

الفصل الثالث/ فيزياء الجزيئات Physics of Molecules

(3-1) المقدمة: تكوين الجزيئات (Molecular formation)

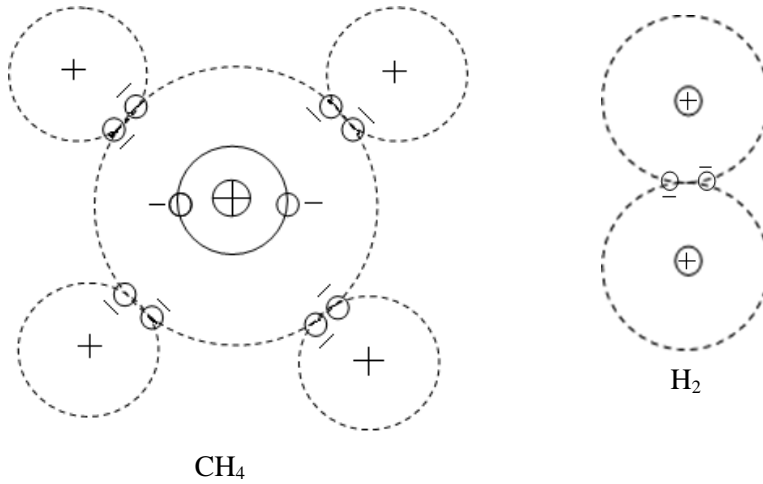
الجزيئة هي أصغر جزء في المادة أو العنصر أو مركب ذو تركيب مستقر (Stable) لذرتين أو أكثر مربوطة بعضها مع بعض بقوة كافية بحيث تظهر عملياً كجسيم واحد. فإذا كانت طاقة النظام أقل من مجموع طاقات الذرات المكونة لها، فإن الجزيئة تتكون، وإذا حصل زيادة في الطاقة بطريقة ما، فإن الذرات تتنافر بعضها عن بعض دون أن تكون جزيئة. والجزيئات من الممكن أن تكون الجزيئة ((متجانسة)) عندما يكون الارتباط بين جزيئات ذات نوى ((متشابهة)) كجزيئة الهيدروجين و الكلور والصوديوم.....الخ ويمكن أن يكون الترابط بين ذرات غير متجانسة أو مختلفة النوى لجزيئات الماء وكلوريد الصوديوم.....الخ.

وتجدر الإشارة هنا إلى حقيقة أن قوى الترابط أو الأواصر (Bonds) المسؤولة عن تكوين الجزيئات يمكن أن تصنف كمايلي:-

a- الأواصر المتكافئة أو التساهمية (Covalent bond)

حيث تتشارك ذرتان أو أكثر في إلكترونين أو أكثر مما يتولد عن ذلك قوى تجاذب تربط هذه الذرات.

مثال/على ذلك جزيئة الهيدروجين أو الكربون وأربع ذرات من الهيدروجين لتوليد جزيئة ميثان.



العدد الذري للهيدروجين = 1

العدد الذري للكربون = 6

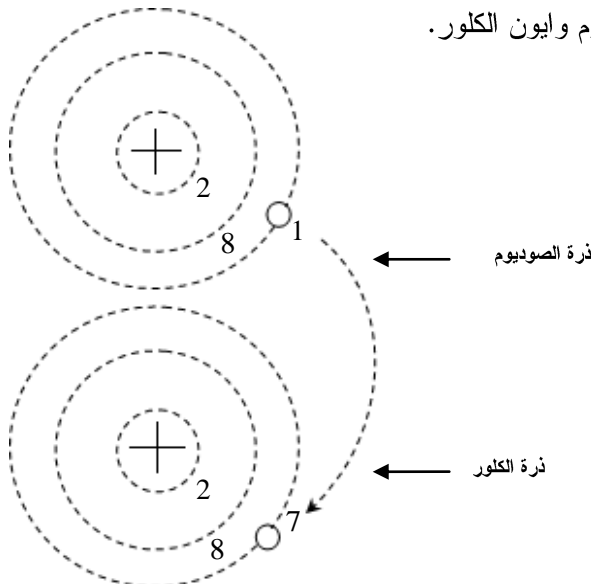
b- أصرة أيونية (Ionic bond)

في هذه الحالة ينتقل إلكترون أو أكثر من إحدى الذرتين إلى الأخرى والايون الموجب والايون السالب المتولدان يجذب بعضهما بعضاً.

مثال على ذلك ملح الطعام (Nacl) التي تتكون من ايون الصوديوم وايون الكلور.

العدد الذري للصوديوم = 11

العدد الذري للكلور = 17



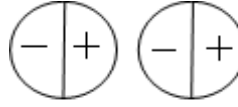
c- الأصرة الفلزية (Metallic bond)

ذرات الفلزات التي تحتوي على إلكترون واحد أو إلكترونين في المدار الخارجي (ضعيف الارتباط بالنواة) ترتبط بعضها بالمشاركة بالإلكترونات دون تميز وهي مقاربة إلى الأصرة التساهمية ولكن بدون تحديد للموقع أو لذرة معينة. وتكون إلكتروناتها هذه الحركة الأيونات في الفراغ.

d- قوى فان ديرفالس (الأواصر الجزيئية) (Van der walls force)

أي ذرتين من ذرات النيون ذات المدار الخارجي المملئ يمكن أن ترتبط ببعضها في أوقات معينة عندما تكون الإلكترونات في مواقع مختلفة في أوقات مختلفة. بحيث أن الذرات تصبح في وقت معين ولزمن قصير مستقطبة و يتولد حولها مجال كهربائي، ومثل هذه الذرة المستقطبة تستطيع أن تستقطب ذرة أخرى ويحدث بينهما تجاذب. وهذا ما يحدث في غازات أخرى مثل الهليوم والارجون.

فان درفالز



ملاحظة:-

* من الملاحظ أيضا وجود قوى سحب وقوى دفع بين الجزيئات وتكون الجزيئات في المواد الصلبة متزنة عندما تكون قوى الدفع من قبل الجزيئات القريبة أو المجاورة مساوية إلى قوى السحب. ويلاحظ ذلك في صعوبة دفع أو كبس المواد الصلبة بينما يمكن أن نسحب المادة الصلبة نوعاً ما.

* من الممكن أن تكون الأصرة في أنواع معينة من الجزيئات هي حالة متوسط بين الأصرة التساهمية.

(3-2) أيون جزيئة الهيدروجين (The H_2^+ Molecular Ion) ($H + H^+$)

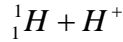
من الممكن تحديد طاقة الإلكترون في أيون جزيئة الهيدروجين الذي يحتوي على بروتونين والتي تعتمد على المسافة التي تفصل بين البروتونين والتي تدعى طاقة الترابط (Bond energy).

وإذا رمزنا للمسافة بين البروتونين بالحرف (R) فأن:-

($R=0$) عندما تقارب البروتونين. ومن الممكن أن تكون ($R = a_0$) أي تساوي نصف قطر بور.

($a_0 = 5.3 \times 10^{-11}$) نصف قطر بور.

ملاحظة:-



ايون الهيدروجين ذرة الهيدروجين

وسوف تتكون:-

قوة تنافر عندما $R=0$.

قوة تجاذب عندما $R > a_0$.

تكتب الطاقة المكافئة (الكامنة) للبروتين كمايلي:-

$$V_P = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \dots\dots(1)$$

وتكون $V_P = 0$ صفرًا عندما تكون ($R = \infty$).

وتكون $V_P = 0$ طاقة ايون الهليوم عندما تكون ($R=0$).

وبصورة عامة فأن:-

$$V_P \propto \frac{1}{R} \dots\dots(2)$$

أما بالنسبة للإلكترون فإذا رمزنا لطاقة الإلكترون بـ (E_S) فأنا أن:-

طاقة الإلكترون (E_S) = 13.5ev عندما تكون R كبير جداً ($R = \infty$).

وهي طاقة الإلكترون الأرضي في ذرة الهيدروجين.

