

نام درس: شیمی کوانتمی

تعداد واحد: ۳ واحد

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

## فصل سوم:

# اصول موضوعه مکانیک کوانتمی

توجه: فصلهای اول و دوم جزء حذفیات هستند.

# تابع موج یا تابع حالت

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

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

$\psi^*(x,t)\psi(x,t)$  چگالی احتمال:

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

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

## شرایط تابع موج:

- ۱- پیوسته باشد.
- ۲- در تمامی نقاط محدود و معین باشد.
- ۳- تک مقدار باشد.
- ۴- نرمالیزه باشد. احتمال در کل فضا برابر با واحد باشد:

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

## اصل موضوع دوم: اپراتورها

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

## خواص اپراتورها:

۱- جمع پذیری:

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

مثال: اگر  $\hat{B} = \hat{x}$  ،  $\hat{A} = \hat{D}_x$  باشد، تاثیر

را بر  $g(x)$  محاسبه کنید.

حل:

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

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

## حاصل ضرب اپراتورها

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

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

$$\begin{aligned}\hat{D}_x \hat{x} \cos(x) &= \hat{D}_x(x \cos(x)) = \cos(x) - x \sin(x) \\ \hat{x} \hat{D}_x \cos(x) &= \hat{x}(\hat{D}_x \cos(x)) = -x \sin(x)\end{aligned}$$

حل:

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

## حاصل ضرب اپراتورها

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

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

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

## اپراتورهای خطی

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

$$\hat{A}(Cf(x)) = C\hat{A}f(x) \quad \text{الف-}$$

که  $C$  یک عدد ثابت یا اسکالر است.

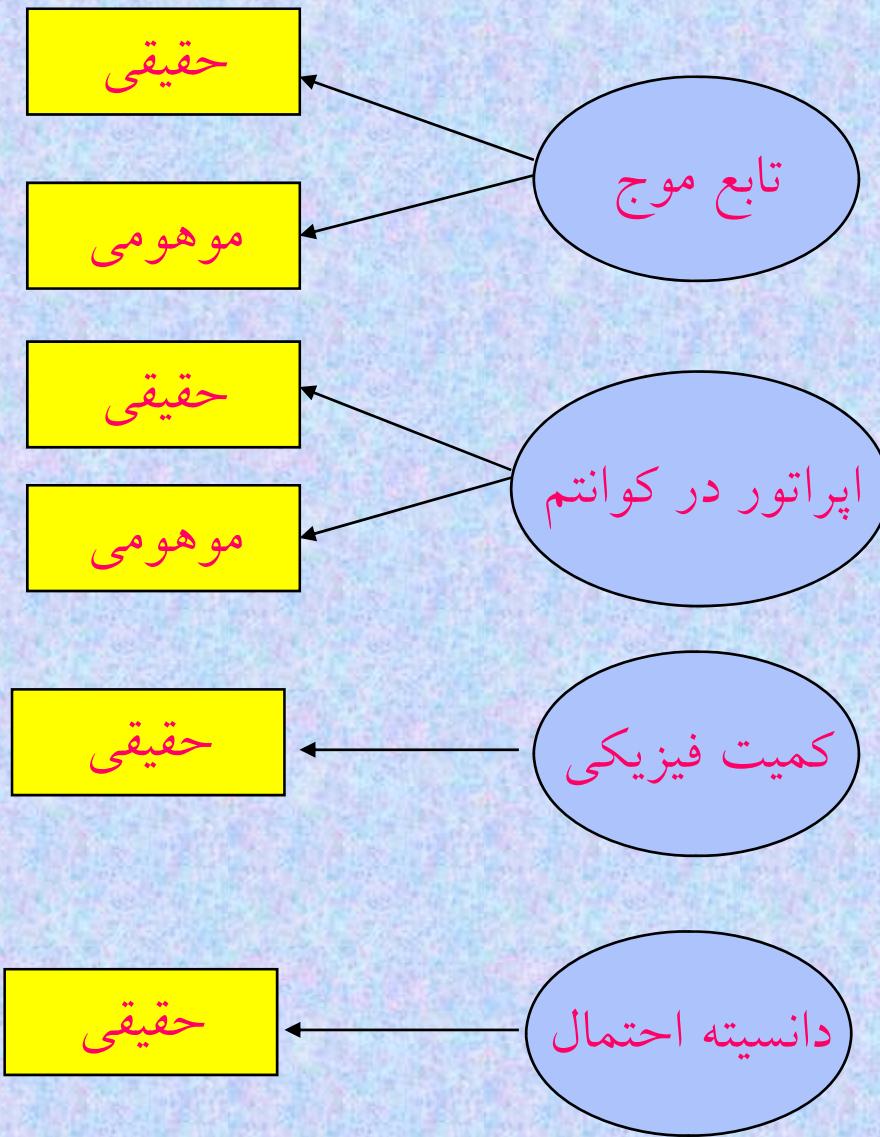
$$\hat{A}(f(x) + g(x)) = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \quad \text{ب-}$$

در شیمی کوانتمی تمامی اپراتورها خطی هستند.

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

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

بنابراین اپراتور فوق خطی نیست.



## اپراتور هرمیتی

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

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

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

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

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

نکته: ویژه مقدار یک عملگر هرمیتی عددی است حقیقی.

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

## ساختن اپراتور مربوط به کمیت فیزیکی مشاهده پذیر

- ۱- معادل کلاسیکی آن اپراتور را بنویسید.
- ۲- به جای متغیرهای مختصات  $x, y, z$  از اپراتورهای مربوطه  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  استفاده کنید.
- ۳- به جای متغیرهای  $p_x, p_y, p_z$  از اپراتورهای  $\frac{\hbar}{i}D_z, \frac{\hbar}{i}D_y, \frac{\hbar}{i}D_x$  استفاده شود.

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

**حل:** ابتدا معادل کلاسیکی آن را می نویسیم.

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

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

## ساختن اپراتور مربوط به کمیت فیزیکی مشاهده پذیر

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

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

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

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

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

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

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

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

حل: الف-

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

بنابراین تابع فوق ویژه تابع بوده و ویژه مقدار آن معادل با  $\alpha$  است.

ب-

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

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

است یا خیر؟ ویژه مقدار

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

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

$$-\alpha^2$$

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

## اپراتورهای جابجاشدنی

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

حل:

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

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

## مقدار قابل انتظار (چشمداشتی)

همانطور که قبل اشاره شد دانسیته احتمال (یا چگالی احتمال) این که تابع موجی در مختصات  $r$  و زمان  $t$  باشد برابر با  $\psi^*(r,t)\psi(r,t)$  یا مختصررا  $|\psi|^2$  است. بنابراین متوسط یک کمیت مانند  $A$  را باید از معادله زیر محاسبه کرد:

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

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

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

## واریانس یک اندازه گیری در کوانتوم:

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

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

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

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

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

## اصل موضوع سوم: مقدار قابل انتظار برای کمیت مشاهده پذیر

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

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\nu}{\int \psi^* \psi d\nu}$$

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

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

کنید:

حل:

الف - متوسط  $X$ :

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

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

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) x dx \\ &\stackrel{n=1}{=} \frac{2}{L} \int_0^L \left( \frac{1 - \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)}{2} \right) x dx \\ &\Rightarrow \langle x \rangle = \frac{2}{L} \left[ \int_0^L \frac{x dx}{2} - \int_0^L \frac{x \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{2} dx \right] = \frac{1}{L} \left| \frac{x^2}{2} \right|_0^L - \frac{1}{L} \int_0^L x \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx\end{aligned}$$

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

$$\int_0^L x \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx = x \frac{L}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \Big|_0^L - \int_0^L \frac{L}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx$$

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

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

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

## اصل موضوع چهارم: معادله شرودینگر

$$\hat{H} \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

حل معادله شامل مراحل زیر است:

- ۱- شناخت نیروها و نوشتن تابع پتانسیل
- ۲- شناسایی هامیلتونین سیستم
- ۳- نوشتن معادله شرودینگر
- ۴- حل معادله با اعمال شرایط مرزی

## معادله شرودینگر وابسته به زمان و مستقل از زمان

شرط: تابع پتانسیل تابع زمان نباشد، یا به عبارتی انرژی پتانسیل پاییستار یا کنسروватیو باشد.

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

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

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

حال معادله دوم را در معادله شرودینگر جایگزین می کنیم:

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

طرفین تقسیم بر  $\phi(t)\psi(r)$

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

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

معادله مستقل از زمان:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)}=\frac{-iE}{\hbar}dt \quad \text{معادله وابسته به زمان:}$$

## حالتهای ایستا (Stationary States)

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

برای حالات ایستا داریم:

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

## مفهوم کوانتیده بودن انرژی

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

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

تغییر زمانی توابع موج ایستا  $\psi(r)$

$$\frac{d\phi}{\phi} = \frac{E}{i\hbar} dt$$

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

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

$N$ : ثابت نرمال شدگی تابع موج

بنابراین تغییرات زمانی توابع موج ایستا همانند امواج کلاسیکی است.

فصل چهارم:

مطالعه چند الگوی کوانتمی ساده

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

## حل کوانتمی مدل ذره آزاد

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

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

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

برای این که  $\psi$  محدود بماند بایستی  $K$  حقیقی باشد یا به عبارتی باشد. ( همانطور که قبلاً گفته شد برای  $E < 0$  انرژی کوانتیزه نیست).

با حل معادله فوق خواهیم داشت:

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

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

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

**نکته:** برای یک ذره آزاد احتمال این که ذره در هر نقطه‌ای یافت شود یکسان است. بنابراین جای ذره کاملاً نامعین است. برای اثبات این مطلب نشان می‌دهیم که دانسیته احتمال مستقل از مختصات است:

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

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

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

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

محاسبه متوسط  $P_x$ :

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

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

$$C_1 = 0$$

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

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

## رابطه عدم قطعیت

با استفاده از الگوی ذره در جعبه می توان از رابطه رسید.

