Ροπή αδράνειας και φασματοσκοπικές σταθερές

Η περιστροφική κίνηση ενός σώματος χαρακτηρίζεται από τα διανύσματα της γωνιακής ταχύτητας $\boldsymbol{\omega}$ και της στροφορμής $\boldsymbol{L}$. Η στροφορμή κάθε σημειακής μάζας υπολογίζεται ως εξωτερικό γινόμενο του διανύσματος θέσεώς της και της ορμής της, δηλ. μάζα επί ταχύτητα, όπου η ταχύτητα είναι το εξωτερικό γινόμενο γωνιακής ταχύτητας και διανύσματος θέσεως.

$$\boldsymbol{L}_i = \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{r}_i \times (m_i \boldsymbol{v}_i) = m_i \boldsymbol{r}_i \times (\boldsymbol{\omega}_i \times \boldsymbol{r}_i) = m_i [\boldsymbol{\omega}_i (\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_i) - \boldsymbol{r}_i (\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i)] = m_i [\boldsymbol{\omega}_i r_i^2 - \boldsymbol{r}_i (\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i)]$$

κάνοντας χρήση της σχέσεως $\boldsymbol{A} \times (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{C}) - \boldsymbol{C}(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B})$.

Σε ένα σώμα η ολική στροφορμή είναι το άθροισμα των στροφορμών των σημειακών μαζών: $\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{L}_i$. Τα διανύσματα ολικής στροφορμής $\boldsymbol{L}$ και γωνιακής ταχύτητας $\boldsymbol{\omega}$ δεν είναι κατ' ανάγκη συγγραμμικά.

Εκτελώντας τις πράξεις των αθροισμάτων διαπιστώνουμε ότι η στροφορμή και η γωνιακή ταχύτητα συνδέονται μέσω της ροπής αδράνειας η οποία όμως είναι είναι τανυστής 2ης τάξεως, δηλ. ένας πίνακας 3×3.

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{I}\boldsymbol{\omega} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{yx} & I_{zx} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{zy} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα είναι οι ροπές αδράνειας ως προς τους 3 άξονες:

$$I_{xx} = \sum_i m_i r_{xi}^2 = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i r_{yi}^2 = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i r_{zi}^2 = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

ενώ τα μη διαγώνια στοιχεία είναι γινόμενα αδράνειας που ορίζονται ως:

$$I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i = I_{yx}$$

$$I_{xz} = \sum_i m_i x_i z_i = I_{zx}$$

$$I_{yz} = \sum_i m_i y_i z_i = I_{zy}$$

Ως κύριοι άξονες περιστροφής του μορίου χαρακτηρίζονται οι τρεις αμοιβαία κάθετοι άξονες που περνούν από το κέντρο μάζας του μορίου και μηδενίζουν τα γινόμενα αδράνειας (τα μη διαγώνια στοιχεία του **Ι**). Σε ένα απλό μόριο είναι εύκολο να βρούμε διαισθητικά τους κύριους άξονες περιστροφής. Σε άλλη περίπτωση πρέπει να ακολουθήσουμε μια συστηματική διαδικασία προσδιορισμού τους ξεκινώντας από κάποιο τυχαίο σύστημα αξόνων, δηλ. από αυθαίρετο σύστημα αναφοράς.

Πρώτα πρέπει να μεταθέσουμε το σύστημα αναφοράς έτσι ώστε η αρχή των αξόνων να βρίσκεται στο κέντρο μάζας του μορίου. [Η συνθήκη είναι $\sum_i m_i \boldsymbol{r}_i = 0$.] Μετά θα πρέπει να περιστρέψουμε το σύστημα αναφοράς χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο πίνακα 3×3.

Κάθε διάνυσμα θέσεως $\boldsymbol{r}_i$ (στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας) μετασχηματίζεται σε $\boldsymbol{r}_i'$ (στο σύστημα αναφοράς των κύριων αξόνων περιστροφής) με την βοήθεια αυτού του πίνακα.

