

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی به فاصله‌ی بین هسته‌ای برای انتقالات
الکترونی $K \rightarrow \Pi^*$ مولکول‌های O_2 و CO و طیف فوتوالکترون لایه-K
مولکول O_2

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

زهرا سیاه پوش

استاد راهنما

دکتر حسین فرخ پور

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از
تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

۱۳۸۸



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک خانم زهرا سیاه پوش

تحت عنوان

بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی به فاصله‌ی بین هسته‌ای برای انتقالات

الکترونی $K \rightarrow \Pi^*$ مولکول های O_2 و CO و طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول O_2

در تاریخ ۱۲ دی ۱۳۸۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| دکتر حسین فرخ پور | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر محمود تبریزچی | ۲- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر فرهاد حدادزاده | ۳- استاد داور |
| دکتر سید جواد هاشمی فر | ۴- استاد داور |
| دکتر بیژن نجفی | سرپرست تحصیلات تکمیلی |

تشر و قدر دانی:

سپاس فراوان پروردگار پاک را که مرا یاری داد تا بیاموزم آنچه را که نمی دانم. پروردگارا، یاریم ده تا یاد دهم آنچه را که آموخته ام.

از پدر و مادر مهربانم که بهترین دوستانم هستند، از خواهر مهربان و برادران عزیزم که همواره برای رسیدن به اهدافم مرا یاری می کنند، قدردانی می کنم.

از استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر فرخ پور و استاد ارجمند جناب آقای دکتر تبریزی که مشاوره‌ی این پایان نامه را عهده دار بودند، سپاسگذارم. از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر حدادزاده و جناب آقای دکتر هاشمی فر که زحمت مطالعه دقیق و داوری این پایان نامه را به عهده داشتند، سپاسگذارم.

از سایر اساتید، معلمان و دوستانم که بر آگاهی، شناخت و شادی‌ام در زندگی افزودند، قدردانی می کنم. امیدوارم توانسته باشم قدمی صادقانه، هر چند کوچک در راستای کسب علم بردارم.

تقدیم به:

پدر گرامی و مادر مهربانم

تقدیم به:

اساتید فرزانه‌ام در گرایش شیمی فیزیک و شیمی معدنی

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست شکل ها.....	یازده
فهرست جدول ها.....	سیزده
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه ای بر مکانیک کوانتومی و طیف سنجی	
۱-۱ مقدمه ای بر مکانیک کوانتومی	۲
۲-۱ ذره و موج.....	۳
۳-۱ اصل عدم قطعیت	۳
۴-۱ معادله ی شرودینگر.....	۳
۴-۱-۱ معادله ی شرودینگر وابسته به زمان	۳
۴-۱-۲ معادله ی شرودینگر مستقل از زمان	۴
۵-۱ معادله ی شرودینگر مولکول های دو اتمی و تقریب بورن-اپنهايمر.....	۴
۶-۱ معادله ی شرودینگر الکترونی مولکول های دو اتمی.....	۵
۷-۱ معادله ی شرودینگر هسته ای مولکول های دو اتمی	۶
۱-۷-۱ حرکت چرخشی	۶
۲-۷-۱ حرکت ارتعاشی	۷
۸-۱ مقدمه ای بر ساختار الکترونی اتم ها و مولکول های دو اتمی	۹
۱-۸-۱ ساختار الکترونی اتم ها.....	۹
۲-۸-۱ ساختار الکترونی مولکول های دو اتمی.....	۱۱
۹-۱ طیف های الکترونی مولکول های دو اتمی	۱۴
۱-۹-۱ قواعد انتخاب در طیف سنجی الکترونی.....	۱۵
۲-۹-۱ ساختار درشت ارتعاشی : تسلسل ها	۱۵
۳-۹-۱ اصل فرانک - کاندون و تقریب کاندون.....	۱۶
۴-۹-۱ تقریب r-centroid.....	۲۰
۱۰-۱ طیف سنجی فوتو الکترون.....	۲۰
۱-۱۰-۱ دستگاهوری عمومی طیف سنجی فوتو الکترون.....	۲۲
۲-۱۰-۱ قوانین انتخاب در طیف سنجی فوتو الکترون	۲۲
۳-۱۰-۱ معرفی تابش سینکروترون	۲۳
۱۱-۱ انرژی یونش بی دررو و عمودی	۲۴
۱۲-۱ تعیین طول پیوند به کمک محاسبه ی ضرایب فرانک-کاندون	۲۵

فصل دوم: محاسبه ی شدت انتقالات ارتعاشی - الکترونی

- ۱-۲ برنامه های محاسبه ی ضرایب فرانک-کاندون ۲۷
- ۱-۱-۲ برنامه ی الف ۲۷
- ۲-۱-۲ برنامه ی ب ۳۰
- ۲-۲ مقایسه ی ضرایب فرانک-کاندون محاسبه شده به کمک برنامه ی الف با برنامه ی ب ۳۱
- ۳-۲ مروری بر کارهای مشابه ۳۵

