

[www.salampnu.com](http://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 کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)

به کلاس درس  
مبانی طیف سنجی ملکولی  
خوش آمدید





# طیف سنجی مولکولی

(رشته شیمی)

مؤلف: دکتر غلامرضا اسلامپور

تهیه کننده اسلایدها :  
دکتر علیرضا اکبری  
(دانشگاه پیام نور - مشهد)

دکتر علیرضا اکبری (دانشگاه پیام نور - مشهد)



# فصل اول

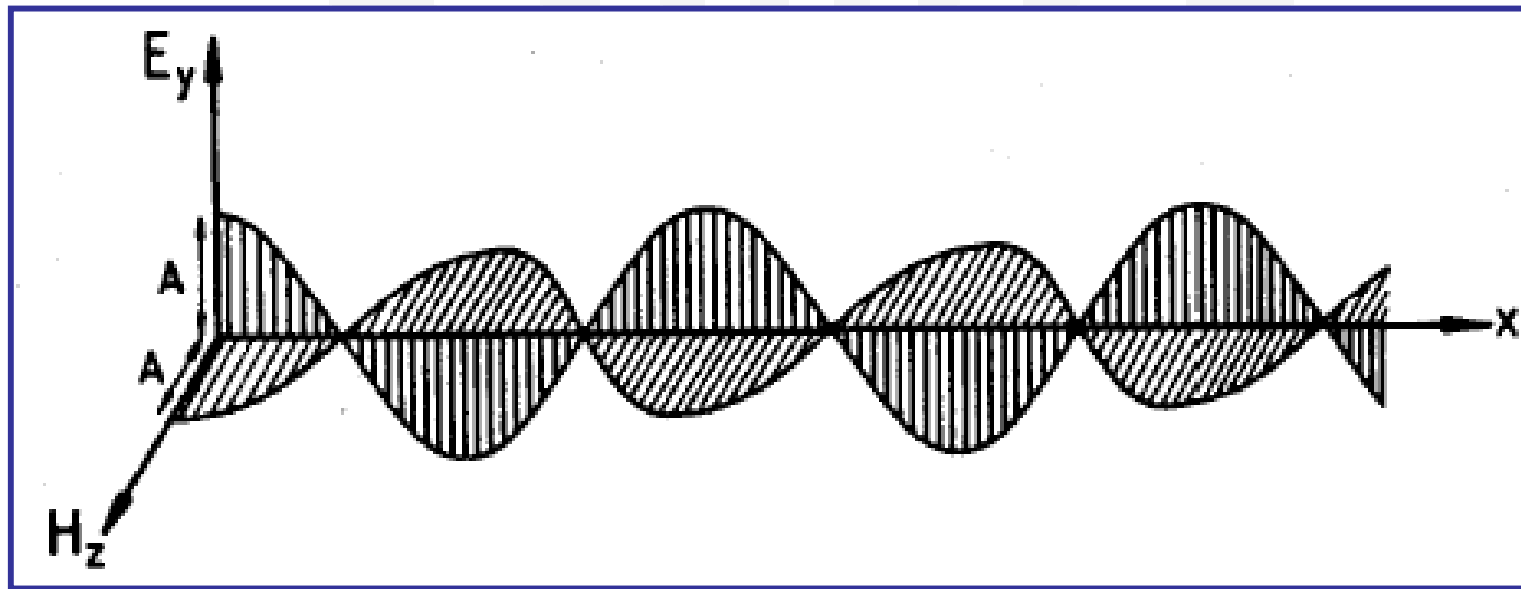
تایش الکترومغناطیسی و برهم کنش آن با اتمها و مولکولها



$$E_y = A \sin(\gamma \pi \nu t - kx)$$

$$H_z = A \sin(\gamma \pi \nu t - kx)$$

تابش الکترومغناطیسی



$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

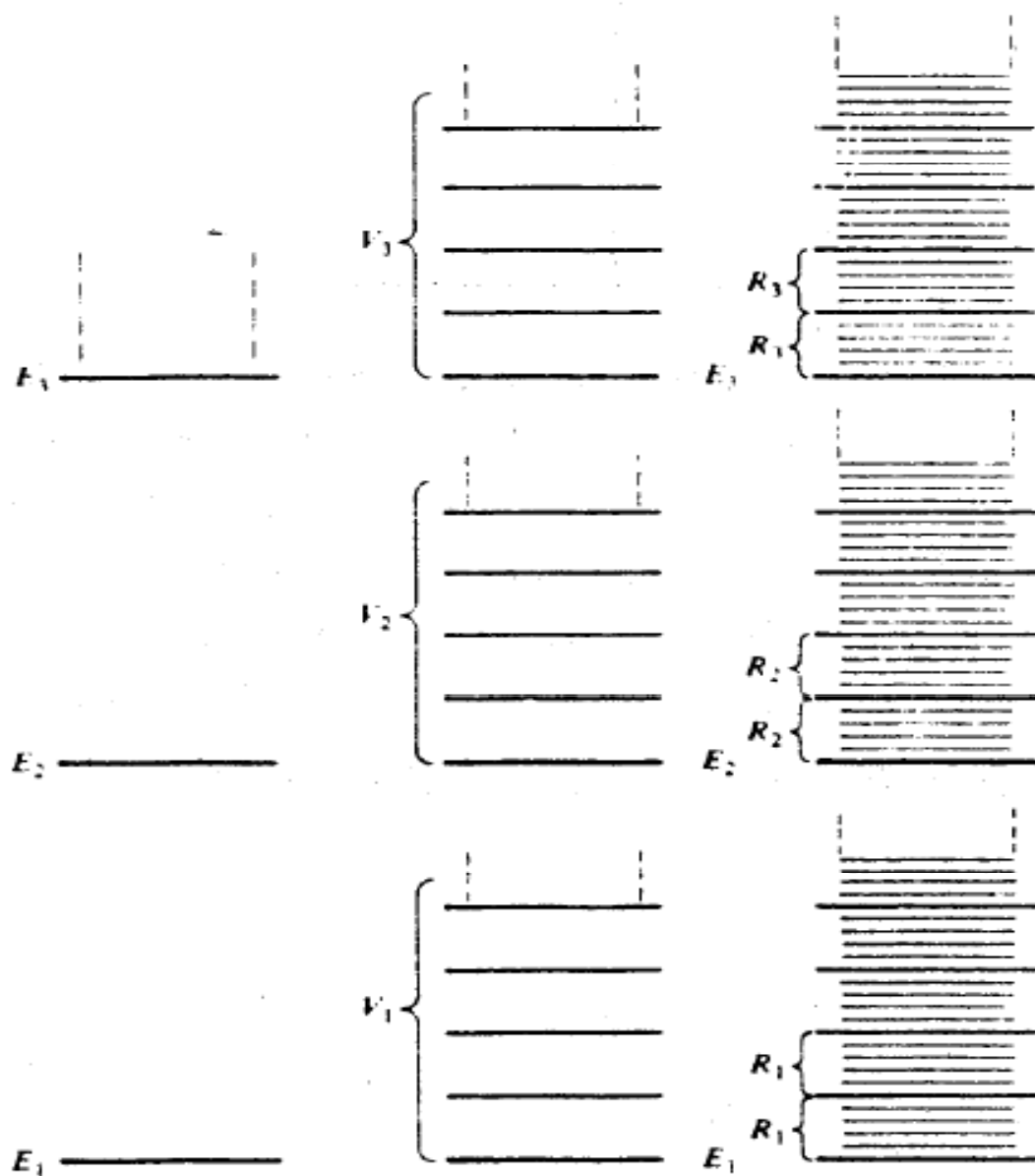
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

رابطه پلانک



انرژی



الکترونی

الکترونی  
+  
ارتعاشی

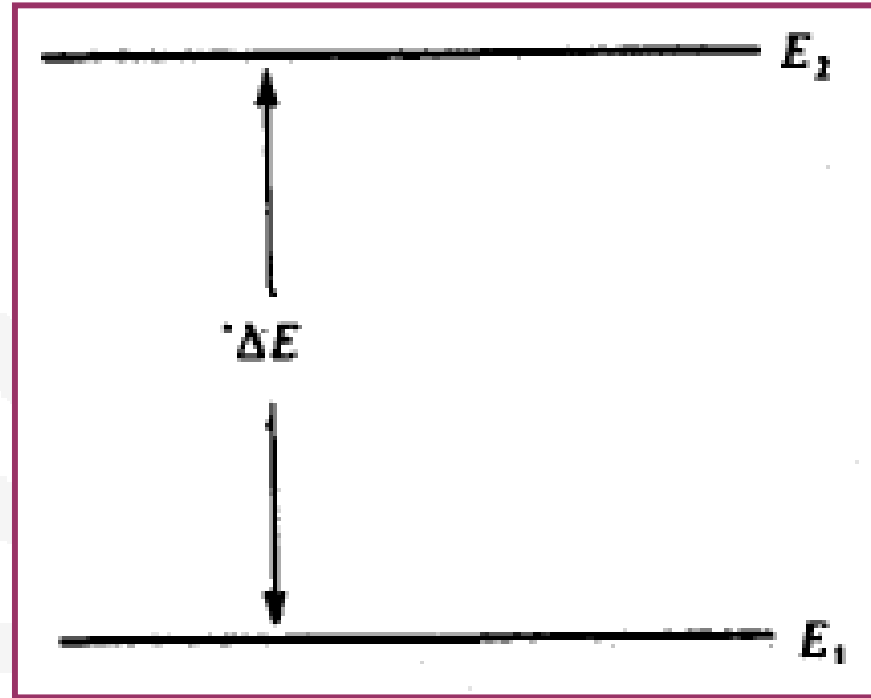
الکترونی  
+  
ارتعاشی  
+  
جرخشی

کوانتائی بودن انرژی

انرژی چرخشی (R)

انرژی ارتعاشی (V)

انرژی الکترونی (E)



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\nu = \Delta E/h \quad \text{Hz}$$

$$\nu = \Delta E/h$$



## طبقه بندی انرژیها

(n.m.r)

(e.s.r)

ناحیه فرکانس رادیوئی

طیف سنجی کهموج

ناحیه کهموج

طیف سنجی ارتعاشی

ناحیه مادون قرمز

طیف سنجی الکترونی

ناحیه مرئی و فرابنفش

طیف سنجی فوتوالکترونی

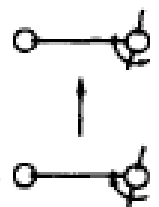
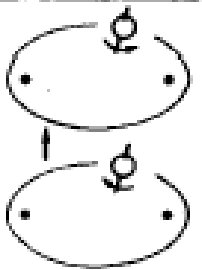

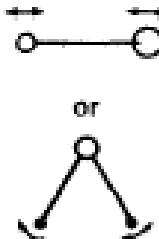



ناحیه اشعه X

طیف سنجی موزباور

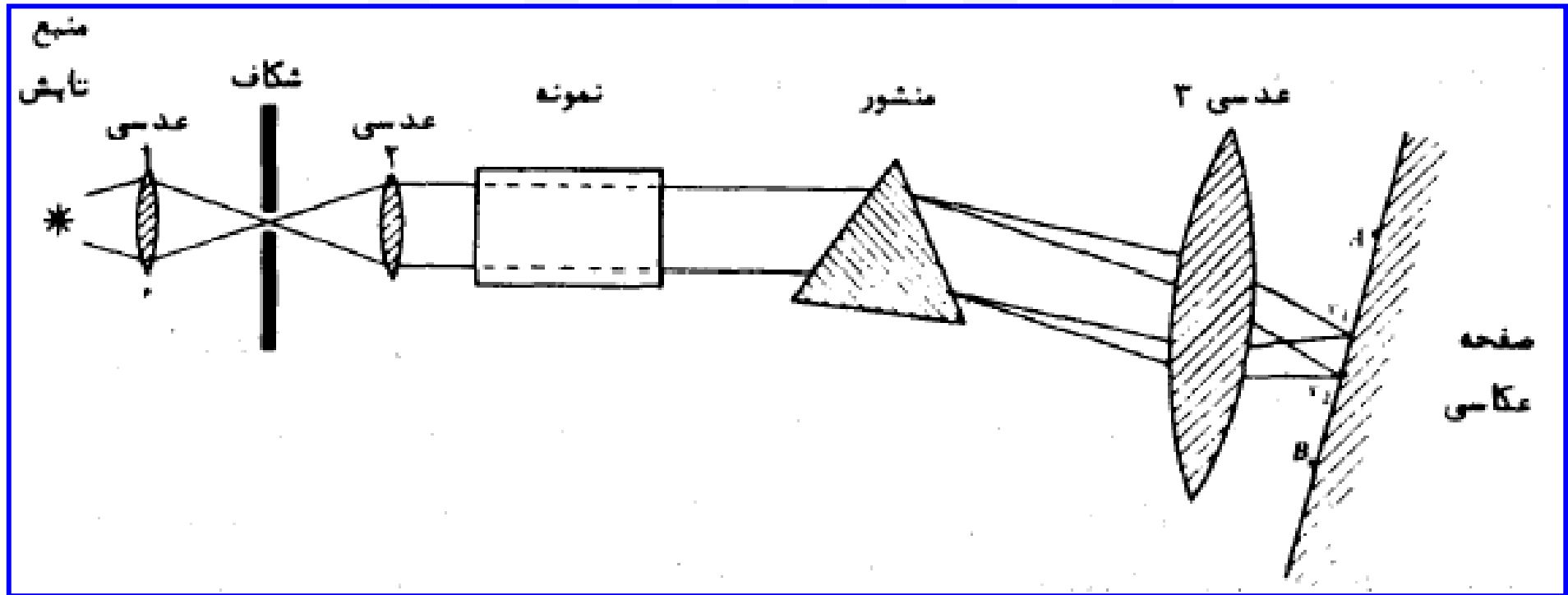
ناحیه اشعه  $\gamma$



## نواحی طیف الکترومغناطیسی

تغییر اسپین		تغییر جهت	تغییر وضعیت	تغییر در توزیع الکترون		نوع آرایه هسته‌ای
n.m.r.	e.s.r.	کهکروج	مادون قرمز	فرا بنفش و مرئی	اشعه X.	اشعه $\gamma$
						
$10^{-2}$	1	100	$10^4$	$\text{cm}^{-1}$	$10^8$ عدد موجی	$10^8$
10 m	100 cm	1 cm	100 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	10 nm طول موج	100 pm
$3 \times 10^6$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{14}$ Hz	$3 \times 10^{16}$ فرکانس	$3 \times 10^{18}$
$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$ joules/mole	$10^7$ انرژی	$10^9$

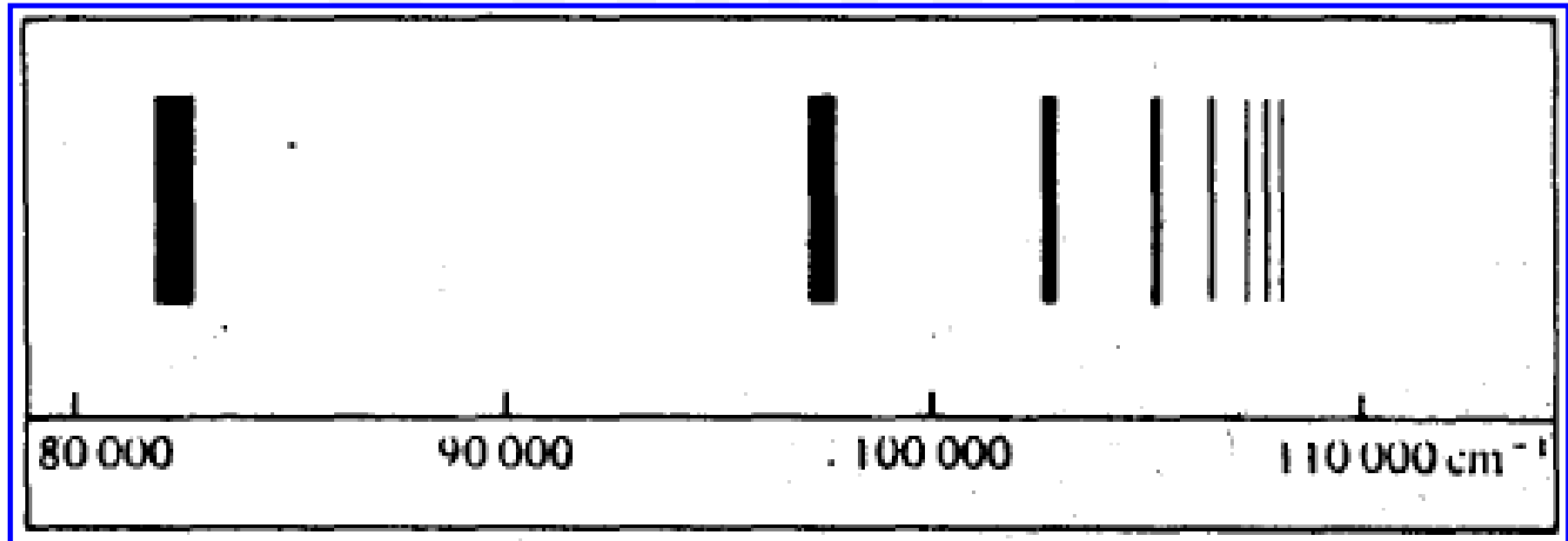
نمودار طیف‌سنجی که برای ناحیه مرئی مناسب است

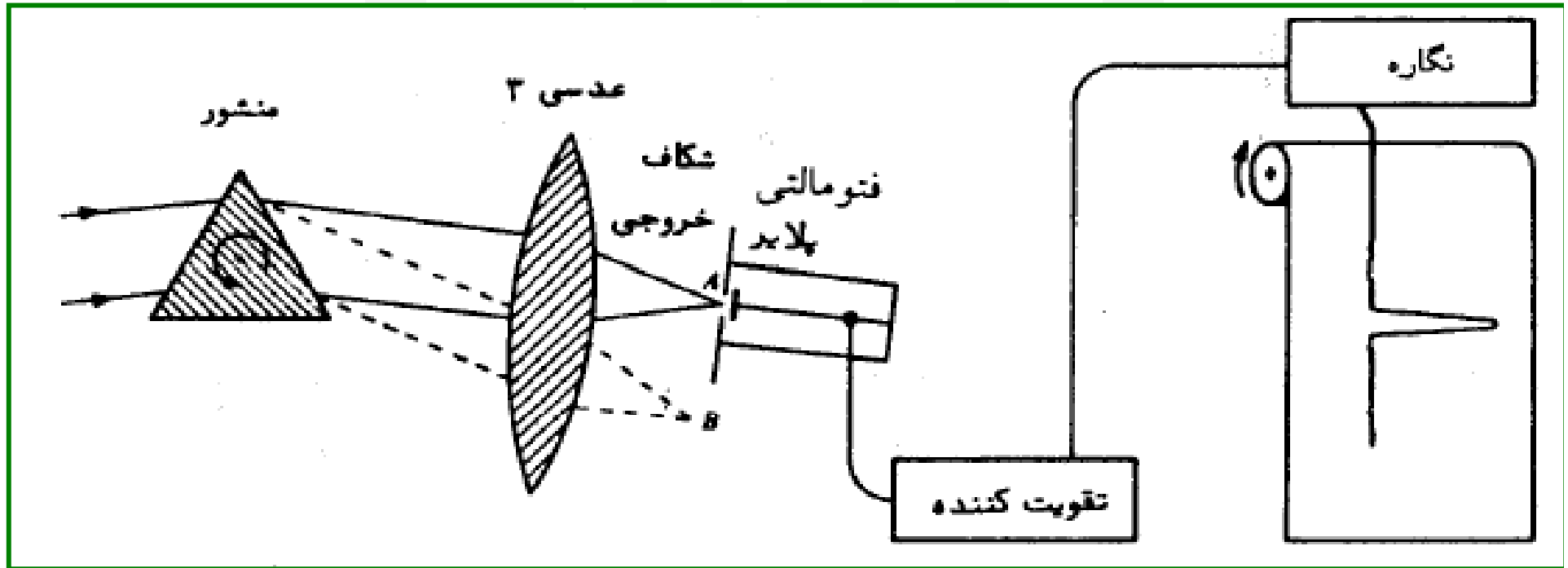




دانشگاه پیام نور

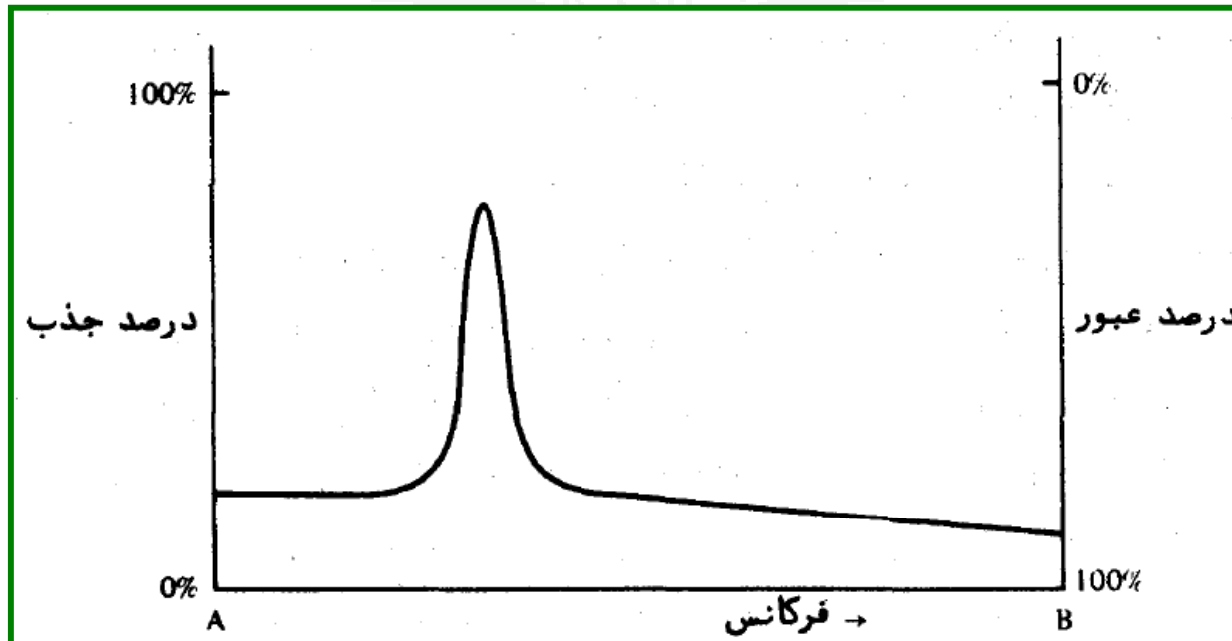
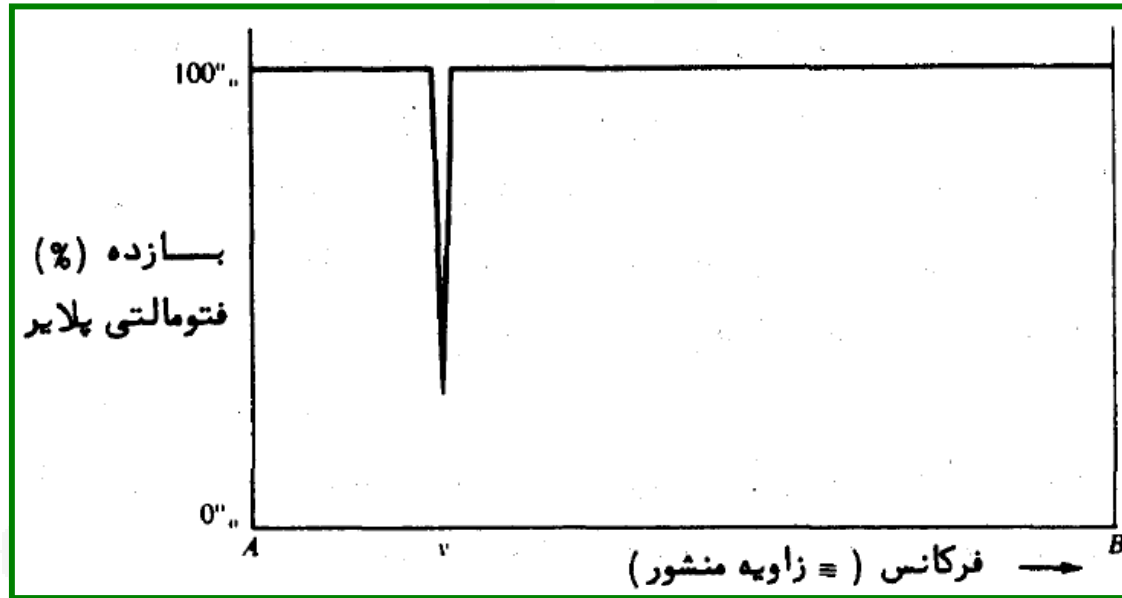
نمودار ساده طیف جذبی هیدروژن اتمی که روی صفحه عکاسی ثبت شده است







## طیف ایده آل

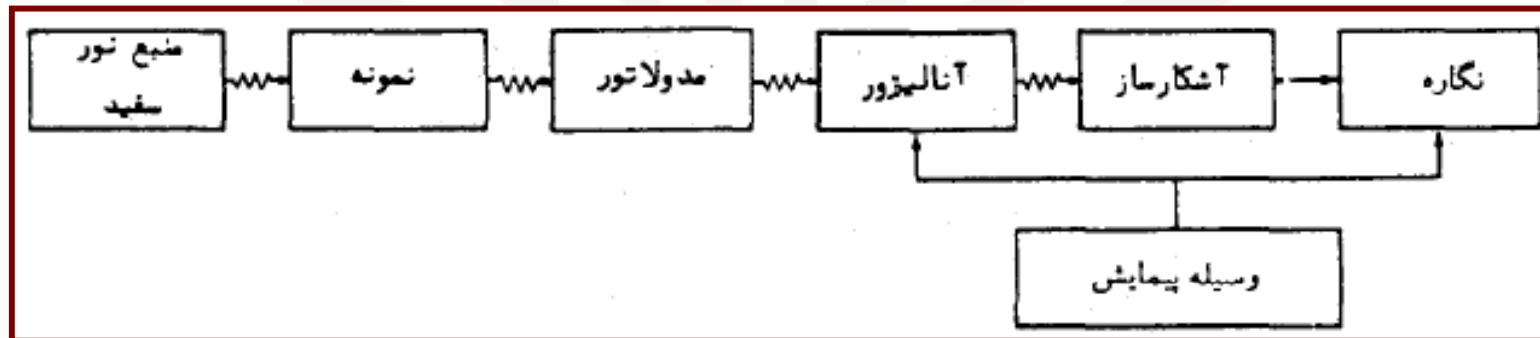




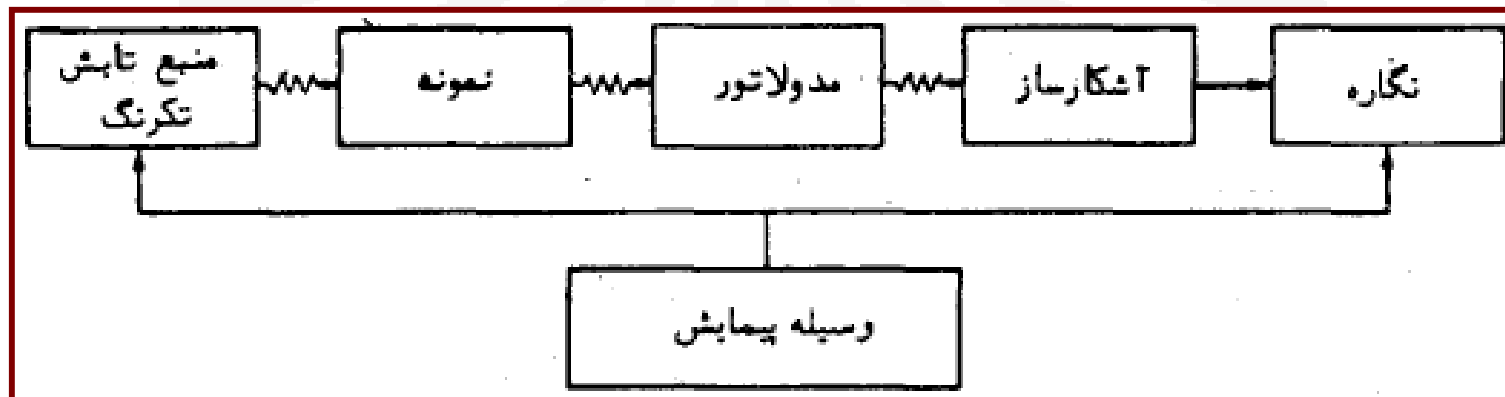
## اجزای اصلی طیف‌سنجها

### ۱- طیف‌سنجهای جذبی

نمودار نمونه‌ای از طیف‌سنج جذبی برای کاربرد در نواحی مادون قرمز، مرئی و فرابنفش که نور سفید به عنوان منبع تابش است



نمودار نمونه‌ای از طیف‌سنج جذبی برای کاربرد در نواحی کهموج و فرکانس رادیویی که فرکانس منبع تابش را می‌توان در فاصله‌ای از فرکانسها تغییر داد.

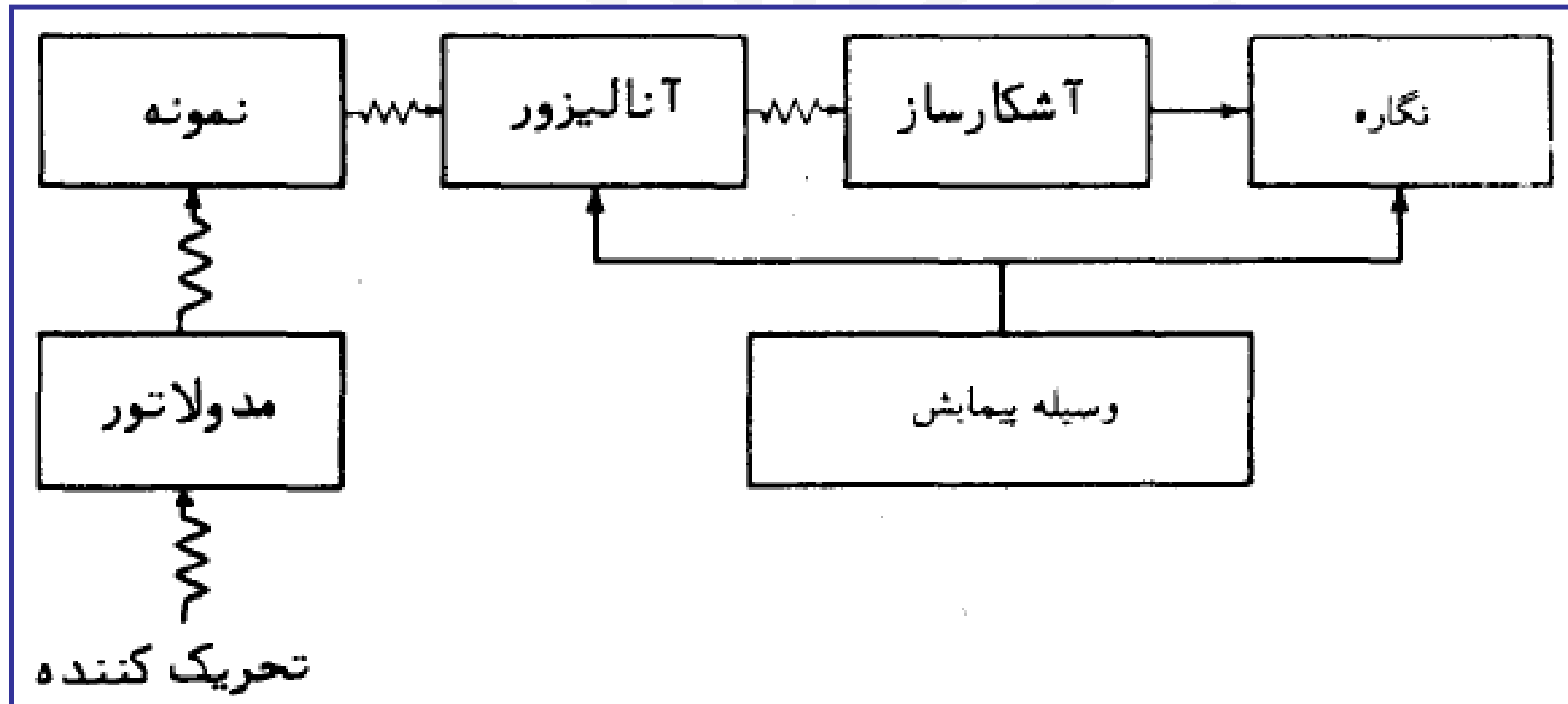






## ۲- دستگاه‌های طیف‌نشری.

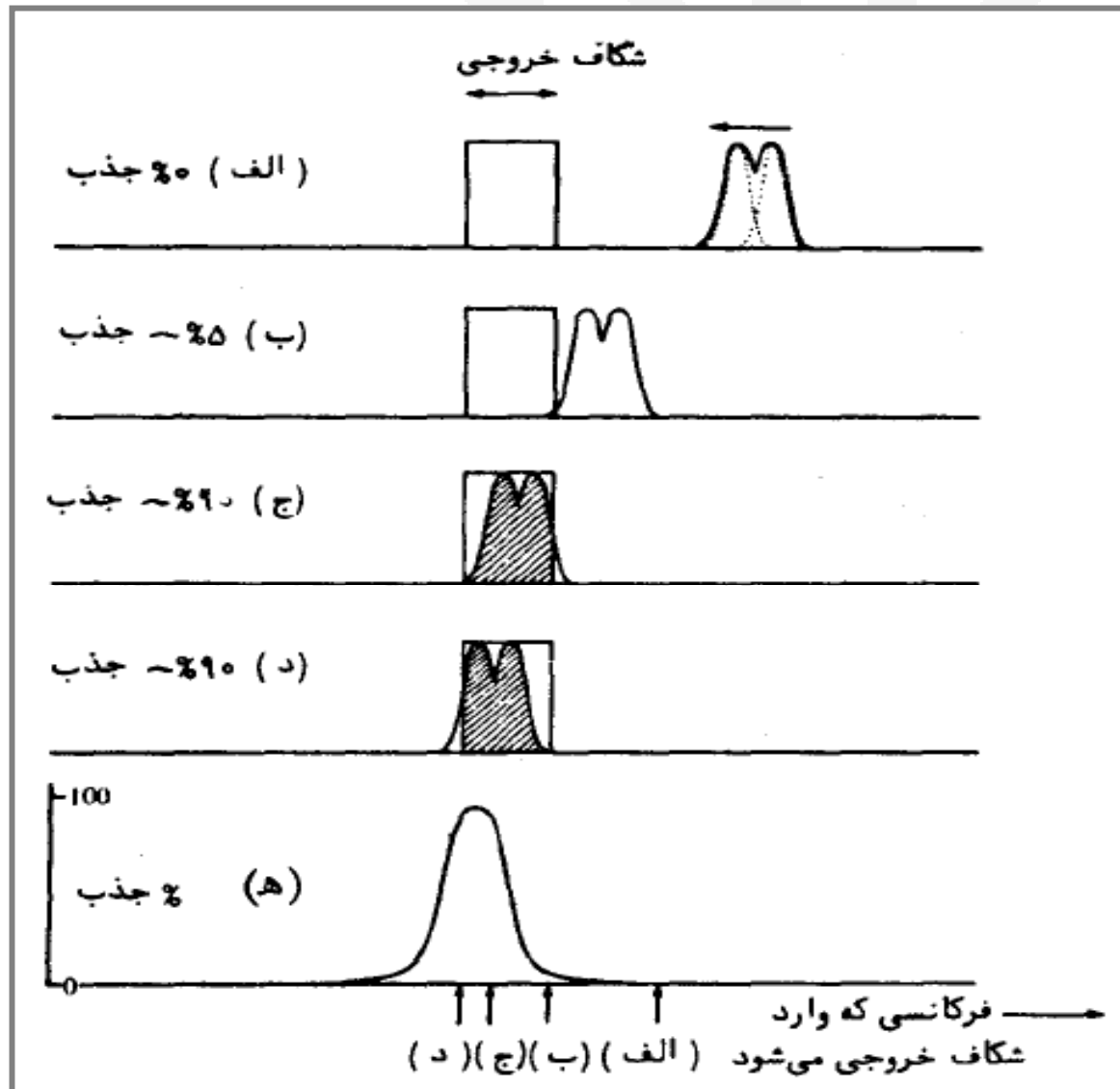
### نمودار ساده یک طیف‌سنج نشری





نسبت علامت به اغتشاش

قدرت تفکیک

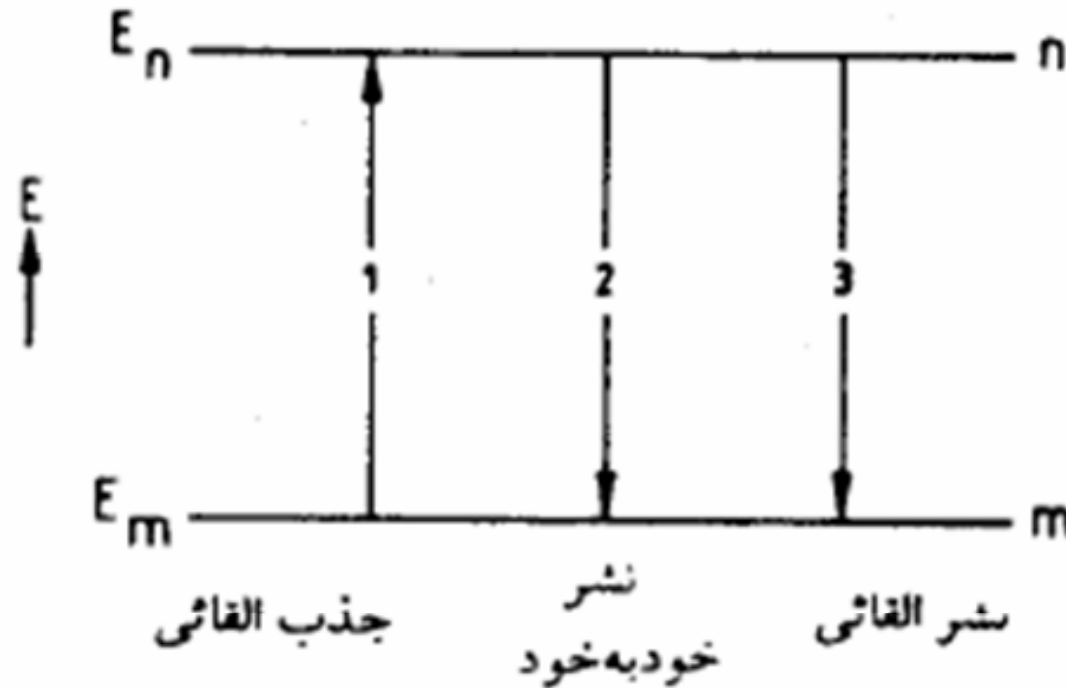


نمایش رابطه بین  
پهنای شکاف و  
قدرت تفکیک



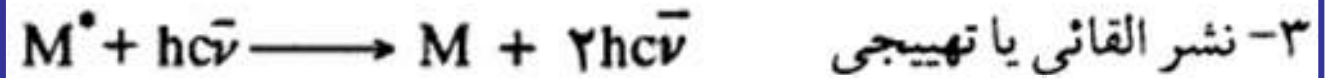
## شدت جهشهای طیفی

فرایندهای جذب و نشر بین حالت‌های  $m$  و  $n$



$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu = hc\bar{\nu}$$

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\bar{\nu})$$



دانشگاه پیام نور

$$\rho(\bar{\nu}) = \frac{\Lambda \tau hc\bar{\nu}^3}{\exp(hc\bar{\nu}/kT) - 1}$$



نرخ خودبخود جمعیت  $N_n$  را مطابق زیر تغییر می دهد

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm}$$

نرخ القائی جمعیت  $N_n$  را مطابق زیر تغییر می دهد

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\bar{\nu})$$

زمانیکه جمعیتها به مقادیر تعادلی خود برسند

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n) B_{nm} \rho(\bar{\nu}) - N_n A_{nm} = 0$$

$$A_{nm} = \lambda \pi h c \bar{\nu}^3 B_{nm}$$



$$\frac{N_p}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp(-\Delta E/kT)$$

$$B_{nm} = \frac{4\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} |\vec{R}_{nm}|^2$$

Dr.A.Albani

$$\vec{R}_{nm} = \int \psi_m^* \vec{\mu} \psi_n d\tau$$

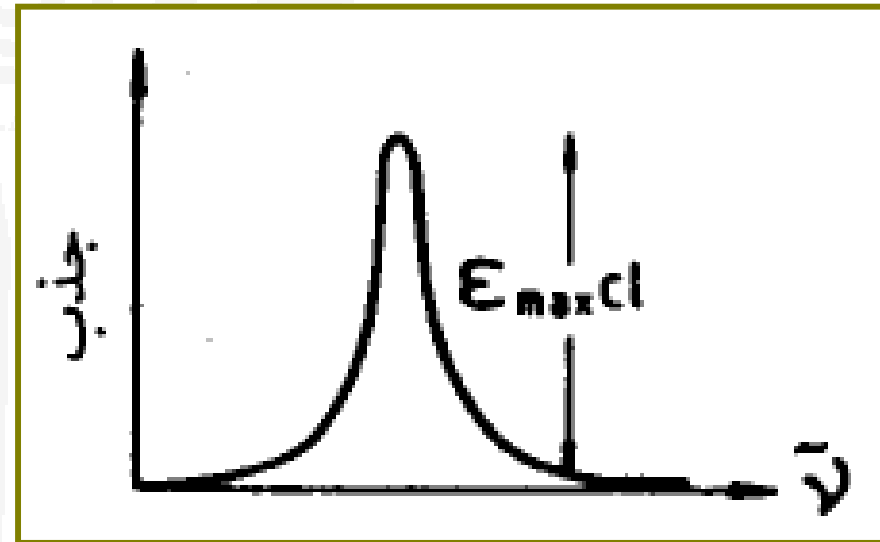
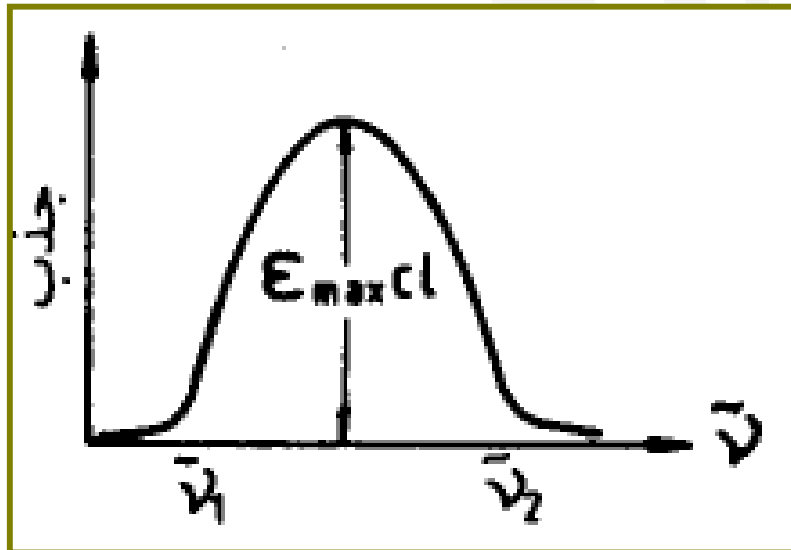
$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$





## قانون بیر - لامبرت

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon(\bar{\nu}) Cl$$





$$(N_m - N_n) B_{nm} \rho$$

$$- dE = (N_m - N_n) B_{nm} \rho h c \bar{\nu} S dl$$

$$- dI = (N_m - N_n) B_{nm} \rho h c \bar{\nu} dl$$

$$I = c \rho$$

$$- dI = (N_m - N_n) B_{nm} (I/c) h c \bar{\nu} dl$$



$$- dI = \ln \lambda \cdot \varepsilon(\nu) IC dI$$

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{h}{C \ln \lambda} \bar{\nu} [ N_m(\bar{\nu}) - N_n(\bar{\nu}) ] B_{nm}(\bar{\nu})$$

Dr.A.Albani

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{nm}(N_m - N_n)B_{nm}(\nu_{nm})}{C \ln \lambda}$$



$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{N_A h \nu_{nm} B_{nm}(\nu_{nm})}{\ln 10}$$

اگر  $N_0 \ll N_m$  آنگاه  $C = N_m/N_A$

شدت جذب به ضریب اینشتین  $B_{nm}$  و از آنجا به  $|\bar{R}^{nm}|^2$  بستگی دارد

کمیت  $|\bar{R}^{nm}|^2$ ، (احتمال جهش)،  
برای یک جهش ممنوع صفر و برای یک جهش مجاز مخالف صفر است



مؤلفه‌های اپراتور ممان دو قطبی الکتریکی  $\vec{\mu}$

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i, \quad \mu_y = \sum_i q_i y_i, \quad \mu_z = \sum_i q_i z_i$$

مؤلفه‌های ممان جهش

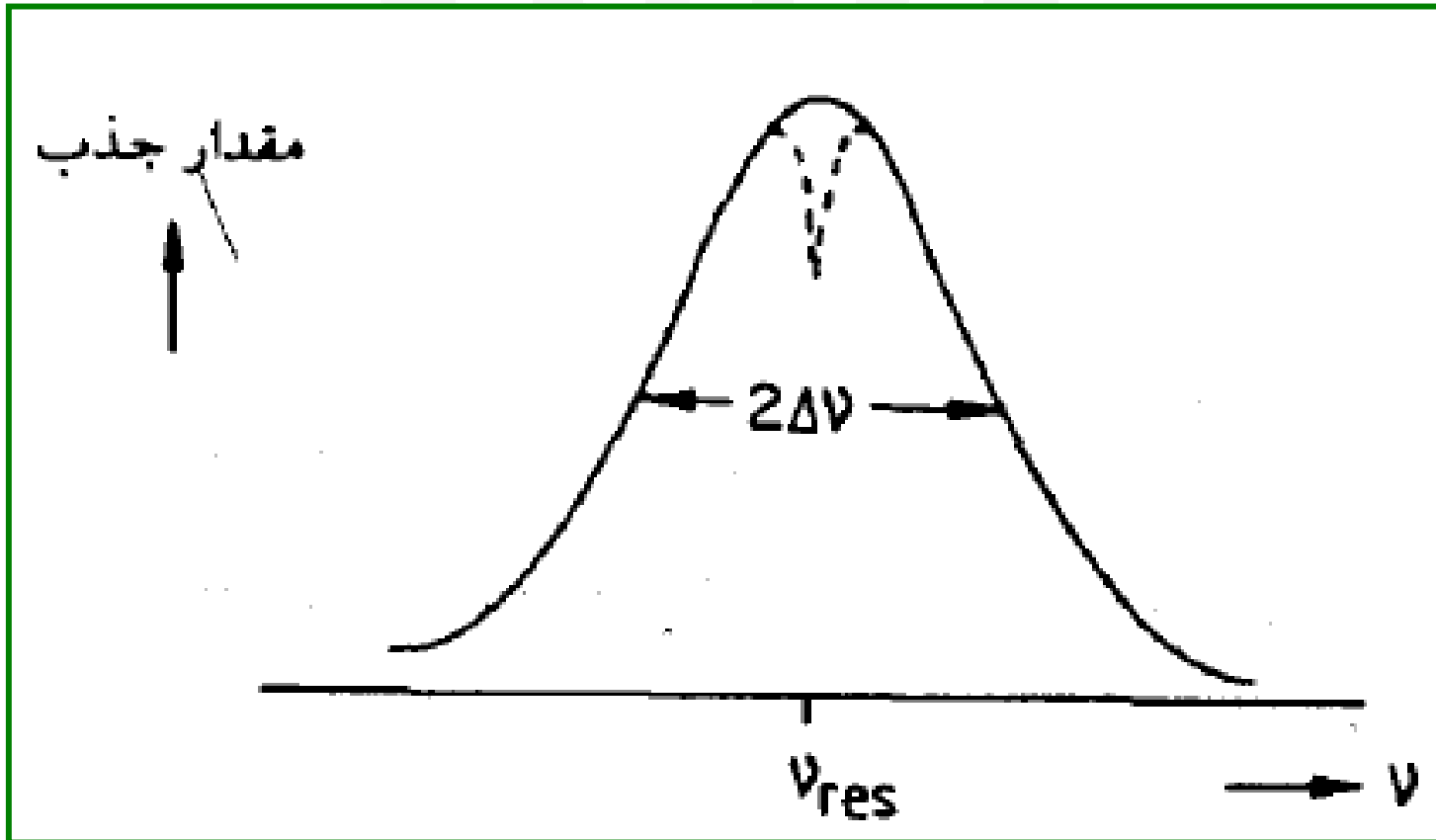
$$R_x^{nm} = \int \psi_n^* \mu_x \psi_m d\tau, \quad R_y^{nm} = \int \psi_n^* \mu_y \psi_m d\tau, \quad R_z^{nm} = \int \psi_n^* \mu_z \psi_m d\tau$$

احتمال جهش

$$|R^{nm}|^2 = (R_x^{nm})^2 + (R_y^{nm})^2 + (R_z^{nm})^2$$



## پهنای خط







## پهن شدن طبیعی خط

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n$$

k ثابت سرعت مرتبه یک

$\tau$  عمر حالت n

$$\frac{1}{k} = \tau$$

Dr.A.Albani

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm}$$

$$k = A_{nm}$$

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ

$$\tau \Delta E \geq \hbar$$



$$A_{nm} = \omega \pi \hbar c \nu^{\uparrow} B_{nm}$$

$$B_{nm} = \frac{\omega^{\uparrow}}{(4\pi\epsilon_0)^{\uparrow} \hbar^{\uparrow}} |\vec{R}_{nm}|^{\uparrow}$$

$$A_{nm} = \frac{64\pi^{\uparrow} \nu^{\uparrow}}{(4\pi\epsilon_0)^{\uparrow} \hbar c^{\uparrow}} |\vec{R}_{nm}|^2$$

$$\Delta\nu \geq \frac{4\pi^{\uparrow} \nu^{\uparrow}}{(4\pi\epsilon_0)^{\uparrow} \hbar c^{\uparrow}} |\vec{R}_{nm}|^2$$



## پهن شدن داپلر

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \left( \frac{\gamma kT \ln \gamma}{m} \right)^{1/2}$$

$$\nu_a = \nu \left( 1 - \frac{v_a}{c} \right)^{-1}$$

$$\nu_a = \nu \left( 1 - \frac{v_z}{c} \right)^{-1} \approx \nu \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right)$$

$$v_z = c \frac{\nu_a - \nu}{\nu}$$



$$f(\nu_a) = (m/\gamma\pi kT) \exp \left[ -\frac{mc^{\gamma}}{\gamma kT} \left( \frac{\nu_a - \nu}{\nu} \right)^{\gamma} \right]$$

ماکسیمم این تابع در  $\nu = \nu_a$  رخ می دهد

$$\frac{1}{\gamma} = \exp \left[ -\frac{mc^{\gamma}}{\gamma kT} \left( \frac{\nu_a - \nu}{\nu} \right)^{\gamma} \right]$$

$$\ln \gamma = \frac{mc^{\gamma}}{\gamma kT} \left( \frac{\nu_a - \nu}{\nu} \right)^{\gamma}$$

$$\nu_a - \nu = \frac{\nu}{c} \left( \frac{\gamma kT \ln \gamma}{m} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

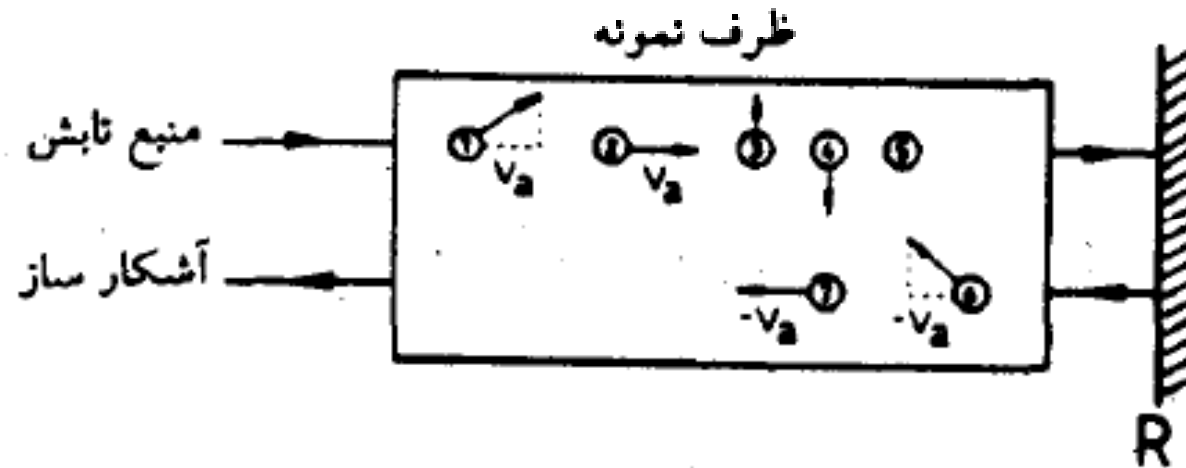


## پهن شدگی فشاری

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1}$$

## حذف پهن شدگی خط

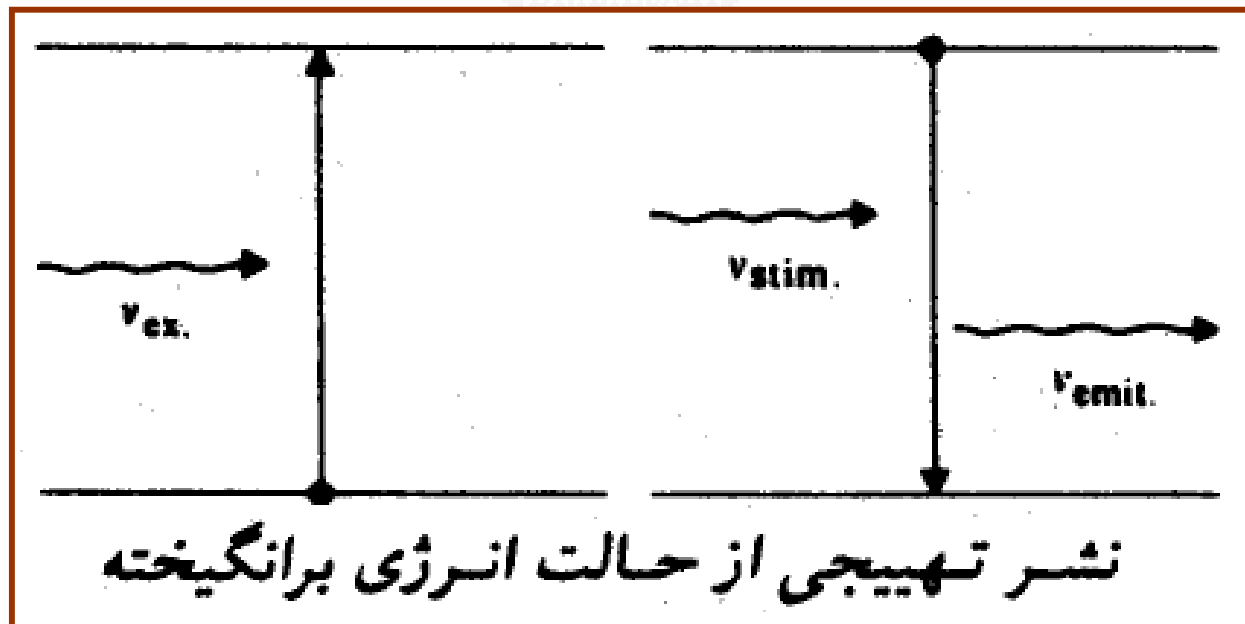
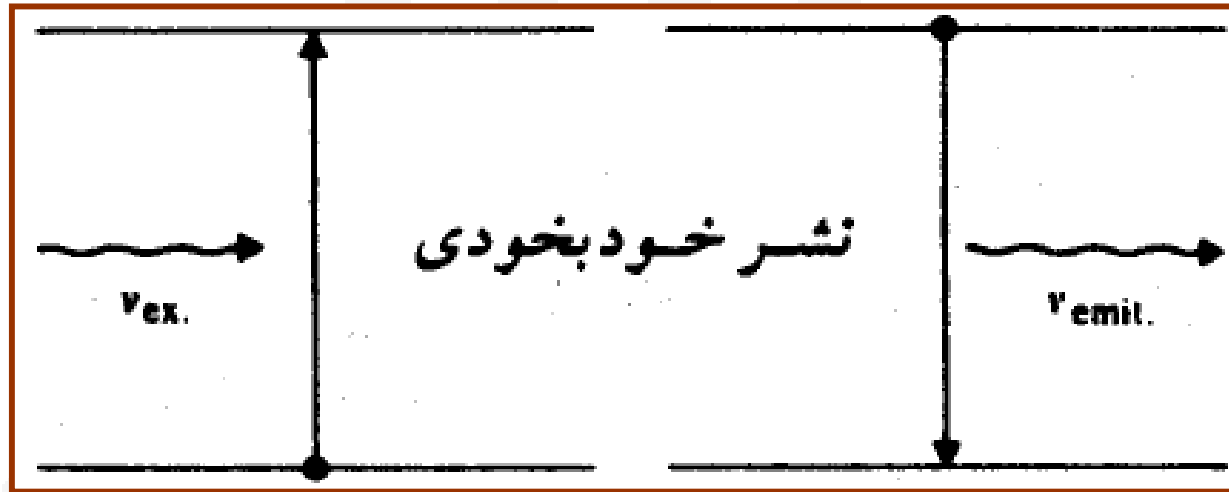
- ۱- پرتوهای اتمی یا مولکولی نفوذ کننده
- ۲- طیف سنج گودال لمب

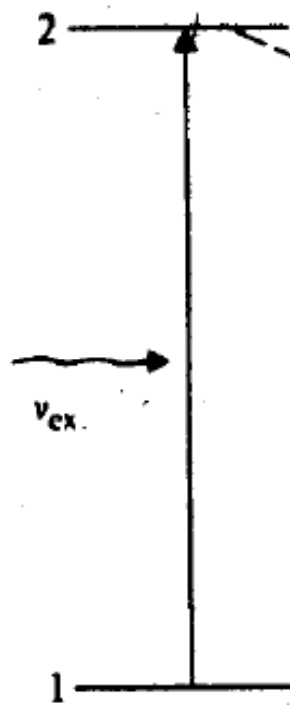


سه دسته از مولکولها، با سرعت  $v_a$ ،  $0$ ،  $-v_a$  در جهت منبع، در تجربه گودال لمب

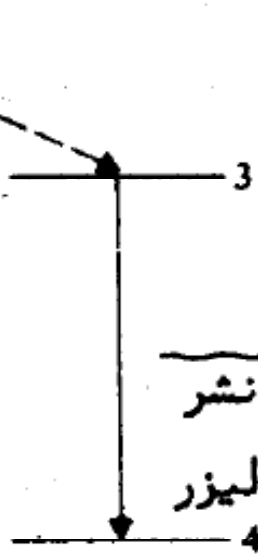


## نشر تهییجی: لیزرها





(ب)



(الف)

نمایش ترازهای انرژی یک سیستم (الف) سه تراز و (ب) چهار تراز، که به صورت لیزر عمل می‌کنند

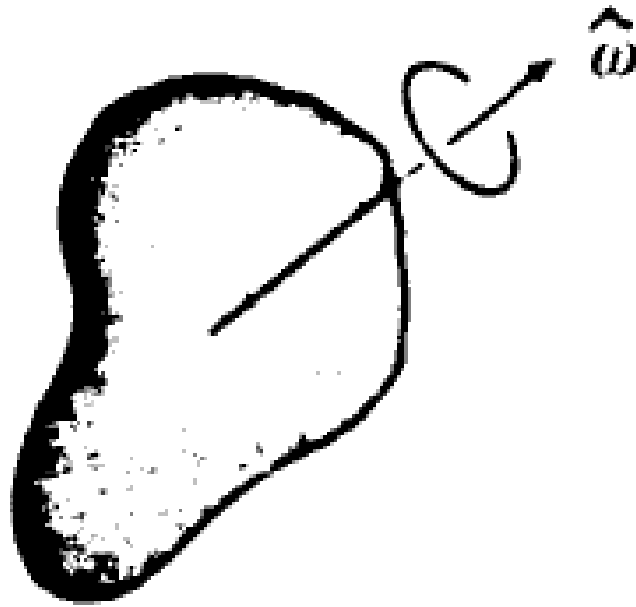


# فصل دوم

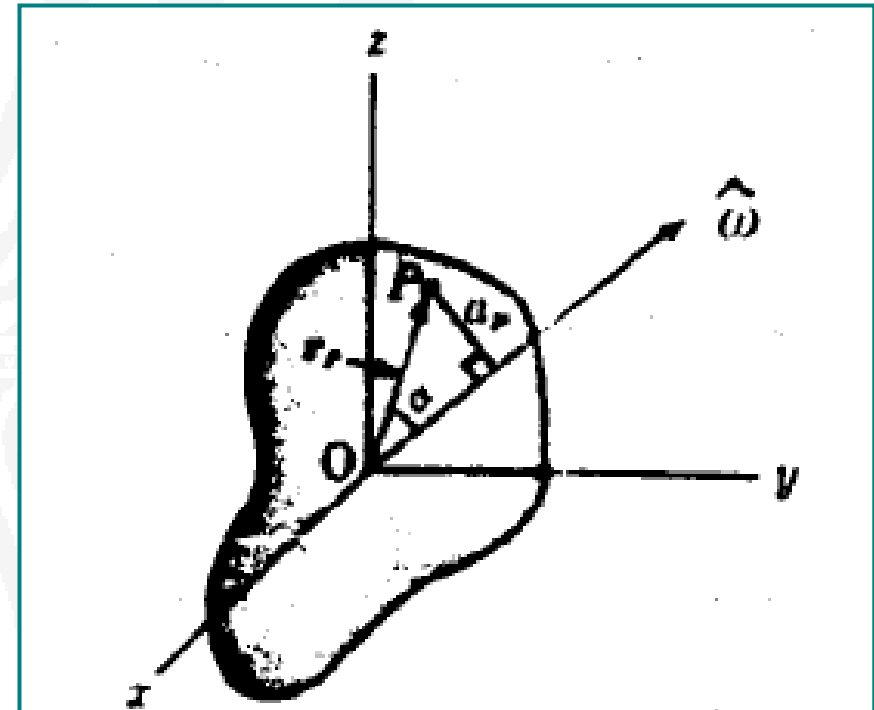
## طیف سنجی چرخشی



# عبارت کلاسیکی انرژی چرخشی



چرخش یک جسم صلب  
حول محور چرخش  $\hat{\omega}$



مختصات نقطه P در جسم صلب  
نسبت به محور چرخش  $\hat{\omega}$



$$a_p^r = r_p^r - (r_p \cos \alpha)^r \quad \text{فاصله عمودی نقطه P از محور } \hat{\omega}$$

$$V_p = a_p \omega \quad \text{سرعت خطی } V_p \text{ اتم در نقطه } p$$

$$T_p = \frac{1}{2} m_p V_p^r \quad \text{انرژی جنبشی چرخشی}$$

$$T_p = \frac{1}{2} m_p [r_p^r - (r_p \cos \alpha)^r] \omega^r = \frac{1}{2} m_p [r_p^r \omega^r - (r_p \omega \cos \alpha)^r]$$



$$\mathbf{r}_p^T \boldsymbol{\omega}^T = (x_p^T + y_p^T + z_p^T) (\omega_x^T + \omega_y^T + \omega_z^T)$$

$$r_p \omega \cos \alpha = \vec{r}_p \cdot \vec{\omega} = x_p \omega_x + y_p \omega_y + z_p \omega_z$$

$$T_p = \frac{1}{\gamma} m_p (y_p^T + z_p^T) \omega_x^T + \frac{1}{\gamma} m_p (x_p^T + z_p^T) \omega_y^T + \frac{1}{\gamma} m_p (x_p^T + y_p^T) \omega_z^T \\ - m_p x_p y_p \omega_x \omega_y - m_p y_p z_p \omega_y \omega_z - m_p x_p z_p \omega_x \omega_z$$



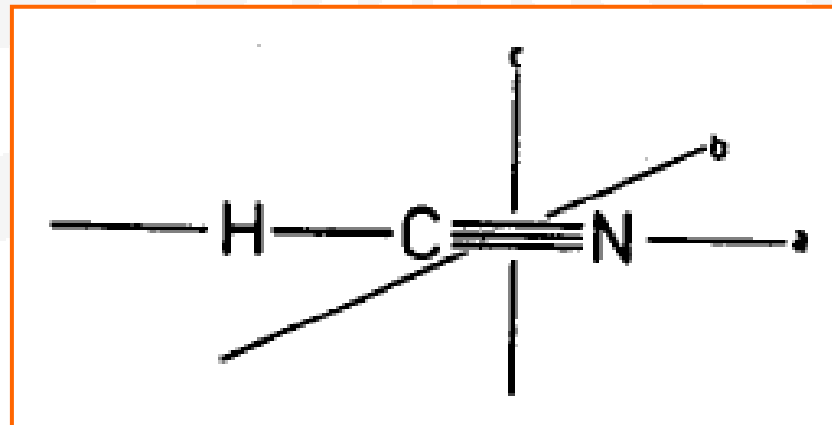
$$E_r = \sum_p T_p = \frac{1}{\gamma} [\sum_p m_p (y_p^r + z_p^r)] \omega_x^r + \frac{1}{\gamma} [\sum_p m_p (x_p^r + z_p^r)] \omega_y^r + \frac{1}{\gamma} [\sum_p m_p (x_p^r + y_p^r)] \omega_z^r \\ - [\sum_p m_p x_p y_p] \omega_x \omega_y - [\sum_p m_p y_p z_p] \omega_y \omega_z - [\sum_p m_p x_p z_p] \omega_x \omega_z$$

$$\sum_p m_p a_p b_p = \sum_p m_p a_p c_p = \sum_p m_p b_p c_p = 0$$



محورهای اصلی برای مولکولهایی که تقارن کافی دارند

- ۱ محور با بالاترین تقارن
- ۲ محور عمود بر محور اول و عمود بر یک صفحه تقارن (در صورت وجود)
- ۳ محور عمود بر دو محور دیگر





