

ספקטרום ויברציה:

המערכת אותה אנו חוקרים זהה לזו של ספקטרום ויברציה. בפרק של ספקטרום ויברציה פרטנו את ההמילטוניאן של המערכת ובמעבר לקואורדינטות ספריות קיבלנו המילטוניאן שניתן לחלקו לשני המילטוניאנים.

$$H_{\text{int}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + E(R)$$

$$H_{\text{int}} = H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}}$$

$$H_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R_e^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$H_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E(R)$$

כפי שאנו יודעים אם יש המילטוניאן שהוא סכום של המילטוניאנים הרי שפונקצית הגל היא מכפלה של פונקציות גל. וכך קיבלנו למעשה שתי משוואות חדשות, המשוואה הרוטציונית והמשוואה הוויברציונית. בפרק זה נתמקד במשוואה הוויברציונית:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E(R) \right) \Psi_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \Psi_{\text{vib}}$$

בספקטרום ויברציה אנו מעבירים את המולקולה ממצב ויברציה אחד לשני. המרווחים הרוטציוניים הרבה יותר קטנים מהמרווחים הוויברציוניים ולכן אם נקרין את מולקולה בתדירות גדולה מזו של הרוטציה לא נעורר את המולקולה למעברים רוטציוניים, שכן במעברים רוטציוניים  $\Delta J = \pm 1$  והטמפרטורה של ההקרנה היא כזו שהמצבים הרוטציוניים המתאימים לתדירויות אלו הם הגבוהים והם לא מאוכלסים.

על מנת לפתור את משטחי הפוטנציאל שבהמילטוניאן נפתח אותו בטור טיילור לפוטנציאל הרמוני:

$$E(R) = E(R_e) + \left( \frac{\partial E(R)}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

חשוב לציין כי  $\left( \frac{\partial E(R)}{\partial R} \right)_{R_e} = 0$  שכן זה המינימום, כלומר התחתית של בור הפוטנציאל. עפ"י

$$\mu \omega^2 = \left. \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2} \right|_{R_e} \quad \text{משוואת האנרגיה של קפיץ אנו יכולים לראות כי}$$

$$E_{\text{vib}}^v = \hbar \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{ומכאן שהאנרגיה הוויברציונית היא:}$$

$$\Psi_{vib}^v(R) = N_v H_v(\alpha^{1/2}(R - R_e)) e^{-1/2\alpha(R - R_e)^2} \quad \text{פונקצית הגל שלנו היא :}$$

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad \text{כאשר}$$

$E(R_e)$  זהו קבוע שלשם נוחיות נקבע שהוא אפס, שכן זה לא ישנה לגבי ההפרש של הרמות.

### כללי ברירה:

$$\langle \Psi_{v'} | \mu | \Psi_v \rangle \neq 0 \quad \text{המעבר יהיה מותר מ-} v \text{ ל-} v' \text{ אם יתקיים :}$$

נפתח את אופרטור מומנט הדיפול פיתוח טיילור סביב נקודת שיווי המשקל:

$$\mu = \mu_e + \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial R^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

$$\left\langle \Psi_{v'} \left| \mu_e + \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) \right| \Psi_v \right\rangle \neq 0 \quad \text{נחתוך את הטור באיבר השני ונכניס זאת לאינטגרל :}$$

אינטגרל זה מתחלק לשני אינטגרלים:

$$1) \quad \langle \Psi_{v'} | \mu_e | \Psi_v \rangle = \mu_e \langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle = \mu_e \delta_{v'v}$$

כדי אינטגרל זה יקיים את כלל הברירה, צריך להתקיים  $v = v'$ . במילים אחרות לעובדה שלמולקולה יש מומנט דיפול קבוע לא מחייב שיהיה מעבר ויברציוני.

$$2) \quad \left\langle \Psi_{v'} \left| \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) \right| \Psi_v \right\rangle = \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \langle \Psi_{v'} | (R - R_e) | \Psi_v \rangle$$