وتكون E_S = طاقة ايون الهليوم عندما تكون ($R=0$). وتساوي (Z^2) أي أربعة مرات طاقة إلكترون ذرة الهيدروجين لذلك نجد أن:

$E_S = 54.0\text{ev}$ عندما تكون ($R=0$).

$\infty \leftarrow V_p$ عندما تكون ($R=0$).

لذلك فإن الطاقة الكلية للنظام (E_S^{total})، هي مجموع طاقة الإلكترون (E_S) زائداً الطاقة الكامنة (V_p) أي أن:-

$$E_S^{total} = E_S + V_p \dots\dots(3)$$

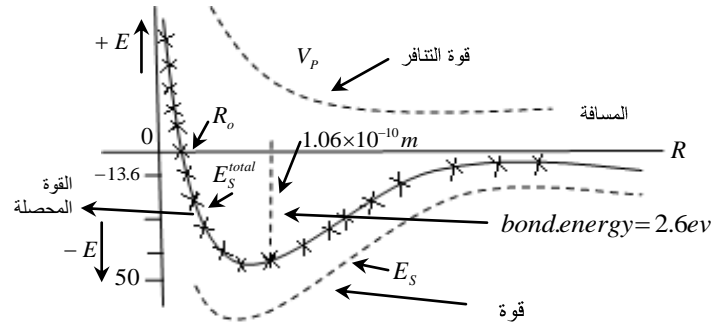
لذا نجد من الشكل (1) أن (E_S^{total}) لها قيمة دنيا تؤدي إلى تكون حالة جزيئية مستقرة. وهذه النتيجة مثبتة بالتجارب العلمية على (H_2^+).

التي تشير إلى هناك طاقة ترابط (bond energy) قيمتها (2.65ev) ومسافة توازن (equilibrium separation) تقدر بـ ($R=1.06$)

وتعني هنا بعبارة ((طاقة ترابط)): الطاقة اللازمة لتحطيم ايون جزيئه الهيدروجين (H_2^+) إلى ($H+H^+$). فمن هذا يتضح أن الطاقة

الكلية لـ (H_2^+) تساوي (-13.5ev)، التابعة لطاقة ذرة الهيدروجين، مضافاً إليها طاقة الترابط (-2.65ev) أي أن طاقة ايون جزيئه

الهيدروجين (H_2^+) الكلية تساوي (-16.3ev). أي أن الطاقة الكلية لـ H_2^+ = -16.3ev = $(-13.5\text{ev}) + (-2.65\text{ev})$



الشكل (1) طاقة الإلكترون والبروتون والطاقة الكلية في ايون (H_2^+) كدالة للمسافة بين البروتونين.

(3-3) جزيئة الهيدروجين (The H_2 Molecule)

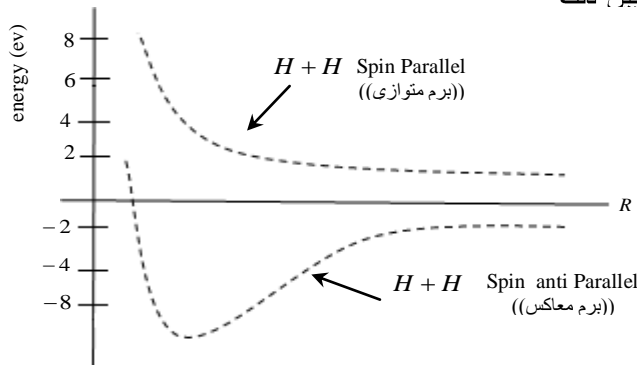
- تختلف المدارات في جزيئه الهيدروجين H_2 منها في ايون H_2^+ وذلك لوجود قوة تنافر بين الإلكترونين في جزيئه H_2 والتي هي ليست

لها وجود في ايون جزيئه الهيدروجين H_2^+ .

أن هذا التنافر يضعف قوة الأصرة في H_2 . وكذلك سبب طول الأصرة في H_2 التي يقارب (0.74 \AA).

- من العوامل المؤثرة على طاقة النظام (الجزيئة) إضافة إلى المسافة بين النويتين هو طبيعة برم (Spin) الإلكترون فمن الممكن أن

يكون البرم متوازي للنويتين أو معاكس والشكل يبين ذلك



الشكل (2) العلاقة بين الطاقة

والمسافة الفاصلة بين النواتين.

(3-4) المدارات الجزيئية (Molecular orbits)

عند اقتراب ذرتان من بعضهما فان مداراتها تتداخل (تتراص) فيما بينها، لذلك يمكن أن تحدث حالتان وكما يلي :-
أولاً:- أما زيادة كثافة احتمال وجود الإلكترون بين الذرتين، مكوناً بذلك مداراً ترابطياً جزيئياً (Bonding molecular orbital).
ثانياً:- أو نقصان في تركيز كثافة الإلكترون بين الذرتين، مؤدياً إلى قوة تنافر بين الذرتين.

(3-5) مستويات الطاقة في الجزيئة (Energy Levels in the molecular)

أن الأطياف الذرية تتكون من خطوط ناتجة من انتقالات الكترونية بين مستويات الطاقة الالكترونية للذرة (كما في الفصل الأول). أما الأطياف الجزيئية فإنها تظهر على شكل حزم عريضة تظهر عند تحليلها بمحلل ذو قوة عالية، كمجموعة من الخطوط الطبيعية الناتجة عن عدد من الانتقالات.

فهناك أنواع عديدة من الحالات الطاقية (المستويات الطاقية energy states) للجزيئات تشمل الأنواع الثلاثة التالية:-

1- مستويات الطاقة الدورانية: (Rotational energy levels)

وتكون المستويات منفصلة عن بعضها بمسافات صغيرة جداً تصل إلى حدود (10^{-3} ev) وتقع أطيافها في منطقة الموجات الدقيقة أو المايكروية (Microwave) وبأطوال موجية محصورة بين ($1 \text{ cm} - 0.1 \text{ mm}$).

2- مستويات الطاقة الإلكترونية: (Vibrational energy levels)

وتكون منفصلة بعضها عن بعض بطاقات أكبر نوعاً ما بحدود (0.1 ev) وتقع هذه الأطياف في منطقة الأشعة دون الحمراء (Infrared) وبأطوال موجية محصورة بين ($10.000^\circ \text{ A} - 0.1 \text{ mm}$).

3- مستويات الطاقة الإلكترونية: (Electronic energy levels)

تكون عالية المستوى حيث تقع في منطقة الأشعة المرئية (visible) والأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) والفرق بين هذه المستويات يساوي عدة (ev).

*من الممكن الحصول على معلومات خاصة بالمسافات بين الذرات وثابت القوة وزوايا الترابط من دراسة أطياف الجزيئات وللسهولة.

سوف تقتصر الدراسة على جزيئات ثنائية الذرات (Diatomic molecules).

(3-6) مستويات الطاقة الدورانية:-

أن مستويات الطاقة الدورانية تنتج من دوران الجزيئة حول مركز كتلتها ومن أجل دراسة الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة يتطلب الاعتماد على نموذج الدوار الصلب الذي يتألف من كتلتين (m_1 و m_2) متصلتين خلال المسافة (r) بنهايتي قضيب صلب عديم الوزن (والذي يمثل طول الأصرة في حالة الجزيئة شكل (3) وبافتراضنا أن الأصرة صلبة قد أهملنا المسافة التي تربط الذرات ببعضها هي ليست جامدة في الحقيقة وأنها يمكن أن تتغير تحت تأثير الدوران وكذلك نفرض أن النظام يملك مركز كتلة (center of mass) للدوران يقع في مركز الإحداثيات، حيث أن (r_1) يمثل بعد الكتلة (m_1) عن مركز الكتلة و(r_2) بعد الكتلة (m_2) عن مركز الكتلة .

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \dots (1)$$

وبما أن

$$R = r_1 + r_2 \dots (2)$$

حيث أن (r_1) و (r_2) تمثلان على التوالي، بعد الذرتين عن مركز الكتلة.