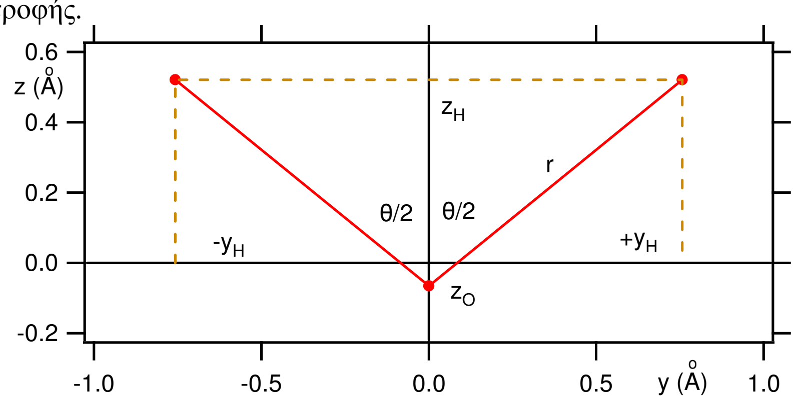
Βρίσκουμε τον πίνακα **Τ** του ορθογωνικού μετασχηματισμού αναζητώντας τα κανονικοποιημένα ιδιοδιανύσματα του αρχικού πίνακα **Ι**, τα οποία αποτελούν τις στήλες του **Τ**. Οι ιδιοτιμές του **Ι** είναι οι νέες τιμές των ροπών αδράνειας ως προς τους κύριους άξονες περιστροφής. Οι συντεταγμένες των ατόμων (σημειακών μαζών) στο νέο σύστημα αναφοράς βρίσκεται από τις σχέσεις $\boldsymbol{r}_i' = \boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{r}_i$. Ισχύει επίσης $\boldsymbol{I}' = \boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{T}$, όπου $I' = \begin{pmatrix} I_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'z'} \end{pmatrix}$

Από τις τρεις τιμές ροπής αδράνειας προκύπτουν οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής από τις σχέσεις: $A = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_a}$, $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_b}$, $C = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_c}$, όπου ισχύει ότι $I_a \le I_b \le I_c$

Εφαρμογή:

Να υπολογισθούν οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής A, B, C του D_2O του HOD και του HOT. Δίνονται για το H_2O A = 27.87700 cm^{-1}, B = 14.51200 cm^{-1}, C = 9.28500 cm^{-1}.

Στο H_2O είναι εύκολο να προσδιορίσουμε τους κύριους άξονες περιστροφής. Αν σχεδιάσουμε το μόριο στο επίπεδο yz με τον άξονα z να διχοτομεί την γωνία των δεσμών HO, μπορούμε να τοποθετήσουμε τον άξονα y κάθετα στον z, με το σημείο τομής τους να βρίσκεται στο κέντρο μάζας του μορίου. Οι τιμές των x_i των 3 ατόμων είναι 0, οπότε τα γινόμενα αδράνειας I_{xy} και I_{xz} είναι 0. Η συντεταγμένη στον άξονα y για το O είναι 0, ενώ των δύο H είναι αντίθετες, οπότε και το I_{yz} είναι 0. Συνεπώς ο τανυστής της ροπής αδράνειας έχει μόνο διαγώνια στοιχεία, δηλ. το επιλεγμένο σύστημα αναφοράς αποτελείται από τους κύριους άξονες περιστροφής.



Η δομή του μορίου περιγράφεται από το μήκος δεσμού r και την γωνία θ. Αυτά τα στοιχεία συνδέονται με τις καρτεσιανές συντεταγμένες ως εξής:

$y_H = r\sin\dfrac{\theta}{2}$ και $z_H - z_O = r\cos\dfrac{\theta}{2}$. Από την συνθήκη του κέντρου μάζας έχουμε:

$2m_H z_H + m_O z_O = 0 \Rightarrow z_H = -z_O \dfrac{m_O}{2m_H}$. Οπότε η δεύτερη σχέση γίνεται:

$-z_O \dfrac{m_O}{2m_H} - z_O = r\cos\dfrac{\theta}{2} \Rightarrow z_O = -r\dfrac{2m_H}{2m_H + m_O}\cos\dfrac{\theta}{2}$, απ' όπου προκύπτει επίσης ότι:

$z_H = r\dfrac{m_O}{2m_H + m_O}\cos\dfrac{\theta}{2}$.

Αν ορίσουμε ως ολική μάζα $M = 2m_H + m_O$, οι δύο τελευταίες σχέσεις γίνονται: $z_O = -r\dfrac{2m_H}{M}\cos\dfrac{\theta}{2}$ και $z_H = r\dfrac{m_O}{M}\cos\dfrac{\theta}{2}$

Υπολογίζουμε τις ροπές αδράνειας:

$$I_b = I_{zz} = 2m_H\left(x_H^2 + y_H^2\right) = 2m_H r^2 \sin^2\frac{\theta}{2} \Rightarrow r^2\sin^2\frac{\theta}{2} = \frac{I_b}{2m_H}$$

$$I_a = I_{yy} = 2m_H\left(x_H^2 + z_H^2\right) + m_O\left(x_O^2 + z_O^2\right) = 2m_H r^2\left(\frac{m_O}{M}\right)^2\cos^2\frac{\theta}{2} + m_O r^2\left(\frac{2m_H}{M}\right)^2\cos^2\frac{\theta}{2}$$

$$\Rightarrow I_a = \frac{2m_H m_O}{M} r^2\cos^2\frac{\theta}{2} \Rightarrow r^2\cos^2\frac{\theta}{2} = \frac{I_a}{2m_H}\frac{M}{m_O}$$

