

## المفاهيم النظرية الأساسية Basic Theoretical Concepts

### 1:1 الأشعة الكهرومغناطيسية

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية، حسب الطول الموجي، (من الأقصر إلى الأطول) من أشعة جاما والأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء والموجات الميكرونية ثم موجات الراديو. والأشعة الكهرومغناطيسية ذات خاصية مزدوجة، الخاصية الموجية والخاصية الجسيمية. وقد فسر ماكسويل طبيعة الأشعة الكهرومغناطيسية على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة، طبقاً لنظرية ماكسويل، عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين **E & B** على التوالي، كما في الشكل (1). ويبين جدول (1) طاقة المناطق المختلفة من الأشعة الكهرومغناطيسية. سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز **C** وتساوي

$$C = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة  $\lambda$  (وهي المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد  $\nu$  (عدد الدورات في الثانية).

$$C = \lambda \nu \quad (1.1)$$

في القرن التاسع عشر أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتين وبلانك وبوهر أنه في كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيلاً من الجسيمات أو كمات **Quanta** (فوتونات) وتحسب طاقتها **E** من معادلة بوهر التالية

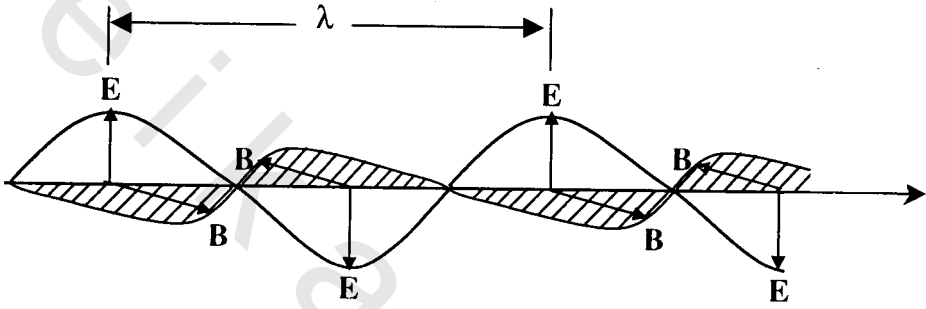
$$E = h \nu = \frac{h C}{\lambda} \text{ Joule} \quad (1.2)$$

حيث **h** ثابت بلانك =  $6.626 \times 10^{-34}$  جول ثانية

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنها بالجلول.

$$E \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) = \frac{28.6}{\lambda (\mu)} = 28.6 \times \frac{1000}{\lambda} (\text{nm})$$

$$E \left( \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) = \frac{119.7}{\lambda (\mu)} = 119.7 \times \frac{1000}{\lambda} (\text{nm})$$



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تتشرك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضا تشترك في ظاهرتي الانعكاس والانكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل التداخل والحيود والاستقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة على أن طبيعة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقة عن الأخرى.

الأشعة فوق البنفسجية هي الجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية الواقع بين الأشعة السينية والأشعة المرئية وتغطي المنطقة بين الطول الموجي 4-400 نانومتر وتنقسم إلى المنطقة القريبة من 400-200 نانومتر وذلك لقرها من منطقة الضوء المرئي والمنطقة البعيدة من 200-4 نانومتر. ويمتص الهواء الأشعة فوق البنفسجية البعيدة بسبب الرطوبة وبسبب

الانتقال الإلكتروني للأكسجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو. لذلك تستوجب دراسة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة استخدام تفرغ الهواء للتخلص من الرطوبة، لذا يطلق على هذه المنطقة منطقة التفريغ Vacuum. كذلك يمتص الزجاج الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من 300 نانومتر، لهذا السبب يستخدم الكوارتز في بصريات أجهزة القياس وخلايا العينات عند استخدامها لدراسة المنطقة البعيدة، نتيجة لذلك يطلق على هذه المنطقة منطقة الكوارتز. والمنطقة المرئية تغطي جزءا صغيرا فقط من الأشعة الكهرومغناطيسية وتقع بين الطول الموجي من 380 إلى 800 نانومتر تقريبا كما هو موضح في جدول (2).

جدول (1): مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما أشعة X الضوء الأشعة تحت الموجات الرنين الرنين  
 المرئي الحمر الميكرونية الإلكترونية النوي  
 والأشعة فوق المغناطيسي المغناطيسي  
 البنفسجية فوق  
 n.m.r. e.s.r.

إعادة ترتيب الجسيمات النووية	الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة	الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة	الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية	الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية	انعكاس غزل الإلكترون	انعكاس غزل النواة
$10^6$	$10^4 \text{ cm}^{-1}$	100	1	$10^{-2}$	العدد الموجي $10^8$	
10 nm	1 $\mu$	100 $\mu$	1 cm	10m	100pm	
$3 \times 10^{16}$ Hz	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^8$	التردد $3 \times 10^{18}$	
$10^7$ joules/mole	$10^5$	$10^3$	10	$10^{-1}$	$10^3$	$10^9$

جدول (2): الأطوال الموجية وترددات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الأشعة المرئية			الأشعة فوق البنفسجية				
الأحمر	الأصفر	الأزرق	UV القريبة	UV البعيدة	UV التفرغ		
800	700	600	500	400	300	200	100
الطول الموجي nm							
12500	14000	16000	20000	30000	50000	100000	
العدد الموجي $\text{cm}^{-1}$							
$4 \times 10^{14}$			$6 \times 10^{14}$	$10^{15}$		$3 \times 10^{15}$	
التردد (Hz)							

## 2:1 المطيافية الجزيئية Molecular Spectroscopy

تدرس المطيافية الجزيئية (للمستويات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية) التفاعل المتبادل بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمادة، ونظرية هذه المطيافية مبنية على فرضين لبوهر. تبعا لبوهر، يمكن أن تتواجد الجزيئات أو الذرات دون تغيير في طاقتها، (أي دون امتصاص أو انبعاث طاقة)، فقط في حالات معينة مستقرة. وطاقت هذه الحالات تأخذ قيما محددة فقط  $E_1, E_2, \dots, E_n$  وتعرف بنظام مستويات الطاقة.

عندما تمتص أو تبعث الجزيئات أو الذرات جزءا من الطاقة  $\Delta E$  فإنها تقفز من مستوى طاقة مستقر إلى مستوى آخر وتساوى الطاقة الممتصة أو المنبعثة ( $h\nu$ ) التغير  $\Delta E$  في أنظمة الطاقة. إذ امتصاص أو انبعاث الطاقة يحدث فقط عندما تكون الطاقة الممتصة أو المنبعثة مساوية الفرق في الطاقة بين المستويين.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.4)$$

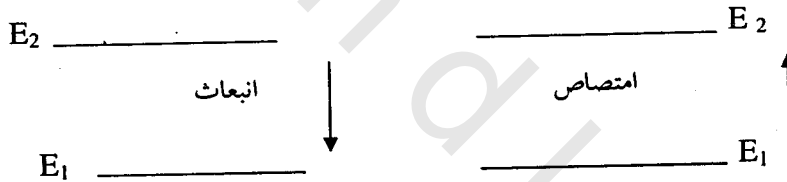
حيث C سرعة الضوء

$\lambda$  الطول الموجي

$\nu$  التردد

h ثابت بلانك ويساوي  $6.626 \times 10^{-34}$  جول ثانية

أي أن جميع الأطياف تنشأ نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة. وينشأ الطيف الجزيئي نتيجة التغير في الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكمات محددة  $h \nu$ . إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة  $E_1$  فيمكن إثارته إلى مستوى طاقة  $E_2$  إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها  $\Delta E/h$ ، يطلق على الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الامتصاص. أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة  $E_2$  إلى مستوى طاقة أقل  $E_1$ ، فإنه يبعث أشعة كهرومغناطيسية ترددها أيضا  $\Delta E/h$  ويطلق على الطيف في هذه الحالة طيف الانبعاث.



بالتعويض عن  $h, \nu, C$  بقيمها العددية في المعادلة (1.3) نحصل على

$$\Delta E \approx \frac{120000}{\lambda} \approx 120000 \nu^{-1} \quad (1.5)$$

حيث إن  $\Delta E$  معرفة بالكيلوجول لكل جزيء و  $\lambda$  بالنانومتر،  
 $1/\lambda = \nu^{-1} (\text{cm}^{-1})$  هي العدد الموجي وفي علم الطيف يطلق عليها عادة التردد. توجد علاقة خطية بين العدد الموجي والطاقة الإشعاعية.

حيث  $1 \text{ cm}^{-1}$  يكافئ

$$\begin{aligned} E &= [ 6.62 \times 10^{-27}(\text{ergs}) ] [ 3 \times 10^{10}(\text{cm/s}) ] [ 1(1/\text{cm}) ] \\ &= 1.9 \times 10^{-16}(\text{ erg/molecule}) \\ &= 1.99 \times 10^{-23}(\text{ joule/molecule}) \\ &= 2.86(\text{cal/mole}) \\ &= 1.24 \times 10^{-4}(\text{eV/molecule}) \end{aligned}$$

في التحويلات السابقة تستخدم العوامل التالية:

$$\begin{aligned} 1(\text{erg/molecule}) &= 2.39 \times 10^{-8}(\text{cal/molecule}) \\ &= 1 \times 10^{-7}(\text{joule/molecule}) \\ &= 6.2422 \times 10^{11}(\text{eV/molecule}) \\ \text{Avogadro's number, } N_0 &= 6,025 \times 10^{23}(1/\text{mole}) \\ 1(\text{cal}) &= 4.185(\text{joule}) \end{aligned}$$

يعد الطيف الجزيئي أكثر تعقيدا من الطيف الذري وذلك لأنه علاوة على حركة الإلكترونات في المدارات حول النواة فإن الذرات في الجزيء تدور حول مركز الكتلة، كما تهتز النوى على طول المحور الواصل بين مراكزها. عندئذ يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للجزيء تبعا لتقريب بورن - أوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation بمجموع الطاقات الإلكترونية  $E_e$  والاهتزازية  $E_v$  و الدورانية  $E_r$ .

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.6)$$

وقد أهملت الطاقة الانتقالية لصغرهما.

كل من هذه الطاقات مكماة (Quantized) أي أن لكل منهما كمية محددة تتناسب مع التردد، وأدت النتائج النظرية والتجريبية إلى العلاقة التالية.

$$E_e : E_v : E_r = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (1.7)$$

حيث  $m$  كتلة الإلكترون

$M$  كتلة النواة

فمثلا بالنسبة لجزء الهيدروجين ( $M \approx 900m$ )، المعادلة (1.7) تعطى

$$E_e : E_v : E_r = 1 : \frac{1}{30} : \frac{1}{900}$$

النتائج التجريبية لجزء الهيدروجين هي:

$$E_e \approx 10 \text{ ev} , E_v \approx 0.5 \text{ ev} , E_r \approx 0.015 \text{ ev}$$

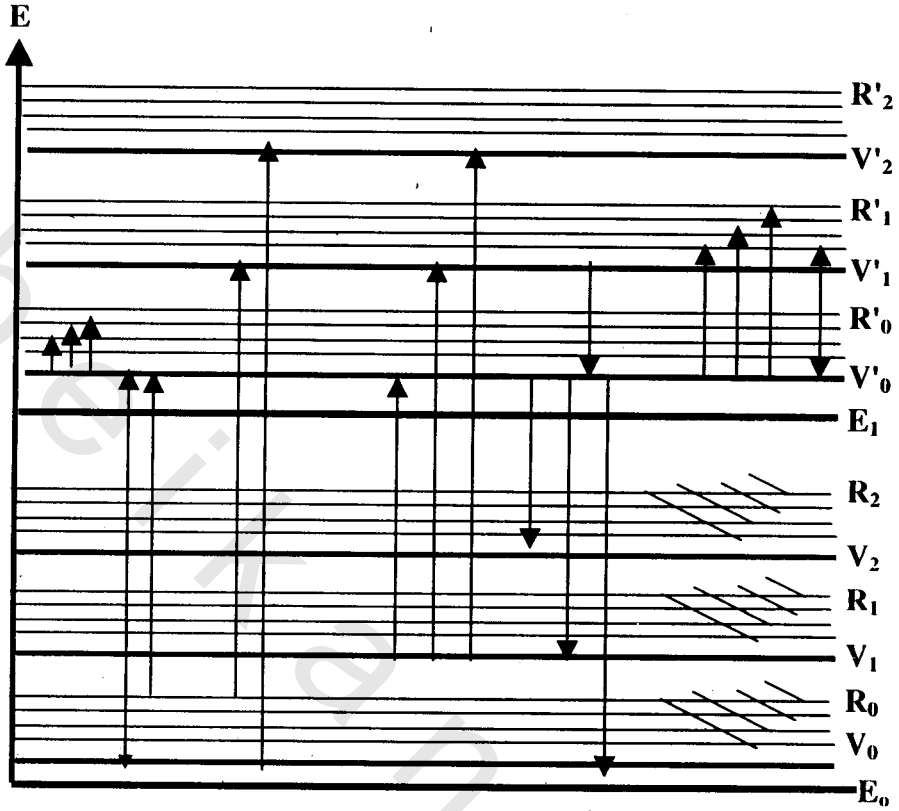
حيث إن

$$E_e : E_v : E_r = 1 : 1/20 : 1/700$$

وتوجد فروق واضحة بين الطاقات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (1.8)$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبيا فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى (  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و الأشعة تحت الحمراء البعيدة - الأشعة تحت الحمراء - الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (2) مستويات طاقة الجزيء.



شكل (2): مستويات الطاقة للجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.

### 3:1 مستويات الطاقة الدورانية Rotational Energy Levels

لتحديد حالات الطاقة المحتملة للدوار الصلب باستخدام نظرية الكم لابد من حل معادلة شرودنجر مع التعويض عن قيمة الكتلة  $m$  بالكتلة المختزلة  $\mu$  وعن طاقة الوضع بالصفر حيث لا توجد طاقة وضع للحركة الدورانية باعتبار أن الدوار صلد تماما، ومعادلة شرودنجر التي تعبر عن ذلك هي :



$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0 \quad (1.9)$$

حيث :  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \text{ثابت}$

الحلول وحيدة القيمة المحدودة والمستمرة توجد عند قيمة معينة E وهي :

$$E = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 I} \quad (1.10)$$

حيث J العدد الكمي الدوراني و I عزم القصور الذاتي للجزيء حول محور دورانه.

يتضح أن قانون الانتقاء للطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة هو :

$$\Delta J = \pm 1$$

من المعادلة (1.10) السابقة نجد أن  $E_0 = 0$

$$E_1 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.11)$$

يكون تردد الخط الدوراني الأول بالهرتز هو:

$$\nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I} \text{ Hz} \quad (1.12)$$

العدد الموجي له يساوى :

$$\bar{\nu}_r (\text{cm}^{-1}) = \frac{2h}{8\pi^2 I c} = 2 B \quad (1.13)$$

حيث

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.14)$$

و B تسمى ثابت الدوران.

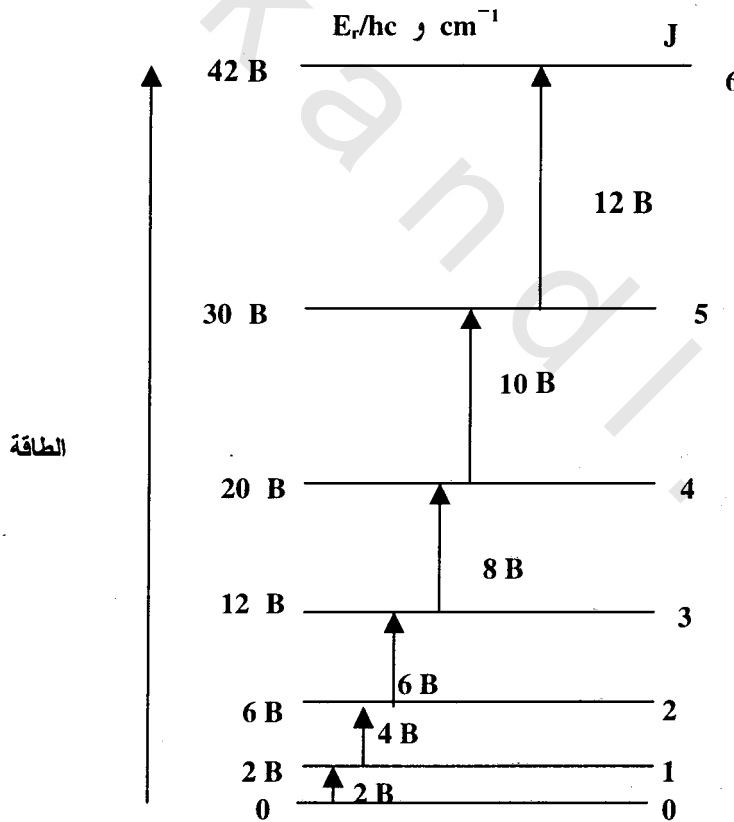
$$\frac{\Delta E}{h} = \nu \text{ Hz} \quad \text{جول}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{hc} = \nu^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

علما بأن:

باستمرارنا بنفس الطريقة للانتقالات الدورانية :  $J = 1 \rightarrow J = 2 \rightarrow J = 3$

نرى أن الطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية  $2B, 4B, 6B, \dots$  الخ مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية يساوي  $2B$ ، كما هو موضح بالشكل (3) ويتناسب هذا الفاصل عكسيا مع عزم القصور الذاتي. على هذا يمكن قياس عزم القصور الذاتي من الطيف الدوراني الخالص وكذلك أبعاد الجزيء، وحيث إن عزم القصور الذاتي  $I$  يكون دائما كبيرا فإن الطيف الدوراني يظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR.



شكل (3): مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموحة بينها لجزيء ثنائي الذرة صلب.