لذلك يمكننا أن نبين أن:

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2} \text{ و } r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \dots (3)$$

ويعرف عزم القصور الذاتي (I) حول محور معين بصورة عامة بالمعادلة.

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \dots (4)$$

حيث أن (m_i) تمثل كتلة الدقيقة (i) و (r_i) هي المسافة الدقيقة (i) من المحور. وبالنسبة لجزيئة دوار ذات ذرتين فإن عزم القصور الذاتي حول محور يخترق مركز ثقل النقطة (C) ويكون عمودياً على المحور الجزيئي هو:-

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \dots (5)$$

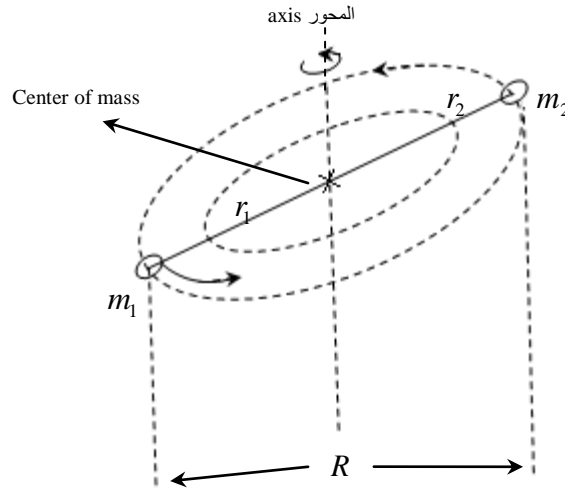
وبتعويض المعادلة (3) في المعادلة (5) ينتج:

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \times (r_1 + r_2)^2$$

أي أن $I = m'.R^2$ عزم القصور الذاتي.

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{وعليه فأن:}$$

حيث أن: (m') تسمى الكتلة المصغرة أو المختزلة (reduced mass). (I) عزم القصور الذاتي للجزيئة (Moment of inertia) حول محور يمر خلال مركز كتلتها وعمودياً على الخط الواصل بين الذرتين



الشكل (3) يبين جزيئة صلبة ذات ذرتين تدور حول محورها.

(R) : المسافة بين الذرتين أو هي تمثل طول الأصرة.

والزخم الزاوي للجزيئة (angular momentum) سيأخذ الصيغة التالية:-

$$L = I.w \dots (6)$$

حيث (w) : السرعة الزاوية (angular velocity) وتقاس (red/sec).

وبما أن الزخم الزاوي كمية (محدد) (quantized) حيث يمكن التعبير عنه:

$$L = \sqrt{J(J+1)}\hbar \dots (7)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$1.054 \times 10^{-34} \text{ J.sec} = (\hbar)$$

وتعطى طاقة الجزيئات حسب النظرية الحركية للجزيئات كمايلي:

$$E = \frac{1}{2} I . w^2 \dots\dots (8)$$

الطاقة الدورانية

وبما أن $w = \frac{L}{I}$ من المعادلة (6).

$$E_J = \frac{1}{2} \cdot \frac{L^2}{I}$$

الطاقة المستوي الدورانية

كمية محددة ← L^2
← I يأخذ أي قيمة
← E_J محددة

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{أو} \quad E_J = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2 \dots\dots\dots (9)$$

حيث أن h : ثابت بلانك $= 6.63 \times 10^{-27}$ أرك. ثانية.

$= 6.63 \times 10^{-34}$ جول. ثانية.

حيث أن (E_J) : طاقة المستوى الدوراني ذو رقم كمي دوراني قدره (J) .

(J) : رقم الكم الدوراني ويمكن أن يأخذ قيماً موجبة صحيحة من الصفر فما فوق $(J = 0, 1, 2, 3, \dots\dots)$.

أن المعادلة (9) هي معادلة الطاقة المسموح بها مقاسه بالمول أو الارك. تعتبر الطاقة الدورانية (كأي شكل من أشكال الطاقة الجزيئية)

مكممة (quantized) وهذا يعني أن الجزيئة يمكنها أن تأخذ قيماً محدودة من الطاقة الدورانية

مثال:/

$$J = 0 \Rightarrow E_J = 0$$

$$J = 1 \Rightarrow E_J = \frac{1}{2I} \times 1 \times (1+1) \hbar^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{I}$$

أن (E_J) تعتمد على قيمة عزم القصور الذاتي (I) وقيمة (J) الذي يحدد المستوى المتتهيج للجزيئة ومن الممكن معرفة السرعة الزاوية

للجزيئة (w) عند معرفة طاقة التهيج E_J بالمعادلة:-

$$E = \frac{1}{2} I . w^2 \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{or } w = \sqrt{\frac{2E}{I}}$$

مثال/ أحسب مستويات الطاقة الدورانية الأربعة الدينا للجزيئين H_2 ، D_2 حيث تمثل ذرة الديوتريوم (الهيدروجين الثقيل 2_1H).

$$R_{H_2} = 0.74 \times 10^{-10} m \quad \text{طول الآصرة لجزيئة } (H_2) \text{ الهيدروجين.}$$

$$m_1 = \frac{A}{No} = \frac{1}{6.025 \times 10^{26}} = 1.659 \times 10^{-27}$$

$${}^1_1H \text{ كتلة ذرة } m_1 \cong 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$. (H_2 \text{ في الجزيئة } {}^1_1H \text{ كتلة كل ذرة } m_1 = m_2 = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

$$m' = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

$$m' = \frac{1.66 \times 10^{-27} \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}^2}{(1.66 + 1.66) \times 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$m' = 0.83 \times 10^{-27} = 8.3 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

$$I = m' . R_{H_2}^2 = 8.3 \times 10^{-28} \times (0.74 \times 10^{-10})^2$$

$$I = 4.57 \times 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \Rightarrow E_{J=1} = 1(1+1) \frac{(1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 4.57 \times 10^{-48}}$$

$$E_{J=1} = 2.412 \times 10^{-21} \text{ Jowl}$$

$$E_{J=2} = 7.3 \times 10^{-21} \text{ J}, E_{J=3} = 1.46 \times 10^{-20} \text{ J}, E_{J=4} = 2.412 \times 10^{-20} \text{ J}$$

ملاحظة: دائماً طول الأصرة لجزيئة ونظيرها هي لها نفس القيمة.

$$R \text{ of } D_2 = 0.74 \text{ \AA}$$

$${}^2_1H \text{ } m_1 = \frac{A}{N_o} = \frac{2}{6.025 \times 10^{+26}} = 3.319 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_1 = m_2 = 3.32 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m' = \frac{3.32 \times 10^{-27} \times 3.32 \times 10^{-27}}{(3.32 + 3.32) \times 10^{-27}}$$

$$m' = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$I = 1.66 \times 10^{-27} \times (0.74 \times 10^{-10})^2 = 9.11 \times 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

$$E_{J=1} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_{J=2} = 3.63 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_{J=3} = 7.26 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_{J=4} = 1.21 \times 10^{-20} \text{ J}$$

(3-7) تكوين الأطياف الدورانية:- (Rotational Spectra)

1- أن الأطياف الدورانية: تتكون من الانتقالات بين مستويات الطاقة الدورانية.

2- أن الجزيئات ثنائية الذرات غير القطبية مثل H_2 ، D_2 ، وجزيئات متناظرة متعددة الذرات مثل $(O=C=O)$ Co_2 و CH_4 الخ لا تظهر أطيافاً دورانية، بسبب عدم امتلاك مثل هذه الجزيئات عزم ثنائي القطب.

3- هناك قواعد اختبار :- selection rules

حتى في الجزيئات التي تمتلك عزم ثنائي قطب كهربائي دائم، فليس جميع الانتقالات بين الحالات الدورانية هو ممكن (ذلك كما هو الحال للأطياف الذرية atomic spectra) فهناك قواعد اختبار (selection rules) معينة تحدد شروط الانتقال بين الحالات الدورانية.

