

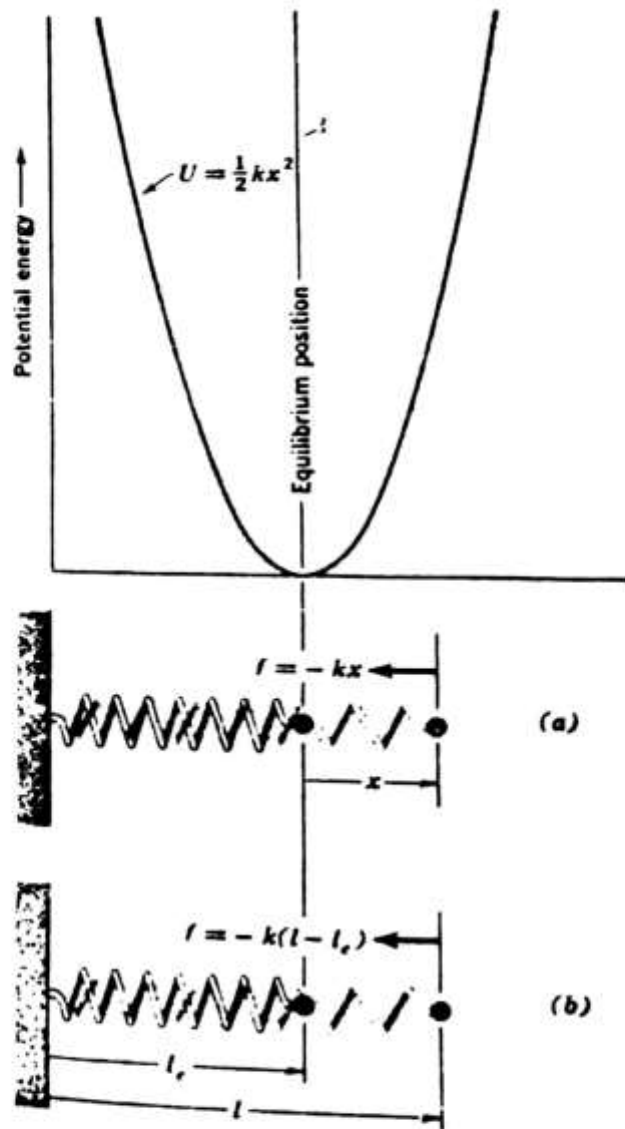
الطاقات الاهتزازية والطاقات الاهتزازية الدورانية الطاقة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة

ان توازن الجزيئة هو نتيجة لتوازن مجموع القوى المؤثرة فيها. فهناك قوى تنافر بين الشحنتين الموجبتين لنواتي الذرتين وكذلك بين الشحنتين السالبتين لالكترونات الذرتين. ان هاتين القوتين من التنافر تقابلهما قوى التجاذب بين نواة الذرة الأولى والكترونات الذرة الثانية وبين نواة الذرة الثانية والكترونات الذرة الأولى ومجموع هذه القوى يؤدي الى حالة الاتزان والاستقرار في الجزيئة الثنائية الذرتين تستقر مع معدل المسافة التي تقع بين النواتين بحيث ان قوى التنافر تساوي قوى التجاذب. انه من الأفضل توضيح القوى التي ترتبط بمعدل المسافة بين النواتين والطاقات الاهتزازية للجزيئة كلاسيكيا.

كيمياء. تربية بنات. الانبار

الاهتزاز لجسيم واحد كلاسيكياً The Vibrations of a single particle Classically

أن فهم سلوك الاجسام (أو الاحجام) الطبيعية (macroscopic) بواسطة الميكانيك الكلاسيكي . يساعد على معرفة سلوك وتصرف الجزيئات عند استعمال الميكانيك الكمي . أن أبسط أنواع الاهتزاز الكلاسيكي هو الذي يوضحه الشكل (5 - 1) وعلى افتراض أن التعجيل مهمل .



شكل (5 - 1)

ان حركة اهتزاز الجسيم ذو الكتلة (m) والمربوط بواسطة سبرنك (لولب) 6 تعتمد على طبيعة المادة المصنوع منها هذا اللولب . فإذا سحبت الكتلة (m) مسافة معينة من موقع توازنها ، في هذه الحالة تظهر قوة كامنة (restoring force) تتناسب طردياً مع الازاحة من موقع الاستقرار .

فاللولب الذي يتصرف بهذه الطريقة فإنه يقع ضمن أو يطبع قانون هوك (Hook's Law) حيث : -

$$F \propto X \quad \dots (1-5)$$

$$F = KX \quad \dots (2-5)$$

حيث X تمثل مقدار الازاحة للكتلة m عن موقع الاستقرار و F هي القوة التي يبديها الجسم على الكتلة m عند ازاحتها مسافة X ، K هي ثابت التناسب وتسمى ثابت القوة ، والتي سوف تظهر في النظام الجزيئي . والتي تقيس صلابة اللولب بوحدات القوة في وحدة الازاحة . ومن الملاحظ هنا ، هو أن أي زيادة تفي الازاحة X تقابلها زيادة في القوة ولكن عكس الاتجاه .

وقبل ان ندخل موضوع طبيعة الاهتزاز ، من المفيد ان نشير هنا الى ان قانون هوك يطبق على الطاقة الكامنة للجسيم والتي تزداد كلما زادت ازاحة هذا الجسيم عن موقع اتزانه (استقراره) وفي اي اتجاه من نقطة التوازن . ان الشغل اللازم الذي يجب ان ينجز لازاحة الجسيم مسافة d يساوي fd ، وهذا الشغل المبذول يخزن على شكل طاقة كامنة dU حيث

$$dU = fdX \quad \dots (3-5)$$

بما ان القوة المسلطة من قبل اللولب ولكن بالاتجاه المعاكس للازاحة فمن لملائم ان نشير اليها بالاشارة السالبة (- f) حيث تصبح معادلة (3) كما يلي : -

$$dU = - f dx \quad \text{أو} \quad \dots (4-5)$$

$$\frac{dU}{dx} = - f$$

المعادلة (4) تمثل العلاقة بين الطاقة الكامنة والقوة . وإذا رجعنا الى قانون هوك $f = - kx$ و عوضنا عن القوة فأن المعادلة (4) تصبح :

$$\frac{dU}{dx} = kx \quad \text{أو}$$

$$dU = kx dx \quad \dots (5-5)$$

فإذا أخذنا موقع التوازن للجسيم يساوي صفر وتم تكامل المعادلة (5) فان الطاقة الكامنة تساوي :

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad \dots (6-5)$$

الطاقة الكامنة في المعادلة (6) ممثلة في الشكل (5 - 1) . كما ان المعادلة (6) هي مماثلة ومناظرة للمعادلة (2) وكلاهما نسبة الى قانون هوك .