נציב את פונקצית הגל שלנו:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \langle \Psi_{v'} | (R - R_e) | \Psi_v \rangle = \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha^{1/2}(R - R_e)) (R - R_e) H_v(\alpha^{1/2}(R - R_e)) e^{-\alpha(R - R_e)^2} dR$$

עבור הביטוי  $(R - R_e) H_v(\alpha^{1/2}(R - R_e))$  נרשום את נוסחת הרקורסיה של פולינומי הרמיט:

$$y H_v(y) = v H_{v-1}(y) + \frac{1}{2} H_{v+1}(y)$$

נכפיל ב-  $\alpha^{1/2}$  ונציב  $y = \alpha^{1/2}(R - R_e)$  חזרה לאינטגרל:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \langle \Psi_{v'} | (R - R_e) | \Psi_v \rangle &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \frac{N_{v'} N_v}{\alpha^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(y) \left( v H_{v-1}(y) + \frac{1}{2} H_{v+1}(y) \right) e^{-y^2} dR = \\ &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \frac{N_{v'} N_v}{\alpha^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(y) v H_{v-1}(y) e^{-y^2} dR + \left( \frac{\partial \mu}{\partial R} \right)_{R_e} \frac{N_{v'} N_v}{\alpha^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(y) \frac{1}{2} H_{v+1}(y) e^{-y^2} dR \end{aligned}$$

קיבלנו למעשה שני אינטגרלים של האורטוגונליות של פולינומי הרמיט ואינטגרלים אלו יתאפסו אלא אם כן יקיימו התנאים הבאים:

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

$$\Delta \nu = \pm 1$$

ובסה"כ אינטגרל זה יהיה שונה מאפס אם

נסכם עד כה את התוצאות שקיבלנו:

כדי שיתרחש מעבר ספקטרוסקופי ויברציוני צריכים להתקיים מספר תנאים:

א. צריך שינוי המומנט הדיפול תוך כדי ויברציה, כלומר  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right)_{R_e} \neq 0$ . לדוגמה למולקולה

$O=C=O$  יהיה ספקטרום ויברציה רק אם המתיחה תהיה שונה בשני הצדדים, כי אז יהיה

שינוי במומנט הדיפול.

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad \text{ב.}$$

ג.  $\Delta \nu = \pm 2$ . למעברים כאלו אנו קוראים *overtones* והם מאוד חלשים. משמעות הדבר היא

שרוב הויברציות הן לינאריות. כלל ברירה זה נובע מהאיבר השלישי של הטור של מומנט

הדיפול, ולכן אנו יכולים להסיק כי איבר זה זניח בנקודות הקרובות לנקודת שיווי המשקל.

ואיך יראה ספקטרום הויברציה? נציג תחילה את הספקטרום שכלל הברירה עבורו הוא  $\Delta \nu = 1$ .

נחשב מהו הפרש האנרגיה בין שתי רמות כדי לרות היכן יפולו הפיקים של הספקטרום:

$$\bar{\nu} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = \hbar \omega \left( \nu + 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega$$

נהוג לסמן את ההפרש בין הרמות ביחידות של  $cm^{-1}$  באופן הבא:

$$\bar{\nu} = \frac{\hbar \omega}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \omega_e$$

כל המעברים שכלל הברירה שלהם הוא

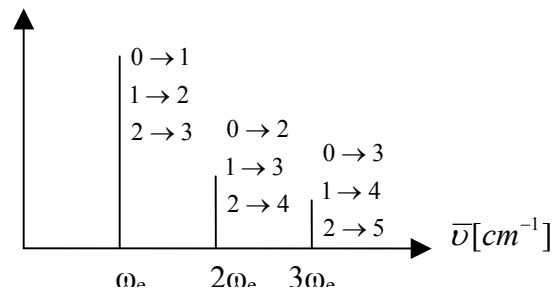
$\Delta \nu = \pm 1$  יפלו על אותו קו בספקטרום. ב-

