الكيمياء المطيافية الجزيئية ك324

المحاضرة الثالثة

ا.م.د.خنساء الاسدي

تتضمن المحاضرة

طيف المنطقة الدورانية

الجزيئات الخطيةLinear molecules

الجزيئات متماثلة القممSymmetric tops molecules

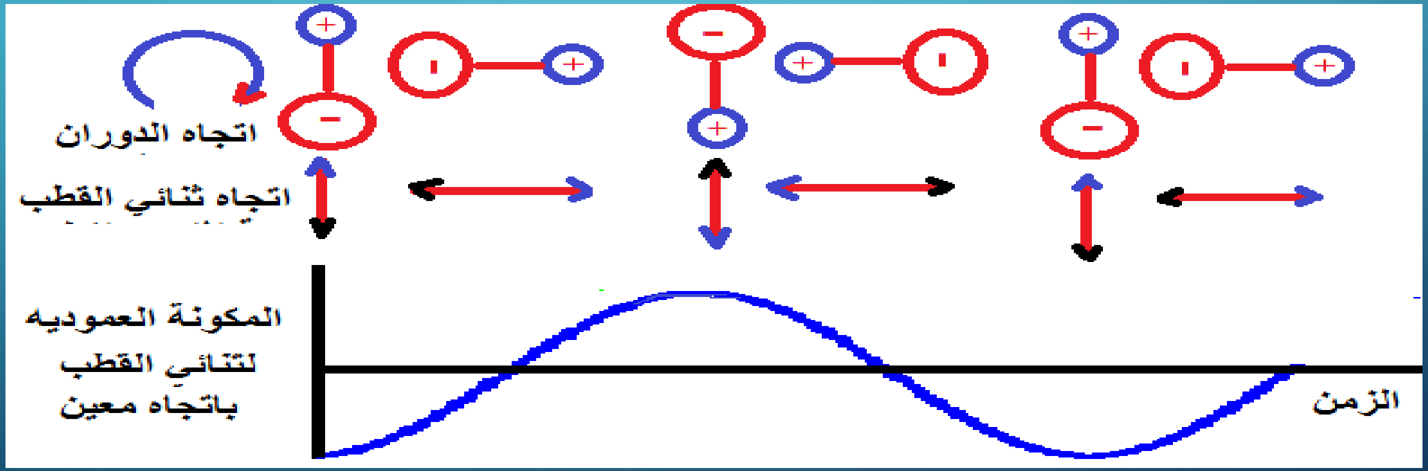
الجزيئات غير متماثلة القممAsymmetric tops molecules

