www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملا رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com

نام درس: **شیمی کوانتمی**

تعداد واحد: **۳ واحد**

مولف: **دکتر قاسم خدادادی**

تهیه کننده: **رضا بهجت منش اردکانی**

(استادیار دانشگاه پیام نور مرکز اردکان)

فصل سوم:

اصول موضوعه مکانیک کوانتمی

توجه: فصلهای اول و دوم جزء حذفیات هستند.

تابع موج یا تابع حالت $\psi(r,t)$

جواب معادله شرودینگر را تابع موج یا تابع حالت گویند. $\psi(r,t)$ تفسیر فیزیکی ندارد و به جای آن از $|\psi|^2$ استفاده می شود. $|\psi|^2$ چگالی احتمال یافتن ذره در موقعیت r و زمان t را نشان می دهد.

تابع موج ممکن است حقیقی (بدون ضریب i) یا موهومی (دارای ضریب i باشد). اما باید دقت کرد که چگالی احتمال یا $|\psi|^2$ همیشه باید حقیقی باشد (اصل موضوع اول).

چگالی احتمال: $\psi^*(x,t)\psi(x,t)$

احتمال برای یک ذره در یک بعد: $dP = \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx$

احتمال برای یک ذره در سه بعد: $dP = \psi^*(x,y,z,t)\psi(x,y,z,t)dxdydz$

شرایط تابع موج:

۱- پیوسته باشد.

۲- در تمامی نقاط محدود و معین باشد.

۳- تک مقدار باشد.

٤- نرمالیزه باشد. احتمال در کل فضا برابر با واحد باشد:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 dr = 1$$

اصل موضوع دوم: اپراتورها

اپراتور یک عملگر ریاضی است که روی تابعی دلخواه اعمال می شود. مثلا عبارت $\frac{\partial^2 g(x)}{\partial x^2}$ دارای عملگر $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ و تابع $g(x)$ است. اپراتور وارونگی را با $\hat{I}$ نمایش می دهند و باعث تغییر جهت یک بردار در جهت قرینه می شود.

خواص اپراتورها:

۱- جمع پذیری:

$$\left(\hat{A}\pm\hat{B}\right)g(x)=\hat{A}g(x)\pm\hat{B}g(x)$$

مثال: اگر $\hat{A}=\hat{D}_x$ ، $\hat{B}=\hat{x}$ و $g(x)=\sin(2x)$ باشد، تاثیر $\left(\hat{A}+\hat{B}\right)$ را بر $g(x)$ محاسبه کنید.

حل:

$$\left(\hat{A}+\hat{B}\right)g(x)=\hat{A}g(x)+\hat{B}g(x)$$

$$\Rightarrow\left(\frac{\partial}{\partial x}+\hat{x}\right)\sin(2x)=\frac{\partial\sin(2x)}{\partial x}+\hat{x}\sin(2x)=2\cos(2x)+x\sin(2x)$$

حاصل ضرب اپراتورها

ترتیب تاثیر اپراتورها در این مورد بسیار مهم است. ابتدا اپراتور سمت راست اعمال می شود، سپس اپراتورهای سمت چپ اعمال می شوند.

مثال: اثر اپراتورهای $\hat{D}_x\hat{x}$ و $\hat{x}\hat{D}_x$ را بر تابع $\cos(x)$ محاسبه نمایید. آیا ترتیب نوشتن اپراتورها در نتیجه اثرگذار است؟

حل:

$$\hat{D}_x\hat{x}\cos(x) = \hat{D}_x(x\cos(x)) = \cos(x) - x\sin(x)$$

$$\hat{x}\hat{D}_x\cos(x) = \hat{x}(\hat{D}_x\cos(x)) = -x\sin(x)$$

بنابراین ترتیب نوشتن اپراتورها بر نتایج موثر است. در اینگونه موارد گفته می شود که دو اپراتور جابجایی ناپذیرند.

حاصل ضرب اپراتورها

در بعضی از موارد یک اپراتور به تعداد n بار در خودش ضرب می شود.

در این حالت حاصل ضرب را بصورت $\hat{A}^n$ نشان می دهند.

وارون اپراتور $\hat{A}$ را با $\hat{A}^{-1}$ نمایش می دهند. حاصل ضرب یک اپراتور با وارون خودش برابر با اپراتور واحد $\hat{1}$ است.

اپراتورهای خطی

اپراتور $\hat{A}$ هنگامی خطی است که دو شرط زیر را داشته باشد:

الف- $\hat{A}\left(Cf(x)\right) = C\hat{A}f(x)$

که C یک عدد ثابت یا اسکالر است.

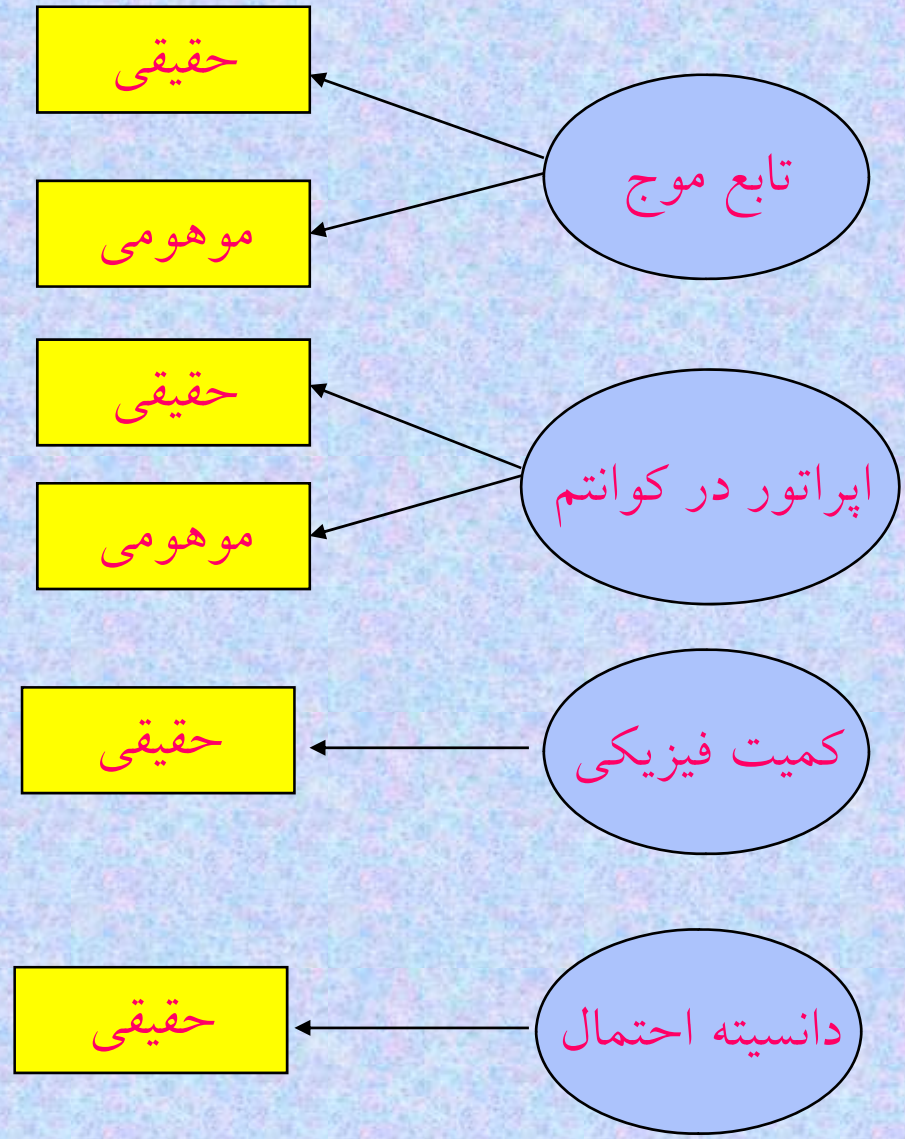
ب- $\hat{A}\left(f(x)+g(x)\right) = \hat{A}f(x)+\hat{A}g(x)$

در شیمی کوانتمی تمامی اپراتورها خطی هستند.

مثال: آیا اپراتور $\hat{A}=\sqrt{\ }$ خطی است یا خیر؟

حل: $\hat{A}\left(Cf(x)\right) = \sqrt{\left(Cf(x)\right)} \neq C\sqrt{\left(f(x)\right)}$

بنابراین اپراتور فوق خطی نیست.


حقیقی
موهومی
تابع موج
حقیقی
موهومی
اپراتور در کوانتم
حقیقی
کمیت فیزیکی
حقیقی
دانسیته احتمال

اپراتور هرمیتی

اپراتور $\hat{A}$ هرمیتی است به شرطی که:

$$\int \left(\hat{A}f\right)^{*}.g.dx = \int f^{*}.\left(\hat{A}g\right).dx$$

f^{*} و $\hat{A}^{*}$ مزدوج مختلط تابع f و اپراتور $\hat{A}$ هستند.

در بعضی از کتب معادلات کوانتمی به شکل ماتریسی (برا و کت) بیان می شوند. به فرم برا و کت اپراتور هرمیتی بصورت زیر تعریف می شود:

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle^{*} = \langle f|\hat{A}|g\rangle$$

نکته: ویژه مقدار یک عملگر هرمیتی عددی است حقیقی.

اصل موضوع دوم: به هر کمیت فیزیکی مشاهده پذیر یک اپراتور خطی و هرمیتی وابسته است.

ساختن اپراتور مربوط به کمیت فیزیکی مشاهده پذیر

۱- معادل کلاسیکی آن اپراتور را بنویسید.

۲- به جای متغیرهای مختصات z, y, x از اپراتورهای مربوطه $\hat{z}\ ,\ \hat{y}\ ,\ \hat{x}$ استفاده کنید.

۳- به جای متغیرهای p_z, p_y, p_x از اپراتورهای $\frac{\hbar}{i}D_z, \frac{\hbar}{i}D_y, \frac{\hbar}{i}D_x$ استفاده شود.

مثال: اپراتور هامیلتونی (انرژی کل) یک سیستم یک ذره ای را بنویسید؟

حل: ابتدا معادل کلاسیکی آن را می نویسیم.

$$H = E_{tot} = E_{kinetic} + E_{potential}$$

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m} + V(x, y, z)$$

ساختن اپراتور مربوط به کمیت فیزیکی مشاهده پذیر

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$$

که جمع مشتقات مرتبه دوم داخل پرانتز فوق را لاپلاسین یا لاپلاسی گویند و با ∇^2 (دل دو) نمایش می دهند:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

تابع ویژه (*Eigen Function*) و مقدار ویژه (*Eigen Value*)

اگر اپراتور $\hat{A}$ روی تابع f اثر کند و حاصل این تاثیر تابع f با ضریب ثابتی مثل a باشد، گویند f تابع ویژه اپراتور $\hat{A}$ و a مقدار ویژه اپراتور $\hat{A}$ است:

$$\hat{A}f = af$$

تابع ویژه (*Eigen Function*) و مقدار ویژه (*Eigen Value*)

مثال: از توابع $e^{\alpha x}$ و $\sin(\alpha x)$ کدامیک ویژه تابع اپراتور $\hat{D}_x = \frac{\partial}{\partial x}$ می باشند؟ ویژه مقدار چیست؟

حل: الف-

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{\alpha x}\right) = \alpha e^{\alpha x}$$

بنابراین تابع فوق ویژه تابع بوده و ویژه مقدار آن معادل با α است.

ب-

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sin(\alpha x)\right) = \alpha \cos(\alpha x)$$

بنابراین تابع فوق ویژه تابع نیست، چون $\sin(\alpha x)$ به $\cos(\alpha x)$ تبدیل شده است و ویژه مقدار ندارد.

مثال: آیا $\sin(\alpha x)$ ویژه تابع $\hat{D}_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ است یا خیر؟ ویژه مقدار چیست؟

حل:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\sin(\alpha x)\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha\cos(\alpha x)\right) = -\alpha^2\sin(\alpha x)$$

$$-\alpha^2$$

پس تابع فوق ویژه تابع بوده و ویژه مقدار برابر با است.

اپراتورهای جابجاشدنی

اگر برای دو اپراتور $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ باشد اپراتورهای $\hat{B}, \hat{A}$ را جابجاشدنی گویند.

مثال: آیا $\hat{x}$, $\hat{D}_x$ اپراتورهای جابجاشدنی هستند؟

حل: ابتدا برای تابع f اثرات $\hat{D}_x.\hat{x}$ و $\hat{x}.\hat{D}_x$ را محاسبه می کنیم:

$$\hat{D}_x.\hat{x}f = \frac{\partial}{\partial x}(xf) = f + xf'$$

که f' همان $\frac{\partial f}{\partial x}$ است.

$$\hat{x}.\hat{D}_x f = x.\frac{\partial f}{\partial x} = xf'$$

پس یکسان نمی باشند و بنابراین $\hat{D}_x$, $\hat{x}$ جابجایی پذیر نمی باشند.

در منابع مرسوم است که جابجایی پذیری را با کروشه زیر نشان دهند:

$$\left[\hat{x},\hat{D}_x\right]=\hat{x}\hat{D}_x-\hat{D}_x\hat{x}$$

تمرین: ثابت کنید $\hat{P}_x,\hat{x}$ نیز اپراتورهای جابجایی ناپذیرند.

حل:

$$\left[\hat{x},\hat{P}_x\right]f=\hat{x}\hat{P}_x f-\hat{P}_x\hat{x}f=x\frac{\mathrm{h}}{i}f'-\frac{\mathrm{h}}{i}\frac{\partial}{\partial x}(xf)=-\frac{\mathrm{h}}{i}f$$

توجه: جابجایی ناپذیری $\hat{P}_x\,,\hat{x}$ به نوعی در ارتباط با اصل عدم قطعیت است.

مقدار قابل انتظار (چشمداشتی)

همانطور که قبلا اشاره شد دانسیته احتمال (یا چگالی احتمال) این که تابع موجی در مختصات r و زمان t باشد برابر با $\psi^*(r,t)\psi(r,t)$ یا مختصرا $|\psi|^2$ است.

بنابراین متوسط یک کمیت مانند A را باید از معادله زیر محاسبه کرد:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(r,t).\hat{A}.\psi(r,t)dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(r,t)\psi(r,t)dv}$$

که به علت نرمال بودن تابع موج مخرج برابر با واحد شده و به اختصار می توان نوشت:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(r,t).\hat{A}.\psi(r,t)dv$$

واریانس یک اندازه گیری در کوانتوم:

اصل عدم قطعیت ایجاب می کند که هر اندازه گیری همراه با مقداری عدم قطعیت یا نایقینی باشد که از معادله زیر محاسبه می شود:

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

$\langle A \rangle$ از معادله قبل و $\langle A^2 \rangle$ از زیر محاسبه می شود:

$$\langle A^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(r,t).\hat{A}^2.\psi(r,t)\,dv$$

توجه کنید به علت نرمال بودن تابع موج، عبارت مخرج را ننوشته ایم.

اصل موضوع سوم: مقدار قابل انتظار برای کمیت مشاهده پذیر

این اصل بیانگر مقدار قابل انتظار (چشمداشتی) برای کمیت مشاهده پذیر a که دارای اپراتور $\hat{A}$ است، می باشد:

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^{*} \hat{A} \psi \, dv}{\int \psi^{*} \psi \, dv}$$

مثال: تابع موج زیر برای حرکت ذره ای در جعبه ای با ابعاد L می باشد مقدار متوسط (یا مقدار قابل انتظار) برای P_x, x را به ازای $n=1$ را محاسبه کنید:

$$\psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right).e^{-\frac{Et}{\hbar}}$$

حل:

الف- متوسط X:

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{L}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{\frac{iEt}{\hbar}} .x.\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} dx$$

از آنجایی که محدوده تغییرات مختصات ذره از صفر تا L است:

$$\langle x\rangle = \int_0^L \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) x dx \overset{n=1}{=} \frac{2}{L}\int_0^L \left(\frac{1-\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)}{2}\right) x dx$$

$$\Rightarrow \langle x\rangle = \frac{2}{L}\left[\int_0^L \frac{x dx}{2} - \int_0^L \frac{x\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{2} dx\right] = \frac{1}{L}\left|\frac{x^2}{2}\right|_0^L - \frac{1}{L}\int_0^L x\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx$$

حل انتگرال دوم از روش جزء به جزء امکان پذیر است.

$$\int_0^L \underbrace{x}_{V}.\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\underbrace{dx}_{dU} = x\frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\Big|_0^L - \int_0^L \frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)dx$$

$$\Rightarrow \langle x\rangle = \frac{L}{2} + \left[\frac{Lx}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\right]_0^L + \frac{L^2}{4\pi^2}\left[\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\right]_0^L$$

عبارات دوم و سوم پس از جایگذاری صفر شده و خواهیم داشت:

$$\langle x\rangle = \frac{L}{2}$$

اصل موضوع چهارم: معادله شرودینگر

$$\hat{H}\psi\left(r,t\right)=i\mathrm{h}\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

حل معادله شامل مراحل زیر است:

۱- شناخت نیروها و نوشتن تابع پتانسیل

۲- شناسایی هامیلتونین سیستم

۳- نوشتن معادله شرودینگر

٤- حل معادله با اعمال شرایط مرزی

معادله شرودینگر وابسته به زمان و مستقل از زمان

شرط: تابع پتانسیل تابع زمان نباشد، یا به عبارتی انرژی پتانسیل پایستار یا کنسرواتیو باشد.

$$\psi(r,t)=\psi(r).\phi(t)\Rightarrow\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial r}=\phi(t)\frac{\partial\psi(r)}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2\psi(r,t)}{\partial r^2}=\phi(t)\frac{\partial^2\psi(r)}{\partial r^2}$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(r,t)}{\partial r^2}+V(r)\psi(r,t)=i\mathrm{h}\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t}$$

حال معادله دوم را در معادله شرودینگر جایگزین می کنیم:

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2m}\phi(t)\frac{\partial^2\psi(r)}{\partial r^2}+V(r)\phi(t)\psi(r)=i\mathrm{h}\psi(r)\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}$$

طرفین تقسیم بر $\phi(t)\psi(r)$:

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2m\psi(r)}\frac{\partial^2\psi(r)}{\partial r^2}+V(r)=i\mathrm{h}\frac{\partial\phi(t)}{\phi(t)\partial t}$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2m\psi(r)}\frac{\partial^2\psi(r)}{\partial r^2}+V(r)=E=i\mathrm{h}\frac{\partial\phi(t)}{\phi(t)\partial t}$$

معادله مستقل از زمان: $\hat{H}\psi = E\psi$

معادله وابسته به زمان: $\frac{d\phi(t)}{\phi(t)}=\frac{-iE}{\mathrm{h}}dt$

حالتهای ایستا (Stationary States)

توابع موج ناشی از حل معادله مستقل از زمان شرودینگر دارای دانسیته احتمال مستقل از زمان هستند. به این علت این توابع را حالات ایستا گویند. حالات ایستا وقتی رخ می دهند که تابع پتانسیل مستقل از زمان باشد.

برای حالات ایستا داریم:

$$|\psi|^2 = f(x, y, z)$$

مفهوم کوانتیده بودن انرژی

با جایگزین نمودن توابع موج در معادله شرودینگر مقادیر انرژی بدست می آیند. با ترسیم انرژی مشخص می شود که انرژی بصورت کوانتیده تغییر می کند. تنها نواحی جاذبه پتانسیلی کوانتیزه هستند. به عبارت دیگر در نواحی دافعه انرژی پیوسته است.

وجود شرایط مرزی باعث کوانتش انرژی می شود. سیستمهای بدون شرایط مرزی مانند ذره در جعبه دارای انرژی پیوسته هستند.

تغییر زمانی توابع موج ایستا $\psi(r)$

$$\frac{d\phi}{\phi} = \frac{E}{i\mathrm{h}}dt$$

$$\phi(t) = Ce^{-iEt/\mathrm{h}}$$

$$\psi(r,t) = N\psi(r)e^{-iEt/\mathrm{h}}$$

N: ثابت نرمال شدگی تابع موج

بنابراین تغییرات زمانی توابع موج ایستا همانند امواج کلاسیکی است.