شکل کلاسیکی انرژی چرخشی یک مولکول صلب

$$E_r = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

ممانهای اصلی اینرسی

$$I_a = \sum_p m_p (b_p^2 + c_p^2)$$

$$I_b = \sum_p m_p (a_p^2 + c_p^2)$$

$$I_c = \sum_p m_p (a_p^2 + b_p^2)$$



$$V_p = a_p \omega \quad \text{سرعت خطی } V_p \text{ اتم در نقطه } p$$

اندازه حرکت زاویه‌ای  $mrv$

اندازه حرکت زاویه‌ای ذره  $P$  حول محور  $a$   $m_p a_p^2 \omega_a$  یا  $m_p a_p V_p$

$$P_a = I_a \omega_a = \sum_p m_p (b_p^2 + c_p^2) \omega_a = \sum_p m_p a_p^2 \omega_a$$

$$P_a = I_a \omega_a, \quad P_b = I_b \omega_b, \quad P_c = I_c \omega_c$$

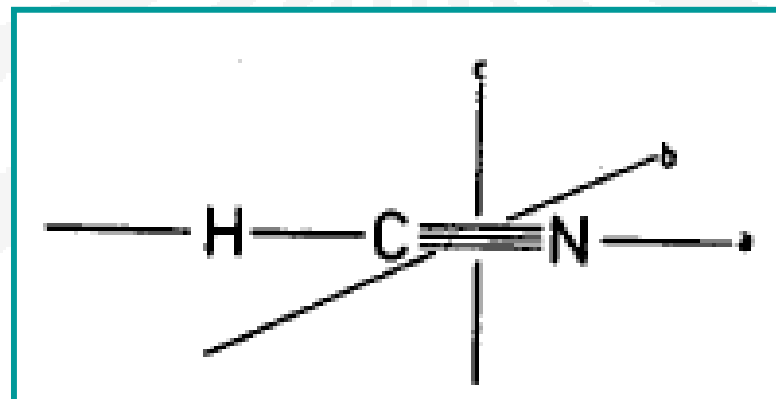
$$E_r = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$



## طبقه بندی مولکولهای از نظر چرخشی

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

$$I_c = I_b > I_a = 0$$

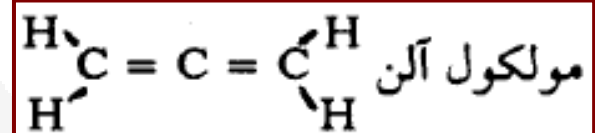






## چرخنده متقارن دوکی

$$I_c = I_b > I_a$$



## چرخنده متقارن دیسکی

$$I_c > I_b = I_a$$

## چرخنده نامتقارن

$$I_c \neq I_b \neq I_a$$



چرخنده کروی

$$I_c = I_b = I_a$$

چرخنده نزدیک به متقارن دوکی

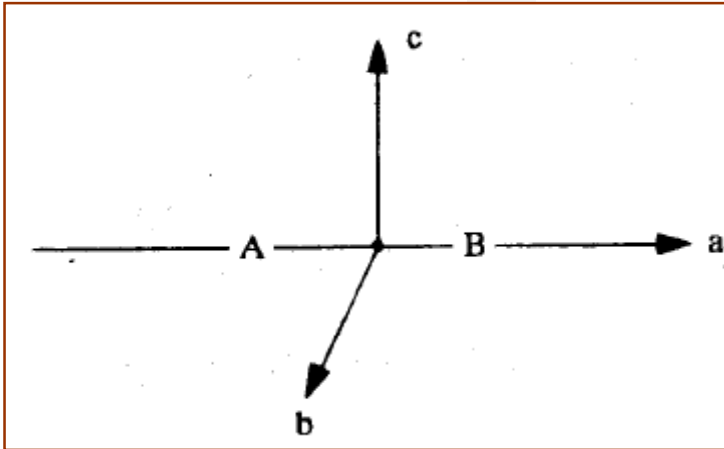
$$I_c \approx I_b > I_a$$

چرخنده نزدیک به متقارن دیسکی

$$I_c > I_b \approx I_a$$



ممان اینرسی اصلی یک مولکول دو اتمی AB



$$I = I_b = I_c = m_A a_A^2 + m_B a_B^2$$

$$m_A a_A + m_B a_B = 0$$

$$r = -a_A + a_B$$

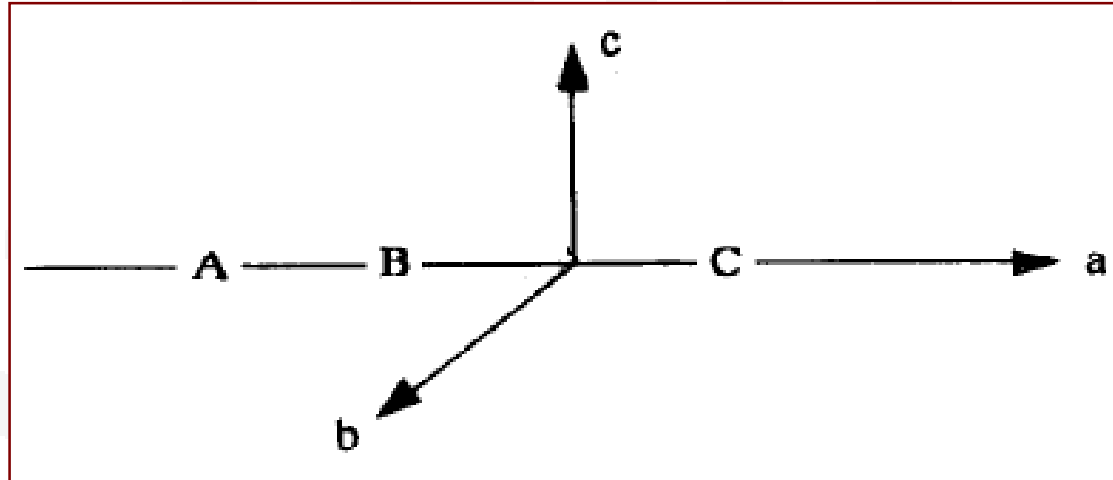
$$a_A = -\frac{m_B}{m_A + m_B} r, \quad a_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r$$

$$\mu = \frac{M_H M_{Br}}{(M_H + M_{Br}) N}$$

$$I = \mu r^2$$



## ممان اینرسی اصلی یک مولکول خطی ABC



$$I = I_b = I_c = \sum_p m_p a_p^2 = m_A a_A^2 + m_B a_B^2 + m_C a_C^2$$

$$a_C - a_B = r_{BC} \quad , \quad -a_A + a_B = r_{AB}$$



$$\sum_P m_P a_P = m_A a_A + m_B a_B + m_C a_C = 0$$

$$M = m_A + m_B + m_C$$

$$a_C = \frac{1}{M} [m_B r_{BC} + m_A (r_{AB} + r_{BC})]$$

$$I = m a_C^2 + m_B r_{BC}^2 + m_A (r_{AB} + r_{BC})^2 - \gamma [m_B r_{BC} + m_A (r_{AB} + r_{BC})] a_C$$

$$I = \frac{1}{M} [m_A m_B r_{AB}^2 + m_B m_C r_{BC}^2 + m_A m_C (r_{AB} + r_{BC})^2]$$



## طیفهای چرخشی مادون قرمز، موج میلی متری، و کهموج

مولکولهای دو اتمی و چند اتمی خطی

$$E_r = \frac{P^2}{2I}$$

$$J(J+1)\hbar^2$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

$$\dots, 2, 1, 0 = J$$

$$I = \mu r^2$$



## ترازهای انرژی

$$F(J) = \frac{E_J}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J + 1) = BJ(J + 1)$$

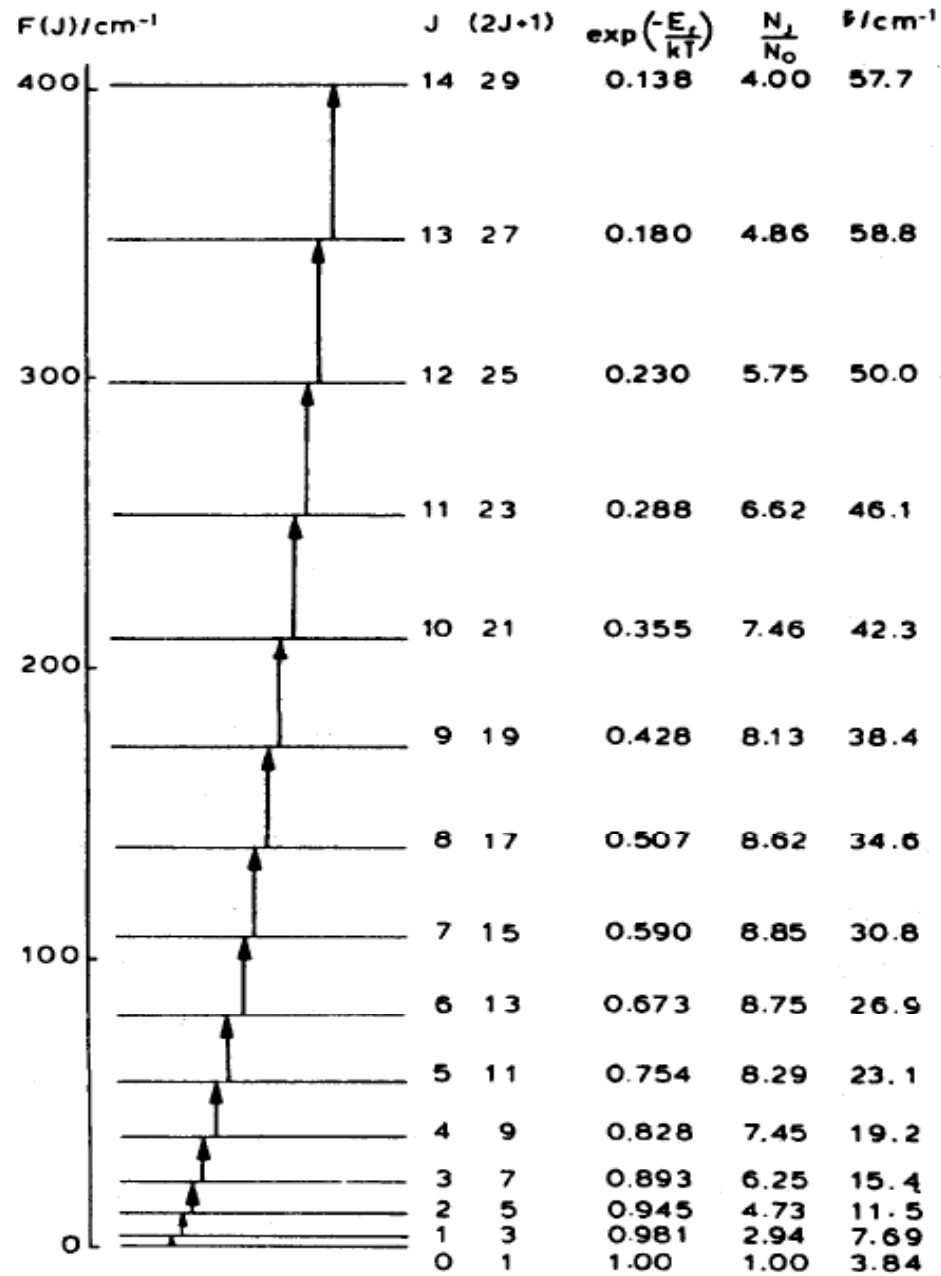
$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 IC} J(J + 1) = BJ(J + 1)$$

Dr.A.Albani

کمیت B به ثابت چرخشی معروف است



مقادیر ترم چرخشی،  
جمعیت‌های نسبی، و  
اعداد موجی جهش  
برای CO







$$R_r = \int \psi_r' * \mu \psi_r'' d\tau$$

## قواعد انتخاب چرخشی

۱. مولکول باید دارای ممان دو قطبی دائمی باشد ( $\mu \neq 0$ ).
۲. مقدار  $J$  به اندازه واحد تغییر کند. یعنی  $\Delta J = \pm 1$ .
۳.  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ ، قاعده‌ای که تنها با قرار گرفتن مولکول در یک میدان الکتریکی یا مغناطیسی حائز اهمیت می‌شود.



مولکولهای دو اتمی ناجور هسته  $\text{H}^1\text{H}^2$  و  $\text{HF}$  ،  $\text{NO}$  ،  $\text{CO}$

مولکولهای دو اتمی جور هسته  $\text{N}_2$  و  $\text{Cl}_2$  ،  $\text{H}_2$

مولکولهای چند اتمی نامتقارن  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^1$  ،  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  ،  $\text{O}=\text{C}=\text{S}$

مولکولهای «متقارن»  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ،  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$

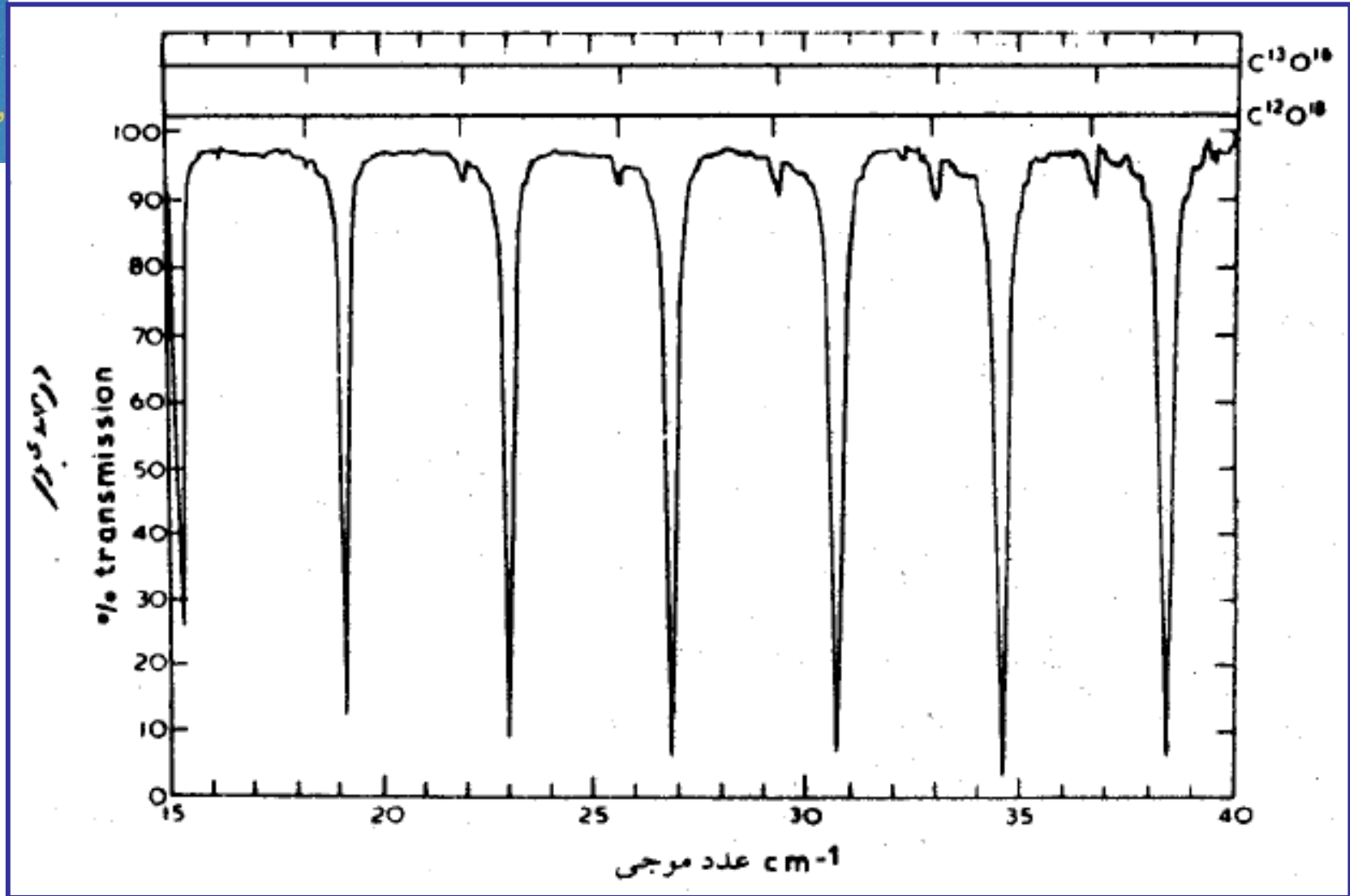


چون  $\Delta J$  بطور قراردادی اشاره به " $J'-J$ " دارد،  $\Delta J = -1$  دارای مفهوم فیزیکی نیست و در واقع،  $\Delta J = +1$  برای هر دو (جذب و نشر) به کار می‌رود

اعداد موجی یا فرکانسهای جهش مطابق عبارت زیر هستند

$$\bar{\nu} \text{ (یا } \nu) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1)$$

فاصله جهشهای مجاز برابر  $2B$  می‌باشد



طیف مادون قرمز دور CO مربوط به جهشهای  $J'' = 3-9$



تعیین طولهای پیوند در مولکولهای خطی چند اتمی

در یک مولکول خطی  $N$  اتمی،  $N-1$  پیوند وجود دارد

(الف) تعیین جداگانه ممان اینرسی دو گونه ایزوتوپی، مثلاً  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  و  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$   
(ب) محاسبه طولهای پیوند از طریق دو معادله و دو مجهول



طول پیوند در یون  $CN^+$  برابر  $1.29 \text{ \AA}$  است.  
محل چهار خط اول در طیف کهموج

$$\mu = \frac{M_C M_N}{(M_C + M_N) N} = 1.0737 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I C} = 1.567 \text{ cm}^{-1}$$

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I C} J(J + 1) = B J(J + 1)$$

$$\bar{\nu}_1 = 2(1.567 \text{ cm}^{-1})(1) = 3.134 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4 = 12.534 \text{ cm}^{-1} \text{ و } \bar{\nu}_3 = 9.400 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_2 = 6.267 \text{ cm}^{-1}$$



## شدتها

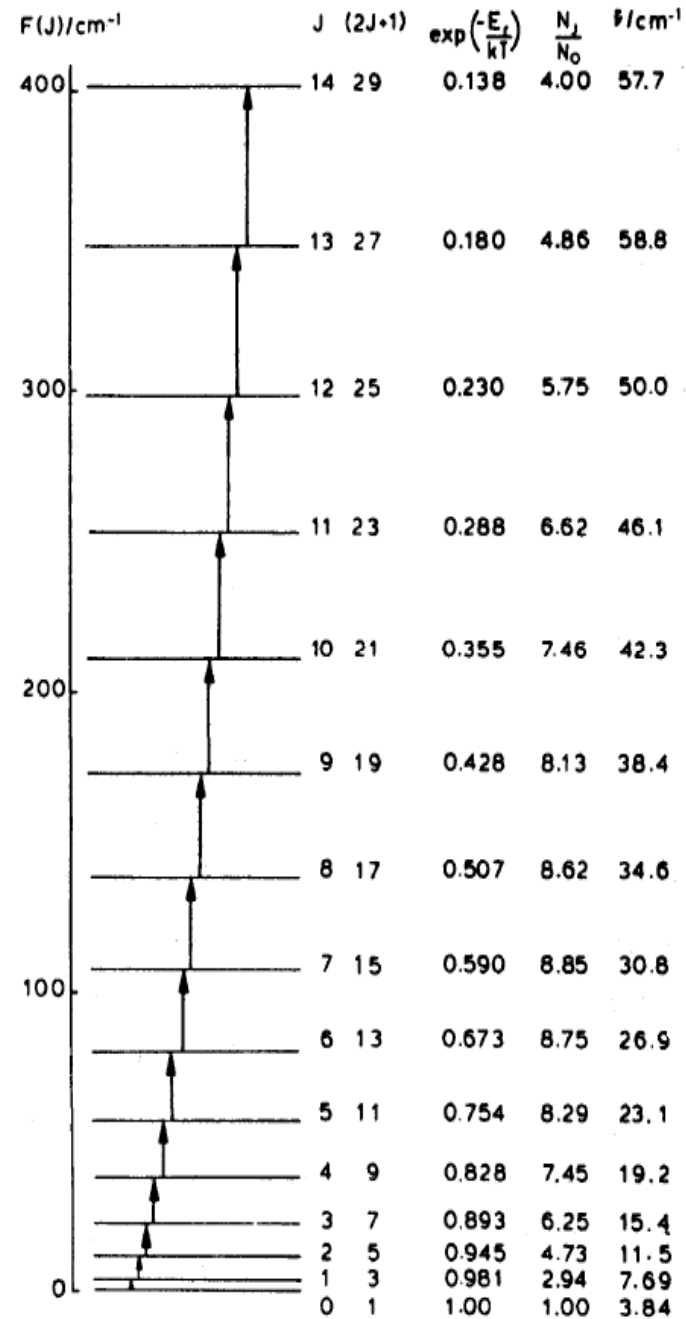
$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp \left( - \frac{E_J}{kT} \right)$$

که در آن  $(2J + 1)$  درجه چند حالتی تراز  $J$  ام است.

در غیاب یک میدان الکتریکی یا مغناطیسی،  $(2J + 1)$  حالتی که با  $(2J + 1)$  مقدار متفاوت  $M_J$  تطبیق می‌کنند، تماماً هم‌انرژی هستند



دو عامل مخالف در نسبت  $N_J/N_0$   
 دخالت دارند  
 ضریب  $(2J+1)$  با افزایش  $J$  زیاد می شود  
 ضریب  $\exp(-E_r/kT)$  با افزایش  $J$  سریعاً  
 کاهش پیدا می کند  
 نسبت  $N_J/N_0$  با افزایش  $J$  زیاد می شود  
 در  $J$  های بالا ضریب تمایی غلبه می کند و  
 نسبت  $N_J/N_0$  را به صفر  
 گرایش می دهد







نسبت  $N_J/N_0$  به ازای  $J = J_{\max}$  حداکثر می شود  $\frac{d(N_J/N_0)}{dJ} = 0$

$$J_{\max} = \left( \frac{kT}{2hB} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

در این رابطه بعد فرکانس را دارد

Handwritten annotations:  $kT$  (with an arrow pointing to  $kT$  in the fraction),  $k$  (with an arrow pointing to  $k$  in the fraction),  $s$  (with an arrow pointing to  $2$  in the denominator), and  $s^{-1}$  (with an arrow pointing to  $2$  in the denominator).



## انحراف گریز از مرکزی

$$F(J) = B [1 - \omega J (J + 1)] J(J+1)$$

$$F(J) = BJ (J+1) - DJ^2 (J+1)^2$$

D ثابت انحراف گریز از مرکزی است که همیشه برای مولکولهای دو اتمی مثبت است

$$\bar{\nu} (\text{یا } \nu) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

ثابت انحراف گریز از مرکزی به سختی پیوند بستگی دارد

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2}$$



مولکولهای خطی در حالت‌های ارتعاشی برانگیخته

نسبت جمعیت  $N_v$  تراز ارتعاشی  $v$  ام را به  $N_0$

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp \left( - \frac{hc\nu\omega}{kT} \right)$$

مولکول به ویژه سنگین باشد

دما بالا رود

ثابت‌های چرخشی  $B$  و  $D$  تا حدودی به حالت‌های ارتعاشی بستگی دارند

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

$$\bar{\nu} (یا \nu) = 2B_v (J+1) - 4D_v (J+1)^2$$



ثابت‌های چرخشی B و D برای مولکول‌های چند اتمی خطی

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad D_v = D_e + \sum_i \beta_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

ثابت‌های  $B_e$  و  $D_e$  اشاره به مقادیر ثابت‌های چرخشی به ازای موقعیت تعادلی هسته‌ها دارد

$$B_v = B_e - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad D_v = D_e + \beta \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

مقدار  $B_v$  را برای یک مولکول سه اتمی خطی

$$B_v = B_e - \alpha_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right)$$



## مولکولهای چرخنده متقارن

$$E_r = \frac{(P_b^2 + P_c^2)}{2I_b} + \frac{P_a^2}{2I_a} = \frac{P^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) P_a^2$$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$



ثابت‌های چرخشی مطابق با  $I_a$  و  $I_b$

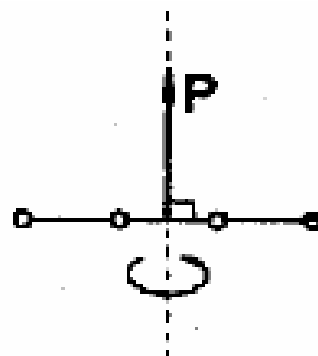
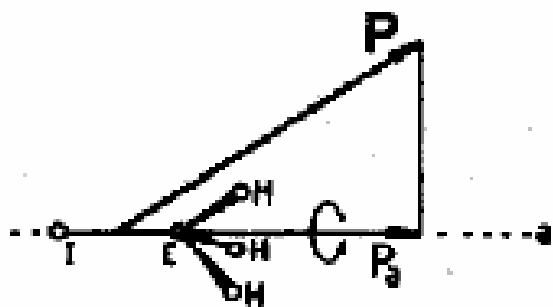
$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a C} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b C}$$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

$$J(J+1)h^2$$

$$K^2 h^2$$



بردار اندازه حرکت زاویه‌ای چرخشی  $\vec{P}$  برای (الف) یک مولکول خطی و (ب) چرخنده متقارن دوکی  $\text{CH}_2\text{I}$ ، که در آن مؤلفه بردار در راستای محور  $a$  است.

مقادیر ترم چرخشی برای چرخنده متقارن دیسکی

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

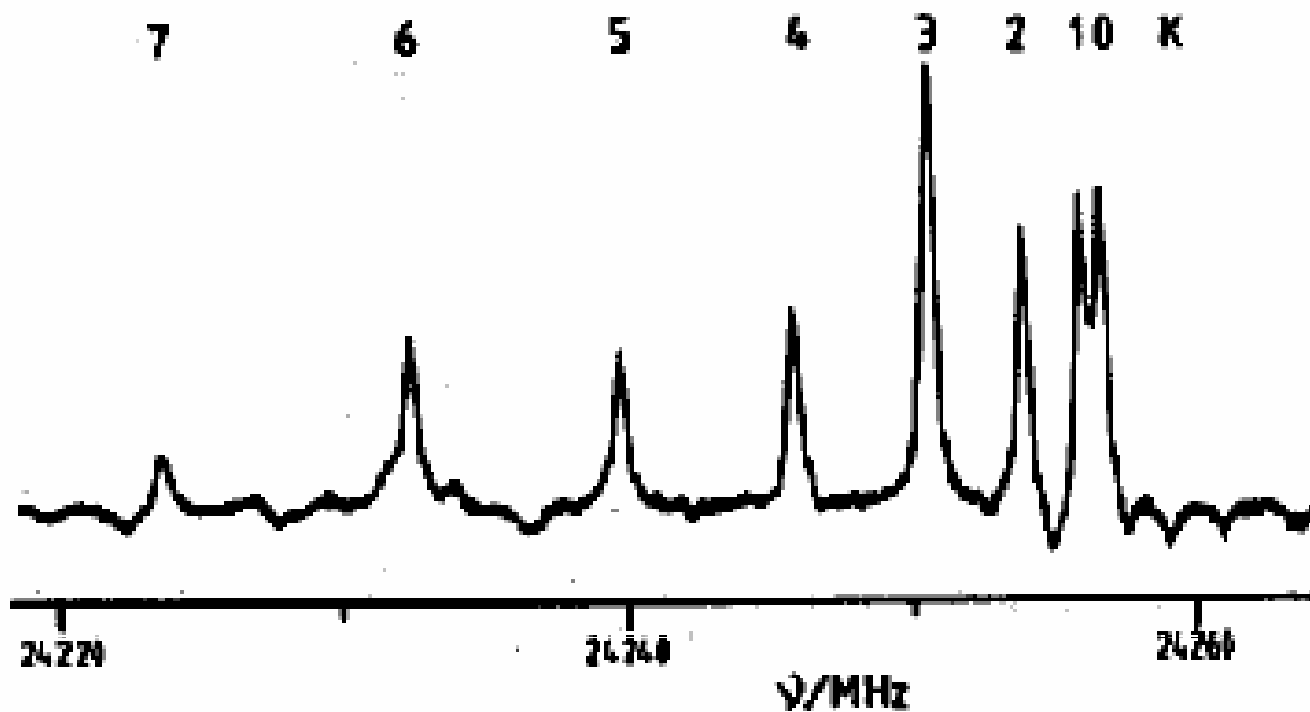


$$F(J,K) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4$$

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

$$v(\bar{\nu}) = F(J+1, K) - F(J, K) = 2(B_v - D_{JK} K^2)(J+1) - 4D_J (J+1)^2 \quad \text{برای هر دو نوع}$$





هشت مؤلفه جهش که موج  $J = 8 - 7$  ترکیب  $\text{SiH}_7\text{NCS}$  مطابق با  $K = 0 - 7$  به وسیله انحراف گریز از مرکزی جدا می شوند



## فرقره‌های متقارن دوکی

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

مقادیر  $F(J,K)$  ، برای  $J=0$  تا  $J=3$

—————	$3, \pm 3$	
—————	$3, \pm 2$	
=====	$3, 0$	$3, \pm 1$
—————	$2, \pm 2$	
=====	$2, 0$	$2, \pm 1$
—————	$1, \pm 1$	
=====	$0$	$1, 0$



مولکول فر فرهای متقارن دیسکی

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

	3,0
	3,±1
	3,±2
	3,±3
	2,0
	2,±1
	2,±2
	1,0
	1,±1
	0

به ازای هر مقدار  $K$   $2J+1$  مقدار برای  $M_J$  وجود دارد



درجه چند حالتی وابسته به ترازهای چرخشی مولکولهای فرفره‌ای متقارن

انرژی فرفره‌ای متقارن بستگی به هر دو  $J$  و  $K^2$  دارد

به ازای هر مقدار  $l$   $2J+1$  مقدار برای  $M_J$  وجود دارد

$2J+1$  حالت هم انرژی به  $M_J$  مربوط می‌شود

برای  $K \neq 0$ ، دو حالت با مقادیر  $+|K|$  و  $-|K|$  با یک مقدار  $K^2$  تطبیق دارند

درجه چند حالتی برای  $K \neq 0$  برابر  $2(2J+1)$  و برای  $K = 0$  برابر  $2J+1$  می‌شود



اثر استارک در مولکولهای چرخنده دو اتمی، خطی، و متقارن

مؤلفه بردار اندازه حرکت زاویه‌ای کل در راستای محور z

$$(P_J)_z = M_J \hbar \quad -J, \dots, J-1, J=0, 1, 2, \dots, J$$

در حضور یک میدان الکتریکی  $\mathcal{E}$ ، چند حالتی بطور ناقص از بین می‌رود

هر تراز بر طبق  $|M_J| = 0, 1, 2, \dots, J$  به  $(J+1)$  مؤلفه شکافته می‌شود



$$E_q = \frac{\mu^T \varepsilon^T [J(J+1) - 3M^T J]}{2hBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

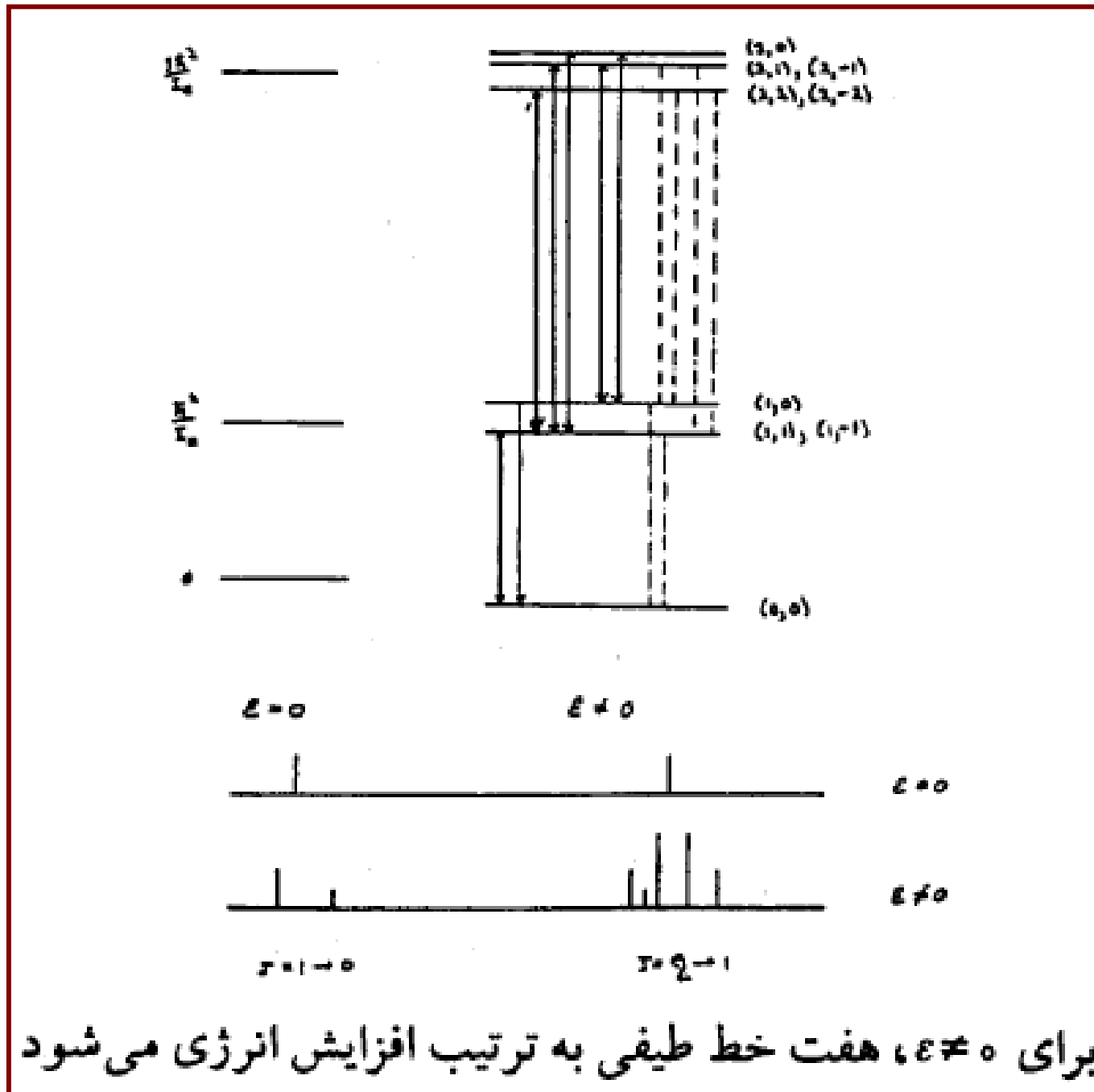
۱- معادله کمیّت  $M^T K$  را شامل می شود، بنابراین انرژی مستقل از علامت  $M_J$  می باشد.

۲- معادله ممان دو قطبی مولکولی را شامل می شود.



$$Z = I\mu^2 \epsilon^2 / \hbar^2 \quad E_{JM} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} + Z \left[ \frac{J(J+1) - 2M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right]$$

J	M <sub>J</sub>	E <sub>JM</sub>	
		ε = 0	ε ≠ 0
0	0	0	-(1/3)Z
1	0	ħ <sup>2</sup> /I	ħ <sup>2</sup> /I + Z/5
1	1	ħ <sup>2</sup> /I	ħ <sup>2</sup> /I - Z/10
1	-1	ħ <sup>2</sup> /I	
2	2	3ħ <sup>2</sup> /I	3ħ <sup>2</sup> /I - Z/21
2	1	3ħ <sup>2</sup> /I	3ħ <sup>2</sup> /I + Z/42
2	0	3ħ <sup>2</sup> /I	3ħ <sup>2</sup> /I + Z/21
2	-1	3ħ <sup>2</sup> /I	3ħ <sup>2</sup> /I + Z/42
2	-2	3ħ <sup>2</sup> /I	3ħ <sup>2</sup> /I - Z/21



برای  $\epsilon \neq 0$ ، هفت خط طیفی به ترتیب افزایش انرژی می شود





	$(J, M_J) \longrightarrow (J', M'_J)$	انرژی جهش
۱	$(0, 0) \longrightarrow (1, 0)$	$\frac{8}{15} Z + 2Bh$
۲	$(0, 0) \longrightarrow (1, \pm 1)$	$\frac{1}{30} Z + 2Bh$
۳	$(1, 0) \longrightarrow (2, 0)$	$\frac{16}{105} Z + 4Bh$
۴	$(1, 0) \longrightarrow (2, \pm 1)$	$\frac{27}{210} Z + 4Bh$
۵	$(1, \pm 1) \longrightarrow (2, \pm 1)$	$\frac{13}{105} Z + 4Bh$
۶	$(1, \pm 1) \longrightarrow (2, \pm 2)$	$\frac{11}{210} Z + 4Bh$
۷	$(1, \pm 1) \longrightarrow (2, 0)$	$\frac{31}{210} Z + 4Bh$



## مولکولهای چرخنده نامتقارن

$$I_c \neq I_b \neq I_a$$

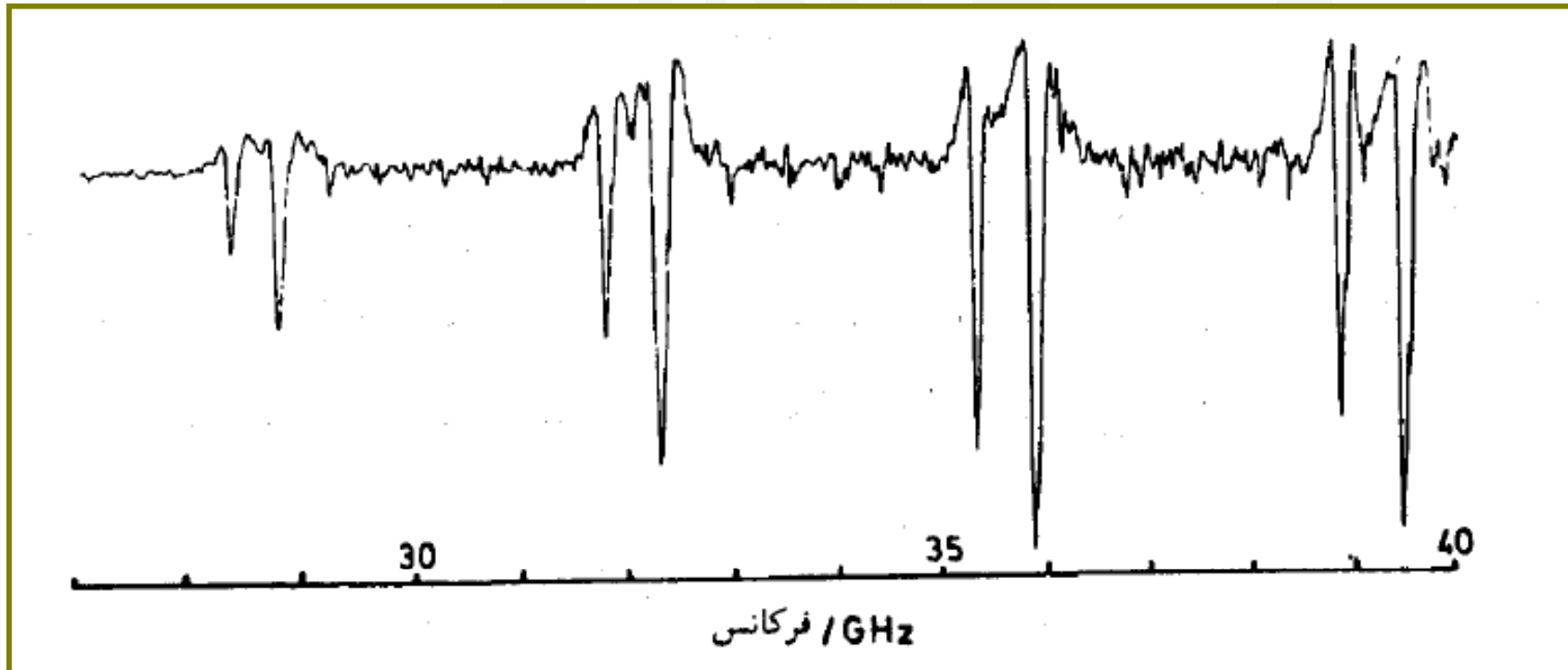
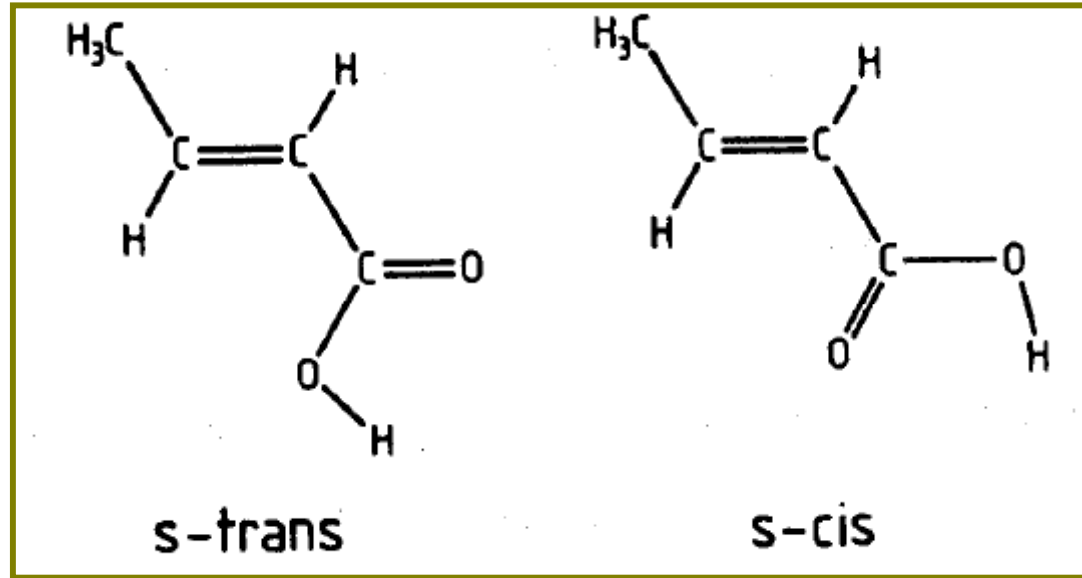
$$E_r = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$

برای یک چرخنده نزدیک به متقارن دوکی  $F(J,K) = \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})K^2$

$$\bar{B} \text{ برابر } \frac{1}{2}(B+C)$$

برای یک چرخنده نزدیک به دیسکی  $F(J,K) = \bar{B}J(J+1) + (C - \bar{B})K^2$

$$\bar{B} \text{ برابر } \frac{1}{2}(A+B)$$





$$I_a = I_b = I_c$$

مولکولهای چرخنده کروی

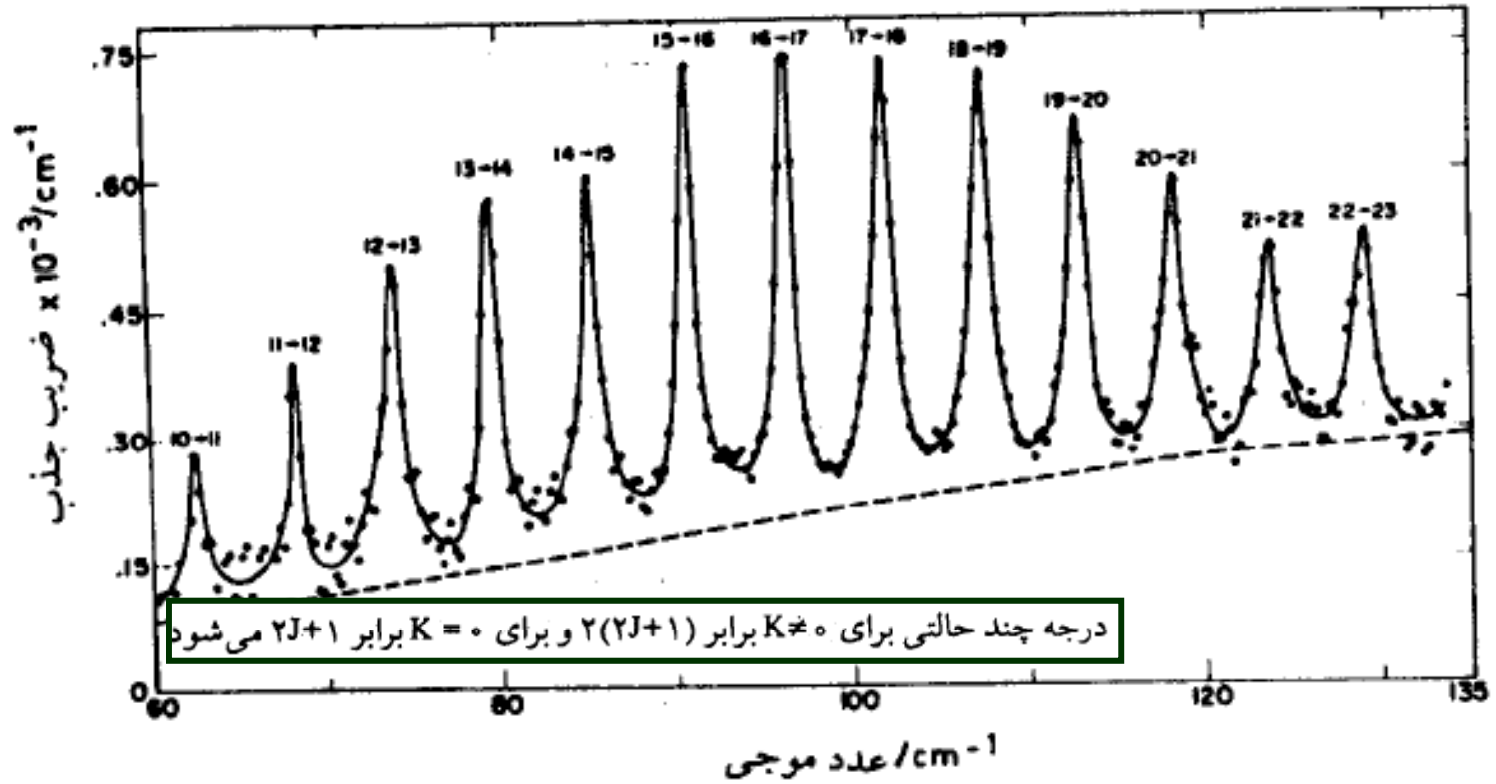
$$E_r = \frac{P_a^2 + P_b^2 + P_c^2}{2I_b} = \frac{P^2}{2I_b}$$

مقادیر ترم چرخشی برای چرخنده کروی  
صلب (با چشم‌پوشی از انحراف گریز از مرکزی)

$$F(J) = BJ(J+1)$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{قاعده انتخاب چرخشی}$$

$$\nu(\bar{\nu} \text{ یا } \bar{\nu}) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1)$$



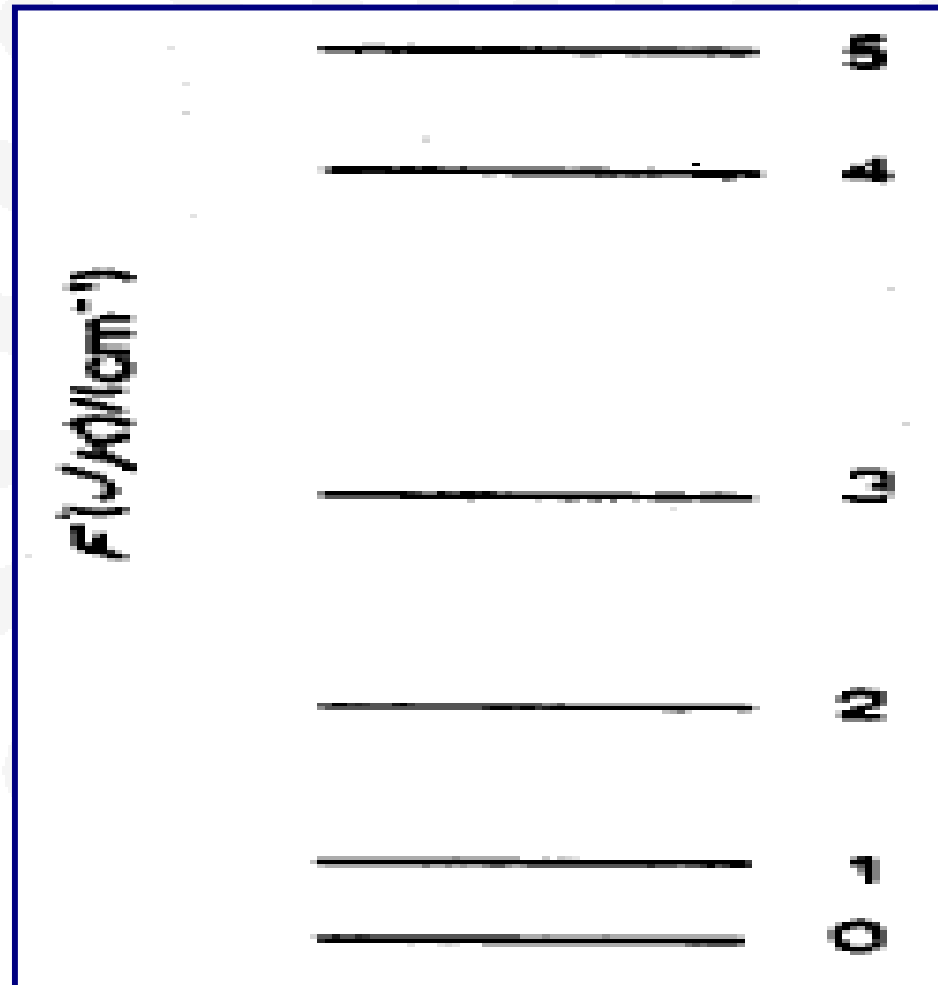
چرخنده‌های کروی که مولکولهای هشت وجهی منتظم هستند و به گروه نقطه‌ای  $O_h$  تعلق دارند، چنین طیفی را ارائه نمی‌دهند

جهشهای مجاور دارای فاصله یکسان  $2B$  هستند



ترازهای انرژی چرخشی یک مولکول فرفره‌ای برای  $J = 0$  تا  $J = 5$

$$F(J,K) = BJ(J + 1)$$



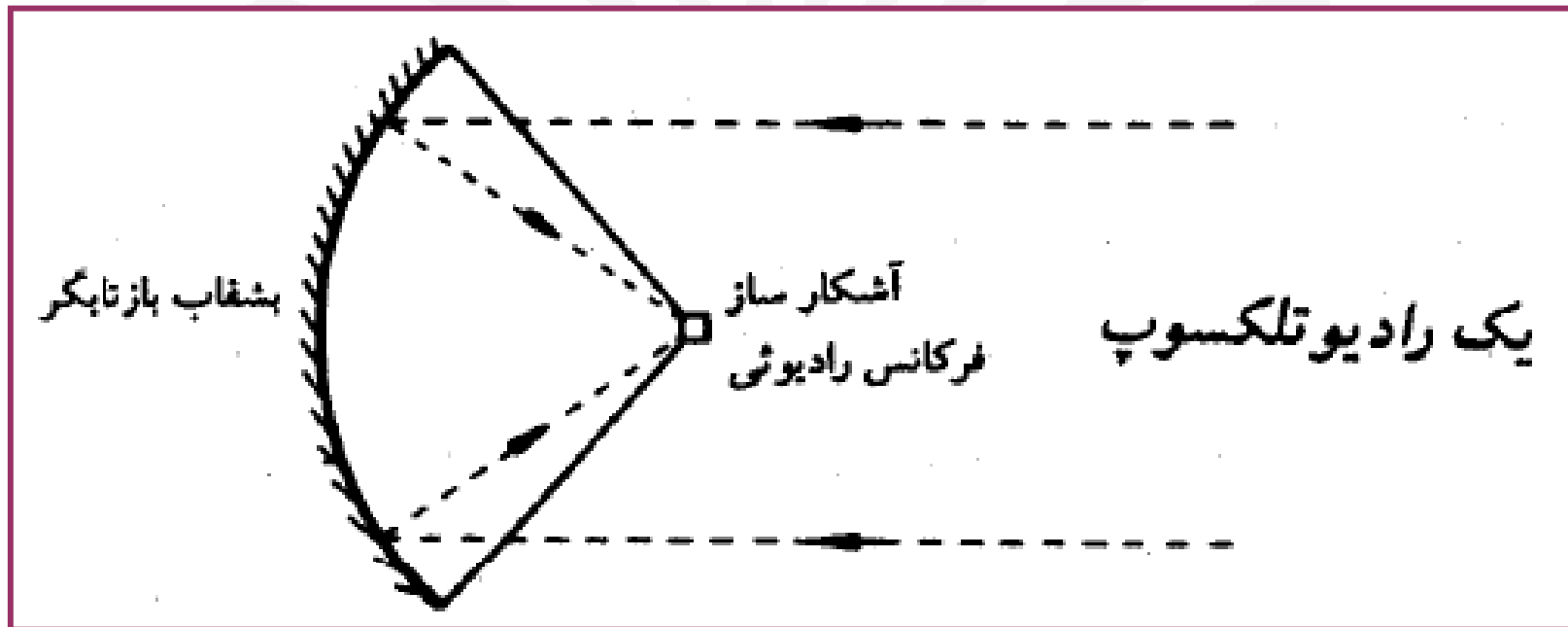


درجه چند حالتی ترازهای انرژی را در مولکولهای فرقه‌های گروهی

برای هر مقدار  $J$ ،  $2J+1$  مقدار برای هر یک از  
این اعداد کوانتومی ( $M$  و  $K$ ) مجاز است،  
بنابراین، ترازهای چرخشی مولکولهای  
فرقه‌ای متقارن  $(2J+1)^2$  حالتی هستند.



مولکولهای بین ستاره‌ای به وسیله طیف فرکانس رادیویی،  
کهموج، یا موج میلی‌متری شناسایی می‌شوند







# طیف‌سنجی چرخشی رامان

پراکندگی ریلی

$$I_s \propto \lambda^{-4}$$

اثر رامان

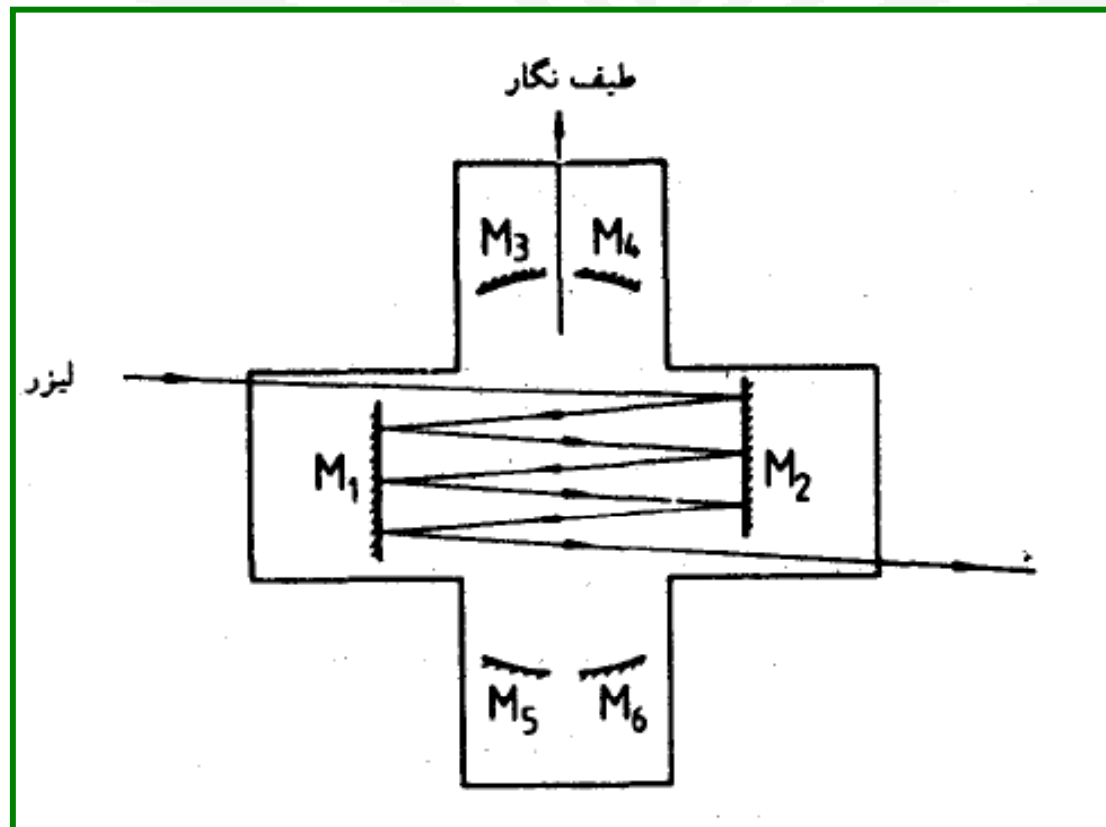
پراکندگی استوکس رامان

پراکندگی آنتی - استوکس رامان

## روشهای تجربی

۱- تابش اولیه باید فوق العاده تکفام باشد

۲- تابش اولیه باید دارای شدت خیلی زیاد باشد





## تئوری پراکندگی چرخشی رامان

قطبش پذیری میزانی از جابجایی الکترونها نسبت به هسته‌ها در یک مولکول است

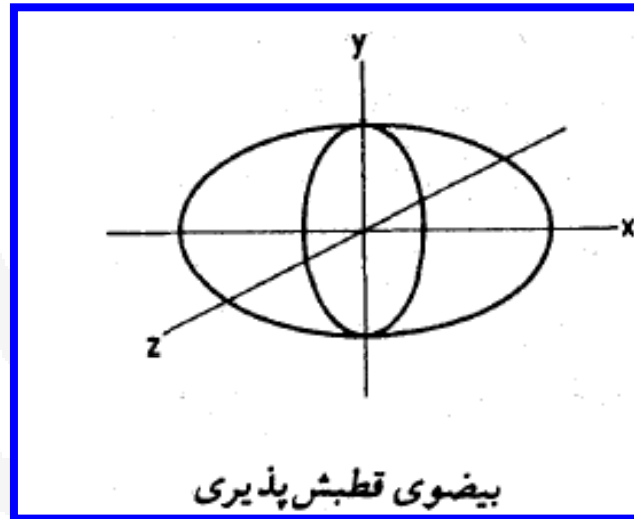
قطبش پذیری یک مولکول یک خاصیت نایزوتروپی است

خاصیتی از نمونه، که میزان پراکندگی را تعیین می‌کند، قطبش پذیری آن  $\alpha$  است

قطبش پذیری یک خاصیت تانسوری است

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

تانسور  $\alpha$



$$\mu = \vec{\alpha} \vec{E}$$

$$E = A \sin \gamma \pi c \bar{\nu} t$$

$$\alpha = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \sin \gamma \pi c (\bar{\nu}_{rot}) t$$

$$\mu = \alpha_{0,r} A \sin \gamma \pi c \bar{\nu} t - \frac{1}{\gamma} \alpha_{1,r} A \cos \gamma \pi c (\bar{\nu} + \bar{\nu}_{rot}) t + \frac{1}{\gamma} \alpha_{1,r} A \cos \gamma \pi c (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{rot}) t$$

پراکندگی ریلی

پراکندگی رامان آنتی - استوکس  $(\bar{\nu} + \bar{\nu}_{rot})$

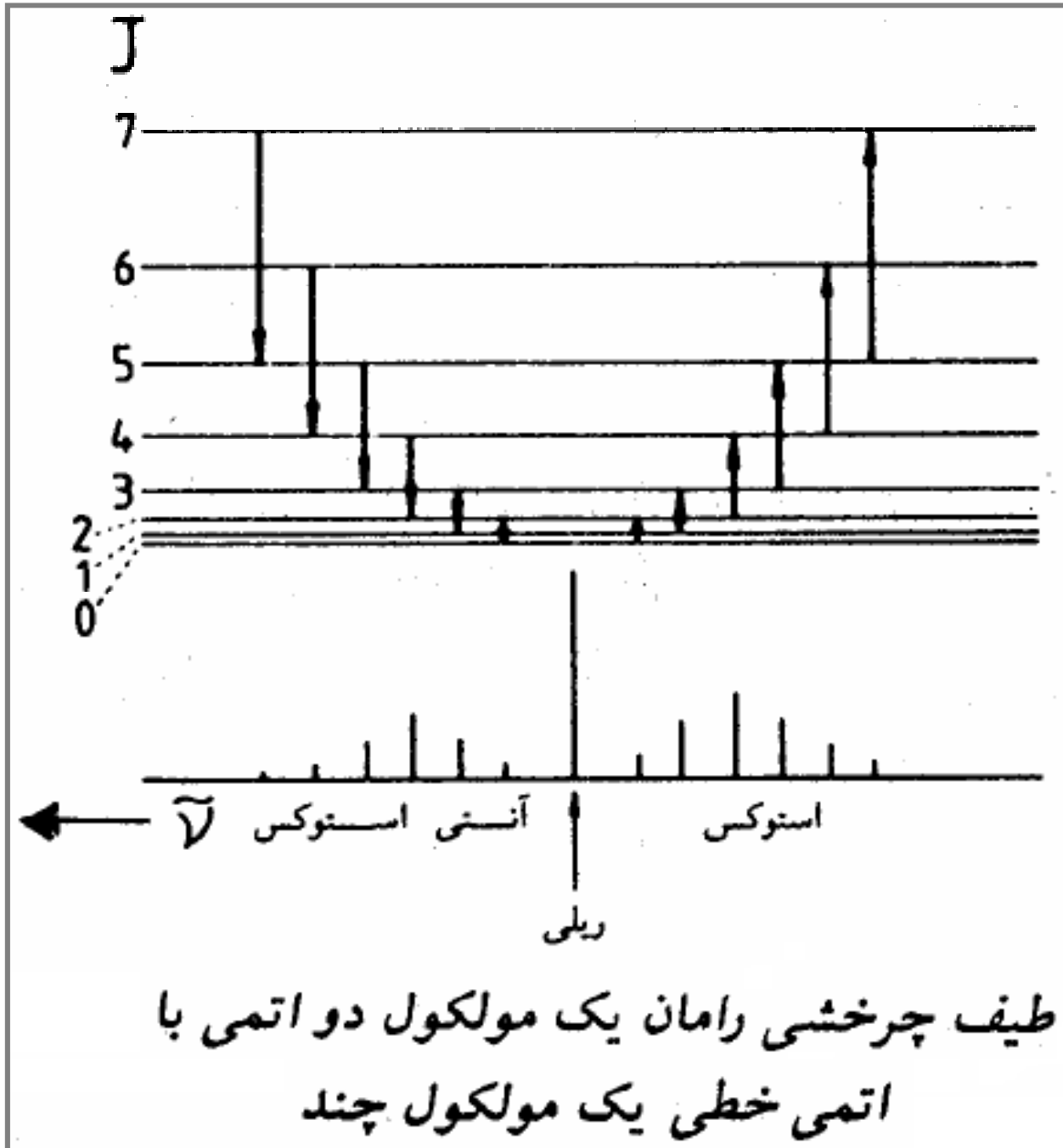
پراکندگی رامان استوکس  $(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{rot})$

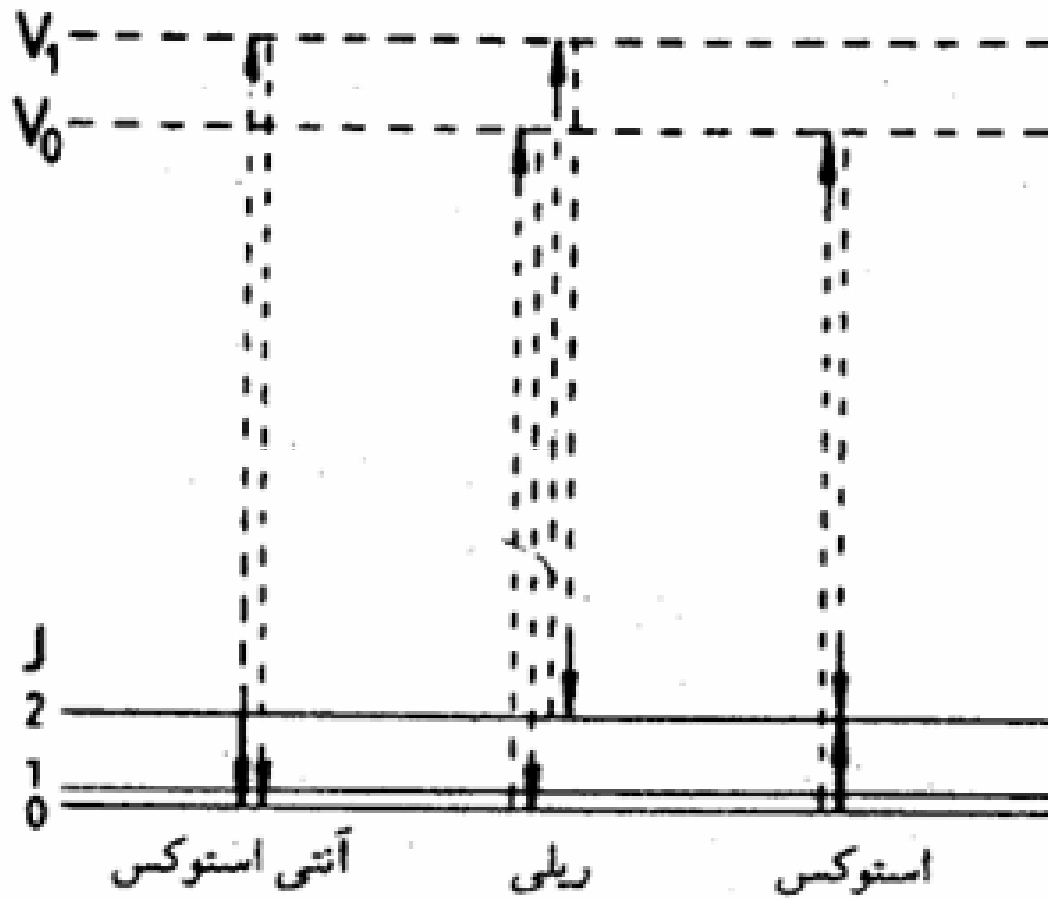


## طیف چرخشی رامان مولکولهای دو اتمی و چند اتمی خطی

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad \text{قاعده انتخاب}$$

تمام مولکولهای دو اتمی و چند اتمی  
طیف چرخشی رامان ارائه می دهند





فرایند پراکندگی رامان و رالی  
مستلزم حالت‌های مجازی است.



