الفصل الاول

## الطيف الدوراني الجزيئي Molecular rotational spectra

### الطيف الدوراني Rotational spectra

ينشأ الطيف ألدوراني الجزيئي كنتيجة لحركة الذرات المرتبطة سوياً ضمن الجزيئة حول محور معين. يقع الطيف ألدوراني الجزيئي ضمن ترددات منطقة المايكروويف Microwave region. أهمية دراسة وحسابات الطيف ألدوراني الجزيئي Molecular rotation spectra تتمثل في مقدار المعلومات التي يمكن الحصول عليها من الأطياف الدورانية والمتضمنة تحديد الوضع الفراغي الجزيئي Molecular geometry ويشمل أطول الأواصر والزوايا. بالإضافة الى تحديد ترددات منطقة الامتصاص. كما ويمكن ان يستخدم كوسيلة لتشخيص المواد اعتمادا على الامتصاص الدوراني.

### الحركة الدورانية للجزيئات Molecules rotational motion

النموذج الذي يستخدم لوصف الحركة الدورانية للجزيئات يعتمد على فكرة أن الجزيئات تتكون من ذرات ذات كتلة $m$ لها حرية الحركة على سطح كروي نصف قطره ثابت $r$. يكون فرق الجهد على السطح الكروي لهذه الحركة يساوي صفر. وتبعاً لذلك فان مؤثر الهملتون لهذه الحركة سيكون عبارة عن طاقة حركية Kinetic energy فقط.

$$\hat{H}(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

وبما أنها حركة دورانية فمن الأفضل استخدام الإحداثيات الكروية Spherical coordinates.

$$x = r\sin\theta\cos\phi,\ y = r\sin\theta\sin\phi,\ z = r\cos\phi$$

وبذلك يكون مؤثر الهملتون بالشكل التالي.

$$\hat{H}(r,\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right]$$

حيث $\Lambda$ يمثل Legendrian ويعبر عنه ووفق الإحداثيات الكروية بالشكل التالي

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

وبما أن $r$ ثابت فان المشتقة الثانية ستساوي صفر وبذلك فان مؤثر الهملتون سيحتوي فقط على المؤثر الخاص بالجزء الزاوي.

$$\hat{H}(\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{2I}\Lambda^2$$

$$\hat{H}(\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right]$$

حيث $I$ يمثل عزم القصور الذاتي Moment of inertia للجزيئة. وبذلك فان معادلة شرويدنكر لجسيم يتحرك على سطح كروي ستكون.

$$\hat{H}(\theta,\phi)\psi(\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(\theta,\phi) + \frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi(\theta,\phi)\right]$$

$$\hat{H}(\theta,\phi)\psi(\theta,\phi) = E\psi(\theta,\phi)$$

حيث أن الدالة الموجية $\psi(\theta,\phi)$ تمثل حاصل ضرب دالتين $\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ وبالتعويض في معادلة شرويدنكر السابقة نحصل على

$$\hat{H}(\theta,\phi)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\Theta(\theta)\Phi(\phi) + \frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta)\Phi(\phi)\right]$$

الجزء الأول من المعادلة سيمثل حركة جسيما بصورة حلقية حيث إن.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = -m_l^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

و على اعتبار أن حل هذه المعادلة $\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2} = cons.$ هو $\Phi(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im\phi}, m_l = 0,\pm1,\pm2,...$ وبذلك

فان المعادلة ستؤول إلى الشكل التالي.

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{-m_l^2}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\Theta(\theta) + \frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta)\right] = E\Theta(\theta)$$

حل هذه المعادلة يكون

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l-|m_l|)}}P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$$

وان الدالة التي تمثل الحركة التوافقية الدورانية الكروية هي.

$$Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

| $l$ | $m_l$ | $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ |
| 1 | 0 | $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$ |
| 1 | ±1 | $\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}(\sin\theta)e^{\pm i\phi}$ |
| 2 | 0 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$ |
| 2 | ±1 | $\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}(\cos\theta\sin\theta)e^{\pm i\phi}$ |
| 2 | ±2 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}(\sin^2\theta)e^{\pm 2i\phi}$ |
| 3 | 0 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(2-5\sin^2\theta)\cos\theta$ |
| 3 | ±1 | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}[(5\cos^2\theta-1)\sin\theta]e^{\pm i\phi}$ |
| 3 | ±2 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}(\cos\theta\sin^2\theta)e^{\pm 2i\phi}$ |
| 3 | ±3 | $\mp\sqrt{\frac{5}{\pi}}(\sin^3\theta)e^{\pm 3i\phi}$ |

إذا أثرنا بـ $\Lambda^2$ على دالة الحركة التوافقية الكروية فان القيمة الذاتية ستكون.

$$\Lambda^2 Y_{lm_l}(\theta,\phi) = -l(l+1)Y_{lm_l}(\theta,\phi), l = 0,1,2,...;\ \ m_l = 0,\pm1,\pm2,...$$

وان الطاقة لهذه الحركة التوافقية الكروية تكون.

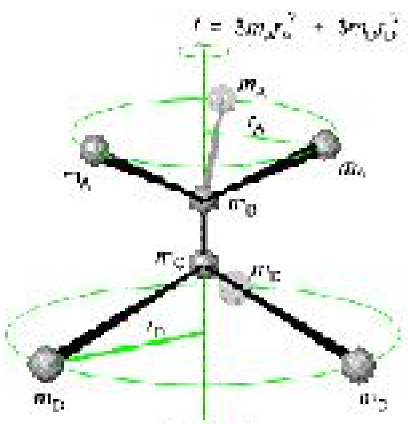
$$E = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)\ \ , l = 0,1,2,...$$

**عزم القصور الذاتي Moment of inertia**

يعرف عزم القصور الذاتي للجزيئة على انه المجموع الخطي لحاصل ضرب كتلة كل ذرة ضمن الجزيئة بمربع بعدها عن محور الدوران.

$$I = \sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2$$

الشكل (1) يوضح عزم القصور الذاتي لنظام جزيئي والذي يبن تأثير الوضع الفراغي على قيمة عزم القصور الذاتي للجزية. الخواص الدورانية لأي جزيئة يمكن أن تمثل على أساس أن عزم القصور الذاتي يكون حول ثلاث محاور متعامدة في جزيئة ما وكما مبين في الشكل (2) بحيث أن $I_c \geq I_b \geq I_a$ .



الشكل (1)

(مثال) اوجد عزم القصور الذاتي لجزيئة $H_2O$ حول محور الدوران الثنائي. إذا علمت أن $O-H = 95.7\,pm$ و $< HOH = 104.5^o$ .

الحل:

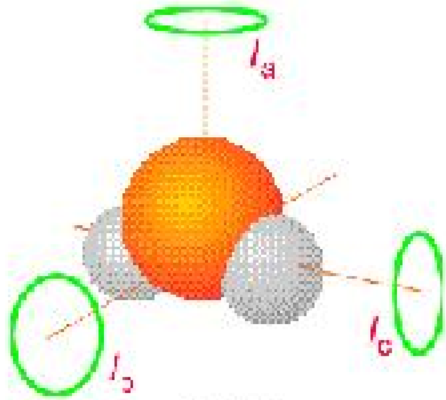
$$I = \sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + m_O r_O^2 + m_H r_H^2$$

$$I = 2m_H r_H^2$$

$$r_H = R\sin\phi, \phi = \frac{104.5^o}{2}$$

$$I = 2\left[(1.67\times10^{-27}kg)(9.57\times10^{-11}m)^2 \sin^2(52.3)\right]$$

$$I = 1.91\times10^{-47}kg.m^2$$




الشكل (2)

(تمرين) احسب عزم القصور الذاتي لجزيئة $CHCl_3$ حول محور الدوران الثلاثي. إذا علمت أن $C-Cl=177\,pm$ و $<HCCl=107°$ و $m_{Cl}=34.97u$.