فصل چهارم:

مطالعه چند الگوی کوانتمی ساده

حل کوانتمی مدل ذره آزاد

ذره آزاد سیستمی است که پتانسیل در آن صفر است. معادله شرودینگر برای این ذره عبارتست از:

$$\frac{-\mathrm{h}^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+0=E\psi(x)$$

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+K^2\psi(x)=0$$

برای این که ψ محدود بماند بایستی K حقیقی باشد یا به عبارتی باشد. (همانطور که قبلا گفته شد برای $E>0$ انرژی کوانتیزه نیست.)

با حل معادله فوق خواهیم داشت:

$$\psi(x) = C_1 e^{iKx} + C_2 e^{-iKx}$$

الف:

$$C_2 = 0 \Rightarrow \psi(x) = C_1 e^{iKx}$$

$$\psi(x,t) = C_1 e^{iKx} e^{-iEt/\mathrm{h}} = C_1 e^{i(Kx-\omega t)}$$

نکته: برای یک ذره آزاد احتمال این که ذره در هر نقطه ای یافت شود یکسان است. بنابراین جای ذره کاملا نامعین است. برای اثبات این مطلب نشان می دهیم که دانسیته احتمال مستقل از مختصات است:

$$\psi^* \psi = C_1^2 e^{-i(Kx-\omega t)} e^{+i(Kx-\omega t)} = C_1^2$$

نرمال کردن تابع موج ذره آزاد (مبدا مختصات در مرکز جعبه باشد):

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \psi^* \psi dx = C^2 \int_{-L/2}^{+L/2} dx = C^2 L = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx}$$

محاسبه متوسط P_x :

$$\langle P_x \rangle = \frac{\int_{-L/2}^{+L/2} \psi^* \frac{\mathrm{h}}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx}{\int_{-L/2}^{+L/2} \psi^* \psi \, dx} = \frac{\mathrm{h}}{i} \int_{-L/2}^{+L/2} e^{-iKx} iK e^{iKx} dx$$

$$= \mathrm{h}K \int_{-L/2}^{+L/2} C^2 dx = \mathrm{h}KC^2 L = \mathrm{h}K = \sqrt{2mE}$$

ب: $C_1 = 0$

در این حالت مقدار متوسط P_x برابر است با $\langle P_x \rangle = -\sqrt{2mE}$ بنابراین حرکت در جهت منفی محور است.

$$\psi(x) = C_1 e^{\frac{iPx}{\hbar}} + C_2 e^{\frac{-iPx}{\hbar}}$$

رابطه عدم قطعیت

با استفاده از الگوی ذره در جعبه می توان از رابطه $\Delta x.\Delta P_x \geq \mathrm{h}$ به $\Delta t.\Delta E \geq \mathrm{h}$ رسید.

$$E = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow \Delta E = \Delta\left(\frac{mv^2}{2}\right) = mv\Delta v$$

$$\Delta x.\Delta P_x = \Delta x.m\Delta v = \Delta t.v.m\Delta v = \Delta t.\Delta E \geq \mathrm{h}$$

بسته موج

برای ذره آزاد نشان داده شد که مکان ذره کاملا نامعین است. برای محفوظ ماندن خاصیت جایگزینی ذره به جای استفاده از تک موج، از بسته ای از امواج با انرژی پیوسته استفاده می شود. دراین حالت موج را به فرم انتگرال پیوسته نشان می دهند:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{ikx} dk$$

شکل ٤-١:

محاسبه انرژی برای ذره در جعبه یک بعدی

$$V = \begin{cases} \infty & -\infty < x < 0 \\ 0 & o < x < L \\ \infty & L < x < +\infty \end{cases}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE\psi}{\mathrm{h}^2} = 0$$

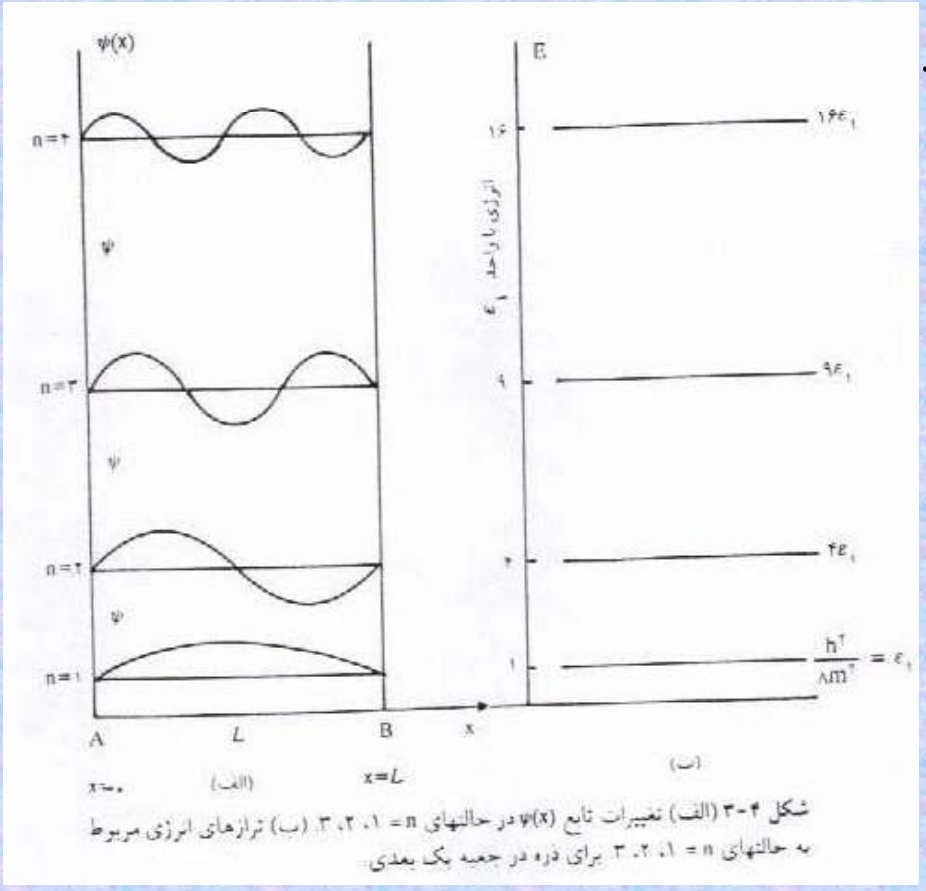
$$\psi(x) = A\sin(\alpha x) + B\cos(\alpha x)$$

$$x = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0 \Rightarrow B = 0$$

$$x = L \Rightarrow \psi(x) = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{n\pi}{L}$$

$$\psi_n(x) = A\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

بنابراین انرژی ذره در جعبه کوانتیزه است.



شکل ۴-۳ (الف) تغییرات تابع ψ(x) در حالتهای n = ۱، ۲، ۳. (ب) ترازهای انرژی مربوط به حالتهای n = ۱، ۲، ۳ برای ذره در جعبه یک بعدی.

شکل ٤-٣:

حالت اصلی ذره در جعبه:

$$\psi_1(x) = A\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \qquad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

نرمال کردن تابع موج ذره در جعبه یک بعدی

$$\int_0^L \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \Rightarrow \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = 1$$

$$A^2 \int_0^L \frac{1-\cos\left(\frac{2\pi n x}{L}\right)}{2}dx = \frac{A^2}{2}\left[x - \frac{\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{\frac{2n\pi x}{L}}\right]_0^L = 1$$

$$\frac{A^2}{2}L = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$\psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right).e^{-iE_n t/\mathrm{h}}$$

حل سیستم ذره در جعبه یک بعدی برای حالتی که مبدا مختصات در وسط جعبه باشد

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2mE\psi}{\mathrm{h}^2}=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\alpha^2\psi=0$$

$$\psi(x)=A\sin(\alpha x)+B\cos(\alpha x)$$

الف: $A=0$

$$\psi\left(x=\frac{L}{2}\right)=B\cos\left(\frac{\alpha L}{2}\right)=0$$

$$\Rightarrow \quad \alpha=\frac{n\pi}{L} \quad n=1,3,5,\ldots$$

ب: $B=0$

$$\psi\left(x=\frac{L}{2}\right)=\psi\left(x=\frac{-L}{2}\right)=A\sin\left(\frac{\alpha L}{2}\right)=0$$

$$\alpha=\frac{n\pi}{L} \quad n=0,2,4,\ldots$$

تابع موج:

تابع زوج: $\psi_1(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\mathrm{h}} \qquad n = 1,3,5,\ldots$

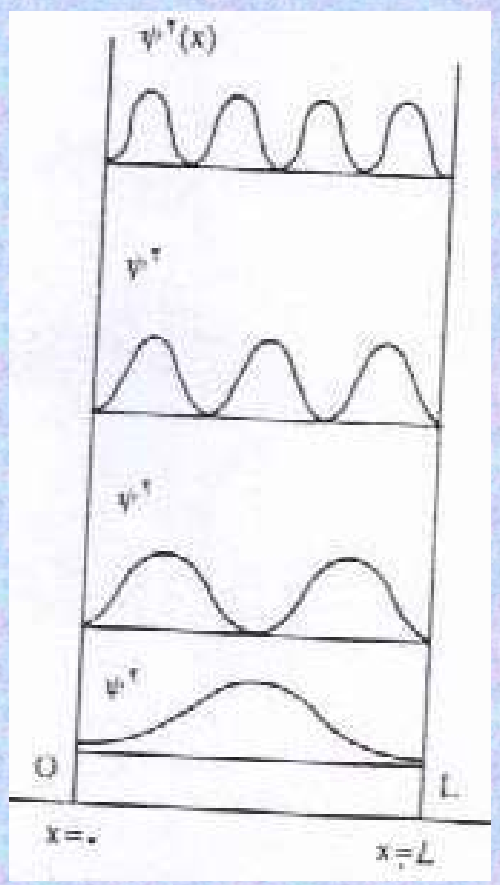
تابع فرد: $\psi_2(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\mathrm{h}} \qquad n = 0,2,4,,\ldots$

نکته: تابع زوج تابعی است که با تغییر علامت متغیر، تابع تغییر علامت ندهد و تابع فرد تابعی است که با تغییر علامت متغیر، تابع تغییر علامت دهد.

نکته: توجه داشته باشید که با تغییر مکان جعبه در مدل فوق عبارت انرژی ثابت می ماند. این مطلب به دلیل متقارن بودن پتانسیل است.

نقاط گره تابع موج

در شکل زیر دانسیته احتمال $|\psi(x,t)|^2$ برای چند حالت ترسیم شده است. نقاطی از محور X که دانسیته احتمال موضعی در آنها صفر می شود را نقاط گره تابع موج گویند.



شکل ٤-٤:

حالات ایستا و استاتیک بودن مشاهده پذیرهای سیستم

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t)\hat{H}\psi(x,t)dx$$

$$\langle E \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)e^{iE_nt/\mathrm{h}}\hat{H}\psi_n(x)e^{-iE_nt/\mathrm{h}}dx$$

یا حقیقی بودن تابع موج:

$$\langle E_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)H.\psi_n(x)dx$$

$$\langle E_n \rangle = E_n$$

پس مقدار قابل انتظار در هر حالت ایستا، همان انرژی مربوط به آن حالت است

سوال: ثابت کنید که برای حالات ایستا با فرض حقیقی بودن تابع موج خطا روی انرژی صفر است.

$$(\Delta E)_n = (\langle E^2 \rangle_n - \langle E \rangle_n^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle E^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \hat{H}^2 . \psi_n(x) dx$$

$$= E_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = E_n^2$$

از طرف دیگر قبلا نیز نشان دادیم که $\langle E \rangle_n = E_n$ است، پس:

$$\left\langle E^2 \right\rangle_n = \left\langle E \right\rangle_n^2 \Rightarrow \left(\Delta E \right)_n = 0$$

در یک حالت ایستا، تمام مشاهده پذیرهای سیستم این خاصیت را دارند که مقادیر خصوصیات قابل اندازه گیری آنها ثابت (استاتیک) می ماند، یعنی احتمال نسبت به مقدار قابل انتظار، خطا و نامعینی با زمان تغییر نمی کند.

حد کوانتومی شدن و مدل ذره در جعبه

عبارت انرژی برای مدل ذره در جعبه:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left[(n+1)^2 - n^2\right]\frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2}$$

با افزایش m, L مقدار ΔE کاهش می یابد. چنانچه L, m به اندازه کافی بزرگ باشند مقدار ΔE به قدری کوچک می شود که شبیه به حالت پیوسته شده به آن حد کلاسیکی شدن یا کوانتمی شدن گویند. این مطلب از اصول مهم کوانتم است که به آن اصل ارتباط یا همخوانی گفته می شود.

سوال: ثابت کنید برای ذره در جعبه یک بعدی رابطه دوبروی صادق است؟

حل:

$$\frac{n^2h^2}{8mL^2} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$V = \frac{h}{2mL} \qquad L = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

سوال: با فرض صحت رابطه دوبروی در مدل ذره در جعبه، چگونه می توان فاصله الکترون از پروتون را حدس زد؟

حل: با یکسان قرار دادن انرژی پتانسیل کولونی با انرژی جنبشی کلاسیکی داریم:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 L} = \frac{mv^2}{2}$$

$$V = \left(\frac{1}{2\pi\varepsilon_0 mL}\right)^{\frac{1}{2}} e$$

از رابطه قبل:

$$V = \frac{nh}{2mL}$$

$$\frac{nh}{2mL} = \left(\frac{1}{2\pi\varepsilon_0 mL}\right)^{\frac{1}{2}}.e$$

$$L = \frac{\pi\varepsilon_0 n^2 h^2}{2m_e.e^2} = 2.6\times10^{-10}\,m$$

که حدودا فاصله محاسبه شده ٤ برابر شعاع بوهر است.

سئوال: با استفاده از مدل ذره در جعبه معادله انرژی اتم هیدروژن را محاسبه کنید.

حل: با داده های سئوال قبل داریم:

$$L = \frac{\pi \varepsilon_0 n^2 h^2}{2 m_e e^2}$$

با جایگزین کردن L در عبارت انرژی ذره در جعبه داریم:

$$E_n = \frac{m_e e^4}{2\pi^2 \varepsilon_0^2 n^2 h^2}$$

عبارت دقیق انرژی عبارتست از:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2}$$

که نسبتا با عبارت محاسبه شده همخوانی دارد.

سئوال: با استفاده از مدل ذره در جعبه ثابت کنید که الکترون در هسته وجود ندارد. برای حل سئوال از این مطلب که ایزوتوپ ^{55}Co دارای انرژی بتای ۳۶/۱ میلیون الکترون ولت و قطر هسته $10^{-14}m$ است، استفاده نمایید.

$$m = 9.1\times10^{-31}\,Kg$$

حل:

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = 6.0\times10^{-9}\,J = 3.75\times10^{4}\,MeV$$

بنابراین اگر الکترون در جعبه ای با ابعاد فوق باشد، سرعت موج بیش از سرعت نور خواهد شد که پذیرفتنی نیست.

مدل ذره در جعبه سه بعدی

تابع پتانسیل:

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0 & 0<x<L_1\\ 0 & 0<y<L_2\\ 0 & 0<z<L_3\end{cases}$$

معادله شرودینگر برای ذره در جعبه سه بعدی:

$$\nabla^2\psi(x,y,z)+\frac{2m}{\mathrm{h}^2}E\psi(x,y,z)=0$$

معادله شرودینگر:

$$\nabla^2\psi(x,y,z)+\frac{2m}{\mathrm{h}^2}E\psi(x,y,z)=0$$

حل:

$$\psi\ (x,\ y,\ z)\ =\ X\ (x).Y\ (y).Z\ (z)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\ =\ Y\ .Z\ .\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\ =\ X\ .Z\ .\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\ =\ X\ .Y\ .\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}$$

با مرتب کردن معادله شرودینگر:

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}E_x$$

$$\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}E_y$$

$$\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}E_z$$

$$X(x) = A\sin(\frac{n_x\pi}{L_1}x) \quad E_x = \frac{n_x^2h^2}{8mL_1^2}$$

$$Y(y) = B\sin(\frac{n_y\pi}{L_2}y) \quad E_y = \frac{n_y^2h^2}{8mL_2^2}$$

$$Z(z) = C\sin(\frac{n_z\pi}{L_3}z) \quad E_z = \frac{n_z^2h^2}{8mL_3^2}$$

$$\Psi(x,y,z) = ABC\sin(\frac{n_x\pi}{L_1}x)\sin(\frac{n_y\pi}{L_2}y)\sin(\frac{n_z\pi}{L_3}z)$$

$$E = \frac{h^2}{8m}(\frac{n_x^2}{L_1^2} + \frac{n_y^2}{L_2^2} + \frac{n_z^2}{L_3^2})$$

مدل ذره در جعبه مکعبی

$$L_1 = L_2 = L_3 \Rightarrow \psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\ \sin(\frac{n_x\pi}{L}x)\sin(\frac{n_y\pi}{L}y)\sin\frac{n_z\pi}{L}z)$$

$$E = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8mL^2}$$

انرژی تراز اصلی:

$$E_1 = (1+1+1)\frac{h^2}{8mL^2} \qquad n_x = n_y = n_z = 1$$

دومین تراز انرژی:

$$n_x = 2, n_y = n_z = 1$$

$$E_2 = 6\frac{h^2}{8mL^2}$$

$$n_y = 2, n_x = n_z = 1$$

$$n_z = 2, n_x = n_y = 1$$

دیژزیسی تراز دوم سه تایی است

.

نمودار تراز انرژی برای مدل ذره در جعبه سه بعدی مکعبی در زیر ترسیم شده است.

با افزایش انرژی دیژزیسی یا چندگانگی افزایش می یابد.

نکته: ماکزیمم دیژزیسی در مدل ذره در جعبه $n!$ است که n ابعاد جعبه است.

شکل ٤-٥:

4, 2, 1	6	21ε
3, 3, 1	3	19ε
4, 1, 1	3	18ε
2, 2,	3	17ε
1, 2, 3	6	14ε
2, 2, 2	1	12ε
1, 1, 3	3	11ε
1, 2, 2	3	9ε
1, 1, 2	3	6ε
1, 1, 1	1	3ε

سئوال: انرژی اصلی اتم هیدروژن را با استفاده از مدل ذره در جعبه محاسبه کنید؟

حل:

$$E_1 = \frac{3\,h^2}{8\,m\,L^2}$$

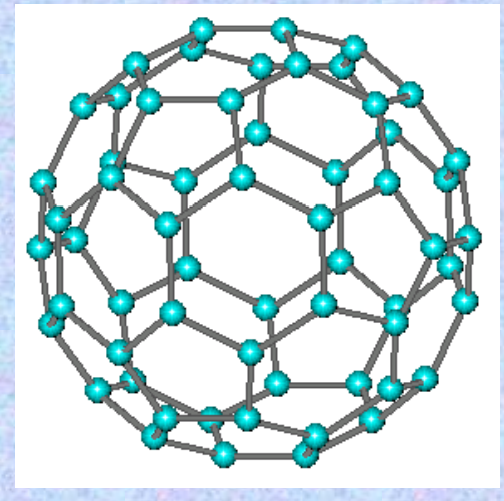
کافی است قطر اتم هیدروژن را به عنوان طول ابعاد جعبه مکعبی در نظر بگیریم و انرژی را محاسبه کنیم. می دانیم $L = 1\overset{0}{A}$ است، لذا:

$$E_1 = \frac{3\times(6.625\times10^{-34})^2}{8\times9.1\times10^{-31}\times10^{-20}} = 1.81\times10^{-17}\,J$$

اما می دانیم انرژی دقیق $21.7\times10^{-19}\,J$ است. این مطلب نشان دهنده این است که مدل فوق مدل خوبی برای توصیف اتم هیدروژن نیست.

سئوال: انرژی حالت پایه مولکول فولرن C_{60} را با استفاده از مدل ذره در جعبه محاسبه کنید؟ فرض کنید قطر قفس $7.1\overset{0}{A}$ باشد.

حل: مولکول C_{60} در شکل زیر ترسیم شده است. این مولکول شامل حلقه های ۵ ضلعی و ٦ ضلعی است و دارای ٦۰ الکترون π است.



