4 ـ 6 شدة الخطوط الطيفية

في هذه الفقرة سوف يتم مناقشة الشدة النسبية لخطوط الاطياف والتي تتمثل طاقاتها بالمعادلة (2 ـ 13) . ان مناقشة نسبة الشدة لخطوط الطيف تقودنا الى معرفة احتمالية الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة . فمثلاً ذكر سابقاً بأن احتمالية الانتقالات ... $\Delta J = \pm 2, \pm 3$ غير مسموح بها أو أن احتمالية هذه الانتقالات تساوي صفر .

ومن جانب آخر أن احتمالية جميع الانتقال للتغيرات $\Delta J = \pm 1$ تكون متساوية كما أظهرت بعض الحسابات ذلك . ولكن هذا لايعني أن جميع خطوط الطيف تكون متساوية في الشدة . وعلى سبيل المثال . أن جزيئة واحدة في الحالة المستقرة $J = 0$ ولنفترض بأنها تعاني انتقالا الى الحالة $J = 1$. كما أنه يوجد جزيئة أخرى تعاني انتقالاً من الحالة $J = 1$ الى الحالة $J = 2$ فأذا كانت هذه الجزيئات هي جزء من جزيئات نموذج غازي حر . فاذا جمعنا هذه الجزيئات وذلك حسب الحالة التي ابتدأ فيها الانتقال الى مستوى اعلى . فسوف نجد اختلافاً في عدد الجزيئات التي تعاني انتقالاً وفي الحقيقة ان شدة الخطوط الطيفية تتناسب طردياً مع العدد الاولي للجزيئات في كل مستوى . فاذا افترضنا وجود مستويين من مستويات الطاقة الدورانية وهما يعانيان انتقالاً الى مستوى ثالث وبنفس الاحتمالية . فمن الواضح أن الخط الطيفي الاكثر شدة هو الناتج من المستوى الذي يتواجد بوفرة كبيرة مقارنة مع المستوى الآخر . كما توجد قاعدة احصائية بسيطة تحكم وفرة نوع معين من مستويات الطاقة . فمثلاً . اذا كان هنالك (N) من الجزيئات تتوزع على حالتين من مستويات الطاقة . الطاقة الواطئة (E lower) والطاقة العالية (E upper) فأن التوزيع الأحصائي للجزيئات على هاتين الحالتين توضحها المعادلة التالية :

$$\frac{E(\text{upper})}{E(\text{lower})} = \exp(-\Delta E / KT) \text{ —— } (1) \qquad \ldots (25-4)$$

حيث (ΔE) هي فرق الطاقة (Eupper-Elower) , T هي درجة الحرارة المطلقة . K هو ثابت بولتزمان الذي أول من أوجد هذه العلاقة (^{23} J / K°)

واذا علمنا بأن الطاقة الدورانية في المستوى الاوطأ تساوي صفر ($K = 1{\cdot}3 \times 10^{-}$. لأن $J = 0$. واذا كان هنالك (N) من الجزيئات في هذه الحالة . فأن نسبة عدد الجزيئات في الحالة الاعلى (N_J)الى عدد جزيئات الحالة ($N_{J=0}$)يمكن تمثيلها بالعلاقة (25) وكما يلي :–

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \exp[-(E_J - E_{J=0})/KT] \quad \dots(26-4)$$

وبما ان $(E_J = 0)$ تساوي صفر فأن معادلة (26) تصبح

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \exp(-E_J/KT)$$

حيث

$$E_J = BhcJ(J+1)$$

اذن

$$\frac{NJ}{N_{J=0}} = \exp[-BhcJ(J+1)/KT] \quad \dots(27-4)$$

حيث (C) تمثل سرعة الضوء بوحدات (cm / sec) سم / ثا و (B) بوحدات العدد الموجي (cm^{-1}) وعند اجراء عملية حسابية بسيطة لمعرفة كيفية تغير (N_J) مع العدد الكمي الدوراني (J) . فمثلا اذا أخذنا $B = 2cm^{-1}$. وفي درجة حرارة 27 °م (300K°) فأن الوفرة النسبية لعدد الجزيئات في المستوى $J = 1^{10}$ تساوي

