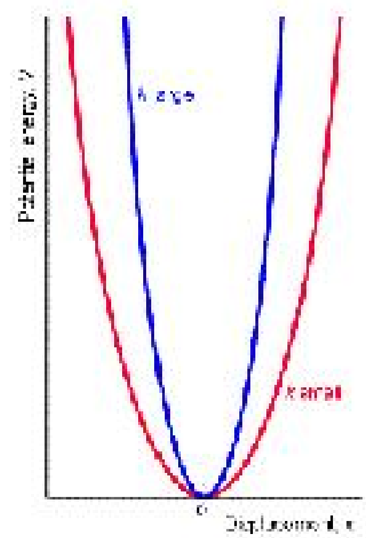
طيف الاهتزاز الجزيني Molecular vibration spectra

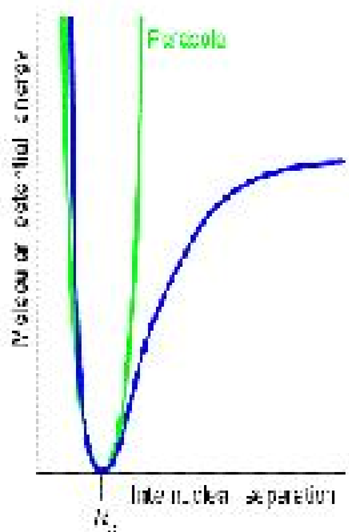
نحاول في هذا الفصل التعرف على طبيعة الاهتزاز الجزيئي. الاهتزاز الجزيئي والذي يمثل التغير في طول الأواصر بين الذرات المتجاورة في الجزيئة الواحدة, وكان هذه العملية تحدث ضمن نطاق محصور بين الذرتين المتاصرتين. حيث يتذبذب طول الأصرة (بزيادة ونقصان) حول منتصف الأصرة (الذي يمثل الحالة المستقرة أو قبل الاهتزاز). الشكل (1) يبين منحني طاقة كامنة على شكل قطع مكافئ Parabola (بئر جهدي). حيث يمكن تقريب البئر ألجهدي على شكل قطع مكافئ Parabola. R_e تمثل طول الأصرة في حالة الاتزان والتي تقابل اقل طاقة. ويعرف الجهد بالشكل التالي:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2, \quad x = R - R_e$$

حيث k يمثل ثابت القوة Force constant للأصرة. أي أن زيادة k تعني زيادة قوة التاصر. بمعنى أخر ضيق في منحنى البئر ألجهدي وكما مبين في الشكل (2).



الشكل (1)



الشكل (2)

يمكن تمثيل الطاقة الكامنة على شكل مفكوك تايلر Taylor expansion:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_o x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_o x^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_o x^3 + \ldots$$

الحد الأول يساوي صفر (لا توجد طاقة كامنة ابتدائية). بالنسبة للمشتقة الأولى للجهد عند اقل قيمة ستساوي صفر أيضا. إذا فان الجهد سيكون متناسب مع مربع الإزاحة. يمكن إهمال الحدود الأخرى والتي تمثل إزاحات صغيرة. لذا فان الجهد سيكون:

$$V(x) \cong \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_o x^2 \Rightarrow k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_o$$

معادلة شرويدنكر لحركة نسبية لذرتين كتلتهما m_1 و m_2 ضمن جهد على شكل قطع مكافئ هي:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

معادلة شرويدنكر مشابه لحركة جسيم كتلته m_{eff} واقع تحت تأثير حركة توافقية Harmonic motion.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu k}{\hbar^2}x^2\right)\psi = 0$$

من الملائم أن نعمل تبسيط وذلك بعمل التعويضات التالية $\lambda = 2E/\hbar\omega$ و $y = (\mu\omega/\hbar)^{1/2}x$ و $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. وبذلك فان المعادلة تصبح $\psi'' - y^2\psi - \lambda\psi = 0$. إذا افترضنا أن $y \to \infty$ فان $(y^2 - \lambda)\psi \approx y^2\psi$ لذا فالمعادلة ستقرب إلى الشكل التالي $\psi'' - y^2\psi \approx 0$. حل هذه المعادلة هو $\psi(y) \cong e^{\pm y^2/2}$ وسنعتمد الإشارة السالبة لأنها تعطي اضمحلال مع زيادة y. ولتلافي التقريب المتمثل بإهمال الحد الذي يحوي على λ، نفترض أن الدالة تأخذ الشكل التالي $\psi(y) = f(y)e^{\pm y^2/2}$ حيث أن الدالة $f(y)$ تكون على شكل متسلسلة. نعوض الدالة الجديدة في المعالة قبل التقريب $\psi'' - y^2\psi - \lambda\psi = 0$.

$$\left(f''(y) - 2yf'(y) + y^2 f(y) - f(y)\right)e^{\pm y^2/2} - y^2 f(y)e^{\pm y^2/2} = -\lambda f(y)e^{\pm y^2/2}$$
$$\left(f''(y) - 2yf'(y) - f(y)\right)e^{\pm y^2/2} = -\lambda f(y)e^{\pm y^2/2}$$
$$\left(f''(y) - 2yf'(y) - (\lambda - 1)f(y)\right)e^{\pm y^2/2} = 0$$