با استفاده از روابط هندسی و مثلثات داریم (توصیه می شود که با استفاده از برنامه های گرافیکی شیمی مثل hyperchem مولکول فوق را ترسیم کنید):

$$L = \frac{2}{\sqrt{5}} r = \frac{2 \times 7.1 \times 10^{-10} m}{\sqrt{5}}$$

$$L^2 = 40 \times 10^{-20} m^2$$

$$E_1 = \frac{3h^2}{8mL^2} = 3 \times \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 40 \times 10^{-20}} = 4.52 \times 10^{-19} J$$

سئوال: در مدل فوق آخرین تراز انرژی برای مولکول C_{60} دارای چه مقدار انرژی است؟

حل: در ابتدا نمودار ترازهای انرژی ذره در جعبه سه بعدی را نمایش می دهیم:

$4,2,1 \quad 6 \longrightarrow 21\varepsilon$

$3,3,1 \quad 3 \longrightarrow 19\varepsilon$

$4,1,1 \quad 3 \longrightarrow 18\varepsilon$

$2,2, \quad 3 \longrightarrow 17\varepsilon$

$1,2,3 \quad 6 \longrightarrow 14\varepsilon$

$2,2,2 \quad 1 \longrightarrow 12\varepsilon$

$1,1,3 \quad 3 \longrightarrow 11\varepsilon$

$1,2,2 \quad 3 \longrightarrow 9\varepsilon$

$1,1,2 \quad 3 \longrightarrow 6\varepsilon$

$1,1,1 \quad 1 \longrightarrow 3\varepsilon$

از آنجایی که مولکول ۶۰ الکترون دارد و در هر حالت انرژی ۲ الکترون قرار می گیرند، بنابراین سی امین حالت در تراز انرژی 21ε قرار می گیرد که $\varepsilon = \frac{h^2}{8\,m\,L^2}$ است. پس انرژی تراز آخر عبارتست از:

$$E_{10} = 21\frac{h^2}{8mL^2} = 3.165\times10^{-18}\,J$$

عمود بودن توابع ویژه اپراتور هامیلتونی

نکته: توابع ویژه اپراتور $\hat{H}$ ارتونرمال هستند. به این معنی که اگر ψ_i, ψ_j توابع ویژه $\hat{H}$ باشند، داریم:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

شرط ارتوگنال بودن (عمودبودن)

شرط نرمال بودن (بهنجاربودن)

مثال: ثابت کنید تابع موج تراز اول و دوم مدل ذره در جعبه یک بعدی ارتوگنال (عمود) هستند.

حل: کافی است ثابت کنیم که $\int_0^L \psi_1^* \psi_2 dx = 0$ است.

$$\int_0^L \psi_1^*(x)\psi_2(x)dx = A^2 \int_0^L \sin(\frac{\pi x}{L}).\sin(\frac{2\pi x}{L})dx$$

$$= A^2 \int_0^L \sin(\frac{\pi x}{L}).2\sin(\frac{\pi x}{L})\cos(\frac{\pi x}{L})dx = 2A^2 \frac{L}{\pi}\int_0^L \sin^2(\frac{\pi x}{L})d\left(\sin(\frac{\pi x}{L})\right)$$

$$= \frac{2A^2 L}{\pi}\left[\frac{1}{3}\sin^3(\frac{\pi x}{L})\right]_0^L = 0$$

پس ارتوگنال هستند.

سئوال: با فرض هرمیتی بودن $\hat{H}$ ثابت کنید توابع ویژه $\hat{H}$ ارتو نرمال هستند (یعنی دارای شروط نرمال بودن و عمود بودن هستند).

حل: می دانیم ویژه مقادیر حقیقی هستند:

$$H\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$H\psi_2 = E_2\psi_2$$

$$\int (\hat{H}\psi_2)^*\psi_1 dx = \int (\hat{H}\psi_1).\psi_2^* dx$$

$$\Rightarrow \int E_2\psi_2^*\psi_1 dx = \int E_1\psi_1\psi_2^* dx$$

$$\Rightarrow (E_2 - E_1)\int \psi_2^*\psi_1 dx$$

الف: $\psi_1 = \psi_2$ باشد که در این صورت $E_2 = E_1$ شده و توابع نرمال هستند.

ب: $\psi_1 \neq \psi_2$ شود که در این صورت $\int \psi_2^*\psi_1 dx = 0$ شده و توابع عمود هستند.

نوسانگر هارمونیک Harmonic Oscillator

حل معادله شرودینگر

تحلیلی: با اصول ریاضی بطور دقیق جواب محاسبه می شود.

عددی: با تکنیک های عددی با استفاده از کامپیوتر جواب محاسبه می شود و ممکن است دقیق نباشد.

نکته: حل معادله نوسانگر هماهنگ تک بعدی بصورت تحلیلی قابل انجام است.

مدل گوی و فنر:

$$f = -kx$$

$$V(x) = -\int f(x)dx = \frac{1}{2}kx^2$$

$$E = T + V = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

برای حل معادله حرکت از مکانیک لاگرانژی استفاده می کنیم:

$$L(x, \dot{x}) = T - V = \frac{p_x^2}{2m} - V(x)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = m\ddot{x} \qquad \frac{\partial L}{\partial x} = -kx$$

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0$$

$$X = x_0 \cos(2\pi\nu t) \qquad k = 4\pi^2\nu^2 m = m\omega^2$$

فرکانس مشخصه سیستم:

$$V = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$E(t) = \frac{1}{2}kx_0^2 \sin^2(\omega t) + \frac{1}{2}kx_0^2 \cos^2(\omega t)$$

سئوال: هامیلتونی نوسانگر هماهنگ را بنویسید

حل:

$$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}_x) = -\frac{\mathrm{h}^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

توابع ویژه نوسانگر هارمونیک

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\sqrt{\alpha}x)e^{-\alpha x^2/2}$$

$$E_v = (v+\frac{1}{2})\hbar\omega_0 \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad v = 0,1,2,....$$

v: عدد کوانتمی ارتعاشی

توجه: اثبات رابطه تابع ویژه از حذفیات کتاب است.

سئوال: با استفاده از انتگرال زیر ضریب نرمال شدگی (N_0) را برای $\psi_0 = N_0 e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ محاسبه کنید.

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

حل:

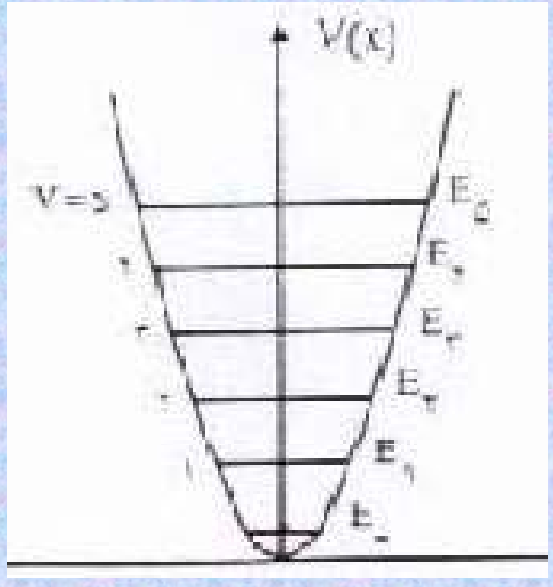
$$\int_0^\infty \psi_0^* \psi_0 dx = 1 \Rightarrow N_0^2 \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = N_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$$

$$N_0^2 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \rightarrow N_0 = (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{4}}$$

نمودار تراز انرژی نوسانگر هماهنگ

$$E_v = (v+\frac{1}{2})h\nu \quad v=0 \Rightarrow \quad E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$

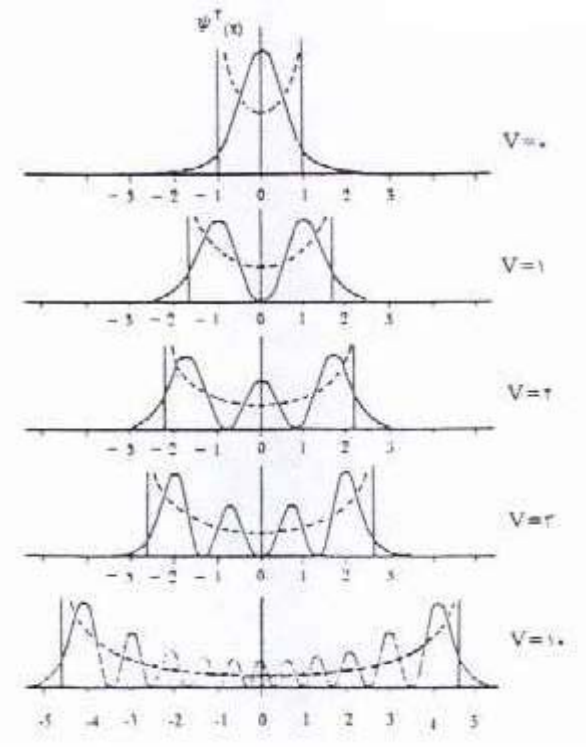
E_0 را انرژی نقطه صفر گویند. تغییرات انرژی نوسانگر هماهنگ در زیر نمایش داده شده است.



شکل ٤-٨:

دانسیته احتمال نوسانگر هماهنگ

شکل ٤-٩:



هر چه عدد کوانتومی v بزرگتر می شود، توزیع دانسیته به حالت کلاسیک نزدیکتر می شود.

(جدول ٤-١):

نکته: برای n های فرد پاریته تابع موج فرد و برای n های زوج پاریته زوج است.

سئوال: متوسط مقدار x را برای تراز v نوسانگر هماهنگ محاسبه کنید.

حل:

$$\langle x \rangle_v = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v^*(x).x.\psi_v(x)dx$$

از آنجایی که ψ_v یا فرد است یا زوج، درهردو صورت حاصلضرب $\psi_v^*.\psi_v$ زوج است. چون x تابع فرد است و جمع روی کل فضا برای تابع فرد صفر می شود، لذا $\langle x \rangle_v = 0$ است.

سئوال: متوسط $\langle p_x \rangle_v$ برای نوسانگر هماهنگ را محاسبه کنید.

حل:

$$\langle p_x \rangle_v = \frac{\mathrm{h}}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v^*(x) \frac{d}{dx} \psi_v(x).dx$$

همانگونه که می دانیم با مشتق گرفتن از یک تابع زوج، تابع فرد حاصل می شود و بالعکس. بنابراین عبارت زیر انتگرال در مجموع تابع فردی خواهد بود و جمع آن روی کل فضا صفر می شود. لذا

$$\langle p_x \rangle_v = 0$$

سئوال: مقدار $\langle x^2 \rangle$ را برای ψ_0 نوسانگر هماهنگ محاسبه کنید.

حل:

$$\langle x^2 \rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{2}} . \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\Rightarrow \langle x^2 \rangle_0 = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\hbar \omega_0}{2k}$$

سئوال: مقدار $\left\langle p_x^2 \right\rangle_0$ را برای نوسانگر هماهنگ محاسبه کنید.

حل:

$$\left\langle p_x^2 \right\rangle_0 = \mathrm{h}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\alpha x^2}{2}} .\alpha(1-\alpha x^2) e^{\frac{-\alpha x^2}{2}} dx$$

$$= \alpha \mathrm{h}^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} .\alpha(1-\alpha x^2) dx$$

$$= \alpha \mathrm{h}^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} - \alpha \times \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}\right] = \frac{\alpha \mathrm{h}^2}{2}$$

سئوال: ثابت کنید که رابطه اصل عدم قطعیت برای اولین تراز انرژی نوسانگر هماهنگ برقرار است.

حل:

$$(\Delta x)_0 = \left(\langle x^2\rangle_0 - \langle x\rangle_0^2\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$(\Delta P_x)_0 = \left(\langle P_x^2\rangle_0 - \langle P_x\rangle_0^2\right)^{\frac{1}{2}} = \mathrm{h}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

توجه داشته باشید که $\langle x\rangle_0$ و $\langle P_x\rangle_0$ صفر هستند.

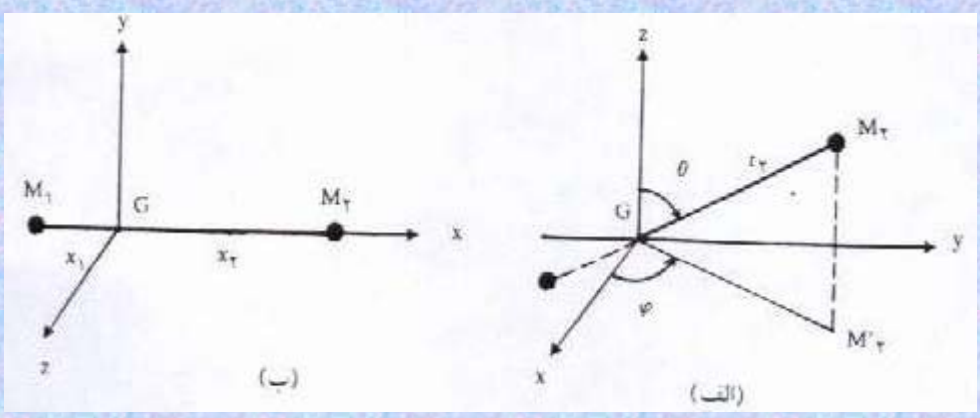
$$(\Delta x)_0 (\Delta P_x)_0 = \frac{\mathrm{h}}{2}$$

تجزیه حرکت مولکول

انرژی کل مولکول:

$$E=\frac{1}{2}m_1(\dot{X}_1^2+\dot{Y}_1^2+\dot{Z}_1^2)+\frac{1}{2}m_2(\dot{X}_2^2+\dot{Y}_2^2+\dot{Z}_2^2)+V(r)$$

شکل ٤-١١:



$$X_2 = X + x_2 \qquad X_1 = X + x_1$$

$$Y_2 = Y \qquad Y_1 = Y$$

$$Z_2 = Z \qquad Z_1 = Z$$

$$\begin{cases} x_2 - x_1 = r \\ m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} x_1 &= \frac{-m_2 r}{m_1 + m_2} \\ x_2 &= \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

$$T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{1}{2} m_1 (\dot{X} - \frac{m_2 \dot{r}}{m_1 + m_2})^2 + \frac{1}{2} m_2 (\dot{X} - \frac{m_1 \dot{r}}{m_1 + m_2})^2$$

$$T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{1}{2}(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2})\dot{r}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 + V(r)$$

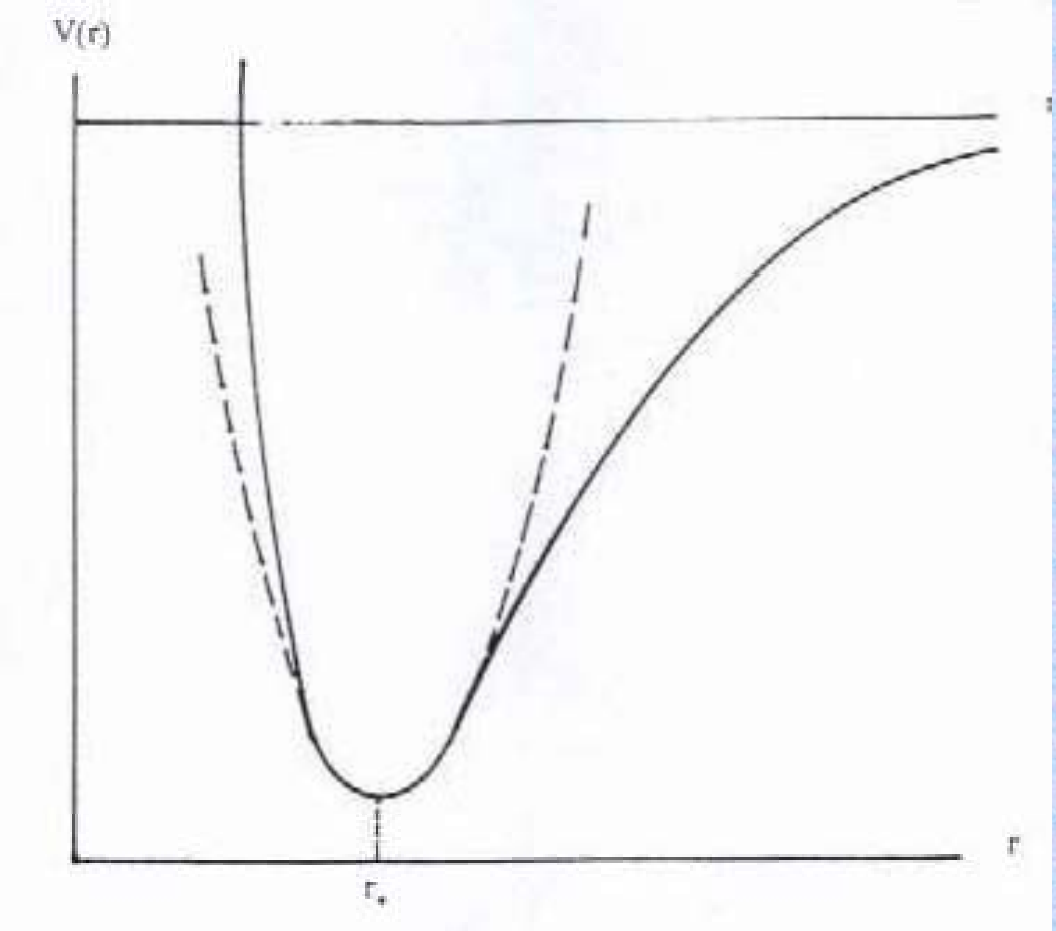
برحسب مختصات درونی خواهیم داشت:

$$q = r - r_e$$

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt}$$

$$E = \frac{1}{2}\mu \dot{q}^2 + V(q)$$

شکل ٤-١٢: مقایسه انرژی پتانسیل مولکول دو اتمی و منحنی پتانسیل هارمونیک.



سئوال: ثابت کنید که ψ_0, ψ_1 برای نوسانگر هارمونیک عمود برهم هستند.

حل:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 \psi_0 dx =$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} . (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{4}} 2\sqrt{\frac{\alpha}{2}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = 0$$

بدلیل این که زیر انتگرال تابع فردی بوده و انتگرال روی کل فضا است لذا حاصل انتگرال صفر است.

چرخنده صلب (Rigid Rotator) برای یک ذره از یک نقطه ثابت

انرژی جنبشی برای حالت دوبعدی:

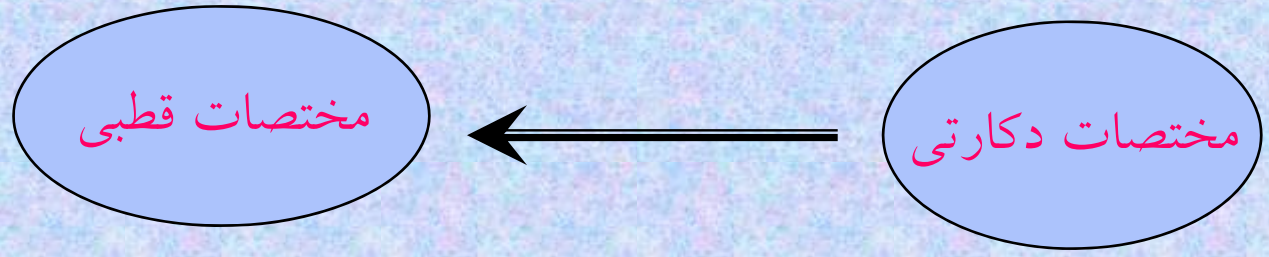
$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}$$

هامیلتونی برای دوران آزاد چرخنده صلب در دو بعد

$$\hat{H} = -\frac{\mathrm{h}^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

$$x = r\cos\phi \qquad y = r\sin\phi \qquad x^2 + y^2 = r^2$$

مرحله اول:



$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x} \qquad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial y}$$

$$\phi = arctg\,\frac{y}{x}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos\phi}{r} \qquad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin\phi}{r}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{1}{r}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi} + \sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\frac{\partial\phi}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial\phi}\left(\frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}\right).\frac{\partial\phi}{\partial y} = \frac{1}{r}\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi} + \cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\frac{\partial\phi}{\partial y}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\hat{H}=-\frac{\mathrm{h}^2}{2mr^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2mr^2}\frac{\partial^2\psi(\phi)}{\partial \phi^2}=E\psi(\phi)$$

$$\frac{\partial^2\psi(\phi)}{\partial \phi^2}+k^2\psi(\phi)=0 \qquad k^2=\frac{2mr^2E}{\mathrm{h}^2}$$

تابع موج چرخنده صلب

با حل معادله دیفرانسیل بدست آمده برای چرخنده صلب خواهیم داشت:

$$\psi(\phi) = Ne^{im\phi}$$

N: ضریب نرمال شدگی

نکته: تابع موج بایستی تک مقداری باشد. با تغییر ϕ به اندازه 2π موقعیت ذره تکرار می شود. بنابراین:

$$Ne^{im\phi} = Ne^{im(\phi+2\pi)} = Ne^{2\pi im}e^{im\phi}$$

$$e^{2\pi im} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1$$

$$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, ...$$

محاسبه انرژی چرخنده صلب

$$\hat{H}\psi_m = E_m\psi_m$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2mr^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi = E_m\psi \qquad \psi_m = Ne^{im\phi}$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2mr^2}(-m^2) = E_m \Rightarrow E_m = \frac{m^2\mathrm{h}^2}{2mr^2}$$

نکته: چون انرژی به m^2 وابسته است به دژیزیسی به جز برای m=0 دوتایی است.

