بسم ا... الرحمن الرحیم

تعیین ساختار مولکولی در اثر گذار پیچشی در مولکولهایی با دوران داخلی

بوسیلهٔ

بهروز واثقی

پایان نامه

ارائه شده به دانشکده تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیتهای
تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشتهٔ

فیزیک کاربردی

از

دانشگاه شیراز

شیراز ، ایران

015537

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه : عالی

امضاء اعضاء کمیتهٔ پایان نامه :

دکتر حمید نادگران ، استادیار بخش فیزیک(رئیس کمیته) .....

دکتر محمود مرادی ، دانشیار بخش فیزیک .....

دکتر محمد مهدی گلشن ، استادیار بخش فیزیک .....

دکتر عبد الناصر ذاکری ، استادیار بخش فیزیک .....

شهریورماه ۱۳۸۰

۳۸۸۷۰

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که

برایم معلمانی دلسوز و بهترین یارانم در زندگی بوده اند

۳۸۸۷۰

سپاسگزاری

خدا را شکر می کنم که به من توفیق داد تا بتوانم دورهٔ کارشناسی ارشد را با موفقیت به اتمام برسانم و این موفقیت را مدیون کسانی هستم که همواره مرا در این راه یاری رسانده اند .
در اینجا از زحمات و راهنمایی های استاد گرامی جناب آقای دکتر نادگران که مسئولیت هدایت این پایان نامه را به عهده داشته اند و از اعضای محترم کمیته پایان نامه جناب آقای دکتر گلشن ، جناب آقای دکتر مرادی ، جناب آقای دکتر ذاکری و نیز نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر دهقانی سپاسگزاری می نمایم .
در ضمن از مساعدت دیگر اساتید محترم و کارکنان بخش فیزیک نیز تشکر می کنم .

چکیده

تعیین ساختار مولکولی در اثر گذار پیچشی درمولکولهایی با دوران داخلی

توسط

بهروز واثقی

مولکولهایی با دوران داخلی گروهی از مولکولها هستند که در آنها علاوه بر دوران کلی مولکول یک دوران داخلی نیز به نام پیچش(Torsion) وجود دارد که با بر همکنش با دوران کلی باعث پیچیدگی خطوط طیفی می شود .با بررسی طیف مایکروویو چنین مولکولهایی می توانیم خصوصیات آنها را به دست آوریم .

با استفاده از داده های طیف نگاری و تعیین هامیلتونی می توانیم پارامترهای مولکولی را حساب کنیم و با استفاده از این پارامترها به تعیین ساختار این مولکولها بپردازیم .از آنجا که در اثر گذارهای دورانی پیچشی ممان اینرسی این مولکولها تغییر می کند بنابراین ساختار آنها نیز دستخوش تغییر می شود و لذا محاسبه این تغییرات و روش آن اهمیت بسزایی دارد .

استالدئید از جمله مولکولهایی است که دارای یک گروه دوران کننده داخلی است و ما در این تحقیق با استفاده از پارامترهای محاسبه شده برای این مولکول به تعیین ساختار و نیز تغییر در ساختار آن در اثر گذار پیچشی از تراز v=0 به v=1 می پردازیم .

فهرست

عنوان **صفحه**

فهرست جداول ز
فهرست شکل ها ح
فصل اول : مقدمه ۱
۱-۱ تاریخچه ۴
۱-۲ اهداف این پژوهش ۶
فصل دوم : روش تعیین و محاسبه پارامترهای مولکولی ۹
۲-۱ مقدمه ۹
۲-۲ پتانسیل داخلی ۱۰
۲-۲-۱ انرژی پتانسیل ۱۱
۲-۳ دستگاههای مختصات ۱۲
۲-۳-۱ دستگاه مختصات PAM ۱۳
۲-۳-۲ دستگاه مختصات RAM ۱۵
۲-۳-۳ دستگاه مختصات IAM ۱۸
۲-۳-۴ مقایسه دستگاههای مختصاتRAM,PAM,IAM ۲۰
۲-۴ جوابهای هامیلتونی و حل معادله حرکت پیچشی ۲۱
۲-۴-۱ حل معادله حرکت پیچشی ۲۲
۲-۴-۲ ماتریس هامیلتونی ۲۴
۲-۵ روش محاسبه پارامترهای مولکولی ۲۶
فصل سوم : تغییرات ساختار مولکولی در مولکولهایی با دوران داخلی ۲۷
۳-۱ مقدمه ۲۷
۳-۲ روش محاسبه تغییرات ساختار مولکولی ۲۸
۳-۳ ممان اینرسی ها و پارامترهای مولکولی ۳۴
۳-۳-۱ روش اول : استفاده از پارامترهای تک
برازش کلی ۳۵

