

به نام آقا که کلمه را آفرید و کلمه همه بزرگ بود در کلام

از وجه کویحی شد آقا زما که می خوانیم از او بگویم.

به نام آقا که در همین نزدیکی هاست...

سیاس او را که هست و او را که هست بودنش را از زلفی

داشته است.

۹۵۹۲۹



دانشگاه تربیت معلم
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ کارشناسی ارشد
رشته شیمی فیزیک

عنوان :

حل عددی معادله شرودینگر هسته ای مولکول های دو اتمی با استفاده از

انواع توابع انرژی پتانسیل تجربی به روش نیومروف

(کاربرد برای دیمرهای فلزات قلیایی K_2, Na_2, Li_2 ،)

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر رضا اسلامپور

دانشجو :

مریم طرازکار

بهمن ۱۳۸۶

۹۰۹۲۹

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۳

وزارت اطلاعات ایران
شعبه تهران

تقدیم به پدر عزیزم:

مظهر شکیبایی و صداقت که استواری اش در پیچ و خم زندگی درس صبر و تلاش به من آموخت او که سایه اش همه لطف است و ایثار را از او آموختم.

تقدیم به مادر مهربانم:

که هستی ام مولود مهر و محبت اوست، فرشته مهربانی و ایثار که رنج مرا به عشق فرو خورد و همواره دلسوزانه هوادارم بود.

تقدیم به آیدای عزیزم:

که در همه حال دلسوزانه یار و یاورم بود.

و با سپاس از استاد بزرگوارم:

جناب آقای دکتر اسلامپور، اسوه تعلیم و آموزگار تهذیب که مشعل دار تعلیم و تربیت در راه کسب علم برای جویندگان و طالبان دانش بودند. در اینجا لازم می دانم از سرکار خانم مهتاب غریبی و مهسا میرعلی نقی که در طی این دوره از راهنماییهای بی دریغشان استفاده فراوان نموده ام تشکر و قدردانی کنم.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مبانی تقریب بورن- اپنهایمر	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ مبانی تقریب بورن- اپنهایمر	۲
۳-۱ مبانی ریاضی تقریب بورن- اپنهایمر	۳
۴-۱ روش های حل معادله شردینگر هسته ای	۶
فصل دوم: توابع انرژی پتانسیل مولکولهای دواتمی	۹
۱-۲ مقدمه	۱۰
۲-۲ شرایط یک تابع پتانسیل مناسب	۱۳
۳-۲ برخی توابع انرژی پتانسیل پیشنهاد شده	۱۸
فصل سوم: حل عددی معادله شردینگر هسته ای با استفاده از روش نیومروف	۲۳
۱-۳ مقدمه	۲۴
۲-۳ روش نیومروف	۲۵
۳-۳ چگونگی استفاده از رابطه ۳-۱۶ برای حل معادله شردینگر	۲۸
۴-۳ حل عددی معادله شردینگر ارتعاشی مولکولهای دواتمی	۳۱
۵-۳ انتخاب $x_{r,m}$ و $x_{r,max}$	۳۴
۶-۳ برنامه رایانه ای برای روش نیومروف	۶۸
۷-۳ حل عددی معادله شردینگر ارتعاشی - چرخشی مولکولهای دواتمی	۷۴
فصل چهارم: تعیین برخی از ثابتهای طیف سنجی از روی ترازهای انرژی ارتعاشی به روش نیومروف	۹۱
۱-۴ مقدمه	۹۲
۲-۴ محاسبه B_v و α_e با استفاده از روش نیومروف	۹۳
فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری	۱۰۹
۱-۵ بررسی انرژیهای ارتعاشی	۱۱۰
۲-۵ بررسی انرژیهای ارتعاش- چرخش	۱۱۵
۳-۵ بررسی مقادیر α_e	۱۱۶

دیباچه:

معادله اساسی که مکانیک کوانتومی به بررسی و تحلیل آن می پردازد معادله شرودینگر (یک معادله دیفرانسیل درجه دوم) است. تمام اطلاعاتی که می توان در مورد یک سیستم به دست آورد با این معادله و جواب های آن قابل پیش بینی است. اما معادله شرودینگر حتی برای ساده ترین مولکولها، مولکولهای دو اتمی، به صورت تحلیلی قابل حل نیست. زیرا جداسازی انواع حرکتیهای یک مولکول به نحوی که بتوان برای هر یک توصیف ریاضی مستقلی ارائه داد، امکان پذیر نیست از آنجا که جرم الکترون - به مراتب، کوچکتر از جرم هسته است، بنابراین سرعت حرکت الکترونها بسیار بیشتر از سرعت حرکت هسته ها است. بنابراین می توان با یک تقریب خوب حرکت هسته ها را از حرکت های الکترونی جدا کرد. به موجب تقریب بورن - اپنهایمر، معادله شرودینگر مولکولی به دو معادله: معادله شرودینگر

$$[\hat{T}_N + U(q_\alpha)]\psi_N = E\psi_N \text{ و } (\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN})\psi_{el} = U(q_\alpha)\psi_{el}$$

الکترونی تجزیه می شود با حل معادله شرودینگر الکترونی توابع موج الکترونی و انرژی های الکترونی به دست می آیند و با وارد کردن انرژی های الکترونی در معادله شرودینگر هسته ای و حل این معادله، توابع موج هسته ای و انرژی های مولکولی حاصل می شوند. به موجب این تقریب، توابع موج کل مولکولی برابر با حاصل ضرب توابع موج الکترونی در توابع موج هسته ای است. برای حل معادله شرودینگر هسته ای یکی از روش های زیر به کار می رود:

۱- روش اختلال: در این روش که اولین بار توسط دونهام گسترش یافت $U(R)$ به صورت

سری تیلور حول R_e بسط داده می شود:

$$U(R) = U(R_e) + a_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots) + B_e J(J+1)(1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots) \quad (1)$$

در اینجا $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ ، $\xi = \frac{(R-R_e)}{R_e}$ ، J عدد کوانتومی چرخشی و a_j به این صورت تعریف می شود:

$$a_0 = \frac{1}{2} R_e^2 U''(R) = \frac{(h\nu_e)2}{4hB_e}, \quad a_1 = \frac{1}{3!a_0} R_e^3 U'''(R_e), \quad a_2 = \frac{1}{4!a_0} R_e^4 U^{(4)}(R)$$

در اینجا ν_e فرکانس ارتعاشی هماهنگ می باشد. ساده ترین تقریب استفاده از تقریب چرخنده صلب-نوسانگر هماهنگ می باشد. به موجب این تقریب، انرژیها و توابع موج هسته ای مرتبه صفرام را می توان به دست آورد.

۲- برای نشان دادن انرژی پتانسیل در محدوده R توابع انرژی پتانسیل مختلفی پیشنهاد شده اند. از آنجا که جزئیات شکل منحنی انرژی پتانسیل مخصوص هر مولکول است، نمی توان امید داشت که بتوان یک تابع پتانسیل عمومی که به خوبی انرژی پتانسیل را برای تمام حالت های الکترونی مقید هر مولکول نشان دهد بنا کرد. برخی از توابع انرژی پتانسیل پیشنهاد شده عبارتند از:

$$U = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad \text{تابع مورس}$$

$$U(R) = D_e [1 - (1 + dx)e^{-dx}] \quad \text{تابع ری دبرگ}$$

$$U(R) = D_e \left[1 - \frac{R}{R_e} e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad \text{تابع وارشنی}$$

$$U(R) = M \operatorname{cosech}^2\left(\frac{R}{d}\right) - N \operatorname{sech}^2\left(\frac{R}{d}\right) \quad \text{تابع پوشل-تگر}$$

