان في مدار من نوع σ - لذا يقال لهما بأنهما إلكترونات σ - وستكون المركبة المحورية للزخم الزاوي المداري لكل إلكترون صفراً و بالتالي فإن $\lambda_1=\lambda_2=0$, $\Lambda=0$ وستكون لدينا الحالة $^1\Sigma$ ، وبإمكاننا الآن أن نجد Ω وكالاتي:

$$\Omega=|\Lambda+\Sigma|=0+0=0$$

(حيث للحالات الأحادية تكون S (أو Σ) مساوية صفر). ومع ذلك لا يفضل وضع هذه القيمة في أسفل يمين رمز الحالة هنا وبدلاً من ذلك نحدد التماثل للمدار فيما إذا كان من نوع g أو u . وفي هذا المثال رأينا كلا الإلكترونين في نفس المدار ذي التماثل g وبالتالي فالحالة الكلية ستكون $^1\Sigma_g$.

ومما نود ذكره هنا هو التبدليل الإضافي المستخدم مع الحالات Σ والذي يعتمد على التماثل الجزيئي. ففي الجزيئات ثنائية الذرة (متجانسة أو غير متجانسة النوى)، يدعى المستوى الذي يحتوي على المحور النووي البيني بمستوى التماثل. وإذا بقيت الدالة الموجية للإلكترون على حالها من دون تغيير خلال عملية الانعكاس عند مستوى التماثل فيقال للدالة بأنها متماثلة، أما إذا تغيرت إشارتها خلال عملية الانعكاس فيقال للدالة بأنها مضادة التماثل. وتميز الحالة الأولى بوضع العلامة (+) على أعلى يمين رمز الحالة وللثانية بالعلامة (-). وبالتأكيد تكون جميع الحالات في مثالنا هنا متماثلة. والآن يصبح رمز الحالة كما يلي:

$$^1\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2): \text{الحالة مستقرة}$$

وإذا أردنا أن ننظر في الحالات الأحادية المثيعة لجزيئة H_2 فهي كثيرة ولكننا سنكتفي بالتركيز على بعض منها مثل:

$$1s\sigma_g 2p\pi_u \quad , \quad 1s\sigma_g 2p\sigma_g \quad , \quad 1s\sigma_g 2s\sigma_g$$

ولنأخذ أولاً $1s\sigma_g 2s\sigma_g$: إن الإلكترونين الموجودين هنا هما من نوع الكترونات σ - وعندئذ:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

أما S (أو Σ) فهي صفر (لأننا ذكرنا في البداية بأننا نركز على الحالات الأحادية فقط) وإضافة إلى ذلك نضع الرمز التماثلي g في أسفل يمين رمز الحالة لكون المدارين $1s$ و $2s$ لهما تماثل g . ونضع العلامة (+) في أعلى يمين رمز الحالة، وسيكون عندنا الحالة الكلي:

$$(1s\sigma_g 2s\sigma_g):^1\Sigma_g^+$$

والآن نأخذ $1s\sigma_g 2p\sigma_g$: ومرة أخرى سيكون عندنا $^1\Sigma$ لأن الإلكترونين هما من نوع الكترونات σ - ولكن نضع هنا الرمز u (أي إن عملية الانقلاب خلال مركز التماثل تكون مضادة التماثل)، ونحن ندرك كيفية وضعنا للرمز u إذا تصورنا بأن الكترونا واحدا قد ارتفع من ذرة هيدروجين في الحالة $1s$ المتماثلة والالكترون الآخر من الحالة $2p$ مضادة التماثل. وبذلك فإن اتحاد تماثل (g) مع مضادة التماثل (u) سيعطي مضادة التماثل للحالة، وبصورة عامة نذكر الآتي:

$$g^*g=g$$

$$u^*u=g$$

$$g^*u=u$$

وبالتالي يكون رمز الحالة:

$$(1s\sigma_g 2p\sigma_g):^1\Sigma_g^+$$

ولننظر الآن في $1s\sigma_g 2p\pi_u$:

وهنا تكون Λ مساوية لواحد حيث إن أحد الإلكترونين في حالة π ومرة أخرى،

بما أن أحد الإلكترونين قد نشأ من مدار $2p$ لذا ينبغي أن نستخدم الرمز u في أسفل يمين رمز الحالة وعندئذ نكتب رمز الحالة النهائي كالآتي :

$$(1s\sigma_g 2p\pi_u)^1 \Pi_u$$

ولنأخذ جزيئة الأوكسجين كمثال آخر.

يوجد هنا الكترونان في $2p\pi^0_g$ متوزعان بانفراد على المدارين $2p_x\pi^0_g$, $2p_y\pi^0_g$

وإن الزخمين الزاويين لهذين الإلكترونين يكونان متعاكسين وبالتالي فإن $\Lambda=0$

(حيث إن $\Lambda=\lambda_1+\lambda_2=1-1=0$) وسيكون رمز الحالة Σ . وطالما أن كلا الإلكترونين

يمتلكان التماثل g وإن الانعكاس خلال مستوى التماثل xz بسبب في تغير الإشارة

أضف إلى ذلك فإن التعددية هنا هي : $2s+1=3$ (حيث إن $S=1/2 +$

$1/2=1$) وعندئذ نكتب رمز الحالة النهائي بالشكل $^3\Sigma^-_g$

أما الآن فندون قواعد الاختيار التي تتحكم في الانتقالات الإلكترونية بين الحالات الطاقة وكالآتي:

1- أن تكون $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ وهذا يعني أن الانتقالات $\Sigma \Leftrightarrow \Sigma$ و $\Sigma \Leftrightarrow \Pi$ و $\Sigma \Leftrightarrow \Sigma$ و

$\Pi \Leftrightarrow \Pi$ على سبيل المثال تكون مسموحة في حين الانتقال $\Delta \Leftrightarrow \Sigma$ يكون غير

مسموحاً.

2- أن تكون $\Delta S=0$ (أي لا يكون هنا تغير في البرم). .

