المحاضرة الثانية
مطيافية

الفصل الثاني

مطيافية الموجه الصغرى (المايكروويف)

تعرف موجات المايكروويف على انها احد انواع الموجات الكهرومغناطيسيه ومن الموجات الكهرومغناطيسيه:موجات الراديو , الاشعه فوق البنفسجيه واشعه كاما وغيرها وتقع بين منطقتي الامواج الراديويه والاشعه تحت الحمراء.ولموجات الميكروويف العديد من التطبيقات في الحياه ولعل اهمها مايتعلق بالافران إكما تستعمل لدراسه الاطياف الدورانيه للجزيئات التي يجب ان تتصف بما يلي:1- ان تمتلك المادة عزم ثنائي القطبين(عزم استقطاب دائمي) 2-ان تكون المادة في الحاله الغازيه,حيث يؤدي ذلك الى تقليل القوى البينيه بين الجزيئات .

في الحاله السائله نلاحظ وجود تشويش او اعاقه الحركه الدورانيه الناتجه عن التداخلات الجزيئيه ويمكن التخلص منه عن طريق تقليل القوى البينيه او انعدامها من خلال قياس الماده في الحالة الغازيه المثاليه,لكن هذا يعمل على تقليل تركيز الماده في نموذج القياس مما يتطلب وجوب زياده طول خليه القياس لضمان حصول اكبر عدد من التصادمات بين الامواج المسلطه والجزيئات.هناك شروط يجب ان تتوفر في خليه القياس لطيف المايكروويف:

1-ان تكون الخليه طويله (9 متر) لضمان تصادم اكبر عدد ممكن من الجزيئات بالاشعه.

2 -يمكن تسخين الخليه الى درجات حراره مختلفه(ليس جميع المواد الكيماويه غازات)حيث تتوفر امكانيه تسخين الخليه لضمان تحول المواد السائله الى غازات.

3-يمكن تفريغ الخليه قدر الامكان من الجزيئات الغير مرغوب بها.

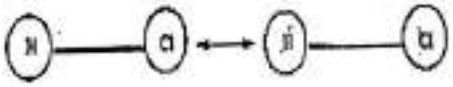
يمكن من طيف الدوران (المايكروويف) دراسه الجزيئات الغير متناظره التي تمتلك عزم ثنائي القطبين(عزم استقطاب دائمي) مثل جزيئه HCL/لامكانيه حصول تغير في مكونه العزم ثنائي القطبين عند دورانها حيث يولد العزم ثنائي القطبين مجالا كهربائيا يمكنه التأثر مع مكونات الشعاع الكهرومغناطيسي اما الجزيئات التي لاتمتلك عزم ثنائي القطبين فلا يمكن دراستها في هذة المنطقه كالجزيئات المتجانسه مثل $CH_4, CCL_4, N_2, H_2, O_2$

دوران الجزيئات الخطيه Rotation of Linear Molecules الوصف التقليدي لدوران الجزيئات الصلده ذات الذرتين(الدوار الصلد)(Rigid Rotary):

هناك ثلاث انواع من الدوران للجزيئه الثنائيه:

1- دوران الجزيئه حول محور الاصره Rotational around the bond axis

2- دوران نهايه بعد النهايه بشكل افقي Rotational end horizontally



3- دوران نهايه بعد نهايه بشكل عمودي. Rotational end to end Vertically.

الدوار الصلد :هي الجزيئة الكيميائية التي تحافظ على طول الاصرة الكيميائية اثناء الدوران, على عكس الدوار غير صلد

يعتبر نموذج الدوارن الصلد نموذج افتراضي ليس له مرونه rigidوان المسافه بين الذرتين (طول الاصره) لايتغيرمع دورانه وهذا الافتراض تقريبي لان الدوران بسبب ابتعاد الذرتين عن بعضها بسبب زياده القوه الطاردم (Center Fugal Force) والنتيجه الصحيحه او الاكثر دقه يمكن الحصول عليها من نموذج الدوارغير الصلد(Non-rigid rotor)حيث يلاحظ في هذا النوع ان زيادة طول الاصره يؤدي الى زياده عزم القصور الذاتي I بسبب نقصان الطاقه الدورانيه.ان ابسط جزيئه خطيه تتكون من كتلتين m_1, m_2 تفصل بينهما مسافه r (تمثل طول الاصره)