#### 4:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التذبذبية التوافقية. في هذه الحالة تحتل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته ( $\mu$ ) وإزاحته من موضع الاتزان تساوى التغير في المسافة بين النوى ( $r - r_e$ ). بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى  $V$  نحصل من معادلة شرودنجر التالية:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - v] \Psi = 0 \quad (1.15)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم (الحركة التوافقية)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - \frac{1}{2} Kx^2] \Psi = 0 \quad (1.16)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير موجودة لكل قيم  $E$  ولكن توجد فقط للقيمة التالية :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.17)$$

$h$  = ثابت بلانك

$E$  = الطاقة بوحدات الجول

$\nu_0$  = تردد الذبذبة الأساسية

$v$  = العدد الكمي التذبذي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة إلى الصفر و ( 0 ، 1 ، 2 ، 3 ، ... )

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدات  $\text{cm}^{-1}$  كالآتي:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.18)$$

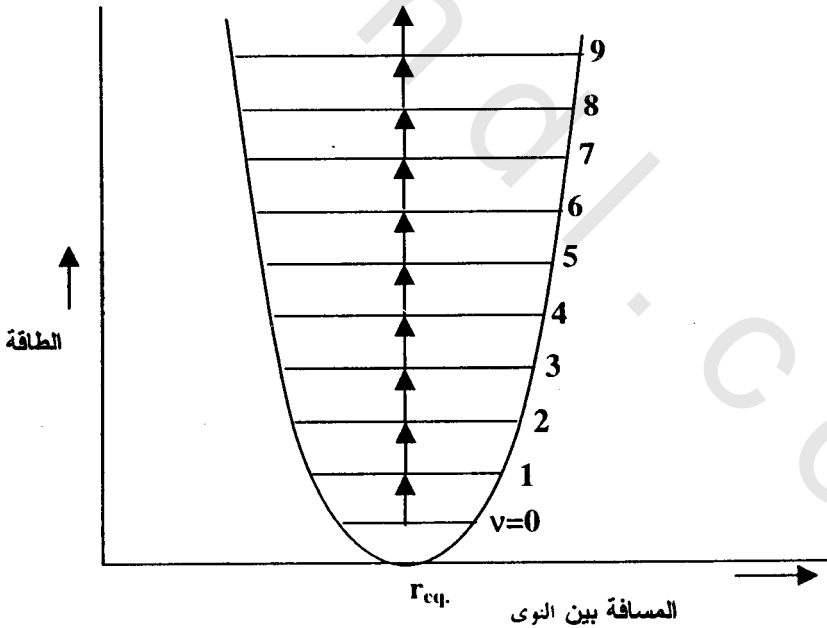
$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 0 = v \quad \text{وعندما}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 1 = v \quad \text{وعندما}$$

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 2 = v \quad \text{وعندما}$$

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو  $\Delta V = \pm 1$  كما في الشكل (4).

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي  $\nu_0$  وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل  $10^2$  أو  $10^3$ . تتزوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البندولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان بين  $\nu_0 \pm \nu_r$  يقعان بجوار  $\nu_0$ .



شكل (4): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

## 5:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزينات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزاً لاتوافقياً، ولا بد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة  $\times$  الإزاحة،  $F = -kx$ ]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها إلى حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات والانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلاً] ينشأ سلوك أكثر تعقيداً. يمثل الشكل (5) منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل). وقد اشتق مورس تعبيراً رياضياً يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function ويكتب على الصورة التالية:

$$E = D_{eq} \left[ 1 - \exp \left( a \{ r_{eq} - r \} \right) \right]^2 \quad (1.19)$$

حيث  $a$  ثابت للجزيء و  $D_{eq}$  تمثل طاقة التفكك. وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقي والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu X_e \quad (1.20)$$

بوحدة  $\text{cm}^{-1}$

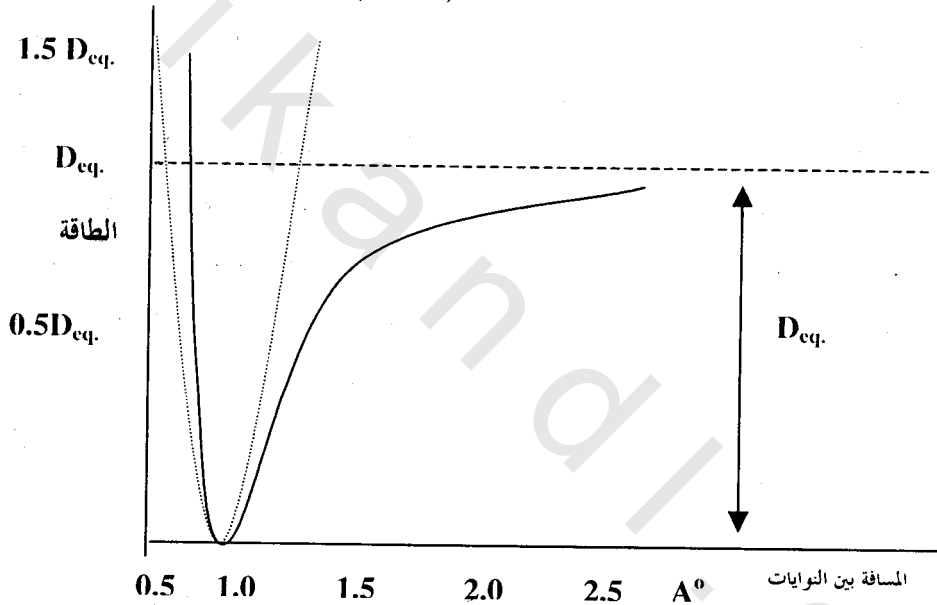
$$\epsilon_v = \frac{E}{hC} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\nu}_e X_e \quad (1.21)$$

حيث تمثل  $\bar{\nu}_e$  تردد الاهتزاز (معبرا عنها بالأعداد الموجية)،  $X_e$  ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة والتي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح  $(\nu + \frac{1}{2})$  كما في المعادلة التالية:

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu X_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu X_e \quad (1.22)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\epsilon_v = \bar{\nu}_e \left[ 1 - X_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \right] \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (1.23)$$



شكل (5): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة :

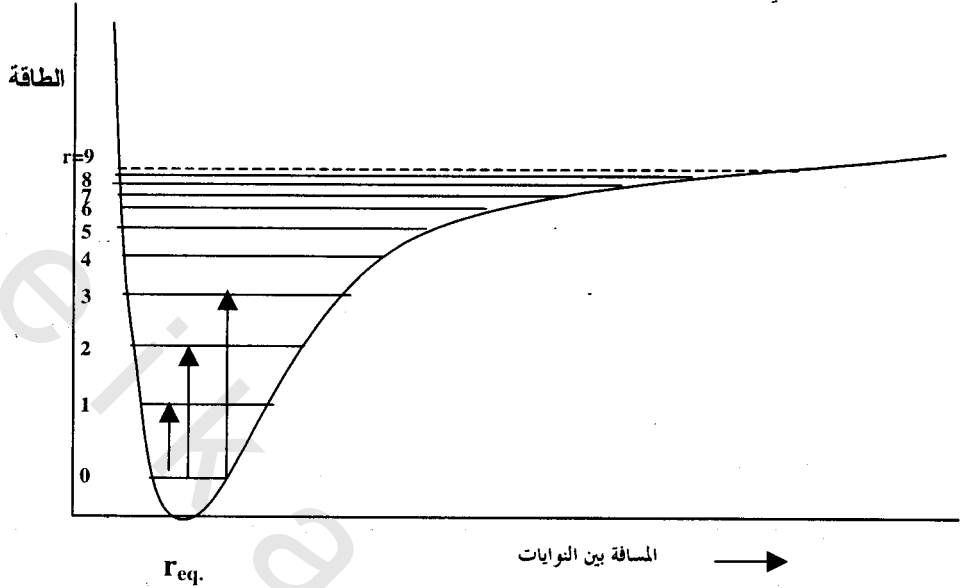
$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1}$$

وهي نفس المعادلة رقم (1.18) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجلول، نجد إنه يمكن كتابة:

$$\bar{\nu}_{osc} = \bar{\nu} e \left[ 1 - X_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \right] \quad (1.24)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى  $v$ ، لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى

$$v = 0 \text{ كالتالي:}$$



شكل (6) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم

أن قانون الانتقاء للمهتز التوافقي  $\Delta v = \pm 1$ ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا

القانون (كما هو موضح بالشكل 6) يصبح :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال

وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم

الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية أي عند  $v = 0$ . يمكن

حساب عدد الجزيئات في المستوى  $v = 1$  مقارنة بعددها في المستوى  $v = 0$  من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon hc}{KT}} \quad (1.25)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(\frac{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = \exp(-4.8) \cong 0.008$$

أي أن تعداد المستوى  $v = 1$  يساوي تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي  $v=0$ . يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى  $v = 1$  فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من  $v = 0$ ، ونعتبر أول ثلاث انتقالات تبدأ من  $v = 0$

1- في حالة الانتقال  $v = 1 \rightarrow v = 0$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta \epsilon_1 = \epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0} \quad (1.26)$$

$$= \left[ \left(1 + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e X_e \right]$$

$$- \left\{ \left(0 + \bar{v}_e - \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e X_e \right) \right\}$$

$$= \bar{v}_e (1 - X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.27)$$

2- في حالة الانتقال  $v = 0 \rightarrow v = 2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta \epsilon_2 = 2 \bar{v}_e (1 - 3X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.28)$$

3- في حالة الانتقال  $v = 0 \rightarrow v = 3$

$$\Delta v = +3$$



$$\Delta \varepsilon_3 = 3 \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.29)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال  $\Delta \varepsilon_1$  بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول First Overtone والتردد المضاعف الثاني Second Overtone على التوالي. إن قيمة  $X_e$  تساوى تقريبا 0.01، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاث  $\Delta \varepsilon_1$ ،  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تقع بالقرب من  $\bar{\nu}_e$ ،  $2\bar{\nu}_e$ ،  $3\bar{\nu}_e$  على التوالي. ونأخذ مثلاً على ذلك طيف HCl الذي يعطى امتصاصا قويا عند  $2866 \text{ cm}^{-1}$  وآخر ضعيفا عند  $5668 \text{ cm}^{-1}$  وآخر أضعف عند  $8347 \text{ cm}^{-1}$ . وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\bar{\nu}_e (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 \bar{\nu}_e (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3 \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\bar{\nu}_e = 2990 \text{ cm}^{-1} , X_e = 0.0174$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشربة الساخنة

Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v = 2 , v = 2 \rightarrow v = 3$$

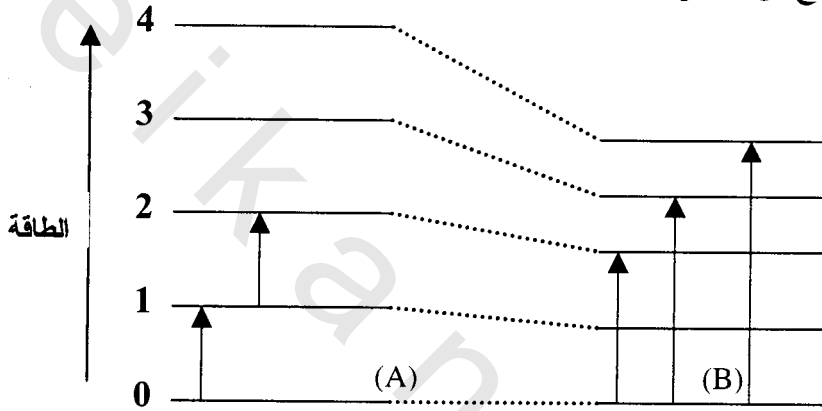
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كاف من الجزيئات في المستوى الاهتزازي  $v=1$  وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاصا ضعيفا و الانتقال إلى  $v=2$  يعطى بالعلاقة:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \nu'_e (1 - 4X_e) \quad (1.30)$$

يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وترداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة **Hot Bands**.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج المهمة مثل:

1- تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من الشكل (7).



شكل (7) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة:  
(A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.

2- لا يتحقق قانون الانتقاء  $\Delta v = \pm 1$  ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم  $\dots \pm 3, \pm 2, \pm 1$ . ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات  $2\nu_1, 3\nu_1$  نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3- وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر  $\nu_1 + \nu_2$  أو الفرق بينهما  $\nu_2 - \nu_1$ . ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة **Near IR**.

## 6:1 الطيف التذبذبي الدوراني للأشعة تحت الحمراء

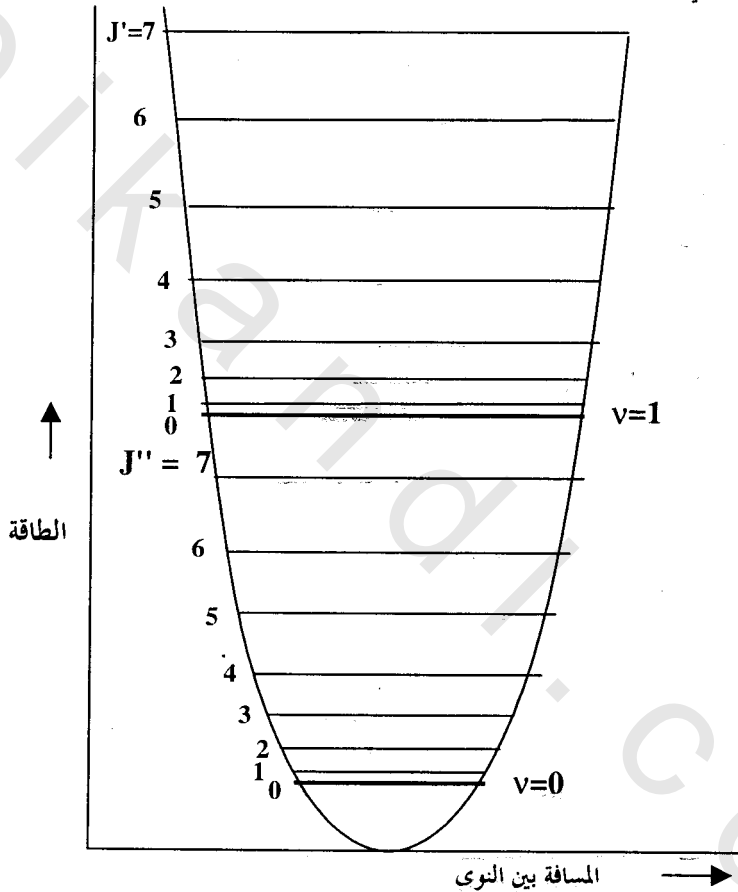
### Infrared Vibration - Rotation Spectra

يعبر عن تردد الأشربة في الطيف التذبذبي الدوراني بالمعادلة التالية :

$$\nu_{VR} = \Delta [ E_v + E_r ] / h \quad (1.31)$$

يمثل الشكل (8) مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية

للجزيء ثنائي الذرة.



شكل (8): مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.

تعطى الطاقة التذبذبية والدورانية الكلية للجزيء ثنائي الذرة (مع اعتبار أن

الاهتزاز توافقي وأن الدوران صلبد تماما) من المعادلة:

$$E_{vr} = (v + 1/2) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2I} J[J + 1] \quad (1.32)$$

إذا حدث انتقال بين مستويين ورمزنا لطاقة المستوى الأعلى منها  $E'_{vr}$  وللمستوى الأقل  $E''_{vr}$  نحصل على:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vr} &= E'_{vr} - E''_{vr} \\ &= h\nu_0 [v' - v''] + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \end{aligned} \quad (1.33)$$

بالنسبة للأشرطة الأساسية  $v' - v'' = 1$

إذا كانت

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2I} \quad (1.34)$$

عندئذ

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \quad (1.35)$$

يجب الآن أن نأخذ في الاعتبار الأساليب المحتمل أن تتغير بها أعداد الكم الدورانية حسب قانون الانتقاء:

$$\Delta J = 0 \quad \text{or} \quad \pm 1$$

أ- إذا كانت  $J' - J'' = 1$

بالتعويض عن  $J''$  في المعادلة السابقة نجد أن:

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + 2 B_0 h J' \quad (1.36)$$

حيث  $J' = 1, 2, 3, \dots$

ولا تساوى الصفر لأن ذلك يستلزم أن تكون  $J''$  سالبة .

ب- إذا كانت  $J' - J'' = -1$

بالتعويض عن  $J'$  نجد

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 - 2B_0hJ'' \quad (1.37)$$

حيث أن  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

— إذا كانت  $J' - J'' = 0$

وهذا لا يحدث إلا في حالات خاصة ونادرة لأن — كما ذكرنا سابقا — وجود طيف تذبذبي خالص يكون نادرا.

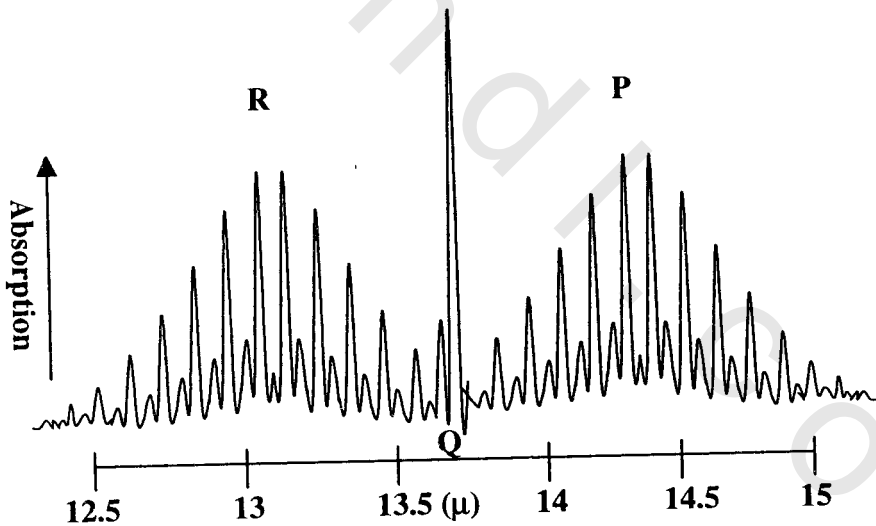
$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 \quad (1.38)$$

بجمع المعادلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + \frac{2h^2M}{8\pi^2I} = h\nu_0 + 2B_0hJ \quad (1.39)$$

M تحمل محل  $J'' + 1$  أو  $J' + 1$  ، حيث  $J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

أ- إذا عوضنا عن  $J = 0$ ، نحصل على انتقال تذبذبي غير مصاحب بأي تغير في عدد الكم الدوراني ويتكون خط مفرد قوى في منطقة الشريط التذبذبي الدوراني يطلق عليه خط الصفر أو الفرع Q كما هو موضح في الشكل (9).



شكل (9) : أفرع الأشرطة التذبذبية الدورانية.

ب- إذا أخذت  $J$  القيم الموجبة تتكون سلسلة من الخطوط تفصلها مسافات متساوية تقع على جانب التردد الأعلى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط الموجب أو الفرع  $R$ .