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

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

## بسته موج

برای ذره آزاد نشان داده شد که مکان ذره کاملاً نامعین است. برای محفوظ ماندن خاصیت جایگزینی ذره به جای استفاده از تک موج، از بسته‌ای از امواج با انرژی پیوسته استفاده می‌شود. در این حالت موج را به فرم انتگرال پیوسته نشان می‌دهند:

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

شکل ۱-۴:

## محاسبه انرژی برای ذره در جعبه یک بعدی

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

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

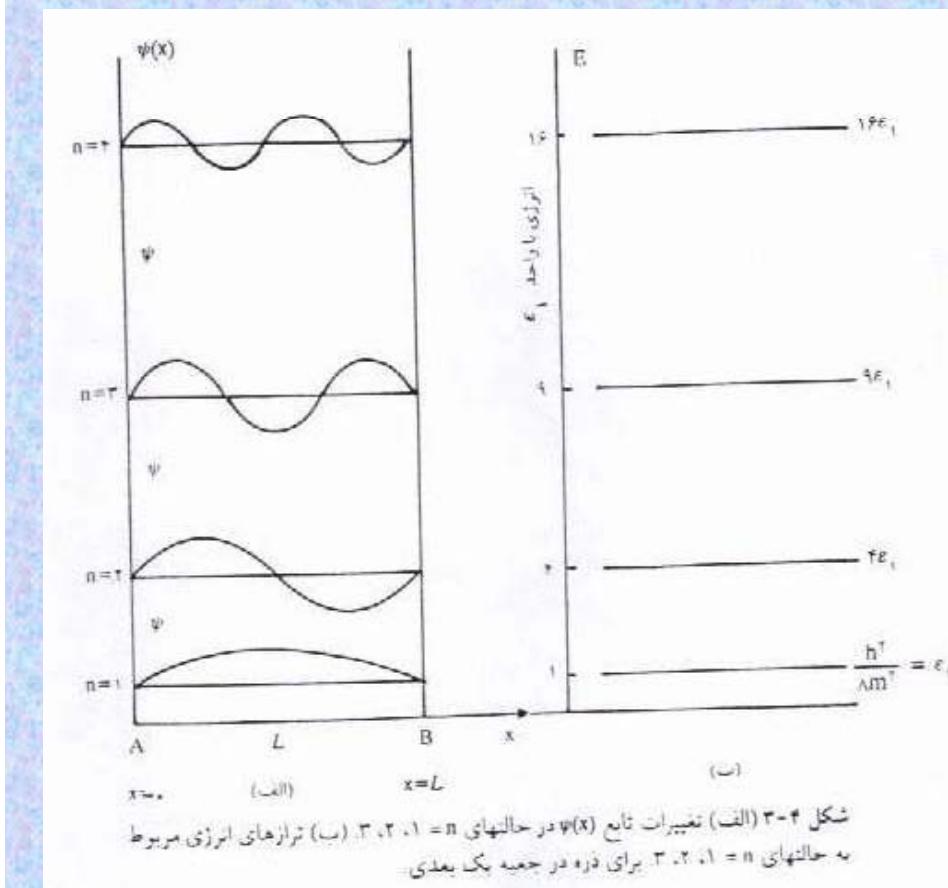
$$\psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)$$

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

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

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

بنابراین انرژی ذره در جعبه کوانتیزه است.



شکل ۴-۳ (الف) تغییرات تابع  $\psi(x)$  در حالت‌های  $n = 1, 2, 3$ . (ب) ترازهای انرژی مربوط به حالت‌های  $n = 1, 2, 3$  برای ذره در جعبه پک بعدی

شکل ۴-۴:

حال اصلی ذره در جعبه:

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

## نرمال کردن تابع موج ذره در جعبه یک بعدی

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

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

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

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

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

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

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

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

الف :  $A = 0$

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

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

ب :  $B = 0$

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

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

تابع موج:

$$\psi_1(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar} \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

تابع زوج:

$$\psi_2(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar} \quad n = 0, 2, 4, \dots$$

تابع فرد:

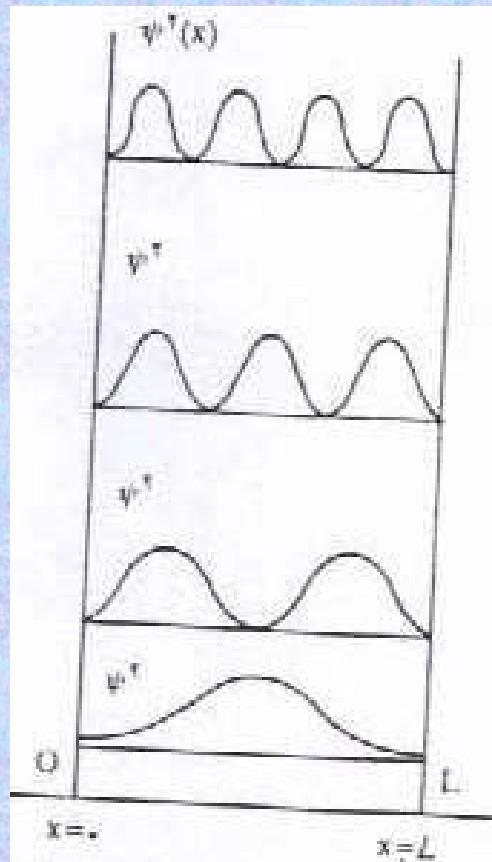
نکته: تابع زوج تابعی است که با تغییر علامت متغیر، تابع تغییر علامت ندهد و تابع فرد تابعی است که با تغییر علامت متغیر، تابع تغییر علامت دهد.

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

## نقاط گره تابع موج

در شکل زیر دانسیته احتمال  $|\psi(x,t)|^2$  برای چند حالت ترسیم شده است.

نقاطی از محور  $X$  که دانسیته احتمال موضعی در آنها صفر می شود را نقاط گره تابع موج گویند.



شکل ۴-۴:

## حالات ایستا و استاتیک بودن مشاهده پذیرهای سیستم

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

$$\langle E \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) e^{iE_n t/\hbar} \hat{H} \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} dx$$

یا حقیقی بودن تابع موج:

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

$$\langle E_n \rangle = E_n$$

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

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

$$\begin{aligned}(\Delta E)_n &= (\langle E^2 \rangle_n - \langle E \rangle_n^2)^{\frac{1}{2}} \\ \langle E^2 \rangle_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \hat{H}^2 \cdot \psi_n(x) dx \\ &= E_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = E_n^2\end{aligned}$$

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

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

در یک حالت ایستا، تمام مشاهده‌پذیرهای سیستم این خاصیت را دارند که مقادیر خصوصیات قابل اندازه‌گیری آنها ثابت (استاتیک) می‌ماند، یعنی احتمال نسبت به مقدار قابل انتظار، خطأ و نامعینی با زمان تغییر نمی‌کند.

## حد کوانتومی شدن و مدل ذره در جعبه

عبارة انرژی برای مدل ذره در جعبه:

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

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

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

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

حل:

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

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

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

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

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 L} = \frac{mv^2}{2}$$

$$V = \left(\frac{1}{2\pi\epsilon_0 mL}\right)^{\frac{1}{2}} e$$

از رابطه قبل:

$$V = \frac{n h}{2 m L}$$

$$\frac{n h}{2 m L} = \left( \frac{1}{2 \pi \epsilon_0 m L} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e$$

$$L = \frac{\pi \epsilon_0 n^2 h^2}{2 m_e \cdot e^2} = 2.6 \times 10^{-10} m$$

که حدودا فاصله محاسبه شده ۴ برابر شعاع بوهر است.

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

**حل:** با داده های سوال قبل داریم:

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

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

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

عبارة دقیق انرژی عبارتست از:

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

که نسبتا با عبارت محاسبه شده همخوانی دارد.

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

$$m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

حل:

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = 6.0 \times 10^{-9} \text{ J} = 3.75 \times 10^4 \text{ MeV}$$

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

## مدل ذره در جعبه سه بعدی

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

معادله شرودینگر برای ذره در جعبه سه بعدی:

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

معادله شرودینگر:

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

: حل

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

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

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

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

با مرتب کردن معادله شروودینگر:

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

$$E = E_x + E_y + E_z$$

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

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

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

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

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

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

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

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

## مدل ذره در جعبه مکعبی

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

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

انرژی تراز اصلی:

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

دومین تراز انرژی:

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

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

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

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

دیژیسی تراز دوم سه تایی است

.

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

با افزایش انرژی دیژریسی یا چندگانگی افزایش می یابد.

نکته: ماکریمم دیژریسی در مدل ذره در جعبه  $n!$  است که  $n$  ابعاد جعبه است.

4,2,1	6	$21\varepsilon$
3,3,1	3	$19\varepsilon$
4,1,1	3	$18\varepsilon$
2,2,	3	$17\varepsilon$
1,2,3	6	$14\varepsilon$
2,2,2	1	$12\varepsilon$
1,1,3	3	$11\varepsilon$
1,2,2	3	$9\varepsilon$
1,1,2	3	$6\varepsilon$
1,1,1	1	$3\varepsilon$

شکل ۴-۵:

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

حل:

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

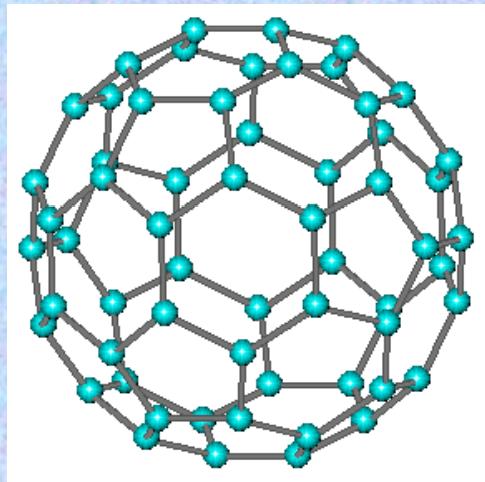
کافی است قطر اتم هیدروژن را به عنوان طول ابعاد جعبه مکعبی در نظر بگیریم و  
انرژی را محاسبه کنیم. می دانیم  $L = 1 \text{ \AA}^0$  است، لذا:

$$E_1 = \frac{3 \times (6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-20}} = 1.81 \times 10^{-17} \text{ J}$$

اما می دانیم انرژی دقیق  $21.7 \times 10^{-19} \text{ J}$  است. این مطلب نشان دهنده این است که  
مدل فوق مدل خوبی برای توصیف اتم هیدروژن نیست.

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

حل: مولکول  $C_{60}$  در شکل زیر ترسیم شده است. این مولکول شامل حلقه های ۵ ضلعی و ۶ ضلعی است و دارای ۶۰ الکترون  $\pi$  است.



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

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

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

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

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

**حل:** در ابتدا نمودار ترازهای انرژی ذره در جعبه سه بعدی را نمایش می‌دهیم:

4, 2, 1    6 ————— 21 ε

3, 3, 1    3 ————— 19 ε

4, 1, 1    3 ————— 18 ε

2, 2,    3 ————— 17 ε

1, 2, 3    6 ————— 14 ε

2, 2, 2    1 ————— 12 ε

1, 1, 3    3 ————— 11 ε

1, 2, 2    3 ————— 9 ε

1, 1, 2    3 ————— 6 ε

1, 1, 1    1 ————— 3 ε

از آنجایی که مولکول ۶۰ الکترون دارد و در هر حالت انرژی ۲ الکترون قرار می‌گیرند، بنابراین سی امین حالت در تراز انرژی  $21\epsilon$  قرار می‌گیرد که  $\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2}$  است. پس انرژی تراز آخر عبارتست از:

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

## عمود بودن توابع ویژه اپراتور هامیلتونی

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{شرط ارتوگانال بودن} \\ (\text{عمودبودن}) \\ \text{شرط نرمال بودن} \\ (\text{بهنجاربودن}) \end{array}$$

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

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

$$\begin{aligned}\int_0^L \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx &= A^2 \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \\ &= A^2 \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot 2 \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = 2A^2 \frac{L}{\pi} \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) d\left(\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\right) \\ &= \frac{2A^2 L}{\pi} \left[ \frac{1}{3} \sin^3\left(\frac{\pi x}{L}\right) \right]_0^L = 0\end{aligned}$$

پس ارتوگنانال هستند.

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

**حل:** می‌دانیم ویژه مقادیر حقیقی هستند:

$$H \psi_1 = E_1 \psi_1$$

$$H \psi_2 = E_2 \psi_2$$

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

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

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

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

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

## نوسانگر هارمونیک Harmonic Oscillator

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

حل معادله شرودینگر

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

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

$$f = -kx$$

مدل گوی و فنر:

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

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

برای حل معادله حرکت از مکانیک لاگرانژی استفاده می کنیم:

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

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

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

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

فرکانس مشخصه سیستم:

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

$$E(t) = \frac{1}{2} k x_0^2 \sin^2(\omega t) + \frac{1}{2} k x_0^2 \cos^2(\omega t)$$

سؤال: هامیلتونی نوسانگر هماهنگ را بنویسید

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

# تابع ویژه نوسانگر هارمونیک

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

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

$v$ : عدد کوانتمی ارتعاشی

توجه: اثبات رابطه تابع ویژه از حذفیات کتاب است.