شکل ٤-١٤:

نرمال کردن تابع موج چرخنده صلب

دامنه تغییرات ϕ از صفر تا 2πاست:

$$\int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\phi = \int_0^{2\pi} N^2 e^{im\phi}.e^{im\phi} d\phi = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi N^2$$

$$2\pi N^2 = 1 \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, ...$$

سئوال: ثابت کنید ψ_1, ψ_2 برای چرخنده صلب متعامدند؟

حل:

$$\int_0^{2\pi} \psi_1^* \psi_2 \, d\phi = \int_0^{2\pi} e^{-i\phi} . e^{2i\phi} \, d\phi = \int_0^{2\pi} e^{i\phi} \, d\phi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i\phi} \, d\phi = \left[\frac{1}{i} e^{i\phi} \right]_0^{2\pi} = \frac{1}{i} (e^{i2\pi} - e^{i\times 0})$$

$$e^{2\pi i} = \cos 2\pi + i \sin 2\pi = 1$$

$$e^0 = 1$$

$$\Rightarrow \int_0^{2\pi} \psi_1^* \psi_2 \, d\phi = 0$$

سئوال: ثابت کنید دانسیته احتمال برای مدل چرخنده صلب مستقل از ϕ می باشد؟

حل:

$$\frac{dp}{d\phi} = \psi^*(\phi)\psi(\phi) = \frac{1}{2\pi} e^{-im\phi}.e^{im\phi} = \frac{1}{2\pi}$$

بنابراین دانسیته احتمال برابر با عددی ثابت است و وابستگی به ϕ, r ندارد.

مدل چرخنده صلب برای یک مولکول دواتمی در یک صفحه

همانطور که قبلا توضیح داده شد، انرژی جنبشی را می توان برحسب ϕ, r نوشت

برای مدل چرخنده صلب یک ذره ای داریم:

$$\dot{x} = -r \sin\phi \frac{d\phi}{dt} \qquad \dot{y} = r \cos\phi \frac{d\phi}{dt}$$

$$p_x = -mr \sin\phi . \dot{\phi} \qquad p_y = mr \cos\phi . \dot{\phi}$$

$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} = \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2$$

برای یک مولکول دواتمی نیز می توان ثابت کرد که شکل انرژی جنبشی تغییری نخواهد کرد:

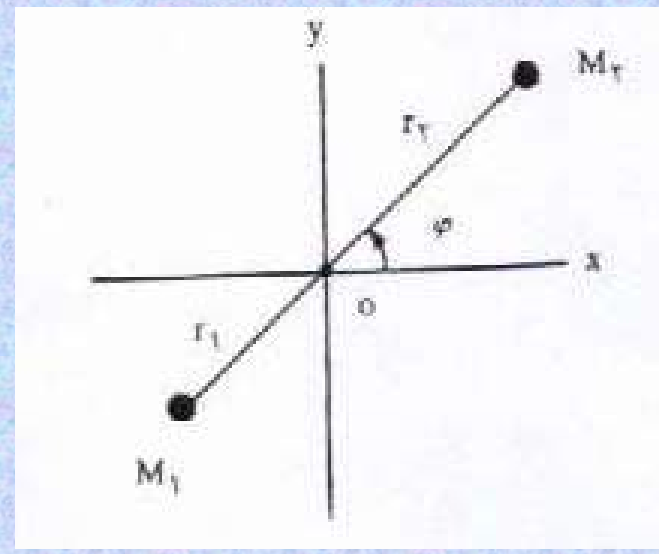
$$r_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \qquad r_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

$$T = \frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2}{2m_1} + \frac{p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2}{2m_2}$$

$$T = \frac{1}{2} r^2 \dot{\phi} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\phi} = \frac{1}{2} I \dot{\phi}$$

که μ جرم کاهش یافته و I همان اینرسی مولکول است.

شکل ٤-١٥:



سئوال: جرم کاهش یافته و همان اینرسی NO در زیر داده شده است.اولین انرژی غیر صفر چرخشی مولکول فوق را بر اساس مدل چرخنده صلب محاسبه کنید؟

$$\mu = 1.24 \times 10^{-26}\ Kg$$

$$I = 16.5 \times 10^{-47}\ Kg.m^2$$

حل:

$$E_1 = \frac{\mathrm{h}^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$E_1 = \frac{(6.625\times10^{-34})^2}{8\times10\times16.5\times10^{-47}} = 3.32\times10^{-23}\ J$$

که همخوانی خوبی با داده های تجربی دارد.

تکانه زاویه ای (angular momentum) چرخنده صلب در صفحه

تکانه زاویه ای (اندازه حرکت یا ممان زاویه ای) را با $\vec{L}$ نمایش می دهند.

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L = r_1 m_1 r_1 \dot{\phi} + r_2 m_2 \dot{\phi} = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\dot{\phi}$$

$$L = I \dot{\phi}$$

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

$$E = \frac{L^2}{2I} \Rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Rightarrow \hat{L}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$L = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

مقدار ویژه و تابع ویژه اندازه حرکت زاویه ای

$$\hat{L}^2\psi = -\mathrm{h}^2 \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial \phi^2} = m^2\mathrm{h}^2\psi_m$$

بنابراین تابع موج چرخنده صلب، تابع ویژه اندازه حرکت زاویه ای با مقدار ویژه $m^2\mathrm{h}^2$ است.

$$\hat{L}_z = \frac{\mathrm{h}}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}_z = \psi_m(\phi) = m\mathrm{h}\,\psi_m(\phi)$$

بنابراین تابع موج چرخنده صلب، تابع ویژه مولفه محورz اندازه حرکت زاویه ای با مقدار ویژه $m^2\mathrm{h}^2$ است.

نکته: چرخنده صلب در صفحه به ازای هر یک از مقادیر کوانتمی انرژی دو حالت همتراز دارد که با دو جهت گیری متفاوت تکانه زاویه ای (در جهت و خلاف جهت محور oz) از هم متمایز می شوند.

سئوال: ثابت کنید اپراتورهای $\hat{L}^2, L_z$ با یکدیگر جابجایی پذیرید.

حل:

$$(\hat{L}^2\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}^2)\psi = \hat{L}^2(\frac{\mathrm{h}}{i}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}) - \hat{L}_z(-\mathrm{h}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2})$$

$$= -\frac{\mathrm{h}^3}{i}(\frac{\partial^3\psi}{\partial\phi^3}) + \frac{\mathrm{h}^3}{i}(\frac{\partial^3\psi}{\partial\phi^3}) = 0$$

بنابراین:

$$\hat{L}^2\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}^2 = 0$$

نکته: توابع ویژه دو اپراتور جابجایی پذیر به هر دو اپراتور تعلق دارند و تشکیل یک دنباله کامل (complete set) می دهند.

فصل پنجم:

حرکت در فضای سه بعدی

اندازه حرکت زاویه ای سه بعدی

اندازه حرکت زاویه ای $\vec{L}$ کمیتی است برداری، عمود بر $\vec{r}$ ، $\vec{p}$ که جهت آن از قاعده سه انگشت تعیین می شود. مقدار آن را می توان را دترمینان زیر محاسبه کرد:

$$\begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_z$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

سئوال: ثابت کنید که اپراتورهای $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ جابجایی پذیر نمی باشند.

حل: در ابتدا تابعی مانند f را در نظر می گیریم و اپراتورها را بر آن اثر می دهیم:

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f = (\frac{\mathrm{h}}{i})^2\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)f$$

$$=-\mathrm{h}^2 y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)f+\mathrm{h}^2 z\frac{\partial}{\partial y}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)f$$

$$=-\mathrm{h}^2 y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial z}\right)+\mathrm{h}^2 z\frac{\partial}{\partial y}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial z}\right)$$

$$=-\mathrm{h}^2 y\left(\frac{\partial f}{\partial x}+z\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x}-x\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)+\mathrm{h}^2 z\left(z\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x}-x\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_y\hat{L}_x f = -\mathrm{h}^2(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) f$$

$$= -\mathrm{h}^2\left[zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} - xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x\frac{\partial f}{\partial y} + xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y}\right]$$

$$\Rightarrow (\hat{L}_x - \hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x) f = -\mathrm{h}^2(y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y}) = i\mathrm{h}\hat{L}_z$$

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\mathrm{h}\hat{L}_z$$

به همین ترتیب داریم:

$$\left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\mathrm{h}\hat{L}_x$$

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_z\right] = -i\mathrm{h}\hat{L}_y$$

مفهوم فیزیکی جابجایی پذیری اپراتورها

اصل عدم قطعیت:

$$\Delta x . \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$$

$$[p_x , x] \neq 0$$

جابجایی پذیری اپراتورها گویای این واقعیت فیزیکی است که کمیتهای وابسته به آنها به طور همزمان قابل اندازه گیری دقیق هستند.

همانطور که قبلا نشان داده شد، $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ با یکدیگر جابجاشدنی نمی باشند، اما تک تک آنها با $\hat{L}^2$ جابجایی پذیرند. بنابراین امکان تعیین همزمان انرژی، اندازه حرکت زاویه ای کل و یکی از مولفه z، x یا y وجود دارد. اما همزمان نمی توان هر دو مولفه آنها را تعیین نمود.

معادلات $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ در مختصات قطبی – کروی

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$tg\phi = \frac{y}{x}$$

$$\cos\theta = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta \qquad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi \qquad \frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos\phi}{r\sin\theta} \qquad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta \sin\phi}{r} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta \cos\phi}{r}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}.\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\mathrm{h}}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\mathrm{h}}{i}\left(\sin^2\phi + \cos^2\phi\right)\frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\mathrm{h}}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\hat{L}_x = \frac{\mathrm{h}}{i}(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot g\theta.\cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi})$$

$$\hat{L}_y = \frac{\mathrm{h}}{i}(\cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot g\theta.\sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi})$$

$$\hat{L}_z = \frac{\mathrm{h}}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}^2 = -\mathrm{h}^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]$$

توجه: $\hat{L}^2$ مستقل از r است.

توابع ویژه و مقادیر ویژه اپراتور $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 Y(\theta,\phi) = \beta \mathrm{h}^2 Y(\theta,\phi)$$

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta) \times \Phi(\phi)$$

$$-\mathrm{h}^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = \beta \mathrm{h}^2 Y$$

$$\frac{\partial Y}{\partial\phi} = \Theta \frac{\partial\Phi}{\partial\phi} \qquad \frac{\partial Y}{\partial\theta} = \frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\Phi$$

با جداسازی معادلات برحسب θ , ϕ ، داریم:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta}) + (\beta - \frac{m^2}{\sin^2\theta})\Theta = 0$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} + m^2\phi = 0$$

تابع موج چرخنده صلب سه بعدی

الف:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad m = 0, \pm 1, \ldots..$$

ب:

$$p_J^m(x) = \frac{1}{2^J J!}(1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{J+m}}{dx^{J+m}}(x^2 - 1)^J$$

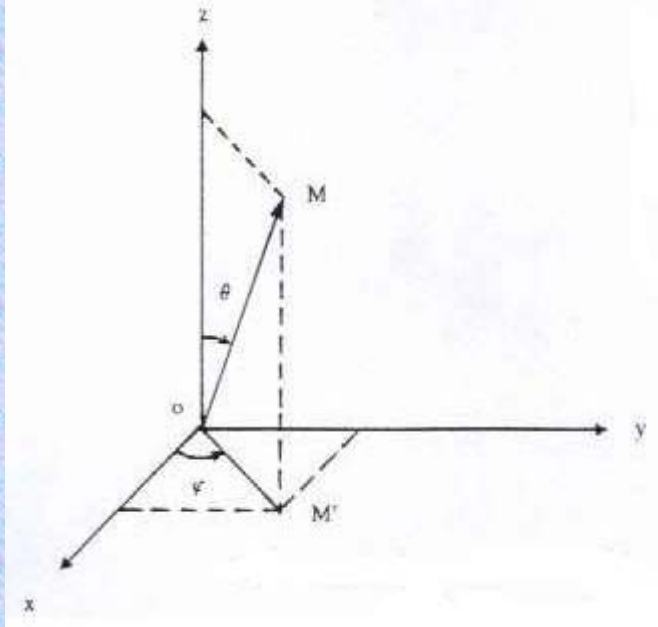
که تابع دوم را توابع وابسته به چند جمله ای های لژاندر گویند.

چرخنده صلب سه بعدی

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \qquad \hat{H} = \frac{L^2}{2I}$$

$$L^2 = J(J+1)\hbar^2 \qquad E_{rot} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$

$$J = n \qquad E_n = n(n+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad L_z = -n\hbar, \ldots + n\hbar$$



نکته: دیژزیسی ترازهای انرژی چرخنده صلب (2J+1) است.

سئوال: اگر جرم کاهش یافته مولکول CO برابر $1.14\times10^{-26}\,Kg$ و طول موج مورد نیاز برای جهش مولکول از تراز J=0 به J=1 برابر 0.263cm باشد، مقدار r را محاسبه کنید؟

حل:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.625\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{0.00263} = 7.55\times10^{-23}\,J$$

چون $E_0 = 0$ است، داریم:

$$E_1 = \frac{2\mathrm{h}^2}{2I} = \frac{(6.625\times10^{-34})^2}{1.14\times10^{-26}\,Kg\times r^2} = 7.55\times10^{-23}\,J$$

$$\Rightarrow r = 1.13\times10^{-10}\,m = 1.13\,\overset{0}{A}$$

فصل ششم:

اتم هیدروژن

هامیلتونی اتم هیدروژن

اتم هیدروژن یک سیستم دو ذره ای شامل هسته با بار Ze و الکترون با بار e– است.

عبارت پتانسیل برای اتم هیدروژن عبارتست از:

$$V(r) = -k\frac{Ze^2}{r}$$

هامیلتونی اتم هیدروژن شامل عبارت زیر است:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z_1^2}\right)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z_2^2}\right)+V(r)$$

که $Z_2, Y_2, X_2, Z_1, Y_1, X_1$ مختصات دکارتی دو ذره (هسته والکترون) نسبت به مرجع ثابت است.

برای حل معادله شرودینگر به سه مرحله نیاز داریم.

مرحله اول:

نوشتن هامیلتونی برحسب مختصات درونی و مرکز جرم

تعریف مختصات مرکز جرم:

$$X = \frac{m_1 X_1 + m_2 X_2}{m_1 + m_2} \qquad Y = \frac{m_1 Y_1 + m_2 Y_2}{m_1 + m_2} \qquad Z = \frac{m_1 Z_1 + m_2 Z_2}{m_1 + m_2}$$

برای نوشتن هامیلتونی برحسب مختصات جدید، تنها به ذکر محاسبات X_2, X_1 کفایت می کنیم. توجه داشته باشید که تمامی محاسبات عینا برای Z_2, Z_1, Y_2, Y_1 بایستی صورت پذیرد.

$$\frac{\partial}{\partial X_1} = \frac{\partial}{\partial X}\cdot\frac{\partial X}{\partial X_1} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial X_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial X_2} = \frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial X_2} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial X_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \left(\frac{2m_1}{m_1+m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{2m_2}{m_1+m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\mathrm{h}^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \ldots\right) + V(r)$$

$$\hat{H} = -\frac{\mathrm{h}^2}{2}\left(\frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \ldots\right) + V(r)$$

پس از انجام عملیات مشابه برای سایر متغیرها، داریم:

$$\hat{H} = \frac{\mathrm{h}^2}{2(m_1+m_2)} - \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) - \frac{\mathrm{h}^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(r)$$

مرحله دوم:

تجزیه هامیلتونی سیستم به حرکت انتقالی و حرکت چرخشی – ارتعاشی

$$H_I = -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)$$

$$H_{II} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)$$

$$(\hat{H}_I+\hat{H}_{II})\psi(X,Y,Z,x,y,z)=E\psi(X,Y,Z,x,y,z)$$

$$\psi=\psi_I(X,Y,Z).\psi_{II}(x,y,z)$$

$$\frac{\hat{H}_I\psi_I(X,Y,Z)}{\psi_I(X,Y,Z)}+\frac{\hat{H}_{II}\psi_{II}(x,y,z)}{\psi_{II}(x,y,z)}=E$$

$$E = E_t + E_e$$

حرکت انتقالی:

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2\psi_I(X,Y,Z)}{\partial X^2}+\ldots\right)=E_t\psi_I(X,Y,Z)$$

حرکات نسبی دواتم:

$$\left[-\frac{\mathrm{h}^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-k\frac{Ze^2}{r}\right]\psi_{II}(x,y,z)=E_e\psi_{II}(x,y,z)$$

معادله دوم شامل حرکت های ارتعاشی و چرخش است.

مرحله سوم: ← تبدیل مختصات دکارتی به قطبی کروی

از قبل می دانیم که:

$$\nabla^2\psi(r,\theta,\phi)=\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)$$

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r})-\frac{\hat{L}^2}{r^2\mathrm{h}^2}\psi$$

$$\hat{L}^2=-\mathrm{h}^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r})\right]+\frac{\hat{L}^2\psi}{2\mu r^2}-(k\frac{Ze^2}{r}+E_e)\psi=0$$

توجه داشته باشید که:

۱- جوابهای معادله فوق توابع ویژه اپراتور $\hat{H}_{II}$ بوده و معرف حالتهای ایستای الکترونی اتم اند.

۲- پارامتر E_e انرژی حالتهای الکترونی و مقادیر ویژه $\hat{H}_{II}$ را نشان می دهد.

۳- توابع ویژه اپراتور $\hat{L}^2$ همان توابع $Y_l^m(\theta,\phi)$ قبلی است.

تابع موج را به دو تابع مجزا تبدیل می کنیم:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r).Y(\theta,\phi)$$

که R فقط تابع فاصله بین اتم و الکترون بوده و Y تابع متغیرهای ϕ,θ است.

نکته: $\hat{L}^2$ تنها روی تابع Y اثر می گذارد.

با مشتق گیری و جداکردن توابع مستقل داریم:

$$Y(\theta,\phi)\left[\frac{-\mathrm{h}^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR(r)}{dr})\right]+\frac{R(r)}{2\mu r^2}\hat{L}^2Y(\theta,\phi)-\left[k\frac{Ze^2}{r}+E_e\right]R.Y=0$$

می دانیم که:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)\mathrm{h}^2 Y_l^m(\theta,\phi)$$

با جای گذاری معادله فوق در هامیلتونی، داریم:

$$Y(\theta,\phi)\left[-\frac{\mathrm{h}^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)\right]+\frac{R(r)}{2\mu r^2}l(l+1)\mathrm{h}^2 Y_l^m(\theta,\phi)-\left[k\frac{Ze^2}{r}+E_e\right]RY=0$$

طرفین را بر Y تقسیم می کنیم:

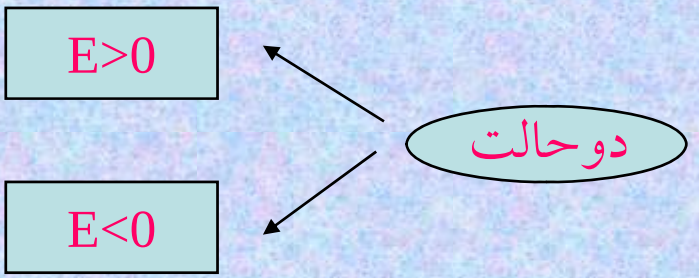
$$-\frac{\mathrm{h}^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{l(l+1)\mathrm{h}^2}{2\mu r^2}R(r)-\left[k\frac{Ze^2}{r}+E_e\right]R=0$$

که با مرتب کردن، می توان معادله را به شکل زیر نوشت:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right]+\left[\frac{2\mu}{\mathrm{h}^2}[E_e+K\frac{Ze^2}{r}]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0$$

با حل معادله فوق تابع R(r) مشخص می شود. با داشتن Y (ازقبل) و R می توان $\psi(r,\theta,\phi)$ را برای اتم هیدروژن محاسبه کرد.