منظور از  $\Delta L$ ، (پائینتر)  $J -$  (بالا تر)  $J$  می باشد

میزان جابجایی رامان از خط تحریک  $\bar{\nu}$   $|\Delta\bar{\nu}| = F(J+2) - F(J)$

$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_L$  برای خطوط آنتی استوکس مثبت و برای خطوط استوکس منفی می باشد

Dr.A.Albani

برای مولکولها در حالت ارتعاشی نقطه صفر  $|\Delta\bar{\nu}| = 4B_0J + 6B_0$

طیف متشکل از دو مجموعه از خطوط با فاصله یکسان  $4B_0$  می باشد

فاصله بین اولین خط استوکس و اولین خط آنتی استوکس  $12B_0$  است





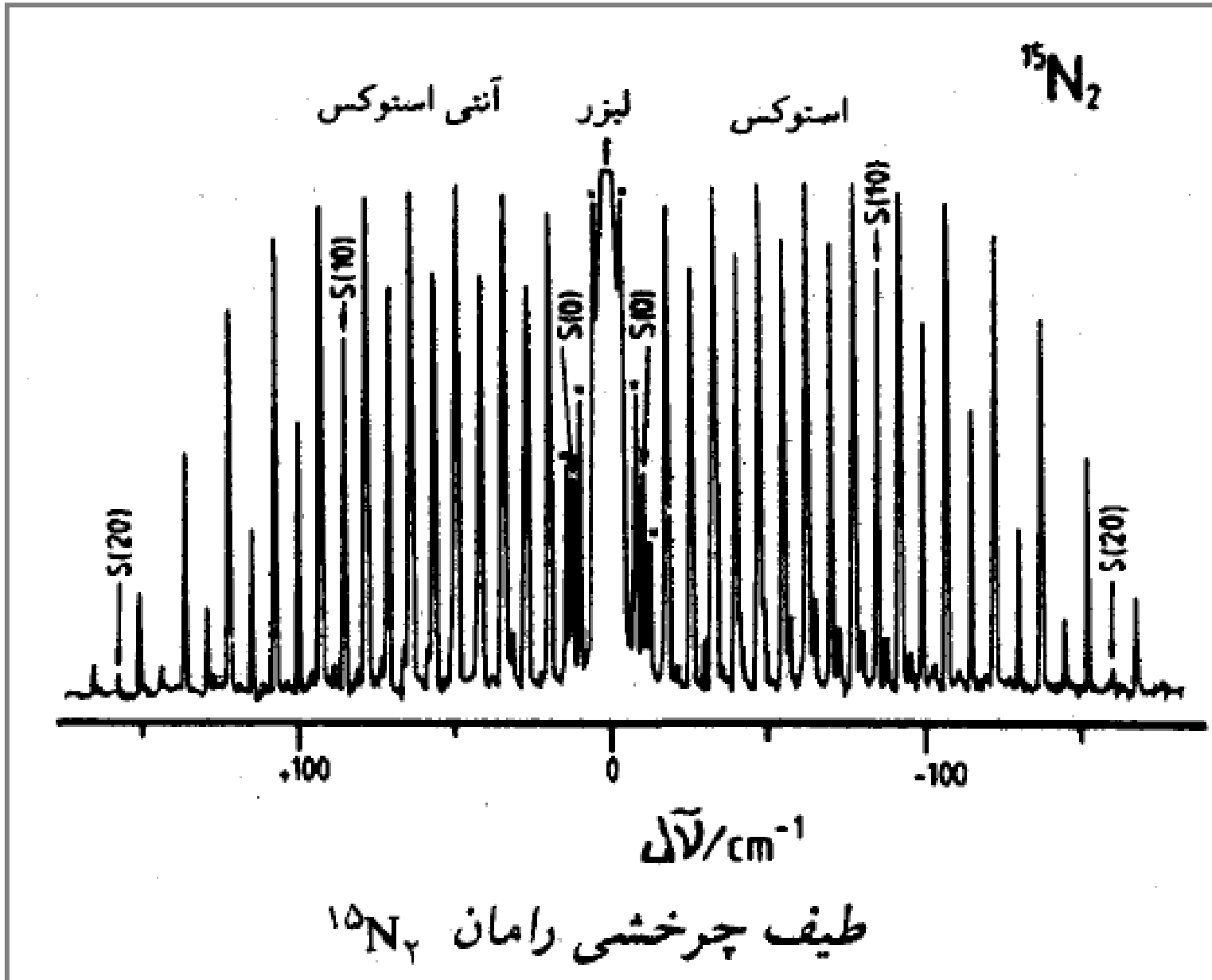
اگر انحراف گریز از مرکزی به حساب آید

$$|\Delta P| = (4B_0 - 6D_0)(J + \frac{3}{2}) - 8D_0(J + \frac{3}{2})^2$$

$\Delta J \dots -2, -1, 0, +1, +2, \dots$

شاخه  $\dots O, P, Q, R, S, \dots$

شدت‌ها در هر شاخه دارای یک ماکسیمم است



شدت خطوط بطور تناوبی به نسبت ۳:۱ تغییر می کند



## وزنهای آماری اسپین هسته‌ای

تابع موج کل  $\psi$  یک مولکول  $\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \psi_{ns}$

برای  $I = n + \frac{1}{2}$  تابع نسبت به مبادله هسته‌ای پاد متقارن است

هسته‌ها ذرات فرمی (یا فرمیونها) می‌باشند و از قوانین آماری فرمی - دیراک پیروی کنند

برای  $I = n$ ، تابع  $\psi$  متقارن است



$\psi_r$  برای مقادیر زوج عدد کوانتومی چرخشی  $J$ ، متقارن (s)، و برای مقادیر فرد  $J$ ، این تابع پادمقارن (k) می باشد

چهار شکل ممکن برای  $\psi_{ns}$  کل مولکول

$$\psi_{ns} = \alpha(1)\alpha(2); \beta(1)\beta(2); \alpha(1)\beta(2); \text{ یا } \beta(1)\alpha(2)$$

$$r^{-\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$r^{-\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$



$$(s) \quad \psi_{ns} = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \gamma^{-\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$(a) \quad \psi_{ns} = \gamma^{-\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

بطور کلی، برای هر مولکول دو اتمی جور هسته، تعداد  $(2I+1)(I+1)$  تابع موج هسته‌ای متقارن و تعداد  $I(2I+1)$  تابع پاد متقارن وجود دارد، بنابراین

$$\frac{\text{تعداد توابع (s)}}{\text{تعداد توابع (a)}} = \frac{I+1}{I}$$



برای آنکه  $\psi_{ns}$  برای  $H_2$  همیشه پادمقارن باشند،  $\psi_{ns}$  پادمقارن با حالت‌های  $L$  زوج و  $\psi_{ns}$  مقارن با حالت‌های  $L$  فرد، تلفیق می‌شوند

مبادله بین حالت‌های با  $\psi_{ns}$  مقارن و پادمقارن ممنوع است

Dr.A.Albari

۱- پارا هیدروژن با  $\psi_{ns}$

۲- ارتو هیدروژن با  $\psi_{ns}$



J (or N in $^{16}\text{O}_2$ )	$^1\text{H}_2$ or $^{19}\text{F}_2$	$^2\text{H}_2$ or $^{14}\text{N}_2$	$^{16}\text{O}_2$
5	$\psi_a$ 1	$\psi_{ns}$ ortho/para 3	$\psi_a$ (circled) 1
4	s	a p 1	s o 6 a
3	a	s o 3	a p 3 a s o 1
2	s	a p 1	s o 6 a a s o 1
1	a	s o 3	a p 3 a s o 1
0	s	a p 1	s o 6 a s o 1

وزنهای آماری اسپین هسته‌ای برای حالت‌های چرخشی انواع مولکولهای دو اتمی.



در دماهای عادی نوع ارتو تقریباً دو برابر نوع پارا است

اثر دماهای نسبتاً کم در نسبت ارتو: پارا مؤثر است

برای  $^{16}\text{O}$ ، مقدار ۱ صفر است

طیف چرخشی رامان مولکولهای چرخنده متقارن و نامتقارن

Dr.A.Albani

قواعد انتخاب برای طیف چرخشی رامان

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0$$

قاعده انتخاب  $J$  مطابق برای چرخنده‌های نامتقارن  $\pm 2$  و  $\pm 1$  و  $\Delta J = 0$





تعیین ساختمان از روی ثابتهای چرخشی

ثابت  $B_0$  به حالت ارتعاشی نقطه صفر مربوط می شود

$\tau_c$  مستقل از نوع ایزوتوپ، ولی  $\tau_0$  بستگی به نوع ایزوتوپ دارد

در یک مولکول غیرخطی ولی مسطح

Dr.A.Albani

$$I_c = I_a + I_b$$

دستگاه طیف سنج که موج

۲- مسیر تابش:

۱- منبع تابش و تکفاساز:

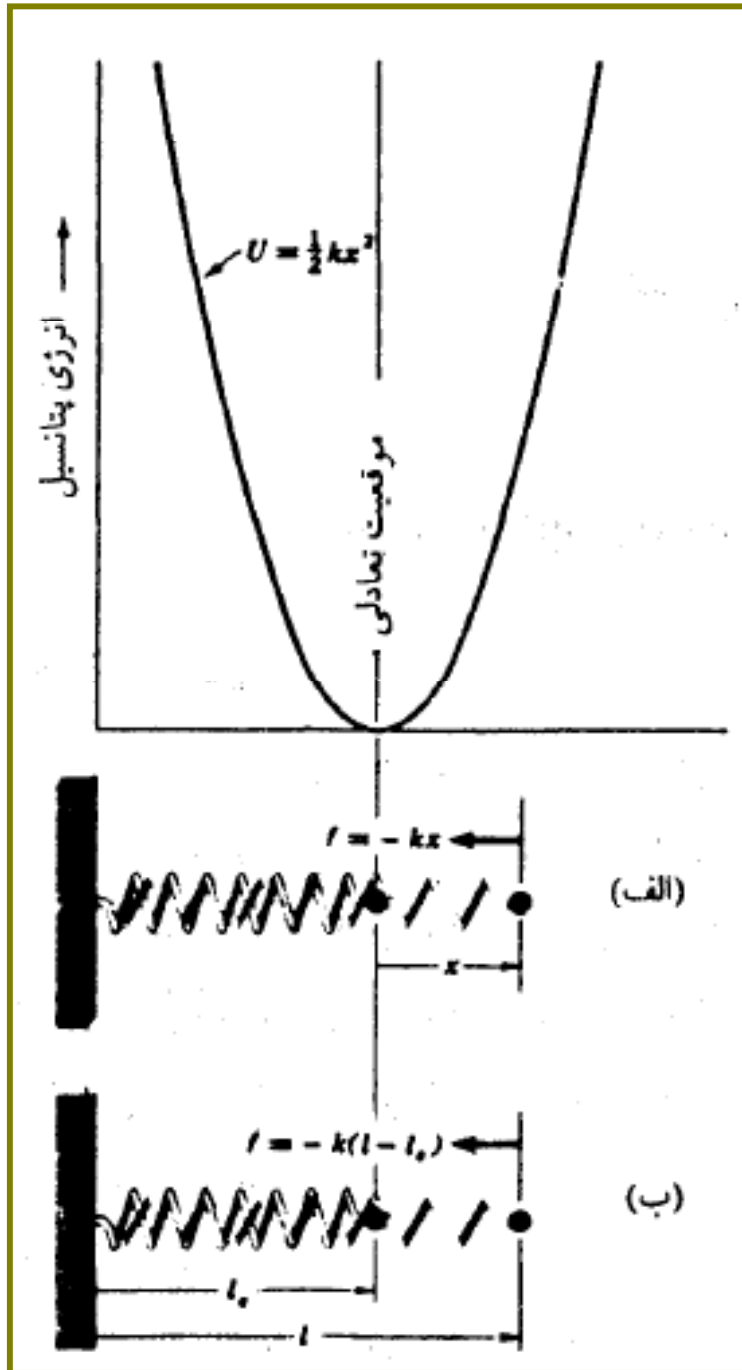
۴- آشکارساز:

۳- نمونه و ظرف نمونه:



## فصل سوم

### طیف سنجی ارتعاشی (مادون قرمز)



ارتعاشات کلاسیکی  
یک سیستم یک ذره‌ای

(الف) جابجائی از موقعیت تعادلی  
(ب) جابجائی از یک نقطه متصل به فنر



$$f = - kx \quad \text{قانون هوک}$$

$$f = - f_a \quad dU = - f dx$$

$$\frac{dU}{dx} = - f \quad \frac{dU}{dx} = kx$$

$$\int dU = \int kx dx \quad U(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

$$f = - k (l - l_e) , \quad U = \frac{1}{2} k(l - l_e)^2$$



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

$$x(t) = A \cos(\gamma\pi\nu t + \varphi)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma\pi^2\nu^2 A \cos(\gamma\pi\nu t + \varphi)$$

$$-\gamma\pi^2\nu^2 m = -k$$

$$\nu = \frac{1}{\gamma\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

$$T = \frac{1}{\gamma} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \quad \text{انرژی جنبشی ذره}$$

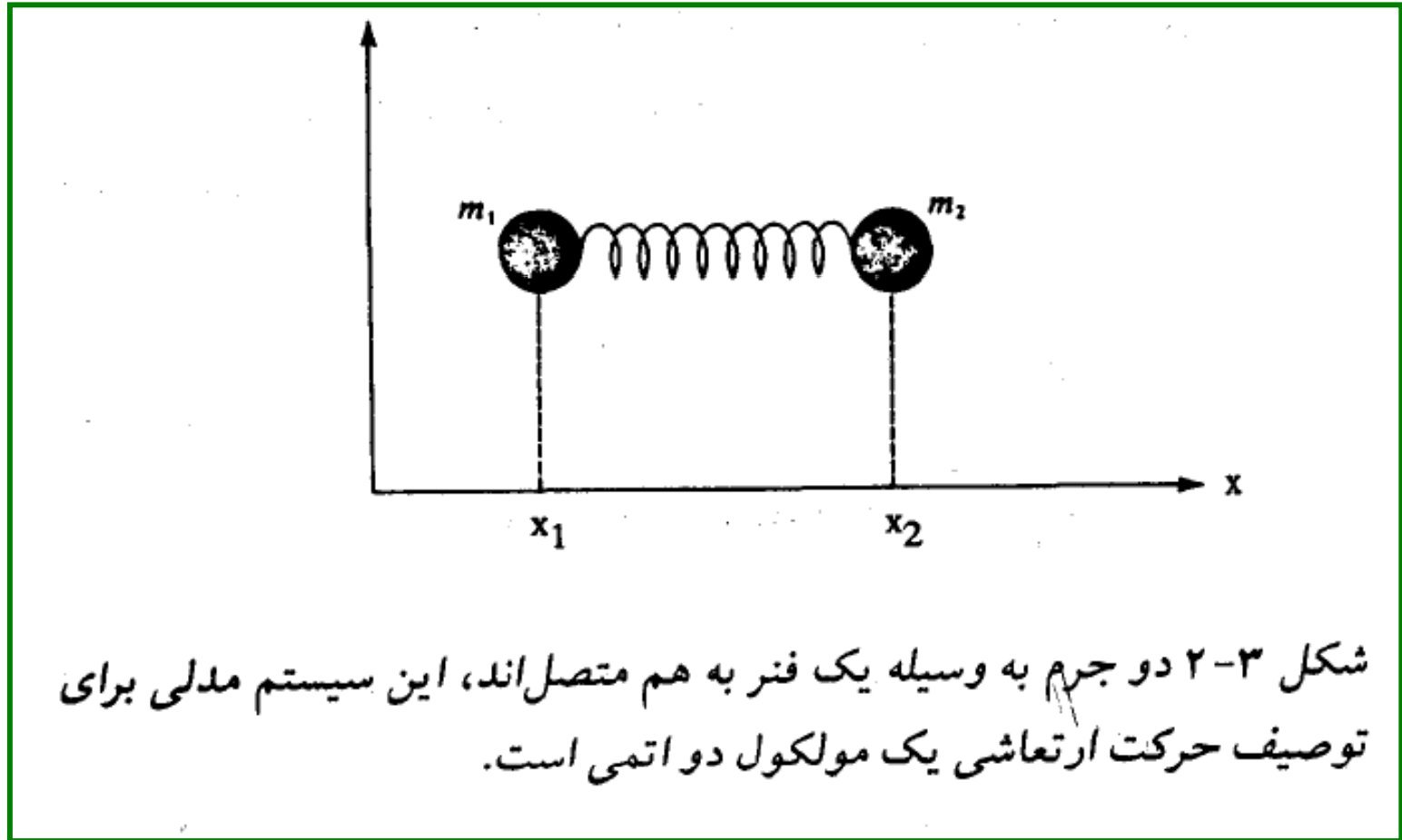


$$T = \frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

$$T = \frac{1}{2} m (\gamma \pi \nu)^2 A^2 \sin^2 (\gamma \pi \nu t + \varphi)$$

$$U = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m (\gamma \pi \nu)^2 A^2 \cos^2 (\gamma \pi \nu t + \varphi)$$

$$E = T + U = \frac{1}{2} m (\gamma \pi \nu)^2 A^2$$



$$U = \frac{1}{2} k(x_2 - x_1)^2$$

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} - k(x_2 - x_1) = 0$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} + k(x_2 - x_1) = 0$$



$$x_1(t) = A_1 \cos(\nu t + \varphi)$$

$$x_2(t) = A_2 \cos(\nu t + \varphi)$$

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\nu^2 A_1 \cos(\nu t + \varphi)$$

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\nu^2 A_2 \cos(\nu t + \varphi)$$

$$(-\nu^2 m_1 + k) A_1 - k A_2 = 0$$

$$-k A_1 + (-\nu^2 m_2 + k) A_2 = 0$$





$$\begin{vmatrix} (-\gamma\pi^2\nu^2 m_1 + k) & -k \\ -k & (-\gamma\pi^2\nu^2 m_2 + k) \end{vmatrix} = 0$$

$$(\gamma\pi^2\nu^2)^2 m_1 m_2 - \gamma\pi^2\nu^2 k(m_1 + m_2) + k^2 - k^2 = 0$$

Dr.A.Albani

$$\nu = 0 \quad \text{و} \quad \nu = \frac{1}{\gamma\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



ریشه  $v = 0$  حرکت انتقالی تمامی سیستم را توصیف می کند

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1}, \quad \frac{x_1}{x_2} = -\frac{m_2}{m_1}$$

اگر دو جرم یکسان باشند، آنگاه  $A_1 = -A_2$  ،  $x_1 = x_2$

$$q = x_2 - x_1$$

$$X = \frac{1}{M} (m_1 x_1 + m_2 x_2), \quad M = m_1 + m_2$$



$$U = \frac{1}{2} K (x_1 - x_2)^2 = \frac{1}{2} kq^2$$

$$x_1 = X - \frac{m_1}{M} q$$

$$x_2 = X + \frac{m_2}{M} q$$

$$m_1 \frac{d^2 X}{dt^2} - \mu \frac{d^2 q}{dt^2} - kq = 0$$

$$m_2 \frac{d^2 X}{dt^2} + \mu \frac{d^2 q}{dt^2} + kq = 0$$

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} + kq = 0$$

$$q(t) = A \cos(\nu \pi \nu t + \varphi), \quad \nu = \frac{1}{\nu \pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$



## مولکولهای دو اتمی

تابع انرژی پتانسیل برای یک پیوند شیمیایی

انرژی الکترونی نقش انرژی پتانسیل برای ارتعاش مولکول را دارد

$$U(q) = U(0) + U'(0)q + \frac{1}{2} U''(0)q^2 + \dots$$

$$U(q) = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2$$



## بررسی مکانیک کوانتومی نوسانگر هماهنگ

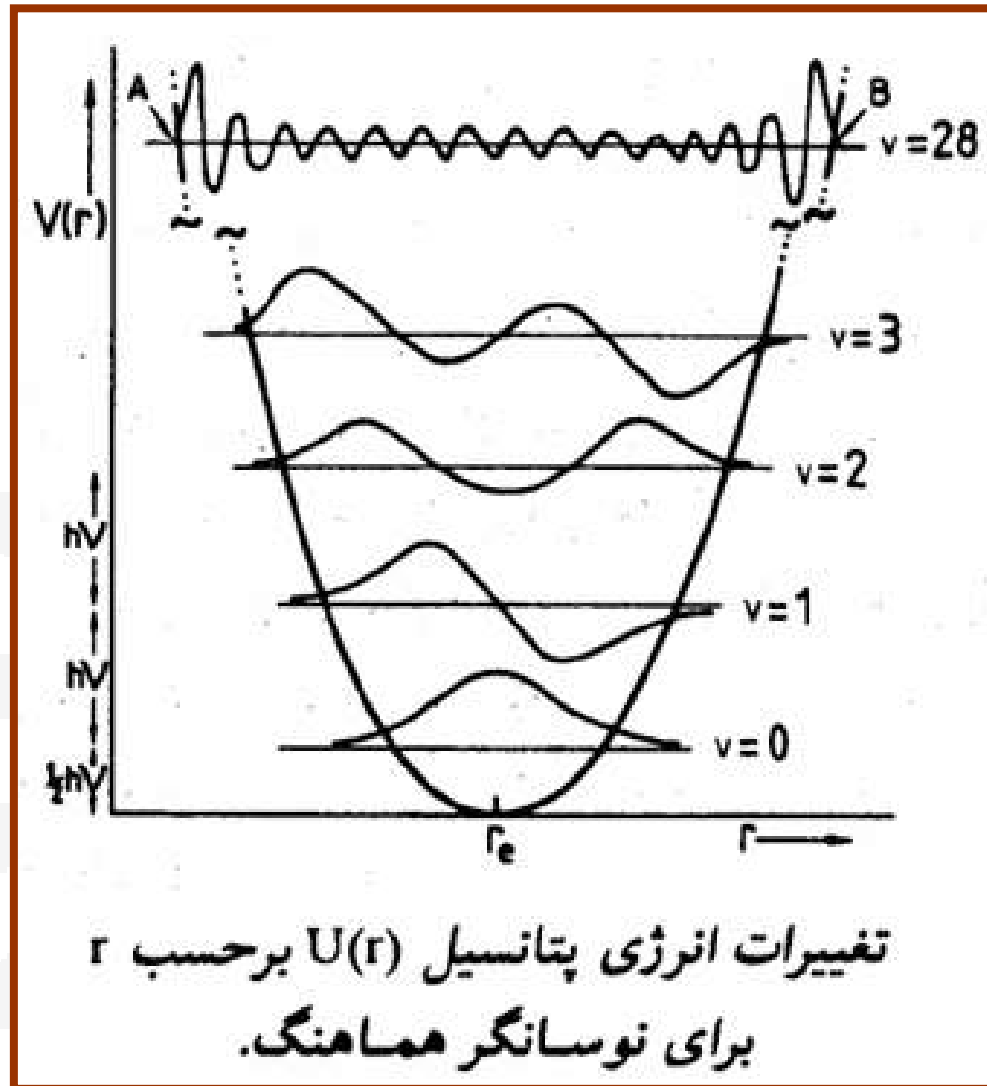
$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2\psi = E\psi$$

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_v = hc\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$$



$$\psi_v = \left( \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{2^v v! \pi^{1/2}} \right)^{\frac{1}{2}} H_v(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

$$y = \left( \frac{2\pi^2 \nu \mu}{h} \right)^{\frac{1}{2}} (r - r_e) = \alpha^{\frac{1}{2}} q$$



## طیفهای مادون قرمز

$$\frac{E_v}{hc} = \omega(v + \frac{1}{2})$$

$$R^{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \vec{\mu} \psi_{v''} dq$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \left( \frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\vec{\mu}}{dq^2} \right)_0 q^2 + \dots$$

Dr.A.Albani

$$R^{v'v''} = \vec{\mu}_0 \cdot \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dq + \left( \frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_0 \cdot \int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} dq + \dots$$

$$R^{v'v''} = \left( \frac{d\vec{\mu}}{dq} \right)_0 \cdot \int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} dq + \dots$$

$$\Delta v = \pm 1$$



$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(-\frac{E_{v=1}}{kT}\right)$$

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left[-2 \times 10^{-20} / 298(1,38 \times 10^{-23})\right]$$

$$= 0,008$$

ثابت نیرو برای بعضی از مولکولهای دو اتمی

مولکول	$k/aJ.\text{\AA}^{-2}$	مولکول	$k/aJ.\text{\AA}^{-2}$	مولکول	$k/aJ.\text{\AA}^{-2}$
HCl	5,16	F <sub>2</sub>	4,45	CO	18,55
HF	9,64	O <sub>2</sub>	11,41	N <sub>2</sub>	22,41
Cl <sub>2</sub>	3,20	NO	15,48		



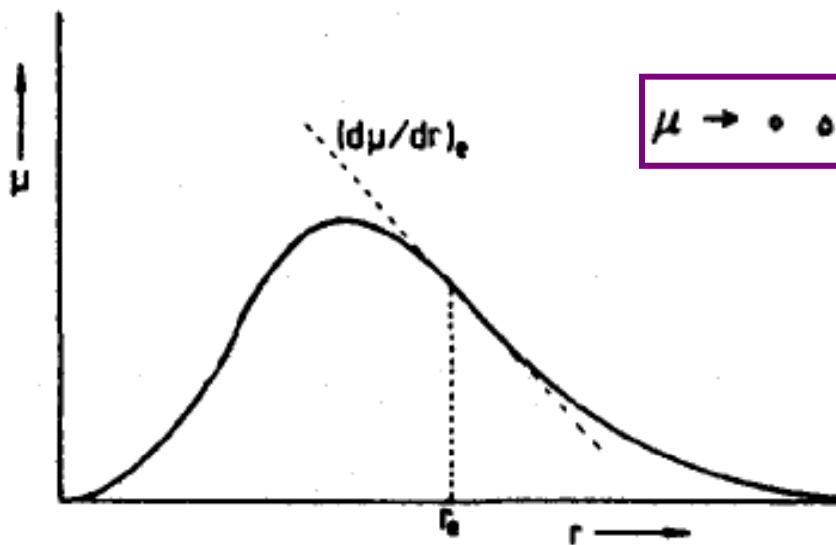


تمام نوارهای با  $v \neq 0$  را هات بند می نامند

شدت جهشها با کمیّت  $|R^{v \nu}|^2$  متناسب است

در یک مولکول دو اتمی ناجور هسته وقتی  $r \rightarrow 0$  ،  
، آنگاه  $\mu \rightarrow 0$  ، و هسته ها در هم ادغام می شوند

برای دو اتمی های خنثی، وقتی  $r \rightarrow \infty$  ، آنگاه  $\mu \rightarrow 0$



تغییر ممان دو قطبی با فاصله بین هسته ای  
در یک مولکول دو اتمی ناجور هسته



## طیفهای رامان

$$\mu = \alpha_{\nu} A \sin \gamma \pi c \bar{\nu} l - \frac{1}{\gamma} \alpha_{1,\nu} A \cos \gamma \pi c (\bar{\nu} + \omega) l \\ + \frac{1}{\gamma} \alpha_{1,\nu} A \cos \gamma \pi c \bar{\nu} (\bar{\nu} - \omega) l$$

پراکندگی رامان      پراکندگی رامان آنتی استوکس      پراکندگی رامان استوکس

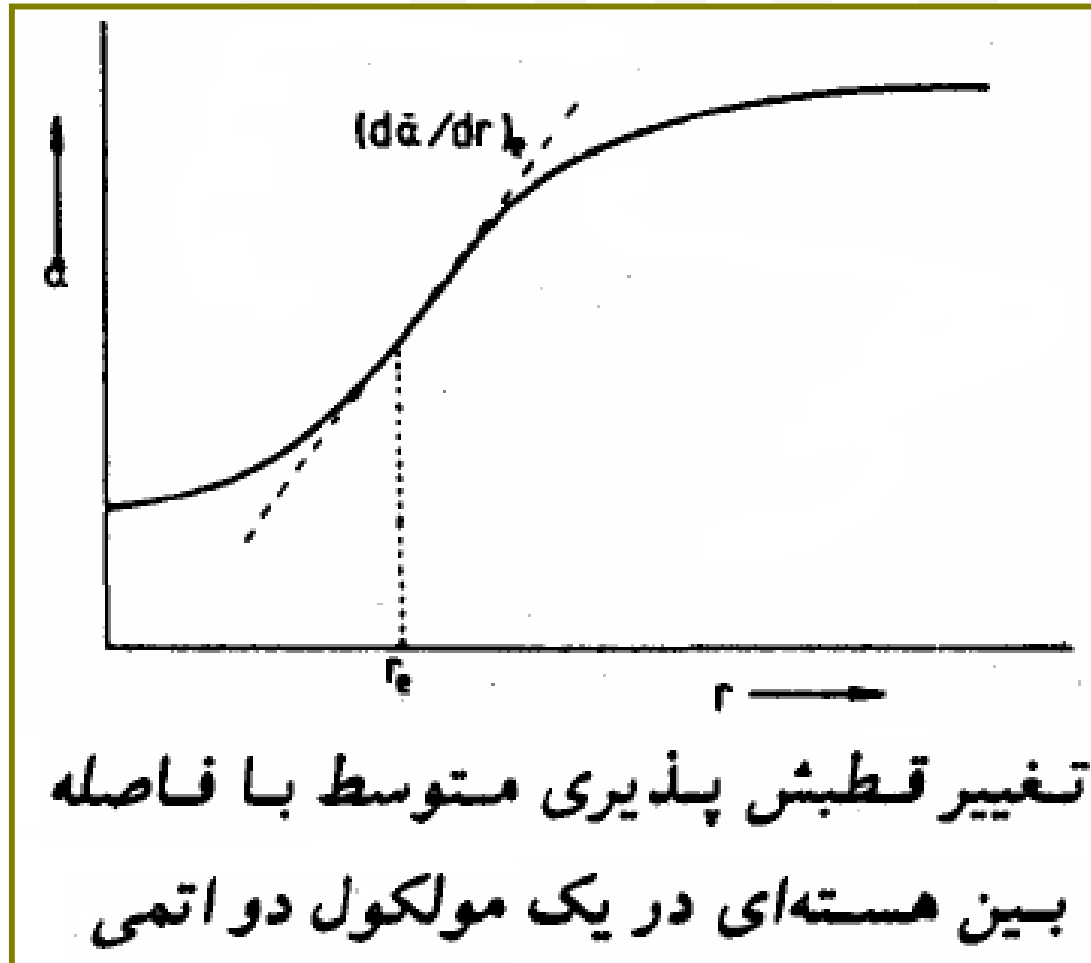
$$\alpha = \alpha_e + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_e q^2 + \dots$$

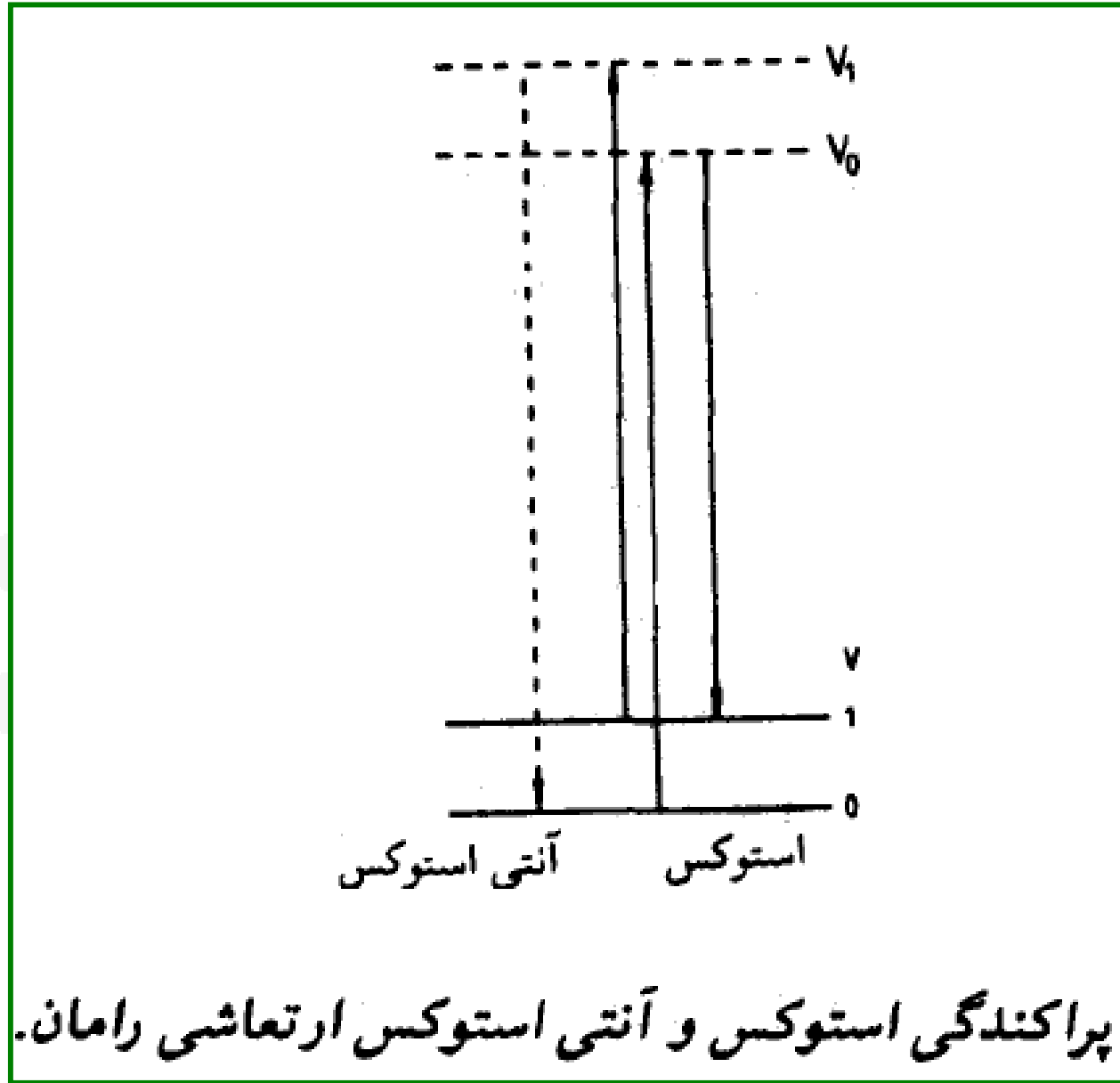
$$R_{\nu} = \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e A f \psi_{\nu}^* q \psi_{\nu} dq + \dots$$

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad \text{قاعده انتخاب ارتعاشی رامان}$$



$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$







ناهماهنگی الکتریکی

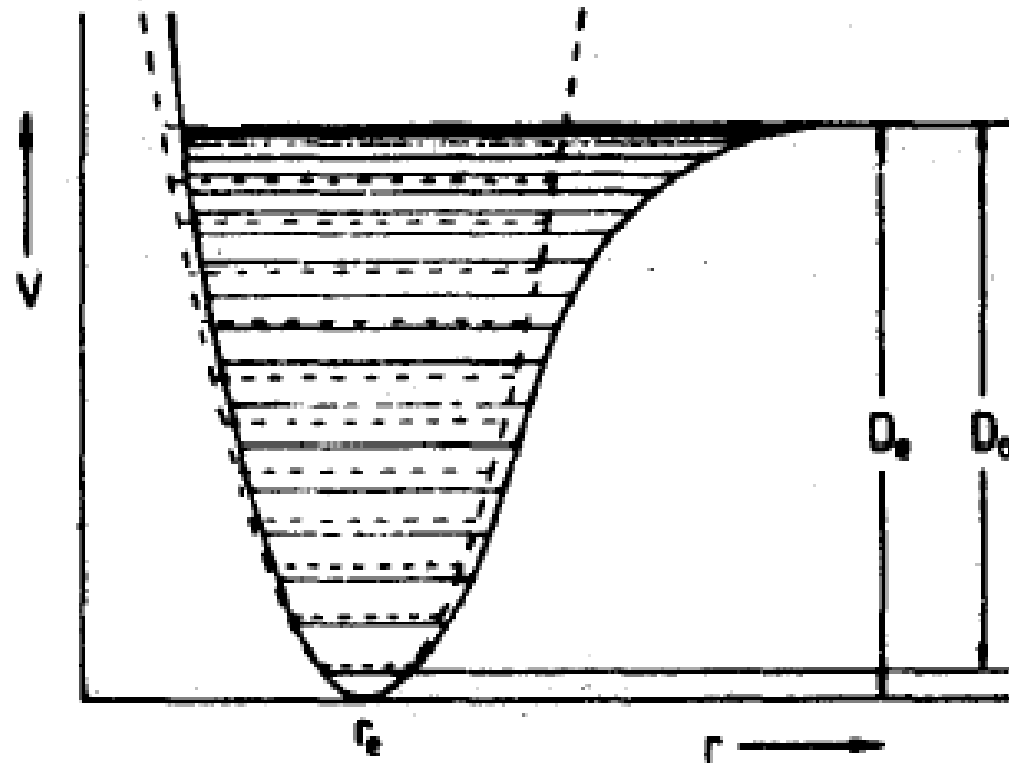
$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

ناهماهنگی مکانیکی

منحنی انرژی پتانسیل در  $V = D_e$  هموار می شود

منحنی انرژی پتانسیل در مقایسه با نوسانگر هماهنگ به ازاء  $\tau > \tau_e$  کم عمقتر می شود

منحنی انرژی پتانسیل، در مقایسه با نوسانگر هماهنگ، دارای شیب تندتری است



منحنی انرژی پتانسیل و ترازهای انرژی یک مولکول دو اتمی به عنوان یک نوسانگر ناهماهنگ در مقایسه با یک نوسانگر هماهنگ



معمولاً یک نوسانگر هماهنگ، نوسانگری است که از نظر مکانیکی هماهنگ باشد

قاعده انتخاب مادون قرمز و رامان  $\Delta v = \pm 1$ ، به  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  تغییر می‌کند

مقادیر ترم نوسانگر هماهنگ

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

کمبتهای  $\omega_e x_e$ ،  $\omega_e y_e$ ، ... ثابتهای ناهماهنگی هستند

ثابت  $\omega_e x_e$  برای تمام مولکولهای دو اتمی مثبت است



ترازهای انرژی نوسانگر ناهماهنگ در مقدار حد تفکیک  $D_e$  همگرا می شوند، و در فوق آن ترازهای انرژی پیوسته هستند

اثر کمیت مثبت  $\omega$  این است که با افزایش  $\nu$  ترازهای انرژی به یکدیگر نزدیکتر می شوند

شَدّت نوارها  $1 \leftarrow \bullet \rightarrow \rightarrow 2 \leftarrow \bullet \rightarrow \rightarrow 3 \leftarrow \bullet \rightarrow \rightarrow 4 \leftarrow \bullet \rightarrow \rightarrow 5 \leftarrow \bullet$





## فرکانس جهشهای ارتعاشی در HCl

توسط محاسبه شده ( $\text{cm}^{-1}$ )		توسط مشاهده شده ( $\text{cm}^{-1}$ )		نوع نوار	$\Delta\nu$
توسانگرمهاهنگ	توسانگرمهاهنگ	توسانگرمهاهنگ	توسانگرمهاهنگ		
۲۸۸۵٫۷۰	۲۸۸۵٫۹	۲۸۸۵٫۹	۲۸۸۵٫۹	اصلی	۱ ← ۰
۵۶۶۸٫۲۰	۵۷۷۱٫۸	۵۶۶۸٫۰	۵۶۶۸٫۰	اولین فرعی	۲ ← ۰
۸۳۴۷٫۵۰	۸۶۵۷٫۷	۸۳۴۸٫۰	۸۳۴۸٫۰	دومین فرعی	۳ ← ۰
۱۰۹۲۳٫۶	۱۱۵۴۳٫۶	۱۰۹۲۳٫۱	۱۰۹۲۳٫۱	سومین فرعی	۴ ← ۰
۱۳۳۹۶٫۵	۱۴۴۲۹٫۵	۱۳۳۹۶٫۵	۱۳۳۹۶٫۵	چهارمین فرعی	۵ ← ۰



عدد موجی جهش از  $v''$  به  $v'$

$$\bar{\nu} = G(v') - G(v'') = (v' - v'')\omega_e - [v'(v'+1) - v''(v''+1)]\omega_e x_e$$

اکثر مولکولها قبل از جذب انرژی در حالت  $v''=0$  هستند

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow v'} = v'\omega_e - v'(v'+1)\omega_e x_e$$

برای جهش  $0 \leftarrow 1$ ،  $\bar{\nu}_1 = \omega_e - 2\omega_e x_e$



$$\bar{v}_2 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e, \quad 2 \leftarrow 0$$

$$\bar{v}_3 = 3\omega_e - 12\omega_e x_e, \quad 3 \leftarrow 0$$

رابطه تقریبی بین انرژی تفکیک  $D_e$ ، و ثابت ناهماهنگی

Dr.A.Albani

ماکسیم انرژی ارتعاشی یک مولکول برابر  $D_e$  است، یعنی  $G(v)_{\max} = D_e$

$$\frac{dG(v)}{dv} = \omega_e - 2 \left( v_{\max} + \frac{1}{2} \right) \omega_e x_e = 0$$

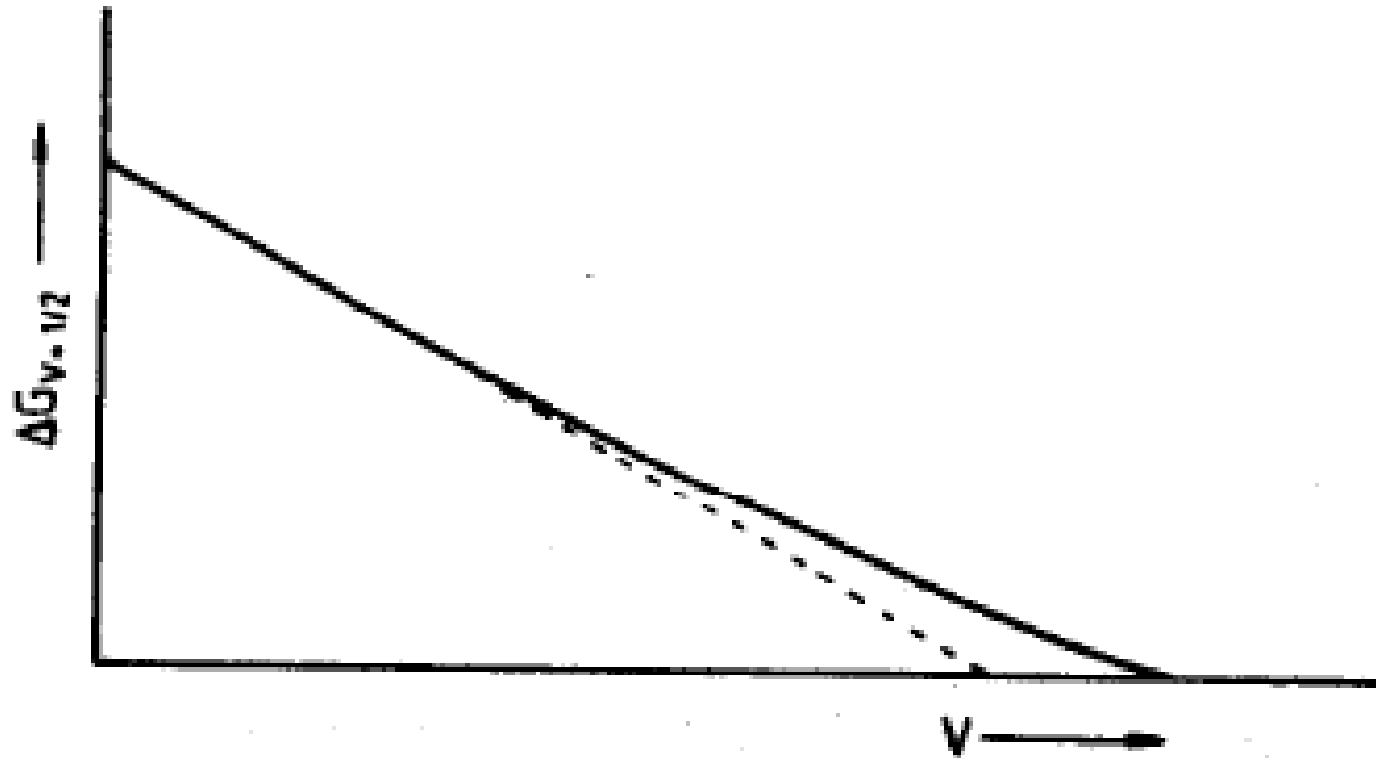


$$v_{\max} = \frac{\omega_e}{\tau \omega_e x_e} - \frac{1}{\tau}$$

$$D_e = G(v)_{\max} = \left( v_{\max} + \frac{1}{\tau} \right) \omega_e - \left( v_{\max} + \frac{1}{\tau} \right)^{\tau} \omega_e x_e$$

$$D_e = \frac{\omega_e^{\tau}}{\tau \omega_e x_e}$$

$$D_o = \sum_v [G(v+1) - G(v)] = \sum_v \Delta G_{v+1} = D_e - G(o)$$



برون‌یابی Birge - Spener (خط چین) برای تعیین  $D^\circ$



انرژی تفکیک  $D_e$  تحت تأثیر استخلاف ایزوتوپی قرار نمی‌گیرد.

مقدار  $D_e$  بستگی به استخلاف ایزوتوپی پیدا می‌کند

$$G(\infty) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots$$

مقدار  $\omega_e$  برای  $^2\text{H}_2$  کمتر از مقدار این کمیّت در  $^1\text{H}_2$  می‌باشد

$$D_e(^2\text{H}_2) > D_e(^1\text{H}_2)$$



## خواص یک تابع انرژی پتانسیل

وقتی  $r$  به سمت صفر میل می کند، تابع می بایست به سمت بینهایت میل کند

تابع می بایست به ازاء یک  $r$  بخصوص از یک مینیمم عبور کند

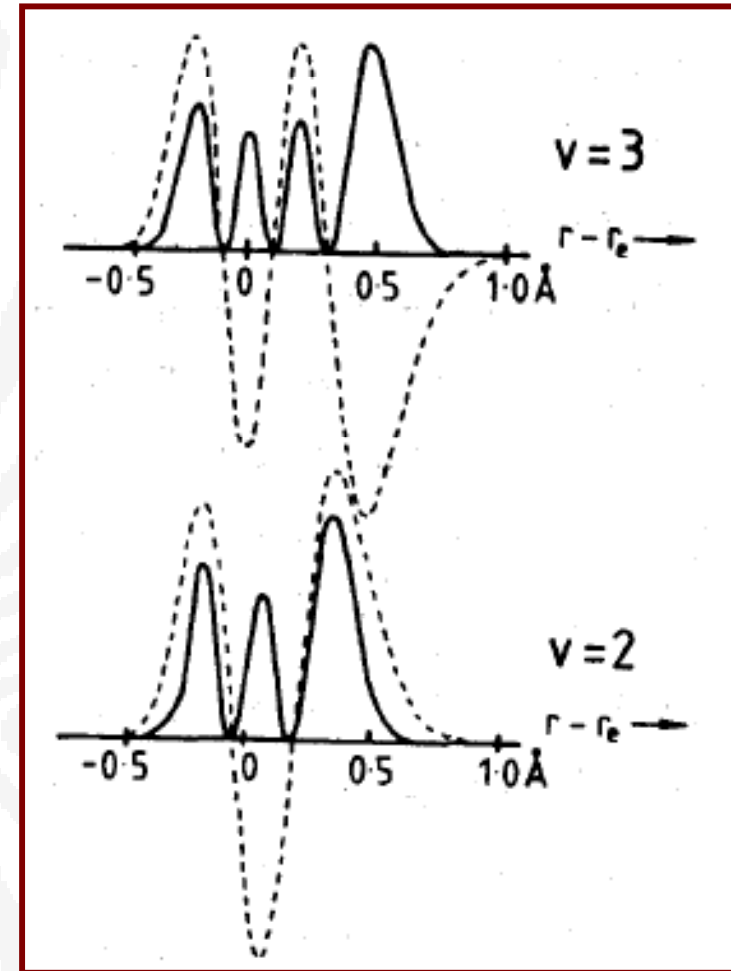
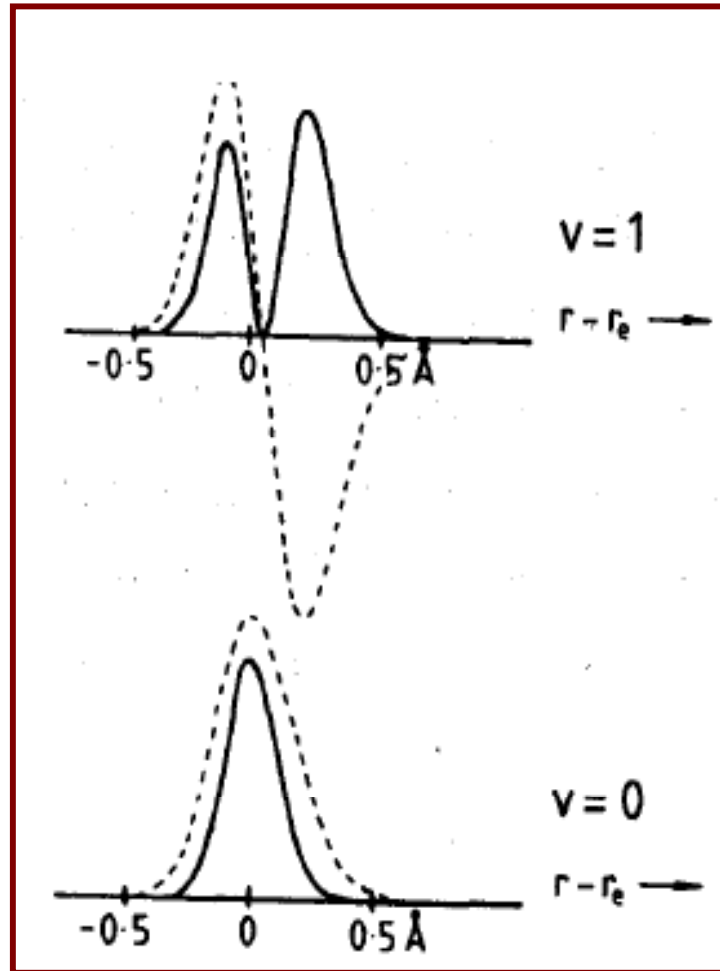
وقتی  $r$  به سمت بینهایت میل می کند، این تابع می بایست به یک مقدار حد (معین) برسد

Dr.A.Albani

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e$$

$$U'(r_e) = 0$$

$$U''(r_e) = k_e$$



$\psi_v$  (خط چین) و  $|\psi_v|^2$  (خط پر) برای  $v = 0 - 3$  یک نویسانگر ناممکن





$$U = D_e [1 - \exp(-aq)]^2 \quad \text{تابع مورس}$$

$$U(\infty) = D_e, U(r_e) = 0$$

$$U'(r_e) = 0$$

$$U''(r_e) = \gamma a^2 D_e = k_e$$

$$a = \left( \frac{k_e}{\gamma D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$



## طیف‌سنجی ارتعاش - چرخش

### طیفهای مادون قرمز

هنگامیکه مولکولی دارای هر دو انرژی ارتعاشی و چرخشی باشد

$$S = G(v) + F_v(J)$$

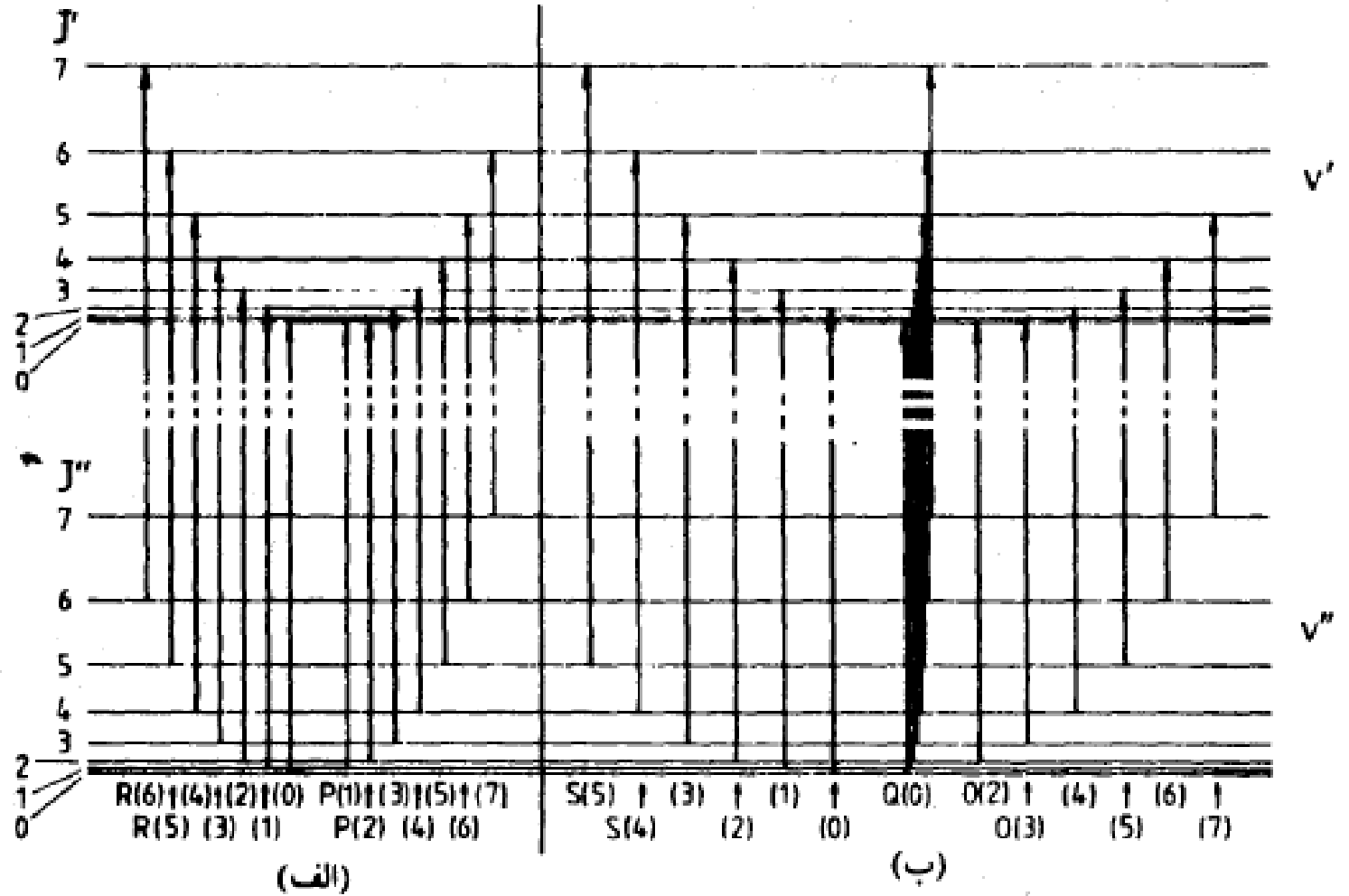
$$= \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 +$$



قاعده انتخاب چرخشی  $\Delta J = \pm 1$  منجر به یک شاخه  
 $R (\Delta J = +1)$  و یک شاخه  $P (\Delta J = -1)$  می شود

Dr.A.Albani

برای مولکولهای نظیر نیتریک اکسید حالت الکترونی پایه دارای  
اندازه حرکت زاویه ای الکترونی می باشند  $\Delta J = 0, \pm 1$



جهشهای چرخشی همراه با یک جهش ارتعاشی در (الف) طیف  
 مادون قرمز و (ب) طیف رامان یک مولکول دو اتمی



هنگامیکه جهش ارتعاش چرخش بین  $v' \leftarrow v''$  و  $J' \leftarrow J''$  رخ می دهد

$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= [G(v') + F_v(J')] - [G(v'') + F_{v''}(J'')] \\ &= \bar{\nu}_0 + B_v J'(J' + 1) - D_v J'^2(J' + 1)^2 - B_{v''} J''(J'' + 1) + D_{v''} J''^2(J'' + 1)^2\end{aligned}$$

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \quad \text{شاخه Q}$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \quad \text{شاخه P}$$

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \quad \text{شاخه R}$$



۱- هنگامی که ثابتهای  $D_{v'}$  و  $D_{v''}$  قابل چشم‌پوشی باشند

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + B_{v'} J'(J'+1) - B_{v''} J''(J''+1)$$

برای شاخه R، با قرار دادن  $J''+1$  به جای  $J'$

$$\bar{\nu}[R(J)] = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} + B_{v''})(J+1) + (B_{v'} - B_{v''})(J+1)^2$$

برای شاخه R، با قرار دادن  $J''+1$  به جای  $J'$

$$\bar{\nu}[R(J)] = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} + B_{v''})(J+1) + (B_{v'} - B_{v''})(J+1)^2$$

$$J'' = J = 0, 1, 2, 3, \dots$$



برای شاخه P ، با قرار دادن  $J'' = J'$  به جای  $J'$

$$\bar{v}[P(J)] = \bar{v}_0 - (B_{V'} + B_{V''})J + (B_{V'} - B_{V''})J^2$$

$$\dots, 3, 2, 1, 0 = J'' = J$$

برای شاخه Q ، با قرار دادن  $J'' = J'$  به جای  $J'$

$$\bar{v}[Q(J)] = \bar{v}_0 + (B_{V'} - B_{V''})J + (B_{V'} - B_{V''})J^2$$

$$\dots, 3, 2, 1, 0 = J'' = J$$



خطوط شاخه‌های P و R  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_{V'} + B_{V''}) m + (B_{V'} - B_{V''}) m^2$

m برای شاخه R، مقادیر ۱، ۲، ۳، ... (یعنی  $m = J'' + 1$ )،  
برای شاخه P، مقادیر -۱، -۲، -۳، ... (یعنی  $m = -J''$ )

اگر ثابتهای  $D_{V'}$  و  $D_{V''}$  قابل چشم‌پوشی نباشند

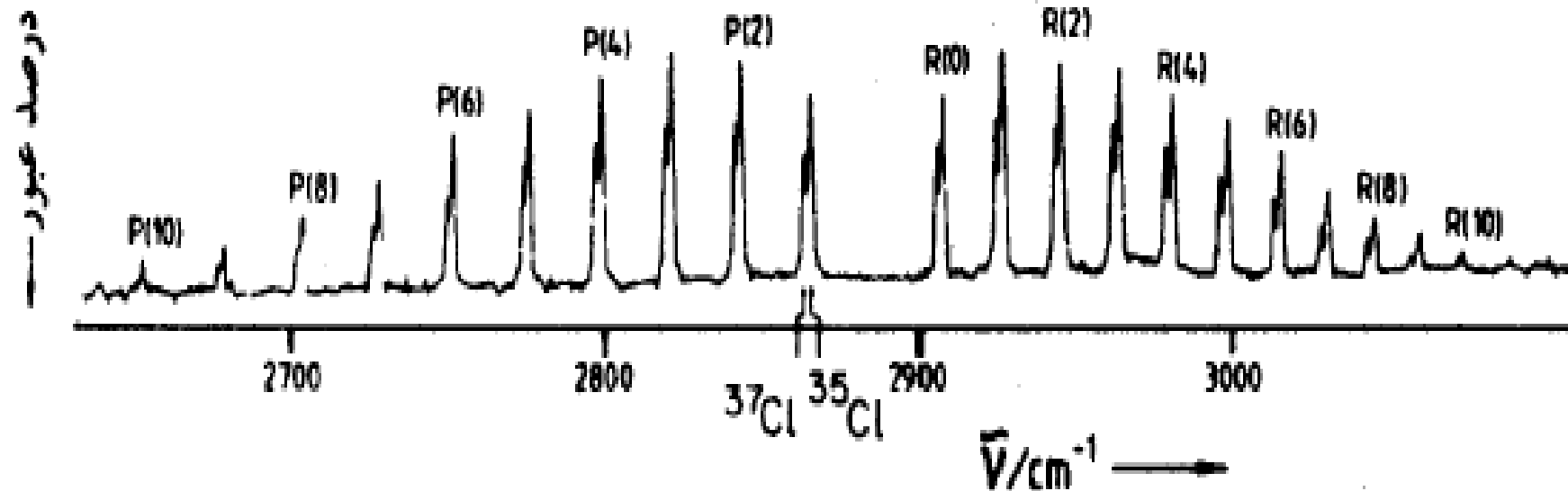
$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_{V'} + B_{V''}) m + (B_{V'} - B_{V''} - D_{V'} + D_{V''}) m^2 \\ - 2(D_{V'} + D_{V''}) m^3 - (D_{V'} - D_{V''}) m^4$$





$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_V + B_V') m + (B_V - B_V') m^2 - 4D_V m^3$$

نوار مربوط به  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  نسبت به نوار  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  به طرف عدد موجی پایینتر جابجا می شود زیرا دارای جرم کاهیده بزرگتر می باشد



طیف مادون قرمز  $v=1-0$  در مولکولهای  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ ،  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  در شاخه‌های P و R دارای ساختار چرخشی است



نوار هر ایزوتوپ، حول مرکز نوار خود نسبتاً متقارن است

فاصله خطوط مجاور در هر یک از شاخه‌های  $P$  و  $R$ ، تقریباً یکسان می‌باشد

فاصله بین اولین خط  $R$  و اولین خط  $P$ ، یعنی بین  $R(0)$  و  $P(1)$ ، دو برابر فاصله بین خطوط مجاور در هر یک از شاخه‌هاست

فاصله بین  $R(0)$  و  $P(1)$  را شکاف صفر می‌نامند



اگر  $B_1 = B_0 = B$  و از انحراف گریز از مرکزی چشم پوشی شود

عدد موجی جهشهای شاخه R  $\bar{\nu}[R(J)] = \bar{\nu}_0 + 2BJ + 2B$

عدد موجی جهشهای شاخه P  $\bar{\nu}[P(J)] = \bar{\nu}_0 - 2BJ$

شکاف صفر،  $[\bar{\nu}[R(0)] - \bar{\nu}[P(1)]$ ، برابر  $4B$  و فاصله بین خطوط در هر یک از شاخه‌های R و P برابر  $2B$  می‌باشد

نامساوی بودن  $B_1$  و  $B_0$



## روش تلفیق تفاضلها

تفاضل بین عدد موجی جهشهایی که حالت بالاتر آنها مشترک است تنها به خواص حالت پائینتر بستگی دارد

تفاضل بین عدد موجی جهشهایی که حالت پائینتر آنها مشترک است، تنها به خواص حالت بالاتر بستگی دارد



خطوط  $R(0)$  و  $P(2)$  دارای حالت بالاتر مشترک (با  $J'=1$ ) هستند

اگر از انحراف گریز از مرکزی چشم‌پوشی شود

$$\Delta''_{\nu} F(J) = \bar{\nu}[R(J-1)] - \bar{\nu}[P(J+1)]$$

$$\Delta''_{\nu} F(J) = \nu B''(J + \frac{1}{\nu})$$

تغییرات  $\Delta''_{\nu} F(J)$  بر حسب  $(J + \frac{1}{\nu})$  خطی با شیب  $\nu B''$  را نتیجه می‌دهد



خطوط  $P(J)$  و  $R(J)$  در حالت‌های پائینتر مشترکند

$$\Delta_{\nu} F(J) = \bar{\nu}[R(J)] - \bar{\nu}[P(J)]$$

$$\Delta'_{\nu} F(J) = \nu B' \left( J + \frac{1}{\nu} \right)$$

مرکز نوار کاملاً وسط بین  $R(0)$  و  $P(1)$  نیست

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu} [R(0)] - \nu B' = \bar{\nu} [P(1)] + \nu B''$$



اگر اثرات انحراف گریز از مرکزی به حساب آید

$$\Delta''_r F(J) = (4B'' - 6D'') \left( J + \frac{1}{r} \right) - 8D'' \left( J + \frac{1}{r} \right)^2$$

$$\Delta'_r F(J) = (4B' - 6D') \left( J + \frac{1}{r} \right) - 8D' \left( J + \frac{1}{r} \right)^2$$

نمودار تغییرات  $\Delta''_r F(J) / \left( J + \frac{1}{r} \right)^2$  بر حسب  $\left( J + \frac{1}{r} \right)^2$  خط راستی

با شیب  $8D''$  و عرض از مبدأ  $4B''$  (یا دقیقاً  $(4B'' - 6D'')$  را می‌دهد





نمودار  $(J + \frac{1}{4})^2 \Delta'_2 F(J) / (J + \frac{1}{4})$  بر حسب  $(J + \frac{1}{4})$ ، خط راستی با شیب  $8D'$  و عرض از مبدأ  $4B'$  را حاصل کند

ثابتهای چرخشی و ارتعاشی برای مولکول  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

$v=0$	$v=1$
$B_0 = 10,440,254 \text{ cm}^{-1}$	$B_1 = 10,136,228 \text{ cm}^{-1}$
$D_0 = 5,2828 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	$D_1 = 5,2157 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
$\omega_0 (v=1-0 \text{ جهش}) = 2885,9775 \text{ cm}^{-1}$	
$B_e = 10,59342 \text{ cm}^{-1}$	
$\alpha_e = 0,30718 \text{ cm}^{-1}$	



توزیع شدت در بین جهشهای چرخشی در یک نوار ارتعاش - چرخش

$$\frac{N_{J''}}{N_0} = (2J'' + 1) \exp \left[ - \frac{hcB''J''(J'' + 1)}{kT} \right]$$

## طیفهای رامان

قاعده انتخاب چرخشی برای جهشهای ارتعاش - چرخش

رامان در مولکولهای دو اتمی مطابق زیر است  $\Delta J = 0, \pm 2$



که منجر به شاخه‌های  $Q$  ( $\Delta J = 0$ )،  $S$  ( $\Delta J = +2$ )، و  $O$  ( $\Delta J = -2$ ) می‌شود

اگر فرض شود  $B_1 = B_0 = B$

خطوط شاخه‌ی  $S$

$$\bar{\nu}[S(J)] = \bar{\nu}_0 + B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = \bar{\nu}_0 + 4BJ + 6B$$

خطوط شاخه‌ی  $O$

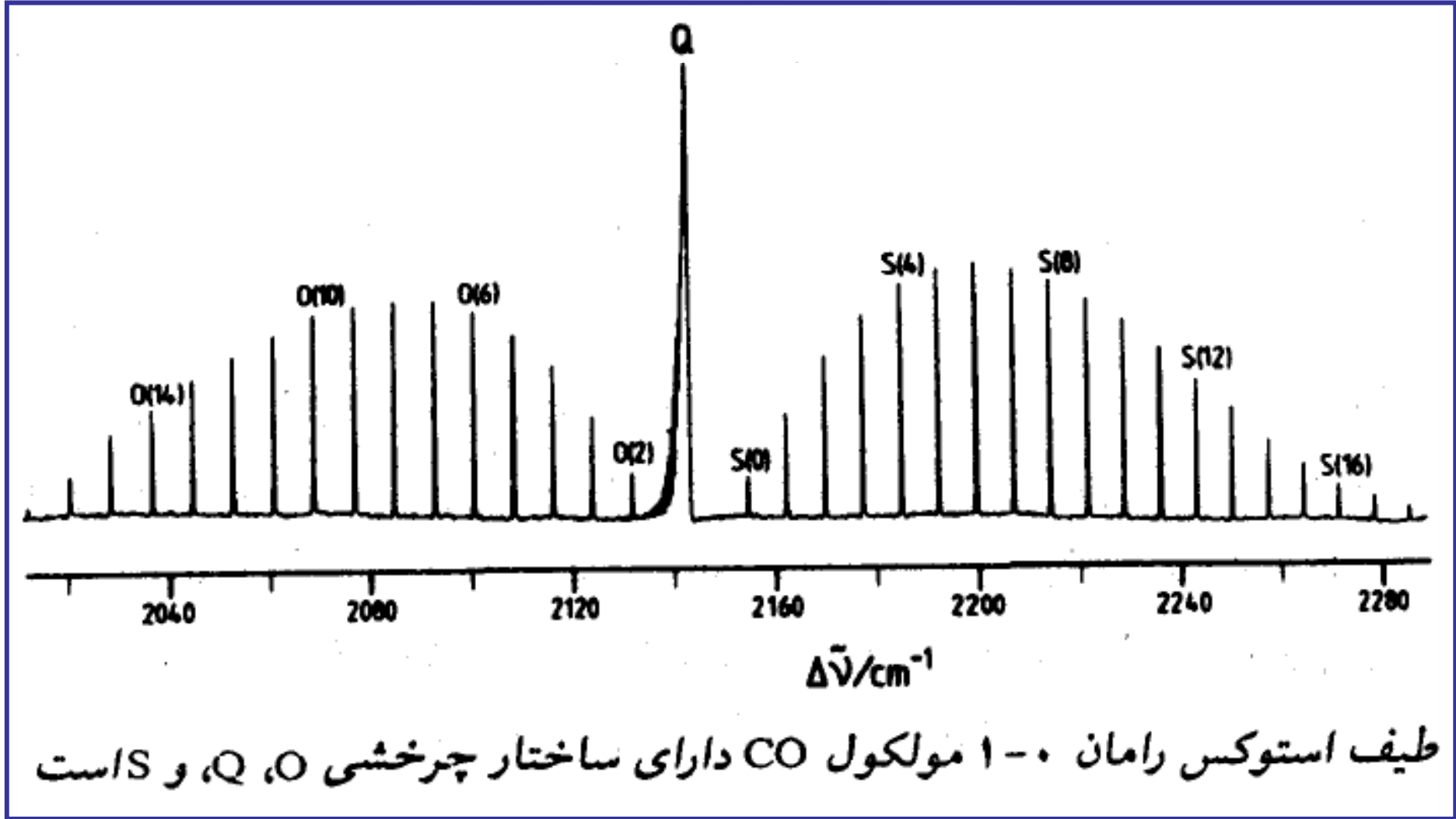
$$\bar{\nu}[O(J)] = \bar{\nu}_0 + B(J-2)(J-1) - BJ(J+1) = \bar{\nu}_0 - 4BJ + 2B$$

خطوط شاخه‌ی  $Q$   $\nu[Q(J)] = \nu_0$



فاصله اولیه خط شاخه  $S$ ،  $S(0)$ ، و اولین خط شاخه  $O$ ،  $O(2)$ ،  
برابر  $12B$  و فاصله دو خط مجاور در هر یک از شاخه‌های  $S$  و  $O$   
برابر  $4B$  است.