ومن الملائم أحيانا ان نشير الى موقع الجسيم المتحرك نسبة الى نقطة ثابتة بدلاً من موقع التوازن . فالشكل (5 - 1 - b) يبين بان طول اللولب بعد سحبه يساوي L ، وان L_0 هو طول اللولب في حالة الاتزان ، وان طول المسافة التي سحب فيها الجسيم تساوي $(L - L_0)$ ، فاذا عوضنا هذه القيم بدلاً من x في المعادلتين 2 و 6 فسوف نحصل على :

$$f = - k (L - L_0)$$

$$U = \frac{1}{2} k (L - L_0)^2 \quad \dots (7-5)$$

والان يمكن وضع المعادلة التي تصف حركة الجسيم فإذا تذكرنا القانون الثاني لنيوتن فإنه يساوي ،

$$f = ma \quad \dots (8-5)$$

حيث a هو التعجيل الذي يتحرك فيه الجسيم m ، والذي يساوي $\frac{dx^2}{dt^2}$ واذ عوضنا عن القوة f في كل من المعادلتين (2) و (8) فسوف نحصل على ،

$$- kx = ma = \frac{md^2x}{dt^2} \quad \dots (9-5)$$

أو

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad \dots (10-5)$$

ان حل المعادلة التفاضلية (10) يعطي مايلي : -

$$x = A \cos (2\pi vt + 0) \quad \dots (11-5)$$

ان التفاضل الثاني للمعادلة (11) يساوي :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = - 4\pi^2 v^2 A \cos (2\pi vt + \theta) \quad \dots (12-5)$$

وبالتعويض عن x في معادلة (9) بما يساويها في معادلة (11) نحصل على :-

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - k A \cos (2\pi vt + \theta) \quad \dots (13-5)$$

وبالتعويض عن $\frac{d^2x}{dt^2}$ بما يساويها في المعادلة (12) نحصل على :-

$$m (- 4 \pi^2 v^2 A) \cos (2\pi vt + \theta) = - K A \cos (2\pi vt + \theta) \dots (14-5)$$

اذن :

$$m^4 \pi^2 v^2 = K \quad \dots (14-5)$$

ومن هذه المعادلة نحصل على :-

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \dots (15-5)$$

ان هذه المعادلة المهمة في الميكانيك الكلاسيكي تبين بأن الجسيم ذو الكتلة m والمربوط في طرف لولب ذو ثابت قوة k سوف يهتز نسبة الى المعادلة (11) مع تردد (v) كما هو في المعادلة (15) ، وهو الاهتزاز المسموح به فقط . ان الطاقة التي يهتز بها الجسيم (m) يمكن أن تبين بأنها تعتمد على الازاحة أي على القيمة A للاهتزاز .

ان الميكانيك الكمي يعطي نتائج مماثلة للمعادلة (15) ولكنه سوف يختلف في بعض الجوانب ، حيث لم تكن فيه كل الطاقات الاهتزازية مسموحاً بها .

اهتزاز الجسمين المربوطين بطرفي لولب (كلاسيكيا)

The vibration of two particles connected by a spring (Classically)

Simple Harmonic Motion

الحركة التوافقية البسيطة :

من الضروري التعامل مع جسمين ولولب كلاسيكيا قبل الدخول الى النظام الجزيئي . لذلك سوف نفترض جسمين مربوطين بطرفي لولب ، حيث هذا النظام يماثل نظام الجزيئة الثنائية الذرة .

وللبساطة فأن الجسمين سوف يسمح لهما بالحركة باتجاه واحد فقط . والان سوف نرى ماهي طبيعة الحركة التي يقوم بها هذا النظام .

فاذا افترضنا ان x_2, x_1 تمثلان ازاحة الجسمين ذات الكتل m_2, m_1 من الموقع الابتدائي والذي كان فيه الجسمين مفصولين بمسافة توازنهما . فاذا افترضنا بان قانون هوك ينطبق على حركة اللولب ، فان الطاقة الحركية والكامنة تساوي :

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad \dots (16-5)$$

$$U = \frac{1}{2} K (x_2 - x_1)^2$$

وباستعمال قانون نيوتن الثاني أو معادلة لكرانج (Lagrange's equation) لحل المعادلة اعلاه على كل جسيم نحصل على :

$$m_1 = \frac{d^2 x_1}{dt^2} - k (x_2 - x_1) = 0 \quad \dots (17-5)$$

$$m_2 = \frac{d^2 x_2}{dt^2} - k (x_2 - x_1) = 0$$

فاذا تم اختبار حل المعادلة اعلاه على اساس مشكلة الجسيم الواحد فان : -

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= A_1 \cos (2\pi \nu t + \theta) \\ x_2 &= A_2 \cos (2\pi \nu t + \theta) \end{aligned} \right\} \quad \dots (18-5)$$

حيث المقادير A_1 و A_2 قد يختلفان في القيم ، بينما الاهتزاز في النظام فإنه متساوي للجسمين 1 و 2 .
وبأخذ المشتقة الثانية للمعادلة (18) نحصل على :

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} = - 4\pi^2 v^2 A_1 \cos (2\pi vt + \theta) \quad \dots (19 - 5)$$

$$\frac{d^2x_2}{dt^2} = - 4\pi^2 v^2 A_2 \cos (2\pi vt + \theta)$$

وبتعويض المعادلة (19) بما يساويها في المعادلة (17) نحصل على

$$\left. \begin{aligned} (- 4\pi^2 v^2 m_1 + k) A_1 - k A_2 &= 0 \\ - K A_1 + (- 4\pi^2 v^2 m_2 + K) A_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots (20 - 5)$$

في المعادلة (20) يجب التخلص من A_1 و A_2 للحصول على علاقة بدلالة v فقط .
وللحصول على ذلك ، فإن العلاقتين في المعادلة (20) يجب ان تكونا خطية ومتجانسة

$$\left| \begin{array}{cc} (- 4\pi^2 v^2 m_1 + K) & - K \\ - K & (- 4\pi^2 v^2 m_2) + K \end{array} \right| = 0 \quad \dots (21 - 5)$$

وبحل المحدد أعلاه نحصل على :

$$(4\pi^2 v^2) m_1 m_2 - 4\pi^2 v^2 K (m_1 + m_2) + K^2 - K^2 = 0 \quad \dots (22 - 5)$$

ولهذه المعادلة جذرين هما :

$$v = 0 \quad \dots (23 - 5)$$

$$v = \sqrt{\frac{K}{N}} \text{ Joules} \quad \dots (24 - 5)$$

حيث μ تساوي $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ وتسمى الكتلة المختزلة .
اذن جذري المعادلة (22) هما جذران اعتياديان ويمثلان اهتزاز النظام حيث احدهما يساوي صفر ، وهو نسبة الى الحركة الانتقالية للنظام ضمناً .
ان وحدات الاهتزاز في معادلة (24) هي بالجول . ولتحويل وحدات الاهتزاز هذه الى وحدات العدد الموجي (cm^{-1}) وهي الوحدات التي تستعمل عادة في طاقات

الاهتزاز الطيفية . تقسم معادلة (24) على سرعة الضوء ثم نحصل على ، -
(5 - 25)

