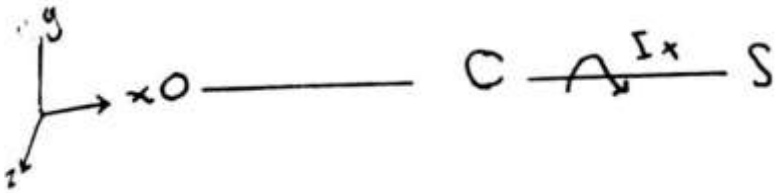
الاطياف

مطيافية الموجة الصغرى (المايكروويف) Microwave Spectroscopy

الطاقة الدورانية

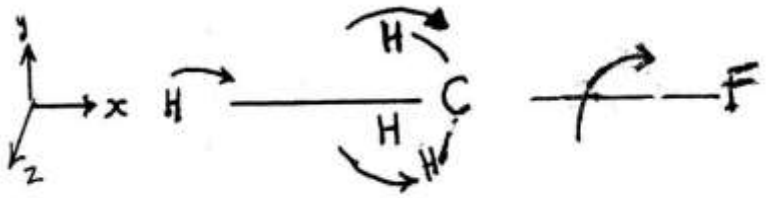
من الممكن تصنيف الجزيئات الكيميائية الى مجاميع وعلى أساس القيم النسبية لعزم القصور الذاتي، وهذه العزوم الأساسية الثلاث قد تكون كافية لتصنيف الجزيئات حسب اشكالها. ان دوران الجسيم حول ثلاثة ابعاد ربما يكون فيه شيء من التعقيد لذلك فأنه من الملائم ان تؤخذ هذه الابعاد او المحاور وفي حالة تعامد مع بعضها في مركز ثقل الجزيئة. وهكذا فان الجزيئة لها ثلاثة أنواع أساسية من عزم القصور الذاتي والتي سوف نرمز لها I_x, I_y, I_z. تصنف أنواع الجزيئات وعلى أساس اشكالها ونوع العزوم التي تحتويها الى:

1- **الجزيئات الخطية:** في هذا النوع من الجزيئات تقع ذراتها على خط مستقيم، وهذا النوع يشمل جميع الجزيئات الثنائية الذرة زائدا الجزيئات المتعددة الذرات التي تترتب ذراتها على خط مستقيم مثل جزيئة كاربون اوكسي سلفايد *Carbonoxy sulphde* والاتجاهات الثلاث للدوران يمكن تمثيلها كما مبين في الشكل



وكما موضح من محاور الدوران فأن $I_y = I_z$ اما عزم القصور الذاتي I_x فأنه يختلف عن كل من I_y , I_z وبكلام اخر $I_y = I_z \neq I_x$ وعزم القصور الذاتي I_x صغير جدا وبالامكان تقريبه الى القيمة الصفرية $I_x = 0$ وهذا مجرد تقريب للقيمة.

2- **الجزيئات المتناظرة *Symmetric Top Molecules* :** من الأمثلة لهذا النوع هي جزيئة فلوريد المثيل CH_3F حيث ترتبط ذرات الهيدروجين الثلاث بذرة كاربون فتشكل مظلة ومن جانب واحد بينما ذرة الفلور فأنها ترتبط بالجانب الاخر من ذرة الكاربون وكما مبين بالشكل

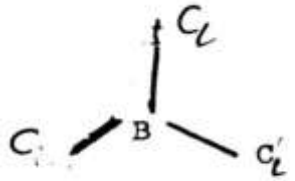


وكما هو الحال في الجزيئة الخطية فأن كل من I_y, I_z متساويين ($I_y = I_z$) بينما عزم القصور الذاتي حول المحور x I_x والذي يقع على طول الاصرة $C\text{-}F$ فأنه يعتبر محور الدوران الرئيسي وذلك لوقوع مركز ثقل الجزيئة على هذا المحور.

في هذا النوع من الجزيئات I_x لايمكن اهماله لانه يشمل دوران ثلاثة كتل ذرية (ذرات الهيدروجين) واقعة خارج هذا المحور. ان دوران هذه الجزيئة حول المحور x هو الذي أعطاها تسمية الجزيئة المتناظرة القمة. اذن العزوم الثلاثة ترتبط بالعلاقة

$I_y = I_z \neq I_x$ $I_x \neq 0$

وهنالك نوعين لهذا الصنف من الجزيئات الأول هو في جزيئة فلوريد المثيل المذكور أعلاه. اذا كان $I_y = I_z > I_x$ فأن الجزيئة تسمى *Prolate Symmetric* . بينما اذا كان $I_y = I_z < I_x$ فأنن الجزيئة تسمى *Oblate Symmetric Top* . مثال هذا النوع هي جزيئة ثالث كلوريد البورون BCl_3 وكما موضح بالشكل ، فأن الذرات الأربعة تقع في سطح واحد وفي هذه الحالة تكون العلاقة بين العزوم كما يلي : $2I_y = 2I_z = I_x$.