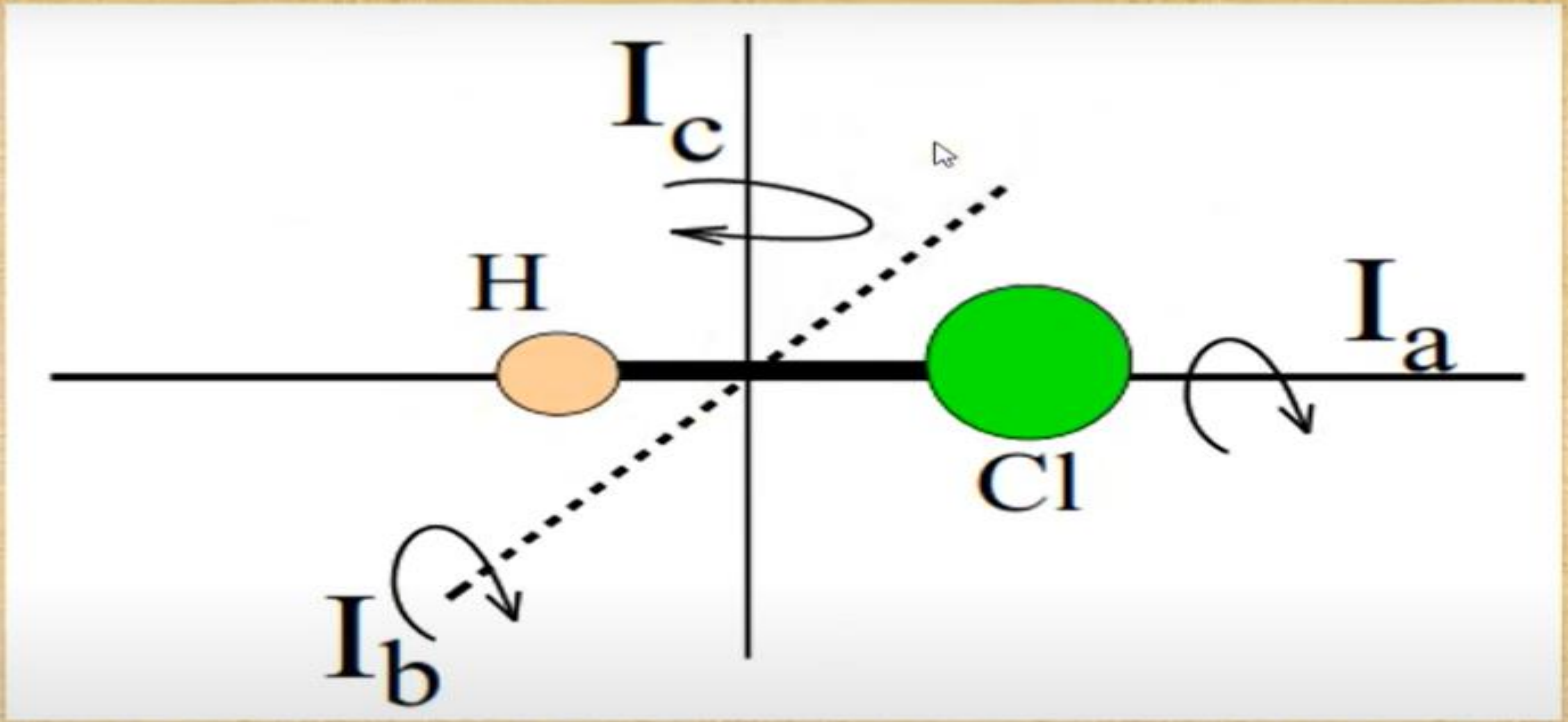
حساب عزم القصور الذاتى

حساب الطاقة الدورانية

MICROWAVE SPECTROSCOPY:طيف المنطقة الدورانية

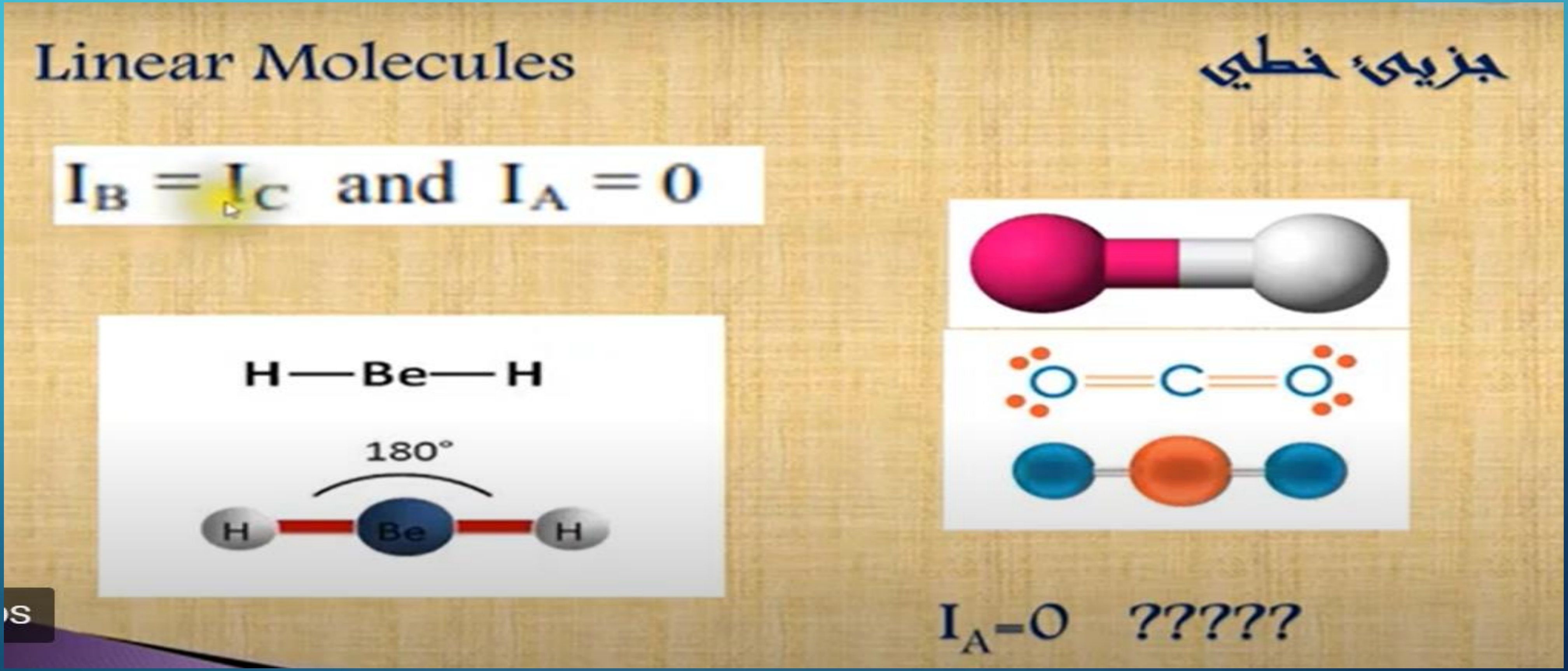
- ان الجزيئات التي لها القابلية على إعطاء طيف دوراني او انها تكون فعالة في المنطقة المايكروية هي تلك الجزيئات التي تمتلك عزم ثنائي القطب الكهربائي يتناغم مع المركبة الكهربائية للشعاع الكهرومغناطيسي مثلا جزيئة كلوريد الهيدروجين



