

٧- طيف الجزيئات متعددة الذرات Spectrum of the Polyatomic Molecules:

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

١-٧ طيف الجزيئات الخطية Spectrum of the Linear Molecules.

الجزيئه الخطية هي مجموعة من الذرات التي تقع على استقامه واحده. ويمكن تطبيق اسلوب الجزيئه الثنائيه الذره على الجزيئات الخطية المتعددة الذرات مثل جزيئه الكاربون اوکسي سلفايد (OCS) وجزيئه كلوريد الاسينتي H-C≡C-Cl وسيانيد الهيدروجين HCN ... الخ. وتمتلك هذه الجزيئات عزم قصور ذاتي مشابه للجزيئات الثنائيه الذره (I_x=0, I_y=I_z) ولكنه كبير مقارنة بالجزيئات الثنائيه وعليه تقارب مستويات طاقتها الدورانية اكثـر، وبالتالي يكون تردد خطوط طيفها الدوراني اصغر نسبيا.

ان معدل مستويات الطاقة الدورانية للجزيئات الخطية تشابه معادلة مستويات الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائيه الذره (معادلة 9).

وسبب صغر قيمة (B) نتيجة لكبر عزم القصور الذاتي في منطقة الموجات الدقيقة (مايكروويف)، او في منطقة الموجات تحت الحمراء بعيدة، حيث قيم (B) في الجزيئات الثنائيه الذره تساوي تقريبا (10cm⁻¹) بينما في الجزيئات الخطية المتعددة الذرات فان القيمة تقترب من (1cm⁻¹) او ربما اقل من ذلك. وكلما كبرت الجزيئات فلت قيمة B.

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

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

اذ ان المسافات r_c , r_o , r_s تمثل بعد كتلة الكبريت والاوكسجين والكاربون عن مركز كتلة الجزيئه 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_o , m_c , m_s تمثل كتل الذرات S, C, O على التوالي.

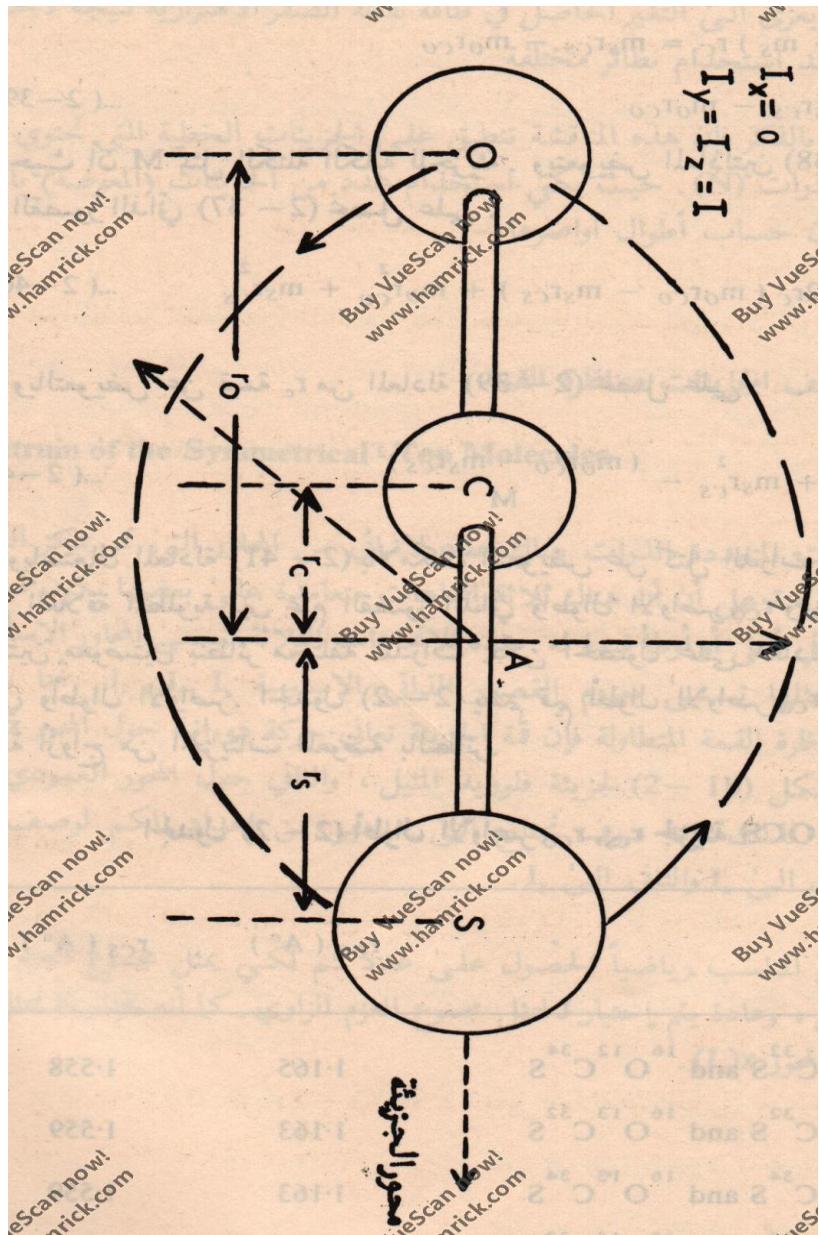
ويمكن تعريف عزم القصور الذاتي كالاتي:

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

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_0 و r_s 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 لالجزيئة. وبتعويض المعادلة (3) في المعادلة (4) 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 الاوادر r_{CO} و r_{CS} . وعند دراسة جزيئتين معوضتين بنظائر مختلفة للذرات يمكن الحصول على معادلتين لعزم القصور الذاتي واطوال الاوادر. الجدول التالي يضم قيم اطوال الاوادر r_{CO} و r_{CS} المشتقة من دراسة ازواج من الجزيئات المعوضة بالنظائر.

	$r_{CO} (A^\circ)$	$r_{CS} (A^\circ)$
$^{16}_O^{12}C^{32}S$ 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 الاوادر 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 تتطبق على الجزيئات الخطية التي تحتوي على اكثر من ثلاثة ذرات (N). حيث يكفي استخدام عدد من الجزيئات (المعوضة) بالنظائر ليصبح بالامكان حساب اطوال اوادرها.

أمثلة

١- عند استعمال الاشعة تحت الحمراء البعيدة وجد ان جزيئه بروميدالهيدروجين تعطي سلسلة من خطوط الطيف. فاذا كانت المسافة الفاصلة بين خطوط الطيف تساوي 16.94cm^{-1} احسب عزم القصور الذاتي لجزيئه، 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 لجزيئه H^{35}Cl استعمل المسافة بين النواتين تساوي 1.275\AA

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

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