$2I_y = 2I_z = I_x$

3- **الجزيئات الكروية *Spherical Top Molecules*** : وهي الجزيئة التي يتماثل فيها الأنواع الثلاثة من عزم القصور الذاتي واضطر مثال على هذا النوع من الجزيئات هي جزيئة الميثان CH_4 . حيث نجد $2I_y = 2I_z = I_x$ وعلى أساس التماثل بين العزوم فأن الجزيئة لاتمتلك عزم داي بولي (عزم ثنائي) وبالنتيجة فأنه لا يوجد طيف دوراني لهذا النوع من الجزيئات.

4- **الجزيئات الغير مثماثلة القمة *Asymmetric Top Molecule*** : هذا النوع من الجزيئات هو النوع الذي تعود اليه عادة معظم المواد. وتحتوي الجزيئة على ثلاثة أنواع من عزم القصور الذاتي تختلف جميعا عن بعضها أي تكون $I_y \neq I_z \neq I_x$ ومثال هذه الجزيئات هي جزيئة الماء وجزيئة كلوريد الفينيل $CH_2 = CHCl$.

كيمياء تربية بنات الأنبار

الاطياف الجزيئية :

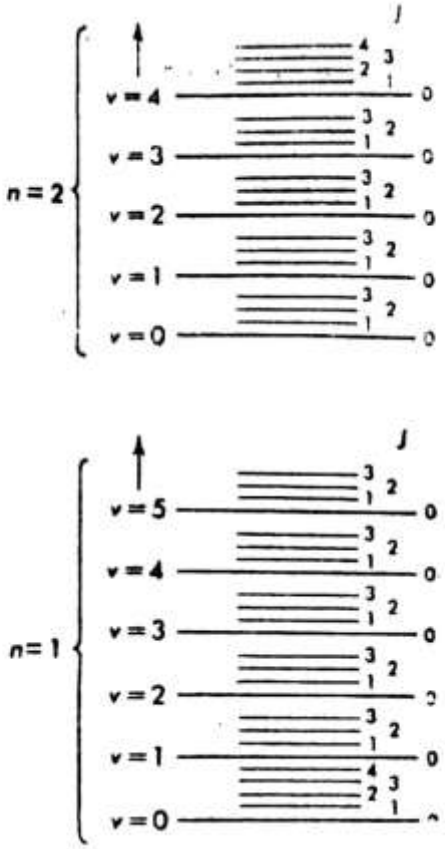
كما في دراسة الاطياف الذرية التي كانت قد ساعدت في توضيح وتفسير التركيب الذري . فأن الاطياف المنبعثة من الجزيئات الغازية تعطي معلومات قيمة عن

التركيب الجزيئي . وكما جاء في الفصل الاول . أن الذرات تعطي خطوط طيفية في حالة اثارتها أما الجزيئات فأنها تعطي حزم طيفية عند الاثارة . وبأستعمال محلل ذو قوة عالية فأن هذه الحزم الطيفية سوف تظهر وكأنها عبارة عن عدة خطوط طيفية قريبة جداً من بعضها . وبشكل عام فأن فصل وتصنيف الخطوط الطيفية في الحزم هو من الصعب جداً حيث لاتوجد أجهزة تحليلة توفي بهذا الغرض لحد الان .

نتيجة التطور في الاجهزة التحليلية. فهنالك ثلاثة أنواع من الاطياف الجزيئة يمكن تصنيفها وهي :

(1) الاطياف الدورانية (2) الاطياف الاهتزازية ـ الدورانية (3) الاطياف الالكترونية . ولكي يسهل التعرف على منشأ هذه الانواع الثلاثة من الاطياف . فأنه من الضروري فهم ومعرفة مستويات الطاقة لهذه الجزيئات (أو الجزيئية) . ولهذا الغرض، تفترض الجزيئة الثنائية الذرة(AB). هذه الجزيئة تحتوي على نواتين نسبة الى الذرتين A , B اضافة الى الالكترونات المختلفة المواقع في الجزيئة الموجودة في عدد من مستويات الطاقة بحيث أن اثارة أي الكترون منها فأنه سوف ينتقل من مستواه الى مستوى آخر أعلى طاقة وبعد الاثارة مباشرة . فأن الالكترون سوف يرجع الى الموقع أو المستوى الذي انتقل منه بعد أن يبعث خط طيفي ذو تردد (ν) معين يمكن معرفته من فرق الطاقة بين المستويين وعلاقة بور في تحديد الطاقة . وفي الوقت الذي تكون هذه هي الطريقة التي يمكن أن تمتص فيها الجزيئة طاقة . فأن الطيف الالكتروني للجزيئة سوف يكون الخط الطيفي الذي تعرف به الذرات . أن الجزيئة قد تمتص ايضاً طاقة مما يؤدي الى اهتزاز النواتين نسبة لبعضهما البعض والى استدارة (أو دوران) الجزيئة ككل . وهذه الحركات الاهتزازية والدورانية . تكون ايضاً محددة وتعتمد على حركة الجزيئة . ان مواقع الاهتزاز والدوران تزدوج مع المستويات الالكترونية حيث تؤدي الى ظهور صورة من مستويات الطاقة الجزيئية كما هو مبين في الشكل (2 ـ 6) أن مجموعة المستويات المتمثلة بالعدد الكمي الاساسي n = 1 هي نسبة الى أوطأ مستوى طاقة الكترونية في الجزيئة .. وبالمثل . فأن مجموعة المستويات المتمثلة بالعدد الكمي n = 2 تمثل الطاقة الالكترونية الاعلى وهكذا .