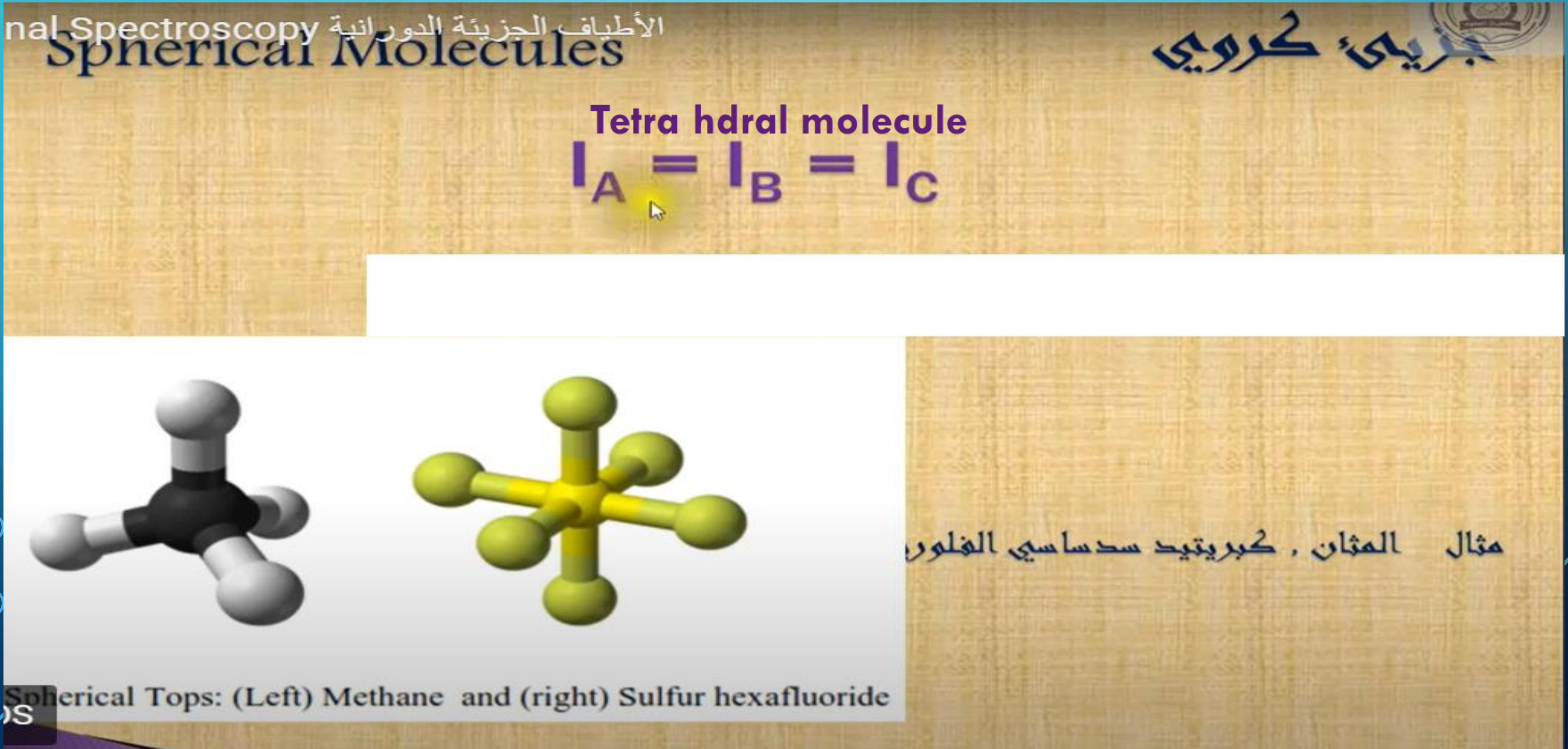


I, moment of Inertia
a, b, c are Axes

الجزيئات الخطيةLINEAR MOLECULES

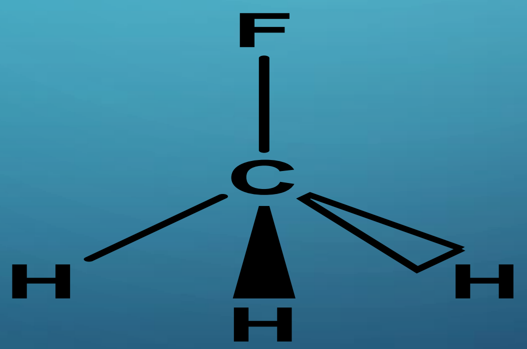


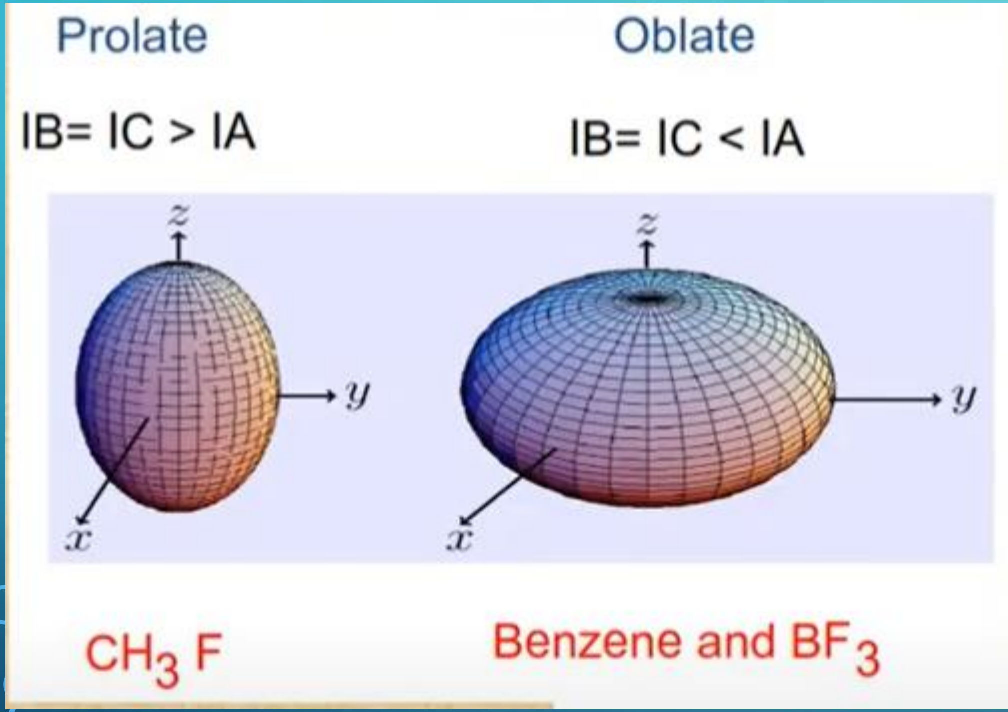
SPHERICAL MOLECULES جزيئات ذات الراس الكروي

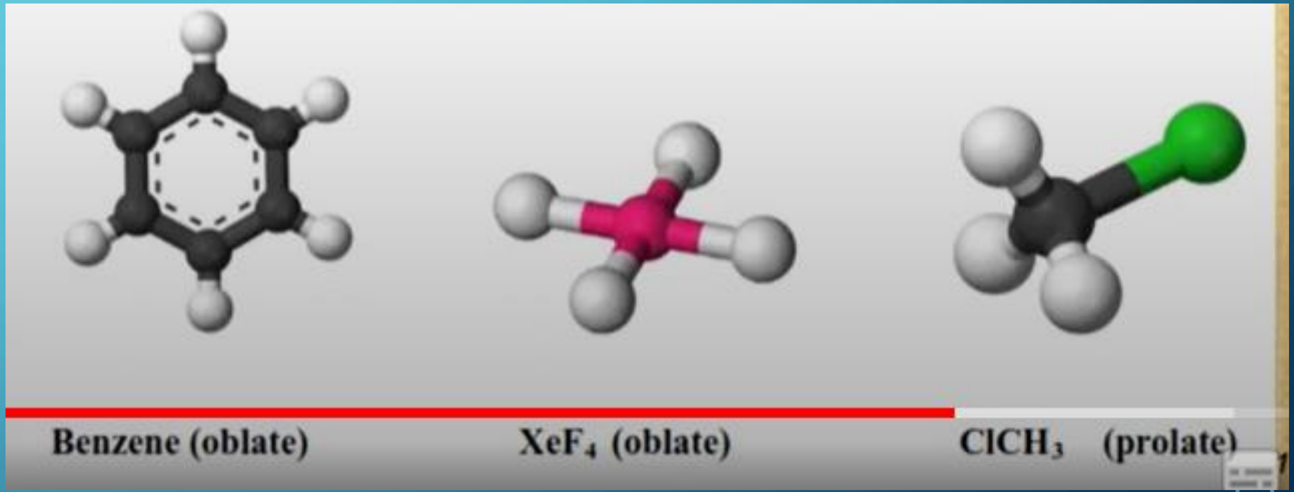


الجزيئات متماثلة القمم SYMMETRIC TOPS MOLECULES

- $I_B = I_C > I_A$ *Prolate symm. top*
- $I_B = I_C < I_A$ *Oblate symm. top*
- Tetra hdral molecule CH3F,CHF3,CHCL3




Prolate
Oblate
IB= IC > IA
IB= IC < IA
z
y
x
z
y
x
CH3 F
Benzene and BF3


Benzene (oblate)
XeF4 (oblate)
ClCH3 (prolate)