ج- إذا أخذت  $J$  القيمة السالبة تتكون سلسلة من الخطوط تقع في جهة التردد الأدنى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط السالب أو الفرع  $P$ .

ويمكن استخدام المعادلات السابقة في حالة الجزيئات متعددة الذرات.

### 7:1 مستويات الطاقة الإلكترونية - التذبذبية

#### Electronic-Vibrational Energy Levels

سبق أن ذكرنا أن الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة تعطى، حسب تقريب بورن-أوبنهايمر **The Born-Oppenheimer Approximation**، من العلاقة التالية:

$$E_{\text{mol}} = E_e + E_v + E_r \quad \text{جول} \quad (1.40)$$

وهذا يعنى أن الطاقات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية للجزيء لا تعتمد بعضها على البعض الآخر تماما. وسيظهر فيما بعد أن هذا التقريب ليس صحيحا لحد ما. ونحصل على التغير في الطاقة الكلية للجزيء من العلاقة:

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v + \Delta \varepsilon_r \quad (1.41)$$

وإذا أهملنا الطاقة الدورانية حيث إنها صغيرة لدرجة تصبح فيها تغيرات الطاقة الدورانية مهملة عند النظر في الانتقالات الإلكترونية. وبإهمال الطاقة الدورانية تصبح الطاقة للجزيء كما يلي:

$$E_{\text{mol}} = \Delta E_e + \Delta E_v \quad \text{جول} \quad (1.42)$$

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.43)$$

وحيث إن الطاقة التذبذبية تعطى من المعادلة التالية:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \quad (1.44)$$

حيث  $\bar{v}_e = 1/2\pi c \sqrt{k/u}$  و  $V$  عدد الكم التذبذي يأخذ القيم 0، 1، 2، ...، وعند التعويض عن  $\varepsilon_v$  نحصل على

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \varepsilon_e + \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \text{ cm}^{-1} \quad (1.45)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\begin{aligned} \bar{v} = & (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left[ \left(v' + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - x'e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \right] \\ & - \left[ \left(v'' + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - x''e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \right] \end{aligned} \quad (1.46)$$

حيث  $\bar{v}_e$  العدد الموجي لخط الطيف بمقلوب السنتمتر.

وتعتبر المعادلة السابقة صحيحة فقط بالنسبة للانتقالات التذبذبية التي ليس لها طاقة

دورانية أي بالنسبة للانتقالات  $J'' = 0$  إلى  $J' = 0$

التغيرات في عدد الكم التذبذي  $V$  نتيجة للانتقالات الإلكترونية ليست محددة

بقاعدة الانتقاء ويمكن أن تكون  $\Delta V$  عددا صحيحا موجبا أو سالبا.

ففي حالة الانتقال  $0 = v''$  و  $0 = v'$

$$\begin{aligned} \bar{v}_{00} = & (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left( \frac{1}{2} \bar{v}_e - \frac{1}{4} X'e \bar{v}_e \right) \\ & - \left( \frac{1}{2} \bar{v}_e - \frac{1}{4} X''e \bar{v}_e \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

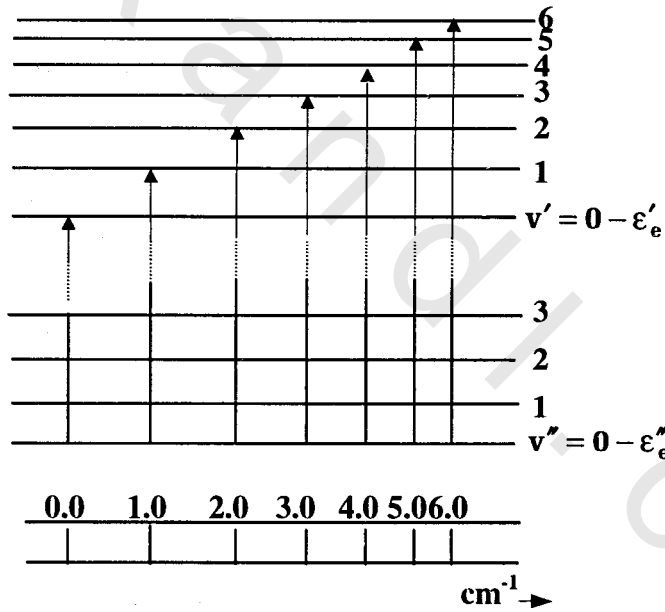
حيث إن  $\bar{v}$  أصبحت هنا  $\bar{v}_{00}$  و  $\bar{v}_{00}$  هي العدد الموجي للشريط (0,0) والذي

يكون في معظم الأحيان أكثر الأشرطة شدة. يوضح الشكل (10) التركيب التذبذي

للشريط المتكون خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضي  $v'' = 0$  إلى المستويات الأعلى.

إذا حصلنا على عدد من الخطوط (سنة خطوط) في الشريط فإننا نستطيع إيجاد قيم  $\bar{\nu}_e, X''e$  و  $\bar{\nu}_e, X'e$  والمسافات بين حالات الطاقة الإلكترونية ( $\epsilon'e - \epsilon''e$ ) وهكذا فإن دراستنا لطيف الشريط سيساعد ليس فقط في حساب قيم تردد الذبذبات  $\bar{\nu}_e$  وثابت اللاتوافق  $X''e$  للحالة الإلكترونية المستقرة **Electronic ground state** وإنما أيضا لقيمها ( $\bar{\nu}_e, X'e$ ) في الحالة الإلكترونية العليا (المثارة) **Electronic excited state** وتظهر أهمية هذه القيم عندما ندرك أن الحالة المثارة غير مستقرة ويظهر الجزيء في هذه الحالة لفترة قصيرة جدا يصعب إجراء قياسات معها بالطرق الاعتيادية. وطيف الشريط يعطى معلومات غنية حول قوة الرابطة لهذه الحالات.

وكما هو معروف بأن الجزيئات تتضمن العديد من مستويات الإثارة الإلكترونية ولذا فإن الانتقالات إليها من الحالة المستقرة سيعطى طيفا يتضمن العديد من الأشربة.



شكل (10) : التركيب التذبذبي للشريط الناتج خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضي ( $v''$ ) إلى مستوى أعلى ( $v'$ ).



## The Franck - Condon Principle

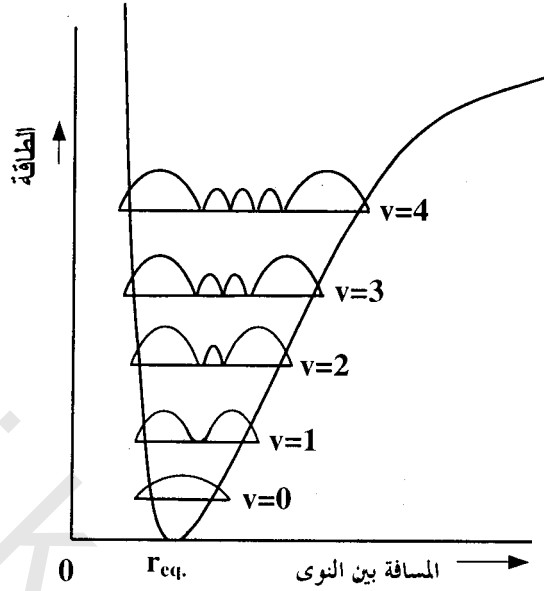
ينشأ طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية نتيجة إثارة إلكترونات الجزيئات، أي انتقال هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أدنى (أوطأ) إلي مستوى طاقة أعلى. وكثير من هذه الإلكترونات تثار بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية و بعضها يثار فقط بالأشعة في المنطقة فوق البنفسجية المفرغة. وإذا كانت الانتقالات بين مستويات الطاقة الإلكترونية فقط فإن الأطياف - فوق البنفسجية أو المرئية - للمركبات سوف تتكون من خطوط حادة أي أشرطة امتصاص ضيقة جدا. ولكن تظهر الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية كمنحنيات ملساء عريضة جدا وليست حادة. والسبب في ذلك أن أي تغير في الطاقة الإلكترونية يصاحبه تغير في مستويات الطاقة التذبذبية والدورانية.

تختلف الحالة المثارة في خواصها وتركيبها عن الحالة الأرضية، وهذا يعنى بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة وجود تغير في دالة الجهد  $E_r$ . فإن الإثارة تسبب زيادة أو نقصا في طاقة التفكك  $D$  ونقصا أو زيادة، (كما هو شائع) في مسافة الاتزان بين النوى  $r_e$  وفي النهاية الحالة المثارة يمكن أن تؤدي إلي حالة غير مستقرة.

بالرغم من أن ميكانيكا الكم لا تضع قيودا على تغير أعداد الكم التذبذبية أثناء الانتقال الإلكتروني (وهذه النتيجة تخالف قاعدة الانتقاء  $\Delta v = \pm 1$  التي تحكم الانتقالات التذبذبية داخل مستوى إلكتروني واحد)، فإن الخطوط التذبذبية الناتجة لا تظهر بنفس الشدة. في بعض الأطياف يكون الانتقال  $(0, 0)$  هو الأقوى وفي البعض الآخر تزداد الشدة لأقصى قيمة عند قيمة ما من  $v'$ ، بينما في البعض الآخر، يظهر عدد قليل من الخطوط الطيفية التذبذبية بقيم عالية  $v'$  يتبعه طيف مستمر.

يمكن صياغة المشكلة الأساسية في تحليل الطيف الإلكتروني الجزيئي كما يلي. نفرض أن الجزيء امتص كمًا من الطاقة  $h\nu$  في الحالة الإلكترونية الأرضية و الحالة التذبذبية  $v$ . والسؤال هو هل سيظل الجزيء عند هذه الحالة التذبذبية بعد امتصاص هذا الكم من الطاقة؟ أو عند أي نقطة على منحنى الجهد نجده بأعلى احتمال؟، يجب على هذا التساؤل مبدأ فرانك - كوندن الذي بنى على أساس الفرض بأن الانتقال الإلكتروني سريع جدا ( $10^{-15} - 10^{-14}$  s) مقارنة بالانتقال التذبذبي ( $10^{-13} - 10^{-12}$  s)، أثناء هذا الزمن لا يحدث تغير في وضع أو سرعة النوى. بمعنى آخر تكون النوى ثابتة الوضع خلال الانتقال الإلكتروني وتظل المسافة بين النوى للجزيء المثار هي  $r_e$ ، كما لو أن الجزيء في الحالة الأرضية.

يبين منحنى مورس في الشكل (11) كيفية تغير طاقة الجزيء ثنائي الذرة مع المسافة البينية النووية. وهذا المنحنى يمثل الطاقة عندما تكون إحدى الذرتين ثابتة على المحور  $r = 0$  والأخرى تهتز بين نهايات المنحنى. وطبقا لوجهة النظر الكلاسيكية تقضى الذرة المهتزة معظم وقتها على المنحنى عند نقطة رجوع الحركة، حيث إنها تتحرك ببطء أكبر عندها، و النظرية الكمية في حين أنها تتفق مع وجهة النظر الكلاسيكية بالنسبة لأعداد الكم التذبذبية العالية، تظهر أنه عندما تكون  $V = 0$  توجد الذرة على أكثر احتمال عند مركز حركتها أي عند المسافة البينية النووية للاتزان  $r_{eq}$ ، عندما  $V = 1, 2, 3$  تقترب المواقع الأكثر احتمالا باطراد Steadily من الأطراف حتى " قيم  $V$  العالية " تتحد النظريتان. هذا السلوك يظهر في الشكل (11) الذي يبين توزيع الاحتمال لكل حالة تذبذبية مقابل المسافة البينية النووية.



شكل (11): توزيع الاحتمال للجزيء ثنائي الذرة تبعا لنظرية الكم.

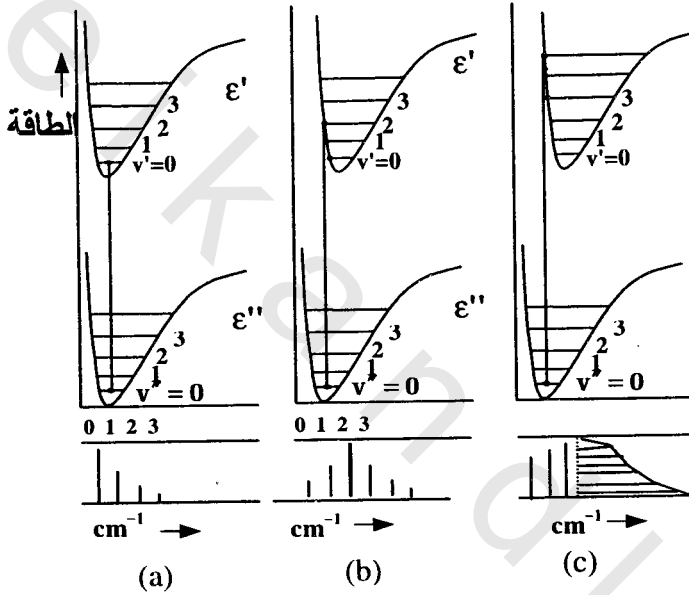
إذا انتقل الجزيء ثنائي الذرة من الحالة الإلكترونية الأدنى إلى الحالة الإلكترونية الأعلى و التي يكون فيها الجزيء المثار مستقرا بالنسبة للتفكك إلى ذراته فإن الحالة الأعلى يمكن تمثيلها بمنحنى مورس بنفس ملامح منحنى مورس للحالة الإلكترونية الأرضية، وقد يكون من المحتمل (وليس ضروريا) وجود اختلافات في الترددات التذبذبية، ومسافة الاتزان بين النوى، أو طاقة التفكك بين الحالتين. ويبين الشكل (12) ثلاثة احتمالات.

الحالة الأولى شكل (a):

مسافة الاتزان البينية النووية للحالة الإلكترونية الأعلى تساوى نفس المسافة للحالة الإلكترونية الأدنى أي أن النهاية الصغرى للمنحنى الأعلى تقع تقريبا فوق النهاية الصغرى للمنحنى الأوطأ.

وقد اقترح مبدأ فرانك - كوندن في هذه الحالة أن الانتقال يكون رأسيا حيث إن المسافة البينية النووية لم تتغير. فإذا افترضنا أن الجزيء يكون في البداية في الحالة الإلكترونية الأرضية  $v''=0$  والحالة التذبذبية  $v' = 0$  عندئذ سيكون الانتقال الأكثر

احتمالا هو الممثل بالخط الرأسى في الشكل وسيكون أقوى خط طيفى ناتج عن الحالة  $v'' = 0$  هو  $(0, 0)$ . على أي حال نقول إن احتمال إيجاد الذرة المهتزة يكون كبيرا عند مسافة الاتزان في الحالة  $v = 0$ ، وتسمح (وإن كان قليلا) ببعض الفرصة للذرة أن تكون قريبة من أطراف حركتها التذبذبية. إذ يوجد بعض الفرص للانتقال ليبدأ من نهاية الحالة  $v'' = 0$  و ينتهي في الحالات إلخ  $v' = 1, 2, \dots$ . والخطوط  $(1, 0)$ ،  $(2, 0)$  تقل شدتها بسرعة كما هو مبين.



شكل (12): مبدأ فرانك-كوندن. (a) المسافة النووية البينية متساوية في الحالتين المثارة والأرضية. (b) المسافة  $r_e$  للمثارة أكبر قليلا من  $r_e$  للحالة الأرضية. (c) المسافة  $r_e$  للمثارة أكبر كثيرا من  $r_e$  للحالة الأرضية.

الحالة الثانية شكل (b):

تكون فيها المسافة البينية النووية للاتزان للحالة الإلكترونية المثارة أكبر قليلا من مثيلاتها في الحالة الإلكترونية الأرضية، في هذه الحالة يكون الانتقال الرأسى من المستوى  $v'' = 0$  إلي المستوى الأعلى  $v' = 2$  هو الأكثر احتمالا والانتقالات إلي مستويات أدنى

أو أعلى تكون أقل احتمالا. وعموما تعتمد الحالة العليا الأكثر احتمالا للوصول على الفرق بين المسافتين البيئيتين عند وضع الاتزان للحالتين الأرضية والمثارة.

الحالة الثالثة شكل (c) :

في الحالة الثالثة شكل (c) حيث تقع النهاية الصغرى لمنحنى الجهد للحالة المثارة عند مسافة بينية نووية للاتزان أكبر بكثير من تلك المسافة للمنحنى الأدنى. يلاحظ هنا أن مستوى الطاقة الذي يتم الانتقال إليه يمتلك قيماً أعلى  $v'$  وزيادة على ذلك يمكن أن تحدث الانتقالات الآن إلى حالة يمتلك فيها الجزيء المثار طاقة أكثر من طاقة تفككه، من تلك الحالات سوف يتفكك الجزيء دون أي تذبذبات وبما أن الذرات الناتجة من التفكك يمكن أن تأخذ أي قيم من الطاقة الحركية فإن الانتقالات لا تكون مكماة **not quantized** وينتج طيف مستمر كما هو موضح في الشكل (12).

### 9:1 طاقة التفكك Dissociation Energy

يمكن للجزيء في أي حالة إلكترونية له أن يتفكك إذا اكتسب طاقة تذبذبية كافية. هذه الطاقة اللازمة للتفكك (طاقة التفكك) تعتمد على الحالة الإلكترونية، وعلى النمط التذبذبي. في بعض الحالات الإلكترونية يكون الجزيء غير مستقر و يتفكك لحظيا إلى أجزاء ويمكن أن ينتج عن هذا التفكك أيونات ولكن غالبا ينتج شق غير مشحون.