أن كل مستوى من مستويات الطاقة الالكترونية هذه مقسمة او موزعة الى مستويات اهتزازية ثانوية والمؤشرة بالعدد الكمي الاهتزازي v على الجانب الايسر من الشكل (4 ـ 6) . وبالمقابل فأن كل المستويات الاهتزازية الثانوية يتناسق معها عدد من المستويات الدورانية والتي يحدد طاقتها الدورانية العدد الكمي الدوراني J والمبين



شكل (4 ـ 6) يمثل مستويات الطاقة الجزيئية بيانياً .

على الجانب الايمن من الشكل . وبنفس الطريقة فأن كل مستوى الكتروني اعلى ($n > 2$) في الجزيئة سوف يحتوي على مستويات اهتزازية ودورانية مشابهة للمستويات $n = 2, n = 1$ في الشكل (4 ـ 6) . ومن خلال الوصف المذكور لمستويات الطاقة الدورانية والاهتزازية والالكترونية وبمساعدة الشكل (4 ـ 6) . فأنه من الواضح أن الطاقة المطلوبة لاثارة مختلف الانبعاثات سوف تكون أقلها في الدوران ثم تزداد اكثر في حالة الاهتزاز ثم الانتقال الالكتروني . فاذا كانت طاقات الاثارة قليلة فأنه من الممكن حدوث انتقال من مستوى كمي دوراني الى مستوى كمي دوراني آخر فقط وفي نفس المستوى الاهتزازي . والنتيجة سوف تكون ظهور الطيف الدوراني فقط . وبما أن هذه الطاقة قليلة فأن الطيف الدوراني يوجد ضمن منطقة تحت الحمراء البعيدة . ومن جانب آخر فأنه عندما تكون طاقات الأثارة عالية نسبياً بحيث تسبب انتقالات في المستويات الأهتزازية في مستوى الكتروني معين . فأن الانبعاثات سوف تظهر نسبة التغيرات في الاعداد الكمية الاهتزازية .

والاكثر من ذلك هو بما أن التغير في مستويات الاهتزاز تشمل أيضاً تغيرات في مستويات الدوران . فأن النتيجة الكلية سوف تكون طيف اهتزازي يغير معه أو متداخل مع مجموعة خطوط طيفية دورانية . وهكذا فأن الطيف المسجل يسمى بالطيف الاهتزازي ـ الدوراني للجزيئة . والذي يقع عادة في المنطقة التحت الحمراء القريبة (near infrared)

واخيراً . فاذا ماتم جعل طاقات الاثارة عالية فأن الالكترون سوف يعاني انتقالاً وهذا الانتقال سوف ترافقه انتقالات اهتزازية وانتقالات دورانية . وبذلك يظهر الطيف عبارة عن حزمة الكترونية معقدة تحتوي على خطوط الطيف الالكتروني والاهتزازي والدوراني . أما اذا تم اثارة اكثر من الكترون . فأن طيف كامل سوف يظهر محتوياً أو متكوناً من عدة حزم طيفية . وهذه الحزم الطيفية الالكترونية سوف تحتوي أو تشمل كل منها على خطوط طيف اهتزازية ودورانية . والحزم الكترونية تقع عادة في المنطقة المرئية والمنطقة الفوق بنفسجية .

4 ـ 3 الطاقة الدورانية للجزيئة الخطية :

The rotational Energy of Linear Molecule

لحساب الطاقة الدورانية في الجزيئات . فأنه بالامكان اعتماد نظام بسيط وغير معقد وليكن ذلك الابتداء بالجزيئة الخطية . فالجزيئة الثنائية الذرة هي جزيئة خطية . وتوفر لنا كل الامثلة المحتملة في الجزيئات الخطية . حيث أن الطرق المعتمدة أو الطرق المتبعة في الجزيئة الثنائية هي نفسها تطبق على الجزيئات الخطية المتعددة الذرات . ومن الملائم هنا اعتماد أولاً التصرف الكلاسيكي لجزيئة خطية ومن ثم سوف نرى الفرق في التصرف والذي يظهر عندما تعامل الجزيئة وأبعادها بتعديلات نظرية الكم عندما تصبح مهمة . في هذا الفصل سوف لانتطرق الى حقيقة أن الجزيئة تعاني من أنتقال دوراني واهتزازي في آن واحد . بل أن التأثيرات الدورانية سوف تؤخذ مستقلة . وعلى افتراض أن الابعاد الجزيئية لاتعتمد على الاهتزاز الجزيئي أو التشويه أثناء الدوران الجزيئي . وهذا مايسمى بالدوران الصلد (rigid rotator)

4 ـ 4 التعامل الكلاسيكي لدوران الجزيئة الخطية :