$$\frac{N_{J=1}}{N_{J=0}} = \exp\left(-\frac{2 \times 6{\cdot}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 1 \times 2}{1{\cdot}38 \quad 10^{-23} \times 300}\right)$$

$$= \exp(-0{\cdot}079)$$

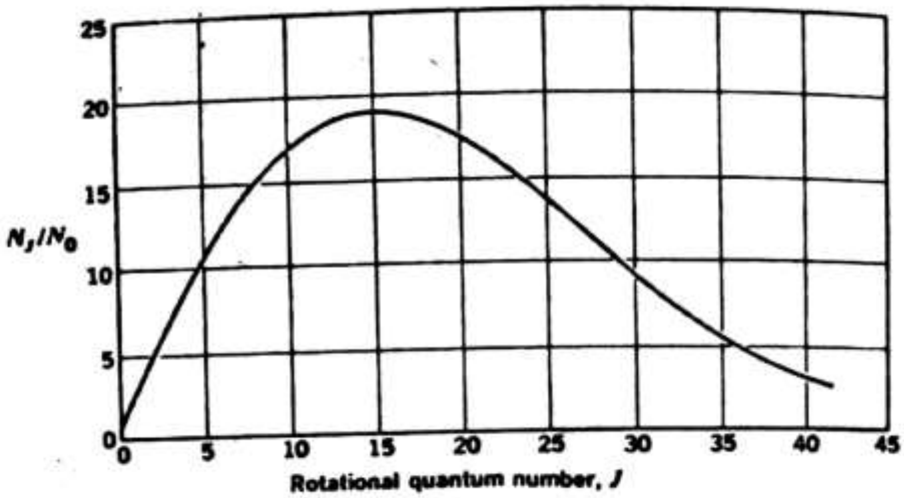
$$\frac{N_{J=1}}{N_{J=0}} \simeq 0{\cdot}98$$

وهذه النتيجة توضح بأن عدد الجزيئات في الحالة $J = 1$ في حالة توازن تقريبا مع عدد الجزيئات في الحالة $J = 0$. ومن المعروف ان $\frac{N_J}{N_{J=0}}$ تقل بازدياد العدد الكمي الدوراني (J) وزيادة قيمة (B) ، كما هو واضح في الشكل (4– 10) ومن الجدير بالذكر ، وحسب المعادلة (27) ان النسبة الكلية للشدة في الطاقة E_J تحتسب كما يلي .

الشدة تتناسب مع $E_J(2J+1)\exp(-E_J/KT)$

فاذا اخذنا تفاضل هذه العلاقة نحصل على اعلى شدة للطيف عند الحد الكمي الدوراني J يساوي

$$J = \sqrt{\frac{KT}{2hcB}} - \frac{1}{2} \quad \dots(28-4)$$



الشكل (4 ـ 10) الشدة النسبية لمستويات الطاقة الدورانية لجزيئة N_2O وفي درجة 25 ْم .

4 ـ 7 الدوار الغير صلد Nonrigid rotator

أن ظاهرة التمدد في طول الآصرة وتأثيرها على فهم القصر الذاتي للجسم الدوار بسبب القوة الطاردة بالأمكان حسابها مبدئياً وعلى أساس قوانين الميكانيك الكلاسيكي . وللبساطة نفترض جسم صغير ذو كتلة (m) يدور حول نقطة ثابتة بسرعة زاوية مقدارها (w) . فعند عدم دوران الجسم حول النقطة الثابتة نفترض المسافة بينه وبين النقطة تساوي r_0 ، وعند دوران الجسم حول النقطة تزداد هذه المسافة وتصبح (r) . فعند دوران الجسم حول النقطة سوف تظهر قوة طاردة تحاول سحب الجسم الى الخارج ومقدارها يساوي $K(r-r_0)$. كما ان هنالك قوة داخلية أخرى تعادل القوة الطاردة وهي القوة المركزية (قوة شد الآصرة) . وتساوي $K(r-r_0)$ باتجاه النقطة (restoring forcn) . ان مدى التمدد الحاصل في طول الآصرة نتيجة سرعة الجسم الدورانية بالامكان تمثيلها بالمعادلة التالية :

$$K(r - r_0) = mr_w^2 \qquad \ldots (4-29)$$

وبترتيب معادلة (29) للحصول على الطول الجديد للآصرة نحصل على :

$$r = \frac{Kr_0}{K - mw^2} \qquad \ldots (4-30)$$

حيث تمثل معادلة (30) طول الآصرة بعد الدوران وبما أن الطاقة الكلية للجسم الدوار هي حاصل جمع الطاقة الحركية زائدا الطاقة الكامنة . اذن الطاقة الكلية للجسم في حالة الدوران تساوي .
حيث