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{N}} \text{ cm}^{-1} \quad \dots (25 - 5)$$

ان الطاقات الاهتزازية للجزيئة . مثل الطاقات الجزيئية الاخرى حيث تكون محددة . والطاقات الاهتزازية لنظام معين يتحرك حركة توافقية بسيطة ربما تحسب من معادلة شرودنجر حيث تساوي :

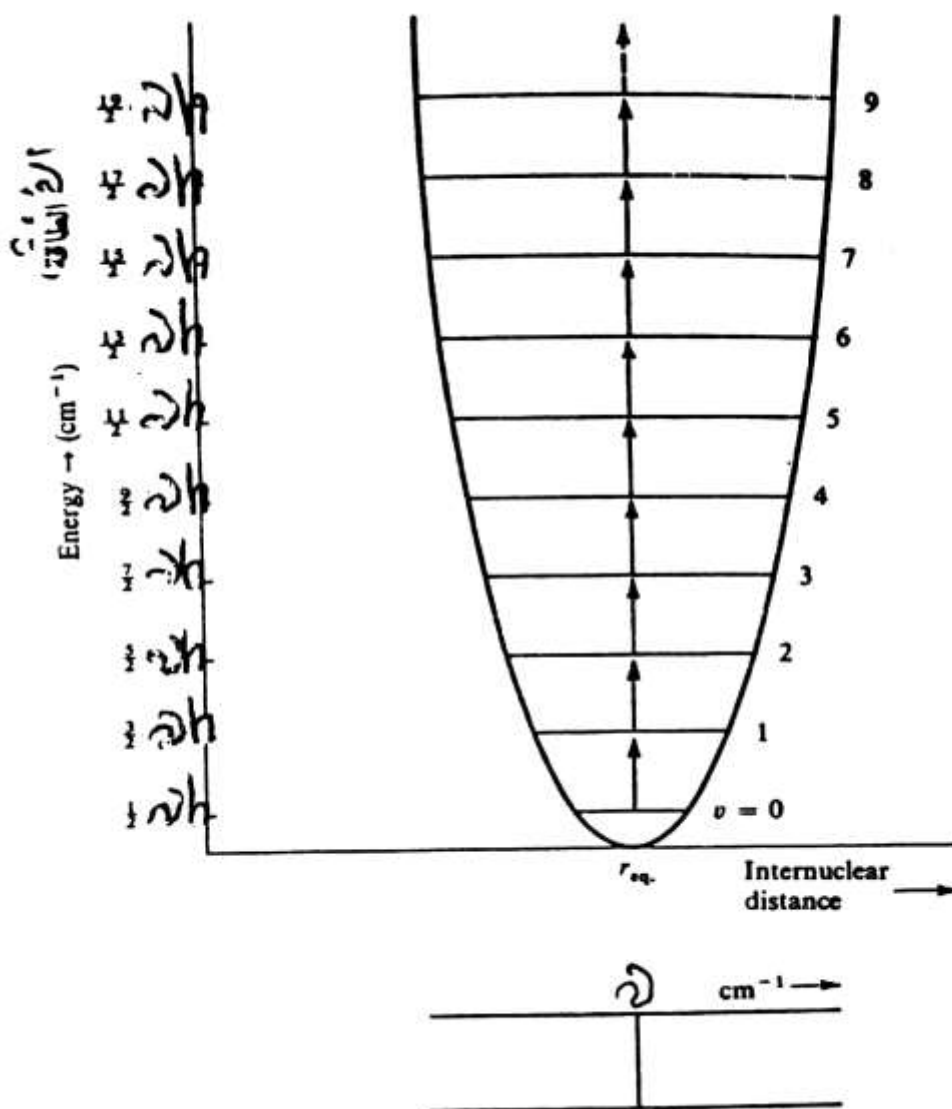
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \nu \text{ cm}^{-1} \quad \dots (26 - 5)$$

حيث ν يمثل العدد الكمي الاهتزازي . والطاقات في معادلة (26) هي فقط المسموحة في النظام الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة وكما موضح ذلك في الشكل (2-5) ومن الجدير بالذكر ان أوطأ طاقة اهتزازية يتم والحصول عليها هي الطاقة التي نحصل عليها عند تعويض العدد الكمي الاهتزازي يساوي صفر في المعادلة (26) . بعدها نحصل على هذه الطاقة والتي تساوي :

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} \nu \text{ cm}^{-1} \quad \dots (27 - 5)$$

وحسب معادلة (27) بأن الجزيئة الثنائية (وفي الحقيقة كل الجزيئات) لا يمكن ان تحتوي على طاقة اهتزازية صفرية اطلاقاً . حيث الذرات لا يمكن أن تكون مستقرة نسبة الى بعضها . والقيمة الطاقية $\left(\frac{1}{2} \nu \text{ cm}^{-1} \right)$ تعرف على انها طاقة النقطة الصفرية (Zero point Energy) . وهي كما ذكرنا بأنها أقل طاقة اهتزازية يمكن ان تحتويها الجزيئة في حالة الاستقرار . وكمية الطاقة هذه تعتمد على الاهتزاز الترددي الكلاسيكي ν وكذلك على التمدد في طول الاصرة والكتل الذرية كما هو في المعادلة (25) .

ان توقع طاقة النقطة الصفرية . تعتمد أساساً على الفرق بين موجة الميكانيك الكمي والميكانيك الكلاسيكي للاهتزازات الجزيئية . فالميكانيك الكلاسيكي قد لا يجد اعتراضاً على عدم امتلاك الجزيئة طاقة اهتزازية في الظروف الاعتيادية . بينما الميكانيك الكمي يؤكد على ان الجزيئة لا بد ان تمتلك اهتزازاً معيناً والاستنتاج الاخير (الميكانيك الكمي) قد أثبت بواسطة التجارب العملية حيث لا بد من احتواء الجزيئة على اهتزاز معين وفي الظروف الاعتيادية .



الشكل (2 - 5) يمثل مستويات الطاقة المسووحة والانتقالات بينها لجزيئة ثنائية الذرة واقعة تحت حركة توافقية بسيطة .