الجواب: $I=4.99\times10^{-45}\,kg.m^2$

إذا كان مواقع الذرات في الجزيئة محدد ضمن الإحداثيات $(x,y,z)$ وان مركز كتلة الجزيئة Molecular center of mass يقع عند نقطة الأصل فان كل ذرة ستحدد بـ $(a,b,c)$. عزم القصور الذاتي للمحاور الثلاث ستكون بالصيغة التالية:

$$I_a=\sum_{i=1}^{N+1} m_i\left(b_i^2+c_i^2\right)$$

$$I_b=\sum_{i=1}^{N+1} m_i\left(a_i^2+c_i^2\right)$$

$$I_c=\sum_{i=1}^{N+1} m_i\left(a_i^2+b_i^2\right)$$

بحيث أن $I_c\geq I_b\geq I_a$.

(مثال) ما هو عزم القصور الذاتي لجزيئة $H_2O$ إذا كانت إحداثيات الذرات الثلاث في الفراغ كما يلي: $H_1[-0.075nm,0.052nm,0]$ و $O[0,-0.00652nm,0]$ و $H_2[0.075nm,0.052nm,0]$.

الحل:

$$I_a=m(H_1)\left((0.0521nm)^2+(0)^2\right)+m(H_2)\left((0.0521nm)^2+(0)^2\right)$$
$$+m(O)\left((-0.0652nm)^2+(0)^2\right)$$

$$I_a=1.02\times10^{-47}\,kg.m$$

$$I_b = m(H_1)\left((-0.0757nm)^2 + (0)^2\right) + m(H_2)\left((0.0757nm)^2 + (0)^2\right) + m(O)\left((0)^2 + (-0.0652nm)^2\right)$$

$$I_b = 1.91\times 10^{-47}\, kg.m$$

$$I_c = m(H_1)\left((0.0757nm)^2 + (0.0521nm)^2\right) + m(H_2)\left((0.0757nm)^2 + (0.0521nm)^2\right) + m(O)\left((0)^2 + (-0.0652nm)^2 +\right)$$

$$I_c = 2.92\times 10^{-47}\, kg.m$$

**توضيح**: وفقاً للمثال السابق فان من الممكن حساب عزم القصور الذاتي لأي نظام جزيئي أو غير جزيئي إذا أمكن تحديد مواقع الذرات في الفراغ. كماو ان هذه تعتبر الخطوة الأولى في دراسة الطيف الدوراني لذلك النظام.

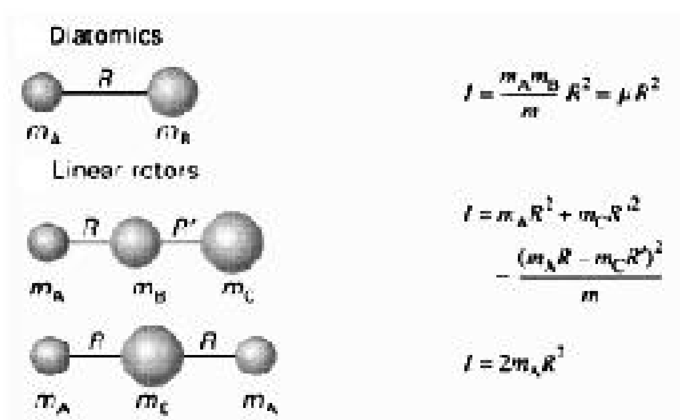
**مستويات الطاقة الدورانية Rotational energy levels**

من نتائج حل معادلة شرويدنكر للدوار الصلد فان الطاقة الدورانية تكون $E = \Im^2 / 2I$ ، حيث يمثل $\Im^2$ الزخم الزاوي الكلي والذي يساوي مجمع مركبات الزخم الثلاث $\Im^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$ . لذا فان المعادلة العامة للطاقة الدورانية ستكون على النحو التالي.

$$E = \frac{\Im^2}{2I} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

**الجزيئات كدوار صلد خطي The molecules as linear regard rotor**

الجزيئات الخطية والتي تصنف كدوار صلد مثل جزيئة $CO_2$ و $HCl$ و $C_2H_2$, حيث يكون الدوران حول محور عمودي على المحور الجزيئي الأساسي. تتكون الجزيئات الخطية أما من ذرتين أو عدد من الذرات. وفي حالة الجزيئات الخطية تكون هنالك مركبة واحدة فقط لعزم القصور الذاتي بحيث $I_c = I_b, I_a = 0$ . لاحظ الشكل (3).




الشكل(3)

لذا فان المعادلة الخاصة بالطاقة الدورانية للجزيئات الخطية تكون.

$$E = \frac{\Im^2}{2I} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0,1,2,...$$

حيث $J(J+1)\hbar^2$ القيمة الذاتية لمؤثر الزخم $\Im^2$ وإذا عرفنا ثابت الدوران Rotational constant للجزيئات الخطية على النحو التالي.

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \, or \, B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

وبذلك فان حد الدوران Rotational term للدوار الخطي سيكون بالشكل التالي.

$$F(J) = BJ(J+1), \quad J = 0,1,2,...$$

الشكل (4) يبين المستويات الدورانية للدوار الخطي (الجزيئات الخطية) حيث نلاحظ أن المسافة الفاصلة بين المستويات الدورانية تزداد مع زيادة $J$. وان الفرق بين المستويات الدورانية للجزيئات الخطية يكون $\Delta F(J) = 2BJ, \; J = 0,1,2,...$ . إن الفرق بين المستويات يعتمد على ثابت الدوران والذي بدوره يعتمد عكسياً على عزم القصور الذاتي. عندما تكون كتل ذرات الجزيئة كبيرة، العدد الذري كبير ، فان ذلك سيؤدي إلى زيادة في عزم القصور الذاتي والذي سيقلل بدوره من قيمة ثابت الدوران، وبذلك فان المستويات الدورانية ستتقارب فيما بينها.

الشكل (4)

**The molecules as spherical regard rotor الجزيئات كدوار صلد كروي**

الجزيئات التي يكون مركبات عزم القصور الذاتي الثلاث لها متساوية أي أن $I_c = I_b = I_a$ وكما في جزيئة $CH_4$ و$SiH_4$ و$SF_6$، فان الطاقة الدورانية للدوار الكروي يكون.

$$E = \frac{\Im^2}{2I} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J^2}{2I}$$

$$E = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0,1,2,...$$

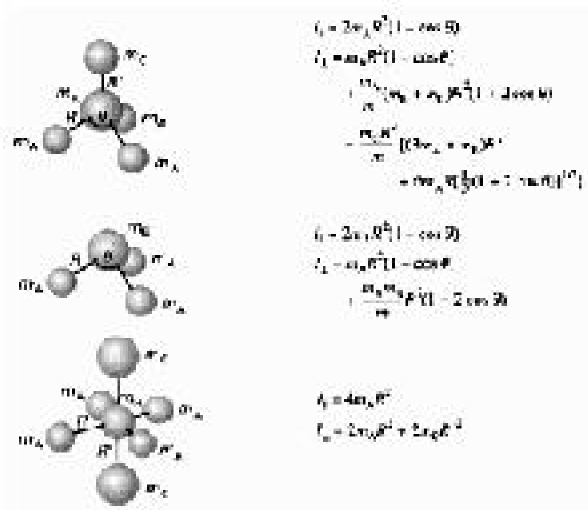
الشكل (5) يبن الوضـع الفراغي لبعض الجزيئات التي تصنف كدوار صلد كروي وعزم القصور الذاتي المرافق لها. أما بالنسبة لحد الدوران للدوار الكروي فيكون.

$$F(J) = BJ(J+1), \;\; J = 0,1,2,...$$

الشكل (5)

**الجزيئات كدوار صلد متناظر The molecules as symmetrical regard rotor**

الجزيئات لتي تصنف كدوار صلد متناظر لها عزم قصور ذاتي مختلف عن الحالة الخطية والكروية والشكل (6) يوضح عزم القصور الذاتي لثلاث حالات من الجزيئات متناظرة.