فصل سوم: بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی به فاصله ی بین هسته ای

- ۱-۳ ساختار الکترونی مولکول اکسیژن ۳۸
- ۲-۳ ساختار الکترونی مولکول مونواکسید کربن ۳۹

۳-۳ بررسی تابعیت انتقال الکترونی به فاصله ی بین هسته ای برای انتقالات الکترونی O_2 مولکول $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Pi_u$ و

- CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ۳۹
- ۱-۳-۳ مقدمه ۳۹
- ۲-۳-۳ تجزیه و تحلیل طیف های الکترونی مربوط به انتقال $K-\Pi^*$ مولکول های O_2 و CO ۴۲
- ۳-۳-۳ تجزیه و تحلیل شکل پیک های مربوط به انتقالات ارتعاشی-الکترونی ۴۳
- ۴-۳-۳ تجزیه و تحلیل طیف های الکترونی با استفاده از تابع ویگت ۴۵
- ۵-۳-۳ شرح روش کلی تطبیق طیف های الکترونی ۴۶
- ۴-۳-۳ طیف الکترونی مربوط به انتقال O_2 مولکول $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Pi_u$ ۴۷
- ۱-۴-۳ تطبیق طیف الکترونی مربوط به انتقال O_2 مولکول $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Pi_u$ با تابع ویگت ۴۷
- ۲-۴-۳ محاسبه ی ضرایب فرانک-کاندون برای انتقال الکترونی O_2 مولکول $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Pi_u$ ۴۸
- ۵-۳-۳ طیف الکترونی مربوط به انتقال CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ۵۰
- ۱-۵-۳ تطبیق طیف الکترونی مربوط به انتقال CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ با تابع ویگت ۵۰
- ۲-۵-۳ محاسبه ی ضرایب فرانک-کاندون برای انتقال الکترونی CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ۵۴
- ۶-۳ بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی جهش CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ به فاصله ی بین هسته ای ۵۵
- ۱-۶-۳ شرحی بر الگوریتم لونبرگ-مارکارد ۵۶
- ۲-۶-۳ شبیه سازی طیف الکترونی مربوط به انتقال الکترونی CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ با تابع توزیع گوسین ۵۷
- ۳-۶-۳ روش محاسبه ی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای جهش CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ۵۹
- ۴-۶-۳ نتیجه گیری حاصل از بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای جهش CO مولکول $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ۶۰
- ۷-۳ طیف سنجی فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن با حد تفکیک بالادر حالت الکترونی $^3\Sigma_g^-$ ۶۲
- ۸-۳ تجزیه و تحلیل طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن با در نظر گرفتن برهم کنش بین فوتوالکترون با الکترون اوژه متعاقب آن ۶۲
- ۱-۸-۳ نتایج تجزیه و تحلیل طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن با در نظر گرفتن برهمکنش PCI ۶۵

۹-۳	شبه سازی انتقال الکترونی $^4\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ با استفاده از نتایج حاصل از برنامه ی تطبیق طیف.....	۶۷
۱۰-۳	بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای انتقال الکترونی $^4\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ مربوط به طیف فوتوالکترون لایه-K اکسیژن	۶۷
۱-۱۰-۳	نتیجه گیری حاصل از بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای جهش $^4\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ مربوط به طیف فوتوالکترون لایه-K اکسیژن.....	۶۹
۱۱-۳	شبه سازی انتقال الکترونی $^2\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ با استفاده از نتایج حاصل از برنامه ی تطبیق طیف.....	۶۹
۱۲-۳	بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای انتقال الکترونی $^2\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ مربوط به طیف فوتوالکترون لایه-K اکسیژن	۷۰
۱-۱۲-۳	نتیجه گیری حاصل از بررسی تابعیت ممان انتقال الکترونی برای جهش $^2\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ مربوط به طیف فوتوالکترون لایه-K اکسیژن.....	۷۱
۱۳-۳	مقایسه نتایج به دست آمده برای فاصله ی تعادلی پیوند مربوط به حالات الکترونی $O_2^+(^2\Sigma^-)$ و $O_2^+(^4\Sigma^-)$ در این پژوهش نسبت به مرجع [۹].....	۷۲
۷۴	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.....	۷۴
۷۶	پیوست ها.....	۷۶
۸۵	مراجع.....	۸۵
۸۷	چکیده(abstract).....	۸۷

