الطيف Spectroscopy

اذ كانت فكرة نيوتن وتوانيته ادخل المحاولات للدخول في علم الاضاءة ودخلت هذه القوانين في الميكانيك الكلاسيكي ولكن نظريات الكم الحديث فرضت ان الاشعاع الكهرومغناطيسي (electro-magnetic radiation) تتكون من فوتونات تسير بسرعة عالية تقدر بسرعة الضوء في الفراغ $2.9979 \times 10^{10} cm/sec$ وتكون طاقة الفوتون E ساوية الى

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ ergs}$$

ولهذا عندما تمتص الجزيئة او الذرة جزءاً صغيراً من الطيف فان طاقة الجزيئة او الذرة تزداد بمقدار يساوي طاقة الفوتون وعندها تصبح الجزيئة المتهيجة او الذرة المتهيجة (excited) وذلك عندما تفقد الجزيئة او الذرة المتهيجة طاقتها الزائدة واحياناً على شكل اشعاع (emission) فان الجزيئة او الذرة تفقد هذه الطاقة المتصة ايضاً على شكل فوتونات.

استناداً الى ان الجزيئات او الذرات لها القابلية على امتصاص فوتونات ذات طاقة ثابتة وعينة فقد وضع العالم (Bohr) بور بعض الملاحظات والقياسات التي تنطبق على اشعة طيف ذرة الهيدروجين ثم وجد بعدها ان هذه القياسات تنطبق على ذرة الهيدروجين ولكن لا تنطبق على الذرات المعقدة ولهذا نشأ علم جديد اطلق عليه علم الميكانيك الموجي او الميكانيك الكمي Quentum mechanics. Wave mechanics.

...هيات/هو العلم الذي يبين دراسة كيفية امتصاص الكترونات للفوتونات ناتج عنها اساسا الفرق في الطاقة.

الطيف يمكننا من دراسة تركيب الجزيئات وبكل جزيء طيف خاص به مثلا بالـ IR كل الاشعاع لم امتصاصها يعطي خط خاص به.

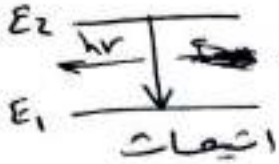
وكل جزيئة تأخذ طاقة محدودة خاصة بها تسمى Quantized (طاقة مكممة) لان لها مستويات طاقة محددة بها وتأخذ كمية من الطاقة وبقية الطاقة ترفقها لكل موجة طاقة مقدارها تردد $h\nu = E$.

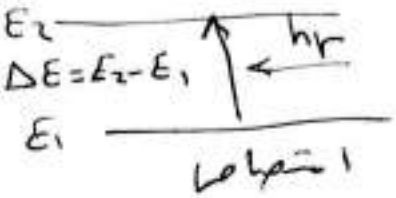
وصنا يعطي علاقة بلانك تعلمه لانها تبين بأن اللم والدقيقة الواحدة من الاشعاع ذي طول موجي محدد يعتمد على تردد الشعاع او على طول موجته وليس على شدته.

~~كل~~ كل جزيء يأخذ طاقة مقدارها يساوي الفرق بين طاقتين واذا كانت خير متساوية الفرق بين الطاقتين يرفقها ستتج ان كل جزيء مستوى طاقة محدودة به.

ميكانيك اللم/تحسب طاقاته بطرق رياضية ولكن مقدار الخطأ كبير جدا ولكن كلما زاد العدد في الالكترونات كلما قلت الدقة في الحسابات ولكن تعطي قيم تقريبية واساسا عمل السطيف صو كيفية ارتباط اللم بحسب الطاقات للجزيئات الصغيرة بينما السطيف يعطي معلومات عن الفرق في الطاقات الموجودة في الجزيئة.

يعتمد [redacted] الطاقة الحركية المميزة لجزيء على الفراغ المتوفر لتلك الحزمة فاذا كان الفراغ كبير فان التصبيات تكون قليلة للطاقة. اي ان





(٩)

[redacted]

الطيف :هو تفاعل الماده مع الضوء

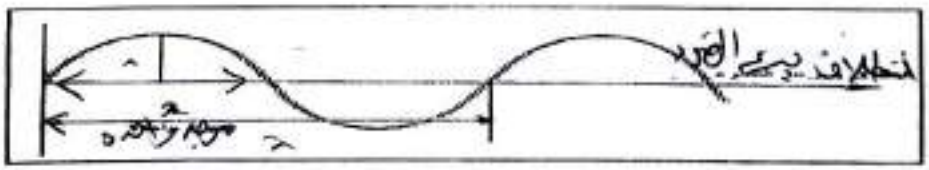
التحليل الطيفي :هو دراسه تفاعل المكونات مع الماده.