وعلى اساس معادلة شرودنجر فان الحركة التوافقية لها قاعدة انتقاء عند وقوعها تحت تغيرات اهتزازية حيث (28 - 5)
 $\Delta V = \pm 1$

اضافة الى ذلك، فإنه يجب اضافة الشرط التالي وهو ان التغيرات في الطاقات الاهتزازية والتي يصحبها تغير في العزم الثنائي القطب وهي الوحيدة التي يمكن ان تعطى طيفاً (راجع الفصل الثاني) أما التغيرات في الطاقات الاهتزازية والتي لا يرافقها تغير في العزم الثنائي القطب فإنها لاتعطي طيفاً لعدم وجود العزم الثنائي

القطب الذي يتفاعل مع الأشعة المنبعثة من الجزيئة . وهذا يعني ان الجزيئات المتماثلة لاتعطي طيفاً لعدم احتوائها على تغير في العزم الثنائي القطب . لذلك فان الاطياف الاهتزازية سوف تلاحظ فقط في الجزيئات الثنائية المختلفة الذرات . وبتطبيق قاعدة الاختيار على انتقال معين في الطاقة الاهتزازية فسوف نحصل على المعادلة التالية والتي تمثل حالة الامتصاص والانبعث :

$$E_{(v+1) \rightarrow (v)} = \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) v - \left(v + \frac{1}{2} \right) v = v \text{ cm}^{-1}$$

... (29 - 5)

النتيجة في المعادلة (29) واضحة كما في الشكل (5 - 2) حيث مستويات الطاقة الاهتزازية متساوية في المسافة البينية (بين مستوى واخر) فالانتقال بين اي مستويين متجاورين سوف تكون نتيجته واحدة بغض النظر عن موقع هذين المستويين ضمن مستويات الاهتزاز . وبما ان فرق الطاقة بين المستويات الاهتزازية المتجاورة يعبر عنه بوحدات العدد الموجي والتي تعبر عن الخط الطيفي الامتصاصي او الانبعثي فإنه :

$$\bar{\nu} = E = v \text{ cm}^{-1}$$

... (30 - 5)

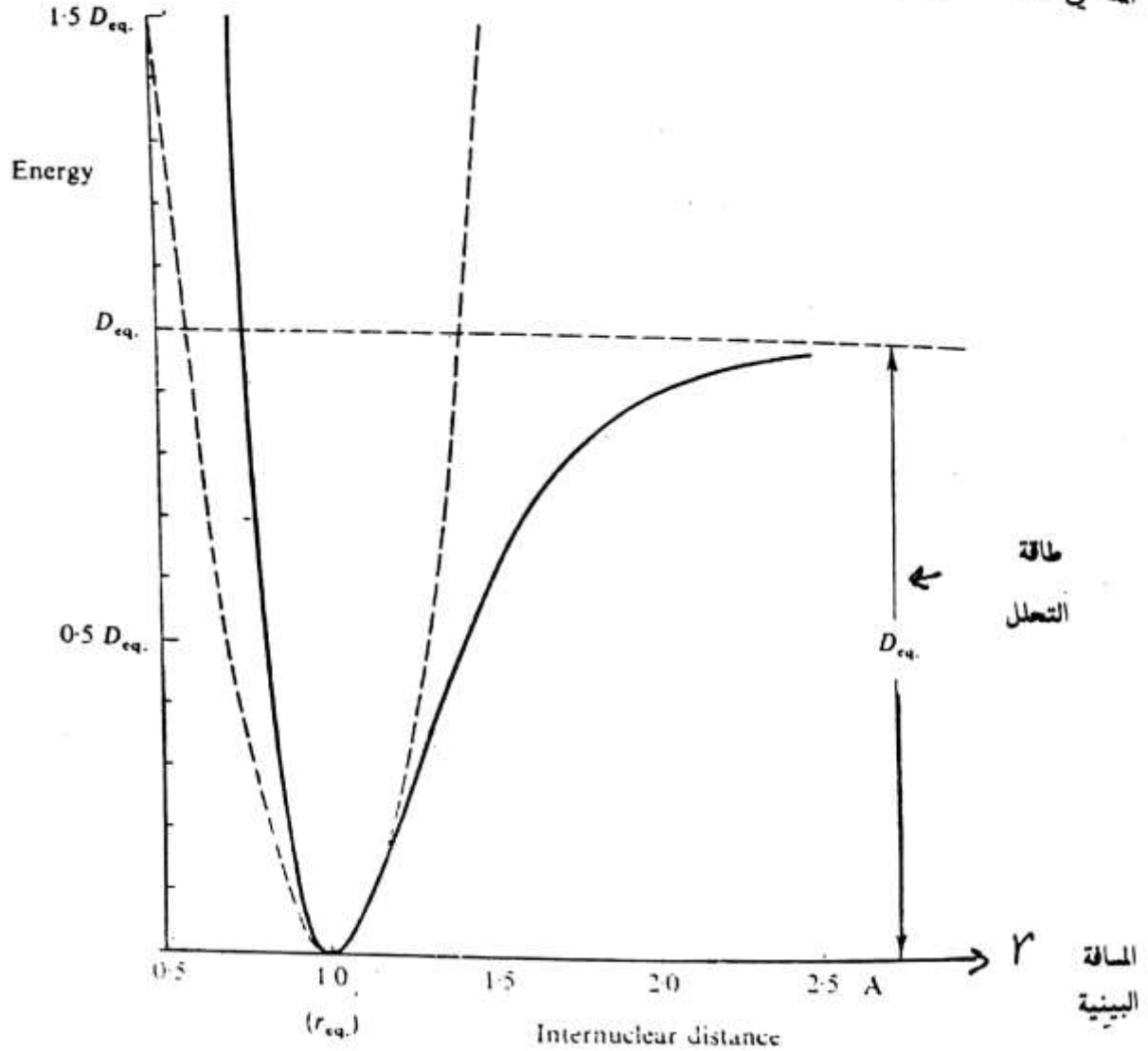
وهذه النتيجة واضحة اذا اعتبرنا عملية الامتصاص او الانبعث قد تمت كلاسيكياً . فمثلاً في عملية الامتصاص ، الجزيئة المهتزة سوف تمتص طاقة من الأشعة التي تتناغم معها في الطول الموجي .

The Anharmonic Oscillator

الحركة اللاتوافقية :

الجزيئات الحقيقية لاتنطبق عليها قوانين الحركة التوافقية البسيطة تماما . حتى وان كانت الاواصر هي من النوع المرن ولكنها لاتطيع قانون هوك وذلك لعدم مثاليتها . فمثلاً ، اذا تم سحب أو استطالة الاصرة بين ذرتين ، فلا بد من الوصول الى حد أو نقطة تنكسر فيها الاصرة وتتحلل الجزيئة الى الذرات المكونة لها . أما اذا تم محاولة تقريب الذرات من بعضها فسوف تظهر قوة التنافر بشكل متزايد مع محاولة تقريب الذرتين من بعضهما .

ومع ذلك ، فإن تقريب أو تباعد الذرات الى حد معين بحيث يحافظ على مرونة الاصرة .
 فالشكل (3 - 5) يبين شكل منحنى الطاقة لجزيئة ثنائية الذرة اضافة الى المنحنى المنقط الذي يمثل الحركة التوافقية البسيطة .



شكل (3 - 5) منحنى مورس ، طاقة الجزيئة الثنائية الذرية تحت تأثير التمدد والانضغاط اللاتوافقي .