حل معادله و یافتن R(r)



در این حالت منجر به تشکیل پیوند نمی شود و مورد نظر نیست.

در این حالت پیوند تشکیل می شود و مورد نظر ما می باشد.

برای ساده سازی متغیرهای زیر را وارد معادلات می کنیم:

$$\alpha^2 = -\frac{8\mu E}{h^2}$$

$$p = \alpha r$$

$$\beta = \frac{2\mu e^2 Z}{\alpha h^2}$$

توجه داشته باشید که حالت E<0 برای انجام محاسبات، انتخاب شده است.

با ساده سازی خواهیم داشت:

$$\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR(\rho)}{d\rho}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}\right]R(\rho)=0$$

که R تابعی است از ρ و شامل پارامتر l که عدد کوانتمی وابسته به تکانه زاویه ای است، می باشد برای حل معادله فوق لازم است توابعی را بصورت آزمایشی در معادله امتحان کنیم.جهت حدس اولیه، در ابتدا رفتار تابع را در شرایط$\rho=\infty$بررسی می کنیم.

رفتار تابع $R(\rho)$ در حد $\rho = \infty$

$$\rho \to \infty \Rightarrow \frac{d^2 R^\infty}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR^\infty}{d\rho} - \frac{1}{4}R^\infty = 0$$

از آنجایی که جمع مشتقات تابع با خود تابع صفر شده است، می توان حدس زد که تابع R باید حداقل دارای فرمی باشد که مشتق مرتبه اول و دوم آن با خود تابع تفاوت زیادی نداشته باشند. از این رو $R^\infty(\rho) = e^{\upsilon}$ جهت بررسی پیشنهاد می شود.

$$\frac{dR}{d\rho} = \frac{d\upsilon}{d\rho}.e^{\upsilon}$$

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} = \frac{d^2\upsilon}{d\rho^2} - e^{\upsilon} + e^{\upsilon}\left(\frac{d\upsilon}{d\rho}\right)^2$$

با جای گذاری خواهیم داشت:

$$\frac{d^2\upsilon}{d\rho^2}+(\frac{d\upsilon}{d\rho})^2+\frac{2}{\rho}(\frac{d\upsilon}{d\rho})-\frac{1}{4}=0$$

فرض می کنیم که $\upsilon(\rho)=c\rho^n$ باشد. با جای گذاری خواهیم داشت:

$$n(n+1)C\rho^{(n-1)}+n^2C^2\rho^{2n-1}-\frac{\rho}{4}=0$$

سمت چپ معادله فوق در حد $\rho=\infty$ هنگامی برابر صفر می شود که عبارت $\frac{1}{\rho^n}$ داشته باشد. بنابراین برای صحت رابطه فوق باید دو جمله توان یکسان و سومی توان کوچکتر از دوتای دیگر داشته باشد. در این صورت می توان دوطرف معادله را به ρ^m که m توان مربوط به دوجمله با توان یکسان است تقسیم نمود و در این صورت به ازای $\rho=\infty$ سمت چپ نیز صفر می شود.

به ازای n=1 معادله قبل به ازای $\rho = \infty$ برقرار است. در این حالت داریم:

$$\frac{2C}{\rho} + C^2 - \frac{1}{4} = 0 \quad \Rightarrow C = \pm\frac{1}{2}$$

فقط $C = -\frac{1}{2}$ پذیرفتنی است، زیرا برای $C = \frac{1}{2}$ تابع $V(\rho)$ در بی نهایت محدود نمی باشد.

$$C = -\frac{1}{2} \quad V(\rho) = -\frac{1}{2}\rho$$

$$R^{\infty} = e^{-\rho/2}$$

$$R(\rho) = u(\rho)e^{-\rho/2}$$

با جای گذاری عبارت قبل در معادله خواهیم داشت:

$$\frac{dR}{d\rho} = \frac{du}{d\rho}e^{-\rho/2} - \frac{1}{2}ue^{-\rho/2}$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} = \frac{d^2u}{d\rho^2}e^{-\frac{\rho}{2}} - \frac{1}{2}\frac{du}{d\rho}e^{-\frac{\rho}{2}} - \frac{1}{2}\frac{du}{d\rho}e^{-\frac{\rho}{2}} + \frac{1}{4}ue^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2u}{d\rho^2} + (\frac{2}{\rho} - 1)(\frac{du}{d\rho}) + (\frac{\beta - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})u = 0$$

چندجمله ای های لاگر

اگر $u = \rho^s$ را در معادله قبل جایگزین کنیم، داریم:

$$\rho^{s-2}\left(s(s+1)-l(l+1)\right)+(\beta-1-s)\rho^{s-1}=0$$

یا

$$s(s+1)-l(l+1)+(\beta-s-1)\rho=0$$

$$u(\rho)=\rho^l L(\rho)$$

که $L(\rho)$ را چندجمله ای لاگر گویند.

$$L(\rho)=\sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^j$$

با جای گذاری چندجمله ای لاگر داریم:

$$\rho\frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2}+\left[2(l+1)-\rho\right]\frac{dL(\rho)}{d\rho}+(\beta-l-1)L(\rho)=0$$

$$\beta=k+l+1$$

معمولا β را با n نمایش می دهند.

$$R(\rho)=\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}L(\rho)$$

n: عدد کوانتمی اصلی

$l=n-1$: عدد کوانتمی سمتی

توابع موج و انرژی الکترونی اتم تک الکترونی

مقادیر α, β را از قبل تعریف نموده ایم:

$$\beta = n = \frac{2\mu e^2 Z}{\alpha \mathrm{h}^2} = -\frac{2\mu Z e^2}{\mathrm{h}^2}\left(\frac{\mathrm{h}^2}{8\mu E}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\mu Z^2 e^4}{2\mathrm{h}^2}\frac{1}{n^2}$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_n(r).\Theta_l^m(\theta)\Phi_m(\phi)$$

به $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ اربیتال اتمی یا تابع موج تک الکترونی گویند.

تاکنون با سه نوع عدد کوانتمی برای اتم هیدروژن مانند آشنا شده ایم:

۱- n که عدد کوانتمی اصلی است. عدد کوانتمی اصلی تعیین کننده انرژی است.

۲- l که عدد کوانتمی سمتی است. عدد کوانتمی سمتی مشخص کننده قدر مطلق تکانه زاویه الکترونی است.

۳- m که عدد کوانتمی مغناطیسی است. عدد کوانتمی مغناطیسی تعیین کننده مولفه تکانه زاویه ای در راستای محور zهاست.

نکته: در یک اتم تک الکترونی در هر تراز انرژی به شماره n، تعداد n^2 حالت همتراز وجود دارد.

دامنه تغییرات اعداد کوانتمی

n= 0,1,2,…

l= 0,1,2,…,n-1

m= -l,-l+1,…0,…+l

نکته: نامگذاری اربیتالها براساس مقدار l می باشد. نامگذاری g,f,d,p,s به ترتیب برای مقادیر ۰،۱،۲،۳،٤ از l صورت می گیرد.

نکته: توابع $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ مجموعه ای متعامد (ارتوگنال) را تشکیل می دهند. علاوه براین توابع فوق نرمال نیز است.

نکته: برای ایجاد توابع حقیقی از ترکیب خطی ویژه توابع $\hat{H}$ با استفاده از روابط زیر استفاده می شود:

$$\sin m\phi = \frac{1}{2i}(e^{im\phi} - e^{-im\phi})$$

$$\cos m\phi = \frac{1}{2}(e^{im\phi} + e^{-im\phi})$$

سئوال: ثابت کنید که $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\alpha^{\frac{3}{2}}e^{-\alpha r}$ نرمال است؟

حل:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_{1s}^{*}\psi_{1s} r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

توجه کنید که $dxdydz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{0\pi} \sin\theta d\phi \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi} \alpha^3 e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{2\pi}{\pi} (-\cos\theta)_0^{\pi} \int_0^{\infty} \alpha^3 e^{-2\alpha r} r^2 dr$$

$$= 4\alpha^3 \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\alpha r} dr$$

انتگرال فوق از راه جزء به جزء قابل حل است:

$$\int u dv = uv - \int v du$$

$$4\alpha^3\left\{\left[r^2(-\frac{1}{2\alpha}e^{-2\alpha r})\right]_0^\infty+\frac{1}{2\alpha}\int_0^\infty 2re^{-2\alpha r}dr\right\}$$

$$=4\alpha^3\left\{\frac{1}{2\alpha}\left[r^2(-\frac{1}{2\alpha}e^{-2\alpha r})\right]_0^\infty+\frac{1}{4\alpha^2}\int_0^\infty 2e^{-2\alpha r}dr\right\}$$

$$=2\alpha\int_0^\infty e^{-2\alpha r}dr=2\alpha(-\frac{1}{2\alpha}e^{-2\alpha r})_0^\infty=1$$

پس ψ_{1s} تابع نرمال است.

تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی، تابعی است که دانسیته احتمال در فاصله r از هسته و مستقل از ϕ,θ را نشان می دهد. احتمال وجود الکترون در فضایی بین دوکره به شعاعهای r و r+dr برابر است با:

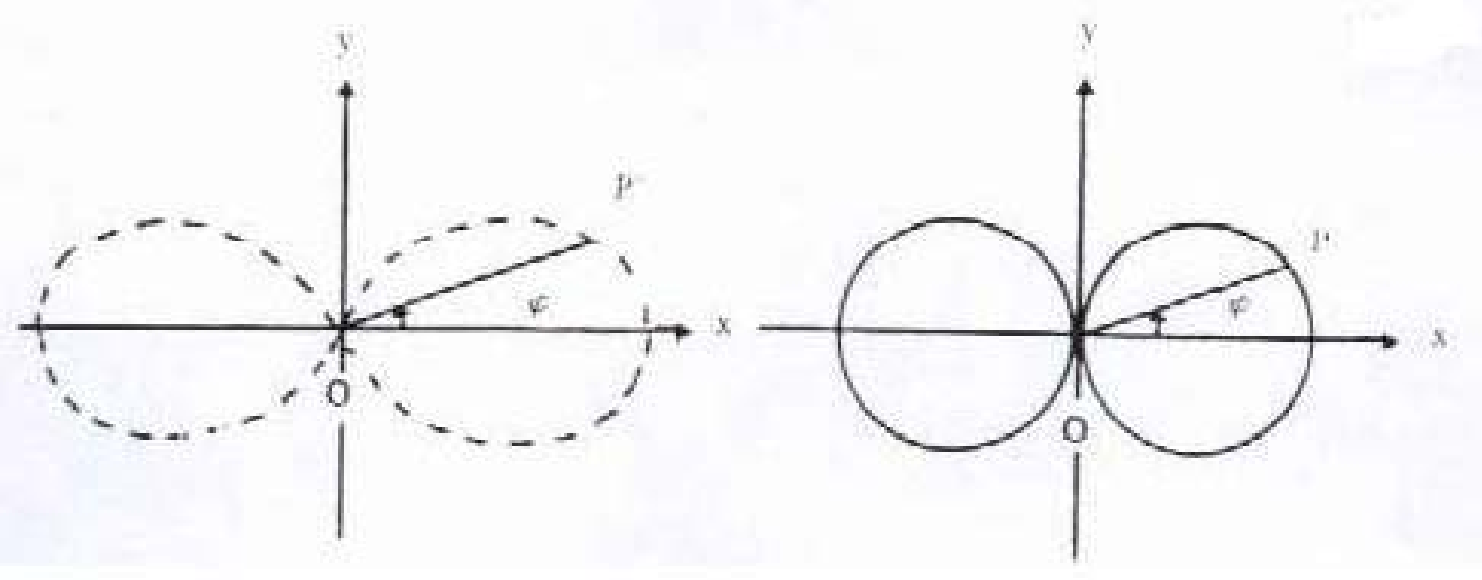
$$P(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$$

توجه کنید که $4\pi r^2$ از $\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi r^2$ بدست آمده است.

کمیت $4\pi r^2 R^2(r)$ را تابع توزیع شعاعی گویند. توجه کنید که تابع توزبع شعاعی در فواصلی از r دارای ماکسیمم یا ماکسیمم هایی است.

شکل تغییرات تابع ψ_{2p_x} به ازای مقدار ثابت θ, r

شکل ٦-٤:



سئوال: ثابت کنید که اربیتال 1s از اتم هیدروژن با تابع موج زیر در فاصله ای به اندازه شعاع بوهر دارای ماکزیمم توزیع شعاعی است (به عبارت دیگر محتملترین فاصله برای اربیتال 1s برابر a_0 است).

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r}$$

حل:

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 = 4\alpha^3 r^2 e^{-2\alpha r}$$

برای این که نشان دهیم ماکزیمم توزیع شعاعی در کدام نقاط قرار دارد، کافی است از آن نسبت به r مشتق بگیریم:

$$\frac{dP(r)}{dr} = 4\alpha^3 \left[2re^{-2\alpha r} - 2\alpha r^2 e^{-2\alpha r} \right] = 0$$

$$\Rightarrow 2r(1-\alpha r)e^{-2\alpha r} = 0 \quad \Rightarrow \quad r = 0 \quad , \quad r = \frac{1}{\alpha}$$

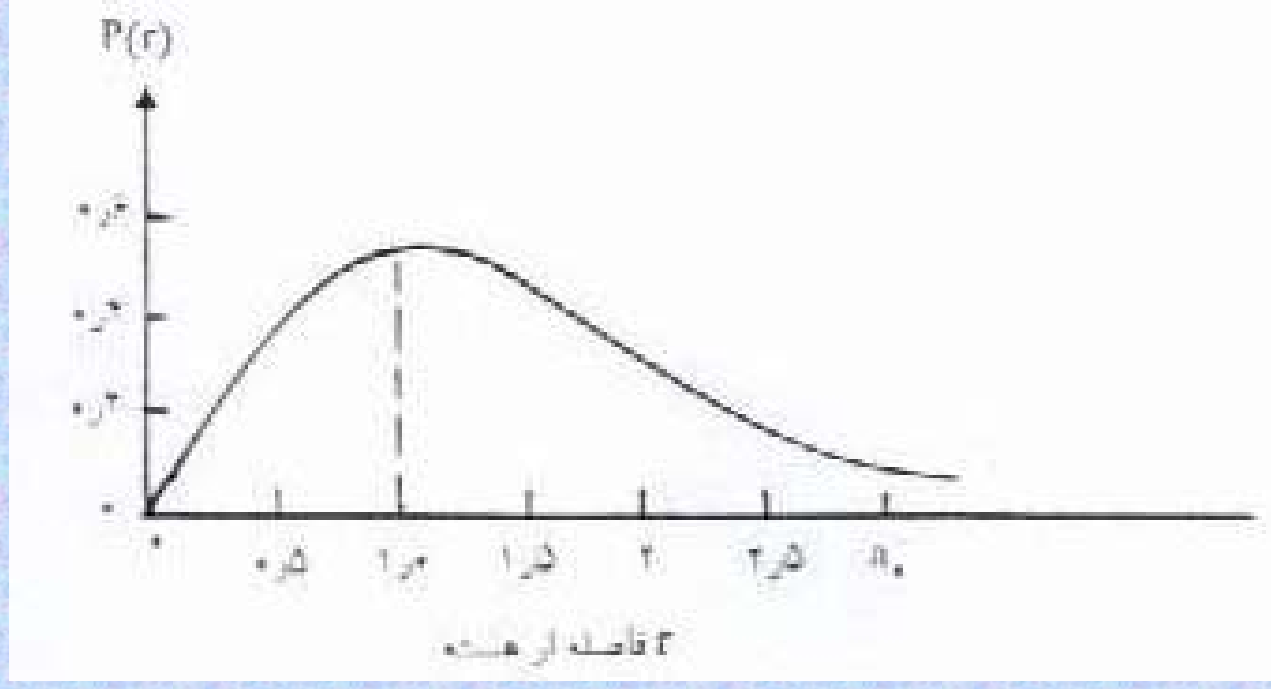
الف: $r=0$ نشان دهنده این است که تغییرات $P(r)$ مماس بر محورهاست.

ب:

$$r = \frac{1}{\alpha} \quad \alpha = \frac{Z}{a_0}$$

$$r = \frac{a_0}{Z} \quad Z = 1 \quad \Rightarrow \quad r = a_0$$

بنابراین در $r = a_0$ که همان شعاع بوهر است ماکزیمم توزیع شعاعی را داریم.



سئوال: مقدار قابل انتظار (مقدار متوسط) فاصله الکترون از هسته را برای اربیتال 1s از اتم هیدروژن محاسبه کنید.

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r}$$

حل:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \psi_{1s}^{*} r \psi_{1s} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

چون ψ_{1s} هیچ گونه وابستگی به ϕ, θ ندارد، داریم:

$$\langle r \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi} \alpha^3 r^3 e^{-2\alpha r} dr = 4\alpha^3 \int_0^{\infty} r^3 e^{-2\alpha r} dr$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

بنابراین:

$$\langle r \rangle = 4\alpha^3 \frac{3!}{(2\alpha)^4} = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3}{2\frac{Z}{a_0}} = \frac{3a_0}{2Z}$$

پس فاصله میانگین $(\frac{3a_0}{2Z})$ با محتملترین فاصله (a_0) فرق دارد.

سئوال: انرژی حالت اصلی اتم هیدروژن را محاسبه کنید.

حل: از حل معادله شرودینگر داریم:

$$E_n = \frac{-1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2\mu e^4 Z^2}{n^2h^2}$$

که برای اتم هیدروژن $Z=1$ است، پس:

$$E_n = \frac{-1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2\mu e^4}{n^2h^2}$$

در حالت اصلی $n=1$ است، پس:

$$E_1 = E_H - \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} = -21.7\times10^{-19}\,J = -13.56eV$$

نکته: چون در حالت اصلی اتم هیدروژن $n=1$ است، لذا $l=0$ خواهد شد. در این حالت اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی صفر است. بنابراین نتیجه کوانتمی با فرض اولیه بوهر تطبیق ندارد.

انرژی حالتهای دیگر اتم هیدروژن:

$$E_n = \frac{E_H}{n^2}$$

توجه: در یک حد مشخص ترازهای انرژی پیوسته می شود. این بخش پیوسته را حالتهای نامقید گویند. در این قسمت انرژی هر مقداری می تواند داشته باشد.

سئوال: طول موج نوری که لازم است جذب شود تا الکترون اتم هیدروژن از حالت n=2 به حالت n=3 جهش کند، چقدر است؟

$$E_1 = 13.56eV = 21.7\times10^{-19}\,J$$

حل:

$$\Delta E = h\nu \quad \Rightarrow \quad E_3 - E_2 = h\nu \qquad E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{(3.39 - 1051)\times1.6\times10^{-19}\,J)}{6.625\times10^{-34}\,J.S}$$

$$\nu = 4.54\times10^{-14}\,HZ \qquad \lambda = \frac{c}{\nu} = 661nm$$

مقدار دقیق 656.28nm است که تطابق خوبی بین داده محاسبه شده و داده تجربی وجود دارد.

سئوال: ثابت کنید توزیع بار حاصل از سه اربیتال 2p، توزیع کروی است.