اي عند مرور شعاع من الضوء الشمس خلال موشور فانه يتحلل الى طيف ملون ,حيث تنشأ جميع الاطياف عن الانتقالات بين مستويات الطاقه المكممه المختلفه. وبذلك عند تحليل الاطياف نحصل على معلومات قيمه تساعد في تشخيص ودراسه التراكيب الذريه والجزيئيه للمركبات. حيث تشتمل اطياف الذرات على دراسه انتقال الالكترونات من مستوى طاقه الكتروني لاخر ,بينما تشتمل الاطياف الجزيئيه على الانتقالات بين مستويات الطاقه الدورانيه والاهتزازيه اضافه الى الانتقالات الالكترونيه . حيث تعتبر الاطياف الجزيئيه الاكثر تعقيدا من الاطياف الذريه.

ان الشمس تبعث الشعاع الكهرومغناطيسي الا ان جزء منه فقط يصل الى سطح الارض ويمثل الضوء ويمثل الجزء المرئي ويمكن اعتبار جميع انواع الطاقه على انها امواج كهرومغناطيسيه تنتقل بسرعه واحده.

حيث يمتلك الضوء صفات مزدوجه :

(1) صفات موجيه



(2) صفات دقائقيه

وفسرت هذي الصفات حسب النظريه الموجيه والنظريه الدقائقيه.

معلمات الطيف ووحداته:

1- الطول الموجي λ ويمثل المسافه بين قمتين متتاليتين.

وحداته تمثل وحده الطول لكل دوره(متر m,سنتمتر cm,نانو متر nm, مايكرون μ والانكستروم°A والمليمتر mm)

$1\mu m$(ميكرومتر)= $10^{-4}cm = 10^{-6}m$

$1A°$(انكستروم)= $10^{-10}m = 10^{-8}cm$

1 micron (micrometer)$\mu m = 10^{-6}m$

1 millimcron(ملي مايكرون)$(m\ \mu)=10^{-3}\mu = 10^{-9}m$

2- العدد الموجي $\bar{\nu}$ ويمثل عدد الموجات لكل وحدة طول ويقاس (cm^{-1}) والكايسير K

1 kK(كيلو كايسير)= 1000K= $1000cm^{-1}$

ملاحظه : يستخدم العدد الموجي اكثر من الطول الموجي حيث يتناسب طرديا مع التردد **ويعتبر مقياسا للطاقه**

3- التردد ν ويمثل عدد الاهتزازات في وحده الزمن ويقاس بوحده الهيرتز **(Hz)**, ميكا هيرتز **(μ Hz)**حيث ان

1 $\mu Hz = 10^3$ kHz= 10^6 Hz

(ΔE) **الطاقه**:وتقاس بالوحدات الاتيه: سعره لكل مول والكيلو سعره والجول والارك والالكترون فولت وكذلك بوحده $سم^{-1}$

ويمكن ربط جميع الكميات مع بعضها بعلاقات اهمها :

(علاقه بلانك) $E=h.\nu$

حيث h: يمثل ثابت بلانك

$h=6.62\cdot10^{-34}$ joul.sec او $6.62\cdot10^{-27}$ erg.sec

$\lambda = \frac{c}{\nu}$ طول موجي ← سرعة / تردد

C= تمثل سرعه الضوء

$C=3\cdot10^{10}$ $cm.sec^{-1}$

$C=3*10^{8}$ $m.sec^{-1}$

$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ العدد الموجي

$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = h.c.\bar{\nu}$ علاقه مهمه جدا