* أن قاعدة الاختبار للانتقال بين الحالات الدورانية ، لجزيئات متماسكة rigid ثنائية الذرات، هي:-

$$\Delta J = \mp 1$$

معنى ذلك أن الجزيئة تفضل أن تنتقل من مستوى أدنى إلى أعلى وأن يكون الانتقال مثلاً من المستوى الأول إلى الثاني أو من المستوى الثاني إلى الثالث ولهذا (فهي تحتاج إلى امتصاص طاقة لكي تنتقل من مدار إلى مدار ذو طاقة أعلى).

* أن التغير في العدد الكمي هو من $(J) \leftarrow (J+1)$ فقط ويمكن مشاهدة الأطياف في عملية الامتصاص (Absorption).

4- في كيمياء الطيف يهتم عادة بحساب الفروقات في قيم الطاقة بين كل مستويين ΔE أو التردد γ أو العدد الموجي $\bar{\gamma}$ للشعاع الممتص أو المنبعث كنتيجة لتغير مستويات الطاقة.

$$\frac{\Delta E}{h} = \gamma \text{ (Hz)} , \quad \bar{\gamma} = \frac{\Delta E}{h C} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

وتعتبر أكثر وحدات الطاقة شيوعاً في منطقة الطيف هي (cm^{-1}) لذلك فإن المعادلة (9) (والتي تمثل طاقة المستوى الواحد تصبح):

$$\epsilon_J = \frac{h}{8\pi^2 I C} J(J+1) \text{ cm}^{-1} \dots\dots\dots (11)$$

C: سرعة الضوء مقاسة بوحدة (cm/sec) وذلك لأن العدد الموجي هو مقلوب سنتيمترات.

$$3 \times 10^8 \text{ m/sec} = C$$

$$3 \times 10^{10} \text{ cm/sec} =$$

وأن المقدار $\frac{h}{8\pi^2 I C}$ وهو كمية ثابتة يرمز لها بـ (B) والذي يسمى ثابت الدوران والذي يكون مقاساً بوحدة (cm^{-1}) فإن المعادلة

(11) تصبح:

$$\epsilon_J = B J(J+1) \text{ cm}^{-1} \dots\dots\dots (12)$$

وبذلك فإن كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة التي تمثل الفرق بين مستويين من مستويات الطاقة الدورانية تحسب من المعادلة التالية:

$$\Delta \bar{\epsilon} = \epsilon_{J+1} - \epsilon_J \text{ cm}^{-1} \dots\dots\dots (13)$$

المعادلة (13) تمثل كمية الطاقة التي تمتصها أو تبعثها الجزيئة على شكل أشعاع خلال الانتقال الدوراني للطاقة.

5- من الممكن قياس تردد الخطوط والتي هي متساوية الأبعاد كما هو موضح بالشكل (4) ومن تسلسل الخطوط يمكن معرفة قيمة عزم القصور الذاتي (I).

وعندما تمتص الجزيئة الإشعاع فإنها ترتفع إلى المستوى المتهيج الأول ($J=1$)، وبذلك فإن كمية الطاقة الممتصة تمثل الفرق بين المستويين.

$$\Delta \bar{\epsilon} = \epsilon_{J=1} - \epsilon_{J=0} = 2B - 0 = 2B$$

$$\Delta \bar{\epsilon} = \epsilon_{J=2} - \epsilon_{J=1} = 6B - 2B = 4B$$

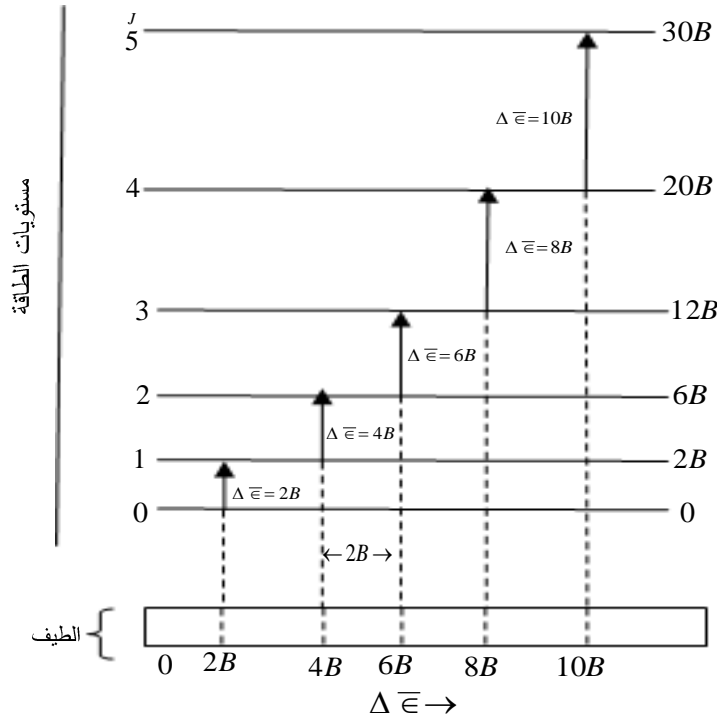
لذلك عند دراسة الجزيئات الخطية التي تمتلك عزوم ثنائية القطبين في منطقة الميكروويف يظهر طيف مكون من سلسلة من الخطوط المتتالية عند ترددات مقدارها $(2B, 4B, 6B, \dots\dots\dots)$ (الخ) وتكون هذه الخطوط مفصولة عن بعضها بمسافة ثابتة $(2B)$ كما في الشكل (4).

6- إذا كانت الكتلة المصغرة (m') معروفة أو يمكن حسابها إذ أصبح بالإمكان استنتاج طول الأصرة في الجزيئة.

ملاحظة

$$\text{طول الأصرة} = \sqrt{\frac{I}{m'}}$$

$I = m'R^2$ ، حيث (R^2) هي طول الأصرة.



الشكل (4) يوضح مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموح بها بين مستويات الطاقة للجزيئة الصلدة ذات الذرتين ويظهر الطيف الناتج عن هذه الانتقالات إلى أسفل الشكل.

مثال: / أحسب طاقة أول مستوى متهيج في جزيئة Co، إذا علمت أن طول الأصرة تقدر بـ ($1.13 \text{ } ^\circ A$) وأن كتلة كل من:

$$^{12}C \text{ كتلة } = 1.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$^{16}O \text{ كتلة } = 2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

الحل: يقصد بطاقة أول مستوى متهيج هو حدوث انتقال للجزيئة من المستوى الدوراني ($J=0$) إلى ($J=1$).

أولاً: يجب التأكد من كون هذا الانتقال مسموح أم غير مسموح وذلك بتطبيق قاعدة الاختبار التي تنص:-

$$\Delta J = \pm 1$$

وعليه فإن:

$$\Delta J = 1 - 0 = +1$$

$$\therefore \Delta J = +1 \dots (1)$$

واستناداً إلى النتيجة في المعادلة (1) الانتقال مسموح بالنسبة لهذه الجزيئة.

$$m' = \frac{m_c \times m_o}{m_c + m_o}$$

$$m' = \frac{(1.9917 \times 10^{-26} \text{ kg}) \times (2.655 \times 10^{-26} \text{ kg})}{(2.655 + 1.9917) \times 10^{-26} \text{ kg}}$$

$$m' = 1.1383 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = m' R^2$$

$$I = (1.1383 \times 10^{-26}) \text{ kg} \times (1.13 \times 10^{-10})^2 \text{ m}$$

$$\therefore I = 1.453 \times 10^{-46} \text{ kg.m}^2$$

عزم القصور الذاتي لجزيئة CO.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 IC}$$