جهش‌های  $\bar{v}[S(J-2)]$  و  $\bar{v}[O(J+2)]$  در حالت بالاتر مشترک‌اند





$$\Delta''_{\frac{1}{2}} F(J) = \bar{v}[S(J-\frac{1}{2})] - \bar{v}[O(J+\frac{1}{2})] = \Delta B''(J + \frac{1}{2})$$

جهشهای با اعداد موجی  $\bar{v}[S(J)]$  و  $\bar{v}[O(J)]$  در حالت پائینتر مشترک هستند

$$\Delta'_{\frac{1}{2}} F(J) = \bar{v}[S(J)] - \bar{v}[O(J)] = \Delta B'(J + \frac{1}{2})$$

با ترسیم نمودار  $\Delta''_{\frac{1}{2}} F(J)$  بر حسب  $(J + \frac{1}{2})$  و  $\Delta'_{\frac{1}{2}} F(J)$  بر حسب  $(J + \frac{1}{2})$ ، خطوط راستی به ترتیب، با شیب  $\Delta B''$  و  $\Delta B'$  حاصل می شود



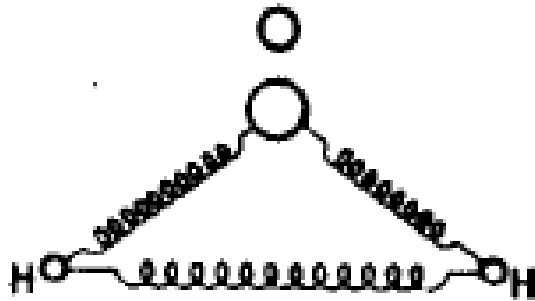
## اثر اوزان آماری اسپین هسته‌ای

برای "زوج: فرد شدت تناوبی ۳:۱ برای  $^1\text{H}_2$  و  $^{19}\text{F}_2$ ، ۳:۶ برای  $^2\text{H}_2$  و  $^{14}\text{N}_2$  و برای  $^{16}\text{O}_2$  تمام جهش‌های با "زوج حضور ندارند

## مولکول‌های چند اتمی

### ارتعاشات گروه

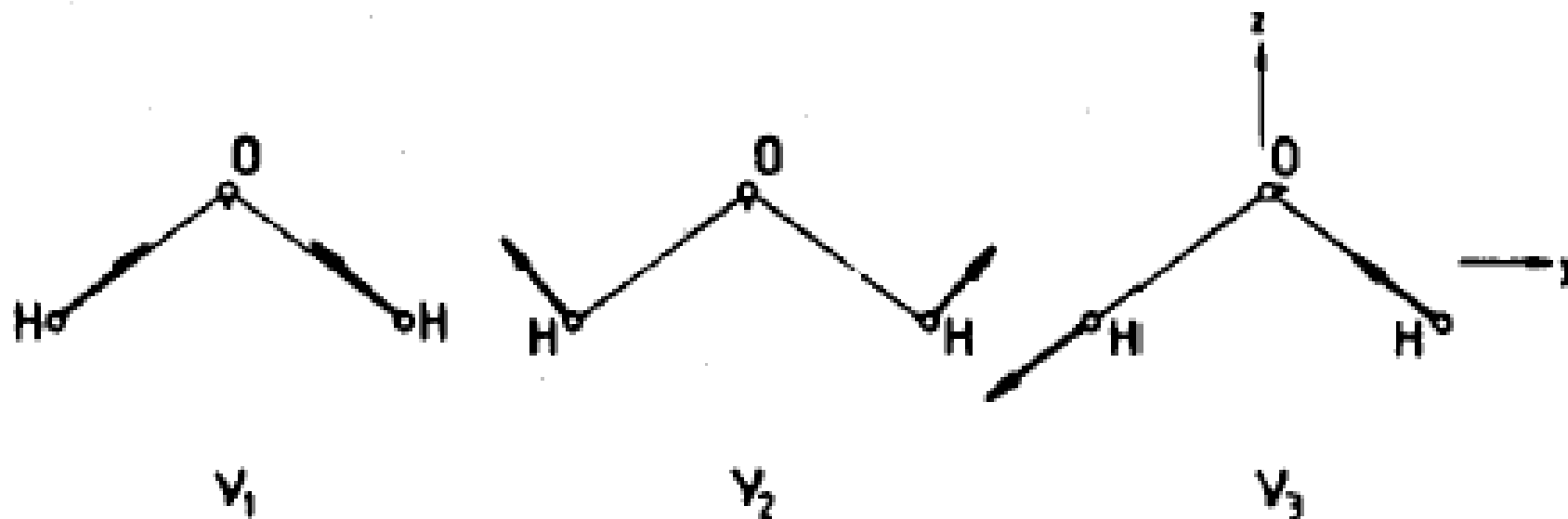
یک مولکول N اتمی خطی دارای  $3N-5$  دارای  $3N-5$  شیوه عادی ارتعاش و یک مولکول N اتمی غیرخطی دارای  $3N-6$  شیوه عادی ارتعاش است



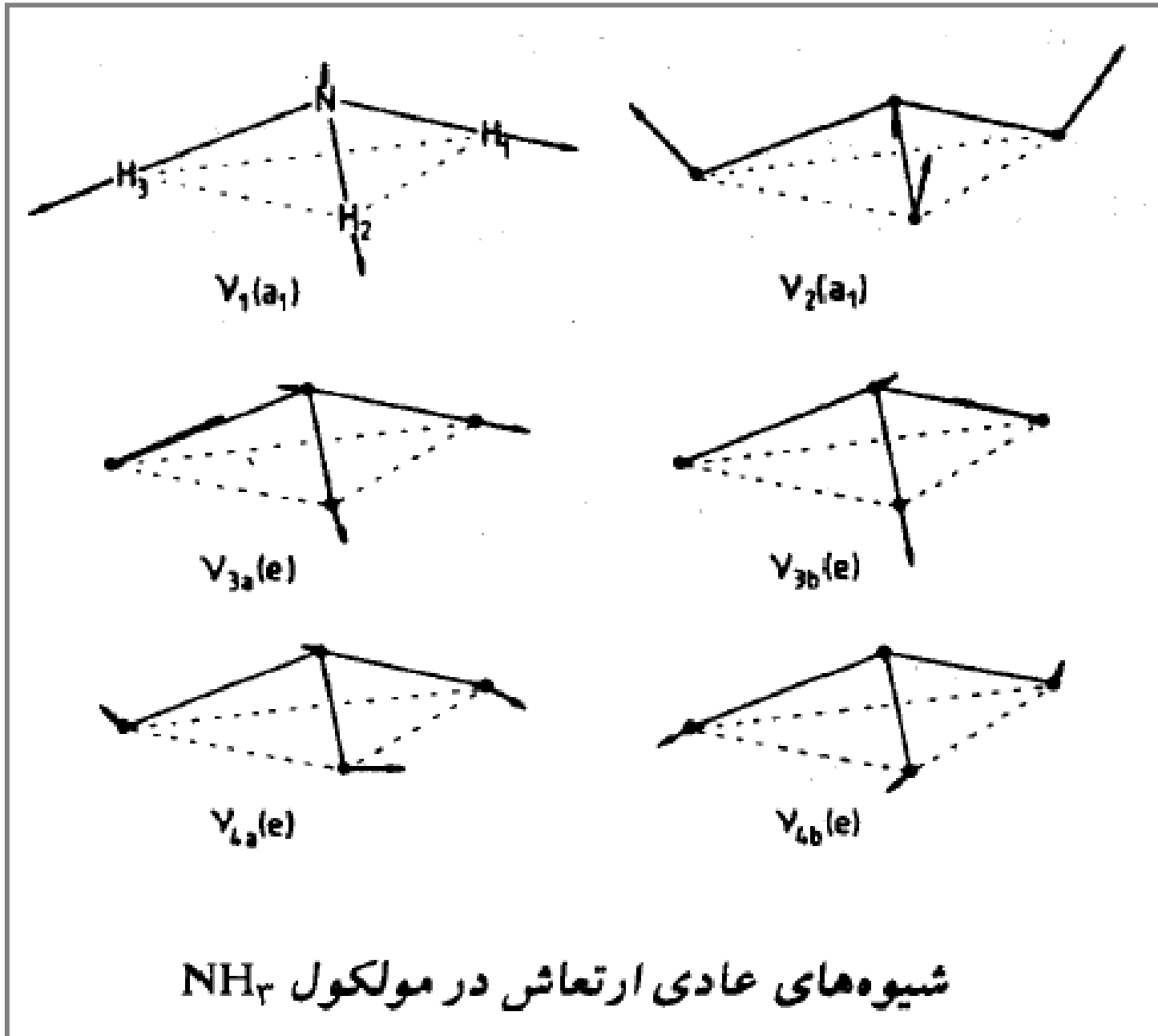
مدل گوی - و - فنر در  $H_2O$ .

یک شیوه عادی<sup>۱</sup> ارتعاش حرکتی است که در آن تمام هسته‌ها دارای حرکت هماهنگ ساده حول مواضع تعادلی خود هستند





شیوه‌های عادی ارتعاش در مولکول  $H_2O$





مقادیر ترم ارتعاشی  $G(v_i)$  مربوط به هر ارتعاش  $i$  تک حالتی

$$G(v_i) = \omega_i \left( v_i + \frac{1}{\gamma} \right)$$

Dr.A.Albani

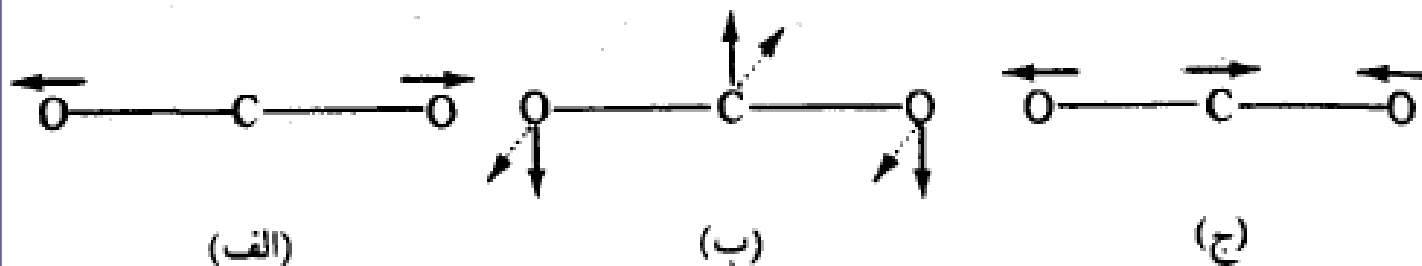
برای ارتعاشی که درجه چند حالتی آن  $d_i$  است

$$G(v_i) = \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{\gamma} \right)$$

ترم ارتعاشی کل یک مولکول برابر است با مجموع ترمهای ارتعاشی مربوط به ارتعاشات تک حالتی و ترمهای ارتعاشی مربوط به ارتعاشات چند حالتی

برای یک مولکول سه اتمی

$$G(v_1, v_2, v_3) = \omega_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left( v_2 + \frac{d_2}{2} \right) + \omega_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right)$$



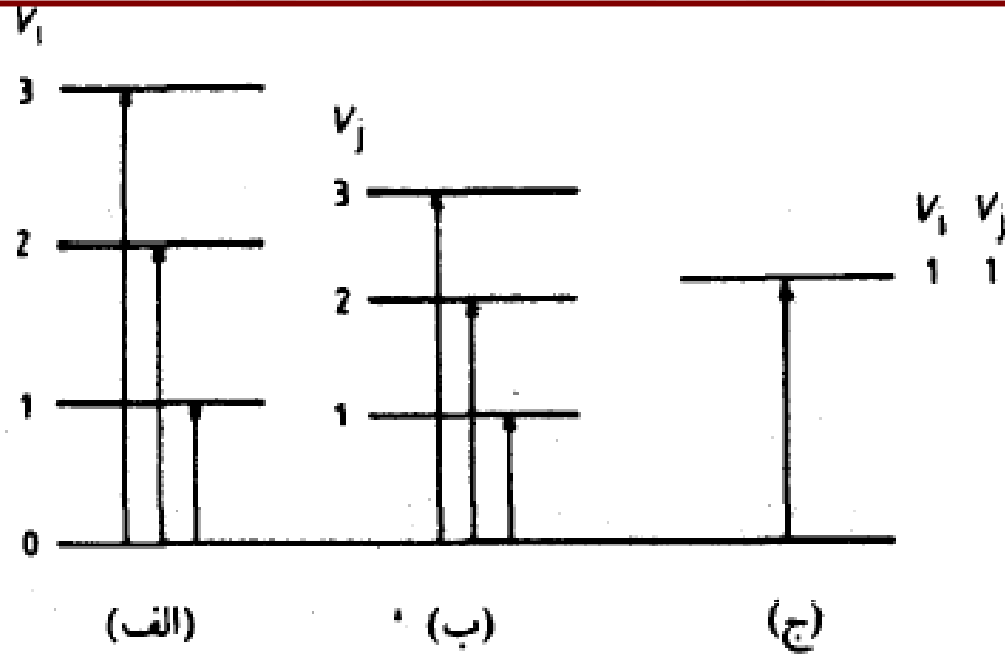
شیوه‌های عادی ارتعاش در مولکول  $\text{CO}_2$



$$\Delta v_i = \pm 1$$

قاعده انتخاب عمومی برای جهشهای مادون قرمز و رامان هر ارتعاش هماهنگ

اگر ناهماهنگی به حساب آید،  $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$  نیز مجاز خواهند بود



جهشهای اصلی و فرعی (الف و ب)، و ترکیبی (ج)، مستلزم ارتعاشات  $v_i$  و  $v_j$

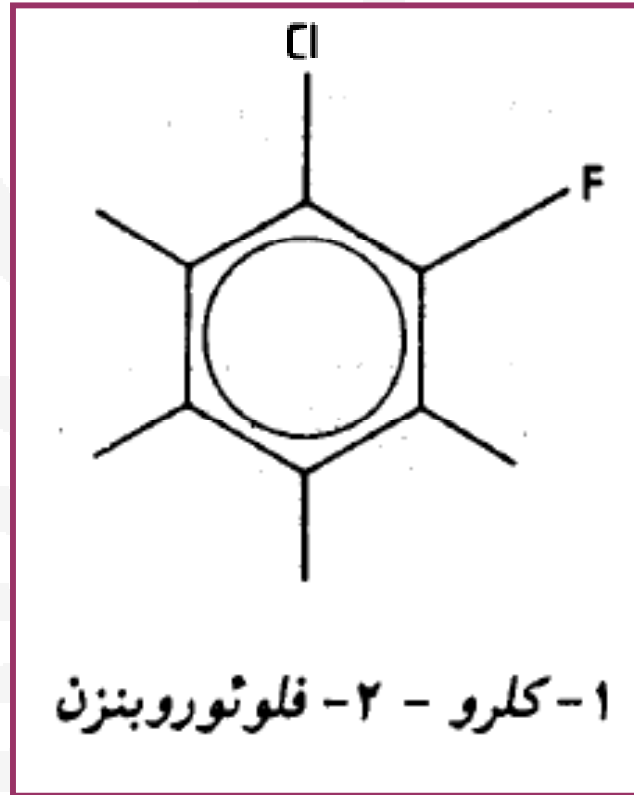


عدد موجی جهش مورد مولکول سه اتمی

$$\nu = G(v_1' \text{ و } v_2' \text{ و } v_3') - G(v_1'' \text{ و } v_2'' \text{ و } v_3'')$$

$$= (v_1' - v_1'') \omega_1 + (v_2' - v_2'') \omega_2 + (v_3' - v_3'') \omega_3$$

$$= \Delta v_1 \omega_1 + \Delta v_2 \omega_2 + \Delta v_3 \omega_3$$

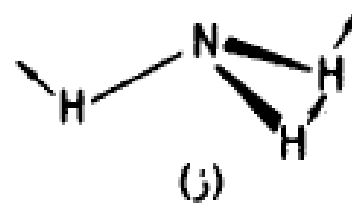
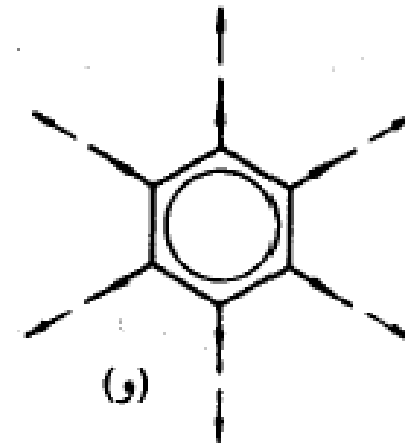
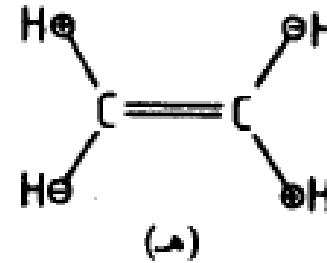
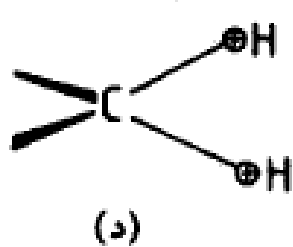
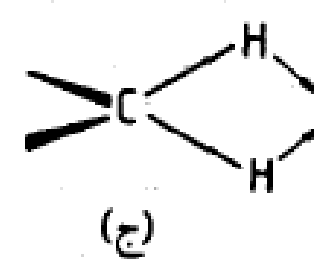
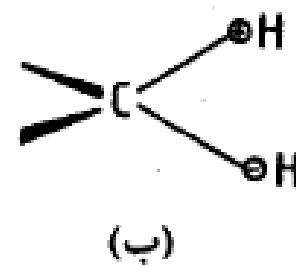
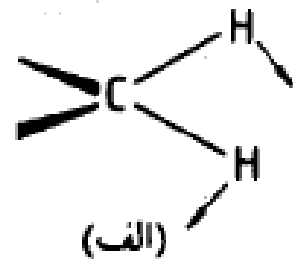


در هر، سی ارتعاش عادی این مولکول، ممان دو قطبی و دامنه ممان دو قطبی القائی تغییر می کند





Rock	تکانه‌ای
Twist	رقاصیکی
Scissors	قیچی وار
Wag	جنبانه‌ای
Torsion	پیچشی
Ring breathing	تنفسی حلقه
Inversion	وارونگی



نمایش ارتعاشات (الف) تکانه‌ای، (ب) رقاصکی، (ج) قیچی وار، و  
 (د) جنبانه‌ای، در گروه  $\text{CH}_2$ . همچنین ارتعاش پیچشی در اتیلن (ه)،  
 ارتعاش تنفسی حلقه در بنزن (و)، و ارتعاش وارونگی، یا چتری، در آمونیاک (ز)



## قاعده انتخاب ارتعاشی

قویترین نوارها معمولاً آنهایی هستند که با قاعده انتخاب  $\Delta v_i = \pm 1$  مطابقت دارند

پر شدت‌ترین جهشهای جذبی، آنهایی هستند که از تراز پایه  $(0, 0, \dots, 0)$  به ترازهای اصلی  $(1, 0, \dots, 0)$ ،  $(0, 1, \dots, 0)$ ،  $(0, 0, \dots, 1)$ ، ... رخ می‌دهند

در مورد یک مولکول سه اتمی خطی تعداد  $4 = (3N - 5)$  شیوه ارتعاشی وجود دارد



(الف) شیوه کشتی متقارن  $\nu_1$

(ب) شیوه تغییر شکلی یا خمشی  $\nu_2$

(ج) شیوه کشتی پاد متقارن  $\nu_3$

در بین شیوه‌های ارتعاشی یک مولکول، آن شیوه‌هایی  
منجر به نوارهای مادون قرمز می‌شوند، که باعث تغییر  
در ممان دو قطبی مولکول در طول ارتعاش شوند



در مورد ارتعاش کششی متقارن (الف) نوار مادون قرمز انتظار نمی رود

ارتعاش کششی پاد متقارن (ج) مولکول در مادون قرمز فعال است

در مورد یک مولکول سه اتمی خمیده، نظیر  $H_2O$   
در هر سه شیوه  $\nu_1$ ،  $\nu_2$  و  $\nu_3$ ، همان دو قطبی تغییر می کند



جهشها در هر شیوه ارتعاشی را به  $N_{v_i}$  نشان می دهند

جهشهای اصلی در مولکول آب به  $1^1$ ،  $2^1$ ، و  $3^1$  نشان داده می شوند

طیف سنجی ارتعاش - چرخش مولکولهای چند اتمی ساده در فاز گاز

شکل و شدت شاخه های  $P$ ،  $Q$ ، و  $R$  به این عوامل بستگی دارد.



(الف) این که تغییر ممان دو قطبی الکتریکی به موازات یا عمود بر محور تقارن انجام می‌گیرد

(ب) میزان تغییر ممان دو قطبی الکتریکی در طول ارتعاش

(ج) مقادیر نسبی سه ممان اینرسی اصلی

دو قطبی الکتریکی در راستای موازی با محور تقارن ارتعاش موازی نشانه  $||$

تغییر در ممان دو قطبی در راستای عمود بر محور تقارن باشد ارتعاش عمودی نشانه  $\perp$



## طیفهای مادون قرمز مولکولهای خطی

مقادیر ترم چرخشی یک چرخنده خطی صلب  $F_v(J) = B_v J(J+1)$  و  $J = 0, 1, 2, \dots$

مقادیر ترم ارتعاشی شیوه  $i$ ام هر ارتعاش از نوع هماهنگ ساده

$$G(v_i) = \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{4} \right) \text{ و } v_i = 0, 1, 2, \dots$$

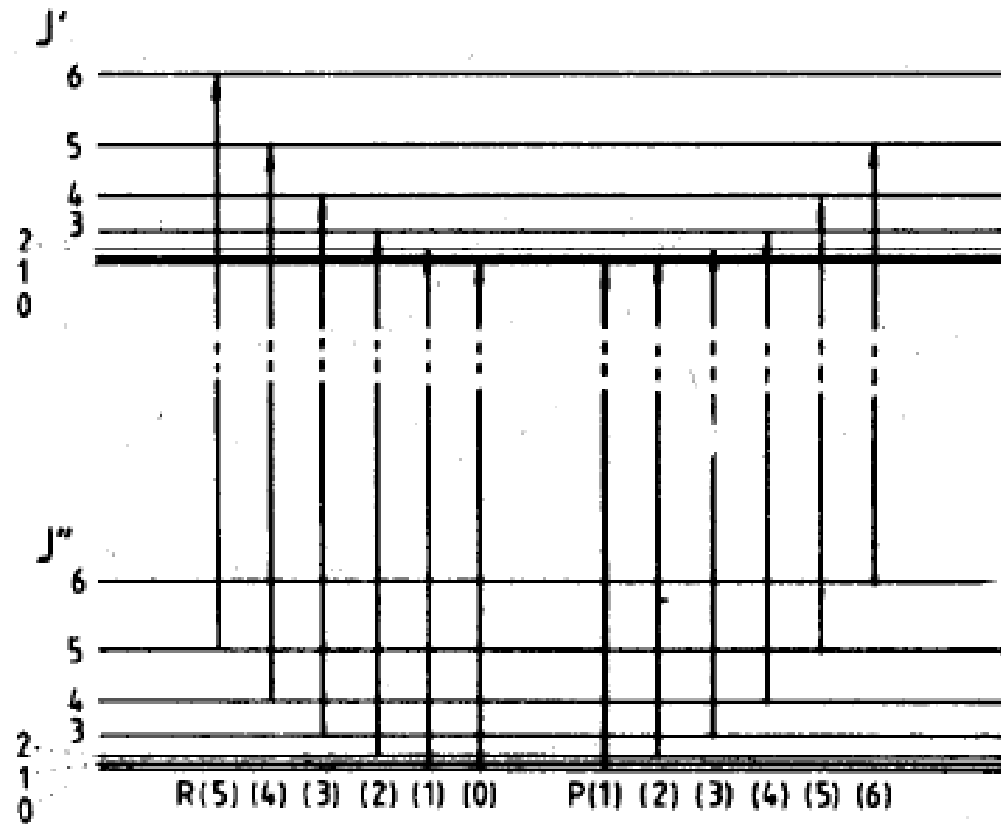
مولکولهای خطی متقارن می توانند طیفهای چرخش - ارتعاش ارائه دهند، حتی اگر فاقد ممان دو قطبی دائمی باشند





$$S = \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1)$$

مقادیر ترم کل چرخش - ارتعاش



ترازهای انرژی چرخشی دو حالت ارتعاشی و جهشهای ارتعاش - چرخش که منجر به شاخه های P و R در نوار جذبی می شوند.



## قواعد انتخاب نوارهای موازی

$$\Delta J = \pm 1, \Delta v = \pm 1$$

محل خطوط جهشهای چرخش - ارتعاش

$$[R(J)] = \bar{\nu}_0 + (B_v + B_v'')(J+1) + (B_v - B_v'')(J+1)^2, J = 0, 1, 2, \dots$$

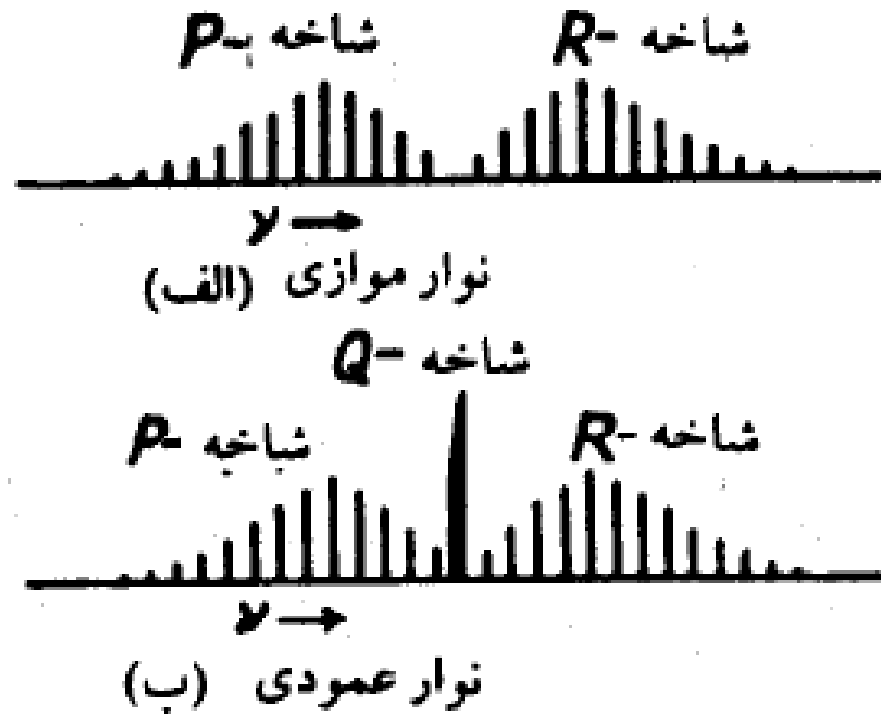
$$\bar{\nu}[P(J)] = \bar{\nu}_0 - (B_v + B_v'') J + (B_v - B_v'') J^2, J = 0, 1, 2, 3, \dots$$



خطوط شاخه‌های P و R

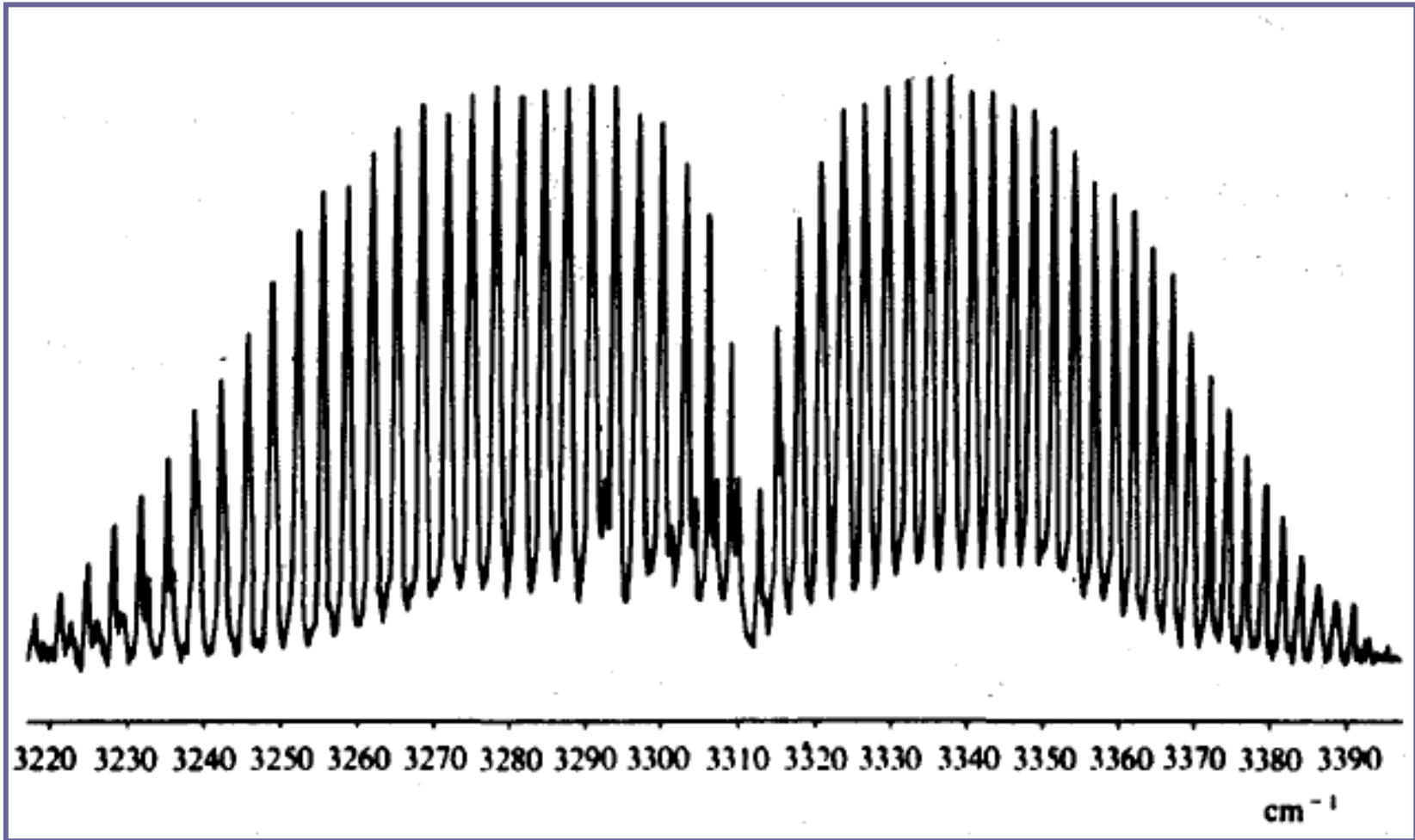
$$\bar{v} = \bar{v}_0 + (B_V + B_{V''})m + (B_V - B_{V''})m^T$$

$m = -J$  ، و برای شاخه P ،  $m = J + 1$  ، R



ساختار چرخشی در نوارهای ارتعاشی یک مولکول خطی: (الف)

یک نوار موازی، (ب) یک نوار عمودی



جذبی مربوط به ارتعاش کششی متقارن مولکول HCN و نمایش خطوط شاخه‌های P و R



برای آن دسته از خطوط شاخه‌های P و R که مقدار J یکسان دارند

$$\bar{\nu} = [R(J'')] - \bar{\nu}[P(J'')] = 2B_v(2J'' + 1)$$

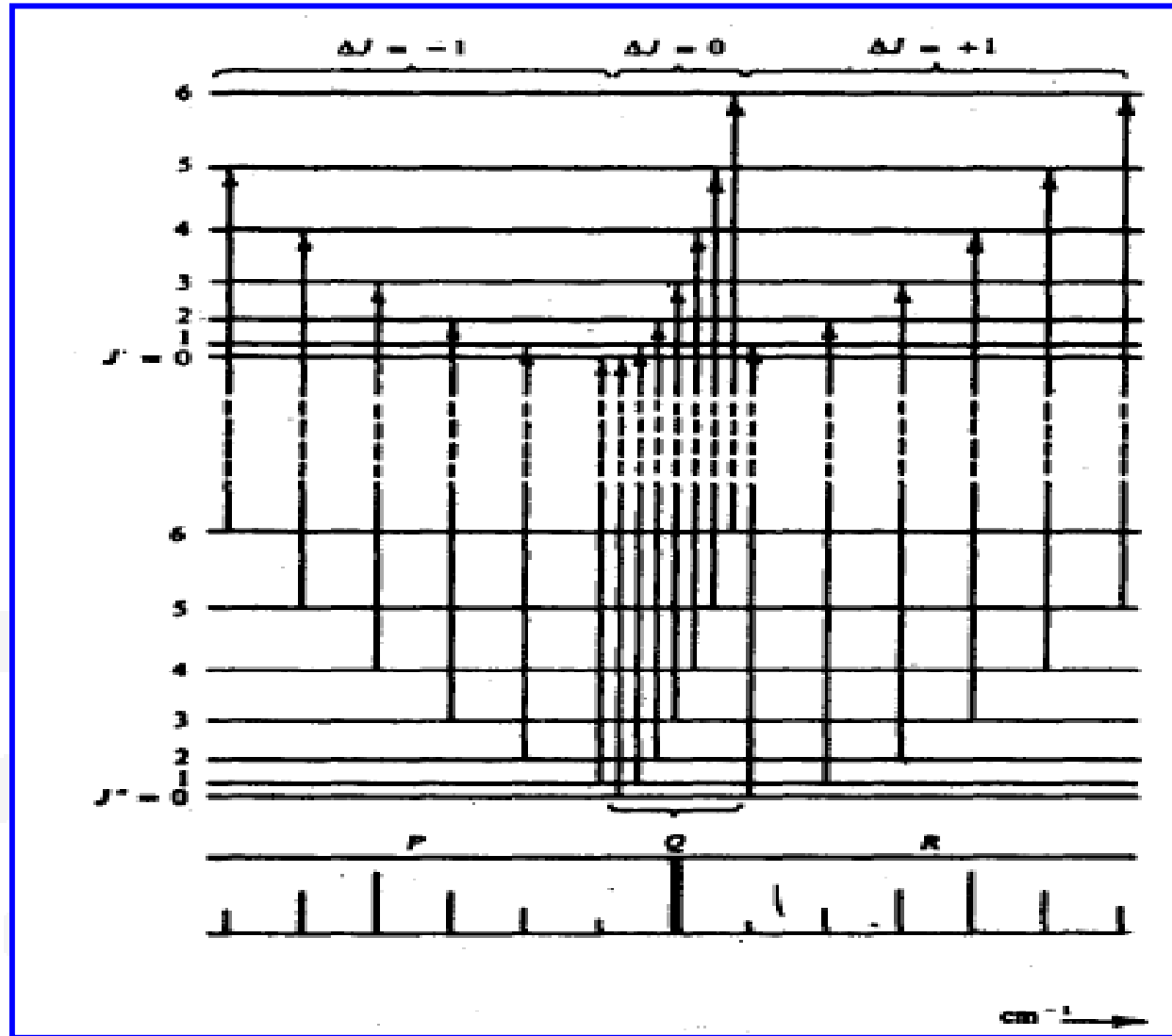
$$\bar{\nu}[R(J''-1)] - \bar{\nu}[P(J''+1)] = 2B_v''(2J'' + 1)$$

مقادیر مختلف  $B_v$  برای حالت‌های پایه و برانگیخته یک مولکول خطی سه اتمی

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left( \nu_i + \frac{d_i}{4} \right)$$

نوارهای عمودی قواعد انتخاب جهش‌های چرخش - ارتعاش

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$$

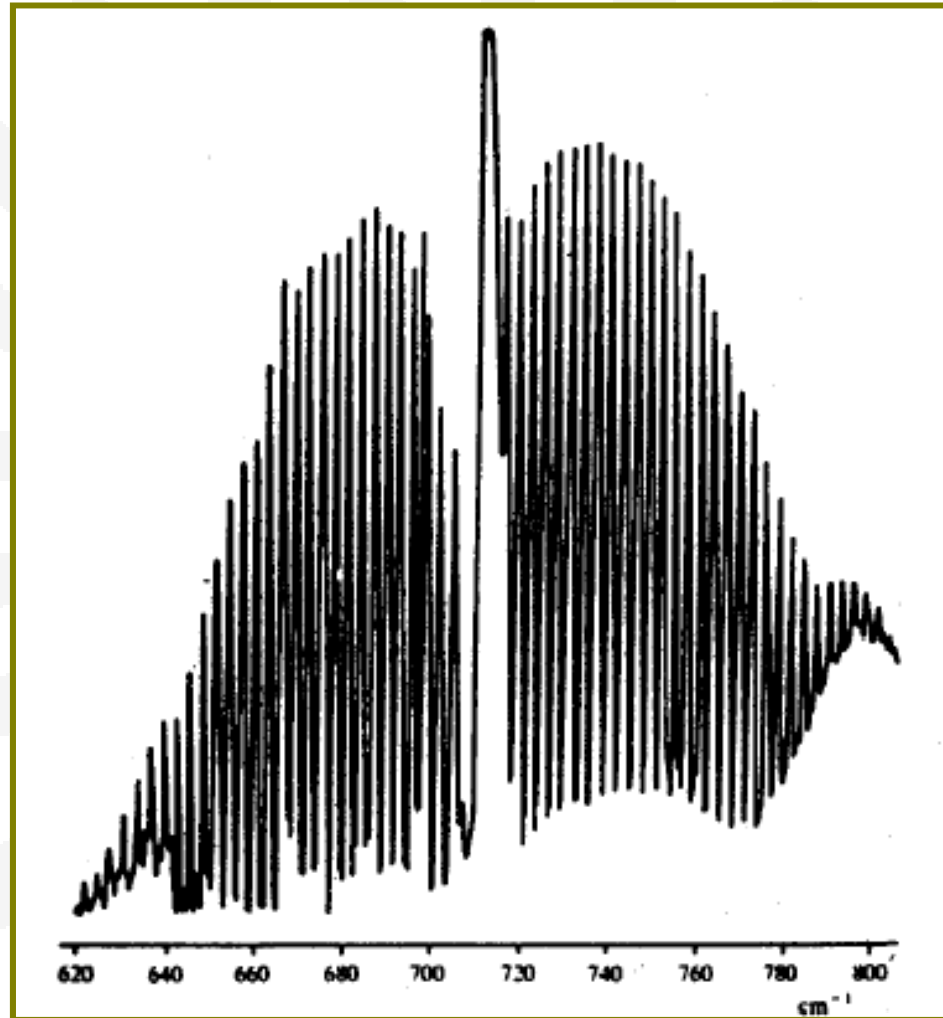


ترازهای انرژی چرخشی دو حالت ارتعاشی و جهشهایی که منجر به شاخه های P، Q، و R در نوار جذبی می شوند



خطوط جهشهای  $\Delta J=0$  که با شاخه Q تطبیق دارند

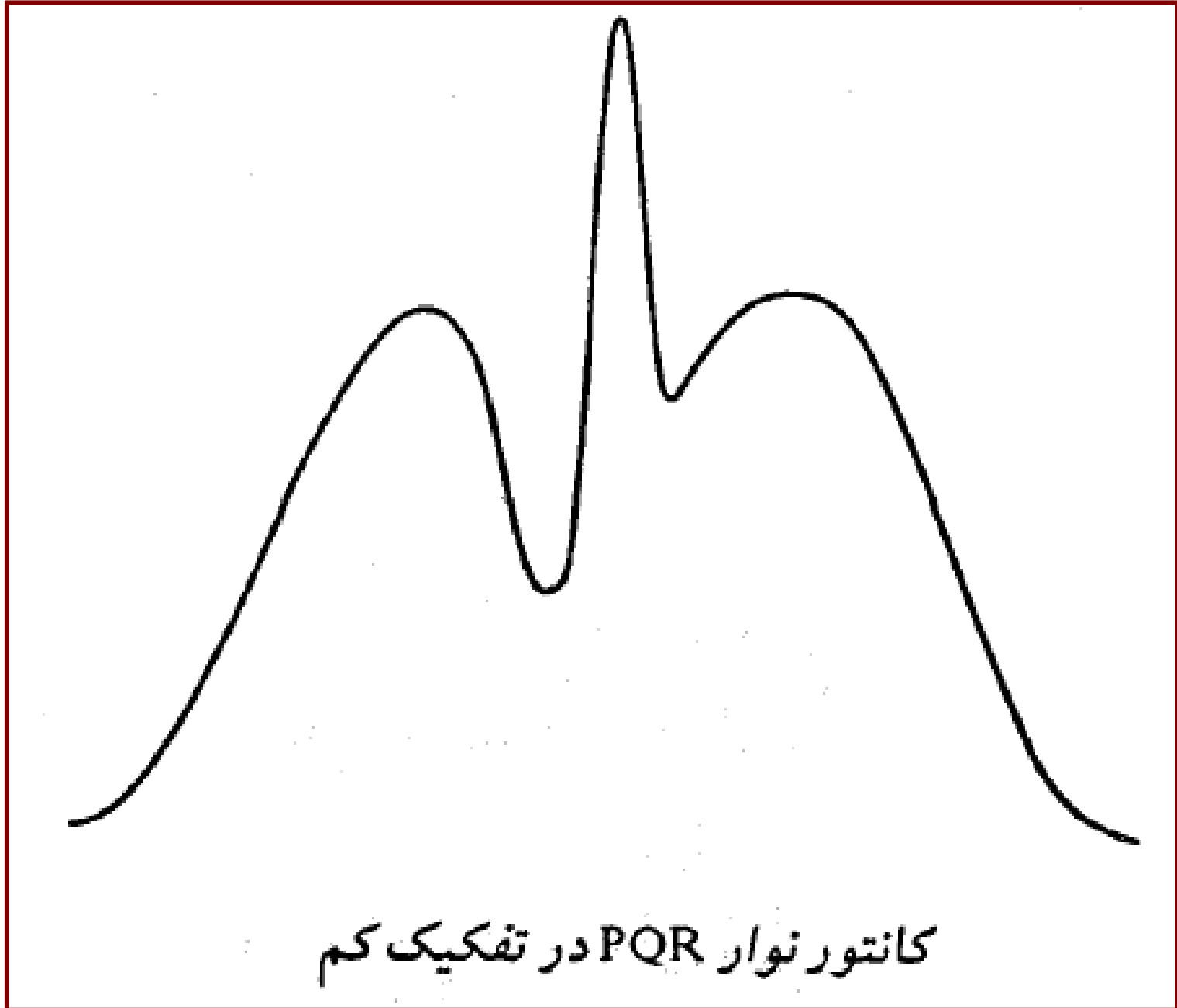
$$\bar{\nu} [Q(J)] = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} - B_{v''}) J + (B_{v'} - B_{v''}) J^2$$



نوار شیوه خمشی مولکول HCN و نمایش ساختار PQR آن

دکتر علیرضا اکبری ( دانشگاه پیام نور - مشهد )





دکتر علیرضا اکبری ( دانشگاه پیام نور - مشهد )

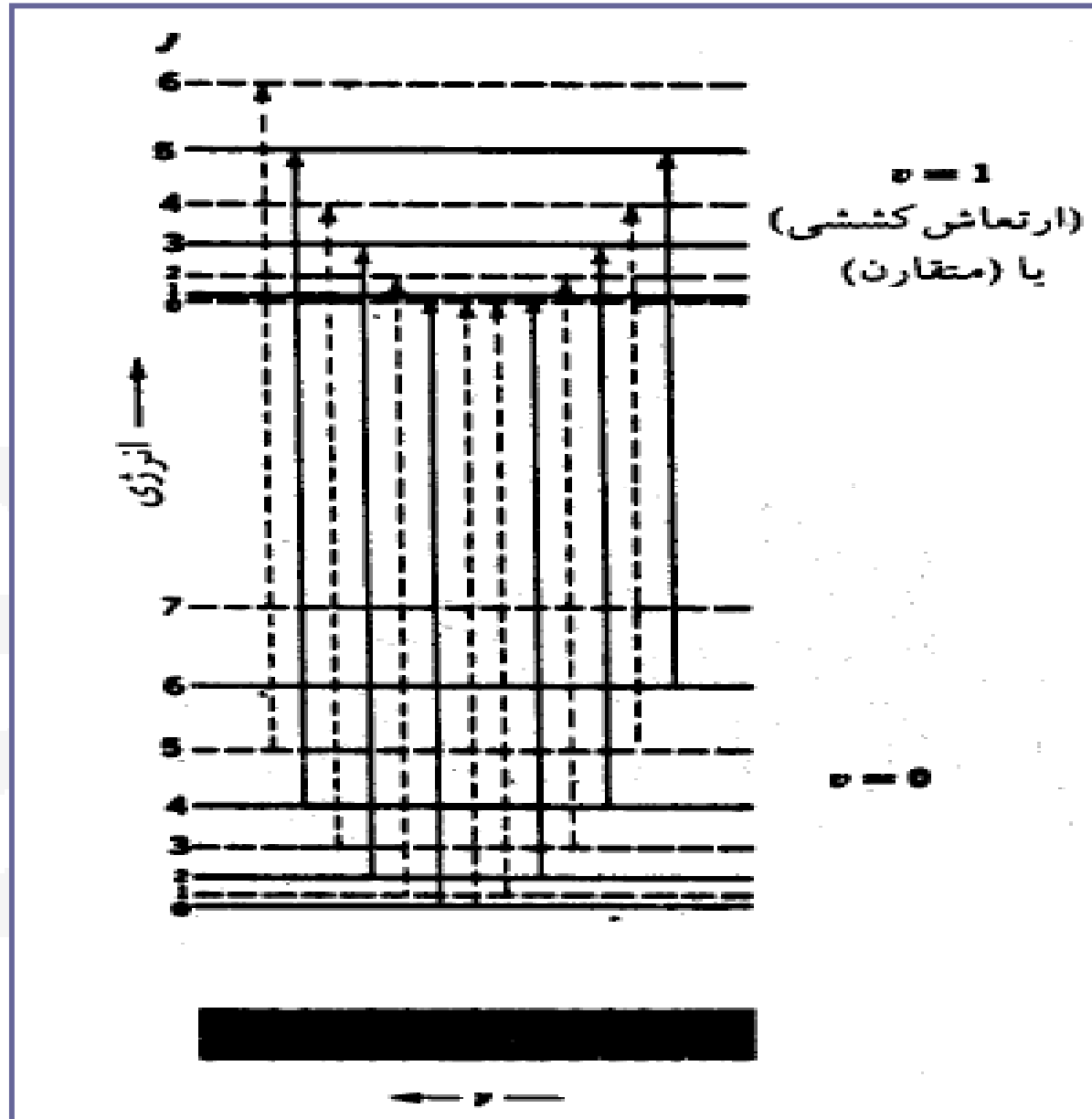


## اثر اسپین هسته‌ای

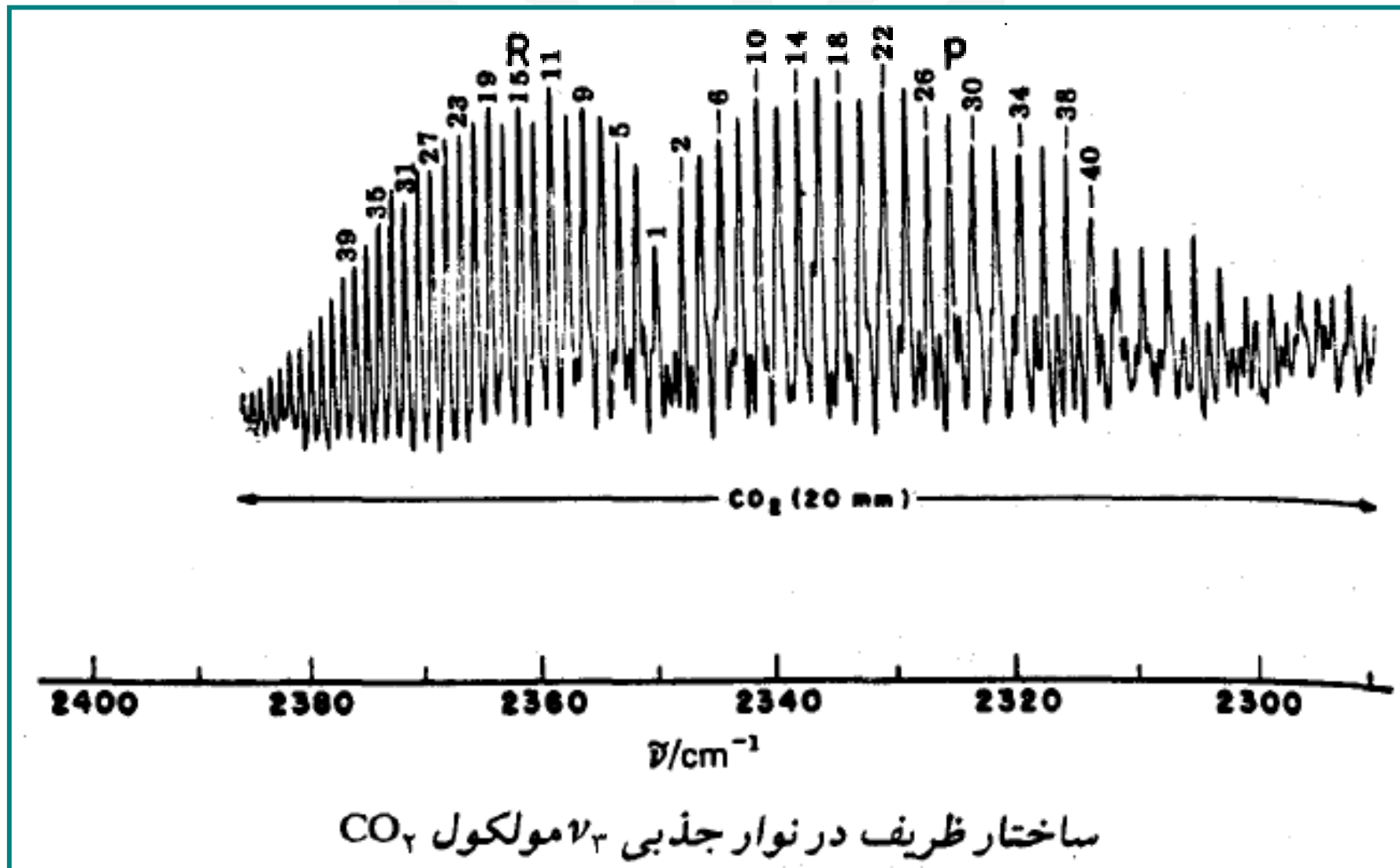
اسپین هسته‌ای باعث کاهش وزن آماری بعضی از ترازهای چرخشی یا فقدان بعضی از این ترازها می‌شود

در مولکول  $\text{CO}_2$  خطوط شاخه‌های P و R بطور تناوبی فاقد شدت می‌باشند

فاصله خطوط ۴B



دیاگرام ترازهای انرژی و جهشهای چرخش - ارتعاش در مولکولی مثل  $CO_2$

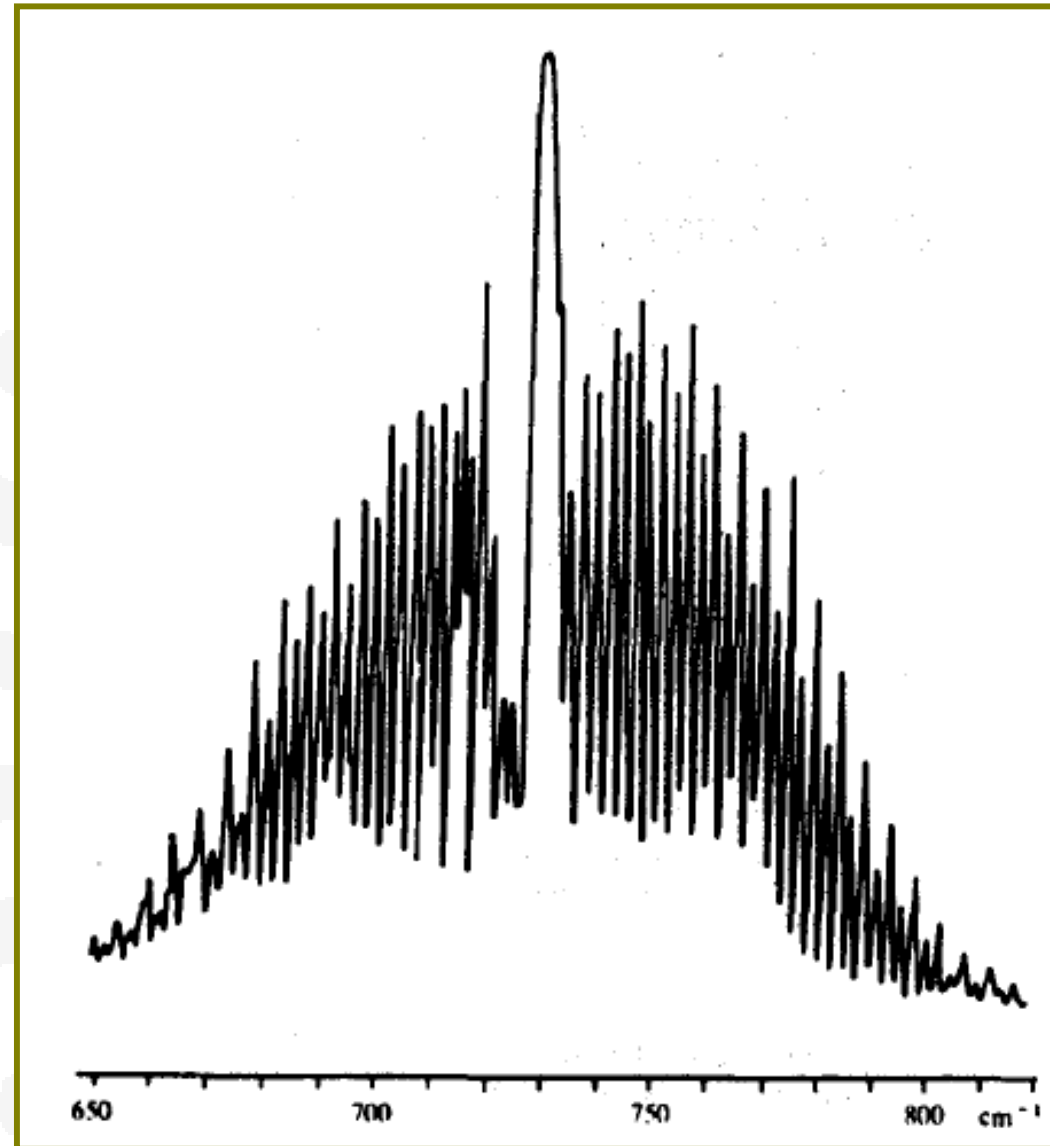




## مولکول استیلن

جمعیت ترازهای با  $L$  فرد در حالت پایه، سه برابر  
جمعیت ترازهای با  $L$  زوج است، و این موضوع  
باعث تناوبی بودن شدت خطوط شاخه‌های  
 $P$  و  $R$  می‌شود

تناوبی نبودن شدت در نوارهای اصلی مولکول  $N_2O$ ، نشان می‌دهد که فاقد مرکز تقارن است



نوار شیوه خمشی استیلن  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  . در این نوار،  
شدت خطوط شاخه‌های P و R تناوبی است

دکتر علیرضا اکبری ( دانشگاه پیام نور - مشهد )



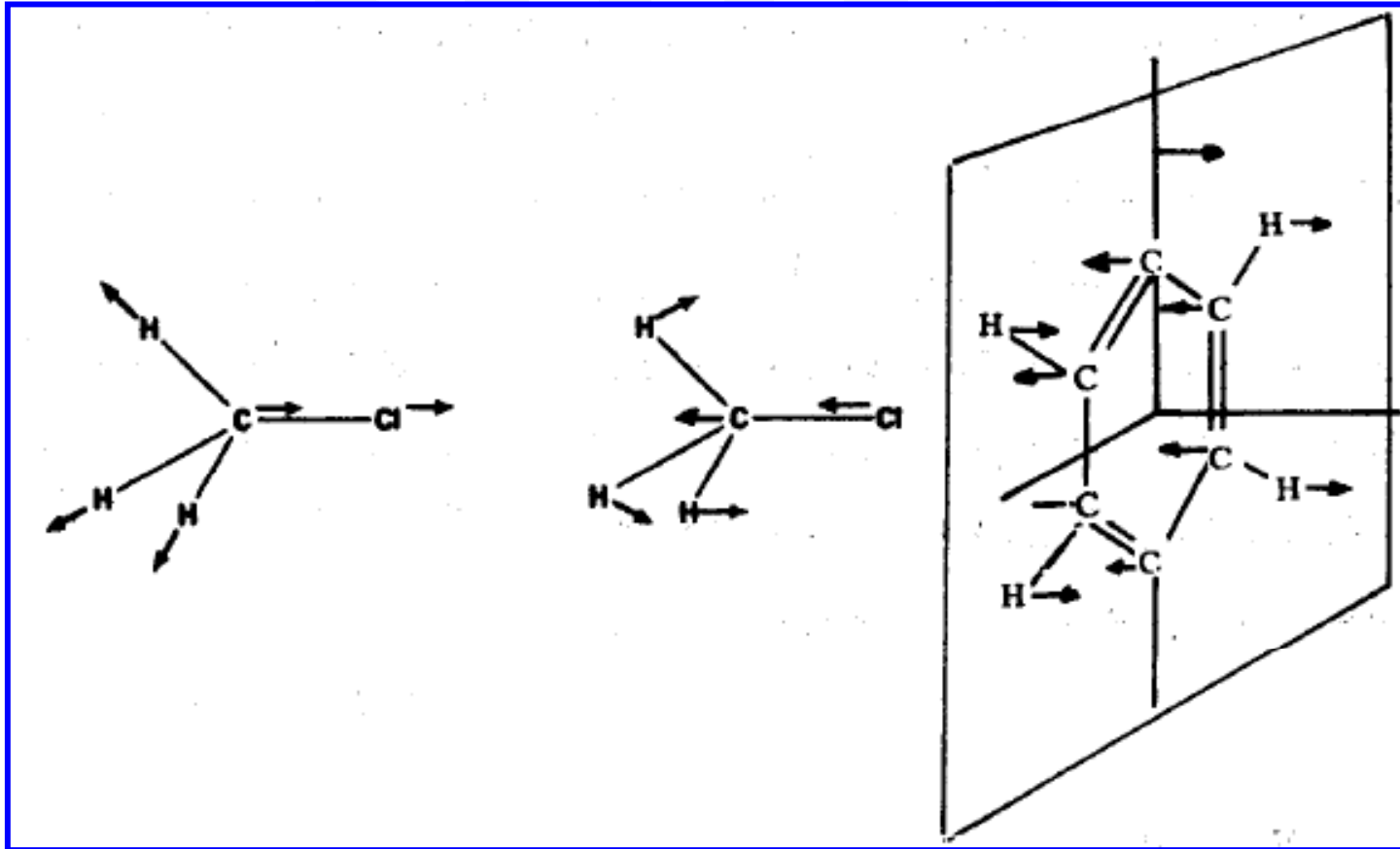
تعیین ممان اینرسی با استفاده از ماکسیممهای نوار

فاصله بین ماکسیممها

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}[R(J_{\max})] - \bar{\nu}[P(J_{\max})] = \left( \frac{\Lambda kTB}{hc} \right)^{\frac{1}{2}} + \nu B$$

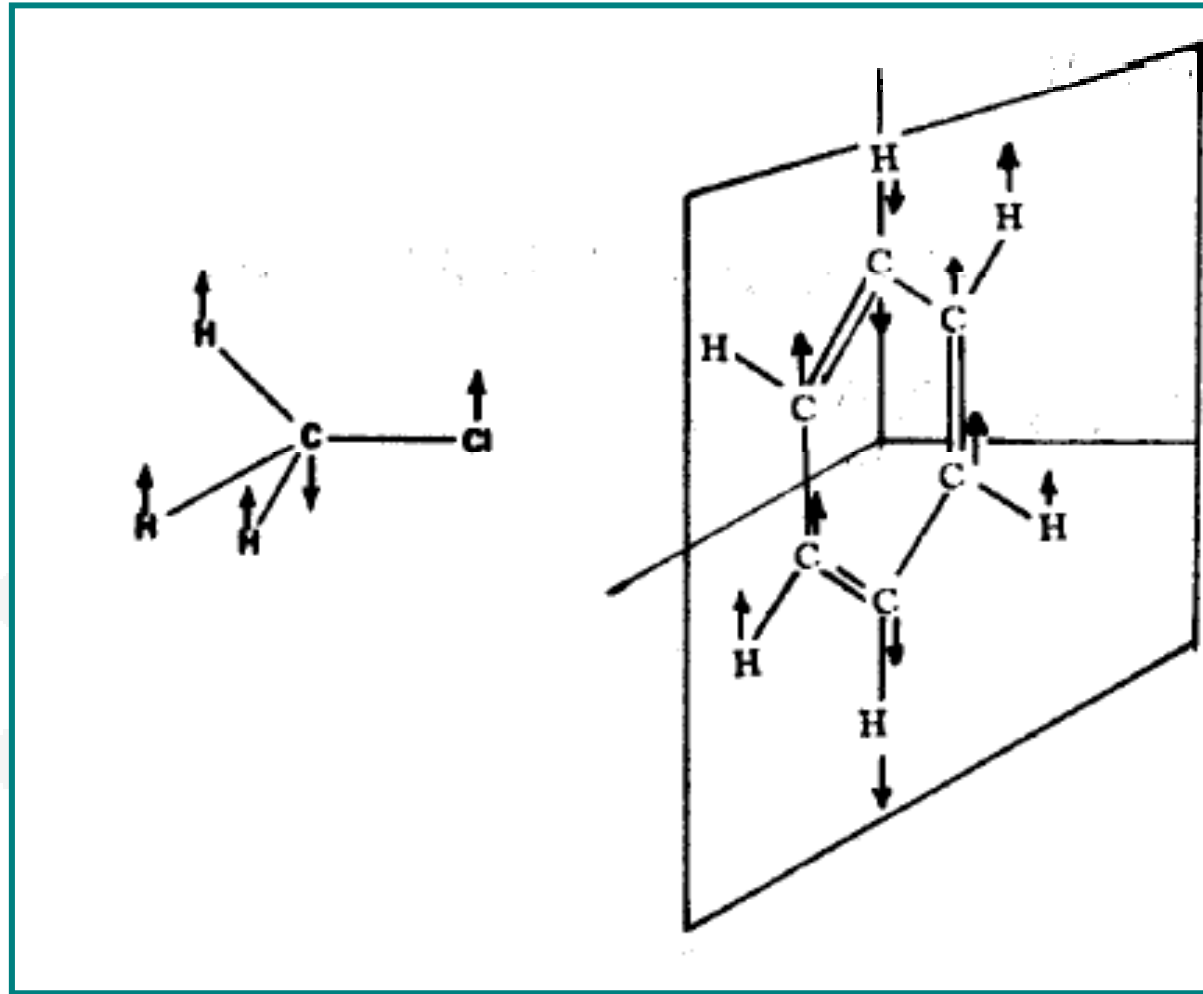
$$\Delta\bar{\nu} \approx \left( \frac{\Lambda kTB}{hc} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{و} \quad B \approx \frac{hc(\Delta\bar{\nu})^2}{\Lambda kT} \quad \text{cm}^{-1}$$

## طیفهای مادون قرمز چرخنده های متقارن



ارتعاشات مولکولهای فرفرهای متقارن که منجر به نوارهای جذبی موازی، می شوند





نوارهای جذبی عمودی می‌شوند



مقادیر ترم کل چرخش - ارتعاش

$$S = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

$$J = 0, 1, 2, \dots; K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

قواعد انتخاب نوارهای موازی

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad K \neq 0$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad K = 0$$