سؤال: احسب طاقه مول واحد من الشعاع طوله الموجي200 نانومتر

الحل: $\Delta E = h\frac{c}{\lambda}$

$\Delta E = 6.62\cdot10^{-34}$ J.s$\cdot3\cdot10^{8}$ m.s /$200\cdot10^{-9}$m

س/ ما هي طاقة الفوتونات التي توافق تردداً ضوئياً مقداره 3×10^{13} ثانية

س/ ما هي طاقة الفوتونات التي لها أطوال موجية مساوية الى 0.05 nm تقريباً؟

$\Delta E = 10^{-18}$ J

لتحويل J الى $J.mol^{-1}$ تضرب في عدد افوكادرو

$E=10^{-18}\cdot 6.02\cdot 10^{23}(mol^{-1})$

$=6.02*10^{5}\ J.mol^{-1}$

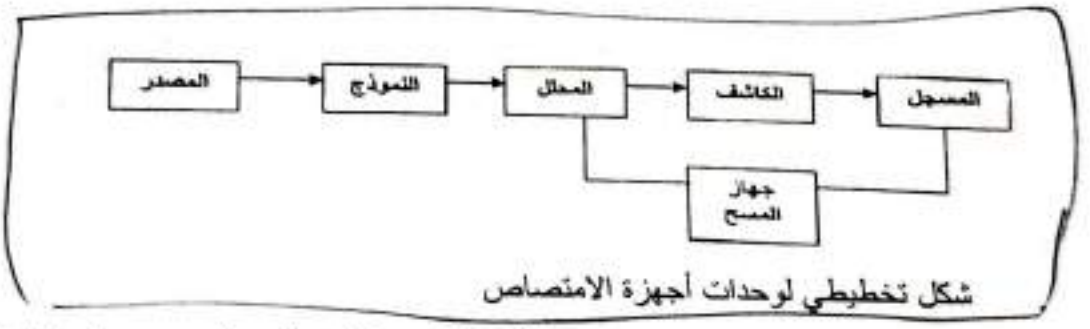
لتحويل $J.mol^{-1}$ الى KJ.mol-1 نقسم على 1000

$6.02*10^{5}/1000$

=602 K J.mol-1

تأثر الماده بالضوء:

عندما يسقط ضوء مستمر خلال موشورفان الموجات المكونه لة تتفرق وعند امرار هذة الموجات خلال خلايا تحتوي على نماذج من الذرات اوالجزيئات وتمتص من قبلها . ويطلق على هذه العمليه بمطيافيه الامتصاص ويمكن توضيح مطياف الامتصاص



شكل تخطيطي لوحدات أجهزة الامتصاص

ان الشعاع الكهرومغناطيسي وهو مصدر الطاقه اللازمه لاثاره الجزيئات وعندما يسلط الشعاع الكهرومغناطيسي على جزيئه تمتلك (عزم ثنائي القطبين)حيث تنتقل الطاقه من الشعاع الى الجزيئه خلال ميكانيكيه معينه وبذلك يمكن للجزيئه ان تنتقل بين مستويات الطاقه وينتج عن هذة الانتقالات خطوط الطيف .وهناك نوعان رئيسيان من الاطياف وهما طيف الامتصاص وطيف الانبعاث وينتج طيف الامتصاص عندما تمتص الذره او الجزيئه كما من الطاقه وبذلك تثار من مستوى طاقي واطئ الى مستوى اعلى,اما طيف الانبعاث فانه ينتج عندما تفقد الجزيئه طاقتها وتعود الى الحاله المستقره(الواطئه) وتمثل كميه الطاقه المتصه بالمعادله الاتيه

$$\Delta E = E2 - E1 = \frac{hc}{\lambda} = hc\Im$$

الشكل يوضح طيف الامتصاص(a) وطيف الانبعاث (b)

تصنيف الطاقات Classification of Energy

يهتم الطيف بدراسه الطاقه الداخليه للجزيئه (الطاقه المكممه) ويهمل الطاقه الحركيه لكونها غير مكممه .تشتمل الطاقه الداخليه الكليه E_{total} للجزيئه على مساهمه كل من طاقه الحركه الانتقاليه $E_{translation}$ *وطاقه التوجهات النوويه* $E_{nuclear\ orientation}$ والطاقه الدورانيه $E_{rotation}$ والطاقه الاهتزازيه $E_{vibration}$ والطاقه الالكترونيه $E_{electronic}$

الطاقــه الكليه=الطاقــه الانتقاليــه +طاقــه التوجهــات النوويــه +الطاقــه الدورانيــه +الطاقــه الاهتزازيه+الطاقه الالكترونيه

1-الطاقه الحركيه الانتقاليه:تعود هذه الطاقه الى الحركه الحره للجزيئات في الفراغ وتكون مستويات الطاقه مختلفه ومتزايده بدون حدود ويمكن للذره او الجزيئه ان تمتص اي كميه من الطاقه عند انتقالها من موضع الى اخر وهذي الطاقه قليله الاهميه من الناحيه الكميه وتعامل بالوصف التقليدي لانها غير مكممه وتعتمد في مقدارها على درجه الحراره .