$m = m_1 + m_2$

$r = r_1 + r_2$

$I = \sum m_i r_i^2$

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

ويعرف عزم القصور الذاتي I حول محور معين بصوره عامه بالمعادله التقليديه التاليه

$I = \sum m_i r_i^2$

$m_1 r_1 = m_2 r_2$

حيث تمثل m_i كتله الدقيقه وr_iالمسافه بين الدقيقه او محور الدوران .ولجزيئه ذات ذرتين فأن عزم القصور الذاتي I حول المحور يعطي بالمعادله التاليه

$I = m_1 r_1 + m_2 r_2$

$m_1 r_1 = m_2 r_2$

١- طيف دوراني
٢- عزم قصور الذاتي
٣- في الحالة الغازية

سايخ وبرق

$r=r_1+r_2$

$$r_1=\frac{m^2 r}{m^1+m^2} \quad , \quad r_2=\frac{m_1 r}{m_1+m_2}$$

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

$$I=\left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right) r^2=\mu r^2$$

I= عزم القصور الذاتي

μ= الكتله المختزله

ويعرف الزخم الزاوي حسب قوانين الكم بالمعادله التاليه:

$$P=\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

بما ان $\hbar=\frac{h}{2\pi}$

$$P=\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

وتمثل المعادله $E=\frac{P^2}{2\mu r^2}$ التعبير التقليدي للطاقه الحركيه للدوار الصلد وبالتعويض عن الزخم الزاوي وعزم القصور الذاتي من المعادلات اعلاة نحصل على معادله الطاقه الدورانيه المسموح بها مقاسه بالجول او الارك.

حيث ان h=ثابت بلانك= $6.63*10^{-27}$ ارك.ثانيه

$$E=\frac{J(J+1)\ \hbar}{2I}=\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

= $6.63*10^{-34}$ جول.ثانيه

J= رقم كم الدوران ويأخذ قيم موجبه صحيحه (J=0,1,2,3,.....)

في موضوع الطيف نهتم بحساب الفرق في قيم الطاقه بين كل مستويين او التردد او العدد الموجي للشعاع الممتص او المنبعث كنتيجه للانتقال بين مستويات الطاقه وتعطى العلاقه هذة الكميات كالاتي:

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}(Hz)$$

$$\Im=\frac{\Delta E}{hc}(cm^{-1})$$

وتعتبر اكثر وحدات الطاقه شيوعا هي وحدة cm^{-1} ويمكن كتابه طاقة المستوي الواحد كما يلي :

$$J\varepsilon=\frac{EJ}{hc}=\frac{h}{8\pi^2 Ic}J(J+1)cm^{-1}$$

ويمكن التعويض عن الكميه $\frac{h}{8\pi^2 IC}$ بالثابت B(ثابت الدوران) الذي يقاس بوحدة cm^{-1} وتصبح معادله حساب طاقه المستوى بدلاله العدد الموجي بالشكل التالي:

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

وعند التعويض عن J= 3,2,1,0,.....في المعادله اعلاة نحصل على قيم الطاقه للمستويات الدورانيه المختلفه:

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

J=0,ε=0

J=1,ε=2B

J=2,ε=6B

J=3,ε=12B

تختلف قيم طاقه المستويات الدورانيه من جزئ الى اخر بسبب:

1-اختلاف قيمه عزم القصور الذاتي I

2-اختلاف قيم ثوابت الدوران B

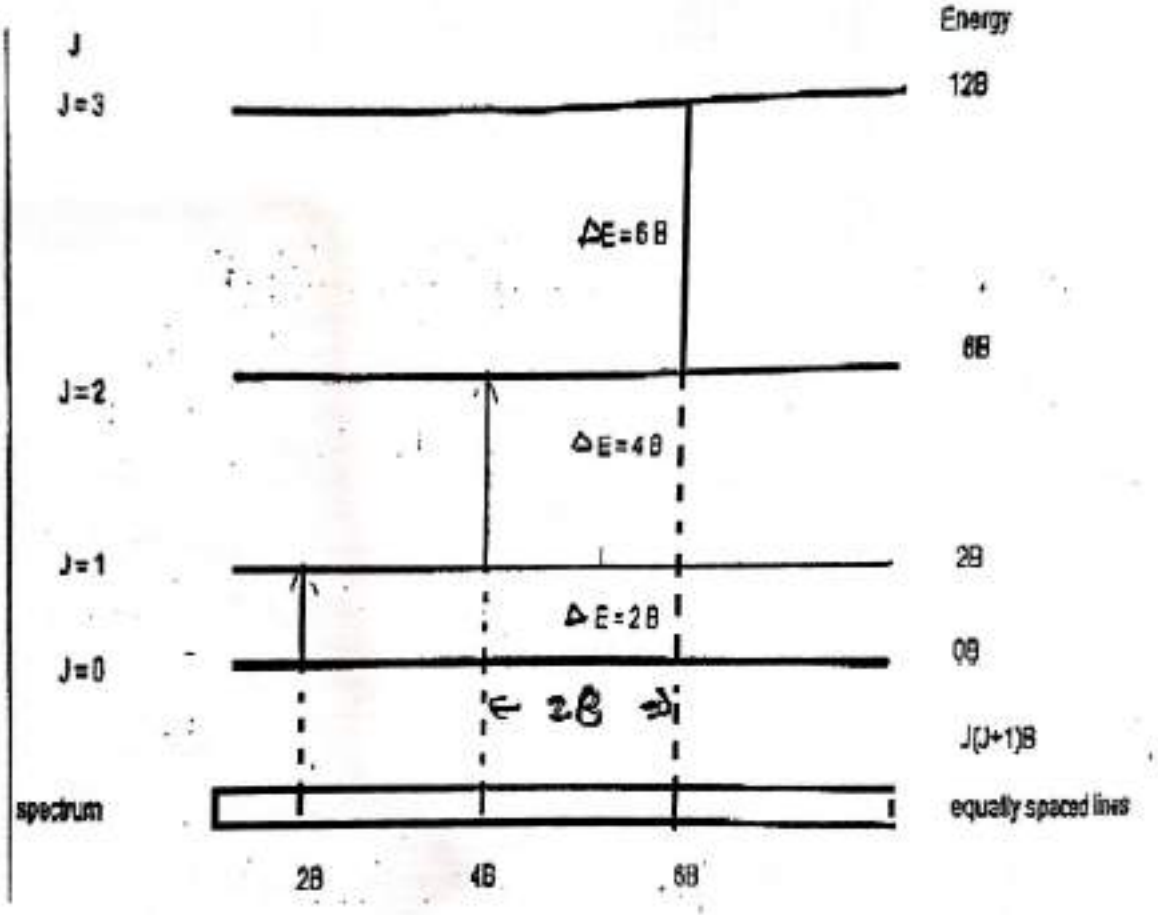
وعند رسم مخطط مستويات الطاقه الدورانيه يلاحظ بان الفرق بين خطين طيفين متجاورين مساو لـ2B لان الانتقالات بين مستويات الطاقه تحدث ضمن قواعد معينه يطلق عليها قواعد الاختيار (Selection rules)حيث يكون التغير في قيم $\Delta J = \mp 1$ (+1 للامتصاص,-1 للانبعاث)اي ان الانتقالات تكون محددة.

ملاحظه:لاتوجد طاقه نقطه الصفر بالنسبه لمستويات الدوران (بعكس الاهتزاز),وهذايعني ان الخط الاول في طيف الدوران يظهر عند القيمه 2B وعندما تمتص الجزيئه كميه اخرى من الطاقه فانها تنتقل من J=1 الى J=2 لذا فان العدد الموجي ($\bar{\upsilon}$)او الفرق بالطاقه($\Delta\varepsilon$) لهذا الانتقال $1 \rightarrow J = 2$ يساوي ..... $\bar{\upsilon}_{J=1\rightarrow 2} = \varepsilon J^2 - \varepsilon J^1 = 6B - 2B = 4Bcm^{-1}$

الشكل التالي يوضح مستويات الطاقه الدورانيه:

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

يطبق على كل مستوى



الشكل يوضح مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموح بها بين مستويات الطاقة للدوار الصلد ويظهر الطيف الناتج عن هذة الانتقالات أسفل الشكل .