الشكل (6)

الجزيئات التي تصنف كدوار متناظر مثل جزيئة $NH_3$ و$CH_3Cl$ تمتلك عزمين متساويين لعزم القصور الذاتي بحيث إذا كان $I_b < I_c = I_a$ (أي أن $I_c = I_a$ يمثلا العزم الموازي للمحور الجزيئة الأساسي $I_{II}$ و $I_b$ يمثل العزم العمودي على محور الجزيئة الأساسي $I_{\perp}$) فان الجزيئة ستصنف كدوار صلد مفلطح Oblate, أما إذا كان $I_a = I_b > I_c$ فان الجزيئة ستصنف كدوار صلد متطاول Prolate. الطاقة الدورانية للجزيئات المتناظرة وللحالتين ستكون.

$$E^{Prolate} = \frac{\Im^2}{2I_b} + J_a^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right) \quad or \quad E^{Prolate} = \frac{\Im^2}{2I_\perp} + J_a^2\left(\frac{1}{2I_{II}} - \frac{1}{2I_\perp}\right)$$

$$E^{Oblate} = \frac{\Im^2}{2I_b} + J_c^2\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right) \quad or \quad E^{Oblate} = \frac{\Im^2}{2I_\perp} + J_c^2\left(\frac{1}{2I_{II}} - \frac{1}{2I_\perp}\right)$$

حيث أن $J_a$ و $J_c$ يمثلان مركبات الزخم الزاوي على المحورين $a$ و $c$ وذلك عندما لا يكون الزخم الزاوي الكلي باتجاه واحد أو إن الحركة ليست ضمن بعدين. عندما يكون الزخم الزاوي موازي للمحور $z$ فان له قيمة ذاتية تساوي $m_l$ ،وعندما يكون الدوران في ثلاث أبعاد فان الزخم الزاوي لا يوازي المحور $z$ بل ستكون له مركبات على ثلاث محاور ووفق الإحداثيات الكروية.

$$\hat{J}_x = -i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{J}_y = -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

إن كل مركبة لها قيمة ذاتية, فمؤثر $\hat{J}_z$ على الدالة الكروية تعطي قيمة ذاتية وكما يلي.

$$\hat{J}_z Y_{lm_l}(\theta,\phi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Y_{lm_l}(\theta,\phi) = m_l\hbar Y_{lm_l}(\theta,\phi),\ \ m_l = 0,\pm1,...,\pm l$$

بما إن القيمة الذاتية لمؤثر الزخم الزاوي الكلي $\Im^2$ تساوي $J(J+1)\hbar^2$, لذا فان الطاقة للمستويات الدورانية للدوار الصلد المتناظر ستكون.

$$E^{Prolate}(J,K) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + \hbar^2K^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right),\ J = 0,1,2,...,\ \ K = 0,\pm1,...,\pm J$$

$$E^{Oblate}(J,K) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + \hbar^2K^2\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right),\ J = 0,1,2,...,\ \ K = 0,\pm1,...,\pm J$$

فإذا عرفنا ثوابت الدوران للجزيئات المتناظرة دورانياً بالشكل التالي.

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a},\ B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b},\ C = \frac{\hbar}{4\pi c I_c}$$

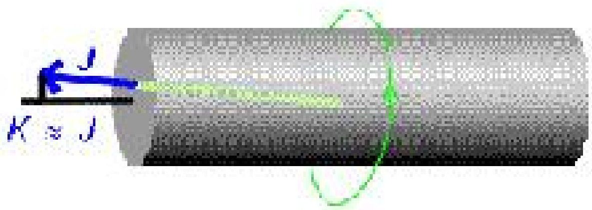
بحيث أن $C \le B \le A$ عندما $I_c \ge I_b \ge I_a$، فان العلاقة الخاصة بحد الدوران للجزيئات المتناظرة دورانياً ستكون.

$$F^{Prolate}(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2,\ J = 0,1,2,...,\ \ K = 0,\pm1,...,\pm J$$

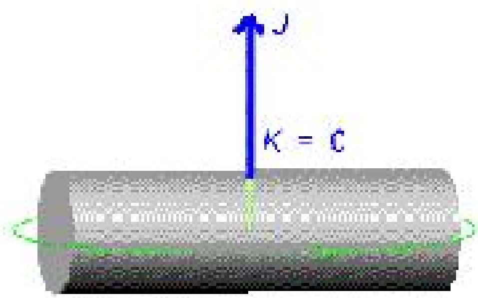
$$F^{Oblate}(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2,\ J = 0,1,2,...,\ \ K = 0,\pm1,...,\pm J$$

مستويات الطاقة الدورانية للدوار المتناظر الصلد تعتمد على عزمين قصوريين للجزيئة، فعندما $K = 0$ فانه لا يوجد مركبة للزخم الزاوي حول المحور الأساسي وان مستويات الطاقة الدورانية تعتمد على $I_b$ فقط وكما في الشكل (7). وعندما $K = \pm1$ فان اغلب فان الزخم الزاوي سيظهر من الدوران حول المحور الأساسي وان المستويات الدورانية تعتمد بصورة كبيرة على $I_a$ و $I_c$ كما في الشكل (8). من علاقة الدوار المتناظر وعندما يكون $K = 0$ فان الحالة مشابه إلى الدوار الخطي. وان العلاقة $F(J) = BJ(J+1)$ للدوار الخطي مشابه للدوار الكروي ولكن هنالك اختلاف، حيث في الدوار الخطي يكون $K = 0$ بينما في الدوار الكروي فان $A = B = C$ .

$$F(J,K)=\begin{cases} K=0 \Rightarrow linear\ rotor \\ K\neq 0 \Rightarrow \begin{Bmatrix} A=B \\ C=B \end{Bmatrix} \Rightarrow Spherical\ rotor \end{cases}$$




الشكل (7)




الشكل (8)

(مثال) ما هو حد الدوران لجزيئة $NH_3$ والتي تصنف كدوار متناظر. إذا كان $N-H=101.2\,pm$ و $<HNH=106.7^\circ$ وكتل الذرات هي $m(N)=14.003u$ و $m(H)=1.0078u$.

الحل:

$$I_{//}=2m_H R^2(1-\cos\theta)=4.4128\times10^{-47}\,kg.m$$

$$I_{\perp}=m_H R^2(1-\cos\theta)+\frac{m_H+m_N}{m}R^2(1-2\cos\theta)=2.8059\times10^{-47}\,kg.m$$

$$A=6.344cm^{-1},\quad B=9.977cm^{-1}$$

$$F(J,K)/cm^{-1}=9.977J(J+1)-3.633K^2$$

(تمرين) هل أن جزيئة $NH_3$ تصنف كدوار متناظر Oblate أم Prolate؟

(تمرين) ما هو الفرق بين مستويين دورا نيين متجاورين لدوار متناظر. $\Delta F^{Prolate}(J,K)$.

(تمرين) هل أن $\Delta F^{Oblate}(J,K)$ يساوي $\Delta F^{Prolate}(J,K)$ أم لا.

**الجزيئات متعددة الذرات غير خطية The non-linear polyatomic molecules**

الجزيئات التي تصنف كدوار غير متناظر مثل $H_2O$ و $H_2CO$ و $CH_3OH$ فان $I_c \neq I_b \neq I_a$ وتعتبر معقدة جداً إذا ما قورنت الدورات السابقة. الحركة الدورانية التي تخضع فقط لمؤثر الطاقة الحركية والتي تكون على امتداد ثلاث محاور دورانية $I_c, I_b, I_a$ توصف بالمعادلة التالية.

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

ويمكن ترتيب المعادلة السابقة بحيث تحتوي على الزخم الكلي.

$$E = \frac{\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2}{2I_b} + \hat{J}_a^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right) + \hat{J}_c^2\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)$$

$$E = \frac{\Im^2}{2I_b} + \hat{J}_a^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right) + \hat{J}_c^2\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)$$

كل من المؤثرين $\hat{J}_a$ و $\hat{J}_c$ عندما يؤثران على الدالة الموجية الكروية سيعطيان قيمة ذاتية $m_l$. حيث أن للزخم الزاوي مركبة على كل من محور $a$ و $c$.