حل: توزیع بار ناشی از دانسیته احتمال الکترون می باشد. کافی است ثابت کنیم جمع دانسیته احتمال الکترون برای سه اربیتال 2p مستقل از ϕ,θ بوده و فقط به r وابسته است.

$$\psi^*_{2p_z}\psi_{2p_z}+\psi^*_{2p_x}\psi_{2p_x}+\psi^*_{2p_y}\psi^*_{2p_y}$$

$$=(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}})^2\alpha^5 r^2 e^{-\alpha r}(\cos^2\theta+\sin^2\theta\cos^2\phi+\sin^2\theta\sin^2\phi)$$

$$=A(r)\left(\cos^2\theta+\sin^2\theta(\cos^2\phi+\sin^2\phi)\right)=A(r)(\cos^2\theta+\sin^2\theta)=A(r)$$

بنابراین دانسیته احتمال سه اربیتال کروی است.

اسپین الکترون

هر الکترون دارای اندازه حرکت زاویه ای الکترون می باشد و به علت دوران ذره به دور هسته دارای ممان مغناطیسی است:

$$\vec{L} \Rightarrow \vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$$

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m_e}L_z$$

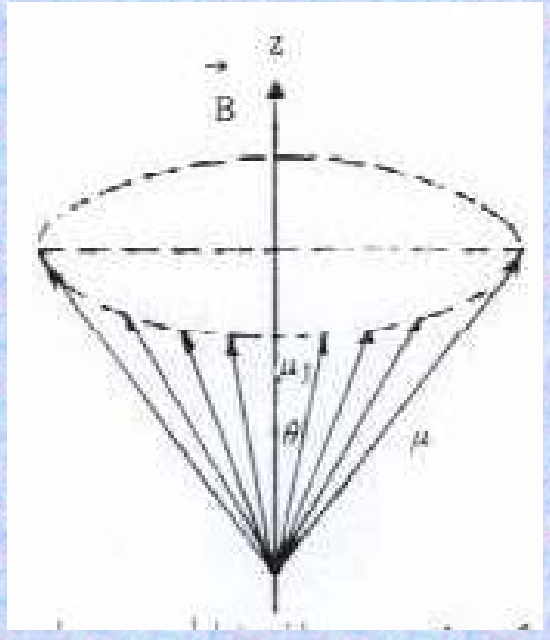
$$\mu_Z = -\frac{e\mathrm{h}}{2m_e}m_l \qquad \mu = \frac{e\mathrm{h}}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}$$

$$\frac{e\mathrm{h}}{2m_e} = 1 \quad Bohr \quad Magneton = 9.27\times10^{-24}\frac{J}{T} = 5.79\times10^{-9}\frac{eV}{Gauss}$$

اثر میدان مغناطیسی بر اتم هیدروژن همانند اثر میدان بر یک دوقطبی مغناطیسی است. برهمکنش میدان مغناطیسی $\vec{B}$ با دوقطبی $\vec{\mu}$ عبارتست از:

$$w = -\vec{\mu}.\vec{B} = -\mu B\cos\theta = -\mu_z B$$

بنابراین دوقطبی شروع به چرخش با زاویه θ حول محور zها می کند. چنین حرکتی را حرکت تقدیمی لارمور گویند.



آزمایش اشترن- گرلاخ

اشترن و گرلاخ باریکه ای از اتمهای جیوه در راستای عمود بر میدان مغناطیسی عبور دادند و ملاحظه کردند که بجای یک لکه نورانی در پرده حساس دولکه وجود دارد.بعدها گودسمیت و اولنبک این فرض را مطرح کردند که الکترون علاوه بر حرکت دورانی دور هسته که منشأ ایجاد اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی $(\vec{L})$ است، حول خودش نیز حرکت دورانی دارد. این نوع حرکت تولید نوعی خاص از اندازه حرکت زاویه ای می کند که به آن اندازه حرکت زاویه ای اسپینی $(\vec{S})$ گفته می شود. بعدها ثابت شد که اسپین از خصوصیات ذاتی تمامی ذرات بنیادی است. الکترون و ذراتی که عدد اسپین آنها $\frac{1}{2}$ باشد را فرمیون گویند.

بنابراین، برای الکترون داریم:

$$S = \frac{1}{2}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)}\,\mathrm{h}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \mathrm{h}$$

سئوال: برای اتمهایی که $I=0$ است، زاویه بین $\vec{S}, S_z$ چقدر است.

حل: طبق تعریف داریم:

$$\cos\theta = \frac{S_z}{S} = \frac{\pm m_s}{\sqrt{s(s+1)}} = \pm\frac{1}{\sqrt{3}}$$

بنابراین زاویه های $Arc\cos(-\frac{1}{\sqrt{3}}), Arc\cos(\frac{1}{\sqrt{3}})$ ایجاد می شوند.

رابطه بین اندازه حرکت زاویه ای اسپینی و ممان مغناطیسی

برای اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$$

l1 برای اندازه حرکت زاویه ای اسپینی:

$$\vec{\mu} = -g\frac{e}{2m_e}\vec{S}$$

g: فاکتور g لانده

$$g(electron) = 2$$
$$g(proton) = 2.79$$
$$g(neutron) = 1.91$$

برهمکنش $\vec{S},\vec{L}$

از آنجایی که $\vec{S},\vec{L}$ هردو از جنس اندازه حرکت زاویه ای هستند، با یکدیگر برهمکنش می کنند. مقدار کل اندازه حرکت زاویه ای را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

مقدار عددی $\vec{J}$ برابر است با:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\,\mathrm{h}$$

$$J = |L - S| \ldots\ldots\ldots |L + S|$$

مثال: مقدارهای J برای حالت P اتم هیدروژن را محاسبه کنید.

حل:

$$L = 1 \quad , \quad S = \frac{1}{2}$$

$$J = 1 - \frac{1}{2} \;\mathrm{L}\; 1 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

ماتریس های پائولی

به کمیت اسپین اپراتورهایی وابسته است که دارای روابط مشابهی با $\vec{L}$ و مولفه های آن دارد.

مثال:

$$\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y$$
$$\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x$$
$$\hat{S}_z\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z$$

توجه کنید که مقادیر ویژه هر یک از سه اپراتور فوق ممکن است $+\frac{1}{2}\hbar$ یا $-\frac{1}{2}\hbar$ باشد.

ماتریس های پائولی بصورت زیر با اسپین ها رابطه دارند:

$$\sigma_x = \frac{2}{\mathrm{h}}\hat{S}_x \qquad \sigma_y = \frac{2}{\mathrm{h}}\hat{S}_y \qquad \sigma_z = \frac{2}{\mathrm{h}}\hat{S}_z$$

توجه کنید که:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$$

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z$$

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x$$

$$\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y$$

سئوال: ثابت کنید که $\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x$

حل:

$$2_i(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = (2i\sigma_x)\sigma_y + \sigma_y(2i\sigma_x)$$

$$= (\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\sigma_y + \sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = -\sigma_z\sigma_y^{\,2} + \sigma_z\sigma_y^{\,2} = -\sigma_z + \sigma_z = 0$$

همچنین با استفاده از روابط فوق می توان نوشت:

$$\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y \quad \sigma_y\sigma_z = i\sigma_x \quad \sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$$

ماتریس های پائولی عبارتند از:

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

توابع اسپین

حالت یک اسپین را با تابع اسپین $\phi(\sigma)$ نشان می دهند.

احتمال حالت اسپین σ' را با $|\phi(\sigma')|^2$ نشان می دهند.

توابع ویژه اپراتور $\hat{S}_z$

می دانیم مقادیر ویژه $\hat{S}_z$ عبارتند از $\pm\frac{h}{2}$ ویژه توابع اپراتور فوق را بصورت ذیل تعریف می کنیم:

$$\alpha\left(\frac{1}{2}\right) = 1$$

$$\alpha\left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$\beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 1$$

$$\beta\left(\frac{1}{2}\right) = 0$$

حالت اسپینی کلی و نامشخص بصورت ترکیب خطی دوتابع فوق می نویسیم:

$$\phi(\sigma) = a\alpha(\sigma) + b\beta(\sigma)$$

پس:

$$S_z\alpha(\sigma) = \frac{1}{2}\mathrm{h}\alpha(\sigma)$$

$$S_z\beta(\sigma) = -\frac{1}{2}\mathrm{h}\beta(\sigma)$$

در حالت کلی داریم:

$$\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\alpha(\sigma)\\ \beta(\sigma)\end{bmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}\alpha(\sigma)\\ -\beta(\sigma)\end{bmatrix}$$

توابع اسپینی β,α را می توان بصورت زیر نمایش داد:

$$\alpha=\begin{bmatrix}1\\ 0\end{bmatrix}\quad \beta=\begin{bmatrix}0\\ 1\end{bmatrix}$$

توجه داشته باشید که توابع فوق ارتونرمال هستند.

سئوال: ثابت کنید که $\sigma^2 = 3\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

حل:

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2$$

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \sigma^2 = 3\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

اسپینو اربیتال

چون تابع اسپینی دو ویژه مقدار دارد، بنابراین تابع موج کل الکترون که دارای سه متغیر مکانی و یک متغیر اسپینی می باشد نیز به دو فرم می توان نوشت:

$$\psi_1(x,y,z,\sigma') \rightarrow \frac{1}{2}$$

$$\psi_2(x,y,z,\sigma'') \rightarrow -\frac{1}{2}$$

به علت مستقل بودن اسپین، داریم:

$$\psi(x,y,z,\sigma) = \psi_1(x,y,z)\alpha(\sigma) + \psi_2(x,y,z)\beta(\sigma)$$

نکته: برای تعیین حالت کوانتمی یک تابع موج به ٤ عدد کوانتمی نیاز داریم.

$$(\sigma)m_s, m_l, l, n$$

فصل ۷:

اتمهای چند الکترونی

روشهای تقریبی

تاکنون سیستمهای مورد مطالعه شامل سیستم های تک ذره ای یا حداکثر دوذره ای بوده است. در زمینه سیستمهای بیش از دو ذره حل تحلیلی معادله شرودینگر امکان پذیر نیست. بنابراین از یک سری روشهای تقریبی برای حل معادله استفاده می شود. در این درس روش تغییر پارامتر (Variatian) و روش اختلال (Perturbatian) توضیح داده می شود.

روش تغییر متغیر

قضیه: اگر کوچکترین مقدار ویژه هامیلتونی یک منظومه را E_0 فرض کنید و E_0 مقدار ویژه مربوط به تابع ویژه ψ_0 باشد، برای هر تابع دیگر ϕ بجز ψ_0 داریم:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau} \geq E_0$$

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0$$

اثبات قضیه

$$I = \int \phi^* (\hat{H} - E_0)\phi d\tau$$

$$\phi = \sum C_j \psi_j$$

ψ_j ها توابع ویژه $\hat{H}$ هستند.

$$I = \int (\sum C_j^* \psi_j^*)(\hat{H} - E_0)(\sum_k C_k \psi_k) d\tau$$

$$= \int \sum_j C_j^* \psi_j^* \sum_k (\hat{H} - E_0) C_k \psi_k) d\tau$$

$$= \int \sum_j C_j^* \psi_j^* \sum_k (E_k - E_0) C_k \psi_k) d\tau$$

$$I = \sum_j \sum_k C_j^* C_k (E_j - E_0)\delta_{jk}$$

اگر $j \neq k$ باشد $\delta_{jk} = 0$ می شود، لذا:

$$I = \sum_j C_j^* C_j (E_j - E_0)$$

$$C_j^* C_j = \left| C_j^2 \right| > 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} I = 0 & j = 0 \\ I > 0 & j \neq 0 \end{cases}$$

روش تغییر پارامتر

در ابتدا تابع ϕ را بصورت ترکیب خطی توابع مناسبی می نویسیم:

$$\phi = \sum_i C_i \phi_i$$

توابع ϕ_i را توابع پایه (basis funchian) گویند. فرض کنید که n تا از ϕ_i را انتخاب کرده ایم:

$$\phi = \sum_{i=1}^{n} C_i \phi_i$$

$$J = E' = \frac{\int \sum_i C_i \phi_i^* \hat{H} \sum_j C_j \phi_j \, d\tau}{\int \sum_i C_i \phi_i^* \hat{H} \sum_j C_j \phi_j \, d\tau} = \frac{U}{V}$$

$$J = \frac{\sum_{ij} C_i C_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j \, d\tau}{\sum_{ij} C_i C_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j \, d\tau} \qquad i, j = 1, 2, \ldots n$$

$$\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j = H_{ij} \qquad \int \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ij}$$

$$\delta_j = \frac{v\delta u - u\delta v}{v^2} = 0 \Rightarrow v\delta u - u\delta v = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \left[\sum_j C_j H_{ij} - E' \sum_j C_j S_{ij} \right] \delta C_i = 0$$

$$\begin{cases} (H_{11} - E'S_{11})C_1 + (H_{12} - E'S_{12})C_2 + \ldots + (H_{1n} - E'S_{1n})C_n = 0 \\ \mathrm{M} \\ (H_{n1} - E'S_{n1})C_1 + (H_{n2} - E'S_{n2})C_2 + \ldots + (H_{nn} - E'S_{nn})C_n = 0 \end{cases}$$

برای این که سیستم معادلات فوق جوابهایی غیر از صفر داشته باشد، بایستی دترمینان ضرایب صفر شود:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E'S_{11} & H_{12}-E'S_{12}....H_{1n}-E'S_{1n} \\ H_{21}-E'S_{21} & H_{22}-E'S_{22}....H_{2n}-E'S_{2n} \\ \mathrm{M} & \\ H_{n1}-E'S_{n1} & H_{n2}-E'S_{n2}....H_{nn}-E'S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

توجه داشته باشیدکه:

$$E' = J = \frac{\sum_{ij} C_i C_j \quad H_{ij} d\tau}{\sum_{ij} C_i C_j \quad S_{ij} d\tau} \quad i, j = 1, ...n$$

مثال: کمترین مقدار انرژی برای تابع نرمال شده زیر را با استفاده از روش تغییر محاسبه کنید.

$$E' = \int \phi \hat{H} \phi d\tau = \int \phi (\frac{\mathrm{h}^2}{2\mu} \nabla^2 - k\frac{e^2}{r}) \phi d\tau$$

$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r})$$

$$\Rightarrow E' = \frac{3\alpha}{2} - 2(\frac{2\alpha}{\pi})^{\frac{1}{2}}$$

با مینیمم کردن تابع داریم:

$$\frac{\partial E'}{\partial \alpha} = 0 \quad \Rightarrow \alpha = 0.283 \quad \Rightarrow E' = -11.53eV$$

همانطور که مشاهده می شود انرژی از مقدار دقیق آن (-13.59eV) بزرگتر است.

سئوال: ثابت کنید که برای $\psi(r)$ می توان نوشت:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

حل:

چون ψ تابع ϕ, θ نیست:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r})$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[2r\frac{\partial}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right] = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

سئوال: تابع $\phi(x) = x(1-\alpha x)$ را به عنوان تابع تقریبی ذره در جعبه یک بعدی در نظر بگیرید. با استفاده از روش تغییر پارامتر α را محاسبه کنید.

حل:

$$E' = \int_0^L \phi \hat{H} \phi dx = \int_0^L x(1-\alpha x)(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2})x(1-\alpha x)dx$$

$$= \int_0^L (x-\alpha x^2)(-\frac{\hbar^2}{2m})(-2\alpha)dx = \frac{\hbar^2\alpha}{m}\int_0^L (x-\alpha x^2)dx$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha}{m}\left[\frac{x^2}{2} - \frac{\alpha x^3}{3}\right]_0^L = \frac{\hbar^2\alpha}{m}\left(\frac{L^2}{2} - \frac{\alpha L^3}{3}\right)$$

$$\frac{\partial E'}{\partial \alpha} = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{L^2}{2} - \frac{\alpha L^3}{3}\right) + \frac{\hbar^2\alpha}{m}(\frac{-L^3}{3}) = 0$$

$$\alpha = \frac{3}{4L} \Rightarrow E = \frac{3}{16}\frac{\hbar^2 L}{m}$$

روش اختلال (Perturbation)

این روش معمولا برای سیستمهایی است که هامیلتونی آنها نسبت به سیستم مشخص کمی متفاوت است. هدف محاسبه تقریبی تغییرات روی انرژی ها و توابع موجی است. این اثر را اختلال و روش محاسبه آن را نظریه اختلال نامیده اند.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon w$$

که H_0 هامیلتونی سیستم بدون اختلال، εw میزان اختلال و $\hat{H}$ هامیلتونی سیستم دارای اختلال است.

$$\psi_i = \psi_i^0 + \varepsilon^1 \psi_i^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_i^{(2)} + \ldots.$$

$$E_i = E_i^0 + \varepsilon^1 E_i^{(1)} + \varepsilon^2 E_i^{(2)} + \ldots.$$

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon w)\psi_i = E_i\psi_i$$

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon w)(\psi_i^0 + \varepsilon^1\psi_i^{(1)} + \varepsilon^2\psi_i^{(2)} + ...) = (E_i^0 + \varepsilon E_i^{(1)} + \varepsilon^2 E_i^{(2)} + ...)(\psi_i^0 + \varepsilon\psi_i^{(1)} + ...)$$

برای مرتبه اول:

$$(\hat{H}_0 - E_i^0)\psi_i^{(1)} = E_i^{(1)}\psi_i^0 - w\psi_i^0$$

برای مرتبه دوم:

$$(\hat{H}_0 - E_i^0)\psi_i^{(2)} = E_0^{(2)}\psi_i^0 + E_i^{(1)}\psi_i^{(1)} - w\psi_i^{(1)}$$

اختلال مرتبه اول

$$(\hat{H}_0 - E_i^0)\psi_i^{(1)} = E_i^{(1)}\psi_i^0 - w\psi_i^0$$

طرفین را از سمت چپ در ψ_i^{0*} ضرب کرده انتگرال بگیریم:

$$\int \psi_i^{0*}\hat{H}_0\psi_i^{(1)}d\tau + \int \psi_i^{0*}w\psi_i^0 d\tau = \int \psi_i^{0*}E_i^{(1)}\psi_i^0 d\tau + \int \psi_i^{0*}E_i^0\psi_i^{(1)}d\tau$$

به علت هرمیتی بودن $\hat{H}$:

$$\int \psi_i^{0*}\hat{H}_0\psi_i^{(1)}d\tau = \int \psi_i^{(1)}H^*\psi_i^{0*}d\tau = E_i^0\int \psi_i^{0*}\psi_i^{(1)}d\tau$$

$$\Rightarrow \int \psi_i^{0*} w \psi_i^0 d\tau = \int \psi_i^{0*} E_i^{(1)} \psi_i^0 d\tau$$

$$\Rightarrow E_i^{(1)} \int \psi_i^{0*} \psi_i^0 d\tau = \int \psi_i^{0*} w \psi_i^0 d\tau$$

$$\Rightarrow E_i^{(1)} = \int \psi_i^{0*} w \psi_i^0 d\tau$$

$$\varepsilon E_i^{(1)} = \int \psi_i^{0*} \varepsilon w \psi_i^0 d\tau$$

درواقع $\varepsilon E_i^{(1)}$ را می توان به عنوان میانگین انرژی پتانسیل اختلال در حالت ψ_i^0 تعریف کرد.

$$w_{ii} = \int \psi_i^{0*} \varepsilon w \psi_i^0 d\tau$$

محاسبه توابع ψ_i

$$\psi_i^{(1)} = \sum C_{ji} \psi_j^{(0)}$$

$$\sum_j C_{ji} \hat{H}_0 \psi_j^0 + w\psi_i^0 = E_i^0 \sum C_{ji} \psi_j^{(0)} + w_{ii} \psi_i^0$$

$$w\psi_i^0 = \sum_j w_{ji}\psi_j^0$$

$$\sum_j (C_{ji}E_j^0 + w_{ji} - C_{ji}E_i^0)\psi_j^0 = w_{ii}\psi_i^0$$

الف: $i = j$ معادله فوق برقرار است

ب: $i \neq j$ داریم:

$$C_{ji}(E_j^0 - E_i^0) + w_{ij} = 0$$

$$C_{ji} = \frac{w_{ij}}{E_i^0 - E_j^0}$$

$$E_i = E_i^0 + \varepsilon \int \psi_i^{0*} w \psi_i^0 d\tau$$

$$\psi_i = \psi_i^0 + \sum_{j \neq i} \frac{\varepsilon w_{ji}}{E_i^0 - E_j^0} \psi_j^0$$

معادله شرودینگر برای اتم چند الکترونی

هامیلتونی غیرنسبتی و بدون اسپین برای یک اتم چند الکترونی بصورت زیر است:

$$\hat{H} = -\frac{\mathrm{h}^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

نکته: بایستی دقت کرد که دافعه بین الکترونها یک بار بیشتر به حساب نیاید.