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۱) مختصات R, θ, φ برای حرکت هسته ای درونی در یک مولکول دو اتمی ۷
- شکل (۲-۱) مقایسه تقریب نوسانگر هماهنگ با منحنی واقعی مربوط به انرژی الکترونی $E_e(R)$ ۸
- شکل (۳-۱) نمودار تراز انرژی اربیتال مولکولی، مولکول های جور هسته ۱۲
- شکل (۴-۱) تسلسل های ارتعاشی در طیف الکترونی یک مولکول دو اتمی ۱۶
- شکل (۵-۱) نمایش بیان کلاسیکی اصل فرانک-کاندون برای حالات الکترونی با $r'e > r''e$ ۱۷
- شکل (۶-۱) انتقال ارتعاشی بین دو حالت الکترونی متفاوت با $r' > r''$. ناحیه ی محدود به دو خط ممتد ناحیه ی فرانک-کاندون است ۱۹
- شکل (۷-۱) نمایش دیاگرامی (الف) طیف سنجی فوتوالکترون فرابنفش (UPS) و (ب) طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ۲۱
- شکل (۸-۱) اجزای اصلی یک طیف سنج فوتوالکترون ۲۲
- شکل (۹-۱) طرح ساده ای از حلقه ی ذخیره ی الکترون ۲۵
- شکل (۱-۳) طیف الکترونی مربوط به انتقال ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Pi_u$ مولکول O_2 [۲۳] ۴۰
- شکل (۲-۳) طیف الکترونی مربوط به انتقال الکترونی ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ مولکول CO [۲۳] ۴۰
- شکل (۳-۳) طیف تجربی مربوط به انتقال الکترونی ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Pi_u$ مولکول O_2 که با دایره و طیف حاصل از برنامه ی تطبیق با خط نشان داده شده است. ۴۷
- شکل (۴-۳) مقایسه شدت های نسبی تجربی با شدت های نسبی نظری برای انتقال الکترونی $O_2 ({}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Pi_u)$ ۵۰
- شکل (۵-۳) طیف تجربی مربوط به انتقال الکترونی ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ مولکول CO که با دایره و طیف حاصل از برنامه ی تطبیق با خط نشان داده شده است. ۵۱
- شکل (۶-۳) مقایسه شدت های نسبی تجربی با شدت های نسبی نظری برای انتقال الکترونی $CO ({}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi)$ ۵۳
- شکل (۷-۳) طیف الکترونی شبیه سازی شده برای انتقال الکترونی ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ مولکول CO با در نظر گرفتن تابع توزیع گوسین ۵۷
- شکل (۸-۳) طیف الکترونی شبیه سازی شده برای انتقال الکترونی ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ مولکول CO با در نظر گرفتن تابع توزیع گوسین برای هر انتقال ارتعاشی-الکترونی با دایره و طیف حاصل از برنامه ی تطبیق با در نظر گرفتن تقریب کاندون با خط نشان داده شده است. ۵۹
- شکل (۹-۳) طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن؛ انتقال الکترونی مربوط به هر پیک در شکل نشان داده شده است ... ۶۲
- شکل (۱۰-۳) فرآیند جدا کردن الکترون از اربیتال های داخلی و آزاد شدن الکترون اوژه ۶۳
- شکل (۱۱-۳) طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن با و طیف حاصل از برنامه ی تطبیق با خط نشان داده شده است. در شکل جدایی شکل جدایی میان دو حالت $({}^2\Sigma_g^-, {}^2\Sigma_u^-)$ قابل مشاهده است در حالی که جدایی میان دو حالت $({}^2\Sigma_g^-, {}^2\Sigma_u^-)$ قابل تشخیص نیست ۶۶
- شکل (۱۲-۳) طیف فوتوالکترون شبیه سازی شده برای انتقال الکترونی $X {}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^4\Sigma^-$ تنها با در نظر گرفتن تابع استراتن ۶۷

شکل (۳-۱۳) طیف فوتوالکترون شبیه سازی شده برای انتقال الکترونی $\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ تنها با در نظر گرفتن تابع استراتن .. ۷۰