ملاحظة:- أن قيمة ثابت بلانك $6.62 \times 10^{-34} \text{ J.sec}$

$$\text{أن } \text{Joul} = N.m$$

$$N = \text{kg.m}^2/\text{sec}^2$$

$$\therefore \text{Joul} = \text{kg.m}^2/\text{sec}^2$$

وعليه فأنه يمكن كتابة ثابت بلانك بأجزاء وحدة الجول وهي:-

$$6.62 \times 10^{-34} \left(\frac{\text{kg.m}^2}{\text{sec}^2} \right) . \text{sec}$$

$$\therefore h = (6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2/\text{sec})$$

$$B = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2/\text{sec}}{8 \times (3.14)^2 \times 1.453 \times 10^{-46} \text{ kg.m}^2 \times 3.10^{10} \text{ cm/sec}}$$

$$B = 1.92 \text{ cm}^{-1}$$

وبما أن طاقة المستوى الواحد تعطى من المعادلة التالية:

$$\epsilon_J = BJ(J+1)$$

$$\text{at } J = 0 \Rightarrow \epsilon_0 = (0) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{at } (J+1) \Rightarrow \epsilon_1 = B \times 1(1+1)$$

$$\therefore \epsilon_1 = 2B \text{ cm}^{-1}$$

(طاقة أول مستوى متهيج في جزيئة CO)

أن كمية الطاقة الممتصة تمثل الفرق بين المستويين:-

$$\Delta \bar{\epsilon} (\text{cm}^{-1}) = \epsilon_1 - \epsilon_0$$

$$= 2B - 0 = 2B$$

$$\Delta \bar{\epsilon} = 2B$$

$$= 2 \times 1.92 \text{ cm}^{-1} = 3.84 \text{ cm}^{-1} \dots (2)$$

من أجل الحصول على كمية طاقة بوحدة MHz يجب أن:-

$$\Delta \bar{\epsilon} = 3.84 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

$$= 1.152 \times 10^{11} / \text{sec or Hz}$$

$$= 1.152 \times 10^5 \times 10^6 \text{ Hz}$$

$$\Delta \bar{\epsilon} = 1.152 \times 10^5 \text{ MHz ميكاهرتز}$$

$$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$$

$$\therefore \Delta \bar{\epsilon} = 1.153 \times 10^5 \text{ MHz}$$

أذن يمتص أول أكسيد الكربون الطاقة في منطقة المايكروويف من الطيف عند $(1.153 \times 10^5 \text{ MHz})$.

للتوضيح فقط لماذا المعادلة (2) تم ضربها بالمقدار C (سرعة الضوء) ؟

$$E(\text{Joul}) = h \gamma \Rightarrow \gamma (\text{Hz}) = \frac{E}{h} \dots\dots(3)$$

$$C = \lambda \gamma \Rightarrow \gamma(\text{Hz}) = \frac{C}{\lambda} \dots\dots(4)$$

نعوض (4) في (3) تصبح:-

$$\frac{C}{\lambda} = \frac{E}{h} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{h C} \Rightarrow$$

بما أن $\bar{\gamma}$ العدد الموجي يمثل $\bar{\gamma} = \frac{1}{\lambda}$.

$$\therefore \bar{\gamma}(\text{cm}^{-1}) = \frac{E}{h C}$$

$$\bar{\gamma} C = \frac{E}{h} \dots\dots(5)$$

نعوض (3) في (5) تصبح:-

$$\gamma (\text{Hz}) = \bar{\gamma} C \dots\dots(6)$$

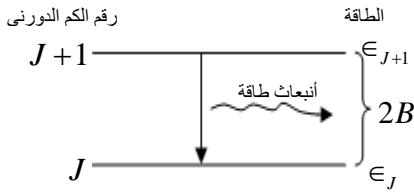
وعليه فأن المعادلة (1) تصبح حسب المعادلة (6).

$$\gamma (\text{Hz}) = \Delta \bar{\epsilon} \times C$$

مثال:/ أنبعث عن بروميد الهيدرجين (HBr) سلسلة من الخطوط في منطقة تحت الحمراء البعيدة وكانت المسافة الفاصلة بين الخطوط (16.94 cm^{-1}) . أحسب عزم القصور الذاتي للجزيئة.

$$\Delta \bar{\epsilon} = -2B \text{ cm}^{-1}$$

أن الإشارة السالبة تشير إلى انبعاث طاقة وعندما تكون الإشارة موجبة تعني امتصاص طاقة.



$$16.94 \text{ cm}^{-1} = 2B$$

$$B = -8.47 \text{ cm}^{-1}$$

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

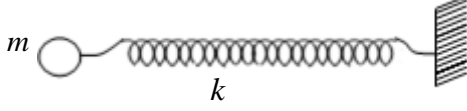
$$-8.47 \text{ cm}^{-1} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2 / \text{sec}}{8 \times (3.14) \times I \times 3.10^{10} \text{ cm} / \text{sec}}$$

$$I = \frac{-6.626 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2}{8 \times (3.14)^2 \times 8.47 \times 3 \times 10^{10}}$$

$$I = 3.3059 \times 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

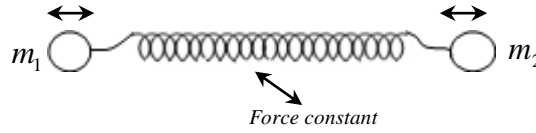
مستويات الطاقة الاهتزازية:- (Vibrational energy levels)

1- عند اكتساب الجزيئة طاقة إضافية أعلى من كمية الطاقة الدورانية فأنها سوف تتذبذب بشكل يشبه تذبذب توافقي لجسم مربوط بنابض ثابت قوته (k) والذي يتبع قانون هوك (*Hooke's law*)، عندما تكون كتلته مساوية (m) .

$$\gamma_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \dots\dots(14)$$


حيث (k) : ثابت القوة.

2- في حالة الجزيئات ثنائية الذرات فأن قيمة (m) سوف تستبدل بمكافئ $(m_1 \text{ و } m_2)$ للجزيئة أي m' (الكتلة المصغرة).



$$\gamma_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} \dots\dots(15)$$

تردد اهتزاز الجزيئة

3- في حالة عدم وجود قوى خارجية فأن الزخم الخطي يبقى ثابتاً ولذلك ستذبذب الكتلتان $(m_1 \text{ و } m_2)$ باتجاهين معاكسين وحسب قانون حفظ الزخم.

ولذلك ستكون طاقة الجزيئة ممثلة بمايلي:-

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \gamma_o \text{ Joule} \dots\dots(16)$$

حيث أن (E_v) : طاقة المستوي الاهتزازي ذو رقم كمي اهتزازي قدره (v) .

(v) تسمى هنا العدد الكمي الاهتزازي (Vibrational quantum number) وتأخذ القيم $v=0, 1, 2, 3, \dots\dots$

و γ_o = تردد الاهتزاز لنظام ذو ذرتين (الجزيئة).

وبتحويل المعادلة (16) إلى وحدات (cm^{-1}) تصبح بالشكل التالي:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{h C} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\gamma}_o \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\gamma}_o \text{ cm}^{-1}$$

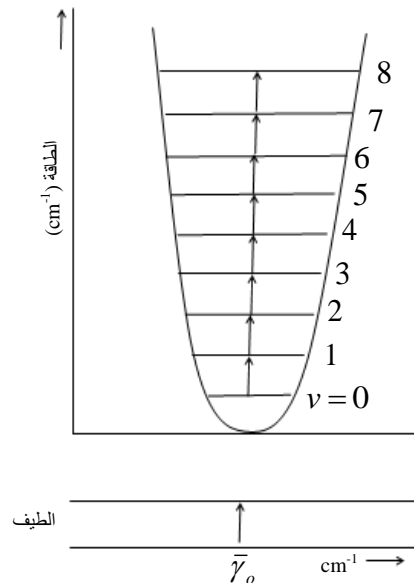
$\bar{\gamma}_o$: العدد الموجي.

4- أن الطاقات الاهتزازية للجزيئة ذات الذرتين

تتكون من مجموعة من المستويات ويمكن توضيح

الانتقالات المسموحة بينمستويات الطاقة كما هو

موضح بالشكل (6).