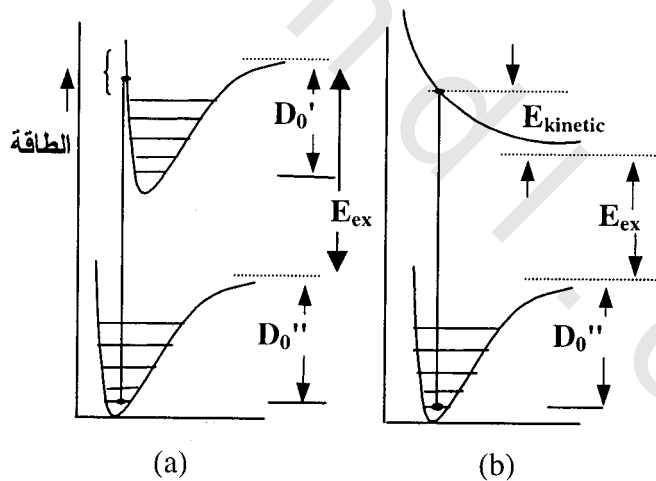
وإذا رجعنا إلى الحالة الثالثة الموضحة بالشكل c نجد أنها تمثل إحدى طرق تفكك الجزيء المثار إلكترونيا. والرمزان  $D'_0, D''_0$  يرمزان لطاقة التفكك للجزيء العادي والجزيء المثار من الحالة  $v'' = 0$  في كل حالة. نلاحظ أن طاقة التفكك الكلية للذرات الناتجة عن التفكك من المستوى الأعلى تزيد بكمية إضافية (يطلق عليها  $E_{ex}$ )، كما هو موضح في الشكل (13)، عن طاقة نواتج التفكك من الحالة الأدنى. والطاقة  $E_{ex}$  هي طاقة إثارة ذرة واحدة (ونادرا ما تكون للذرتين) من ذرات التفكك. لقد ذكرنا أن الطيف في هذا النظام يتكون من بعض الانتقالات التذبذبية المكماة يتبعها الجزء المستمر (أو انتقالات غير مكماة) والذي يمثل التفكك. العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر يمثل الطاقة الكافية لحدوث التفكك تماما دون زيادة وهذا يعني أن نواتج التفكك تنفصل بطاقة

حركتها صفر. من ذلك يكتب العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر والذي يرمز له بالرمز  $\bar{\nu}_L$  على الصورة التالية:

$$\bar{\nu}_L = D_0'' + E_{ex} \text{ cm}^{-1} \quad (1.48)$$

ويمكن حساب قيمة طاقة التفكك  $D_0''$  إذا عرفت طاقة الإثارة  $E_{ex}$  ويمكن حساب هذه القيمة باستخدام طرق الطيف الذرى.

أما الحالة الثانية التي يحصل فيها التفكك فهي تنتج عندما يحصل الانتقال من مستويات الطاقة في منحنى الجهد ذي النهاية المستقرة إلى مستويات الطاقة المثارة غير المستقرة (Unstable excited state) (إلى أي منحنى جهد عديم النهاية الصغرى) كما في الشكل (13) حيث تكون طاقة التذبذب للجزيء في المستوى الإلكتروني المثارة عالية جدا بحيث تقترب المسافة البينية من اللانهاية خلال فترة التذبذب. وبذلك يتفكك الجزيء وينتج عن ذلك منطقة مستمرة من الطيف. أي أن جميع الانتقالات تؤدي إلى التفكك.



شكل (13) التفكك نتيجة للانتقال (a) إلى مستوى إلكتروني مستقر (b) إلى حالة مثارة مستمرة.

ويمكن حساب طاقة التفكك بواسطة الطرق الكيميائية الحرارية، إلا أن القيم المحسوبة بهذه الطريقة تختلف عن القيم المحسوبة بالطرق الطيفية وذلك لأن الأولى تحسب عند درجة حرارة  $298 \text{ K}^0$  بينما تحسب الأخيرة عند  $0 \text{ K}^0$  ويمكن تحويل إحداهما إلي الأخرى باستخدام بعض الفرضيات.

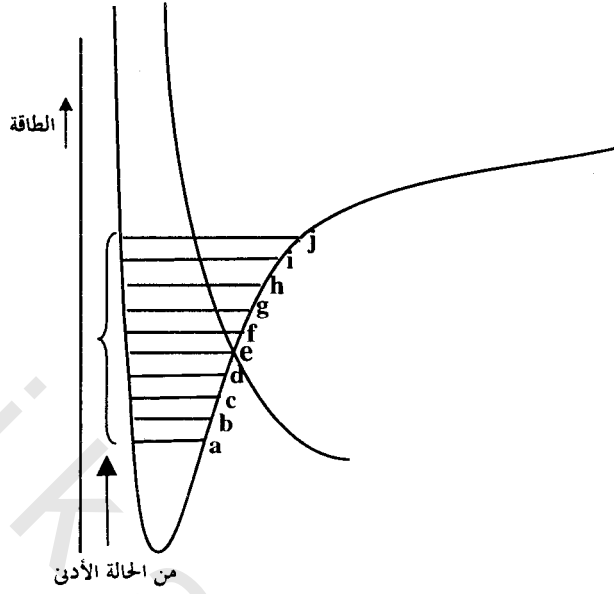
إن كثيرا من الأطياف الإلكترونية لا تظهر أطيافا مستمرة نهائيا بحيث إن المسافات البينية في المستويات العليا والمنخفضة تكون بشكل يمكن إهمال الانتقالات القريبة من حد التفكك. ولكن على الرغم من ذلك فإنه يمكن اشتقاق تقدير لطاقة التفكك وذلك من ملاحظة تقارب الخطوط الطيفية.

## 10:1 التفكك المبكر Predissociation

ينشأ التفكك المبكر عندما تتقاطع منحنيات مورس لحالتين مثارتين مختلفتين لجزيء معين كما هو موضح بالشكل (14). أحد الحالتين المثارتين يكون مستقرا حيث يوجد منخفض في منحنى الطاقة والآخر يكون غير مستقر فلا يوجد منخفض في منحنى الطاقة ويظهر في الشكل أيضا بعض المستويات التذبذبية.

ويمكن تلخيص بعض مميزات طيف التفكك المبكر كالتالي:

- أ- يظهر في الطيف منطقة امتصاص مستمرة.
- ب- تظهر بعض الأشربة بتراكيب غير متداخلة على جهتي الطيف باتجاه التردد الأعلى والتردد الأقل. أي أن طيف الامتصاص عبارة عن أشربة تذبذب حادة عند ترددات منخفضة ثم منطقة مستمرة عند تردد متوسط ثم أشربة حادة عند ترددات عالية تندمج (merging) إلي نوع آخر اعتيادي من طيف التفكك المستمر.



شكل(14): يبين حدوث التفكك المبكر أثناء الانتقالات إلى حالة عليا مستقرة متقاطعة بحالة مستمرة.

## 11:1 التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرة

### Electronic Structure of Diatomic Molecule

#### 1- نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbital Theory

نظرية المدار الجزيئي تفترض مدارات تمتد حول، وتحتضن نواتين أو أكثر، ويمكن حساب شكل وطاقة هذه المدارات من معادلة شرودنجر بدلالة ثلاثة أعداد كمية. ونفس القواعد (الطاقة الأدنى أولاً، إلكترونان على الأكثر لكل مدار "زوج"، الغزل المتوازي في مدارات الانحلال) التي تطبق في حالة ملء المدارات الذرية تطبق في حالة ملء المدارات الجزيئية.

تعتبر هذه القواعد بسيطة نسبياً للجزيئات ثنائية الذرة حيث إن المدارات الجزيئية تحتضن نواتين فقط. وسنبداً بهذه الحالة.



## 2- أشكال بعض المدارات الجزيئية

### Shapes of Some Molecular Orbitals

شكل المدار الجزيئي هو الحيز الذي بداخله يقضى الإلكترون المنتمي له 95% من الوقت. وحساب هذا الشكل بدقة من معادلة شرودنجر يستوجب حسابات ومعالجات معقدة للغاية. لكن يمكن الحصول على فكرة وصفية جيدة عن الشكل التقريبي له تأخذ في الاعتبار أن المدارات الجزيئية تتكون من مجموع أو طرح المدارات الذرية للذرات المكونة للجزيء. وهذه الطريقة تسمى الجمع الخطي للمدارات الذرية **Linear Combination of Atomic Orbitals [LCAO]**. أي يمكن بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة أن نتصور تكوين مدارين جزيئيين مختلفي الدالات الموجية كما يلي:

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (1.49)$$

أو

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 - \Psi_2$$

حيث  $\Psi_1, \Psi_2$  هما مدارات الذرتين

$$\Psi_1 - \Psi_2 \text{ تماثل } \Psi_2 - \Psi_1$$

$\Psi_{mo}$  تمثل احتمال وجود الإلكترون في مكان معين.

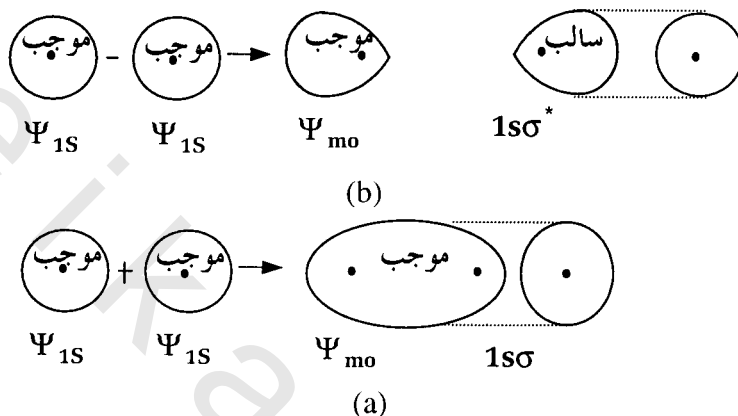
نأخذ كمثال جزيء الهيدروجين  $H_2$ ، المدار الواضح لنا هو  $1s$  لكل ذرة. وبالتالي فالمدار الجزيئي الناتج من الجمع الخطي للمدارين الذريين هو  $1s$  وبين الشكل (15) الوضع:

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} + \Psi_{1s} \quad (1.50)$$

و كما هو معروف فإن  $\Psi_{1s}$  تكون موجبة القيمة في أي مكان، لذا عند تراكم المدارين الذريين فإن قيمة  $\Psi_{H_2}$  سوف تزداد. وهذا يفترض أن المدار الجزيئي في المعادلة السابقة ببيضاوي بسيط، متناظر في الشكل. ويعمل تركيز الشحنات الكهربائية بين النوى كنوع من الأسمت لربط النوى معا، وهذا المدار يمثل تكوين رابطة بين الذرات، (ويسمى

مدار الرابطة (**Bonding orbital**)، ويرمز له بالرمز  $1\sigma$  إذ أنه ناتج من مدارين  $1s$ .  
ومن جهة أخرى، فإن الشكل يبين الوضع عندما:

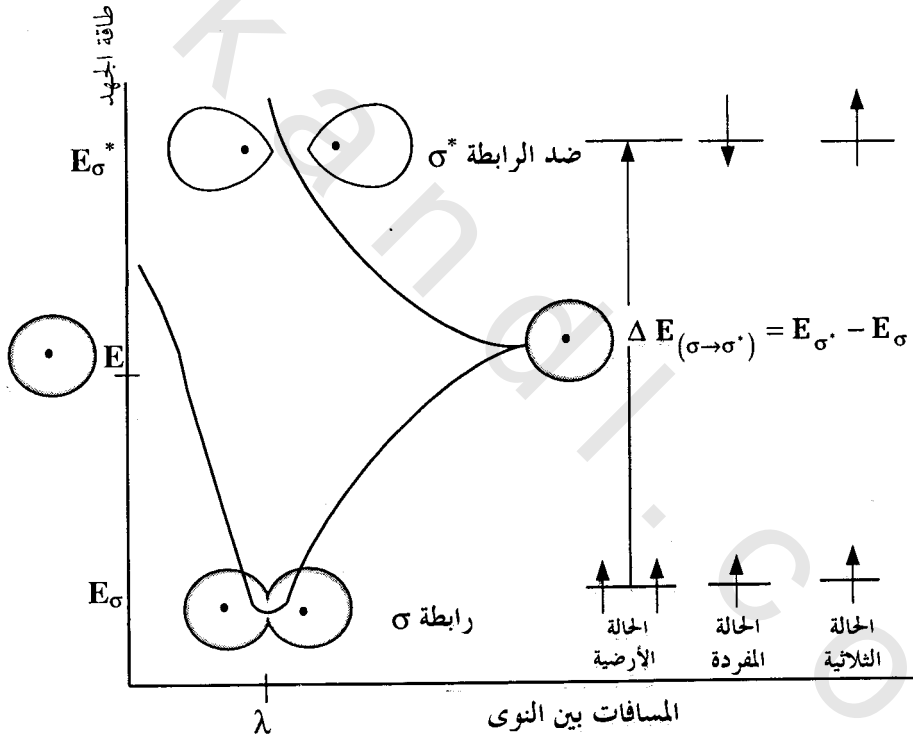
$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} - \Psi_{1s} \quad (1.51)$$



شكل(15): يبين جزيء الهيدروجين.

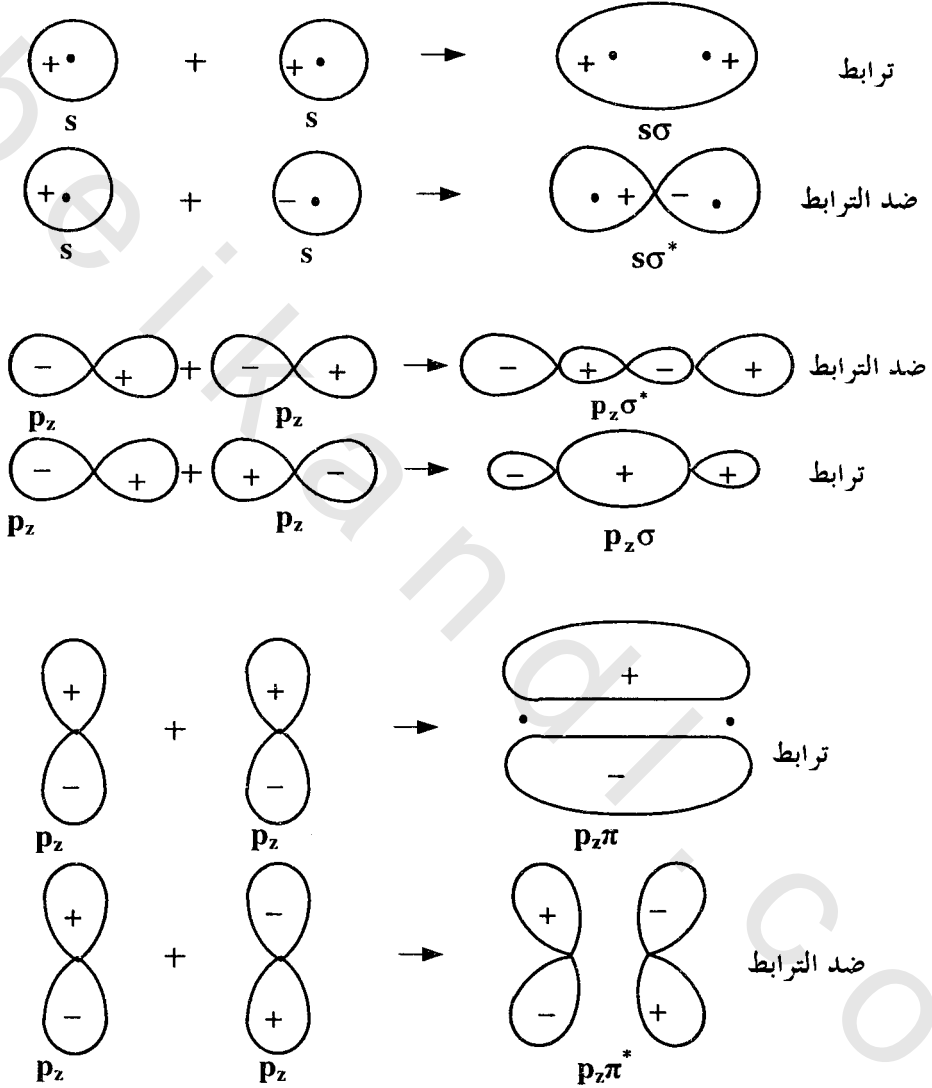
بما أن  $\Psi_{1s}$  تكون موجبة في كل مكان، عندما يتداخل أو يتراكب المداران المنفصلان  $\Psi_{1s}$  سوف يلاشى كل منهما الآخر أي أن  $\Psi_{mo}$  بين النوى سوف تكون صفرا، بينما تكون موجبة بالقرب من إحدى النواتين وسالبة بالقرب من الأخرى. وعلى أية حال شكل المدار الجزيئي يبين أن الشحنة الكهربائية تكون أكبر ما يمكن خارج النواتين، لذا يزداد التنافر النووي ويطلق على المدار مدار ضد الترابط **Antibonding orbital** وهكذا ينشأ مدار ذو طاقة أعلى من طاقة الذرتين المنفصلتين ويأخذ الرمز  $1\sigma^*$ . أي أنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما فإن مداراتهما تتداخل فيما بينهما، وينشأ نتيجة لهذا التداخل حالتان: إما زيادة في كثافة احتمال وجود الإلكترون بين الذرتين، مكونا بذلك مدارا ترابطيا جزيئيا **Bonding molecular orbital** يرمز له بالرمز  $1\sigma$ ، أو نقصان في تركيز كثافة الإلكترون بين الذرتين، مؤديا إلى قوة تنافر بين الذرتين مكونا بذلك مدارا

جزئياً ضد الترابط Antibonding molecular orbital ويرمز له بالرمز  $1\sigma^*$ .  
 وبين الشكل (15) في الطرف الأيمن المنظر النهائي للمدارين ويظهران في تناظر أسطواني  
 حول محور الرابطة وهذه الخاصية التي تجعلهما يوصفان مدارات  $\sigma$ . ونشير هنا إلي  
 الخاصية الأخرى عن التناظر المدارى لجزيئات ذوات ذرتين نواتهما متشابهتان  
 Homo nuclear diatomic molecules عندئذ تمثل نقطة منتصف الرابطة بين  
 النواتين مركز التناظر (التمائل) وتكون المدارات متناظرة حول خط الترابط. وبين الشكل  
 (16) تغير الطاقة مع المسافة البينية.



شكل(16): تغير الطاقة مع المسافة البينية النووية في مدارات الرابطة وضد الرابطة.

يبين الشكل (17) السطوح الفاصلة Boundary-surfaces التي توضح تكوين المدارات الجزيئية  $\sigma$  و  $\pi$  من المدارات الذرية s و p، لجزيئات ذوات ذرتين نواتهما متشابهتان Homonuclear diatomic molecule.



شكل (17) : السطوح الفاصلة توضح تكوين المدارات الجزيئية من المدارات الذرية s و P وفي جزيئات ثنائية الذرات متشابهة النوى. في كل حالة يكون المحور Z على طول الخط الواصل بين النواتين. يمثل مستوى الورقة المستوى x y. المداران  $P_y\pi^*$  و  $P_y\pi$  يكافئان المدارين  $P_z\pi^*$  و  $P_z\pi$ ، إلا أنهما منحرفان بزواوية  $90^\circ$ .