فهرست جدول ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۲	جدول (۱-۲) پارامترهای طیف سنجی مربوط به حالات الکترونی پایه و برانگیخته انتقالات $O_2(X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^3\Sigma_g^+)$ ، $NO(X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+)$ و $N_2(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)$ ، $N_2(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)$ ، $O_2^+(X^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u)$
۳۳	جدول (۲-۲) ضرایب فرانک-کاندون (FCFs) محاسبه شده برای انتقال $O_2(X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^3\Sigma_g^+)$
۳۳	جدول (۳-۲) ضرایب فرانک-کاندون (FCFs) محاسبه شده برای انتقال $O_2^+(X^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u)$
۳۴	جدول (۴-۲) ضرایب فرانک-کاندون (FCFs) محاسبه شده برای انتقال $N_2(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)$
۳۴	جدول (۵-۲) ضرایب فرانک-کاندون (FCFs) محاسبه شده برای انتقال $N_2^+(X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma)$
۳۵	جدول (۶-۲) ضرایب فرانک-کاندون (FCFs) محاسبه شده برای انتقال $NO(X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+)$
۴۲	جدول (۱-۳): پارامترهای طیف سنجی گزارش شده در مرجع [۲۳] برای حالت الکترونی $O_2(^3\Pi_u)$
۴۲	جدول (۲-۳) پارامترهای طیف سنجی گزارش شده در مرجع [۲۳] برای حالت الکترونی $CO(^1\Pi)$
۴۸	جدول (۳-۳) پارامترهای طیف سنجی محاسبه شده برای حالت الکترونی $O_2(^3\Pi_u)$
۴۸	جدول (۴-۳) پارامترهای طیف سنجی استفاده شده در محاسبه ضرایب فرانک-کاندون انتقال الکترونی $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Pi_u$
۴۹	جدول (۵-۳) شدت های نسبی تجربی و نظری انتقالات و همچنین نسبت بین مقادیر تجربی و نظری
۵۱	جدول (۶-۳) پارامترهای طیف سنجی محاسبه شده برای حالت الکترونی $CO(^1\Pi)$
۵۲	جدول (۷-۳) پارامترهای طیف سنجی استفاده شده در محاسبه ضرایب فرانک-کاندون انتقال الکترونی $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$
۵۳	جدول (۸-۳) شدت های نسبی تجربی و نظری انتقالات و همچنین نسبت بین مقادیر تجربی و نظری
۵۸	جدول (۹-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف $CO(^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi)$ با در نظر گرفتن تقریب کاندون
۵۸	جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف $CO(^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi)$ با در نظر گرفتن تقریب r-centroid
۶۶	جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف فوتوالکترون لایه-K مولکول اکسیژن با در استفاده از تابع PCI
۶۸	جدول (۱۲-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با در نظر گرفتن تقریب کاندون
۶۸	جدول (۱۳-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با در نظر گرفتن تقریب r-centroid
۶۹	جدول (۱۴-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با فرض این که ممان انتقال الکترونی به صورت یک تابع درجه دوم بر حسب Γ باشد
۷۰	جدول (۱۵-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با در نظر گرفتن تقریب کاندون
۷۱	جدول (۱۶-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با در نظر گرفتن تقریب r-centroid
۷۱	جدول (۱۷-۳) نتایج حاصل از برنامه‌ی تطبیق طیف با فرض این که ممان انتقال الکترونی به صورت یک تابع درجه دو بر حسب Γ باشد
۷۲	جدول (۱۸-۳) نتایج حاصل برای فاصله‌ی تعادلی پیوند حالات الکترونی $O_2^+(^2\Sigma^-)$ و $O_2^+(^4\Sigma^-)$

چکیده

عموما الگوهای گوناگون در شدت انتقالات ارتعاشی- الکترونی در مولکول های دو اتمی با استفاده از ضرایب فرانک- کاندون و تقریب کاندون بررسی می شوند. بر اساس تقریب کاندون ممان انتقال الکترونی مستقل از فاصله ی بین هسته ای است و این تقریب در بیشتر موارد برای تجزیه و تحلیل طیف های الکترونی نسبتا مناسب است. برای بررسی دقیق تر شدت نسبی انتقالات ارتعاشی- الکترونی باید تابعیت ممان انتقال الکترونی به فاصله ی بین هسته ای در نظر گرفته شود. لذا در این پایان نامه، یک برنامه محاسباتی در نرم افزار میپل نوشته شده است که قادر به برازش طیف های تجربی الکترونی با ساختار ارتعاشی، با در نظر گرفتن تابعیت ممان انتقال الکترونی به فاصله ی بین هسته ای است. این برنامه قادر است که پارامترهای طیف سنجی حالت الکترونی برانگیخته (فرکانس ارتعاشی، ثابت ناهماهنگی و فاصله تعادلی پیوند) را در صورت معلوم بودن پارامترهای طیف سنجی حالت الکترونی پایه از روی طیف الکترونی تجربی محاسبه کند. در این برنامه ممان انتقال الکترونی به صورت یک چند جمله ای بر حسب فاصله ی بین هسته ای در نظر گرفته می شود که ضرایب این چند جمله ای در برنامه به صورت پارامترهای تنظیم پذیر هستند. در این پایان نامه، طیف های الکترونی انتقالات $O_2({}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Pi_g)$ و $CO({}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi)$ با استفاده از این برنامه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و صحت تقریب کاندون برای آنها به اثبات رسید. همچنین در بخش دیگر این پایان نامه، طیف تجربی فوتوالکترون لایه-K مولکول O_2 با استفاده از این برنامه، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بر این اساس، فاصله ی تعادلی پیوند حالت های الکترونی برانگیخته $O_2({}^4\Sigma^-)$ و $O_2({}^2\Sigma^-)$ برای اولین بار بدست آمد و مشخص شد که ممان انتقال الکترونی برای انتقال الکترونی ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^4\Sigma^-$ به صورت خطی تغییر می کند و برای انتقال ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^2\Sigma^-$ تقریب کاندون صادق است.

