المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

ان فروق الطاقة حسب النموذج التوافقي تكون متساوية وبذلك يتوقع أن تحدث الانتقالات الاهتزازية كافة بعدد موجي واحد ($\bar{\omega}$)، على ان المشاهدة العملية بينت أن لاغلب الجزيئات تمتلك أنتقالات أهتزازية اخرى، حيث تظهر خطاً طيفياً ذات شدة عالية بعدد موجي يقارب العدد الموجي المحسوب بدلالة النموذج التوافقي البسيط، بالاضافة الى خطوط طيفية أخرى، وهذا يعني ان النموذج التوافقي البسيط لايفسر تماما الاطياف الاهتزازية بشكل تام وصحيح.

لقد لوحظ ان الاهتزاز التوافقي البسيط الذي يتبع المعادلة التوافقية البسيطة $\left(V(r) = \frac{1}{2}K(r - r_{eq})^2\right)$ يتميز بمنحني الجهد ذي القطع المكافئ كما في الشكل (20) (الخط المنقط)، حيث تزداد طاقة الجهد وكذلك القوة الارجاعية دون حدود بزيادة المسافة عن موضع التوازن.

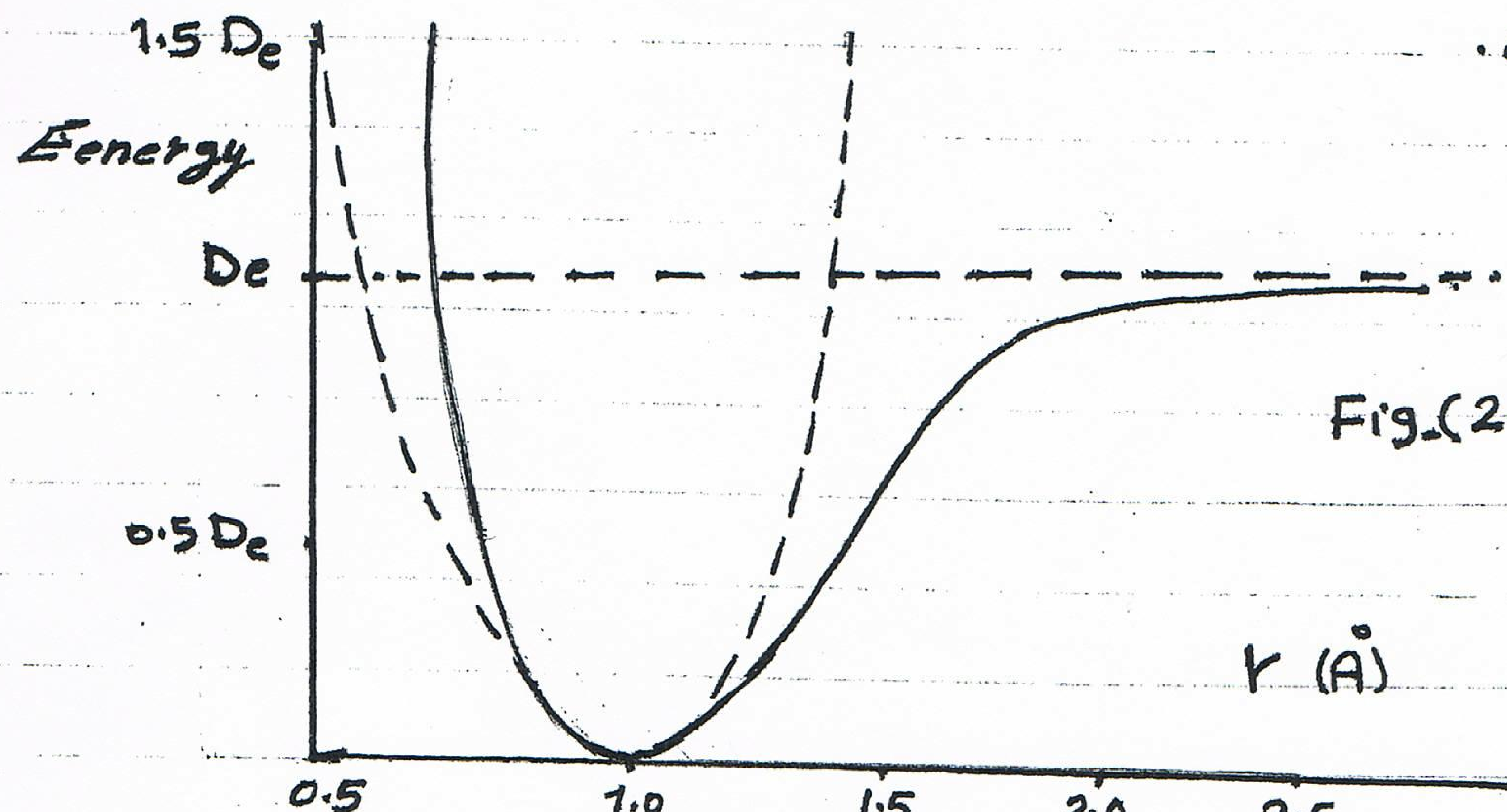


Fig.(20)

الا ان هذه الجزيئات في الحقيقة ليست توافقية في اهتزازها وذلك لان الاواصر الحقيقية ليست مطاطية اي متجانسة جداً لدرجة تجعلها تطيع قانون هوك. فعند امتطاط الاصرة تبتعد الذرات عن بعضها الى أن تصل الى نقطة تتكسر عندها الجزيئة او تتفكك الى ذرات عندما تزداد قيمة (r) الى حد معين كما في الشكل (20) (المنحني الغير منقط) حيث تصل طاقة الجزيئة الى مقدار معين يعرف بطاقة التفكك (D_e) (dissociation energy)، وعليه فأن حركة الذرات للجزيئة تقترب من اهتزاز توافقي الى اهتزاز لاتوافقي وتعرف الحركة اللاتوافقية بالنموذج المصحح او بالتقريب للحركة التوافقية.

من هنا فان دالة الجهد للنموذج التوافقي سوف تتغير لكونها لا تصلح في وصف طاقة حركة الجزيئات المهتزة بسبب وصول قيمة $V(r)$ الى اللانهاية عندما $(r \to \infty)$