سؤال: با استفاده از انتگرال زیر ضریب نرمال شدگی ( $N_0$ ) را برای

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

حل:

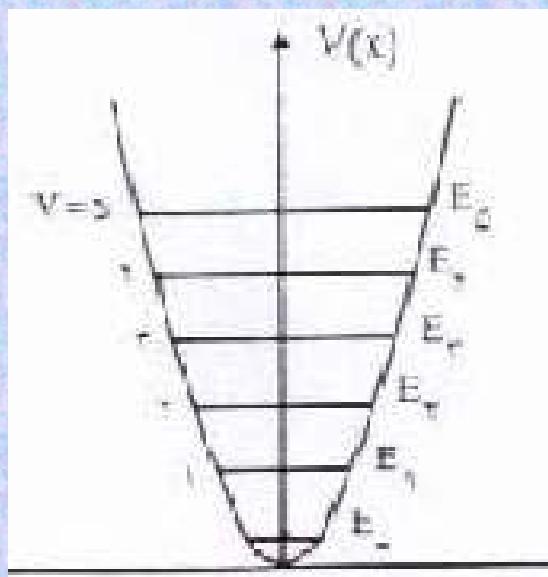
$$\int_0^\infty \psi_0^* \psi_0 dx = 1 \Rightarrow N_0^2 \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = N_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$$

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

## نمودار تراز انرژی نوسانگر هماهنگ

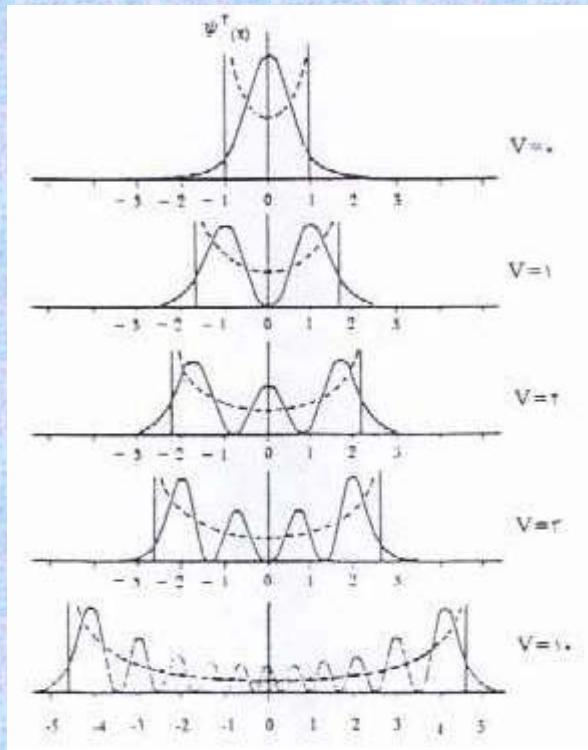
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)hv \quad v=0 \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2}hv$$

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



شکل ۸-۴

## دانسیته احتمال نوسانگر هماهنگ



شکل ۴-۹:

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

(جدول ٤-١):

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

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

حل:

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

از آنجایی که  $\psi_v$  یا فرد است یا زوج، در هر دو صورت حاصل ضرب  $\psi_v^* \cdot \psi_v$  زوج است. چون  $x$  تابع فرد است و جمع روی کل فضا برای تابع فرد صفر می شود، لذا  $0 = \langle x \rangle_v$  است.

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

حل:

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

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

$$\langle p_x \rangle_v = 0$$

سؤال: مقدار  $\langle x^2 \rangle$  را برای  $\psi_0$  نوسانگر هماهنگ محاسبه کنید.

حل:

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle_0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \\ \Rightarrow \langle x^2 \rangle_0 &= \frac{1}{2\alpha} = \frac{h\omega_0}{2k}\end{aligned}$$

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

حل:

$$\begin{aligned}\langle p_x^2 \rangle_0 &= h^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\alpha x^2}{2}} \cdot \alpha (1 - \alpha x^2) e^{\frac{-\alpha x^2}{2}} dx \\ &= \alpha h^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot \alpha (1 - \alpha x^2) dx \\ &= \alpha h^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} - \alpha \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \right] = \frac{\alpha h^2}{2}\end{aligned}$$

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

حل:

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

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

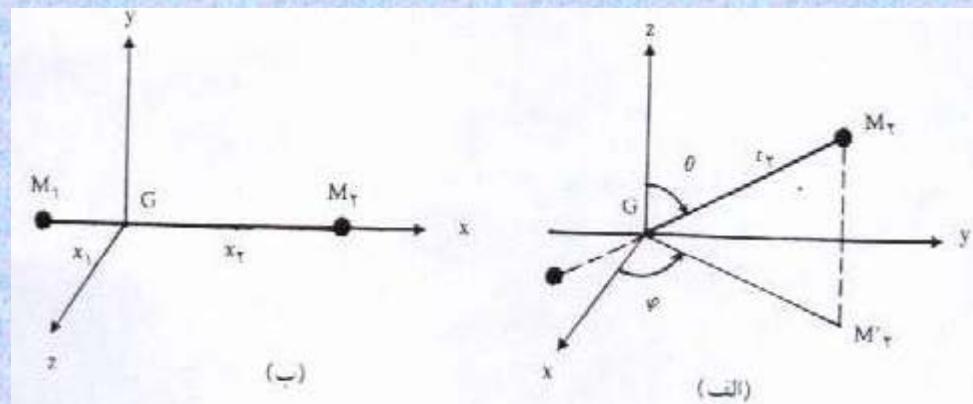
توجه داشته باشید که  $\langle P_x \rangle_0$  و  $\langle x \rangle_0$  صفر هستند.

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

# تجزیه حرکت مولکول

$$E = \frac{1}{2}m_1(X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2) + \frac{1}{2}m_2(X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2) + V(r)$$

انرژی کل مولکول:



شکل ٤-١١:

$$X_2 = X + x_2$$

$$X_1 = X + x_1$$

$$Y_2 = Y$$

$$Y_1 = Y$$

$$Z_2 = Z$$

$$Z_1 = Z$$

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

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

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

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

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

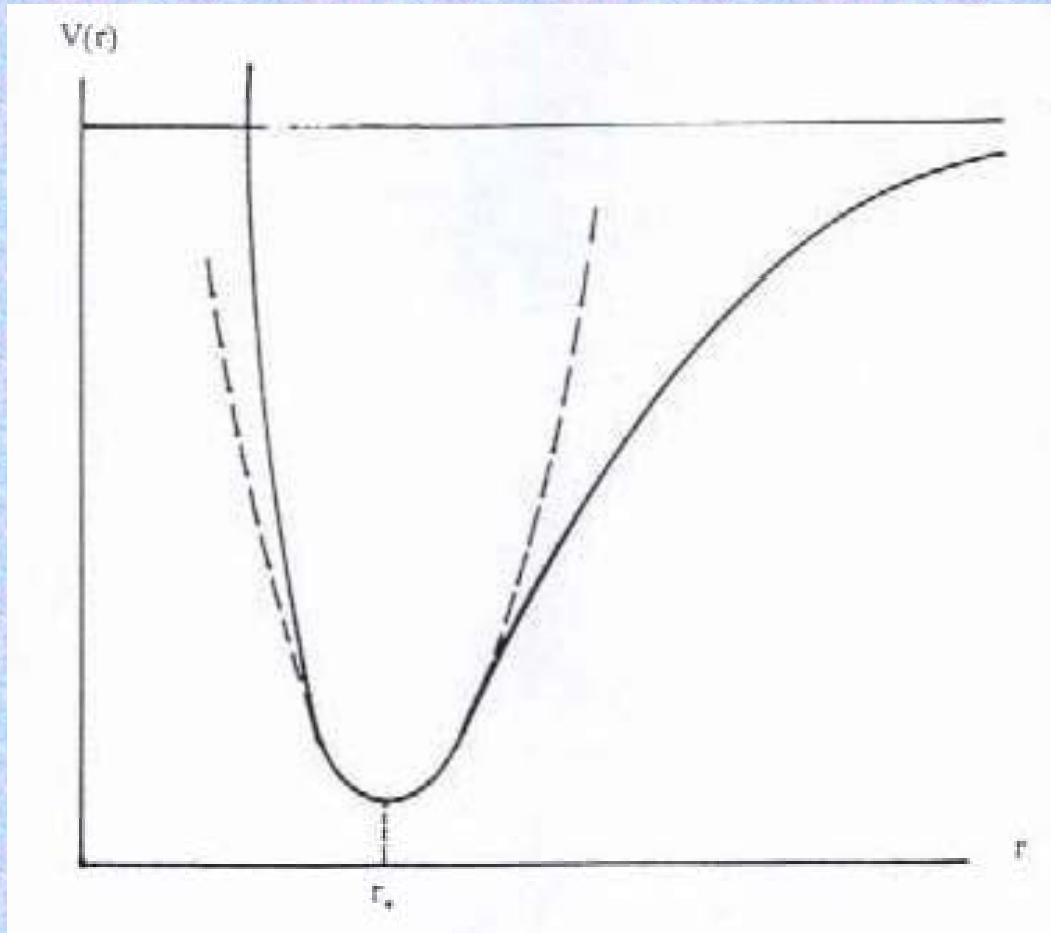
بر حسب مختصات درونی خواهیم داشت:

$$q = r - r_e$$

$$\dot{q} = \frac{d q}{d t}$$

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

شکل ۴-۴: مقایسه انرژی پتانسیل مولکول دو اتمی و منحنی پتانسیل هارمونیک.



سؤال: ثابت کنید که  $\psi_0, \psi_1$  برای نوسانگر هارمونیک عمود برهم هستند.

حل:

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

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

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

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

انرژی جنبشی برای حالت دو بعدی:

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

هامیلتونی برای دوران آزاد چرخنده صلب در دو بعد

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

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

مختصات قطبی

مختصات دکارتی

مرحله اول:

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

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

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

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r}$$

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial^2 \psi(\phi)}{\partial \phi^2} + k^2 \psi(\phi) = 0 \quad \quad k^2 = \frac{2mr^2 E}{\hbar^2}$$

## تابع موج چرخنده صلب

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

$$\psi(\phi) = Ne^{im\phi} \quad N: \text{ضریب نرمال شدگی}$$

نکته: تابع موج بایستی تک مقداری باشد. با تغییر  $\phi$  به اندازه  $2\pi$  موقعیت ذره تکرار می شود. بنابراین:

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

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

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

## محاسبه انرژی چرخنده صلب

$$\hat{H}\psi_m = E_m\psi_m$$
$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi = E_m\psi \quad \psi_m = Ne^{im\phi}$$
$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}(-m^2) = E_m \Rightarrow E_m = \frac{m^2\hbar^2}{2mr^2}$$

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

شکل ۴-۱۴:

## نرمال کردن تابع موج چرخنده صلب

دامنه تغییرات  $\phi$  از صفر تا  $2\pi$  است:

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

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

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

سؤال: ثابت کنید  $\psi_1, \psi_2$  برای چرخنده صلب متعامدند؟

حل:

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

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

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

$$e^0 = 1$$

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

**سؤال:** ثابت کنید دانسیته احتمال برای مدل چرخنده صلب مستقل از  $\phi$  می باشد؟

**حل:**

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

بنابراین دانسیته احتمال برابر با عددی ثابت است و وابستگی به  $r, \phi$  ندارد.

