

رسالة محمد



دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان

و حالتهای ارتعاشی RKR محاسبه منحنی های انرژی پتانسیل

مولکول های دو اتمی : کاربرد به مولکول های دو اتمی جور و ناجور هسته ای هالوژنها

استاد راهنما

جناب آقای دکتر غلامرضا اسلامپور

دانشجو

اکرم علیزاده

مهر ۱۳۹۰

سپاس خدای را که دانش را با تعلیم اسما حسنی خود آغاز
و در آدمی به ودیعت گذاشت و قلم را به اوج تقدس تعالی
بخشید و بر آن ونوشته هایش قسم یاد کرد

" ن والقلم و ما یسطرون "

به مصداق " من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق " از استاد عزیز و گرانقدرم جناب آقای دکتر اسلامپور که بر من منت نهادند، چراغ علم را برایم فروزان ساخته و در به ثمر رساندن این پروژه یاریم نمودند تقدیر و تشکر می نمایم .

تقدیم به پدر و مادر مهربانم

که همواره با سختی ها و مشکلات روزگار کنار آمده و با تلاش شبانه روزی خود محیطی آرام و مطمئن مهیا و زمینه های تحصیل را برایم فراهم ساخته و مشوق راهم شدند.

تقدیم به همسر عزیزم

که مشکلات زندگی را به دوش کشید و سختی ها را به جان خرید تا من بتوانم در راه کسب دانش و معرفت حرکتی رو به جلو داشته تا شاید همسری شایسته برایش باشم .

تقدیم به خواهر و برادر عزیزم

که همیشه در کنارم بوده و مرا یاری نموده اند .

و تقدیم به فرزند عزیزم علی

چکیده

مناسب ترین روش برای محاسبه منحنیهای انرژی پتانسیل یک مولکول دو اتمی با استفاده از ثابتهای طیف سنجی، یک روش عددی به نام Rydberg – Klein – Rees (RKR) است، که مبتنی بر کوانتس انتگرال عمل در سیستم هایی است که حرکت تناوبی دارند.

$$I = \oint pdq = h\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

این روش برای حالتیهای الکترونی ای که با روشهای طیف سنجی قابل دسترس هستند و برای آنها تعداد قابل ملاحظه ای ثابتهای مولکولی شناخته شده است به کار می رود.

در روش RKR به ازای هر مقدار انرژی ارتعاشی E_v که با روش طیف سنجی اندازه گیری شده است، دو نقطه بازگشت کلاسیکی (r_{\min}, r_{\max}) روی منحنی انرژی پتانسیل $V(r)$ با به کار بردن معادلات مربوطه محاسبه می شوند:

$$r_{\min} = \left(\frac{f}{g} + f^2\right)^{1/2} - f$$

$$r_{\max} = \left(\frac{f}{g} + f^2\right)^{1/2} + f$$

سپس منحنی کامل با عبور دادن یک منحنی هموار از نقاط بازگشت به دست می آید. با برآزش منحنی پتانسیل به دست آمده با یک تابع تحلیلی، تابع انرژی پتانسیل حالت الکترونی مورد نظر معین می شود.