Classical treatment to the linear molecule rotation

عند دراسة دوران جزيئة أو نظام معين ، فقد وجد من الملائم استعمال السرعة الزاوية (angular velocity) والتي تقاس بوحدات زاوية نصف قطرية (radians) وعزم القصور الذاتي I (moment of inertia) حيث السرعة الزاوية (w) تعرف بانها عدد الزوايا النصف القطرية للأزاحة الزاوية في وحدة الزمن لجسيم يدور في مدار دائري . فاذا كان جسيم معين يتحرك بسرعة خطية مقدارها (V) حول دائرة نصف قطرها r . فأن عدد دوراته في وحدة الزمن (عادة الثانية) تساوي $\frac{V}{2\pi r}$ وأن السرعة الزاوية (w) تساوي

$$w = 2\pi \left(\frac{V}{2\pi r} \right) = \frac{V}{r} \qquad \ldots (1-4)$$

أي أن عدد الدورات في وحدة الزمن أو بكلام آخر المسافة المقطوعة في وحدة الزمن مقسمة على المحيط المقطوع من قبل الجسيم تساوي $\frac{V}{2\pi r}$ أو $\frac{w}{2\pi}$

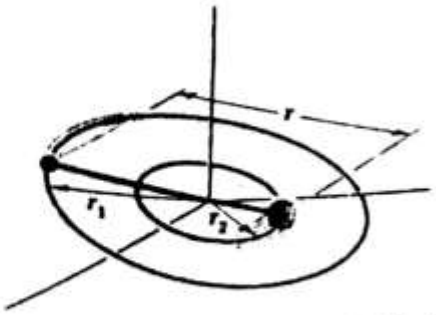
عزم القصور الذاتي لنظام يتكون من أكثر من جسيم يعرف كما يلي :

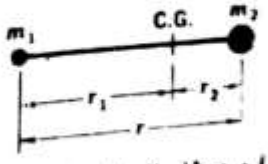
$$I = \sum_i m_1 r_1^2 \qquad \ldots (2-4)$$

حيث (r) يمثل مسافة الجسيم (i) من مركز الثقل النظام .

لأيجاد عزم القصور الذاتي لنظام معين فأنه يتوجب معرفة مسافة الكتل عن مركز الثقل وبأستعمال معادلة 2 .

فمثلاً . الجزيئة الثنائية الذرة . تفترض بأنها تتكون من الكتلتين m_1, m_2 حيث m_1 تمثل كتلة الذرة (١) والتي تبعد مسافة (r_i) عن مركز الثقل m_2 كتلة الذرة (2) والتي تبعد (r_2) عن مركز الثقل والذي سوف نرمزله بالحرف (C) وكما مبين في الشكل (4 ـ 7) .





الشكل (4 ـ 7) : يمثل الدوار الصلد . وهو جزيئة ثنائية الذرة ذات كتلتين هما m_1 و m_2 مربوطة بأصرة صلدة ذات طول ، $r_2 + r_1 = r$

٢٠٨

من خلال الشكل وتوازن كل من الكتلتين m_1 , m_2 حول مركز الثقل (C)فاذا دار النظام حول النقطة(C) فأن

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \ldots (3-4)$$

$$\therefore r_1 = \frac{m_2 r_2}{m_1}$$

$$r_2 = \frac{m_1 r_1}{m_2} \quad \ldots (4-4)$$

عزم القصور الذاتي I حول النقطة (C) يساوي

$$I = mr_1^2 + m_2 r_2^2 \quad \ldots (5-4)$$

وبالتعويض عن r_2 , r_1 بما يساويهما في المعادلة (4 ـ 4) نحصل على :

$$I = m_2 r_2 r_1 + m_1 r_1 r_2 = r_1 r_2 (m_2 + m_1) \quad \ldots (6-4)$$

وبما ان

$$\left.\begin{array}{l} r_2 = r - r_1 \\ r_1 = r - r_2 \end{array}\right| \quad \ldots (7-4)$$

وبتعويض كل من r_1 , r_2 في معادلة (4 ـ 7) بالمعادلة (4 ـ 3) نحصل على

$$m_1 r_1 = m_2 (r - r_1) = m_2 r - m_2 r_1$$
$$m_1 r_1 + m_2 r_1 = m_2 r_2$$
$$r_1 (m_1 + m_2) m_2 r_2$$

$$r_1 = \frac{m_2 r_2}{m_1 + m_2} \quad \ldots (8-4)$$

$$r_2 = \frac{m_1 r_1}{m_1 + m_2}$$

وبنفس الطريقة نحصل على (4 ـ 9)

وبتعويض قيم r_1 , r_2 في المعادلتين 8 و 9 بالمعادلة 6 نحصل على

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

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \text{ or } I = Nr^2 \quad \ldots (10-4)$$

حيث $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ وتسمى الكتلة المختزلة أو (المصممة) .

الطاقة الحركية لجسيمات نظام يتحرك ماكروسكوبيا تمثل بالعلاقة $\frac{1}{2} mv^2$ فاذا كان النظام يعمل حركة دورانية . فأن سرع الجسميات من المفضل التعبير عنها بالسرعة الزاوية (w) التي تمثل سرعة النظام الزاوية . وفي هذه الحالة يمكن كتابة الطاقة الحركية (T) كما يلي :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v^i v_i^2$$

حيث

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i w^2 r_i^2 = \frac{1}{2} w^2 \sum_i m_i r_i^2 \qquad v = \omega r$$

$$T = \frac{1}{2} I w^2$$

اذن (4 ـ 11)

المعادلة (4 ـ 11) توضح النظام الذي يتبع الميكانيك الكلاسيكي ويمتلك طاقة حركية تعتمد على عزم القصور الذاتي والسرعة الزاوية ولا توجد تحديدات على السرعة الزاوية التي يدور فيها النظام .