فالانتقالات: حالة أحادية \Leftrightarrow حالة أحادية أو حالة ثلاثية \Leftrightarrow حالة ثلاثية تكون

مسموحة أما الانتقال حالة أحادية \Leftrightarrow حالة ثلاثية تكون غير مسموحة .

3- في حالة الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك مركز تماثل تكون الانتقالات محتملة

من نوع $g \Leftrightarrow u$ في حين تكون غير محتملة لأنواع $g \Leftrightarrow g$ و $u \Leftrightarrow u$.

4 - وحتى تكون الانتقالات بين حالات Σ محتملة ينبغي أن تكون بين $+\Leftrightarrow +$ و $-\Leftrightarrow -$

- ولكن ليس من نوع $+\Leftrightarrow -$ وبالرموز نقول: $\Sigma^+ \Leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \Leftrightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^+ \Leftrightarrow \Sigma^-$ و $\Sigma^+ \Leftrightarrow \Sigma^+$

وهكذا ففي مثالنا السابق (جزيئة الهيدروجين) نتوقع حدوث الانتقالات

الرئيسيتين في طيف امتصاص H_2 عند $nm110.0$ و $nm100.2$.
 $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^1\Sigma_u^+$ و $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ وهذين الانتقالين يعتبران المسؤولين عن الحزمتين

وعلى أية حال فالاستثناءات لهذه القواعد هو أمر مألوف وعلى الأخص مع جزيئات ثقيلة . فمثلا تظهر أقوى الحزم في طيف امتصاص جزيئة الأوكسجين عند $nm200$ وهي تعود للانتقال $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^3\Sigma_u^-$ وهذا الانتقال يخضع لقواعد الاختيار المذكورة أعلاه. ويتضمن طيف الأوكسجين أيضا بعض الحزم الضعيفة التي تخرق قواعد الاختيار فمثلا توجد حزمة عند $nm760$ تعود للانتقال $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ وأيضا حزمة ضعيفة جدا عند $nm1300$ ناشئة من الانتقال $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Delta_g$.

4.5 الأطياف الإلكترونية لجزيئات متعددة الذرة:

يكون في أغلب الأحيان تحديد تراكيب طيف امتصاص جزيئة متعددة الذرة إلى تهيجات خاصة لمجموعة من الذرات أو الأواصر، فمثلا تعطي مجموعة الكربونيل $C=O$ حزمة متميزة خاصة بها. أما تأثير بقية الجزيئة (الحاوية مجموعة الكربونيل) على هذه الحزم فيكون ثانويا (وتدعي هذه المجاميع ب الكروموفورات (أي حاملات اللون) وعلى هذا الأساس، وطالما أن معظم خواص الأصرة (كطول الأصرة وطاقة تفككها) تكون مستقلة بدرجة كبيرة عن الذرات المحيطة الموجودة في الجزيئة (أي بكلمة أخرى أن خواص الأصرة تعتمد على التركيب الإلكتروني للأصرة) فإننا وبشكل تقريبي يمكننا مناقشة التركيب وبالتالي الطيف لكل أصرة بشكل معزول لحد ما عن بقية الجزيئة. إن هذا التصور التقريبي يكون مقبولا مع جزيئات فيها المدارات الجزيئية متمركزة *localized* في حين تصبح غير مقبولة مع المركبات الحاوية على أواصر متحركة *delocalized* على طول هيكل الجزيئة .

وهكذا وفقا لهذا التصور يكون الطيف الإلكتروني الكامل لجزيئة عبارة عن مجموع الأطياف من كل أصرة، وبالتالي تكون النتيجة في غاية التعقيد، ومع ذلك يبقى هذا الطيف متضمنا على معلومات غنية عن الجزيئة . فإذا شخصنا الحزم العائدة لأصرة معينة فإننا سنعرف تردد اهتزاز وطاقة تفكك تلك الأصرة .

أما ظهور التركيب الدوراني في الطيف يساعدنا في ايجاد عزوم القصور الذاتي وبالتالي سنحصل على صورة عن اشكال وحجوم الجزيئات. إن الحصول

على مثل تلك المعلومات يكون ممكنا عند التعامل مع جزيئات في الحالة الغازية .
ولكن عند استخدام السوائل النقية أو المحاليل فإن التركيب الدوراني الدقيق يكون
غير واضح وقد يغطي عدم الوضوح هذا سلسلة الخطوط الاهتزازية والنتيجة هي
الحصول على طيف الكتروني بحزم عريضة. ومع ذلك فإن موقع وشدة الامتصاص
نتيجة للانتقال الإلكتروني يبقى مميزا للمجموعة الجزيئية الموجودة ضمن الجزيئة .

L

5-4-1 قياس شدة الامتصاص:

إن شدة الامتصاص لانتقال الكتروني يعطى بالمعادلة البسيطة التالية :

$$\varepsilon = 1/cL \log I_0/I \quad (13-5)$$

حيث c و L تمثلان تركيز $concentration$ وطول المسار $path length$ للنموذج
على التوالي .

وإن I_0 تشير إلى شدة الضوء ذي الطول الموجي λ_{max} الساقط على النموذج في حين
تعود I إلى شدة الضوء النافذ من النموذج. أما ε تمثل معامل الأضعاف المولاري
 $molar extinction coefficient$ وأن مداه يتراوح بين $5 * 10^5$ (بالنسبة إلى أقوى
الحزم) إلى واحد أو أقل لامتصاصات ضعيفة جدا، ويعتمد على الجزيئة وعلى تردد
الضوء أما وحداته فهي $M^{-1}cm^{-1}$ وتدعى النسبة I/I_0 بالنافذية $transmittance$
ويرمز لها عادة ب T . ويعرف التعبير $Log I_0/I$ بالامتصاصية $absorbance$
(وتدعى أيضا بالكثافة البصرية) ويرمز لها ب A وعندئذ نكتب الاتي (وذلك
بالاستعانة بمعادلة (13-5)) :

$$A = \varepsilon cL \quad (14-5)$$

وأیضا :

$$T = 10^{-\varepsilon cL} \quad (15-5)$$

مثال : أمرر ضوء طوله الموجي $256nm$ خلال خلية سمكها $1.0nm$ وتحتوي
على محلول $0.05M C_6 H_6$ وقد وجد بأن شدة الضوء قد انخفضت إلى 16% من