واحدهای اتمی

جرم: برحسب جرم ساکن الکترون m_e

بار: برحسب بار الکترون e

طول: برحسب شعاع بوهر a_0

$$a_0 = \frac{\mathrm{h}^2}{\mu e^2} = 0.529 \times 10^{-10}\, m$$

انرژی: برحسب هارتری (Hartree)

$$Hartree = \frac{m_e . e^4}{\mathrm{h}^2} = 27.210 eV$$

نکته: یک هارتری دو برابر انرژی یونش اتم هیدروژن است به شرطی که به جای جرم کاسته μ همان جرم الکترون را در فرمول انرژی در نظر بگیریم.

هامیلتونی برحسب واحدهای اتمی

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$$

در بعضی از منابع برای واحد انرژی نصف هارتری یعنی:

$$\frac{m_e . e^4}{2\,\mathrm{h}^2}$$

گاهی هم برحسب Cm^{-1} یا ثابت ریدبرگ R_∞ بیان می کنند:

$$R_\infty = 109737.3\, Cm^{-1}$$

مدل ذره مستقل

در معادله هامیلتونی اتم چند الکترونی جملات دافعه بین الکترونها $\sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$ وجود دارد که مانع از جداسازی متغیرها می شود. یکی از روش ها استفاده از مدل ذره مستقل است. به این معنی که از جملات دافعه ای بین الکترونها صرفنظر کنیم و بعدا نتایج را تصحیح کنیم،

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\sum \nabla_i^0 - \sum_i \frac{Z}{r_i}$$

$$\phi^0 = \psi_1(x_1) \times \psi_2(x_2) \times .... \quad \psi_N(x_N)$$

که $\psi_i(x_i)$ تابعی است از مختصات الکترون iام و N تعداد الکترونها است.

در این صورت می توان معادله فوق را به N معادله مستقل زیر تجزیه کرد:

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \qquad H_i\psi_i = E_i\psi_i$$

$$E_{total}^0 = \sum_i E_i$$

که E_{total}^0 انرژی الکترونی کل است.

اتم هلیم

با در نظر کردن حالت پایه و کنار گذاشتن اسپین داریم:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{1,2}}$$

که r_1 فاصله الکترون (۱) از هسته، r_2 فاصله الکترون (۲) از هسته و $r_{1,2}$ فاصله بین دو الکترون است.

$$\phi_0 = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$$

که ϕ_0 با در نظر گرفتن مدل ذره مستقل محاسبه شده است.

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2\psi_1(x_1) - \frac{2}{r_1}\psi_1(x_1) = E_1\psi_1(x_1)$$

$$-\frac{1}{2}\nabla_2^2\psi_2(x_2) - \frac{2}{r_2}\psi_2(x_2) = E_2\psi_2(x_2)$$

که x_1, x_2 هر سه مختصه مکانی الکترون ۱و۲ را شامل می شود.

با پیروی از معادلات اتم هیدروژن داریم:

$$\psi_1(1) = \psi_{1s}(1)$$
$$\psi_2(2) = \psi_{1s}(2)$$

$$\Rightarrow \quad \psi_0 = \psi_{1s}{}^{(1)}.\psi_{1s}{}^{(2)} = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1+r_2)}$$

$$E = E_1 + E_2 = 8E_H$$

داده تجربی 02.905- هارتری است که تفاوت عمده ای بین داده تجربی و محاسبات وجود دارد.

یک راه حل برای بهبود نتیجه:

می توان ϕ را همان ϕ_0 بصورت زیر در نظر گرفت

$$\phi = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1 + r_2)}$$

اما به جای نوشتن $E = E_1 + E_2$، آن را با محاسبه عبارت زیر بدست آوریم:

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

که H هامیلتونی کامل و $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$ مربوط به شش مختصه دو الکترون است.

در این حالت جواب برابر با 2.75- هارتری است که به میزان مناسبی بهینه شده است.

سئوال: با توجه به این مطلب که انرژی یونش اول و دوم اتم هلیوم به ترتیب برابر با 24.58V و 54.20V است، انرژی اربیتال 1s از اتم هلیوم را محاسبه کنید.

حل:

$$E_{1s} = \frac{-(54.20 + 24.58)}{2} = -39.49eV$$

توجه داشته باشید که تراز انرژی 1s اتم هلیوم به اندازه 14. 8eV بالاتر از تراز 1s یون He^{+} و به اندازه 25.8eV پایین تر از تراز انرژی هیدروژن واقع شده است. این مطلب یکی به دلیل ٤ برابر شدن اثر جاذبه $(Z^2 = 4)$ و دیگری به دلیل اثر دافعه الکترونها است.

تقریب اسلیتر

در این تقریب اثر یک الکترون روی الکترون معین همانند یک اثر حفاظتی متوسط است که باعث می شود بار موثر هسته به جای Ze مقداری کوچکتر شود:

$$Z^* = (Z - b)$$

b ضریب پوشش است. با استفاده از عبارت فوق در هامیلتونی به تابع موج زیر می رسیم:

$$\phi_0 = \frac{Z^{*3}}{\pi} e^{-Z^*(r_1 + r_2)}$$

نکته: b, Z^* مجهول هستند و باید از طریق روشهای تقریبی آنها را محاسبه کرد.

روش تغییر پارامتر برای محاسبه انرژی اتم هلیوم

با حل معادله هامیلتونی کامل خواهیم داشت:

$$E = E_1 + E_2 + \int \psi_1^*(1)\psi_2^*(2)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_1(1)\psi_2(2)d\tau$$

با حل انتگرال داریم:

$$E = Z^{*^2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} = 0$$

حال انرژی را نسبت به Z^* کمینه می کنیم:

$$\frac{dE}{dZ^*} = 2Z^* - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

$$\Rightarrow Z^* = 1.69 \qquad \Rightarrow E = -2.848E_h$$

با این روش بهبود بسیار خوبی در نتیجه بدست آمده است.

حالت اصلی اتم هلیم با روش اختلال

$$H = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{1,2}}$$

در این روش جمله $\frac{1}{r_{1,2}}$ را پتانسیل اختلال در نظر می گیرند. انرژی اختلال نیافته برابر است با

$$E^0 = E^0(1) + E^0(2) = -2Z^2 E_{1s}$$

که E_{1s} انرژی حالت اصلی اتم هیدروژن است.

$$E_1^{(1)} = \int \psi^{*0} w \psi^0 d\tau_1 d\tau_2$$

$$\psi^0 = \psi^0(1)\psi^0(2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

$$w = \frac{1}{r_{1,2}}$$

$$E_1^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2}\int e^{-2Z(r_1+r_2)}\frac{1}{r_{1,2}}d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 16Z^6\int_0^{\infty} e^{-2Zr_1}\left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-2Zr_2}r_2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2}r_2 dr_2\right] r_1^2 dr_1$$

پس از حل انتگرال داریم:

$$E_1^{(1)} = \frac{5}{8}Z$$

$$E = E^0 + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

$$E = (-4 + \frac{5}{4})E_h = -2.75E_h$$

$$E = -5.5E_H$$

نکته: نتیجه محاسبه همانند روش تغییر متغیر است. در هر دوروش نتیجه محاسبه به میزان پنج درصد کمتر از مقدار تجربی است.

توجه: محاسبه بالا را می توان برای Li^+ تکرار کرد و خطای نسبی کوچکتری را نشان می دهد.

اصل طرد پائولی

تابع موجی کامل الکترون ترکیبی است از تابع موجی فضایی و تابع اسپین. این تابع را اسپینواربیتال گویند.

اپراتور پاریته: اپراتور پاریته یا اپراتور جابجایی $\hat{P}_{ij}$ در کوانتوم کاربرد مهمی دارد.

عمل این اپراتور جابجایی مختصات ذره i با مختصات ذره j است. دو امکان داریم:

تابع ψ متقارن است: $\hat{P}_{ij}\psi = +\psi$

تابع ψ ضدمتقارن است: $\hat{P}_{ij}\psi = -\psi$

ذرات بنیادی ← فرمیونها: اسپین هسته نیمه صحیح است.

ذرات بنیادی ← بوزونها:اسپین هسته صحیح است.

فرمیونها: نسبت به اپراتور پاریته ضد متقارن هستند. بوزونها نسبت به اپراتور پاریته متقارن هستند.

بوزونها: مثل فوتون (اسپین ۱)، هسته هلیوم (اسپین صفر)

فرمیونها: الکترون، پروتون و نوترون

نکته: تابع موج کل الکترون باید نسبت به اپراتور پاریته ضد متقارن باشد.

اصل پائولی: تابع موجی یک منظومه چند الکترونی نسبت به جابجایی هر دو الکترونها ضد متقارن است.

کاربرد اصل پائولی در اتم هلیوم

هر الکترون می تواند تابع اسپین α را یا β را داشته باشد. بنابراین اسپینواربیتال ساده ترین تابع موجی تقریبی حالت اصلی He بصورت زیر است:

$$\phi_1 = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2)$$

$$\phi_2 = \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\beta(2)$$

$$\phi_3 = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2)$$

$$\phi_4 = \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\beta(2)$$

توجه: چهار تابع فوق هیچ کدام یک از اصل پائولی پیروی نمی کنند. زیرا با استفاده از اپراتور پاریته تابع موج کل باید نسبت به جابجایی الکترونها ضدمتقارن باشد.اما از توابع فوق یا ویژه تابع پاریته نیستند یا این که نسبت به جابجایی الکترونها ضدمتقارن نمی باشند.

$$\hat{P}_{1s}\phi_1 = +\phi_1$$

$$\hat{P}_{1s}\phi_2 = +\phi_2$$

$$\hat{P}_{1s}\phi_3 = +\phi_4$$

$$\hat{P}_{1s}\phi_4 = +\phi_3$$

توجه کنید که توابع ϕ_2, ϕ_1 متقارن و توابع ϕ_4, ϕ_3 اصلا تابع ویژه $\hat{P}_{1s}$ نیستند.

راه حل برای ϕ_4, ϕ_3 :

می توان ϕ_4, ϕ_3 را ترکیب خطی نمود تا تابع کل ویژه تابع اپراتور پاریته و همچنین ضد متقارن باشد:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2)\right]$$

ضریب $\frac{1}{\sqrt{2}}$ برای نرمال شدن تابع حاصل از ترکیب خطی است. می توان قسمت فضایی را جدا نوشت:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$$

توجه: وقتی انرژی حالت اصلی اتم هلیوم را حساب می کردیم، تابع اسپین را دخالت نداریم زیرا این کار تاثیری در مقدار انرژی نداشت. این مطلب را می توان بصورت زیر ثابت کرد:

$$E = \frac{1}{2}\int \psi_{1s}^{*}(1)\psi_{2s}^{*}(2)\hat{H}\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)dr$$

$$\times\int \frac{\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right]^{*}\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right]}{1}d\sigma$$

که $d\tau$ انتگرال روی مختصات فضایی، $d\sigma$ انتگرال روی مختصات اسپین است. چون توابع اسپین β,α متعامد و نرمال شده اند، انتگرال دوم برابر با واحد خواهد بود.

حالت برانگیخته اتم هلیوم

در حالت برانگیخته یک الکترون در حالت 1S و الکترون دیگر در حالت 2S است.تابع موج فضایی به دو حالت متقارن و ضدمتقارن بصورت زیر وجود دارد:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)+\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]$$

در مقابل برای توابع اسپین سه حالت متقارن و یک حالت ضدمتقارن داریم

$$\alpha(1)\alpha(2) \qquad \beta(1)\beta(2) \qquad \alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$$

$$\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$$

اسپینواربیتالهای حالت برانگیخته اتم هلیوم

چون تابع موج کل باید ضدمتقارن باشد، لذا بایستی توابع موج فضایی متقارن با توابع اسپینی ضدمتقارن و توابع موج فضایی ضدمتقارن با توابع اسپین متقارن ترکیب شوند. بنابراین خواهیم داشت:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)+\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]\beta(1)\beta(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\right]\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right]$$

نکته: قسمت اسپین در انرژی تراز نقشی ندارد. بنابراین از ٤ تابع موج سه تا همتراز هستند.

توابع موجی سیستمهای چند الکترونی: دترمینان اسلیتر

روش ساده تر برای نشان دادن تابع موج کامل حالت اصلی اتم هلیوم استفاده از دترمینان زیر است:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1)\\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

دترمینان فوق نمونه ای ساده از دترمینان اسلیتر (slater) است.

دترمینان اسلیتر برای یک سیستم چند الکترونی بصورت زیر است.

$$\phi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(1) & \phi_2(1)\mathrm{L} & \mathrm{L} & \phi_N(1)\\ \phi_1(2) & \phi_2(2)\mathrm{L} & \mathrm{L} & \phi_N(2)\\ \mathrm{M} & \mathrm{M} & \mathrm{M} & \\ \phi_1(N) & \phi_2(N)\mathrm{L} & & \phi_N(N)\end{vmatrix}$$

خواص دترمینان اسلیتر

الف- ضریب $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ مربوط به ضریب نرمال شدگی تابع موج است.

ب- مهمترین خصوصیت دترمینان اسلیتر ضدمتقارن بودن آن است. زیرا اگر جای دو سطر یا دوستون با هم عوض شوند مقدار دترمینان تغییر علامت می دهد.

ج- اگر دوستون دترمینان یکسان شوند دترمینان صفر می شود. این مطلب نشان دهنده این است که هیچ تابع موج کامل اسپینواربیتال را نمی توان به بیش از یک الکترون نسبت داد. این مطلب بیانگر اصل طرد پائولی است.

توجه: اصل طرد پائولی را می توان به صورت دیگری نیز بیان کرد:

هیچ دو الکترون از الکترونهای اتم نمی توان یافت که در یک مجموعه از مقادیر چهار عدد کوانتمی m_s, m_l, l, n مشترک باشند.

فصل ۹

نظریه اربیتال مولکولی هوکل

توجه: بقیه فصل ۷ و کل فصل ۸ جزء حذفیات کتاب است.

تقریب هوکل

تقسیم بندی اربیتالها براساس خواص تقارنی آنها ← σ ، π

اربیتالهای S ← از نوع σ

اربیتالهای P ← σ ، π

نظریه هوکل در واقع روش تقریبی نیمه تجربی مشتق از نظریه MO-LCAO است که برای توصیف وضع الکترونهای π در مولکولهای دارای پیوند دوگانه مزدوج ارائه شده است.

فرض کنید که مولکول با زنجیر مزدوج شامل N کربن داریم. از هر اتم یک اربیتال 2P را برداشته و تشکیل تابع پایه زیر می دهیم:

$$\psi = \sum_{i}^{N} C_i \phi_i$$

که ϕ_i همان توابع $2P\pi$ است.

تقریب های نظریه هوکل شامل مراحل زیر است:

۱- تابع موج مولکول شامل دو تابع پیوند σ و تابع پیوند π است.

۲- تابع توصیف کننده π به صورت دترمینانی از اربیتالهای تک الکترونی است که از ترکیب خطی اربیتالهای 2P اتم کربن ساخته می شود.

۳- اربیتالهای مولکولی تک الکترونی مناسب با روش تغییر پارامترها تعیین می شود.

٤- انتگرال های S_{ij} برابر با صفر هستند.

٥- انتگرالهای H_{ij} به جز برای اتمهای همسایه برای بقیه صفر است.

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

شرط می نیمم بودن این انتگرال به مجموعه N معادله برای N مجهول C_i منجر می شود:

$$\begin{cases} (H_{11} - Es_{11})C_1 + (H_{12} - Es_{12})C_2 + \mathrm{L} + (H_{1n} - Es_{1n})C_n = 0 \\ \mathrm{M} \\ (H_{n1} - Es_{n1})C_1 + (H_{n2} - Es_{n2})C_2 + \mathrm{L} + (H_{nn} - Es_{nn})C_n = 0 \end{cases}$$

با استفاده از فرضهای ٤و٥ تقریب هوکل داریم:

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12})C_2 + \mathrm{L} + 0 = 0 \\ \\ (H_{ii} - E)C_i + H_{ii}(C_{i+1} + C_{i-1}) = 0 \qquad j = i+1 \end{cases}$$

تمام انتگرالهای کولونی با هم برابرند و برای دو اتم همسایه $H_{ij} = H_{ji}$

$$H_{ii} = \alpha \qquad H_{ij} = \beta$$

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$
$$\beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0$$
$$\text{M}\ldots\ldots + \beta C_{N-1}(\alpha - E)C_N = 0$$

شرط این که مجموعه معادلات متجانس با N مجهول C_i جوابهای غیرصفر داشته باشد، این است که دترمینان ضرایب صفر شود. لذا:

$$\det\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0\text{L L L} & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0\text{L L L} & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta\text{L L L} & 0 \\ \text{M} & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \beta\text{L L L} & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

در معادله فوق مجهول انرژی E است. می توان مجهول جدیدی را با استفاده از رابطه $w=\frac{\alpha-E}{\beta}$ تعریف کرد تا شکل دترمینان ساده تر شود.

با تعریف فوق خواهیم داشت:

$$\det\begin{vmatrix} w & 1 & 0 & \ldots\ldots & 0 \\ 1 & w & 1 & \ldots\ldots & 0 \\ 0 & 1 & w & 1\ldots\ldots & 0 \\ \mathrm{M} & & & & \\ 0 & 0 & 0\ldots\ldots & 1 & w \end{vmatrix} = 0$$

جوابهای دترمینان فوق انرژی های اربیتالی است. به ازای هر یک از آنها مجموعه ای از ضرایب C_i خواهیم داشت. چون تعداد جوابهای معادله بالا N است، پس N اربیتال خواهیم داشت:

مثال: روش هوکل را برای مولکول اتیلن به کار برید؟

حل:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow E_1 = \alpha - \beta \quad E_2 = \alpha - \beta$$

و اربیتالهای مربوطه عبارتند از:

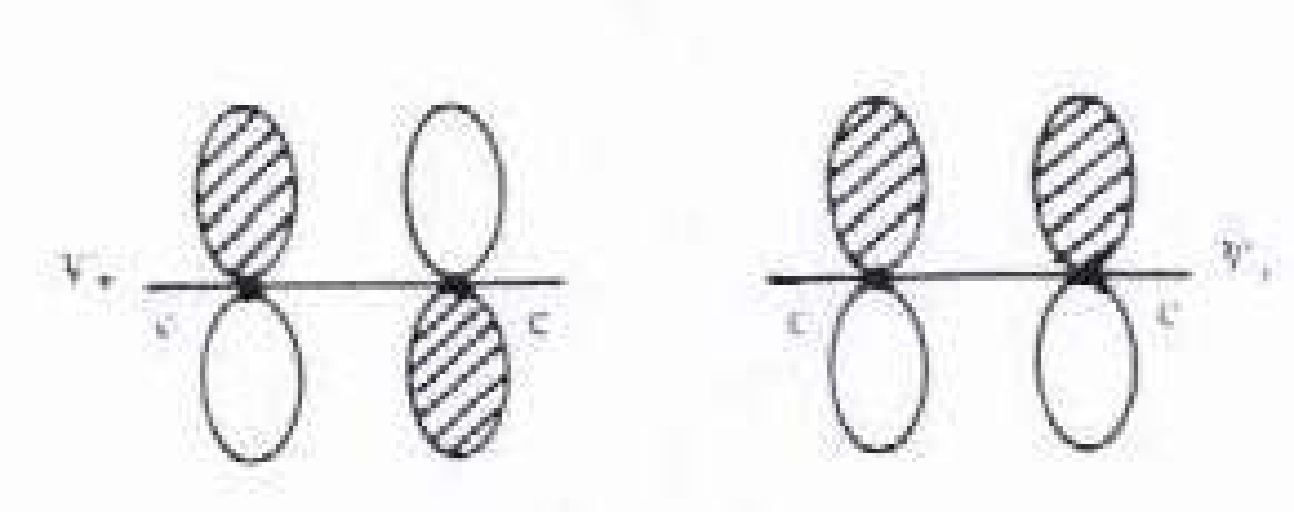
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

βانتگرال تبادل یک کمیت منفی است. لذا E_1 تراز پایین تر و اصلی است. از نظر تقارن،ψ_1 اربیتال متقارن نسبت به انعکاس از صفحه تقارن مولکول است وψ_2اربیتال ضدمتقارن است.ψ_1 که صفحه گرهی ندارد، اربیتال پیوندی است و ψ_2 که صفحه شامل خط پیوند C-C، صفحه گرهی آن است ضد پیوندی است.