$$\boxed{V(r) = \frac{1}{2}K(r - r_{eq})^2}$$

لقد اقترحت دوال عديدة تصف طاقة الجهد لنموذج المتذبذب اللاتوافقي واشهر هذه الدوال هي ما تعرف بدالة مورس (Morse-Function) او جهد مورس والتي تتفق مع المنحني التجريبي في الشكل (20)

$$\boxed{V(r) = De\left[1 - \exp\{-a(r - r_{eq})\}\right]^2} \quad \text{———} (65)$$

او

$$V(r) = De\left(1 - e^{a(r_{eq} - r)}\right)^2$$

De: هي طاقة التفكك للجزيئة، a: مقدار ثابت لكل جزيئة. ويتضح من المعادلة (65) ان $V(r)$ تقترب من De عندما تقترب (r) الى اللانهاية. وفي حالة دراسة الاهتزاز اللاتوافقي حسب النظرية الكمية يعوض عن المعادلة (65) في معادلة شرودنكر وتستخدم نظرية الاضطراب (التصحيح) الغير معتمدة على الزمن لاجل حل المعادلة، فلقد وجدت مستويات الطاقة يمكن ان تحدد بالعلاقة التالية.

$$\boxed{G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v + \tfrac{1}{2})^2\bar{\omega}_e x_e \quad cm^{-1}} \quad \text{———} (66)$$

حيث ان $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$ ، $\bar{\omega}_e$: التردد الاهتزازي (معبراً عنه بالاعداد الموجية) x_e : ثابت اللاتوافقية والذي يكون صغيراً وذا قيمة موجبة. ان المعادلة (66) هي معادلة بصورة تقريبية او مقربة، لان المعادلات الاكثر دقة والتي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مكعب وربما في الكمية $(v + \frac{1}{2})$ لغرض الحصول على تصحيح اكثر دقة، الا ان هذه الحدود تهمل لصغرها، لكنها تكون ذات اهمية عند القيم الكبيرة لـ (v).

$$\boxed{G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v + \tfrac{1}{2})^2\bar{\omega}_e x_e - (v + \tfrac{1}{2})^3\bar{\omega}_e y_e - \cdots} \quad (67)$$