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

حيث m =الكتله الجزيئيه و v =سرعه

2- طاقه التوجهات المغزليه:

تعتبر هذة الطاقه مهمه عند دراسه الجزيئات التي تحتوي على نوى او الكترونات تمتلك حركه مغزليه ذاتيه وتعتمد على توجهات النواه او الالكترو ن بوجود المجال المغناطيسي .وتكون هذه الطاقه صغيره جدا وتعتمد على طبيعه النواه والمجال المغناطيسي المسلط.

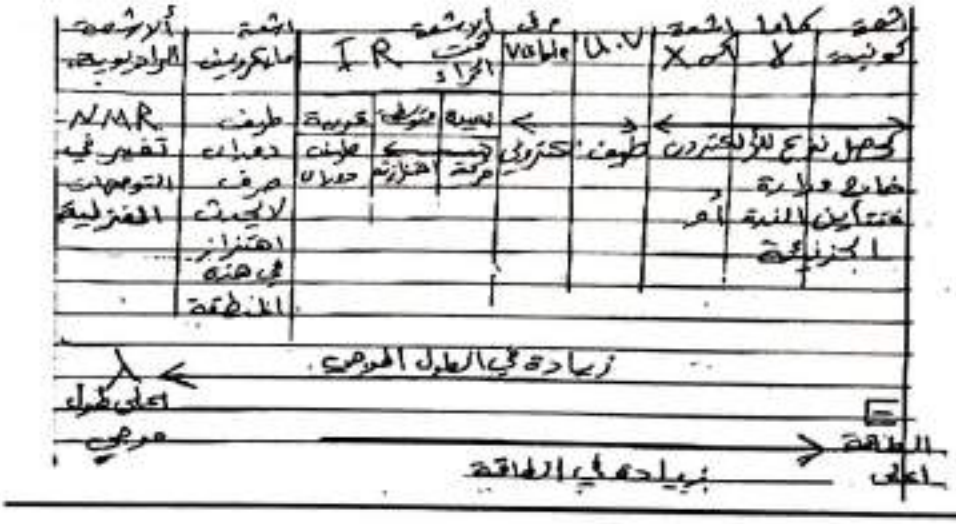
3-طاقه الدوران :وهى الطاقه الحركيه التي تمتلكها الجزيئه بسبب دورانها حول احداثي معين يمر خلال مركز الجاذبيه وتكون مكممه وهى طاقه قليله جدا .

4- الطاقه الاهتزازيه : وتمثل طاقه الجهد الحركيه والطاقه الحركيه التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازيه وتنتج عن حركات المط والانحناء للاواصر .وتكون مكممه وهى اكبر من الدورانيه.

5-الطاقه الالكترونيه: وهى الطاقه التي تمتلكها الجزيئات كنتيجه لطاقه الجهد والطاقه الحركيه لالكتروناتها وهى اكبر من الدورانيه والاهتزازيه وذلك لان الالكترون يحتاج الى طاقه عاليه لانتزاعه من مداره .

مناطق الطيف للشعاع الكهرومغناطيسي

نوع الإشعاع	التأثيرات	نوع الإشعاع	التأثيرات
الراديوي	تغيرات في توجهات لف الإلكترون (البرم)	الضوء المرئي	انتقالات الكترونية $n \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$
التلفزيوني		الاشعة فوق البنفسجية	
الراداري		الاشعة السينية	
المايكروويف	تهيج الحركة الدورانية	أشعة كاما	
الاشعة تحت الحمراء البعيدة، الوسطى، القريبة منطقة رامان	تهيج الحركة الدورانية + الحركة الاهتزازية	الاشعة الكونية	



عرض وشده خطوط الطيف:

ان الامتصاصات او الانبعاثات الطيفيه لاتكون بشكل خطوط رفيعه (بالغه الحد)ولكنها تبدو بشكل حزم عريضه ويعد احد الاسباب في ذلك هو الفتحات الميكانيكيه في اجهزه الطيف التي لاتكون ضيقه الى ابعد الحدود وذلك تسمح بمدى من الترددات بدلامن تردد واحد ليسقط على الكاشف مما

يجعل هينه الطيف غير واضحه وعريضه (مشوشه)على الرغم من تطور قوه الفصل والاجهزه الا ان هناك عرضا طبيعيا وينتج هذا العرض بسبب اللادقه في ايجاد مستويات الطاقه للانظمه الذريه والجزيئيه وهناك عده عوامل تشارك في عرض خط الطيف.