*over tones*, היות והאוסילטור הרמוני אנו

מגלים כי  $\Delta \nu = 2$ , כלומר  $\bar{\nu} = 2\hbar \omega$ . אך

האוסילטור הוא לא הרמוני ולכן יש להכניס

תיקונים:



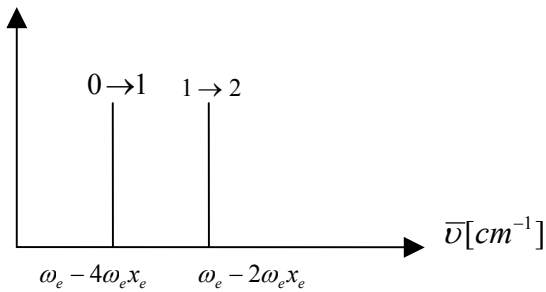
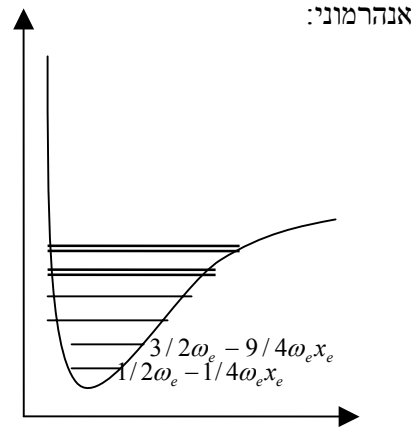
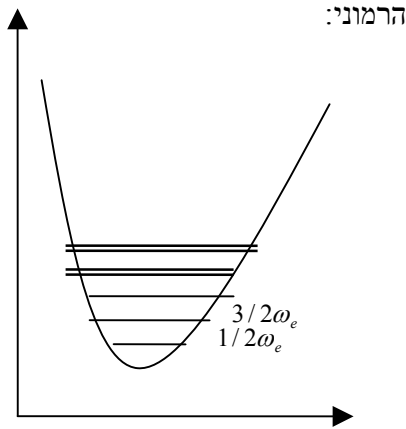
$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial R^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{24} \left( \frac{\partial^4 E}{\partial R^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4$$

כאשר אנו מוסיפים את שני האיברים הנוספים בטור לתורת הפרעות אנו מקבלים את התוצאה

הבאה עבור האנרגיה של המולקולה:

$$E_{\nu} = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 \quad [cm^{-1}]$$

בד"כ עבור ביטוי האנרגיה מתחשבים רק בשני האיברים הראשונים, ואת השלישי מזניחים. נראה כעת את תרשים האנרגיה עבור שני המצבים- הרמוני ואנהרמוני:

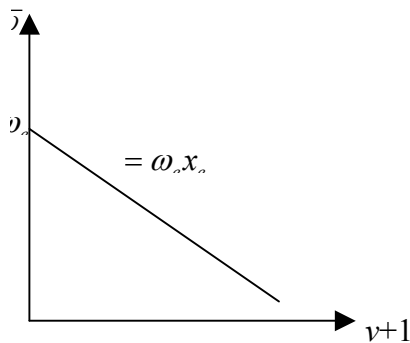


ניתן לראות כי המרווח בין הרמות עבור אוסילטור אנהרמוני הולך ומצטמצם ככל שעולים ברמה. ומכאן שהספקטרום עבור מערכת אנהרמונית תראה כך:  
 האוסילטור אנהרמוני עבור  $\Delta v = 1$  האנרגיה היא:  $E_{v+1} - E_v = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) = \bar{\nu}$

בסה"כ אנו מקבלים בספקטרום מספר מעברים כאשר המעבר הכי חזק יהיה המעבר  $0 \rightarrow 1$ , בד"כ במולקולות דו אטומיות לא רואים כלל את המעבר  $1 \rightarrow 2$ .