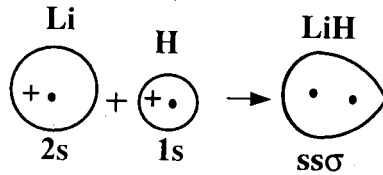
نلاحظ في الشكل أن المدارات تكون متناظرة حول خط الترابط على حين أن المدارات  $\pi$  تتغير إشاراتها بالدوران بزاوية  $180^\circ$  حول خط الترابط. وبما أن فصوص Lobes المدارات  $p_z$  تكون على طول خط الترابط، لذلك فإن هذه المدارات تمثل مدارات  $\sigma$  الجزيئية. وكل من المدارين  $p_x$  و  $p_y$  يشكلان مدارات  $\pi$  الجزيئية.

الدوال الموجية  $\Psi_+$  ،  $\Psi_-$  تكتب عادة ، طبقا لنظرية المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة ذات النوى المتشابهة (المتماثلة)  $\Psi_u$  ،  $\Psi_g$  التديل السفلي  $u, g$  اختصار للكلمات الألمانية gerade (زوجي)، ungerade (فردى) وتشير إلى الخواص التماثلية للدوال الموجية ويقال عن المدار أنه متماثل (Symmetrical) عندما لا تتغير إشارة الدالة الموجية عندما تتغير إشارة محاور  $Z, Y, X$  إلى  $-Z, -Y, -X$ . أي عندما تنعكس أي نقطة على المدار عند النقطة الوسطية أو مركز التماثل، وعلى العكس يقال عن المدار أنه غير متماثل إذا تغيرت إشارة الدالة مع تغيرات إشارة محاور  $X, Y, Z$ . ويفضل عادة استخدام الرموز  $1s\sigma^*$  ،  $1s\sigma$  بدلا من الدالات  $\Psi_+$  ،  $\Psi_-$  للتديل على مدارات الترابط وضد الترابط على التوالي. ولا تستخدم  $u, g$  في حالة الجزيئات غير متجانسة النوى.

الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النوى Heteronuclear diatomic

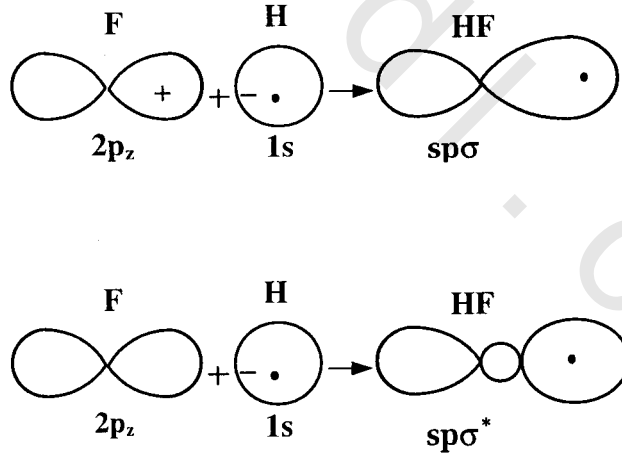
molecules تتألف أساسا من ذرات غير متشابهة، فتكون مداراتها على العموم مختلفة وعليه فالإلكترونات التساهمية في هذه الجزيئات ليست مشتركة بنفس النسبة بين الذرتين. وأحسن وأبسط مثال على جزيئات ثنائية ذرة غير متجانسة النوى هي جزيئات  $LiH$ . المدار الاعتيادي لإلكترون ذرة الهيدروجين هو  $1s$ ، على حين مدارات إلكترونات ذرة الليثيوم هي  $1s^2 2s$ . وهذا يعنى أن لكل من الذرتين إلكترونات تساهمية واحدا، المدار  $1s$  في ذرة الهيدروجين والمدار  $2s$  في ذرة الليثيوم يكونان مدار  $\sigma$  لجزئ  $LiH$  كما في الشكل (18). ففي كل من الذرتين تكون الشحنة الفعلية المؤثرة على الإلكترون التساهمي هي  $+e$

(في ذرة الليثيوم تحجب الطبقة الداخلية في المدار 1s، والمتألفة من إلكترونين (شحنة مقدارها +2e من مجموع شحنة النواة +3e)، ولكن الإلكترون التساهمي يكون بالمعدل أبعد عن نواة الليثيوم بعدة مرات مما هو عليه عن نواة الهيدروجين (إن طاقات التأين تعكس هذا الفرق، حيث إن طاقة تأين ذرة H هي 13.6 eV، على حين هذه الطاقة تساوى 5.4eV لذرة Li) ولذا تكون الإلكترونات في مدار الترابط  $\sigma$  في جزيء LiH أكثر ميلا نحو نواة H. ومن هذا ينتج تجمع للشحنة السالبة قرب نواة الهيدروجين في LiH، الشكل (18) إذا كان هناك انعزال كامل للشحنة، كما هو الحال في NaCl لأدى ذلك إلى أن جزيء LiH تكون من أيون  $\text{Li}^+$  وأيون  $\text{H}^-$  ونتيجتها تكون الرابطة أيونية بحتة. لكن الحقيقة أن الرابطة في LiH هي جزئيا أيونية Partially ionic، حيث إن كلا من الإلكترونين التساهمين يقضى حوالي 80% من الوقت جوار النواة H و20% من الوقت جوار النواة Li. وعلى نقيض هذا هو حالة الكترولونات الترابط في الجزيئات ثنائية الذرة متجانسة النوى Homonuclear molecule مثل  $\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2$ ، ففي هذه الحالة تقضى الإلكترونات 50% من الوقت بجوار كل من النواتين. إن الجزيئات التي روابطها ليست تساهمية بحتة ولا أيونية بحتة تدعى أحيانا تساهمية قطبية Polar covalent، حيث إن هذه الجزيئات تمتلك عزم ثنائي قطب كهربائي Electric dipole moment. إن قابلية الذرة لجذب إلكترون تساهمي تدعى بالقدرة السلبية Electronegativity، ففي جزيء LiH، على سبيل المثال، تكون ذرة H ذات قدرة سلبية أكبر من ذرة Li.



شكل (18): إلكترونات الترابط في جزيء LiH يشغلان مدارا جزئيا متكونا من مدار 1s لذرة الهيدروجين ومدار 2s لذرة Li.

في الجزيئات غير متجانسة النوى Heteronuclear molecules يمكن أن تكون المدارات الذرية، التي تتصورها متحدة لتكون المدار الجزيئي، ذات صفات مختلفة بعضها عن بعض. مثال ذلك جزيء HF الذي فيه المدار 1s لذرة الهيدروجين يتحد مع المدار  $2p_z$  لذرة الفلور. هناك احتمالان لهذا الاتحاد، - كما هو مبين في الشكل (19) - إما تكوين مدار الترابط  $sp\sigma$  أو مدار ضد الترابط  $sp\sigma^*$ ، بما أن كلا من المدار 1s في H والمدار  $2p_z$  في F يحتوي على إلكترون واحد - (جدول 3) - فينتج أن المدار  $sp\sigma$  في HF يحتوي على إلكترونين. ولذلك يمكننا أن نتصور الذرتين في الجزيء HF مشدود بعضهما إلى بعض بواسطة رابطة تساهمية واحدة. يبين الشكل (19) التركيب الإلكتروني للجزيء HF ويوضح الجدول (3) التركيب الذري لعناصر السلسلة الأولى والثانية في الجدول الدوري، توضح الأسهم اتجاه غزل الإلكترونات حيث، طبقاً لقاعدة هوند Hund rule تحاول الإلكترونات في نفس المدار الثانوي (أي لها نفس عدد الكم  $l$ ) أن يكون وضعها بحيث يكون غزها باتجاه واحد.



شكل (19) : روابط الترابط وضد الترابط في HF.

جدول(3): التركيب الذري لعناصر السلسلة الأولى والثانية في الجدول الدوري.

مواقع المدارات					التركيب الذري	العدد الذري	العناصر
2p <sub>z</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>x</sub>	2s	1s			
				↑	1s	1	هيدروجين H
				↑↓	1s <sup>2</sup>	2	هيليوم He
			↑	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s	3	ليثيوم Li
			↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	4	بريليوم Be
		↑	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	5	بورون B
	↑	↑	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	6	كربون C
↑	↑	↑	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	7	نيتروجين N
↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	8	أكسجين O
↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	9	فلورين F
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	10	نيون Ne

12:1 المدارات الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة

### Electronic orbitals for diatomic molecule

تحتاج الدوال الموجية الإلكترونية إلى أربعة أعداد كم هي  $n, l, m, s$ . عدد الكم الرئيسي  $n$  يأخذ قيما صحيحة من واحد إلى ما لانهاية ويحدد حجم وطاقة المدار الإلكتروني، عدد الكم المداري  $l$  يأخذ أيضا أعدادا صحيحة ولكن تكون دائما أقل من  $n$  (إذا كانت  $n = 3$  فإن  $l = 0, 1, 2$ )، ويحدد عدد الكم  $l$  شكل المدار، وأيضا كمية التحرك الزاوية للإلكترون حيث أنه يدور في مداره حول النواة. وعدد الكم المغناطيسي  $m$  يأخذ قيما صحيحة تعتمد على  $l$  فمثلا إذا كان  $l = 2$ ، يمكن أن تأخذ  $m$  القيم  $-2, -1, +1, +2, 0$  وعدد قيم  $m$  يساوي  $(2l+1)$ . وأخيرا عدد الكم المغزلي  $s$  الذي يأخذ قيمة واحدة فقط  $+\frac{1}{2}$  والذي يحدد كمية التحرك الزاوية المغزلية.



افتترضت نظرية بوهر لذرة الهيدروجين أن الإلكترون يتحرك في مدار دائري بسرعة زاوية  $\omega$  والسرعة الزاوية كمية متجهة وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران عموديا على مستوى المدار وبسبب هذه السرعة الزاوية يكتسب الإلكترون كمية تحرك زاوية محددة وهي الكمية التي أعطيت - طبقا لنظرية بوهر - قيم مضاعفات صحيحة للمقدار  $h/2\pi$ ، أي تساوى  $l h/2\pi$  وكمية التحرك الزاوية كمية متجهة أيضا وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران. وإذا اختيرت  $h/2\pi$  كوحدة لكمية التحرك الزاوية فإن طول المتجه الذي يمثل كمية التحرك الزاوية يساوى  $l$  من هذه الوحدات. يجب أن نشير هنا إلى أن الميكانيكا الموجية أثبتت أن كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون تساوى:

$$\vec{I} = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi \quad (1.52)$$

حيث  $l$  يأخذ القيم  $0, 1, 2, \dots, n-1$  و  $l$  هو عدد الكم المدارى

$$\hbar = h / 2\pi$$

فمثلا عندما  $l = 2$  فإن

$$\vec{I} = \sqrt{6}\hbar$$

وكمية التحرك الزاوية في اتجاه المحور  $Z$  تأخذ قيما محددة فقط  $m_l \hbar$  وهى بالتالي مكممة Quantized. وبما أن  $m_l \hbar$  تعتمد على  $l$  تكون

$$m_l = l, l-1, \dots, 0, -l+1$$

ويوجد بالتالي لكل  $l$  عدد من قيم  $m_l$  مقداره  $2l+1$  فعندما  $l = 2$  يوجد 5

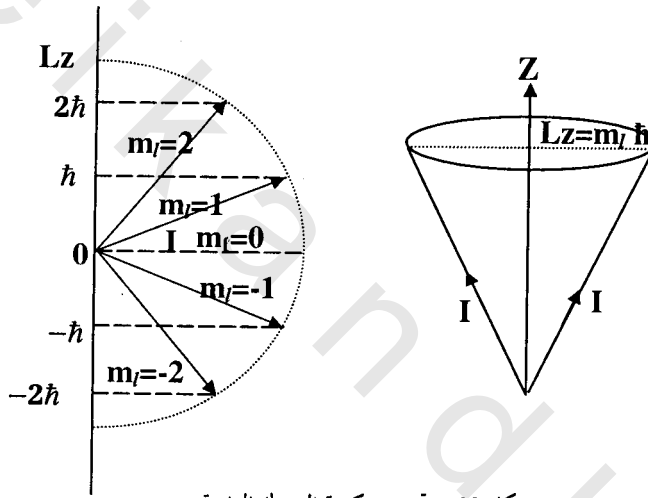
قيم للعدد الكمي المغناطيسي  $m_l$  وهى

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

وبالتالي فإن  $\vec{I}$  لا تأخذ أي اتجاه في الفضاء لكن يمكن أن تأخذ أحد اتجاهات خمسة فقط بحيث مركبتها باتجاه محور  $Z$  تأخذ إحدى القيم التالية:

$$\vec{I} = 2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$$

كما في الشكل (20). ويجب أن لا يفهم من هذا الشكل أن  $\vec{I}$  يكون لها اتجاه محدد في الفضاء لأن ذلك يعنى تحديد وجود الإلكترون في مستوى عمودي على اتجاه  $\vec{I}$  ولكن  $\vec{I}$  تدور دورانا مخروطيا حول محور z ماسحا سطحاً مخروطياً ولكن يبقى اتجاهها بالنسبة للمحور z بحيث يكون مسقطها على ذلك المحور مساوياً دائماً  $m_l \hbar$  (كما في الشكل 20) ولكن مسقطها باتجاه المحورين x و y يتغير مع الدوران وهذا ما ذكر سابقاً من أن مركبة واحدة فقط من المركبات الثلاثة  $I_x, I_y, I_z$  تكون مكماة ويعود ذلك بالطبع إلى مبدأ اللايقين ولقد جرت العادة على اختيار المركبة  $I_z$ .



شكل (20): اتجاهات كمية التحرك الزاوية.

إن اتجاه المحور z هو اتجاه اختياري وتظهر أهمية تكميم المكان عند التأثير بمجال مغناطيسي حيث يشكل اتجاه المجال مرجعاً عملياً مناسباً لتحديد اتجاه محور z.

يعطى عدد الكم المغزلي الإلكتروني بعلاقة مشابهة للعلاقة التي تعطى لكمية التحرك

الزاوي  $\vec{I}$  أي

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (1.53)$$

s عدد الكم المغزلي له قيمة واحدة هي  $(\frac{1}{2})$

$$S = \sqrt{3}/2 \hbar$$

أما مركبة S في اتجاه المحور Z

$$S_z = m_s \hbar$$

$m_s$  عدد الكم المغناطيسي المغزلي ويكون عدد قيم  $m_s$  هو

$$2s + 1$$

أي يوجد قيمتان للعدد  $m_s$  هما  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

يوجد حالتان لغزل الإلكترون هما

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون المنفرد هي حاصل الجمع المتجه لكميتي التحرك الزاوية المدارية وكمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون المنفرد. وتعين كمية التحرك الكلية بالمقدار  $j \hbar / 2\pi$  حيث  $j$  عدد الكم لكمية الحركة الزاوية الكلية يساوي  $j = l + s$ .

ويعرف المتجه  $\vec{J}$  الذي يمثل كمية التحرك الزاوية الكلية بالمعادلة

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

وتكون مركبة هذه المعادلة في اتجاه محور Z

$$J_z = L_z + S_z$$

وقياسا على كمية التحرك الزاوية المدارية أو المغزلية فإنه يمكن كتابة

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (1.54)$$

$$J_z = m_j \hbar$$

تعتمد قيمة العدد الكمي الكلي  $j$  على قيمة كل من  $s$ ,  $l$  وتكون القيم الممكنة له هي:

$$l + s, l - s$$

وبما أن  $s = \frac{1}{2}$  فيوجد للعدد الكمي الكلي  $z$  قيمتان هما  $z = l + \frac{1}{2}$  عندما يكون لكل من  $\vec{S}$ ،  $\vec{I}$  نفس الاتجاه (متوازيان).

$z = l - \frac{1}{2}$  عندما يكون كل من  $\vec{S}$ ،  $\vec{I}$  متعاكسين في الاتجاه.

أما عندما يكون  $l = 0$  (الحالة  $s$ ) فتوجد قيمة واحدة هي  $z = \frac{1}{2}$  (القيمة المطلقة فقط). ويوجد لكل من العدد الكمي  $z$  عدد مقداره  $(2z + 1)$  من قيم  $m_z$  تعطى بالعلاقة:

$$m_z = -z, -z+1, z-1, z$$

عند معالجة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، يخصص لكل إلكترون كمية تحرك زاوية مدارية  $\vec{I}$  وكمية تحرك مدارية للغزل  $S$  بالإضافة إلى عدد الكم الأساسي  $n$ . وتكون كمية التحرك الزاوية المدارية الكلية للذرة والتي يرمز لها بالرمز  $L$ ، هي حاصل الجمع المتجه لكميات التحرك الزاوية المدارية للإلكترونات المفردة. فمثلا في حالة الذرة المحتوية على إلكترونين في المدارات التي أعدادها الكمية الزاوية  $l_1$ ،  $l_2$  توصف المستويات الكمية بالقيم  $L$  والتي تحسب من:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

فإذا كان لدى هذا التشكيل إلكترونين  $P$  خارج الأغلفة الداخلية المغلقة، تكون قيم  $L$  الممكنة هي:

$$L = 0, 1, 2$$

كما تستخدم الحروف  $d$ ،  $p$ ،  $s$  لقيم عدد الكم للإلكترون المفرد  $l = 0, 1, 2$  على التوالي وتستخدم الحروف الكبيرة  $D$ ،  $P$ ،  $S$  لقيم عدد الكم  $L = 0, 1, 2$ . في المثال الحالي يرمز للمستويات التي تقابل  $L = 0, 1, 2$  بالحروف  $D$ ،  $P$ ،  $S$  على التوالي.

كذلك تتحد أعداد الكم المغزلية للإلكترون المفرد  $s_1$ ،  $s_2$ ،  $s_3$  لتعطي عدد الكم المغزلي الكلي  $S$ . والقيم الممكنة لعدد الكم المغزلي الكلي هي:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, (s_1 - s_2)$$

## وفي حالة الإلكترونين الخارجيين

$$S = s_1 + s_2 \text{ و } (s_1 - s_2)$$

حيث إن عدد الكم المغزلي له قيمة ثابتة  $\frac{1}{2}$  فإن  $S$  تساوى 1 أو صفر وكما في حالة الذرة ذات الإلكترون المفرد فإن محصلة كمية التحرك الزاوية للمستويات الإلكترونية للذرة تساوى  $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$  وتساوى محصلة كمية التحرك المغزلية  $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$ .