وقد وضع مورس (P. M. Morse) معادلة رياضية لتثبيت منحنى الطاقة ، وقد كان ذلك تقريباً ملائماً لرسم المنحنى ، وقد سميت هذه العلاقة الرياضية بدالة مورس .

$$E = D_{eq} [1 - \exp \{ B (r_{oo} - r) \}]^2 \quad \dots (31 - 5)$$

حيث D_{eq} تمثل طاقة التحلل للجزيئة و B هي مقدار ثابت لكل جزيئة وتمثل مقدار انحناء منحني الطاقة وعند استعمال معادلة (31) في معادلة شرودنجر . فان مستويات الطاقة الاهتزازية تساوي

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \nu_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \nu_e X_e \text{ cm}^{-1} \quad \dots (32 - 5)$$

حيث $v = 0, 1, 2, \dots$ و ν_e تمثل التردد الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية بوحدات العدد الموجي و X_e تمثل ثابت اللاتوافقية (anharmonicity constant) وفي التمدد الاهتزازي للاصرة تكون قيمتها موجية وتقترب من (0.01) . وبذلك فان مستويات التردد تقترب من بعضها كلما ازدادت قيمة v . وبالامكان ملاحظة هذه المستويات بشكل تخطيطي في الشكل (5 - 4) . ومرة ثانية ان المعادلة (32) تعطي طاقة المستويات بشكل تقريبي . فالقياسات المظبوطة لطاقة المستويات الاهتزازية تتطلب

$$\text{جمع حدود اخرى مثل الخ } \dots + \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \nu_e Z_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \nu_e Y_e + \dots$$

ان هذه الحدود تظهر اهميتها عندما تكون قيم v عالية . لذلك سوف نهملها في الوقت الحاضر ولمقارنة التردد الاهتزازي ν_e في الحركة اللاتوافقية مع التردد الاهتزازي في الحركة التوافقية نتبع مايلي :-
نعيد كتابة المعادلة (32) ولكن بعد ترتيبها نجدها تساوي :

$$E_v = \nu_e \left[1 - X_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad \dots (33 - 5)$$

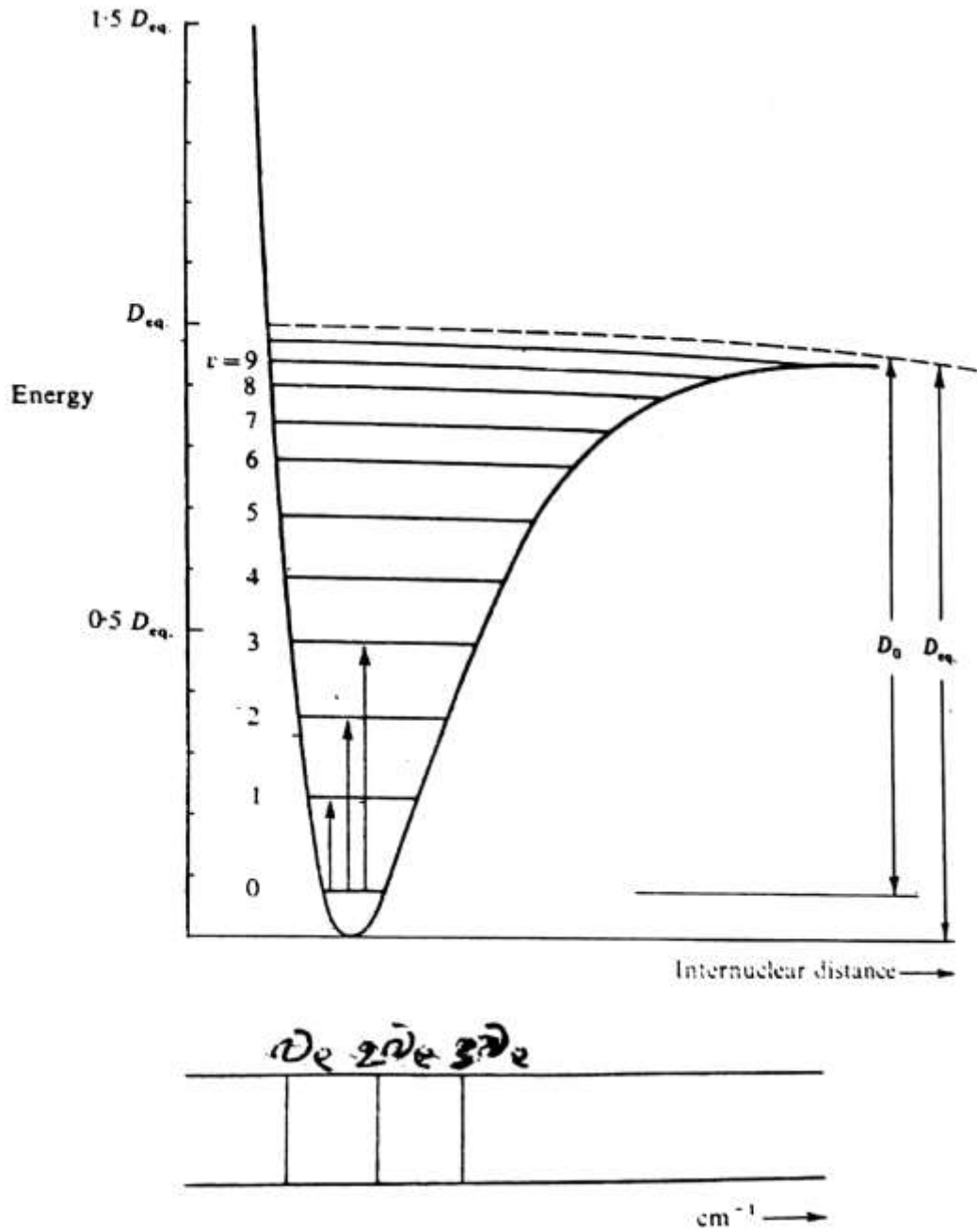
وبأعادة كتابة معادلة طاقة المستويات الاهتزازية في الحركة التوافقية البسيطة حيث

$$E_v = v \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad \dots (34 - 5)$$

وبقسمة المعادلة (33) على المعادلة (34) نحصل على :-

$$v = \nu_e \left[1 - X_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad \dots (35 - 5)$$

وهكذا نجد ان سلوك المهتز اللاتوافقي يشبه سلوك المهتز التوافقي باستثناء ان الاهتزاز التوافقي يبدأ بالنقصان تدريجياً كلما ازداد العدد الكمي الاهتزازي v



شكل (5 - 4) يمثل مستويات الطاقة المسموحة مع بعض الانتقالات بين هذه المستويات في الجزيئة الثنائية التي تقوم بتردد لاتوافقي .
طاقة التحلل المسافة البينية

في اي مستوى طاقة معين معرف بالعدد الكمي الاهتزازي v فان اهتزاز المتردد يعرف بالمعادلة (35) . ففي الحالة الاهتزازية المستقرة والتي يكون فيها $v = 0$ المعادلة (34) تصبح ،

$$v = v_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{cm}^{-1} \quad \dots (36-5)$$

والمعادلة (32) تصبح :

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} v_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{cm}^{-1} \quad \dots (37-5)$$

والمعادلة (37) تمثل الطاقة الصفرية للمهتز اللاتوافقي . وبالمقارنة مع الطاقة الصفرية للمهتز التوافقي ، نجد بأن هنالك فرق بسيط في حالتي الأستقرار ، قواعد الانتقاء في المهتز اللاتوافقي وجد بأنها تساوي :

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2 \pm 3, \dots$$

وبمقارنة ذلك مع قاعدة الانتقاء في المهتز التوافقي نجد بأن القاعدتين متماثلتين بأستثناء احتمال القفزات العالية في المهتز اللاتوافقي .