وباعادة ترتيب المعادلة (66) ينتج ان

$$G(v) = (v+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v+\tfrac{1}{2})^2 \bar{\omega}_e x_e$$

$$\boxed{G(v) = \bar{\omega}_e \left(1 - x_e(v+\tfrac{1}{2})\right)(v+\tfrac{1}{2})} \quad \text{———— (68)}$$

وبمقارنة المعادلة (68) مع مستويات الطاقة للمهتز التوافقي المعادلة (59)

$$\boxed{G(v) = (v+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}} \quad \text{—— (59)}$$

نجد ان التردد الاهتزازي للمهتز اللاتوافقي يساوي كمايلي

$$\boxed{\bar{\omega} = \bar{\omega}_e \left(1 - x_e(v+\tfrac{1}{2})\right) cm^{-1}} \quad \text{—— (69)}$$

حيث تمثل المعادلة (69) التردد الاهتزازي للمستوى (v) للنموذج اللاتوافقي، ويلاحظ ان تردد المهتز اللاتوافقي يتناقص بثبات مع الزيادة في قيمة (v). اما $\bar{\omega}_e$ فيعرف على انه بتردد الذبذبة المتوازن (equilibrium oscillation Frequency) للنظام اللاتوافقي، او بتردد لذبذبات غير متناهية بالصغر حول نقطة التوازن (equilibrium point) لذا يصبح التردد الاهتزازي vibrational Frequency للمستوى $(v=0)$ للمهتز اللاتوافقي وبدلالة الوحدات cm^{-1} مساوياً الى مايلي

$$\boxed{\bar{\omega}_0 = \bar{\omega}_e (1 - \tfrac{1}{2}x_e)\ cm^{-1}} \quad \text{—— (70)}$$

حيث تمثل المعادلة (70) تردد نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي. اما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي فتصبح حسب المعادلة (68).

$$\boxed{G(0) = \tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e (1 - \tfrac{1}{2}x_e)\ cm^{-1}} \quad \text{———— (71)}$$

ان قواعد الاختيار للمهتز اللاتوافقي مشابهة قواعد الاختيار للمهتز التوافقي $\Delta v = \mp 1$ ولكن يظهر من الحسابات المطولة ان هنالك انتقالات أخرى تتبع قاعدة الاختيار

$$\boxed{\Delta v = \mp 1, \mp 2, \mp 3} \quad \text{—— (72)}$$

الا أن شدة هذه الانتقالات تتناقص بسرعة كلما ارتفعنا في المستويات الاهتزازية اي انها بصورة عامة ضعيفة ، و يظهر في طيف الامتصاص خطا قوياً يعود الى الانتقال $0=v \rightarrow 1$ وهو الانتقال الاساسي كما تظهر خطوط أخرى اقل شدة و تعود للانتقالات $v=0 \rightarrow 2$ ، $0 \rightarrow 3$ و تدعى هذه الانتقالات الضعيفة بالترددات الفوقية (overtones) و باستخدام المعادلة (66) يمكن حساب العدد الموجي للحزم الناتجة من الانتقالات مابين مستويات الطاقة للمهتز اللاتوافقي ، فالعدد الموجي للحزمة الاساسية و التي تتمثل بالانتقال $(v=0 \rightarrow 1)$ يكون كمايلي :

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 1} = G(1) - G(0) \qquad \left\{ G(v) = (v+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}_e - (v+\tfrac{1}{2})^2 \bar{\omega}_e x_e \right\} \text{---(66)}$$

