* محاضرة (2)

مطيافية الموجة الصغرى (المايكروويف)

• موجات المايكروويف: هي احد انواع الموجات الكهرومغناطيسية ومن الموجات الكهرومغناطيسية: موجات الراديو، الاشعة فوق البنفسجية واشعة كاما وغيرها وتقع بين منطقتي الامواج الراديوية والاشعة تحت الحمراء.

* ولموجات المايكروويف الكثير من التطبيقات في الحياة ولعل اهمها مايتعلق بالذرات

* تستعمل لدراسة الأطياف الدورانية للجزيئات التي يجب ان تتصف بما يلي

1 - ان تمتلك المادة عزم ثنائي القطبية 2 - ان تكون المادة في الحالة الغازية

حيث يؤدي ذلك الى تقليل القوة البينية بين الجزيئات

◀ في الحالة السائلة نلاحظ وجود تشويش او اعاقة الحركة الدورانية الناتجة عن التداخلات الجزيئية ويمكن التخلص منه عن طريق تقليل القوى البينية او انعدامها من خلال قياس المادة في الحالة الغازية المثالية.

■ شروط يجب ان تتوفر في خلية القياس لطيف المايكروويف:

1 - ان تكون الخلية طويلة (1 متر) لضمان تصادم اكبر عدد ممكن من الجزيئات بالاشعة

2 - يمكن تسخين الخلية الى درجات حرارة مختلفة لضمان تحول المواد السائلة الى غازية

3 - يمكن تفريغ الخلية قدر الامكان من الجزيئات التي مرغوب بها.

◀ يمكن من طيف الدوران دراسة الجزيئات الغير متنافرة التي تمتلك عزم ثنائي القطبين مثل جزيئة HCl
اما الجزيئات التي لاتمتلك عزم ثنائي القطبين فلايمكن دراستها في هذه المنطقة مثل CH_4, CCl_4, N_2, H_2, O_2

الدوار الهلد

■ هناك ثلاث انواع من الدوران للجزيئة الثنائية :

1- دوران الجزيئة حول محور الأهرة

2- دوران نهاية بعد النهاية بشكل افقي

3- دوران نهاية بعد النهاية بشكل عمودي

الدوار الهلد :- هي الجزيئة الكيميائية التي تحافظ على طول الأهرة الكيميائية اثناء الدوران على عكس الدوار غير الهلد.

◀ يعتبر نموذج الدوران الهلد نموذج افتراضي ليس له مرونه وان المسافة بين الذرتين لايتغير مع دورانه وهذا الافتراض تقريبي لأن الدوران يسبب ابتعاد الذرتين عن بعضها بسبب زيادة القوة الطاردة

الدوار غير الهلد / حيث يلاحظ في هذا النوع زيادة طول الأهرة يؤدي الى زيادة عزم القطور الذاتي بسبب نقصان الطاقة الدورانية

قوانين الدوار الصلد (صلبة)

$1-I=\sum M_i r_i^2$	$6-P=\sqrt{J(J+1)}\hbar$
$2-I=M_1r_1+M_2r_2$	$7-\hbar=\frac{h}{2\pi}$
$3-I=\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)r^2$	$8-\nu=\frac{\Delta E}{h}$
$4-M=\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)$	$9-\bar{\nu}=\frac{\Delta E}{hc}$
$5-I=Mr^2$	$10-E=\frac{h}{8\pi^2Ic}J(J+1)$ ← (مستوى اول)
	$11-E_J=BJ(J+1)$ ← (مستويات اخرى)
	$12-B=\frac{h}{8\pi^2Ic}$

I : عزم القصور الذاتي ($kg\cdot m^2$)

r : المسافة (A)

M : الكتلة المختزلة (kg)

h : ثابت بلانك

J : رقم كم الدوران و يأخذ قيم صحيحة موجبة ($J=0,1,2,3,\dots$)

P : الزخم الزاوي (ك.ل)

ν : التردد (Hz)

$\bar{\nu}$: العدد الموجي (cm^{-1})

c : سرعة الضوء

B : ثابت الدوران (cm^{-1})

E : طاقة (ك ل)

$J=0,\ E=0$
$J=1,\ E=2B$
$J=2,\ E=6B$
$J=3,\ E=12B$

- تعتبر اكثر وحدات الطاقة شيوعاً هي وحدة (cm^{-1})

☒ تختلف قيم طاقة المستويات الدورانية من جزيء الى اخر بسبب:

1 - اختلاف قيم عزم القصور الذاتي I

2 - اختلاف قيم ثوابت الدوران B

ملاحظة / لا توجد طاقة نقطة الصفر لمستويات الدوران .