ولكننا سوف نرى عند التعامل مع نظام جزيئي سوف تظهر تحديدات معينة للطاقة الدورانية المسموحة .

4 ـ 5 تعامل الميكانيك الكمي لدوران الجزيئة الخطية :

The rotation of alinear system (Quantum Mechanical)

ان دالة الموجات وطاقات الخالات المسموحة بالامكان الحصول عليها وذلك بحل معادلة شرودنجر (Schrodinger Eqi) لدوران الجزيئة الخطية . الاكثر فائدة هنا هو ان النتائج التي يحصل عليها عند تطبيق شرط بور في أن العزم الزاوي يكون محدد بوحدات $\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ أو مضاعفاتها . ان العزم الزاوي الدوراني في الميكانيك الكمي في الجزيئة الخطية المتعددة الذرات يساوي .

$$m_1 r_1 v_1 + m_2 r_2 v_2 + \cdots,$$

$$\sum_i m_i r_i v_i = \sum_i (m_i r_i) v_i \quad \ldots (12-4)$$ او

$$i = 1, 2, 3, \ldots$$ حيث

وبضرب المعادلة (4 ـ 12) بـ $\frac{r_i}{r_.}$ نحصل على

$$\sum_i m_i r_i^2 \left(\frac{V_i}{r_i} \right)$$

وبما أن $w = \frac{V_i}{r_i}$ السرعة الزاوية

$$\therefore \sum_i m_i r_i^2 w \ldots \quad \ldots (13-4)$$

ومن تعريف عزم القصور الذاتي I حيث يساوي

$$I = m_i r_i^2$$

وبالتعويض عنه في معادلة (4 ـ 13) نحصل على

$$\sum m_i r_i^2 w = I w \quad \ldots (14-4)$$

حيث Iw يمثل العزم الزاوي الدوراني . والذي حسب نظرية بور . ان العزم الزاوي الدوراني (Iw) يأخذ قيم محددة $\left(\frac{h}{2\pi} \right)$ أو مضاعفاتها .

$$Iw = \left(\frac{h}{2\pi} \right) J \ldots\ldots (4)\ J = 0, 1, 2, 3 \quad \ldots (15-4)$$

اذن

حيث (J) يمثل العدد الكمي الدوراني Rctational Quantum Number ويمثل مستويات الطاقة الدورانية التي تمتلكها الجزيئة والتي يرمز لها بـ E

$$E = \frac{1}{2} Iw^2 = \frac{1}{2} \frac{(Iw)^2}{I} \quad \ldots /(16-4)$$

وبالتعويض عن $(Iw)^2$ في معادلة (4) بالمعادلة (5) نحصل على

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2 \quad \ldots (17-4)$$

معادلة (17) تمثل طاقة المستوى (J) في الجزيئة ولكن الناتج الاصح والذي تم الحصول عليه بحل معادلة شرودنجر فانه يختلف قليلاً حيث يساوي

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ Joule} \quad \ldots (18-4)$$

والتعامل الصحيح للميكانيك الكمي . هو افتراضه بانه اذا كانت (J) عدد كمي صحيح . فأن العزم الزاوي يعبر عنه بـ $\frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J+1)}$ بدلاً من المقدار $\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ والذي أدخل من قبل العالم بور والذي استعمل قديماً في تعامل الميكانيك الكمي في هذا المجال . أن ادخال الحد $\frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J+1)}$ للتعبير عن العزم الزاوي (Iw) في احتساب الطاقة كلاسيكياً سوف يؤدي الى الحصول على النتائج الصحيحة في الميكانيك الكمي .

أن حل مشكلة الدوران الجزيئي واشتقاق المعادلة (18) بتطبيق معادلة شرودنجر . سوف لايتم التطرق اليه في هذا الكتاب . وبأمكان القارىء مراجعةالكتب التي تبحث في الميكانيك الكمي لا يجاد هذه الاشتقاقات أن الميكانيك الكمي وضع تحديدات وشروط غاية الاهمية على الحالات الدورانية المسموحة في مجال عمل الاطياف . فالطاقات المسموحة والتي تعبر عنها معادلة (18) ممثلة بالشكل (4 ـ 8)

المعادلة (18) تعبر عن الطاقة الدورانية بوحدات الجول وفي مجال عمل الاطياف . فأنه عادة تستعمل وحدات العدد الموجي (Wave number) (cm^{-1}) وللحصول على الطاقة الدورانية بهذه الوحدات . تقسم معادلة (18) على (hc) حي (c) سرعة الضوء بوحدات السنتمتر في كل ثانية (cm / sec). عندئذ تصبح المعادلة كما يلي :

