

الطاقة الاهتزازية **Vibration Energy**

ان الذرات في الجزيئه لا تتوقف ابدا عن الحركة حتى بدرجات الحرارة الواطئه جدا. اذ انها تعاني حركة اهتزازية حول نقطه الاتزان. فتوازن الجزيئه هو نتتجه لتوازن مجموعة القوى المؤثرة فيها. فهناك قوه تنافر بين الشحنتين الموجبتين لنواتي الذرتين، وكذلك بين الشحنتين السالبتين للكترونات الذرتين. هذه القوتين التناافريتين تقابلهما قوه التجاذب بين نواة الذره الاولى والكترونات الذره الثانية، وبين نواة الذره الثانية والكترونات الذره الاولى. ان تساوي قوه التنافور مع قوه التجاذب يؤدي الى حالة الاتزان والاستقرار في الجزيئه الثنائيه الذره.

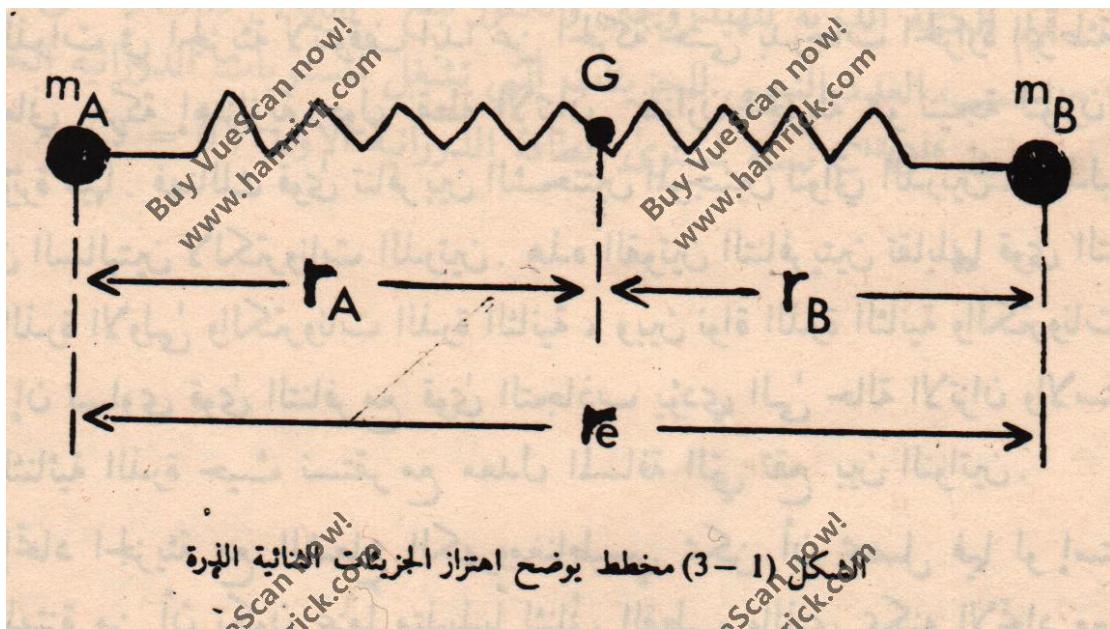
ويمكن دراسة الحركة الاهتزازية كلاسيكيآ لجزيء ثنائية الذره بدلاه نموذج المتذبذب التواافقى ذو بعد واحد كتقريب ابتدائي يساعد على معرفة سلوك وتصرفات الجزيئات وخاصة عند استعمال ميكانيك الكم.

الاهتزاز التواافقى لجزيئات ثنائية الذره **Harmonic-Vibration of Diatomic Molecules**

يقدم نموذج المتذبذب التواافقى لجسمين ولواب بداية ناجحة لمناقشة الحركة الاهتزازية لجزيئات الثنائيه.