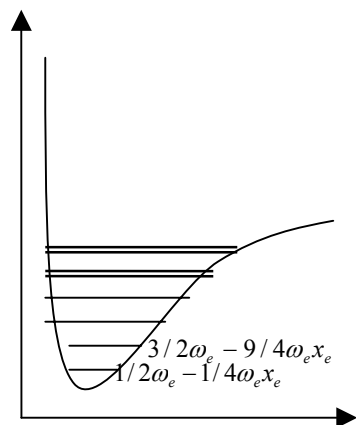
מהספקטרום הזה נוכל לחלץ את הקבועים ע"י בניית גרפים, כפי שעשינו בספקטרום ויברציה.

עבור ספקטרום זה נבנה גרף של הפרש האנרגיה  $\bar{\nu}$  כפונקציה של  $v+1$ , כאשר השיפוע המתקבל הוא:  $a = 2\omega_e x_e$ , ונקודת החיתוך עם ציר ה-Y נותן:  $b = \omega_e$ , וכך אנו מקבלים את ערכם של הקבועים מהספקטרום.



גם עבור ה- *over tones* אנו נקבל סטייה בתדירות של כל מעבר וניתן לעשות את אותו הגרף כדי לקבל את הקבועים.

### אנרגית דיסוסיאציה:



באוסילטור אנהרמוני בניגוד לאוסילטור הרמוני, יש מספר מצבים סופי עד שהמולקולה מתפרקת. כפי שניתן לראות בשרטוט. אם אנו מגיעים למצב בו שתי רמות אנרגיה הן בעלות אותה אנרגיה זה אומר שהגענו לרצף, כלומר הגענו לגבול האנרגיה- או המילים אחרות הגענו לאנרגית הדיסוסיאציה.

בתרגום למתמטיקה, אנו מחפשים את האנרגיה אשר מקיימת:

$$E_{v_d+1} = E_{v_d}$$

$$E_{v_d+1} - E_{v_d} = 0 \rightarrow \omega_e - 2\omega_e x_e (v_d + 1) = 0 \rightarrow v_d = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 \quad \text{כלומר:}$$

כך קיבלנו את הנוסחה שנותנת לנו כמה את מספר המצבים הוויברציוניים הקושרים של המולקולה. ככל שהפרמטר האנהרמוני גדול יותר ביחס ל-  $\omega_e$ , מספר המצבים קטן. נרצה לחשב את אנרגית הדיסוסיאציה של מולקולה:

$$E_{v_d} = D_e$$

$$E_v = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$$

נציב באנרגיה את  $v_d$ :

$$D_e = \omega_e \left( \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 + 1/2 \right) - \omega_e x_e \left( \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 + 1/2 \right)^2 = \omega_e \left( \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1/2 \right) - \omega_e x_e \left( \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1/2 \right)^2$$

את החצי אנו נוניח שכן לעומת מספר המצבים הוויברציוניים זהו מספר מאוד קטן ולכן:

$$D_e \approx \frac{\omega_e^2}{2\omega_e x_e} - \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$

ניקח לדוגמה את מולקולת *HCl* ונחשב עבורה את אנרגית הדיסוסיאציה כאשר אנו נתונים לנו ערכי הקבועים:

$$\omega_e = 2987.49 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 52.05 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_d = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 = 28 \rightarrow D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 42930 \text{ cm}^{-1}$$

הערך הניסיוני של אנרגיית הדיסוסיאציה של מולקולה זו הוא:  $D_e = 37225 \text{ cm}^{-1}$   
 כלומר יש סטייה של יותר מ-10% וזה קורה בגלל שלא לקחנו בחשבון עוד איברי תיקון. אם היינו מכניסים תיקונים נוספים היינו מתקרבים יותר ויותר לערך הניסיוני. הדבר היחיד שאנו מקבלים בוודאות עם מספר איברי התיקון המינימלי, הוא חסם עליון לאנרגיית הדיסוסיאציה של המולקולה.

