

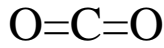
الفيزياء الجزيئية

١ - مقدمة

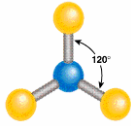
عند دراسة الجزيئات تتبادر الى الازهان عدة تساؤلات اساسية يجب الاجابة عليها لكي نفهم التركيب الجزيئي ومن هذه التساؤلات هي

١- لماذا تتحد الذرات لتكوين الجزيئات؟ فمثلا لماذا تتحد ذرتان من الهيدروجين لتكوين جزيئة H_2 بينما لا تتحد ذرتان من الهليوم لتكوين جزيئة؟ ويمكن صياغة السؤال بطريقة اخرى بان نقول ماهي الاواصر الكيميائية؟ وماهو الترابط الجزيئي؟

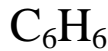
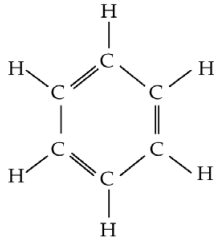
٢- لماذا تتخذ الجزيئات شكلاً هندسياً معيناً؟ فمثلا لماذا يكون شكل جزيئة ثاني اوكسيد الكربون CO_2 خطياً بينما يكون شكل جزيئة ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 منحنيًا؟ ولماذا يكون شكل جزيئة البنزين C_6H_6 مسدساً منتظماً؟ وتكون ذرات الهيدروجين في مستوى واحد؟ ولماذا تكون جزيئه الامونيا NH_3 على شكل هرم؟ وكماهو واضح في الشكل ادناه.



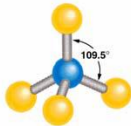
جزيئة ثاني اوكسيد الكربون



جزيئة ثاني اوكسيد الكبريت



جزيئة البنزين



جزيئة الامونيا

- ٣- لماذا تمتلك الجزيئات صيغة كيميائية معينة؟ فمثلا لماذا تتحد ذرة كربون مع اربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان CH_4 ولايمكنها ان تتحد مع خمس ذرات هيدروجين ابدأ؟ ولماذا تتحد ذرتا هيدروجين لتكوين جزيئة هيدروجين H_2 ولايمكن ابدأ ان تتحد ثلاث ذرات هيدروجين لتكوين جزيئة هيدروجين H_3 ؟
- ٤- لماذا يكون طيف الجزيئات معقداً اذا ما قورن بطيف الذرات ويمتد من منطقة الموجات المايكروية الدقيقة الى منطقة الاشعة فوق البنفسجية؟

ان مثل هذه الاسئلة وغيرها لم يكن بالامكان الاجابة عليها بنجاح قبل التوصل الى وضع وتطوير نظرية الفيزياء الكمية وقد استطاعة هذه النظرية الاجابة على العديد من الاسئلة المحيرة التي ظلت تراود اذهان الكيميائيين والفيزيائيين لفترة طويلة عن التركيب الجزيئي. سنحاول في هذا الفصل الاجابة على بعض الاسئلة التي اوردناها قبل قليل ولو جزئيا. وعلى الطالب ان يتذكر انه بالرغم من التقدم الذي تم التوصل اليه للاجابة على مثل هذه الاسئلة فقد بقي هناك الكثير مما يجب عمله لكي نفهم التركيب الجزيئي بصورة كاملة.

توجد هناك نظريتان لتفسير التركيب الجزيئي :- اولهما تسمى نظرية اواصر التكافؤ او الازدواج الالكتروني وهي تقول ان الجزيئات عبارة عن مجموعة من الذرات المرتبطة مع بعضها البعض بتفاعل معين على ان تحتفظ الذرات المكونة للجزيئه الى حد ما بخواصها المميزة بالرغم من ارتباطها الكيميائي. اما النظرية الثانية والتي تسمى بنظرية المدارات الجزيئية فهي تعتبر الجزيئة عبارة عن مجموعة من النوى محاطة بالكترونات مرتبة في مدارات جزيئية تخضع لقوانين الميكانيك الكمي مكونة نظاماً مستقراً وهذه النظرية تعتبر الجزيئة مشابهه في تركيبها الى تركيب الذرة

٢- الأواصر الكيميائية

تعتمد الكثير من الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة على نوع وشدة الأواصر الكيميائية التي تربط ذرات المادة بعضها مع بعض وتختلف نوعية هذه الأواصر من جزيئة الى اخرى وسوف نتطرق بشئ من الايجاز عن هذه الأواصر.

أنواع الأواصر الكيميائية:-

الأواصر الرئيسية وتشمل:-

- ١- الأصرة الأيونية Ionic Bond
- ٢- الأصرة التساهمية Covalent Bond
- ٣- الأصرة الفلزية Metallic Bond

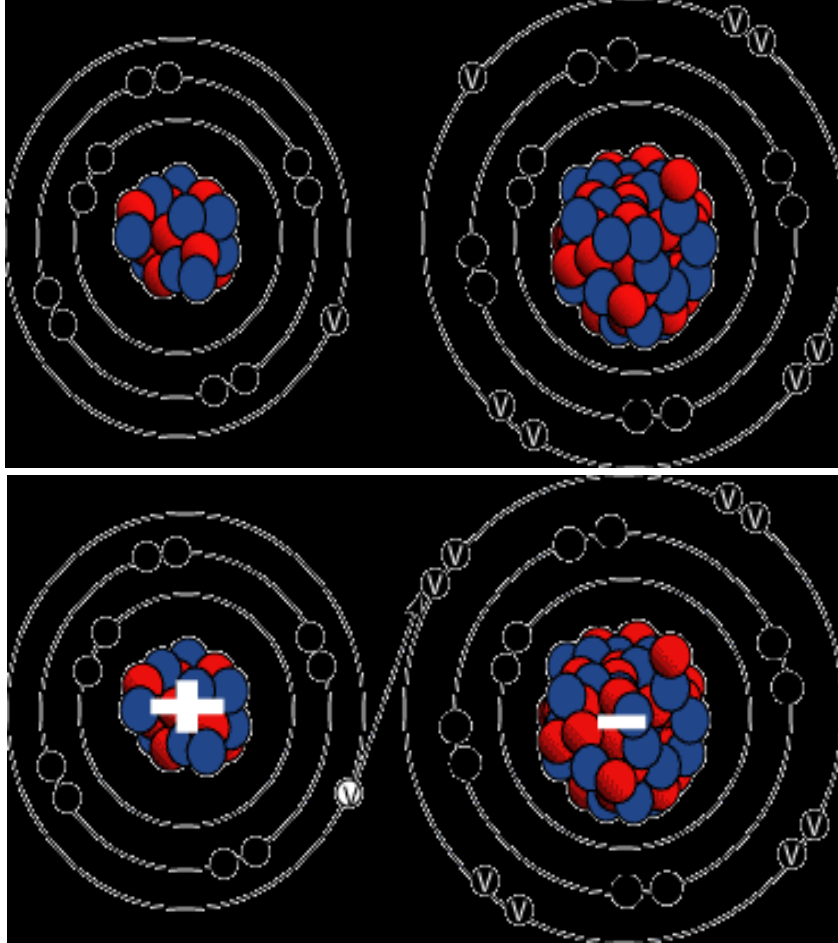
الأواصر الثانوية وتشمل :-

- ١- قوى تجاذب فاندر فالس Van der waals Bond
- ٢- الأصرة الهيدروجينية Hydrogen Bond

١-٢ الأصرة الأيونية Ionic Bond

يطلق على القوة التي تربط بين الايون الموجب والايون السالب بالأصرة الأيونية ويعد كلوريد الصوديوم (NaCl) أفضل الأمثلة لهذا النوع من التاصر (العدد الذري للصوديوم ١١ والعدد الذري للكلور ١٧) ، فعندما تتحد ذرة الصوديوم (Na) بذرة الكلور نجد من السهولة أن ينتقل إلكترون واحد من الغلاف الخارجي (CL) للصوديوم إلى الغلاف الخارجي لذرة الكلور ، ويطلق على ذرة الصوديوم التي تفقد الكترونا بالايون الموجب للصوديوم (cation)

بينما يطلق على ذرة الكلور التي اكتسبت إلكترونات بالايون السالب للكلور (anion) وكما هو موضح بالشكل الآتي ،



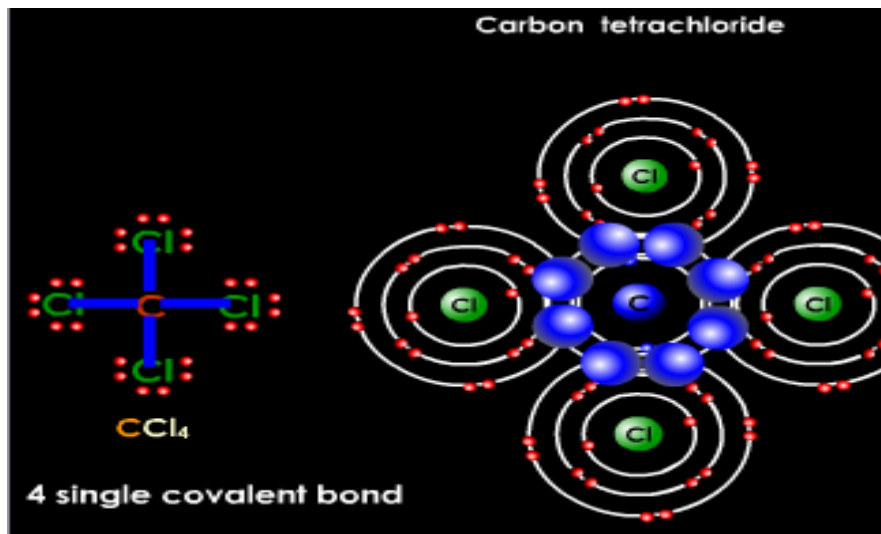
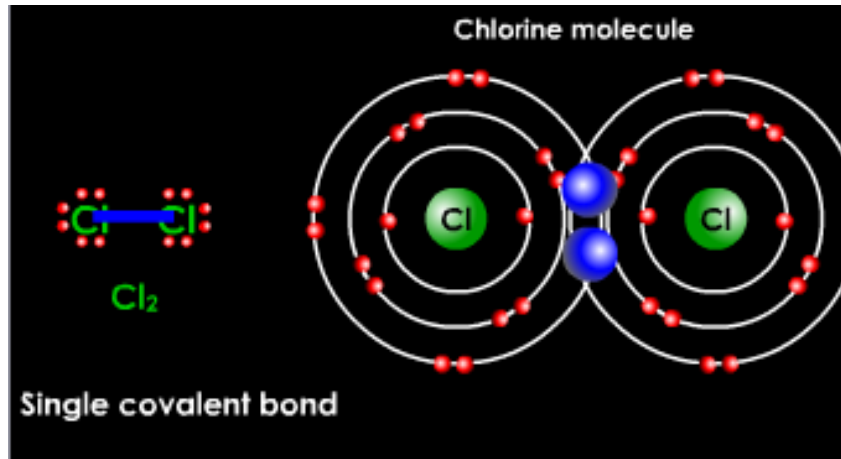
الشكل (١) الأصرة الأيونية

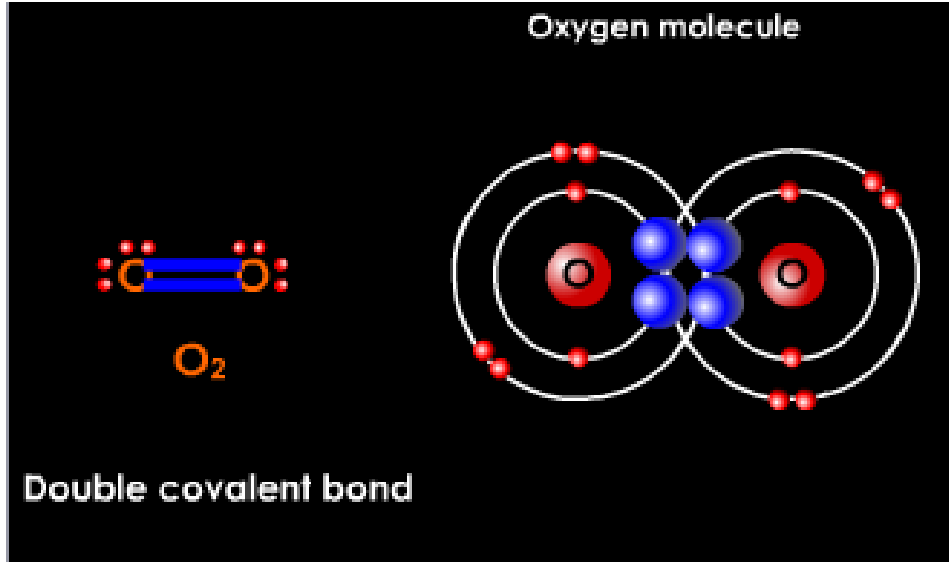
- تعتبر الأصرة الأيونية بأنها اقوي أنواع الأواصر الكيميائية ،
وتتميز المواد الصلبة الناتجة من الترابط الأيوني بانها :-
١ - ذات صلابة متوسطة ووزن نوعي متوسط .
٢ - درجة انصهار عالية .
٣ - رديئة التوصيل الكهربائي والحراري .

