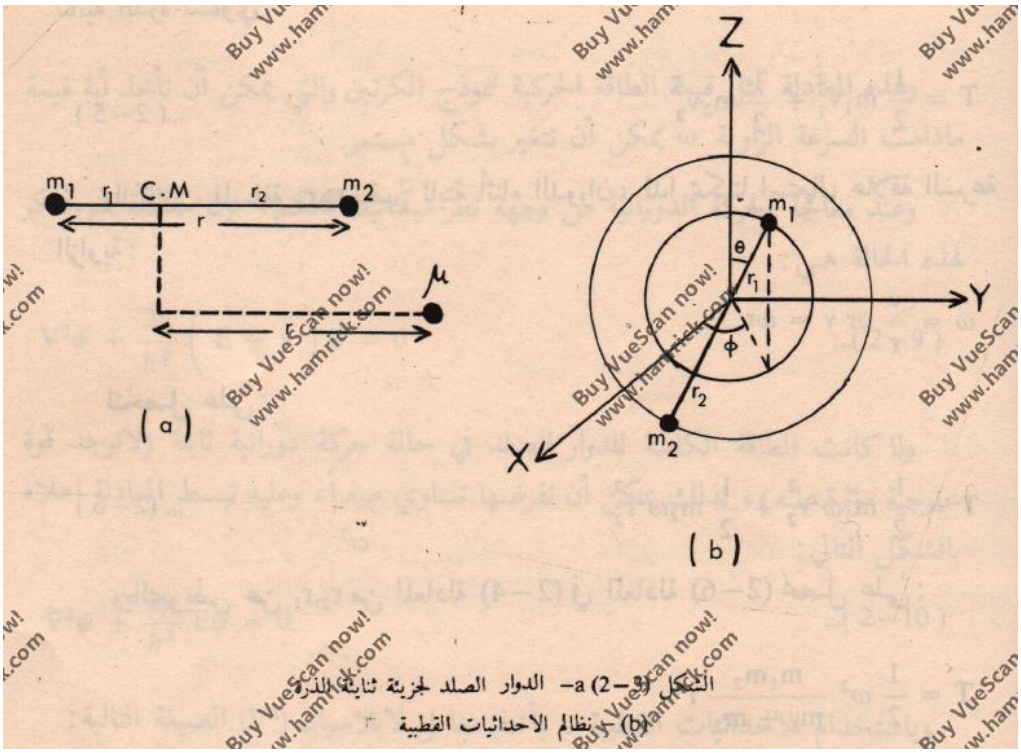
٤ـ الطاقة الدورانية للجزيئة الخطية (الدوار الصلد)

The Rotational Energy of Linear Molecule (Rigid Rotator)

ان دراسة الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة يعتمد على نموذج الدوار الصلد الذي يتالف من كتلتين المسافة بينهما ثابتة. والجزيئات الثنائية الذرة هي جزيئة خطية، حيث ان الطرق المعتمدة في الجزيئة الثنائية الذرة تنطبق نفسها على الجزيئات الخطية المتعددة الذرات.

نفرض ان الجزيئة الثنائية الذرة تتكون من ذرتين m_1, m_2 مرتبطتين مع بعضهما ببعد ثابت (r) لا يتغير اثناء الدوران، وبذلك يمكن اهمال الحركة الاهتزازية الشكل التالي (a) . نفرض ان هذا النظام يملك مركز كتلة (Center of mass) للدوران يقع في مركز الاحداثيات كما موضح في الشكل التالي حيث ان r_1 يمثل بعد الكتلة m_1 عن مركز الكتلة و r_2 بعد الكتلة m_2 عن مركز الكتلة وبذلك يكون:

$$r=r_1+r_2 \qquad (1)$$



الشكل (2-3) a– الدوار الصلد لجزيئة ثنائية الذرة
(b) نظام الاحداثيات القطبية

ومن تعريف مركز الكتلة يمكن كتابة العلاقة التالية

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \qquad (2)$$

$$\text{Or} \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1} r_2$$

ومن المعادلة (١) ينتج ان

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \qquad (3)$$

وباستخدام قوانين الفيزياء الكلاسيكية تكون الطاقة الحركية للدوار الصلد لجزيئة ثنائية الذرة تساوي:

$$T = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \qquad (4)$$

ولما كانت المسافة r_1, r_2 تبقى ثابتة اثناء الدوران لذا يمكننا استعمال علاقة السرعة الزاوية :

$$\omega = \frac{v}{r} \quad \text{or} \quad v = \omega r$$

لنحصل على

$$T = \frac{1}{2} m_1 \omega^2 r_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 r_2^2 \qquad (5)$$