در این پایان نامه، پس از مرور اصول ریاضی روش RKR، منحنیهای انرژی پتانسیل برای حالت الکترونی پایه مولکولهای دو اتمی جور و ناجور هسته هالوژنها محاسبه شده اند. همچنین معادله شرودینگر هسته ای این مولکولها برای به دست آوردن انرژی های ارتعاشی آنها با توابع پتانسیل تجربی Wie – Hua و Hulburt – Hirschfelder به وسیله روش عددی Numerov مورد حل قرار گرفته و نتایج با داده های RKR مقایسه شده اند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول – تقریب بورن – اپنهایمر
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ تقریب بورن – اپنهایمر
۶	۳-۱ کاهش معادله شرودینگر هسته ای مولکولهای دو اتمی
۷	۴-۱ روش های حل معادله شرودینگر هسته ای
۱۲	فصل دوم – تشکیل منحنی انرژی پتانسیل بر اساس داده های تجربی
۱۳	۱-۲ مقدمه
۱۳	۲-۲ روش RKR
۱۷	۳-۲ رابطه دونهام برای ترازهای ارتعاشی – چرخشی مولکولهای دو اتمی
۱۸	۴-۲ ارزیابی انتگرالهای Klein – Rees
۲۲	فصل سوم – محاسبه منحنیهای انرژی پتانسیل مولکولهای دو اتمی جور و ناجور هسته ای هالوژنها
۲۳	۱-۳ محاسبه رایانه ای منحنیهای انرژی پتانسیل RKR مولکولهای دو اتمی با استفاده از Mathematica
۲۶	۲-۳ منحنیهای انرژی پتانسیل مولکولهای هالوژن
۳۷	فصل چهارم – حل عددی معادله شرودینگر هسته ای با استفاده از روش Numerov
۳۸	۱-۴ مقدمه
۳۸	۲-۴ تعیین انحراف میانگین توابع انرژی پتانسیل تجربی
۴۳	۳-۴ روش Numerov
۴۵	۴-۴ چگونگی استفاده از رابطه (۲۵-۴) برای حل معادله شرودینگر
۴۶	۵-۴ حل عددی معادله شرودینگر ارتعاشی مولکولهای دو اتمی
۴۹	۶-۴ انتخاب نقاط شروع و پایان $(x_{r,0}, x_{r,max})$
۵۴	۷-۴ برنامه رایانه ای برای روش Numerov
۶۴	فصل پنجم – بحث و نتیجه گیری
۶۵	۱-۵ بررسی انرژیهای ارتعاشی
۶۶	۲-۵ مقایسه ترازهای انرژی ارتعاشی محاسبه شده با روش RKR و Numerov
۷۱	منابع

فصل اول

تقریب بورن – اینهایمر

۱-۱ مقدمه

معادله اساسی ای که مکانیک کوانتومی به بررسی و تحلیل آن می پردازد معادله شرودینگر است. معادله شرودینگر نمی تواند به طور قطعی اثبات شود و تنها براساس تشابه بین ماهیت موجی نور و الکترون به صورت یک اصل موضوع^۱ وارد می شود. این معادله از طریق کاربردهای موفقیت آمیز آن مورد تأیید قرار می گیرد [۱].

تمام اطلاعاتی که می توان در مورد یک سیستم به دست آورد با این معادله و جوابهای آن قابل پیش بینی است. اما معادله شرودینگر حتی برای ساده ترین مولکولهای دواتمی به صورت تحلیلی قابل حل نیست. زیرا جدا سازی انواع حرکت های یک مولکول به نحوی که بتوان برای هر یک توصیف ریاضی مستقلی ارائه داد امکان پذیر نیست. بسیاری از ارکان تصاویری که شیمیدان ها از ساختار مولکولی دارند مبتنی بر این نکته است که می توان حرکت های الکترونی را از حرکت های هسته ای جدا کرد. بنابراین، لازم است که مبدا و محدودیت های این تصویر از حرکت های مجزا درک شود [۲].

۱-۲ تقریب بورن - اپنهايمر^۲

اگر فرض کنیم که هسته ها و الکترون ها جرم های نقطه ای هستند و از اسپین-اوربیت و سایر برهم کنشهای نسبیتی صرف نظر کنیم، آنگاه هامیلتونی مولکولی می شود:

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

$$- \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

که در آن α و β اشاره به هسته ها و i و j اشاره به الکترون ها دارند. جمله اول در (۱-۱)

1-Postulate

2-Born- Openheimer - Aproximation

عملگر انرژی جنبشی هسته ها است. جمله دوم عملگر انرژی جنبشی الکترونها است. جمله سوم انرژی پتانسیل دافعه های بین هسته هاست که $r_{\alpha\beta}$ فاصله بین هسته های α و β با اعداد اتمی Z_α و Z_β است. جمله چهارم انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترونها و هسته هاست که $r_{i\alpha}$ فاصله بین الکترون i و هسته α است. جمله آخر انرژی پتانسیل دافعه بین الکترونهاست که r_{ij} فاصله بین الکترونها i و j است.