قيمتها الأولية. احسب الامتصاصية ومعامل الأضعاف المولاري للنموذج. كذلك أوجد النفاذية خلال خلية سمكها 2.0 mm .
الحل : نستخدم معادلة (5 - 13):

$$\varepsilon = \frac{1}{(0.05M)(0.1\text{cm})} \log I_0/0.16I_0 = 160M^{-1}\text{cm}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (5 - 14) لإيجاد الامتصاصية .

$$A = (160 M^{-1} \text{ cm}^{-1}) (0.05 M) (0.1 \text{ cm}) = 0.80$$

أما النفاذية خلال خلية سمكها 2.0 mm هي :

$$T = 10^{-(160M^{-1}\text{cm}^{-1} * 0.05M * 0.2\text{cm})} = 0.0525$$

وهذا يعني أن الضوء النافذ سينخفض إلى 2.5% من شدته الساقطة . إن حزم الامتصاص تنتشر عادة فوق مدى واسع من الترددات وإن إعطاء معامل الامتصاص عند قيمة تردد مفردة قد لا يمثل الدلالة الحقيقية لشدة الانتقال. ولذا فقد جرى التأكيد على إيجاد معامل الامتصاص التكاملية - *inte-*

grated absorption coefficient ويرمز له ب ρ وهو يمثل مجموع معاملات الامتصاص لجميع الترددات التي تغطيها الحزمة. أي تكتب:

$$\rho = \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (16-5)$$

وإن هذا المعامل التكاملية يقيس القوة الكلية للانتقال ووحداته $M^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ (أو $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1} \text{s}^{-1}$). ويعبر أحيانا عن معامل الامتصاص التكاملية بدلالة قوة أو شدة المهتر *oscillator strength* ويرمز له ب f (وهو خال من الوحدات) . وإن الصيغة العملية لهذه العلاقة تكتب كالاتي :

$$f = 1.44 * 10^{-19} (\rho \text{cm}^2 \text{mmol}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (17-5)$$

مثال : يمتلك انتقال إلكتروني في البنزين معامل امتصاص. مولاري مقداره 160 $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ وينتشر فوق حوالي 4000cm^{-1} احسب قوة المهتر.

الحل : كصيغة تقريبية نتصور أن المساحة (التي تغطيها الحزمة) تساوي الارتفاع
* العرض، وإن العرض كتردد ν نحصل عليه من العلاقة $\nu = c\nu'$ (حيث c هي سرعة
الضوء) أما ϵ فتمثل الارتفاع وهكذا تكتب:

$$\rho = \epsilon(c\nu') = (160 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1})(2.997 * 10^{10} \text{ cm s}^{-1} * 4000 \text{ cm}^{-1})$$

$$= 1.9 * 10^{16} \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

والآن نجد

$$f = 1.44 * 10^{-19} (1.9 * 10^{16})$$

$$= 2.8 * 10^{-3}$$

في هذا المثال ظهرت لنا قيمة f أقل بكثير من واحد وهذا يشير إلى أن الانتقال يكون
غير مسموح به .

2.4.5 أنواع الانتقالات الإلكترونية :

يمكن تصنيف الإلكترونات في معظم الجزيئات إلى ثلاثة أنواع هي:

الالكترونات - σ (سكما)

الالكترونات - π (باي)

الالكترونات - n (غير الارتباطية)

وبصورة عامة تكون الالكترونات- σ أكثر ارتباطا بالنوى وبذا فهي تحتاج إلى طاقة
عالية من أجل إنجاز انتقالات. بينما تتطلب الالكترونات النوعين الآخرين طاقة أقل،
وفي الأغلب تتطلب الالكترونات - n طاقة أقل مما تتطلبه الالكترونات - π من

الطاقة لأجل إتمام انتقال الكتروني. إن الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma$ يظهر في منطقة فوق

البنفسجية الفراغية أو البعيدة (وهي تقع عند أطوال موجية أقل من 200 nm) أما

الانتقالات $\pi \rightarrow \pi$ و $n \rightarrow \sigma$ فتظهر عند الحدود بين منطقتي فوق البنفسجية

القريبة والبعيدة (أي قريبا من 200 nm) في حين نلاحظ الانتقال $n \rightarrow \pi$ في

منطقتي فوق البنفسجية القريبة ($200 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$) والمرئية

(400nm-750nm). تعطي جزيئات الهيدروكربونات المشبعة انتقالات من نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$ فقط.

فمثلا للميثان والإيثان يكون هذا الانتقال ظاهرة عند $nm\ 122$ و $nm\ 135$ على التوالي. وكما هو واضح تفقد أطيف هذا النوع من الجزيئات أية أهمية تحليلية طالما أن أطيفها تقع خارج المدى المتوفر الذي تصل إليه الأجهزة التجارية (وهو لحوالي $nm\ 185$). وفي حالة إدخال مجموعة تحوي إلكترونات n - في الجزيئة فإننا سنلاحظ ظهور انتقال إضافي هو $\sigma \rightarrow n$ وكذلك ازدياد الطول الموجي الذي يظهر عنده الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ فمثلا ل CH_3NH_2 وجد الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ عند $nm\ 170$ والانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ عند $nm\ 213$. وعلى أية حال فإن الأطيف التي تحتل أهمية كبيرة هي تلك العائدة للجزيئات غير المشبعة. ففي حالة وجود أصرة مزدوجة *double bond* في جزيئة: يرفع الامتصاص الكترون π - إلى مدار π^* مضاد الارتباط. وبالتالي فإن فعالية الكروموفور (حامل اللون) هي بالأساس نتيجة للانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$

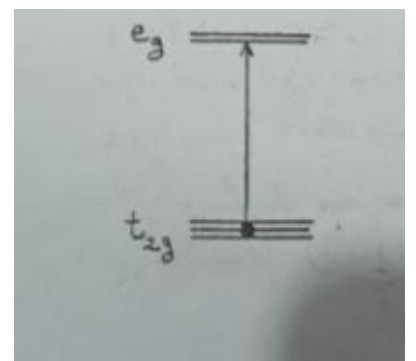
وفي المركبات الكربونيلية يظهر امتصاص ناتج من الانتقال الإلكتروني لأحد الكترون المزدوج الحر (غير المرتبط) في الأوكسجين إلى مدار π^* الفارغ لمجموعة الكربونيل ويرمز لهذا الانتقال بـ $n \rightarrow \pi^*$ وهو ضعيف الشدة.