ان المسافة بين مستويات الاهتزاز تقرب من (10^3 cm^{-1}) وللتعرف على شدة الانتقال الاهتزازي من المستويات $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ الى اعلى ، نأخذ الانتقال من المستويين $v = 0$ و $v = 1$ في درجة حرارة الغرفة وباستعمال علاقة بولتزمان نجد أن :

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp \left[- \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \right]$$

$$= \exp (- 4.8) \simeq 0.008$$

وهذا يعني ان الانتقال من المستوى $v = 1$ نسبة الى الانتقال من المستوى $v = 0$ يساوي تقريباً 12

وفي هذه الحالة سوف نهمل كل الانتقالات من المستوى $v = 1$ او اعلى من ذلك وتتناول الانتقالات التالية : -

$$i) \quad v = 0 \rightarrow v = 1, \Delta V = + 1$$

$$\Delta E = E_{v=1} - E_{v=0}$$

$$= \left(1 + \frac{1}{2} \right) v_e - X_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 v_e - \left[\frac{1}{2} v_e - \right]$$

$$\left[\left(\frac{1}{2} \right)^2 X_e v_e \right]$$

$$\Delta E = v_e (1 - 2X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{ذو شدة عالية}) \quad \dots (38-5)$$

ii) $V = 0 \rightarrow V = 2, \Delta V = + 2$

$$\Delta E = \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 v_e - \left[\frac{1}{2} v_e - \left(\frac{1}{2} \right)^2 X_e v_e \right]$$

$$= 2v_e (1 - 3X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{ذو شدة قليلة}) \quad \dots (39-5)$$

iii) $V = 0 \rightarrow V = 3, \Delta V = + 3$

$$\Delta E = \left(3 + \frac{1}{2} \right)^2 v_e - \left[\frac{1}{2} v_e - \left(\frac{1}{2} \right)^2 X_e v_e \right]$$

$$\Delta E = 3v_e (1 - 4X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{ذو شدة يمكن اهمالها}) \quad \dots (40-5)$$

هذه الانتقالات الثلاثة مبينة في الشكل (5 - 4) وبما ان $X_e \approx 0.01$ وعلى اساس التقريب فإن خطوط الاطياف الثلاثة تقع قريبة جدا الى v_e , $2v_e$ و $3v_e$ والخط الطيفي القريب من v_e يدعى خط الامتصاص الاساسي (Fundamental absorption Line) . بينما الخطين الواقعين الواقعين بالقرب من $2v_e$ و $3v_e$ فأنهما يدعيان بالخط الاول فوق نغمي والخط الثاني فوق نغمي على التوالي . ولمعرفة قيم X_e و v_e نأخذ مثلا يوضح ذلك . في طيف HC لوحظ ثلاثة خطوط لطيف الامتصاص ، ذو الشدة العالية يقع في 2886 cm^{-1} والاضعف منه يقع في 5668 cm^{-1} والضعيف جدا يقع في 8347 cm^{-1} هذا يعني ان :

$$v_e (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2v_e (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3v_e (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

وبحل اي معادلتين من هذه المعادلات الثلاثة سوف نحصل على :

$$v_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

$$X_e = 0.0174$$

وبعد معرفة هذين القيمتين بالإمكان معرفة القيمة الاهتزازية للمهتز التوافقي (الكلاسيكي) وذلك وبأستعمال معادلة (36) .
حيث

$$\nu = \nu_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 2990 \left(1 - \frac{1}{2} \times 0.0174 \right) \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 2964 \text{ cm}^{-1}$$

ثابت القوة K لطول أصرة الجزيئة KCl ربما تحسب مباشرة بأستعمال العلاقة .

$$K = 4\pi^2 \nu_e^2 c^2 \mu \cdot \text{Nm}^{-1}$$

$$= 516 \text{ Nm}^{-1}$$

والجدول (5 - 2) يمثل عددا من المعلومات لبعض الجزيئات الثنائية . التي تم الحصول عليها بأستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء .

انجزيئة	الاهتزاز	ثابت اللاتوافقية	ثابت القوة	طول الأصرة
	cm^{-1}	Xe	Nm^{-1}	$r_{eq} \text{ cm}^{-1}$
HF	4138.5	0.0218	966	0.0927
HCL	2990.6	0.0174	516	0.1274
HBr	2649.7	0.0171	412	0.1414
HI	2309.5	0.0172	314	0.1609
CO	2169.7	0.0061	1902	0.1131
ICL	384.2	0.0038	238	0.2321
NO	1904.0	0.0073	1595	0.1151

سبق وان اهملنا الانتقال من $v = 1$ الى المستويات الاعلى . وهنا يجب ان نذكر بأن ارتفاع درجة الحرارة يجعل مثل هذا الانتقال ذو اهمية . فمثلاً في درجة حرارة 600 K فان $\frac{v=1}{v=2} = \exp(-2.4)$ او مايساوي 0.09 . والانتقال من $v = 1$ الى $v = 2$ = 2 تساوي شدته 10 % تقريباً من شدة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 1$

إهتزاز الدوار ثنائي الذرات

The Diatomic Vibrating – Rotator

الجزئية الثنائية في الظروف الاعتيادية تمتلك طاقة فصل دورانية تتراوح بين $(1 - 10 \text{ cm}^{-1})$ ، بينما في الفقرة السابقة لاحظنا ان طاقة الفصل الاهتزازي لجزئية كلوريد الهيدروجين قريبة من 300 cm^{-1} .

وعلى اساس الفرق الواسع بين طاقتي حركة الدوران وحركة الاهتزاز، لنفترض ان الجزئية الثنائية تقوم بالحركة الاهتزازية والحركة الدورانية وبشكل غير مرتبط. وهذه الفرضية تسمى بـ (قاعدة بورن أو ينهيمير) Born - Oppenheimer approximation كما تشمل هذه القاعدة الطاقات الانتقالية الالكترونية. وعلى أساس هذه الفرضية فسوف تجمع الطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية وعلى اساس ان هذين الطاقتين منفصلتين.

$$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib} \text{ cm}^{-1} \quad (41 - 5)$$

وبالتعويض عن E_{vib}, E_{rot} نحصل على :