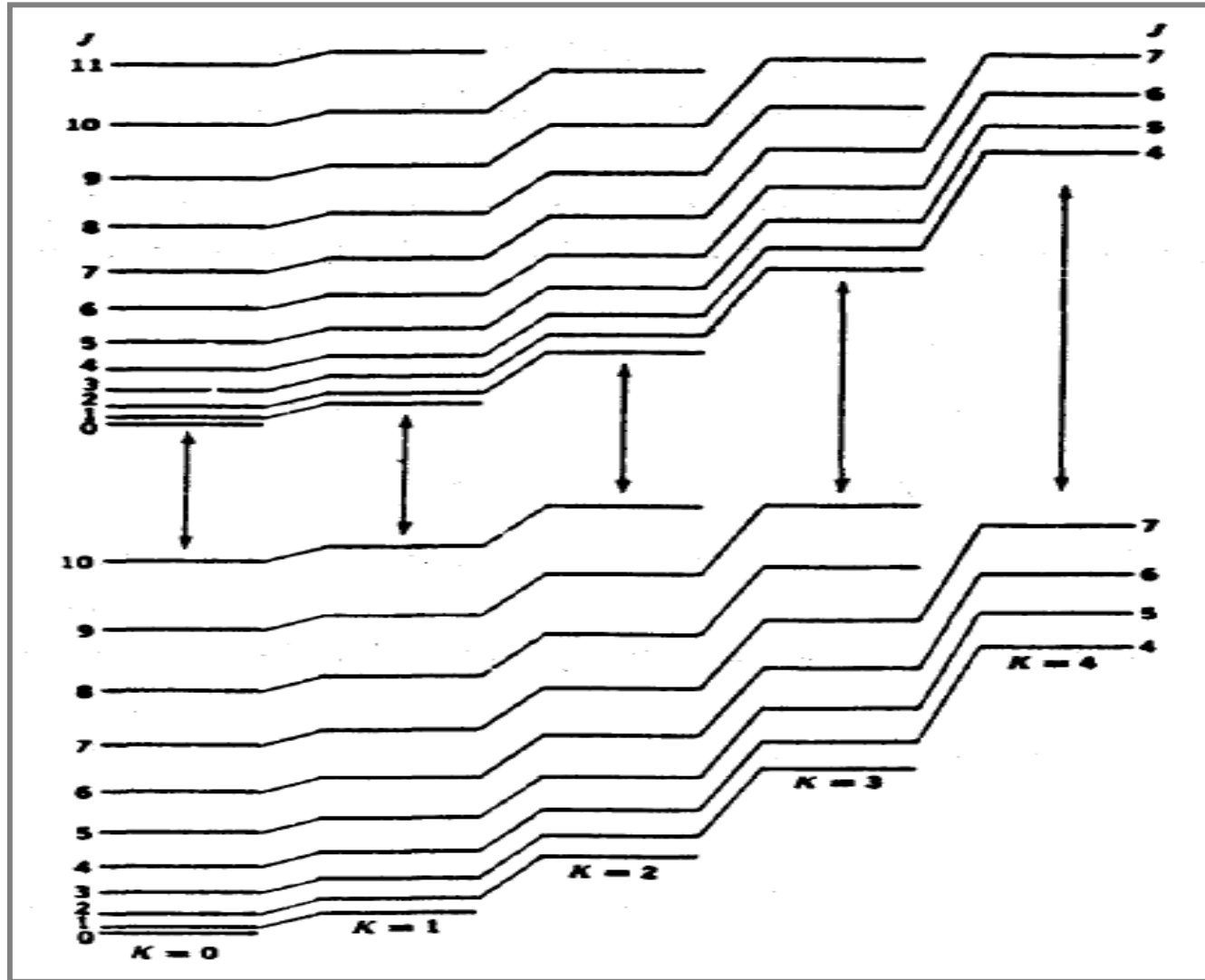


شاخه P:  $K' = K''$  و  $J' = J'' - 1$

$$\vec{v} [P(J)] = \vec{v}_0 - \gamma B J'' \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

شاخه R:  $K' = K''$  و  $J' = J'' - 1$

$$\vec{v} [R(J)] = \vec{v}_0 + \gamma B (J'' + 1) \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

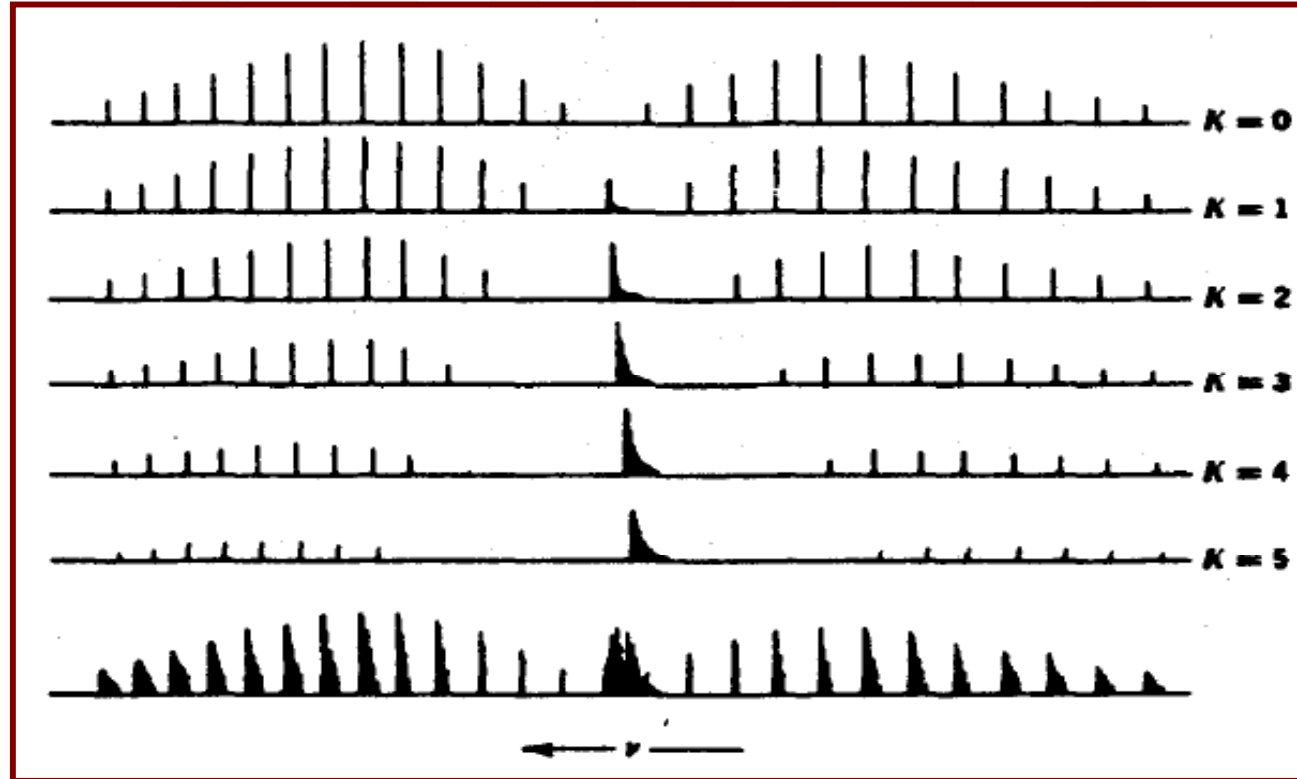


ترازهای انرژی یک مولکول چرخنده متقارن و جهشهایی  
که برای یک نوار موازی مجاز هستند



شاخه Q:  $J' = J''$  و  $K' = K''$

$$\bar{\nu}[Q] = \bar{\nu}_0$$



هر مؤلفه یک نوار موازی نشان دهنده سهمی است که  
هر مجموعه از ترازها با یک  $K$  معین در نوار کل دارند



فاصله بین خطوط در شاخه‌های P و R تقریباً برابر  $2B$  است

از روی نوارهای موازی تنها یک ممان اینرسی  $I_B$  تعیین می‌شود

قواعد انتخاب نوارهای عمودی

$$\Delta v = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = \pm 1$$

شاخه P:  $\Delta J = -1$  یا  $J' = J'' - 1$ ،  $\Delta K = +1$  یا  $K' = K'' + 1$

$$\vec{\nu} [P(J, K)] = \vec{\nu}_0 - 2BJ'' + (A - B)(2K'' + 1)$$

$$\dots, (K'' + 4), (K'' + 3), (K'' + 2) = J'$$



شاخه R:  $\Delta J = +1$  یا  $J' = J'' + 1$ ،  $\Delta K = +1$  یا  $K' = K'' + 1$

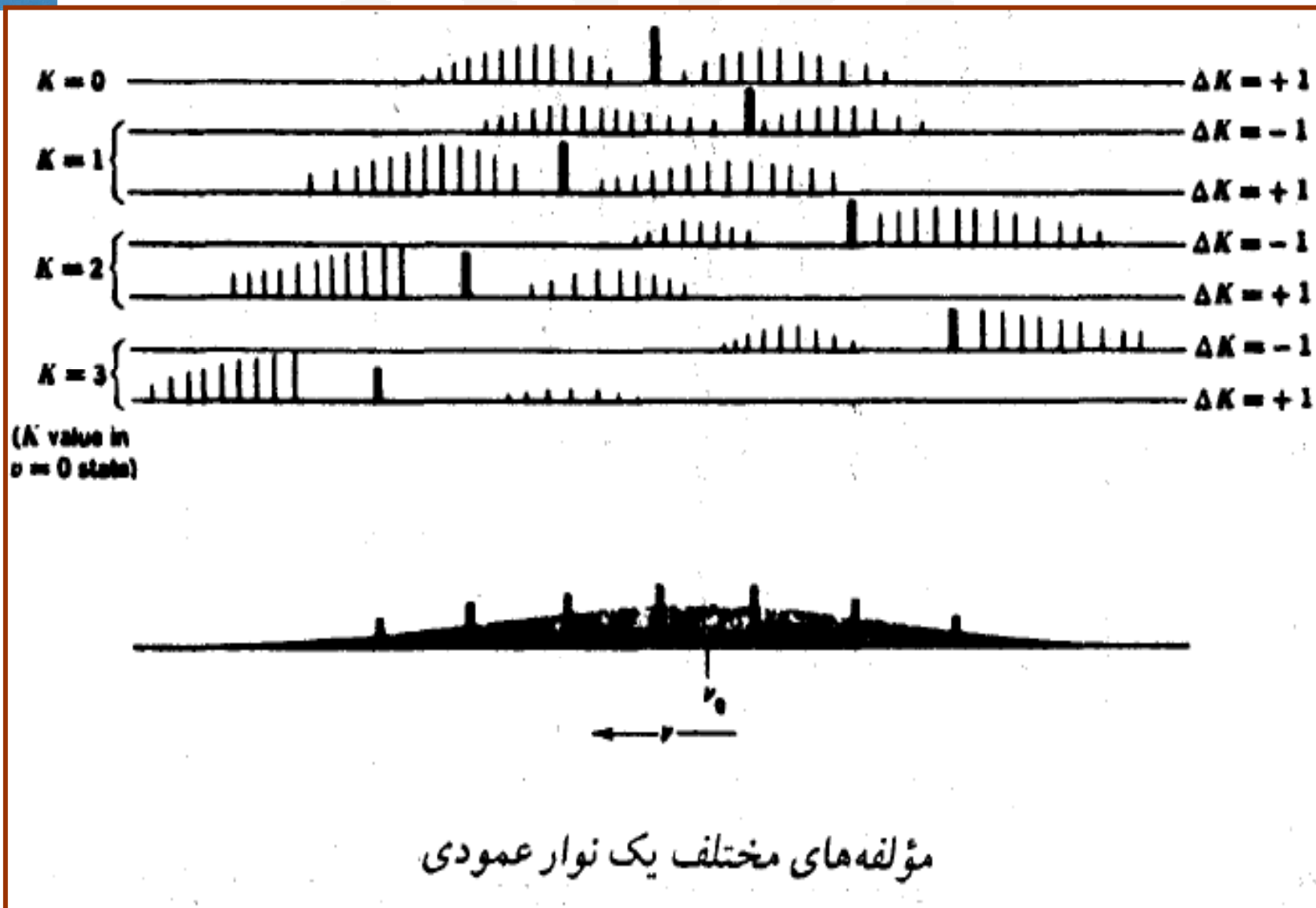
$$\bar{\nu} = [R(J, K)] = \bar{\nu}_0 + 2B(J'' + 1) + (A - B)(2K'' + 1)$$

$$\dots, (K' + 2), (K' + 1), K' = J'$$

Dr.A.Albani

شاخه Q:  $\Delta J = 0$  یا  $J' = J''$ ،  $\Delta K = +1$  یا  $K' = K'' + 1$

$$\bar{\nu} [Q(K)] = \bar{\nu}_0 + (A - B)(2K'' + 1)$$

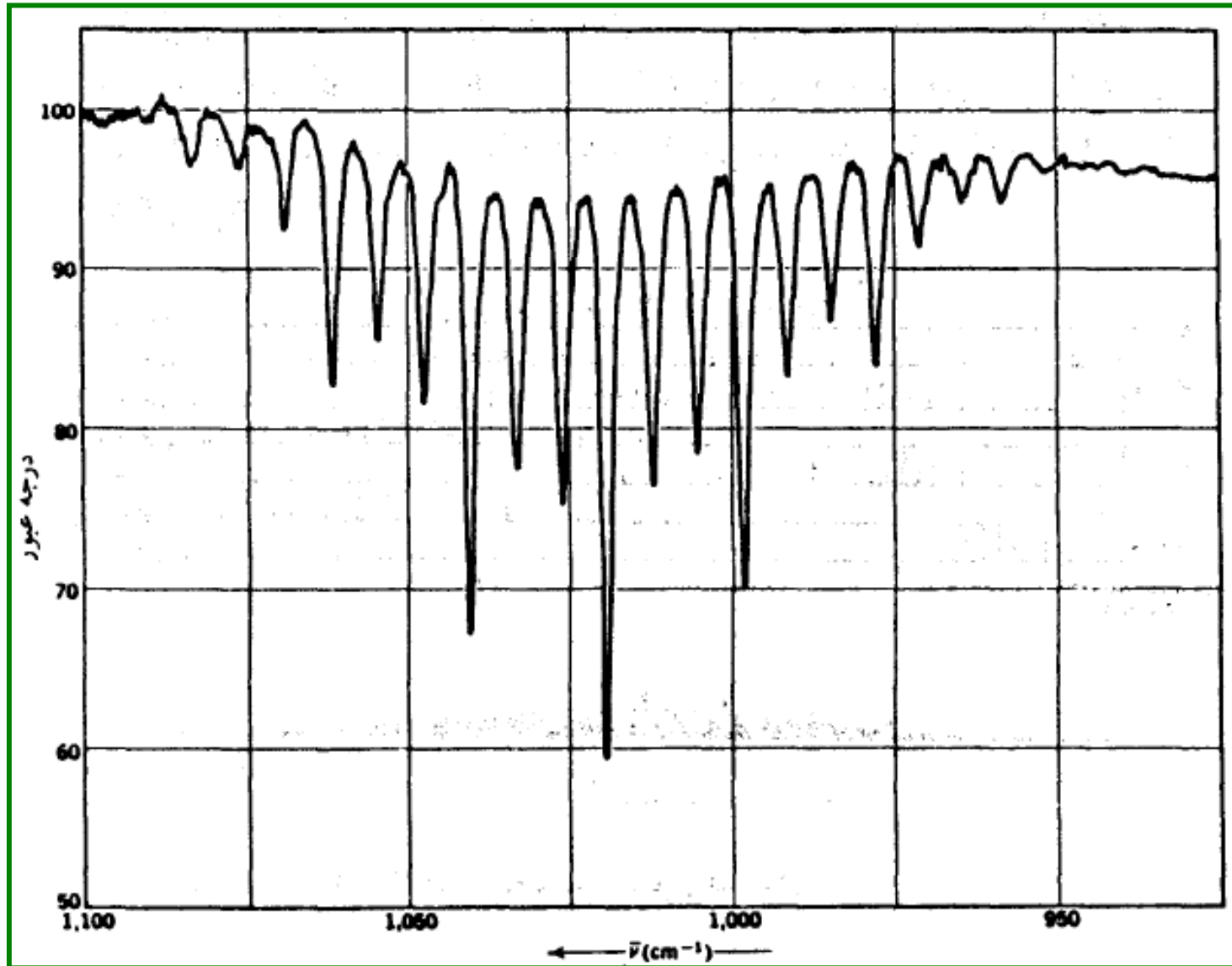






فاصله بین شاخه‌های Q در یک نوار عمودی برابر  $2(A - B)$  می‌باشد

در طیف مولکولهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{C}_2\text{H}_2$  که دارای محور تقارن مرتبه دو هستند، شدت خطوط بطور یک در میان قوی، ضعیف، قوی، قوی ... ظاهر می‌شود

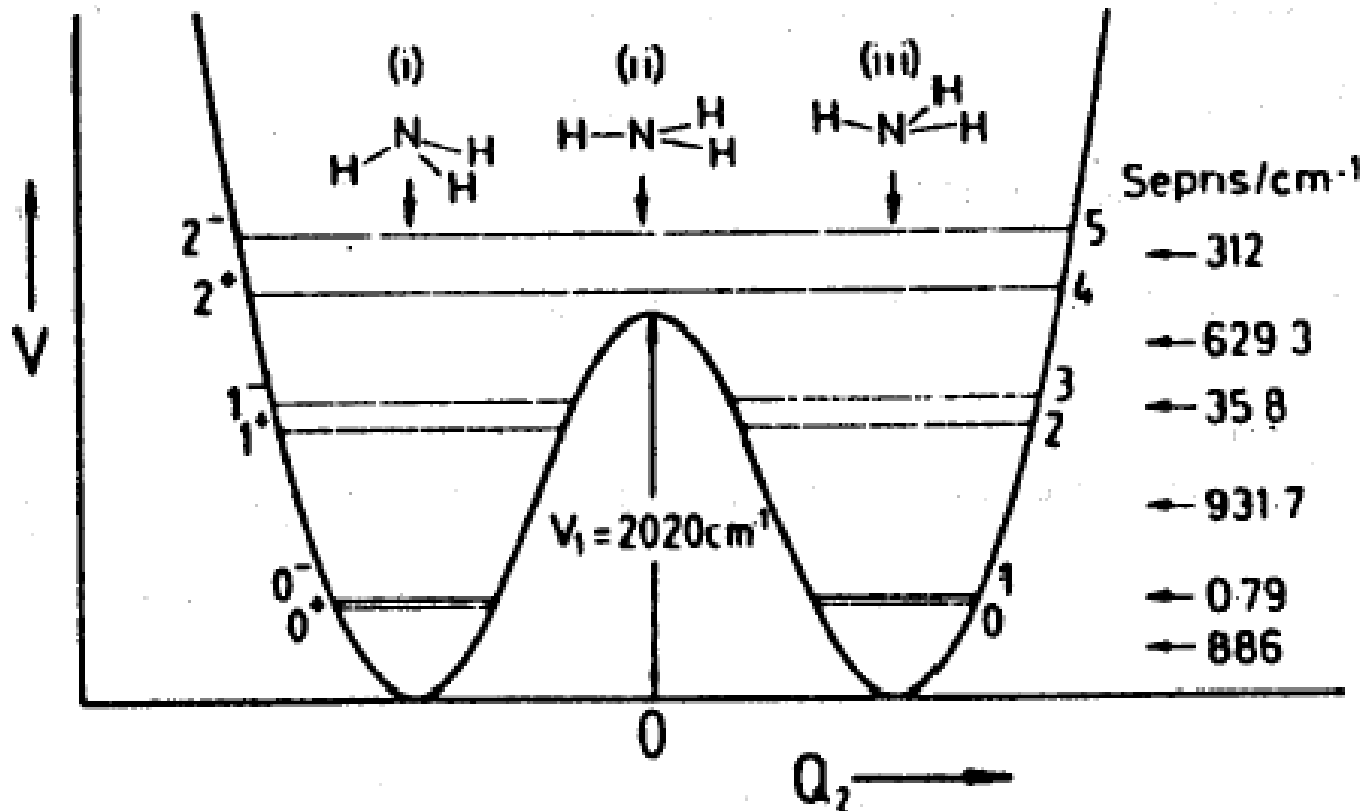


یک نوار عمودی مولکول فرره‌ای متقارن  $\text{CH}_3\text{Cl}$

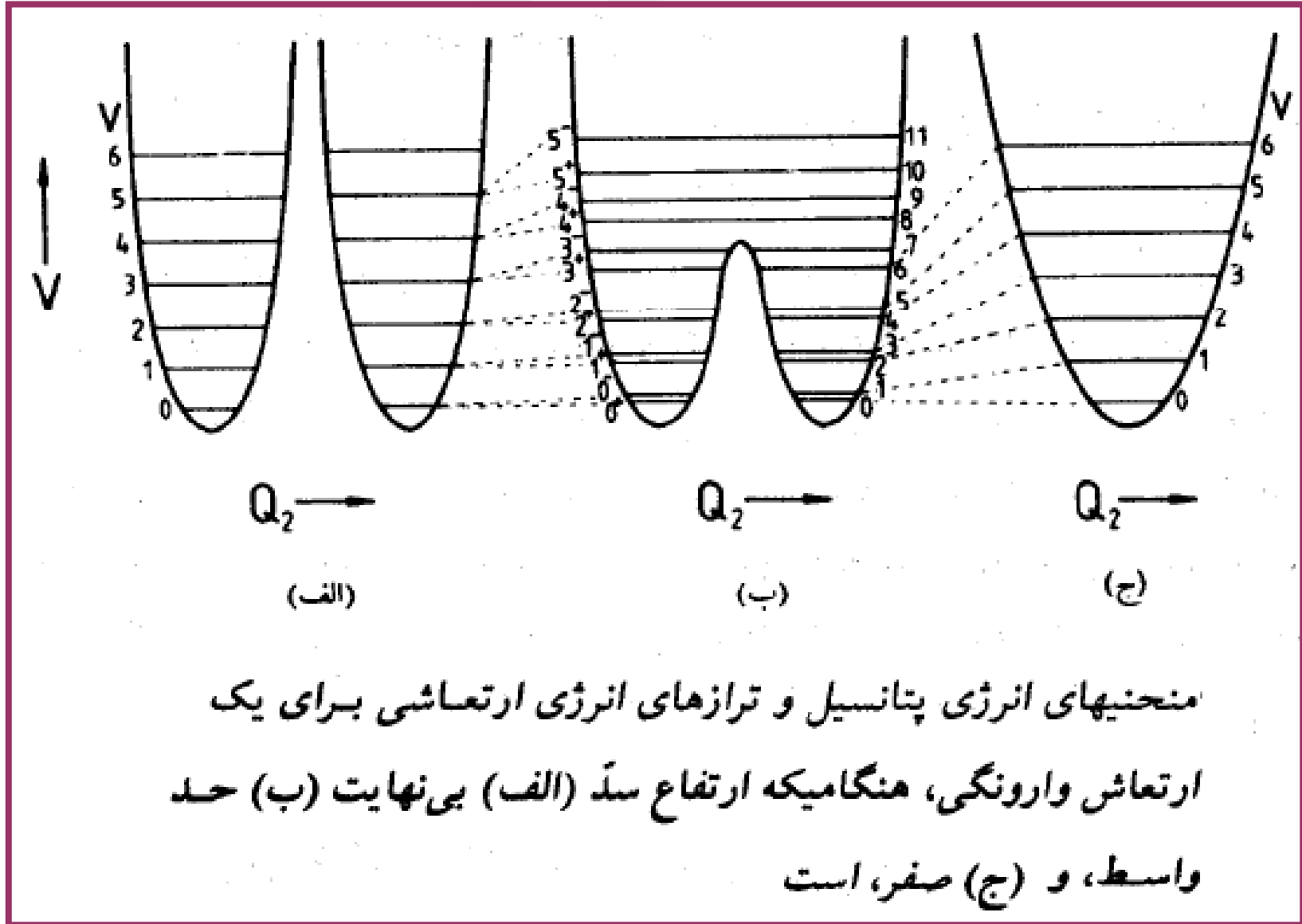
دکتر علیرضا اکبری ( دانشگاه پیام نور - مشهد )

# توابع پتانسیل ارتعاشی با بیش از یک مینیمم

## (الف) ارتعاشات وارونگی



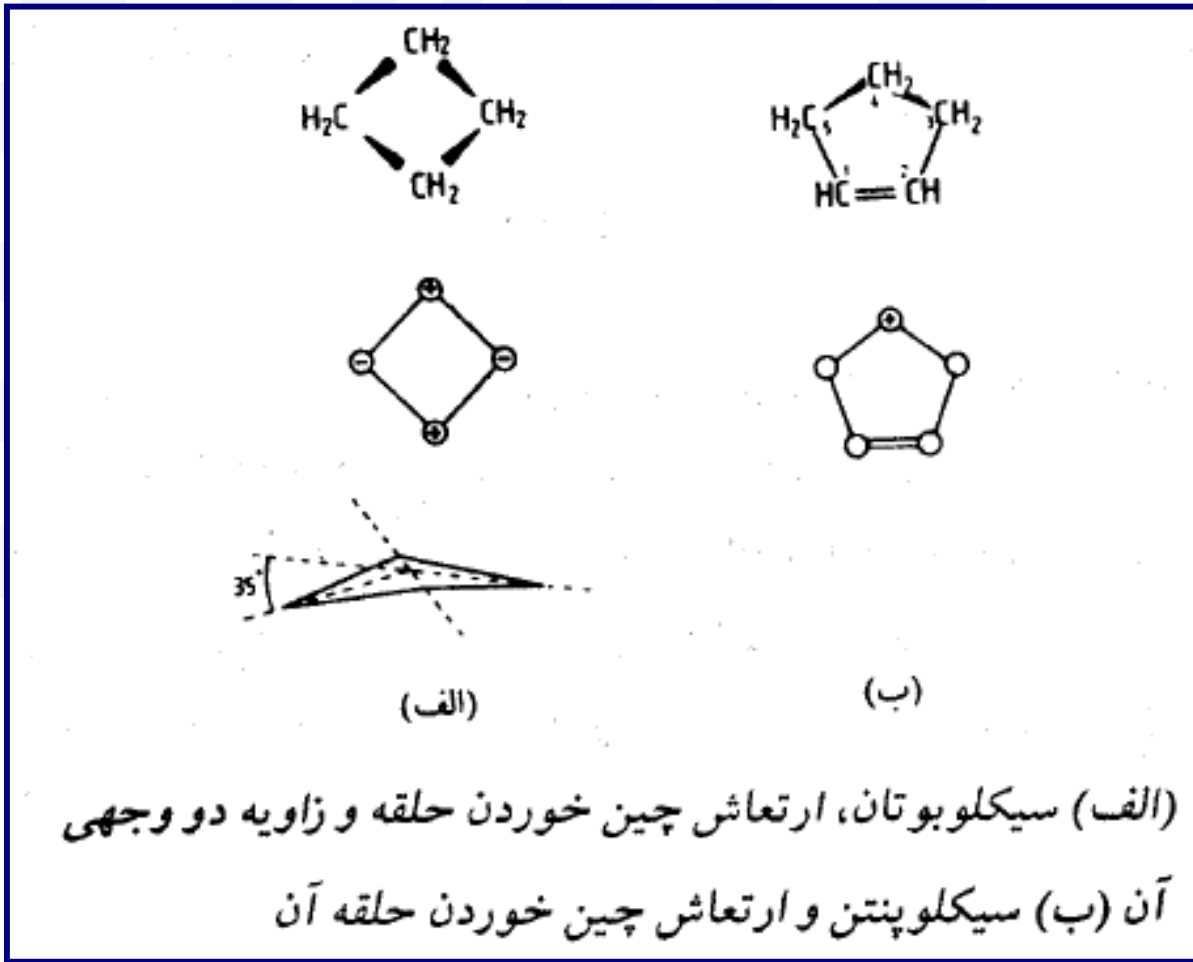
منحنی انرژی پتانسیل برای ارتعاش وارونگی در  $\nu_2$  در  $\text{NH}_3$



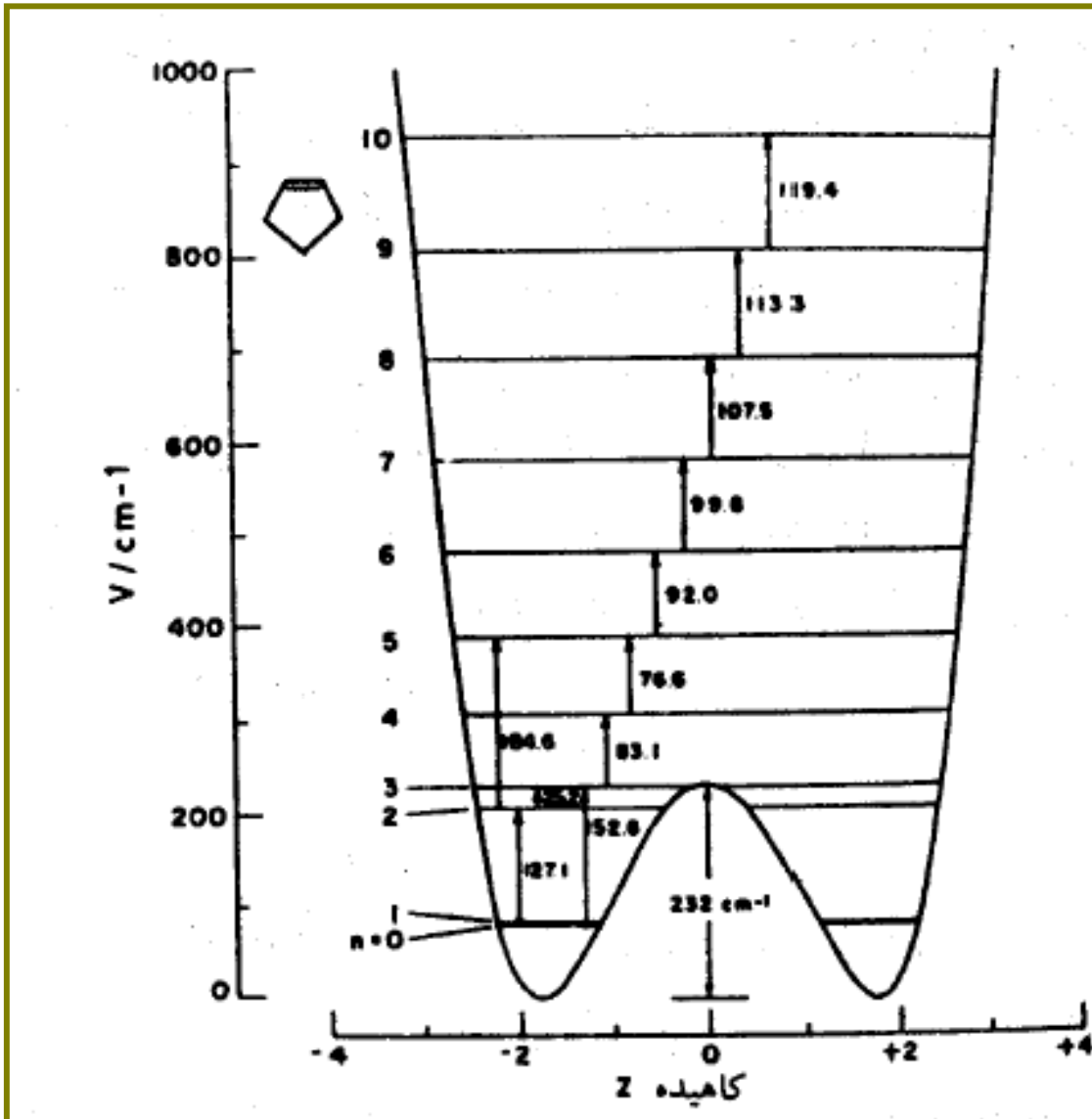


مدت زمان  $\tau$  برای تونل زدن در سدّ، مدّت زمانی که مولکول از یک شکل هرمی به شکل دیگر وارونه می شود  
 $\tau = (\nu \Delta E)^{-1}$

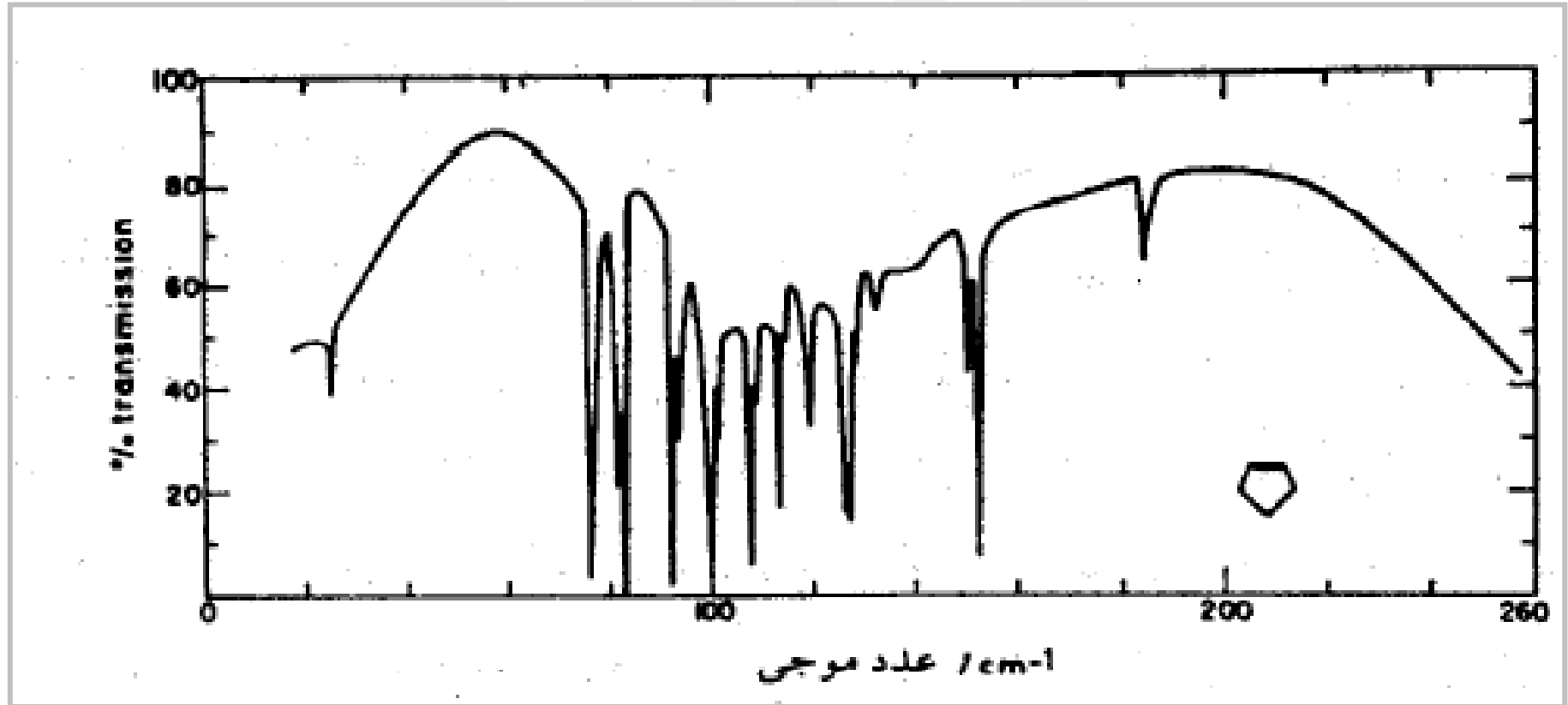
**(ب) ارتعاشات چین خوردگی حلقه**



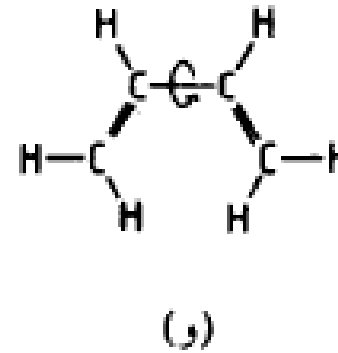
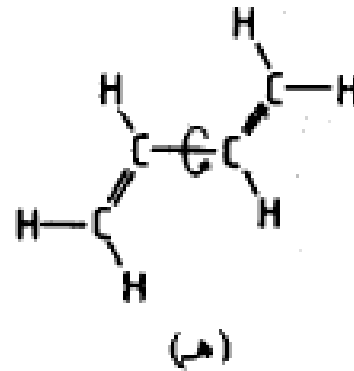
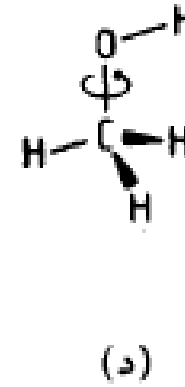
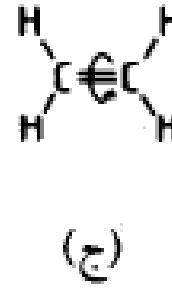
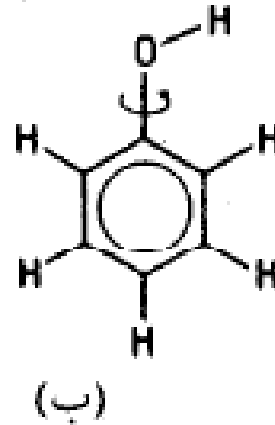
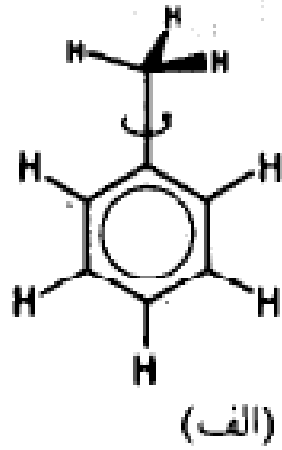
## ارتعاشات پیچشی



تابع پتانسیل چین خوردگی حلقه در سیکلوپنتن. مختصات کاهیده % متناسب با مختصات عادی می باشد

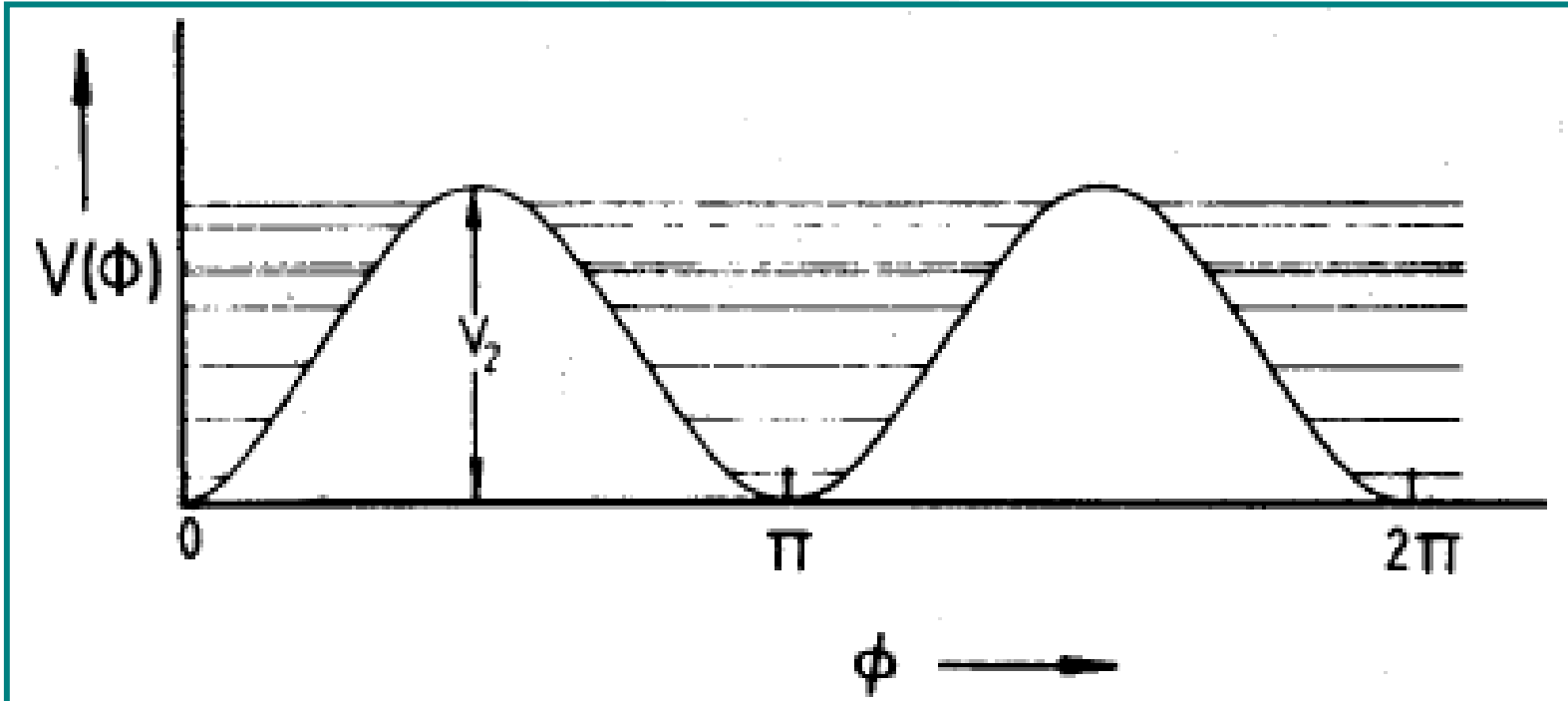


طیف جذبی مادون قرمز - دور بخار سیکلوپنتن



ارتعاشات پیچشی در (الف) تولوئن، (ب) فنل، (ج) اتیلن، (د) متیل  
الکل، (ه) -S- ترانس - بوتان - ۲، ۱ - دی ان، و (و) -S- سیس - بوتان -  
۲، ۱ - دی ان.





تابع پتانسیل پیچشی یک سد دو تایی را نشان می دهد



# تکنیکها و دستگاه

اجزایی که در سوار کردن طیف سنج مادون قرمز به کار می روند

منبع تابش

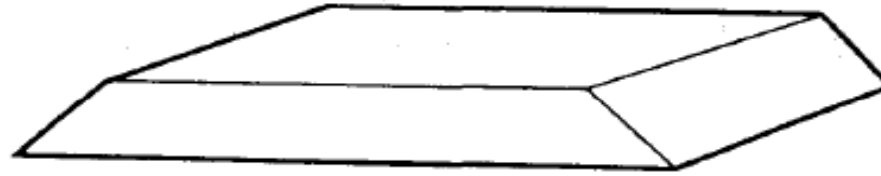
فسیر تابش و مونوگروماتور

آشکارساز

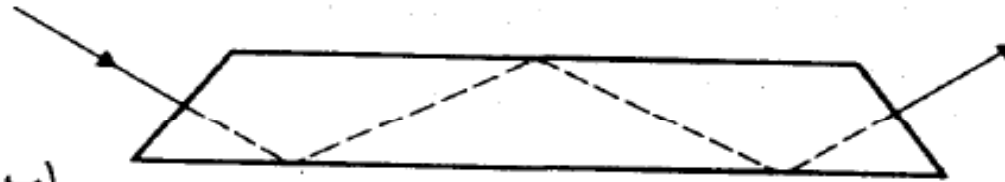
Dr.A.Albani

## بررسی نمونه‌های جامد

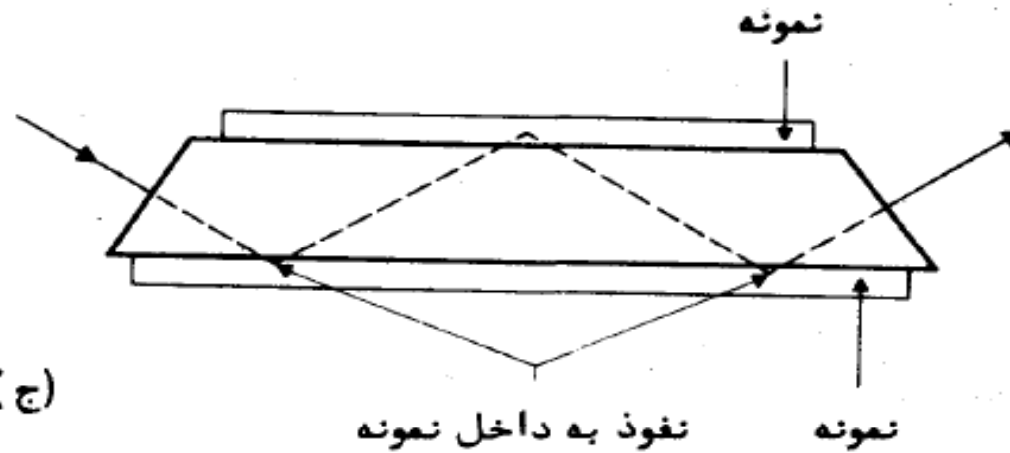
( الف )



( ب )



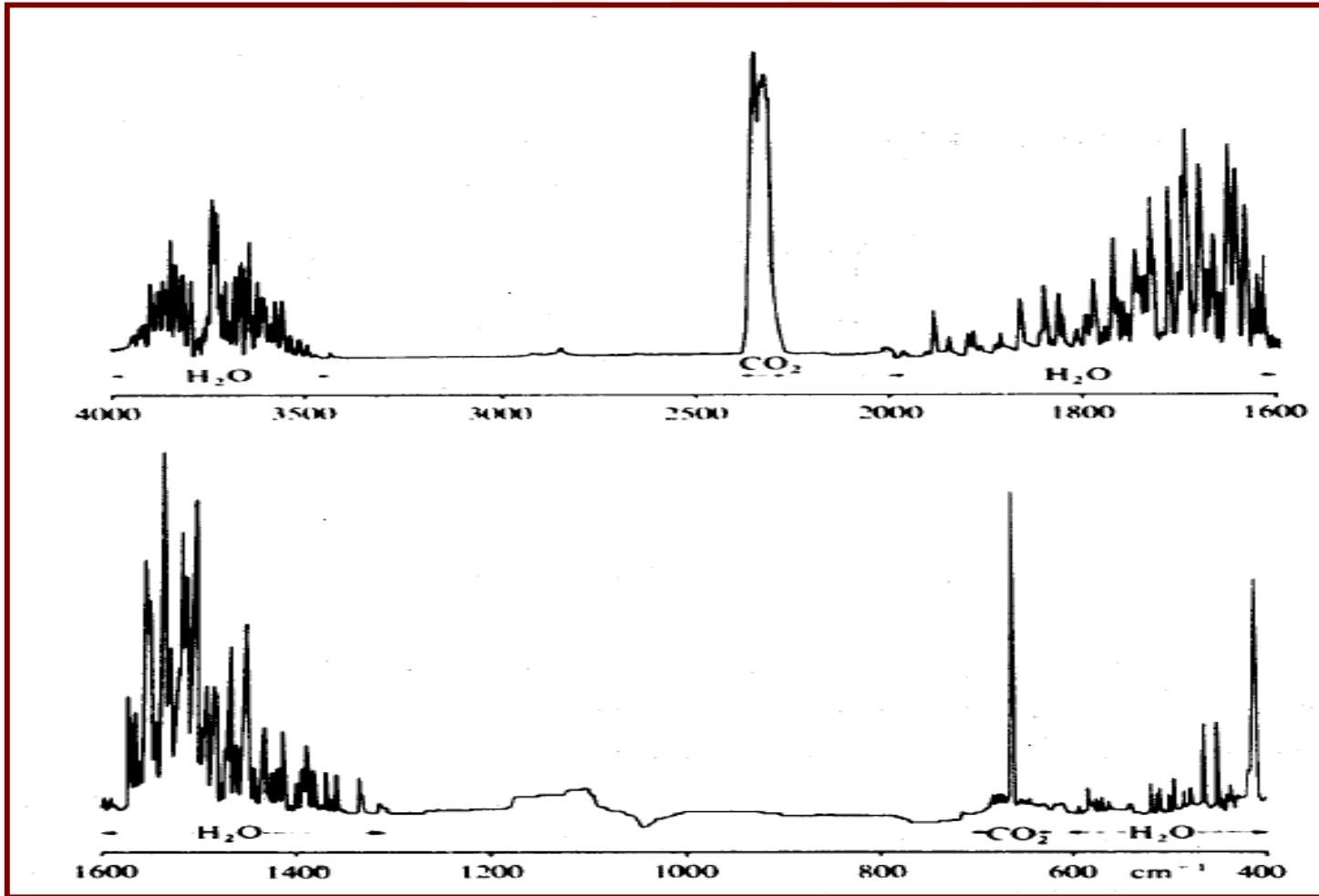
( ج )



بازتاب کلی تضعیف شده. (الف) قطعه شفاف، (ب) بازتاب داخلی در قطعه، و (ج) نفوذ به داخل نمونه‌ای که به صورت فشرده روی کلمه قرار گرفته است



# عملکرد دو پرتوی و یک پرتوی



طیف بخار آب و کربن دی اکسید موجود در هوا



# مزایای طیف سنج دو پرتوی

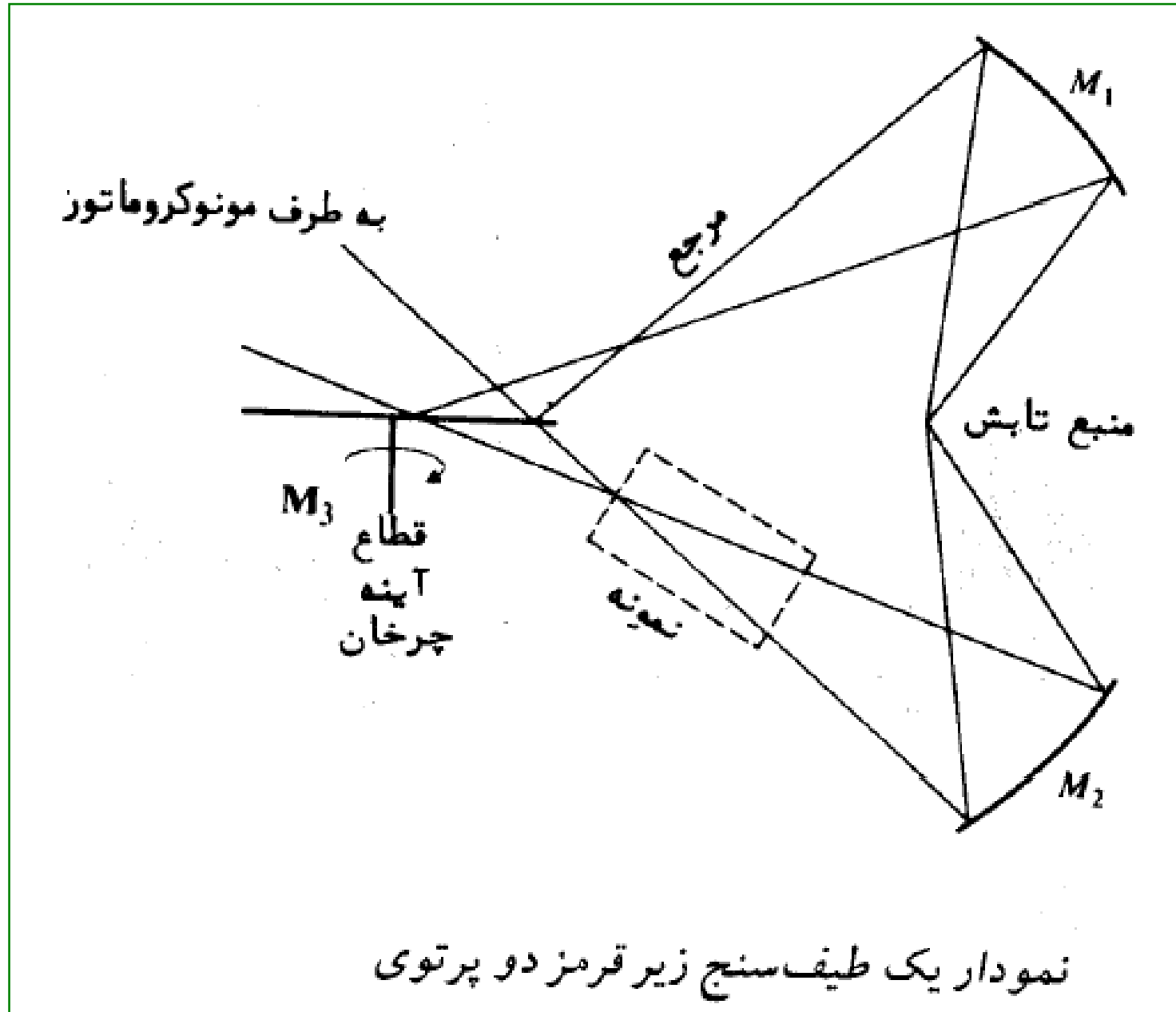
تقویت علامت

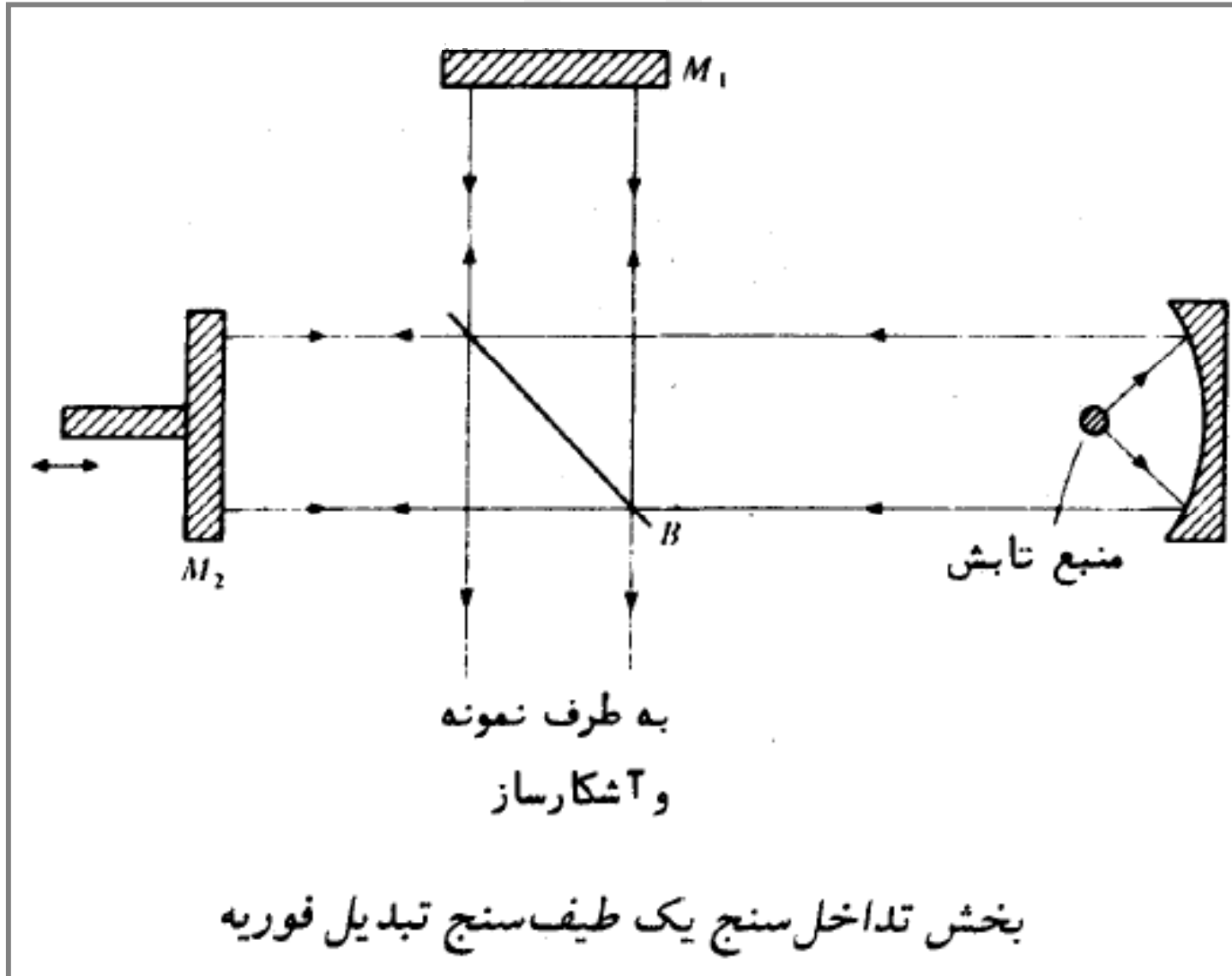
بهبود نسبت علامت به اغتشاش

Dr.A.Albani

حذف طیف حلال خالص

عیب خیلی جدی در کاربرد دستگاه دو پرتوی







## طیف‌سنجی تبدیل فوریه

### مزایای تکنیک F.T.

۱- در F.T. ، پرتوهای تابشی موازی بوده و بجز احتمالاً در نمونه و آشکارساز، متمرکز نمی‌شوند.

۲- قدرت تفکیک یک دستگاه F.T. در تمام طیف ثابت است.

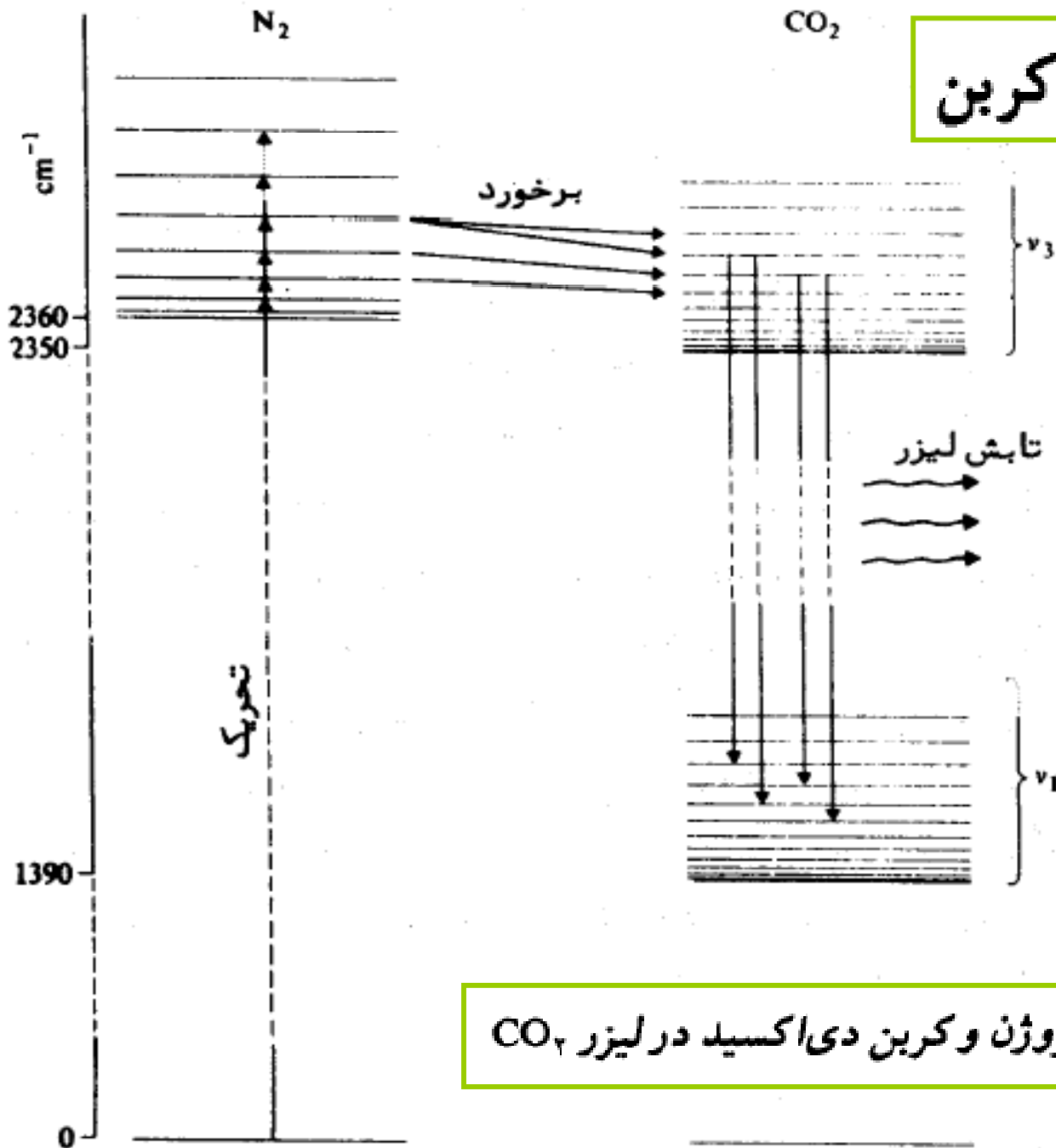
۳- در F.T. ، می‌توان نسبت علامت به اغتشاش را بهبود داد. پیکهای حلال را از طیف نمونه حذف کرد، انحرافهای خط قاعده را تصحیح کرد، بعضی قسمت‌های طیف را منبسط کرد، الی آخر.





دانشگاه پیام نور

# لیزر دی اکسید کربن



ترازهای انرژی نیتروژن و کربن دی اکسید در لیزر CO<sub>2</sub>



## فصل چهارم

### طیف سنجی الکترونی اتمها

مطالعه جهشها، به صورت جذب یا نشر، بین حالت‌های الکترونی یک اتم یا یک مولکول

طیف الکترونی اتمها به مراتب ساده‌تر از طیف الکترونی مولکولها است

طیفهای نشری اتمی



تخلیه‌های الکتریکی در گازها، تولید کننده اتمهای برانگیخته هستند

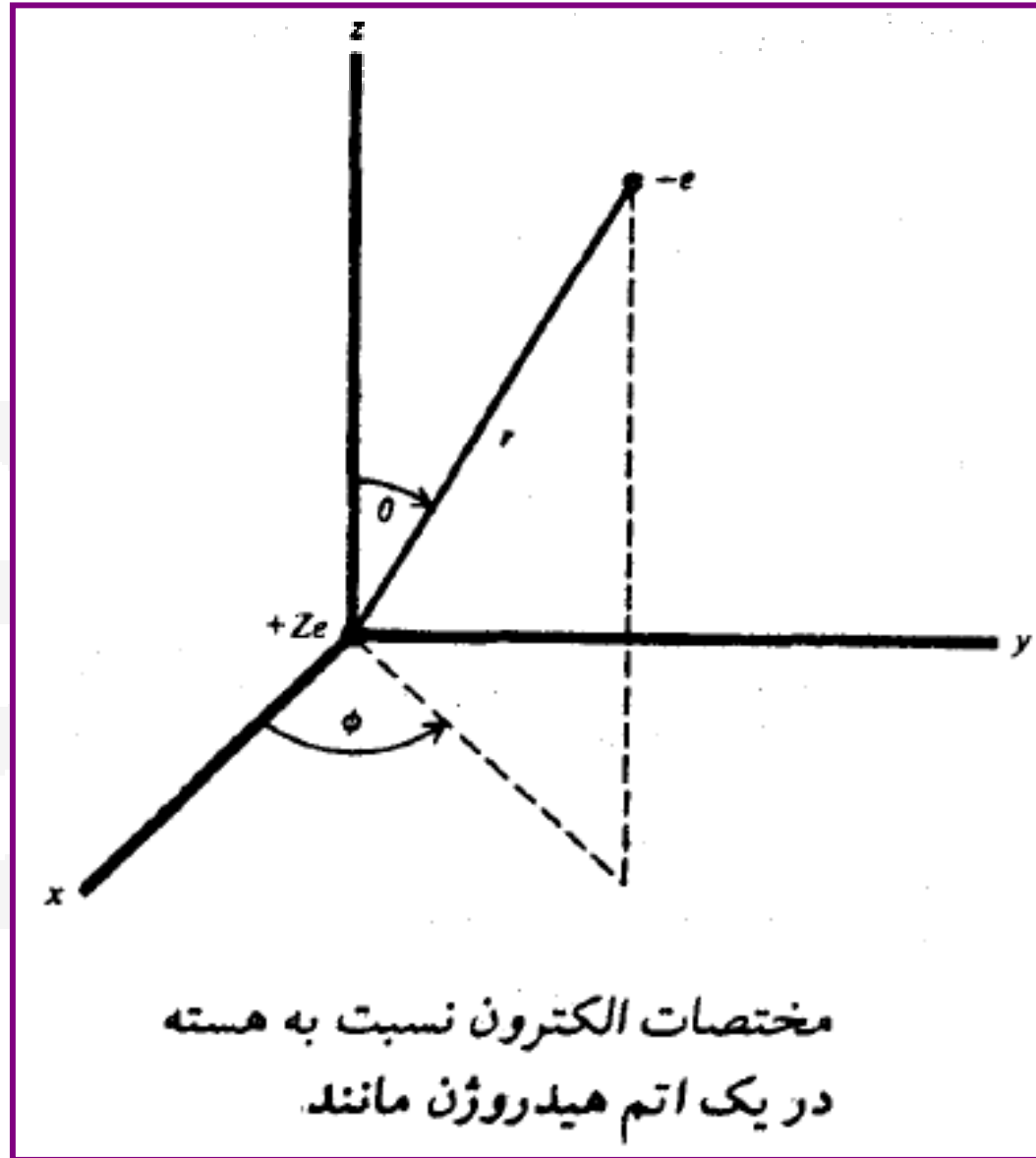
حالت‌های برانگیخته اتمی را می‌توان به وسیله لیزرها به وجود آورد

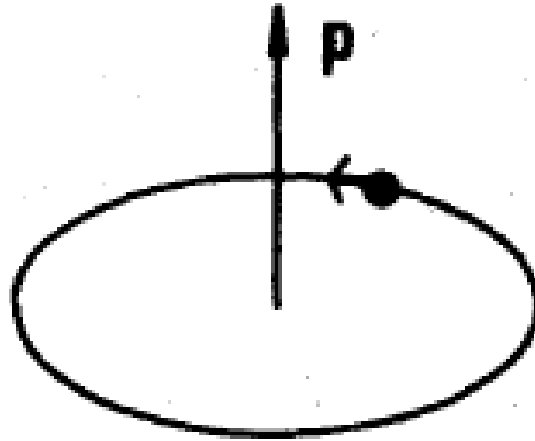
ساختار الکترونی اتمها

اتم هیدروژن

اپراتور هامیلتونی برای حرکت درونی یک اتم هیدروژن مانند

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$





جهت بردار اندازه حرکت زاویه‌ای  $P$   
برای یک الکترون در یک مدار

توابع موج مجاز که از حل معادله شرودینگر به دست می‌آیند

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{l m_l}(\theta, \phi)$$



$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

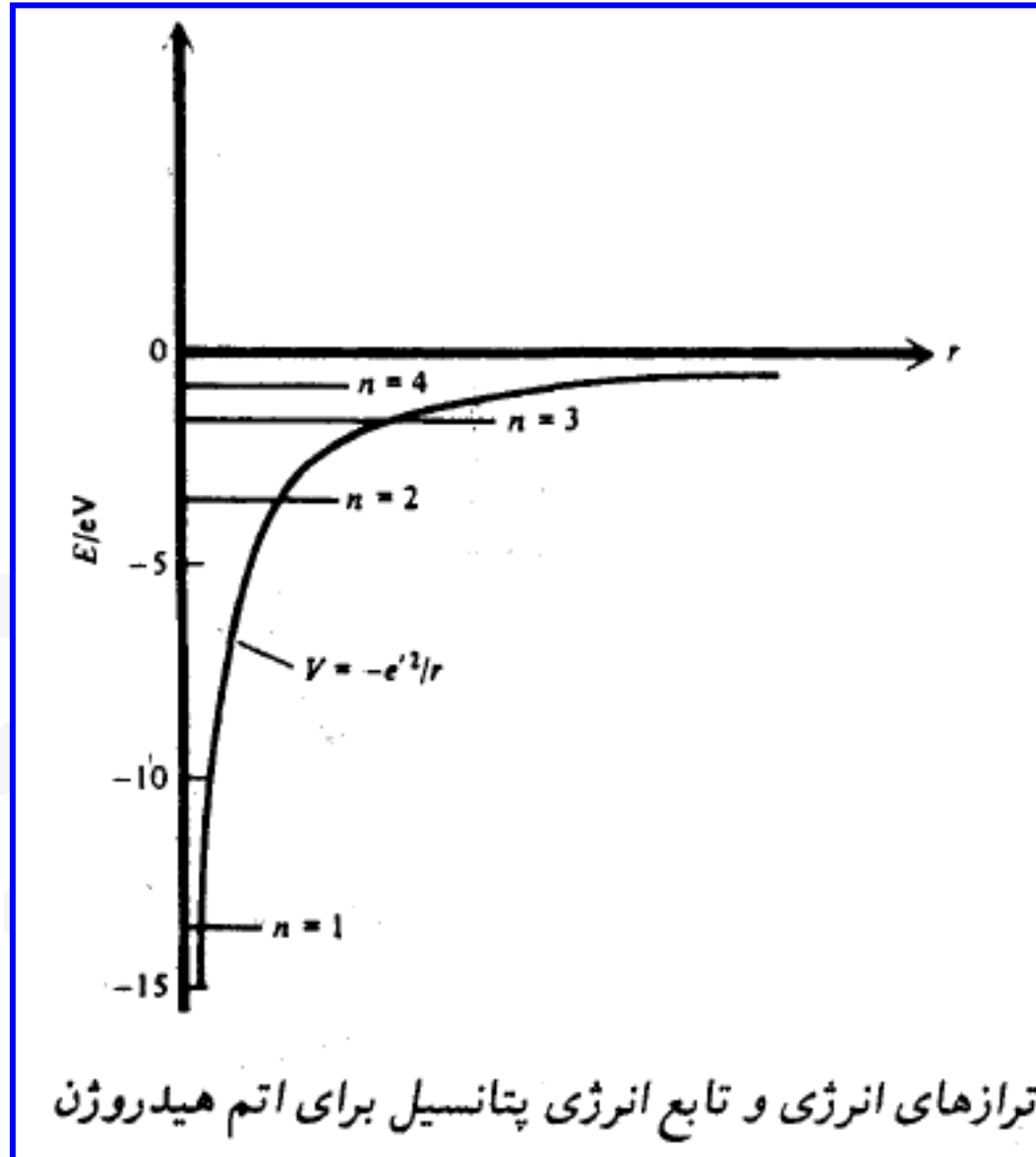
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

هر یک از جوابهای  $m_l$  را یک اوربیتال (یک حالت مجاز) می نامند

Dr.A.Albari

ترازهای انرژی مجاز اتمهای هیدروژن مانند

$$E_n = - \frac{m e^4}{2 \hbar^2 (\epsilon_0)^2} \left( \frac{Z^2}{n^2} \right) = - \frac{e^2}{2 a_0 (\epsilon_0)} \left( \frac{Z^2}{n^2} \right), \quad a_0 = \frac{\hbar^2 (\epsilon_0)}{\mu e^2}$$





حالت‌هایی که در آنها الکترون مقید به هسته باشد، دارای انرژی‌های منفی می‌باشند.