فهرست

عنوان **صفحه**

۳-۳-۲ استفاده از پارامترهای تک برازش تک ترازی ۳۷

فصل چهارم : بررسی تغییرات ساختار مولکول استالدئید در اثر گذار پیچشی از تراز (v=0) به تراز(v=1) ۴۰

۴-۱ مقدمه ۴۰

۴-۲ پارامترها و اپراتورهای هامیلتونی مولکول استالدئید ۴۱

۴-۲-۱ علائم و نشانه ها ۴۱

۴-۳ مشخصات مولکول استالدئید ۴۶

۴-۴ تغییرات ساختار مولکول استالدئید ۵۲

فصل پنجم : بحث و نتیجه گیری ۵۷

۵-۱ مقدمه ۵۷

۵-۲ نتیجه گیری ۵۷

۵-۳ گامهای بعدی ۶۰

پیوست الف : طریقه محاسبه ضرایب فوریه ۶۱

مراجع ۶۹

فهرست جداول

جدول **صفحه**

جدول(۲-۱) : ارتفاع سد پتانسیل برای مولکولهای مختلف ۱۱

جدول(۴-۱) : اپراتورها و پارامترهای دورانی پیچشی مولکول استالدئید ۴۳

جدول(۴-۲) : مشخصات کلی مولکول استالدئید ۴۷

جدول(۴-۳) : پارامترهای بهینه مولکول استالدئید در زیر تراز ترکیبی0E+0A ۴۸

جدول(۴-۴) : پارامترهای بهینه مولکول استالدئید در زیر تراز ترکیبی1E+1A ۴۹

جدول(۴-۵) : ممان اینرسی مولکول استالدئید در تراز پیچشی v=0 ۵۰

جدول(۴-۶) : ممان اینرسی مولکول استالدئید در تراز پیچشی v=1 ۵۱

جدول(۴-۷) : تغییرات ممان اینرسی در گذار از تراز v=0 به v=1 ۵۱

جدول(۴-۸) : مقادیر M,N,L ۵۵

جدول(۴-۹) : تغییرات مؤلفه های پیوندی و زوایای مولکول استالدئید ۵۵

جدول(۴-۱۰) : تغییرات مؤلفه های پیوندی و زوایای مولکول استالدئید ۵۶

جدول(۴-۱۱) : تغییرات گروه متیل ۵۶

جدول(A-۱) : مقادیر ضرایب فوریه برای ممان اینرسی هایی که شامل B^2+D^2 هستند ۶۳

جدول(A-۲) : مقادیر ضرایب فوریه برای ممان اینرسی هایی که شامل $AB-D^2$ هستند ۶۴

فهرست شکل ها

شکل **صفحه**

شکل(۱-۱) : مولکولهای مختلف ۳
شکل(۲-۱) : ترازهای انرژی دوران کننده داخلی ۱۲
شکل(۲-۲) : جهت گیری محورهای Y در دو حالت PAM,RAM در مولکول استالدئید ۱۷
شکل(۳-۱) : ترازهای انرژی چرخشی برای دو حالت پیچشی ۲۸
شکل(۳-۲) : مولکول استالدئید و محورهای a,b ۳۰