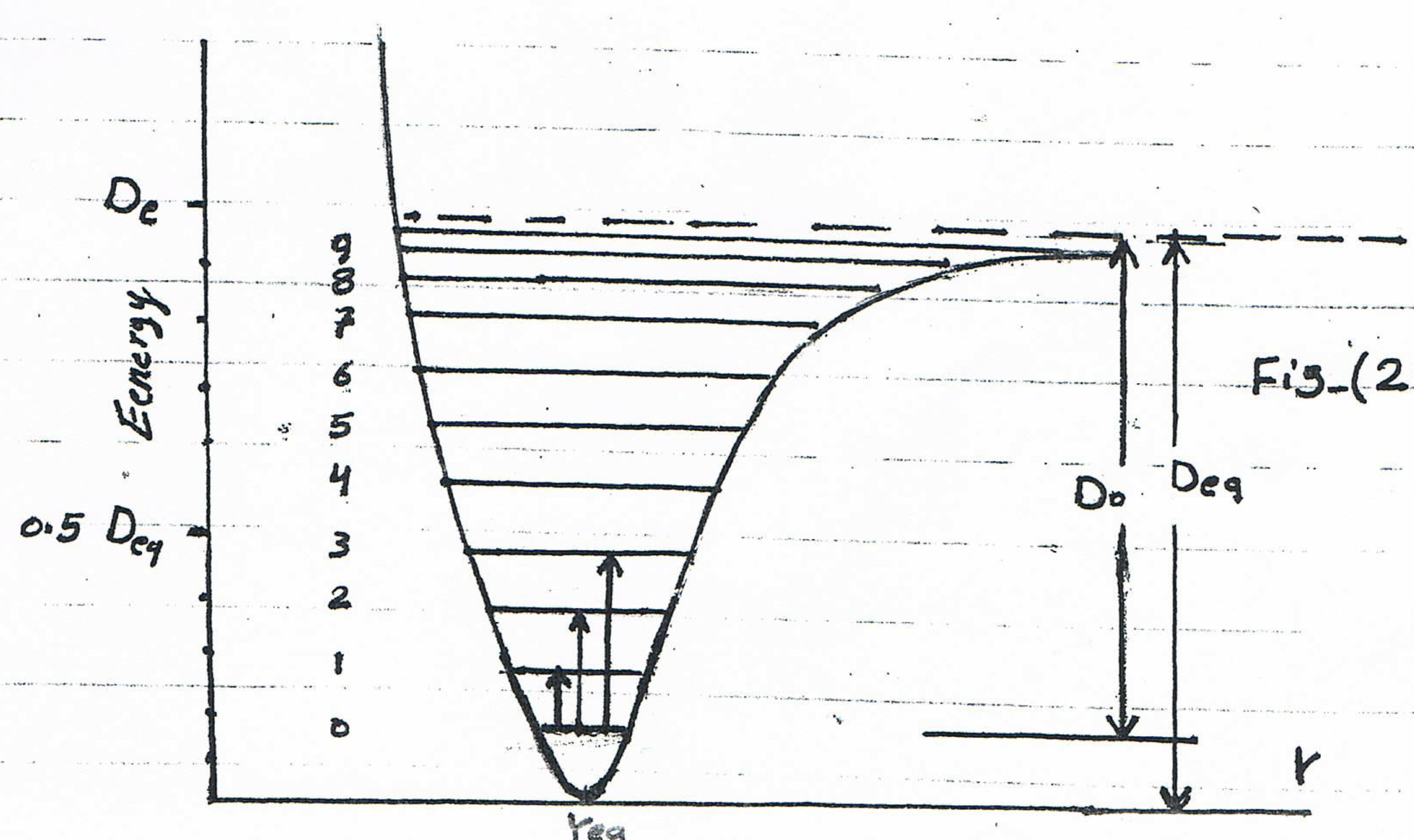
$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 1} = \left(\bar{\omega}_e (1+\tfrac{1}{2}) - \bar{\omega}_e x_e (1+\tfrac{1}{2})^2\right) - \left(\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e - \tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e\right)$$

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 1} = \bar{\omega}_e + \cancel{\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e} - \bar{\omega}_e x_e - \bar{\omega}_e x_e - \cancel{\tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e} - \cancel{\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e} + \cancel{\tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e}$$

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 1} = \bar{\omega}_e - 2\bar{\omega}_e x_e$$

$$\boxed{\tilde{\nu}_{0\rightarrow 1} = \bar{\omega}_e (1 - 2x_e)} \; cm^{-1} \text{ ----(73)}$$

أيضاً يمكن استخدام المعادلة (68) في الوصول الى المعادلة (73)



Fig_(21)

حسب الشكل (21) تعرف (D_o) بطاقة التفكك الكيميائية، ولما كان اوطأ مستوى طاقة هو $G(0)$، فطاقة التفكك الكيميائية للجزيئة D_o سوف تساوي

$$D_o = D_e - G(0)$$

$$D_o = D_e - \left(\frac{1}{2}\bar{\omega}_e - \frac{1}{4}\bar{\omega}_e X_e\right)$$