إذا أخذة الدالة $f(y)$ الشكل التالي $f(y) = \sum_n a_n y^n$ وبتعويضها في المعادلة السابقة نحصل على.

$$f(y) = \sum_n a_n\left\{n(n-1)y^{n-2} - 2ny^n + (\lambda - 1)y^n\right\} = 0$$

بمساواة الأسس نحصل وبما أن $y^n \neq 0$ فان $(n+1)(n+2)a_{n+2} + (\lambda - 2n - 1)a_n = 0$ وبذلك

$$a_{n+2} = \frac{(2n - \lambda + 1)}{(n+1)(n+2)}a_n$$

من اجل أن لا تكون $f(y)$ متسلسلة غير منتهية Infinite series لذا نفرض أن المعاملات التكرارية ستتلاشى عند الحد v أي أن $2v - \lambda + 1 = 0$ وبذلك تكون $\lambda = 2v + 1$. ومن تعريف λ نحصل على $E = \lambda(\hbar\omega/2)$ والذي يساوي $E = (2v+1)(\hbar\omega/2)$ لذا فان الطاقة الاهتزازية ستكون:

$$E(\upsilon) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

مستويات الطاقة الاهتزازية مبينة في الشكل (3) إما الدالة الموجية المستويات الاهتزازية فهي كما يلي.

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{2^v v!\pi^{1/2}}\right)^{1/2} H_v(\alpha x)e^{-\alpha^2x^2/2}, \alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}$$

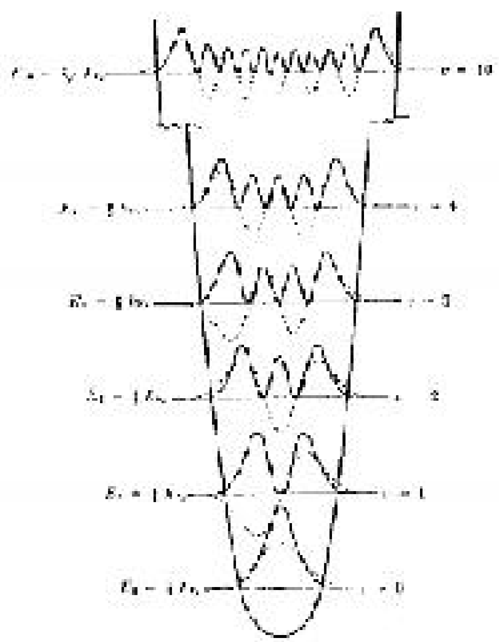
وان حد الاهتزاز Vibrational term لمستويات الطاقة الاهتزازية سيكون على النحو التالي:

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hat{\nu}, \quad \hat{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

(مثال) ما هي منطقة الانتقالات الاهتزازية لجزيئة HCl والتي لها ثابت قوة $516 Nm^{-1}$ و $m_{eff} = 1.63\times 10^{-27} kg$.

الحل:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} = 5.63\times 10^{14} s^{-1} \Rightarrow \hat{\nu} = 2990 cm^{-1} \Rightarrow \lambda = 3.35 \mu m$$



الشكل (3) شكل الدوال الموجية للحالة الاهتزازية الأرضية وبعض حالات التهيج الاهتزازي.

إن الطول ألموجي في هذه الحالة يقع ضمن منطقة Infrared. الكتلة الفعالة قريبة جدا من كتلة الهيدروجين وهذا يعني أن ذرة Cl ستكون أشبه بجدار ثابت وان الحركة الاهتزازية ستقوم بها ذرة H.

قواعد الاختيار Selection rules

تعتمد قواعد الاختيار على تحليل عزم ثنائي القطب $\langle \upsilon_f |\mu| \upsilon_i \rangle$. حيث أن اهتزاز الجزيئة سيؤدي إلى تغير في مواقع الذرات. هذا الاهتزاز يسمى بـInfrared active. عملية الاهتزاز سوف يصاحبها انبعاث موجات كهرومغناطيسية. بعض أنواع الاهتزاز لا يؤدي إلى تغير في عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيئة, لذا تسمى هذه الاهتزازات بـInfrared inactive. إذا افترضنا متذبذب في بعد واحد (جزيئة لها ذرتين) فان مؤثر ثنائي القطب الكهربائي يعتمد على مواقع كل الالكترونات وكل الانوية في الجزيئة. أن عزم ثنائي القطب الكهربائي

يظهر من التغير الجزئي في الشحنة $\pm\delta q$ ووفقاً للإزاحة $R = R_e + x$. يمكن تمثيل التغير في الشحنة مع الإزاحة بالشكل التالي:

$$\mu = R\delta q = (R_e + x)\delta q = R_e\delta q + x\delta q$$

$$\mu = \mu_e + x\delta q$$

حيث μ_e يمثل عزم ثنائي القطب الكهربائي في حالة الاتزان. وإذا كان $f \neq i$ فان

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \mu_e\langle \upsilon_f|\upsilon_i\rangle + \delta q\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle$$

الحد الأول يساوي صفر لان الدوال متعامدة. لذا يكون عزم ثنائي القطب للانتقال الاهتزازي:

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \delta q\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle$$

$$\because \delta q = \frac{d\mu}{dx} \Rightarrow \langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle\frac{d\mu}{dx}$$

أي أن الحد على الجهة اليمنى سيساوي صفر ما لم يحدث تغير في عزم ثنائي القطب الكهربائي مع الإزاحة $\frac{d\mu}{dx}$. 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 N_2 و N_2O و NO و CH_4 لها طيف امتصاصي اهتزازي أو Infrared active.