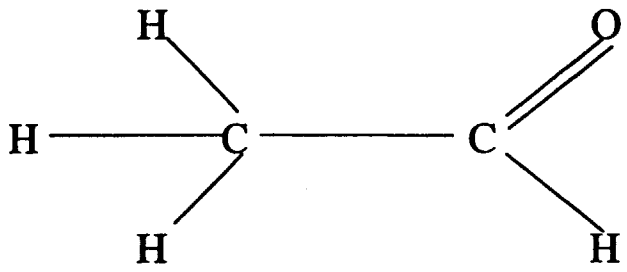
فصل اول

مقدمه

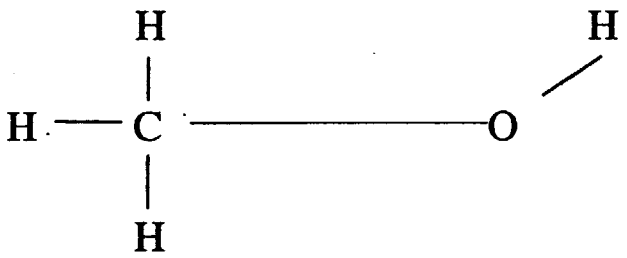
از طیف نگاری مایکروویو همواره به عنوان ابزاری مفید برای بررسی طیف دورانی مولکولهایی که شامل دوران داخلی می شوند استفاده می شود.[۱]
از آنجا که فضای بین ستاره ای مملو از مولکولهایی از این قبیل است و علاوه بر این از آنجا که ترکیبات این مو لکولها در مواد نفتی و نیز طراحی لیزرهای مو لکولی و.... نقش عمده ای دارند بنابراین با مطالعه و تحقیق پیرامون این گونه مو لکولها می توانیم با شرایط کهکشان و ستاره ها آشنا شده و نیز استفاده بهینه ای از ترکیبات آنها در صنعت داشته باشیم.
به طور کلی طیف سنجی در ناحیه ریز موج مربوط به چرخش مولکولها میباشد . از آنجا که هر مولکول شامل سه محور اصلی دوران می باشد از این رو با توجه به شکل مولکول و نیز ممان اینرسی حول محورهای دوران اصلی مو لکولها را به سه قسمت عمده تقسیم می کنند :

الف) مو لکولهای خطی مانند :HCL (کلرید هیدروژن)
ب) مو لکولهای فرفره ای متقارن مانند : CH_3F (متیل فلوراید)
ج) مولکولهای کروی مانند : CH_4 (متان)
د)مو لکولهای فرفره ای نا متقارن مانند : $CH_2=CHCL$ (وینیل کلرید)

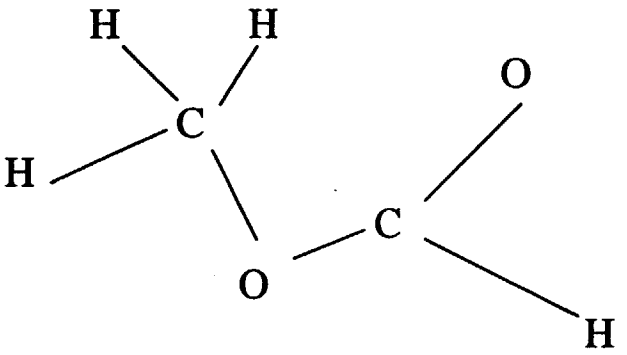
مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران



استالدئید



متانول



متیل فرمیت

شکل(۱-۱)

در برخی از این گونه مولکولها علاوه بر دوران ذکر شده ،مو لکـول دارای یـک دوران داخی نیز می باشد و از آنجا که گروه دوران کننده داخلی تحـت تـاثیر یک پتانسیل تناوبی به شکل :

$$V(\alpha)=\frac{V_3}{2}(1-COS3\alpha)+\frac{V_6}{2}(1-COS6\alpha)$$

قرار دارد دوران آن به عنوان یک پیچش(Torsion) در نظر گرفته می شود کـه با بر همکنش با حرکت دوران کلی مو لکول باعث پیچیدگی در خطوط طیفی دورانی می شود.

از جمله مولکولهایی که دارای دوران داخلی می باشند میتوان از مو لکولهای : آلدئید استیک (استالدئید)(CH_3CHO) ، متانول(CH_3OH) و متیل فرمیت (CH_3COOH) نام برد که در شکل (۱-۱) ساختار این مولکولـها ترسـیم شـده است.

۱-۱ تاریخچه

مطالعه طیف دورانی مولکولهایی که دوران داخلی دارند اهمیت زیادی در طیف سنجی مایکروویو دارد و می تواند حاوی اطلاعات مفیدی درباره دینامیک مولکول باشد.