کلمات کلیدی: ممان انتقال الکترونی، تقریب کاندون، ضرایب فرانک- کاندون

فصل اول

مقدمه ای بر مکانیک کوانتومی و طیف سنجی مولکولی

۱-۱ مقدمه ای بر مکانیک کوانتومی

هر زمان که شاخه ای از علم در تفسیر برخی از پدیده ها به بن بست برخورد می کند، گامی در جهت دستیابی به علمی کامل تر برداشته می شود. مکانیک کوانتومی در زمانی شکل گرفت که تفسیر برخی از پدیده ها بر مبنای قوانین مکانیک کلاسیک امکان پذیر نبود. از جمله موارد شکست فیزیک کلاسیک، عدم توانایی آن در توجیه توزیع فرکانس های مشاهده شده در انرژی تابشی نشر شده بوسیله ی جسم داغ بود. در فیزیک کلاسیک، انرژی مقادیر پیوسته ای را اختیار می کند و یک سیستم می تواند هر مقدار انرژی را کسب کند یا از دست بدهد. در تضاد مستقیم با فیزیک کلاسیک، پلانک^۱ ایده ی کوانتش انرژی را در تفسیر تابش جسم داغ وارد کرد. در طول سال های ۱۹۰۰-۱۹۰۰، مفهوم کوانتش انرژی به تدریج به تمام سیستم های میکروسکوپی تعمیم پیدا کرد. اثر فوتوالکتریک^۲ پدیده ی دیگری است که فیزیک کلاسیک در تفسیر آن ناتوان بود. اینشتین^۳ مفهوم کوانتش انرژی را برای تابش الکترومغناطیس به کار برد و نشان داد که این ایده مشاهدات تجربی را در مورد اثر فوتوالکتریک توجیه می کند. یکی دیگر از کاربردهای اصلی کوانتش انرژی، نظریه ی نیلز بوهر^۴ در مورد اتم هیدروژن در سال ۱۹۱۳ است. طیف نشری اتم هیدروژن برخلاف دیدگاه مکانیک کلاسیک یک طیف پیوسته نیست و به صورت خطی است. بوهر برای تفسیر طیف خطی هیدروژن از نظریه ی بدیع پلانک و اینشتین درباره ی کوانتایی بودن انرژی بهره گرفت. بدین ترتیب، نظریه ی کوانتایی پلانک زیر بنای شیمی نوین را تشکیل داد.

۱-۲ ذره و موج

پدیده های تداخل و پراش نور استفاده از نظریه موجی تابش را موجه می سازند. در حالی که تفسیر برخی از پدیده ها از قبیل اثر فوتوالکتریک با در نظر گرفتن نور به صورت بسته های کوانتایی که فوتون نامیده می شوند،

¹-Planck

²-Photoelectron effect

³-Einstein

⁴-Niels Bohr

امکان پذیر است. بنابراین، با یک رفتار دو گانه برای نور روبرو هستیم. در سال ۱۹۲۴ لوئی دو بروی^۱ بیان کرد که چنین دوگانگی برای الکترون ها نیز وجود دارد. از زمان کشف الکترون تا آن زمان، تمام آزمایش هایی که در مورد الکترون انجام گرفته بود با فرض این که الکترون ذره ای ریز با جرم و بار الکترونی خاص است قابل تفسیر بود. اما دو بروی نشان داد که اگر یک الکترون با اندازه حرکت p را بتوان به وسیله ی نظریه ی موجی با طول موج λ توصیف کرد در این صورت با استفاده از رابطه ی (۱-۱) می توان مقدار عددی λ را به دست آورد.

$$\lambda = h/p \quad ; \quad h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad (1-1)$$

داویسون^۲ و گرامر^۳ اثرات پراش را در انعکاس پرتویی از الکترون از یک ورقه ی نازک فلزی مشاهده کردند که تاییدی بر رفتار موجی الکترون است.

۱-۳ اصل عدم قطعیت

رفتار دوگانگی موج-ذره محدودیتی را روی اطلاعاتی که می توان درباره ی یک سیستم میکروسکوپی بدست آورد وارد می کند. اصل عدم قطعیت در سال ۱۹۲۷ توسط هایزنبرگ^۴ مطرح شد. این اصل به صورت رابطه (۱-۲) بیان می شود:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad ; \quad (2-1)$$

این معادله بیان می کند که تعیین هم زمان مکان و اندازه حرکت خطی جسم با قطعیت کامل امکان پذیر نیست. به علت کوچک بودن اندازه ی h ، اصل عدم قطعیت برای ذرات و پدیده های ماکروسکوپی اثر محسوسی ندارد.

۱-۴ معادله ی شرودینگر^۵

۱-۴-۱ معادله ی شرودینگر وابسته به زمان

حالت یک سیستم کوانتومی به وسیله ی تابع حالت Ψ آن توصیف می شود که تابعی از زمان و مختصات مکانی ذرات سیستم است [۱]. تابع حالت اطلاعاتی درباره ی نتایج اندازه گیری های تجربی روی سیستم فراهم می کند. به عنوان مثال هنگامی که اندازه گیری موقعیت روی یک سیستم یک ذره ای در لحظه ی t انجام می گیرد احتمال این که مختصات ذره در فواصل x تا $x + dx$ ، y تا $y + dy$ و z تا $z + dz$ باشد برابر با

¹-Louis de Broglie

²-Davisson

³-Germer

⁴-Heisenberg

⁵-Schrödinger

وابسته به زمان شرودینگر، معادله (۳-۱)، با زمان تغییر می کند و به وسیله آن می توان تحول زمانی تابع موج Ψ را محاسبه کرد.