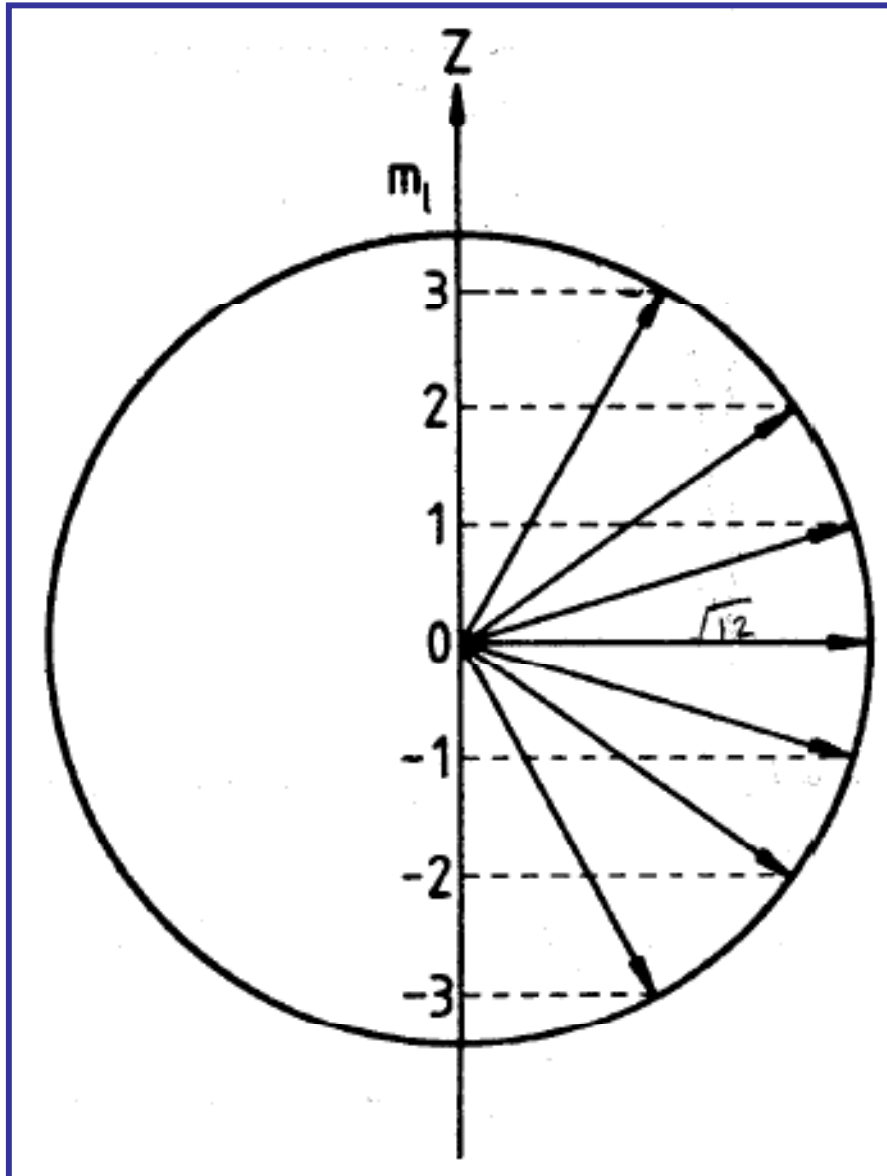
ترازهای انرژی اتم هیدروژن مانند تنها بستگی به  $n$  دارد

انرژی یونیزاسیون      پتانسیل یونیزاسیون H

$$P_l = [l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \hbar$$

$$(n-1), \dots, 2, 1, 0 = l$$





$$\vec{P}_l = m_l \hbar$$

$$\pm 1, \dots, \pm 2, \pm 1, 0 = m_l$$

کوانتایی بودن فضایی اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی برای  $l = 3$



تمام توابع موج هیدروژن مانند  $n | m \rangle$  ، به جز آنهاییکه با  $m_1 = 0$  تطبیق دارند، موهومی و در غیاب یک میدان الکتریکی یا مغناطیسی  $(l+1)$  حالتی هستند

Dr.A.Albari

$$\psi_{2px} = \frac{1}{2(4\pi)^{1/2}} R_{21}(r) r^{1/2} \sin\theta [\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)]$$

$$\psi_{2py} = \frac{1}{2(4\pi)^{1/2}} R_{21}(r) r^{1/2} \sin\theta [\exp(i\phi) - \exp(-i\phi)]$$



$$\exp(i\phi) - \exp(-i\phi) = 2i \sin\phi, \quad \exp(i\phi) + \exp(-i\phi) = 2\cos\phi$$

$$\psi_{\gamma px} = \frac{1}{(\gamma\pi)^{\frac{1}{\gamma}}}, R_{\gamma, l}(\gamma) \gamma^{\frac{1}{\gamma}} \sin\theta \cos\phi$$

$$\psi_{\gamma py} = \frac{1}{(\gamma\pi)^{\frac{1}{\gamma}}}, R_{\gamma, l}(\gamma) \gamma^{\frac{1}{\gamma}} \sin\theta \sin\phi$$



سومین تابع  $\psi_{\gamma p_0}$  از توابع سه حالتی، همیشه حقیقی است

$$\psi_{\gamma p z} = \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} R_{\gamma l}(\gamma) Y_{l 0}^{\frac{1}{2}} \cos \theta$$

اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین الکترون و اسپین هسته‌ای

اسپین چیست؟

اسپین یک اندازه حرکت زاویه‌ای ذاتی است که ذرات بنیادی آنرا دارا هستند



اسپین یک اثر غیر کلاسیکی است

بزرگی اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی  $\vec{P}_l$   
یک ذره می‌تواند تنها مقادیر  $\hbar [l(l+1)]^{\frac{1}{2}}$  را  
اختیار کند، که در آن  $l = 0, 1, 2, \dots$

اگر  $\vec{P}_s$  نشان دهنده بردار اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین یک ذره بنیادی باشد

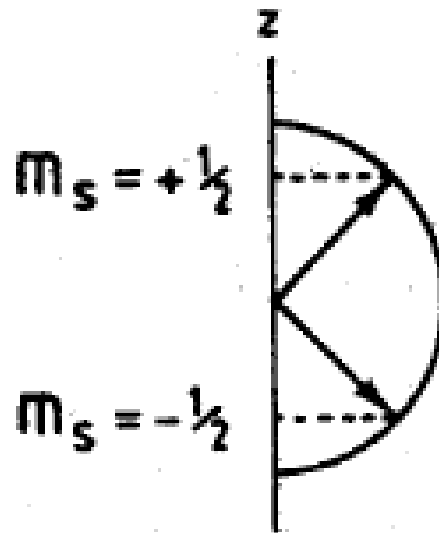
$$P_s = [s(s+1)]^{\frac{1}{2}} \hbar \quad \text{بزرگی بردار } P_s$$



مؤلفه z:

$$(P_s)_z = m_s \hbar \omega, m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

الکترونها، پروتونها، و نوترونها تماماً دارای  $s = \frac{1}{2}$  هستند



کوانتائی بودن فضائی اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین الکترون



یک تابع موج تک الکترونی، نظیر  $\alpha$  یا  $\beta$  یا  $\psi_{1s}$ ، که هر دو توابع فضائی واسپینی را شامل می شود

بزرگی بردار اندازه حرکت زاویه‌ای  $P_1$  مربوط به اسپین هسته‌ای  $\hbar \sqrt{I(I+1)}$

Dr.A.Albani

طریقی که اندازه حرکت زاویه‌ای این ذرات با هم جفت می شوند، مقدار اسپین را معین می کند



### بعضی از مقادیر عدد کوانتومی اسپین هسته‌ای I

هسته	I	هسته	I	هسته	I	هسته	I
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	$^{12}\text{C}$	0	$^{16}\text{O}$	0	$^{28}\text{Si}$	0
$^2\text{H}$	1	$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$
$^{10}\text{B}$	3	$^{14}\text{N}$	1	$^{28}\text{Si}$	0	$^{35}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$
$^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	$^{37}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$



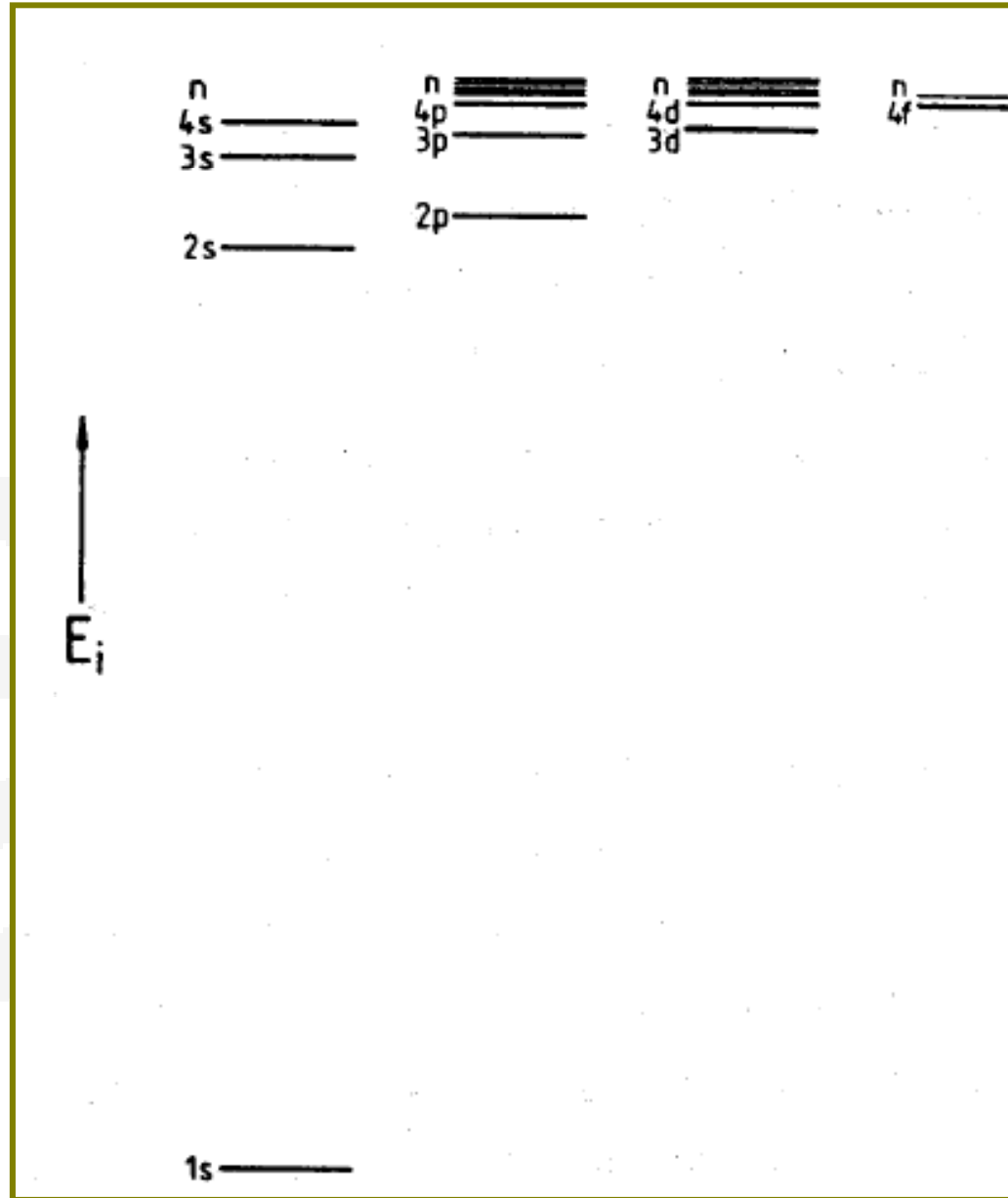


## جدول تناوبی

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Dr.A.Albani

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad \text{روش هارتری}$$



انرژیهای اوربیتال،  $E_i$ ، یک اتم چند الکترونی



## اصل طرد پاولی

هیچ دو الکترونی نمی‌تواند دارای هر چهار عدد کوانتومی  $n$ ،  $l$ ،  $m_l$ ،  $m_s$  یکسان باشند.

نمایش برداری اندازه حرکتها و تقریبهای جفت شدن برداری

اندازه حرکتهای زاویه‌ای و ممانهای مغناطیسی

برای هر الکترون در یک اتم، دو نوع اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی و اسپینی امکان دارد



بزرگی بردار اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی

$$[I(1 + \gamma)]^{\frac{1}{2}} \hbar = I^* \hbar$$

بزرگی بردار اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین

$$[s(s + \frac{1}{2})]^{\frac{1}{2}} \hbar = s^* \hbar$$

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



بزرگی اندازه حرکت زاویه‌ای کل (اوربیتالی + اسپینی)

$$|j(j+1)|^{1/2} \hbar = j^* \hbar$$

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

Dr.A.Albani

یک بار الکتریکی  $q$  که در مداری گردش می‌کند  
موجب یک ممان مغناطیسی  $\mu$  می‌شود  
 $\mu_B$



$$\mu = IA = \frac{qV}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{qVr}{2m}$$

$$\vec{\mu} = \frac{q\vec{r} \times \vec{p}}{2m} = \frac{q}{2m} \mathbf{l}$$

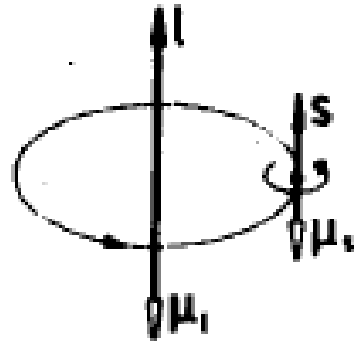
$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \hbar \mathbf{i}$$

بزرگی ممان مغناطیسی اوربیتال  $\mu_l$

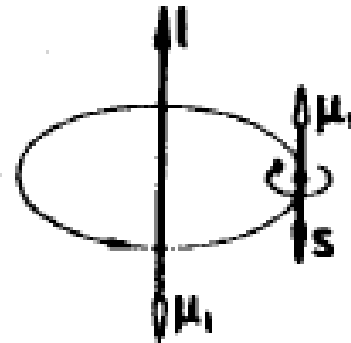
$$\mu_l = \frac{e \hbar}{2m} \times \sqrt{l(l+1)}$$

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m} \hbar \vec{S} = -\frac{e}{m} \hbar \vec{S}$$

دیراک ضریب  $g$  را برای الکترون برابر ۲ به دست آورد



(الف)

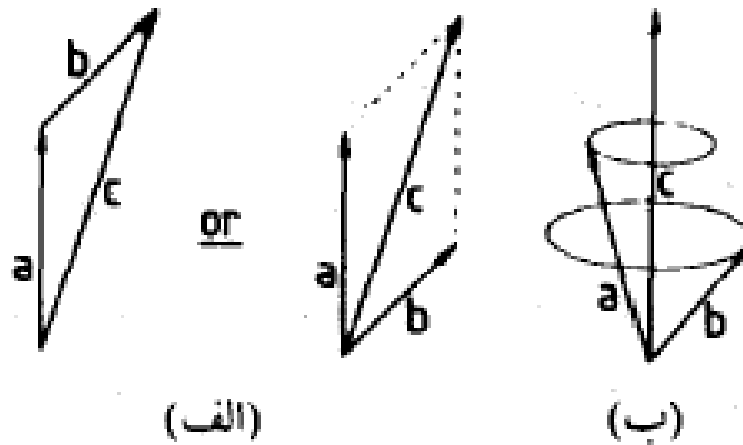


(ب)

بردارهای  $\vec{A}$  و  $\vec{S}$  و ممانهای مغناطیسی  $\vec{\mu}_1$  و  $\vec{\mu}_s$  وابسته به اندازه حرکت‌های زاویه‌ای اوربیتال و اسپینی هنگامیکه حرکتها (الف) هم جهت هستند و (ب) در جهت مخالف هستند

## جفت شدن اندازه حرکت‌های زاویه‌ای

هر چه ممان‌های مغناطیسی بزرگتر باشند، جفت شدن قویتر است



افزودن دو بردار  $\vec{a}$  و  $\vec{b}$  برای ایجاد بردار نتیجه  $\vec{c}$   
 (ب) حرکت تقدیمی  $a$  و  $b$  حول  $c$





(الف) با اسپین الکترونهاى ديگر

(ب) با حرکت اوربیتالی خودش

(ج) با حرکت اوربیتالی الکترونهاى ديگر

بر هم کنش اسپین - اوربیت

بر هم کنش اسپین یک الکترون



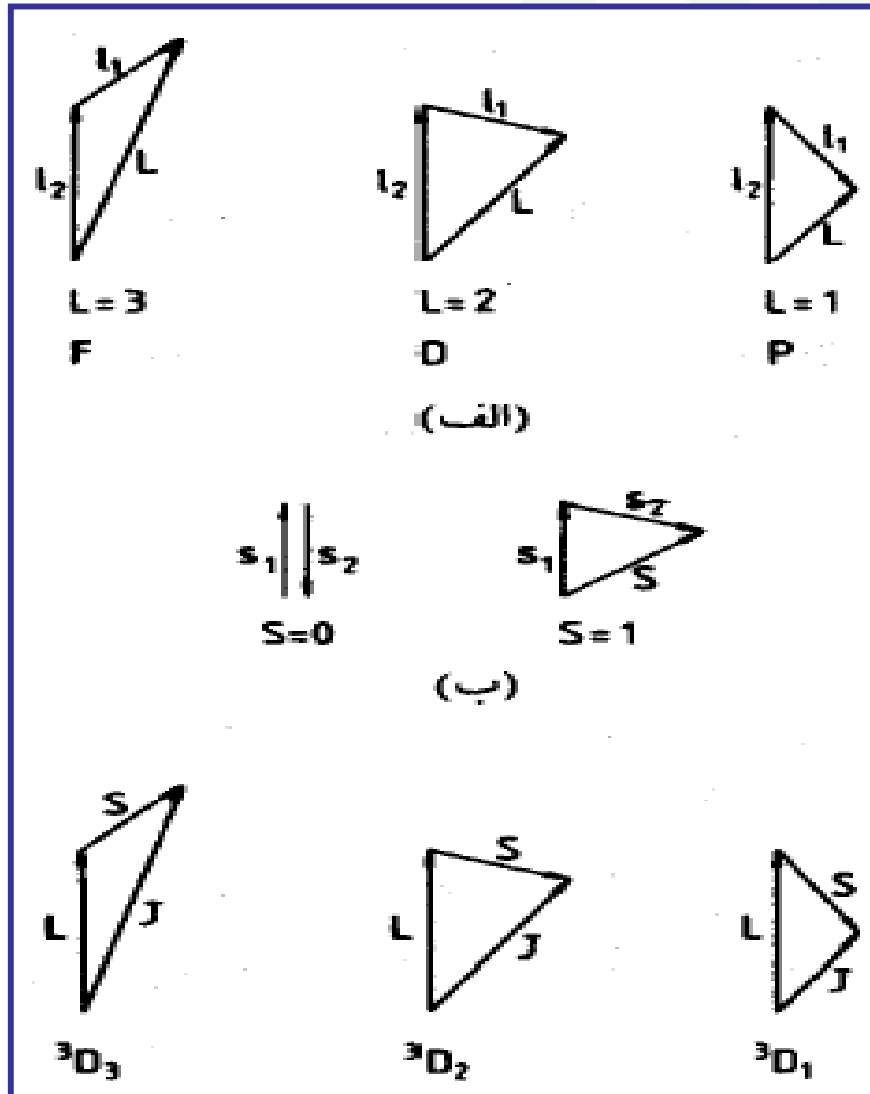
## تقریب جفت شدن راسل - ساندرز

(الف) الکترونیهای غیر هم ارز

الکترونیهای غیر هم ارز آنهایی هستند که دارای مقادیر  $n$  و  $l$  متفاوت می باشند

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, (l_1 - l_2)$$

جفت شدن SS



جفت شدن راسل - ساندرز  
 (الف) اندازه حرکت‌های زاویه‌ای  
 اوربیتالی  $\vec{L}_1$  و  $\vec{L}_2$   
 (ب) اندازه حرکت‌های زاویه‌ای  
 اسپینی  $\vec{S}_1$  و  $\vec{S}_2$   
 (ج) اندازه حرکت‌های زاویه‌ای اوربیتالی  
 کل  $\vec{L}$  و اسپینی کل  $\vec{S}$  برای یک  
 الکترون  $d$  الکترون  $p$  و یک



$$[S(S+1)]^L = S^L$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1, s_2|$$

کمیت  $2S+1$  که چندگانگی نام دارد

Dr.A.Albani

$$M_s = S, S-1, \dots, -S$$

برای یک اوربیتال پر شده  $L=0$  و نیز  $S=0$  می باشد،

$$M_s = \sum_i (m_s)_i = 0 \text{ زیرا}$$



جمله‌هایی که از بعضی از آرایشهای الکترونیهای غیر هم‌ارز حاصل می‌شوند

الکترونیهای غیر هم‌ارز		الکترونیهای هم‌ارز	
آرایش	جمله‌ها	آرایش هم‌ارز	جمله‌ها
$s^1s^1$	$1s^2$	$p^4$	$1s, 1p, 1d$
$s^1p^1$	$1s^1p^1$	$p^3$	$4s, 2p, 2d$
$s^1d^1$	$1s^1d^1$	$p^2$	$1s, 1p, 1d, 1f, 1g$
$s^1f^1$	$1s^1f^1$	$d^2$	$2p, 2p, 2d(2), 2f,$
$p^1p^1$	$1s, 1p, 1d$	$d^1$	$4f, 2g, 2h$
$p^1d^1$	$1s^1p^1, 1d^1, 1f^1$	$d^2$	$1s(2), 1p(2), 1d(2),$
$p^1f^1$	$1s^1d^1, 1f^1, 1g^1$	$d^3$	$1d, 1d, 1f, 1f(2),$
$d^1d^1$	$1s, 1p, 1d, 1f, 1g$	$d^4$	$1g(2), 1g, 1h, 1i$
$d^1f^1$	$1s^1p^1, 1d^1, 1f^1, 1g^1, 1h^1$	$d^5$	$2s, 2s, 2p, 2p, 2d(3),$
$f^1f^1$	$1s, 1p, 1d, 1f, 1g,$ $1h, 1i$		$4d, 2f(2), 4f, 2g(2),$ $4g, 2h, 2i$

\* اعداد موجود در پرانتز نشان می‌دهند که یک جمله بخصوص بیش از یکبار حادث می‌شود.



بزرگی بردار  $\vec{J}$   $J(J+1)\hbar^2 = J^* \hbar$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

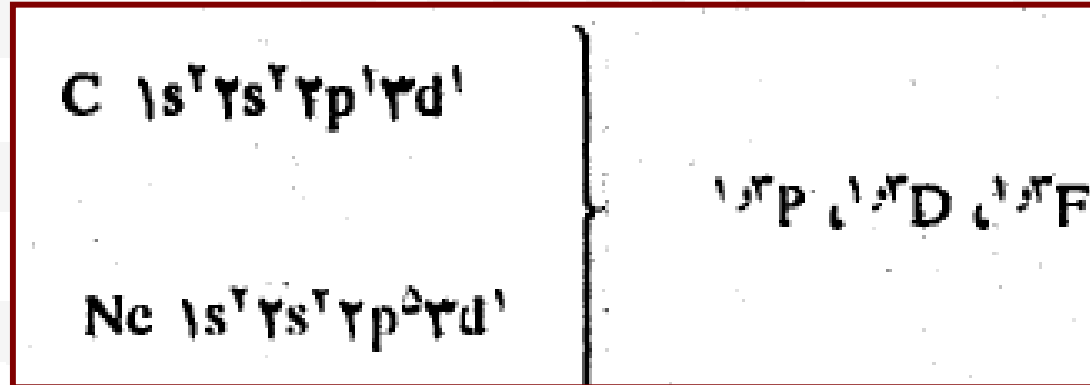
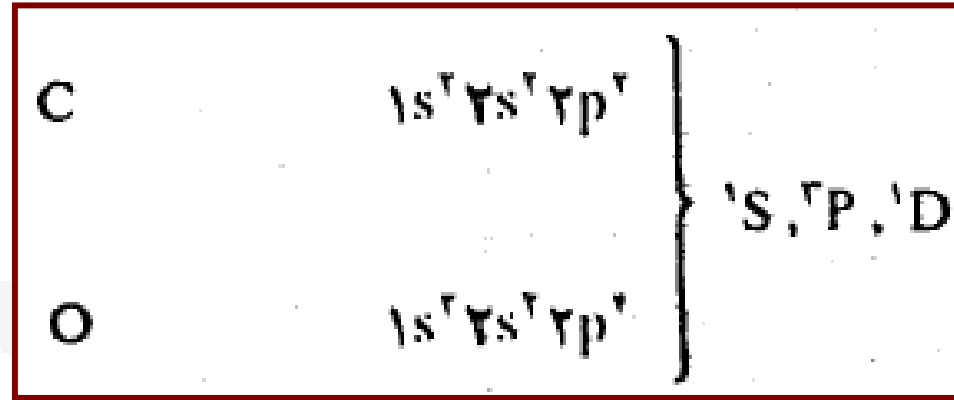
اگر  $L > S$ ، آنگاه  $L$  می تواند  $2S+1$  مقدار، و اگر  
 $L < S$ ،  $L$  می تواند  $2L+1$  مقدار را داشته باشد

جفت شدن  $L$  و  $S$  را در جمله  ${}^2D$

سه مؤلفه  ${}^2D$  می شود:  ${}^2D_2$ ،  ${}^2D_1$ ، و  ${}^2D_0$

تعداد کل حالت های حاصل از آرایش  $C$  یا  $S_i$

$${}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1D_2, {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3, {}^1F_3, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$$





## الکترونیهای هم‌ارز

الکترونی‌هایی که دارای  $n$  و ایکسان هستند



Dr.A.Albani

برای اوربیتال‌های پر شده  $L = 0$  و  $S = 0$



### اشتقاق جمله‌های طیفی مربوط به دو الکترون هم ارز P

عدد کوانتومی	مقادیر														
$(m_l)_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	-1
$(m_l)_2$	1	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1
$(m_s)_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(m_s)_2$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$M_L = \sum (m_{l_i})$	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-2
$M_S = \sum (m_{s_i})$	0	1	0	0	-1	1	0	0	-1	0	1	0	0	-1	0
جفت مقادیر $M_S$ و $M_L$ را می‌توان اینطور مرتب کرد.															
$M_L$	2	1	0	-1	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	0
$M_S$	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0
	D					P					S				



## قواعد هوند

- ۱- در بین جمله‌های طیفی که برای الکترونهای هم‌ارز نتیجه می‌شوند، آن جمله‌هایی که بالاترین چندگانگی را دارند، کمترین انرژی را دارا هستند
- ۲- در بین جمله‌هایی که بالاترین چندگانگی را دارند، جمله مربوط به بالاترین مقدار  $L$ ، کمترین انرژی را دارد
- ۳- چند تایی عادی زمانی برای الکترونهای هم‌ارز حاصل می‌شود که یک اوربیتال ناقص پر شده، کمتر از نیمه پر باشد
- ۴- الکترونهای هم‌ارز وقتی چند تایی وارونه ارائه می‌دهند که تعداد الکترونها در اوربیتال ناقص پر شده، بیشتر از نیمه پر باشد



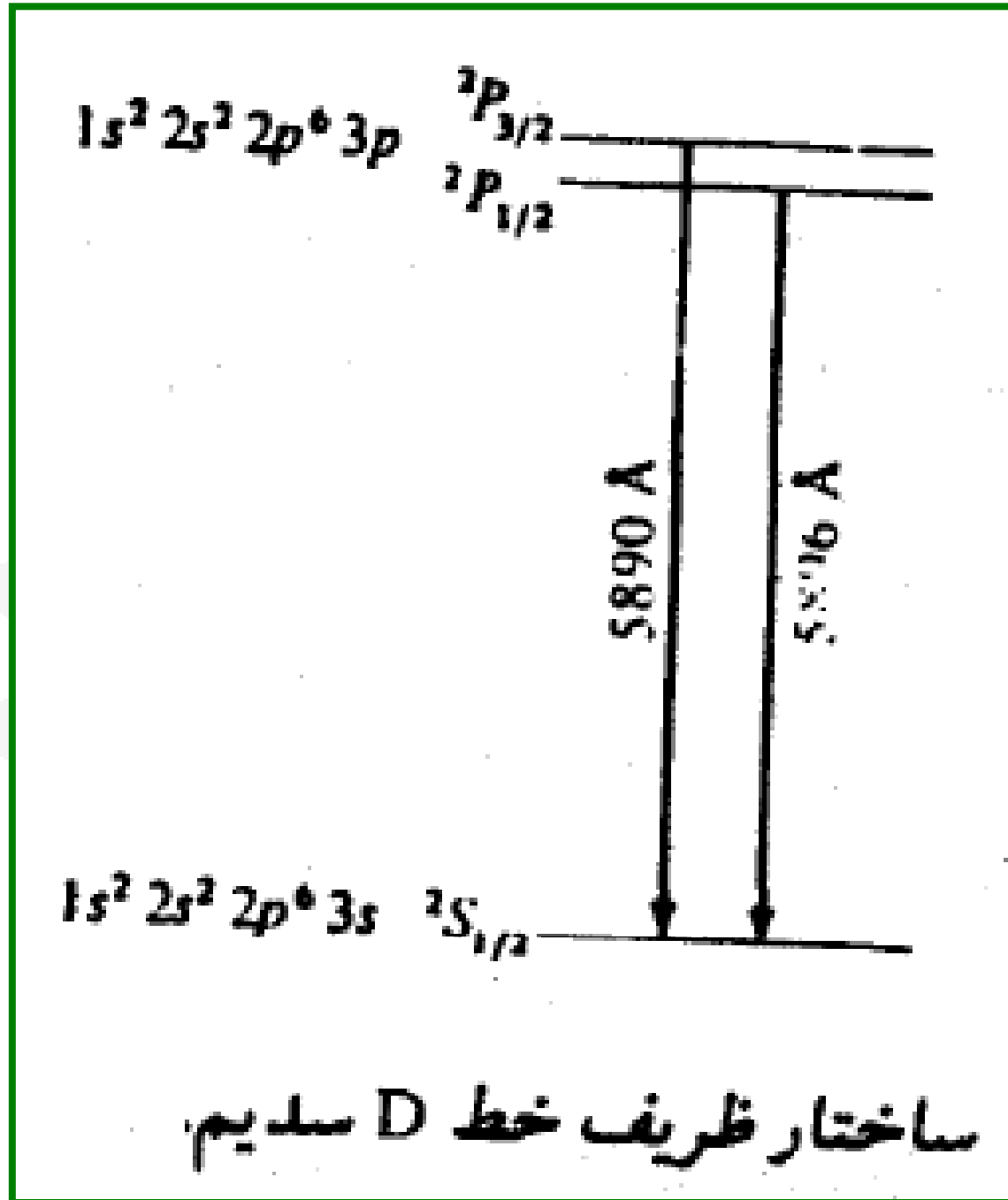
برای یک اتم چند الکترونی، انرژی بر هم کنش اسپین - اوربیت

$$E_{s.o.} = \frac{1}{4} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

میزان شکافته شدن یک جمله به وسیله بر هم کنش اسپین - اوربیت

$$E_J - E_{J-1} = AJ$$

قاعده شکافته شدن لاندیه اگر  $A$  مثبت باشد، مؤلفه با کمترین مقدار کمترین انرژی را دارد و گفته می شود که چند تایی عادی است، در صورتیکه اگر  $A$  منفی باشد، چند تایی را وارونه می نامند





# طیفهای اتمی

طیف اتمهای فلز قلیائی

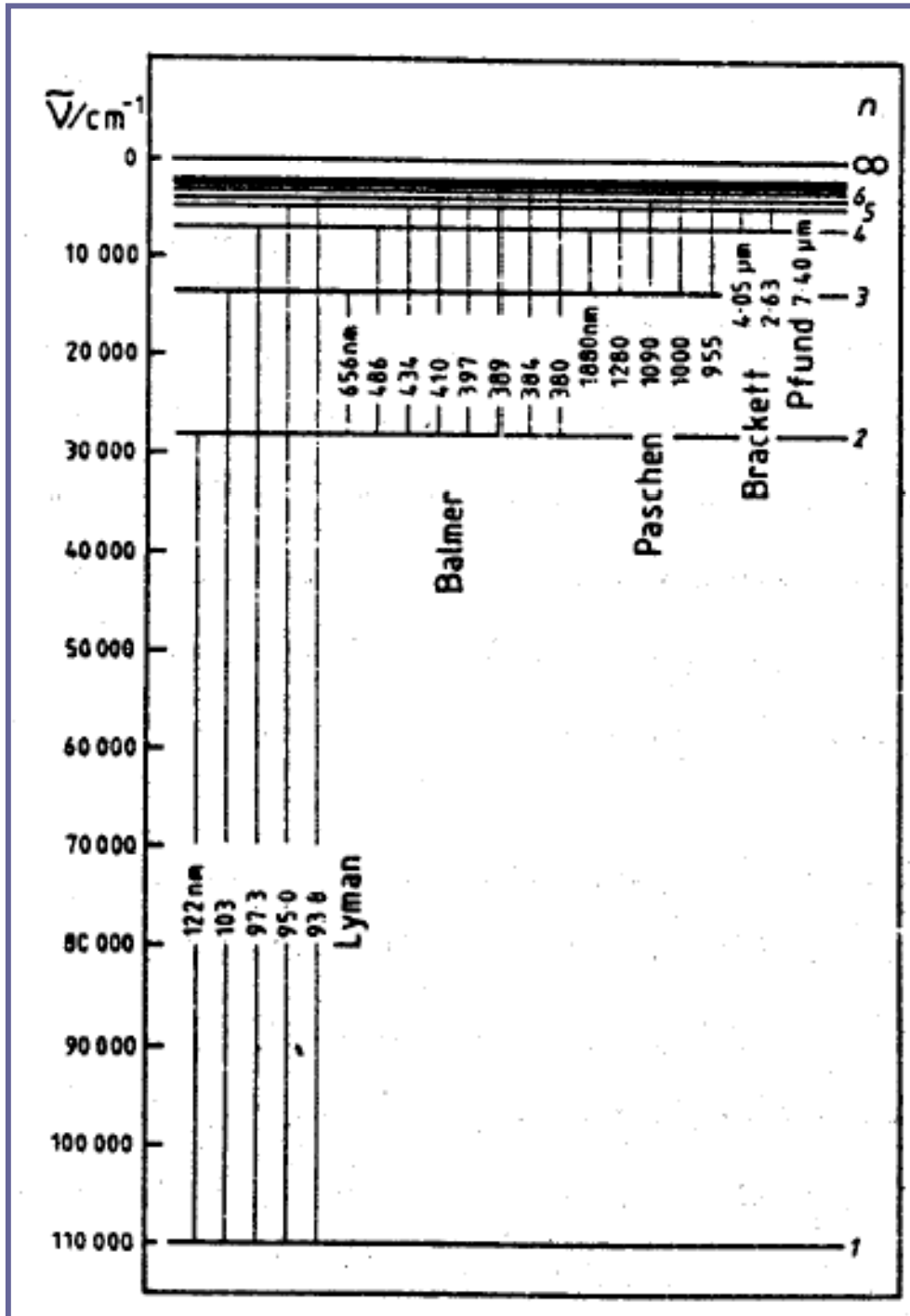
طیف نشری اتم هیدروژن تنها یک سری  
سری بالمر ناحیه مرئی نشان می دهند

سری اصلی

سری تیز

سری پهن

سری اساسی



ترازهای انرژی و جهشهای  
مشاهده شده در اتم هیدروژن



سری اصلی  $2s - np$

سری تیز  $2p - ns$

سری پهن  $2p - nd$

سری اساسی  $3d - nf$

اتم لیتیم

قواعد انتخاب حاکم بر ارتقاء الکترون به یک اوربیتال  
برانگیخته، و نیز مراجعت آن از یک اوربیتال برانگیخته

(الف)  $\Delta n$  نامحدود است

(ب)  $\Delta l = \pm 1$

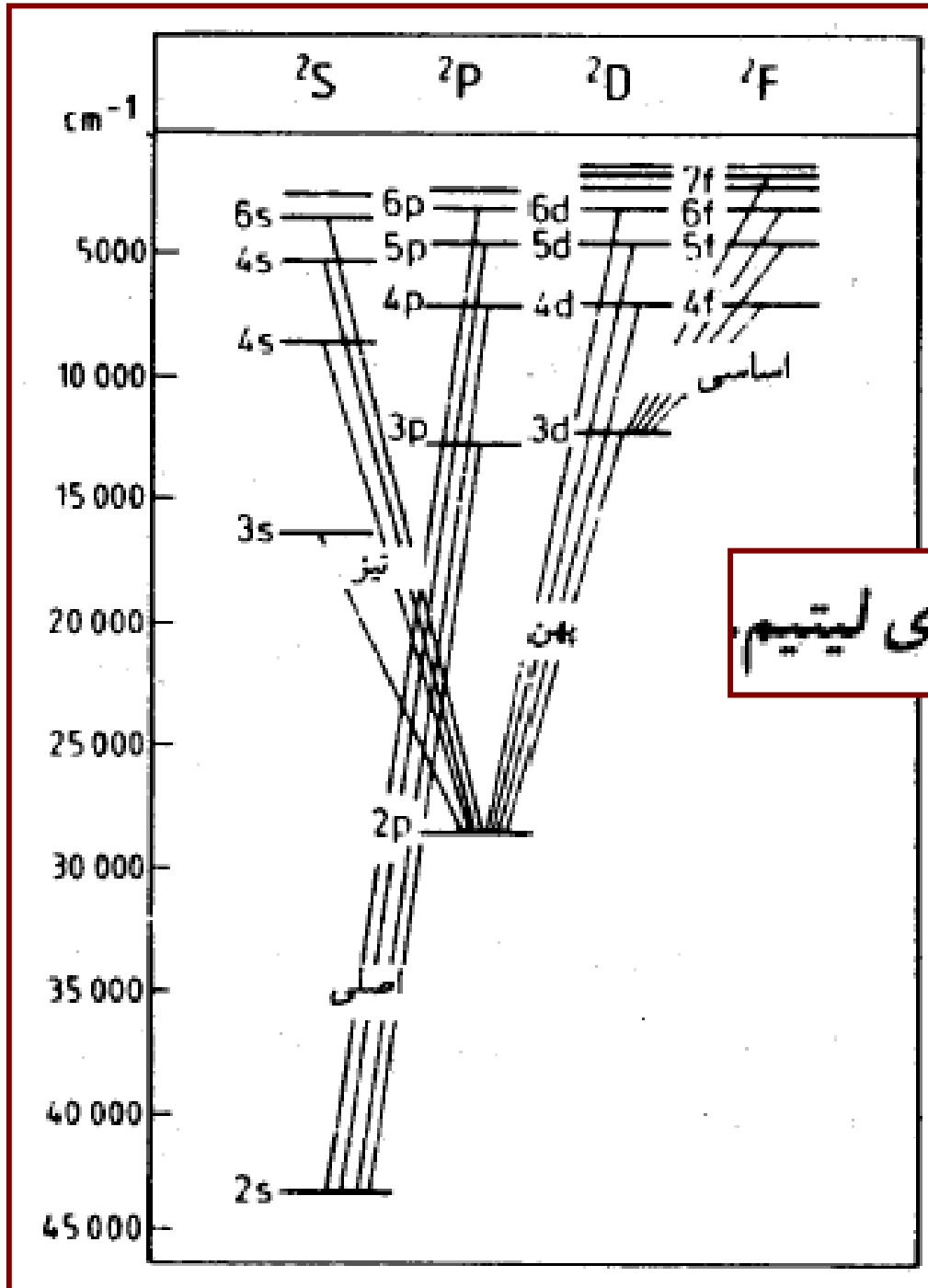


## آرایشها و حالت‌های اتم لیتیم

آرایش	حالت	آرایش	حالت
$1s^2 2s^1$	$^2S_{1/2}$	$1s^2 nd^1$ ( $n = 3, 4, \dots$ )	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$
$1s^2 ns^1$ ( $n = 3, 4, \dots$ )	$^2S_{1/2}$	$1s^2 n f^1$ ( $n = 4, 5, \dots$ )	$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$
$1s^2 np^1$ ( $n = 2, 3, \dots$ )	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$		

جفت شدن اسپین - اوربیت موجب شکاف می‌شود  
 میزان شکافتگی با  $L$  و  $n$  کاهش می‌یابد و با عدد اتمی  
 افزایش پیدا می‌کند





## دیاگرام Grotrian برای لیتیم

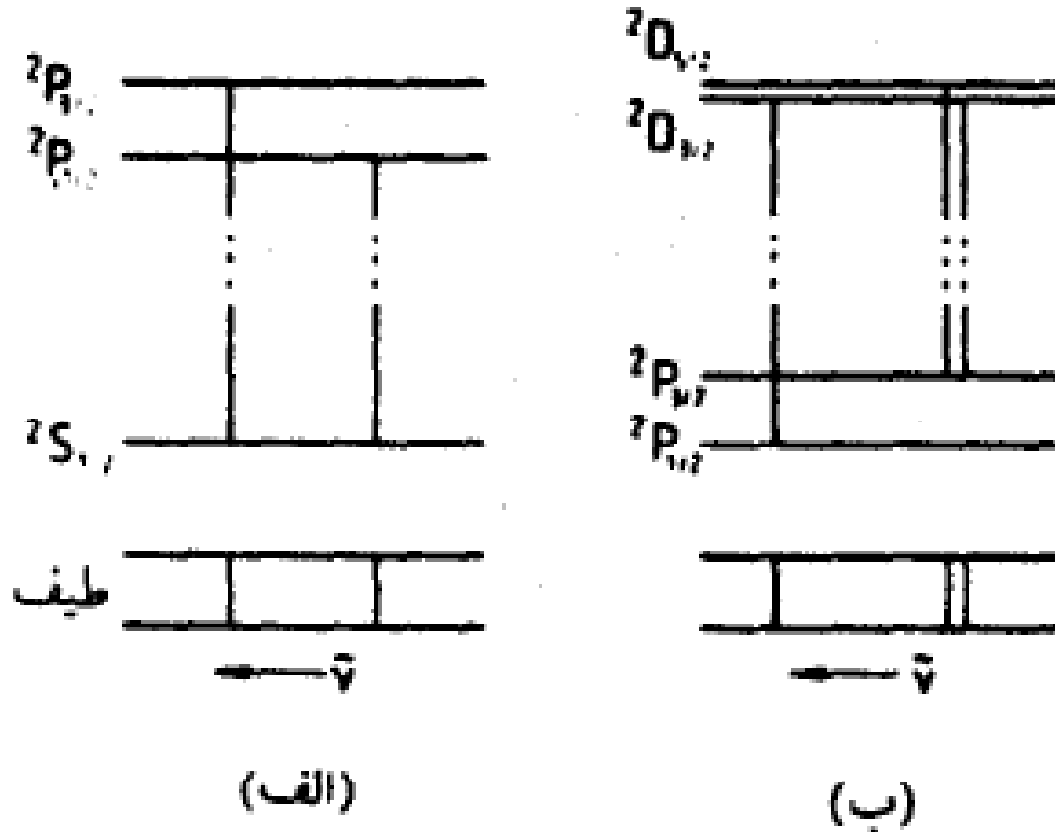


قواعد انتخاب برای ساختار ظریف

$$\pm 1 \text{ و } \Delta J = 0 \text{ به استثنای } J = 0 \leftrightarrow J = 0$$

اعضای سریهای تیز تماماً دو تایی ساده هستند

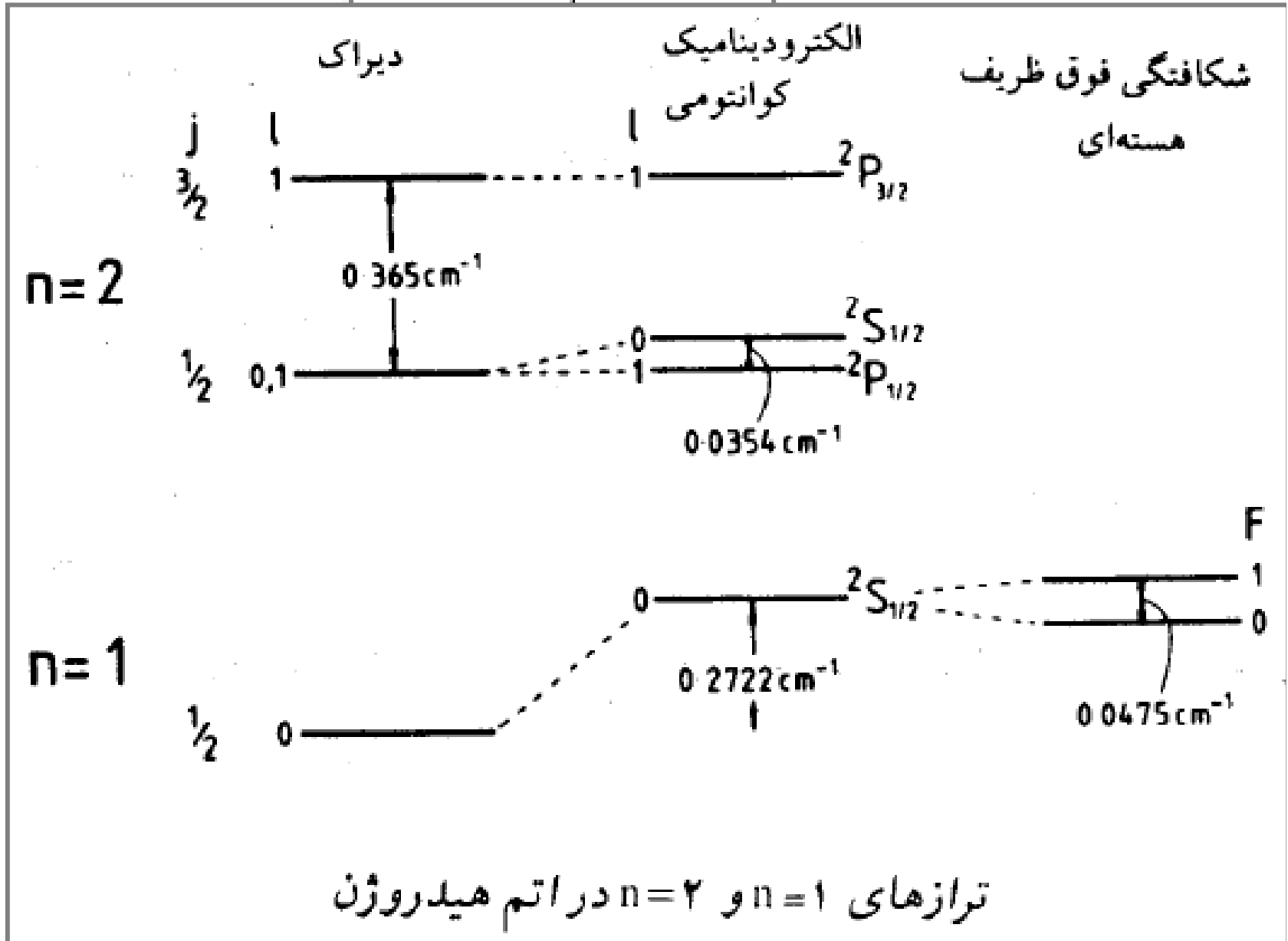
اعضای سریهای پهن تماماً متشکل از دو تایی های مرکب هستند



(الف) یک دو تائی ساده و (ب) یک دو تائی مرکب  
در طیف، به عنوان مثال اتم سدیم.



# طیف اتم هیدروژن





## طیف هلیوم و اتمهای فلز قلیائی خاکی

اگر جفت شدن اسپین - اوربیت کوچک باشد  $\psi_e = \psi_e^o \psi_e^s$

بخش اسپینی

$$\psi_e^s = r^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_e^s = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\psi_e^s = \beta(1)\beta(2)$$

$$r^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$



یک حالت یکتائی

یک حالت سه تائی

$$\psi_e^{\circ} = \gamma^{-1/2} [X_a(1) X_b(2) + X_a(2) X_b(1)] \quad \text{بخش اوربیتالی } \psi_e^{\circ}$$

$$\psi_e^{\circ} = \gamma^{-1/2} [X_a(1) X_b(2) - X_a(2) X_b(1)]$$

تابع موج کل باید نسبت به مبادله الکترونها (یا فرمیونها)  
پاد متقارن و برای بوزونها باید متقارن شود



برای حالت‌های یکتائی

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_a(1) X_b(2) + X_a(2) X_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_e = 2^{-1/2} [X_a(1) X_b(2) - X_a(2) X_b(1)] \alpha(1)\alpha(2)$$

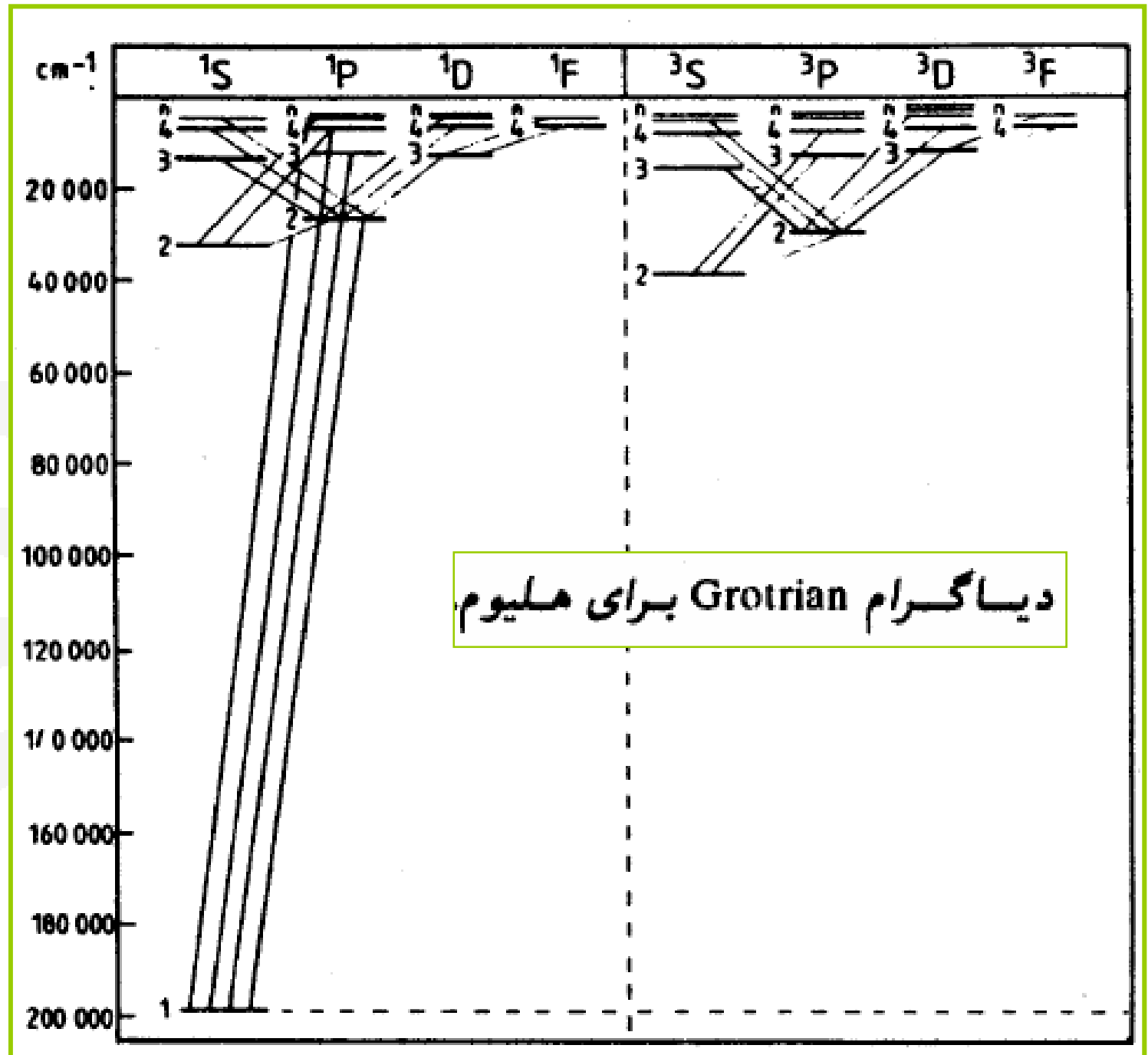
برای حالت‌های سه تائی

$$\text{یا } 2^{-1/2} [X_a(1) X_b(2) - X_a(1) X_b(2)] \beta(1)\beta(2)$$

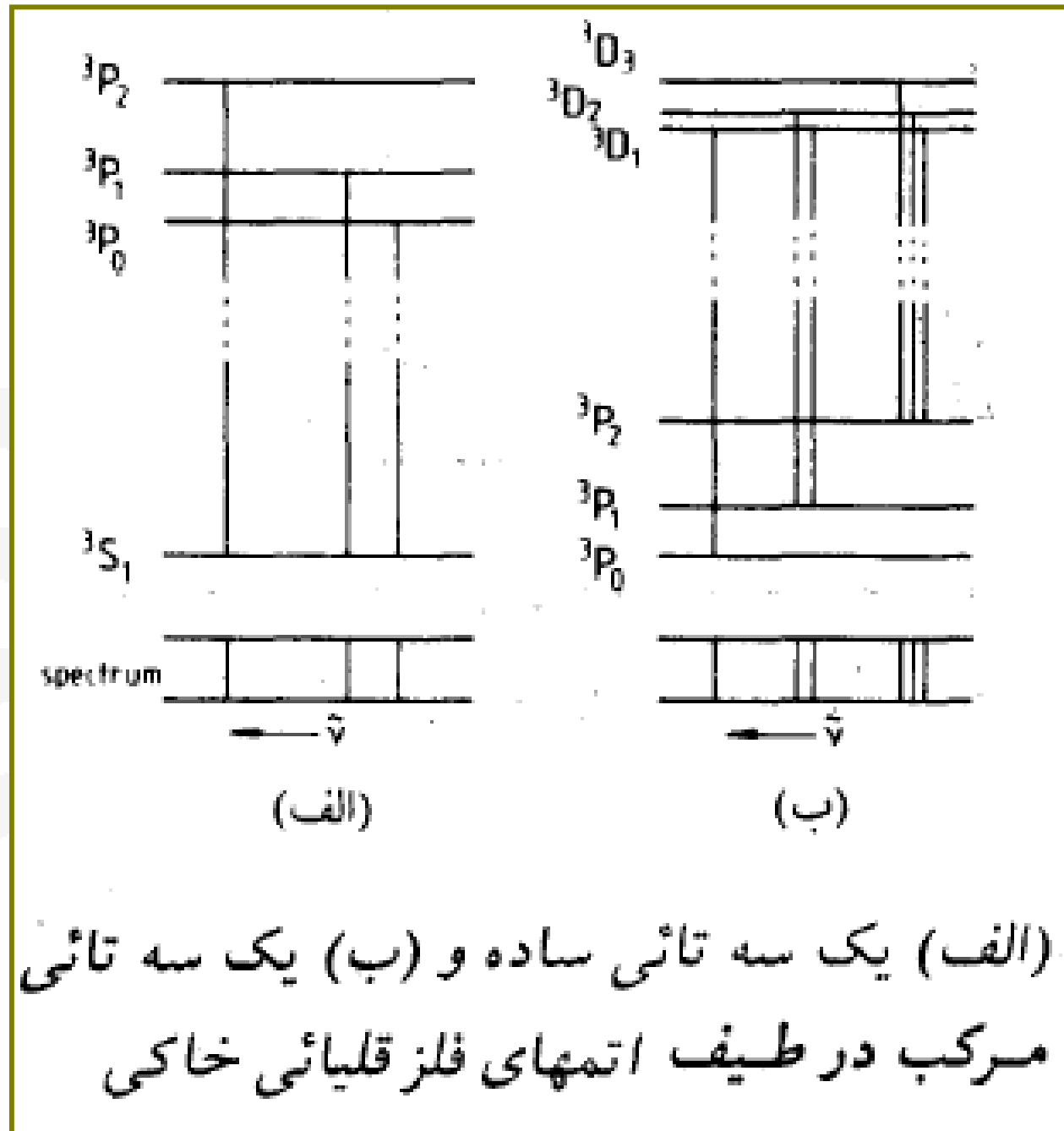
$$\text{یا } 2^{-1} [X_a(1) X_b(2) - X_a(2) X_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

قواعد انتخاب  $\Delta l = \pm 1$

$$\Delta S = 0$$









طیف سائیراتمهای چند الکترونی

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ و } L = 0 \leftrightarrow L = 0$$

قاعده لاپورت      فرد  $\leftrightarrow$  زوج, فرد  $\leftrightarrow$  فرد, زوج  $\leftrightarrow$  زوج

$$\Delta J = 0 \text{ و } \pm 1, J = 0 \leftrightarrow J = 0$$

$$\Delta S = 0$$



اثر زیمن

اثر زیمن

حرکت تقدیمی لارمور

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}$$

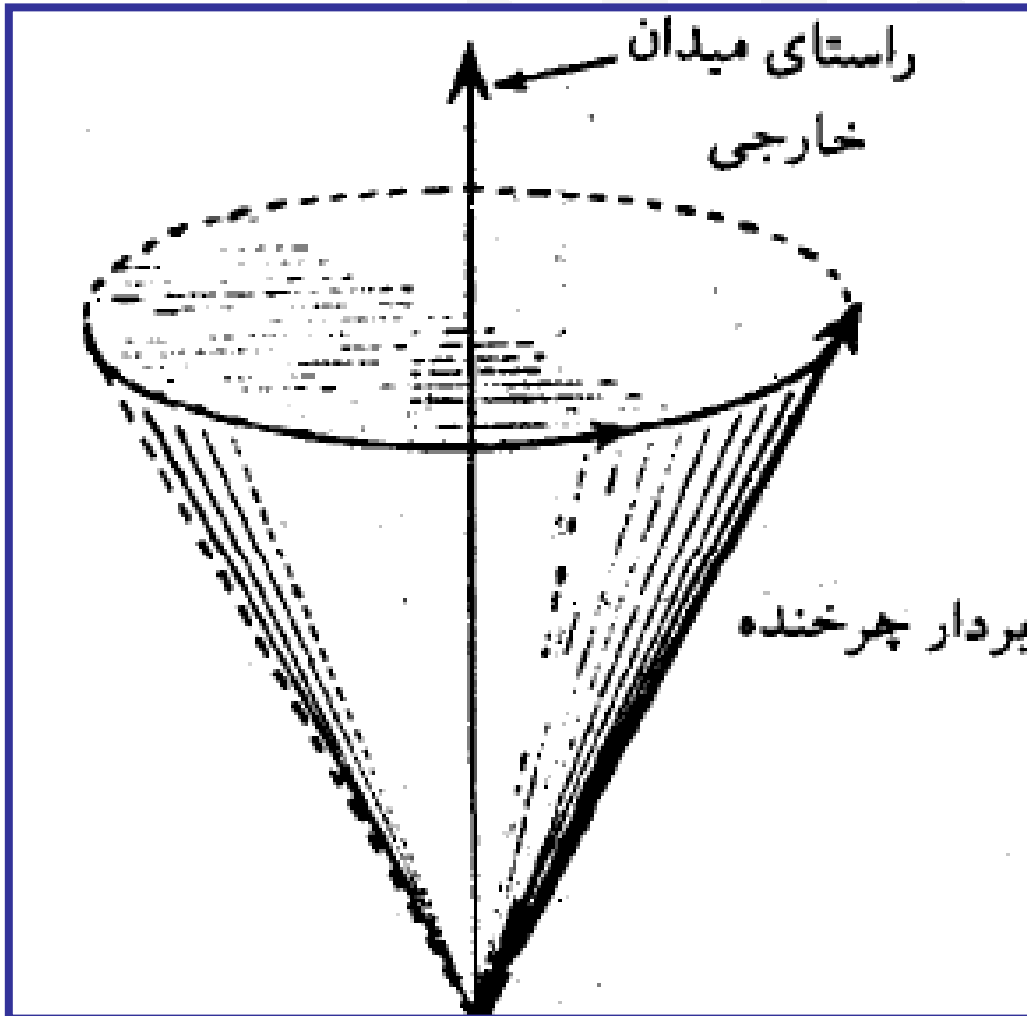
$$\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \cdot \vec{\mu} \times \vec{B} = \gamma \vec{B} \cdot \vec{\mu} \times \vec{\mu} = 0$$

$$\frac{d}{dt} (\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}) = 0$$

$$\vec{B} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{B} \cdot \vec{\mu} \times \vec{B} = \gamma \vec{\mu} \cdot \vec{B} \times \vec{B} = 0$$

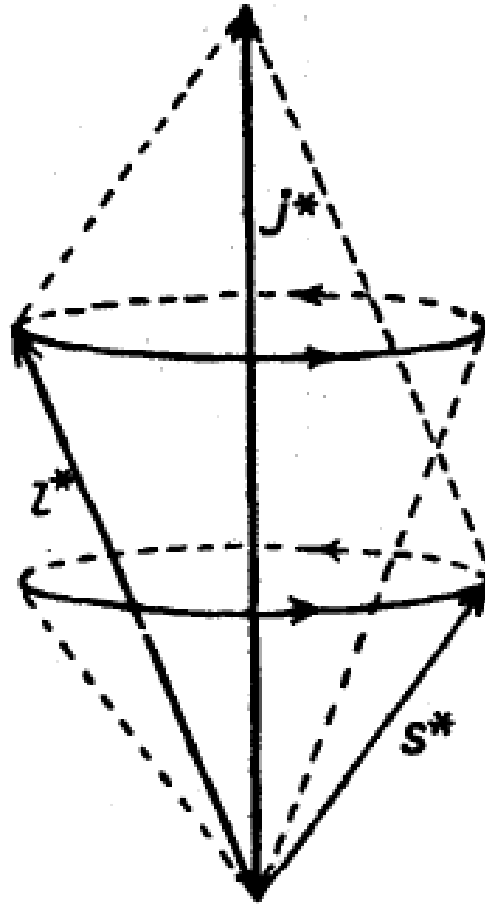
$$\frac{d}{dt} (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = 0$$

## چرخش تقدیمی لارمور

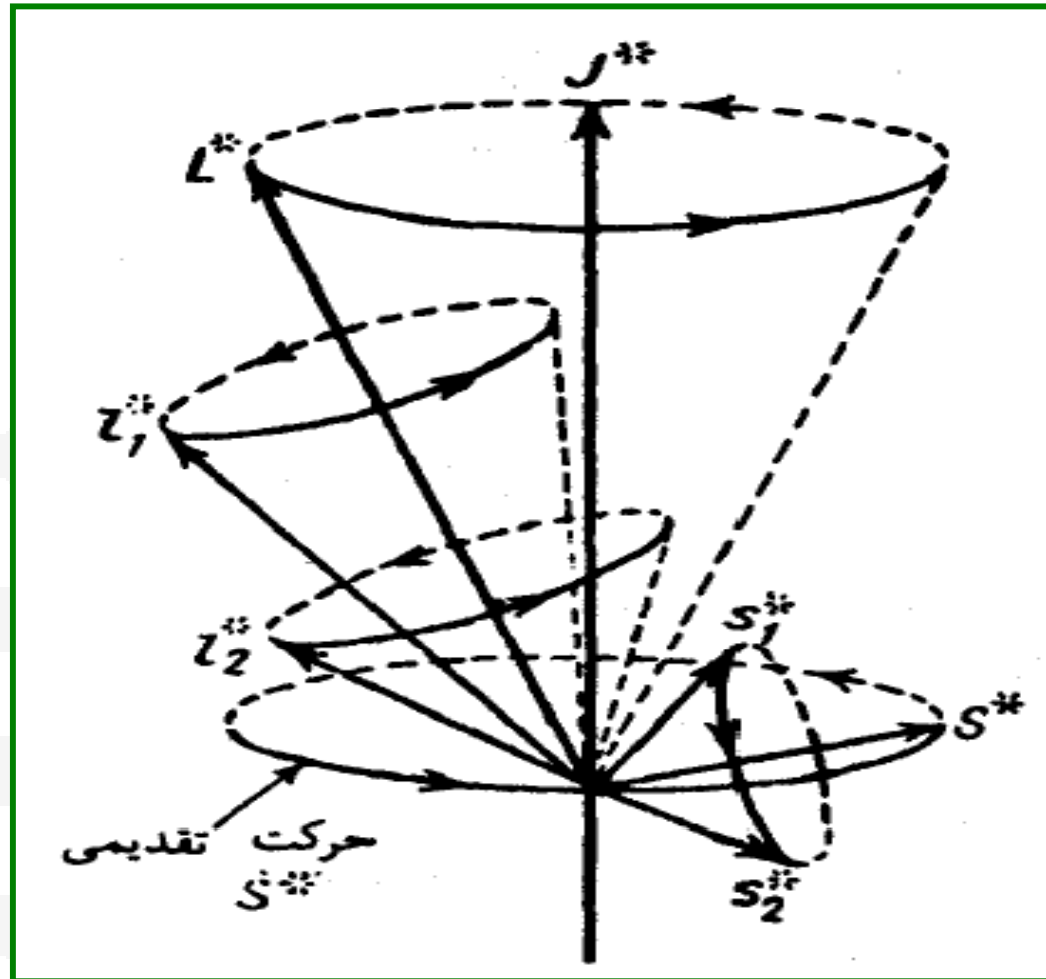


حرکت تقدیمی بردار اندازه حرکت زاویه‌ای  
حول یک میدان مغناطیسی خارجی

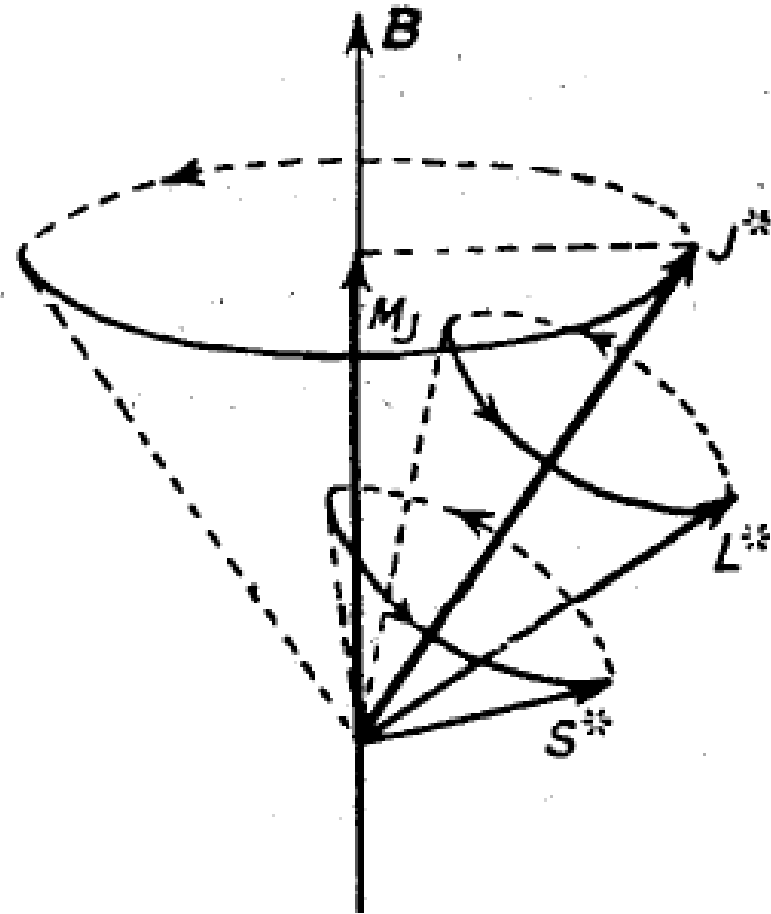
## ممان مغناطیسی اتم و ضریب 'g'



حرکت تقدیمی  $\vec{A}$  و  $\vec{S}$  حول بردار منتجه  $\vec{J}$ . بزرگی  
بردارها در واحدهای  $\hbar$  است.