## مدل چرخنده صلب برای یک مولکول دواتمی در یک صفحه

همانطور که قبلا توضیح داده شد، انرژی جنبشی را می‌توان برحسب  $r, \phi$  نوشت  
برای مدل چرخنده صلب یک ذره ای داریم:

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

$$p_x = -mr \sin \phi \cdot \dot{\phi} \quad p_y = mr \cos \phi \cdot \dot{\phi}$$

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

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

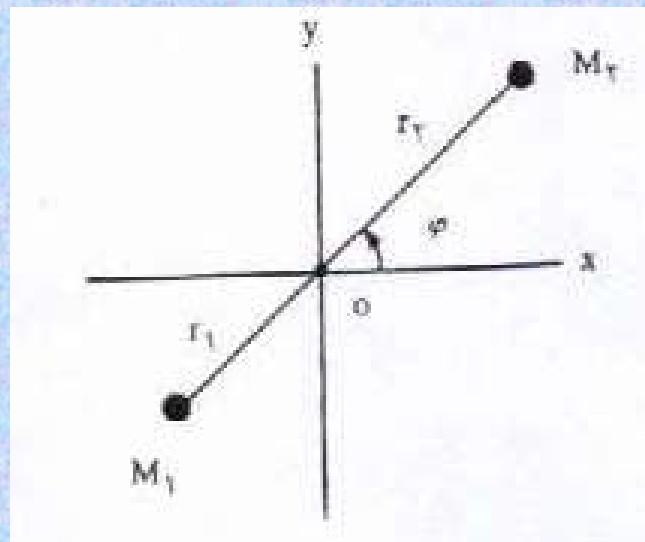
$$r_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad r_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

$$T = \frac{{p_x}_1^2 + {p_y}_1^2}{2m_1} + \frac{{p_x}_2^2 + {p_y}_2^2}{2m_2}$$

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

که  $\mu$  جرم کاهش یافته و  $I$  همان اینرسی مولکول است.

شکل ۱۵-۴:



**سؤال:** جرم کاهش یافته و همان اینرسی  $\text{NO}$  در زیر داده شده است. اولین انرژی غیر صفر چرخشی مولکول فوق را بر اساس مدل چرخنده صلب محاسبه کنید؟

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

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

حل:

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

$$E_1 = \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 10 \times 16.5 \times 10^{-47}} = 3.32 \times 10^{-23} \text{ J}$$

که همخوانی خوبی با داده های تجربی دارد.

## تکانه زاویه ای (angular momentum) چرخنده صلب در صفحه

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

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

$$L = r_1 m_1 r_1 \phi \& + r_2 m_2 \phi \& = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \phi \&$$

$$L = I \phi \&$$

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

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

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

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

## مقدار ویژه و تابع ویژه اندازه حرکت زاویه ای

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

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

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

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

بنابراین تابع موج چرخنده صلب، تابع ویژه مولفه محور z اندازه حرکت زاویه ای با مقدار ویژه  $m^2 h^2$  است.

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

**سؤال:** ثابت کنید اپراتورهای  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  با یکدیگر جابجایی پذیرید.

**حل:**

$$\begin{aligned}
 (\hat{L}^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}^2) \psi &= \hat{L}^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right) - \hat{L}_z \left( -\hbar \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \\
 &= -\frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^3 \psi}{\partial \phi^3} \right) + \frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^3 \psi}{\partial \phi^3} \right) = 0
 \end{aligned}$$

بنابراین:

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

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

فصل پنجم:

حرکت در فضای سه بعدی

## اندازه حرکت زاویه ای سه بعدی

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

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

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_z$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\hat{L}_y \hat{L}_x f &= -\hbar^2 (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) f \\
&= -\hbar^2 \left[ zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right] \\
\Rightarrow (\hat{L}_x - \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) f &= -\hbar^2 (y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y}) = i\hbar \hat{L}_z \\
\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] &= i\hbar \hat{L}_z
\end{aligned}$$

به همین ترتیب داریم:

$$\begin{aligned}
\left[ \hat{L}_y, \hat{L}_z \right] &= i\hbar \hat{L}_x \\
\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_z \right] &= -i\hbar \hat{L}_y
\end{aligned}$$

## مفهوم فیزیکی جابجایی پذیری اپراتورها

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$$
$$[p_x, x] \neq 0$$

اصل عدم قطعیت:

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

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

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

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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

توجه:  $\hat{L}^2$  مستقل از  $r$  است.

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

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

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

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

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

با جداسازی معادلات بر حسب  $\phi, \theta$  ، داریم:

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

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

## تابع موج چرخنده صلب سه بعدی

الف:

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

ب:

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

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

## چرخنده صلب سه بعدی

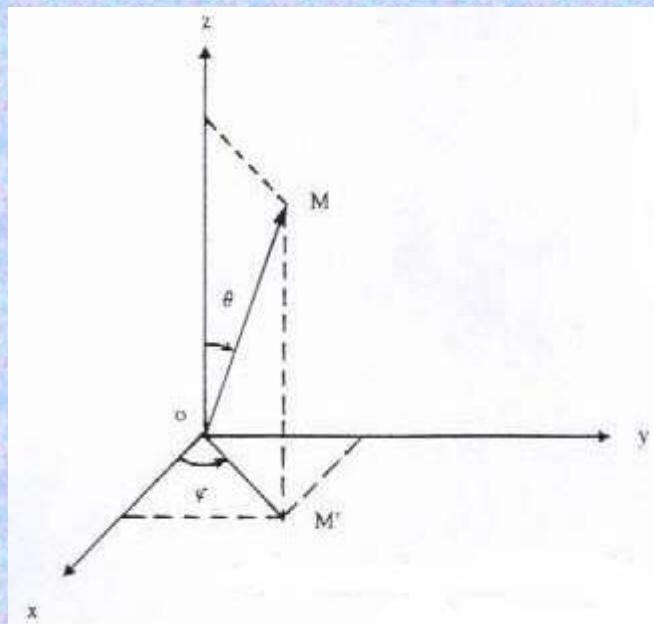
$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

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

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

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

$$J = n \quad E_n = n(n+1) \frac{h^2}{2I} \quad L_z = -n h, \dots + n h$$



**نکته:** دیژریسی ترازهای انرژی چرخنده صلب  $(2J+1)$  است.

**سؤال:** اگر جرم کاهش یافته مولکول  $\text{CO}$  برابر  $1.14 \times 10^{-26} \text{ Kg}$  و طول موج مورد نیاز برای جهش مولکول از تراز  $J=0$  به  $J=1$  برابر  $0.263 \text{ cm}$  باشد، مقدار  $r$  را محاسبه کنید؟

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{0.00263} = 7.55 \times 10^{-23} \text{ J}$$

حل:

چون  $E_0 = 0$  است، داریم:

$$E_1 = \frac{2h^2}{2I} = \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2}{1.14 \times 10^{-26} \text{ Kg} \times r^2} = 7.55 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$\Rightarrow r = 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.13 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

فصل ششم:

اتم هیدروژن

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

## هامیلتونی اتم هیدروژن

اتم هیدروژن یک سیستم دو ذره‌ای شامل هسته با بار  $Ze$  و الکترون با بار  $e$  است.

عبارت پتانسیل برای اتم هیدروژن عبارتست از:

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

هامیلتونی اتم هیدروژن شامل عبارت زیر است:

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

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

برای حل معادله شرودینگر به سه مرحله نیاز داریم.

مرحله اول:

نوشتن هامیلتونی بر حسب مختصات  
دروندی و مرکز جرم

تعریف مختصات مرکز جرم:

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

برای نوشتن هامیلتونی بر حسب مختصات جدید، تنها به ذکر محاسبات  $X_2, X_1$  کافیت می کنیم. توجه داشته باشید که تمامی محاسبات عیناً برای  $Z_1, Y_1, Y_2$  بایستی صورت پذیرد.

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

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

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

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

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

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

پس از انجام عملیات مشابه برای سایر متغیرها، داریم:

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

مرحله دوم:

تجزیه هامیلتونی سیستم به حرکت انتقالی  
و حرکت چرخشی - ارتعاشی

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

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

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

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

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

حرکت انتقالی:

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

حرکات نسبی دواتم:

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

معادله دوم شامل حرکت های ارتعاشی و چرخش است.

مرحله سوم:

تبديل مختصات دکارتی به قطبی کروی

از قبل می دانیم که:

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

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

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

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

توجه داشته باشید که:

- ۱- جوابهای معادله فوق توابع ویژه اپراتور  $\hat{H}_{II}$  بوده و معرف حالتهای ایستای الکترونی اتم اند.
- ۲- پارامتر  $E_e$  انرژی حالتهای الکترونی و مقادیر ویژه  $\hat{H}_{II}$  را نشان می دهد.
- ۳- توابع ویژه اپراتور  $\hat{L}^2$  همان توابع  $Y_l^m(\theta, \phi)$  قبلی است.

تابع موج را به دو تابع مجزا تبدیل می کنیم:

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

که  $R$  فقط تابع فاصله بین اتم و الکترون بوده و  $Y$  تابع متغیرهای  $\theta, \phi$  است.

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

با مشتق گیری و جدا کردن توابع مستقل داریم:

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

می دانیم که:

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

با جای گذاری معادله فوق در هامیلتونی، داریم:

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

طرفین را بر  $Y$  تقسیم می کنیم:

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

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

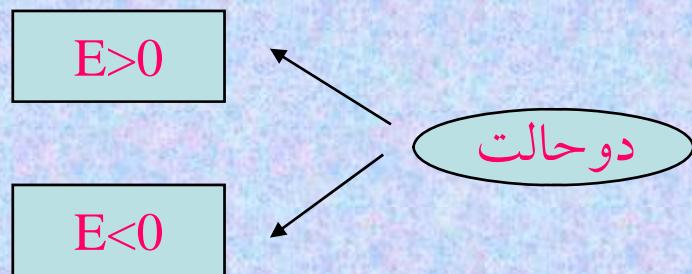
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[ \frac{2\mu}{h^2} [E_e + K \frac{Ze^2}{r}] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

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

## حل معادله و یافتن $R(r)$

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

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



برای ساده سازی متغیرهای زیر را وارد معادلات می کنیم:

$$p = \alpha r$$

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

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

با ساده سازی خواهیم داشت:

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

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

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

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

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

$$\frac{d R}{d \rho} = \frac{d \nu}{d \rho} \cdot e^\nu$$

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

با جای گذاری خواهیم داشت:

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} + \left(\frac{dv}{d\rho}\right)^2 + \frac{2}{\rho} \left(\frac{dv}{d\rho}\right) - \frac{1}{4} = 0$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

با جای گذاری عبارت قبل در معادله خواهیم داشت:

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

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

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

## چندجمله ای های لاگر

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

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

یا

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

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

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

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

با جای گذاری چندجمله‌ای لانگر داریم:

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

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

معمولاً  $\beta$  را با  $n$  نمایش می‌دهند.