5- أن قيمة الطاقة لأوطاً مستوى اهتزازي لاتساوي الصفر ويظهر هذا من تعويض ($v=0$) فأن معادلتى الطاقة للمستويات الاهتزازية (16) و (17) تصبح كما يلي:-

$$E_o = \frac{1}{2} h \gamma_o \text{ Joule} \dots (18)$$

أو

$$\epsilon_o = \frac{1}{2} \bar{\gamma}_o \text{ cm}^{-1} \dots (19)$$

6- أن المعادلة (18) و (19) توضح بأن الجزيئة تتطلب أن لا تكون ذراتها في حالة سكون تام حتى لو كانت في أوطاً مستوى اهتزازي وتدعى الكمية ($\frac{1}{2} h \gamma_o$) المقاسة بالجول أو ($\frac{1}{2} h \bar{\gamma}_o$) المقاسة بـ (cm^{-1}) بطاقة الصفر (Zero-point energy).

ملاحظة:

k : ثابت القوة وهو مقدار ثابت ويقاس بـ (N/m).

m' : الكتلة المختزلة وهو مقدار ثابت لكل جزيئة وعليه فأن طاقة المستوي الاهتزازي تعتمد فقط على العدد الكمي الاهتزازي (v) فقط. \therefore أن الطاقة تعتمد فقط على (v).

7- أن أطياف الاهتزاز تنتج من التغيرات في مستويات الطاقة الاهتزازية.

8- أن الضوء يمكن أن يمتص أو أن ينبعث فيما لو كان هنالك تغيراً في حالة الاهتزاز مصحوباً بتغير في عزم ثنائي القطبين للجزيئة.

9- يلاحظ أن الفواصل بين مستويات الطاقة الاهتزازية يمكن أن تحسب، شرط أن يكون ثابت القوة (k) للأصرة معلوماً وكمايلي.

$$\Delta E(\text{Joule}) = E_{v+1} - E_v$$

$$\therefore \Delta E(\text{Joule}) = h \gamma_o \dots (20)$$

أو

$$\Delta \epsilon (\text{cm}^{-1}) = \epsilon_{v+1} - \epsilon_v$$

$$\Delta \epsilon (\text{cm}^{-1}) = \bar{\gamma}_o \dots (21)$$

حيث أن ΔE : كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة التي تمثل الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية مقاسة بوحدات (Joule).

$\Delta \epsilon$: كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة التي تمثل الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية مقاسة بوحدات (cm^{-1}).

10- يمكن وضع القاعدة الثانية للاختيار والتي بواسطتها تحدد الانتقالات الناتجة من الامتصاص أو الانبعاث لكم من الإشعاع كالأتي:-

$$\Delta V = \mp 1$$

11- أن طاقات الاهتزاز للجزيئات ذات الذرتين تتكون من مجموعة من المستويات المفصولة عن بعضها بمسافة ثابتة مقدارها ($h \gamma_o$)

أو ($\bar{\gamma}_o$) كم هو موضح بالمعادلة (20) و (21) إذا كانت الجزيئات تعاني اهتزازاً توفيقياً بسيطاً (Harmonic oscillation) الطاقة يعطيان نفس التغير في الطاقة وبالنتيجة يظهر خط واحد من الطيف الناتج يمثل الانتقال الاهتزاز الأساس (vibrational frequency) (Fundame كما هو موضح بالشكل (6)).

مثال:/ يمتص ^{35}Cl H الإشعاع في منطقة I.R عند تردد اهتزاز أساسي ($\bar{\gamma}_o = 2890 \text{ cm}^{-1}$). أحسب ثابت القوة.

$$m = \frac{A}{\text{Avog.No.}} \text{ كتلة الذرة}$$

$$m_H = \frac{1}{6.023 \times 10^{26}} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_{Cl} = \frac{35}{6.023 \times 10^{26}} = 5.81 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned}
 m' &= \frac{m_H \times m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \\
 &= \frac{(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (5.81 \times 10^{-26}) \text{ kg}}{(0.166 + 5.81) \times 10^{-26} \text{ kg}} \\
 m' &= 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg} \\
 \therefore \gamma_o (\text{Hz}) &= \bar{\gamma}_o \cdot C \\
 \gamma_o (\text{Hz}) &= 2890 \frac{1}{\cancel{\text{cm}}} \times 3 \times 10^{10} \frac{\cancel{\text{cm}}}{\text{sec}} \\
 \gamma_o &= 8.67 \times 10^{13} \text{ Hz} \\
 \therefore \left[\gamma_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} \right]^2 \\
 \gamma_o^2 &= \frac{2}{(2\pi)^2} \cdot \frac{k}{m'} \\
 k &= (2\pi)^2 \gamma_o^2 m' \\
 k &= (2 \times 3.14)^2 \times (8.67 \times 10^{13} \frac{1}{\text{sec}})^2 \times (1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}) \\
 k &= 482.33 \text{ kg/sec}^2 \text{ or } N/m
 \end{aligned}$$

12- يلاحظ أن الفواصل بين مستويات الطاقة الاهتزازية تكون:-

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v \dots (22) \text{ طيف الاهتزاز}$$

وهي اكبر بكثير من الفواصل بين مستويات الطاقة الدورانية لنفس الجزيئة لذلك فأن معظم الجزيئات تكون في درجة حرارة الغرفة عند الحالة ($v=0$) أي أن الطاقة الدنيا (Zero-point energy).

13- أن أطيايف الحركة الاهتزازية النقية (بدون تداخل أنواع أخرى من الحركات) يمكن مشاهدتها في حالة السوائل فقط، لصعوبة الحركة الدورانية في السوائل بينما جزيئات الغازات في حالة دورانية دائماً.

14- أن أطيايف الحركة الاهتزازية تلاحظ في منطقة تحت الحمراء (Infrared) من الطيف بينما كما ذكرنا سابقاً فأن طيف الحركة الدورانية تقع في منطقة المايكروويف (micro-wave).

15- من الممكن اعتاد التردد (γ) أي الذبذبة في الثانية أو (HZ) هرتز أو استخدام العدد الموجي $\gamma' = \frac{1}{\lambda}$ والذي يقاس بوحدات

(cm^{-1}) أو ($\frac{1}{\text{cm}}$). أي مقلوب الطول الموجي (λ) المحسوبة بالسنتيمتر ويمكن أن تحسب بوحدات الطاقة وهي الجول والإلكترون فولت (ev).

16- في حالة تكون الجزيئة من عدد الاهتزازات الأساسي، بسبب إمكانية حركة كل ذرة من الذرات في اتجاهات ثلاث ومن الممكن أن تهتز مجموعة من الذرات لجزيئة الواحدة دون التأثير عن بقية الذرات.

17- لقد وجد أن مجموعة ($-OH$) في الجزيئة لها تردد خاص مقداره حوالي ($1.1 \times 10^{14} \text{ Hz}$) بينما المجموعة ($-NH_2$) مثلاً ($1.0 \times 10^{14} \text{ Hz}$) ومجموعة الكربون تردد بذبذبة بحدود ($3.3 \times 10^{13} \text{ Hz}$) وهكذا.

كلما زادت عدد الأواصر زادت قيمة المقدار (k) ثابت القوة وبالتالي تردد المجموعة وبذلك يمكن تحديد تراكيب الجزيئة.

ملاحظة:-

* من الممكن تقدير طاقة جزيئات الغاز أو السائل بدرجة حرارية معينة بالاعتماد على المعادلة التالية:

$$E = \text{درجة الحرارة} \times \text{ثابت بولتزمان}$$

$$E = \text{Boltzmanns .constant} \times \text{درجة الحرارة}$$

حيث T : درجة الحرارة وتقاس بدرجة المطلقة (°K) كلفن.

$$(k): \text{ثابت بولتزمان ويساوي } 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{^{\circ}K}$$

ملاحظة: T | مثلاً تقدر بـ 25 °C

$$\therefore T = 25.^{\circ}C \quad \therefore \text{تحويل } T \text{ بوحدات كلفن } (25 + 273).^{\circ}K \\ = 298.^{\circ}K$$

مثال:/ أصرة الترابط بين ذرة الأوكسجين والكربون في جزيئة CO لها ثابت قوة (187 N/m) والكتلة المصغر لجزيئة CO تساوي $(1.14 \times 10^{-26}) \text{kg}$. هل من الممكن أن تكون هناك حالات اهتزازية متهيجة لجزيئة CO في درجة حرارة الغرفة وهي (25 °C).