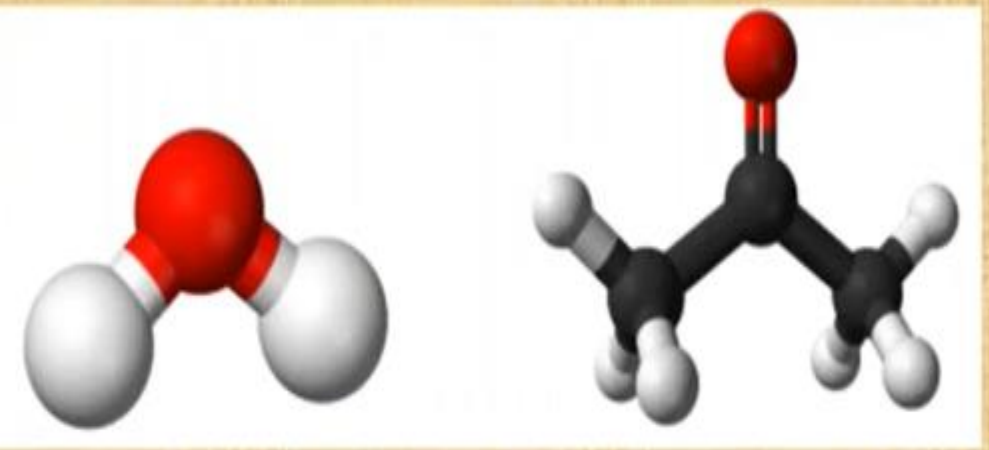
$$I_A = 2I_B = 2I_C$$

nal Spectroscopy الأطياف الجزيئة الدورانية

جزيئ غير متماثل Asymmetric Molecules

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

معظم الجزيئات تتبع هذا النوع



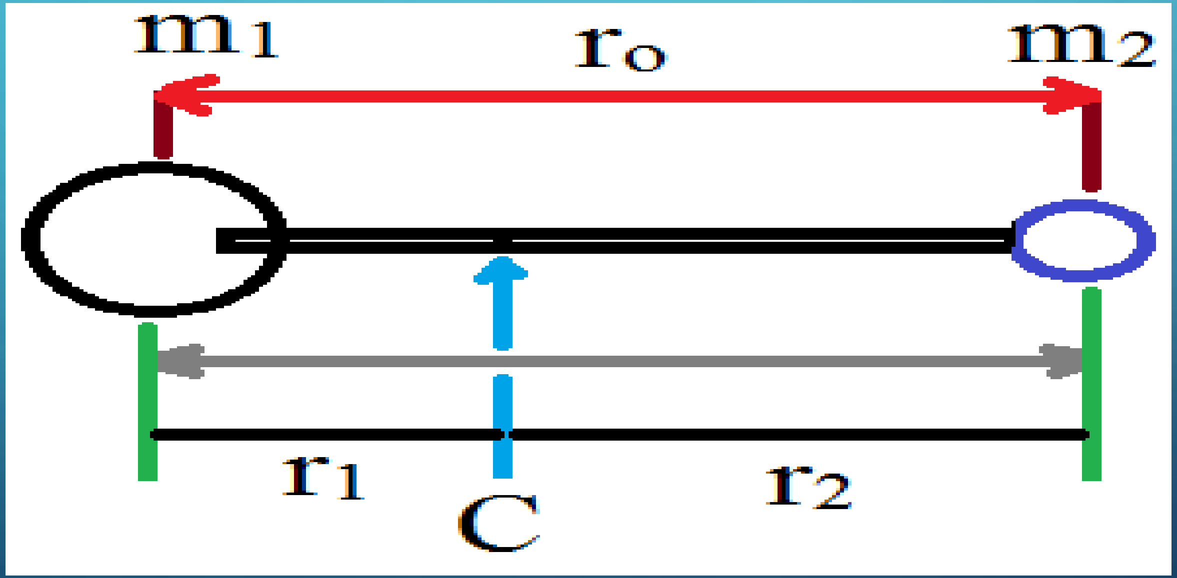
مثال الماء , الأسيتون

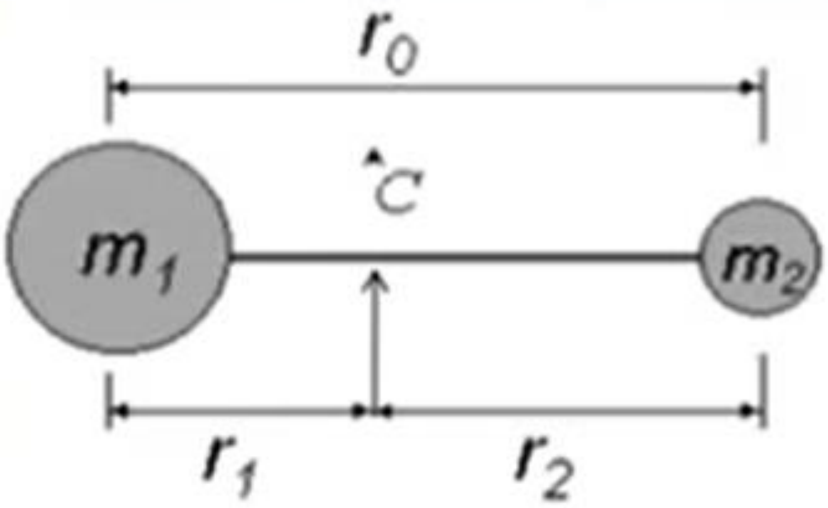
1.	$I_C = I_B, I_A = 0$	Linear molecules
2.	$I_C = I_B = I_A$	Spherical top
3.	$I_C = I_B > I_A$ or $< I_A$	Symmetric top
4.	$I_C > I_B > I_A$	Asymmetric top

حساب عزم القصور الذاتي للجزيئات الصلدة RIGID MOLECULE

- $I = \Sigma m_i r_i^2$

- الجزيئات ثنائية الذرة





$I_B = I_C$ and $I_A = 0$

C – centre of gravity

express I via m_1, m_2 and r_0

$$m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2 \qquad (1)$$

from

$$r_1 + r_2 = r_0 \qquad (2)$$

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 \qquad (3)$$

$$\Rightarrow \quad I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2 = \mu \cdot r_0^2$$

μ - reduced or effective mass

units: $kg \cdot m^2 = kg \cdot m^2$

Press Esc to exit full screen

$$I = \sum m_i r_i^{\,2}$$

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

نستخرج r_1 و r_2 بدلالة r_0

$$m_1 r_1 = m_2(r_0 - r_1) = m_2 r_0 - m_2 r_1 \longrightarrow r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} r_0 \text{ et } r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} r_0$$

بالتعويض في عبارة العزم نجد:

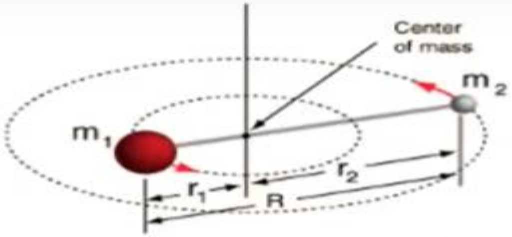
$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$= m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 r_0^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 r_0^2$$

$$= \frac{r_0^2}{(m_1 + m_2)^2}[m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2] = \frac{r_0^2 (m_1 + m_2) m_1 \times m_2}{(m_1 + m_2)^2}$$

$$I = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu \times r_0^2$$

حساب الطاقة الدورانية



From solution of Schrodinger equation; $E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$

$$\boxed{E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)}$$ Joule

J = 0, 1, 2, 3, 4, ...