توابع موج و انرژیهای یک مولکول با حل معادله شرودینگر

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2-1)$$

پیدا می شوند که q_i و q_α ، به ترتیب نشان دهنده مختصات الکترونی و هسته ای هستند. حل معادله شرودینگر با هامیلتونی فوق حتی برای مولکول های ساده غیر ممکن است. خوشبختانه، یک تقریب ساده کننده با دقت بالا وجود دارد. این تقریب بر این واقعیت که هسته ها بسیار سنگین تر از الکترون ها هستند ($m_\alpha \gg m_e$) استوار است.

بنابراین الکترونها بسیار سریعتر از هسته ها حرکت می کنند و با یک تقریب خوب می توان هسته ها را در طول حرکتهای الکترونی ساکن در نظر گرفت. به طور کلاسیکی در طول یک چرخه حرکت الکترونی تغییر در آرایش هسته ای قابل چشم پوشی است. بنابراین با ساکن در نظر گرفتن هسته ها جمله انرژی جنبشی هسته ای را از (1-1) حذف می کنیم تا معادله شرودینگر برای حرکت الکترونی به دست آید:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (3-1)$$

انرژی U در (3-1) انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه بین هسته ای است:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (4-1)$$

و هامیلتونی الکترونی محض \hat{H}_{el} برابر است با

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

هامیلتونی الکترونی مشتمل بر دافعه هسته ای برابر با $\hat{H}_{el} + V_{NN}$ است. جمله دافعه هسته ای V_{NN} برابر است با

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (6-1)$$

فاصله بین هسته ای $r_{\alpha\beta}$ در (۳-۱) متغیرها نیستند، بلکه به هر یک مقدار ثابتی نسبت داده می شود. البته تعداد نامتناهی آرایش هسته ای ممکن وجود دارند و برای هر یک ما می توانیم معادله شرودینگر الکترونی (۳-۱) را برای به دست آوردن مجموعه ای از توابع موج الکترونی و انرژیهای الکترونی متناظر حل کنیم. هر عضو مجموعه با یک حالت الکترونی مولکولی متفاوتی مطابقت می کند. بنابراین، توابع موج و انرژیهای الکترونی به طور پارامتری با آرایش هسته ای رابطه دارند:

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i; q_{\alpha}) \quad \text{و} \quad U = U_n(q_{\alpha})$$

که n نشان دهنده اعداد کوانتومی الکترونی است.

متغیرها در معادله (۳-۱) مختصات الکترونی (q_i) هستند. کمیت V_{NN} مستقل از این مختصات است و برای یک آرایش هسته ای خاص مقدار ثابتی است. بنابراین می توان جمله V_{NN} را از معادله (۳-۱) حذف کرد تا به دست آید:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (7-1)$$

که انرژی الکترونی محض $E_{el}(q_{\alpha})$ (که با مختصات هسته ای q_{α} به طور پارامتری رابطه دارد) با انرژی الکترونی مشتمل بر دافعه بین هسته ای مطابق (۴-۱) رابطه دارد. بنابراین، می توانیم دافعه بین هسته ای را از معادله شرودینگر الکترونی حذف کنیم. بعد از آنکه E_{el} با حل (۷-۱) برای یک آرایش هسته ای خاص پیدا شد U را با استفاده از (۴-۱) محاسبه می کنیم. بسادگی از (۶-۱) با بکار بردن مکانهای هسته ای فرض شده محاسبه می شود.

برطبق تصویر موجود، الکترونها بسیار سریعتر از هسته ها حرکت می کنند. هنگامی که هسته ها آرایش خود را اندکی تغییر می دهند الکترونها بلافاصله خود را با این

تغییر تطبیق می دهند. بنابراین همان گونه که هسته ها حرکت می کنند انرژی الکترونی به صورت تابعی از پارامترهایی که آرایش هسته ای را معین می کنند به آرامی تغییر می کند و $U(q_\alpha)$ نقش انرژی پتانسیل برای حرکت هسته ای را ایفا می کند. بنابراین، معادله شرودینگر برای حرکت هسته ای می شود:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (۸-۱)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (۹-۱)$$

متغیرها در معادله شرودینگر هسته ای، مختصات هسته ای (q_{α}) هستند. ویژه مقدار انرژی E در (۸-۱) انرژی کل مولکول است، زیرا هامیلتونی (۹-۱) هر دو عملگر انرژی هسته ای و انرژی الکترونی را شامل می شود.