(تمرين) لماذا تعتبر جزيئة CO_2 غير فعالة Infrared inactive؟

(تمرين) ناقش الحالة $\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle$ عندما $f = i$.

تحديد قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية يكون وفقاً لتحليل عزم الانتقال Transition moment والذي يأخذ الصيغة الرياضية.

$$\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle = N_{\upsilon_f}N_{\upsilon_i}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}(\alpha x)xH_{\upsilon_i}(\alpha x)e^{-y^2}\,dx$$

وإذا افترضنا أن $x = \alpha y$ فان المعادلة ستأخذ الشكل التالي.

$$\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle = \alpha^2 N_{\upsilon_f}N_{\upsilon_i}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}(y)yH_{\upsilon_i}(y)e^{-y^2}\,dy$$

لحل المعادلة السابقة نحتاج العلاقة التكرارية التالية $yH_\upsilon = \upsilon H_{\upsilon-1} + (1/2)H_{\upsilon+1}$ لذا تصبح عناصر المصفوفة على النحو التالي:

$$\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle^{Vibrational} = \alpha^2 N_{\upsilon_f}N_{\upsilon_i}\left\{\upsilon_i\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}(y)H_{\upsilon_i-1}(y)e^{-y^2}\,dy + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}(y)H_{\upsilon_i+1}(y)e^{-y^2}\,dy\right\}$$

التكامل الأول يساوي صفر ما لم $\upsilon_f = \upsilon_i - 1$ والتكامل الثاني سيساوي صفر ما لم $\upsilon_f = \upsilon_i + 1$ ، إذا عزم ثنائي قطب الانتقال يساوي صفر إلا في الحلتين التاليتين: $\Delta\upsilon = \pm 1$. من قواعد الاختيار فان العدد ألموجي للانتقالات الاهتزازية المسموح بها من $\upsilon \leftarrow \upsilon + 1$ تكون $\Delta G_{\upsilon+1/2} = G(\upsilon+1) - G(\upsilon) = \hat{\nu}$ حيث أن $\hat{\nu}$ تقع ضمن منطقة IR.

(مثال) احسب عزم الانتقال الاهتزازي بين المستويين الاهتزازي الأرضي والمستوى الاهتزازي الأول.

الحل:

$$\langle 1|x|0\rangle = N_1 N_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_1(\alpha x) x H_0(\alpha x) e^{-y^2} dx$$

$$H_0(y)=1,\ \ H_1(y)=2y$$

ملاحظة يمكن الاستعانة العلاقة التالية $\langle 1|x|0\rangle = N_1 N_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_1(\alpha x) x H_0(\alpha x) e^{-y^2} dx$

$$\langle 1|x|0\rangle = \alpha^2 \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} 2yye^{-y^2} dy = \frac{2\alpha^3}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy$$

$$\langle 1|x|0\rangle =$$

(تمرين) احسب عزم الانتقال الاهتزازي بين المستويين الاهتزازي الاول والمستوى الاهتزازي الثاني.

(تمرين) احسب عزم الانتقال الاهتزازي بين المستويين الاهتزازي الأرضي والمستوى الاهتزازي الثاني.

عندما يكون μ هو عزم ثنائي القطب لجزيئة ما، والتي تكون في حالة الكترونية Electronic state, ε, فان هذا العزم سيعتمد على طول الأصرة R. إذا افترضنا تغير في عزم ثنائي القطب مع تغير إزاحة النواة عن موضع الاستقرار فانه وباستخدام مفكوك تايلر Taylor expansion أن نمثل عزم ثنائي القطب للجزيئة كما يلي.

$$\mu = \mu_o + \left(\frac{d\ \mu}{dx}\right)_o x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_o x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3\mu}{dx^3}\right)_o x^3 + \ldots + \frac{1}{n!}\left(\frac{d^n\mu}{dx^n}\right)_o x^n + \ldots$$

حيث μ_o يمثل عزم ثنائي القطب عندما تكون إزاحة النواة صفر. عزم الانتقال يكون.

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \mu_o\langle \upsilon_f|\upsilon_i\rangle + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_o\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_o\langle \upsilon_f|x^2|\upsilon_i\rangle$$
$$+\frac{1}{3!}\left(\frac{d^3\mu}{dx^3}\right)_o\langle \upsilon_f|x^3|\upsilon_i\rangle + \ldots + \frac{1}{n!}\left(\frac{d^n\mu}{dx^n}\right)_o\langle \upsilon_f|x^n|\upsilon_i\rangle + \ldots$$

الحد الأول يساوي صفر بسبب التعامد $\upsilon_f \neq \upsilon_i$. إذاً سيحدث انتقال فقط في حالة أن عز ثنائي القطب الجزيئي يتغير مع الإزاحة. في حالة أن الشحنات على الذرتين (في الجزيئات ثنائية الذرة) لا تعتمد على المسافة بين الذرتين فان حد الدرجة الثانية Quadratic والحدود العليا الأخرى يمكن إهمالها.