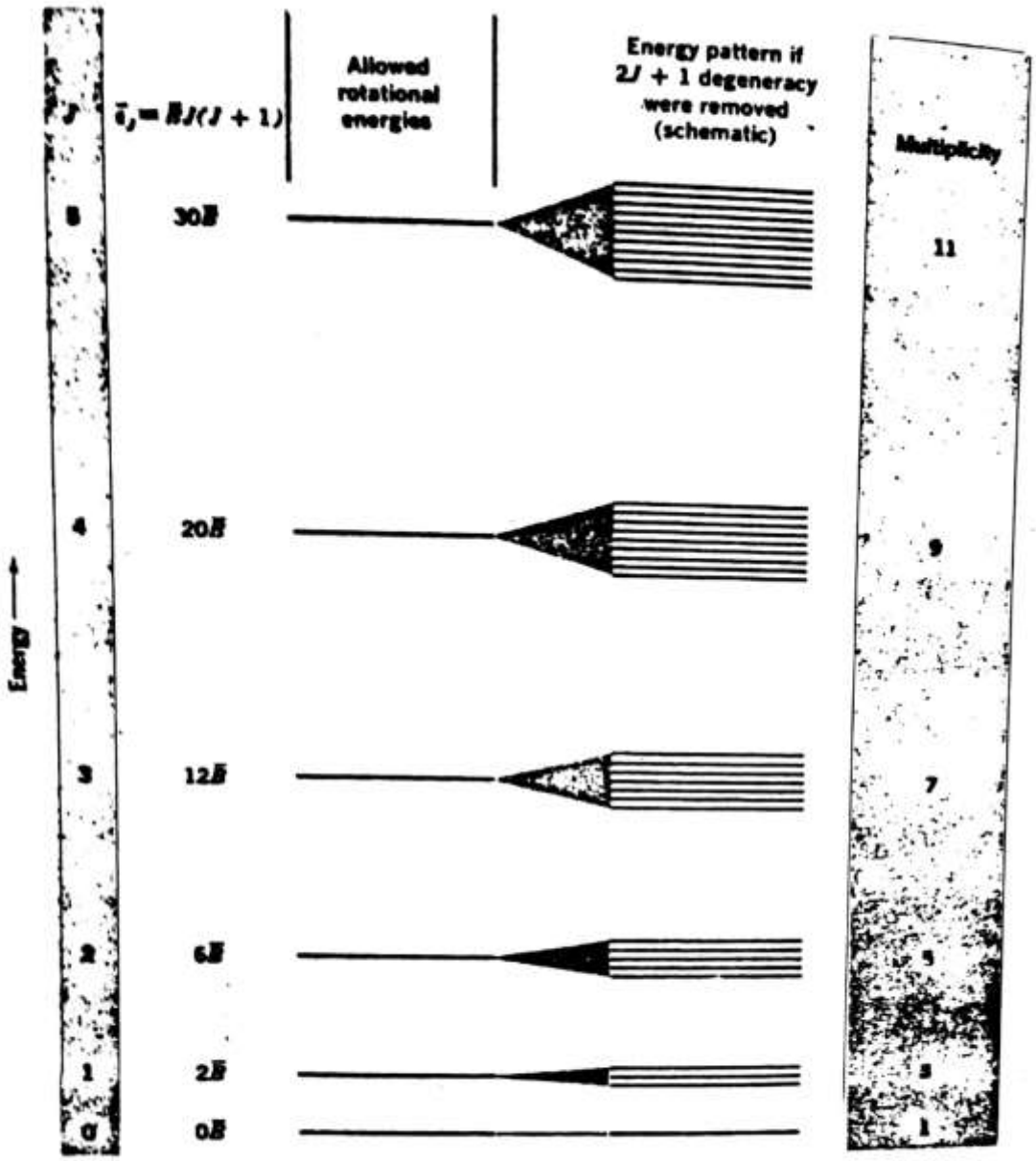
$$E_J = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) \, cm^{-1} \quad \ldots (19-4)$$

وبما ان $\frac{h}{8\pi^2 Ic}$ كمية ثابتة فأنه عادة يعبر عنها في مجال الاطياف الجزيئية بالحرف (B) وبذلك تصبح معادلة (19) وبعد التعويض عن القيمة الثابتة B كما يلي :

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

$$E_J = B J(J+1) \, cm^{-1} \quad (20-4)$$

المعادلة (20) تمثل الطاقات الدورانية المسموحة في الجزيئات الخطية . باستعمال المعادلة (20) يمكن أن تبين مستويات الطاقة المسموحة في جزيئة ثنائية الذرة بيانياً وكما موضح في الشكل (4 ـ 9) . فاذا أخذناه $J = 0$ نجد قيمة E_0 تساوي صفر ($E_{J=0} = 0$). وهذا يعني ان الجزيئة لاتدور على الاطلاق . واذا كان $J = 1$ فأن الطاقةالدورانيةتساوي $E_{J=1} = 2B \, cm^{-1}$ والجزيئة الدوارة تمتلك أوطأ عزم



شكل (4 – 8) يمثل مستويات الطاقة الدورانية (الدوار الصلد) في الجزيئة الثنائية الذرة . وكذلك الطيف الدوراني .

