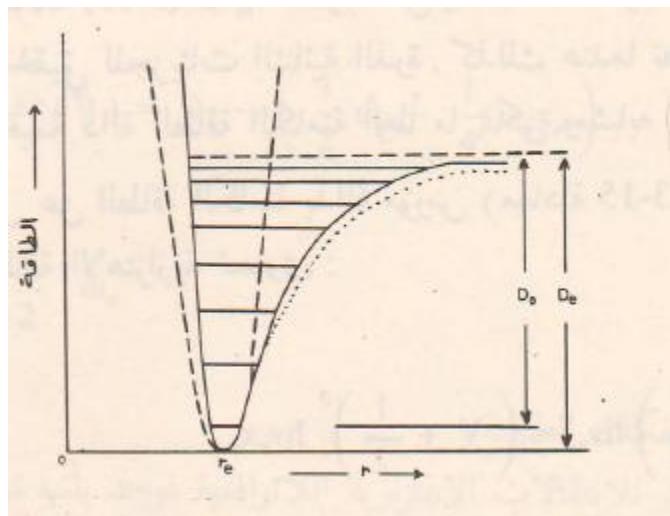


الاهتزاز اللاتوافي

نستنتج مما سبق ان اهتزاز لجزيئات الثنائيه الذرة غير المتماثله تظهر خطأ طيفياً ذات شدة عالية بعدد موجي (w) يقارب العدد الموجي المحسوب بدلاله نموذج المتذبذب التوافي، اضافة الى خطوط طيفية اخرى. ويمكن اعتبار هذه الخطوط ناتجة عن انتقالات اخرى مثل الانتقال من ($V=0$ الى $V=2$) او من $V=0$ الى $V=3$ وهكذا. وهذا يعتبر خروج عن قانون الاختيار. اي ان نموذج الاهتزاز التوافي لا يفسر تماماً الاطيف الاهتزازي للجزيئات. فلو استخدمنا نموذج المتذبذب التوافي فان دالة الطاقة الكامنة لجزيئات الثنائيه الذرة تكتب بالشكل التالي:

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (1)$$

اذ ان الدالة $V(r)$ في المعادلة (13) في الموضوع السابق موضحه في الشكل التالي



المنحنى المتقطع ----) لجزيئه الهيدروجين. وهنا يتضح ان قيمة الدالة $V(r)$ تصبح ما لانهاية عندما تقترب r من ما لانهاية ، غير ان الجزيئات الثنائيه الذرة الحقيقية لا تتصرف على هذا النحو، لأن الجزيئات تتفاك عادة عندما تزداد قيمة (r) الى حد معين. لذلك فان دالة الطاقة الكامنة المطلوبة يجب ان تصبح ذات قيمة دنيا عندما تكون قيمة (r) مساوية الى (r_e) . وتكون ذات قيمة كبيرة وموجهة كلما نقصت قيمة (r) عن (r_e) . وعلىه فان

النموذج التوافقي للدالة يجب ان يعاد النظر فيه بإدخال دالة التذبذب اللاتوافقي، لتكون صالحة لدراسة الاطياف الاهتزازية للجزئيات.

لقد اقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحني التجريبي (الشكل السابق) بشكل افضل، ولعل اشهرها ما يعرف الان بدالة جهد مورس Morse نسبة الى العالم الذي اقترح الدالة التالية:

$$V_m = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (2)$$

حيث ان D_e تمثل طاقة التفكك لالجزيئة dissociation energy و β هي مقدار ثابت لكل حالة الكترونية لالجزيئه، وتمثل مقدار انحناء منحني الطاقة وتعطى حسب العلاقة التالية:

$$\beta = \left[\frac{8\pi^2 \mu x_e \omega_e c}{h} \right]^{1/2}$$

يتضح من المعادلة (2) ان V_m تقترب من D_e عندما تقترب (r) من الملامانهاية وهذا مطابق للتصرف الحقيقي لجزيئات الثنائيه الذرة كذلك عندما تصبح قيمة (r) مساوية الى (r_e) ، تكون قيمة دالة الطاقة الكامنة او طأ ما يمكن و مشابه لجهد هوك التوافقي. و عند التعويض عن الطاقة الكامنة بدالة مورس (معادلة 2) في معادلة شرودنجر فان مستويات الطاقة الاهتزازية تساوي:

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e x_e \quad (3)$$

حيث ان $V=0,1,2,\dots$ و ν_e تمثل التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافية، والكمية x_e تمثل ثابت اللاتوافية وفي التردد الاهتزازي الأصرة تكون قيمة هذا الثابت موجية (تقرب من 0.01) وكذلك فان مستويات الطاقة تقترب من بعضها كلما ازدادت قيمة (V) . ويمكن ملاحظة هذه المستويات في الشكل السابق . غير ان القياسات الطيفية لطاقة

المستويات الاهتزازية المضبوطة تتطلب اضافة مكعب ومربع المصطلح للمعادلة (3) مثل:

$$-\left(V + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_e y_e - \left(V + \frac{1}{2}\right)^4 h\nu_e z_e$$