مثال (1) / احسب الكتلة ~~[illegible]~~ المختزلة وعزم القصور الذاتي لجزيئة HCl بأستعمال متوسط المسافة البينية $1.275\ A^\circ$ ثم احسب الزخم الزاوي والطاقة للمستوى $J=1$ علماً بأن الاوزان الذرية لكل من H, Cl هي 1 / 35 غم/مول ← نحولها الى kg

الجواب /

1 - $$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(1\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1})(35\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1})}{[(1+35)\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}]\times(6.022\times10^{23}\ mol^{-1})}$$

$$\mu = 1.626\times10^{-26}\ kg$$

2 - $$I = \mu_1 r^2 \Longrightarrow I = (1.626\times10^{-26}\ kg)(1.275\times10^{-10}\ m)^2$$

$$I = 2.644\times10^{-47}\ kg\cdot m^2$$

3 - $$P = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar \Longrightarrow P = \sqrt{1(1+1)}\ \frac{6.626\times10^{-34}\ J\cdot sec}{2\pi}$$

$$P = \sqrt{2}\ \frac{6.626\times10^{-34}}{2\pi} \Rightarrow P = 1.491\times10^{-34}\ J\cdot s$$

4 - $$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \Longrightarrow = \frac{(6.626\times10^{-34}\ J\cdot sec)^2\times(2)}{8\pi^2(2.644\times10^{-47}\ kg\cdot m^2)}$$

$$E = 4.2\times10^{-22}\ J$$

مثال (2)/ يمتص أول أوكسيد الكاربون الطاقة في منطقة
المايكروويف فيظهر الطيف عند 1.153×10^{5} m^{-1} ميكاميتر ويزيد
هذا الامتصاص الى الانتقال J = 0 الى J = 1 احسب
المسافة البينية r وعزم القصور الذاتي I لـ CO.

العل/

$$\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{1.153\times10^{5}\times10^{6}}{3\times10^{8}} = 3.84 \text{ cm}^{-1}$$

العدد الموجي بنفس الطاقة

$$E = 2B \Rightarrow 3.84 = 2B \Rightarrow B = \frac{3.84}{2} = 1.92 \text{ cm}^{-1}$$

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

①

$$I = \frac{(6.626\times10^{-34}\ J\cdot s)}{8(3.14)^2(3\times10^{8}\ m\cdot s)(1.92\times10^{2}\ m^{-1})} \Rightarrow I = 1.45\times10^{-42}\ kg\cdot m^2$$

تعطيض بالمول

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \mu = \frac{(12\times10^{-3})(16\times10^{-3})\ kg\cdot mol^{-1}}{[(12+16)\ kg\cdot mol^{-1}](6.022\times10^{23}\ mol^{-1})}$$

$$\mu = 1.138\times10^{-25}\ kg$$

$$I = \mu r^2 \Rightarrow r^2 = \frac{I}{\mu} \Rightarrow r^2 = \frac{1.45\times10^{-42}}{1.138\times10^{-25}}$$

$$r = 0.3569\times10^{-9}\ m$$

شدة خطوط الطيف

تعتمد شدة خطوط الطيف على:

1- تعداد المستويات

2- احتمالية الانتقال

1- تعداد المستويات: باستخدام قانون التوزيع لبولتزمان الذي ينص على ان عدد الجزيئات في المستوي الطاقي الأعلى يساوي عددها في المستوي الطاقي الأوطأ مضروباً بالدالة $(e^{-\Delta E/kT})$