الحل:

الطاقة الحرارية يمكن حسابها من المعادلة التالية:-

$$T = 25 + 273 = 298 \text{K}^{\circ}$$

$$E = \text{درجة الحرارة} \times \text{ثابت بولتزمان}$$

$$E = \text{Boltzmanns .constant} \times \text{درجة الحرارة}$$

$$E = (1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{^{\circ}K}) \times 298 \text{ } ^{\circ}K$$

°K : كلفن وحدة قياس درجة الحرارة.

$$E = 4.11 \times 10^{-21} J$$

$$E = (4.11 \times 10^{-21}) \cancel{J} / (1.66 \times 10^{-19}) \cancel{J} \cdot (ev)^{-1}$$

$$E = 2.6 \times 10^{-2} ev \quad \text{الطاقة الحرارية}$$

$$\gamma_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$

$$\gamma_o = 2.04 \times 10^{13} Hz$$

والفواصل بين مستويات الطاقة الاهتزازية CO تكون:-

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h \gamma_o$$

$$\Delta E = 6.63 \times 10^{-34} J \cdot \cancel{sec} \times 2.04 \times 10^{13} 1/\cancel{sec}$$

$$\Delta E = 13.525 \times 10^{-21} J$$

$$\Delta E = 13.525 \times 10^{-21} \cancel{J} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19} \cancel{J} / ev}$$

$$\Delta E = 8.44 \times 10^{-2} ev$$

عند المقارنة ΔE بالكمية (Bolt.No.×T) نجد أن الطاقة الحرارية $\Delta E > (\text{Bolt.No.} \times T)$.

أي أن $8.44 \times 10^{-2} > 2.6 \times 10^{-2}$.

أذن كلا لا يمكن أن تكون هناك حالات اهتزازية متهيجة لجزيئة CO لذلك نجد أن معظم الجزيئات في العينة تكون عند الحالة ($\nu = 0$) حيث تكون هذه الجزيئات عند الطاقة الدنيا (Zero-point energy).

مستويات الطاقة الدورانية- الاهتزازية: (Vibration – Rotational)

1- من الممكن أن نلاحظ خط مستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية للغازات بشكل حزم من الطيف في المنطقة تحت الحمراء (Infrared) وباستخدام أجهزة مختبرية معينة يمكن التمييز بين خطوط الطيف هذا وتسمى هذه الأجهزة بـ (المطياف Spectrometer) ومنها (Ired spectra) و (U.V.spectra).....الخ.

2- في أي جزيئة حقيقة يمكن للاهتزاز والدوران أن يحصلان في أن واحد وأن الطاقة الكلية تساوي مجموع الطاقات الاهتزازية والدورانية.

$$E_{Total} = E_{الدوران} + E_{للاهتزاز} \quad \text{Joule (الكلية)}$$

$$\epsilon_{Total} = \epsilon_{الدوران} + \epsilon_{للاهتزاز} \quad \text{cm}^{-1} \quad \text{أو} \quad \text{(الكلية)}$$

$$\epsilon_{J,\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \gamma_o + B J(J+1) \quad \text{أو} \quad \dots\dots\dots (23)$$

3- وتعطى قواعد الاختيار التي تتحكم في الانتقالات الدورانية والاهتزازية المسموحة كمايلي:-

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \dots\dots \text{إلى آخره}$$

حيث أن $\Delta \nu = \pm 1$ تشير إلى الانتقال الأساسي من $\nu = 0 \leftarrow 1$.

أما قاعدة الاختبار بالنسبة لرقم الكم الدوراني (J) فيمكن أن تعطى كمايلي:-

$$\Delta J = \pm 1$$

ويمكن توضيح الانتقالات الممكنة كما في الشكل (7).

حيث تظهر المجموعة السفلى من المستويات الدورانية وهي تعود إلى المستوى الاهتزازي ($\nu=0$) وتعود المجموعة العليا من المستويات الدورانية إلى ($\nu=1$).

أن الانتقالات الناتجة عن $\Delta J = 1+$ تنتج خطوطاً تسمى بالحزمة R (R-branch) والانتقالات التي فيها $\Delta J = 1-$ تنتج خطوطاً تسمى بالحزمة P (P-branch).

لذلك يمكن كتابة المعادلة توضح طاقة كل من هذه الخطوط الطبيعية بالشكل التالي:-

$$\Delta \epsilon_{J,\nu} = \bar{\gamma}_o + B[J(J+1) - \bar{J}(\bar{J}+1)]$$

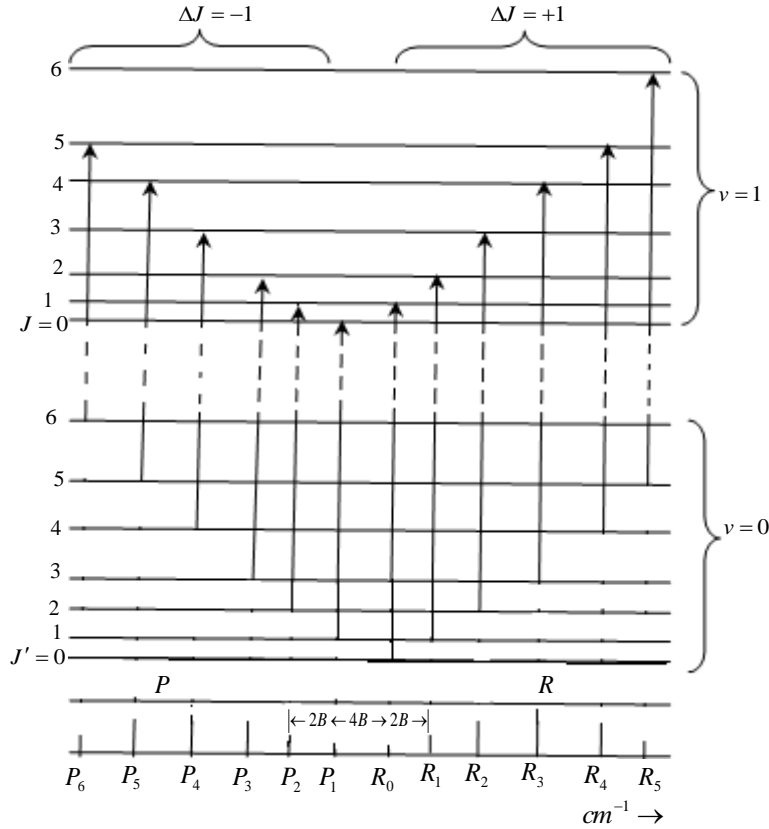
وبذلك فإن معادلة الطاقة للحزمة R (R-branch) عند تطبيق قاعدة الاختيار $\Delta J = 1+$ يمكن أن تعطى كالآتي:-

$$\Delta \epsilon_{J,\nu(R\text{-branch})} = \bar{\gamma}_o + 2B(J'+1)cm^{-1}$$

وبالنسبة للحزمة P عند تطبيق قاعدة الاختيار $\Delta J = 1-$ يمكن أن تعطى لهذه الحزمة كالآتي:-

$$\Delta \epsilon_{J,\nu(P\text{-branch})} = \bar{\gamma}_o - 2B(J+1)cm^{-1}$$

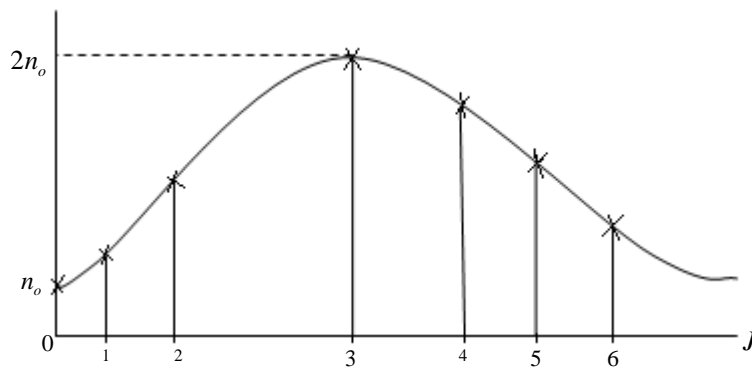
* وبذلك فإن طيف الدوران والاهتزاز للجزيئة هو عبارة عن سلسلة من الخطوط مرتبة على جهتي تردد الاهتزاز الأساس $\bar{\gamma}_o$ وبأبعاد متساوية 2B عن بعضها كما هو موضح بالشكل (7).