1- قاعده اللادقه لهايزنبرك:

تنص هذة القاعده على (انه لو وجد نظام في مستوى معين من مستويات الطاقه لزمن محدد مقداره Δt ثانيه فسيكون هنالك لادقه في قياس طاقه ذلك النظام مقدارها ΔE وينتج عن ذلك اختلاف في الفرق في الطاقه الطيفيه او في تردد الانتقال بين المستويات المكممه يعطي بالصيغه الرياضيه الاتيه:

$$10^{-34}\,\mathrm{J.S}\Delta E.\,\Delta t = \frac{h}{2\pi} =$$

$$=h\Delta\nu=\frac{h}{2\pi\Delta t}\Delta E$$

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t}$$

ويتضح من هذه العلاقه انه كلما بقيت الجزيئه في المستوى الطاقي المعين لفتره اطول كلما امكن قياس الطاقه لذلك المستوى بدقه اكبر .عليه يمكن تحديد طاقه المستوى المستقر بدقه عاليه لكون الفتره الزمنيه لبقاء الذره اوالجزيئه كبيره $\Delta t = \infty$.على عكس ذلك فان الجزيئه التي تشتغل المستوى الطاقي العالي (الحاله المثاره) يكون العمر الزمني اقل بكثير من الحاله المستقره لذلك لايمكن تعريف طاقه النظام بدقه تامه.

واستنادا الى قاعده اللادقه فانه لايمكن لنظام جزيئي يعاني من انتقال بين حالتي طاقه مكممتين ان يمتص اشعاعا ذا تردد احادي (او بقيمه واحده للطاقه) معطيا طيف بشكل خط مثل الشكل a الا ان النظام في الحقيقه يمتص حزمه من الترددات والتي تكون شدتها القصوى في مركز تردد الامتصاص وتقل هذه الشده عند الترددات العاليه والواطئه كما في شكل b

الشكل (a) خط الطيف بدون عرض لان مستويات الطاقة معرفة بدقة.

الشكل (b)خط طيف لة عرض طبيعي عند منتصف ارتفاع الحزمة

2- **العرض الناتج عن التصادم:** ان الذرات والجزيئات في كل من طوري الغازي والسائل تكون في حركه مستمره وتعاني من تصادمات عديدة فيما بينها ومما يؤدي الى تشويش طاقات الالكترونات الخارجيه ولذا تكون خطوط الطيف عريضه وبصوره عامه وجود التأثيرات الجزيئيه المتبادله تكون اكبرفي السوائل مما في الغازات لذا فان قياس الاطياف في طور الغاز يعطي خطوط ارفع من السائل .

3- **ظاهره دوبلر :** تعزى هذه الظاهره الى تغير سرعه الجزيئه الى سرعه القياس بالجهازمما يؤدي الى تغير تردد الاشعاع في طيف الجزيئه,يكون تأثير دوبلر واضحا في الجزيئات الخفيفه مثل H2.

4- **تأثيرات ناتجه عن استخدام الاجهزه** هنالك تأثيرات تسبب في عرض خط الطيف وتظهر عند استخدام الاجهزه من هذه التأثيرات التشبع والمقصود بالتشبع (هو حصول مساواه في تعداد مستويات الطاقه العاليه والواطئه بسبب استخدام قوه فصل عاليه جدا في الجهاز).نلاحظ ان تاثير عرض التصادم مهم جدا في السوائل بينما يكون تأثير دوبلر مهم في الغازات.

شده خطوط الطيف: الشده تعني كثافه الخط .ومن العوامل التي تحدد شده خط الطيف هي:

1-احتماليه الانتقال

2-تعداد الذرات والجزيئات في المستوى الذي يحصل منه الانتقال

3-تركيز النموذج

1- احتماليه الانتقال : يعتمد انتقال الطاقه على قابليه الجزيئه لتأثرها مع الشعاع الكهرومغناطيسي ويدعى هذا باحتماليه الانتقال.هناك قاعده تقول بأن الجزيئه لكي تكون قادره على التداخل مع المجال الكهرومغناطيسي وان تمتص او تبعث فوتونا بتردد ν يجب ان تمتلك عزما متذبذبا عند ذلك التردد لو لفتره قصيره.