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

$$Iw^2 = mr^2 w^2 \Leftarrow mr^2 \frac{v^2}{r^2} \Leftarrow mv^2$$

$$\therefore E = \frac{1}{2} Iw^2 + \frac{1}{2} K (r - r_0)^2 \qquad \ldots (31 - 4)$$

وبتعويض $K (r - r_0)$ بما يساويها في معادلة (29) بالمعادلة (31) نحصل على

$$E = \frac{1}{2} I w^2 + \frac{1}{2} \frac{K m^2 r^2 w^4}{K^2}$$

$$E = \frac{1}{2I} (Iw)^2 + \frac{1}{2I} \frac{(Iw)^4}{K r^2 I^2} \qquad \ldots (32 - 4)$$

في المعادلة (39) يمثل العزم الزاوي والذي يأخذ قيم محددة (كما هو موضح في الدوار الصلد) أي $Iw = \sqrt{J (J + 1)} \frac{h}{2\pi}$ وعند التعويض عن Iw بالقيم المحددة $\sqrt{J (J + 1)} \frac{h}{2\pi}$ سوف تتحول الطاقة الى طاقة نظرية الميكانيك الكمي والتي هي أكثر صحة من الميكانيك الكلاسيكي وكما يلي :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi I^2} J (J + 1) + \frac{h^2}{32 \pi^4 I^2 r^2 K} J^2 (J + 1)^2$$

وبعد التعويض عن Imr^2 تصبح المعادلة

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 r^2} J (J + 1) + \frac{h^2}{32 \pi^4 m^2 r^6} J^2 (J + 1)^2 \qquad \ldots (33 - 4)$$

وهنا من الضروري الربط بين الاصرة في حالة الدوران (r) والآصرة في حالة r_0 السكون . ففي الحد الاول من معادلة (33) نعوض عن r بما يساويها من المعادلة

(30) ، أما الحد الثاني فبأمكان أن نعوض عن $r \leftarrow r_0$ وذلك لصغر هذا الحد بشكل عام ، حيث نحصل على :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 m r_0^2} J(J+1) - \frac{h^2}{32\pi^4 m^2 K r_0^6} J^2 (J+1)^2 \text{ Joule}$$

... (34 - 4)

ولتحويل الطاقة في معادلة (34) من وحدات الجول الى وحدات العدد الموجي m^{-1} نقسم على hc

$$E_J = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) - \frac{h^3 m}{32\pi^4 I^3 Kc} J^2 (J+1)^2 \text{ cm}^{-1}$$

لقد تم ابدال العزم الزاوي I بدلاً من mr_0^2

$$E_J = BJ(J+1) - \frac{4B^3}{\bar{\nu}^2} J^2 (J+1)^2 \text{ cm}^{-1} \qquad \dots (35-4)$$

حيث $\bar{\nu}$ تمثل حد طاقة التردد وتساوي

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

ومن المعتاد عليه في الكتب العلمية التعبير عن مستويات الطاقة الدورانية للدوار الغير صلد بالمعادلة التالية :

... (36 - 4)

$$E_J = B_J (J+1) - D_J^2 (J+1)^2 \text{ cm}^{-1}$$

حيث $D = \frac{4B^3}{\bar{\nu}^2}$ وتسمى ثابت التهوية . وقيمتها أقل بكثير من قيمة B وخاصة في الاعداد الدورانية الكمية الواطئة . أما عندما تكون قيمة J عالية عندئذ تبدا قيمة D بالازدياد وبذلك يصبح الفرق بين الدوار الصلد والدوار الغير صلد في الجزيئة الثنائية الذرة كما موضح في الشكل (4 ـ 11) .

والمعادلة (٣٦) يمكن استعمالها للتعبير عن انتقال الطاقة الدورانية $\Delta J = +1$ في الدوار الغير صلد وكمايلي :

... (37 - 4)

$$\Delta E_{(J \to J+1)} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$