J عدد الكم الدوراني

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

$$I = \mu r_0^2 \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\acute{\upsilon}$$

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) \quad cm^{-1} \;, \quad (J = 0, 1, 2, \ldots)$$

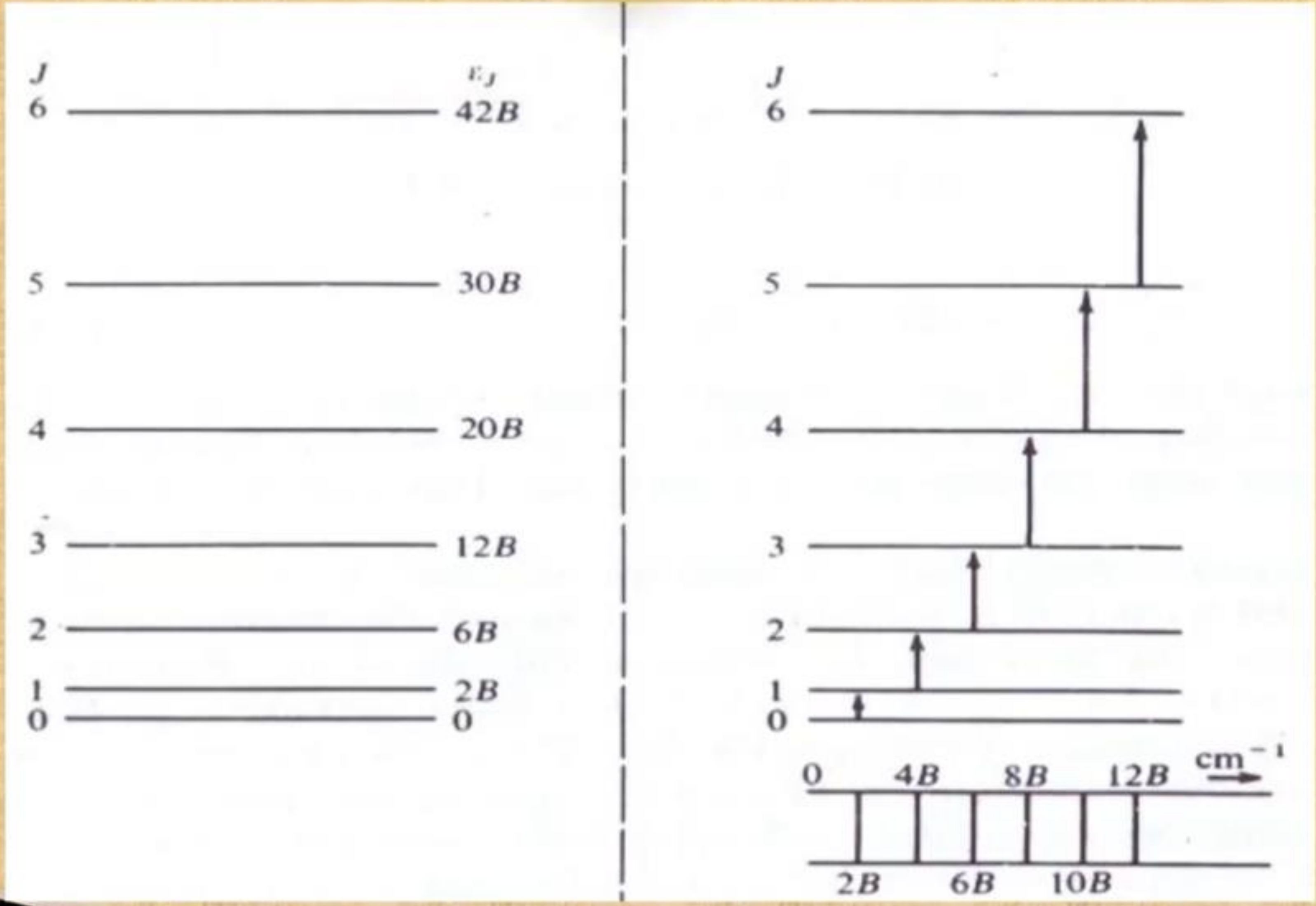
$$\varepsilon_J = B\,J(J+1) \quad cm^{-1} \;, \qquad (J = 0, 1, 2, \ldots)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad cm^{-1}$$

ثابت الدوران

$\Delta J = \pm 1$

قواعد الإنتقاء



- حيث ان B ثابت الدوران Rotation constant ويساوي:
- $B = \frac{h}{8\pi^2 C I_B}\ cm^{-1}$...17
- وممكن ان يستخدم عزم القصور الذاتي I_C وعندئذ يجب استخدام ثابت الدوران C بدلا عن B تظهر المعادلة 16 مستويات الطاقة المسموح بها وعند J=0 تصبح قيمة $\varepsilon_J=0$ وبذلك فان الجزيئة يقال عنها لا تدور نهائيا.
- تعرف الطاقة الممتصة لأي انتقال دوراني بين المستويين J و J+1 كمايلي:
- $\Delta\varepsilon_{J\to J+1} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1)$..............18
- $\Delta\varepsilon_{J\to J+1} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = B(J+1)(J+2-J)$..............................19
- $\Delta\varepsilon_{J\to J+1} = 2B(J+1)cm^{-1}$...20

Rotational spectroscopy of rigid diatomic molecule

otational energy levels of rigid diatomic molecules

$\bar{\nu}_J = BJ(J+1)\ \text{cm}^{-1}$ (Where, $J = 0, 1, 2, 3\ldots\ldots$)

$\bar{\nu}_0 = B \times 0\,(0+1) = 0\ \text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_1 = B \times 1\,(1+1) = 2B\ \text{cm}^{-1}$

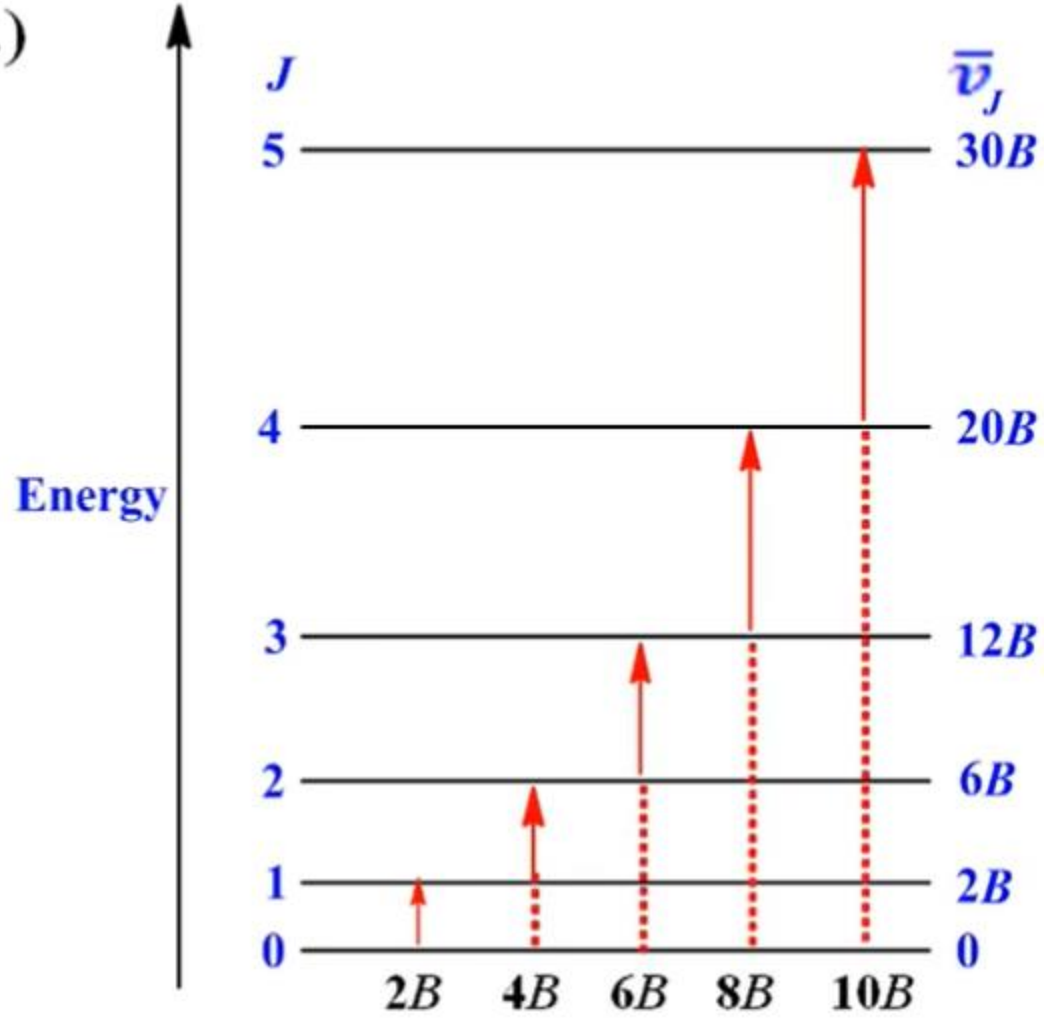
$\bar{\nu}_2 = B \times 2\,(2+1) = 6B\ \text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_3 = B \times 3\,(3+1) = 12B\ \text{cm}^{-1}$