$$U(R) = D_e + \frac{a}{R^3} - b e^{-nR} \quad \text{تابع لینت}$$

$$U(R) = D_e + e^{-aR} \left[\frac{c}{R} - b \right] \quad \text{تابع فراست موزولین}$$

$$U(R) = D_e \left[\frac{1 - e^{-b(R-R_e)}}{1 - c e^{-b(R-R_e)}} \right]^2 \quad \text{تابع وی ها}$$

$$U(R) = D_e \left[1 - \frac{R_e}{R} \exp[-a(R^\rho - R_e^\rho)] \right]^2 \quad \text{تابع لوائین}$$

$$U(R) = D_e \left[(1 - e^{-ax})^2 + ca^3 x^3 e^{-2ax} (1 + abx) \right], \quad x = R - R_e$$

تابع هولبرت - هرشفلر

در این پایان نامه از روش نیومروف برای حل معادله شرودینگر هسته ای استفاده شده است و انرژیهای ارتعاشی و ارتعاش-چرخش برای دیمرهای فلزات قلیایی و مخلوط آنها با انواع پتانسیل های تجربی محاسبه شده است. همچنین ثابت های اسپکتروسکوپی برای این مولکول ها با استفاده از روش نیومروف تخمین زده شده است.

فصل اول

مبانی تقریب بورن - اپنهایمر

۱-۱ مقدمه:

حل دقیق معادله شرودینگر حتی برای مولکولهای دواتمی غیرممکن است. زیرا جداسازی انواع حرکت‌های یک مولکول به نحوی که بتوان برای هر یک توصیف ریاضی مستقلی ارائه داد، امکان پذیر نیست. بسیاری از ارکان تصاویری که شیمیدانها از ساختار مولکولی دارند مبتنی بر این نکته است که می توان حرکت‌های الکترونی را از حرکت‌های هسته ای جدا کرد و جفت شدن‌های بین حرکت‌های به طور تقریبی جدا شده را به صورت اختلال ها در نظر گرفت. بنابراین لازم است که مبدأ و محدودیت‌های این تصویر از حرکت‌های مجزا درک شود. [۱]

۲-۱ مبانی تقریب بورن- اپنهايمر:

از آنجا که جرم الکترون - به مراتب، کوچکتر از جرم هسته است (برای مثال، جرم الکترون در اتم هیدروژن ۱۸۳۴ بار کوچکتر از جرم هسته اتم هیدروژن است) بنابراین سرعت حرکت الکترونها بسیار بیشتر از سرعت حرکت هسته ها است. می توان فرض کرد که ابرالکترونی اطراف هسته ها به طور آنی، به تغییرات کوچک و آهسته مکان هسته ها پاسخ می دهند. بنابراین می توان با یک تقریب خوب حرکت هسته ها را از حرکت های الکترونی جدا کرد. این جدا کردن حرکت‌های الکترونی و هسته ای تقریب بورن- اپنهايمر نام دارد که یکی از مفاهیم بنیادی در شیمی فیزیک است. [۲]

۳-۱ مبانی ریاضی تقریب بورن - اپنهايمر:

برای توسعه چهارچوبی که بتوان از طریق آن به اعتبار چنین جداپذیری پی برد می توان مولکول را به صورت مجموعه ای از m الکترون و N هسته تصور کرد که هر یک از آنها دارای انرژی جنبشی هستند، و بین آنها انرژی های پتانسیل کولنی وجود دارد. برای آنکه حرکت های مولکولی به درستی توصیف شود، لازم است که معادله شرودینگر $\hat{H}\psi = E\psi$ مورد توجه قرار گیرد. برای یک سیستم مولکولی متشکل از m الکترون و N هسته، عملگر هامیلتونی شکل زیر را دارد:

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

که در آن α و β اشاره به هسته ها و i و j اشاره به الکترونها دارد. $r_{j\alpha}$ فاصله بین الکترون j ام و هسته α است، r_{ij} فاصله بین الکترونها i ام و j ام است^۱، $r_{\alpha\beta}$ فاصله بین هسته های α و β است. اولین جمله در عبارت فوق، عملگر انرژی جنبشی هسته ها، دومین جمله عملگر انرژی جنبشی الکترونها، سومین جمله انرژی پتانسیل دافعه کولنی بین الکترونها، چهارمین جمله انرژی پتانسیل جاذبه کولنی بین هسته ها و الکترونها و آخرین جمله انرژی پتانسیل دافعه کولنی بین هسته ها است.^۲ حل معادله شرودینگر با هامیلتونی فوق حتی برای مولکولهای ساده غیرممکن است. لذا باید از تقریب بورن - اپنهايمر برای جداکردن حرکت های الکترونی و هسته ای استفاده کرد. همانطور که در بخش ۱-۲ توضیح داده شد این تقریب مبتنی بر این نکته است که سرعت حرکت الکترونها بسیار بزرگتر از هسته ها است. برای روشن کردن این تقریب بهتر است هامیلتونی مولکولی به شکل زیر نوشته شود:

$$1 - r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$$

۲- برحسب واحدهای SI، $e' = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$

$$\hat{H} = [\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] + \hat{T}_N = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N \quad (2-1)$$

هدف، حل معادله شرودینگر مولکولی است:

$$\hat{H}\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha) \quad (3-1 \text{ الف})$$

در تقریب بورن- اینهایمر جوابهای معادله (3-1 الف) به صورت تابع حاصلضربی زیر در نظر گرفته می شود.

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i, q_\alpha)\psi_N(q_\alpha) \quad (3-1 \text{ ب})$$

که در آن تابع موج الکترونی $\psi_{el}(q_i, q_\alpha)$ جوابهای معادله شرودینگر الکترونی زیر هستند.

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN})\psi_{el} = U(q_\alpha)\psi_{el} \quad (4-1)$$

با قراردادن (3-1 ب) در (3-1 الف) داریم:

$$[\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N]\psi_{el}\psi_N = E\psi_{el}\psi_N \quad (5-1)$$

معادله (5-1) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$[U\psi_{el}\psi_N + \hat{T}_N\psi_{el}\psi_N] = E\psi_{el}\psi_N \quad (6-1)$$

رابطه (6-1) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$[U\psi_{el}\psi_N + \psi_{el}\hat{T}_N\psi_N - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}\psi_{el} \cdot \nabla_{\alpha}\psi_N + \psi_N\hat{T}_N\psi_{el}] = E\psi_{el}\psi_N \quad (7-1)$$

$$1 - \frac{\partial^2}{\partial x^2} fg = \frac{\partial}{\partial x}(f'g + fg') = f''g + 2f'g' + fg'' = g \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + f \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial x}$$

$$\nabla^2 fg = g \nabla^2 f + 2 \nabla f \cdot \nabla g + f \nabla^2 g$$

اکنون طرفین رابطه (۷-۱) را در ψ_{el}^* ضرب کرده و روی مختصات الکترونی انتگرال می گیریم:

$$U\psi_N + \hat{T}_N\psi_N - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \langle \psi_{el} | \nabla_{\alpha} | \psi_{el} \rangle \cdot \nabla_{\alpha} \psi_N + \psi_N \langle \psi_{el} | \hat{T}_N | \psi_{el} \rangle = E\psi_N \quad (۸-۱)$$

اگر توابع موج الکترون حقیقی در نظر گرفته شوند، جمله سوم معادله (۸-۱) برابر صفر است و خواهیم داشت:

$$[\hat{T}_N + U + \langle \psi_{el} | \hat{T}_N | \psi_{el} \rangle] \psi_N = E\psi_N \quad (۹-۱)$$