وبالتعويض عن r_1, r_2 من المعادلة (3) في المعادلة (5) نحصل على

$$T = \frac{1}{2}\omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

$$T = \frac{1}{2}\omega^2 \mu r^2 \qquad (6)$$

حيث ان μ تدعى بالكتلة المصغرة. وكذلك فان عزم القصور الذاتي (I) moment of inertia للكتلتين حول محور عمودي على المحور بين القوى ومارا بمركز ثقل الجزيئة (.C.M) هو:

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

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

$$I = \mu r^2$$

اذن المعادلة رقم (6) تساوي

$$T = \frac{1}{2}\omega^2 I \qquad (7)$$

وهذه المعادلة تمثل قيمة الطاقة الحركية لنموذج الكرتين والتي يمكن ان تاخذ اي قيمة ما دامت السرعة الزاوية ω يمكن ان تتغير بشكل مستمر.

وعند معالجة الحركة الدورانية من وجهة نظر الميكانيك الكم فان معادلة شرودنجر لهذه الحالة هي:

$$\nabla^2\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (8)$$

ولما كانت الطاقة الكامنة للدوار الصلد في حالة حركة دورانية ثابتة (لا توجد قوة خارجية مؤثرة علية) لذلك يمكن ان نفرضها تساوي صفراً، وعلية نبسط المعادلة اعلاه بالشكل التالي

$$\nabla^2\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}E\psi = 0 \qquad (9)$$

وباستخدام الاحداثيات القطبية، ياخذ معامل لابلاس ∇^2 الصيغة التالية:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

(10)

وفي حالة اعتبار (r) ثابتا نحصل على:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad (11)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في المعادلة رقم (9) تصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2I}{\hbar^2}E\psi=0 \qquad (12)$$

حيث ان $I=\mu r^2$

ان المعادلة رقم (12) تمثل معادلة شرودنجر بدلاله الاحداثيات القطبية. وباستعمال طريقة فصل المتغيرات نحصل على حل المعادلة وايجاد الدالة ψ وهذا ممكن فقط عندما تاخذ الطاقة E القيم المحددة التالية:

$$\frac{2IE}{\hbar^2}=J(J+1)$$

Or

$$E=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad J=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots.. \qquad (13)$$

حيث ان J هو عدد الكم للزخم الزاوي للدوار الصلد (الجزيئة الثنائية الصلدة) وبمقارنة المعادلتين (7) و (13) نجد ان الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي الذي يعطي قيما مستمرة غير محدد للطاقة وبين ميكانيك الكم الذي يعطي قيما محددة للطاقة. وفي علم الاطياف

تستخدم عادة قيمة الحد (F) بوحدادة العدد الموجي (cm^{-1}) بدلا من مستوى الطاقة وهي

$$F = \frac{E}{hc} cm^{-1}$$

حيث ان c سرعة الضوء بوحدات (cm/sec) وعلية تصبح المعادلة (13) كما يلي:

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) cm^{-1} \qquad (14)$$

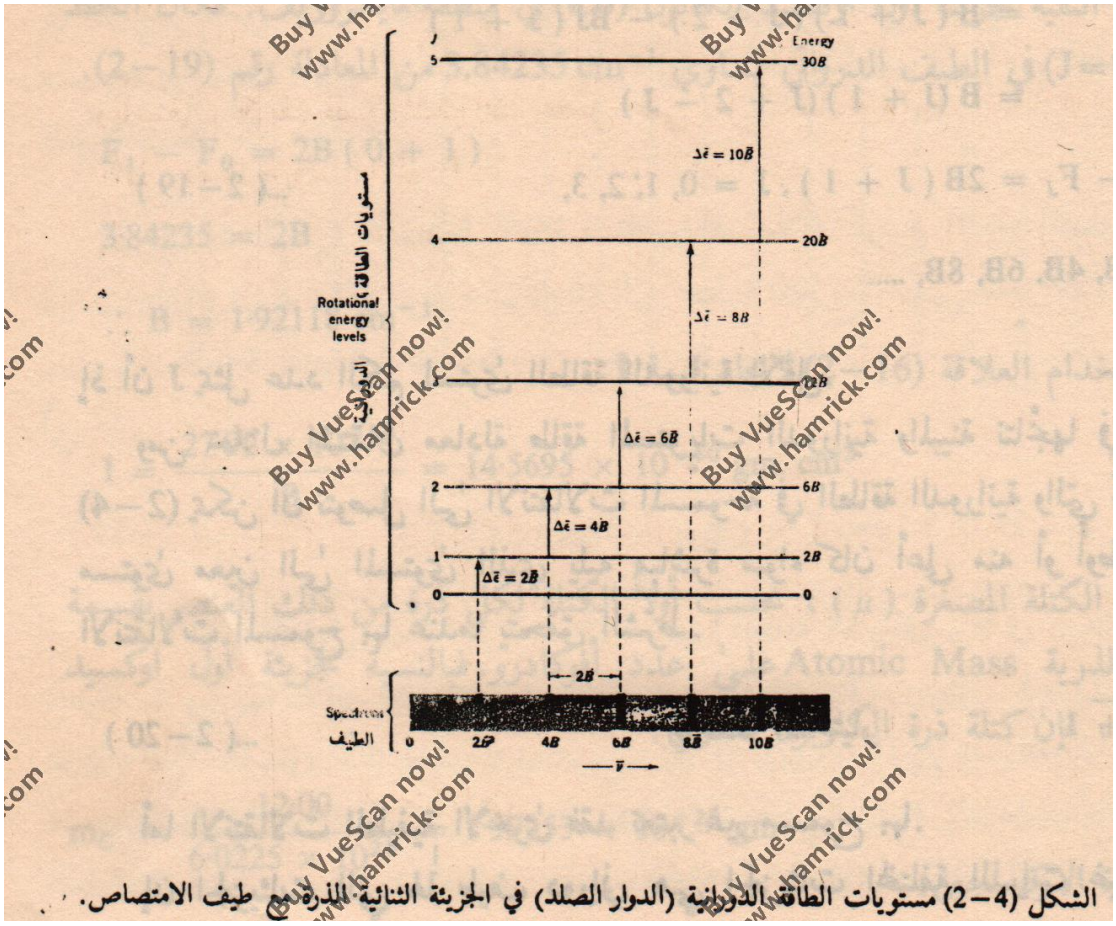
وبما ان $\frac{h}{8\pi^2 Ic}$ كمية ثابتة فان عادة يعبر عنها في مجال الاطياف الجزيئية بالحرف (B) والذي يسمى بثابت الدوران وبذلك تصبح المعادلة (14) كما يلي:

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

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{27.99 \times 10^{-40}}{I} cm^{-1} \qquad (15)$$

ويمكن رسم مستويات الطاقة الدورانية لعدد من قيم J كما مبين في الشكل التالي بدلالة B حيث يبين الشكل بعض الانتقالات المشعة وتحتها مباشرة الخطوط المناظرة لها في طيف الامتصاص Absorption spectra وعند عكس اتجاهات الاسهم فان هذه الخطوط تمثل طيف الانبعاث Emission spectra .

وعند مناقشة خطوط الطيف ، نحسب الفروقات في الطاقة الدورانية بين مستويات الطاقة في الجزيئة ثنائية الذرة (الدوار الصلد). فاذا كانت الجزيئة في الحالة $J=0$ اي عدم وجود دوران وسلطنا مقدار معين من الطاقة بحيث تكون كافية لرفع الحالة من $J=0$ الى $J=1$ ، فان فرق الطاقة بين المستويين $J=1, J=0$ هو:



الشكل (4–2) مستويات الطاقة الدورانية (الدوار الصلد) في الجزيئة الثنائية الذرة مع طيف الامتصاص.

$$F_{J=1} - F_{J=0} = 2B - 0 = 2B\ cm^{-1} \qquad (16)$$

وفرق الطاقة هذا يعني ان خط الامتصاص يقع في الموقع $2Bcm^{-1}$ اما اذا زادت كمية الطاقة المسلطة على الجزيئة الى الحد الذي يؤدي الى رفع الحالة من المستوى $J=1$ *الى* $J=2$ ، فان فرق الطاقة بين هذين المستويين هو:

$$F_{J=2} - F_{J=1} = B2(2+1) - B1(1+1) = 6B - 2B = 4B\ cm^{-1} \qquad (17)$$

وبصورة عامة فان فرق الطاقة بين اي مستويين متجاورين $J+1, J$ تكون:

$$F_{J+1} - F_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1)$$
$$= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

$$=B(J+1)(J+2-J)$$
$$=2B(J+1), \quad J=0, 1, 2, 3, \qquad (18)$$
$$\bar{\upsilon}=2B, 4B, 6B, 8B, \ldots\ldots\ldots\ldots$$

اذ ان J يمثل عدد الكم لمستوى الطاقة الدورانية الاقل.