تطبيقات في حساب طول الأصرة وعزم القصور الذاتي والطاقة :-

مفهوما فيزيا مضى ان الفرق في الطاقة بين كل مستويين من مستويات طاقة الدوران (J) يمثل خطاً واسعاً في الطيف الناتج - وان هذا الخط يكون مفصولاً عن الخط الذي يليه بمسافة ثابتة مقدارها 2B - ومن معرفة الفرق بين كل خطين متتاليين لتمكن من حساب قيمة B و I وبالتالي r - وسوف نحاول بالأمثلة الآتية :-

مثال (1) :- أحسب الكتلة المختزلة M وعزم القصور الذاتي لجزيئة $H^{35}Cl$ باستعمال متوسط المسافة البينية $1.275\ \text{Å}$ علماً بأن أصغر قيم J (الرقم الزاوي) والطاقة E المطلوبة هي $1\ \text{J}$ على التوالي - علماً بأن الأوزان الذرية للكلور والهيدروجين هي 35 و 1 غم مول$^{-1}$ على التوالي

الحل :-

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-3}\ \text{kg·mol}^{-1})(35 \times 10^{-3}\ \text{kg·mol}^{-1})}{[(1 + 35) \times 10^{-3}\ \text{kg·mol}^{-1}](6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})}$$

$$\mu = 1.626 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

$$I = \mu r^2$$

$$= (1.626 \times 10^{-27}\ \text{kg})(1.275 \times 10^{-10}\ \text{m})^2$$

$$= 2.644 \times 10^{-47}\ \text{kg·m}^2$$

$$P = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{2}\,\frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{Js})}{2\pi}$$

$$= 1.491 \times 10^{-34}\ \text{Js}$$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{Js})^2 (2)}{8\pi^2 (2.644 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2)}$$

$$= 4.2 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

P ← الزخم الزاوي

M ← الكتلة المختزلة

J ← العدد الكمي

r ← المسافة

مثال (2)

يحتوي أول أكسيد الكربون الطاقة في منطقة الماكروويف وتردد الطيف عند 1.152×10^{11} Hz مكاسر تز وتعزى هذا الامتصاص الى الانتقال $J=0 \rightarrow J=1$ أحسب الطاقة البينية ٢ وعزم التصور الذاتي لـ CO

الحل:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1.152 \times 10^{11}}{3 \times 10^{8}} = 3.84\ cm^{-1}$$

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

$$3.84 = 2B$$

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

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

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B c} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ J.s)}{8(3.142)^2 (3 \times 10^{8}\ m.s^{-1})(192\ m^{-1})}$$

$$= 1.45 \times 10^{-42}\ kg.m^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(12 \times 10^{-3}\ kg.mol^{-1})(16 \times 10^{-3}\ kg.mol^{-1})}{[(12+16) \times 10^{-3}\ kg.mol^{-1}](6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1})}$$

$$= 1.133 \times 10^{-26}\ kg$$

$$I = \mu r^2$$

$$1.45 \times 10^{-35} = 1.138 \times 10^{-26} r^2$$

$$r = 0.3569 \times 10^{-9}\ m$$

شدة خطوط الطيف :

تعتمد شدة خطوط الطيف على:

1-تعداد المستويات
2-احتماليه الانتقال

بولتزمان / الانتقال يكون مستوى عالي الى مستوى واطئ او من مستوى واطئ الى مستوى عالي