إن العامل الأكثر أهمية في تحديد موقع قمم الامتصاص (*maxima*) لهذه الجزيئات هي نوعية الذرات المترابطة بأصرة مزدوجة وندون أدناه قيم الطول الموجي لقمم الامتصاص (λ_{max}) للانتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ لبعض حاملات اللون :

امتصاص $n \rightarrow \pi^*$ ضعيف (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (امتصاص قوي) (nm)	الكروموفور
280	170	$\text{C}=\text{C}$
300	160	$\text{C}=\text{O}$
350	190	$\text{C}=\text{N}-$
500		$\text{N}=\text{N}'$
		$\text{C}=\text{S}$

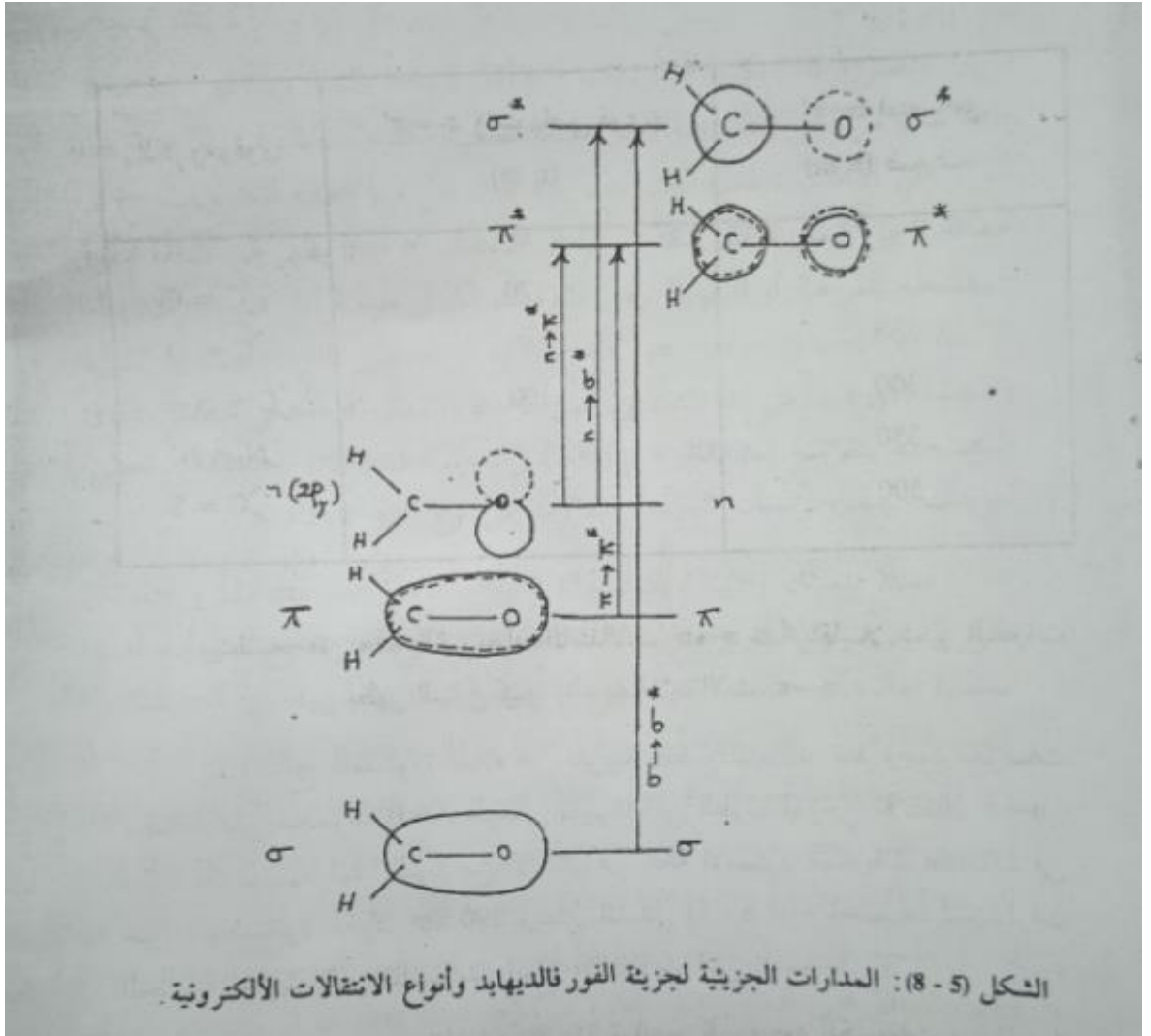
ويتضح من هذه القيم بأن الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ تتأثر قليلاً بتغير الذرات المترابطة في حين يظهر التباين كبيراً بالنسبة للانتقالات $n \rightarrow \pi^*$.

إن النتائج المذكورة أعلاه هي تقريبية فقط وذلك لأنه عند وجود معوضات مختلفة على مجموعة $A=B$ سيعطي تغييرات في الطول الموجي للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ فمثلاً تكون λ_{max} لهذا النوع من الانتقال في حالة الأسيتون مساوية لـ 272 nm في حين للهكسانون تكون 290 nm ويمثل الشكل (5 - 8) أدناه تخطيطاً للمدارات الجزيئية لجزيئة الفورمالديهايد وأنواع الانتقالات التي تتضمنها .
أما ألوان معقدات الفلزات الانتقالية فتعود إلى وجود إلكترونات من نوع $d - d$ ($d - d$ electrons) والتي عندئذ تسلك كحامل اللون (الكروموفور) .