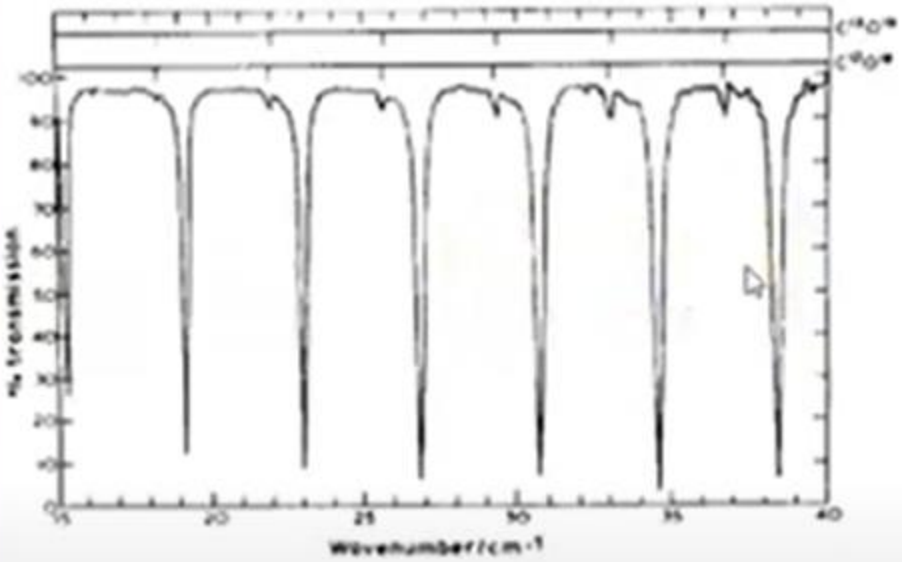
$\bar{\nu}_4 = B \times 4\,(4+1) = 20B\ \text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_5 = B \times 5\,(5+1) = 30B\ \text{cm}^{-1}$

$$\begin{aligned}
\bar{\nu} &= \bar{\nu}_{(J+1)} - \bar{\nu}_J \\
&= B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1) \\
&= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\
&= B[J^2 + 2J + J + 2 - J^2 - J] \\
&= 2B(J+1)\ \text{cm}^{-1}
\end{aligned}$$