(تمرين) جد عزم ثنائي الانتقال الاهتزازي للحالة $\mu_{\upsilon\pm1,\varepsilon}$ مع اخذ حد Quadratic في الاعتبار.

اللاتوافقية Anharmonicity

حد الاهتزاز الذي ظهر في المعادلة الخاصة بـ $\Delta G_{\upsilon+1/2}$ يمثل تقريب لان هذه المعادلة اعتمد في اشتقاقها على جهد تقريبي Parabolic potential وليس حقيقي وان هذا التقريب لا يكون صحيح للحالات الاهتزازية العلية حيث انه لا يسمح بكسر الأصرة مع زيادة الطاقة الاهتزازية. إذاً فالحركة أو القوة المعيدة لا تتناسب

بصورة كبيرة مع مربع الإزاحة لذا من المفترض إضافة حدود أخرى من مفكوك تايلر Taylor expansion للجهد $V(x)$:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_o x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_o x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_o x^3 + \dots$$

تقارب مستويات الطاقة Convergence of energy levels

من اجل الحصول على وصف أكثر دقة في حساب مستويات الطاقة الاهتزازية يجب أن نختار جهدا أكثر واقعية. جهد موريس Morse potential يعطي تقريب جيد.

$$V(x) = hcD_e\{1 - e^{-a(x-x_e)}\}^2, \;\; a = \left(\frac{m_{eff}\omega^2}{2hcD_e}\right)^{1/2}$$

حيث D_e تمثل عمق البئر الجهدي. معادلة شرويدنكر يمكن أن تحل لجسيم واقع ضمن بئر موريس حيث تكون العلاقة الخاصة بحساب طاقة الاهتزازية بالشكل التالي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}}\frac{d^2\psi}{dx^2} + hcD_e\{1 - e^{-a(r-r_e)}\}^2\psi = E\psi, \;\; a = \left(\frac{m_{eff}\omega^2}{2hcD_e}\right)^{1/2}$$

جهد موريس يمكن أن يفتح باستخدام مفكوك تايلر Taylor expansion. $V(r)$ وبالشكل التالي.

$$V(x) = D_e\left(\alpha^2x^2 - \alpha^3x^3 + \frac{7}{12}\alpha^4x^4 - \frac{1}{4}\alpha^5x^5 + \dots\right)$$

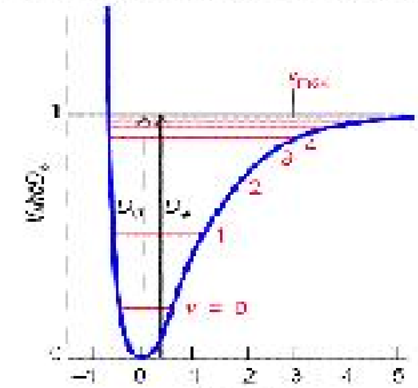
الحد الأول يمثل الحد التوافقي أما الحدود الأخرى فتمثل درجات مختلفة من اللاتوافقية. يمكن تمثيل الجهد بحدين فقط $V(x) = D_e\alpha^2x^2 - D_e\alpha^3x^3$. يمكن استخدام نظرية التصحيح لتصحيح القيم الذاتية للطاقة الاهتزازية. التصحيح الأول يكون.

$$\hat{H}^1(x) = -D_e x^3$$

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hat{\nu} - (\upsilon + \frac{1}{2})^2 x_e\hat{\nu}, \;\; \upsilon = 0,1,2,\dots\upsilon_{max}$$

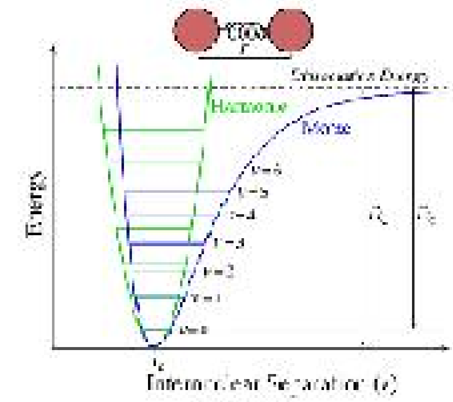
$$x_e = \frac{a^2\hbar}{2m_{eff}\omega} = \frac{\hat{\nu}}{4D_e}$$

حيث x_e يعرف بثابت عدم التوافقية **Anharmonicity constant** لاحظ الشكل (4).



الشكل (4)

الشكل (5) مقارنة يبين مستويات الطاقة لجهد موريس $V(x) = hcD_e\left\{1 - e^{-a(x-x_e)}\right\}^2$ وجهد القطع المكافئ $V(x) = (1/2)kx^2$. حيث نلاحظ أن مستويات موريس الاهتزازية أكثر اقتراباً وان مستويات موريس تكون أكثر انخفاضاً مقارنتاً مع مستويات القطع المكافئ. مع زيادة υ فان مستويات موريس تتقارب أكثر فأكثر مقارنتاً مع مستويات القطع المكافئ التي يبقى الفرق بين مستوياتها ثابت.