يؤدي وجود المرتبطات (أو الليكاندات) $Ligands$ إلى تقسيم مدارات $d - d$

للذرة المركزية إلى طائفتين : مدار ذي تماثل e_g (ثنائي الانحلال *doubly degenerate*) وآخر من نوع t_{2g} (ثلاثي الانحلال) وأن الانتقال الإلكتروني : $t_{2g} - e_g$ يقع في المنطقة المرئية .



فمثلا يظهر هذا الانتقال ل $\{Ti(H_2O)_6\}^{3+}$ قريبا من 500 nm وثمة نقطة هنا نود ذكرها وهي أن هذا النوع من الانتقالات يكون غير مسموح له وفقا لقاعدة الاختيار للمعقدات التي تحوي مركز تماثل (أي إن $g \rightarrow u$ يكون مسموحا وإن $g \rightarrow g$ هو غير مسموح) ولكن في حالة انخفاض أو اختزال تماثل الجزيئة من جراء حدوث اهتزاز سيؤدي هذا إلى إزالة مركز تماثل المعقد وبالتالي نتخلص من g و u ويصبح الانتقال مسموحا له (ولو بدرجة ليست قوية).

ويمكن أن يمتص معقد فلز انتقالي ضوءا أيضا كنتيجة لنقل شحنة الكترونية

من الليكاندات إلى مدارات d - للذرة المركزية أو بالعكس. والحزمة الطيفية العائدة لهذا النوع من الانتقالات تعرف بحزمة نقل الشحنة *charge-transfer band* وهي تظهر مثلا لايون المنغنات MnO_4^- عند $420-700\text{ nm}$ وهي المسؤولة عن لونه البنفسجي العميق.

5.5 الأجهزة المستخدمة في قياس الأطياف الإلكترونية :

إن الأجزاء الرئيسية لأي مطياف هي:

- 1- مصدر الإشعاع : يعتبر مصباح التنكستن مناسباً في المنطقة المرئية وكذلك بجوار المنطقة فوق البنفسجية القريبة (بين 800 nm , 350 nm) أما تحت هذا المدى وإلى 190 nm فيستخدم مصباح التفريغ الهيدروجين الكهربائي. في حين تستخدم مصابيح تفريغ الغازات نادرة (مثل الزيتون) إلى ما دون ذلك المدى الأخير
- 2 - خلايا النماذج: تصنيع خلال النماذج عادة من الزجاج أو الكوارتز وهي تستعمل في منطقتي المرئية وفوق البنفسجية القريبة (لحدود حوالي 200 nm) أما تحت هذه المنطقة تستخدم خلايا مصنوعة من فلوريدات العناصر القلوية مثل فلوريد الليثيوم أو فلوريد الكالسيوم وهذه المواد شفافة للضوء لحوالي 100 nm . وتستخدم عادة خليتان واحدة تحوي المحلول قيد الدراسة والثانية مملوءة بالمحلول المرجعي .

3- المحلل والمشخص: تستخدم الأجهزة الحديثة. محرز انعكاس $re-$

flecting grating بدلا من المواشير *prisms* حيث تعطي الأولى قدرة تحليلية عالية تساعدنا في اختيار وقياس الطول الموجي بصورة أكثر دقة. أما المشخص المستخدم في الدراسات المرئية - فوق البنفسجية فهو إما لوح فوتوغرافي *photo-graphic plate* أو مضخم ضوئي *photomultiplier* ويتصل المضخم عادة بالمسجل الذي يدون الطيف بدلالة الامتصاصية أو النفاذية مقابل الطول الموجي أو العدد الموجي.

أسئلة عامة

1) يحتوي طيف امتصاص جزيئة الأوكسجين تركيبيا اهتزازيا (ظهور حزم) ثم يصبح تركيبيا مستمرا عند 56876 cm^{-1} وتتفكك الحالة الإلكترونية العليا (المتهيجة) إلى ذرة أوكسجين في حالة دنيا مستقرة وأخرى في حالة متهيجة (طاقة تهيجها تساوي 15875 cm^{-1}) اوجد طاقة تفكك الحالة الإلكترونية المستقرة (الدنيا) لجزيئة الأوكسجين O_2 .

2) ما هو مقدار اللادقة *incertainty* في طاقة حالة متهيجة عمرها 1ps ؟ أعط جوابك بوحدات cm^{-1} .

3) عند 330nm يمتلك الأيون $Fe(CN)_6^{3-}$ في المحلول المائي معامل امتصاص مولاري $\epsilon = 800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ولأيون $Fe(CN)_6^{4-}$ $\epsilon = 320\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ وقد تم متابعة اختزال $Fe(CN)_6^{3-}$ إلى $Fe(CN)_6^{4-}$ بطريقة طيفية في خلية طول مسارها 1.00cm وإن المحلول يمتلك تركيز بدائي ل $Fe(CN)_6^{4-}$ مقداره $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ (ولا يوجد $Fe(CN)_6^{4-}$) وبعد 340 s وجل بأن الامتصاصية تساوي 0.701 احسب النسبة المئوية $Fe(CN)_6^{3-}$ المتفاعلة

4) في منطقة فوق البنفسجية أعطى المركب $CH_3CH=CHCHO$ حزمة امتصاص قوية عند 46950 cm^{-1} وامتصاص ضعيف عند 30000 cm^{-1} بين ان هذه الامتصاصات الطيفية في توافق مع تركيب المركب

5) أعطت الحسابات النظرية لقوة المهتز *f* لمجموعة من الانتقالات القيم التالية :

$$0.91, 3.2 \times 10^{-9}, 6.2 \times 10^{-5}, 0.75, 2.9 \times 10^{-2}$$

صنف هذه القيم باستخدام تعبير : قوي، ضعيف، غير مسموح .