١-٢ الأصرة التساهمية Covalent Bond

إذا اشتركت ذرتان متجاورتان في الكتروناتهما لإشباع غلافيهما الخارجيين ليصبح تركيبهما مستقراً بشرط ان لا يحدث انتقال لالالكترونات فيطلق على هذه القوى بالأصرة التساهمية .

تعد جزيئه الكلور (Cl_2) أفضل الأمثلة لهذا النوع من التاصر حيث تحتوي كل ذرة كلور على سبعة الكترونات في غلافها الخارجي. تتمتع هذه الرابطة بأهمية خاصة في الكيمياء وعلم البلورات وتنشأ من التشارك بالالالكترونات بين الذرات المتجاورة حيث أن كل ذرة تساهم بالكترون أو أكثر في عملية الربط بحيث تكون الالالكترونات مشتركة بين الذرتين ويشكل الكربون والسيلكون والجرمانيوم أمثلة عن هذا النوع من الأصرة .





وتتميز المواد الصلبة التي ترتبط ذراتها بمثل هذه الأصرة بأنها:-

١- غير قابلة للذوبان بصفة عامة.

٢- مستقرة كيميائياً.

٣- ذات درجة انصهار وغلbian عالية جداً.

٤- رديئة التوصيل الكهربائي .

٣-٢ أ لآصرة الفلزية Metallic Bond

عندما تقترب الذرات الفلزية المعدنية بعضها من بعض تتداخل الأغلفة الخارجية للذرات المكونة لها ، وان تداخل الأغلفة الخارجية بهذا الشكل يمكن آيا من الالكترونات من الانتقال إلى أي ذرة قريبة غير مستقرة وتبدو المادة وقتها كأنها مجموعة من الايونات الموجبة الثابتة في مواقعها تدور حولها الالكترونات حرة طليقة في جميع الاتجاهات وتتحرك هذه الالكترونات ضمن حدود المادة وكأنها جزيئات غاز محصور في إناء .

ولهذا السبب أطلق على تسمية هذه الالكترونات الحرة بغاز الالكترون (Electron Gas).

وتتميز المواد الصلبة الناتجة عن الترابط الفلزي بأنها :-

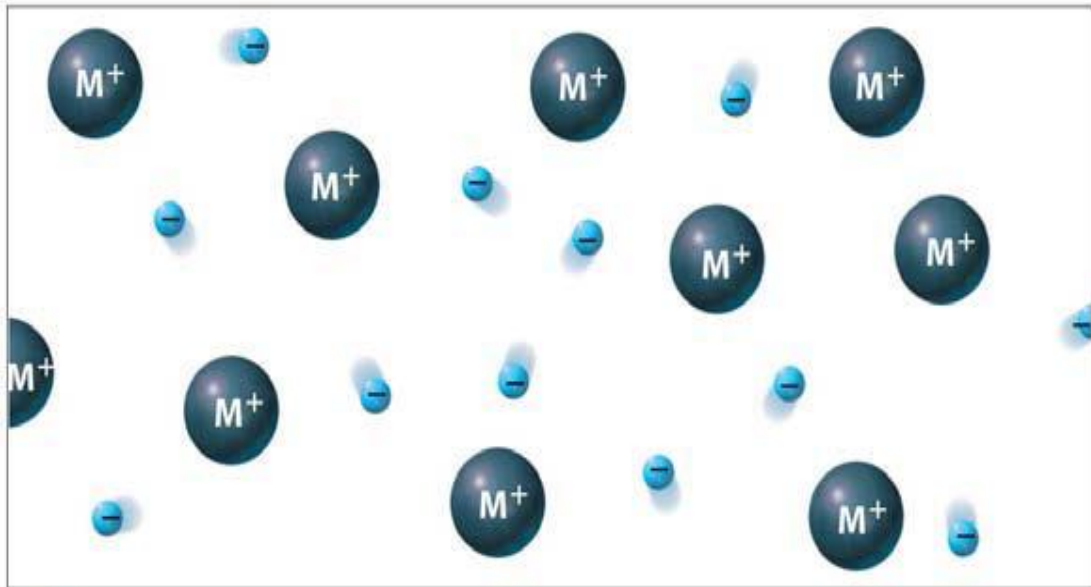
١ - لها القابلية العالية للتوصيل الكهربائي والحراري .

٢ - لها القابلية على الطرق والسحب وسهولة التشكيل .

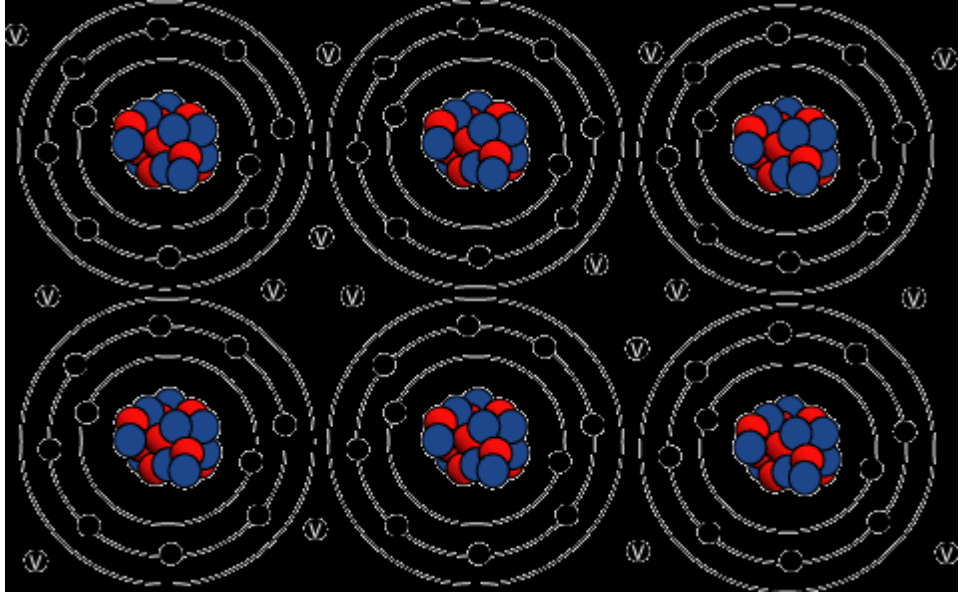
٣ - انخفاض الصلابة .

٤ - انخفاض درجتي الانصهار والغليان .

كما في الاشكال الاتية:-



Copyright © 2007 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.



الأواصر الثانوية هي

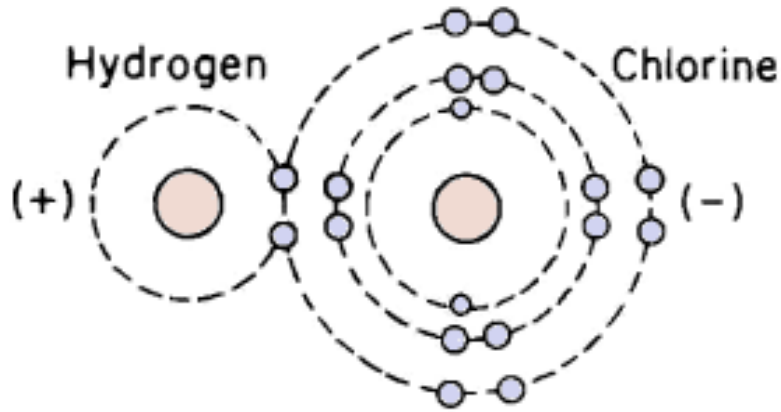
١- قوة تجاذب فاندرفالس Van der waals Bond

وهي أصرة أوجدها العالم الهولندي فاندرفالس والتي سميت بأسمه ، وهي اصرة موجودة في كل المواد الصلبة وغير الصلبة وهي اضعف بكثير من الأواصر الأيونية والتساهمية والفلزية لذلك لا يظهر تأثير قوى تجاذب فاندرفالس إلا في الغازات النبيلة (Noble Gasses) التي يكون غلافها الخارجي مشبعا بالالكترونات حيث تكون هذه القوى (فاندرفالس) فاعلة بشكل كبير وتعمل على ربط ذرات الغازات النبيلة بعضها ببعض . أن المواد الناتجة من هذا الترابط الضعيف تكون ذات درجات انصهار و غليان واطئة وكذلك تكون صلابة هذه المواد واطئة .

٢- الاصرة الهيدروجينية Hydrogen Bond

تعرف الاصرة الهيدروجينية بأنها قوة تجاذب ضعيفة متبادلة بين ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين لإشباع غلافها الخارجي ، مثال ذلك ذرتي (H₂O) و (HF) تتكون ذرة الهيدروجين من إلكترون

واحد وبروتون واحد ويمكن إن ترتبط مع ذرة عنصر آخر يحتاج ذرة الهيدروجين لإشباع غلافها الخارجي مثل ذرة الفلور (عدده الذري ٩) حيث تستطيع هذه الذرة كسب إلكترون ذرة الهيدروجين ليصبح الفلور ايونا سالبا بينما يصبح الهيدروجين ايونا موجبا يطلق عليه بالبروتون الموجب ، وان الربط بين الايون السالب والبروتون الموجب يطلق عليه بالاصره الهيدروجينية .



٣- دوران الجزيئات

الجزيئة هي تركيب مستقر لذرتين او اكثر مربوط بعضها ببعض بقوة كافية بحيث تظهر عمليا كجسيم واحد. فاذا كانت طاقة النظام اقل من مجموع طاقة الذرات المكونة لها فان الجزيئات تتكون، واذا حصل زيادة في الطاقة بطريقة ما فان الذرات تتنافر بعضها عن بعض من دون ان تتكون جزيئة.

والجزيئات تصنف على اساس قيم النسبية لعزم القصور الذاتي. فاذا كان دوران الجسيم حول ثلاث ابعاد او محاور متعامدة مع بعضها من مركز ثقل الجزيئة فان الجزيئة يكون لها ثلاثة انواع اساسية من عزم القصور الذاتي والتي يرمز لها I_x ، I_y ، I_z .

وقبل ان نقوم بدراسة الطاقة الدورانية واطيافها، سوف نقوم بتقديم انواع الجزيئات على اساس اشكالها (محاورها الرئيسية) ونوع عزوم القصور الذاتية التي تمتلكها.