الشكل (5)

مذبذب موريس Morse oscillator يعتبر مهماً من الناحية النظرية لأنه تطبيقياً يعطي حالة عامة للدالة $G(\upsilon)$:

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hat{\nu} - (\upsilon + \frac{1}{2})^2 x_e\hat{\nu} + (\upsilon + \frac{1}{2})^3 y_e\hat{\nu} - (\upsilon + \frac{1}{2})^4 z_e\hat{\nu} + ...$$

حيث أن $x_e, y_e, z_e, ...$ تمثل ثوابت شبة عملية تعتمد على خواص كل جزيئة وذلك من خلال إيجاد تطابق مع النتائج العملية لغرض تحديد طاقة تحلل الجزيئة. عند إدخال اللاتوافقية فان العدد ألموجي للانتقال الاهتزازي عندما $\Delta\upsilon = +1$ يكون:

$$\Delta G_{\upsilon+1/2} = G(\upsilon+1) - G(\upsilon) = \hat{\nu} - 2(\upsilon+1)x_e\hat{\nu} + ...$$

وكمقارنة بين الجهدين فان العدد ألموجي للانتقال يكون:

$$\Delta G_{\upsilon+1/2} = G(\upsilon+1) - G(\upsilon) = \begin{cases} \hat{\nu}, & Parabola\ \ potential \\ \hat{\nu} - 2(\upsilon+1)x_e\hat{\nu} + ..., & Morse\ \ potential \end{cases}$$

وجود أو ظهور خطوط امتصاص طيف اهتزازي ضعيفة تقابل الانتقالات $0 \to 2$, $0 \to 3$ التي تعتبر محظورة Forbidden وفق قاعد الاختيار $\Delta\upsilon = \pm 1$ والتي تخضع إلى

$$G(\upsilon+1) - G(\upsilon) = 2\hat{\nu} - 2(2\upsilon+3)x_e\hat{\nu} + ...$$

سبب ظهور هذه الحالات الانتقالية هو إننا قد قمنا باشتقاق قواعد الاختيار وفق دوال متذبذب توافقي أو بمعنى أخر أن الدوال التي اعتمدنا عليها هي دوال اشتقت أصلاً وفق جهد قطع مكافئ وليس وفق جهد موريس. للمتذبذب الغير توافقي فان جميع قيم $\Delta\upsilon$ مسموح بها، وفقط الانتقالات التي لها $\Delta\upsilon\rangle 1$ تكون ضعيفة عندما تكون عدم التوافقية قليلة.

(تمرين) اثبت صحة المعادلة $G(\upsilon)=(\upsilon+\frac{1}{2})\hat{\nu}-(\upsilon+\frac{1}{2})^2x_e\hat{\nu},\ \upsilon=0,1,2,...\upsilon_{max}$ حيث $x_e=a^2\hbar/2m_{eff}\omega=\hat{\nu}/4D_e$

(تمرين) اثبت المعادلة $\Delta G_{\upsilon+1/2}=\hat{\nu}-2(\upsilon+1)x_e\hat{\nu}+...$ والتي تقابل الانتقال $0\leftarrow 1$.

(تمرين) اثبت المعادلة $G(\upsilon+1)-G(\upsilon)=2\hat{\nu}-2(2\upsilon+3)x_e\hat{\nu}+...$ والتي تقابل الانتقال $0\leftarrow 2$.

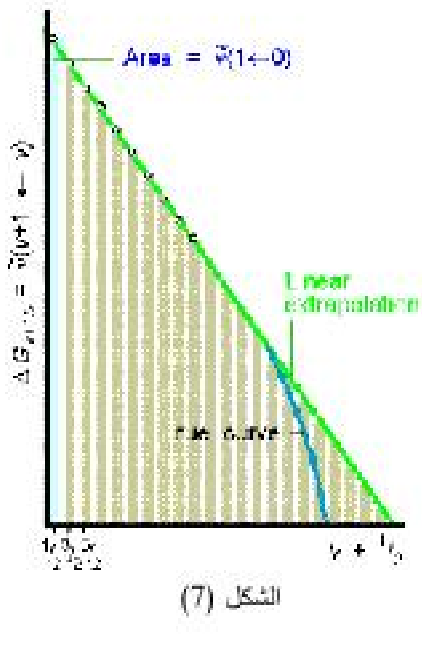
Birge−sponer plot

عند تسجيل عدد من الانتقالات الاهتزازية فانه من الممكن استخدام تقنية Birge−sponer plot لتحديد طاقة تحلل D_o الأصرة وكما في الشكل (6). أساس هذه التقنية هو بان مجموع الفترات المتعاقبة $\Delta G_{\upsilon+1/2}$ من المستوى الصفري وصولاً لحدود التحلل يمثل طاقة التحلل للأصرة:

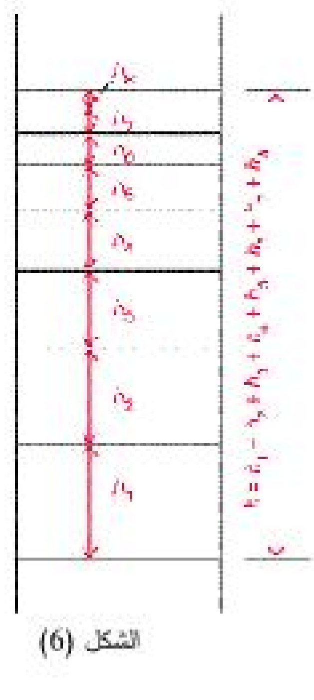
$$D_o=\Delta G_{1/2}+\Delta G_{3/2}+...+\Delta G_{\upsilon+1/2}+...=\sum_{\upsilon}\Delta G_{\upsilon+1/2}$$

$$D_o=h_1+h_2+...+h_\upsilon+...=\sum_{\upsilon}h_\upsilon$$

عند إعادة تركيب هذه الفترات نحصل على الشكل (7). بحيث تكون $\Delta G_{\upsilon+1/2}$ على المحور الصادي و $\upsilon+\frac{1}{2}$ على المحور السيني. من ثم نرسم خط مستقيم يمر بالنقاط بحيث يقطع المحور $\upsilon+\frac{1}{2}$ وبذلك تكون المساحة تحت المنحني تمثل قيمة D_o.



الشكل (7)

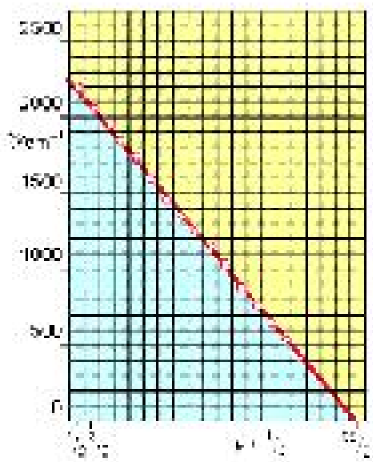


الشكل (6)

(مثال) احسب طاقة تحلل الجزيئة H_2^+, إذا كانت الفترات المسجلة للجزيئة تقع ضمن القيم التالية:

Interval	$1/cm$	Interval	$1/cm$
$1 \leftarrow 0$	2191	$9 \leftarrow 8$	1257
$2 \leftarrow 1$	2064	$10 \leftarrow 9$	1145
...	1941	...	1033
...	1821	...	918
...	1705	...	800
...	1591	...	677
...	1479	...	548
$8 \leftarrow 7$	1368	$16 \leftarrow 15$	411

الحل: بعد تثبيت النقاط كما في الشكل (8) ورسم خط مستقيم بحيث يقطع المحور $\upsilon + 1/2$. بذلك تكون المساحة تحت المستقيم تمثل طاقة تحلل الأصرة والتي تساوي $256kJ/mol$.



الشكل (8)

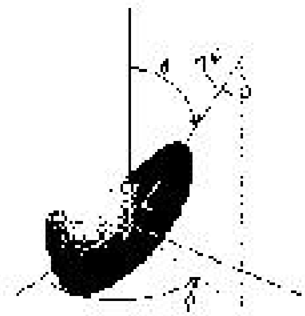
(تمرين) احسب طاقة تحلل الجزيئة HgH إذا كانت المستويات الاهتزازية للجزيئة تتقارب بسرعة. الفترات المتعاقبة كما يلي:

Interval	$1/cm$
$1 \leftarrow 0$	1203.7
$2 \leftarrow 1$	965.6
$3 \leftarrow 2$	632.4
$4 \leftarrow 3$	172

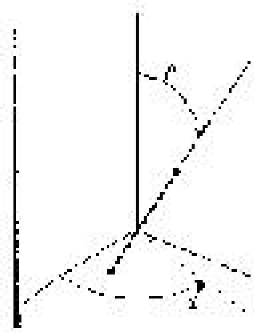
اهتزاز الجزيئات متعددة الذرات Vibration of polyatomic molecules

لجزيئات غير خطية مكونة من N من الذرات ستكون هنالك $3N-6$ من الإزاحات التي ستقابل اهتزازات الجزيئات. لتحديد موقع N من الذرات سنحتاج إلى $3N$ من الإحداثيات. ثلاث من هذه الإحداثيات ستمثل

مركز كتلة الجزيئة, بذلك سيكون هنالك فقط $3N-3$ إحداثي لتحديد الذرات نسبة لمركز الكتلة. الاتجاهات للجزيئات الغير خطية يتطلب تحديدها ثلاث زوايا (ψ,θ,ϕ) وكما مبين في الشكل (9). لذا ستكون الاحداثيات مساوية إلى $3N-6$. الإزاحات على امتداد هذه المحاور سيمثل اهتزازات الجزيئة. إذا كانت الجزيئة خطية آنذاك فقط نحتاج زاويتين (θ,ϕ) لتحديد الاتجاه وكما في الشكل (10), لذلك فان عدد الإحداثيات التي ستقابل أنماط الاهتزاز هي $3N-5$.