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

: عدد کوانتمی اصلی  $n$

: عدد کوانتمی سمتی  $l = n - 1$

## توابع موج و انرژی الکترونی اتم تک الکترونی

مقادیر  $\alpha, \beta$  را از قبل تعریف نموده ایم:

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

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2h^2} \frac{1}{n^2}$$

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

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

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

- ۱-  $n$  که عدد کوانتمی اصلی است. عدد کوانتمی اصلی تعیین کننده انرژی است.
- ۲-  $l$  که عدد کوانتمی سمتی است. عدد کوانتمی سمتی مشخص کننده قدر مطلق تکانه زاویه الکترونی است.
- ۳-  $m$  که عدد کوانتمی مغناطیسی است. عدد کوانتمی مغناطیسی تعیین کننده مولفه تکانه زاویه ای در راستای محور  $Z$  هاست.

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

## دامنه تغییرات اعداد کوانتمی

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

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

$$m=-l,-l+1,\dots,0,\dots,+l$$

نکته: نامگذاری اربیتالها براساس مقدار  $l$  می باشد. نامگذاری  $g,f,d,p,s$  به ترتیب برای مقادیر  $0,1,2,3,4$  از  $l$  صورت می گیرد.

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

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

زیر استفاده می شود:

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

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

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

حل:

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

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

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{0\pi} \sin \theta d\phi \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi} \alpha^3 e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{2\pi}{\pi} (-\cos \theta) \int_0^{\pi} \alpha^3 e^{-2\alpha r} r^2 dr \\ &= 4\alpha^3 \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\alpha r} dr \end{aligned}$$

انتگرال فوق از راه جزء به جزء قابل حل است:

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

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

پس  $\psi_{1s}$  تابع نرمال است.

## تابع توزیع شعاعی

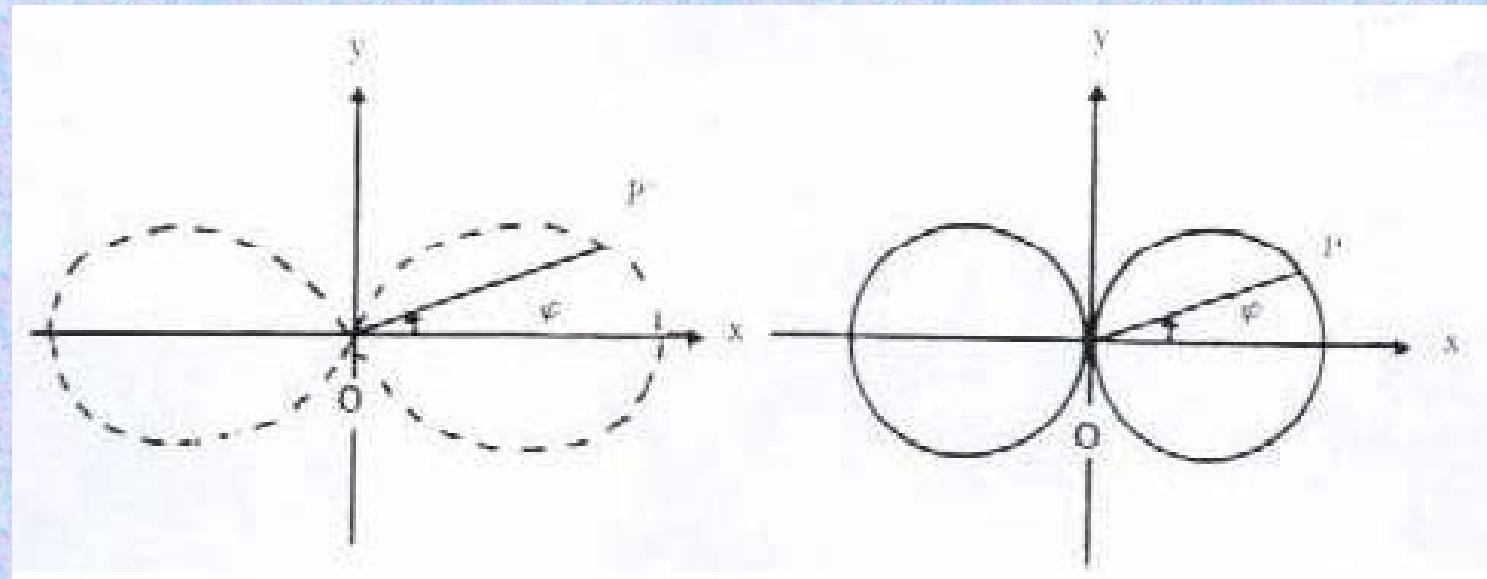
تابع توزیع شعاعی، تابعی است که دانسیته احتمال در فاصله  $r$  از هسته و مستقل از  $\theta, \phi$  را نشان می دهد. احتمال وجود الکترون در فضایی بین دوکره به شعاعهای  $r$  و  $r+dr$  برابر است با:

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

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

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

شکل تغییرات تابع  $\psi_{2p_x}$  به ازای مقدار ثابت  $\theta, r$   
شکل ۶-۴:



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

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

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

حل:

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

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

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

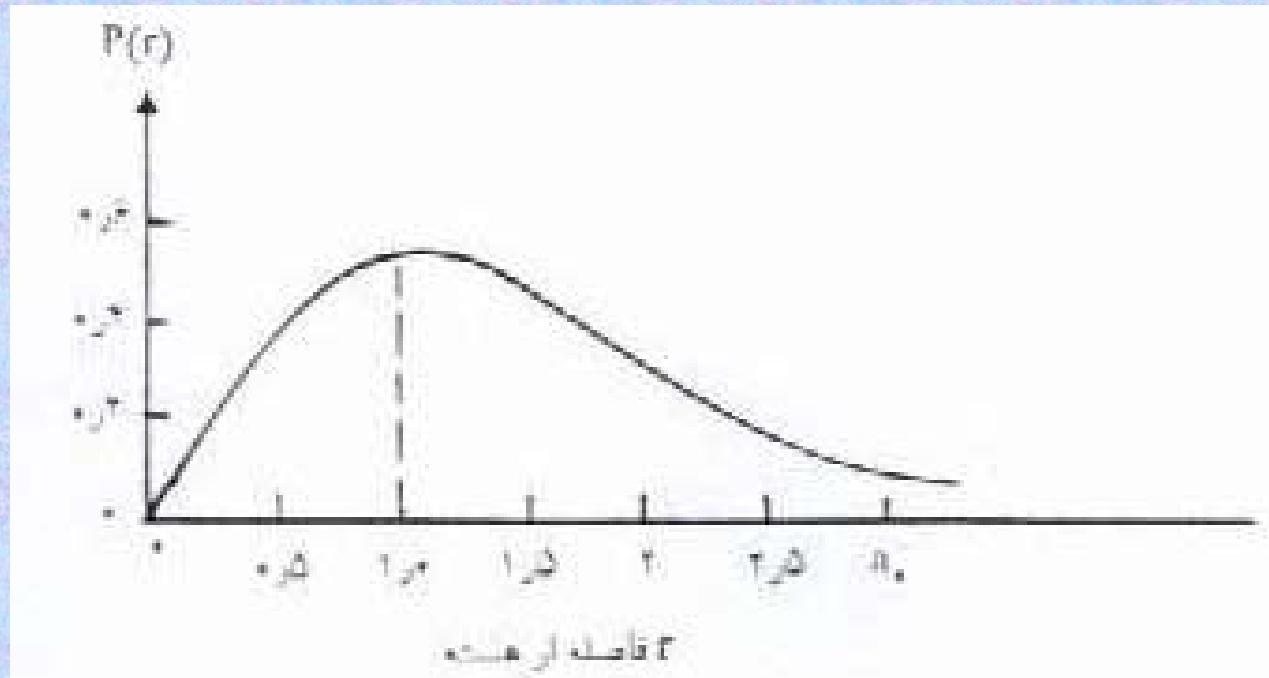
**الف:**  $r=0$  نشان دهنده این است که تغییرات  $P(r)$  مماس بر محورهاست.

ب:

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

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

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



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

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

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

چون  $\psi_{1s}$  هیچ گونه وابستگی به  $\theta, \phi$  ندارد، داریم:

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

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

بنابراین:

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

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

**سؤال:** انرژی حالت اصلی اتم هیدروژن را محاسبه کنید.

**حل:** از حل معادله شرودینگر داریم:

$$E_n = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

که برای اتم هیدروژن  $Z=1$  است، پس:

$$E_n = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2}$$

در حالت اصلی  $n=1$  است، پس:

$$E_1 = E_H - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2} = -21.7 \times 10^{-19} J = -13.56 eV$$

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

**انرژی حالت‌های دیگر اتم هیدروژن:**

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

**توجه:** در یک حد مشخص ترازهای انرژی پیوسته می‌شود. این بخش پیوسته را حالت‌های نامقید گویند. در این قسمت انرژی هر مقداری می‌تواند داشته باشد.

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

$$E_1 = 13.56 \text{ eV} = 21.7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

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

$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{(3.39 - 1051) \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.625 \times 10^{-34} \text{ J.S}}$$

$$\nu = 4.54 \times 10^{-14} \text{ Hz} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = 661 \text{ nm}$$

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

**سؤال:** ثابت کنید توزیع بار حاصل از سه اربیتال  $2p$ , توزیع کروی است.

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

$$\begin{aligned} & \psi_{2p_z}^* \psi_{2p_z} + \psi_{2p_x}^* \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y}^* \psi_{2p_y} \\ &= \left( \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \right)^2 \alpha^5 r^2 e^{-\alpha r} (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi) \\ &= A(r) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)) = A(r) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = A(r) \end{aligned}$$

بنابراین دانسیته احتمال سه اربیتال کروی است.

## اسپین الکترون

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

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

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

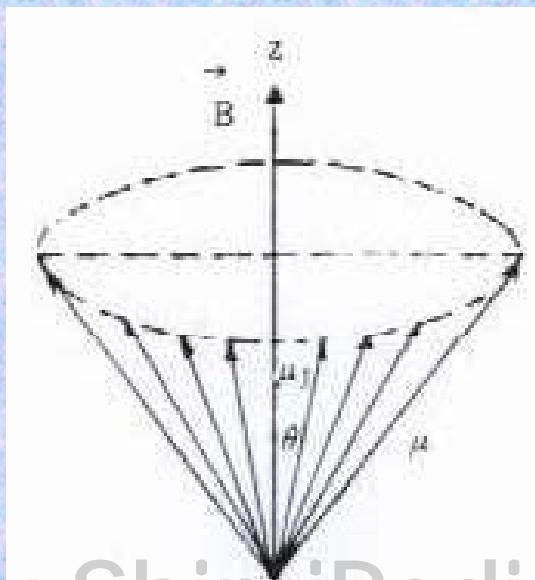
$$\mu_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l \quad \mu = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

$$\frac{e\hbar}{2m_e} = 1 \text{ Bohr Magneton} = 9.27 \times 10^{-24} \frac{J}{T} = 5.79 \times 10^{-9} \frac{eV}{Gauss}$$

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

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

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



## آزمایش اشترن- گرلاخ

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

بنابراین، برای الکترون داریم:

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

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

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

$$S_z = m_s h$$

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

حل: طبق تعریف داریم:

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

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

## رابطه بین اندازه حرکت زاویه ای اسپینی و ممان مغناطیسی

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

برای اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی:

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

برای اندازه حرکت زاویه ای اسپینی:

11 فاکتور  $g$  لاندہ

$$g(\text{electron}) = 2$$

$$g(\text{proton}) = 2.79$$

$$g(\text{neutron}) = 1.91$$

## برهمنکنش $\vec{S}, \vec{L}$

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

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

مقدار عددی  $\vec{J}$  برابر است با:

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

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

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

$$J = 1 - \frac{1}{2}LL \quad 1 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad S = \frac{1}{2}, \quad L = 1 \quad \text{حل:}$$

## ماتریس های پائولی

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

مثال:

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

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

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

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

ماتریس های پائولی بصورت زیر با اسپین ها رابطه دارند:

$$\sigma_x = \frac{2}{\hbar} \hat{S}_x \quad \sigma_y = \frac{2}{\hbar} \hat{S}_y \quad \sigma_z = \frac{2}{\hbar} \hat{S}_z$$

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

توجه کنید که:

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

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

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

سؤال: ثابت کنید که

حل:

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

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

همچنین با استفاده از روابط فوق می توان نوشت:

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

ماتریس های پائولی عبارتند از:

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

## توابع اسپین

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

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

## توابع ویژه اپراتور $\hat{S}_z$

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

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

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

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

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

تعریف می کنیم:

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

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

پس:

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

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

در حالت کلی داریم:

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

توابع اسپینی  $\alpha, \beta$  را می توان بصورت زیر نمایش داد:

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

توجه داشته باشید که توابع فوق ارتونرمال هستند.