در تقریب بورن- اپنهایمر از عنصر ماتریس $\langle \psi_{el} | \hat{T}_N | \psi_{el} \rangle$ نیز صرف نظر می شود، که به موجب آن معادله (۹-۱) به شکل زیر ساده تر می شود:

$$[\hat{T}_N + U(q_{\alpha})] \psi_N = E\psi_N \quad (۱۰-۱)$$

در این معادله، که معادله شرودینگر هسته ای نام دارد، انرژی الکترونی به صورت تابعی از مختصات هسته ای، نقش انرژی پتانسیل برای حرکت هسته ای را ایفا می کند. بنابراین به موجب تقریب بورن- اپنهایمر، معادله شرودینگر مولکولی به دو معادله: معادله شرودینگر الکترونی (۴-۱) و معادله شرودینگر هسته ای (۱۰-۱) تجزیه می شود. تقریب بورن- اپنهایمر خطای کوچکی در حالت های الکترونی پایه مولکولها وارد می کند. میزان تصحیح برای حالت های الکترونی برانگیخته در مقایسه با حالت پایه بیشتر است، اما باز هم معمولاً در مقایسه با خطاهایی که از طریق تقریب های به کاررفته برای حل معادله شرودینگر الکترونی یک مولکول چند الکترونی وارد می شود، کوچک است [۳].

با حل معادله شرودینگر الکترونی توابع موج الکترونی و انرژی های الکترونی به دست می آیند و با وارد کردن انرژی های الکترونی در معادله شرودینگر هسته ای و حل این معادله، توابع موج هسته ای و انرژی های مولکولی حاصل می شوند.

به موجب این تقریب، توابع موج کل مولکولی برابر با حاصل ضرب توابع موج الکترونی در توابع موج هسته ای است. نتایج حاصل از تقریب بورن- اپنهایمر را می توانیم در نمودار زیر خلاصه کنیم:

$$\hat{H}\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha)$$

B.O.A $\Psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i, q_\alpha)\psi_N(q_\alpha)$

$$\left[\hat{T}_N + \hat{U}(q_\alpha) \right] \psi_N(q_\alpha) = E\psi_N \quad \left[\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \right] \psi_{el}(q_i, q_\alpha) = U\psi_N(q_\alpha)\psi_{el}(q_i, q_\alpha)$$

برای یک آرایش هسته ای خاص، جمله انرژی پتانسیل دافعه هسته ای $V_{NN} = \sum_{\beta > \alpha} \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$

مقداری ثابت است. بنابراین، می توان جمله V_{NN} را از معادله (۱-۴) حذف کرد، تا به دست آید:

$$(\hat{H}_{el})\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (11-1)$$

که E_{el} انرژی الکترونی محض است و با مختصات هسته ای q_α ارتباط پارامتری دارد. بعد از پیدا کردن E_{el} برای یک آرایش هسته ای خاص (از طریق حل معادله (۱-۱۱))، انرژی پتانسیل از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$U(q_\alpha) = E_{el} + V_{NN} \quad (12-1)$$

۱-۴ روش های حل معادله شرودینگر هسته ای:

برای حل معادله شرودینگر هسته ای (۱-۱۰) و دستیابی به توابع موج و انرژی های ارتعاشی- چرخشی مولکول می توان یکی از روش های صفحه بعد را به کار گرفت:

۱- استفاده از تقریب چرخنده صلب- نوسانگر هماهنگ. به موجب این تقریب، انرژیها و توابع موج هسته ای مرتبه- صفرام را می توان به دست آورد.

۲- استفاده از پتانسیلهای تجربی. تاکنون توابع انرژی پتانسیل زیادی، پیشنهاد شده اند، که در فصل دوم به معرفی برخی از آنها خواهیم پرداخت.

برخی از روشهایی که برای حل عددی معادله شرودینگر یک بعدی به کار می روند عبارتند از:

الف: روش DVR: این روش که توسط Light و همکارانش در دهه ۱۹۸۰ گسترش یافت

برمبنای روش تغییر در مکانیک کوانتومی است که در این روش، ماتریس هامیلتونی برحسب توابع پایه مناسب قطری می شود [۲].