عندما تتحد ذرتان لتكونا جزيئا ثنائي الذرة، فإن أعداد الكم لهذه الذرات يجب أن يرتبط بمجموعة جديدة من أعداد الكم التي تميز مستويات الطاقة الإلكترونية للجزيء. ففي الذرة الواحدة يزدوج كل من  $l_1, l_2, l_3$  لاعطاء  $L$  وكذلك  $s_1, s_2, s_3$  لتعطي محصلة عدد الكم المغزلي الإلكتروني  $s$ . لذا فإن محصلة كمية التحرك الزاوية المدارية في ذرة واحدة هي  $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$  ومحصلة كمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون هي  $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$ . وعندما تتحد ذرة معينة لها محصلة كمية تحرك زاوية مدارية  $\sqrt{L_1(L_1+2)} h/2\pi$  ولها محصلة كمية تحرك زاوية مغزلية  $\sqrt{S_1(S_1+2)} h/2\pi$  مع ذرة أخرى متميزة بـ  $\sqrt{L_2(L_2+1)} h/2\pi$  و  $\sqrt{S_2(S_2+1)} h/2\pi$  فإن القيم الممكنة لـ  $S, L$  للجزيء هي:

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

إلا أن الذرة تتميز عن الجزيء ثنائي الذرة بأن لها مجال قوة متماثلا كرويا. وفي الجزيء ثنائي الذرة هناك مجال كهربائي قوى على طول المحور البيئي بسبب المجال الكهروستاتيكي للنواتين، ونتيجة لذلك فإن كمية التحرك الزاوية المدارية و كمية التحرك الزاوية المغزلية لن تتحدا في هذا المجال الأسطواني المتماثل للقوة، والذي يحدث أن كلا من  $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$ ،  $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$ . يتحرك حركة مخروطية حول محور الجزيء ويأخذ متجه محصلة كمية التحرك الزاوي المدارى  $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$  مركبة ثابتة في هذا الاتجاه.

يستخدم الرمز  $\lambda$  لتمييز عدد الكم لمركبة كمية التحرك الزاوية المدارية في اتجاه محور الرابطة (للإلكترون مفرد) وتأخذ  $\lambda$  القيم 0، 1، 2 وتميز المدارات بالحروف  $\delta, \pi, \sigma$  على التوالي. والمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالمقدار  $\lambda h/2\pi$ .

أما في حالة الجزيئات المحتوية على عدد من الإلكترونات يرمز للمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالرمز  $\Lambda$  ويصبح لدينا:

$$\Lambda = |\sum \lambda_i|$$

ملحوظة:  $\Sigma$  هنا تعنى الجمع

تميز المستويات بالحروف الكبيرة  $\Sigma, \pi, \Delta$  لقيم  $\Lambda = 0, 1, 2$  على الترتيب.

إن القيم الحقيقية لـ  $\Lambda$  تعتبر مقياساً لعدد وحدات كمية التحرك الزاوية (بدلالة وحدات  $h/2\pi$ ) الناتجة من مسقط كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون على طول المحور البيئي. إن  $\Lambda$  (التي تمثل الحالة الجزيئية) يمكنها أن تأخذ القيم:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

وتمثل هذه المستويات  $\Sigma, \pi, \Delta, \phi, \Gamma$  على التوالي.

أما في حالة التصنيف المستخدم في الذرات فإن

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{الحالة الذرية})$$

هذا يمثل المستويات S، P، D، F على التوالي.

نشير هنا إلى أن تأثير غزل الإلكترون لا يمكن إهماله وخصوصاً عند محاولة تعريف المستوى الإلكتروني للجزيء بواسطة أعداد الكم، فإن عدد الكم المغزلي الكلي للإلكترون S يجب أن يؤخذ في الاعتبار. إن كل إلكترون له غزل مقداره  $\pm \frac{1}{2}$ . ويأخذ عدد الكم المغزلي S القيم التالية:

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

إن قيمة  $S$  يمكن أن تكون عددا صحيحا أو كسرا وتعتمد على ما إذا كان العدد الكلي للإلكترونات فردياً أو زوجياً. فعندما تكون مركبة كمية التحرك الزاوية المدارية  $(Lh/2\pi)$  باتجاه المحور البيئي لا تساوى صفراً فإن المستوى ليس  $\Sigma$  وبذلك يتكون مجال مغناطيسي داخلي (يعمل على طول محور المسافة البينية) وينتج هذا المجال بالحركة المدارية للإلكترونات. إن العزم المغناطيسي المرتبط بالغزل الإلكتروني يمكنه أن يتحد مع هذا المجال المغناطيسي الداخلي مسببا العزم المغناطيسي المغزلي حول المحور البيئي، وتخضع قيم مركبات كمية التحرك الزاوية المغزلية حول هذا المحور لعدد كمي آخر وهو  $\Sigma$  والذي يأخذ القيم:

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

وكما هو الحال مع الذرات تكون التعددية **multiplicity** للحالة الجزيئية هي  $2S+1$ . حيث  $S$  هو عدد الكم المغزلي الكلي والذي يرمز له بالرمز  $\Sigma$  (ويجب التفريق بين عدد الكم هذا ورمز الحالة  $\Sigma$  عندما  $\Lambda = 0$ ). وتكتب التعددية عادة على شكل رمز علوي على يسار الحالة الجزيئية  $\Lambda^{(2S+1)}$  فمثلا  $^3\Lambda$  تشير إلى أن  $\Lambda = 2$  و  $S = 1$  في الحالتين  $\pi, \phi$  تكتب كالتالي :

$^3\phi, ^3\pi$  إذا كان غزل الإلكترونين المنفردين  $\delta, \pi$  متوازيين ( $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ) و ( $2S+1=3$ ) أو على الصورة  $^1\phi, ^1\pi$  ( $2S+1=1$ ) إذا كانا متعاكسين.

إن مركبة كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون باتجاه المسافة البينية يمكن الحصول عليها من جمع قيم  $\Lambda$  و  $\Sigma$ :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

حيث إن  $\Omega h/2\pi$  هو كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون حول المحور البيئي للجزيء. إن جمع  $\Lambda$  و  $\Sigma$  بهذه الطريقة يعطى  $\Omega$  والتي يمكن مقارنتها بالقيم المماثلة في حالة الذرات في وجود مجال مغناطيسي قوى حيث إن:

$$J = L + S$$

يجب أن نشير هنا بأن  $\Sigma, \Lambda$  قد يكونا بنفس الاتجاه أو متعاكسين على طول المحور النووي فمثلا للحالة  $^3\Pi$  يكون  $\Lambda = 1$  و  $\Sigma = 1$  وعندئذ تصبح  $\Omega$  مساوية لـ 2

(إذا كان  $\Lambda, \Sigma$  بنفس الاتجاه) أو صفر (إذا كان متعاكسين). وعليه سنكتب قيمة  $\Omega$  في أسفل يمين رمز الحالة أي سيكون عندنا  ${}^3\Pi_2$  و  ${}^3\Pi_0$ .

تظهر الرموز  $g$  (زوجي gerade) و  $u$  (فردى ungerade) في الجزئيات المتناظرة النوى فقط أي عندما تكون الذرتان متطابقتين، ويشار إلي تغير الدالة الموجية الكلية للإلكترون بالإشارة ( $u$ ) وعدم التغير بالإشارة ( $g$ ).

مما نود ذكره هنا هو التدليل الإضافي المستخدم مع الحالات  $\Sigma$  والذي يعتمد على تماثل الجزئي. ففي الجزئيات ثنائية الذرة (متجانسة أو غير متجانسة النوى)، يدعى المستوى الذي يحتوي على المحور النووي البيني بمستوى التماثل Plane of Symmetry. وإذا بقيت الدالة الموجية للإلكترون على حالها من دون تغيير خلال عملية الانعكاس عند مستوى التماثل فيقال للدالة بأنها متماثلة، أما إذا تغيرت إشارتها خلال عملية الانعكاس فيقال للدالة بأنها مضادة للتماثل. وتميز الحالة الأولى بوضع علامة (+) على أعلى يمين رمز الحالة وللثانية بالعلامة (-). يظهر مما سبق أن قسطا كبيرا من المعلومات يحصل عليه من تسمية المستويات. ويعتبر هذا مفيدا بصورة خاصة عند تطبيق قواعد الانتقاء التالية:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \dots \quad - 1$$

أي أن الانتقالات مثل  $\pi \leftrightarrow \pi$  و  $\pi \leftrightarrow \Sigma$  و  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  تعتبر مسموحة بينما  $\Sigma \leftrightarrow \Delta$  غير مسموحة.

$$\Delta S = 0 \quad - 2$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad - 3$$

4 - كما أن هناك بعض التحديدات حول تغيرات التماثل. فمثلا المستوى  $\Sigma^+$  يمكن أن ينتقل إلي مستوى آخر  $\Sigma^+$  أو إلي  $\pi$  وكذلك  $\Sigma^-$  يمكن أن ينتقل إلي  $\Sigma^-$  أو  $\pi$ . ويمكن أن نرسم للانتقالات كالتالي:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \nleftrightarrow \Sigma^-$$

$$g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$$

يظهر في جدول (4) بعض الانتقالات الإلكترونية المسموحة للجزئيات الخفيفة ذات الذرتين كما يوضح جدول (5) بعض الرموز المستخدمة في البنود السابقة.



جدول (4): الانتقالات الإلكترونية للجزيئات الخفيفة ذات الذرتين.

الشحنة النووية المتساوية	الشحنة النووية غير المتساوية
$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$
$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$	$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$
$\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+$ , $\pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$	$\pi \leftrightarrow \Sigma^+$
$\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-$ , $\pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$	$\pi \leftrightarrow \Sigma^-$
$\pi_g \leftrightarrow \pi_u$	$\pi \leftrightarrow \pi$
$\pi_g \leftrightarrow \Delta_u$ , $\pi_u \leftrightarrow \Delta_g$	$\pi \leftrightarrow \Delta$
$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$	$\Delta \leftrightarrow \Delta$

جدول (5): معنى الرموز المستخدمة في البنود السابقة:

الغزل	الحركة المدارية	
<b>1- بالنسبة للذرات</b>		
s	<b>I = 0, 1, 2, 3</b> والرموز هي <b>s p d f</b>	الإلكترون المفرد
$S_z$	$I_z$	مركبة عدد الكم المداري للإلكترون المفرد
S	<b>L = 0, 1, 2, 3</b> والرموز <b>F D P S</b>	عدد الكم لعدة إلكترونات
$S_z$	$L_z$	ومركبة <b>L</b> في الاتجاه <b>Z</b>
<b>2- بالنسبة للجزيئات</b>		
s	<b>I</b>	عدد الكم للإلكترون المفرد
$\sigma$	$\lambda = 0, 1, 2$ والرموز هي $\sigma, \pi, \delta$	المركبة المحورية للإلكترون مفرد
S	<b>L</b>	عدد الكم المداري لعدة إلكترونات
$\Sigma$	$\Lambda = 0, 1, 2$ والرموز هي $\Sigma, \pi, \Delta$	المركبة المحورية لعدة إلكترونات

إذا أخذنا جزيء الهيدروجين مثالا لنا، فهو يحتوى على إلكترونين (إلكترون واحد من كل ذرة) وفي كل حال يشغل كلا الإلكترونين نفس أوطاً مدار ( $1S \sigma_g$ ) ووفقا

لقاعدة باولى يعطيان حالة أحادية Singlet state وطالما أن الإلكترونين موجودان في مدار من نوع  $\sigma$  لذا يقال لهما بأنهما إلكترونات  $\sigma$  وستكون المركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية لكل إلكترون صفرا وبالتالي فإن  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$  و  $\Lambda = 0$  وستكون لدينا الحالة  $^1\Sigma$ ، وبإمكاننا الآن أن نعرف  $\Omega$  كالآتي:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| = 0 + 0 = 0$$

(حيث للحالات الأحادية تكون S (أو  $\Sigma$ ) صفرا)

مع ذلك لا يفضل وضع هذه القيمة في أسفل يمين رمز الحالة هنا وبدلا من ذلك نحدد التماثل للمدار إذا كان من نوع g أو u. وفي هذا المثال رأينا كلا الإلكترونين في نفس المدار ذي التماثل g وبالتالي فالحالة الكلية ستكون  $^1\Sigma_g$ .  
تكون جميع الحالات في هذا الحال متماثلة. ويمكن كتابة الحالة الأرضية لجزيء الهيدروجين كما يلي:

$$(1s \sigma_g)^2 \cdot ^1\Sigma_g^+ \quad \text{الحالة الأرضية}$$

يوجد عدد كبير من الحالات الفردية المثارة وسنركز على البعض الأوطأ منها والتي فيها ارتفع إلكترون واحد فقط من الحالة الأرضية إلى مدار جزيئي أعلى أي إلي حالات أحادية مثارة. ونأخذ الحالات المثارة الثلاثة التالية:

$$1s \sigma_g 2p \pi_u, \quad 1s \sigma_g 2p \sigma_g, \quad 1s \sigma_g 2s \sigma_g$$

نأخذ أولا  $1s \sigma_g 2s \sigma_g$  : إن الإلكترونين الموجودين هنا من نوع إلكترونات

$\sigma$  وعندئذ:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

طالما أننا نعتبر الحالة الأحادية فقط فإن  $s = 0$  أيضا. إضافة إلي ذلك نضع رمز التماثل g في أسفل يمين رمز الحالة لكون المدارين 1s و 2s لهما تماثل g. ونضع العلامة (+) في أعلى يمين رمز الحالة، وسيكون عندنا رمز الحالة الكلي:

$$(1s \sigma_g 2s \sigma_g)^1 \Sigma_g^+$$

ثم نأخذ  $1s \sigma_g 2p \sigma_g$ : ومرة أخرى سيكون عندنا  $^1 \Sigma$  لأن الإلكترونين هما من نوع إلكترونات  $\sigma$  ولكن يوضع هنا الرمز  $u$  (أي أن عملية الانعكاس خلال مركز التماثل تكون غير متماثلة)، ونفهم كيف وضع الرمز  $u$  إذا فكرنا أن إلكتروننا واحدا قد ارتفع من ذرة هيدروجين في الحالة  $1s$  المتماثلة والإلكترون الآخر من الحالة  $2p$  غير متماثلة. وبذلك فإن الاتحاد التماثل  $g$  مع غير التماثل  $u$  سيعطي غير متماثل للحالة، وعموما فإن:

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

$$g \times u = u$$

وبالتالي سيكون رمز الحالة:

$$1s \sigma_g 2s \sigma_g : ^1 \Sigma_u^+$$

وفي الحالة الأخيرة  $1s \sigma_g 2p \pi_u$ ، تكون  $\Lambda$  مساوية لواحد حيث إن أحد الإلكترونين في حالة  $\pi$  ومرة أخرى، بما أن أحد الإلكترونين قد نشأ من مدار  $2p$  لذا يجب أن نستخدم الرمز  $u$  في أسفل يمين رمز الحالة ويكون رمز الحالة النهائي هو:

$$(1s \sigma_g 2p \pi_u)^1 \Pi_u$$

نأخذ جزيء الأكسجين كمثال آخر.

يوجد هنا إلكترونان في  $2p \pi_g^*$  متوزعان بانفراد على المدارين  $2p_x \pi_g^*$  و  $2p_y \pi_g^*$  وإن كميتي التحرك الزاويين لهذين الإلكترونين يكونان متعاكسين وبالتالي فإن،  $\Lambda = 0$  (حيث إن:  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0$ ) وسيكون رمز الحالة  $\Sigma$ . وطالما أن كلا الإلكترونين يمتلكان تماثل  $g$  وإن الانعكاس خلال مستوى التماثل  $XZ$  يتسبب في تغيير الإشارة وإضافة إلى ذلك فإن التعددية هنا هي:  $2S + 1 = 3$  (حيث إن  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ) وعندئذ نكتب رمز الحالة النهائي بالشكل  $^3 \Sigma_g^-$ :

قواعد الانتقاء التي تحكم الانتقالات الإلكترونية بين حالات الطاقة هي:

1-  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$  وهذا يعني أن الانتقالات  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  و  $\Sigma \leftrightarrow \Pi$  و  $\Pi \leftrightarrow \Pi$

على سبيل المثال تكون مسموحة في حين الانتقال  $\Delta \leftrightarrow \Sigma$  لا يكون مسموحًا.

2-  $\Delta S = 0$  (أي لا يكون هنا تغير في الغزل).

فالانتقالات: حالة أحادية  $\leftrightarrow$  حالة أحادية أو حالة ثلاثية  $\leftrightarrow$  حالة ثلاثية تكون

مسموحة أما الانتقال حالة أحادية  $\leftrightarrow$  حالة ثلاثية لا يكون مسموحًا.

3- في حالة الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك مركز تماثل تكون الانتقالات المحتملة من

نوع  $g \leftrightarrow u$  في حين تكون غير محتملة للأنواع  $g \leftrightarrow g$  و  $u \leftrightarrow u$ .

4- وحتى تكون الانتقالات بين حالات  $\Sigma$  محتملة ينبغي أن تكون بين  $+$   $\leftrightarrow$   $+$

و  $- \leftrightarrow -$  ولكن ليس من نوع  $- \leftrightarrow +$  وبالرموز نقول:  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$

و  $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$  و  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ .

وعلى أي حال فلا استثناءات لهذه القواعد أمر مألوف وعلى الأخص مع الجزيئات

الثقيلة.

### 13:1 الأطياف الإلكترونية للجزيئات متعددة الذرة

#### Electronic Spectra of Poly atomic Molecules

نعلم أن تردد ذبذبات مجموعة معينة من الذرات داخل الجزيء لا تتأثر كثيرا بطبيعة باقي الجزيء، كما أن بعض خواص الرابطة مثل الطول و طاقة التفكك، لا تعتمد على الذرات المحيطة في الجزيء. ونظرا لأن جميع هذه الخواص تعتمد على التركيب الإلكتروني للرابطة فإننا وبشكل تقريبي يمكننا مناقشة التركيب وبالتالي الطيف لكل رابطة بشكل منفصل لحد ما عن بقية الجزيء. إن هذا التصور التقريبي يكون مقبولا مع جزيئات فيها المدارات الجزيئية متمركزة localized في حين تصبح غير مقبولة مع المركبات الحاوية على روابط متحركة Delocalized على طول هيكل الجزيء.

