طيف الاهتزاز الدوراني Vibration–rotation spectra

الاهتزاز الدوراني Vibration–rotation

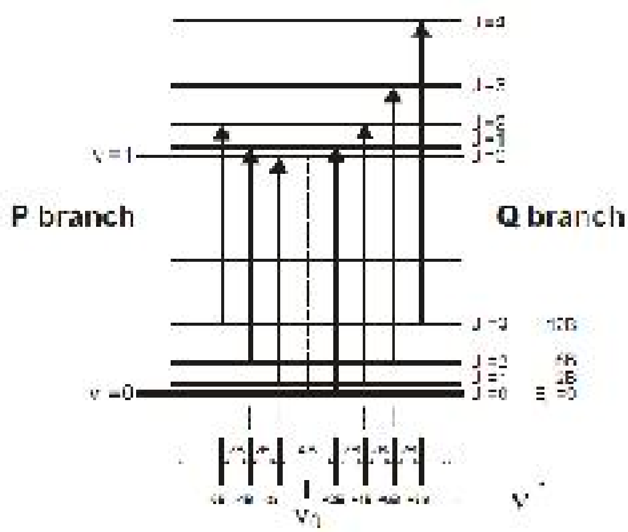
التحليل الدقيق لأطياف الجزيئات يظهر خطوط متداخلة أو متشابكة بين الطيفين لذا يسمى بطيف الحزمة Band spectra. الفاصلة بين الخطوط الطيفية تكون بحدود $10cm^{-1}$ لذا تكون هنالك انتقالات دورانية متداخلة مع الانتقالات الاهتزازية. تحليلات الميكانيك الكمي للتغوات التي تزامن الاهتزاز والدوران تظهر بان العدد ألدوراني J يتغير بمقدار $\Delta J = \pm 1$ خلال الانتقالات الاهتزازية للجزيئات الثنائية $\Delta \upsilon = \pm 1$. طيف الاهتزاز ألدوراني للجزيئات الثنائية يكون وفق الدالة $S(\upsilon, J)$:

$$S(\upsilon, J) = G(\upsilon) + F(J)$$

إذا أهملنا الاتوافقية وتشوه الطرد المركزي فان $S(\upsilon, J)$ تصبح:

$$S(\upsilon, J) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hat{v} + BJ(J+1), \quad \upsilon = 1,2,... \quad J = 0,1,2,...$$

ثابت الدوران B سيعتمد على حالة الاهتزاز لان كلما ازداد υ فان الجزيئة ستنتفخ لذا فان عزم القصور الذاتي سيتغير. اذا افترضنا حصول انتقال اهتزازي $\upsilon \leftarrow \upsilon+1$ فان J سيتغير بـ ± 1 وفي بعض الحالات بـ 0 (عندما يكون $\Delta J = 0$ مسموح). الامتصاص سينقسم إلى ثلاث مجاميع تعرف بمجاميع الطيف Branches of the spectrum.

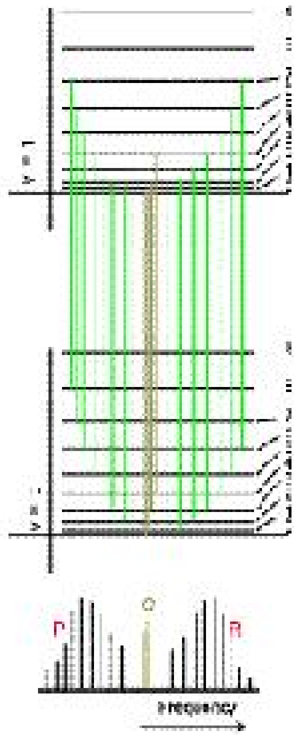


المجموعة P P–branch

ستشمل هذه المجموعة جميع الانتقالات التي تخضع إلى $\Delta J = -1$ بحيث يكون العدد ألموجي الانتقالي في هذه الحالة:

$$\hat{v}_P(J) = S(\upsilon+1, J-1) - S(\upsilon, J) = \hat{v} - 2BJ, \quad J = 1,2,..$$

ان هذا الانتقال سيبدا من الحالة الدورانية $J(0 \leftarrow 1)$ و $J(1 \leftarrow 2)$ ومن $J(2 \leftarrow 3)$ و...، لذا فان جزء من الطيف سيتكون من خطوط $\hat{\nu}-2BJ, \hat{\nu}-4BJ, \hat{\nu}-6BJ,...$ مع توزيع للشدة يعكس كل من نسب المستويات الدورانية ومقدار عزم الانتقال $J \leftarrow J-1$. لاحظ الشكل التالي.