اذ ان $v_e y_e$, $v_e z_e$ هي ثوابت اللاتواافقية. وبالنسبة لأغلب الجزيئات فان ($v_e > v_e x_e > v_e y_e > v_e z_e$) لذلك يكون تأثير هذه الحدود ضئيل الا عندما تكون قيم (V) عالية جدا. عند كتابة المعادلة (3) بوحدات العدد الموجي (cm^{-1}) فان قيمة الحد لمستويات الطاقة الاهتزازية اللاتواافقية تساوي:

$$G(V) = \omega_e \left(V + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4)$$

وتصبح طاقة نقطة الصفر وفق دالة مورس ($V=0$) هي:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \quad (5)$$

ولما كان او طأ مستوى طاقة هو $G(0)$ فطاقة التفكك الكيميائية للجزيء D_0 تساوي

$$D_o = D_e - G(0) = D_e - \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e\right)$$

$$D_o \approx D_e - \frac{1}{2} \omega_e \quad (6)$$

D_e تمثل طاقة التفكك الطيفية. اما قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية اللاتواافقية فوجد بانها تساوي:

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (7)$$

عما ان الانتقالات تكون ضعيفة جدا وتسماى بالحرز فوق الاساسية overtone bands. وتردداتها تساوي تقريبا مضاعفات تردد الحرزم الاساسية Fundamental band.

يمكن حساب العدد الموجي للحرزه الاساسية (الانتقال $0 \rightarrow 1$) كالتى:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} &= G(1) - G(0) \\ &= \left[\omega_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right] \\ &= \omega_e (1 - 2x_e)\end{aligned}$$

وبصورة مماثلة يمكن حساب الاعداد الموجية للحرزم فوق الاساسية، وبالنسبة للحرزم فوق الاساسية الاولى التي تمثل الانتقال $\Delta V = \pm 2$ يكون:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} &= G(2) - G(0) \\ &= \left[\omega_e \left(2 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right] \\ &= 2\omega_e (1 - 3x_e)\end{aligned}$$

وفي حالة الحرزم فوق الاساسية الثانية، والتي تمثل الانتقال $\Delta V = \pm 3$ يكون:

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 3} = G(3) - G(0) = 3\omega_e (1 - 4x_e)$$

وبصورة عامة يمكن كتابة الانتقالات الاساسية وفوق الاساسية وذلك باستخدام المعادلة (4) على اساس الانتقال من العدد الكم الاهتزازي $V=0$ الى العدد الكم (V) كالتى

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow V} = G(V) - G(0) = V \omega_e - V \omega_e x_e (V + 1) \quad (8)$$

مثال:

يمكن ملاحظة الحرزم الاساسية لغاز كلوريد الهيدروجين HCl والتي تعود الى الانتقال الاهتزازي $0 \rightarrow 1$ في طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء

تظهر بعد موجي قدره cm^{-1} 2886 اما عند زيادة تركيز الغاز فيمكن ملاحظة حزم اخرى تعود للانتقال الاهتزازي $0 \leftarrow 2$ وتظهر بعد موجي قدره cm^{-1} 5668 وتعرف بالحزم فوق الاساسية الاولى، ويمكن ملاحظة حزم فوق اساسية الثانية والثالثة بزيادة تركيز الغاز او باستخدام مسار ضوئي اطول. وهذه الانتقالات الاهتزازية الثلاثة هي

$$\bar{v}_{0 \rightarrow 1} = \omega_e (1 - 2x_e) = 2886 cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{0 \rightarrow 2} = 2\omega_e (1 - 3x_e) = 5668 cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{0 \rightarrow 3} = 3\omega_e (1 - 4x_e) = 8347 cm^{-1}$$

وبحل اي من معادلتين من هذه المعادلات الثلاث سوف نحصل على:

$$x_e = 0.0174$$

$$\omega_e = 2990 cm^{-1}$$

ولما كانت قيمة x_e ضئيلة جداً فيمكن التوصل الى العلاقة التالية

$$\bar{v}_{0 \rightarrow 1} \approx \omega_e : \bar{v}_{0 \rightarrow 2} \approx 2\omega_e : \bar{v}_{0 \rightarrow 3} \approx 3\omega_e$$

ومن هذه نلاحظ ان ترددات الحزم فوق الاساسية تكون من مضاعفات تردد الحزم الاساسية. وبعد معرفة قيمة ω_e و x_e يمكن حساب قيمة التردد الاهتزازي الكلاسيكي ω باستعمال العلاقة التالية:

$$\omega = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2}x_e \right)$$

$$\omega = 2990 \left(1 - \frac{1}{2} \times 0.0174 \right)$$

$$\omega = 2694 cm^{-1}$$

وكذلك يمكن حساب ثابة القوة K لطول الاصرة لجزيئه HCl من العلاقة (معادلة 13)

$$K = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu = 516000 dyne. cm^{-1} = 516 N.m^{-1}$$