Προσθέτουμε ή διαιρούμε κατά μέλη τις σχέσεις:

$r^2 = \dfrac{I_b}{2m_H} + \dfrac{I_a}{2m_H}\dfrac{M}{m_O}$ και $\tan^2\dfrac{\theta}{2} = \dfrac{I_b}{I_a}\dfrac{m_O}{M}$.

Οι ροπές αδράνειας υπολογίζονται από τις φασματοσκοπικές σταθερές μέσω των σχέσεων:

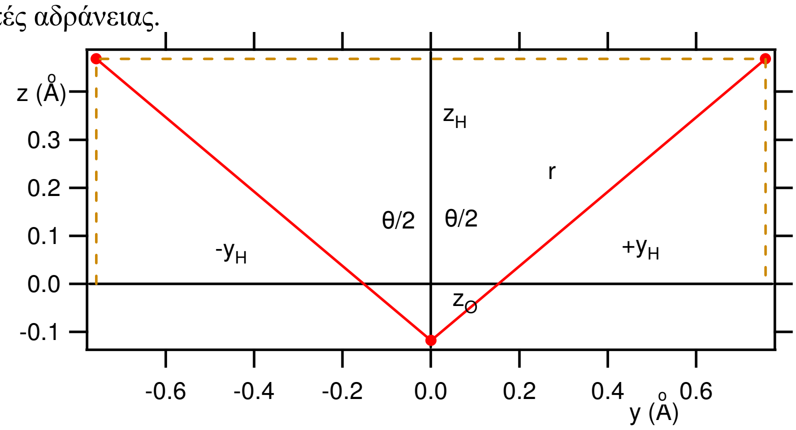
$I_a = \dfrac{h}{8\pi^2 cA}$ και $I_b = \dfrac{h}{8\pi^2 cB}$. Οπότε:

$$r^2 = \frac{1}{2m_H}\frac{h}{8\pi^2 c}\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{A}\frac{M}{m_O}\right) \Rightarrow r = \sqrt{\frac{h}{16\pi^2 c m_H}\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{A}\frac{M}{m_O}\right)}$$ και

$$\tan^2\frac{\theta}{2} = \frac{A}{B}\frac{m_O}{M} \Rightarrow \theta = 2\arctan\sqrt{\frac{A}{B}\frac{m_O}{M}} .$$

Εκτελώντας τις πράξεις βρίσκουμε $r = 0.956$ Å και $\theta = 105.1°$. [Με αναλυτικότερη επεξεργασία και λαμβάνοντας υπόψιν και την φασματοσκοπική σταθερά C, οι ακριβείς τιμές είναι $r = 0.9575$ Å και $\theta = 104.51°$.]

Το D_2O έχει τους ίδιους κύριους άξονες περιστροφής με το H_2O. Αρκεί να αντικαταστήσουμε την μάζα του δευτερίου στη θέση του πρωτονίου και να εκτελέσουμε τις πράξεις για τις ροπές αδράνειας.



μάζα	Άξονες H_2O			Άξονες στο κέντρο του D_2O			Κύριοι άξονες του D_2O		
g/mol	x (Å)	y(Å)	z(Å)	x(Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)
15.9949	-0.0000	-0.0656	0.0000	-0.0000	-0.1179	0.0000	-0.0000	-0.1179	0.0000
2.0141	0.7571	0.5205	0.0000	0.7571	0.4682	0.0000	0.7571	0.4682	0.0000
2.0141	-0.7571	0.5205	0.0000	-0.7571	0.4682	0.0000	-0.7571	0.4682	0.0000

Οι τιμές των φασματοσκοπικών σταθερών που προκύπτουν για το D_2O είναι A = 15.2491 cm^{-1}, B = 7.30023 cm^{-1}, C = 4.93682 cm^{-1}.

Το HOD αναμένεται να έχει την ίδια γεωμετρική δομή. Λόγω ασυμμετρίας, θα έχει άλλους κύριους άξονες περιστροφής. Για να προσδιορίσουμε τους άξονες, πρώτα βρίσκουμε το κέντρο μάζας του μορίου με προσωρινό σύστημα αναφοράς αυτό του H_2O και μετά υπολογίζουμε ροπές και γινόμενα αδράνειας.