١-٣ جزيئات خطية

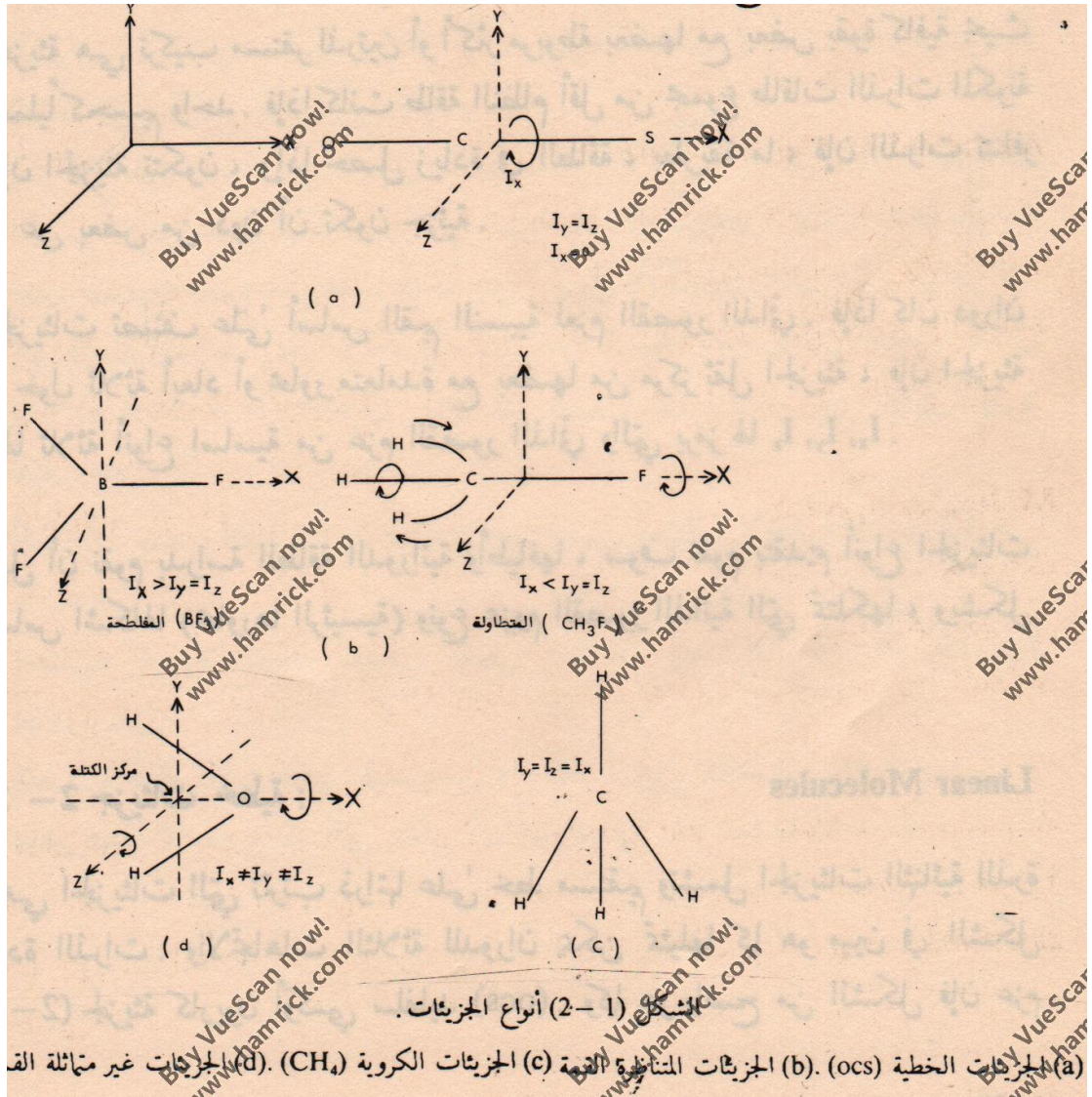
وهي جزيئات التي تترتب ذراتها على خط مستقيم وتشمل الجزيئات ثنائية الذرة والمتعددة الذرات، والاتجاهات الثلاثة للدوران يمكن تمثيلها كما مبين في الشكل التالي لجزيئة كاربون اوكسي سلفايد (SCO) وكما موضح من الشكل فان عزم القصور الذاتي I_x يختلف عن كل من I_y ، I_z حيث ان $I_y = I_z$ وعزم القصور الذاتي I_x صغير جدا ويمكن تقريبيه الى الصفر وهذه الجزيئات تعطي اطيافا بسيطة في منطقة المايكروويف.

٢-٣ جزيئات متناظرة القمة

مثل جزيئة فلوريد المثل CH_3F حيث ترتبط ذرات الهيدروجين الثلاثة بذرة كاربون من جانب واحد وترتبط ذرة الفلور بالجانب الاخر من ذرة الكاربون، كما مبين في الشكل (b) يعتبر المحور x هو محور الدوران وذلك لوقوع مركز الثقل على هذا المحور وكذلك فان عزم القصور الذاتي باتجاه z، y، متساويين ($I_y = I_z$) بينما عزم

القصور الذاتي حول المحور x (I_x) لا يمكن اهماله لانه يشمل دوران ذرات الهيدروجين الثلاثة والواقعة خارج محور الدوران (x) وهذا النوع يدعى بالجزيئات المنتازرة القمة المتطاولة prolate وهناك نوع اخر من الجزيئات يدعى بالجزيئات المنتازرة القمة المفلطة oblate مثل جزيئة BF_3 كما موضحة في الشكل ، فان الذرات الاربعة تقع في سطح واحد وفي هذه الحالة تكون العلاقة بين العزوم تساوي

$$I_x > I_y = I_z$$



٣-٣ جزيئات كروية القمة

وهي الجزيئات التي يتماثل فيها الانواع الثلاثة من عزم القصور الذاتي ($I_x = I_y = I_z$) ومثال على هذا النوع هي جزيئة الميثان CH_4 كما في الشكل (c) وعليه فان هذا النوع من الجزيئات لايمتلك عزما لثنائي القطب في اي من الاتجاهات الدورانية نتيجة لتماثل الجزيئات. لذلك تعتبر هذه الجزيئات غير فعالة في منطقة المايكروويف.

٣-٤ جزيئات غير متناظرة القمة

وهذه الجزيئات تحتوي على ثلاث انواع مختلفة من عزم القصور الذاتي اي ان ($I_x \neq I_y \neq I_z$) ومثال على هذه النوع من الجزيئات هي جزيئة الماء كما في الشكل (d) ويظهر التعبير عن الطاقة الدورانية والطيف الدوراني لهذه الجزيئات اعقد بكثير مما ذكر في حالة الجزيئات الخطية او الجزيئات المتناظرة القمة.

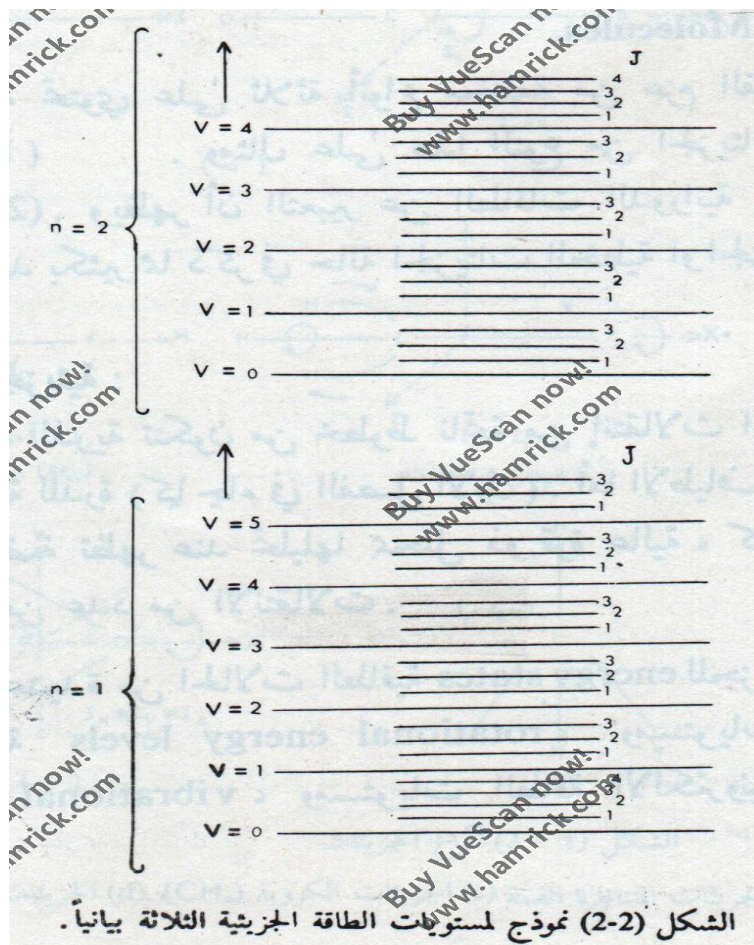
٣- الأطياف الجزيئية

ان الاطياف الذرية تتكون من خطوط ناتجة من انتقالات الكترونية بين مستويات الطاقة الالكترونية للذرة اما الاطياف الجزيئية فانه تظهر على شكل حزم عريضة تظهر عند تحليلها بمحلل ذو قوه عالية كمجموعة من الخطوط الطيفية الناتجة عن عدد من الانتقالات. هناك انواع عديدة من الحالات الطاقية Energy states للجزيئات تشمل مستويات الطاقة الدورانية rotational energy levels ، ومستويات الطاقة الاهتزازية vibrational energy levels ومستويات الطاقة الالكترونية electrical energy levels اي ان

$$E = E_r + E_v + E_e$$

لكن فصل الطاقات بهذا الشكل ما هو الا صورة تقريبية للواقع المعقد. اذ ان فصل مستويات الطاقة الالكترونية يتم بتطبيق تقريب بورن- اوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation كما ان الحركة الدورانية يصاحبها عادة حركة اهتزازية نتيجة لاهتزاز النواتين نسبة لبعضهما البعض.

ان اغلب الانتقالات الالكترونية للجزيئات يصاحبها ايضا تغير في مستويات الطاقة الاهتزازية مما يؤدي الى ظهور حزم عريضة. كذلك فان الاطياف الاهتزازية يصاحبها تغير في مستويات الطاقة الدورانية. ان الفروقات بين مستويات الطاقة الالكترونية تكون اكبر بكثير من فروقات مستويات الطاقة الاهتزازية والتي بدورها تكون اكبر بكثير من مستويات الطاقة الدورانية. الشكل التالي يوضح مستويات الطاقة الالكترونية والاهتزازية والدورانية حيث ان n يمثل مستويات الطاقة الالكترونية في الجزيئة



ان كل مستوى طاقة الكترونية مقسم الى مستويات طاقة اهتزازية ثابوية والمتمثلة بعدد الكم الاهتزازي (V) (الجهه اليسرى من الشكل) . وكل المستويات الاهتزازية يتناسق معها عدد من المستويات الدورانية والتي تتحدد بعدد الكم الدوراني (J) والمبين على الجانب الايمن من الشكل.

ان طيف الدوران للجزيئات هو عبارة عن قياس الانتقالات التي تحصل بين مستويات الطاقة الدورانية المسموح بها. وتحصل الانتقالات الدورانية في منطقتي مطيافية الموجى الصغرى microwave ومنطقة تحت الحمراء البعيدة far infrared region ويعزى الامتصاص في منطقة المايكروويف الى التغيرات الدورانية الصرفة pure rotational spectroscopy ولكي تعطي الجزيئات طيفا دورانيا يجب ان تمتلك عزمًا كهربائيا ثنائي القطب. من جانب اخر اذا حصل الانتقال في مستويات الطاقة الاهتزازية (نتيجة زيادة طاقة الاثارة) فان الانبعاثات سوف تظهر نسبة للتغيرات في اعداد الكم الاهتزازية اضافة الى التغيرات في مستويات الدوران. وهذا الامتصاص او الانبعاث الناتج من الحركات الدورانية والاهتزازية للجزيئات تكون في الاغلب في منطقة الاشعة تحت الحمراء . وتنقسم منطقة الاشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق رئيسيه هي الاشعة تحت الحمراء البعيدة وتتراوح بين $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ، والاشعة تحت الحمراء الوسطى وتتراوح بين $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ والاشعة تحت الحمراء القريبة وتتراوح بين $4000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$.

وبسبب الصعوبات العملية في توليد وتشخيص الاشارات عند الترددات الواطئة فان منطقة الاشعة تحت الحمراء البعيدة نادرا ما تستخدم في المطيافية. وتعنى منطقة الاشعة تحت الحمراء الوسطى والقريبة بدراسة الانتقالات الاهتزازية الصرفة vibrational transition اضافة الى الانتقالات الاهتزازية والدورانية rotation-vibration transition.

ان جميع الاطيف التي تظهر في منطقة الاشعة المرئية visible light وال فوق البنفسجية ultraviolet للطيف لا يمكن ان تفسر على انها اطيف دورانية او اهتزازية لانها في الحقيقة اعقد مما هو متوقع بالنسبة لهذا النوع من الاطيف. كما ان الترددات في هاتين المنطقتين أعلى من الترددات في حالة الدوران او الاهتزاز. وتعزى هذه الاطيف الى الانتقالات الالكترونية electronic transition في الجزيئات الجدول التالي يبين الحدود النموذجية لمناطق الطيف المختلفة حسب نوع الانتقال والاجهزة المستخدمة.