بنابراین انرژی سیستم π در حالت اصلی مولکول برابر با $2(\alpha+\beta)$ است.

شکل ۹-۱:



سئوال: با استفاده از نظریه هوکل ترازهای انرژی مولکول بوتادین را محاسبه کنید.

حل:

$$\psi = \sum_{i=1}^{4} C_i \phi_i = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4$$

با توجه به شرط مینیمم بودن انرژی و با توجه به رابطه $H_{ij} = H_{ji}$ داریم:

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$$
$$S_{12} = S_{13} = \ldots = S_{34} = 0$$
$$H_{12} = H_{23} = H_{34} = \beta$$
$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$$

و بقیه موارد نیز صفر است.

لذا خواهیم داشت:

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + \beta C_2 + 0 + 0 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 + 0 = 0 \\ 0 + \beta C_2 + (\alpha - E)C_3 + \beta C_4 = 0 \\ 0 + 0 + \beta C_3 + (\alpha - E)C_4 = 0 \end{cases}$$

با توجه به تقارن موجود در مولکول، اربیتالها نسبت به جابجایی اتمهای ۱و٤ و همچنین ۲و۳ متقارن هستند یا ضدمتقارن. لذا دوحالت خواهیم داشت:

الف- حالت اول $C_1 = C_4$, $C_2 = C_3$:

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + (\alpha + \beta - E)C_2 = 0$$

دترمینان ضرایب باید صفر شود:

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta \\ \beta & (\alpha + \beta - E) \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \alpha + \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}\beta$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta \qquad E_2 = \alpha - 0.618\beta$$

حالت دوم $C_4 = -C_1$, $C_3 = -C_2$:

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$
$$\beta C_1 + (\alpha + \beta - E)C_2 = 0$$
$$E_3 = \alpha + 0.618\beta \qquad E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

که هر دو جواب مربوط به اربیتالهای ضدمتقارن هستند.

انتگرال α :انرژی اربیتال محوری در راستای پیوند سیگما

انتگرال β : انرژی تبادل یا رزونانس:

$$\beta = -\frac{1}{2}(E_{c=c} - E_{c-c})$$

نمودار تراز انرژی و آرایش الکترونهای π

برای دو پیوند اتیلن مجزا:

$$E = 2E_s + 2E'_s = 4\alpha + 4.472\beta$$

انرژی رزونانس (عدم استقرار):

$$E_0 = 2(2\alpha + 2\beta) = 4(\alpha + \beta)$$

$$E - E_0 = 0.472\beta$$

محاسبه ضرایب C_i

$$w C_1 + C_2 + 0 + 0 = 0$$
$$C_1 + w C_2 + C_3 + 0 = 0$$
$$0 + C_2 + w C_3 + C_4 = 0$$
$$0 + 0 + C_3 + w C_4 = 0$$

$$\frac{C_2}{C_1} = b_2 \qquad \frac{C_3}{C_1} = b_3 \qquad \frac{C_4}{C_1} = b_4$$

$$w + b_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad b_2 = -w$$
$$1 + w b_2 + b_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad b_3 = -w^2 - 1$$
$$b_3 + w b_4 = 0 \quad \Rightarrow \quad b_4 = \frac{1 - w^2}{w}$$

می توان C_1 را به اختیار مساوی با واحد انتخاب کرد؛ در این حالت داریم:

$$C_1 = 1 \qquad C_2 = -w \qquad C_3 = w^2 - 1 \qquad C_4 = \frac{1 - w^2}{w}$$

به ازای هریک از جوابهای w تابع موجی کاملا معلوم می شود. به عنوان مثال با جواب w=1.618 در می یابیم که C4=-1, C3= -1.618, C2= -1.618.

بنابراین موضوع تقارن C3= -C2 , C4= -C1 کاملا واضح است.

مولکول بنزن

این مولکول مسطح بوده و تقارن محوری از مرتبه شش دارد.

$$\psi=\sum_{j=1}^{6}C_j\phi_j \qquad \phi=2P_2 \qquad j=1,2,...,6$$

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

جوابهای عمومی معادله قبل عبارتند از:

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos(\frac{2k\pi}{6}) \qquad k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

$$C_j = A\cos(\frac{2k\pi j}{6}) \qquad C_j = A'\sin\frac{2k\pi j}{6}$$

که A', A ضرایب نرمال شدگی هستند.

اربیتالهای مولکولی بنزن

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \qquad E_0 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + 2\phi_6) \qquad E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_1' = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5) \qquad E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - 2\phi_6) \qquad E_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi_1' = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5) \qquad E_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \qquad E_3 = \alpha - 2\beta$$

در حالت اصلی مولکول ترازهای $k=0$, $k=\pm 1$ با شش الکترون π پر می شود:

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta)$$

$$E_{\pi} = E - 6\alpha = 8\beta$$

زیرا شش الکترون بر روی اتمهای کربن متمرکز هستند و انرژی آنها 6α است.

انرژی الکترونی کل پیوند حلقه با افزودن سهم پیوندهای σ عبارتست از:

$$E_B = E - 6\alpha + 6E_{\sigma} = 8\beta + 6E_{\sigma}$$

محاسبه عددی

با استفاده از داده های آنتالپی تشکیل و آنتالپی تصعید گرافیت داریم:

پیوند C-C $E_\sigma = E_1 = 82.5 \quad Kcal/mol$

پیوند C=C $E_2 = 145.2 \quad Kcal/mol$

برای انرژی الکترونی پیوند با فرض S=0 مقدار $725 \frac{Kcal}{mol}$ محاسبه می شود که مقدار تجربی $720 \frac{Kcal}{mol}$ است.

انرژی عدم استقرار

انرژی عدم استقرار (DE یا انرژی رزونانس) برابر با اختلاف بین انرژی سیستم π هیدروکربن (با N اتم در زنجیر) و انرژی الکترونهای π مربوط به $\frac{N}{2}$ مولکول اتیلن است. مثلا برای بنزن باید انرژی الکترونهای π سه مولکول اتیلن را از $E_\pi = 8\beta$ کم کرد. لذا:

$$DE = 8\beta - 3 \times 2\beta = 2\beta$$

نکته: ثابت β را که در ارتباط با روش هوکل حائز اهمیت است. معمولا از مقادیر تجربی نتیجه می گیرند، اما بین مقادیر حاصل از منابع مختلف توافق خوبی دیده نمی شود زیرا از $-30\frac{Kcal}{mol}$ تا $-72\frac{Kcal}{mol}$ تغییر می کند. با استفاده از طیف فرابنفش پلی ان های خطی از اتیلن تاکتاترن مقدار β برابر با $-61\frac{Kcal}{mol}$ گزارش شده است. در کار دیگری دو مدل نظری شامل مدل الکترون آزاد و الگوی هوکل باهم مقایسه شده و مقدار β برابر با $\beta = -70.4\frac{Kcal}{mol}$ گزارش شده است.

تعیین انرژی اربیتالهای مولکولی

بهترین راه برای دستیابی به مقادیر انرژی اتم و مولکولها استفاده از روشهای طیف سنجی است و از میان این روشها طیف سنجی فوتوالکترونی برای مقایسه نتایج محاسبات اربیتال مولکولی بهترین روش است. اساس طیف سنجی فوتوالکترونی (PEC) اثر فوتوالکتریک است:

$$h\nu = (IE) - E_k$$

که IE انرژی یونش، $h\nu$ انرژی فوتون یون ساز و E_k انرژی جنبشی الکترون کنده شده از اتم یا مولکول است.

نکات مهم در مورد اثر فوتوالکتریک

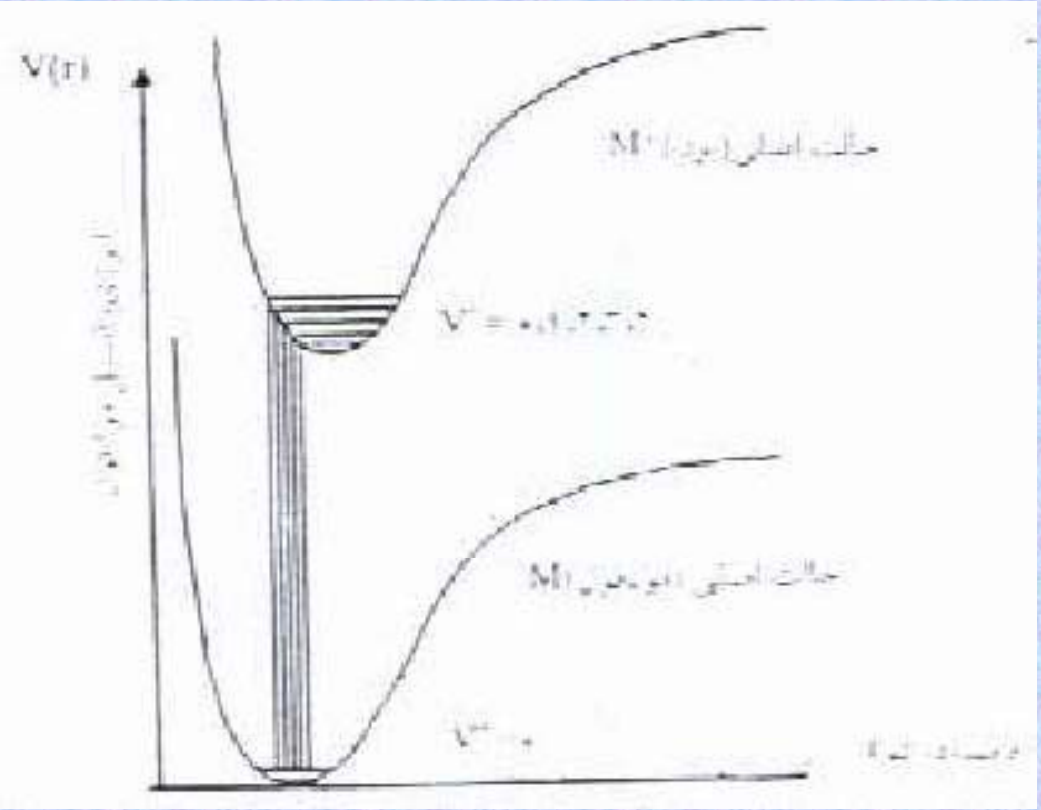
۱- انرژی فوتون تابنده باید بیش از انرژی یونش مولکول باشد.

۲- برحسب این که الکترون از کدام اربیتال کنده شود، انرژی یونش مقادیر بسیار متفاوتی می تواند داشته باشد. بنابراین لازم است بسته به نوع اربیتال از منبع تابش متفاوتی استفاده شود.

۳- در مطالعه یونش الکترونهای لایه های سطحی تابش UV با استفاده از لامپ خلا هلیوم استفاده می شود.

اصل فرانک - کوندون

محتمل ترین جهش ها آنهایی هستند که با تغییری بسیار کم در فاصله بین هسته ها همراه باشند (جهش های قائم). این مفهوم را اصل فرانک کوندون گویند.



ممان الکتریکی جهش عبارتست از:

$$R = \int \psi_j^* \hat{R} \psi_i \, d\tau$$

که ψ_i تابع موجی حالت آغازی و ψ_j تابع موجی پایانی و R اپراتور ممان دوقطبی است.

با توجه به ترتیب بورن – اپنهایمر داریم:

$$\psi = \psi_e . \psi_{vib} . \psi_{rot}$$

$$\hat{R} = \hat{R}_n + \hat{R}_e$$

که $\hat{R}_n$ ممان دوقطبی هسته ای و $\hat{R}_e$ ممان دوقطبی الکتریکی است.

با صرفنظر از هرگونه برهمکنش بین حالتهای الکترونی و هسته ای و نیز بین حالتهای ارتعاشی و چرخشی عبارت ساده زیر بدست می آید:

$$R = R_e \int \psi^*_{v'} \psi_v \, dr$$

که انتگرال فوق همپوشانی بین دو تابع ارتعاشی است که یکی از اجزای حالت الکترونی پایینی و دیگری از اجزای حالت الکترونی بالایی است. احتمال هر یک از جهش ها که شدت هر یک از اجزای طیف فوتوالکترونی را معین می کند متناسب با توان دوم R است:

$$I = R_e^2 \left| \int \psi^*_{v'} \psi_v \, dr \right|^2$$

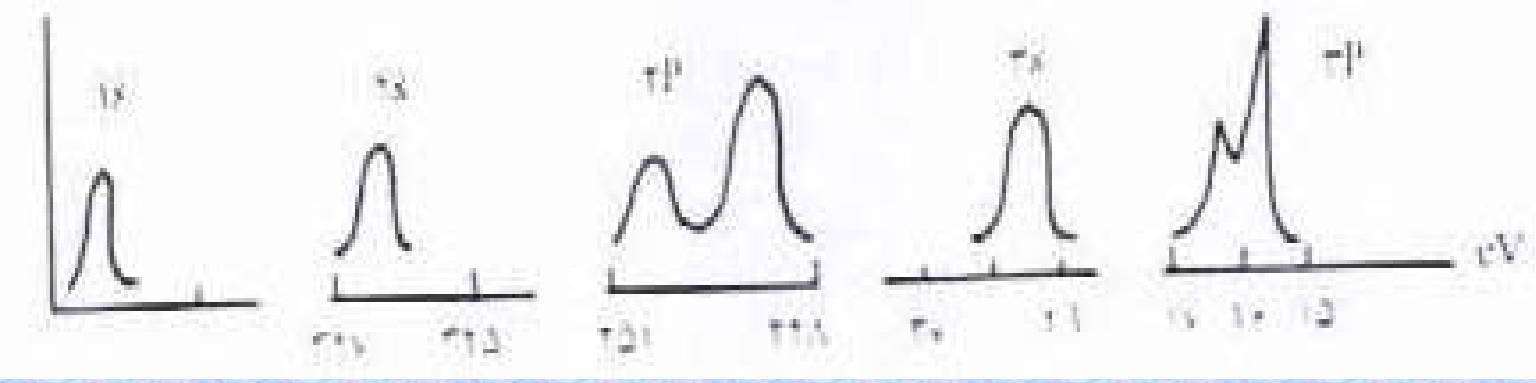
انتگرال ارتعاشی فوق را فاکتور فرانک – کوندون می نامند.

قضیه کوپمان

انرژی های یونش قائم برابرند با منفی انرژیهای اربیتالی که به روش هارتری – فوک (SCF) تعیین می شوند.

در یک سیستم چندالکترونی هیچ یک از اربیتالها به تنهایی بیان کننده حالت کوانتمی کل سیستم نیست.

مثال: طیف فوتوالکترونی آرگون



شکل ۹-٤:

جملات طیفی یون Ar^+ :

$$^2S_{\frac{1}{2}} \quad ^2P_{\frac{1}{2}} \quad ^2P_{\frac{3}{2}}$$

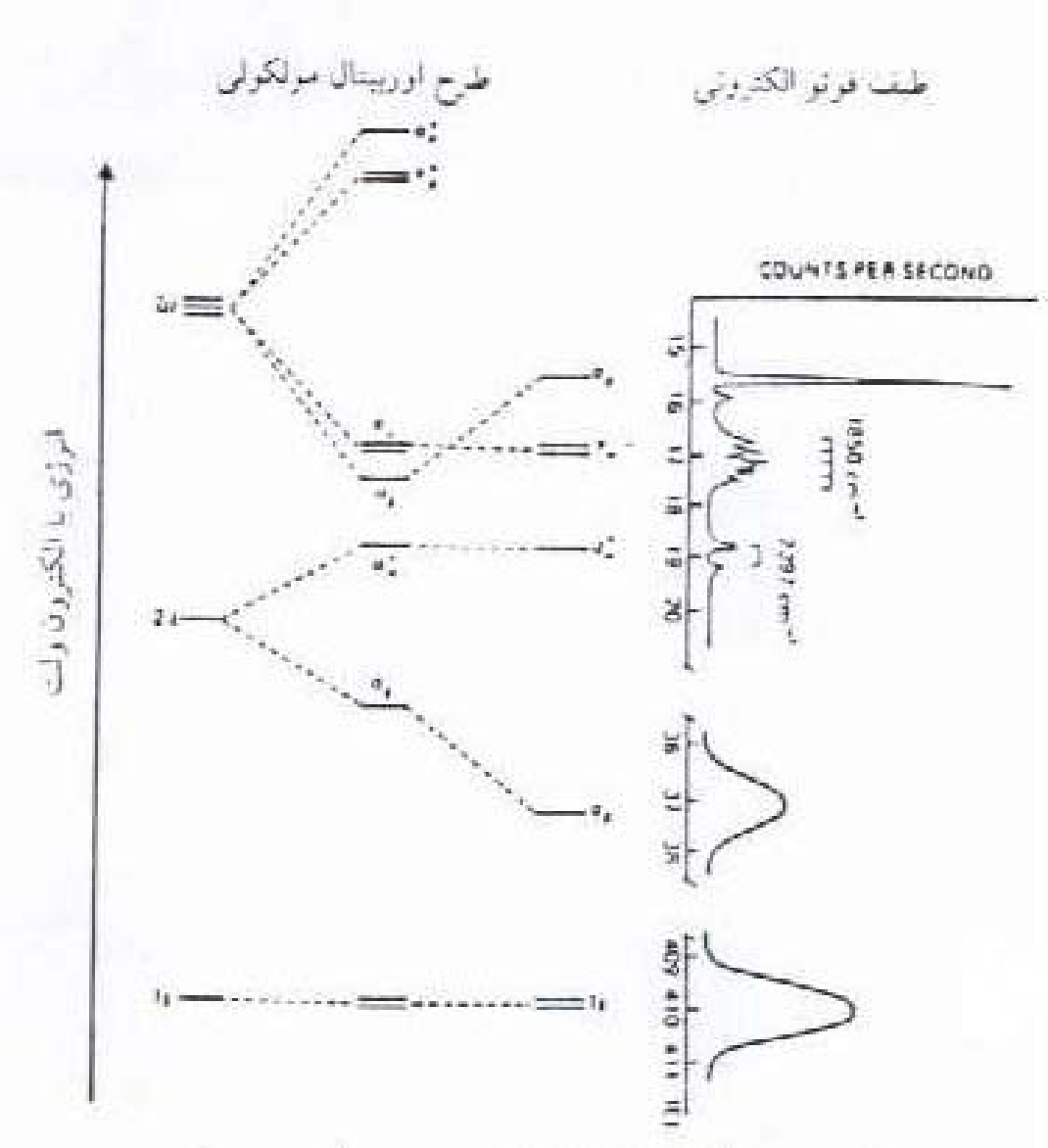
سه حالت در طیف فوتوالکترونی مولکولها:

۱- اگر الکترون کنده شده از یک اربیتال ناپیوندی یا یک اربیتال درونی تر باشد، منحنی انرژی پتانسیل یون نسبت به منحنی انرژی پتانسیل مولکول نباید چندان جابه جایی عرضی داشته باشد و انتظار می رود جهش از $V''=0$ به $V'=0$ روی داده و پیک باریک باشد.

۲- اگر الکترون پیوندی مولکول را ترک کند، پیوند در یون M^+ ضعیف تر از مولکول M بوده و منحنی انرژی پتانسیل یون در راستای r جابه جا می شود. در این صورت نوار پهن مشاهده می شود.

۳- اگر الکترون از اربیتال ضدپیوندی کنده شود، اثر معکوس مشاهده می شود. بنابراین فاصله بین ترازهای ارتعاشی در نوار فوتوالکترونی باید بزرگتر باشد.

یک مثال: طیف فوتوالکترونی N_2



پایان درس شیمی کوانتومی

توجه: بقیه مطالب جزء حذفیات است.

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملا رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com