الشكل (9)



الشكل (10)

جميع الذرات تشارك في اهتزاز الجزيئة متعددة الذرات. لذا فانه في حالة أن إحدى أواصر الجزيئة في تهيج اهتزازي فان طاقة الاهتزاز ستنتقل بسرعة إلى آصرة أخرى خلال حركة مركز الذرة. الطاقة الكامنة للجزيئة المتعددة الذرات الغير خطية ستعتمد على جميع إزاحات الذرات عن مواقع الاتزان ولذا فان الجهد سيكون

$$V=V(0)+\sum_i\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i+\frac{1}{2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i\partial x_j}\right)x_i x_j\quad\cdots$$

وكما في حالة الجزيئات ذات الذرات الثنائية فان $V(0)=0$ وان جميع المشتقات الأولى عند نقطة الاتزان ($x_i=0$) ستساوي صفر . لذا فللإزاحات الصغيرة عن نقطة الاتزان

$$V=\frac{1}{2}\sum_{ij}k_{ij}x_i x_j\qquad k_{ij}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i\partial x_j}\right)_0$$

ويعرف k_{ij} بثابت القوة العام General force constant. عندما يكون هنالك أكثر من إزاحة اهتزاز واحدة فان ازاحة ذرة واحدة ربما ستؤثر على القوة المعيدة Restoring force لذرة أخرى, وهذه الاحتمال قد وضح من خلال استخدام المشتقة الجزيئية نسبتا لإزاحتي x_i و x_j. علامة المجموع تكون على جميع الإزاحات $3N$ للذرات N , وان بعض الإزاحات (والتي تتضمن انتقال ودوران الجزيئة) ستحذف لكي نحصل على ثابت القوة الصفري Zero force constant نحن نحتاج أن نميز إزاحات ثابت القوة الصفري عن الاهتزازات الحقيقية.

سنفترض أحداثي جديد وهو إحداثي وزن الكتلة Mass weight coordinate, q_i , بحيث أن $q_i=m_i^{1/2}x_i$, m_i تمثل الكتلة التي لها إزاحة x_i . اما الطاقة الكامنة ستكون على النحو التالي

$$V=\frac{1}{2}\sum_{ij}K_{ij}q_i q_j\qquad ,K_{ij}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\partial q_j}\right)_0$$

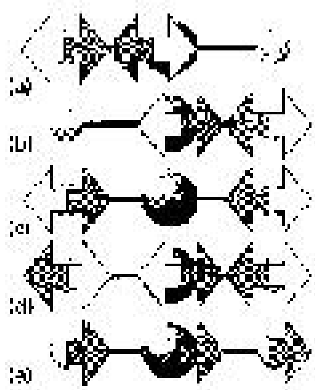
وان الطاقة الحركية لجميع الذرات هي $E_K = (1/2)\sum_i m_i \dot{x}_i^2 = (1/2)\sum_i \dot{q}_i^2$ بذلك فان التمثيل الكلاسيكي للطاقة الكلية يكون

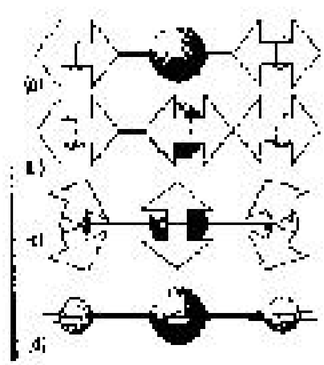
$$E = \frac{1}{2}\sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij} K_{ij} q_i q_j$$

الصعوبة التي تظهر في المعادلة السابقة هي عندما $j \neq i$. لذا سنفترض ان هنالك امكانية وجود جمع خطي Q_i بحيث ان الطاقة الكلية يمكن ان نعبر عنها بالشكل التالي

$$E = \frac{1}{2}\sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij} \lambda_i Q_i^2, \quad i \neq j$$

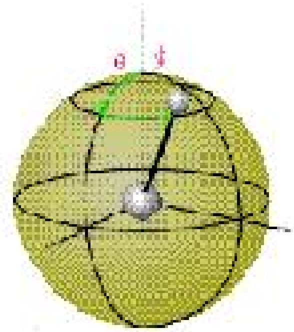
بعض عمليات الجمع لـ Q ستكون خارج الحسابات لانها ستمثل الحركات الانتقالية والدورانية، لذا فاننا سنضع لمثل هذه الحالات $\lambda = 0$. الجمع الخطي الذي يجرد من هذه الحركات سيكون Normal coordinates. الصورة المتذبذبة لنمطي سحب Two stretch modes لجزيئة مثل CO_2 سيكون اشبة بجمع وطرح لحركتي الازاحتين بعيدا او بتجاة ذرة الكاربون



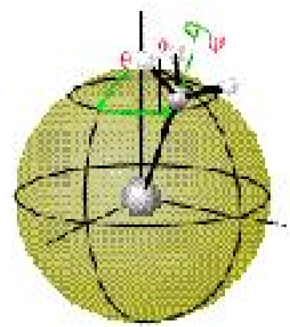


أنماط الاهتزاز Vibrational modes

الجزيئات الغير خطية Nonlinear molecule التي تتكون من N ذرة فان عدد الأنماط الاهتزازية لها يكون $N_{vib} = 3N - 6$ نمط. إذا كانت الجزيئة خطية Linear molecule فان عدد الأنماط الاهتزازية لها تكون $N_{vib} = 3N - 5$ نمط. عدد الإحداثيات الكلي لتعين مواقع N من الذرات هو $3N$. كل ذرة ربما تغير احد إحداثياتها (x, y, z) بحيث يكون عدد الإزاحات الممكنة هو $3N$. ثلاث إحداثيات تستخدم لتحديد مركز الكتلة لذا فان عدد الإزاحات الممكنة تصبح $3N - 3$. زاويتين نحتاج لتحديد اتجاه الجزيئة الخطية في الفراغ وكما في الشكل التالي.