نفرض ان الذرتين اللتين تكونان الجزيئه تملكان الكتلتين m_A , m_B ويبعدان عن بعضهما بالمسافة r_e كما في الشكل التالي. فاذا ما تغيرت مسافة الاتزان (r_e) لطول جديد (r) فان القوه اللازمه لارجاع الذره تصبح مساوية للمقدار ($r - r_e$) - k وتعتبر هذه القوه مساوية للمقدار ($F=ma$) وبالتالي يكون لدينا:

$$m_A \frac{d^2r_A}{dt^2} = -k(r - r_e), \quad m_B \frac{d^2r_B}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (1)$$



حيث ان r , r_A , r_B هما موضع اذرتين m_B , m_A بالنسبة لمركز ثقل الجزئية. والعلاقة (r_B, r_A) , r هي:

$$r = r_A + r_B \quad (2)$$

وبما ان نقطة الاصل هي مركز الجاذبية فان:

$$m_A r_A = m_B r_B$$

$$r_A = \frac{m_B r}{m_A + m_B} \quad (3)$$

وبتعويض المعادلة (3) في المعادلة (1) بالنسبة للذررة A ينتج

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_e) \quad (4)$$

ولما كانت r كمية ثابتة، فيمكن كتابة المعادلة (4) كالتالي:

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (5)$$

حيث ان $(r - r_e)$ تمثل الازاحة الحادثة في طول الاصرة عن موضع اتزانها فإذا ما ادخلنا الرمز (x) للتعبير عن $(x = r - r_e)$ وإذا ما ادخلنا الكتلة المصغرة (μ) بدلاً من حد الكتلة، فان المعادلة (5) تصبح:

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (6)$$

هذه المعادلة مماثلة لمعادلة الجسم الواحد، فيما عدا احلال الكتلة (m) محل الكتلة المصغرة (μ) كما يمكن التوصل الى معادلة مماثلة بالنسبة للنواة الاخرى B ومن حل المعادلة التفاضلية (6) نجد ان التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية هو:

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

وهذا يعني ان الاهتزاز في الجزيئه الثنائيه الذره يمكن اعتبارها جسم واحد له كتلة μ ويتذبذب بتاثير ثابت القوة K . ووفقا لميكانيك الكم فان معادلة شرودنجر لهذه الحالة تأخذ الشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \right] \psi = E \psi \quad (8)$$

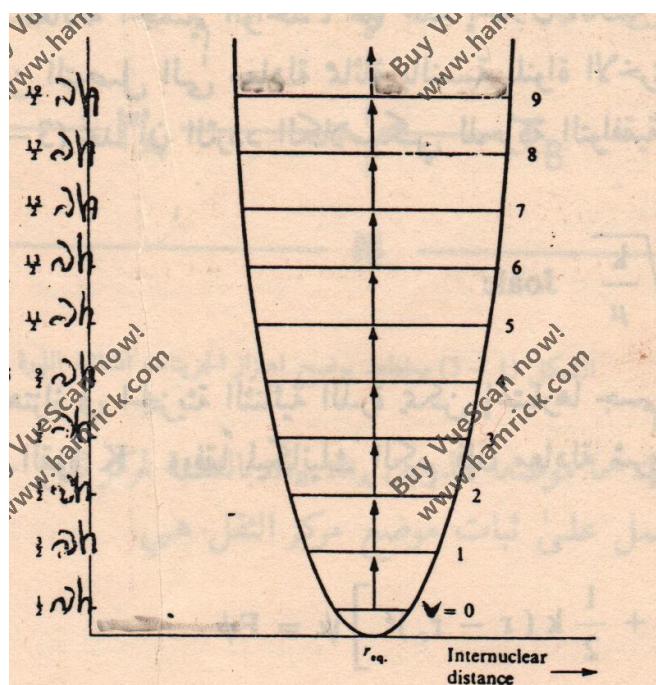
ولما كانت الحركة باتجاه واحد فان المعادلة اعلاه تصبح:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi \quad (9)$$

و واضح من حل هذه المعادلة فان الطاقة الكلية الاهتزازية للجزيء تأخذ المقادير المكماة التالية:

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h \nu_{vib} \quad (V=0,1,2,3,\dots) \quad (10)$$

حيث ان ν_{vib} تمثل التردد الكلاسيكي (معادلة 7) ، V يمثل عدد الكم الاهتزازي. والطاقات في المعادلة اعلاه تمثل الطاقات المسموحة فقط في النظام الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة وكما موضح في الشكل أدناه . وان قيمة اصغر طاقة هي $\frac{1}{2}h\nu_{vib}$ عندما تكون $V=0$ وتدعى بالطاقة عند نقطة الصفر Zero Point Energy وهذه القيمة تمثل الفرق بين الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكمي للاهتزازات الجزيئية. فالطاقة في الميكانيك الكلاسيكي يمكن ان تساوي صفراء وهذا يعني عدم امتلاك الجزيئة طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية. بينما ميكانيك الكم يؤكّد على ان الجزيئة لابد ان تعاني اهتزازاً معيناً في الظروف الاعتيادية، وهذا ما ثبّته التجارب العملية.