الجدول (1-2) طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي

الطول A ⁰	التردد Hz	العدد الموجي Cm ⁻¹	الطاقة سرعة/ مول ⁻¹	الوصف
10 ¹⁴	3 × 10 ⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	الراديو (الموجة الطويلة)
10 ¹²	3 × 10 ⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	الموجة القصيرة
10 ¹⁰	3 × 10 ⁸	10 ⁻²	10 ⁻²	التلفزيون
10 ⁸	3 × 10 ¹⁰	1	2.85	الميكروويف
10 ⁷	3 × 10 ¹¹	10 ¹	28.5	الميكروويف
10 ⁶	3 × 10 ¹²	10 ²	285	تحت الحمراء البعيدة
10 ⁴	3 × 10 ¹⁴	10 ⁴	28.5	تحت الحمراء القريبة
4 × 10 ³	7.5 × 10 ¹⁴	2.5 × 10 ⁴	71.4	الاشعة تحت الحمراء القريبة
3 × 10 ³	1 × 10 ¹⁵		96	الاشعة فوق البنفسجية
1	3 × 10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	اشعة X
10 ⁻²	3 × 10 ²⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁰	اشعة كاما
10 ⁻⁴	3 × 10 ²²	10 ¹²	10 ¹⁴	الاشعة الكونية

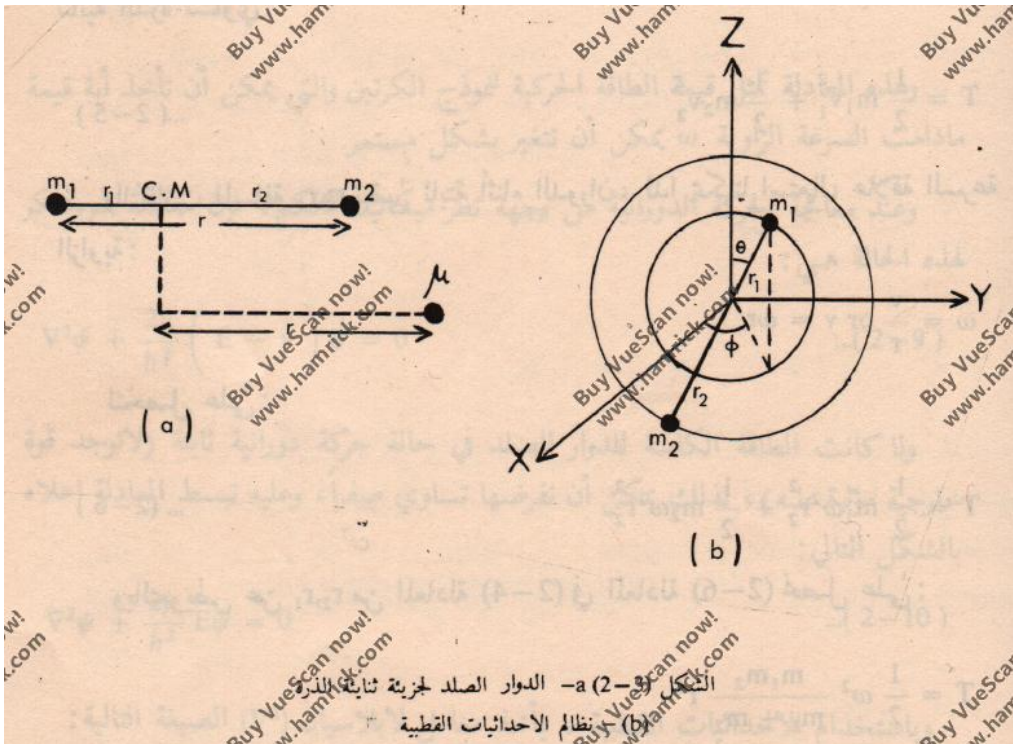
٤- الطاقة الدورانية للجزيئة الخطية (الدوار الصلب)

The Rotational Energy of Linear Molecule (Rigid Rotator)

ان دراسة الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة يعتمد على نموذج الدوار الصلب الذي يتالف من كتلتين المسافة بينهما ثابتة. والجزيئات الثنائية الذرة هي جزيئة خطية، حيث ان الطرق المعتمدة في الجزيئة الثنائية الذرة تنطبق نفسها على الجزيئات الخطية المتعددة الذرات.

نفرض ان الجزيئة الثنائية الذرة تتكون من ذرتين m_1, m_2 مرتبطين مع بعضهما ببعده ثابت (r) لا يتغير اثناء الدوران، وبذلك يمكن اهمال الحركة الاهتزازية الشكل التالي (a). نفرض ان هذا النظام يملك مركز كتلة (Center of mass) للدوران يقع في مركز الاحداثيات كما موضح في الشكل التالي حيث ان r_1 يمثل بعد الكتلة m_1 عن مركز الكتلة و r_2 بعد الكتلة m_2 عن مركز الكتلة وبذلك يكون:

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



ومن تعريف مركز الكتلة يمكن كتابة العلاقة التالية

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (2)$$

$$\text{Or } r_1 = \frac{m_2}{m_1} r_2$$

ومن المعادلة (1) ينتج ان

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (3)$$

وباستخدام قوانين الفيزياء الكلاسيكية تكون الطاقة الحركية للدوار الصلد لجزيئة ثنائية الذرة تساوي:

$$T = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (4)$$

ولما كانت المسافة r_1, r_2 تبقى ثابتة اثناء الدوران لذا يمكننا استعمال علاقة السرعة الزاوية :

$$\omega = \frac{v}{r} \quad \text{or } v = \omega r$$

لنحصل على

$$T = \frac{1}{2} m_1 \omega^2 r_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 r_2^2 \quad (5)$$

وبالتعويض عن r_1, r_2 من المعادلة (3) في المعادلة (5) نحصل على

$$T = \frac{1}{2} \omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

$$T = \frac{1}{2} \omega^2 \mu r^2 \quad (6)$$

حيث ان μ تدعى بالكتلة المصغرة. وكذلك فان عزم القصور الذاتي moment of inertia (I) للكتلتين حول محور عمودي على المحور بين القوي ومارا بمركز ثقل الجزيئة (C.M.) هو:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

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

$$I = \mu r^2$$

اذن المعادلة رقم (6) تساوي

$$T = \frac{1}{2} \omega^2 I \quad (7)$$

وهذه المعادلة تمثل قيمة الطاقة الحركية لنموذج الكرتين والتي يمكن ان تاخذ اي قيمة ما دامت السرعة الزاوية ω يمكن ان تتغير بشكل مستمر.

وعند معالجة الحركة الدورانية من وجهة نظر الميكانيك الكم فان معادلة شرودنجر لهذه الحالة هي:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (8)$$

ولما كانت الطاقة الكامنة للدوار الصلب في حالة حركة دورانية ثابتة (لا توجد قوة خارجية مؤثرة عليه) لذلك يمكن ان نفرضا تساوي صفراً، وعلية نبسط المعادلة اعلاه بالشكل التالي

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (9)$$

وباستخدام الاحداثيات القطبية، ياخذ معامل لابلاس ∇^2 الصيغة التالية:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (10)$$

وفي حالة اعتبار (r) ثابتا نحصل على:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (11)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في المعادلة رقم (9) تصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (12)$$

حيث ان $I = \mu r^2$

ان المعادلة رقم (12) تمثل معادلة شرودنجر بدلالة الاحداثيات القطبية. وباستعمال طريقة فصل المتغيرات نحصل على حل المعادلة وايجاد الدالة ψ وهذا ممكن فقط عندما تاخذ الطاقة E القيم المحددة التالية:

$$\frac{2IE}{\hbar^2} = J(J + 1)$$

Or

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad J=0, 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

حيث ان J هو عدد الكم للزخم الزاوي للدوار الصلب (الجزئية الثنائية الصلدة) وبمقارنة المعادلتين (7) و (13) نجد ان الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي الذي يعطي قيما مستمرة غير محدد للطاقة وبين ميكانيك الكم الذي يعطي قيما محددة للطاقة. وفي علم الاطيف

تستخدم عادة قيمة الحد (F) بوحدادة العدد الموجي (cm^{-1}) بدلا من مستوى الطاقة وهي

$$F = \frac{E}{hc} cm^{-1}$$

حيث ان c سرعة الضوء بوحدات (cm/sec) وعلية تصبح المعادلة (13) كما يلي:

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) cm^{-1} \quad (14)$$

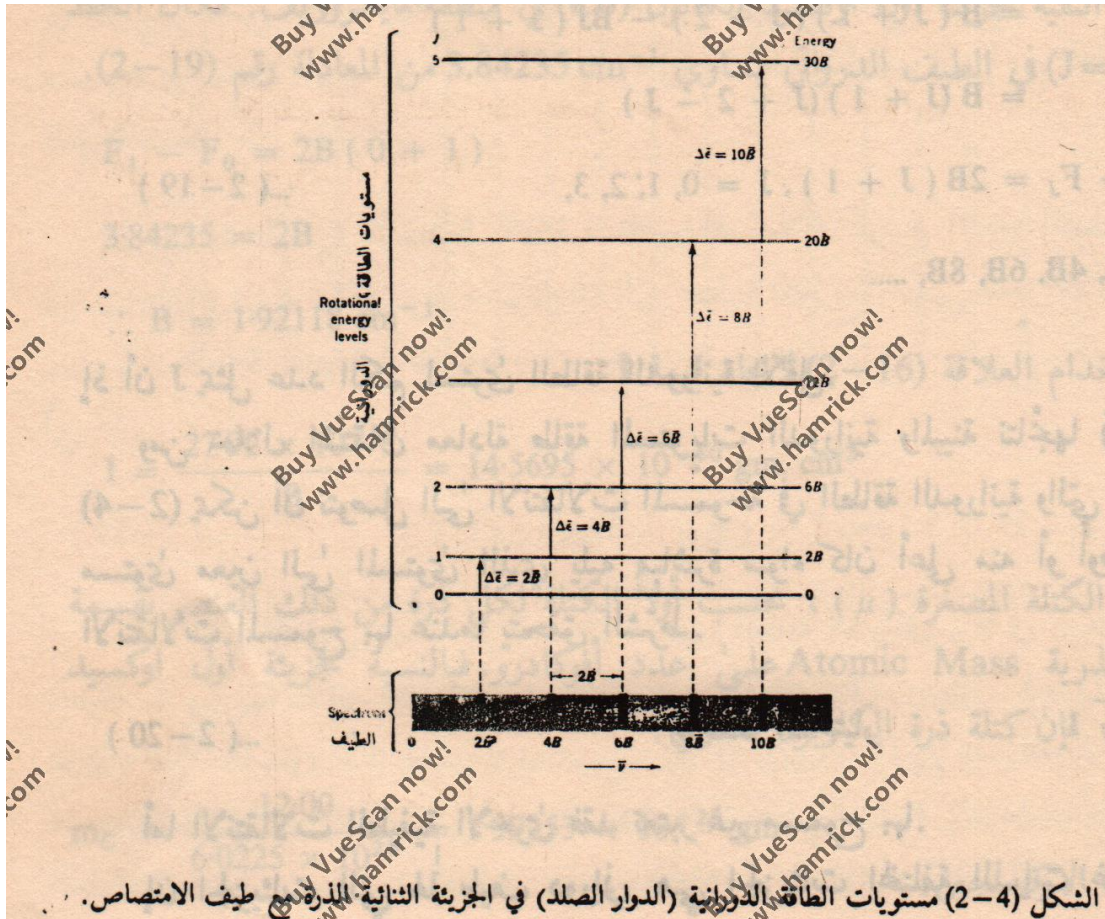
وبما ان $\frac{h}{8\pi^2 Ic}$ كمية ثابتة فان عادة يعبر عنها في مجال الاطيف الجزيئية بالحرف (B) والذي يسمى بثابت الدوران وبذلك تصبح المعادلة (14) كما يلي:

$$F(J) = BJ(J+1) cm^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{27.99 \times 10^{-40}}{I} cm^{-1} \quad (15)$$

ويمكن رسم مستويات الطاقة الدورانية لعدد من قيم J كما مبين في الشكل التالي بدلالة B حيث يبين الشكل بعض الانتقالات المشعة وتحتها مباشرة الخطوط المناظرة لها في طيف الامتصاص Absorption spectra وعند عكس اتجاهات الاسهم فان هذه الخطوط تمثل طيف الانبعاث Emission spectra .

وعند مناقشة خطوط الطيف ، نحسب الفروقات في الطاقة الدورانية بين مستويات الطاقة في الجزيئة ثنائية الذرة (الدوار الصلب). فاذا كانت الجزيئة في الحالة $J=0$ اي عدم وجود دوران وسلطنا مقدار معين من الطاقة بحيث تكون كافية لرفع الحالة من $J=0$ الى $J=1$ ، فان فرق الطاقة بين المستويين $J=1, J=0$ هو:



$$F_{J=1} - F_{J=0} = 2B - 0 = 2B \text{ cm}^{-1} \quad (16)$$

و فرق الطاقة هذا يعني ان خط الامتصاص يقع في الموقع $2B \text{ cm}^{-1}$ اما اذا زادت كمية الطاقة المسلطة على الجزيئة الى الحد الذي يؤدي الى رفع الحالة من المستوى $J=1$ الى $J=2$ ، فان فرق الطاقة بين هذين المستويين هو:

$$F_{J=2} - F_{J=1} = B2(2+1) - B1(1+1) = 6B - 2B = 4B \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

وبصورة عامة فان فرق الطاقة بين اي مستويين متجاورين $J+1, J$ تكون:

$$\begin{aligned} F_{J+1} - F_J &= B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1) \\ &= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \end{aligned}$$

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

$$=2B(J+1), \quad J=0, 1, 2, 3, \quad (18)$$

$$\bar{\nu}=2B, 4B, 6B, 8B, \dots$$

اذ ان J يمثل عدد الكم لمستوى الطاقة الدورانية الاقل. ومن خلال اشتقاق معادلة طاقة المستويات الدورانية والمبينة نتائجها في الشكل اعلاه يمكن ان نتوصل الى الانتقالات المسموحة في الطاقة الدورانية والتي تحدث من مستوى معين الى الذي يليه مباشرة كان اعلى منه او اوطأ. وتكون الانتقالات المسموح بها عندما يتحقق الشرط.

$$\Delta J = \pm 1 \quad (19)$$

قاعدة الاختيار

ان الجزيئات التي لها طيف دوراني هي الجزيئات المختلفة الذرات غير المتناظرة (جزيئات هجينة النوى Heteronuclear molecules) لكونها تحتوي على عزم ثنائي القطب. ففي عملية امتصاص الجزيئة للاشعاع يتفاعل عزم ثنائي القطب للجزيئة مع المجال الكهربائي للاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط، فيحصل دوران مع ذي القطبين الكهربائي لها، فتنبعث الاشعة الكهرومغناطيسية في منطقة المايكروويف والامثلة على هذه الجزيئات (Hcl, Co) اما الجزيئات المتشابهة الذرات (الجزيئات المتناظرة) مثل (H₂, O₂, N₂) (جزيئات متجانسة النوى Homonuclear molecules) فانها لا تعطي اطيافا دورانية بسبب عدم احتوائها على عزم ثنائي القطب يتغير اثناء الدوران وبالتالي عدم تفاعل مع الاشعة الكهرومغناطيسية.