تعداد المستويات: باستخدام قانون التوزيع لبولتزمان الذي ينص على ان عدد الجزيئات في المستوى الطاقي الاعلى يساوي عددها في المستوى الطاقي الاوطأ مضروبا بالداله ($e^{-\Delta E/KT}$) وبذلك يمكن تحديد عدد الجزيئات في المستويات الطاقيه المختلفه

$$N_J = N_o e^{-\Delta E/KT}$$

$$\frac{N_J}{N_o} = e^{-\Delta E/kT}$$

N_J= عدد الجزيئات في مستوى الطاقه الاعلى

N_o= عددالجزيئات في مستوى الطاقه الاوطى

K= ثابت بولتزمان = (R\N)(ثابت الغاز /عدد افوكادرو) = $\frac{8.314*10^{7} erg.deg^{-1}.mol^{-1}}{6.023*10^{23} mol^{-1}}$

$1.38*10^{-23}$ جول .مطلقه N^{-1}= عدد افوكادرو

T= درجه الحرارة الغرفه(بحيث زيادة درجه الحرارة تقلل قيمه المقام وبالتالي تزداد قيمه الحد الايمن من المعادله اي تزداد نسبه التوزيع في المستويات ذات الطاقه الاعلى)

ΔE = الفرق بين NJ-No(اي كلما ازداد الفرق في الطاقه ازداد عدد الجزيئات في المستوى الاوطأ لان ΔE سوف تزيد من قيمة الدالة e(عند ثبوت درجه الحراره)

ويوجد عامل مهم وهو احتماليه وجود انحلال في مستويات الطاقه والمقصود بالانحلال وجود مستويين او اكثر من مستويات الطاقه بنفس قيمه الطاقه وتستخدم الاصطلاحات الاتيه :مستويات الانحلال المضاعفه والثلاثيه لتشير الى وجود 2,3 مستويات للطاقه بنفس القيمه العددية وكنتيجه للانحلال فان MJ=2J+1 *هذا القانون لحساب مستويات الانحلال*

احتماليه الانتقال: يعتمد انتقال الطاقه على قابليه الجزيئه على تأثرها مع الشعاع الكهرومغناطيسي .اذا امتلكت الجزيئه عزما متذبذبا ولولفترة قصيرة تكون قادرة على التأثر مع المجال الكهرومغناطيسي.

الدوار غير الصلد : Non-rigid Rotor

الدوار الصلد يمثل حقيقه الجزيئه حيث يظهر تأثير المط الذي يحصل في الاصرة والذي يضاد بواسطه ثابت قوة الاصرة ويؤثر هذا المط على عزم القصور الذاتي لذلك يجب تصحيح معادله طاقه الدوران للدوار الصلد بأدخال حد جديد يشتمل على ترددالاهتزاز وبذلك يصبح تأثير المط المركزي أكثر أهميه عند قيم J العاليه اي ان طول الاصرة تزداد بزيادة J ويفسر ذلك على اساس زيادة سرعه الجزيئه ذات الذرتين تزيد من القوة الطاردة المركزية التي تسبب ابعاد الذرتين عن بعضها.

$Er=BJ(J+1)$.....(1)

$Er=BJ(J+1)-DJ^{2}(J^{2}+1)$.....(2)

تمثل المعادله الاولى الطاقه الدورانيه للدورار الصلد , اما المعادله الثانيه الطاقه الدورانيه للدوار غير الصلد بعد ادخال عامل اوثابت التشويه المركزي (D) الناتج عن مط الاصرة ويلاحظ انه كلما كانت طاقه الدوران اعلى كان التأثير اكبر حيث يزداد عزم القصور الذاتي وتقل قيمه B(اي ان D يعتمد على عزم القصور الذاتي وعلى مطاطيه الاصرة فكلما كانت الاصرة اكثر صلابة كان تأثير القوة المركزيه و(D)اقل ويمكن حساب ثابت التشويه من العلاقة التالية : $D=\frac{4B^{3}}{W^{2}}$