ويمكن التعبير عن مستويات الطاقة (معادلة 10) بوحدات cm^{-1} لذلك يمكن كتابة قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية بوحدات cm^{-1} كالتالي:

$$G(V) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{\nu_{vib}}{c} \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

او ان

$$G(V) = \omega \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad (11)$$

حيث ان (ω) هو العدد الموجي بوحدات cm^{-1} .

ان الانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة الاهتزازية لها قاعدة اختيار تحقق العلاقة التالية:

$$\Delta V = \pm 1 \quad (12)$$

اي ان الانتقال المسموح والذي يصاحبه اشعاع كهرومغناطيسي في منطقة الطيف تحت الحمراء، يجب ان يكون بين مستويات الطاقة المجاورة. اضافة الى تغيير في عزم ثنائي القطب للجزئية. فالجزئيات الثنائية الذرة المتماثلة الذرات مثل ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \dots$) والتي لها عزم ثنائي القطب مقداره صفر ، لا تحدث اي تفاعل مع الاشعة الساقطة عليها ولا تعطي طيفا في منطقة الاشعة تحت الحمراء. ومن ناحية اخرى ان نتوقع ان عزم ثنائي القطب للجزئيات مثل ($\text{Co}, \text{No}, \text{HCl}, \dots$) يكون دالة ما للمسافة بين النواتين غير المتماثلتين. واهتزاز هذه الجزيئات ينتج عنه عزم ثنائي القطب متذبذب وبالتالي نحصل على طيف اهتزازي.

وبتطبيق قاعدة الاختيار يمكن حساب العدد الموجي لخط الطيف الاهتزازي الوحيد المتوقع:

$$G(V+1) - G(V) = \omega \left(V + 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13)$$

حيث ان (ω) تمثل التردد الكلاسيكي للحركة التوافقية بوحدات (cm^{-1})
(معادلة 7).

اي ان فروق مستويات الطاقة الاهتزازية حسب نموذج المتذبذب التوافقي تكون متساوية لقيمة واحد هي التردد الطبيعي الكلاسيكي (ω). غير ان ذلك لا يتفق مع المشاهدات العملية. فخط طيف الامتصاص لا يتكون عادة من خط منعزل وانما مجموعة من خطوط الطيف تسمى الحزمة band ، وهذا ناتج من التأثير المتبادل بين الحركة الاهتزازية والدورانية. وثانيا لوحظ وجود حزم اخرى ضعيفة في الطيف بالإضافة الى الحزمة الاساسية fundamental تسمى فوق الاساسية overtones وتكون اعدادها الموجبة عبارة عن مضاعفات كاملة من العدد الموجي للحزمة الاساسية. ان سبب وجود هذه الحزم تعود الى الاهتزاز اللاتوافقي لجزئية.

وعلى الرغم من هذه الاختلافات فان نموذج المتذبذب التوافقي اعطى علاقة مهمة بين العدد الموجي ν وبين ثابت القوة K (معادلة 13). فمثلا يبلغ تردد مركز الحزمة في طيف الاشعة تحت الحمراء لجزئية



$$\nu = 2885.9 cm^{-1}$$

وعليه فان قيمة ثابت القوة يكون:

$$K = 4.83 \times 10^5 dyne/cm$$

لقد ادت نظرية الاطياف الاهتزازية الى حساب قيمة ثابت القوة لاصرة كيميائية الذي يقيس القوة اللازمة لاطالة اصرة بمسافة معلومة . وما نستخلصه من نتائج هذا الحساب لجزئية HCl هو ان الاواصر في الجزيئات مرنة.