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + \hbar^2 K_1^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right) + \hbar^2 K_2^2\left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)$$

بالتعويض عن ثوابت الدوران في المعادلة السابقة فإن طاقة المستويات الدورانية للدوار غير المتناظر ستأخذ الشكل التالي.

$$F(J, K_1, K_2) = BJ(J+1) + (A-B)K_1^2 + (C-B)K_2^2$$
$$J = 0,1,2,...,\ \ K_1 = 0,\pm1,...,\pm J,\ \ K_2 = 0,\pm1,...,\pm J$$

ولغرض تحديد نوعية الدوار الصلد فان عامل راي Ray's parameter $\kappa$، يعطي وصف أو مقياس لمدى تناظر الجزيئة.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

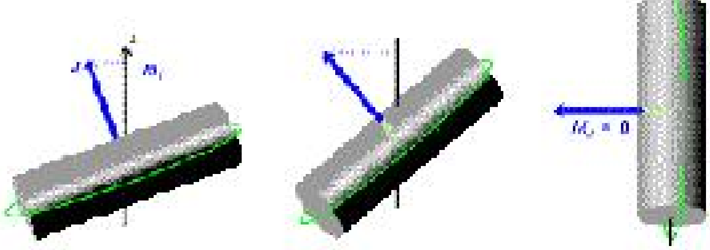
حيث أن

$$-1 < \kappa < +1 = \begin{cases} \kappa = -1 \Rightarrow Prolate - symmetric \\ \kappa \cong -1 \Rightarrow Near - prolate(asymmetric) \\ \kappa \cong +1 \Rightarrow Near - oblate(asymmetric) \\ \kappa = +1 \Rightarrow Oblate - symmetric \end{cases}$$

(تمرين) ما هو تصنيف جزيئة $H_2O$ إذا كانت عزم القصور الذاتي هو $I_a = 1.02 \times 10^{-47}\, kg.m$ و $I_b = 1.91 \times 10^{-47}\, kg.m$ و $I_c = 2.92 \times 10^{-47}\, kg.m$.

**الانحلالية وتأثير ستارك Degeneracies and Stark effect**

طاقة الدوار المتناظر تعتمد على كل من $K, J$ وان لكل المستويات ما عدى $K = 0$ تكون هنالك انحلالية ثنائية $K = 1$ و $K = -1$ لهما نفس الطاقة الدورانية. أي أن الانحلالية تكون $(2J+1)$ عندما $K \neq 1$. من المهم ملاحظة بان الزخم الزاوي للجزيئة Molecular angular momentum يمتلك مركبة على محور مختبري خارجي. هذه المركبة مكممة ولها قيم ثابتة $M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ و $J = M_J$ والتي ستعطي $(2J+1)$ وكما في الشكل (9). لكل $(2J+1)$ من التوجيهات الدورانية الجزيئية نفس الطاقة, لذا فان مستوى الدوار الصلد المتناظر له $2(2J+1)$ انحلال عندما $K \neq 0$ و $(2J+1)$ انحلال عندما $K = 0$. الدوار الخطي له $K = 0$ ولكن الزخم الزاوي سيكون له $(2J+1)$ مركبة على المحور ألمختبري لذا تكون الانحلالية تساوي $(2J+1)$. الدوار الكروي مشابه إلى الحالة المتناظرة. إن $K$ من الممكن أن تأخذ $(2J+1)$ من القيم. كما إن $(2J+1)$ من الانحلاليات يظهر من التوجيه في الفراغ وكذلك $(2J+1)$ انحلالية من التوجيه مع محور افتر اضي في الجزيئة.

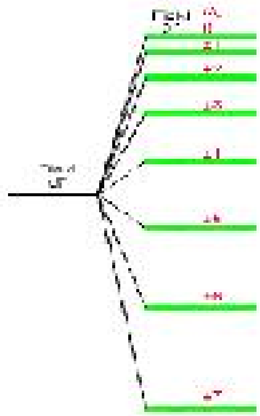


الشكل (9)

لذا فان الانحلالية للدوار الكروي ستكون $(2J+1)^2$ لكل قيمة من $J$. هذه الانحلالية ستزداد بسرعة كبيرة عندما تكون قيمة $J = 10$ حيث سيكون هناك 441حالة دور انية Rotational state لها نفس الطاقة. الانحلالية المقترنة مع العدد الكمي $M_J$(توجيه الدوران في الفراغ) سيزال جزئيا مع تسليط مجال كهربائي خارجي على جزيئة قطبية مثل HCl و $NH_3$ وكما في الشكل (10). حيث تسمى عملية فصل المستويات الدورانية بواسطة المجال الكهربائي بتأثير ستارك Stark effect. لدوار خطي في مجال كهربائي $\varepsilon$ فان طاقة المستويات الدورانية $\left| J, M_J \right\rangle$ ستكون:

$$E(J, M_J) = hcBJ(J+1) + \left( \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{2hcBJ(J+1)(J-1)(2J+3)} \right) \mu^2 \varepsilon^2$$

نلاحظ بأن طاقة المستوى مع العدد الكمي $M_J$ تعتمد على مربع عزم ثنائي القطب الكهربائي المستمر $\mu$. لذا يمكن اعتبار ظاهرة ستارك كمقياس لاعتماد الجزيئات على هذه الخاصية. في ظاهرة ستارك يكون المجال الكهربائي المسلط بحدود $\varepsilon = 10^5 V/m$ والتردد يتراوح بين $10kHz \sim 100$على النموذج.



الشكل (10)

(تمرين) ارسم مخطط لمستويات الطاقة الدورانية لجزيئة خطية قبل وبعد وجود مجال كهربائي لـ $J = 0,1,2$ فقط. ثم بين الفرق في المستوى الدوراني قبل وبعد وجود المجال الكهربائي.

**توزيع المستويات الدورانية Rotational levels populate**

بما إن الجزيئات الثنائية تكون في حالة الاهتزاز الأرضية Ground vibrational state عند درجة حرارة الغرفة فان الاختلافات التي تلاحظ في طيف الاهتزاز الجزيئي يكون بسبب عدد الجزيئات التي لها حالات دورانية $J$. كل حالة دورانية $J$ لها انحلالية $2J+1$ والتي لها $M_J$ حالة. عدد الجزيئات التي تكون في المستوى الدوران $J$ وفق دالة توزيع ماكسويل بولتزمان Maxwell–Boltzmann distribution هي.

$$f(J) = \frac{g_J}{q_{rot}} \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)$$

حيث ان $f(J)$ يمثل عدد الجزيئات التي تكون ضمن مستوى الدوراني $E_J$ و $g_J$ تمثل انحلالية ذلك المستوى الدوراني و $q_{rot}$ دالة التجزئة Partition function وتساوي.

$$q_{rot} = \sum_{J=1} g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right).$$

لذى ستكون العلاقة الخاصة بعدد الجزيئات التي تشغل المستوى الدوران $J$ وفق الشكل التالي

$$f(J) = \frac{2J+1}{q_{rot}} \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right)$$

ستكون دالة التجزئة الجزيئية على النحو التالي.

$$q_{rot} = \sum_{J=1} (2J+1) \exp\left(-\frac{B(2J+1)}{k_B T}\right) \cong \int_0^J (2J+1) \exp\left(-\frac{B(2J+1)}{k_B T}\right) dJ = \frac{k_B T}{B}$$

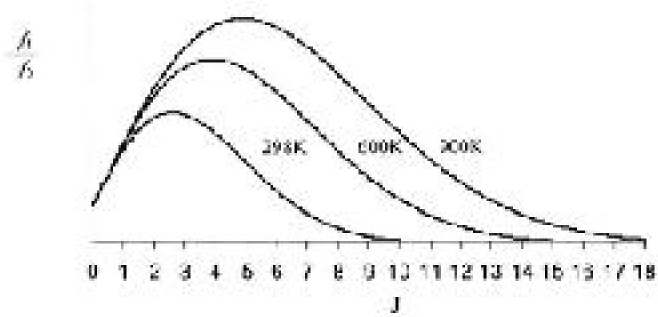
وبذلك تكون

$$f(J) = \frac{B(2J+1)}{k_B T} \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right)$$

الارتفاع النسبي للقيم في طيف الاهتزاز لجزيئة ثنائية الذرة يمكن أن يمثل كنسبة بين عدد الجزيئات في الحالة الدورانية عليا $\left|J, M_J\right\rangle$ وعدد الجزيئات التي تكون في الحالة الدورانية الأرضية $\left\langle 0,0\right|$.

$$\frac{f(J)}{f(0)} = (2J+1)\exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right)$$

(تمرين) ناقش تأثير درجة الحرارة على $f(J)/f(0)$ الخاصة بجزيئة HCl والمبين في الشكل (11) حيث أن ثابت الدوران $B = 10.59cm^{-1}$.