ب: روش نیومروف^۲: این روش یک روش عددی برای حل مستقیم معادله شرودینگر یک بعدی است. بعداً به جزئیات این روش خواهیم پرداخت.

روش های دیگری از جمله روش *Cooley-Numerov* که اصلاح شده روش نیومروف است و

یا روش *Finite-element* نیز برای حل معادله شرودینگر یک بعدی به کاررفته اند [۴] و [۵].

۳- روشهای *ab-initio*: در این روش ابتدا معادله شرودینگر الکترونی (۱-۱۱) را در چندین

مقدار R حل می کنیم تا E_{el} حالت الکترونی مورد نظر به دست آید. سپس جمله

به هر مقدار E_{el} افزوده می شود تا U در آن مقدار R به دست آید. در مرحله بعد

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{R}$$

یک تابع ریاضی ابداع می کنیم و پارامترهای آن را طوری تنظیم می کنیم تا برازش خوبی برای

1- Discrete variable representation

2- Numerov method

مقادیر U محاسبه شده باشد. سرانجام، تابع پیدا شده از مرحله قبل را در معادله شرودینگر هسته ای قرار داده و این معادله را به روش عددی حل می کنیم.

۴- روشهای تقریبی (اختلال): در این روشها تابع پتانسیل به صورت یک سری توانی نوشته می شود.

ابتدا معادله شرودینگر هسته ای برای هامیلتونی اختلال نیافته (تقریب چرخنده صلب نوسانگر هماهنگ ساده) حل می شود و انرژی های ارتعاشی - چرخشی و توابع موج در تقریب مرتبه صفرام، به دست می آیند. آنگاه با استفاده از روش اختلال، جمله های کنارگذاشته شده در بسط وارد محاسبه می شوند تا تصحیح مراتب بالاتر انرژی ها و توابع موج پیدا شوند. این روش برای مقادیر بالای R که سری توانی واگرا می شود معمولاً منجر به نتایج رضایت بخشی نمی شود [۳] و [۶]

فصل دوم

توابع انرژی پتانسیل مولکولهای دواتمی

۱-۲ مقدمه:

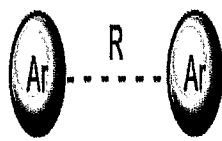
همانگونه که از قبل اشاره شد، برای حل تحلیلی معادله شرودینگر هسته ای (۱-۱۰)، لازم است که شکل تابعیت $U(R)$ مشخص شود. تعیین دقیق انرژی پتانسیل به صورت تابعی از مختصات هسته ای اهمیت بالایی در تعیین ساختار مولکولی دارد. این مسأله در مورد مولکولهای دو اتمی به ساده ترین شکل خود تبدیل می شود که در آن، فاصله بین اتمی، تنها متغیر مستقل تابع انرژی پتانسیل درون مولکولی می باشد. بنابراین، در نمایش توابع انرژی پتانسیل مولکولهای دو اتمی با یک منحنی و در مولکولهای چند اتمی با یک سطح مواجه می شویم شکل ۱-۲.

انرژی پتانسیل U که از حل معادله شرودینگر الکترونی حاصل می شود نه تنها برای هر مولکول متفاوت است، بلکه برای هر حالت الکترونی یک مولکول بخصوص نیز متفاوت می باشد. به هر حال، می توان عبارتهای تقریبی ای برای U جستجو کرد که بتواند برای بیشتر مولکولها به کار رود. در روش اختلال، $U(R)$ به صورت سری تیلور حول R_e بسط داده می شود اما تنها چند جمله ابتدای بسط مورد توجه قرار می گیرند. این تقریب در نواحی نزدیک R_e نتایج خوبی را حاصل می کند، اما برای مقادیر بزرگ R ، سری تیلور واگرا است: [۶]