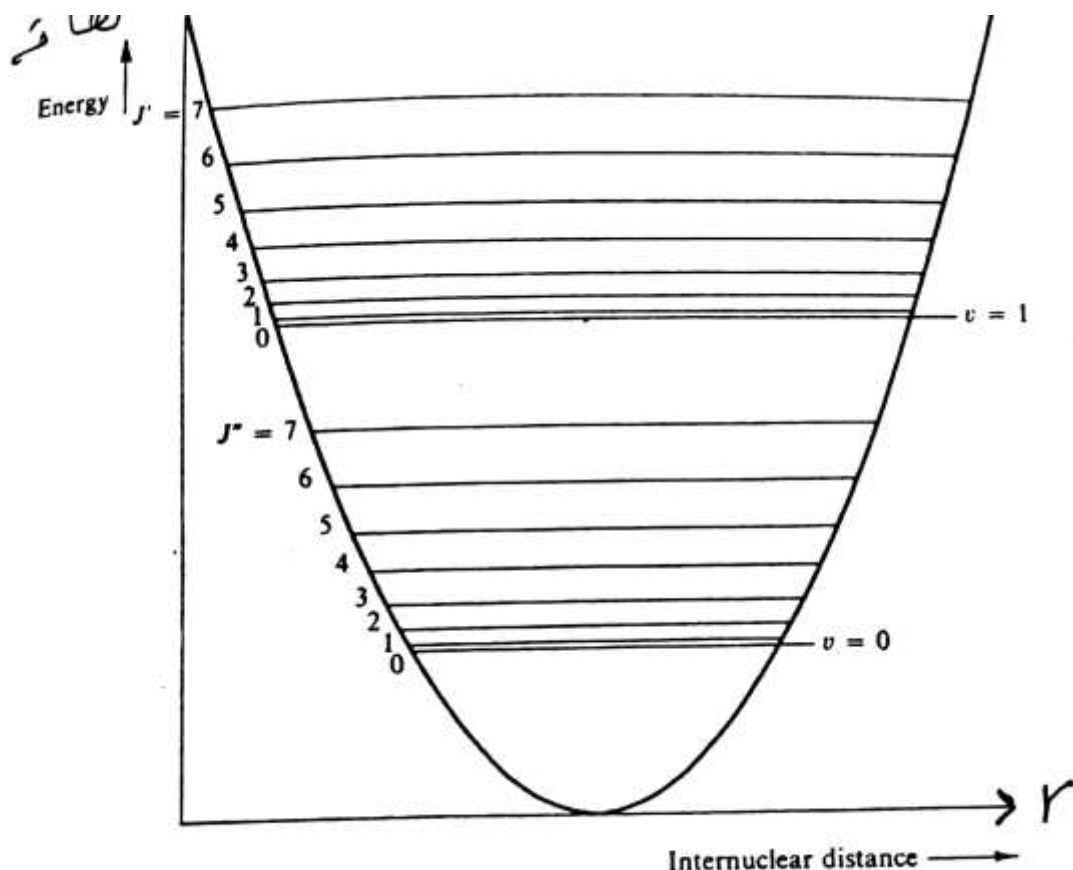
$$E_{tot} = E_J + E_r \\ = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 +$$

$$\left(v + \frac{1}{2} \right) v_e - X_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 v_e \text{ cm}^{-1} \quad \dots (42 - 5)$$

وإذا اهلنا ثوابت التشوية الصغيرة جداً D و H ... تصبح معادلة (42) كما يلي :-

$$E_{tot} = E_{J,v} = BJ(J + 1) + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 v_e - X_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 v_e \text{ cm}^{-1} \quad \dots (43 - 5)$$

وعند اهلنا الثابت D ، كان الافتراض الجزئية هي من نوع الصلد. في هذه الحالة يمكن اهلها لصرها. مستويات الاهتزاز مبنية في الشكل (5 - 5) حيث تمثل اوطاً حالتها اهتزاز $v = 1, v = 0$



الشكل (3 - 5) مستويات الطاقة الدورانية لعالتين من حالات الاهتزاز المختلفتين في الجزيئة الثنائية الذرة .

لم يظهر الشكل الفصل بين المستويات المتجاورة لقيم J وذلك لصغرهما حيث تقرب من $\frac{1}{1000}$ من قيم الفصل بين قيم v . ان قيمة ثابت الدوران B في المعادلة (43) افترضت ثابتة في كل قيم J و v . حيث مقدار الفصل بين اي مستويين في معينة هي نفسها في الحالتين $v = 1, v = 0$

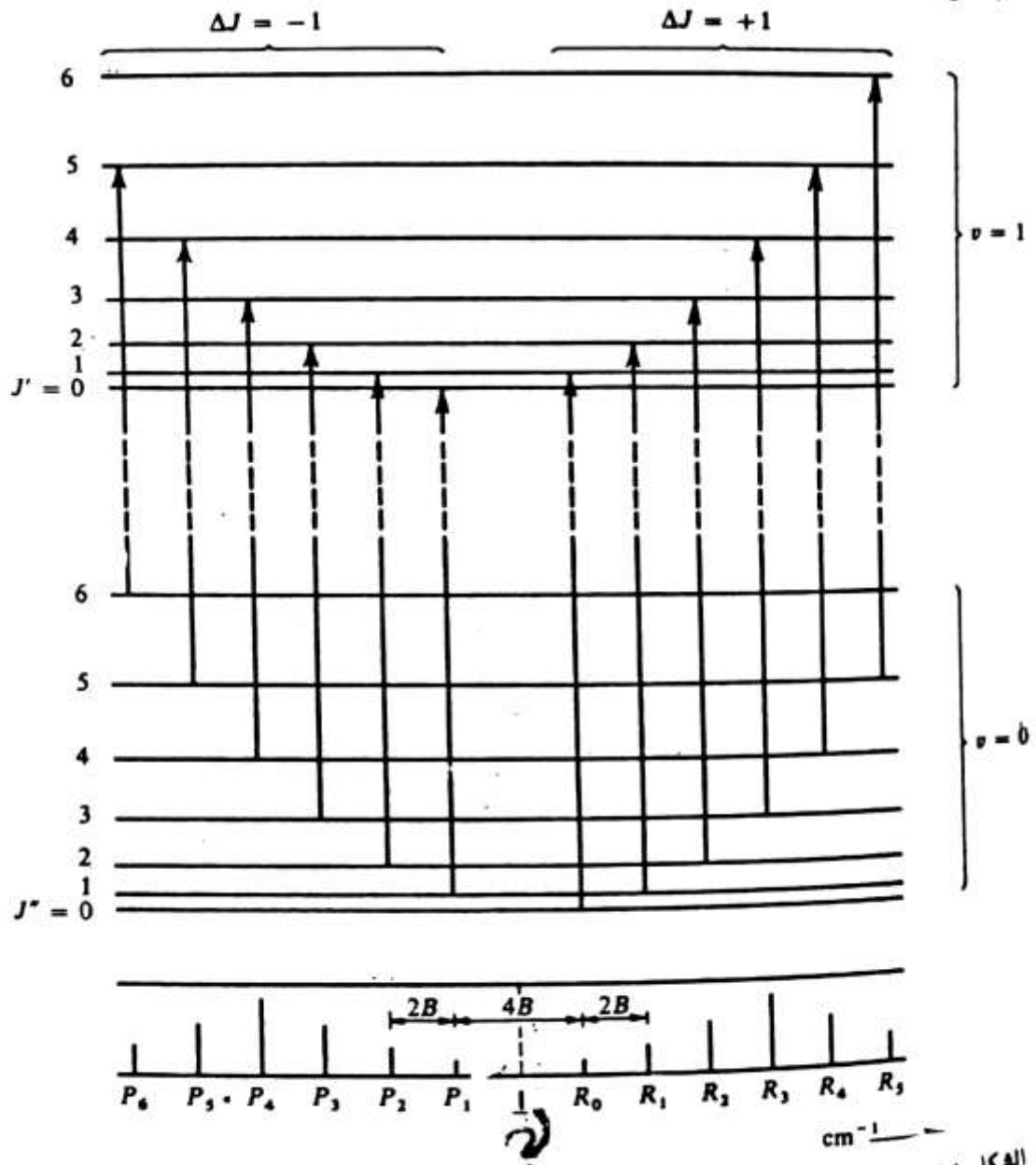
ان قواعد الانتقاء للحركتين المزدوجتين هي نفسها كما لو أخذت كل حركة على انفراد ، لذلك لدينا :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm \dots \quad \Delta J = \pm 1 \quad (44 - 5)$$