تقریب جدا کردن حرکت‌های الکترونی و هسته ای را تقریب بورن - اینهایمر می نامند و در شیمی کوانتومی این تقریب بنیادی است. بررسی ریاضی گونه بورن و اینهایمر نشان داد که تابع موج واقعی مولکول به قدر کافی به صورت

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_{el}(q_i, q_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}) \quad (۱۰-۱)$$

تقریب می شود به شرط آنکه $1 \ll (m_e/m_{\alpha})$.

تقریب بورن - اینهایمر خطای کوچکی برای حالت الکترونی پایه مولکول های دو اتمی وارد می کند. میزان تصحیح برای حالت‌های الکترونی برانگیخته در مقایسه با حالت پایه بیشتر است، اما باز هم معمولاً در مقایسه با خطاهایی که از طریق تقریب‌های به کار رفته برای حل معادله شرودینگر الکترونی یک مولکول چند الکترونی وارد می شود کوچک است [۳].

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

۱-۳ کاهش معادله ی شرودینگر هسته ای مولکول های دو اتمی

در این بخش حرکت هسته ای مولکول های دو اتمی را بررسی می کنیم . با توجه به (۸-۱) و (۹-۱) ، معادله ی شرودینگر برای حرکت هسته ای در یک حالت الکترونی مقید یک مولکول دو اتمی برابر است با:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\beta} \nabla_\beta^2 + U(r) \right] \psi_N = E \psi_N \quad (11-1)$$

که در آن α و β هسته ها هستند و تابع موج حرکت هسته ای ψ_N تابعی از مختصات هسته ای $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, y_\beta, z_\beta$ است.

انرژی پتانسیل $U(r)$ تنها تابعی از مختصات نسبی دو هسته است . بنابراین معادله ی شرودینگر دو- ذره ای (۱۱-۱) را می توان به دو معادله ی شرودینگر یک ذره ای مجزا کاهش داد. یکی برای انرژی انتقالی تمام مولکول ، و یکی برای حرکت درونی هسته ها نسبت به یکدیگر . ما داریم :

$$\psi_N = \psi_{N, \text{tr}} \psi_{N, \text{int}} \quad \text{و} \quad E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}} \quad (12-1)$$

تراز های انرژی انتقالی را می توان به صورت تراز های انرژی ذره در یک جعبه سه بعدی در نظر گرفت . معادله شرودینگر برای $\psi_{N, \text{int}}$ می شود :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \psi_{N, \text{int}} = E_{\text{int}} \psi_{N, \text{int}} \quad , \mu = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta) \quad (13-1)$$

که در آن $\psi_{N, \text{int}}$ تابعی از مختصات یک هسته نسبت به دیگری است . بهترین مختصات در اینجا مختصات کروی یک هسته نسبت به دیگری است . شعاع r در مختصات کروی نسبی فاصله ی بین هسته ای است ، و مختصات زاویه ای را با θ_N و φ_N نشان می دهیم . از آنجا که انرژی پتانسیل در (۱۳-۱) تنها به r بستگی دارد این موضوع یک مساله نیروی مرکزی است و می توانیم بنویسیم :

$$\psi_{N, \text{int}} = P(r) Y_J^M(\theta_N, \varphi_N) \quad , J = 0, 1, 2, \dots, \quad M = -J, \dots, J \quad (14-1)$$

که در آن توابع Y_J^M توابع هماهنگ های کرولی با اعداد کوانتومی J و M هستند و $P(r)$ تابع شعاعی است.

با قرار دادن معادله (۱۴-۱) در معادله (۱۳-۱) خواهیم داشت :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[P''(r) + \frac{2}{r} P'(r) \right] + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} P(r) + U(r)P(r) = E_{int}P(r) \quad (15-1)$$

این معادله با تعریف $F(r)$ به صورت زیر ساده می شود:

$$F(r) = rP(r) \quad (16-1)$$

با قرار دادن (۱۶-۱) در (۱۵-۱) داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} F''(r) + \left[U(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] F(r) = E_{int} F(r) \quad (17-1)$$

که یک معادله شرودینگر یک - بعدی با انرژی پتانسیل موثر $U(r) + J(J+1)\hbar^2/2\mu r^2$ است.