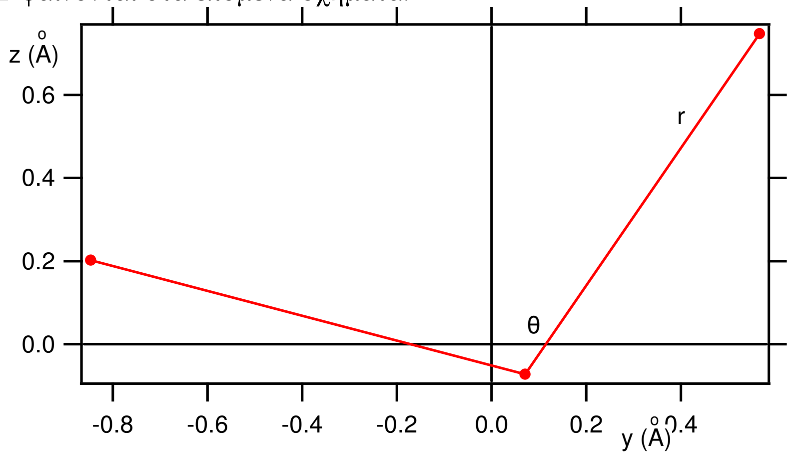
μάζα	Άξονες H_2O			Άξονες στο κέντρο τουHOD			Κύριοι άξονες του HOD		
15.9949	-0.0000	-0.0656	0.0000	0.0401	-0.0931	0.0000	0.0709	-0.0725	0.0000
1.00783	0.7571	0.5205	0.0000	0.7972	0.4930	0.0000	0.5663	0.7469	0.0000
2.0141	-0.7571	0.5205	0.0000	-0.7171	0.4930	0.0000	-0.8465	0.2018	0.0000

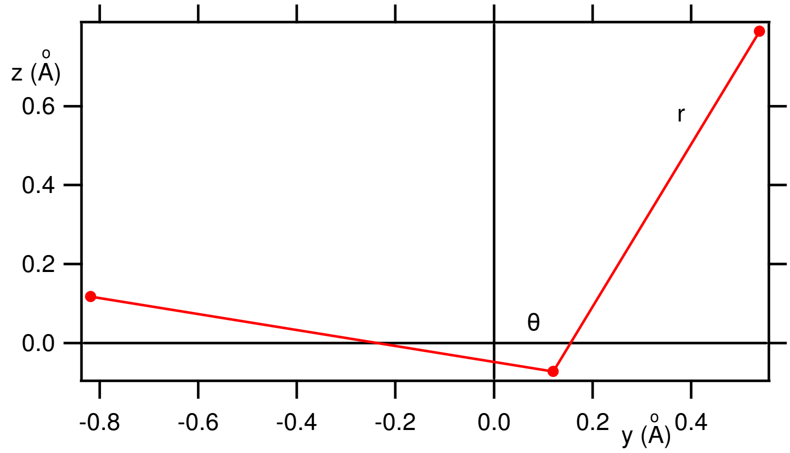
I (HOD)			I (HOD)		
g mol^{-1} Å^2			g mol^{-1} Å^2		
I_{xx} = 0.8732	I_{xy} = 0.3756	I_{xz} = 0.0000	I_{xx} = 0.7283	I_{xy} = 0.0000	I_{xz} = 0.0000
I_{yx} = 0.3756	I_{xx} = 1.7018	I_{xx} = 0.0000	I_{yx} = 0.0000	I_{yy} = 1.8467	I_{yz} = 0.0000
I_{xx} = 0.0000	I_{xx} = 0.0000	I_{xx} = 2.5750	I_{zx} = 0.0000	I_{zy} = 0.0000	I_{zz} = 2.5750

Ο πίνακας του ορθογωνικού μετασχηματισμού για το HOD.

0.9330	0.3600	0.0000
-0.3600	0.9330	0.0000
0.0000	0.0000	1.0000

Ύστερα από την διαγωνιοποίηση του I και την εύρεση των ιδιοτιμών του, βρίσκουμε τον πίνακα στροφής του συστήματος αναφοράς. Οι κύριοι άξονες περιστροφής του HOD και του HOT φαίνονται στα επόμενα σχήματα.





Οι τιμές των φασματοσκοπικών σταθερών που προκύπτουν για το HOD είναι A = 23.1468 cm^{-1}, B = 9.12838 cm^{-1}, C = 6.5466 cm^{-1}, ενώ για το HOT είναι A = 22.4117 cm^{-1}, B = 6.62753 cm^{-1}, C = 5.11495 cm^{-1}.

16/11/2018