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-\Delta E/kT}$$

2- احتمالية الانتقال: يعتمد انتقال الطاقة على قابلية الجزيئة على تأثرها مع الشعاع الكهرومغناطيسي. اذا امتلكت الجزيئة عزماً متذبذباً ولو لفترة قصيرة تكون قادرة على التأثر مع المجال المغناطيسي.

k : ثابت بولتزمان

T : درجة حرارة الغرفة (زيادة درجة الحرارة تزيد من نسبة التوزيع في المستويات ذات الطاقة الأعلى)

ΔE : الفرق بين $N_J - N_0$ (كلما ازداد الفرق في الطاقة ازداد عدد الجزيئات في المستوى الأوطأ)

* يوجد عامل مهم وهو احتمالية وجود انحلال في مستويات الطاقة والمقصود بالانحلال وجود مستويين او اكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة.

الدوار غير الطلد

D : ثابتة التشوهية

ω : تردد الاهتزاز

1- $E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)$

2- $D = \frac{4B}{\omega^2}$

3- $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ← تربط بين تردد الاهتزاز وثابت القوة والكتلة المختزلة

دراسة بعض التأثيرات على طيف الهايدروجين

تؤثر على المستويات الذرية

1- ظاهرة شتارك
2- تأثير الاستبدال النظائري
3- تأثير الحركة المغزلية للنواة والالكترون

1- ظاهرة شتارك: تطلق ظاهرة شتارك على التغيرات التي تحدث في الأطياف في جميع مناطق الترددات عند استخدام المجال الكهربائي حيث يسلط المجال الكهربائي امابصورة عمودية اوموازية على خط الشعاع المار عبر النموذج الفازي خلال عملية مسح الطيف وهذا يؤدي الى انفصال مستويات الطاقة المتحمة الى عدد من المستويات الفرعية ويعتمد هذا الانتقال على عزم ثنائي القطبين

■ هذه الظاهرة تعتبر من افضل الطرق لقياس عزم ثنائي القطبين للاسباب التالية:

1- يتم القياس في الطور الفازي حيث يتم اهمال قوى التجاذب بين الجزيئات
2- الدقة العالية
3- لاتحتاج الى ضبط الحرارة بدقة
4- قياس العزوم الصغيرة جداً

2- تأثير الاستبدال النظائري

النظائر: هي ذرات متساوية في العدد الذري لكنها تختلف فيما بينها بعدد النيترونات

● عند استبدال ذرة معينة في الجزيئة بنظيرها فأن المسافة البينية لاتتغير لكن التغير يحصل في الكتلة المختزلة وبذلك تتغير قيمة عزم القصور الذاتي I وكذلك قيمة B

3- تأثير العزم المغزلي للنواة والإلكترون على المستويات

يمتلك كل من النواة والإلكترونات خواصاً مغناطيسية وخواص كهربائية في الحالة المستقرة ويحدث تأثير المجال المغناطيسي الناتج عن حركة الإلكترونات بسبب كون عدد ماز وجياً في الحالة المستقرة عدا الذرات التي تمتلك عدداً فردياً حيث ان هذا الإلكترون يمتلك حركة مغزلية تمكنه من الإزدواج مع المجال المغناطيسي النووي مما يعطي قفزة في الطاقة

■ يتألف جهاز قياس طيف الهايبروفين من الأجزاء التالية

1- مصدر الإشعاع (الكلايستون) 2- مصدر كهربائي

3- جهاز مسح التردد 4- خلية النموذج

5- كاشف 6- مسجل

تطبيقات طيف الهايبروفين

1- دراسة الإستبدال النظائري والتي تمثل احدى الطرق الرقيقة في حساب الكتلة الذرية

2- تأثير ستارك يساعد في حساب قيم عزم ثنائي القطبين للجزيئة

3- دراسة التركيب الجزيئي في الحالة الغازية

4- دراسة التحول الايزومري وطيف الإنقلاب والدوران الداخلي وصنعة الجزيئات

5- دراسة حيود الجزيئة عن طريق حساب ثابت التشويه (B)

الجوكر ١٩٢١