يمكن استخدام الاطياف لحساب قيمة الثابت الدوراني (B) بالتعويض في المعادلة (18) وبذلك نتمكن من حساب قيمة عزم القصور الذاتي (I) للجزيئة مما يتيح لنا حساب طول الاصرة (r) بتطبيق العلاقة

$$I = \mu r^2 \quad (20)$$

اذ ان μ تمثل الكتلة المصغرة للجزيئة. فعلى سبيل المثال تم قياس الاطياف الدورانية النقية لجزيئة اول اوكسيد الكربون (Co) في منطقة المايكروويف. فكان الخط الاول ($J=0$) في الطيف الدوراني يساوي 3.84235cm^{-1} من المعادلة (18).

$$F_1 - F_0 = 2B(0+1)$$

$$3.84235 = 2B$$

$$B = 1.92118 \text{ cm}^{-1}$$

وباستخدام العلاقة (15) لاجاد قيمة I :

$$I = \frac{27.99 \times 10^{-40}}{B} = 14.5695 \times 10^{-40} \text{ gm.cm}^2$$

ولحساب الكتلة المصغرة (μ) نحسب اولا الكتلة لكل ذرة من ذلك العنصر بقسمة الكتلة الذرية Atomic mass على عدد افكارو. فبالنسبة لجزيئة اول اوكسيد الكربون فان كتلة ذرة الكربون تساوي

$$m_c = \frac{12.00}{6.0225 \times 10^{23}} = 1.99253 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

وكتلة ذرة الاوكسجين

$$m_o = \frac{15.9994}{6.0225 \times 10^{23}} = 2.6566 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

$$\mu = \frac{m_c \cdot m_o}{m_c + m_o} = \frac{(1.99253 \times 10^{-23})(2.6566 \times 10^{-23})}{(1.99253 \times 10^{-23}) + (2.6566 \times 10^{-23})}$$

$$\mu = 1.138569 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

وباستعمال العلاقة (20) نحصل على طول الاصرة كالآتي:

$$r = \left(\frac{I}{\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{14.5695 \times 10^{-40}}{1.138569 \times 10^{-23}} \right)^{1/2}$$

$$r = 1.131 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.131 \text{ \AA}$$

٥- تعداد الجزيئات في مستويات الطاقة الدورانية Population of

Rotational Energy Levels

صحيح ان احتمالية جميع الانتقالات للتغيرات المسموحة $\Delta J = \mp 1$ تكون متساوية كما اظهرت بعض الحسابات ذلك ، ولكن هذا لا يعني ان جميع الخطوط الطيف تكون متساوية في الشدة وفي الحقيقة ان شدة الخطوط الطيفية تتناسب طرديا مع العدد الاولي للجزيئات في كل مستوى.

ان الشدة النسبية للخطوط الطيفية الدورانية بدلالة نموذج الدوار الصلب يمكن دراستها باتباع توزيع ماكسويل-بولتزمان التي تعطينا التوزيع النسبي للجزيئات حسب مستويات الطاقة الدورانية للجزيئة. اي ان:

$$\frac{N_{(J)}}{N_{(0)}} = (2J + 1) \exp \left[-\frac{(E_{(J)} - E_{(0)})}{KT} \right] \quad (1)$$

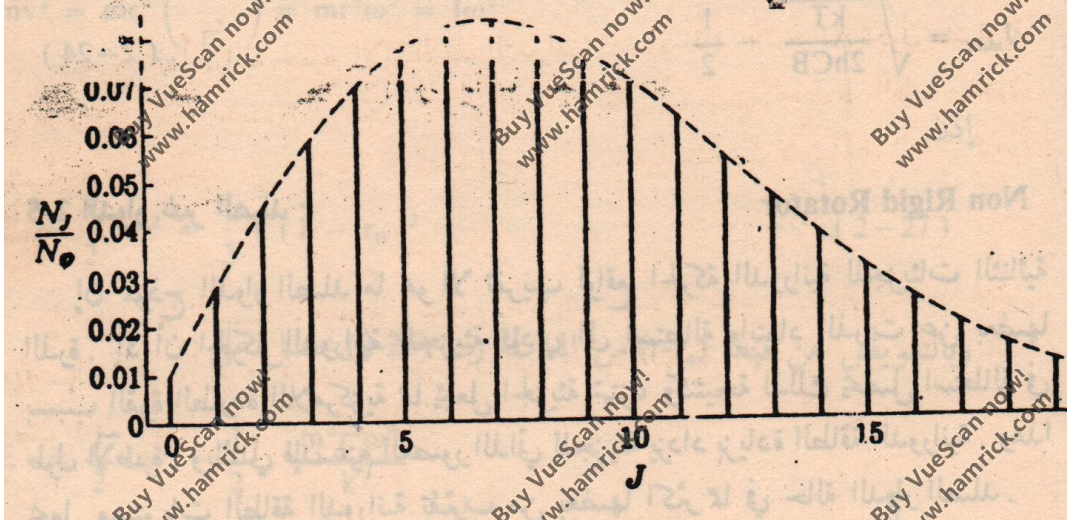
حيث ان $N_{(J)}$ يمثل عدد الجزيئات في مستوى الطاقة الدوراني $E_{(J)}$ في درجة حرارة المطلقة T . و $N_{(0)}$ عدد الجزيئات في الحالة المستقرة ($J=0$) ويمثل الحد $(2J+1)$ درجة انحلال المستوى J (حيث ان مستويات الطاقة الدورانية المعروفة بدلالة عدد الكم J لها متجه للزخم الزاوي الدوراني قيمة عددية $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ و له عدة اتجاهات في الفضاء تساوي $M_J \hbar$ ، وعدد هذه الاتجاهات تساوي $(2J+1)$ ، اذ ان $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. و K ثابت بولتزمان ويساوي $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ، وبما ان $E_{(0)}$ تساوي صفر لان $J=0$ ، و E_J تساوي $BhCJ(J+1)$ ، فان المعادلة (1) تصبح:

$$\frac{N_{(J)}}{N_{(0)}} = (2J + 1) \exp \left[-\frac{BhCJ(J + 1)}{KT} \right] \quad (2)$$

حيث ان (C) تمثل سرعة الضوء بوحدهات (cm/sec) ، و (B) بوحدهات العدد الموجي (cm^{-1})

المعادلة (2) تشير الى ان عدد الجزيئات التي تشغل الحالة الدورانية (J) تزداد بزيادة عدد الكم (J) الى قيمة عظمى ثم يقل عدد الجزيئات بعد ذلك بسبب وجود الدالة الاساسية في المعادلة (2).

الشكل التالي يوضح العلاقة بين العدد النسبي للجزيئات $\frac{N_{(J)}}{N_{(0)}}$ لجزيئات غاز اول اوكسيد الكربون وعدد الكم الدوراني (J).



ويمكننا ببعض الحسابات البسيطة ان نبين بان قيمة N_J تختلف باختلاف قيم (J). فلو اخذنا قيمة معينة ل B تساوي (2cm^{-1}) عند درجة حرارة الغرفة ($T=300\text{ K}^0$) ، فان العدد النسبي للجزيئات في المستوي $J=1$ الى $J=0$ (واهمال درجة الانحلالية) يكون:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-2(6.63 \times 10^{-34}) \times 3 \times 10^8 (1 \times 2) / (1.38 \times 10^{-23})(300)}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-0.019} = 0.98$$

وتبين هذه القيمة ان العدد النسبي للجزيئات عند درجة حرارة الغرفة متساوية تقريبا وكذلك يلاحظ من الشكل السابق ان عدد الجزيئات في

المستويات الدورانية لا يتناقص باستمرار مع تزايد قيمة J ولكنة يزداد ليصل الى قيمة قصوى ثم يتناقص بعدها. ويمكن حساب العدد الاقصى عند قيمة معينة J من تكامل المعادلة التالية:

$$\frac{dN}{dJ} = 2N_o e^{-BhCJ(J+1)/KT} + (2J + 1)N_o \left(\frac{-BhC}{KT}\right)$$

$$(2J + 1)e^{-BhCJ(J+1)/KT} = 0$$

لينتج :

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{KT}{2hCB}} - \frac{1}{2} \quad (3)$$

٦- الدوار غير الصلد Non Rigid Rotator

ان نموذج الدوار الصلد ما هو الا تقريب لواقع الحركة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة. اذ ان الحركة الدورانية للجزيئة تؤدي الى استطالة وابتعاد الذرات عن بعضها بسبب القوة الطاردة المركزية مما يجعل الجزيئة تهتز، وكنتيجة لذلك يحصل استطالة في طول الاصرة. وبالتالي فان عزم القصور الذاتي للجزيئة يزداد بزيادة الطاقة الدورانية . وهذا يجعل مستويات الطاقة الدورانية تقترب من بعضها اكثر مما في حالة الدوار الصلد.

يمكن معالجة مسألة الدوار غير الصلد وذلك بفرض ان جسيم كتلته (m) يدور حول نقطة ثابتة بسرعة زاوية مقدارها (ω) . المسافة بين الكتلة ومركز الدوران في حالة السكون تساوي (r_0) وعند دوران الجسم حول النقطة تمتد هذه المسافة، اي لا تبقى ثابتة اثناء الدوران بل تتغير نتيجة للقوة الطاردة لتصبح (r) هذه القوة تساوي $(mr\omega^2)$ وهذه القوة تتعادل مع قوة داخلية اي وهي القوة الارجاعية restoring force ، وتساوي $K(r-r_0)$ وباتجاه نقطة الدوران. وهذه القوه يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:

$$k (r - r_o) = m r \omega^2 \quad (1)$$

اذن الطول الجديد للاصرة اثناء الدوران يساوي:

$$r = \frac{k r_o}{k - m \omega^2} \quad (2)$$

الطاقة الكلية للجسم تساوي حاصل جمع الطاقة الحركية زائدا الطاقة الكامنة وتساوي:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k (r - r_o)^2$$

وكذلك

$$m v^2 = m r^2 \left(\frac{v}{r} \right)^2 = m r^2 \omega^2 = I \omega^2$$

اذن

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 - \frac{1}{2} k (r - r_o)^2 \quad (3)$$

وبالتعويض عن قيمة $(r - r_o)$ من المعادلة رقم (1) نحصل على

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 - \frac{1}{2} \frac{m^2 r^2 \omega^4}{k}$$

$$E = \frac{1}{2I} (I \omega)^2 - \frac{1}{2I} \frac{(I \omega)^4}{k r^2 I} \quad (4)$$

وبمقارنة المعادلة (4) بمعادلة الدوار الصلب رقم (13)، نجد ان الزخم الزاوي $I\omega$ يأخذ قيم محددة تساوي $\frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J+1)}$ ولذلك عندما نعوض عن $I\omega$ بالقيم المحددة سوف تتحول الطاقة في المعادلة (4) الى طاقة نظرية الكم . والتي هي اقرب الى الواقع من الميكانيك الكلاسيكي. اذن:

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

وبعد التعويض عن $I=mr^2$ تصبح المعادلة:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r^6 k} J^2(J+1)^2 \quad (5)$$

وعند الربط بين طول الاصرة في حالة الدوران (r) وطولها في حالة السكون (r_0)، نعوض عن (r) ب (r_0) في الحد الاول من المعادلة (5) وكذلك يمكن ان نعوض عن r ب r_0 في الحد الثاني وذلك لصغر هذ الحد بشكل عام:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 mr_0^2} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r_0^6 k} J^2(J+1)^2 \quad (6)$$

ولتحويل الطاقة في المعادلة (6) من وحدات الجول الى وحدات العدد الموجي cm^{-1} ، نرمز لحد الطاقة ب F_J ، وذلك بقسمة E_J على hc وكذلك بالتعويض عن mr_0^2 بالزخم الزاوي I .