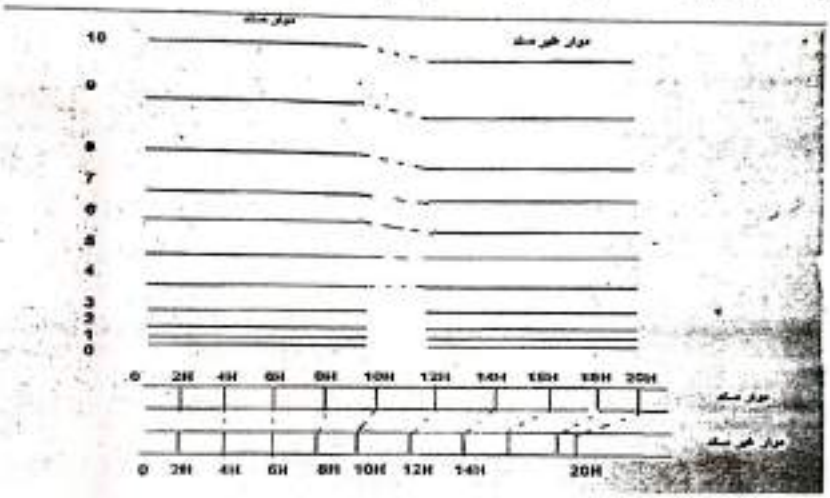
هنالك علاقه رياضية تربط بين تردد الاهتزاز للجزيئه او الاصرة وثابت القوة والكتلة المختزلة .

$W=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

حيث ان ϖ = تردد الاهتزاز

K= ثابت القوة (يتناسب طرديا مع التردد)

μ = المختزله الكتله (تتناسب عكسيا مع التردد)



الشكل يوضح تاثير التشوية المركزي والتغير في مستويات الطاقه الدورانية وطيف الدوران عند التحول من الدوار الصلد(جزيئة صلدة ذات ذرتين) الى الدوار غير الصلد (جزيئه غير صلدة)

دراسة بعض التأثيرات على طيف المايكرويف

هناك تأثيرات اخرى غير تأثير مط الاصرة الذي يعتبر مهما وذا تأثير على المستويات الدورانية:

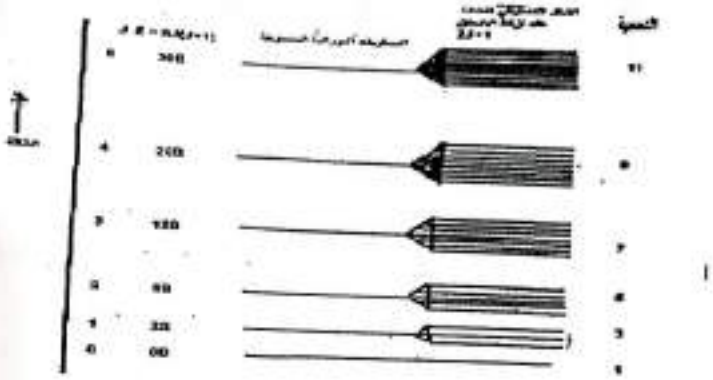
1- ظاهرة شتارك Strak Effect

2-تأثير الاستبدال النظائري Isotopic Substition Effect

3- تأثير الحركه المغزلية للنواة والالكترون على المستويات الدورانية

1- ظاهرة شتارك Stark Effect

تعتبر هذة الظاهرة احدى التطبيقات المهمه في تقنيه المايكرويف حيث تطلق ظاهرة شتارك على التغيرات التي تحدث في الاطياف في جميع مناطق التردد عند استخدام المجال الكهربائي حيث يسلط المجال الكهربائي اما بصورة عمودية او موازية على خط الشعاع المار عبر النموذج الغازي خلال عملية مسح الطيف وهذا يؤدي الى انفصال مستويات الطاقة المكممة الى عدد من المستويات الفرعية ويعتمد هذا الانتقال على عزم ثنائي القطبين.ويؤدي المجال الكهربائي الى فصل هذة المستويات المحددة بقيم (J) الى (MJ) من المستويات حيث ان (MJ=2J+1) ويمكنها ان تاخذ القيم MJ=0,,1,,2,,3..... ويمكن توضيح انفصال المستويات عند تطبيق المجال الكهربائي بالشكل الاتي :



الشكل يوضح انفصال المستويات عند تطبيق المجال الكهربائي

وهذة الظاهرة تعتبر من افضل الطرق لقياس عزم ثنائي القطبين للاسباب التاليه :