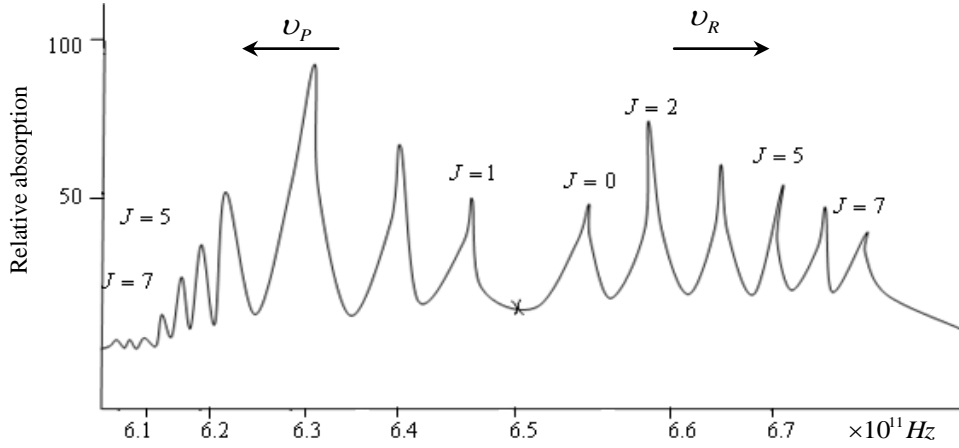
الشكل (7) يوضح خطوط الامتصاص للطيف الدوراني المتابع للانتقالات $\gamma = 0 \rightarrow \gamma = 1$ لجزيئة ثنائية الذرات. نلاحظ أنه ليس هناك خط امتصاص عند $\gamma = \gamma_o$ (المجموع Q) وذلك نتيجة لقاعدة الاختيار $\Delta J = +1$.

كثافة عدد الجزيئات وعلاقتها بالعدد الكمي (J):

أن كثافة عدد الجزيئات تختلف باختلاف العدد الكمي (J) وتأخذ شكلاً معين كما هو مبين في أدناه على فرض أن (n_o) هو عدد الجزيئات في المستويات ($J=0$).
ملاحظة: كلما زادت عدد الجزيئات كلما زاد شدة الطيف.



((كثافة الجزيئات وعلاقتها بالقيمة J لغاز Co))



الشكل يوضح التحلل الدقيق لحزمة امتصاص طيف الدوران - الاهتزاز التابعة للانتقال $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ لجزيئة CO، الخطوط مؤشرة تبعا لقيمة CO للحالة الدورانية الابتدائية.

الأطياف الالكترونية (Electronic Spectra)

الأطياف الالكترونية للجزيئة

- 1- أن الطاقات الدورانية والاهتزازية في جزيئة، تخص حركة نوى الذرات فقط، وذلك لأن هذه النوى تمتلك تقريباً جميع كتلة الجزيئة. ومن ناحية أخرى، يمكن أيضاً لالكترونات الجزيئة، أن تنتهيج إلى مستويات طاقة أعلى بالنسبة إلى الحالة الأرضية للجزيئة. وتكون الفواصل بين هذه المستويات أكبر بكثير من الفواصل الموجودة بين مستويات الطاقة الدورانية أو الاهتزازية.
- 2- تؤدي الانتقالات الالكترونية إلى إشعاعات في منطقة الأشعة المرئية أو منطقة الأشعة فوق البنفسجية.
- 3- تظهر هذه الأطياف على شكل حزم (bonds) وذلك لوجود الحالات الدورانية والاهتزازية المختلفة التي تصحب كل طاقة الكترونية.
- 4- أن جميع الجزيئات من تلك التي لا تملك عزم ثنائي القطب كهربائي دائم مثل H_2 و N_2 لها أطياف الكترونية لان الانتقالات الالكترونية دائماً يصاحبها تغيرات في عزم ثنائي القطب الكهربائي.
- 5- من الممكن للجزيئة التي في حالة متهيجة أن تفقد طاقتها وترجع إلى الحالة الأرضية بقفزة واحدة ولو أن تفقد بعض من طاقتها الاهتزازية بالتصادم مع جزيئات أخرى وتسمى هذه الحالة النفسر (fluorescence) حيث من الممكن أن تنبعث هذه الإشعاعات بعدة دقائق وحتى ساعات بعد الامتصاص الأولي للإشعاعات.

ملاحظة لأي وضع الكتروني هناك حالات عدة من الاهتزاز ولكل اهتزاز هناك عدة حالات من الدوران. وكقريب أولي يمكن كتابة طاقة الجزيئة كمايلي:-

$$E = E_v + E_r + E_e$$

$$= E_e + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} + \frac{h^2}{2I} J(J+1)$$

حيث أن E_e تمثل الطاقة الالكترونية وتعطى من المعادلة الموجود في الفصل الأول السابق وهي:

$$E_n = -\frac{m.e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \text{أو} \quad E_n = \frac{-13.5}{n^2}$$

وفي الانتقالات الالكترونية يمكن أن تتغير كل الطاقة ويحتوى الطيف على شرائط كل شريط يمثل قيمة لتردد الاهتزاز وجميع القيم الممكن لترددات الدوران،

* أن طيف الجزيئة هو أحد أهم المصادر لمعرفة تركيبها وخواصها.

أسئلة الفصل الثالث/ تمارين / واجب

س1/ تصور إن جزيئة (H_2) تشبه تماماً متذبذب توافقي (Harmonic –Vibration of Diatomic Molecules) بسيط بثابت قوة (573 N/m) فإذا علمت أن طاقة ترابط (H_2) تساوي (4.5ev). احسب العدد الكمي الاهتزازي الذي يحصل عنده تفكك الجزيئة.

س2/ أصرة الترابط بين ذرة الهيدروجين والكلور في جزيئة (HCl^{35}) لها ثابت قوة (516 N/m) هل من الممكن أن تكون هناك حالات اهتزازية متهيجة لجزيئة (HCl) في درجة حرارة الغرفة ؟

س3/ خط الامتصاص التابع للطيف الدوراني الناتج من الانتقال ($J=0 \rightarrow J=1$) في جزيئة ($^{12}C \ ^{16}O$) يكون عند التردد ($1.153 \times 10^{11} Hz$)، على حين يكون هذا الخط في جزيئة ($^{14}C \ ^{16}O$) عند التردد $1.102 \times 10^{11} Hz$ جد العدد الكتلي لنظير الكربون المجهول.

س4/ إذا علمت أن ثابت النواة $^1H.^9F$ تساوي (966 N/m) جد تردد اهتزاز الجزيئة.

س5/ جزيئة $^{200}Hg.^{35}Cl$ تبعث فوتون طول موجته (4.4cm)، عندما تنتقل من الحالة الدورانية ($J=0$ إلى $J=1$). جد المسافة بين ذرتي هذه الجزيئة (لاحظ أن كتلة كل من ^{200}Hg و ^{35}Cl هي $(3.32 \times 10^{-25} kg)$ و $(5.81 \times 10^{-25} kg)$ على التوالي.