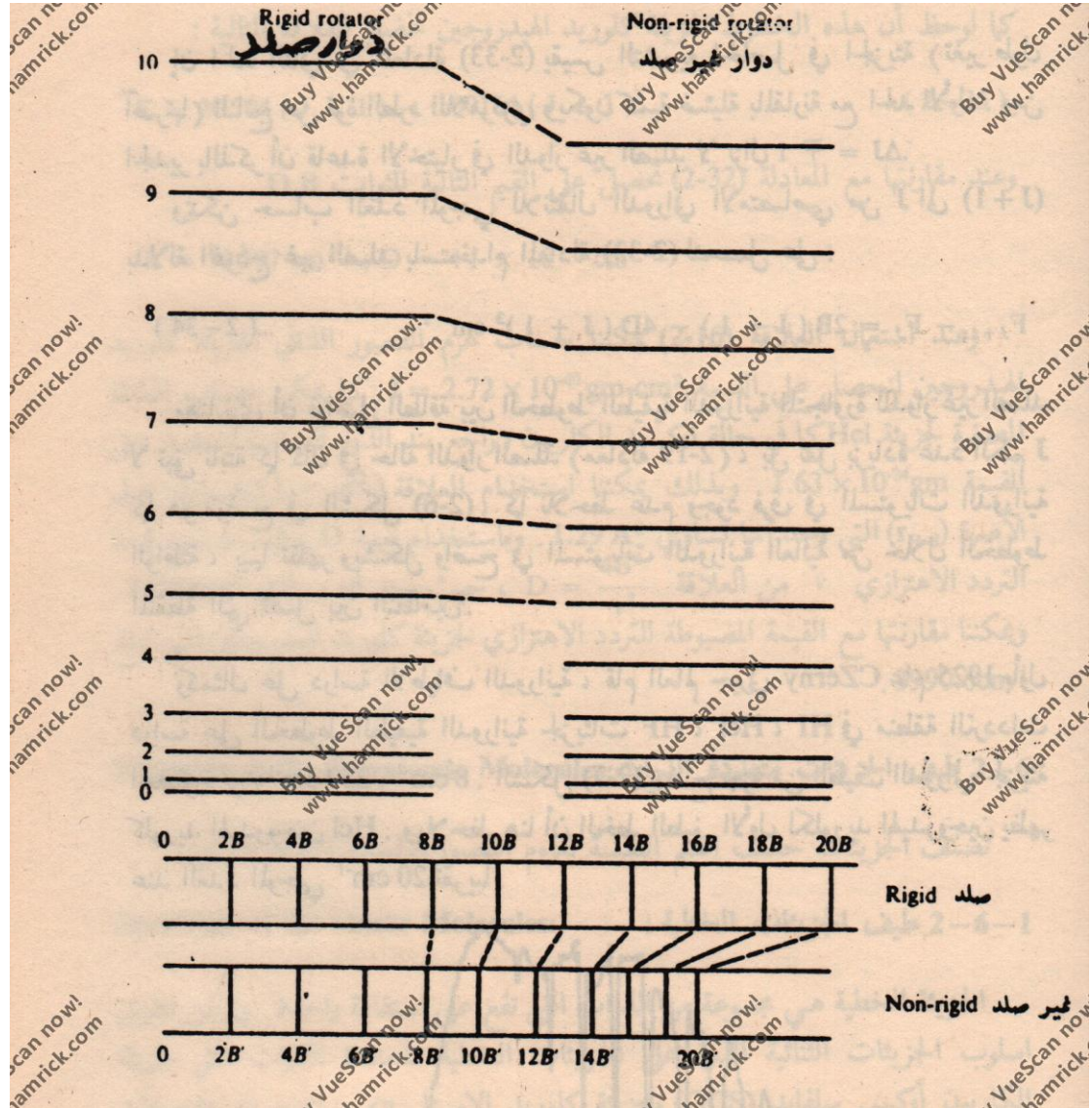
$$F_J = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) - \frac{h^3 m}{32\pi^4 I^3 kc} J^2(J+1)^2 \quad (7)$$

وكذلك فان قيمة $\frac{h}{8\pi^2 Ic}$ تساوي B (ثابت الدوران)، والتردد الاهتزازي

$$\text{للجزئية يساوي } \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}} \text{ بوحدة } \text{cm}^{-1}$$

$$F_J = BJ(J+1) - \frac{4B^3}{v^2} J^2(J+1)^2 \quad (8)$$

الكمية $\frac{4B^3}{v^2}$ تساوي D وتدعى بثابت التشويه للقوة الطاردة المركزية . ان الثابت D يكون دائما كمية موجبة تعتمد قيمتها على التردد الاهتزازي للجزيئة على افتراض ان الحركة الاهتزازية للدوار غير الصلد هي حركة توافقية بسيطة. قيمة D تكون اقل من قيمة B وخاصة في اعداد الكم الدورانية الواطئة. اما عندما تكون قيمة J عالية عندئذ تبدأ قيمة D بالازدياد وبذلك يصبح الفرق بين الدوار الصلد والدوار غير الصلد في الجزيئة الثنائية الذرة كما موضح في الشكل التالي



اذن المعادلة رقم (8) لمستويات الطاقة الدورانية للدوار غير الصلب تصبح:

$$F_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 cm^{-1} \quad (9)$$

ان الحد الثاني في المعادلة (9) يقيس التشوه الحاصل في الجزيئة (تغير طول اصرتها) الناتج عن قوة الطرد المركزي ويكون كمية ضئيلة بالمقارنة مع الحد الاول. ومن الجدير بالذكر ان قاعدة الاختيار في الدوار غير الصلب لا تزال $\Delta J = \pm 1$

ويمكن حساب العدد الموجي للانتقال الدوراني الامتصاصي من J الى $(J+1)$ بدلالة النموذج غير الصلب باستخدام المعادلة (9) لنحصل على:

$$F_{J+1} - F_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 cm^{-1} \quad (10)$$

وهنا نرى ان فواصل الطاقة بين الخطوط الطيفية الدورانية المتجاورة للدوار غير الصلب لا تبقى ثابتة كما كان الحال في الدوار الصلب معادلة (18) بل تقل بزيادة عدد الكم J كما موضح في الشكل السابق. كما نلاحظ عدم وجود فرق في المستويات الدورانية الواطئة ، بينما تظهر وبشكل واضح في المستويات الدورانية العالية من خلال الخطوط المنقطعة التي تصل بين النظامين.

٧- طيف الجزيئات متعددة الذرات Spectrum of the Polyatomic

Molecules:

تصنف الجزيئات حسب القيم النسبية لعزوم القصور الرئيسية الثلاثة وكما يلي:

٧-١ طيف الجزيئات الخطية Spectrum of the Linear

Molecules.

الجزيئة الخطية هي مجموعة من الذرات التي تقع على استقامة واحدة. ويمكن تطبيق اسلوب الجزيئة الثنائية الذرة على الجزيئات الخطية المتعددة الذرات مثل جزيئة الكربون اوكسي سلفايد (OCS) وجزيئة كلوريد الاسيتلي $H-C\equiv C-Cl$ وسيانيد الهيدروجين HCN ... الخ. وتمتلك هذه الجزيئات عزم قصور ذاتي مشابه للجزيئات الثنائية الذرة ($I_x=0, I_y=I_z$) ولكنه كبير مقارنة بالجزيئات الثنائية وعليه تتقارب مستويات طاقتها الدورانية اكثر، وبالنتيجة يكون تردد خطوط طيفها الدوراني اصغر نسبيا.

ان معدل مستويات الطاقة الدورانية للجزيئات الخطية تشابه معادلة مستويات الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة (معادلة 9).

وسبب صغر قيمة (B) نتيجة لكبر عزم القصور الذاتي في منطقة الموجات الدقيقة (مايكروويف) ، او في منطقة الموجات تحت الحمراء البعيدة، حيث قيم (B) في الجزيئات الثنائية الذرة تساوي تقريبا ($10cm^{-1}$) بينما في الجزيئات الخطية المتعددة الذرات فان القيمة تقترب من ($1cm^{-1}$) او ربما اقل من ذلك. وكلما كبرت الجزيئات قلت قيمة B.

ان الجزيئات الخطية التي يكون فيها عدد الذرات مساوي الى N يكون عدد الاواصر مساوي الى (N-1). فمثلا الجزيئة الخطية الثلاثية الذرة مثل OCN لها اصرتين (r_{CO}) و (r_{CS}) ، ولكن لا يمكن ان نحصل على اكثر من قيمة واحدة لعزم القصور الذاتي (I) من النتائج الطيفية الدورانية. لذلك لا يمكن تعيين طول اصرتين من قيمة واحدة لعزم القصور الذاتي (I) ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بدراسة نظائر لهذه الجزيئة والتي تحتوي على كتل مختلفة. ويتمثل الافتراض الاساسي

لهذه الطريقة بانه عند استبدال ذرة ما في الجزيئة بنظير لها فان الابعاد الجزيئية لاتتأثر بذلك، اي انها تمتلك اطوال من الاواصر نفسها. فمثلا يمكن دراسة جزيئة OCS باستخدام النظائر $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ و $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ الخ. ويمكن توضيح خطوات هذه الطريقة بتطبيقها على جزيئة OCS الموضحة في الشكل التالي.

اذ ان المسافات r_c, r_o, r_s تمثل بعد كتلة الكبريت والاكسجين والكاربون عن مركز كتلة الجزيئة على التوالي.

ومن تعريف مركز الكتلة عند النقطة A يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$m_o r_o + m_c r_c = m_s r_s \quad (1)$$

حيث ان m_s, m_c, m_o تمثل كتل الذرات O, C, S على التوالي.

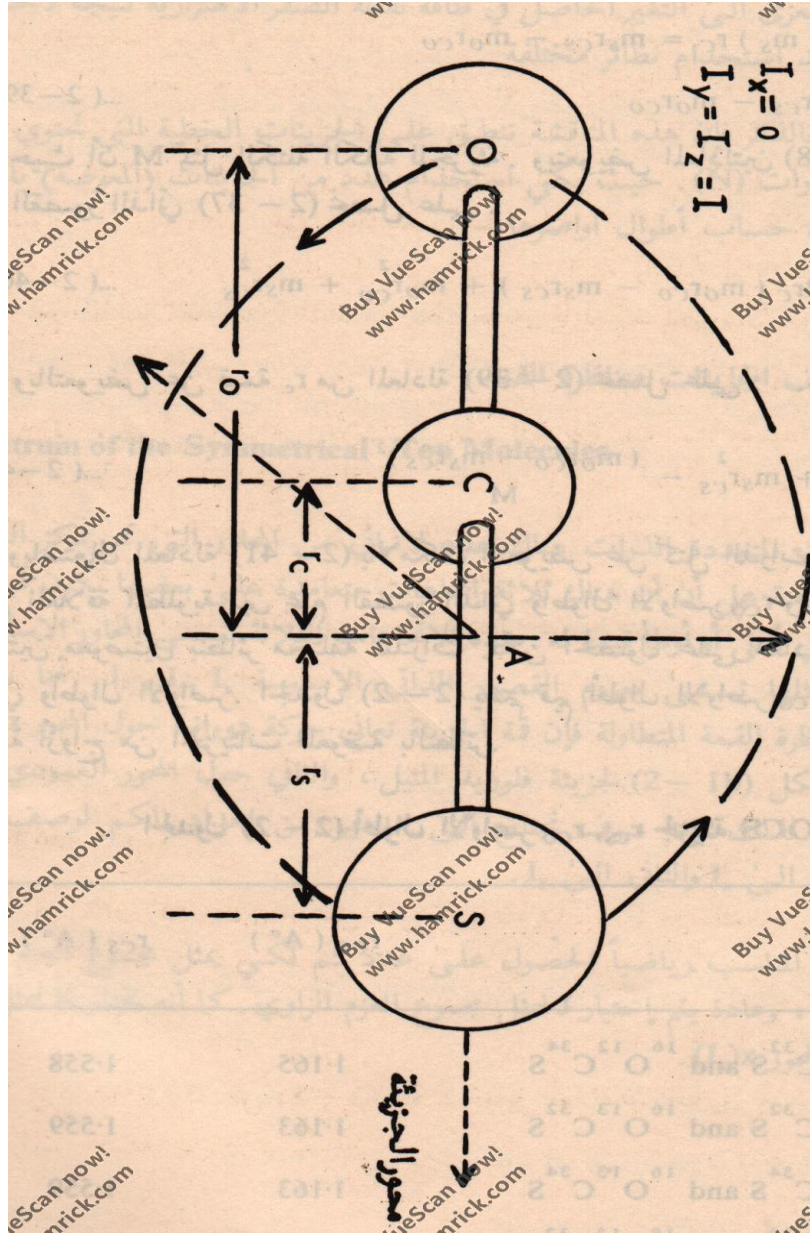
ويمكن تعريف عزم القصور الذاتي كالآتي:

$$I = m_o r_o^2 + m_c r_c^2 + m_s r_s^2 \quad (2)$$

ومن خلال الشكل التالي يمكننا كتابة العلاقة التالية بين اطوال الاواصر وبعد الذرات المختلفة عن مركز الكتلة:

$$r_{co} = r_o - r_c$$

$$r_{cs} = r_c + r_s \quad (3)$$



وبتعويض قيم r_s و r_o من المعادلتين (3) في المعادلة (1) نحصل على:

$$(m_c + m_o + m_s)r_c = m_s r_{cs} - m_o r_{co}$$

$$Mr_c = m_s r_{cs} - m_o r_{co} \quad (4)$$

حيث M تمثل الكتلة الكلية للجزيئة. وبتعويض المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على:

$$I = Mr_c^2 + 2r_c(m_o r_{co} - m_s r_{cs}) + m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2 \quad (5)$$

وبالتعويض عن قيمة r_c من المعادلة (4) نحصل على:

$$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - \frac{(m_O r_{CO} - m_S r_{CS})^2}{M} \quad (6)$$

وباستعمال المعادلة (6) بالامكان التعويض عن كتل الذرات الثلاثة للحصول على العلاقة المطلوبة بين عزم القصور الذاتي واطوال الاواصر r_{CS} و r_{CO} . وعند دراسة جزيئين معوضتين بنظائر مختلفة للذرات يمكن الحصول على معادلتين لعزم القصور الذاتي واطوال الاواصر. الجدول التالي يضم قيم اطوال الاواصر r_{CS} و r_{CO} المشتقة من دراسة ازواج من الجزيئات المعوضة بالنظائر.