سؤال: ثابت کنید که

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

حل:

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

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

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

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

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

## اسپینو اربیتال

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

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

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

به علت مستقل بودن اسپین، داریم:

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

نکته: برای تعیین حالت کوانتمی یک تابع موج به ۴ عدد کوانتمی نیاز داریم.

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

# فصل ۷: اتمهای چند الکترونی

## روشهای تقریبی

تاکنون سیستم‌های مورد مطالعه شامل سیستم‌های تک ذره‌ای یا حداقل دو ذره‌ای بوده است. در زمینه سیستم‌های بیش از دو ذره حل تحلیلی معادله شرودینگر امکان پذیر نیست. بنابراین از یک سری روش‌های تقریبی برای حل معادله استفاده می‌شود. در این درس روش تغییر پارامتر (Variation) و روش اختلال (Perturbation) توضیح داده می‌شود.

## روش تغییر متغیر

قضیه: اگر کوچکترین مقدار ویژه هامیلتونی یک منظومه را  $E_0$  فرض کنید و  $\psi_0$  مقدار ویژه مربوط به تابع ویژه  $\psi_0$  باشد، برای هر تابع دیگر  $\phi$  بجز  $\psi_0$  داریم:

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

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

## اثبات قضيه

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

$$\phi = \sum C_j \psi_j \quad \text{هستند. } \hat{H} \text{ توابع ویژه } \psi_j$$

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

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

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

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

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

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

$$C_j^* C_j = |C_j|^2 > 0$$

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

## روش تغییر پارامتر

در ابتدا تابع  $\phi$  را بصورت ترکیب خطی توابع مناسبی می نویسیم:

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

توابع  $\phi_i$  را توابع پایه (basis function) گویند. فرض کنید که  $n$  تا از  $\phi_i$  را انتخاب

کرده ایم:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

توجه داشته باشید که:

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

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

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

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

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

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

با مینیمم کردن تابع داریم:

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

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

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

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

حل:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \text{چون } \psi \text{ تابع } \phi, \theta \text{ نیست:}$$

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

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

$$\begin{aligned}
 E' &= \int_0^L \phi \hat{H} \phi dx = \int_0^L x(1 - \alpha x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) x(1 - \alpha x) dx \\
 &= \int_0^L (x - \alpha x^2) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-2\alpha) dx = \frac{\hbar^2 \alpha}{m} \int_0^L (x - \alpha x^2) dx \\
 &= \frac{\hbar^2 \alpha}{m} \left[ \frac{x^2}{2} - \frac{\alpha x^3}{3} \right]_0^L = \frac{\hbar^2 \alpha}{m} \left( \frac{L^2}{2} - \frac{\alpha L^3}{3} \right) \\
 \frac{\partial E'}{\partial \alpha} &= 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{L^2}{2} - \frac{\alpha L^3}{3} \right) + \frac{\hbar^2 \alpha}{m} \left( \frac{-L^3}{3} \right) = 0 \\
 \alpha &= \frac{3}{4L} \Rightarrow E = \frac{3}{16} \frac{\hbar^2 L}{m}
 \end{aligned}$$

## روش اختلال (Perturbation)

این روش معمولاً برای سیستم‌هایی است که هامیلتونی آنها نسبت به سیستم مشخص کمی متفاوت است. هدف محاسبه تقریبی تغییرات روی انرژی‌ها و توابع موجی است. این اثر را اختلال و روش محاسبه آن را نظریه اختلال نامیده‌اند.

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

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

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

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

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

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

برای مرتبه اول:

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

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

## احتلال مرتبه اول

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

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

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

به علت هرمیتی بودن  $\hat{H}$ :

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

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

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

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

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

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

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

## محاسبه توابع $\psi_i$

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

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

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

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

معادله فوق برقرار است

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

الف:  $i = j$   
داریم:  $i \neq j$

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

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

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

## معادله شرودینگر برای اتم چند الکترونی

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

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

## واحدهای اتمی

جرم: برحسب جرم ساکن الکترون  $m_e$

بار: برحسب بار الکترون e

طول: برحسب شعاع بوهر  $a_0$

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

انرژی: برحسب هارتی (Hartree)

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

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

## هامیلتونی بر حسب واحدهای اتمی

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

در بعضی از منابع برای واحد انرژی نصف هارتی یعنی:

$$\frac{m_e \cdot e^4}{2 h^2}$$

گاهی هم بر حسب  $Cm^{-1}$  یا ثابت ریدبرگ  $R_\infty$  بیان می کنند:

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

## مدل ذره مستقل

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

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^0 - \sum_i \frac{Z}{r_i}$$
$$\phi^0 = \psi_1(x_1) \times \psi_2(x_2) \times \dots \times \psi_N(x_N)$$

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

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

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

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

که  $E_{total}^0$  انرژی الکترونی کل است.

## اتم هلیم

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

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

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

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

که  $\phi_0$  با در نظر گرفتن مدل ذره مستقل محاسبه شده است.

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

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

که  $x_1, x_2$  هر سه مختصه مکانی الکترون ۱ و ۲ را شامل می شود.

با پیروی از معادلات اتم هیدروژن داریم:

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

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

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

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

داده تجربی 02.905- هارتی است که تفاوت عمدی ای بین داده تجربی و محاسبات وجود دارد.

یک راه حل برای بهبود نتیجه:

می توان  $\phi$  را همان  $\phi_0$  بصورت زیر در نظر گرفت

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

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

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

که  $H$  هامیلتونی کامل و مربوط به شش مختصه دو الکترون است.

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

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

حل:

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

توجه داشته باشید که تراز انرژی  $1s$  اتم هلیوم به اندازه  $14.8\text{eV}$  بالاتر از تراز  $1s$  یون  $\text{He}^+$  و به اندازه  $25.8\text{eV}$  پایین تر از تراز انرژی هیدروژن واقع شده است. این مطلب یکی به دلیل  $4$  برابر شدن اثر جاذبه ( $Z^2 = 4$ ) و دیگری به دلیل اثر دافعه الکترونها است.

## تقریب اسلیتر

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

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

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

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

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

## روش تغییر پارامتر برای محاسبه انرژی اتم هلیوم

با حل معادله هامیلتونی کامل خواهیم داشت:

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

با حل انتگرال داریم:

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

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

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

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

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

## حالت اصلی اتم هلیم با روش اختلال

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
E_1^{(1)} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{1,2}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1
\end{aligned}$$

پس از حل انتگرال داریم:

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

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

$$E = \left(-4 + \frac{5}{4}\right) E_h = -2.75 E_h$$
$$E = -5.5 E_H$$

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

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

## اصل طرد پائولی

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

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

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

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

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

فرمیونها: اسپین هسته نیمه صحیح است.

ذرات بنیادی بوزونها: اسپین هسته صحیح است.

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

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

فرمیونها: الکترون، پروتون و نوترون

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

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

## کاربرد اصل پائولی در اتم هلیوم

هر الکترون می تواند تابع اسپین  $\alpha$  را یا  $\beta$  را داشته باشد. بنابراین اسپینوواربیتال ساده ترین تابع موجی تقریبی حالت اصلی  $\text{He}$  بصورت زیر است:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

توجه کنید که توابع  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  متقارن و توابع  $\hat{P}_{1s}$  اصلاً تابع ویژه نیستند.

راه حل برای  $\phi_4, \phi_3$ :

می توان  $\phi_3, \phi_4$  را ترکیب خطی نمود تا تابع کل ویژه تابع اپراتور پاریته و همچنین ضد متقارن باشد:

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

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

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

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

$$E = \frac{1}{2} \int \psi_{1s}^*(1) \psi_{2s}^*(2) \hat{H} \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2) dr \\ \times \int \frac{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}{1} d\sigma$$

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

## حالت برانگیخته اتم هلیوم

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

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

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

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

$$\begin{array}{lll} \alpha(1)\alpha(2) & \beta(1)\beta(2) & \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ & & \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \end{array}$$

## اسپینو اربیتال‌های حالت برانگیخته اتم هلیوم

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

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

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

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

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

نکته: قسمت اسپین در انرژی تراز نقشی ندارد. بنابراین از ۴ تابع موج سه تا همتراز هستند.

## توابع موجی سیستم‌های چند الکترونی: دترمینان اسلیتر

روش ساده‌تر برای نشان دادن تابع موج کامل حالت اصلی اتم هلیوم استفاده از

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad \text{دترمینان زیر است:}$$

دترمینان فوق نمونه‌ای ساده از دترمینان اسلیتر (Slater) است.

دترمینان اسلیتر برای یک سیستم چند الکترونی بصورت زیر است.

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1)L & L & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2)L & L & \phi_N(2) \\ M & M & M & \\ \phi_1(N) & \phi_2(N)L & L & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

## خواص دترمینان اسلیتر

الف - ضریب  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  مربوط به ضریب نرمال شدگی تابع موج است.

ب - مهمترین خصوصیت دترمینان اسلیتر ضد متقارن بودن آن است. زیرا اگر جای دو سطر یا دوستون با هم عوض شوند مقدار دترمینان تغییر علامت می دهد.

ج - اگر دوستون دترمینان یکسان شوند دترمینان صفر می شود. این مطلب نشان دهنده این است که هیچ تابع موج کامل اسپینواربیتال را نمی توان به بیش از یک الکترون نسبت داد. این مطلب بیانگر اصل طرد پائولی است.

**توجه:** اصل طرد پائولی را می توان به صورت دیگری نیز بیان کرد:

هیچ دو الکترون از الکترونهای اتم نمی توان یافت که در یک مجموعه از مقادیر چهار عدد کوانتمی  $m_s, m_l, l, n$  مشترک باشند.

## فصل ۹

# نظریه اربیتال مولکولی هوکل

توجه: بقیه فصل ۷ و کل فصل ۸ جزء حذفیات کتاب است.

## تقریب هوکل



نظریه هوکل در واقع روش تقریبی نیمه تجربی مشتق از نظریه MO-LCAO است که برای توصیف وضع الکترونهاي  $\pi$  در مولکولهای دارای پیوند دوگانه مزدوج ارائه شده است.