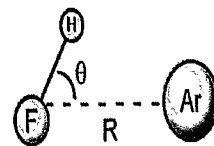
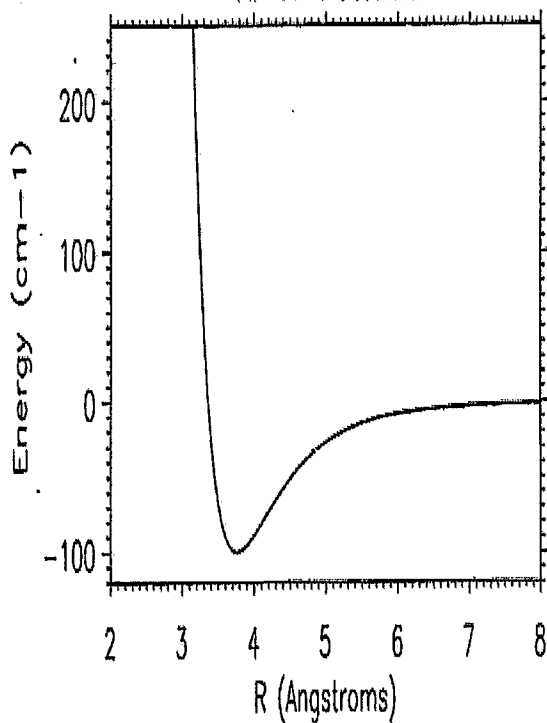
$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2!} U''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} U'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots \quad (1-2)$$