الفصل السادس

استعمالات الطيف الجزيئي

يستخدم الطيف الجزيئي في معرفة ثابت القوة للجزيء ، وفي معرفة المجاميع الفعالة ، وفي معرفة المسافات بين الذرات ، وفي معرفة طاقة التفكك للجزيئات.

أ- ثابت القوة للجزيء او الرابطة في الجزيء :

ثابت القوة $force\ constant$ معناه القوة التي تضاد أي تشويه في الرابطة أو في زاوية معينة في الجزيء لمسافة سنتيمتر واحد . و القوة التي تضاد التشويه تتناسب مع القوة التي تعمل على تشوية الجزيء (تغيير أبعاده) فالجزيء الذي يتعرض إلى قوة عالية للتشويه لا شك أنه يحتاج إلى قوة عالية كي تضاد التشوية . ويمكن تعريف التشوية بأنه الانحراف عن التوزيع المتزن للانوية والقوة التي تعمل على العودة إلى الوضع الطبيعي هي القوى التي تعمل على منع زيادة طول رابطة معينة، وبهذا فإن القوة المذكورة تتناسب طردياً مع التغيير في طول الرابطة ، وهي القوى التي تعمل على منع زيادة زاوية بين رابطتين خارجيتين من ذرة واحدة ، وعلى هذا فإنها تتوقف على مقدار التغيير في الزاوية ويلاحظ أن تردد طيف التذبذب يتوقف على كتلة الذرات وعلى القوة المضادة للتشوية . ويمكن التعبير عن دالة المكانية بالمعادلة .

$$\text{ط} = \frac{1}{2} \Sigma \text{ ثقر} \Delta \text{ ل}^2 + \frac{1}{2} \Sigma \text{ ثقى} a \Delta \text{ س}^2$$

حيث ط = الطاقة المكانية ، ثقر = ثابت القوة لتمدد الرابطة ، ثقى = ثابت القوة للانشاء ، ل = طول الرابطة Δ ل = مقدار التغيير في طول الرابطة ، a = الزاوية Δ = مقدار التغيير في الزاوية .

و يمكن حساب ثابت القوة من المعادلة الآتية التي تعتبر عن حركة نظام متذبذب متمائل *harmonie oscillator* بالمعادلة الآتية :

$$2 \text{ ط ذ س} = (\text{ثق/ك}) \quad (184)$$

حيث (ثق) عبارة عن ثابت القوة للجزيء ، و(ذ) عبارة عن تردد الخط الطيفي للنظام المتذبذب المتمائل ، (س) سرعة الضوء و(ك) تساوى الكتلة المختزلة

و تحسب (ك) كالاتي :

$$1/ك = 1/ك_1 + 1/ك_2 \quad (185)$$

حيث (ك₁) و (ك₂) عبارة عن كتلة الذرة (١) والذرة (٢) على الترتيب .

فاذا عرفنا تردد الخط الطيفي الناشئ من تذبذب الانوية فأنا نستطيع حساب ثابت القوة من المعادلة المذكورة. والنتائج لهاليدات الأيدروجين مدونة في الجدول (١٩). من هذا الجدول نجد أن قوة الرابطة بين الهالوجين والايروجين يقل كلما زاد الوزن الذري للهالوجين و هذا يفسر لنا سهولة انكسار الرابطة بين الذرتين كلما

جدول رقم (١٩)

المركب	نق دايين / سم	ذمم ١ -
يد فل	١٠ × ٩ر٢	٤١٤١
يد كل	١٠ × ٤ر٨	٢٩٨٩
يد بر	١٠ × ٣ر٩	٢٦٥٠
يد ي	١٠ × ٣ر٠	٢٠٣٩

زاد الوزن الذري . فاذا افترضنا أن ثابت القوة لايتغير باستبدال الذرة بنظير آخر للعنصر *isotope* فانه حسب المعادلة (184) نجد أن قيمة الكتلة المختزلة قد تغيرت (لان مقلوب (ك) يساوي مجموع مقلوب الكتلتين) و تبعا لذلك لا بد أن يتغير التردد (د) و بذا فان موضع الخط الطيفي لا بد أن يتغير . ولقد وجد أن مقدار تغير مكان الخط الطيفي في طيف الدوران والتذبذب يتفق الناتج من التجربة مع المحسوب بالمعادلة . ويلاحظ أن ثابت القوة لرابطة معينة بين ذرتين ثابتة تقريبا كما يجب أن تتوقع .

غير أن باقي الجزيء له أثر معين فمثلا التآرجح يغير طبيعة الرابطة وبذا يتغير

مكان الخط الطيفي في طيف الدوران والتذبذب عن مكانه في حالة عدم وجود تأرجح في الجزيء . ومن الأمثلة على ذلك جزيء البنزين الذي يتأرجح بين وضعين فهل يا ترى يكون ثابت القوة لرابطة فردية فقط أو لرابطة مزدوجة فقط مثل رابطة تتأرجح بينهما القوة ، طبعاً لا ، لأن عملية التأرجح تغير ثابت القوة بالنسبة للرابطة.

إذن ثابت القوة للرابطة يدل على ماذا كان هناك تأرجح في الجزيء أم لا . وإليك ثابت القوة بالداين لكل سنتيمتر واحد في الروابط المختلفة:

$10 \times$	$1876 \text{ أ} \equiv \text{ك}$	$10 \times$	$476 \text{ ك} = \text{ك}$
$10 \times$	$478 \text{ ن} - \text{ك}$	$10 \times$	$475 \text{ ك} = \text{ك}$
$10 \times$	$1271 \text{ ن} - \text{ك}$	$10 \times$	$1578 \text{ ك} \equiv \text{ك}$
$10 \times$	$1775 \text{ ن} \equiv \text{ك}$	$10 \times$	$479 \text{ أ} - \text{ك}$
		$10 \times$	$1273 \text{ أ} = \text{ك}$

ولعل من الملحوظ أن قيمة ثابت القوة تزيد تقريبا بما يتناسب مع تعدد الروابط بين ذرتين : وبذا إذا حسبت قيمة (ثق) لرابطة فردية فأنا نستطيع أن نستدل منها إلى حد ما على القيمة المتوقعة لثابت قوة الرابطة (ثق) في حالة الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية. ويلاحظ أن قيمة (ثق) المحسوبة للرابطة (ك = أ) هي التي وجدت بالتجربة بالنسبة لأول أكسيد الكربون وهذا ولا شك يدل على طبيعة الرابطة بين (ك)، (أ) في هذا المركب .