وعلى سبيل الذكر ، من الممكن ان يكون هنالك $\Delta v = 0$ وهذه نسبة الى الانتقالات الدورانية النقية التي ذكرت في الفصل السابق . كما يجب الملاحظة هنا بأن الجزيئة الثنائية الذرة قد لاتحتوي على $\Delta J = 0$ باستثناء تحت ظروف خاصة

ونادرة ، او بكلام آخر ، ان التغيير الاهتزازي يجب ان يرافقه وبشكل تلقائي تغير دوراني .

بعض مستويات الطاقة والانتقالات والتي رمز فيها الى الاعداد الكمية الدورانية بالرمز J'' في الحالة الاهتزازية $v = 0$ و J' في الحالة الاهتزازية $v = 1$ موضحة في الشكل (5 - 6) . والتعبير التحليلي للطيف الاهتزازي - الدوراني يمكن الحصول عليه وذلك بتطبيق قاعدة الانتقاء (معادلة 44) على مستويات الطاقة (معادلة 43) . واذا أخذنا فقط الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 1$ سوف نحصل وبشكل عام على :



الشكل (5 - 6) بعض الانتقالات بين مستويات طاقة الاهتزاز - الدوران لجزيئة ثنائية الذرة مع الطيف الناشء نتيجة لهذه الانتقالات .

$$\begin{aligned} \Delta E_{J,v} &= E_{J',v=1} - E_{J'',v=0} \\ &= B'J'(J'+1) + 1 \frac{1}{2} v_e - 2 \frac{1}{4} v_e - [BJ''(J''+1) + \frac{1}{2} v_e \\ &\quad - \frac{1}{4} x_e v_e] \\ &= v + B(J' - J'')(J' + J'' + 1) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

حيث $v = v_e(1 - 2x_e)$ وقد استعملت هنا للاختصار فقط .

وقد أخذت قيمة B نفسها في الحالات الدورانية العليا والسفلى وهذا مطابق الى فرضية بورن أو بنهيمير وذلك لعدم تأثير التغيرات الدورانية على التغيرات الاهتزازية .

والان لدينا :
عندما

i) $\Delta J = +1$
 $J' = J'' + 3 \quad J' - J'' = +1$
 وهذا يعني أن

$$\Delta E_{J,v} = v + 2B(J'' + 1) \text{ cm}^{-1}, J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (45-5)$$

ii) $\Delta J = -1$

$$J'' = J' + 1 \quad J' - J'' = -1$$

$$\Delta E_{J,v} = v + 2B(J' + 1) \text{ cm}^{-1} \quad J' = 0, 1, 2 \dots \quad (46-5)$$

وبالامكان دمج أو تركيب المعادلتين (45) و (46) بمعادلة واحدة .

$$\Delta E_{J,v} = v \pm 2Bm \text{ cm}^{-1} \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (47-5)$$

حيث m تمثل $J'' + 1$ في معادلة (45) و $J' + 1$ في معادلة (46) . ولها قيم موجبة عندما $\Delta J = +1$ وقيم سالبة عندما $\Delta J = -1$ ومن الملاحظ هنا ان m لايمكن ان تساوي صفر لان ذلك يعني بأن J' او J'' تأخذ قيمة (-1) .
 الاهتزاز (v) الذي يساوي $v_e(1 - 2x_e)$ عادة يسمى مركز الحزمة الطيفية .

المعادلة (47) تمثل طيف الاهتزاز - الدوران المركب . ومن الواضح ان طيف هذه المعادلة يحتوي على مسافات متساوية بين خطوط الاطياف (المسافة $= 2B$) التي تقع على جانبي مركز الحزمة الطيفية . وبما ان $m \neq 0$ فإن الخط الطيفي في الموقع v نفسه سوف لا يظهر . الخطوط الطيفية التي تقع في الجانب القليل (الواطيء) التردد من مركز الحزمة الطيفية هي نسبة الى القيمة السالبة لـ $m(1 - 1)$ $\Delta J =$ وتسمى مجموعة P . بينما الخطوط الطيفية التي تقع في الجانب ذات التردد

الاعلى من مركز حزمة الطيف فإنها نسبة الى قيمة m الموجبة ($\Delta J = +1$) وتسمى مجموعة R. وهذه التسمية جاءت بشكل كفيي وللتعرف على التسميات الاخرى لخطوط الاطياف عندما $\Delta J = 0, \pm 2$ اضافة الى $\Delta J = \pm 1$ نلاحظ ان

$$\begin{array}{cccccc} \Delta J = -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & \\ O & P & Q & R & S & \end{array}$$

لانريد التعمق والتركيز على التسميات في هذه الفقرة . ولنعود الان الى ثابت التشويه اذا أخذ بنظر الاعتبار في المعادلة (47) . حيث تصبح المعادلة : -

$$\Delta E_{J,v} = \nu_e + 2Bm - 4Dm^3 \text{ cm}^{-1} \quad \dots (48-5)$$

$$(m = \pm 1, 2, \pm 3, \dots \dots \dots)$$

حيث

في الفصل السابق وجدنا قيمة B تتراوح قريبة من القيمة 10 cm^{-1} او أقل . بينما D فكانت تساوي تقريباً % 0.01 من قيمة B . وبما ان افضل جهاز تحليل في مجال الاشعة تحت الحمراء . يمتلك قوة فصل (resolution) بمعدل 0.5 cm^{-1} . فإنه من الواضح بالامكان اهمال قيمة D وبدون تأثير يذكر على نتيجة التحليل . اما عامل اللاتوافقية X_e (anharmonicity constant) فإنه لا يمكن اهماله . فهو يؤثر على موقع مركز الحزمة الطيفية $\nu = \nu_e (1 - 2X_e)$