### אכלוס הרמות:

אכלוס רמות הויברציה הולך כמו התפלגות בולצמן:  $P_v = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_v} = \frac{1}{Q} e^{-\beta \omega_e (v+1/2)}$

ניקח שוב לדוגמה את מולקולת  $HCl$  בטמפרטורה של  $300^0 \text{ K}$ . נחשב את יחס ההסתברויות של שתי הרמות הראשונות יחס זה יקבע לנו באופן יחסי כמה מולקולות יש לנו בכל רמה.

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta(E_1 - E_0)} = e^{-\beta \omega_e} = e^{-\omega_e / kT}$$

נציב את הערך התדירות של המולקולה  $\omega_e = 2987.49 \text{ cm}^{-1}$ :

$$\frac{P_1}{P_0} = \exp \left\{ - \frac{2987.49}{\frac{208}{300} \times 300} \right\} = e^{2987.49/208} \approx 10^{-6}$$

כלומר רק  $\frac{1}{10^6}$  מולקולות נמצאות ברמה 1. ואז המעבר  $2 \rightarrow 1$  יהיה פי מליון יותר חלש מזה של  $1 \rightarrow 0$ .

במולקולה שהתדירות שלה קטנה מאוד יש יותר מעברים  $1 \rightarrow 2$ . כדי לחלץ את  $\omega_e$  ואת  $\omega_e x_e$  מהספקטרום אנו זקוקים לפחות לשני מעברים. אך מעברים בין 1 ל-2 וגבוהים יותר לא נראים בספקטרום, ואז נשאלת השאלה איך, אם כך, מחלצים מידע מהספקטרום. הרעיון הוא להשתמש במידע שניתן לחלץ מה- *over tones*, שגם עבורם אנו מקבלים מעבר אחד. ואז אנו מקבלים למעשה שתי משוואות עם שני נעלמים:

$$E_1 - E_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e = \bar{\nu}_1$$

$$E_2 - E_0 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e = \bar{\nu}_2$$

בהנחה שלא ניתן למדוד את המעברים  $1 \rightarrow 2$  וגם לא את המעברים ב- *over tones* כי הם חלשים מידי, משתמשים באפקט האיזוטופי.

**האפקט האיזוטופי:**

עבור שני איזוטופים אנו מקבלים שני ספקטרומים שונים אשר כל אחד מהם עונה על המשוואות המתאימות לו. ואז אנו מקבלים 4 נעלמים, (את  $\omega_e$  ואת  $\omega_e x_e$  עבור כל מולקולה) עם שני מעברים:

$$\omega_e^{(1)} - 2\omega_e x_e^{(1)} \quad ; \quad \omega_e^{(2)} - 2\omega_e x_e^{(2)}$$

$$k^{(1)} = \left( \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2} \right)_{R_e} = k^{(2)} \quad \text{ידוע לנו שיש קשר בין תדירויות המולקולות:}$$

$$\mu^{(1)} (\omega^{(1)})^2 = \mu^{(2)} (\omega^{(2)})^2 \quad \text{כלומר שני קבועי הקפיץ של המולקולות שווים. ומכאן:}$$

$$\frac{\omega_e^{(1)}}{\omega_e^{(2)}} = \frac{\mu^{(2)}}{\mu^{(1)}} \quad \text{כך חילצנו משוואה נוספת:}$$

קיים גם קשר בין האיבר  $\omega_e x_e$  של שתי המולקולות. נזכור כי משטח הפוטנציאל לא משתנה ולכן:

$$D_e^1 = D_e^2$$

נציב את הביטוי המלא של אנרגיית הדיסוסיאציה:

$$\frac{(\omega_e^{(1)})^2}{4\omega_e x_e^{(1)}} = \frac{(\omega_e^{(2)})^2}{4\omega_e x_e^{(2)}} \rightarrow \frac{(\omega_e^{(1)})^2}{(\omega_e^{(2)})^2} = \frac{4\omega_e x_e^{(1)}}{4\omega_e x_e^{(2)}} = \frac{\mu^{(2)}}{\mu^{(1)}}$$

כך קיבלנו 4 משוואות עם 4 נעלמים שקל לפתור.