أما قيمة (ثق) \equiv المرابطة (ك \equiv أ) فهي مره $10^5 * 15.3$ داين لكل سنتيمتر واحد وهذا يتفق مع التركيب الذي يدل على التأرجح في مثل هذا النوع من الجزيئات . $10^5 * 15.3$ لا تتفق مع $10^5 * 12.3$ ولا مع $10^5 * 18.6$ أي أن الرابطة لا بد وأنها تتأرجح بين رابطة فردية وأخرى مزدوجة ، فالرابطة ولا شك لها مسلك وسط بين

الرابطة الثنائية ومسلك الرابطة الثلاثية ، و يمكن تلخيص الموقف فنقول إن ثابت القوة يمكننا أن نعرف الآتي :

1- قوة الرابطة ومدى سهولة كسرها .

2- درجة الرابطة (أحادية أو ثنائية أو متأرجحة) .

3- قد يدلنا على ما قد يحدث في الرابطة من ثني وما يحدث في الجزيء من تغير في الزوايا .

ويمكن ملاحظة الآتي :

1- إن الأرقام التجريبية لتردد طيف التذبذب تأتي رئيسيا من طيف الأشعة تحت الحمراء ، ومن طيف رامان . ويلاحظ أن النتائج متغيرة بسبب اختلاف أنواع الأجهزة المستعملة ، ولأن التفسير الطيفي ليس قاطعا على الدوام .

2- إن التفسيرات والنظريات الخاصة بطيف التذبذب قد وضعت للجزيء على أنه في حالة انفراد . و لكن رامان يقدر في السوائل، وطيف الأشعة تحت الحمراء يقدر في الغازات أو السوائل أو المادة الصلبة . وليس من المعروف على وجه التحديد تأثير التجمع في صورة سائل أو صلب على تردد طيف التذبذب .

3 - ليس من المعروف بدقة إلى حد يمكن استعمال قيمة ثابت القوة المأخوذة للرابطة في جزيء معين بالنسبة لرابطة مماثلة في جزيء آخر .

4 - إن قيم ثابت القوة لرابطة معينة في جزيء معين قد تختلف من باحث لآخر ، فمن ذلك وجد أن قيمة (ثق) المرابطة (ك - كل) تتراوح بين 3.35×10^5 إلى 4.42×10^5 دايين لكل سم . هذا التغير لا يرجع إلا لصعوبة إمكان دالة القوة المكانية المناسبة ، وهذه هي أهم صعوبة في هذا المجال .

5- إن قيمة ثابت القوة للانبثاء لا يعول عليها بنفس الكيفية .

ولكن رغم ذلك كله فإن ثابت القوة له قيمته الكبرى كدليل لمسلك الرابطة .

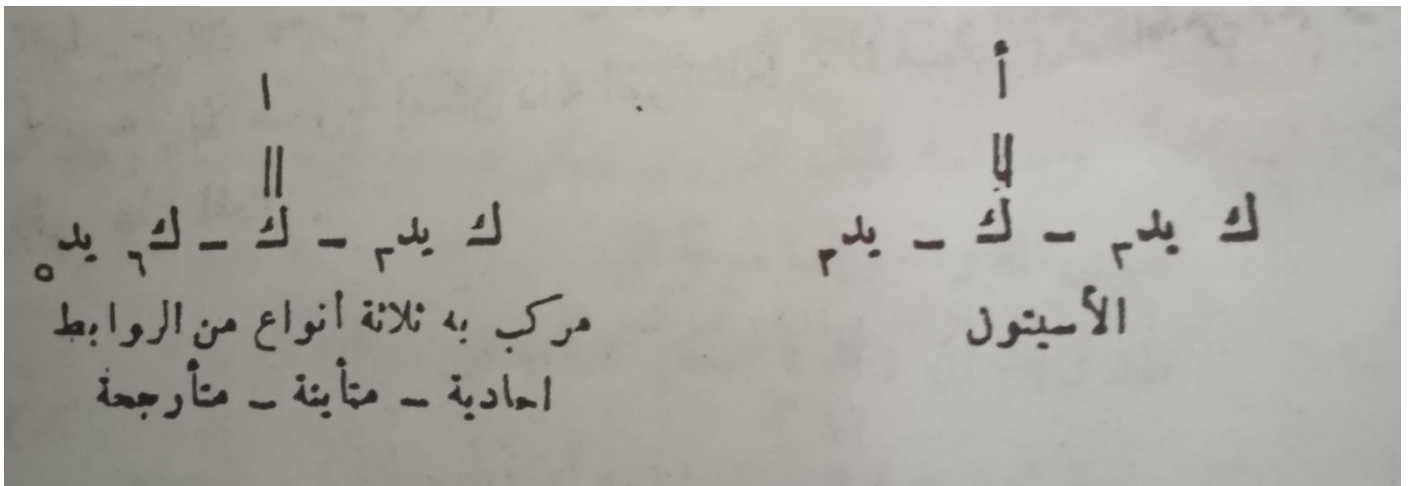
2 ط ذ س = ثق / ك (184)

ب - التردد الميز :

إن التردد المقدر من الطيف هو التردد الناتج من طرق تذبذب الجزيء بأكمله ، ولقد

أصبح من الواضح أن ثابت القوة للرابطة هو أهم العوامل التي تؤثر في تردد خط طيفي معين في طيف التذبذب والدوران . ومن هنا أمكن ربط كل ربطة بترددات طيفية معينة و مميزة للرابطة . هذا تقريب ولا شك ولكنه برهن على قدرته الكبيرة .