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi(x, y, z, t) \quad (3-1)$$

۱-۴-۲ معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان

در یک اتم یا مولکول منزوی تابع پتانسیل V مستقل از زمان است و سیستم می تواند در یک حالت ایستاده^۱ وجود داشته باشد که در این حالت انرژی، ثابت و دانسیته‌ی احتمال مستقل از زمان است. برای یک حالت ایستاده دانسیته احتمال $|\Psi|^2$ است که در آن Ψ تنها تابعی از مختصات ذرات سیستم است. تابع موج و انرژی های ممکن حالت های ایستاده یک سیستم از طریق حل معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر، برطبق رابطه (۴-۱) زیر بدست می آید.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi = E\Psi \quad (4-1)$$

۱-۵-۵ معادله‌ی شرودینگر مولکول های دو اتمی و تقریب بورن-اپنهایمر^۲

عملگر هامیلتونی مولکول های دو اتمی به صورت رابطه (۵-۱) بیان می شود:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\beta} \nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} - \sum_i \frac{Z_\beta e^2}{r_{\beta i}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5-1)$$

که می توان آن را به صورت رابطه (۶-۱) نمایش داد:

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6-1)$$

¹-Stationary state

²-Born-Oppenheimer approximation

که در آن \hat{K}_e و \hat{K}_N به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی برای هسته ها و الکترون ها هستند. \hat{V}_{NN} انرژی پتانسیل دافعه بین هسته ها، \hat{V}_{Ne} انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون ها و هسته ها و \hat{V}_{ee} انرژی پتانسیل دافعه بین الکترون هاست. حل معادله شرودینگر مولکولی $\hat{H}\psi = E\psi$ دشوار است. بورن و اپنهایمر نشان دادند که بررسی جداگانه حرکت های الکترونی و هسته ای یک تقریب بسیار خوب است [۲]. بحث کیفی فیزیکی تقریب بورن-اپنهایمر به قرار زیر است:

به علت جرم زیادتری که هسته ها نسبت به الکترون ها دارند خیلی آهسته تر از الکترون ها حرکت می کنند. الکترون ها، هسته های سنگین با حرکت آهسته را به صورت بارهای نقطه ای تقریباً ساکن نظاره می کنند، در صورتی- که هسته ها الکترون ها را به صورت یک توزیع سه بعدی بار در حالت پایه می نگرند. بنابراین، می توان یک آرایش ثابت را برای هسته ها فرض کرد و برای این آرایش، معادله ی شرودینگر الکترونی را به منظور دستیابی به انرژی الکترونی و توابع موج مربوطه حل کرد. این عمل برای تعداد زیادی از آرایش های هسته ای مشخص و متفاوت تکرار می شود تا انرژی الکترونی به صورت تابعی از مواضع هسته ها بدست آید. آن آرایش هسته ای که با حداقل مقدار انرژی الکترونی مطابقت دارد، شکل هندسی تعادلی مولکول است. بعد از آن که چگونگی تغییر انرژی الکترونی به صورت تابعی از آرایش هسته ای مشخص شد، آنگاه این تابع انرژی الکترونی به صورت تابع انرژی پتانسیل در معادله ی شرودینگر برای حرکت هسته ها به کار می رود، که به موجب آن ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی برای یک حالت الکترونی خاص بدست می آید. با استفاده از تقریب بورن-اپنهایمر می توان تابع موج مولکولی کل را به صورت حاصل ضرب توابع الکترونی و هسته ای $\psi = \psi_e \psi_N$ نشان داد.

۱-۶ معادله ی شرودینگر الکترونی مولکول های دو اتمی

با در نظر گرفتن تقریب بورن-اپنهایمر، معادله شرودینگر الکترونی مولکول های دو اتمی برای مجموعه ای از مواضع ثابت هسته ها فرمولبندی می شود. بنابراین، عملگر مربوط به انرژی جنبشی هسته ای \hat{K}_N از هامیلتونی (۱-۶) حذف می شود، و بدین ترتیب هامیلتونی الکترونی \hat{H}_e و معادله ی شرودینگر الکترونی به صورت روابط (۱-۷) و (۱-۸) در می آید:

$$\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (۷-۱)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (۸-۱)$$

در رابطه (۱-۸)، E_e انرژی الکترونی است و انرژی دافعه ی بین هسته ای V_{NN} را نیز شامل می شود. از آنجا که مواضع هسته ها را ثابت در نظر گرفته ایم V_{NN} مقداری ثابت است. انرژی الکترونی شامل انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی الکترون ها و نیز انرژی پتانسیل هسته هاست. دو عملگر \hat{V}_{Ne} و \hat{V}_{NN} در هامیلتونی الکترونی، \hat{H}_e ، به صورت پارامتری به فاصله بین هسته ای، R ، ارتباط دارند. بدین ترتیب برای هر مقدار R یک تابع موج الکترونی و انرژی متفاوت بدست می آید. از این رو بیان می شود که تابع موج الکترونی ψ_e و انرژی الکترونی E_e به صورت پارامتری

به R وابسته اند. یک مولکول دارای تعداد زیادی حالات الکترونی متفاوت است. برای هر حالتی یک تابع موج و انرژی متفاوت وجود دارد که با تغییر آرایش هسته ای تغییر می کند.