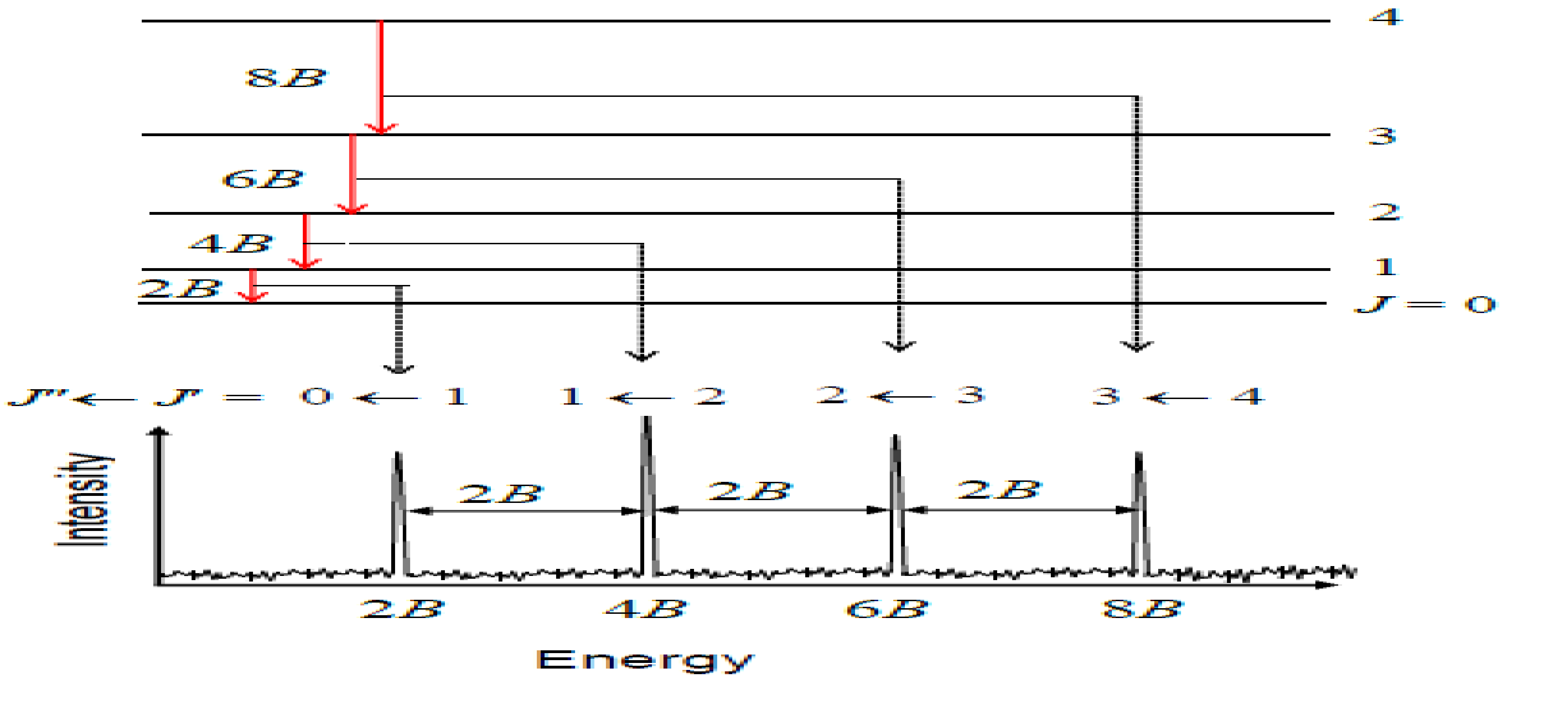


Rotational Spectrum of CO

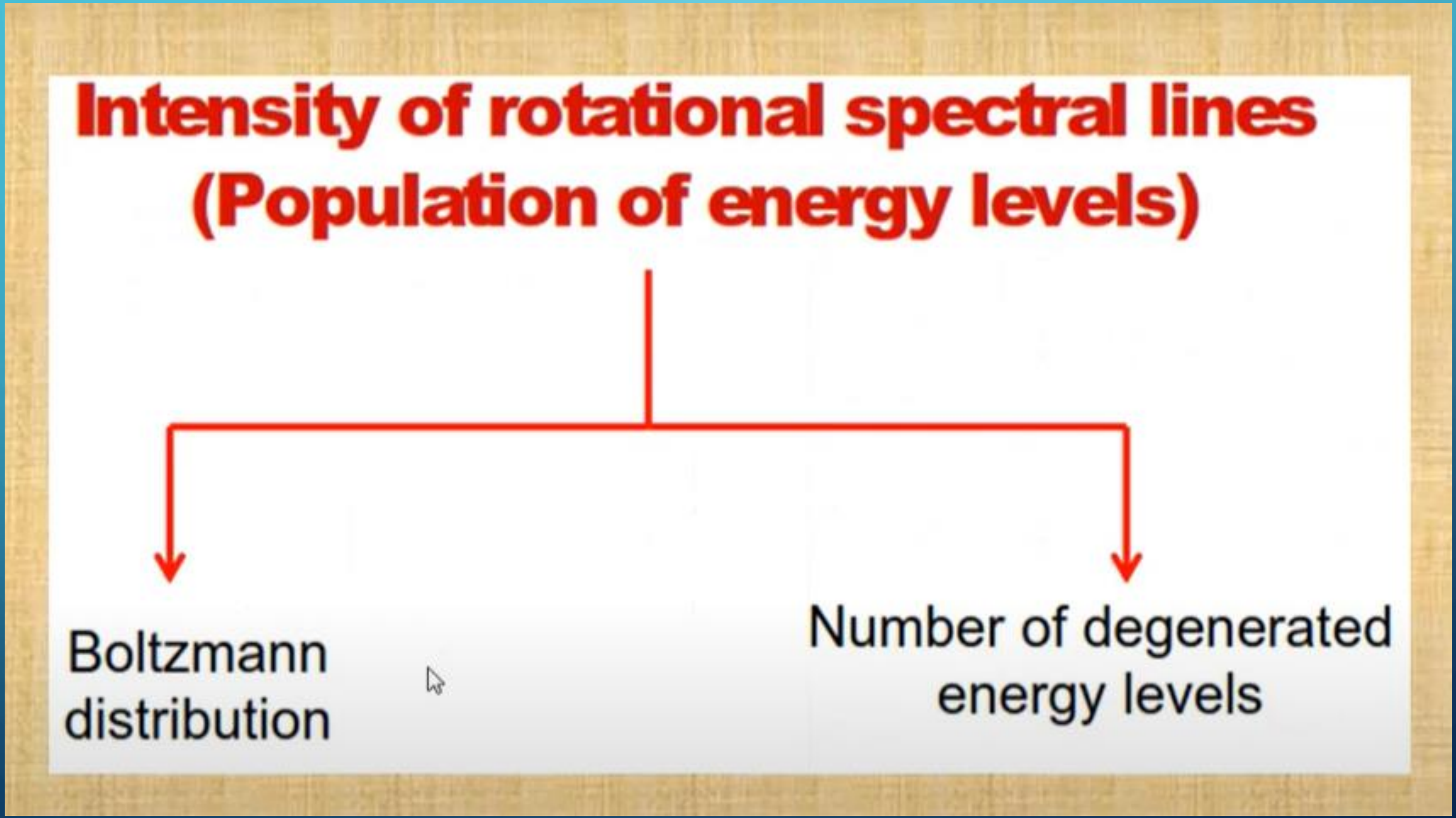


$J'' \rightarrow J'$	E(J')-E(J")	
$3 \rightarrow 4$	2(1.91)(4)	15.3 cm^{-1}
$4 \rightarrow 5$	2(1.91)(5)	19.1 cm^{-1}
$5 \rightarrow 6$	2(1.91)(6)	22.9 cm^{-1}
$6 \rightarrow 7$	2(1.91)(7)	26.7 cm^{-1}
$7 \rightarrow 8$	2(1.91)(8)	30.6 cm^{-1}
$8 \rightarrow 9$	2(1.91)(9)	34.4 cm^{-1}
$9 \rightarrow 10$	2(1.91)(10)	38.2 cm^{-1}

J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1992.


4
8B
3
6B
2
4B
1
2B
J = 0
J'' ← J' = 0 ← 1
1 ← 2
2 ← 3
3 ← 4
Intensity
2B
2B
2B
2B
4B
6B
8B
Energy

شدة الخطوط الطيفية



Population of states

1-Boltzmann distribution

$$\text{The number of molecules in the first state} = N_o$$

$$\text{The number of molecules in any higher state} = N_j$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-E_J/kT} = e^{-(h\nu/kT)} = e^{-(hc\bar{\nu}/kT)}$$

$\varepsilon_j = \bar{\nu} = BJ(J+1)$ So,

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-[BhcJ(J+1)]/kT} = e^{-BJ(J+1)hc/kT}$$

ومن خلال حسابات بسيطة ممكن ملاحظة تغير N_J مع تغير قيمة J حيث يصبح التأهيل النسبي للجزيئات في مستوي الطاقة عند J=1 بدرجة حرارة الغرفة 300k وللقيمة $2B\ cm^{-1}$ على النحو التالي:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-2\times6.63\times10^{-34}\times3\times10^{10}\times1\times2}{1.38\times10^{-23}\times300}} = e^{-0.019} \approx 0.98$$

أي ان عدد الجزيئات في مستوى الطاقة J=0 تساوي تقريبا عدد الجزيئات في مستوى الطاقة J=1 وبنفس الطريقة تحسب قيم N_J/N_0 عند قيم مختلفة من J و B حيث يلاحظ تناقصها كلما ازدادت قيم J و B. ويمكن ملاحظة ذلك من الجدول التالي:

جدول رقم 1: العلاقة بين N_J/N_0 و B و J عند درجة حرارة 300k:

مستوى الطاقة J	مستوى الطاقة العالي J	(B) cm^{-1}	النسبة N_J/N_0
0	1	2	0.98
0	5	2	0.75
0	10	2	0.35
0	1	4	0.96
0	1	8	0.93
0	1	16	0.86
0	10	16	0.000213

2-NUMBER OF DEGENERATED ENERGY LEVELS
ظاهرة الانحلال في مستويات الطاقة

- ممكن توضيح هذه الظاهرة بدلالة الزخم الزاويP
- $E = \frac{1}{2} I\omega^2$..23
- ω=السرعة الزاويه
- $\omega = \frac{P}{I}$..24
- بالتعويض للمعادلة 24 بالمعادلة 23 نحصل على :
- $E = \frac{1}{2} I \times \frac{P^2}{I^2}$...23
- $P = \sqrt[2]{2EI}$...25
-