حرکت تقدیمی  $\vec{S}_1$  و  $\vec{S}_2$  حول  $\vec{L}$ ، همینطور، حرکت تقدیمی  $\vec{S}_1$  و  $\vec{S}_2$  حول  $\vec{S}$ ، و سرانجام حرکت تقدیمی  $\vec{L}$  و  $\vec{S}$  حول  $\vec{J}$ . بزرگی بردارها در واحدهای  $\hbar$  است



شکل ۴-۲۰ حرکت تقدیمی  $\vec{M}_J$  حول یک میدان مغناطیسی خارجی  $\vec{B}$ . بردارها در واحدهای آهستند



برای مؤلفه بردار  $\vec{J}$  در راستای  $\vec{B}$  ، مقادیر زیر مجاز است

$$\vec{B} \text{ در راستای } \vec{J} \text{ مؤلفه بردار } = M_J \hbar, M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$$

$$P_L = [L(L+1)]^{1/2} \hbar = L^* \hbar$$

$$\mu_L = \frac{-e\hbar}{\gamma m} L^*$$

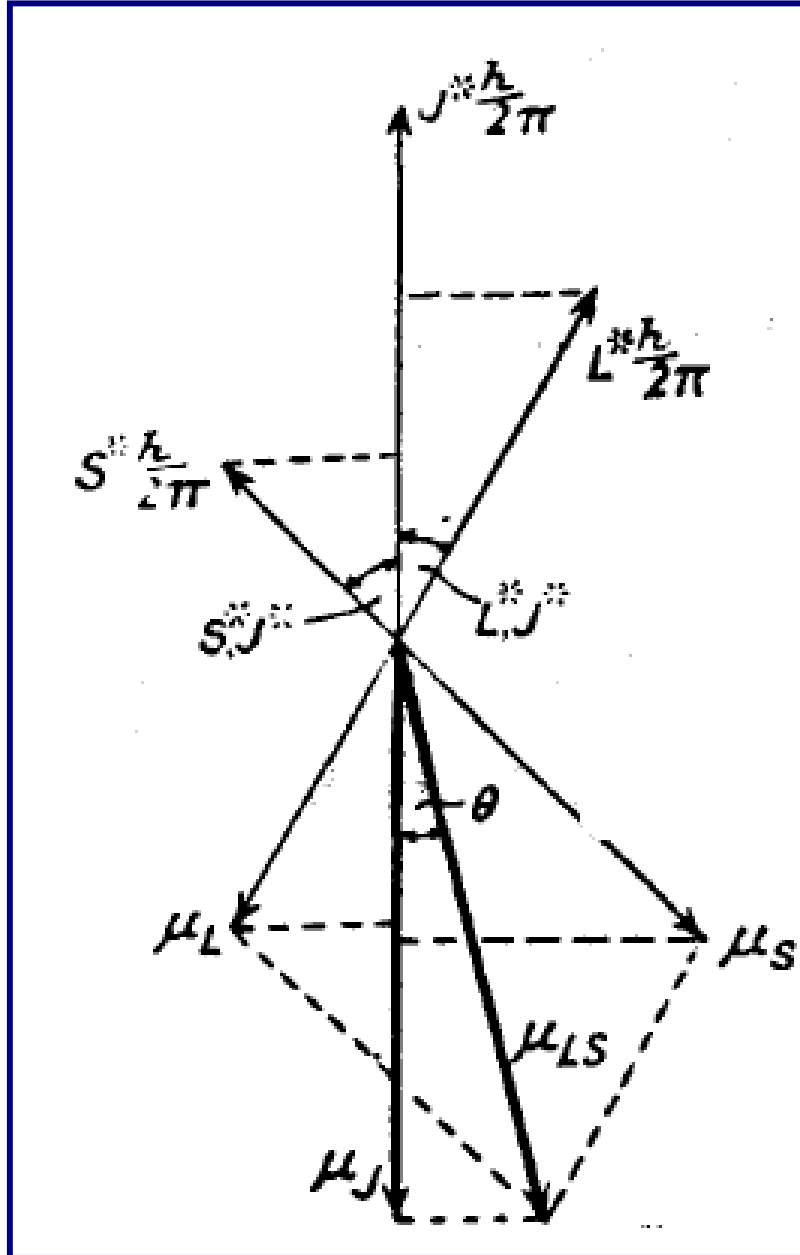
$$\frac{\mu_L}{P_L} = \frac{-e}{\gamma m}$$

$$P_S = [S(S+1)]^{1/2} \hbar = S^* \hbar$$

$$\mu_S = -g_e \frac{e\hbar}{\gamma m} S^*$$

$$\frac{\mu_S}{P_S} = -g_e \frac{e}{\gamma m}$$





راستای بردارهای  $\vec{L}$ ،  $\vec{J}$ ، و  
ممانهای مغناطیسی  $\vec{\mu}_S$ ،  $\vec{\mu}_L$ ،  $\vec{\mu}_{LS}$



$$\begin{aligned} \mu_L \text{ در راستای } \vec{J} &= \frac{-e\hbar}{\gamma m} L^* \cos(\vec{L}, \vec{J}) \\ \mu_S \text{ در راستای } \vec{J} &= -g_e \frac{e\hbar}{\gamma m} S^* \cos(\vec{S}, \vec{J}) \end{aligned}$$

$$\mu_J = \text{جمع مؤلفه‌ها} = - [L^* \cos(\vec{L}, \vec{J}) + g_e S^* \cos(\vec{S}, \vec{J})] \frac{e\hbar}{\gamma m}$$

$$\begin{aligned} S^2 &= (\vec{J} - \vec{L}) \cdot (\vec{J} - \vec{L}) = J^{*2} + L^{*2} - 2J^* L^* \cos(\vec{L}, \vec{J}) \\ L^2 &= (\vec{J} - \vec{S}) \cdot (\vec{J} - \vec{S}) = J^{*2} + S^{*2} - 2J^* S^* \cos(\vec{S}, \vec{J}) \end{aligned}$$

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = \frac{L^{*2} + J^{*2} - S^{*2}}{2L^* J^*}$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = \frac{S^{*2} + J^{*2} - L^{*2}}{2S^* J^*}$$



$$\mu_J = - \frac{e}{\gamma m} \frac{J^{*z} + L^{*z} - S^{*z} + g_c (J^{*z} + S^{*z} - L^{*z})}{\gamma J^{*z}} J^*$$

$$S^* = [S(S+1)]^{1/2} \hbar, L^* = [L(L+1)]^{1/2} \hbar, J^* = [J(J+1)]^{1/2} \hbar$$

$$\vec{\mu}_J = - g_J \frac{e}{\gamma m} \vec{J}$$

$$g_J = \frac{(1 + g_c)J(J+1) + (1 - g_c)[L(L+1) - S(S+1)]}{2J(J+1)}$$



$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + [s(s+1) - l(l+1)]}{2j(j+1)}$$

اثر عادی و غیر عادی زیمن

$$E_B = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$$

$$E_B = g_J \frac{e}{\gamma m} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

$$E_B = g_J \frac{e\hbar}{\gamma m} BM_J = g_J \mu_B BM_J$$



$$\begin{aligned}\Delta E &= (E'_0 + g_J' M_B B M_J') - (E''_0 + g_J'' M_B B M_J'') \\ &= (E'_0 - E''_0) + \mu_B B (g_J' M_J' - g_J'' M_J'')\end{aligned}$$

$$\nu = \nu_0 + \nu_L (g_J' M_J' - g_J'' M_J'') \quad \text{فرکانس جهش}$$

$\nu_0 = (E'_0 - E''_0)/h$  فرکانس خط در غیاب میدان مغناطیسی  
 $\nu_L = \mu_B B/h$  فرکانس لارمور

اثر غیرعادی زیمن

$$\begin{aligned}\nu &= \nu_0 + \nu_L (M_J' - M_J'') \\ &= \nu_0 + \nu_L \Delta M_J\end{aligned}$$

اثر عادی زیمن



خط $D_2$		خطوط سدیم	خط $D_1$	
$3^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$		جهتها	$3^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$	
تراز بالاتر	تراز پایینتر	ترازها	تراز بالاتر	تراز پایینتر
$S = \frac{1}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$(2S+1)=2$	$S = \frac{1}{2}$	$S = \frac{1}{2}$
$L = 1$	$L = 0$	مقدار L	$L = 1$	$L = 0$
$J = \frac{3}{2}$	$J = \frac{1}{2}$	مقدار J	$J = \frac{1}{2}$	$J = \frac{1}{2}$
$g_J = \frac{4}{3}$	$g_J = 2$	مقدار $g_J$	$g_J = \frac{2}{3}$	$g_J = 2$
چهارمقدار	دومقداربرای	مقدار $(2J+1)$	دومقداربرای	دومقدار
برای $M_J$	$M_J$	برای $M_J$	$M_J$	برای $M_J$
$+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	مقادیر $M_J$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$				
$+\frac{6}{3}, +\frac{2}{3}$	$+1, -1$	مقادیر $M_J$	$\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}$	$+1, -1$
$-\frac{2}{3}, -\frac{6}{3}$				

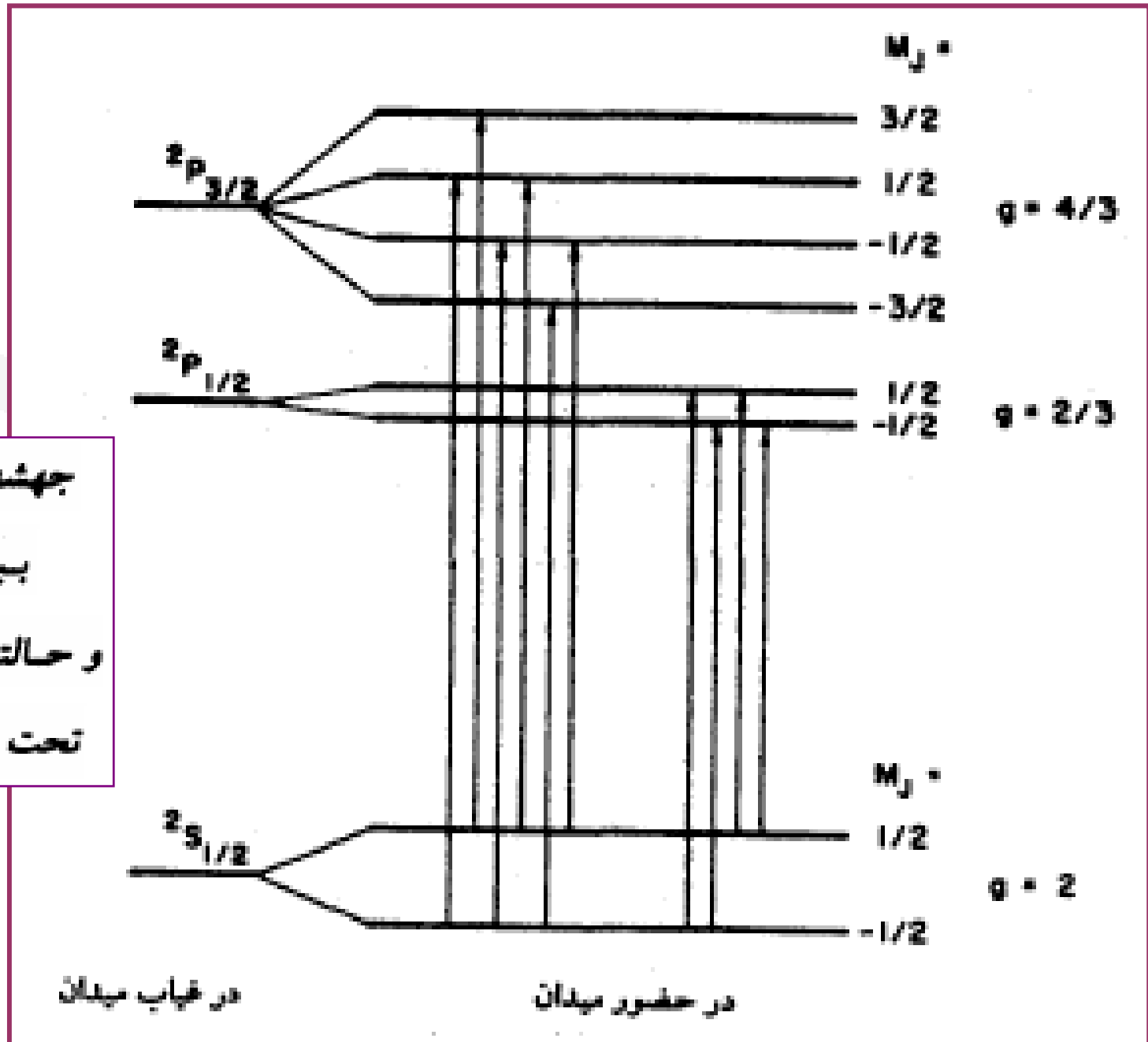
$$\nu = \nu_0 + \nu_L (M_J - M_J)$$

$$= \nu_0 + \nu_L \Delta M_J$$

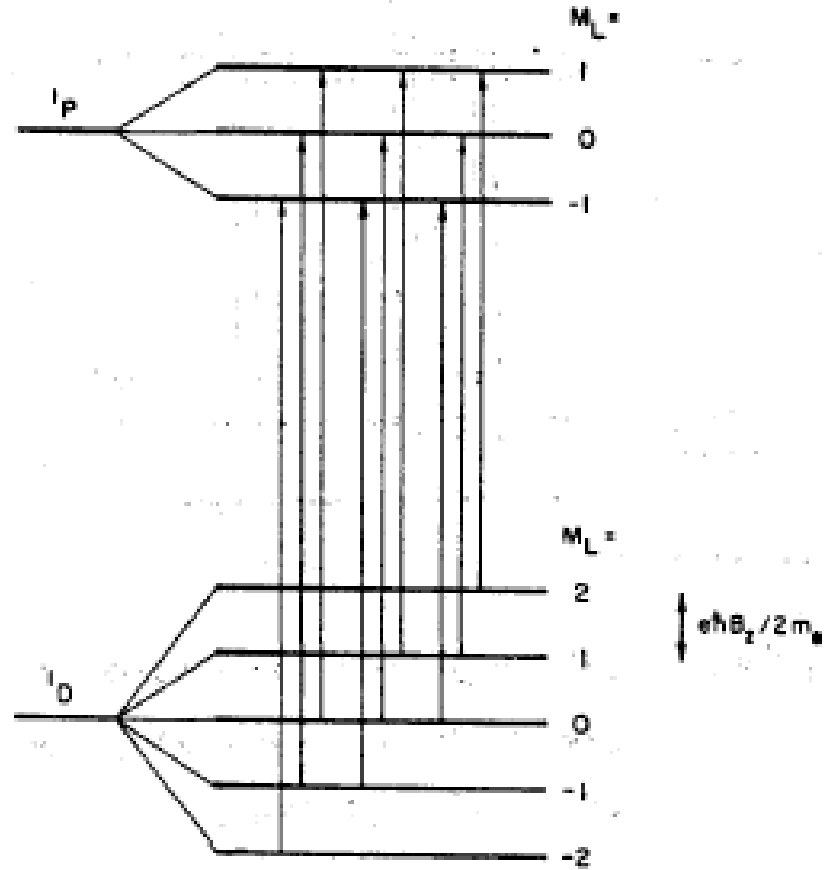
اثر غیر عادی زمین در خطوط D سدیم



جهشهای مشاهده شده  
 بین حالت  $^2S_{1/2}$   
 و حالت های  $^2P_{3/2}$  و  $^2P_{1/2}$   
 تحت اثر غیرهادی زمین.



قاعده انتخاب  $\Delta M_J = 0, \pm 1$



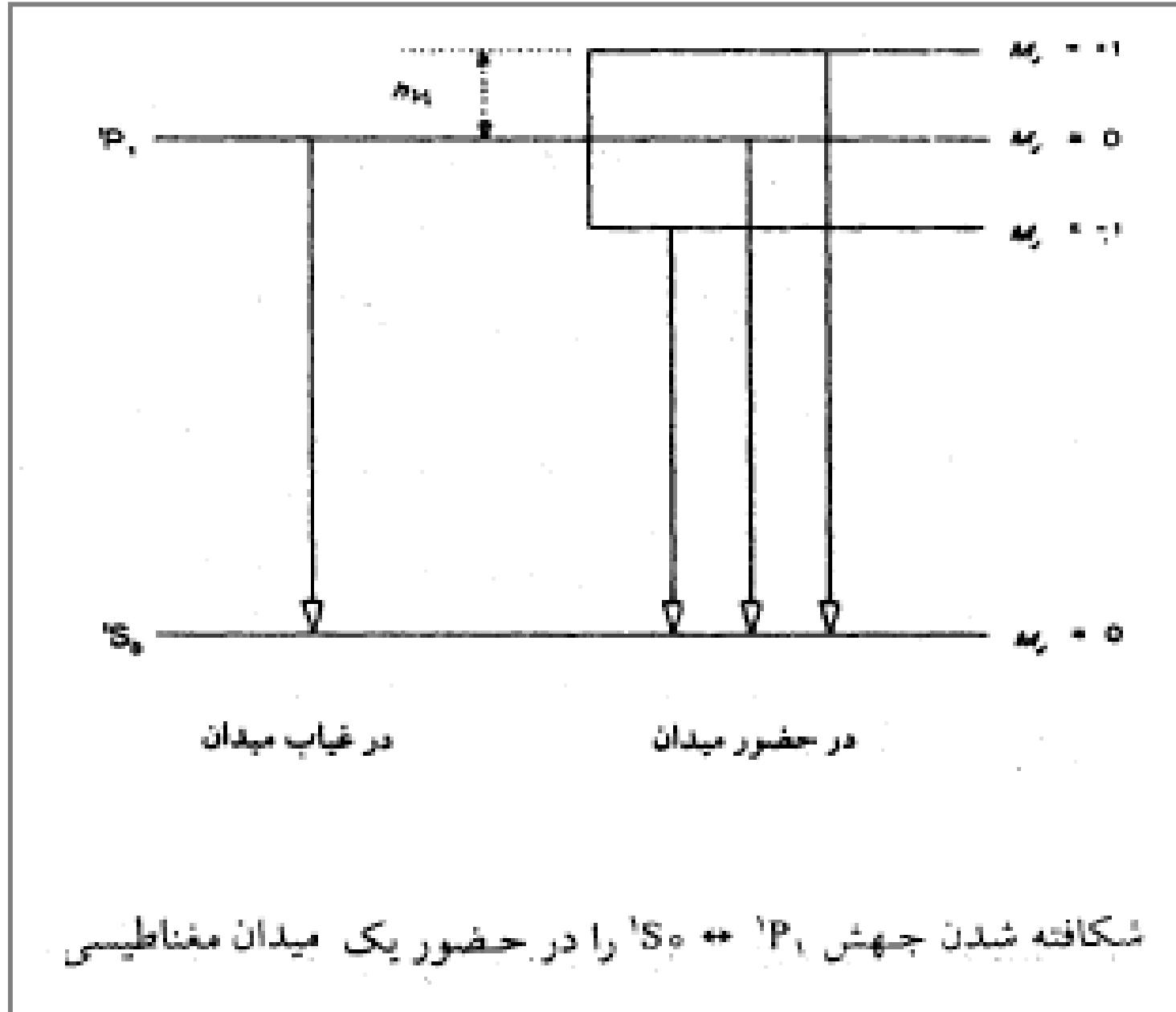
در حضور میدان      در غیاب میدان

جهشهای مشاهده شده بین حالت‌های  $1p$  و  $1d$  تحت اثر عادی زمین

هر خط در اثر عادی زمین تنها به سه خط شکافته می‌شود

$\Delta M_J = 1$	$\nu_1 = \nu_0 + \nu_L$
$\Delta M_J = 0$	$\nu_1 = \nu_0$
$\Delta M_J = -1$	$\nu_1 = \nu_0 - \nu_L$







## فصل پنجم

### طیف سنجی الکترونی مولکولها

Dr.A.Albani

#### تقریب بورن - اپنهايمر

اپراتور هاميلتونی یک مولکول

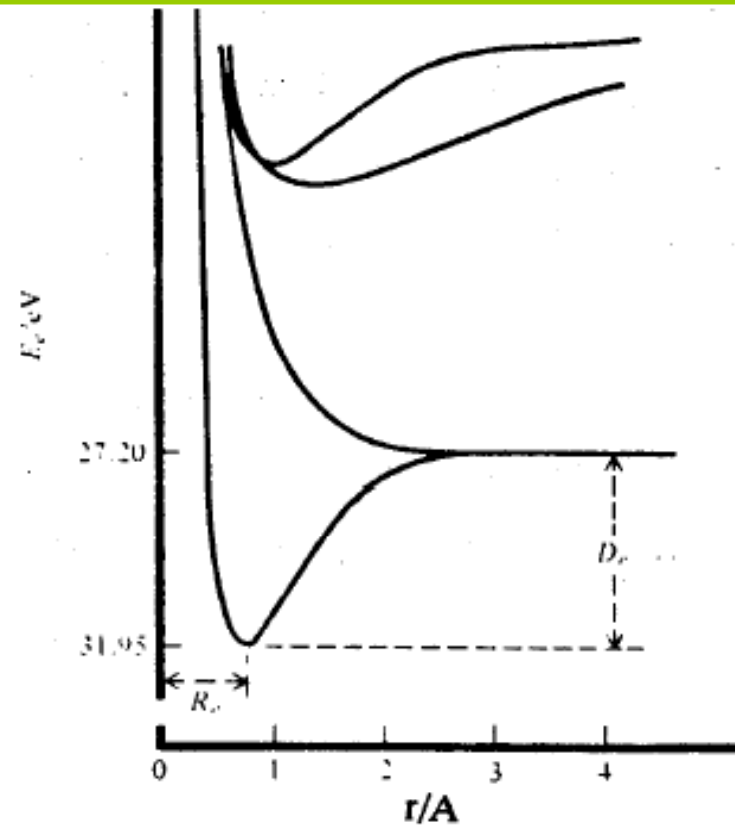
$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}$$



$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

$$\psi_e = \psi_e(q_1, \dots, q_n; Q_1, \dots, Q_N), \quad E_e = E_e(Q_1, \dots, Q_N)$$



منحنیهای انرژی پتانسیل برای چند حالت پائین الکترونی در مولکول

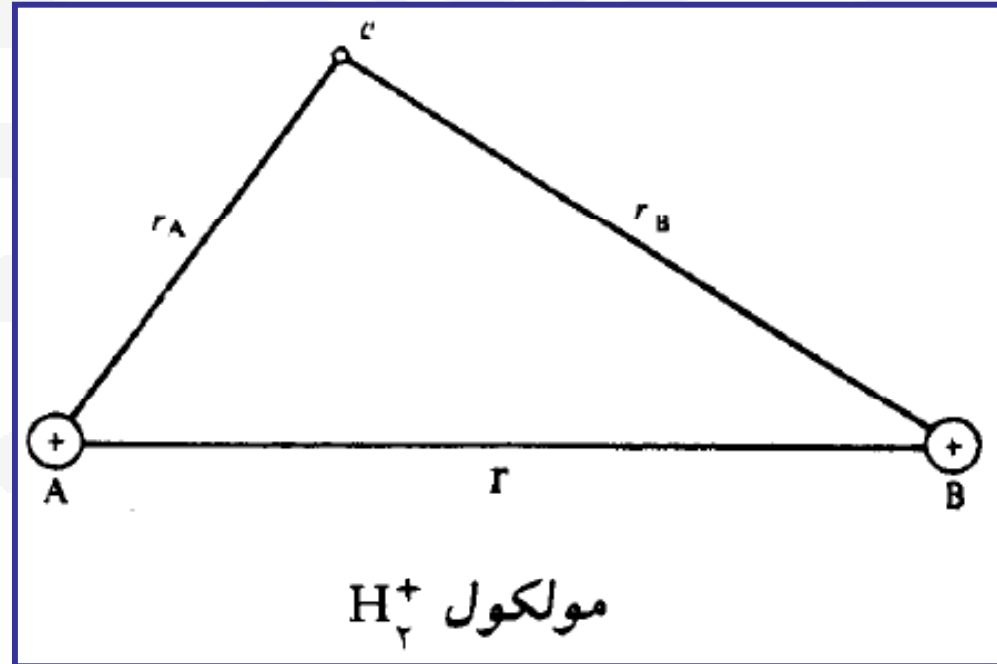
$H_2$  و  $D_e$  حالت الکترونی پایه نشان داده شده است.



# طیف‌سنجی الکترونی مولکولهای دو اتمی

اوربیتالهای مولکولی یون مولکول هیدروژن

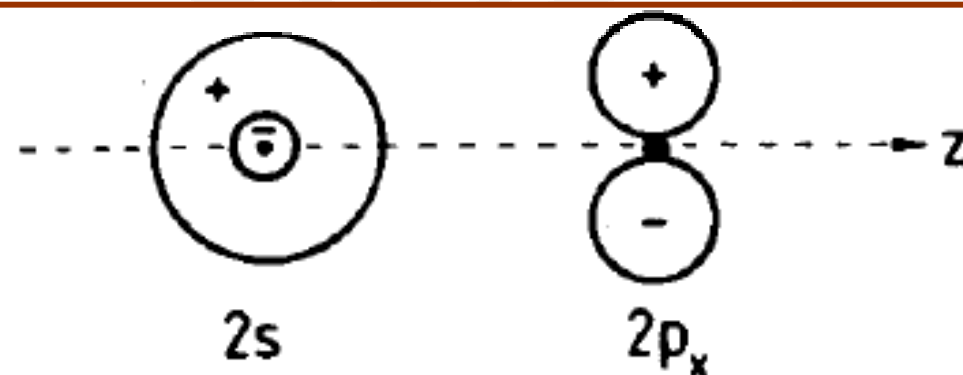
$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r}$$





$$\psi_e = \sum_i C_i \phi_i$$

- ۱- انرژی AO ها باید قابل مقایسه باشد.
- ۲- AO ها باید تا آنجا که ممکن است همپوشانی داشته باشند.
- ۳- AO ها باید نسبت به بعضی عناصر تقارن مولکولی دارای خواص تقارن یکسان باشند.



نمایش همپوشانی صفر بین یک اوربیتال اتمی  $2s$   
و یک اوربیتال اتمی  $2p_x$  (یا  $2p_y$ )



الکترون در  $H_2^+$  به هسته A نزدیک است

$$\psi_A = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r_A/a_0)$$

$1/a_0$  تقریباً برابر تابع موج  $1s$  روی هسته A است

وقتی الکترون به هسته B نزدیک است،  $\psi_e$  را می توان به  $1s_B$  تقریب کرد

$$\psi_B = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r_B/a_0)$$

روش تغییر

$$W = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$



$$W = \frac{C_A^r H_{AA} + C_A C_B H_{AB} + C_A C_B H_{BA} + C_B^r H_{BB}}{C_A^r + 2C_A C_B S + C_B^r}$$

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad \text{انتگرال همپوشانی ، } S$$

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau$$
$$H_{BB} = \int \psi_B H \psi_B d\tau$$

انتگرالهای کولن

$$H_{AB} = \int \psi_A H \psi_B d\tau$$
$$H_{BA} = \int \psi_B H \psi_A d\tau$$

انتگرالهای رزونانس (یا پیوند)



$$C_A (H_{AA} - W) + C_B(H_{AB} - WS) = 0$$

$$C_A (H_{AB} - WS) + C_B(H_{BB} - W) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - WS \\ H_{AB} - WS & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0$$

$$W_1 = \frac{H_{AA} + H_{BB}}{1 + S}, \quad W_2 = \frac{H_{AA} - H_{BB}}{1 - S}$$





$$C_A = C_B \quad \phi_1 = C_A (1s_A + 1s_B)$$

$$\int \phi_1^* \phi_1 d\tau = C_A^2 \int (1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 \times 1s_A 1s_B) d\tau = 1 \quad \text{شرط نرمال بودن}$$

$$C_A = (\gamma + 2S)^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_A = C_B \quad \phi_1 = (\gamma + 2S)^{-\frac{1}{2}} (1s_A + 1s_B)$$

$$C_A = -C_B \quad \phi_2 = (\gamma - 2S)^{-\frac{1}{2}} (1s_A - 1s_B)$$



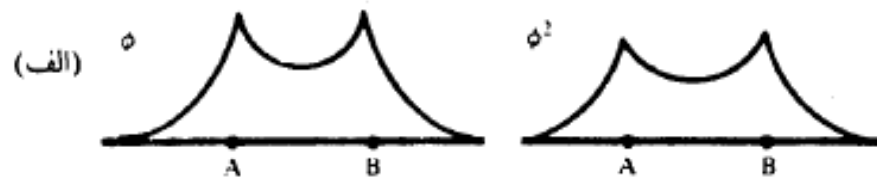
S بستگی به فاصله بین هسته‌های r دارد

برای  $r=0$ ،  $S_A = S_B$  و  $S=1$

برای  $r=\infty$ ،  $S=0$

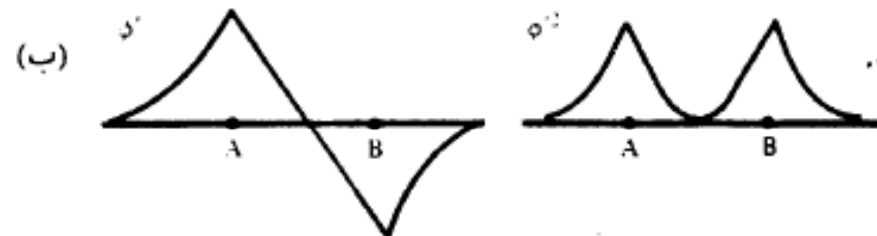
برای r بین 0 و  $\infty$ ، مقدار S بین 0 و 1 است

$$S = e^{-\rho} (1 + \rho + \rho^2/3)$$



منحنیهای توابع موج تقریبی  $H_2^+$

در طول محور بین هسته‌ای برای



(الف) حالت پایه، و (ب) اولین حالت برانگیخته.

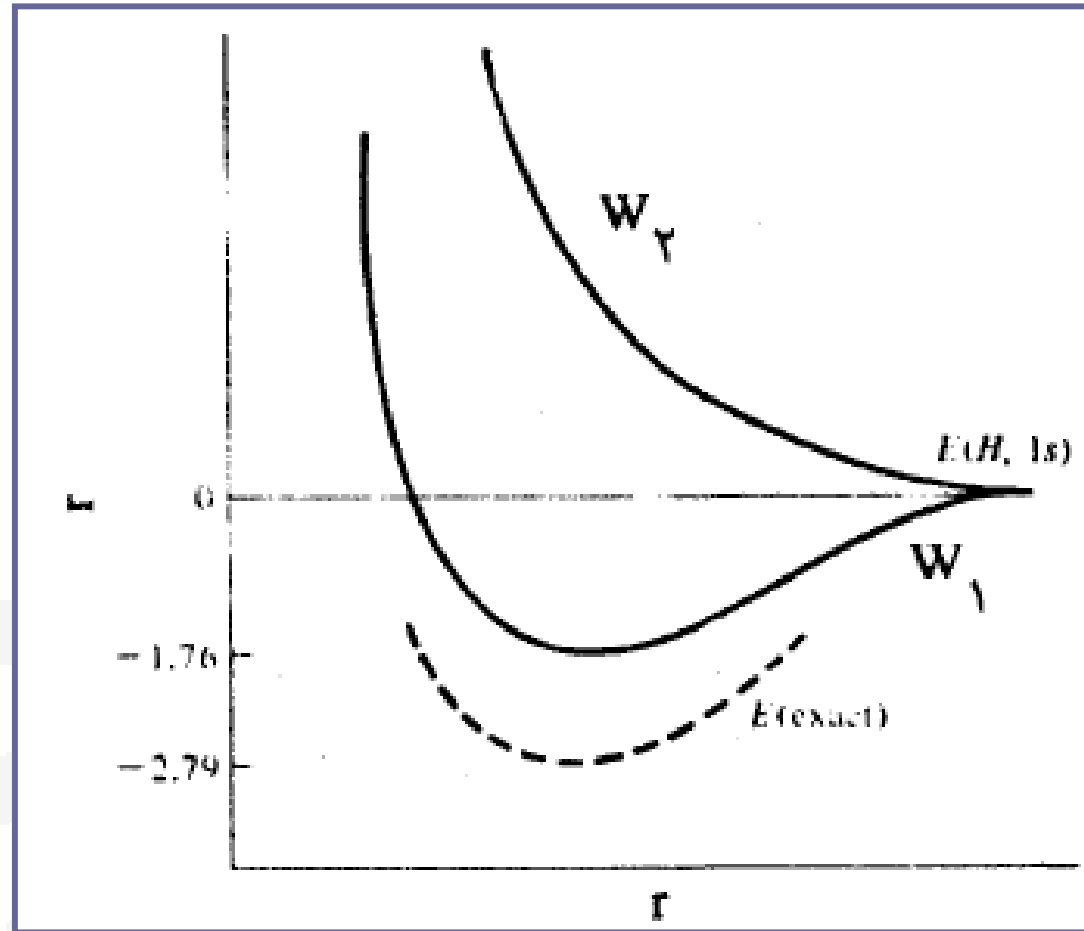


$$W_1 = E_{1s} + \frac{J+K}{1+S} + \frac{e^{\tau}}{\epsilon \pi \epsilon_0 \Gamma}, \quad W_r = E_{1s} + \frac{J-K}{1-S} + \frac{e^{\tau}}{\epsilon \pi \epsilon_0 \Gamma}$$

$$J = \frac{e^{\tau}}{\epsilon \pi \epsilon_0 a_0} \left[ \frac{-1}{\rho} + e^{-\tau \rho} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \right]$$

در اینجا  $\rho = \tau/a_0$

$$K = \frac{-e^{\tau}}{\epsilon \pi \epsilon_0} e^{-\tau} (1 + \rho)$$

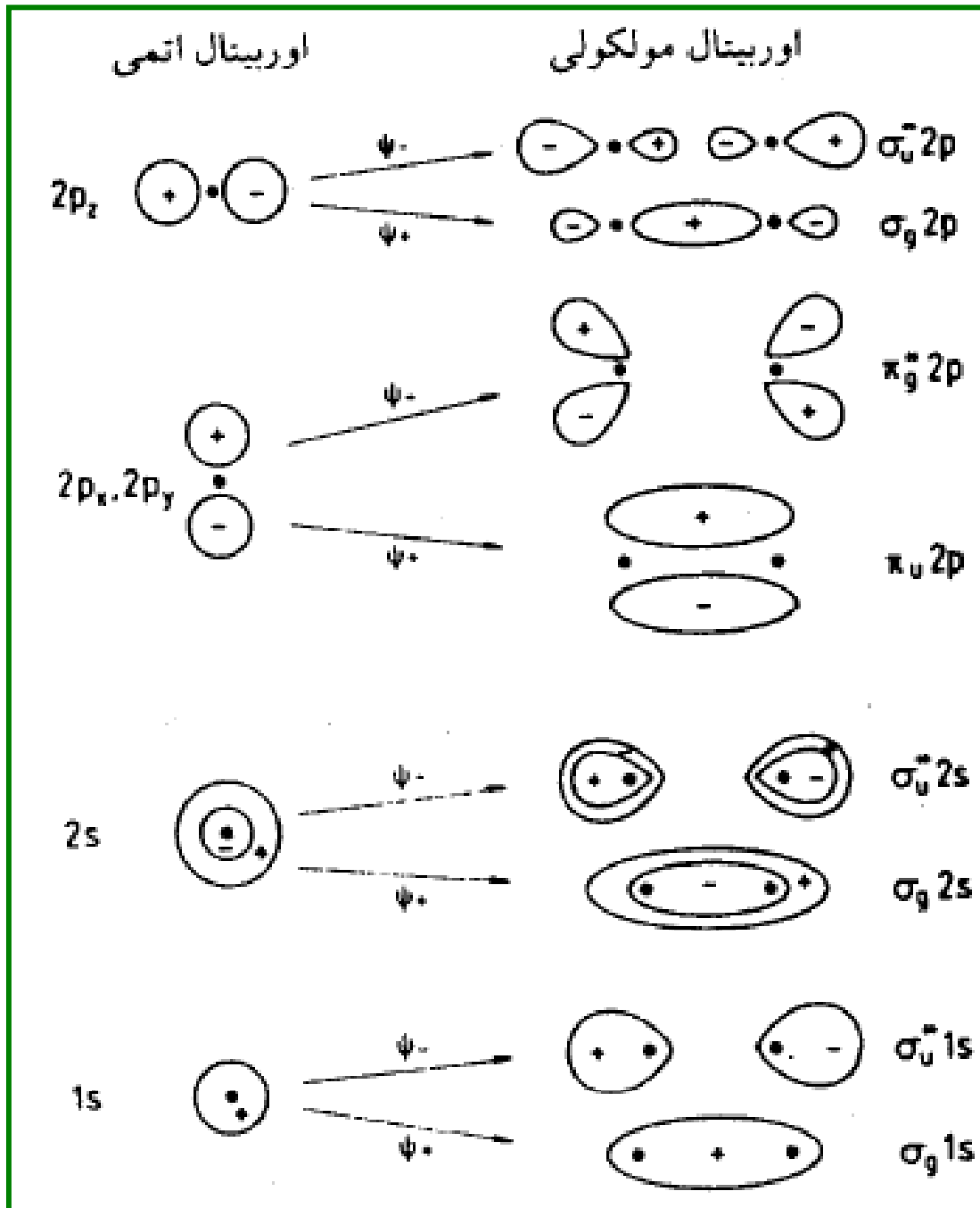


منحنیهای پتانسیل برای  $H_2^+$  منحنی پائینتر، پیوندی، و منحنی بالاتر  
ضد پیوندی است. منحنی خط چین، منحنی واقعی برای این یون است



اوربیتالهای  $\pi$  تقارن استوانه‌ای حول محور بین هسته‌ای دارند، در حالیکه اوربیتالهای  $\pi$  ندارد

زیروندهای 'g' و 'u' دلالت بر متقارن یا پاد متقارن بودن اوربیتال نسبت به وارونگی در مرکز مولکول دارند، ولی اغلب با به کار بردن علامت ستاره، به عنوان مثال  $\sigma^* 2s$  ،  $\pi^* 2p$  ، از نوشتن آنها اجتناب می‌شود

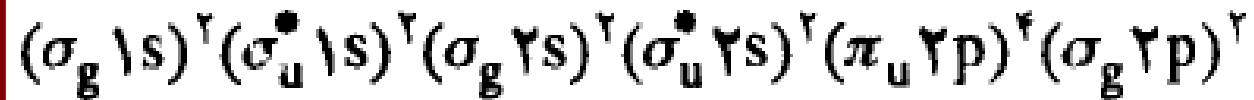


تشکیل MO ها از  
AO های 1s، 2s، و 2p

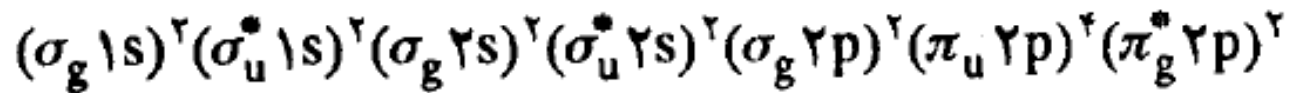


## مولکولهای دو اتمی جور هسته

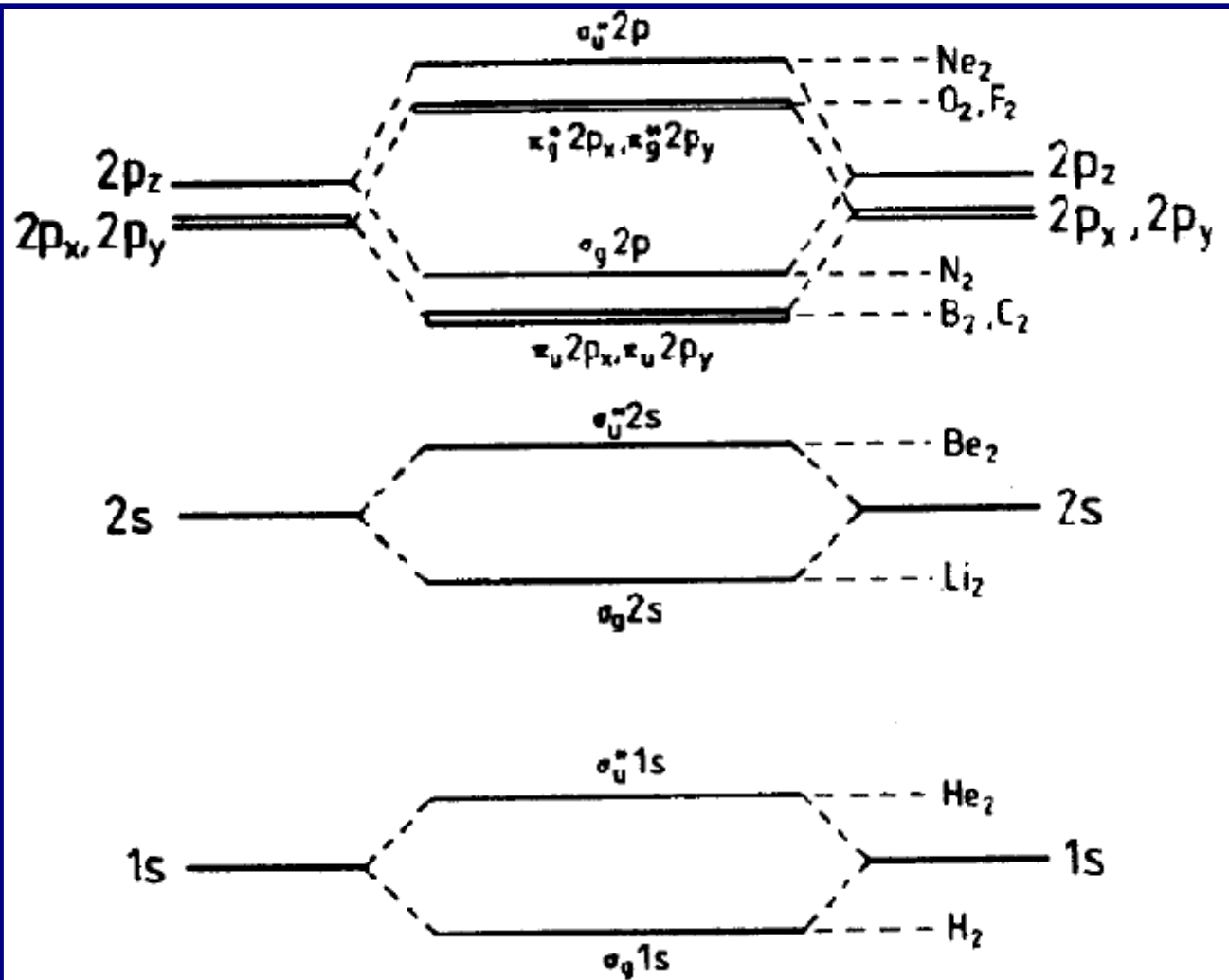
آرایش مولکول نیتروژن با چهارده الکترون



آرایش پایه اکسیژن



تعداد محض الکترونهاي پیوندی  $\times \frac{1}{2}$  = مرتبه پیوند



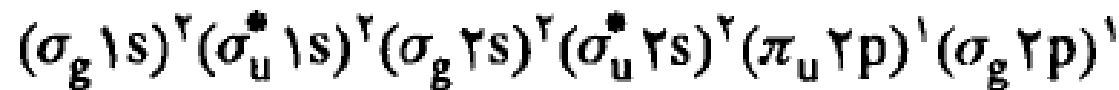
دیاگرام تراز انرژی MO برای مولکولهای دو اتمی جور هسته  
 (در  $O_2$  و  $F_2$ ، ترتیب  $\sigma_g 2p$  و  $\pi_u 2p$  وارونه می شود)





فلوئور پیوند یگانه  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4$

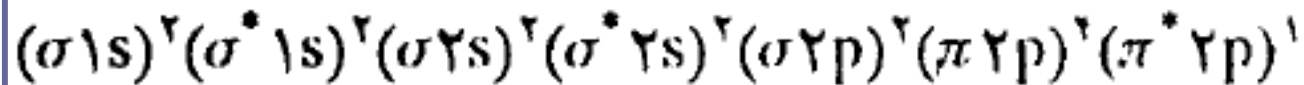
آرایش برانگیخته مولکول کم عمر  $C_2$

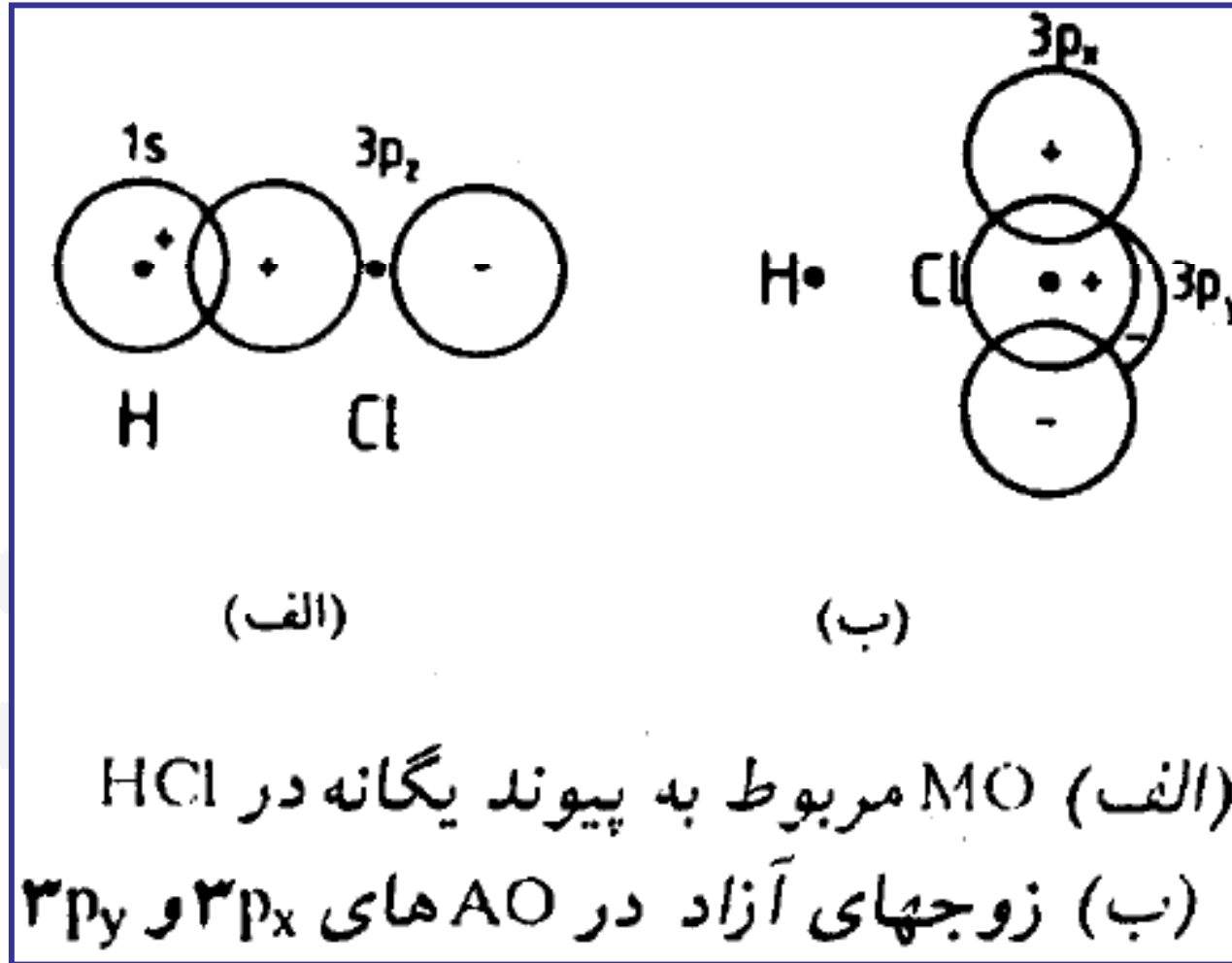


یک حالت یکتائی و یک حالت سه تائی را نتیجه می دهد

**مولکولهای دو اتمی ناجور هسته**

اکسیدنیتریک با تعداد پانزده الکترون







## طبقه بندی حالت‌های الکترونی

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$$

$$\Lambda = |M_L|$$

$$2S+1 \Lambda$$

همانند اتمها، کمیت  $2S+1$  را چندگانگی می نامند

برای یک آرایش مولکولی با زیر لایه‌های پر شده، هر دو مقدار  $S$  و  $\Lambda$  صفر است و منجر به یک جمله یکتائی  $\Sigma$  می شود.



یک الکترون  $\sigma$  دارای  $\frac{1}{2}$  اسپین است، بطوریکه  $S_z$  برابر  $\frac{1}{2}$  می باشد،  
و جمله  $\Sigma^2$  نتیجه می شود

برای آرایش  $\sigma^2$  جمله های یکتائی و سه تائی وجود دارند

الکترونها در یک زیر لایه مولکولی را الکترونها هم ارز می نامند



	$m_{l1}$	$m_{s1}$	$m_{l2}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$
۱	+۱	$+\frac{1}{2}$	+۱	$-\frac{1}{2}$	۲	۰
۲	+۱	$+\frac{1}{2}$	-۱	$+\frac{1}{2}$	۰	۱
۳	+۱	$+\frac{1}{2}$	-۱	$-\frac{1}{2}$	۰	۰
۴	+۱	$-\frac{1}{2}$	-۱	$+\frac{1}{2}$	۰	۰
۵	+۱	$-\frac{1}{2}$	-۱	$-\frac{1}{2}$	۰	-۱
۶	-۱	$+\frac{1}{2}$	-۱	$-\frac{1}{2}$	-۲	۰



'g' یا 'a'

'+' '-'

آرایش  $\pi^2$

سه حالت مولکولی  $\Sigma^+$ ،  $\Sigma^-$ ، و  $\Delta$

یک زیر لایه پر شده

جمله یکتائی  $\Sigma$

## جمله‌های الکترونی مولکولی

جمله طیفی	آرایش
${}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^+$	$\sigma\sigma$
${}^1\Pi, {}^2\Pi$	$\sigma\pi$
${}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^2\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^2\Delta$	$\pi\pi$
${}^1\Pi, {}^2\Pi, {}^1\Phi, {}^2\Phi$	$\pi\delta$
${}^2\Sigma^+$	$\sigma$
${}^1\Sigma^+$	$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$
${}^2\Pi$	$\pi; \pi^3$
${}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^1\Delta$	$\pi^2$
${}^2\Delta$	$\delta, \delta^3$
${}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^1\Gamma$	$\delta^2$



$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$$

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, (\Lambda - S)$$

$$\Omega \equiv |\Lambda + \Sigma|$$

$$\Delta E = A(\Lambda + \Sigma)$$

### قواعد انتخاب الکترونی

$$1. \Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$2. \Delta S = 0$$

$$3. \Delta \Sigma = 0, \Delta \Omega = 0, \pm 1$$

$$4. + \leftrightarrow -, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -$$

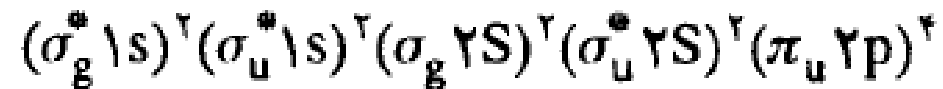
$$5. g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$$



## ساختار درشت ارتعاشی

منحنیهای انرژی پتانسیل در حالت‌های الکترونی برانگیخته

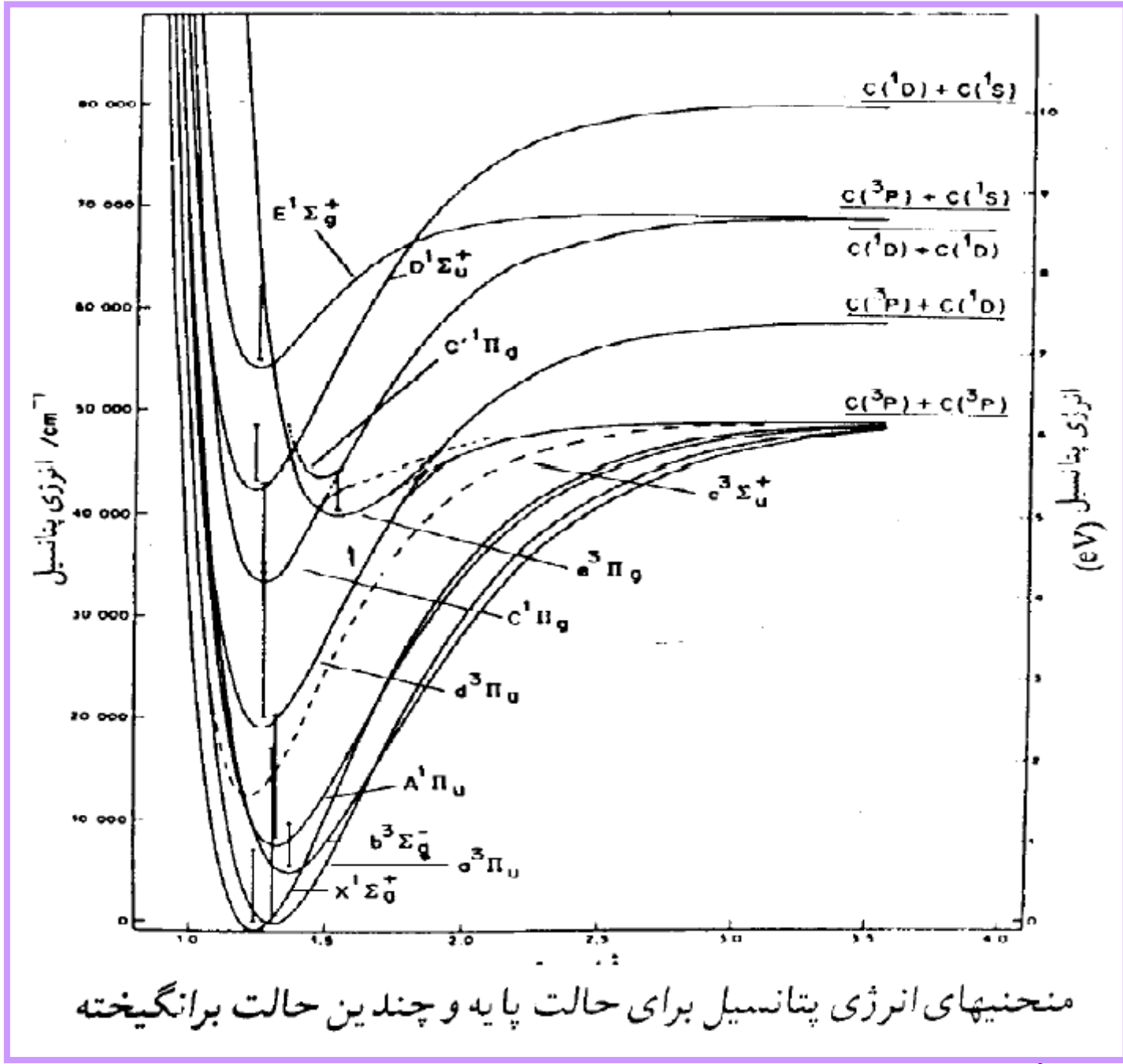
آرایش الکترونی حالت پایه مولکول کم عمر  $C_2$



حالت پایه  $X^1\Sigma_g^+$

نوارهای سوان مولکول  $C_2$  ( $a^3\Pi_g \longleftrightarrow a^3\Pi_u$ ) در اختر فیزیک حائز اهمیت می‌باشد





منحنیهای انرژی پتانسیل برای حالت پایه و چندین حالت برانگیخته



$$S = T_e + G(v) + F_v(J)$$

$$G(v) = (v + \frac{1}{\gamma}) \omega_e - (v + \frac{1}{\gamma})^2 \omega_e x_e + (v + \frac{1}{\gamma})^2 \omega_e y_e + \dots$$

جهش وایبرونیک

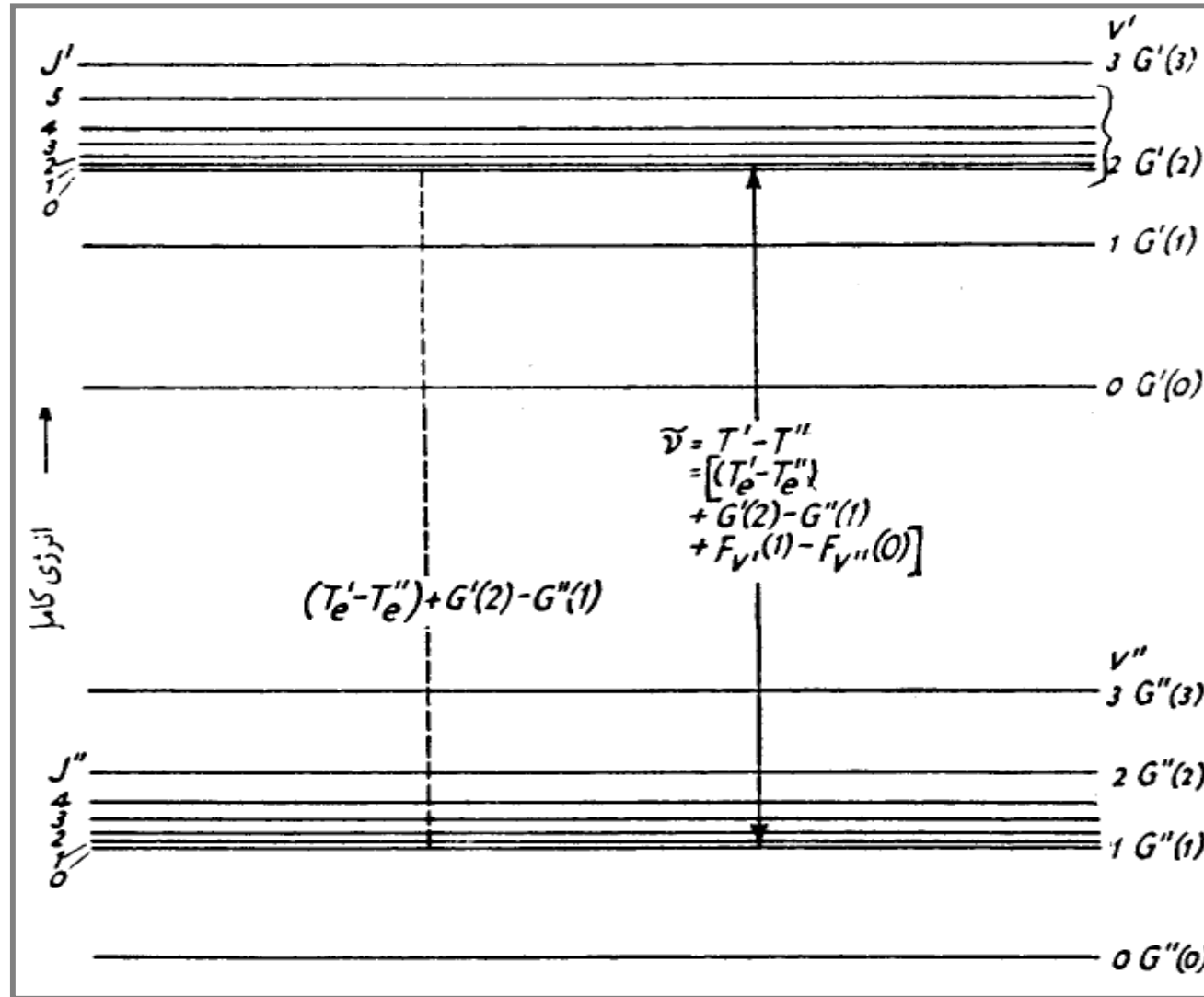
سیستم نوار الکترونی

Dr.A.Albani

$$\bar{\nu} = S' - S'' = (T_e' - T_e'') + [G'(v') - G''(v'')] + [F_v'(J') - F_v''(J'')]$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + \bar{\nu}_v + \bar{\nu}_r$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + [G'(v') - G''(v'')]$$



نمایش یک عدد موجی ( $\bar{\nu}$ ) در یک جهش الکترونی به وسیله  
 تفاضل مقدار دو ترم. در این خط،  $v' \leftrightarrow v''$  با  $1 \leftrightarrow 2$  و  $J' \leftrightarrow J''$  با  $0 \leftrightarrow 1$ ،  
 مطابقت دارد. تفاضل ترم  $|(T_e' - T_e'') + G''(2) - G'(1)|$  نیز مشاهده می شود.



$$\bar{v} = \bar{v}_e + \left[ (v' + \frac{1}{\gamma}) \omega'_e - (v' + \frac{1}{\gamma})^{\nu} \omega_e' x'_e + (v' + \frac{1}{\gamma})^{\Gamma} \omega_e' y'_e + \dots \right]$$
$$[(v'' + \frac{1}{\gamma}) \omega''_e - (v'' + \frac{1}{\gamma})^{\Gamma} \omega_e'' x''_e + (v'' + \frac{1}{\gamma})^{\Gamma} \omega_e'' y''_e + \dots]$$

Dr.A.Albani

$$\bar{v} = \bar{v}_e + (v' + \frac{1}{\gamma}) \omega'_e - (v' + \frac{1}{\gamma})^{\Gamma} \omega_e' x'_e - (v'' + \frac{1}{\gamma}) \omega''_e + (v'' + \frac{1}{\gamma})^{\Gamma} \omega_e'' x''_e$$

$$\bar{v}_{\circ \circ} = \bar{v}'_e + \frac{1}{\gamma} \omega'_e - \frac{1}{\gamma} \omega_e' x'_e - \frac{1}{\gamma} \omega''_e + \frac{1}{\gamma} \omega_e'' x''_e$$