فرض کنید که مولکول با زنجیر مزدوج شامل N کربن داریم. از هر اتم یک اربیتال  $2P$  را برداشته و تشکیل تابع پایه زیر می دهیم:

$$\psi = \sum_i^N C_i \phi_i$$

که  $\phi_i$  همان توابع  $2P\pi$  است.

تقریب های نظریه هوکل شامل مراحل زیر است:

۱- تابع موج مولکول شامل دو تابع پیوند  $\sigma$  و تابع پیوند  $\pi$  است.

۲- تابع توصیف کننده  $\pi$  به صورت دترمینانی از اربیتالهای تک الکترونی است که از ترکیب خطی اربیتالهای  $2P$  اتم کربن ساخته می شود.

۳- اربیتالهای مولکولی تک الکترونی مناسب با روش تغییر پارامترها تعیین می شود.

۴- انтگرال های  $S_{ij}$  برابر با صفر هستند.

۵- انتگرالهای  $H_{ij}$  به جز برای اتمهای همسایه برای بقیه صفر است.

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

شرط می نیم بودن این انتگرال به مجموعه  $N$  معادله برای  $C_i$  مجهول منجر

$$\begin{cases} (H_{11} - Es_{11})C_1 + (H_{12} - Es_{12})C_2 + \dots + (H_{1n} - Es_{1n})C_n = 0 \\ M \\ (H_{n1} - Es_{n1})C_1 + (H_{n2} - Es_{n2})C_2 + \dots + (H_{nn} - Es_{nn})C_n = 0 \end{cases} \text{ می شود:}$$

با استفاده از فرضهای ۴ و ۵ تقریب هوکل داریم:

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12})C_2 + \dots + 0 = 0 \\ \\ (H_{ii} - E)C_i + H_{ii}(C_{i+1} + C_{i-1}) = 0 \quad j = i + 1 \end{cases}$$

تمام انتگرالهای کولونی با هم برابرند و برای دو اتم همسایه

$$H_{ii} = \alpha \quad H_{ij} = \beta$$

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0$$

$$\mathbf{M}.... + \beta C_{N-1}(\alpha - E)C_N = 0$$

شرط این که مجموعه معادلات متجانس با  $N$  مجهول  $C_i$  جوابهای غیرصفر داشته باشد، این است که دترمینان ضرایب صفر شود. لذا:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0L & L & L & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0L & L & L & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta L & L & L & 0 \\ M & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \beta L & L & L & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

در معادله فوق مجهول انرژی  $E$  است. می توان مجهول جدیدی را با استفاده از رابطه  $w = \frac{\alpha - E}{\beta}$  تعریف کرد تا شکل دترمینان ساده تر شود.

$$\det \begin{vmatrix} w & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & w & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & w & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & w \end{vmatrix} = 0$$

با تعریف فوق خواهیم داشت:

جوابهای دترمینان فوق انرژی های اربیتالی است. به ازای هر یک از آنها مجموعه ای از ضرایب  $C_i$  خواهیم داشت. چون تعداد جوابهای معادله بالا  $N$  است، پس  $N$  اربیتال خواهیم داشت:

**مثال:** روش هوکل را برای مولکول اتیلن به کار برد؟

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E_1 = \alpha - \beta \quad E_2 = \alpha + \beta$$

حل:

و اربیتالهای مربوطه عبارتند از:

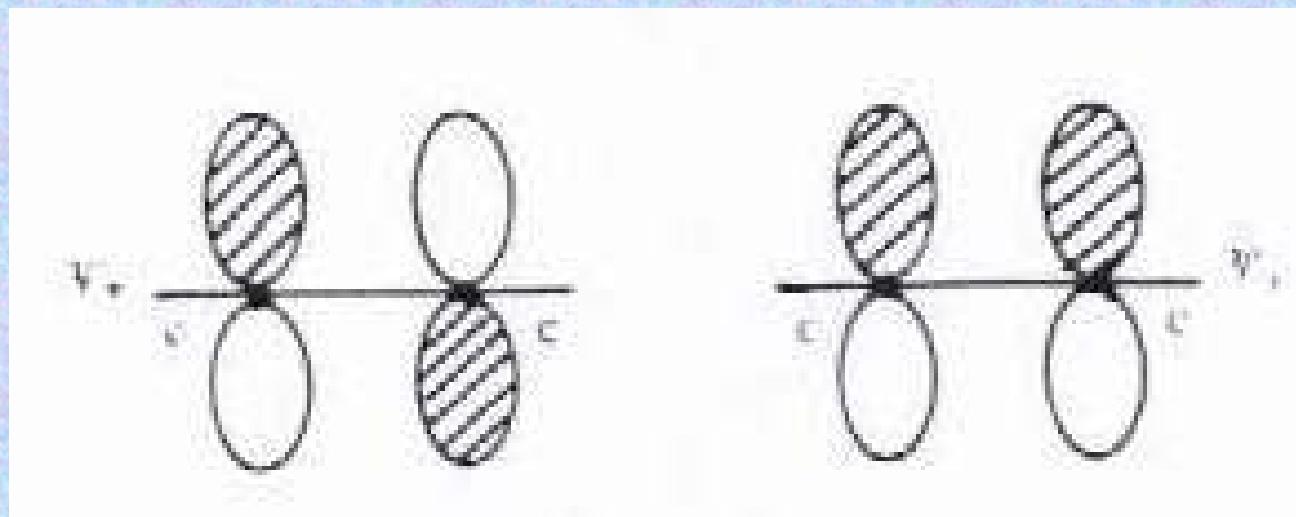
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$\beta$  انTEGRAL تبادل یک کمیت منفی است. لذا  $E_1$  تراز پایین تر و اصلی است. از نظر تقارن،  $\psi_1$  اربیتال متقارن نسبت به انعکاس از صفحه تقارن مولکول است و  $\psi_2$  اربیتال ضدمتقارن است.  $\psi_1$  که صفحه گرهی ندارد، اربیتال پیوندی است و  $\psi_2$  که صفحه شامل خط پیوند C-C، صفحه گرهی آن است ضد پیوندی است.

بنابراین انرژی سیستم  $\pi$  در حالت اصلی مولکول برابر با  $2(\alpha + \beta)$  است.

شکل ۱-۹:



**سؤال:** با استفاده از نظریه هوکل ترازهای انرژی مولکول بوتادین را محاسبه کنید.

$$\psi = \sum_{i=1}^4 C_i \phi_i = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 + C_4 \phi_4$$

حل:

با توجه به شرط مینیمم بودن انرژی و با توجه به رابطه  $H_{ij} = H_{ji}$  داریم:

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$$

$$S_{12} = S_{13} = \dots = S_{34} = 0$$

$$H_{12} = H_{23} = H_{34} = \beta$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$$

و بقیه موارد نیز صفر است.

لذا خواهیم داشت:

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + \beta C_2 + 0 + 0 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 + 0 = 0 \\ 0 + \beta C_2 + (\alpha - E)C_3 + \beta C_4 = 0 \\ 0 + 0 + \beta C_3 + (\alpha - E)C_4 = 0 \end{cases}$$

با توجه به تقارن موجود در مولکول، اربیتالها نسبت به جابجایی اتمهای ۱ و ۴ و همچنین ۲ و ۳ متقارن هستند یا ضدمتقارن. لذا دو حالت خواهیم داشت:

الف- حالت اول  $C_2 = C_3$  ،  $C_1 = C_4$

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + (\alpha + \beta - E)C_2 = 0$$

دترمینان ضرایب باید صفر شود:

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta \\ \beta & (\alpha + \beta - E) \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \alpha + \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \beta$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta \quad E_2 = \alpha - 0.618\beta$$

حالت دوم :  $C_3 = -C_2$  ،  $C_4 = -C_1$

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + (\alpha + \beta - E)C_2 = 0$$

$$E_3 = \alpha + 0.618\beta \quad E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

که هر دو جواب مربوط به اربیتال‌های ضد متقارن هستند.

انتگرال  $\alpha$ : انرژی اربیتال محوری در راستای پیوند سیگما

انتگرال  $\beta$ : انرژی تبادل یا رزونانس:

$$\beta = -\frac{1}{2}(E_{c=c} - E_{c-c})$$

# نمودار تراز انرژی و آرایش الکترون‌های $\pi$

$$E = 2E_s + 2E'_s = 4\alpha + 4.472\beta \quad \text{برای دو پیوند اتیلن مجزا:}$$

$$E_0 = 2(2\alpha + 2\beta) = 4(\alpha + \beta) \quad \text{انرژی رزونانس (عدم استقرار):}$$

$$E - E_0 = 0.472\beta$$

## محاسبه ضرایب $C_i$

$$w C_1 + C_2 + 0 + 0 = 0$$

$$C_1 + w C_2 + C_3 + 0 = 0$$

$$0 + C_2 + w C_3 + C_4 = 0$$

$$0 + 0 + C_3 + w C_4 = 0$$

$$\frac{C_2}{C_1} = b_2 \quad \frac{C_3}{C_1} = b_3 \quad \frac{C_4}{C_1} = b_4$$

$$w + b_2 = 0 \Rightarrow b_2 = -w$$

$$1 + w b_2 + b_3 = 0 \Rightarrow b_3 = -w^2 - 1$$

$$b_3 + w b_4 = 0 \Rightarrow b_4 = \frac{1 - w^2}{w}$$

می توان  $C_1$  را به اختیار مساوی با واحد انتخاب کرد؛ در این حالت داریم:

$$C_1 = 1 \quad C_2 = -w \quad C_3 = w^2 - 1 \quad C_4 = \frac{1-w^2}{w}$$

به ازای هریک از جوابهای  $w$  تابع موجی کاملا معلوم می شود. به عنوان مثال با  $w=1.618$  در می یابیم که  $C_4=-1$ ,  $C_3=-1.618$ ,  $C_2=-1.618$  و  $C_1=-C_3-C_2$  کاملا واضح است.

## مولکول بنزن

این مولکول مسطح بوده و تقارن محوری از مرتبه شش دارد.

$$\psi = \sum_{j=1}^6 C_j \phi_j \quad \phi = 2P_2 \quad j = 1, 2, \dots, 6$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

جوابهای عمومی معادله قبل عبارتند از:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{6}\right) \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

$$C_j = A \cos\left(\frac{2k\pi j}{6}\right) \quad C'_j = A' \sin\left(\frac{2k\pi j}{6}\right)$$

که  $A'$ ,  $A$  ضرایب نرمال شدگی هستند.

## اربیتالهای مولکولی بنزن

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad E_0 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + 2\phi_6) \quad E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5) \quad E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - 2\phi_6) \quad E_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi'_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5) \quad E_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \quad E_3 = \alpha - 2\beta$$

در حالت اصلی مولکول ترازهای  $k = \pm 1$  ،  $k = 0$  با شش الکترون  $\pi$  پر می شود:

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta)$$

$$E_{\pi} = E - 6\alpha = 8\beta$$

زیرا شش الکترون بر روی اتمهای کربن مرکز هستند و انرژی آنها  $6\alpha$  است.  
انرژی الکترونی کل پیوند حلقه با افزودن سهم پیوندهای  $\sigma$  عبارتست از:

$$E_B = E - 6\alpha + 6E_{\sigma} = 8\beta + 6E_{\sigma}$$

## محاسبه عددی

با استفاده از داده های آنتالپی تشكیل و آنتالپی تصعید گرافیت داریم:

$$E_{\sigma} = E_1 = 82.5 \text{ Kcal/mol} \quad \text{C-C پیوند}$$

$$E_2 = 145.2 \text{ Kcal/mol} \quad \text{C=C پیوند}$$

برای انرژی الکترونی پیوند با فرض  $S=0$  مقدار  $725 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$  محاسبه می شود که مقدار تجربی  $720 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$  است.