- $E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) Joules, J = 0,1,2, \ldots$ 14
- وبعد إعادة كتابة المعادلة 14 بالشكل
- :
- $2EI = J(J+1)\frac{h^2}{4\pi^2}$ 26
- $P^2 = J(J+1)\frac{h^2}{4\pi^2}$ 26b
- $p = \sqrt[2]{J(J+1)}\frac{h}{2\pi}$ 27

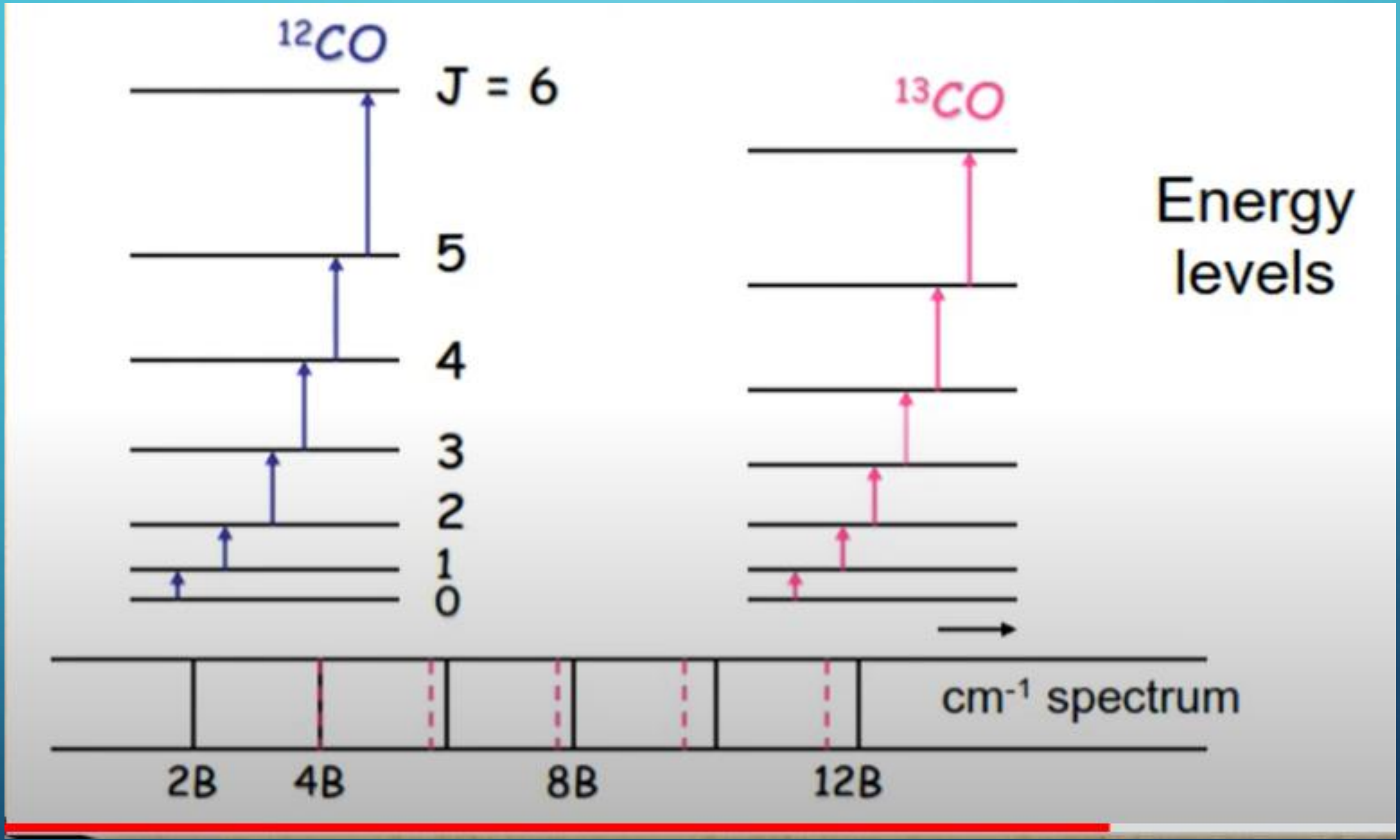
- ان الزخم الزاوي مقدار كمي واتجاهي في الوقت نفسه ولذلك تحدد قوانين ميكانيك الكم عدد الاتجاهات المختلفة التي ممكن ان يأخذها وكما يلي : من المحتمل ان يأخذ متجه الزخم الزاوي angular momentum vector عند القيم الصحيحة لعدد الكم الدوراني J اتجاهات معينة بحيث تكون مكونته على طول الاتجاه المرجع صفر او المضاعفات الصحيحة لوحدة الزخم الزاوي حيث ان كل مستوي طاقة ينحل بصورة عامة الى (2J+1) من المستويات وكما لوحظ بان التأهيل الجزيئي يقل اسيا لكل مستوى طاقي حسب المعادلة 22 فهنا يزداد عدد مستويات الطاقة المنحلة بسرعة وبازدياد قيمة J ورياضيا ممكن التعبير عن الزيادة كما يلي :

- $J = (2J+1)e^{\frac{-BhcJ(J+1)}{kT}}$ ……………………………………………….28

- ان تفاضل المعادلة 28 ينتج حساب اعلى تأهيل (الاقطان الأعظم) ممكن وكالاتي:
- $J = (\frac{kT}{2hcB})^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$ 29
- حيث J تمثل الاقطان الأعظم من الواضح ان الشدد هنا تتناسب مباشرة مع تاهيلات مستويات الطاقة والانتقالات التي تتم بين مستويات طاقة ذات قيم J عالية جدا او واطئة جدا ولها شدد ضعيفة ولكن الشدة تصبح عند اعلاها عند قيمة J المعرفة بالمعادلة 29 او قريبة منها.
- يوضح الجدول 2 قيم الزخم الزاوي P المسموح بها لبعضا من قيم J وعدد الاتجاهات التي يستطيع ان يأخذها باعتبار ان كل مستوي طاقة ينحل الى (2J+1) من المستويات:

قيم الاتجاهات	عدد الاتجاهات المسموح بها	قيمة P	قيمة J
+1, 0 , -1	3	$P = (1(1+1))^{\frac{1}{2}} = 2^{\frac{1}{2}}$	1
+2, +1, 0 , -1, -2	5	$P = (2(2+1))^{\frac{1}{2}} = 6^{\frac{1}{2}}$	2
+3,+2, +1, 0 , -1, -2, -3	7	$P = (3(3+1))^{\frac{1}{2}} = 2(3)^{\frac{1}{2}}$	3

تأثير النظائر المشعة



$I = \mu r_0^2$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad cm^{-1}$$

$$\frac{B}{B'} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} X \frac{8\pi^2 I' c}{h} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu'}{\mu}$$

$$B \propto E$$