الجدول (2-2) أطوال الاواصر r_{CS} , r_{CO} لجزيئة OCS.

	$r_{CO} (A^\circ)$	$r_{CS} (A^\circ)$
$^{16}O \ ^{12}C \ ^{32}S$ and $^{16}O \ ^{12}C \ ^{34}S$	1.165	1.558
$^{16}O \ ^{12}C \ ^{32}S$ and $^{16}O \ ^{13}C \ ^{32}S$	1.163	1.559
$^{16}O \ ^{12}C \ ^{34}S$ and $^{16}O \ ^{13}C \ ^{34}S$	1.163	1.559
$^{16}O \ ^{12}C \ ^{32}S$ and $^{18}O \ ^{12}C \ ^{32}S$	1.155	1.565

ان الاختلاف البسيط في اطوال الاواصر عند استخدام ازواج من مختلفة من الجزيئات المعوضة بالنظائر يعزى الى التغير الحاصل في طاقة نقطة الصفر الاهتزازية نتيجة لاختلاف كتلة الذرات عند استخدام نظائر مختلفة.

ومن الجدير بالذكر فان هذه المناقشة تنطبق على الجزيئات الخطية التي تحتوي على اكثر من ثلاثة ذرات (N). حيث يكفي استخدام عدد من الجزيئات (المعوضة) بالنظائر ليصبح بالامكان حساب اطوال اواصرها.

أمثلة

١- عند استعمال الأشعة تحت الحمراء البعيدة وجد ان جزيئة بروميدالهيدروجين تعطي سلسلة من خطوط الطيف. فاذا كانت المسافة الفاصلة بين خطوط الطيف تساوي 16.94cm^{-1} احسب عزم القصور الذاتي للجزيئة، والمسافة بين النواتين. الكتلة الذرية للهيدروجين تساوي 1.0081 وللبروم 79.92.

$$[F_{J+1} - F_J = 2B(J+1), \quad B = h/(8\pi^2 Ic) = 27.99 \times 10^{-40} / I \\ I = \mu r^2, \quad \mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)]$$

٢- احسب الكتلة المصغر μ وعزم القصور الذاتي لجزيئة H^{35}Cl . استعمال المسافة بين النواتين تساوي 1.275Å

٣- عند استعمال الأشعة تحت الحمراء لدراسة الطيف الدوراني لجزيئة يوديدالهيدروجين (HI). وجد ان الطيف يحتوي على حزمة طيفية البعد بينها يساوي $\Delta F = 12.8\text{cm}^{-1}$ اوجد طول الاصرة، اذا علمت ان ذرات اليود تعود الى النظير 127.

٤- احسب العدد الموجي (بوحدة cm^{-1}) للانتقال الدوراني الاول ($J=0 \rightarrow 1$) لجزيئة $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$. اذا علمت ان طول الاصرة يساوي 1.275Å . الكتلة الذرية للديتريوم تساوي 2.014

الطاقة الاهتزازية Vibration Energy

ان الذرات في الجزيئة لا تتوقف ابدا عن الحركة حتى بدرجات الحرارة الواطئة جدا. اذ انها تعاني حركة اهتزازية حول نقطة الاتزان. فتوازن الجزيئة هو نتيجة لتوازن مجموعة القوى المؤثرة فيها. فهناك قوة تنافر بين الشحنتين الموجبتين لنواتي الذرتين، وكذلك بين الشحنتين السالبتين لالكترونات الذرتين. هذه القوتين التنافريتين تقابلهما قوى التجاذب بين نواة الذرة الاولى والكترونات الذرة الثانية، وبين نواة الذرة الثانية والكترونات الذرة الاولى. ان تساوي قوة التنافر مع قوة التجاذب يؤدي الى حالة الاتزان والاستقرار في الجزيئة الثنائية الذرة.

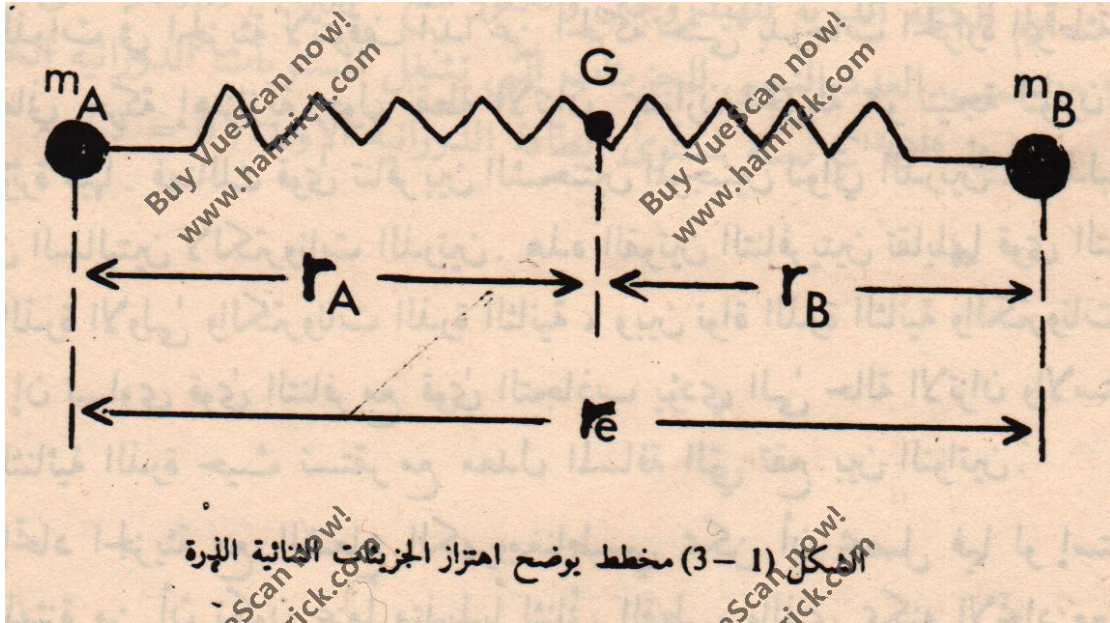
ويمكن دراسة الحركة الاهتزازية كلاسيكيا لجزيئة ثنائية الذرة بدلالة نموذج المتذبذب التوافقي ذو بعد واحد كتقريب ابتدائي يساعد على معرفة سلوك وتصرفات الجزيئات وخاصة عند استعمال ميكانيك الكم.

الاهتزاز التوافقي لجزيئات ثنائية الذرة Harmonic-Vibration of Diatomic Molecules

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

نفرض ان الذرتين اللتين تكونان الجزيئة تملكان الكتلتين m_A, m_B ويبتعدان عن بعضهما بالمسافة r_e كما في الشكل التالي. فاذا ما تغيرت مسافة الاتزان (r_e) لطول جديد (r) فان القوة اللازمة لارجاع الذرة تصبح مساوية للمقدار $-k(r - r_e)$ وتعتبر هذه القوة مساوية للمقدار ($F=ma$) وبالتالي يكون لدينا:

$$m_A \frac{d^2 r_A}{dt^2} = -k (r - r_e), \quad m_B \frac{d^2 r_B}{dt^2} = -k (r - r_e) \quad (1)$$



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

$$r = r_A + r_B \quad (2)$$

وبما ان نقطة الاصل هي مركز الجاذبية فان:

$$m_A r_A = m_B r_B$$

$$r_A = \frac{m_B r}{m_A + m_B} \quad (3)$$

وبتعويض المعادلة (3) في المعادلة (1) بالنسبة للذرة A ينتج

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_e) \quad (4)$$

ولما كانت r كمية ثابتة، فيمكن كتابة المعادلة (4) كالاتي:

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (5)$$

حيث ان $(r - r_e)$ تمثل الازاحة الحادثة في طول الاصرة عن موضع اتزانها فاذا ما ادخلنا الرمز (x) للتعبير عن $(x=r - r_e)$ واذا ما ادخلنا الكتلة المصغرة (μ) بدلا من حد الكتلة، فان المعادلة (5) تصبح:

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (6)$$

هذه المعادلة مماثلة لمعادلة الجسيم الواحد، فيما عدا احلال الكتلة (m) محل الكتلة المصغرة (μ) كما يمكن التوصل الى معادلة مماثلة بالنسبة للنواة الاخرى B ومن حل المعادلة التفاضلية (6) نجد ان التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية هو:

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

وهذا يعني ان الاهتزاز في الجزيئة الثنائية الذرة يمكن اعتبارها جسم واحد له كتلة μ ويتذبذب بتاثير ثابت القوة K . ووفقا لميكانيك الكم فان معادلة شرودنجر لهذه الحالة تاخذ الشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \right] \psi = E \psi \quad (8)$$

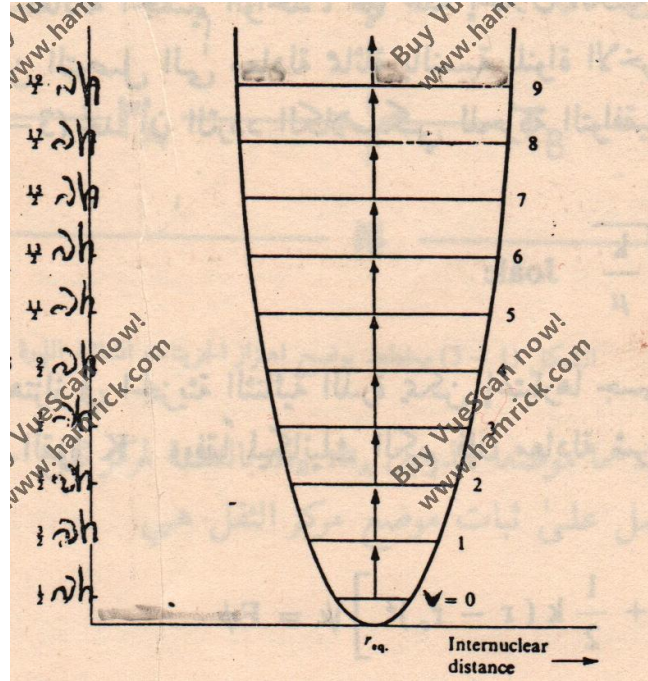
ولما كانت الحركة باتجاه واحد فان المعادلة اعلاه تصبح:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi \quad (9)$$

وواضح من حل هذه المعادلة فان الطاقة الكلية الاهتزازية للجزيئة تاخذ المقادير المكماة التالية:

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_{vib} \quad (V=0,1,2,3,\dots) \quad (10)$$

حيث ان ν_{vib} تمثل التردد الكلاسيكي (معادلة 7) ، V يمثل عدد الكم الاهتزازي. والطاقات في المعادلة اعلاه تمثل الطاقات المسموحة فقط في النظام الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة وكما موضح في الشكل ادناه . وان قيمة اصغر طاقة هي $\frac{1}{2}h\nu_{vib}$ عندما تكون $V=0$ وتدعى بالطاقة عند نقطة الصفر Zero Point Energy وهذه القيمة تمثل الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكمي للاهتزازات الجزيئية. فالطاقة في الميكانيك الكلاسيكي يمكن ان تساوي صفرا وهذا يعني عدم امتلاك الجزيئة طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية. بينما ميكانيك الكم يؤكد على ان الجزيئة لابد ان تعاني اهتزازاً معيناً في الظروف الاعتيادية، وهذا ما اثبتته التجارب العملية.