Diatomic
PEC $\Rightarrow 3N-5$

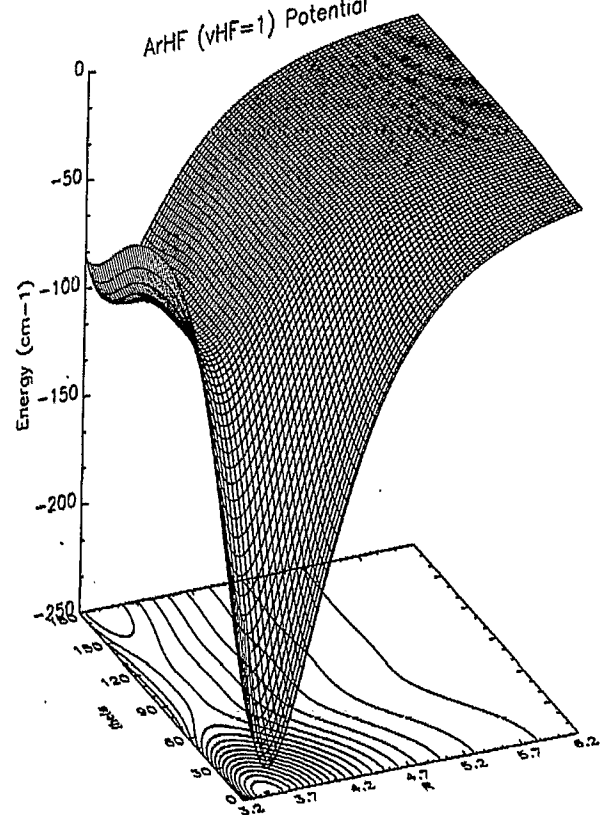
Polyatomic
PES $\Rightarrow 3N-6$



Ar-Ar Potential

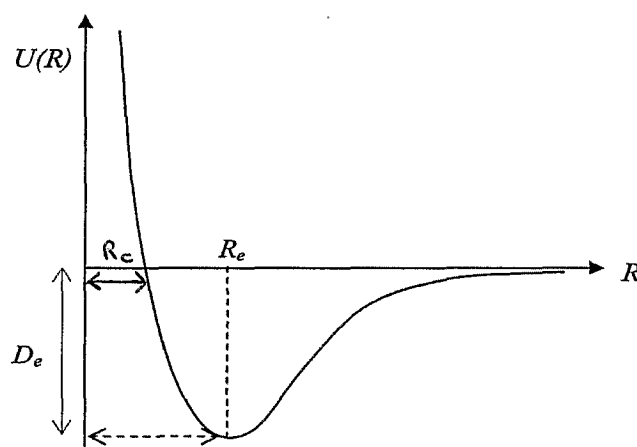


ArHF (vHF=1) Potential



شکل (۱-۲): نمایش انرژی پتانسیل مولکولهای دو اتمی و چند اتمی

از منحنی انرژی پتانسیل اطلاعات زیادی در مورد ساختار مولکولها به دست می آید. برای مثال از نقطه مینیمم منحنی انرژی پتانسیل طول تعادلی پیوند تعیین می شود شکل ۲-۲. دومین پارامتری که از منحنی انرژی پتانسیل به دست می آید ثابت نیرو است. سطوح انرژی ارتعاشی و چرخشی مولکول با استفاده از این پارامترها تعیین می شود.



شکل ۲-۲ منحنی انرژی پتانسیل یک مولکول دو اتمی

از دیدگاه تئوری، با استفاده از روش های مکانیک کوانتومی امکان محاسبه منحنی انرژی پتانسیل با دقت بالا جز برای ساده ترین مولکولها نظیر H_2 و H_2^+ وجود ندارد. محاسبات *ab-initio*، توصیف بسیار دقیقی از منحنی انرژی پتانسیل این مولکولها ارائه می کند، اما دقت چنین محاسباتی با سنگینتر شدن اتمها کاهش می یابد [۷].

این پرسش مطرح می شود که چگونه می توان یک منحنی تجربی $U(R)$ را بنا کرد؟ این موضوع می تواند با به کار بردن ترازهای انرژی مشاهده شده در یک روشی عددی که توسط *Klein, Rydberg* و *Rees* (روش *RKR*) توسعه یافته، انجام پذیرد. روش *RKR*، روش نیم کلاسیکی مرتبه اول است که منحنی انرژی پتانسیل را بر مبنای تقریب بورن- اوپنهایمر، از طریق محاسبات عددی بناگذاری می کند. این محاسبات انرژی هر یک از ترازهای ارتعاشی (از عمق

منحنی پتانسیل) و نقاط بازگشت متناظر (R_{min}, R_{max}) را محاسبه می کند. روش RKR تنها به آن دسته از حالت‌های مولکولی محدود می شود که برای آنها داده های طیفی مربوط به تعداد کافی از ترازهای ارتعاشی تعیین شده باشد [۸].

متداولترین روش به کاررفته برای معرفی منحنی انرژی پتانسیل، استفاده از توابع تجربی یا نیم تجربی (تحلیلی) مناسب است. این توابع دارای پارامترهایی هستند که از کمیتهای تجربی، برای حالت الکترونی مولکولی مورد نظر ارزیابی می شوند. دقت این توابع از انحراف میانگین موجود میان انرژی های حاصل و داده های روش RKR تعیین می گردد.

از آنجا که جزئیات شکل منحنی انرژی پتانسیل مخصوص هر مولکول است، نمی توان امید داشت که بتوان یک تابع پتانسیل عمومی که به خوبی انرژی پتانسیل را برای تمام حالت‌های الکترونی مقید هر مولکول نشان دهد، بنا کرد [۷]. پیشرفتهای اخیر در طیف سنجی مولکولی، گستره داده های موجود را افزایش داده و به این ترتیب برخی از الگوهای کلی در داده های RKR تشخیص داده شده است که براساس آنها توابع بهبود یافته ای با دقتی بالاتر از آنچه در گذشته در دسترس بوده، ارائه شده است [۸].

۲-۲ شرایط یک تابع پتانسیل مناسب:

در این بخش شرایطی را که یک تابع پتانسیل خوب باید دارا باشد، مورد بررسی قرار می دهیم، این شرایط به دو دسته تقسیم می شوند [۷].

الف) شرایط لازم:

۱- مقدار تابع در حد $R \rightarrow \infty$ بطور مجانبی به یک مقدار متناهی میل کند.

۲- تابع باید در $R = R_e$ دارای یک حداقل باشد.