هكذا وفقا لهذا التصور يكون الطيف الإلكتروني الكامل لجزيء عبارة عن مجموع الأطياف من كل رابطة، وبالتالي تكون النتيجة غاية في التعقيد، ومع ذلك يبقى هذا الطيف متضمنا على معلومات غنية عن الجزيء. فإذا صنفنا الأشربة التابعة للرابطة فإننا سنعرف ترددها وطاقة تفكك تلك الرابطة.

أما ظهور التركيب الدوراني في الطيف يساعدنا في إيجاد عزم القصور الذاتي وبالتالي سنحصل على صورة عن أشكال وحجم الجزيئات. إن الحصول على مثل تلك المعلومات يكون ممكنا عند التعامل مع الجزيئات في الحالة الغازية. ولكن عند استخدام السوائل النقية أو المخاليل فإن التركيب الدوراني الدقيق يكون غير واضح وقد يغطي عدم الوضوح هذا سلسلة الخطوط التذبذبية والنتيجة هي الحصول على طيف إلكتروني بأشربة عريضة. ومع ذلك فإن موقع وشدة الامتصاص نتيجة للانتقال الإلكتروني يبقى مميزا للمجموعة الجزيئية الموجودة ضمن الجزيء.

#### 14:1 التركيب الدوراني للأشربة الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة

### Rotational Structure of Electronic Bands of Diatomic Molecule

يلاحظ عند دراسة شريط إلكتروني بمطياف ذي قوة تفريق عالية، أن المركبة التذبذبية لا تتكون من خط واحد ولكنها تكون بالأحرى شريطا فرعيا له تفاصيل واضحة، وهذه التفاصيل سببها التغيرات في الطاقة الدورانية المصاحبة للانتقال التذبذبي الإلكتروني.

لقد ذكرنا سابقا أن طاقات المستويات الدورانية للجزيء ثنائي الذرة تعطى بالعلاقة:

$$\epsilon_r = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) = B J(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (1.55)$$

حيث  $J=0,1,2,3\dots$  و  $I$  هي عزم القصور الذاتي و  $B$  ثابت الدوران. وتساوى الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة طبقا لتقريب بورن - أو بنهايمر (مع إهمال طاقة الحركة الانتقالية):

$$\epsilon_{\text{mol}} = \epsilon_e + \epsilon_v + BJ ( J + 1 ) \text{ cm}^{-1} \quad (1.56)$$

والتغير في الطاقة الكلية يساوى:

$$\Delta \epsilon_{\text{mol}} = \Delta [ \epsilon_e + \epsilon_v ] + \Delta [ BJ ( J + 1 ) ] \text{ cm}^{-1}$$

ويصبح العدد الموجي للخط الطيفي التابع لهذا التغير كالآتي:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}(v', v'') + \Delta [ BJ ( J + 1 ) ] \text{ cm}^{-1} \quad (1.57)$$

حيث  $\bar{\nu}(v', v'')$  تمثل العدد الموجي للانتقال الإلكتروني التذبذي.

بالنسبة للانتقال الإلكتروني فإن مستويات الطاقة السفلي والعليا لها كمية تحرك زاوية مدارية تساوى  $\Lambda \cdot h / 2\pi$  وعندما  $\Lambda = 0$  أي في المستوى  $\Sigma$  تكون قاعدة الانتقاء لعدد الكم الدوراني  $J$  هي  $\Delta J = \pm 1$  فقط للانتقال  $\Sigma^1 \leftrightarrow \Sigma^1$  ولكن عندما  $\Lambda \neq 0$  بالنسبة إلى أحد أو كلا المستويين الإلكترونيين (أي في حالة كل الانتقالات الأخرى التي يكون فيها أحد المستويين الأعلى أو الأسفل أو كليهما يمتلك كمية تحرك زاوية مدارية حول محور الترابط) اللذين يتم الانتقال بينهما، فإن قاعدة الانتقاء تصبح.

$$\Delta J = 0 \text{ أو } \pm 1$$

وفي هذه الحالة الأخيرة فإن المستوى  $J = 0$  لا يمكن أن يتم انتقالا إلى مستوى آخر

$$J = 0 \text{ أي أن}$$

$$J = 0 \leftrightarrow J = 0$$

لذلك في حالة الانتقالات بين المستويات  $\Sigma^1$ ، الفروع P، R فقط هي التي سوف تحدث، أما بالنسبة للانتقالات الأخرى سوف تظهر فروع Q أيضا بالإضافة إلى فروع R، P.

نتيجة لقاعدة الانتقاء  $\Delta J = 0, \pm 1$  ينقسم الشريط إلى الأفرع P، Q، R والفروع

Q لا يظهر للانتقال بين الحالتين  $\Sigma$  عندما تكون قاعدة الانتقاء  $\Delta J = \pm 1$ . وتعطى

ترددات الخطوط الدورانية من العلاقات التالية:

1- الفرع P

$$\Delta J = -1 \text{ و } J'' = J' + 1$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{(v'-v'')} - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.58)$$

حيث  $J' = 0, 1, 2, 3, \dots$

2- الفرع R

$$J'' = J' + 1, \Delta J = +1$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.59)$$

حيث  $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

المعادلتين يمكن جمعهما إلي

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.60)$$

حيث  $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

قيم  $m$  الموجبة تقابل الفرع R ( $\Delta J = +1$ ) في حين أن قيم  $m$  السالبة تقابل الفرع P ( $\Delta J = -1$ ) مع ملاحظة أن قيمة  $m$  لا يمكن أن تكون صفراً.

3- الفرع Q

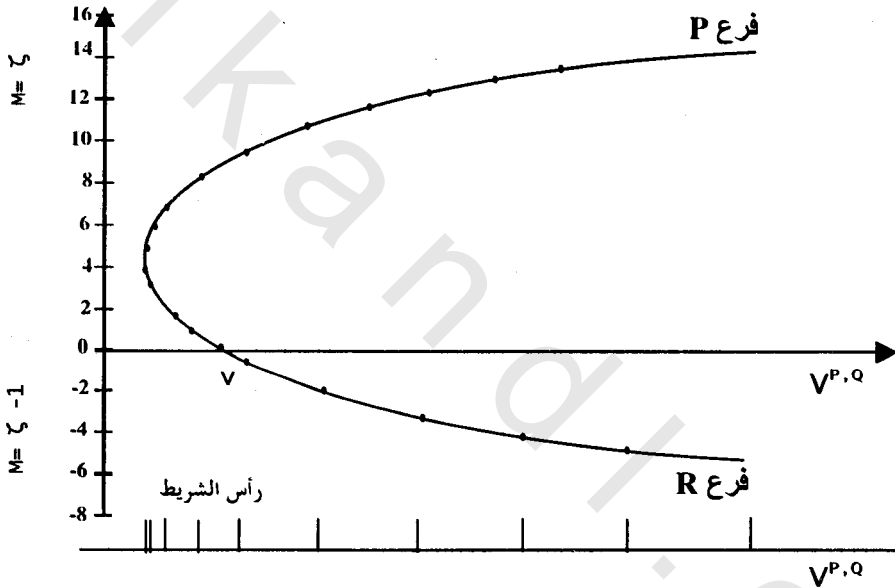
$$J' = J'', \Delta J = 0$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.61)$$

حيث  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

وهنا  $J'' = J' \neq 0$

والمعادلات السابقة والتي تعطى الأعداد الموجية للخطوط في كل من الأفرع P، Q، R لها نفس الشكل والذي سبق الحصول عليه في حالة الانتقالات التذبذبية-الدورانية وعلى عكس التغيرات التذبذبية-الدورانية والتي تكون خطية في J أو التي لا تعتمد على J. فإن صيغ التركيب الدوراني للأشرطة الإلكترونية تكون قطعاً مكافئاً مع J. ويعزى هذا إلى الحقيقة بأن الثوابت الدورانية B'، B'' تكون على وجه العموم مختلفة بالنسبة للمستويين الأعلى والأوطأ. وتدعى العلاقة بين J وتردد الخطوط الدورانية Fortrat diagram. وأفضل مثال للقطع المكافئ للفورترات Fortrat parabola موضح بالشكل (21).



شكل (21) : قطع مكافئ فورترات للانتقال  $\sigma \leftrightarrow \sigma$  في جزئ ثنائي الذرة، (لا يوجد فرع Q). والظيف في أسفل الشكل يوضح وضع رأس الشريط.

يلاحظ من الشكل أنه بسبب أن  $B' \neq B''$  لا تكون الفواصل بين الخطوط متساوية. في الشكل الموضح الخطوط تقترب من بعضها عند الترددات الأصغر (الطرف الأحمر Red end) للشريط وتكون ما يعرف برأس الشريط (Band head) عند التردد الأدنى، كلما اتجهنا إلى الترددات الأعلى تزداد الفواصل بين الخطوط، وتقل شدة الشريط



باطراد. وهذا ما يطلق عليه تناقص الشريط **Band Degradation**. في حالات أخرى يمكن أن توجد رأس الشريط عند التردد الأعلى ويتناقص الشريط في اتجاه الترددات الأدنى.

## 15:1 التفلور والتفسفر Fluorescence and Phosphorescence

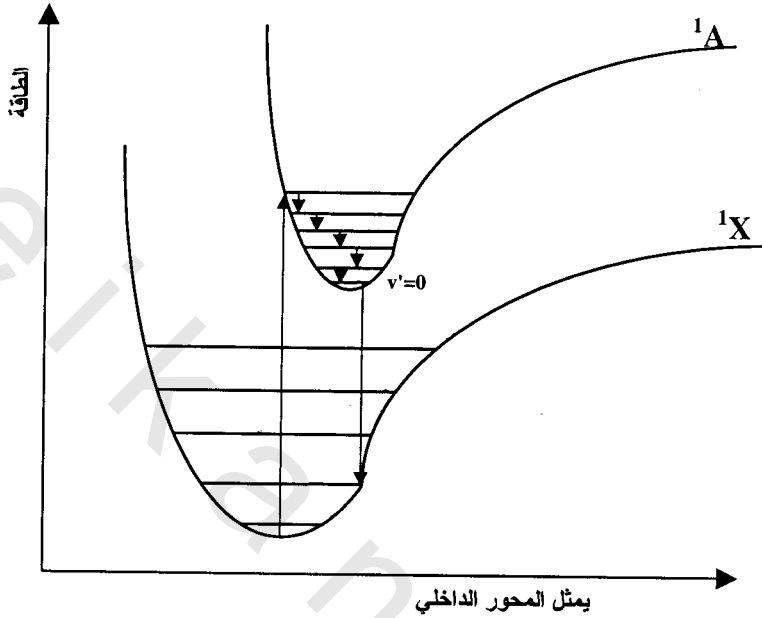
### I- التفلور Fluorescence

يعتبر التفلور أكثر الطرق التحليلية انتشارا ضمن الإشعاع الضوئي (**Luminescence**) وقد لوحظ التفلور لأول مرة عام 1565م واشتق اسمه من حقيقة أن معدن الفلورسبار **Fluorspar** يتوهج عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية. وينبغي في كل أشكال الإشعاع الضوئي **Luminescence** رفع الجزيء إلى الحالة الإلكترونية المثارة قبل إنبعاث الإشعاع. ويتميز التفلور عن الأنواع الأخرى من الإشعاع الضوئي بالحقيقة أن الجزيء المثار يعود على الفور إلى الحالة الأرضية بعد الإثارة، والوقت الذي يستغرقه الجزيء في حالة الإثارة يكون عادة في حدود  $10^{-8}$  ثانية وبالرغم أن عمر الحالة المثارة يبدو قصيرا جدا فهو في الحقيقة طويل جدا مقارنة بالعمليات الأخرى على المستوى الجزيئي. وبعضها مبين بالجدول التالي.

زمن الانتقال بين المستويات الإلكترونية	$10^{-15}$ ثانية
فترة التذبذب الجزيئي	$10^{-14}$ ثانية
زمن فترة الدوران الجزيئي	$10^{-11}$ ثانية
معدل زمن التصادمات للجزيء في الحالة السائلة عند درجة حرارة الغرفة	$10^{-12}$ ثانية

عندما يمتص الجزيء طاقة في مدى الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه يثار إلى مستوى طاقة إلكتروني أعلى وقد يبعث هذه الأشعة ثانية بطول موجي أعلى أي بتردد أقل، وتعرف هذه الظاهرة بالتفلور وموضحة بالشكل (22). أولا تحدث انتقالات الامتصاص من الحالة الإلكترونية الأدنى إلى بعض المستويات التذبذبية في الحالة الإلكترونية الأعلى، هذه الانتقالات الامتصاصية يحكمها مبدأ فرانك - كوندن. والانتقال الذي يبدأ

من المستوى التذبذبي الأدنى من الحالة الإلكترونية الأرضية (التي نطلق عليها الحالة المفردة Singlet State ونرمز لها بالرمز  $^1X$ ) إلى مستوى تذبذبي مثار في الحالة الإلكترونية الأعلى  $^1A$  موضح بالشكل (22).



شكل (22): يوضح انتقالات التفلور (الانبعاث الفلوري).

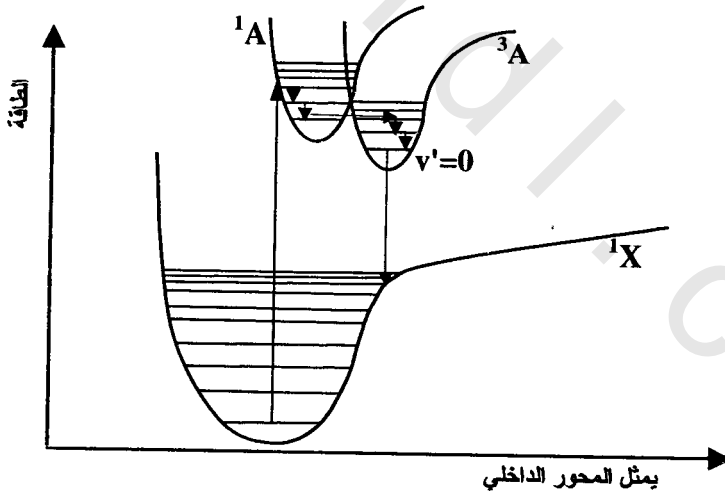
بعد أن يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية خلال التصادم مع جزيئات أخرى (المحلال حراري Thermal decay) تتحول الطاقة التذبذبية إلى طاقة حركة تظهر في صورة حرارة في العينة. هذا الانتقال بين مستويات الطاقة يدعى الانتقال غير الإشعاعي Radiationless Transfer. عندما يصل الجزيء المثار إلى أدنى مستوى تذبذبي من المستوى الإلكتروني المثار  $^1A$  أي عندما  $V' = 0$  يبعث إشعاع ويتحول إلى الحالة الأرضية ويدعى هذا الإشعاع المنبعث طيف التفلور Fluorescence ويكون عادة بتردد أقل (طاقة أقل) من تردد الامتصاص الأول. الزمن الذي يستغرقه الامتصاص الأول والعودة إلى الحالة الأرضية يكون صغيرا جدا في حدود  $10^{-8}$  ثانية. ظاهرة التفلور تتضمن انبعاثا تلقائيا بين حالتين إلكترونيتين لهما نفس التعددية Multiplicity.

## II- التفسفر Phosphorescence

العملية التي تتضمن انبعثاً تلقائياً بين حالتين إلكترونيتين مختلفتي التعددية تعرف بالتفسفر Phosphorescence. وكما ذكرنا سابقاً فإن التعددية تساوى  $2S + 1$  حيث S غزل الإلكترون. تحتوي الجزيئات في الحالة الأرضية على عدد من الإلكترونات، ويشغل كل زوج من الإلكترونات أحد المدارات، وعلى ذلك فإن الإلكترونات في الجزيء - في حالته الأرضية - تكون في حالة ازدواج Pairing، بمعنى أن الحركة المغزلية Spin للإلكترون في أحد المدارات تكون في اتجاه مضاد للحركة المغزلية للإلكترون الآخر في نفس المدار (تبعاً لقاعدة باولي للاستبعاد)، ويطلق على الجزيء في هذه الظروف: الجزيء في الحالة الأرضية الفردية ( $^1X$ ) Ground Singlet State.

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية إلى انتقال إلكترون إلى مدار أعلى في الطاقة. وإذا كانت عملية الانتقال تتم، وما زالت الإلكترونات في حالة ازدواج، يطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء في الحالة المثارة الفردية  $^1A$  Excited Singlet State. أما إذا تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون المثار الذي يوجد في المدار الأعلى في الطاقة (نتيجة للتصادم بين الجزيئات) وأصبح اتجاه حركته المغزلية في نفس الاتجاه للإلكترون الآخر، فيطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء المثار في الحالة الثلاثية  $^3A$  Excited Triplet State. فمثلاً دعنا نفترض أن جزيئنا يعاني أولاً انتقالاً امتصاصياً من الحالة الأرضية المفردة  $^1X$  إلى حالة مثارة مفردة  $^1A$  كما في التفلور، بعدئذ يحدث التحلل الحراري للطاقة التذبذبية عن طريق التصادم بجزيئات أخرى. نفترض الآن أن الحالة  $^1A$  ازدوجت بحالة ثلاثية  $^3A$  Triplet state لها طاقة مماثلة كما هو مبين بالشكل (23). بعدئذ، بدلاً من أن يهبط الجزيء إلى السلم التذبذي للحالة  $^1A$  فإنه يعاني عبوراً داخلياً (Inter System Crossing)، هنا يغير الإلكترون المثار اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء من الحالة الفردية المثارة  $^1A$  (انتقال غير إشعاعي) إلى الحالة الثلاثية  $^3A$ . بعد أن يتم العبور سوف يستمر التحلل الحراري داخل منحني الجهد  $^3A$  حتى يصل الجزيء أوطاً مستوى تذبذي من الحالة  $^3A$ . بعد ذلك ينتقل

الجزء من  $^3A$  إلى  $^1X$  الحالة الأرضية (Singlet state)، وهنا يحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون، بانتقال إشعاعي يدعى الانبعاث الفسفوري. في الواقع، بالرغم من أن الانتقال من الحالة الثلاثية إلى الحالة الأرضية غير مسموح طيفياً، طبقاً لقاعدة الانتقال  $\Delta S = 0$ ، فإن هذا قد يحدث ولكن ببطء أكثر عنه في حالة الانتقال الإلكتروني المسموح. والمواد المتفسفة سوف تستمر في انبعاث الأشعة لعدة ثوانٍ أو حتى دقائق، بعد انقطاع الضوء الساقط. الطيف الفسفوري يتكون من ترددات أقل من الترددات الممتصة. الأطوال الموجية للانبعاث الفسفوري تكون أطول من الأطوال الموجية للانبعاث الفلوري والسبب في ذلك هو أن طاقة الانتقال الفسفوري أقل من طاقة الانتقال الفلوري. ويستغرق التفسفر فترة أطول من التفلور حيث إنه بعد قطع الأشعة الساقطة تنخفض شدة التفلور إلى الصفر بسرعة كبيرة (في حدود  $10^{-8}$  ثانية). بينما يستمر الإشعاع الفسفوري لفترة أطول، أحياناً في مدى ثوانٍ، أو حتى دقائق وهذا يمكننا من ملاحظة التفسفر دون تداخل مع التفلور بطريقة تعرف بالتحليل الزمني.