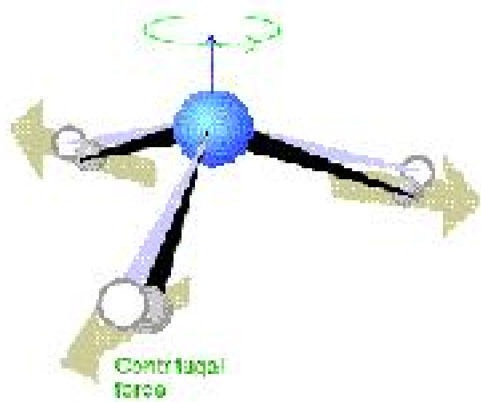



الشكل (11)

(تمرين) ما هو المستوي ألدوراني الذي يكون فيه عدد الجزيئات اكبر ما يمكن وما تأثير الحرارة على ذلك؟

**تشوه الطرد المركزي Centrifugal distortion**

بسبب الحركة الدورانية فان ذرات الجزيئة ستقع تحت تأثير قوة مركزية طاردة Centrifugal force تعمل هذه القوة على سحب ذرات الجزيئة بعيداً عن محور الدوران. والذي بدوره سيحدث تغير في عزم القصور الذاتي وبذلك فان المسافة بين المستويات الدورانية ستقل. وكما مبين في الشكل (12).




الشكل (12)

من المعادلة الخاصة بمؤثر الهملتون $\hat{H}(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$ .

$$\hat{H}(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r\psi(r,\theta,\phi) + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi(r,\theta,\phi)\right] + V(r)\psi(r,\theta,\phi)$$

وبعد التعويض عن $\Lambda$ وفصل الدالة الموجية $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)rR(r)Y(\theta,\phi) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{r^2}R(r)Y(\theta,\phi)\right] + V(r)R(r)Y(\theta,\phi) = ER(r)Y(\theta,\phi)$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة على $Y(\theta,\phi)$ فان المعادلة ستأخذ الشكل التالي.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)rR(r) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{r^2}R(r)\right] + V(r)R(r) = ER(r)$$

إذا افترضنا أن التغير في الإزاحة هو $s = r - r_o$ حيث $r_o$ تقابل اقل جهد (طول الأصرة الطبيعي). وعندما $r = r_o$ فان $s = 0$ . لذا نعرف دالة جديدة مثل $S(s)$ . بحيث $S(s) = S(r - r_o) = rR(r)$ . وبذلك فان معادلة شرويدنكر ستؤول إلى الشكل التالي.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\left(\frac{\partial^2 S(s)}{\partial r^2}\right) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(s+r_o)^2}\frac{S(s)}{r} + V(r+r_o)\frac{S(s)}{r} = E\frac{S(s)}{r}$$

بضرب طرفي المعادلة بـ $r$ نحصل على.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2 S(s)}{\partial r^2}\right) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(s+r_o)^2}S(s) + V(r+r_o)S(s) = ES(s)$$

في حالة $J = 0$ فان المعادلة تمثل معادلة شرويدنكر لمتذبذب توافقي. وعندما $J \neq 0$ فان الجهد لهذا النظام سيتغير بسبب العزم الزاوي. الجهد الفعال Effective potential يصبح.

$$V_J^{effective}(r+r_o) \cong V(r+r_o) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(s+r_o)^2}$$

لغرض حل المعادلة أعلاه سنفتح الجهد الفعال على شكل مفكوك تايلر Taylor expansion.

$$\frac{1}{(s+r_o)^2} = \frac{1}{r_o^2(1+\frac{s}{r_o})^2} = \frac{1}{r_o^2}\left(1 - \frac{2s}{r_o} + \frac{6s^2}{r_o^2} - \frac{24s^3}{r_o^3} + \ldots + (-1)^n\frac{(n+1)!s^n}{r_o^n} + \ldots\right)$$

إذا اعتمدنا أول حدين من المفكوك بحيث.

$$\frac{1}{(s+r_o)^2} \cong \frac{1}{r_o^2} - \frac{2s}{r_o^3}$$

وبذلك يكون الجهد الفعال بالشكل التالي.

$$V_J^{effective}(r+r_o) \cong V(r+r_o) + a + bs$$

حيث أن

$$a = BJ(J+1), \quad b = -\frac{2BJ(J+1)}{r_o}$$

وإذا افترضنا أن جهد الاهتزاز هو جهد توافقي $\frac{1}{2}ks^2$ فان الجهد الفعال سيكون.

$$V_J^{effective}(r+r_o) \cong \frac{1}{2}ks^2 + a + bs$$

لذا فان معادلة شرويدنكر ستؤول إلى الشكل التالي.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_v}{ds_2}+\psi_v(\tfrac{1}{2}ks^2+a)\right)+bs\psi_v=E\psi_v$$

احد طرق حل هذه المعادلة هو نظرية التصحيح Perturbation theory, حيث أن الحد $bs$ يمكن أن يعتمد كحد التصحيح الأول للطاقة الدورانية. لغرض تبسيط حل معادلة شرويدنكر فانه الممكن ومن خلال ملاحظة الشكل (13) أن توجد ترابط بين الجهدين الفعال والتوافقي. يمكن ملاحظة أن الاختلاف بين الجهدين هو $\delta$ أي أن الجهد الفعال يكون $V_J^{effective}(\delta+r_o)=V_o$, أي أن أوطئ نقطة في الجهد المكافئ الخاص بالمتذبذب التوافقي قد زحفت بمقدار $\delta$ لذا فمن ألازم إضافة $V_o$ لكل قيم الطاقة بحيث تكون معادلة شرويدنكر بالشكل التالي.

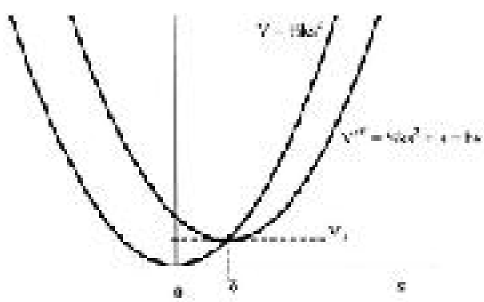
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_v}{ds_2}+\psi_v(V_o+\tfrac{1}{2}ks^2)\right)=\left[V_o+\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\omega\right]\psi_v$$

الدالـة الموجيـة $\psi_v$ هـي نفسـها للمتذبـذب التـوافقي. أمـا قيمـة $V_o$ فتمثـل اقـل قيمـة للجهـد الفعـال $V_J^{effective}(r+r_o)\cong\tfrac{1}{2}ks^2+a+bs$ عندما $s=\delta$ , لذلك فان قيمة $\delta$ تحدد من خلال اشتقاق الجهد الفعال بالنسبة لـ $s$ ثم نساويه للصفر.

$$\frac{d}{ds}\left(V_J^{effective}(r+r_o)\cong\tfrac{1}{2}ks^2+a+bs\right)=0$$

$$\left.\frac{dV_J^{effective}(r+r_o)}{ds}\right|_{s=\delta}=ks+b=0$$

$$\therefore\ \delta=-\frac{b}{k}=\frac{2BJ(J+1)}{kr_o}$$




الشكل (13)