۷-۱ معادله ی شرودینگر هسته ای مولکول های دو اتمی

معادله ی شرودینگر هسته ای مولکول های دو اتمی به صورت رابطه (۹-۱) بیان می شود.

$$(\hat{K}_N + E_e)\psi_N \equiv \hat{H}_N\psi_N = E\psi_N \quad (9-1)$$

در رابطه (۹-۱) E انرژی کل مولکول، \hat{K}_N اپراتور انرژی جنبشی هسته ها و ψ_N تابع موج برای حرکت هسته ای است. برای مولکول دو اتمی با هسته های α و β ، \hat{K}_N به صورت زیر تعریف می شود:

$$\hat{K}_N = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\right)\nabla_\alpha^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m_\beta}\right)\nabla_\beta^2 \quad (10-1)$$

انرژی پتانسیل $E_e(R)$ در معادله ی شرودینگر هسته ای تنها تابعی از مختصات نسبی دو هسته است از این رو با یک مسئله ی "نیروی مرکزی" روبرو هستیم و می توان حرکت مرکز جرم و حرکت درونی را به طور جداگانه در نظر گرفت. انرژی کل مولکول برابر مجموع انرژی انتقالی تمام مولکول E_{tr} و انرژی حرکت نسبی یا درونی دو اتم E_{int} است (رابطه (۱۱-۱)):

$$E = E_{int} + E_{tr} \quad (11-1)$$

انرژی های انتقالی مجاز E_{tr} را می توان به صورت انرژی های یک جعبه ی سه بعدی در نظر گرفت. ترازهای انرژی درونی E_{int} از حل معادله ی شرودینگر برای حرکت درونی پیدا می شوند (رابطه (۱۲-۱)):

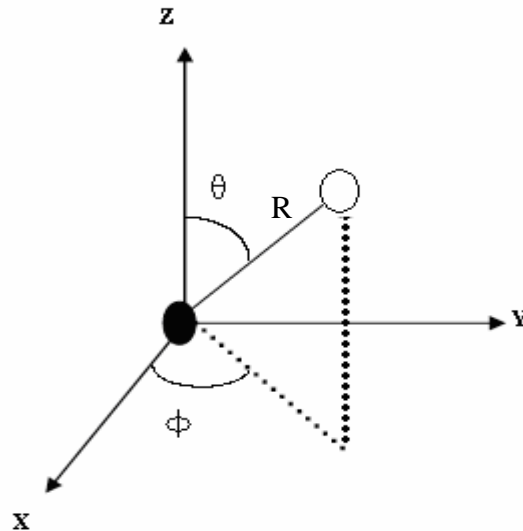
$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2 + E_e(R) \right] \psi_{int} = E_{int} \psi_{int} \quad (12-1)$$

به جای مختصات دکارتی نسبی x ، y و z بهتر است که از مختصات قطبی کروی R ، θ و ϕ یک هسته نسبت به هسته ی دیگر استفاده شود (شکل (۱-۱)).

انرژی جنبشی مربوط به حرکت درونی را می توان به انرژی جنبشی چرخش و انرژی جنبشی ارتعاشی تقسیم کرد. با چرخش θ و ϕ تغییر می کنند در حالی که فاصله ی بین هسته ای، R ، ثابت است. با ارتعاش فاصله ی بین هسته ای تغییر می کند. از آنجا که R برای چرخش ثابت است، انرژی پتانسیل $E_e(R)$ به ارتعاش مولکول مربوط است. از این رو با یک تقریب می توان حرکت چرخش و ارتعاشی را به طور جداگانه مورد بررسی قرار داد.

1-7-1 حرکت چرخشی

یک مولکول دو اتمی در طول چرخش، بدلیل برهم کنشی که بین چرخش و ارتعاش وجود دارد واقعا صلب باقی نمی ماند. اما به طور کلی می توان در نظر گرفت که هسته ها حول فاصله ی بین هسته ای تعادلی R_e ارتعاش می کنند.