برای حل معادله (۱۷-۱) لازم است که شکل تابعیت $U(r)$ مشخص شود . تابع پتانسیل U نه تنها برای هر مولکول متفاوت است بلکه برای هر حالت الکترونی مولکول نیز متفاوت است . به هر حال می توان عبارت های تقریبی برای U جستجو کرد که بتواند برای بیشتر مولکولها به کار رود [۲ و ۳] .

۱-۴ روش های حل معادله شرودینگر هسته ای

برای حل معادله ی شرودینگر شعاعی برای حرکت هسته ای (۱۷-۱) و دستیابی به توابع موج وانرژیهای ارتعاشی - چرخشی مولکول می توان یکی از روشهای زیر را به کار گرفت :

۱- روش *ab-initio* : در این روش معادله ی شرودینگر الکترونی (۷-۱) را برای چندین مقدار r حل می کنیم تا E_{el} برای حالت الکترونی مولکولی مورد نظر به دست آید، سپس جمله ی $Z_\alpha Z_\beta e^2/r$ را به هر مقدار E_{el} اضافه می کنیم تا U در این مقدار r به دست آید، سپس یک تابع ریاضی $U(r)$ را اختراع کرده و پارامترهای آن را طوری تنظیم

می کنیم تا برآزش خوبی با مقادیر U محاسبه شده داشته باشد. تابع $U(r)$ پیدا شده را در معادله ی شرودینگر شعاعی برای حرکت هسته ای (۱۷-۱) قرار می دهیم و (۱۷-۱) را با روش های عددی حل می کنیم .

حل عددی معادله شرودینگر یک بعدی با یکی از این روش ها انجام می گیرد :

آ- روش Cooley-Numerov که اصلاح شده روش Numerov است. بعدا به جزئیات روش Numerov خواهیم پرداخت.

ب- روش finite-element [۴ و ۵] .

۲- استفاده از روش های تقریبی در مکانیک کوانتومی : در این روش ها تابع پتانسیل به صورت یک سری توانی نوشته می شود.

از آنجا که حل دقیق معادله ی شرودینگر الکترونی (۷-۱) دشوار است، اغلب از روشهای ساده تر وبا دقت کمتر استفاده می شود. ساده ترین روش عبارت است از بسط $U(r)$ در یک سری تیلور حول r_e :

$$U(r) = U(r_e) + U'(r_e)(r - r_e) + \frac{1}{2}U''(r_e)(r - r_e)^2 + \frac{1}{6}U'''(r_e)(r - r_e)^3 + \dots \quad (18-1)$$

در فاصله ی بین هسته ای تعادلی r_e ، شیب منحنی $U(r)$ صفر است، به طوری که $U'(r_e) = 0$. می توانیم انتظار داشته باشیم که مولکول حول فاصله ی تعادلی r_e ارتعاش کند . برای r نزدیک به r_e ، کمیت $(r - r_e)^3$ و توانهای بالاتر کوچک خواهند بود و ما از این جملات صرف نظر می کنیم . با تعریف ثابت نیروی تعادلی k_e به صورت $k_e \equiv U''(r_e)$ ، داریم :

$$U(r) \approx U(r_e) + \frac{1}{2}k_e(r - r_e)^2 = U(r_e) + \frac{1}{2}k_e x^2 \quad (19-1)$$

$$k_e \equiv U''(r_e) \quad \text{و} \quad x \equiv r - r_e$$

با تغییر متغیر مستقل $x \equiv r - r_e$ ، معادله ی (۱۷-۱) می شود:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \left[U(r_e) + \frac{1}{2}k_e x^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(x+r_e)^2} \right] S(x) \approx E_{\text{int}} S(x) \quad (20-1)$$

$$S(x) \equiv F(r) \quad (21-1)$$

با بسط $1/(x+r_e)^2$ در یک سری تیلور داریم*:

$$\frac{1}{(x+r_e)^2} = \frac{1}{r_e^2 \left(1 + \frac{x}{r_e}\right)^2} = \frac{1}{r_e^2} \left(1 - 2\frac{x}{r_e} + 3\frac{x^2}{r_e^2} - \dots\right) \approx \frac{1}{r_e^2} \quad (22-1)$$