ثلاث زوايا نحتاج لتحديد اتجاه الجزيئة الغير خطية في الفراغ وكما موضح في الشكل التالي.

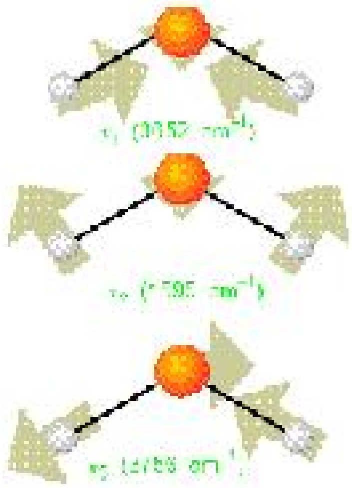


لذا يكون عد الانماط الاهتزازية:

$$N_{vib} = \begin{cases} 3N - 5, & linear\ molecules \\ 3N - 6, & nonlinear\ molecules \end{cases}$$

H_2O–modes

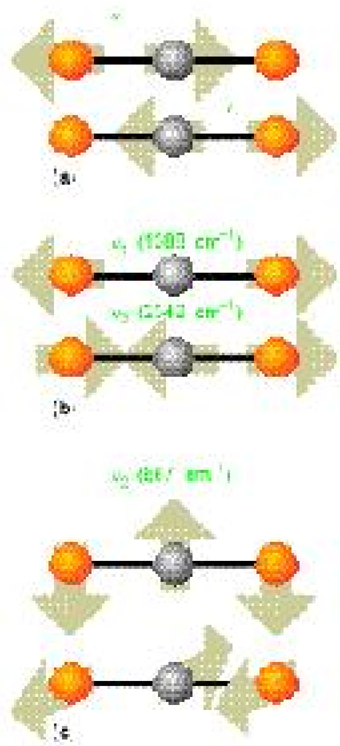
جزيئة الماء غير خطية وتمتلك ثلاث أنماط وثلاث أنماط دورانية وكما في الشكا التالي.



حيث نلاحظ أن نمط الثني ν_2 Bending mode له اقل تردد مقارنتا مع الأنماط الأخرى. عموماً فان ترددات الثني تكون اقل طاقة من أنماط السحب.

CO_2–modes

جزيئة ثاني أكسيد الكربون خطية وتمتلك أربعة أنماط اهتزازية ونمطين دورانيين.



النمط ν_1 سيظهر سحب للأصرة الواقعة على الجهة اليسار بينما النمط ν_3 يمثل سحب للأصرة الواقعة على جهة اليمين. وهناك نمطين ν_2 عموديين يثنيا الجزيئة. عندما إحدى الأواصر CO تكون في حالة تهيج اهتزازي

فذلك يؤدي إلى أن ذرة الكربون ستتحرك باتجاه ذرة الأوكسجين الأخرى معيقة بذلك حركة الأصرة CO الثانية. بحيث أن الطاقة ستنساب إلى الأمام والخلف بين الحالتين ν_L, ν_R. أي أن مركز الثقل سيتغير مع كل اهتزاز. لذا سيكون وصف الحركة الاهتزازية بسيط وذلك بالجمع الخطي لهاذين النمطين بحيث:

$$\nu_1 = \nu_L + \nu_R, \quad \textit{Symmetric strech}$$

$$\nu_3 = \nu_L - \nu_R, \quad \textit{Antisymmetric strech}$$

حيث أن النمط ν_1 المتناظر فان ذرتي الأوكسجين تتحركان سوياً مبتعدتين ومقتربتين من ذرة الكربون الثابتة بدون حركة. أما في النمط ν_3فان ذرتي الأوكسجين ستتحركان بنفس الاتجاه وبصورة معاكستين لاتجاه حر كة الكربون. كل نمط q يسلك كمتذبذب توافقي مستقل (إذا إهمالنا اللاتوافقية Anharmonicities) بحيث يمتلك عدد من الحدود:

$$G_q(\upsilon) = (\upsilon + \frac{1}{2})\hat{\nu}_q \qquad \hat{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k_q}{m_q}}$$

حيث $\hat{\nu}_q$ العدد ألموجي للنمط q ويعتمد على ثابت القوة k_q للنمط وكذلك على الكتلة الفعالة m_q للنمط. كتوضيح حول الكتلة الفعالة للنمط فان في حالة السحب المتناظر فان الكتلة الفعالة تمثل كتل ذرتي الأوكسجين فقط. بينما في حالة السحب الغير متناظر فان الكتلة الفعالة ستعتمد على كتل الذرات الثلاث. عموماً فان الأنماط تكون مركبة من حركة متزامنة من سحب وثني الأواصر. وكذلك فان الذرات الأثقل تكون حركتها أبط من حركة الذرات الخفيفة.