برای اولین بار دنیسن (Dennison) ،بورکهارد(Burkhard) و نیلسن(Nilsen) با استفاده از یک هامیلتونی ، که در آن بر همکنش بین دوران داخلی و دوران کلی مو لکول در نظر گرفته شده بود به بحث پیرامون مو لکولهایی از این قبیل پرداختند که بعدها کار آنها بوسیله کیرتمن (Kirtman)،توسعه پیدا کرد.

علاوه بر این لین(Lin) ، وسوالن(Swalen) [۱] ، از جمله اولین کسانی بودند که شرح مبسوطی بر مساله دوران داخلی برای مو لکولهای متقارن و نا متقارن در سال ۱۹۵۹نوشتند ، آنها همچنین از نظریه های موجود تا آن زمان برای محاسبه ارتفاع سد پتانسیل بعضی از مو لکولها استفاده کردند.

از زمان اولین کارهای لین و کیلب(Kilb) [۲] ، در سال ۱۹۵۶ با فرکانسهایی از مرتبه GH_z ۴۰ تا هم اکنون تعداد زیادی از محققان به بررسی طیف مایکروویو مو لکول استالدئید پرداخته اند.

استالدئید برای اولین بار در سال ۱۹۵۷ توسط کیلب به طور مشروح در فرکانسهای بالای GH_z ۴۰ مورد بررسی قرار گرفت ، علاوه بر این برای نخستین بار در سال ۱۹۵۹ ، کرل (Curl) ، طیف مایکروویو متیل فرمیت را اندازه گیری نمود و با تحلیل ۲۹ خط طیفی در محدوده فرکانسی GH_z ۸-۳۰ و استفاده از مطالعات ایزوتوپی ، ساختار مو لکولی متیل فرمیت را بررسی نمود.

در سال ۱۹۷۰ ، وودز (Woods) ، و ساتر (Souter) ، طیف زیر قرمز استالدئید را بررسی کردند و داده های خود را با خطوط طیفی دورانی قبلی مخلوط کردند تا بتوانند پتانسیل چرخشی را تجزیه و تحلیل نمایند.

درسال ۱۹۷۶ طیف چرخشی به دو طریق توسط باودر (Bauder) ، و همکارانش گسترش پیدا کرد . باودر طیف چرخشی را برای فرکانسهایی تا مرتبه GH_z ۱۲۰ اندازه گیری کرد و با تغییر روش وودز توانست خطوط طیفی را تا فرکانس GH_z ۲۵۰ پیش بینی نماید .

علاوه بر این گانتراد (Gunthrad) ،و باودر توانستند داده هایی با فرکانس کم که مربوط به اولین چند تراز پیچشی (Torsional States) می شد را نیز اندازه گیری و تحلیل نمایند. از تجزیه و تحلیل این داده ها آنها علاوه بر کسب اطلاعاتی در مورد حرکت پیچشی به تغییر ساختار مو لکولها در اثر گذارهای دورانی داخلی نیز پی بردندکه محاسبات آنها تا مرتبه اول اختلال مانند محاسبات کیرتمن بود .

در مورد مو لکولهایی با دوران داخلی در سال ۱۹۸۴ هربست(Herbst) ، [۳] اندازه گیری و تحلیل خطوط میلیمتری و زیر میلیمتری طیف دورانی متانول و متیل مرکاپتان را که از جمله دوران کننده های داخلی هستند ، بر اساس روش IAM انجام داد . این روش حالت تعمیم یافته نظریه ای بود که توسط لیز (Lees) ، و بیکر(Baker) ، در سال ۱۹۶۸ بر اساس تحقیقات بورکهارد(Burkhard) ،و دنیسن در سال ۱۹۵۱ ، [۴] ، وکرتمن در سال ۱۹۶۴ ارایه شده بود.

در سال ۱۹۸۶ ، لیانگ (Liang) ، توانست با برازش ۵۶۲ خط از ترازهای $v_t=0$ ، $v_t=1$ ، $K \le 10, J \le 12$ و استفاده از دستگاه مختصات IAM به بررسی و تحلیل مو لکول استالدئید بپردازد ، که در تجزیه و تحلیل او عموما از روشهای کیرتمن ، لیز و بیکر استفاده شده است[۵] .