ما فرض کرده ایم که $r - r_e = x$ کوچک است، به طوری که از تمام جمله های بعد از اولین جمله در (22-1) می توان صرف نظر کرد. با قرار دادن (22-1) در (20-1) و بازآرایی حاصل می شود:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \frac{1}{2}k_e x^2 S(x) \approx \left[E_{\text{int}} - U(r_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \right] S(x) \quad (23-1)$$

معادله (23-1) همانند معادله شرودینگر برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی با مختصه x ، جرم μ ، انرژی پتانسیل $\frac{1}{2}k_e x^2$ و ویژه مقادیر انرژی $E_{\text{int}} - U(r_e) - J(J+1)\hbar^2/2\mu r_e^2$ است. بنابراین، می توانیم جمله های داخل کروشه در (23-1) را با ویژه مقادیر نوسانگر هماهنگ مساوی قرار دهیم، و داریم:

$$E_{\text{int}} - U(r_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \approx \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e \quad (24-1)$$

بنابراین

$$E_{\text{int}} \approx U(r_e) + \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + J(J+1)\hbar^2/2\mu r_e^2 \quad (25-1)$$

$$\nu_e = (k_e/\mu)^{1/2}/2\pi \quad \text{و} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (26-1)$$

*بسط تیلور تابع $(1+x)^n$:

که در آن ν_e فرکانس ارتعاشی تعادلی* (هماهنگ) است. انرژی درونی مولکولی E_{int} به طور تقریبی برابر با مجموع انرژی الکترونی $U(r_e) \equiv E_{elec}$ ، انرژی ارتعاشی $\left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu_e$ و انرژی چرخشی $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}$ است. با توجه به (۱-۲۴) و (۱-۱۲)، انرژی مولکولی $E = E_{tr} + E_{int}$ تقریباً برابر با مجموع انرژیهای انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی است:

$$E \approx E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

تقریب (۱-۲۴) توافق نسبتاً ضعیفی با ترازهای انرژی ارتعاشی-چرخشی ای که به طور تجربی برای مولکول دو اتمی مشاهده شده اند دارد. دقت را می توان با افزودن تصحیح انرژی مرتبه-اول و دوم نظریه اختلال، مربوط به جمله هایی که در (۱-۱۹) و (۱-۲۲) از آنها صرف نظر شده است بهبود بخشید [۲]. هنگامی که این تصحیح انجام شود انرژی شامل جمله های اضافی متناظر با نا هماهنگی ارتعاشی، برهمکنش ارتعاش – چرخش و انحراف گریز از مرکز چرخشی مولکول خواهد شد [۳].

۳- استفاده از توابع پتانسیل تجربی: در روش بسط، تابع انرژی پتانسیل به چند جمله اول بسط تقریب می شود. به هر حال، برای مقادیر بزرگ r ، سری واگرا می شود. برای آنکه تابع انرژی پتانسیل برای بازه کامل r معتبر باشد بسیاری توابع انرژی پتانسیل تجربی پیشنهاد شده اند. این توابع پارامترهایی را شامل می شوند که از روی کمیت های تجربی برای حالت الکترونی مولکول مورد نظر ارزیابی می شوند. شایان توجه است که جزئیات شکل منحنی انرژی پتانسیل به نوع مولکول بستگی دارد، و بنابراین، نمی توان یک تابع انرژی پتانسیل عمومی ای که نمایش کاملی برای $U(r)$ ، تمام حالت های الکترونی مقید تمام مولکولها باشد، بنا کرد.

* equilibrium vibrational frequency

یک تابع پتانسیل قابل قبول حداقل باید از این سه شرط پیروی کند :

۱- تابع پتانسیل $U(r)$ باید یک حداقل در $r = r_e$ ارائه دهد، یعنی مشتق $(dU/dr)_{r=r_e}$ صفر باشد.

۲- همانگونه که $r \rightarrow \infty$ پتانسیل باید بطور مجانبی به یک مقدار ثابت میل کند، بطوریکه $U(\infty) - U(r_e) = D_e$ ، که D_e انرژی تفکیک تعادلی مولکول است .

۳- هنگامی که $r \rightarrow 0$ ، تابع پتانسیل باید متناهی شود.