وعندما تكون X_e صغيرة جداً ينتج أن

$$\boxed{D_o = D_e - \frac{1}{2}\bar{\omega}_e} \quad \text{——— (74)}$$

اما بالنسبة للحزم الفوق الاساسية الاهتزازية يمكن ايضاً حساب الاعداد الموجية لها فالعدد الموجي للحزمة الفوق الاساسية (التوافقية) الاولى والتي تمثل الانتقال الاهتزازي ($v=0 \rightarrow 2$) حيث ($\Delta v = +2$) يمكن حسابه كما يلي

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 2} = G(2) - G(0)$$

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 2} = \left(\bar{\omega}_e\left(2+\frac{1}{2}\right) - \bar{\omega}_e X_e\left(2+\frac{1}{2}\right)^2\right) - \left(\frac{1}{2}\bar{\omega}_e - \frac{1}{4}\bar{\omega}_e X_e\right)$$

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 2} = 2\bar{\omega}_e + \cancel{\frac{1}{2}\bar{\omega}_e} - 4\bar{\omega}_e X_e - 2\bar{\omega}_e X_e - \cancel{\frac{1}{4}\bar{\omega}_e X_e} - \cancel{\frac{1}{2}\bar{\omega}_e} + \cancel{\frac{1}{4}\bar{\omega}_e X_e}$$

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 2} = 2\bar{\omega}_e - 6\bar{\omega}_e X_e$$

$$\boxed{\tilde{\nu}_{0\rightarrow 2} = 2\bar{\omega}_e(1-3X_e)\ cm^{-1}} \quad \text{——— (75)}$$

وبالنسبة للحزمة فوق التوافقية الثانية التي تمثل الانتقال الاهتزازي ($v = 0 \rightarrow 3$) فأن العدد الموجي لهذه الحزمة يساوي ما يلي

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow 3} = G(3) - G(0)$$

$$\boxed{\tilde{\nu}_{0\rightarrow 3} = 3\bar{\omega}_e(1-4X_e)\ cm^{-1}} \quad \text{——— (76)}$$

ويمكن وضع معادلة واحدة تشمل الانتقال الاساسي والفوق التوافقية وذلك حسب المعادلة (66) على الاساس الأنتقال من العدد الكمي $(v = 0)$ الى العدد الكمي (v) وذلك كما يلي

$$\tilde{\nu}_{=0 \to v} = G(v) - G(0)$$

$$\tilde{\nu}_{0 \to v} = \left(\bar{\omega}_e (v + \tfrac{1}{2}) - \bar{\omega}_e x_e (v + \tfrac{1}{2})^2\right) - \left(\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e - \tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e\right)$$

$$\tilde{\nu}_{0 \to v} = \bar{\omega}_e v + \cancel{\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e} - x_e \bar{\omega}_e v^2 - \bar{\omega}_e x_e v - \cancel{\tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e} - \cancel{\tfrac{1}{2}\bar{\omega}_e} + \cancel{\tfrac{1}{4}\bar{\omega}_e x_e}$$

$$\tilde{\nu}_{0 \to v} = \bar{\omega}_e v - \bar{\omega}_e x_e v^2 - \bar{\omega}_e x_e v$$

$$\boxed{\tilde{\nu}_{0 \to v} = \bar{\omega}_e v - \bar{\omega}_e x_e v (v + 1)\ cm^{-1}} \quad \text{———} (77)$$

وعلية ، لحساب التردد للحزمة الاساسية بعوض عن (v) في المعادلة (77) ب $(v = 1)$ ولحساب الحزمة الفوق التوافقية الاولى يعوض عن (v) ب (2) وهكذا بالنسبة لبقية الحزم ، و بالتالي يمكن الحصول على المعادلات التي استنتجت (73) (75) (76) أيضا يمكن كتابة المعادلة (77) او أعادة ترتيبها بشكل أخر اكثر اتفاقا مع النتائج التي حصلنا عليها كما يلي

$$\boxed{\tilde{\nu}_{0 \to v} = \bar{\omega}_e v \left[1 - x_e (v + 1)\right]\ cm^{-1}} \quad (78)$$

Q.1/ the Frequency of the Fundamental transition of $^{1}H^{35}Cl$ is ($2890\ cm^{-1}$) Find ① the wavelength in A° For this Frequency ② Zero point energy in erg ③ relative number of molecules between the First vibrational level and the ground state (low vibrational level) at $T = 300k$ ④ Force constant