یکی از دستاوردهای مهم لیانگ این بود که او توانست بررسی کند که آیا نتایج برازش نظری با دقت آزمایشگاهی سازگاری دارند یا نه.در محاسباتی که او برای داده های مایکروویو انجام دادمقدار انحراف از جذر میانگین مربعی (rms Deviation) برای یک برازش کلی (Global Fit) ، با ترازهای پیچشی $v_t=0$

و $v_t=1$ و نیز یک برازش یگانه (Single Fit) برای تراز پیچشی $v_t=0$ را به ترتیب MH_z ۰/ ۶۹ و ۰/۲۷MHz محاسبه نمود .

در سال ۱۹۸۷ ، میس (Mase) ، از یک برازش گزارش داد که در آن با استفاده از داده های قدیم و جدید توانسته بود به انحراف از جذر میانگین مربعی برابر با MH_z ۰/۱۳ برای ترازهای A و E و در دستگاه مختصات IAM دست پیدا کند .

در ادامه کار بر روی مو لکول استالدئید در سال ۱۹۹۰ دو دانشمند به نامهای هرمان (Herman) و مک کلر(Mc Kellar) اقدام به یک تحلیل دقیق برای بررسی تراز اصلی پیچش مولکول در دستگاه مختصات IAM ، و بدون جداسازی ترازهای A و E نمودند.آنها با استفاده از تحلیل ۲۱۴ خط زیر قرمز مولکول استالدئید که با دقت زیاد انتخاب شده و نیز ناشی از گذار از تراز $1 \rightarrow 0$ پیچشی بودند توانستند به انحراف از جذر میانگین مربعی برابر با (۰/ ۰۰۰۳۵ Cm^{-1}) دست پیدا کنند[۶] .

۱-۲ اهداف این پژوهش

پیشرفت سریع علم و دانش همواره موجب دگرگونی در یافته های قبلی و تغییر و تحول در آنها بوده است . یکی از شاخه های علم فیزیک که از این قاعده مستثنی نمی باشد طیف نگاری است .با تحول در تکنولوژی و پیشرفت علم اپتیک هر روزه طیف نگارهایی با کیفیت و قدرت تفکیک بالاتر یه بازار عرضه می شود که این خود موجب می شود نظریه هایی که با استفاده از این داده های طیف نگاری بیان شده است هر روزه تکامل یابند .

بررسی و تعیین ساختار مولکولها نیز از ابتدای تاریخ طیف نگاری همواره مورد توجه محققان و دانشمندان بوده است و نظریه هایی که در این زمینه نگاشته شده همواره دچار تحول و تغییر شده است .بررسی مولکولهایی که شامل دوران داخلی می شوند از جمله موضوعاتی است که توجه خاص محققان را

به خود جلب نموده است و نظریه های بسیاری در این زمینه وضع شده است در این تحقیق سعی شده است با توجه به کارهای انجام شده در این زمینه اهداف زیر برآورده شوند :

الف) معرفی پارامترهای مولکولی و روش کلی محاسبه این پارامترها
ب) بررسی ساختار مولکولهایی که شامل دوران داخلی می شوند
ج) بررسی گذارهای دورانی برای مولکولهایی با دوران داخلی
د) بررسی تغییر ساختار مولکولهایی با دوران داخلی
ه) روش تعیین تغییر در ساختار مولکولهایی با دوران داخلی در اثر گذار پیچشی
و) تعیین تغییرات ساختار مولکول استالدئید در اثرگذار پیچشی از تراز ($\upsilon=0$) به تراز ($\upsilon=1$)

بنابراین برای نیل به اهداف بالا این تحقیق در پنج فصل گردآوری گردیده است که خلاصه آنها به قرار زیر می باشد :

۱- در فصل اول مقدمه و تاریخچه برای آشنایی کلی با پژوهش و نیز روند پیشرفت و آشنایی با افرادی که در این زمینه فعالیت کرده اند نگاشته شده است .
۲- در فصل دوم با توجه به نیازی که در استفاده از پارامترهای مولکولی بود به معرفی این پارامترها و نیز روش محاسبه و تعیین آنها پرداخته شده است .
۳- در فصل سوم با استفاده از پارامترهای معرفی شده در فصل دوم به چگونگی محاسبه ممان اینرسی مولکولهایی که شامل دوران داخلی می شوند و نیز بررسی تغییرات ساختار این مولکولها در اثر گذارهای پیچشی پرداخته شده است .