برخی از توابع پتانسیل متداول که از این سه شرط پیروی می کنند عبارتند از تابع پتانسیل مورس، تابع پتانسیل وی – هوا، تابع پتانسیل هولبرت – هرشفلر و به هر حال تعیین پتانسیلهای مدلی از طریق برآزش پارامترهای این پتانسیلهای معمولاً با مسائلی روبرو می شود. این مسائل به عدم قطعیت در انتخاب شکل تحلیل و ابهام در روش برآزش مربوط می شود .

در روش دیگر، منحنی انرژی پتانسیل $U(r)$ ، از روی مقادیر ترازهای ارتعاشی – چرخشی ای که بطور تجربی مشاهده شده اند، با یک روش عددی که توسط Klein، Rydberg و Rees توسعه یافت، و به روش RKR معروف است، تشکیل می شود . بنابراین، این روش معکوس آنچه است که معمولاً در مکانیک کوانتومی انجام می گیرد . در مکانیک کوانتومی ما معمولاً با یک تابع انرژی پتانسیل $U(r)$ شروع می کنیم و ترازهای ارتعاشی – چرخشی مولکول را با حل معادله شرودینگر محاسبه می کنیم . روش RKR محدود به حالت‌های مولکولی ای می شود که برای آنها تعداد کافی ترازهای انرژی ارتعاشی – چرخشی با روشهای طیف سنجی تعیین شده باشد.

در این پایان نامه، نخست به جزئیات ریاضی روش RKR برای تشکیل منحنیهای انرژی پتانسیل مولکولهای دو اتمی می پردازیم، و آنگاه منحنیهای انرژی پتانسیل حالت الکترونی پایه مولکولهای دو اتمی جور و ناجور هسته ای هالوژنها را بنا می کنیم . برای پی بردن به دقت برخی توابع انرژی پتانسیل پیشنهادی ، ما معادله شرودینگر شعاعی ، معادله (۱-۱۷) ، را با این توابع انرژی پتانسیل برای محاسبه ترازهای انرژی حل می کنیم ، و انرژیهای به دست آمده را با نتایج RKR مقایسه می کنیم .

فصل دوم

تشکیل منحنی انرژی پتانسیل
بر اساس داده های تجربی

۲-۱ مقدمه

همانگونه که در فصل قبل اشاره شد انرژی درونی شامل جملات انرژی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی است. انرژی الکترونی به حالت کوانتومی الکترونها بستگی دارد و تابعی از فاصله ی بین هسته ای است. به علت تنظیم لحظه ای حرکت الکترونها با تغییر فاصله بین هسته ای، پتانسیل $U(r)$ ، ناشی از انرژی الکترونی و دافعه ی کولنی هسته ای یک میدان نیرو برای حرکت ارتعاشی - چرخشی هسته تولید می کند. از آنجا که حل دقیق معادله شرودینگر الکترونی جز برای موارد ساده غیر ممکن است، در نتیجه به دست آوردن منحنی انرژی پتانسیل از روشهای دیگر اهمیت پیدا می کند. تعیین منحنی انرژی پتانسیل اهمیت زیادی در تفسیر طیف مولکولی و تعیین ساختار مولکولها دارد [۱۱].

در این فصل به روش تشکیل منحنیهای انرژی پتانسیل مولکولهای دو اتمی می پردازیم.

۲-۲ روش RKR

مناسب ترین روش برای به دست آوردن منحنی های انرژی پتانسیل یک مولکول دواتمی با استفاده از ترازهای انرژی ارتعاشی - چرخشی ای که بطور تجربی مشاهده شده اند، یک روش عددی به نام RKR (Rydberg - Klein - Rees) است. این روش مبتنی بر کوانتس انتگرال عمل^۱ در سیستمهایی است که حرکت تناوبی دارند [۶].

بر اساس روش نیم کلاسیکی^۲ WKB، ریدبرگ و کلاین یک روش ترسیمی را توسعه دادند که اجازه می دهد ترازهای ارتعاشی - چرخشی ای که بطور تجربی مشاهده شده اند، به نقاط بازگشت کلاسیکی (r_{min}, r_{max}) حرکت هسته ها مربوط شوند. این روش بعداً توسط ریس به شکل تحلیلی درآمد و همانگونه که قبلاً اشاره شد، روش RKR

1-action Integral

2-Wentzel-Kramers-Brillouine