قيمـــة $V_o$ يـــتم تحديـــدها وذلـــك بتعـــويض علاقـــة $\delta=2BJ(J+1)/kr_o$ فـــي المعادلـــة $V_J^{effective}(r+r_o)\cong\tfrac{1}{2}ks^2+a+bs$ فتكون العلاقة بالشكل التالي.

$$V_o=\frac{1}{2}k\left(\frac{-b}{k}\right)^2+a+b\left(\frac{-b}{k}\right)=-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{k}\right)+a=a-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{k}\right)$$

$$V_o = BJ(J+1) - \frac{B^2J^2(J+1)^2}{2kr_o^2}$$

الحد الأول يمثل حد الدوران والحد الثاني سيمثل تأثير قوة الطرد المركزي. لذا بعد عملية التصحيح هذه ستؤول الطاقة الدورانية إلى الصيغة التالية.

$$F(J) = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2,\ \ J = 1,2,....$$

حيث يمثل $D_J$ ثابت تشو ء الطرد المركزي Centrifugal distortion constant وتكون قيمته كبيرة عندما يكون من السهل سحب الآصرة إلى الخارج. عدم ملاحظة تغير في مستويات الطاقة مع زيادة $J$ يدل ذلك على أن الآصرة قوية. ثابت تشوه الطرد المركزي للجزيئات الثنائية يرتبط بالحد ألموجي الاهتزازي $\hat{v}$ بالعلاقة التالية.

$$D_J = \frac{4B^3}{\hat{v}^2},\ = \frac{B^2}{kr_o^2}$$

عند فتح دالة حد الدوران باستخدام مفكوك تايلر Taylor expansion.

$$F(J) = B_o + B_1J(J+1) - B_2J^2(J+1)^2 + ... + (-1)^n B_n J^n (J+1)^n$$

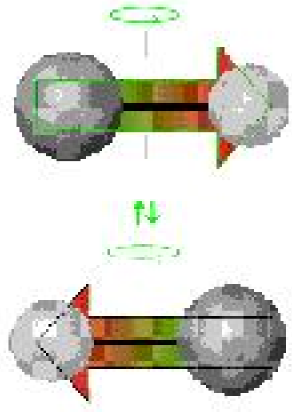
فان الحد الأول في المفكوك سيساوي صفر لأنه لا توجد حركة دورانية ابتدائية للجزيئة (حركة دورانية ذاتية). أما الحد الثاني فانه يظهر بسبب السرعة الزاوية. الحد الثالث أشبة بالتعجيل الزاوي لان حركة الذرات بعيداً عن محور الدوران ستغير من السرعة الدورانية للجزيئة. الحد الرابع يظهر عندما تكون هنالك قوة مؤثر تتغير مع الزمن.

(تمرين) ما هو الفرق بين المستويات الدورانية $\Delta F(J)$، لمستويين متجاورين. عند وجود أو عدم وجود تشوه الطرد المركزي وكذلك عند الاخذ بالحد $n = 3$ ، ملاحظة $J = 0,1,2,3$ .

**الانتقالات الدورانية Rotational transitions**

القيم النموذجية للطيف الدوراني الخاص بالجزيئات الصغيرة تقع ضمن $0.1cm^{-1}$ إلى 10. مثال ذلك جزيئة $NF_3$ التي تقع عند $0.356cm^{-1}$ ولجزيئة HCl يكون عند $10.59cm^{-1}$. لذا فان الانتقالات الدورانية تقع ضمن منطقة المايكروويف. لغرض ملاحظة طيف دوراني فان من المهم أن تمتلك الجزيئات ثنائي قطب كهربائي مستمر أي يجب أن تكون الجزيئات قطبية Polar molecules. الانتقال أما أن يحدث وفقاً لامتصاص فوتون أو انبعاث فوتون وفي كلا الحالتين فان الفوتون عبارة عن شعاع كهرومغناطيسي وان القطب الكهربائي يمتص الإشعاع الكهرومغناطيسي أو يشع. الجزيئات القطبية تظهر عملية تذبذب لثنائي القطب أثناء عملية الدوران وكما في الشكل (14) والتي ستبعث مجال كهرومغناطيسي. لذا فان الجزيئات غير القطبية لا تمتلك هذه الصفة. جزيئة مثل $CO_2$ ذات دوران غير فعال Inactive لعدم وجود قطبية فيها. أما بالنسبة للدوار الكروي فانه لا يمتلك أيضا عزم ثنائي قطب ما لم يحث تشوه بسبب الدوران. الجزيئات ذات الأواصر القوية التي لا يحث لها تشوه الطرد المركزي لا تكون فعالة. دوار كروي مثل $SiH_4$ تمتلك عزم ثنائي قطب يساوي $8.3\mu D$ بسبب التشوه ألدوراني عندما $J = 10$ إذا ما قارنا ذلك مع جزيئة HCl والتي لها عزم ثنائي قطب بحدود $1.1D$ تقريباً.

(مثال) من بين الجزيئات التالية $N_2$ و $CO_2$ و OCS و $H_2O$ و $CH_2{=}CH_2$ و $C_6H_6$ و $CH_4$ و $N_2O$ و NO و $H_2$ فقط OCS و $N_2O$ و NO و $H_2O$ لها قطبية و يمكن أن تلاحظ طيفها في منطقة المايكروويف.



الشكل (14)

عندما تكون هنالك جزيئة خطية في الحالة الأرضية $\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle$ حيث $\varepsilon$ تمثل الحالة الالكترونية للجزيئة و $v$ يمثل الحالة الاهتزازية للجزيئة. المؤثر لهملتوني $H$ يتكون من جزء غير معتمد على الزمن $H_0$ واخر معتمد على الزمن $H_t$ بحيث ان $H = H_0 + H_t$ . فعند حدوث انتقال من الحالة الأرضية $\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle$ إلى الحالة المتهيجة $\left|\varepsilon,v,J',M'_J\right\rangle$ وبذلك يأخذ الانتقال الصيغة التالية $\left\langle\varepsilon,v,J',M'_J\right|H_t\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle$. من تقريب بورن اوبنهايمر Born–Oppenheimer approximation يمكن فصل الحركتين الدورانية والاهتزازية للجزيئة عن الحركة الالكترونية بحيث $\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle \Rightarrow \left|\varepsilon\right\rangle\left|v,J,M_J\right\rangle$ ويمكن ايضا فصل الحركة الدورانية عن الحركة الاهتزازية وبذلك تكون مصفوفة الانتقال بالشكل التالي.

$$\left\langle\varepsilon,v,J',M'_J\right|H_t\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle = \left\langle J',M'_J\right|\left\langle\varepsilon,v\right|H_t\left|\varepsilon,\mu\right\rangle\left|J,M_J\right\rangle$$
$$\left\langle\varepsilon,v,J',M'_J\right|H_t\left|\varepsilon,v,J,M_J\right\rangle = \left\langle J',M'_J\right|H_t\left|J,M_J\right\rangle$$

المؤثر المعتمد على الزمن $H_t$ يمثل تفاعل المجال الكهربائي المتذبذب للفوتون الساقط ويتردد $\omega_R$ مع عزم ثنائي القطب للجزيئة $\mu$ بحيث

$$H_t = -\mu_{molecule}\cdot\left[E\cos(\omega_R t)\right]_{photon} = -E\cos(\omega_R t)\mu\cos\theta$$

وبذلك تكون مصفوفة الانتقال بالشكل التالي.

$$\left\langle J',M'_J\right|H_t\left|J,M_J\right\rangle = \left\langle J',M'_J\right|-E\cos(\omega_R t)\mu\cos\theta\left|J,M_J\right\rangle$$
$$\left\langle J',M'_J\right|H_t\left|J,M_J\right\rangle = -E\cos(\omega_R t)\mu\left\langle J',M'_J\right|\cos\theta\left|J,M_J\right\rangle$$