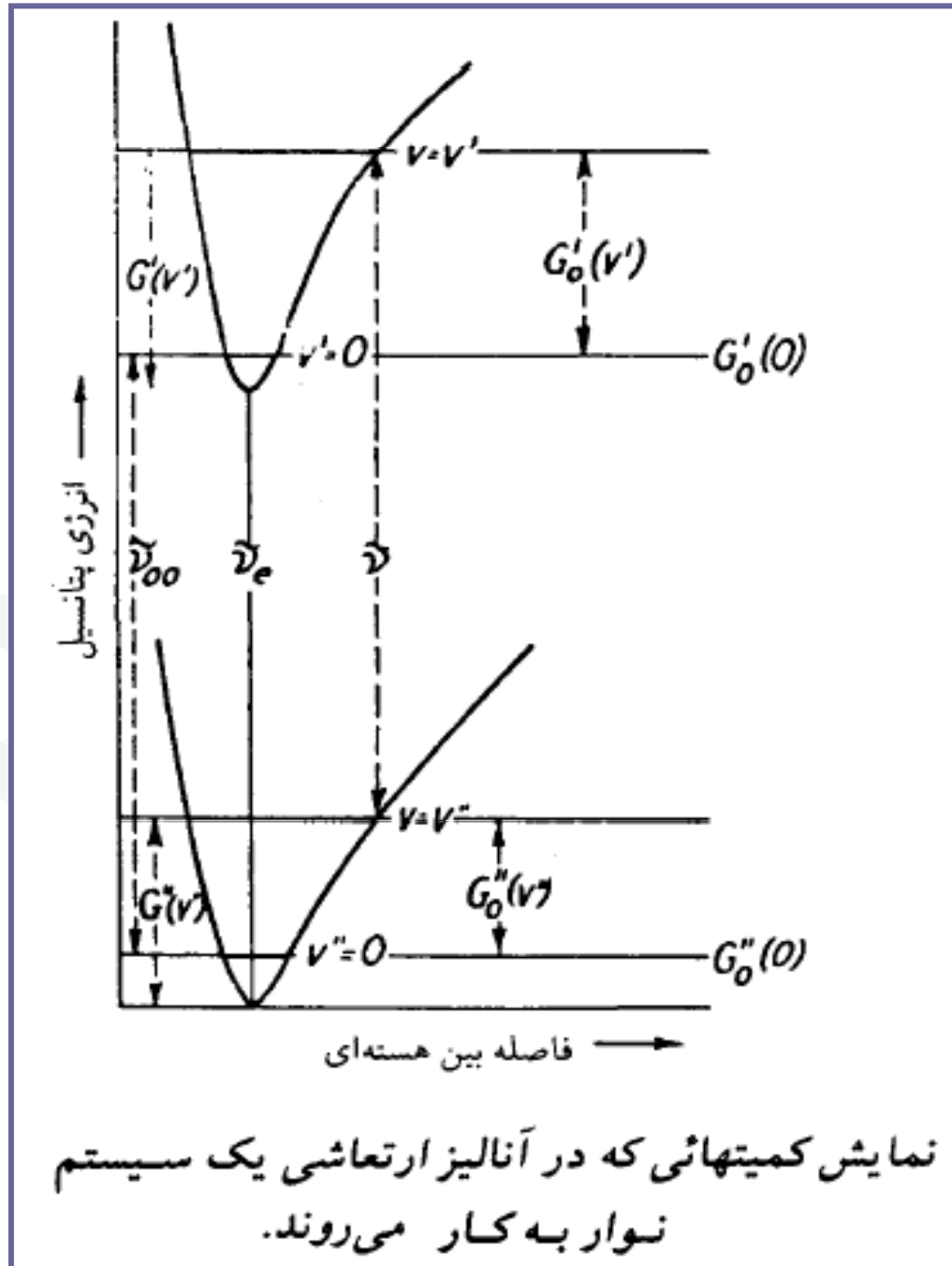


## آنالیز ارتعاشی سیستمهای نوار

$$G(v) = \left[ \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots \right] + (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots) v - (\omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots) v^2 + (\omega_e y_e + \dots) v^3 + \dots$$

$$G(v) = G(o) + G_o(v)$$

$$G_o(v) = \omega_o v - \omega_o x_o v^2 + \omega_o y_o v^3 + \dots$$



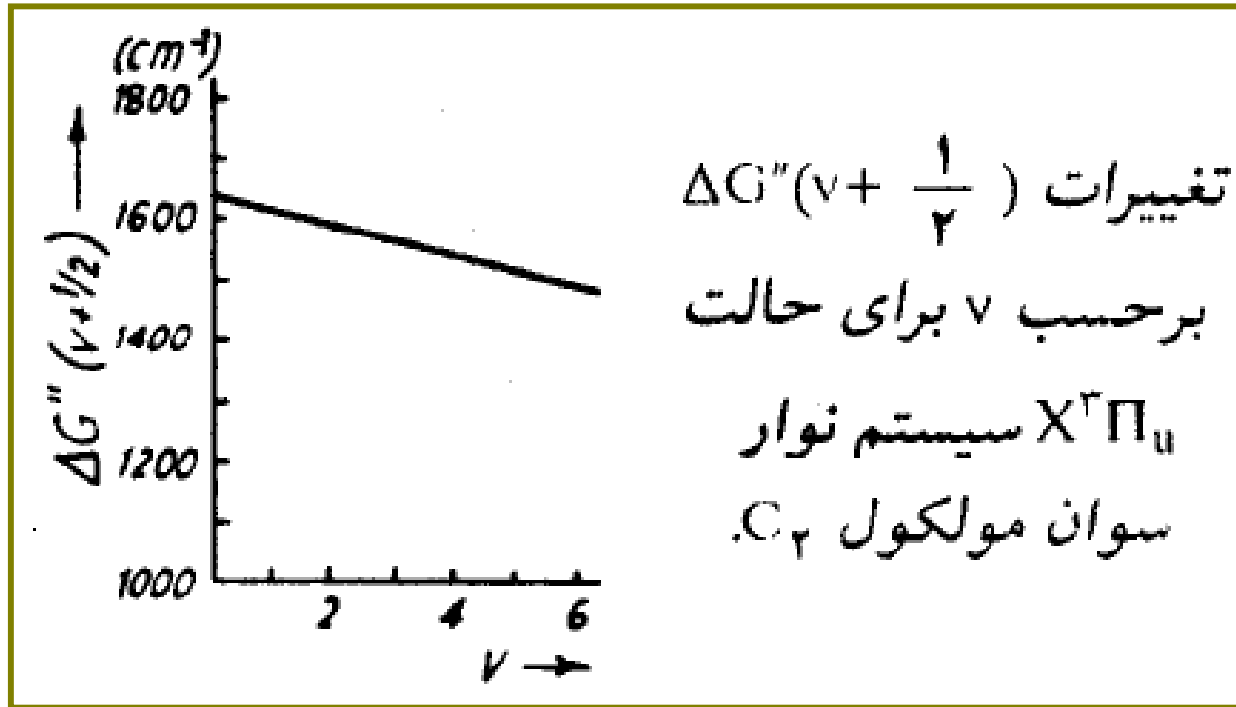


$$\bar{v} = S' - S'' = \{ [T_e' + G'(o)] - [T_e'' + G''(o)] \} + [G_o'(v') - G_o''(v'')] \\ = \bar{v}_{oo} + [G_o'(v') - G_o''(v'')]$$

$$\bar{v} = \bar{v}_{oo} + [ \omega_o' v' - \omega_o' x_o' v'^T + \omega_o' y_o' v'^T + \dots ] - \\ [ \omega_o'' v'' - \omega_o'' x_o'' v''^T + \omega_o'' y_o'' v''^T + \dots ]$$

$$\Delta G(v + \frac{1}{\gamma}) = G(v+1) - G(v) = [G(o) + G_o(v+1)] - [G(o) + G_o(v)]$$

$$\Delta G(v + \frac{1}{\gamma}) = \omega_o - \omega_o x_o - \gamma \omega_o x_o v$$



تست کردن آنالیز ارتعاشی

$$\Delta^2 G(v+1) = \Delta G(v + \frac{3}{2}) - \Delta G(v + \frac{1}{2})$$

$$\Delta^2 G(v+1) = [\omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 (v+1)] - [\omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v] = -2\omega_0 x_0$$





اگر تنها داده‌های رئوس نوار در اختیار باشد

$$\bar{v} = 19355 + (177 \cdot v' - 2 \cdot v'^2) - (1625v'' - 115v''^2)$$

با وارد کردن یک جمله کوچک  $k(v' + \frac{1}{4})(v'' + \frac{1}{4})$  در فرمول مبدأ نوار

$$\bar{v} = \bar{v}_e + [(v + \frac{1}{4})\omega'_e - (v + \frac{1}{4})\omega'_e x_e] - \\ [(v'' + \frac{1}{4})\omega''_e - (v'' + \frac{1}{4})^2 \omega''_e x_e] - k(v' + \frac{1}{4})(v'' + \frac{1}{4})$$

$$\omega'_e - 2(v' + 1)\omega'_e x_e - k(v'' + \frac{1}{4})$$

$$\omega''_e - 2(v'' + 1)\omega''_e x_e - k(v' + \frac{1}{4})$$



کاربرد داده‌های آنالیز ارتعاشی

$$\omega_e c = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(الف) محاسبه ثابت نیرو}$$

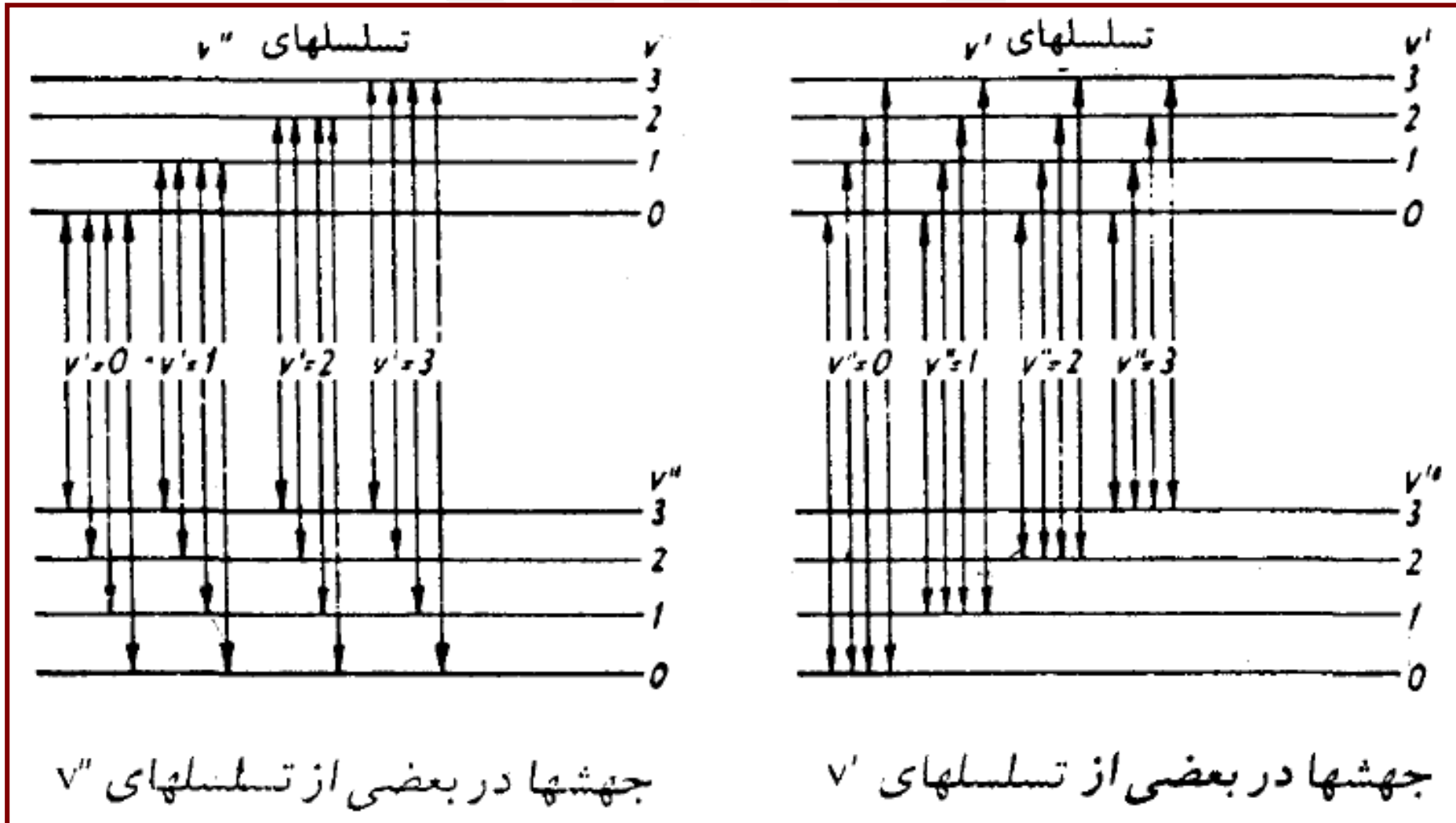
(ب) محاسبه آماری توابع ترمودینامیکی

$$\alpha = (\Lambda \pi^2 \mu \omega_e x_e c / h)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(ج) محاسبه مقدار } \alpha \text{ در معادله مورس:}$$

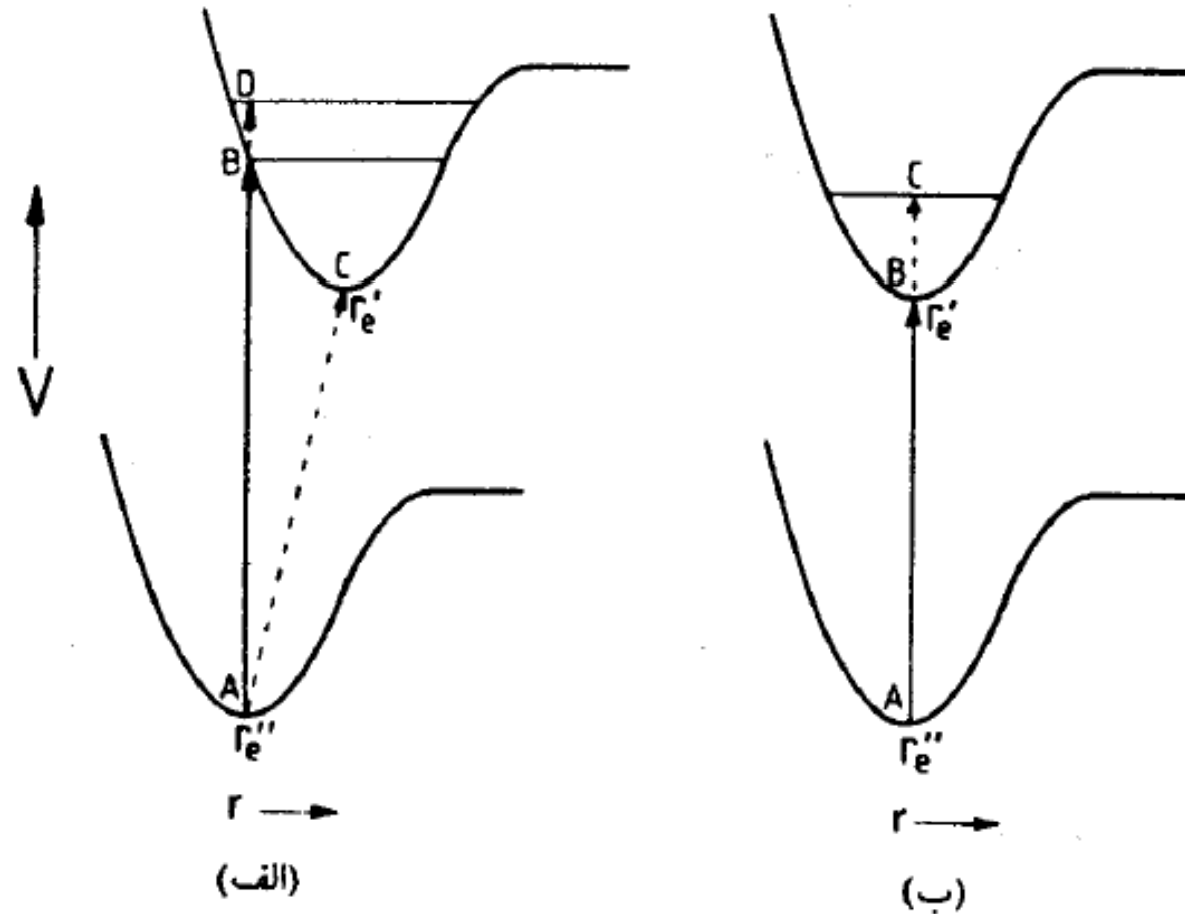
$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h c \omega_e - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 h c \omega_e x_e + \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 h c \omega_e y_e + \dots \quad \text{(د)}$$



# تسلسلها و دنباله‌ها



## توزیع شدت در یک سیستم نوار - اصل فرانک - کوندون



نمایش اصل فرانک - کوندون برای (الف)  $\Gamma_e' > \Gamma_e''$  و (ب)  $\Gamma_e' \cong \Gamma_e''$  جهش و ایبرونیک B-A در هر دو مورد بیشترین احتمال را دارد.



شدت یک جهش وایرونیک متناسب با مجذور ممان جهش  $R_{ev}$  است

$$\vec{R}_{ev} = \int \psi_{e'v'}^* \vec{\mu} \psi_{e'v'} d\tau_{ev}$$

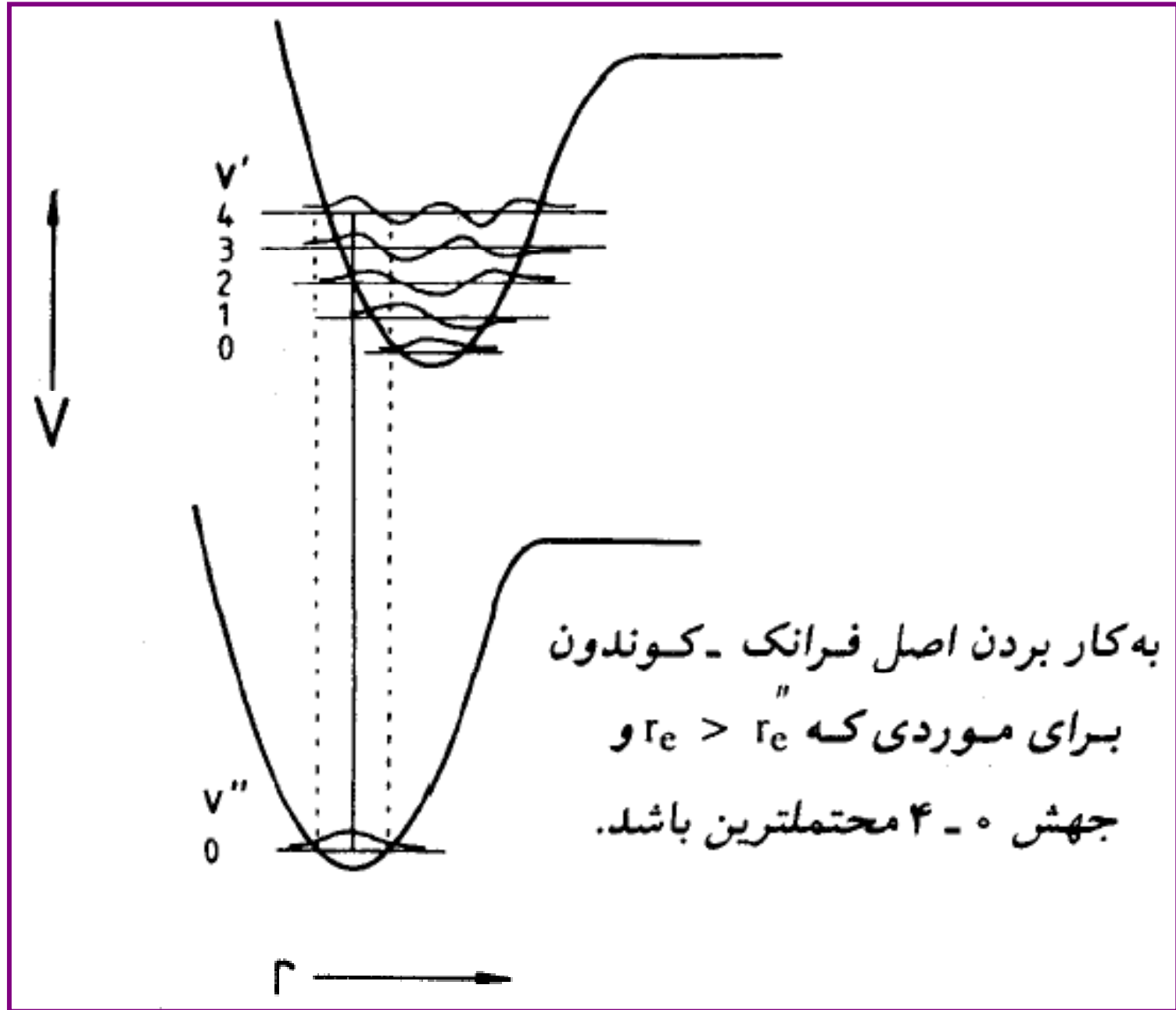
$$\vec{R}_{ev} = \iint \psi_{e'}^* \psi_{v'}^* \mu \psi_{e''} \psi_{v''} d\tau_e d\tau_r$$

$$\vec{R}_{ev} = \int \psi_{v'} R_e \psi_{v''} d\tau_r$$

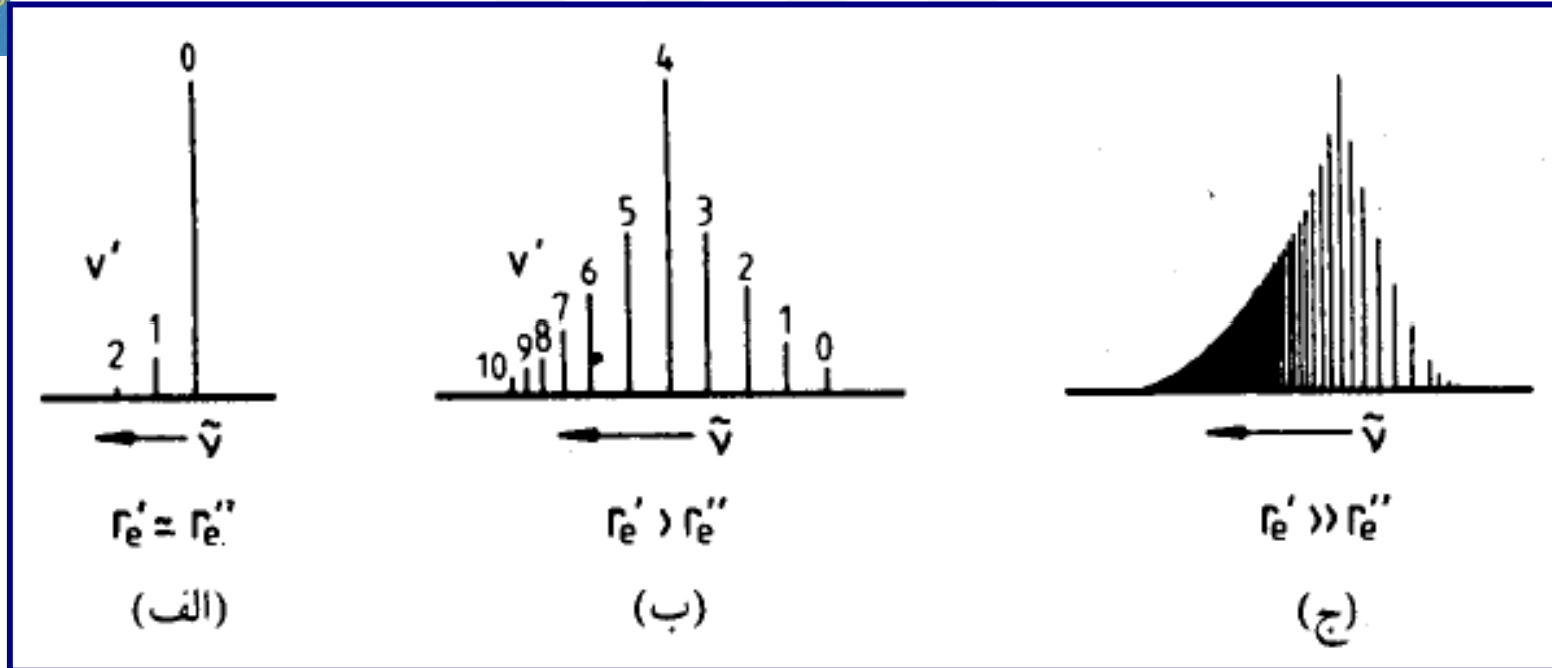
$$\vec{R}_e = \int \psi_{e'}^* \mu \psi_{e''} d\tau_e$$

$$\vec{R}_e = \vec{R}_e \int \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau_r$$

انتگرال همپوشانی



## نمونه‌هایی از توزیع شدت در تسلسل ارتعاشی



## ساختار چرخشی نوارهای الکترونی (جهشهای رو و ایبرونیک)

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + \bar{\nu}_v + \bar{\nu}_r$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_r$$



$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')]$$

$$F_r(J) = \frac{E_r}{hc} = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} \bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + [ & B_{v'} J'(J'+1) - D_{v'} J'^2 (J'+1)^2 + \dots ] \\ & - [ B_{v''} J''(J''+1) - D_{v''} J''^2 (J''+1)^2 + \dots ] \end{aligned}$$

Dr.A.Albani

قاعده انتخاب برای  $\Lambda=0$ ، یعنی برای یک حالت  $\Sigma$   
 $\Delta J = \pm 1$

قاعده انتخاب برای  $\Lambda \neq 0$   
 $\Delta J = 0, \pm 1$





$$\bar{v} [R(J)] = \bar{v}_o + F_{v'}(J+1) - F_{v''}(J)$$

$$\bar{v} [Q(J)] = \bar{v}_o + F_{v'}(J) - F_{v''}(J)$$

$$\bar{v} [P(J)] = \bar{v}_o + F_{v'}(J-1) - F_{v''}(J)$$

$$D_v = \frac{1}{\omega^2} B_v^r$$

Dr.A.Albani

$$\bar{v} [R(J)] = \bar{v}_o + (B_{v'} + B_{v''})(J+1) + (B_{v'} - B_{v''})(J+1)^2$$

$$\bar{v} [Q(J)] = \bar{v}_o + (B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''}) J^2$$

$$\bar{v} [P(J)] = \bar{v}_o - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''}) J^2$$



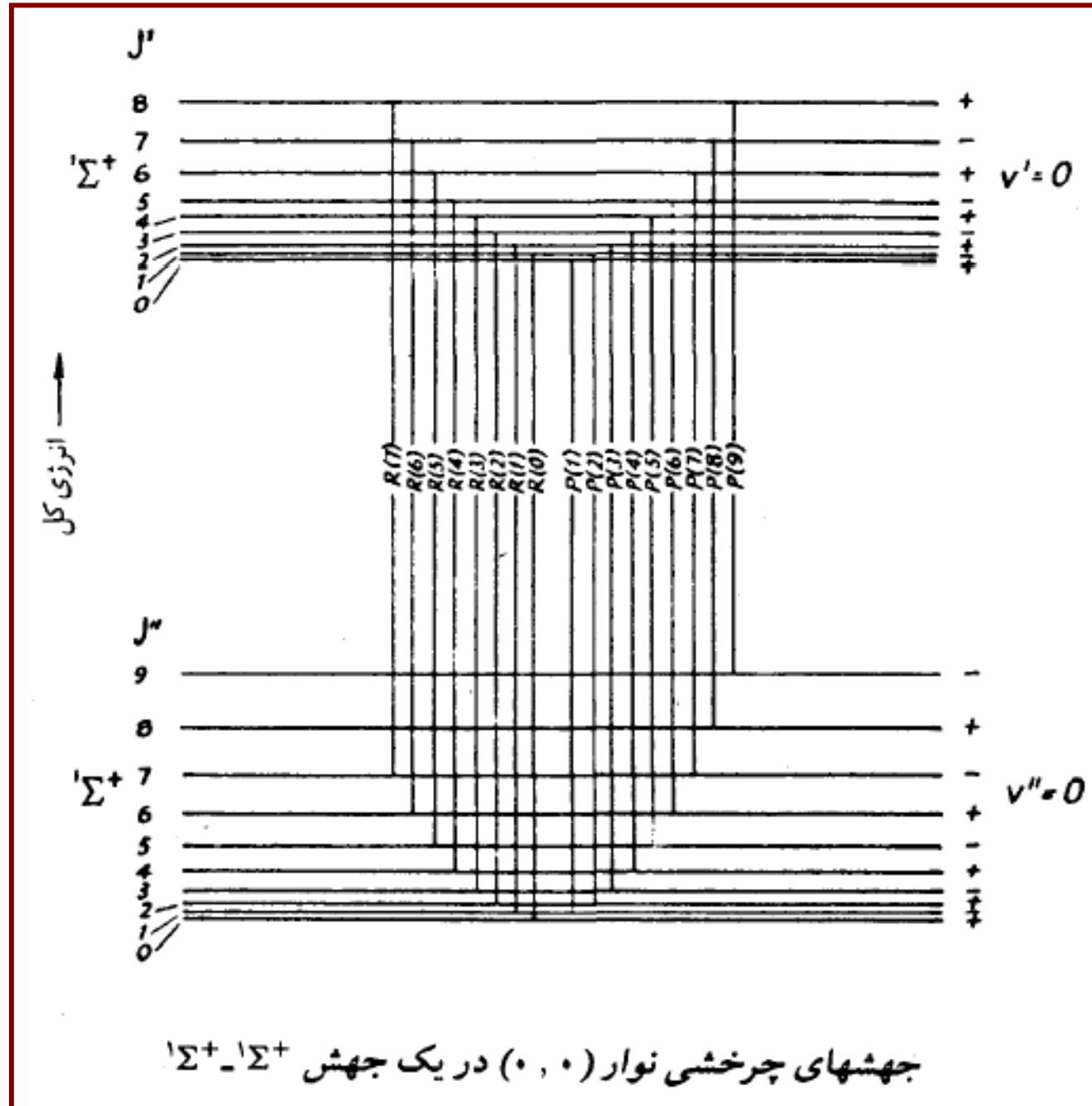
$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_{\nu'} + B_{\nu''}) m + (B_{\nu'} - B_{\nu''}) m^2$$

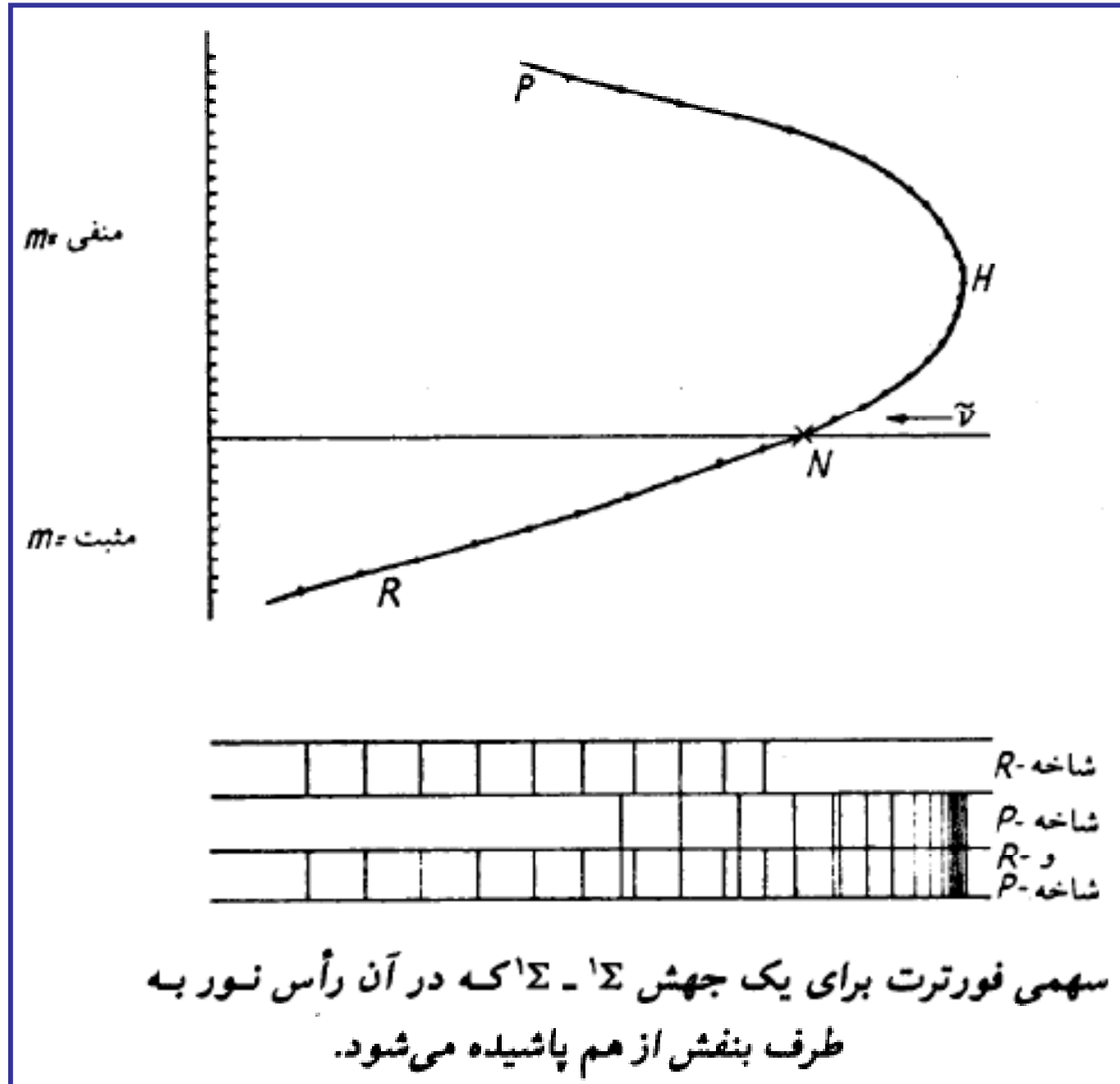
برای شاخه R ،  $m = J + 1 = J'' + 1$

و برای شاخه p ،  $m = -J = -J''$

رأس نوار و سهمی فورترت

مورد  $B_{\nu'} > B_{\nu''}$





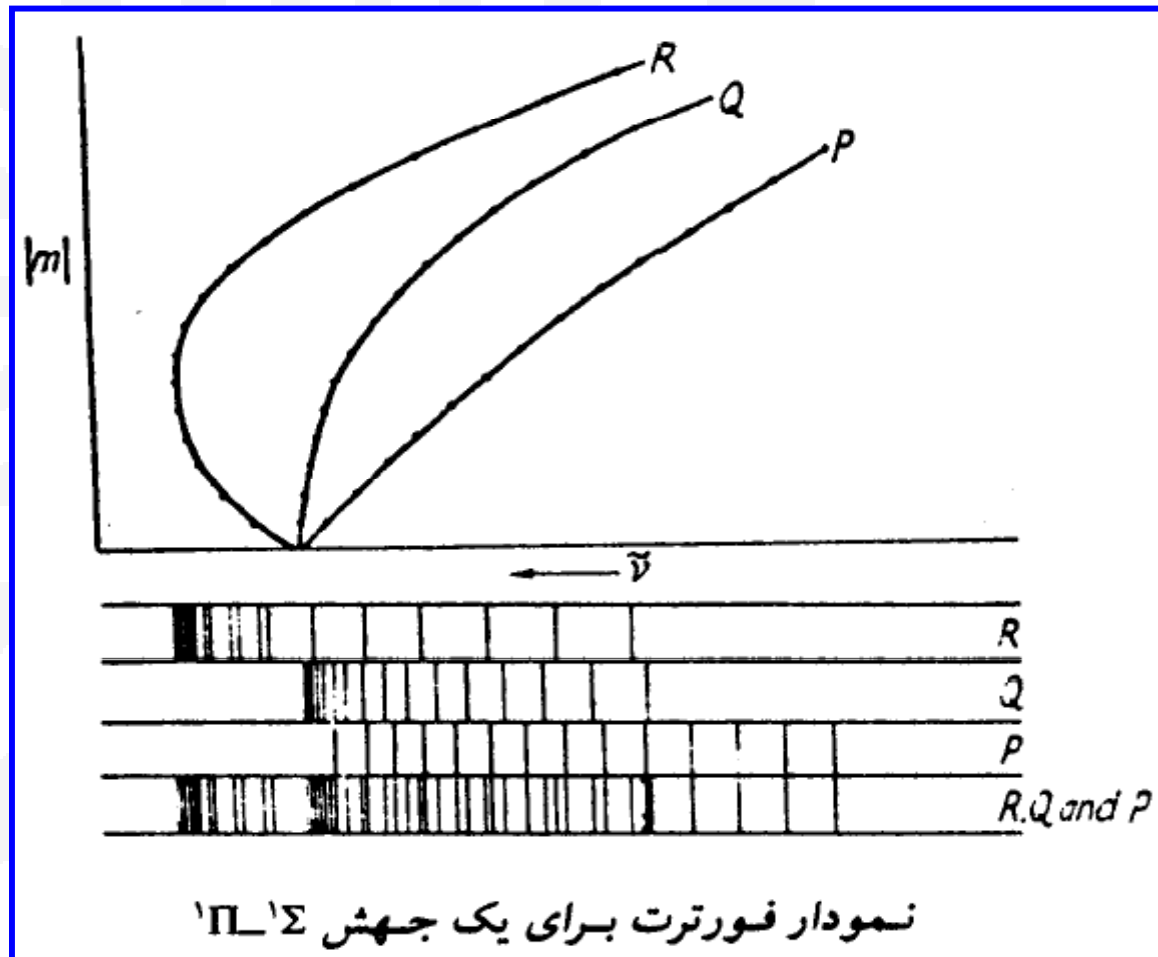


برای جهش غیر از نوع  $\Sigma - \Sigma$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2 \quad \text{خطوط شاخه‌های P و R}$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 \quad \text{خطوط شاخه Q}$$

مورد  $B_{v'} < B_{v''}$





تعیین مقداری از  $m$  که با رأس سهمی فورترت در شاخه P یا شاخه R مطابقت دارد

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta m} = (B_{V'} + B_{V''}) + 2m (B_{V'} - B_{V''})$$

$$m (\text{رأس}) = - \frac{(B_{V'} + B_{V''})}{2(B_{V'} - B_{V''})}$$
$$\bar{\nu} (\text{رأس}) - \bar{\nu}_0 = - \frac{(B_{V'} + B_{V''})}{4(B_{V'} - B_{V''})}$$

تفاضل اعداد موجی دو خطی که در تراز چرخشی بالاتر مشترک هستند

$$\bar{\nu}[R(J-1)] - \bar{\nu}[P(J+1)] = F_{V''}(J+1) - F_{V''}(J-1)$$



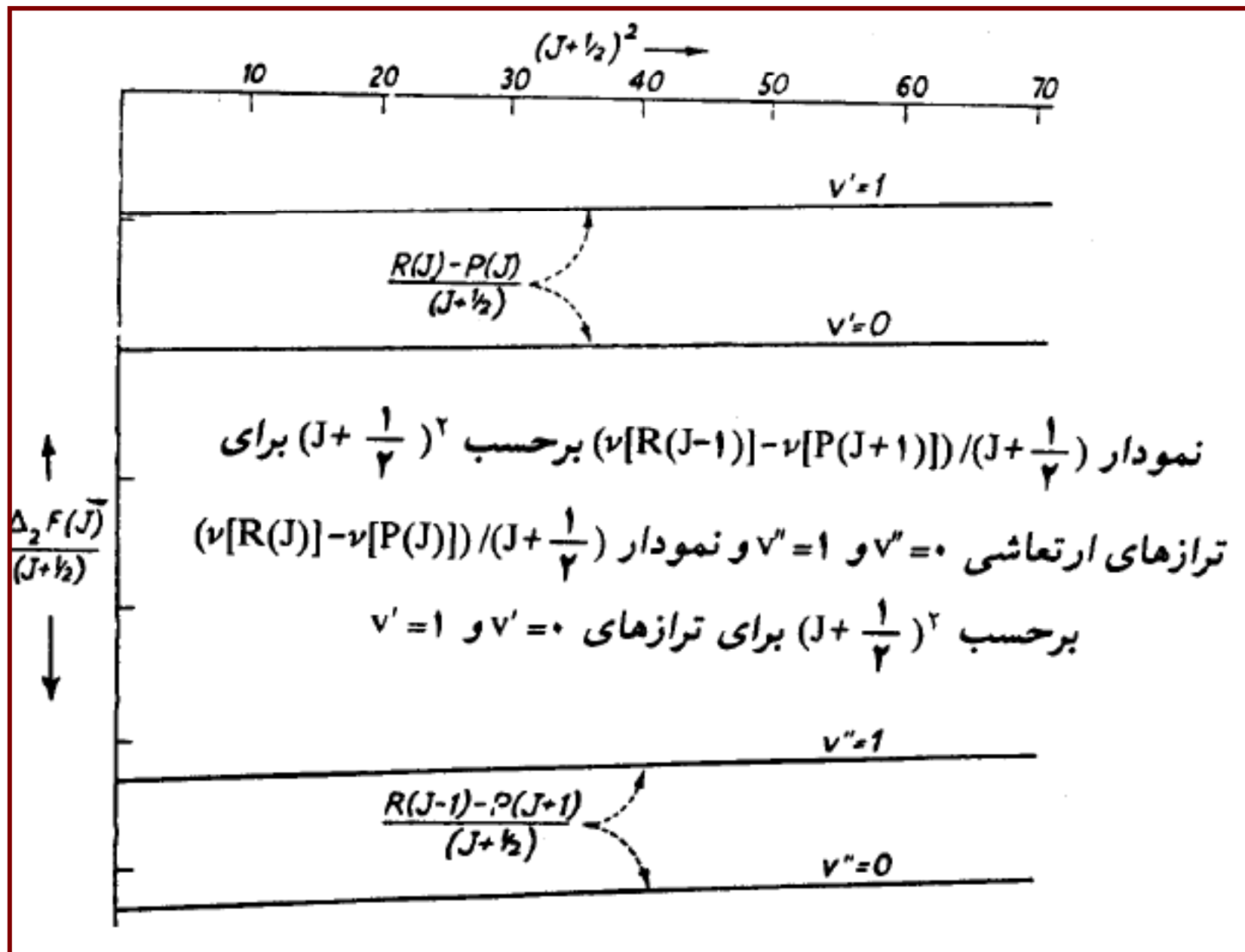
تفاضل اعداد موجی دو خطی که در تراز چرخشی پائینتر ( $J$ ) مشترک هستند

$$\begin{aligned}\bar{\nu}[\text{R}(J)] - \bar{\nu}[\text{P}(J)] &= [\bar{\nu}_0 + F_{\nu'}(J+1) - F_{\nu''}(J)] - [\bar{\nu}_0 + F_{\nu'}(J-1) - F_{\nu''}(J)] \\ &= F_{\nu'}(J+1) - F_{\nu'}(J-1) = \Delta_{\nu'} F'(J)\end{aligned}$$

Dr.A.Albani

$$\bar{\nu}[\text{R}(J)] - \bar{\nu}[\text{P}(J)] = (\epsilon B_{\nu'} - \epsilon D_{\nu'}) \left( J + \frac{1}{2} \right) - \Lambda D_{\nu'} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\bar{\nu}[\text{R}(J-1)] - \bar{\nu}[\text{P}(J+1)] = (\epsilon B_{\nu''} - \epsilon D_{\nu''}) \left( J + \frac{1}{2} \right) - \Lambda D_{\nu''} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2$$







$$\bar{\nu}[R(J)] - \bar{\nu}[Q(J)] = \bar{\nu}[Q(J+1)] - \bar{\nu}[P(J+1)]$$

$$\bar{\nu}[R(J)] - \bar{\nu}[Q(J+1)] = \bar{\nu}[Q(J)] - \bar{\nu}[P(J+1)]$$

جهشهای  $\Sigma-\Sigma'$

$$F_v(J) = B_v(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

تعیین  $r_e$  ،  $D_e$  ،  $B_e$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \alpha_e$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}$$

$$I_e = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r_e^2$$



## تعیین مبدا نوار

$$\bar{\nu}[R(J-1)] + \bar{\nu}[P(J)] = 2\bar{\nu}_0 + 2(B_{\nu'} - B_{\nu''})J^2$$

تعیین عدد کوانتومی اسپین هسته‌ای از روی طیفهای نواری

عدد کوانتومی اسپین هسته‌ای کل

$$T = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, |I_1 - I_2|$$

نسبت شدت خط قوی به شدت خط ضعیف مجاور، در یک مولکول دو اتمی که بر هر هسته آن دارای عدد کوانتومی اسپین هسته‌ای  $I$  باشد

$$(I+1)/I$$



## اثر ایزوتوپ روی طیف وایبرونیک مولکولهای دو اتمی

$$\omega_e = \frac{1}{(2\pi c)} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \omega_{ei} = \frac{1}{(2\pi c)} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad \frac{\omega_{ei}}{\omega_e} = \left(\frac{\mu}{\mu_i}\right)^{\frac{1}{2}} = \rho$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - x'_e \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + x''_e \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$\bar{\nu}_i = \bar{\nu}_e + \rho \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \rho \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \rho^2 x'_e \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \rho^2 x''_e \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

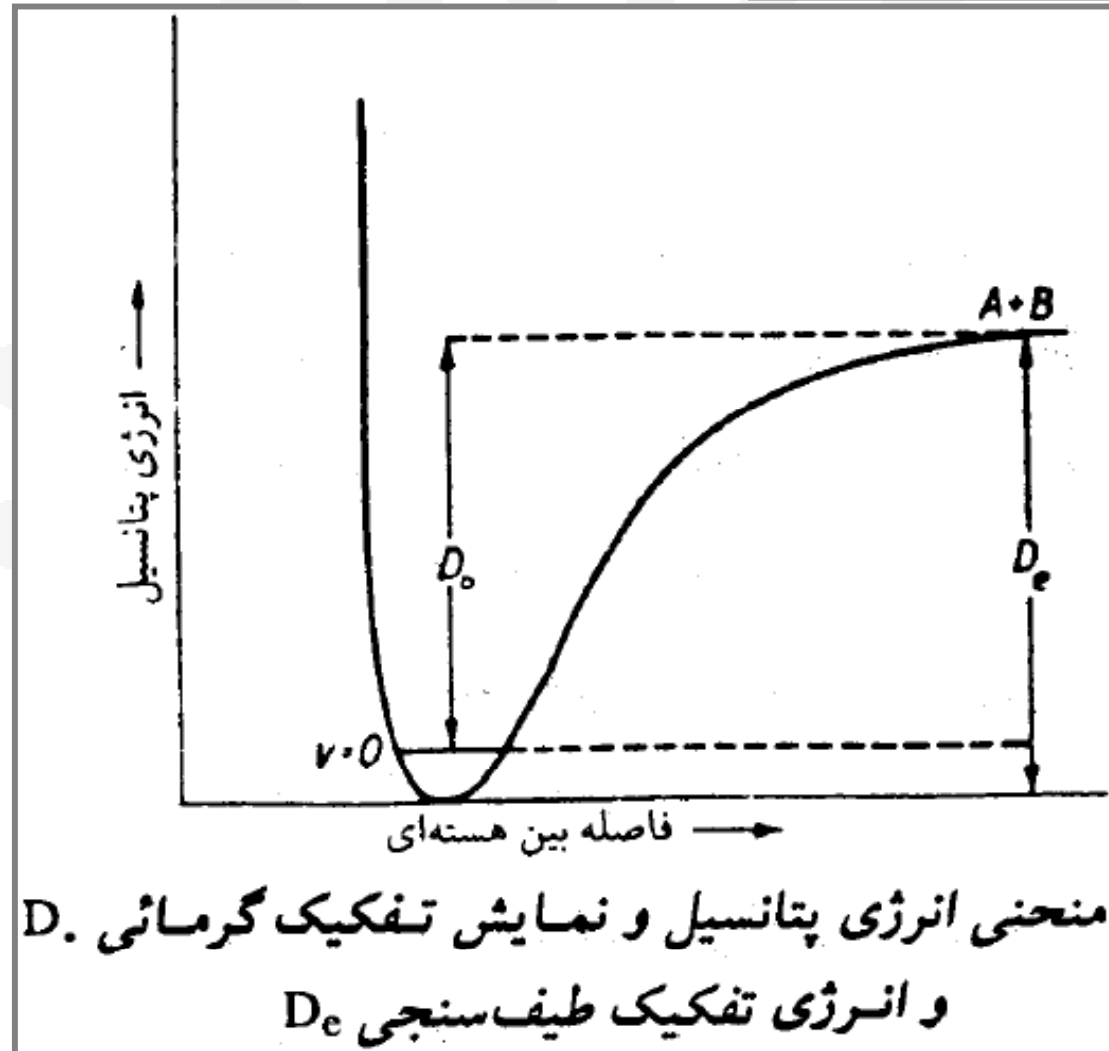
$$\frac{\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_e}{\bar{\nu} - \bar{\nu}_e} = \rho$$



## انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی

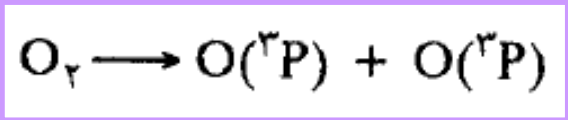
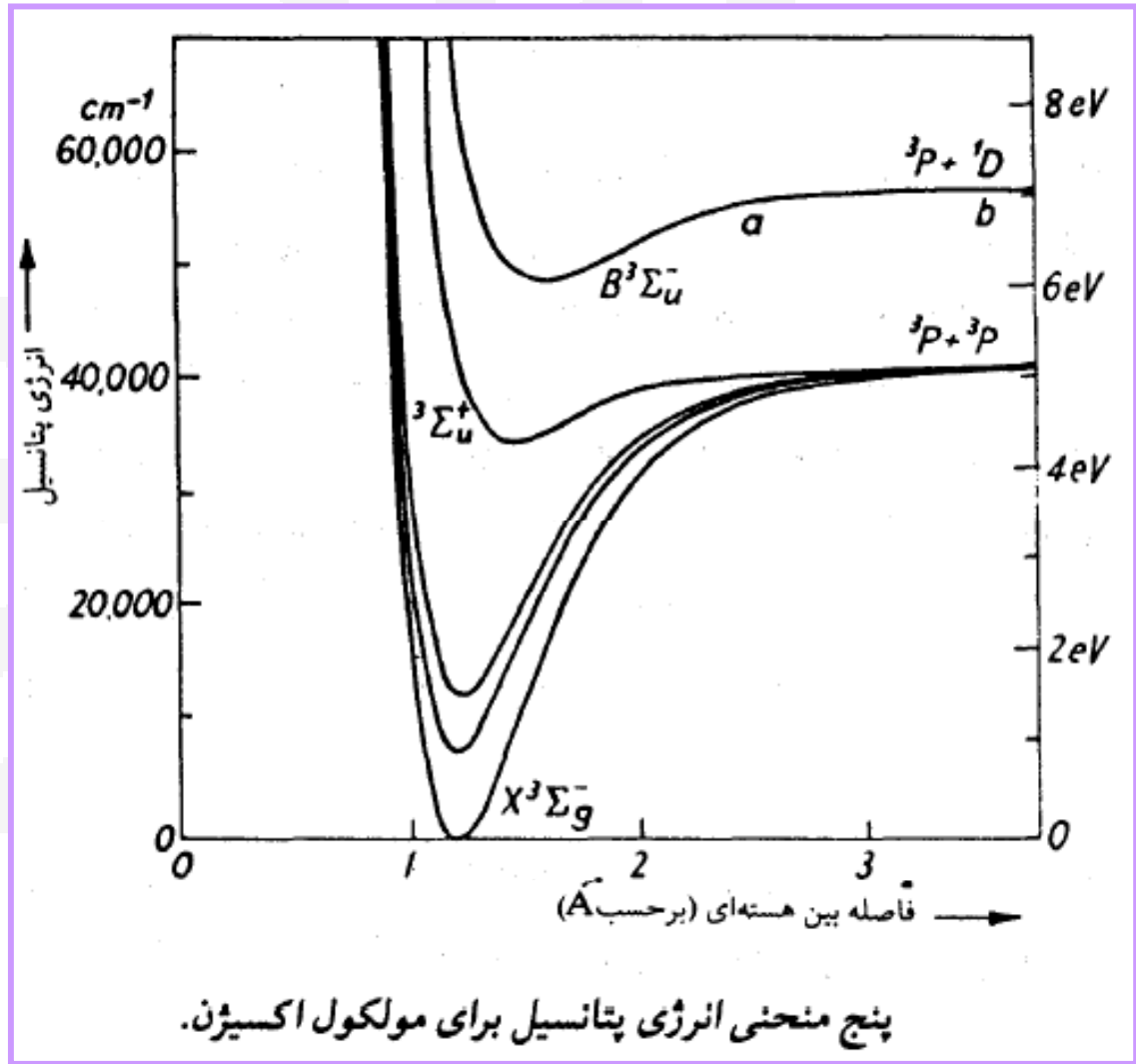


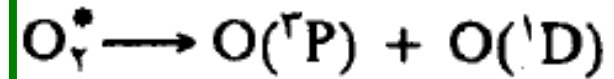
$$D_e = D_0 + G(0)$$





# تعیین D به روش همگرایی نوار





$$\bar{\nu}_c = D_0'' + ({}^1D \longleftarrow {}^1P) - [G(v'') - G(0)]$$

هنگامیکه، جهش مربوط به  $\bar{\nu}_c$  از تراز  $v''=0$  رخ دهد

$$\bar{\nu}_c = D_0'' + ({}^1D \longleftarrow {}^1P)$$

تعیین  $D_e$  به وسیله برون یابی تا حد همگرایی

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

$$G(v) = E_v/hc$$



فاصله متوسط بین دو تراز  $v+1$  و  $v-1$

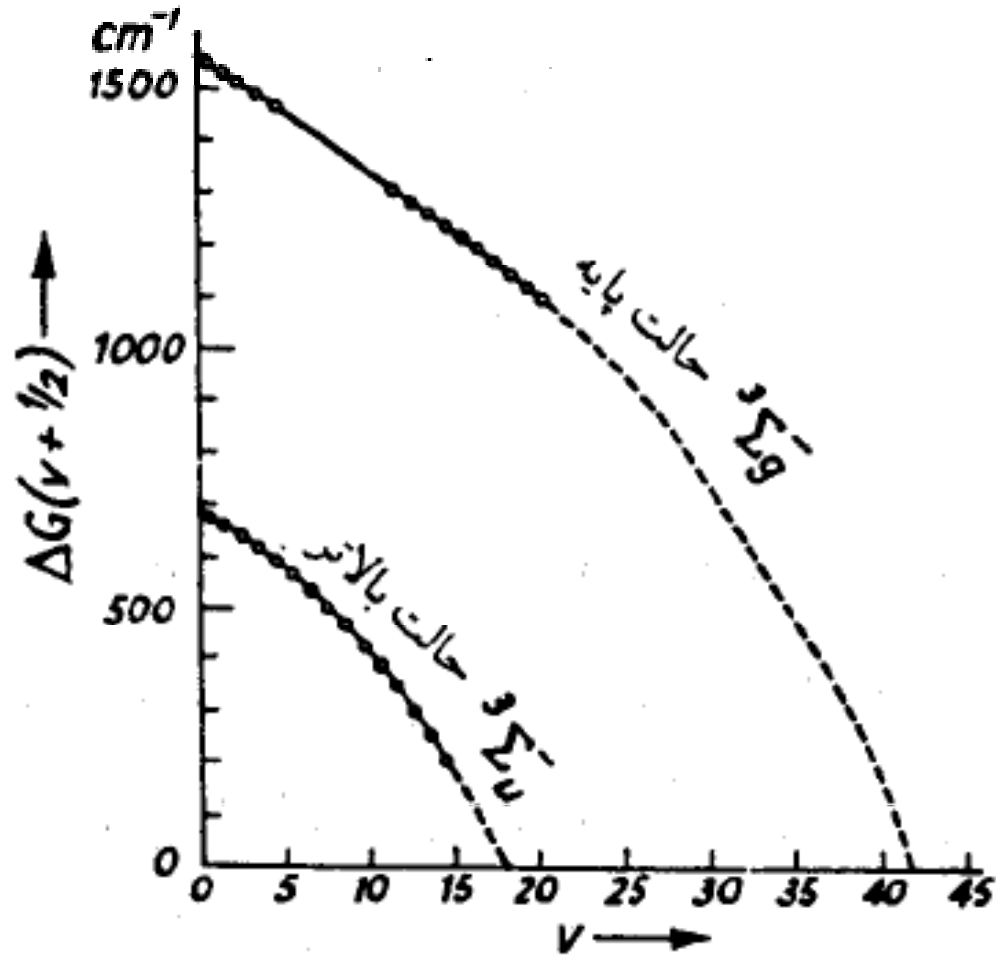
$$\Delta G(v) = \frac{1}{2} [G(v+1) - G(v-1)] = \omega_e - 2\omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

هنگامیکه  $(d/dv)[G(v)] = 0$ ، مولکول تفکیک می شود

$$0 = \omega_e - 2\omega_e x_e \left( v_c + \frac{1}{2} \right)$$

$$v_c = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2}$$

$$D_e = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e$$

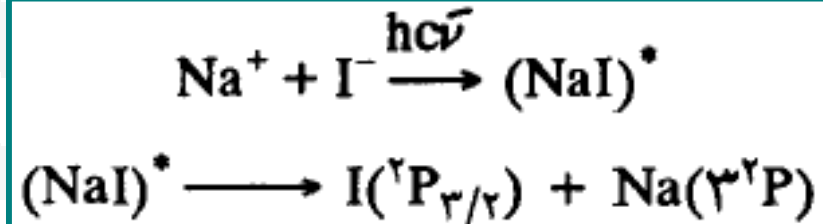


نمودار  $\Delta G(v + \frac{1}{2})$  بر حسب  $v$  برای حالت پایه  
و یک حالت برانگیخته مولکول اکسیژن.





## تعیین D. به وسیله روش فلوئورسانس اتمی



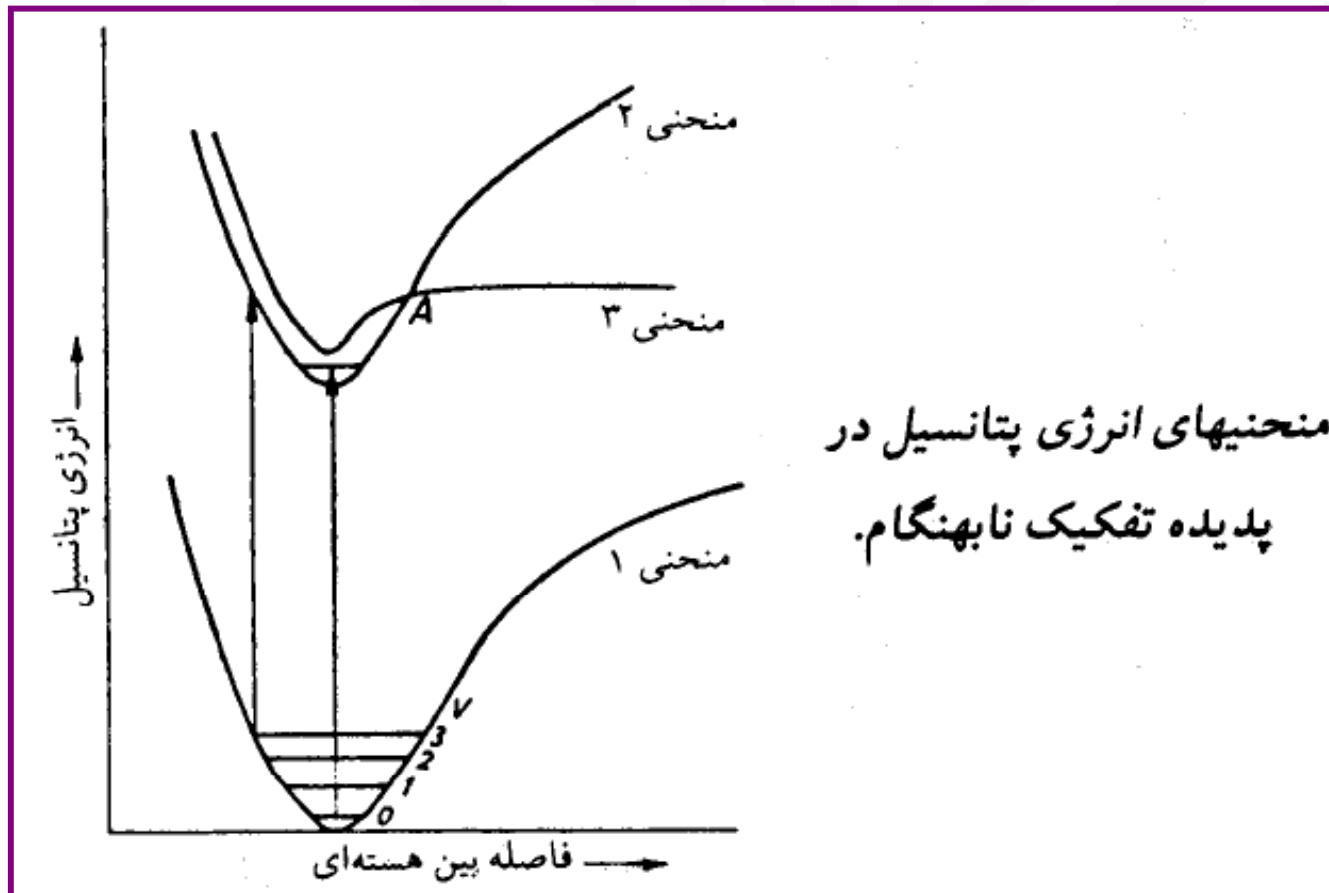
اگر طول موج نور تابنده  $\bar{\nu}_1$  باشد

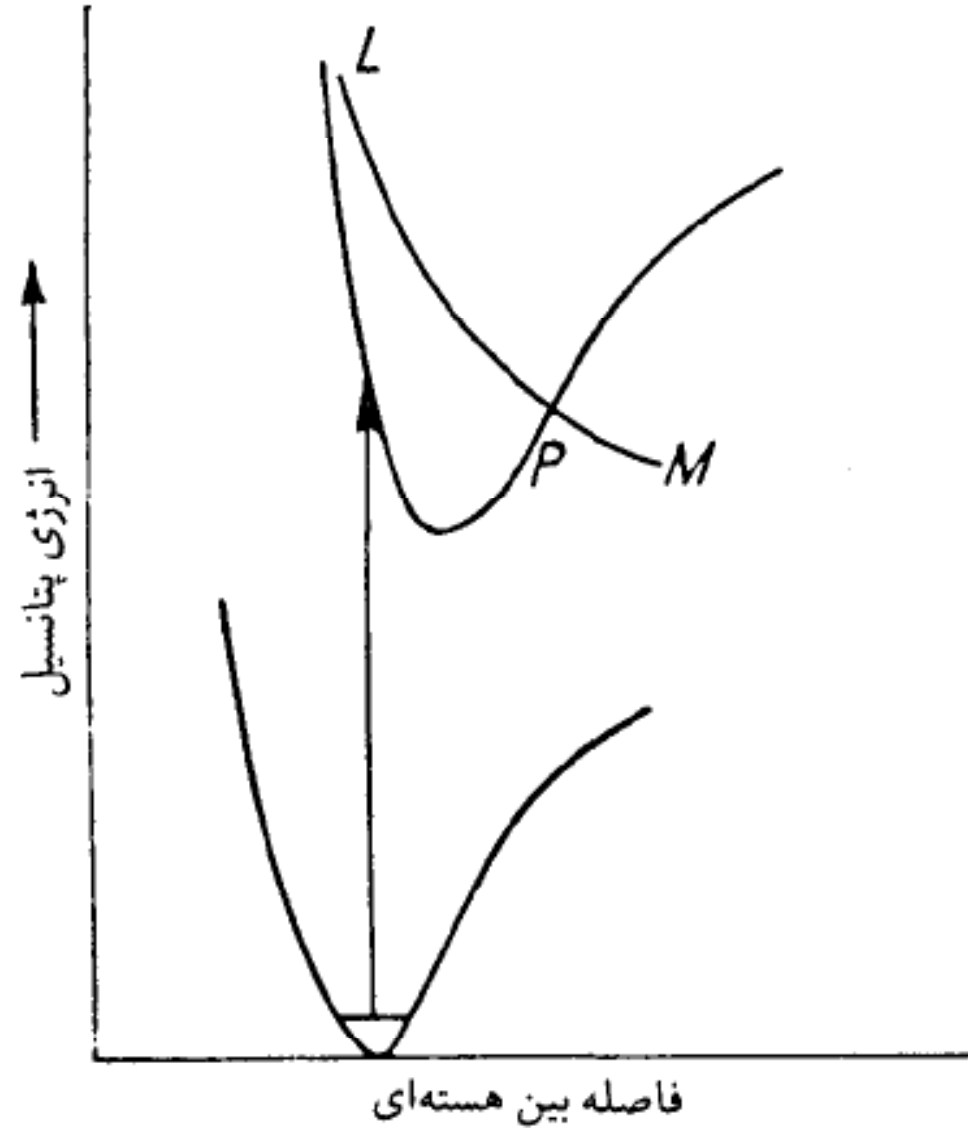
$$\nu_1 - \nu_0 = D''$$



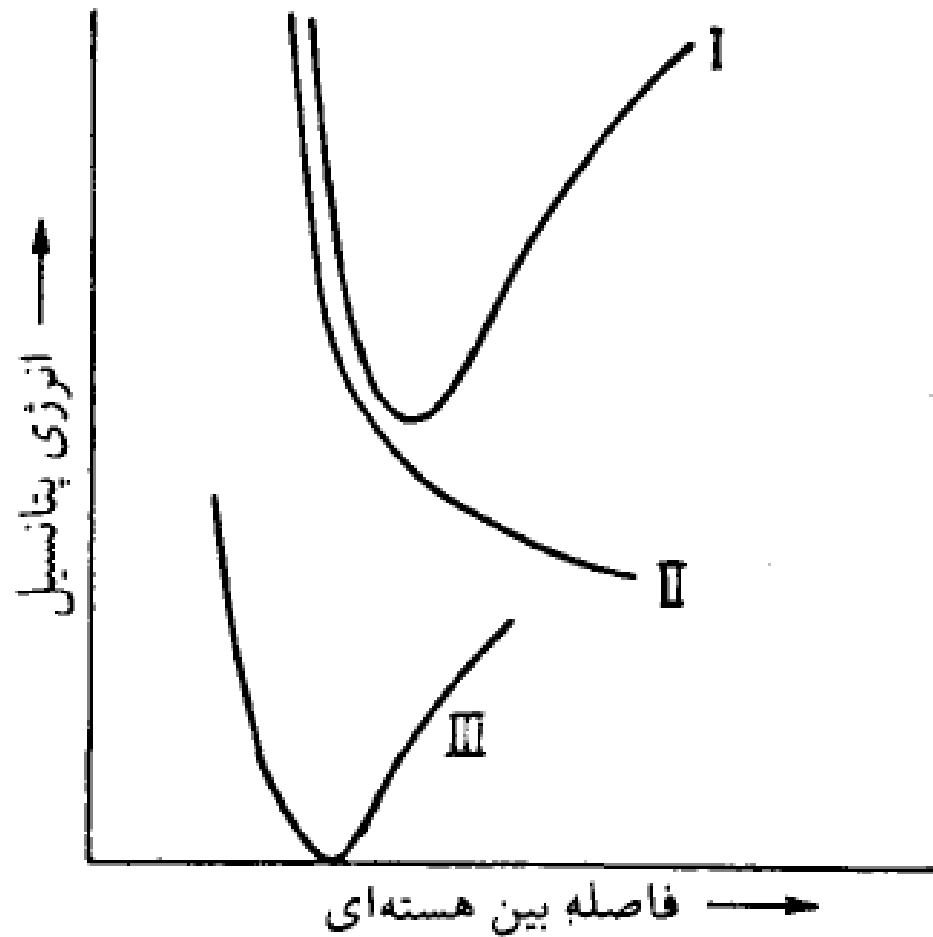
## تفکیک نابهنگام و تعیین D.

(الف) طیف تفکیک نابهنگام ممکن است با یک ناحیه جذب پیوسته همراه باشد  
(ب) نوارهای فاقد ساختار پهن در هر دو سمت فرکانسهای بالا و پائین نوارهای  
تفکیک نابهنگام یافت شوند.





تفکیک نابهنگام مستلزم یک منحنی انرژی پتانسیل غیرکوانتائی.



منحنیهای انرژی پتانسیل برای موردی که انتقال بدون تابش از I به II رخ می‌دهد و ممکن است با تفکیک نابهنگام اشتباه شود.



از توجه شما متشکرم



[www.salampnu.com](http://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 کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)