1- يتم القياس في الطور الغازي حيث يتم اهمال قوى التجاذب بين الجزيئات

2-الدقه العاليه

3- لاتحتاج الى ضبط الحرارة بدقة

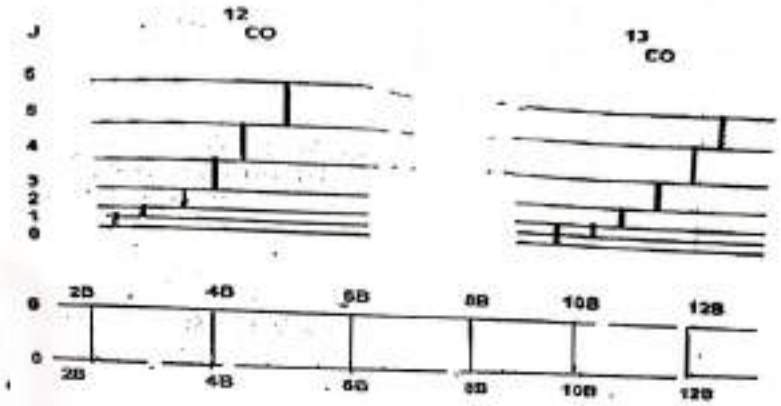
4- قياس العزوم الصغيرة جدا

ان انفصال الخطوط الناتجه من شتارك تعتمد على قيمه J حيث يساعد في تفسير اطياف المايكروويف المعقدة وذلك لان هذة الاطياف تعطي قيمه J لكل خط مباشر

(2) تأثير الاستبدال النظائري :

النظائر: هي ذرات متساوية في العدد الذري لكنها تختلف فيما بينها بعدد النيوترونات مثل الهيدروجين له نظيرين

وعند استبدال ذرة معينه في الجزيئه بنظيرها فأن المسافه البينيه (طول الاصرة) لايتغير لكن التغير يحصل في الكتله المختزلة وبذلك تتغير قيمه عزم القصور الذاتي وكذلك قيمه B.. وعند دراسة الطيف لجزيئة $^{13}CO,^{12}CO$ يحصل زيادة في الكتلة ونقصان في قيمة B وينعكس هذا على التغير على مستويات الدوران في الجزيئة كما في الشكل التالي .



تأثير الحركة المغزلية للنواة والالكترون على المستويات

يمتلك كل من النواة والالكترون خواصا مغناطيسيه وخواصا كهربائية للجزيئات في الحاله المستقرة ويحذف تأثير المجال المغناطيسي الناتج عن حركة الالكترونات بسبب كون عددها زوجيا في الحاله المستقرة عدا الجزيئات التي تمتلك عددا فرديا مثل(ClO,NO,NO2) حيث ان هذا الالكترون يمتلك حركة مغزلية تمكنه من الازدواج مع المجال المغناطيسي النووي مما يعطي فجوة في الطاقه تمثل مقدار امتصاص او انبعاث الاشعاع في منطقة المايكرويف.

اجهزة قياس طيف المايكرويف

يتألف جهاز القياس من الاجزاء التاليه:

1- مصدر الاشعاع وهو الكلايسترون 2- مصدر كهربائي 3- جهاز مسح التردد لتغير التردد في المدى المطلوب

4- خليه النموذج 5- جهاز كشف ومسجل

نعزى دقه القياس في المايكرويف الى استخدام الكلايسترون الذي يبعث اشعاعا ذا مدى تردد ضيق (شعاع احادي الموجة)

تطبيقات طيف المايكرويف :

1- دراسه الاستبدال بالنظائر والتي تمثل احدى الطرق الدقيقة في حساب الكتلةالذريه .

2- تأثير شتارك يساعد في حساب قيم عزم لنائي القطبين للجزيئه .

3-دراسة التركيب الجزيئي في الحالة الغازية اما الحالة الصلبة فيمكن دراستها باستخدام الاشعة السينية

4- دراسة التحور الايزومري وطيف الانقلاب والدوران الداخلي وهندسه الجزيئات .

5- دراسة حيود الجزيئة عن شرط الدوار الصلد عن طريق حساب ثابت التشوية (D)