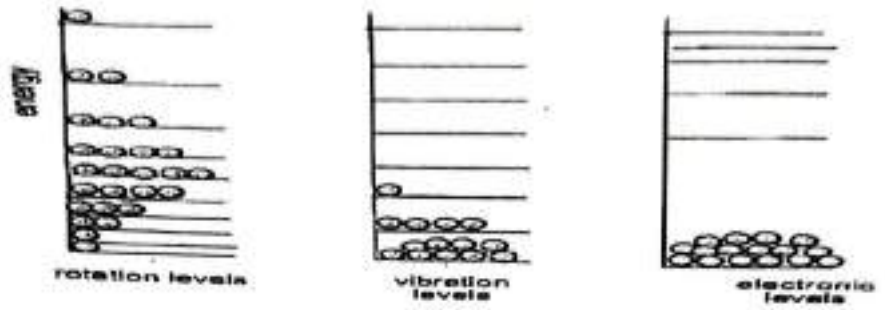
2- تعداد الجزيئات :اذا هنالك مستويان يمكن ان يحصل الانتقال منهما الى مستوى ثالث فأن الخط الاكثر شده ينتج من المستوى الذي يكون فيه عددالجزيئات اكبر وهناك قاعده رياضيه بسيطه تتحكم في تعداد مستويات الطاقه وهي قانون بولتزمان للتوزيع:

$$= e^{-\Delta E / KT} \frac{NJ}{No}$$

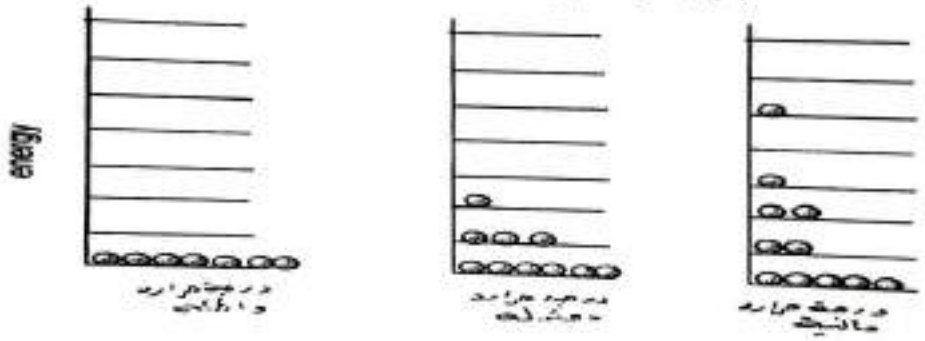
حيث ان NJ تمثل عددالجزيئات في المستوى الاعلى

وN٠ تمثل عددها في المستوى الواطئ و$\Delta E = E/ - ENo$ وT= تمثل درجه الحراره المطلقه وk= تمثل ثابت بولتزمان ($1.38 * 10^{-23} J.K^{-1}$).

ويمكن توضيح توزيع بولتزمان للانواع المختلفه من مستويات الطاقه (الدورانيه ,الاهتزازيه,الالكترونيه)كما في الشكل(a) كما يظهر تأثير درجه الحراره على تعداد المستويات كما في الشكل (b):



الشكل(a)يوضح توزيع بولتزمان للانواع المختلفة من مستويات الطاقة



الشكل (b)يوضح تأثير درجة الحرارة على تعداد المستويات

3- تركيز النموذج: كلما ازداد تركيزالنموذج ازداد امتصاص الطاقه من الاشعاع والعلاقه التي توضح ذلك هى معادله بير –لامبرت

$$\frac{I}{I_0} = e^{\varepsilon cl.}$$

حيث ان I_0=شده الاشعاع الساقط على النموذج

I=القسم النافذ من الشعاع

C=تركيز النموذج

L=طول الخليه

ε=معامل الامتصاص المولاري ويعتبر ثابتا لكل نوع من الانتقالات (مثل الانتقالات الالكترونية او الاهتزازية)التي تحصل في النموذج.