شکل (۱-۱) مختصات R ، θ و ϕ برای حرکت هسته ای درونی در یک مولکول دو اتمی

بنابراین، با تقریب می توان مولکول را به صورت یک چرخنده ی صلب با فاصله ی بین هسته ای R_e در نظر گرفت. انرژی چرخشی یک مولکول دو اتمی به طور تقریبی به صورت روابط (۱۳-۱) و (۱۴-۱) است:

$$E_{\text{rot}} \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e} ; I_e = \mu R_e^2 ; \mu = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} , J = 0,1,2,\dots \quad (13-1)$$

$$E_{\text{rot}} = B_e h J(J+1) ; B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e} \quad (14-1)$$

در روابط نوشته شده I_e ممان اینرسی تعادلی، J عدد کوانتومی چرخشی و B_e ثابت چرخشی تعادلی است.

1-7-2 حرکت ارتعاشی

معادله شرودینگر ارتعاشی به صورت رابطه (۱۵-۱) است:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_e(R) \right] \psi_{\text{vib}}(R) = (E_{\text{int}} - E_{\text{rot}}) \psi_{\text{vib}}(R) \quad (15-1)$$

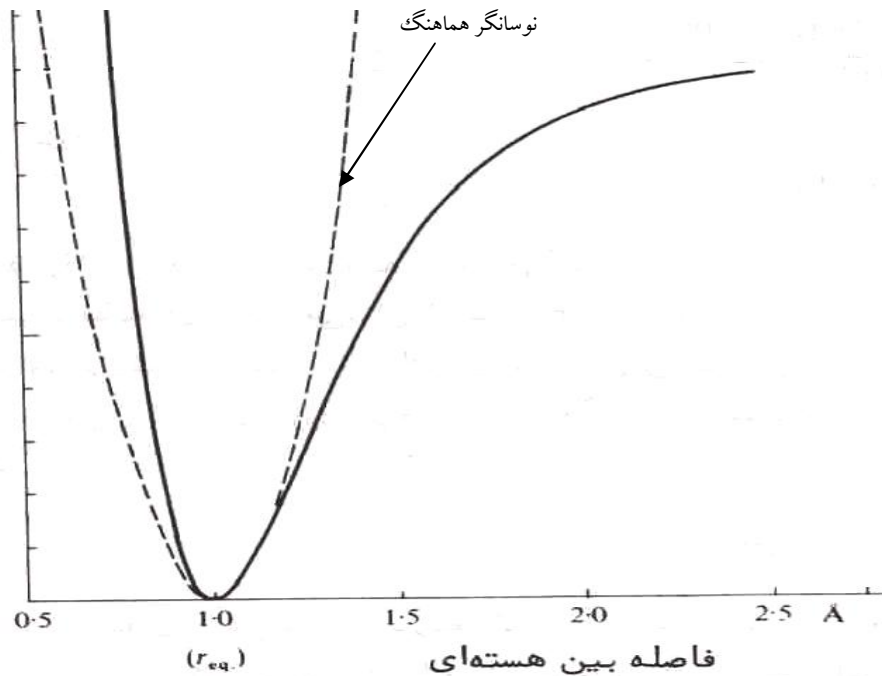
برای حل معادله (۱۵-۱) به تابع $E_e(R)$ نیاز داریم. با در نظر گرفتن یک حالت الکترونی پیوندی با توجه به این که هسته ها حول فاصله ی تعادلی خود R_e ارتعاش می کنند می توان تابع $E_e(R)$ را در نقطه ی R_e بسط تیلور داد:

$$E_e(R) = E_e(R_e) + E_e'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}E_e''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}E_e'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots \quad (16-1)$$

که در آن $E_e'(R_e)$ برابر با $\frac{dE_e(R)}{dR}$ در نقطه ی $R = R_e$ است، تعاریف مشابهی می توان برای $E_e''(R_e)$ و $E_e'''(R_e)$ در نظر گرفت. مشتق اول $E_e'(R_e)$ برابر صفر است. برای ترازهای ارتعاشی پایتتر، ارتعاشات در فاصله ای از R_e که نسبتا به R_e نزدیک است انجام می گیرند، به طوری که جمله های مربوط به $(R - R_e)^3$ و توان های بالاتر کوچک بوده و از آن ها صرف نظر می کنیم. به این تقریب "تقریب نوسانگر هماهنگ"^۱ می گویند. از این رو معادله ی (۱۶-۱) به صورت رابطه (۱۷-۱) در می آید:

$$E_e(R) \approx E_e(R_e) + \frac{1}{2}E_e''(R - R_e)^2 \quad (17-1)$$

همانطور که در شکل (۲-۱) مشخص است تقریب نوسانگر هماهنگ تنها برای تراز های ارتعاشی پایین صادق است.



شکل (۲-۱) مقایسه تقریب نوسانگر هماهنگ با منحنی واقعی مربوط به انرژی الکترونی $E_e(R)$

کمیت $E_e(R_e)$ برای یک حالت الکترونی خاص مقداری ثابت است و انرژی الکترونی تعادلی E_{el} برای آن حالت الکترونی نامیده می شود.

$$E_{el} \equiv E_e(R_e) \quad (18-1)$$

¹-Harmonic oscillator approximation