ويمكن التعبير عن مستويات الطاقة (معادلة 10) بوحدة cm^{-1} لذلك يمكن كتابة قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية بوحدة cm^{-1} كالآتي:

$$G(V) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{\nu_{vib}}{c} \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

او ان

$$G(V) = \omega \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad (11)$$

حيث ان (ω) هو العدد الموجي بوحدات cm^{-1} . ان الانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية لها قاعدة اختيار تحقق العلاقة التالية:

$$\Delta V = \pm 1 \quad (12)$$

اي ان الانتقال المسموح والذي يصاحبه انبعاث اشعاع كهرومغناطيسي في منطقة الطيف تحت الحمراء، يجب ان يكون بين مستويات الطاقة المتجاورة. اضافة الى تغيير في عزم ثنائي القطب للجزيئة. فالجزيئات الثنائية الذرة المتماثلة الذرات مثل ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \dots$) والتي لها عزم ثنائي القطب مقداره صفر، لا تحدث اي تفاعل مع الاشعة الساقطة عليها ولا تعطي طيفا في منطقة الاشعة تحت الحمراء. ومن ناحية اخرى ان نتوقع ان عزم ثنائي القطب للجزيئات مثل ($\text{Co}, \text{No}, \text{HCl}, \dots$) يكون دالة ما للمسافة بين النواتين غير المتماثلتين. واهتزاز هذه الجزيئات ينتج عنه عزم ثنائي القطب متذبذب وبالتالي نحصل على طيف اهتزازي.

وبتطبيق قاعدة الاختيار يمكن حساب العدد الموجي لخط الطيف الاهتزازي الوحيد المتوقع:

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

$$\bar{\nu} = \omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13)$$

حيث ان (ω) تمثل التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية بوحدات (cm^{-1}) (معادلة 7).

اي ان فروق مستويات الطاقة الاهتزازية حسب نموذج المتذبذب التوافقي تكون متساوية لقيمة واحد هي التردد الطبيعي الكلاسيكي (ω) . غير ان ذلك لا يتفق مع المشاهدات العملية. فخط طيف الامتصاص لا يتكون عادة من خط منعزل وانما مجموعة من خطوط الطيف تسمى الحزمة band ، وهذا ناتج من التأثير المتبادل بين الحركة الاهتزازية والدورانية. وثانيا لوحظ وجود حزم اخرى ضعيفة في الطيف بالاضافة الى الحزمة الاساسية fundamental تسمى بفوق الاساسية overtones وتكون اعدادها الموجبة عبارة عن مضاعفات كاملة من العدد الموجي للحزمة الاساسية. ان سبب وجود هذه الحزم تعود الى الاهتزاز اللاتوافقي للجزيئة.

وعلى الرغم من هذه الاختلافات فان نموذج المتذبذب التوافقي اعطى علاقة مهمة بين العدد الموجي ν وبين ثابت القوة K (معادلة 13). فمثلا يبلغ تردد مركز الحزمة في طيف الاشعة تحت الحمراء لجزيئة HCl:

$$\nu = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$$

وعليه فان قيمة ثابت القوة يكون:

$$K = 4.83 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

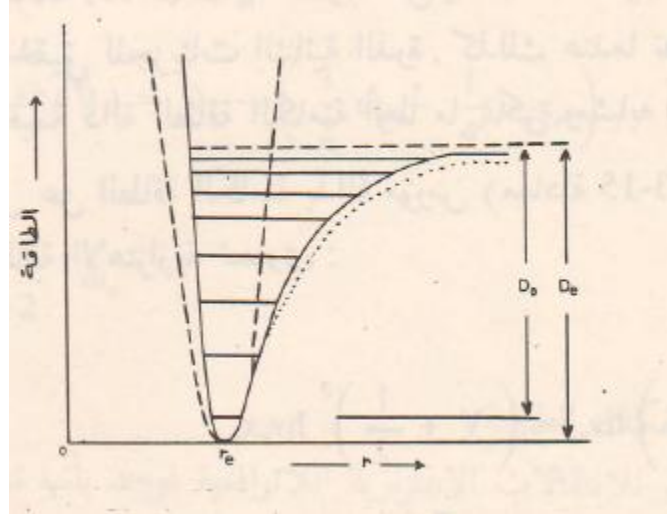
لقد ادت نظرية الاطياف الاهتزازية الى حساب قيمة ثابت القوة لاصرة كيميائية الذي يقيس القوة اللازمة لاطالة اصرة بمسافة معلومة . وما نستخلصه من نتائج هذا الحساب لجزيئة HCl هو ان الاواصر في الجزيئات مرنة.

الاهتزاز اللاتوافقي

نستنتج مما سبق ان اهتزاز لجزيئات الثنائية الذرة غير المتماثلة تظهر خطا طيفيا ذا شدة عالية بعدد موجي (w) يقارب العدد الموجي المحسوب بدلالة نموذج المتذبذب التوافقي، اضافة الى خطوط طيفية اخرى. ويمكن اعتبار هذه الخطوط ناتجة عن انتقالات اخرى مثل الانتقال من ($V=0$) الى ($V=2$) او من $V=0$ الى $V=3$ وهكذا. وهذا يعتبر خروج عن قانون الاختيار. اي ان نموذج الاهتزاز التوافقي لا يفسر تماما الاطياف الاهتزازية للجزيئات. فلو استخدمنا نموذج المتذبذب التوافقي فان دالة الطاقة الكامنة للجزيئات الثنائية الذرة تكتب بالشكل التالي:

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

اذ ان الدالة $V(r)$ في المعادلة (13) في الموضوع السابق موضحة في الشكل التالي



المنحني المتقطع (----) لجزيئة الهيدروجين. وهنا يتضح ان قيمة الدالة $V(r)$ تصبح ما لانهاية عندما تقترب r من ما لانهاية، غير ان الجزيئات الثنائية الذرة الحقيقية لا تتصرف على هذا النحو، لان الجزيئات تتفكك عادة عندما تزداد قيمة (r) الى حد معين. لذلك فان دالة الطاقة الكامنة المطلوبة يجب ان تصبح ذات قيمة دنيا عندما تكون قيمة (r) مساوية الى (r_e) . وتكون ذات قيمة كبيرة وموجبة كلما نقصت قيمة (r) عن (r_e) . وعلية فان

النموذج التوافقي للدالة يجب ان يعاد النظر فيه بإدخال دالة التذبذب اللاتوافقي، لتكون صالحة لدراسة الاطياف الاهتزازية للجزيئات.

لقد اقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي (الشكل السابق) بشكل افضل، ولعل اشهرها ما يعرف الان بدالة جهد مورس Morse Potential Function نسبة الى العالم الذي اقترح الدالة التالية:

$$V_m = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (2)$$

حيث ان D_e تمثل طاقة التفكك للجزيئة dissociation energy و β هي مقدار ثابت لكل حالة الكترونية للجزيئة، وتمثل مقدار انحناء منحني الطاقة وتعطى حسب العلاقة التالية:

$$\beta = \left[\frac{8\pi^2 \mu x_e \omega_e c}{h} \right]^{1/2}$$

يتضح من المعادلة (2) ان V_m تقترب من D_e عندما تقترب (r) من المالانهاية وهذا مطابق للتصرف الحقيقي للجزيئات الثنائية الذرة كذلك عندما تصبح قيمة (r) مساوية الى (r_e) ، تكون قيمة دالة الطاقة الكامنة اوطأ ما يمكن ومشابه لجهد هوك التوافقي. وعند التعويض عن الطاقة الكامنة بدالة مورس (معادلة 2) في معادلة شرودنجر فان مستويات الطاقة الاهتزازية تساوي:

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e x_e \quad (3)$$

حيث ان $V=0,1,2,\dots$ و ν_e تمثل التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية، والكمية $\nu_e x_e$ تمثل ثابت اللاتوافقية وفي التردد الاهتزازي الأصرة تكون قيمة هذا الثابت موجية (تقترب من 0.01) وكذلك فان مستويات الطاقة تقترب من بعضها كلما ازدادت قيمة (V). ويمكن ملاحظة هذه المستويات في الشكل السابق . غير ان القياسات الطيفية لطاقة

المستويات الاهتزازية المضبوطة تتطلب اضافة مكعب ومربع المصطلح
(V+1/2) للمعادلة (3) مثل:

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

اذ ان $v_e z_e, v_e y_e$ هي ثوابت اللاتوافقية. وبالنسبة لأغلب الجزيئات فان $(v_e \gg v_e x_e \gg v_e y_e \gg v_e z_e)$ لذلك يكون تأثير هذه الحدود ضئيل الا عندما تكون قيم (V) عالية جدا. وعند كتابة المعادلة (3) بوحدات العدد الموجي (cm^{-1}) فان قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية اللاتوافقية G(V) تساوي:

$$G(V) = \omega_e \left(V + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4)$$

وتصبح طاقة نقطة الصفر وفق دالة مورس (عندما يكون $V=0$) هي:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \quad (5)$$

ولما كان اوطأ مستوى طاقة هو $G(0)$ فطاقة التفكك الكيميائية للجزيئة D_0 تساوي

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

$$D_0 \simeq D_e - \frac{1}{2} \omega_e \quad (6)$$

D_e تمثل طاقة التفكك الطيفية. اما قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية اللاتوافقية فوجد بانها تساوي:

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (7)$$

علما ان الانتقالات $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ تكون ضعيفة جدا وتسمى بالحزم فوق الاساسية overtone bands. وتردداتها تساوي تقريبا مضاعفات تردد الحزم الاساسية Fundamental band.

يمكن حساب العدد الموجي للحزمة الاساسية (الانتقال $0 \leftarrow 1$) كالآتي:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} &= G(1) - G(0) \\ &= \left[\omega_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right] \\ &= \omega_e (1 - 2x_e)\end{aligned}$$

وبصورة مماثلة يمكن حساب الاعداد الموجية للحزم فوق الاساسية، فبالنسبة للحزم فوق الاساسية الاولى التي تمثل الانتقال $\Delta V = \pm 2$ يكون:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} &= G(2) - G(0) \\ &= \left[\omega_e \left(2 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right] \\ &= 2\omega_e (1 - 3x_e)\end{aligned}$$

وفي حالة الحزمة فوق الاساسية الثانية، والتي تمثل الانتقال $\Delta V = \pm 3$ يكون:

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

وبصورة عامة يمكن كتابة الانتقالات الاساسية وفوق الاساسية وذلك باستخدام المعادلة (4) على اساس الانتقال من العدد الكم الاهتزازي $V=0$ الى العدد الكم (V) كالآتي

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow V} = G(V) - G(0) = V \omega_e - V \omega_e x_e (V + 1) \quad (8)$$

مثال:

يمكن ملاحظة الحزم الاساسية لغاز كلوريد الهيدروجين HCl والتي تعود الى الانتقال الاهتزازي $0 \leftarrow 1$ في طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء

تظهر بعدد موجي قدره 2886 cm^{-1} اما عند زيادة تركيز الغاز فيمكن ملاحظة حزم اخرى تعود للانتقال الاهتزازي $2 \leftarrow 0$ وتظهر بعدد موجي قدره 5668 cm^{-1} وتعرف بالحزم فوق الاساسية الاولى، ويمكن ملاحظة حزم فوق اساسية الثانية والثالثة بزيادة تركيز الغاز او باستخدام مسار ضوئي اطول. وهذه الانتقالات الاهتزازية الثلاثة هي

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

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

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

وبحل اي من معادلتين من هذه المعادلات الثلاث سوف نحصل على:

$$x_e = 0.0174$$

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

ولما كانت قيمة x_e ضئيلة جدا فيمكن التوصل الى العلاقة التالية

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} \approx \omega_e : \bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} \approx 2\omega_e : \bar{\nu}_{0 \rightarrow 3} \approx 3\omega_e$$

ومن هذه نلاحظ ان ترددات الحزم فوق الاساسية تكون من مضاعفات تردد الحزم الاساسية. وبعد معرفة قيم ω_e و x_e يمكن حساب قيم التردد الاهتزازي الكلاسيكي ω باستعمال العلاقة التالية:

$$\omega = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right)$$

$$\omega = 2990 \left(1 - \frac{1}{2} \times 0.0174 \right)$$

$$\omega = 2694 \text{ cm}^{-1}$$

وكذلك يمكن حساب ثابتة القوة K لطول الاصرة لجزيئة HCl من العلاقة (معادلة 13)

$$K = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu = 516000 \text{ dyne. cm}^{-1} = 516 \text{ N.m}^{-1}$$