المجموعة Q–branch Q

ستشمل هذه المجموعة جميع الانتقالات التي تخضع إلى $\Delta J = 0$ بحيث يكون العدد ألموجي الانتقالي في هذه الحالة:

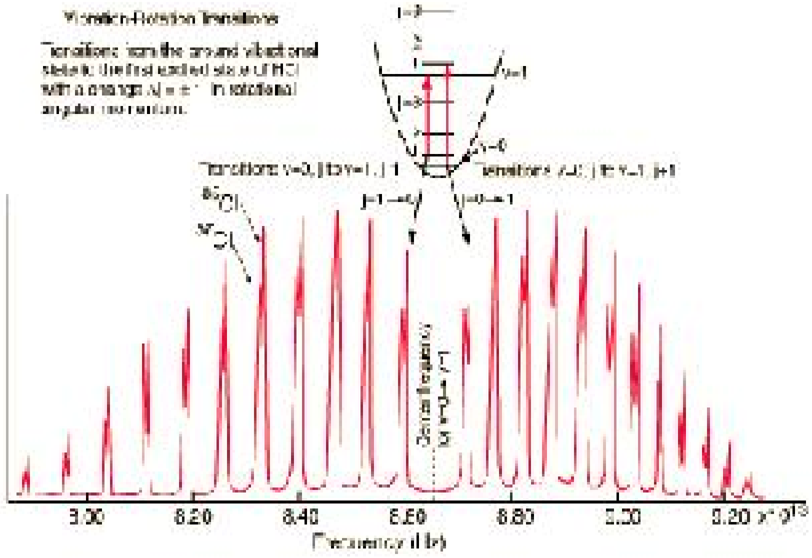
$$\hat{\nu}_Q(J) = S(\upsilon+1, J) - S(\upsilon, J) = \hat{\nu}$$

المجموعة R–branch R

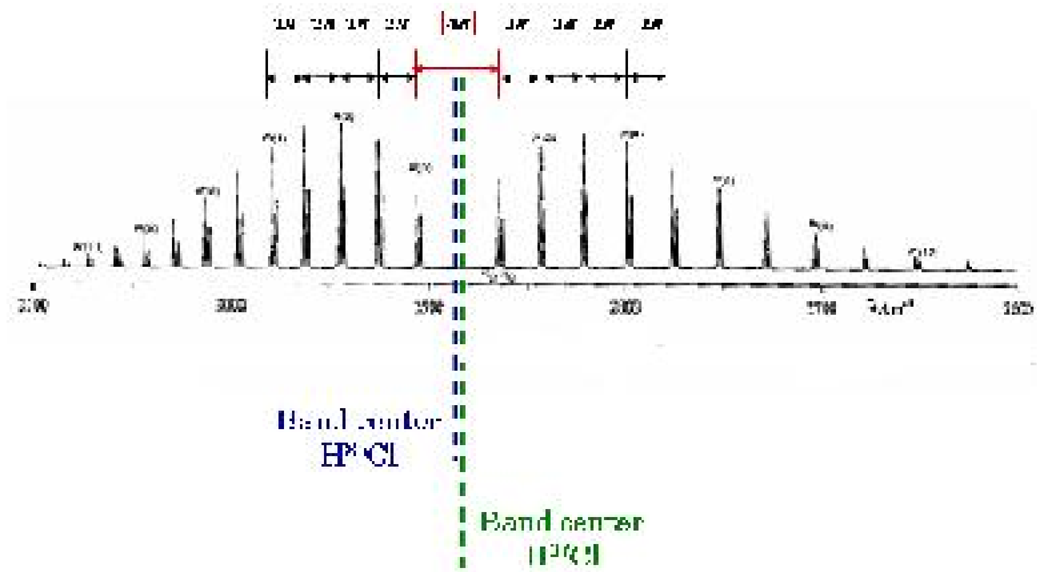
ستشمل هذه المجموعة جميع الانتقالات التي تخضع إلى $\Delta J = +1$ بحيث يكون العدد ألموجي الانتقالي في هذه الحالة:

$$\hat{\nu}_R(J) = S(\upsilon+1, J+1) - S(\upsilon, J) = \hat{\nu} + 2B(J+1)$$

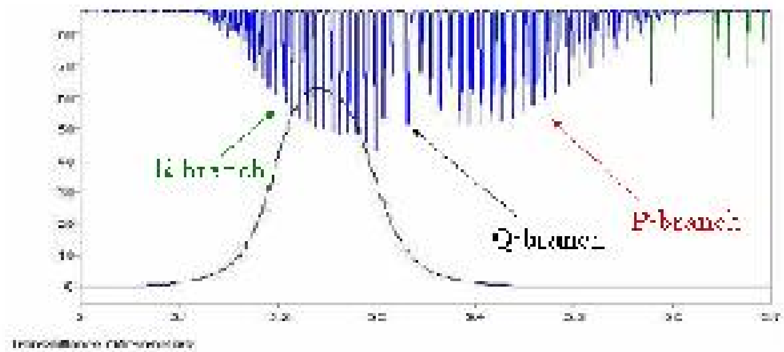
ان هذا الانتقال سيبدا من الحالة الدورانية $J(1 \leftarrow 0)$ و $J(2 \leftarrow 1)$ ومن $J(3 \leftarrow 2)$ و...، هذا الجزء من الطيف سيتكون من خطوط مزاحة عن $\hat{\nu}$ باتجاه العدد ألموجي الأكبر بمقدار $6B, 4B, 2B,...$. الفاصلة بين الخطوط في المجموعة P و R لانتقالات الاهتزاز تعطي قيمة B . لذلك فان طول الأصرة يمكن استنتاجه دون الحاجة لأخذ طيف مايكروويف دوراني على حدة. الشكل التالي يبين طيف تحتالحمراء لجزيئة $H^{35}Cl$ و $H^{37}Cl$. حيث نلاحظ ان الاختلاف الطيفي ناتج بسبب الاختلاف بالكتلة الفعالة.



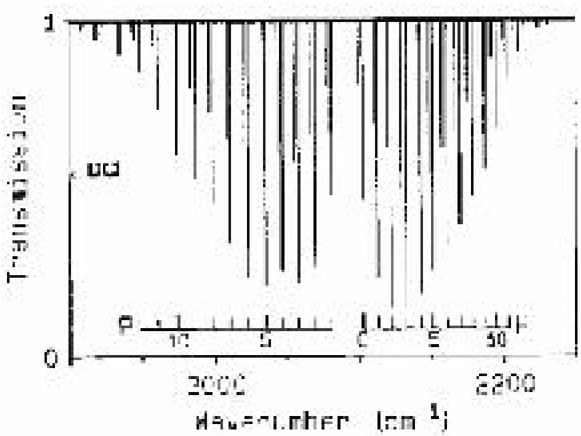
الشكل التالي يبين طريقة تحديد الانتقالات وكيفية معرفة الثوابت.



(تمرين) حدد الانتقالات ومن ثم احسب ثابت الدوران لجزيئة اوكسيد النتروجين NO مع ملاحظة ان $\Delta J \neq 0$.