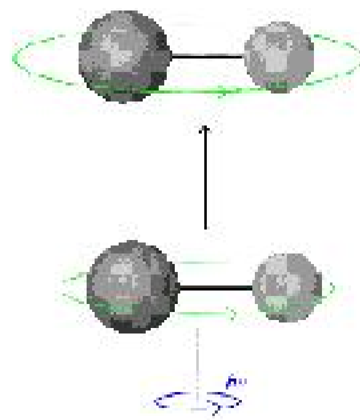
و بذلك تكون قواعد الاختيار الدورانية Rotational selection rules وفقا لي

$$\left\langle J',M'_J\right|\cos\theta\left|J,M_J\right\rangle = \begin{cases} = 0 \Rightarrow & forbidden \quad transition \\ \neq 0 \Rightarrow & allowed \quad transition \end{cases}$$

حيث ان

$$\left\langle J', M'_J \right| \cos\theta \left| J, M_J \right\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{J'M'_J}(\theta,\phi)\ \ \cos\theta\ Y_{JM_J}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi$$

فإن عناصر مصفوفة عزم الانتقال الدوراني سيساوي صفر ما لم يتحقق الشرط التالي $\Delta J=\pm1,\ \Delta M_J = 0,\pm1$ ، حيث يمثل $\Delta J=+1$ الامتصاص و $\Delta J=-1$ يمثل الانبعاث. التغير المسموح لـ $J$ يظهر من حفظ الزخم الزاوي حيث أن الفوتون له برم يساوي واحد (امتصاص أو انبعاث) وكما مبين في الشكل (15). للدوار المتناظر نعتبر أن هنالك احتمالية انتقالات تتطلب تغير في العدد الكمي $K$ . بسبب أن في الدوار المتناظريكون عزم ثنائي القطب الكهربائي المستمر يوازي محاور الإحداثيات $x,y,z$ وليس هنالك مركبة عمودية على المحور الأساسي. لذلك فان المجال الكهرومغناطيسي لازدواج يحدث انتقالات التي تمثل التغير في مركبات الزخم الزاوي حول المحور الأساسي. وبذلك يغير $K$ . لذا فان قواعد الاختيار للدوار المتناظر القطبي يكون $\Delta J=\pm1,\ \Delta M_J=0,\pm1,\ \Delta K=0$ . أما الدوار الصلد غير المتناظر فن قواعد الاختيار ستكون على النحو التالي $\Delta J = \pm1,\ \Delta M_J=0,\pm1,\ \Delta K_1=0,\ \Delta K_2=0$ .



الشكل (15)

(مثال) هل ان الانتقال الدوراني من الحالة الدورانية الأرضية $Y_{00}(\theta,\phi)$ إلى الحالة الدورانية المتهيجة الأولى $Y_{10}(\theta,\phi)$ مسموح ام لا.

الحل:

$$\left\langle 10 \right| \cos\theta \left| 00 \right\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{10}(\theta,\phi)\ \ \cos\theta\ Y_{00}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi$$

$$\left\langle 10 \right| \cos\theta \left| 00 \right\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \left(\frac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{\pi}}\cos\theta\right)\cos\theta\left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)\sin\theta d\theta d\phi$$

$$\langle 10|\cos\theta|00\rangle = \frac{1}{4\pi}\sqrt{3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\phi$$

$$\langle 10|\cos\theta|00\rangle = \frac{1}{4\pi}\sqrt{3}\left[-\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_0^{\pi}[\phi]_0^{2\pi}$$

$$\langle 10|\cos\theta|00\rangle = \frac{1}{4\pi}\sqrt{3}\left[\frac{2}{3}\right][2\pi] = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

(تمرين) ماهي امكانية حدوث انتقال من الحالة الدورانية الأرضية $Y_{00}(\theta,\phi)$ إلى الحالة الدورانية المتهيجة الثانية $Y_{20}(\theta,\phi)$.

**ظهور الطيف الدوراني Appearance of rotational spectra**

عند تطبيق قواعد الاختيار على المستويات الدورانية للدوار الصلد فان الأعداد ألموجية المسموح بها في الامتصاص $J+1 \leftarrow J$ تكون.

$$\hat{v} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1),\ \ J = 0,1,2,...$$

وعند إدخال تأثير تشوه الطرد المركزي في الحسابات فان العلاقة تصبح بالشكل التالي

$$\hat{v} = \Delta F(J) = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3,\ \ J = 0,1,2,...$$

بما أن تأثير الحد الثاني فقليل جداً مقارنتاً مع الحد الأول لذا فان ظهور الطيف سيكون مقارب إلى الطيف المحسوب بالعلاقة الأولى فقط.

(تمرين) اثبت صحة العلاقة $\hat{v} = 2B(J+1),\ \ J = 0,1,2,...$.

(تمرين) اثبت صحة العلاقة $\hat{v} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3,\ \ J = 0,1,2,...$.

(مثال) ما هي التوقعات لظهور طيف دوراني لجزيئة $NH_3$.

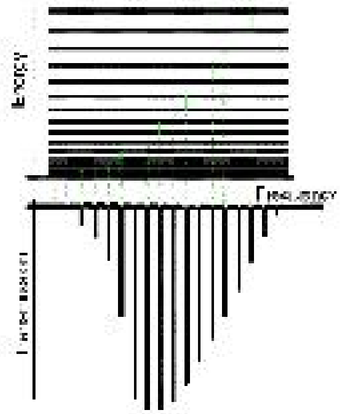
الحل: جزيئة $NH_3$ قطبية وتصنف كدوار صلد متناظر لذا فان قواعد الاختيار تكون $\Delta J = \pm 1,\ \ \Delta K = 0$ ولحالة الامتصاص فان $\Delta J = +1$.

$$B = 9.977 cm^{-1}$$
$$\hat{v} = 2B(J+1),\ \ J = 0,1,2,...$$

لذا فان الانتقالات $J+1 \leftarrow J$ ستكون.

| $J$ | 0 | 1 | 2 | 3 | ... |
|---|---|---|---|---|---|
| $\hat{v}/cm^{-1}$ | 19.95 | 39.91 | 59.86 | 79.82 | ... |

شكل الطيف الذي يظهر وفق المعادلة $\hat{v} = 2B(J+1)$ و المبين في الشكل (16) يتكون من سلسلة خطوط وبأعداد موجية $2B, 4B, 6B,...$ بحيث ان الفرق بين أي مستويين متجاورين يكون $2B$.




الشكل (16)

من الممكن ملاحظة أن شدة الانتقال تزداد مع زيادة $J$ لتصل إلى أعظم قيمة ومن ثمة تنخفض مع استمرار زيادة $J$ . قيمة $J$ لمستوي دوراني ذو نسبة عالية ولدوار صلد خطي تكون،

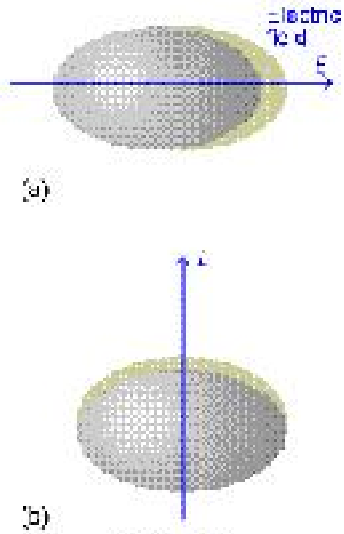
$$J_{max} \approx \sqrt{\frac{k_{B}T}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

لجزيئة خطية مثل OCS والتي لها $B = 0.2cm^{-1}$ وعند درجة حرارة الغرفة $k_{B}T \approx 1000hcB$ فان $J_{max} \approx 30$ .

(تمرين) ما هي التوقعات لظهور طيف دوراني لجزيئة $CClH_3$.