زاوي . وبالامكان الاستمرار في زيادة الصدد الكمي الدوراني (J) لحساب الطاقة الدورانية لمستويات الجزيئة E_r لانه بالاساس لا يوجد حد للطاقة الدورانية والتي يمكن أن تأخذها الجزيئة . ولكن من الناحية العملية . فأنه لا بد من الوصول الى الحد الذي تصبح فيه القوة الطاردة للجزيئة الثنائية الدوارة اكبر من قوة شد الاصرة وفي هذه الحالة سوف تتحلل الجزيئة . وعلى اية حال فأن هذا الحد لا يمكن الوصول اليه في الدرجات الحرارية الاعتيادية .

نحن الان بحاجة الى احتساب الفروقات في الطاقة الدورانية بين مستويات الطاقة في الجزيئة الثنائية الذرة (الدوار الصلد) وذلك لمناقشة الطيف المنبعث أو الممتص . فاذا تصورنا أن الجزيئة في الحالة $J = 0$ أي في حالة الاستقرار التام وعدم وجود أي دوران (تسمى الحالة بالمستقرة) فاذا سلطنا مقداراً معيناً من الاشعة بحيث تكون كافية لرفع الحالة من $J = 0 \rightarrow J = 1$ أن عملية امتصاص الاشعة المسلطة هذه سوف تؤدي الى فرق الطاقة بين المستويين $J = 0$ ، $J =$ وكما يلي :

$$E_{J=1} - E_{J=0} = 2B - 0 = 2B\ cm^{-1}$$
$$\bar{\nu}_J = 0 \rightarrow J = 1 = 2B\ cm^{-1} \quad \ldots (21-4)$$

أو بتعبير آخر

وفرق الطاقة في معادلة (21) يعني بكلام آخر هو أن خط الامتصاص يقع في الموقع $2\ B cm^{-1}$

فاذا تم زيادة الاشعة المسلطة على الجزيئة الى الحد الذي يؤدي الى رفع الطاقة من المستوى ($J = 1 \rightarrow J = 2$) فأن فرق الطاقة بين هذين المستويين نتيجة عملية الامتصاص هذه تساوى :

$$\bar{\nu}_{J=1\rightarrow J=2} = E_{J=2} - E_{J=1} = B_2(2+1) - B_1(1+1) = 6B - 2B$$
$$= 4B\ cm^{-1} \quad \ldots (22-4)$$

ولا يجاد فرق الطاقة الدورانية بين اي مستويين متجاورين وبشكل عام بين $J + 1$ ، J فأن