شكل (23) : انتقالات التفسفر (الانبعاث الفوسفوري).

## 16:1 الانتقال غير الإشعاعي للطاقة

### Radiationless Transfer of Energy

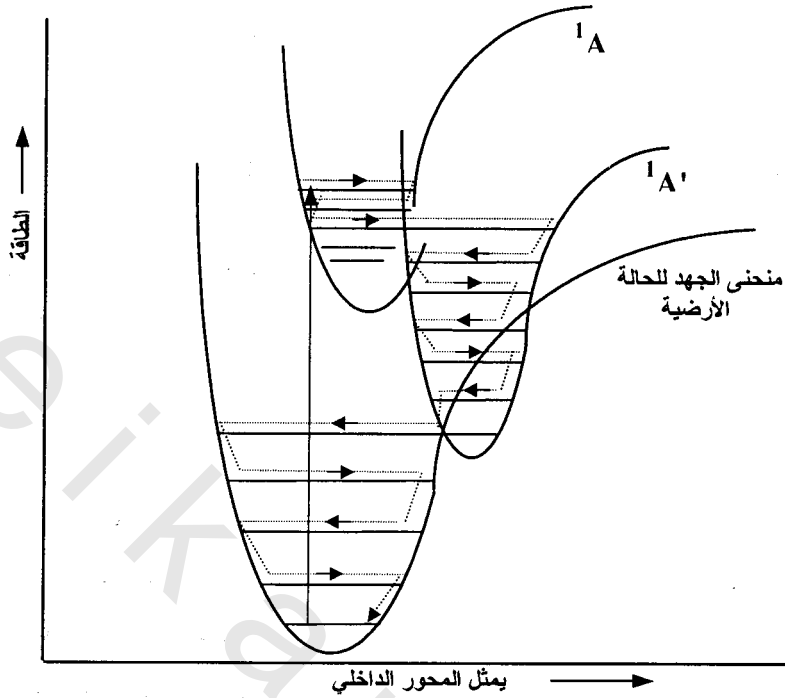
إذا لم يتفلور الجزيء الذي يمتص الأشعة فلا بد له أن يفقد طاقته ببعض الطرق الأخرى لكي يعود إلى الحالة الأرضية. في بعض الحالات، قد يتحلل الجزيء لأن طاقته التي يكتسبها من فوتونات الأشعة فوق البنفسجية تساوى طاقة تفكك الروابط الكيميائية. وعلى أي حال يمكن أن يفقد الجزيء الطاقة التي يمتصها ويعود إلى حالته الأرضية بطرق أخرى دون انبعاث إشعاع، ويطلق على هذه العمليات التحول غير الإشعاعي للطاقة. ويمكن أن يحدث التحول غير الإشعاعي للطاقة بالطرق التالية:

#### 1- الاسترخاء التذبذبي Vibrational Relaxation

الإثارة الإلكترونية للجزيء قد تؤدي إلى رفعه إلى أحد مستويات الطاقة التذبذبية للحالة الإلكترونية المثارة، وغالبا ما يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية حتى يصل إلى مستوى تذبذبي أوطأ للحالة الإلكترونية المثارة. ويطلق على هذه العملية الاسترخاء التذبذبي. وتنفد الطاقة التذبذبية الزائدة عن طريق التصادم مع الجزيئات المحيطة.

#### 2- التحول الداخلي Internal Conversion

هو عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين مستويات إلكترونية لها نفس التعددية (مثلا فردية - فردية). بمجرد استرخاء الجزيء المثار إلكترونيا إلى مستوى الطاقة التذبذبي الأدنى للحالة المثارة إلكترونيا، فإنه يفقد طاقة الإثارة الإلكترونية برجوعه إلى الحالة الأرضية، وقد يتم ذلك بالاستمرار في فقد الطاقة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية. ويسلك الجزيء هذا الطريق إذا كان هناك تقاطع Crossing بين منحنى الجهد للحالة المثارة إلكترونيا ومنحنى الجهد للحالة الإلكترونية الأرضية للجزيء. وهذا يضع الجزيء في مستوى تذبذبي مرتفع جدا من الحالة الإلكترونية الأرضية والتي منها ينخفض الجزيء بسرعة إلى الحالة الأرضية بالاسترخاء التذبذبي كما في الشكل (24). وهذه العملية معقدة جدا والتفاصيل لا نحتاج إليها في هذا المكان، وأهم نقطة هو أن ندرك أن الجزيء في النهاية ينتهي في الحالة الأرضية الإلكترونية والتذبذبية.



شكل (24) : التحول الداخلي.

### 3- العبور الداخلي Intersystem Crossing

عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين حالتين مختلفتين في التعددية (فردية - ثلاثية) في هذه الطريقة يفقد الجزيء طاقة الإثارة أيضا في صورة حرارة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية، ولكن في نفس الوقت فإن الإلكترون المثار يغير اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء أولا من الحالة الفردية المثارة  $^1A$  إلى الحالة الثلاثية المثارة  $^3A$ ، حيث ينتقل الجزيء بعد ذلك من  $^3A$  إلى  $^1X$ . ويحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية بواسطة الذرات الثقيلة أو الأيونات البارامغناطيسية Paramagnetic Ion سواء المرتبطة في الجزيء أو الموجودة في الوسط المحيط.

### 4- عمليات الخمود Quenching Processes

يمكن أن ينخفض إشعاع التفلور أو التفسفر أو يختفي تماما بسبب انخفاض تعداد الجزيئات في الحالة المثارة والمسئولة عن الإشعاع عند تكوين مركبات معقدة ضعيفة مع

بعض الوحدات الكيميائية الأخرى الموجودة في المحلول. ويطلق على هذه الظاهرة الخمود **Quenching**. ويعتقد أن عملية الخمود ترجع إلى عملية الانتقال الإلكتروني العكسية بين الوحدات المختلفة المكونة للمركب المعقد.

## 17:1 النشاط الضوئي Optical Activity

النشاط الضوئي لمركب هو قدرته على تدوير مستوى الاستقطاب **Plane of Polarization**، فقد وجد أنه عند مرور ضوء مستقطب استقطابا استوائيا (أي في مستوى واحد) في مادة فعالة ضوئيا (بلورة مثل الكوارتز أو سوائل) فإنه يحدث دوران لمستوى الاستقطاب، وتسمى ظاهرة دوران مستوى الاستقطاب هذه "الفاعلية الضوئية" ويتوقف مقدار الدوران على الأطوال الموجية للضوء وأيضا على التركيب الإلكتروني والفراغي للجزيئات وكذلك على تركيز هذه الجزيئات في المحاليل. ويوجد عدد كبير من المواد تتميز بهذه الخاصية. تدير بعض المواد مستوى الاستقطاب نحو اليمين وبعضها نحو اليسار. وتسمى المواد التي تدير مستوى الاستقطاب نحو اليمين مواد يمينية، وتلك التي تدير الاستقطاب نحو اليسار مواد يسارية. يعني الدوران نحو اليمين أنه بالنظر إلى الشعاع الخارج يدور مستوى الاستقطاب في اتجاه حركة عقارب الساعة. وتدير المواد اليسارية مستوى الاستقطاب في عكس اتجاه عقارب الساعة.

للفاعلية الضوئية مظهر آخر يتمثل في أن الألوان المختلفة تدور بمقادير مختلفة، وأن الدوران يتناسب تناسباً عكسياً تقريبا مع مربع الطول الموجي ويسمى هذا الدوران بالدوران النوعي **Optical Specific Rotation [α]**. حيث

$$[\alpha] = 100\alpha / LC$$

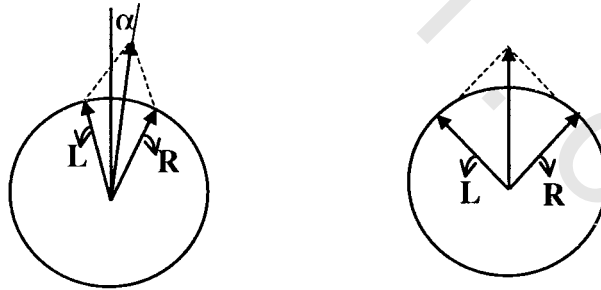
حيث  $\alpha$  زاوية الدوران الملحوظ،  $L$  طول أنبوبة البولاريمتر  $dm$ ،  $C$  التركيز جرام/100 سم<sup>3</sup>، وتتوقف زاوية الدوران الضوئي  $\alpha$  على طول أنبوبة البولاريمتر وعلى الطول الموجي للضوء المستخدم وفي حالة المحاليل تعتمد أيضا على التركيز ونوع المذيب.

تغير  $[\alpha]$  مع الطول الموجي حقيقة هامة جدا، ويطلق على هذه الظاهرة التفريق الدائري الضوئي **Optical Rotatory Dispersion (ORD)** وتلعب منحنيات

**ORD** دوراً مهماً في تعيين تركيب المواد الفعالة ضوئياً. لتفسير دوران مستوى الاستقطاب للأشعة بواسطة المواد الفعالة ضوئياً فإنه يمكن اعتبار أن الضوء المستقطب استقطاباً استوائياً يتكون من حزمتين ضوئيتين لهما نفس السعة والتردد وإحدهما مستقطبة استقطاباً دائرياً يسارياً والأخرى استقطاباً دائرياً يمينياً. يكون لدينا حالتين:

1- في وجود المادة الفعالة ضوئياً يختلف معدل انتشار الضوء (**Rate of Propagation**) اليميني عن الضوء اليساري ويرجع ذلك إلى اختلاف معامل الانكسار للمادة الفعالة ضوئياً بالنسبة للأشعة اليمينية ( $n_r$ ) والأشعة اليسارية ( $n_l$ )، أي أن المادة الفعالة ضوئياً تعتبر متباينة الخواص **Anisotropic** بالنسبة للضوء المستقطب أي أن  $n_r$  لا تساوي  $n_l$ .

يتضح من الشكل (25) أن مرور الضوء المستقطب استقطاباً استوائياً خلال مادة فعالة ضوئياً يؤدي إلى إعاقة سرعة الأشعة اليمينية **R** واليسارية **L** بدرجات مختلفة، حيث تكون الإعاقة لإحدهما أكبر من الأخرى، ويكون تأثير هذه الإعاقة المختلفة هو تغيير العلاقة بين زوايا الطور **Phase angle** بين الأشعة اليمينية والأشعة اليسارية مما ينتج عنه دوران مستوى الاستقطاب بزوايا  $\alpha$  يطلق عليها زاوية الدوران الملحوظة بالجهاز والتي تتوقف فقط على تركيب المادة. ويطلق على هذه الظاهرة الانكسار المزدوج الدائري **Circular Birefringence**.



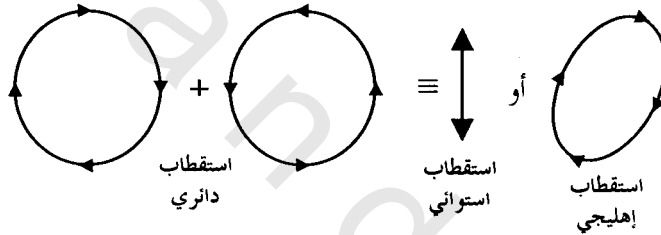
شكل (25) : دوران مستوى الضوء المستقطب بزوايا قدرها  $\alpha$  نتيجة لمروره في مادة فعالة ضوئياً .

2-بالإضافة إلى أن الأشعة اليمينية واليسارية الخارجة تختلف في زوايا الطور (دوران ضوئي) فإنها تختلف أيضاً في شدتها. ويعزى ذلك إلى أن درجة امتصاص المادة للأشعة



اليمينية R تختلف عنها للأشعة اليسارية، حيث تتميز هذه المادة بأن لها معامل امتصاص خاص للأشعة اليمينية  $\epsilon_R$  وآخر خاص بالأشعة اليسارية  $\epsilon_L$ . والفرق في الامتصاص بين الأشعة اليسارية واليمينية ( $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ ) يطلق عليه الامتصاص الانتقائي للأشعة الدائرية (CD) **Circular Dichroism** ويكون موجبا إذا كان الفرق ( $\epsilon_L - \epsilon_R$ ) أكبر من صفر، ويكون سالبا إذا كان الفرق ( $\epsilon_L - \epsilon_R$ ) أصغر من صفر.

يكون نتيجة امتصاص الأشعة اليمينية واليسارية بدرجات مختلفة أن تصبح الأشعة الخارجة من العينة أشعة مستقطبة إهليجيا **Elliptically Polarized Light** كما في الشكل (26).



شكل(26): الاستقطاب الدائري والاستقطاب الإهليجي.

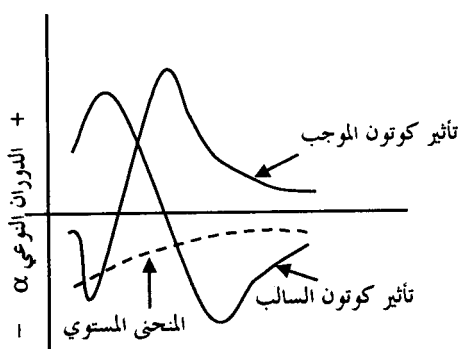
والظواهر المشتركة للانكسار المزدوج الدائري والامتصاص الانتقائي الدائري تسمى بتأثير كوتون **Cotton Effect**.

### تأثير كوتون Cotton Effect

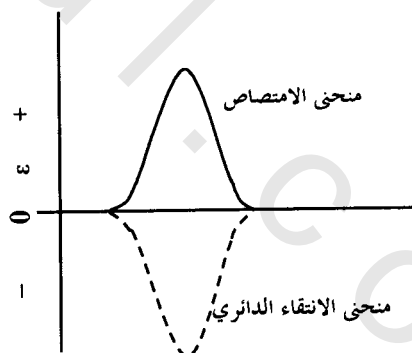
منحنيات ORD للعديد من المركبات تبين تماما تغيرات المنحنى المستوى كما في الشكل (27)، ولكن إذا كان للمركب شريط امتصاص إلكتروني في منطقة الدراسة نحصل على منحنى ORD شاذ يطلق عليه منحنى تأثير كوتون. والشكل (27) يبين مقارنة بين منحني الامتصاص العادي ومنحنى كل من CD، ORD.

منحنى ORD يمثل العلاقة بين الدوران النوعي والطول الموجي أما منحنى CD يمثل العلاقة بين الفرق في الامتصاص  $\Delta\epsilon$  أو  $\alpha$  بين الضوء المستقطب الدائري اليميني والضوء المستقطب الدائري اليساري، والطول الموجي.

وكما هو واضح من الشكل فإن تأثير كوتون يمكن أن يكون موجبا أو سالبا اعتمادا على ظهور القمة أو القاع أولا عند الاتجاه من الطول الموجي الأطول إلى الطول الموجي الأقصر. فمثلا، إذا قسنا منحنى ORD لمجموعة الكيتون **Kitonic Group** للشريط عند الطول الموجي 280 نانومتر فسوف يظهر منحنى شاذ كما في الشكل. وشكل منحنيات تأثير كوتون يمكن ربطها تجريبيا بملامح عديدة جدا للكيمياء الفراغية حول الكروموفورات **Chromophores** (المجموعات اللونية). وتأثير كوتون يمكن أن يمهّد لدراسة الجزيئات الفعالة ضوئيا التي تمتلك كروموفور (المجموعة الكيميائية التي تمتص الأشعة) والمنحنيات الشاذة في ORD لها الأجزاء المقابلة في **Circular Dichroism CD** كما في الشكل. وتشمل الكروموفورات التي درست بنجاح الأنظمة العطرية والأنظمة العطرية غير المتجانسة والمركبات الأمينية والبروتينات.



التفريق الدائري الضوئي ORD



الانتقاء الدائري CD

شكل (27) : بين مقارنة بين منحنى الامتصاص العادي ومنحنى كل من CD، ORD .

## 18:1 المطيافية الإلكترونية للتحاليل الكيميائية

### Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis [ ESCA ]

#### مطيافية الإلكترون فوتوني لأشعة X

#### X - Ray Photo Electron Spectroscopy (XPS)

يحتاج الانتقال  $\sigma - \sigma^*$  إلى طاقة أكبر من كل من الانتقالين  $\pi - \pi^*$ ،  $n - \pi^*$  وهذه الطاقة تكون في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة (Vacuum UV). ولو استخدمت طاقة أعلى باستخدام أشعة X يمكن حث إلكترونات الغلاف المغلق للذرات لتعاني انتقالات، أي أنه عند اصطدام الجزيئات العضوية بأشعة  $Mg K\alpha_{1,2}$  أو  $Al K\alpha_{1,2}$ ، فإن الإلكترونات سوف تبعث من مدارات الكربون 1S، ويمكن تسجيل طيف طاقات هذه الإلكترونات المنبعثة كمقياس مباشر لطاقات ترابط الغلاف لمدارات الكربون 1S. والأسس التي عليها استخدمت هذه المطيافية الإلكترونية للتحليل الكيميائي ESCA هي:

1- العناصر المختلفة تمتلك طاقات ارتباط 1 S مختلفة ويمكن الكشف عن أي عنصر في الجزيء من طيف ESCA (من معرفة طاقات الترابط).

2- الذرات ذات نفس العنصر والتي تكون في بيئات مختلفة في جزيء سوف تمتلك طاقات ترابط الغلاف مختلفة وهذا يعني أن الإزاحة الكيميائية **Chemical Shift** توجد في ESCA، وفي الجزيئات الكيميائية ذرات الكربون المختلفة سوف تعطي إشارات مختلفة (تشبه إزاحات  $C^{13}$  NMR).

obeikandi.com