عند النظر إلى المعادلة رقم (184) نجد أن (س)، (ثق)، (ك) ثابت ، إذن لا بد أن (ذ) ثابتة هي الأخرى ، وبذا يكون التردد مميزا لنوع المركب ونوع رابطة . وهكذا بمعرفتنا للتردد يمكننا معرفة (ثق) الملائمة لهذا التردد و نعرف الرابطة التي تقابل مثل هذه القوة أي أن التردد ظاهرة لنوع الرابطة ، وفي حالة التعرف على نوع الرابطة فإن طيف رامان أكثر استعمالا في هذا الصدد وذلك لأن الفرق في التردد بين الشعاع الساقط و الشعاع المنتثر *scattcaed* يعطى مباشرة تردد خطوط التذبذب *vibration* للجزيء على وجه التقريب .. ولا شك أن قيمة



تردد الخطوط الطيفية ، يتوقف على باقي الجزيء : من الأمثلة على ذلك دراسة طيف المجموعة الكربونيلية (ك = أ) ففي جزيء الأسيتون نجد أن هذه المجموعة معزولة ولا تتأثر بشيء في الجزيء ، أما في حالة جزيء المركب فينايل ميثايل كيتون، نجد أن المجموعة الكربونيلية تدخل في تأرجح مع باقي الروابط المزدوجة في النواة البنزينية ، ولذلك فإن تردد الخطوط الطيفية المقابلة لامتصاص المجموعة الكربونيلية المنعزلة لا يكون في نفس المكان تماما الذي تمتص فيه نفس المجموعة عندما تتفاعل إلكترونيا مع باقي الجزيء بل تحدث انزياح *shifting* لمكان القمة عند أقصى درجة للامتصاص بقدر يتوقف على مقدار هذا التفاعل أو التداخل الإلكتروني . ولا بد إذن أن تكون (ثق) مختلفة النوعي أي أن ثابت القوة يكون مختلفا إلا أن تردد طيف مجموعة الكربونيل في أي مركب لا يحدث فيه تأرجح يكون ثابتا لأن (ثق)

تكون ثابتة لجميع المركبات التي لا يدخل فيها ظاهرة التآرجح. والقيم الآتية لعدد من الروابط تقريبية.

جدول رقم (٢٠)

التردد سم ^{-١}	الرابطة	التردد سم ^{-١}	الرابطة
١٢٥	ك = أ	٨٦٠ — ٨٠٠	ك — ك
١٧١٠	ك ≡ أ	١٦٥٠ — ١٦٠٠	ك = ك
٢١٦٠		١٢٥٠ — ١٢٠٠	ك ≡ ك
٩٣٠ — ٨٨٠	ك — ن	٨٨٠ — ٨٢٠	ك = أ
١٦٥٠	ك = ن		
٢١٥٠	ك ≡ ن		

هـ - المسافة بين الدرات في الجزي :

لما كانت القوى المقاومة لزيادة سرعة الدوران (في مسار دائري) يمكن الحصول عليها من أبسط أنواع طيف الدوران حيث أنه في الجزيئات ثنائية الذرة يتميز بأنه يتكون من خطوط بينها أبعاد متساوية بحيث يكون مقدار الفرق في تردد هذه الخطوط هو (بلا 4 ط² قد) على هذا فإن دراسة الطيف تعطي معلومات دقيقة عن أبعاد الجزي حسب المعادلة الآتية :

$$\frac{\text{بلا}}{4 \text{ ط س قد}^2} = \text{ذ} \quad (186)$$

$$\text{ذ} = 2 \text{ ب م} \quad (187)$$

حيث (قد) تساوى القوى المقاومة لزيادة سرعة الدوران (ذ) العدد الموجي للخط الطيفي.

(س) سرعة الضوء ، (م) العدد الكمي للدوران .

فاذا كان (م) = 1 ، فان (ذ) (العدد الموجي) يساوى (2ب)، وإذا كانت (م) تساوى (٢) فان (ذ) تساوى (4ب) وهكذا كما في المعادلة رقم (187)

و بدراسة طيف الدوران يمكن حساب قيمة (ب) ومنها تحسب قيمة القوى المقاومة لزيادة سرعة الدوران (قد) و بالنسبة للجزئي الثنائي الذرة فقد وجد أن (قد) يمكن حسابها من المعادلة الآتية :

$$\text{قد} = \text{ك ل}^2 \quad (188)$$

حيث (ل) هنا عبارة عن المسافة بين النواتين (ك) كما نعلم هي الكتلة المختزلة ومن هنا يمكن حساب المسافة بين ذرتين من قياس العدد الموجي من طيف الدوران .
ومن الجدول الآتي رقم (٢١) يمكن معرفة (ل) بمنتهى السهولة :

جدول رقم (٢١)

المركب	م	ذ
يد فل	$10^{-4} \times 135$	0.92×10^{-8} أنجستروم
يد كل	$10^{-4} \times 265$	1.28×10^{-8}
يد بر	$10^{-4} \times 331$	1.42×10^{-8}
يد ي	$10^{-4} \times 422$	1.6×10^{-8}

و بالنسبة للجزئيات الأكثر تعقيدا حيث يوجد ثلاث قيم للقوى المقاومة لزيادة سرعة دوران وعدد من المسافات بين الذرات ، لذلك نجد أن العمليات الحسابية تزداد تعقيدا. ويلاحظ أن المسافات بين الذرات التي يكون أحدها ذرة أيروجين يكون من الصعب تقديرها بطرق أخرى غير هذه الطريقة والقيمة المحسوبة لطول الرابطة من

طيف الميثان والأمونيا والماء هي كالآتي :

أ_ يد 0.96 انجستروم

ن_ يد 1.01 انجستروم

ك_ يد 1.09 انجستروم

وبحساب أن القوة المقاومة لسرعة الدوران أمكن حساب المسافة بين الروابط الآتية:

ك=ك تساوي 1.31 انجستروم

ك≡ك تساوي 1.20 انجستروم

والدراسات الطيفية تفيد أيضا في دراسة طاقة الرابطة.