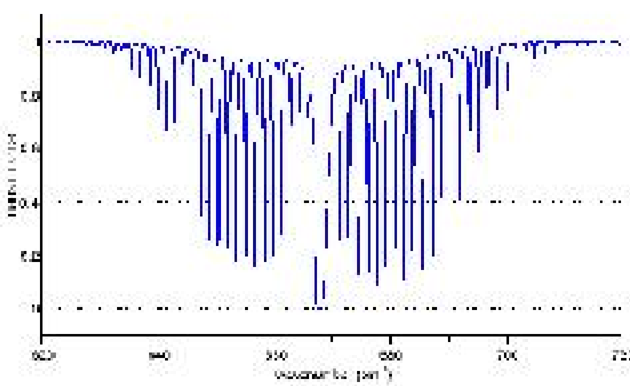


(تمرين) الحالة التالية اثبت صحة الثوابت



- $\nu_{vib}(HCl) > \nu_{vib}(DCl)$ because of the differences in force constants and reduced massed between the two molecules.
- $B_0 = 5.392263\ cm^{-1}$
  $B_1 = 5.270800\ cm$

(تمرين) حل الطيف التالي لجزيئة CO_2.

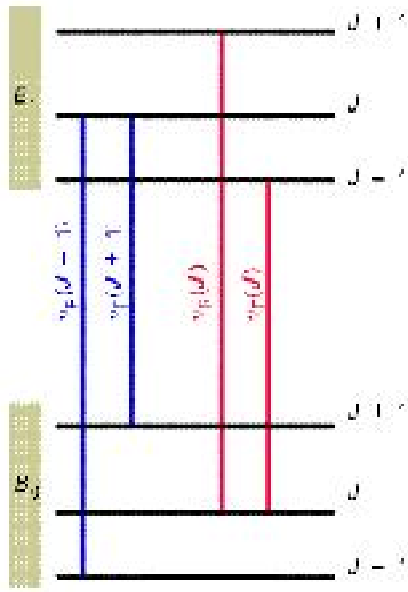


ثابت الدوران لحالة التهيج الاهتزازي هو B_1 (بصورة عامة يرمز له B_v) يكون اقل بقليل من ثابت الدوران للحالة الاهتزازية الأرضية B_o لان الاتوافقية الاهتزازية ستؤدي إلى زيادة قليلة في طول الأصرة في الحالة العليا

(حالة التهيج الاهتزازي). لذا فان مجموعة Q ستكون من خطوط متقاربة جداً (إذا كانت موجودة أصلا). أما خطوط المجموعة R فتظهر متقاربة قليلاً مع زيادة J , بينما مجموعة P ستكون متفرقة:

$$\hat{\nu}_P(J) = \hat{\nu} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$
$$\hat{\nu}_Q(J) = \hat{\nu} + (B_1 - B_0)J(J+1)$$
$$\hat{\nu}_R(J) = \hat{\nu} + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$$

يمكن أن نلاحظ من الشكل التالي بان الانتقالات $\hat{\nu}_R(J-1)$ و $\hat{\nu}_P(J+1)$ لها حالة عليا مشتركة B_1 .



وباستخدام العلاقات الثلاث السابقة يمكن أن نكون العلاقة التالية:

$$\hat{\nu}_R(J-1) - \hat{\nu}_P(J+1) = 4B_0(J+\frac{1}{2}) \;\; or \;\; B_0 = \frac{\hat{\nu}_R(J-1) - \hat{\nu}_P(J+1)}{4(J+\frac{1}{2})}$$

حيث يمكن رسم العلاقة بين $\hat{\nu}_R(J-1) - \hat{\nu}_P(J+1)$ (على المحور الصادي) و $J+\frac{1}{2}$ (على المحور السيني) بحيث يون الميل هو ثابت الدوران للجزيئة عند الحالة الدورانية $\upsilon = 0$. كما وان أي انحراف عن الخط المستقيم سيمثل تشوه الطرد المركزي. وبنفس لطريقة حيث أن الانتقالات $\hat{\nu}_R(J)$ و $\hat{\nu}_P(J)$ لها حالة أرضية مشتركة B_0 . لذا يمكن أن نكون العلاقة التالية:

$$\hat{\nu}_R(J) - \hat{\nu}_P(J) = 4B_1(J+\frac{1}{2}) \;\; or \;\; B_1 = \frac{\hat{\nu}_R(J) - \hat{\nu}_P(J)}{4(J+\frac{1}{2})}$$

ثابتين دورانيين لجزيئة HCl تم تحديدهما بنفس الطريق أعلاه حيث كانت قيمهما $B_0 = 10.44cm^{-1}$ و $B_1 = 10.136cm^{-1}$.