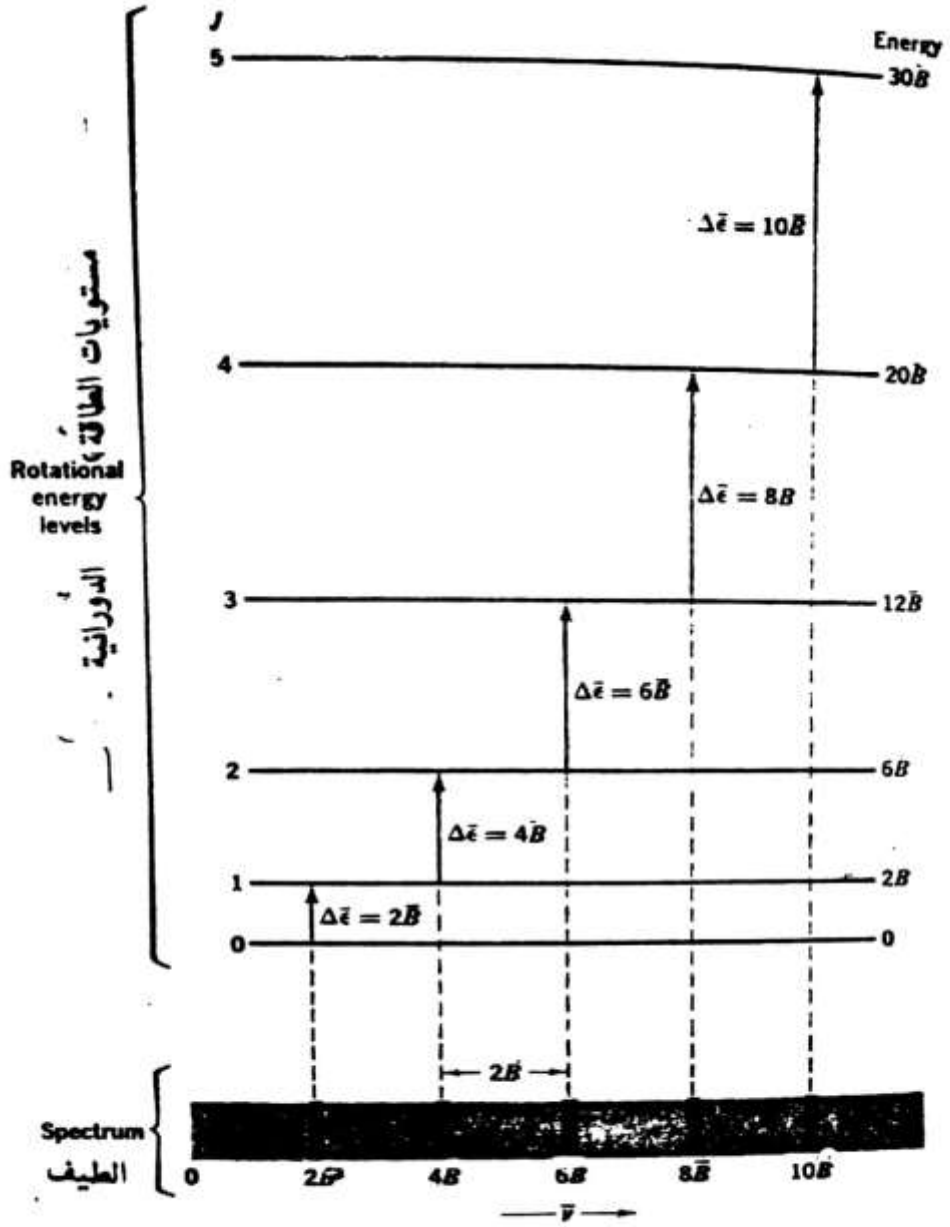
$$E_{J+1} - E_J = 2$$

نعوض عن كل J في الحد الاول بـ $J + 1$ نحصل على

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1)$$
$$= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$
$$= B(J^2 + 3J + 2 - J^2 - J)$$
$$= B(2J+2)$$
$$E_{J+1} - B_J = 2B(J+1)\ cm^{-1}$$
$$\nu_{J\rightarrow J+1} = 2B(J+1)\ cm^{-1} \quad \ldots (23-4)$$

أو

أذن عملية رفع الطاقة الدورانية بخطوات منتظمة أدت الى الحصول على طيف الامتصاص الذي يحتوي على خطوط الاطياف في المواقع $2B, 4B, 6B \ldots$ cm^{-1} كما في الشكل (4 ـ 9) بينما في حالة انخفاض الطاقة (انبعاثها) سوف يؤدي الى



شكل (4 ـ 9) مستويات الطاقة الدورانية (الدوار الصلد) في الجزيئة الثنائية الذرة . وكذلك الطيف الدوراني

ظهور طيف انبعاثي مماثل . حيث يمكن ملاحظة ذلك في قاعدة الشكل أي الجزء المظلل .

وعلى ضوء ماتقدم من اشتقاق معادلة طاقة المستويات الدورانية ونتائجها الموضحة في الشكل (4 ـ 9) يمكن ان نتوصل الى ان الانتقالات في الطاقة الدورانية تحدث من مستوى معين الى المستوى الذي يليه مباشرة سواء كان أعلى منه أم أوطأ . كما اننا

لم نتطرق الى الانتقالات التي تحدث مثل $J = 4 \rightarrow J = 2 \rightarrow J = 0$ والسبب في ذلك هو أن التطبيقات المهمة لمعادلة الموجة لشرودنجر على الجزيئات الثنائية الذرة والخطية اظهرت بأننا لانحتاج سوى الى تغيير العدد الكمي الدوراني وحدة واحدة .

اما الانتقالات الطبقية الاخرى فقد تعتبر غير مسموح بها (forbidden) . من ذلك نستنتج أنه في حالة الدوار الصلد الثنائي الذرة توجد قاعدة انتقاء (اختيار) (Selection rule) تحدد بوسطتها انتقالات الطاقة وقاعدة الانتقاء يمكن كتابتها وتمثيلها بالمعادلة التالية :

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \ldots (24 - 4)$$

وكما ذكر سابقاً . ان الجزيئات التي لها طيف دوراني هي الجزيئات المختلفة الذرات (heteronuclear) أو الغير متناظرة لكونها تحتوي على عزم ثنائي (dipolmoment) والامثلة على هذه الجزيئات (HCl, CO) أما الجزيئات المتشابهة الذرة (homonuclear) أو المتناظرة فأنها لاتحتوي على طيف دوراني يسبب عدم احتوائها على عزم ثنائي يتغير اثناء الدوران وبالتالي عدم التفاعل مع الاشعة المنبعثة من الجزيئة . والامثلة على هذه الجزيئات مثل (H_2, N_2, O_2) ومن المفيد ان نتذكر هنا هو أن الدوران حول محور الآصرة الجزيئية قد أهمل والسبب في ذلك هو :

(١) ان عزم القصور الذاتي صغير جداً حول الاصرة . وبالتالي فأنه عند تطبيق المعادلة (12) يتبين لنا بأن مستويات الطاقة الدورانية تكون متباعدة جداً عن بعضها وهذا يعني ان الجزيئة تحتاج الى طاقة عالية جدا لرفعها من الحالة $J = 0$ الى الحالة $J = 1$. ومثل هذا الانتقال لايحدث في الظروف الاعتيادية . لذلك فأن الجزيئات الثنائية الذرة وكل الجزيئات الخطية تكون في الحالة التي عددها الكمي الدوراني يساوي صفر ($J = 0$) للدوران حول محور الآصرة . ويمكن القول بانه لا يوجد دوران .

(2) واذا افترضنا حدوث انتقال فسوف لن يحدث طيف دوراني بسبب عدم وجود تغير في العزم الثنائي