تردد الانتقال الاساسي لـ HCl^{35} هو $2890\ cm^{-1}$ أوجد ① الطول الموجي بـ A° لهذا التردد ② طاقة نقطة الصفر بالارك ③ نسبة عدد الجزيئات بين المستوى الاهتزازي الاول و المستوى الاهتزازي الواطئ (الارضي) عند درجة حرارة $300k$ ④ ثابت القوة

Solution/① $^{1}H\ ^{35}Cl$ $\quad \mu = \dfrac{(1)(35)}{(1+35)} \times 1.66\times10^{-24} = 1.614\times10^{-24}\ gm$

$\mu = 1.614\times10^{-27}\ kg.$

$$\tilde{\nu}_{\nu=0\to1} = 2890\ cm^{-1} = (\nu+\tfrac{1}{2})\bar{\omega} - (\tfrac{1}{2}+0)\bar{\omega}$$
$$= 2890 = \bar{\omega}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{2890} = 34602.076\times10^{-8}\ cm$$

$\boxed{\lambda = 34602\ A^{\circ}}$ يمثل الطول الموجي اللازم للفوتون الممتص الذي يؤدي الى أنتقال الجزيئة من $\nu=0 \leftarrow \nu=1$

② $\tilde{\nu}_{0\to1} = 2890 = \bar{\omega}\ cm^{-1}$

since $E_{\nu} = (\nu+\tfrac{1}{2})h\nu$

$G(\nu) = (\nu+\tfrac{1}{2})\bar{\omega}$

$$\left[\begin{array}{l} \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \\ \nu = c\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \end{array}\right] \leftarrow \text{للتذكير}$$

hence $E = (\nu+\tfrac{1}{2})hc\bar{\omega} = (0+\tfrac{1}{2})\times 6.63\times10^{-27}\times3\times10^{10}\ cm\,s^{-1}\times 2890\ cm^{-1}$

$$\boxed{E = 2.8741\times10^{-13}\ Erg}$$

③ $$\frac{N_{(1)}}{N_{(0)}} = e^{-[(1+\frac{1}{2})h\nu - \frac{1}{2}h\nu]/KT}$$

$$\frac{N_{(1)}}{N_{(0)}} = e^{-\frac{\overset{J.s}{6.63\times10^{-34}}\times\overset{m.s^{-1}}{3\times10^{8}}\times 2890\times10^{2}\,m^{-1}}{1.38\times10^{-23}\,J.K\times300\,k}}$$

$$\frac{N_{(1)}}{N_{(0)}} = 9.33\times10^{-7}$$

④ $$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad \omega = 2\pi\nu \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\nu = c\tilde{\nu} \Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$ ← للتذكير

$$\tilde{\nu} = \bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$(2\pi c\bar{\omega})^2 = \frac{K}{\mu} \quad \text{then} \quad K = (2\pi c\bar{\omega})^2\mu$$

$$K = 1.614\times10^{-24}_{gm}(2890\,cm^{-1}\times2(3.14)\times3\times10^{10}\,cm\,s^{-1})^2 . \frac{gm}{sec^2}$$

$$\boxed{K = 4.78476\times10^{5}\,\frac{dyn}{cm}} \qquad \frac{dyn}{cm} = \frac{gm\,\cancel{cm}(sec^{-1})^2}{\cancel{cm}} = \left(\frac{gm}{sec^2}\right)$$

Q2 suppose that the absorption band for the fundamental vibration $(v=0)$ appear at $2000\,cm^{-1}$ for $^{12}C\,^{16}O$ molecule. calculate the force constant of the bond, and also compute the wavenumber for this absorption to the $^{14}C\,^{16}O$ molecule

افترض أن حزمة الامتصاص للاهتزاز الاساسي $(v=0)$ تظهر عند $2000\,cm^{-1}$ بالنسبة لجزيئة $^{12}C\,^{16}O$، احسب ثابت القوة للاصرة، واحسب أيضاً العدد الموجي لهذا الامتصاص بالنسبة لجزيئة $^{14}C\,^{16}O$.