ومن خلال اشتقاق معادلة طاقة المستويات الدورانية والمبينة نتائجها في الشكل اعلاه يمكن ان نتوصل الى الانتقالات المسموحة في الطاقة الدورانية والتي تحدث من مستوى معين الى الذي يلية مباشرة كان اعلى منه او اوطأ.وتكون الانتقالات المسموح بها عندما يتحقق الشرط.

$$\Delta J=\pm 1 \qquad (19)$$

قاعدة الاختيار

ان الجزيئات التي لها طيف دوراني هي الجزيئات المختلفة الذرات غير المتناظرة (جزيئات هجينة النوى Hetronuclear molecules) لكونها تحتوي على عزم ثنائي القطب. ففي عملية امتصاص الجزيئة للاشعاع يتفاعل عزم ثنائي القطب للجزيئة مع المجال الكهربائي للاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط، فيحصل دوران مع ذي القطبين الكهربائي لها، فتنبعث الاشعة الكهرومغناطيسيه في منطقة المايكروويف والامثلة على هذه الجزيئات (Hcl, Co) اما الجزيئات المتشابهة الذرات (الجزيئات المتناظرة) مثل (H_2, O_2, N_2) (جزيئات متجانسة النوى Homonuclear molecules) فانها لا تعطي اطيافا دورانية بسبب عدم احتوائها على عزم ثنائي القطب يتغير اثناء الدوران وبالتالي عدم تفاعل مع الاشعة الكهرومغناطيسية.

يمكن استخدام الاطياف لحساب قيمة الثابت الدوراني (B) بالتعويض في المعادلة (18) وبذلك نتمكن من حساب قيمة عزم القصور الذاتي (I) للجزيئة مما يتيح لنا حساب طول الاصرة (r) بتطبيق العلاقة

$$I=\mu r^2 \qquad (20)$$

اذ ان μ تمثل الكتلة المصغرة للجزيئة. فعلى سبيل المثال تم قياس الاطياف الدورانية النقية لجزيئة اول اوكسيد الكاربون (Co) في منطقة المايكروويف. فكان الخط الاول $(J=0)$ في الطيف الدوراني يساوي $3.84235cm^{-1}$ من المعادلة (18) .

$$F_1 - F_0 = 2B(0+1)$$

$$3.84235 = 2B$$

$$B = 1.92118\ cm^{-1}$$

وباستخدام العلاقة (15) لايجاد قيمة I :

$$I = \frac{27.99\times10^{-40}}{B} = 14.5695\times10^{-40}\ gm.cm^2$$

ولحساب الكتلة المصغرة (μ) نحسب اولا الكتلة لكل ذرة من ذلك العنصر بقسمة الكتلة الذرية Atomic mass على عدد افكادرو. فبالنسبة لجزيئة اول اوكسيد الكاربون فان كتلة ذرة الكاربون تساوي

$$m_c = \frac{12.00}{6.0225\times10^{23}} = 1.99253\times10^{-23}\ gm$$

وكتلة ذرة الاوكسجين

$$m_o = \frac{15.9994}{6.0225\times10^{23}} = 2.6566\times10^{-23}\ gm$$

$$\mu = \frac{m_c.m_o}{m_c + m_o} = \frac{(1.99253\times10^{-23})(2.6566\times10^{-23})}{(1.99253\times10^{-23}) + (2.6566\times10^{-23})}$$

$$\mu = 1.138569\times10^{-23}\ gm$$

وباستعمال العلاقة (20) نحصل على طول الاصرة كالاتي:

$$r = \left(\frac{I}{\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{14.5695\times10^{-40}}{1.138569\times10^{-23}}\right)^{1/2}$$

$$r = 1.131\times10^{-8} cm = 1.131 A^o$$