## انرژی عدم استقرار

انرژی عدم استقرار (DE) یا انرژی رزونانس) برابر با اختلاف بین انرژی سیستم  $\pi$  هیدروکربن (با N اتم در زنجیر) و انرژی الکترونهای  $\pi$  مربوط به  $\frac{N}{2}$  مولکول اتیلن است. مثلا برای بنزن باید انرژی الکترونهای  $\pi$  سه مولکول اتیلن را از  $E_\pi = 8\beta$  کم کرد. لذا:

$$DE = 8\beta - 3 \times 2\beta = 2\beta$$

نکته: ثابت  $\beta$  را که در ارتباط با روش هوکل حائز اهمیت است. معمولاً از مقادیر تجربی نتیجه می‌گیرند، اما بین مقادیر حاصل از منابع مختلف توافق خوبی دیده نمی‌شود زیرا از  $72 \frac{Kcal}{mol}$ - $30 \frac{Kcal}{mol}$ -تا  $-61 \frac{Kcal}{mol}$ - $-70.4 \frac{Kcal}{mol}$ - تغییر می‌کند. با استفاده از طیف فرابنفش پلی ان‌های خطی از اتیلن تاکتاوترن مقدار  $\beta$  برابر با  $\beta = 70.4 \frac{Kcal}{mol}$  گزارش شده است. در کار دیگری دو مدل نظری شامل مدل الکترون آزاد و الگوی هوکل باهم مقایسه شده و مقدار  $\beta$  برابر با  $\beta = 70.4 \frac{Kcal}{mol}$  گزارش شده است.

## تعیین انرژی اربیتالهای مولکولی

بهترین راه برای دستیابی به مقادیر انرژی اتم و مولکولها استفاده از روش‌های طیف سنجی است و از میان این روش‌ها طیف سنجی فوتوالکترونی برای مقایسه نتایج محاسبات اربیتال مولکولی بهترین روش است. اساس طیف سنجی فوتوالکترونی (PEC) اثر فوتوالکتریک است:

$$h\nu = (IE) - E_k$$

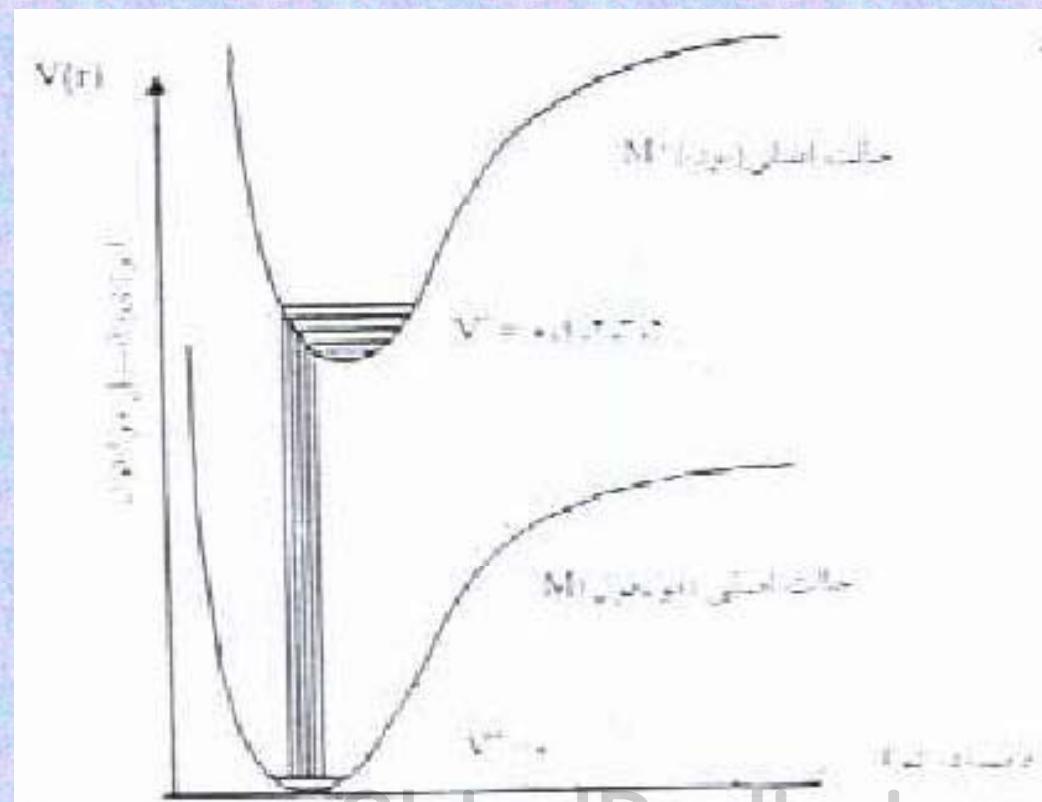
که IE انرژی یونش،  $h\nu$  انرژی فوتون یون ساز و  $E_k$  انرژی جنبشی الکترون کنده شده از اتم یا مولکول است.

## نکات مهم در مورد اثر فوتوالکتریک

- ۱- انرژی فوتون تابنده باید بیش از انرژی یونش مولکول باشد.
- ۲- بر حسب این که الکترون از کدام اربیتال کنده شود، انرژی یونش مقادیر بسیار متفاوتی می‌تواند داشته باشد. بنابراین لازم است بسته به نوع اربیتال از منبع تابش متفاوتی استفاده شود.
- ۳- در مطالعه یونش الکترونهای لایه‌های سطحی تابش UV با استفاده از لامپ خلا هلیوم استفاده می‌شود.

## اصل فرانک - کوندون

محتمل ترین جهش ها آنهایی هستند که با تغییری بسیار کم در فاصله بین هسته ها همراه باشند (جهش های قائم). این مفهوم را اصل فرانک کوندون گویند.



ممان الکتریکی جهش عبارتست از:

$$R = \int \psi_j^* \hat{R} \psi_i d\tau$$

که  $\psi_i$  تابع موجی حالت آغازی و  $\psi_j$  تابع موجی پایانی و  $R$  اپراتور ممان دوقطبی است.

با توجه به ترتیب بورن - اپنهایمر داریم:

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{rot}$$

$$\hat{R} = \hat{R}_n + \hat{R}_e$$

که  $\hat{R}_n$  ممان دوقطبی هسته ای و  $\hat{R}_e$  ممان دوقطبی الکتریکی است.

با صرفنظر از هرگونه برهمکنش بین حالت‌های الکترونی و هسته‌ای و نیز بین حالت‌های ارتعاشی و چرخشی عبارت ساده زیر بدست می‌آید:

$$R = R_e \int \psi^*_v \psi_v dr$$

که انتگرال فوق همپوشانی بین دو تابع ارتعاشی است که یکی از اجزای حالت الکترونی پایینی و دیگری از اجزای حالت الکترونی بالایی است. احتمال هر یک از جهش‌ها که شدت هر یک از اجزای طیف فتوالکترونی را معین می‌کند

متناسب با توان دوم  $R$  است:

$$I = R_e^2 \left| \int \psi^*_v \psi_v dr \right|^2$$

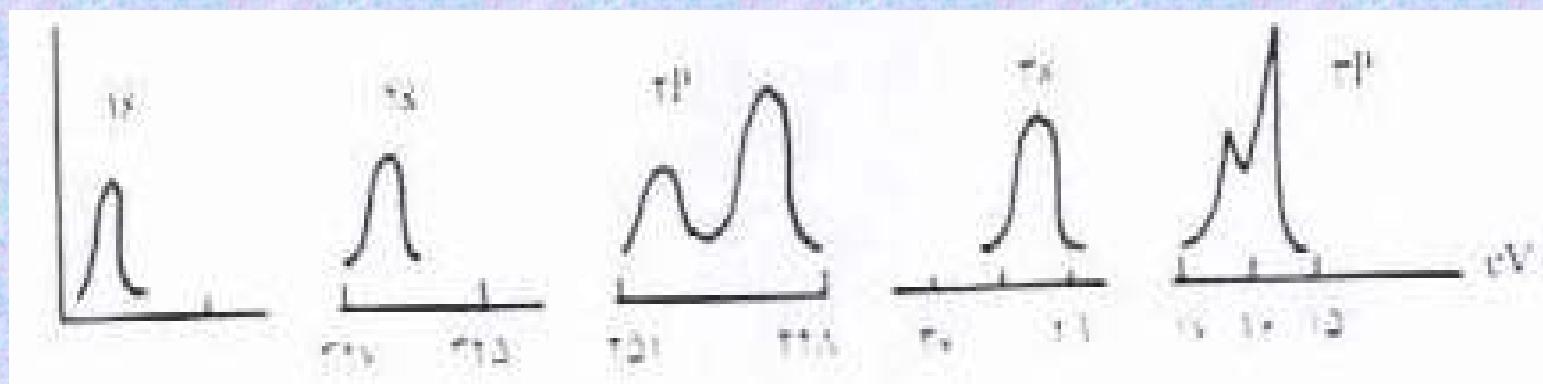
انتگرال ارتعاشی فوق را فاکتور فرانک – کوندون می‌نامند.

## قضیه کوپمان

انرژی های یونش قائم برابرند با منفی انرژیهای اربیتالی که به روش هارتی - فوک (SCF) تعیین می شوند.

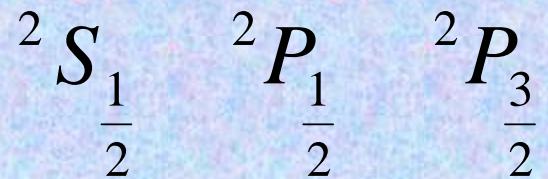
در یک سیستم چندالکترونی هیچ یک از اربیتالها به تنها یی بیان کننده حالت کوانتمی کل سیستم نیست.

مثال: طیف فوتوالکترونی آرگون



شکل ۴-۹:

جملات طیفی یون  $Ar^+$ :



سه حالت در طیف فوتوالکترونی مولکولها:

- ۱- اگر الکترون کنده شده از یک اربیتال ناپیوندی یا یک اربیتال درونی تر باشد، منحنی انرژی پتانسیل یون نسبت به منحنی انرژی پتانسیل مولکول نباید چندان جابه جایی عرضی داشته باشد و انتظار می رود جهش از  $V'' = 0$  به  $V' = 0$  روی داده و پیک باریک باشد.

۲- اگر الکترون پیوندی مولکول را ترک کند، پیوند در یون $M^+$  ضعیف‌تر از مولکول M بوده و منحنی انرژی پتانسیل یون در راستای r جابه‌جا می‌شود. در این صورت نوار پهن مشاهده می‌شود.

۳- اگر الکترون از اربیتال ضدپیوندی کنده شود، اثر معکوس مشاهده می‌شود. بنابراین فاصله بین ترازهای ارتعاشی در نوار فوتوالکترونی باید بزرگتر باشد.

## یک مثال: طیف فوتوالکترونی $N_2$