الاهتزاز الاساسي عبارة عن الانتقال الاساسي من (v=0 الى v=1) اي ان

① $\tilde{\nu}_{v=0\to1} = (\acute{v}+\frac{1}{2})\bar{\omega} - (v+\frac{1}{2})\bar{\omega}$

$\acute{v}=1 \quad v=0$

$\tilde{\nu}_{0\to1} = \frac{3}{2}\bar{\omega} - \frac{1}{2}\bar{\omega} = \bar{\omega}$

$\tilde{\nu}_{0\to1} = \bar{\omega} = 2000\ cm^{-1}$

$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ cm^{-1}$ (where μ gm K $\frac{dyne}{cm}$ C $cm\,s^{-1}$)

$\bar{\omega} = K = (\bar{\omega}\,2\pi c)^2\mu$

$\left[\frac{K}{\mu} \quad \frac{\frac{gm\ \frac{cm}{s^2}}{cm}}{gm} = \frac{1}{\cancel{gm}}\ \frac{\cancel{gm}\ \cancel{cm}}{\cancel{cm}\ s^2}\right]$

$\sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{sec}$ للطالب تذكير بالوحدات

$K = (2000\times2(3.14)\times3\times10^{10}))\times\mu$

$K = (3.768\times10^{14})^2\times\frac{(12)(16)}{(12+16)}\times1.66\times10^{-24}gm$

$\boxed{K = 16.16118\times10^{5}\ dyn/cm}$

② العدد الموجي اللازم لامتصاص الجزيئة $^{14}C\,^{16}O$ للانتقال الاساسي هو

$\tilde{\nu}_{v=0\to1} = \bar{\omega}$

$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad \mu = \frac{(14)(16)}{(14+16)}\times1.66\times10^{-24}$

$\boxed{\mu = 1.24\times10^{-23}\ gm}$

$\bar{\omega} = \frac{1}{2(3.14)\times3\times10^{10}}\sqrt{\frac{16.16118\times10^{5}}{1.24\times10^{-23}}}$

$\boxed{\bar{\omega} = 1916.2\ cm^{-1}}$

Q.3/ suppose that the $^{1}H^{35}Cl$ molecule vibrating as a simple harmonic motion . compute the Frequencies of the First three vibrational states or Levels . if you know the Force constant is ($484\ Nm^{-1}$) in (cm^{-1})

افترض أن جزيئة $^{1}H^{35}Cl$ تهتز وفق الحركة التوافقية البسيطة احسب ترددات المستويات الاهتزازية الثلاثة الاولى ب(cm^{-1}) اذا علمت ان ثابت القوة يساوي ($K = 484\ Nm^{-1}$)

Solution/ توضيح [المقصود بالسؤال تردد كل مستوى بدلالة cm^{-1} وليس الانتقال بين المستويات، خصوصاً ان الانتقالات بين المستويات الاهتزازية وفق قاعدة الاختيار $\Delta V = \mp 1$ للحركة التوافقية البسيطة تعطي دائماً قيمة واحدة وهي ($\bar{\omega}$) حسب المعادلة (62) أو (64) . فالمقصود في السؤال تردد كل مستوى او طاقة المستوى بدلالة العدد الموجي اي ان

$$G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\bar{\omega}$$

$$\mu = \frac{(1)\ (35)}{(1+35)} \times 1.66\times10^{-24} = 1.614\times10^{-24}\ gm$$

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2(3.14)\times3\times10^{10}}\sqrt{\frac{484\times10^{3}\ dyn/cm}{1.614\times10^{-24}}}$$

$$\boxed{\bar{\omega} = 2906.631\ cm^{-1}}$$ $(1N = 10^{5}\ dyn)$ $(1m = 10^{2}\ cm)$

او بدلالة وحدات MKS

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\times3.14\times3\times10^{8}}\sqrt{\frac{484}{1.614\times10^{-27}}}$$

$$\boxed{\bar{\omega} = 290663.1\ m^{-1}}$$

الترددات الاهتزازية للمستويات بدلالة cm^{-1} هي $G(v) = (v+\frac{1}{2})\bar{\omega}$

$$G(0) = (0+\tfrac{1}{2})\,2906.6$$

$$\boxed{G(0) = 1453.3\ cm^{-1}}$$

$$G(1) = (1+\tfrac{1}{2})\,2906.6$$

$$\boxed{G(1) = 4359.9\ cm^{-1}}$$

$$G(2) = (2+\tfrac{1}{2})\,2906.6$$

$$\boxed{G(2) = 7266.5\ cm^{-1}}$$