**طيف رامان ألدوراني Rotational Raman spectra**

عملية التشوه والتي تحصل للجزيئة عندما تكون في مجال كهربائي يتم تحديدها بالاستقطاب Polarizability, $\alpha$ . إذا كانت شدة المجال الكهربائي المسلط, $E$ ، فان الجزيئة ستكتسب عزم ثنائي قطب محتث مقداره $\mu = \alpha E$ ، بالإضافة إلى عزم ثنائي قطب موجود أصلا في الجزيئة. استقطاب الجزيئات التي تعتبر كدوار صلد كروي يكون متساوي. الجزيئات التي تعتبر كدوار صلد غير كروي لها استقطاب ويعتمد على اتجاه المجال المسلط نسبةً للجزيئة، بحيث هذه الجزيئات يكون استقطابها غير متساوي كما في الشكل (17). التوزيع الالكتروني في جزيئة $H_2$ يكون أكثر تشوه عندما يكون المجال المسلط موازي للأصرة بين ذرتي الهيدروجين مقارنتاً مع تسلط المجال بصورة عمودية على الأصرة، لذا نكتب $\alpha_{\perp} < \alpha_{II}$ . جميع الجزيئات الخطية تمتلك استقطاب متساوي وتعتبر لها دوران رامان فعال. الدورات الكروية مثل جزيئة $CH_4$ و$SF_6$ يكون دوران رامان لها غير فعال. قواعد الاختيار لدوران رامان تكون $Linear\ rotors: \Delta J = 0, \pm 2$ و $Symmetric\ rotors: \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2\ ; \Delta K = 0$ . إذا كان المجال الكهربائي الساقط بتردد، $\omega_{i}$ ، وقد حث عزم ثنائي قطب في الجزيئة يساوي $\mu = \alpha E(t) = \alpha E \cos \omega_{i} t$ ، فعند دوران الجزيئة بتردد دائري، $\omega_{R}$ ، فان الاستقطاب المعتمد على الزمن سيكون $\alpha = \alpha_{o} + \Delta\alpha \cos 2\omega_{R} t$ . حيث أن $\Delta\alpha = \alpha_{II} - \alpha_{\perp}$ و $\alpha$ تمد من $\alpha = \alpha_{o} + \Delta\alpha$ إلى $\alpha = \alpha_{o} - \Delta\alpha$ كلما دارة الجزيئة. الرقم 2 الذي
أن الاستقطاب سيعود إلى الحالة الابتدائية مرتين خلال كل دورة وكما في الشكل (18).




الشكل (17)

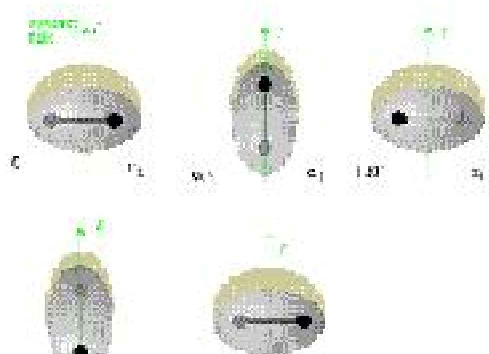
وعند تعويض $\alpha = \alpha_o + \Delta\alpha \cos 2\omega_R t$ في علاقة عزم الثنائي المحتث $\mu = \alpha E(t) = \alpha E \cos\omega_i t$ نحصل على.

$$\mu = (\alpha_o + \Delta\alpha \cos 2\omega_R t) E \cos\omega_i t$$

$$\mu = (\alpha_o E \cos\omega_i t + \Delta\alpha \cos 2\omega_R t E \cos\omega_i t) E \cos\omega_i t$$

$$\mu = (\alpha_o E \cos\omega_i t + \frac{1}{2} E\Delta\alpha \{\cos(\omega_i + 2\omega_R)t + \cos(\omega_i - 2\omega_R)t\}$$

هذه العلاقة تظهر بان عزم الثنائي المحتث يمتلك مركبة تذبذب عند التردد الساقط, وكذلك مركبتين عند $\omega_i \pm 2\omega_R$ والتي تعطي زيادة لإزاحة خطوط رامان. هذه الخطوط تظهر فقط إذا كان $\Delta\alpha \neq 0$. قواعد الاختيار يمكن أن توضح على أساس حفظ الزخم الزاوي, حيث هنالك فوتون ساقط و فوتون مستطار Scattered photon بزاوية قائمة بينهما. بما أن الفوتونين لكل منهما برم يساوي واحد فان أعظم تغير في العدد الكمي للزخم الزاوي يكون له احتمالين $\pm 2$.



الشكل (18)

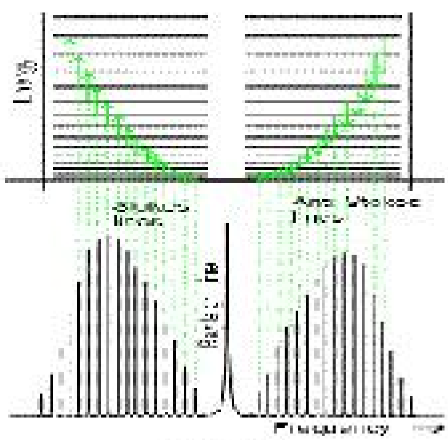
من الممكن أن نتوقع طيف رامان للدوار الصلد الخطي وذلك بالاعتماد على قواعد الاختيار $\Delta J = \pm 2$ وبذلك تكون مستويات الطاقة الدورانية كما في الشكل (19). عندما تقوم الجزيئة بعمل الانتقال وفقاً لـ $\Delta J = +2$ فان الشعاع المستطار سيغادر الجزيئة وهي في حالة الدوران العليا، بحيث أن العدد الموجي للشعاع الساقط $\tilde{\nu}_i$سيقل. هذه الانتقالات تمثل خطوط ستوكس Stokes lines في الطيف.

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J+2) - F(J)\} = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3)$$

خطوط ستوكس للترددات الإشعاع الساقط الواطئ وعند إزاحات $6B,10B,14B,...$ من $\tilde{\nu}_i$ ولـ $J = 0,1,2,...$ . عندما يحدث انتقال للجزيئة عند $\Delta J = -2$ فان الفوتون المستطار سيتزاوج ليزيد الطاقة. طيف الذي ينشا لانتقالات خطوط انتي ستكون Anti–Stokes lines تكون.

$$\tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J) - F(J-2)\} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-1)$$

خطوط انتي ستوكس تحدث عند إزاحات $6B,10B,14B,...$ $\tilde{\nu}_i$ ولـ $J = 2,3,4,...$ ولـ $J = 2$ الذي يمثل أوطئ مستوي يمكن أن يشارك وفق قاعدة الاختيار $\Delta J = -2$ . المسافة التي تفصل الخطوط في كل من ستوكس وانتي ستوكس هي $4B$ ، بحيث من خلالها يمكن حساب عزم القصور الذاتي وبذلك يتم تحديد أطوال الأواصر .




الشكل (19)

( مثال) ما هو شكل طيف رامان ألدوراني لجزيئة $N_2$ التي تمتلك $B = 1.99cm^{-1}$ عن تعرضها إلى ليزر بطول موجي $336.732nm$ .

الحل:

بالاعتماد على المعادلتين

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J+2) - F(J)\} = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3)$$

$$\tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J) - F(J-2)\} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-1)$$

وبما أن $\lambda_i = 336.732nm$ والذي يقابل $\tilde{\nu}_i = 29697.2cm^{-1}$ نحصل على مواقع الخطوط التالية.

| $J$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| *Stokes lines* | | | | |
| $\tilde{v} / cm^{-1}$ | 29685.3 | 29677.3 | 29669.3 | 29661.4 |
| $\lambda / nm$ | 336.868 | 336.958 | 337.048 | 337.139 |
| *Anti – Stokes lines* | | | | |
| $\tilde{v} / cm^{-1}$ | | | 29709.1 | 29717.1 |
| $\lambda / nm$ | | | 336.597 | 336.507 |

(تمرين) اعد الحسابات كما في المثال السابق لإيجاد طيف رامان الدوراني لجزيئة $NH_3$ والتي لها ثابت دوران $B = 9.977 cm^{-1}$.