

## درس بیست و یکم: ساختمان مولکول ها

### ۱ مقدمه

چه چیزی باعث پایداری ساختمان یک مولکول می شود؟ چه چیزی باعث می شود که نیروی دافعه الکترون ها برای یکدیگر و هم چنین نیروی دافعه هسته اتم هایی که در ساختمان مولکول شرکت دارند مولکول را متلاشی نکند؟ پاسخ این سوال احتمالاً در نیروی جاذبه ای است که همه الکترون ها با هم برای هسته ها دارند و مثل یک چسب باعث نگهداشتن هسته ها در یک آرایش پایدار می شوند. اگر چنین است می توان پرسید که یک مولکول که از اتم های معینی ساخته شده است نهایتاً چه نوع آرایش تعادلی ای را اختیار خواهد کرد؟ هسته ها در چه فاصله هایی از هم قرار خواهند گرفت و حالت پایه آرایش الکترون ها چه خواهد بود؟ چه مقدار انرژی برای تجزیه مولکول لازم است؟ در این درس سعی می کنیم که به این سوالات پاسخ دهیم.

### ۲ تقریب بورن اوپنهاইمر

مولکولی را در نظر می گیریم که از اتم های با عدد اتمی  $Z_1$  تا  $Z_K$  تشکیل شده است.  $K$  تعداد هسته ها و  $N := Z_1 + Z_2 + \dots + Z_K$  تعداد الکترون های این مولکول است. در این صورت هامیلتونی ای که دربردارنده برهم کنش های کولومبی باشد برابر است با:

$$H = \sum_{\alpha=1}^K \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{j=1}^N \frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}, \quad (1)$$

که در آن  $r_i$  ها و  $R_{\alpha}$  ها نشان دهنده مکان الکترون ها و هسته ها و  $P_i$  ها و  $P_{\alpha}$  ها نشان دهنده تکانه آنها هستند. این هامیلتونی را به شکل فشرده زیر نوشت:

$$H = T_R + T_r + V(R, r), \quad (2)$$

که در آن  $T_R$  نشان دهنده انرژی جنبشی هسته ها،  $T_r$  نشان دهنده انرژی جنبشی الکترون ها و  $V(R, r)$  نشان دهنده انرژی پتانسیل است. در این معادله  $r$  و  $R$  نشان دهنده مکان کلیه الکترون ها و کلیه هسته ها هستند.

باتوجه به آنچه که تا کنون آموخته‌ایم پرواضح است که حل دقیق معادله شرودینگر برای یک مولکول کاری غیرممکن است. درنگاه اول حتی به نظر می‌رسد که درباره این هامیلتونی هیچ کارتحلیلی ای نمی‌توان انجام داد. بااین وجود همانطور که برای دیگر سیستم‌های پیچیده فیزیک نیز صادق است همواره می‌توان روش‌های تقریبی ای ابداع کرد که به کمک آنها این مسائل را به مقدار قابل ملاحظه ای ساده کرد وغالب اوقات با دنبال کردن این راه‌های تقریبی می‌توان اطلاعات فیزیکی مهمی درباره این سیستم‌ها بدست آورد. درایبداع این روش‌های تقریبی استفاده از یک شهود فیزیکی بی اندازه مهم است. این شهود به ما کمک می‌کند که راه تقریبی مناسب را برای ساده کردن مسئله پیدا کنیم. به عنوان مثال درمسئله حاضر ما می‌توانیم بالهام از فیزیک کلاسیک فکر کنیم که هسته‌ها بدلیل سنگینی شان درقیاس با الکترون‌ها بسیارآهسته حرکت می‌کنند و ازاین مسئله در حل تقریبی معادله شرودینگر استفاده کنیم. معادله شرودینگر برای یک مولکول چنین است:

$$[T_R + T_r + V(R, r)]\Psi_q(r, R) = E_q\Psi(r, R). \quad (3)$$

دراین رابطه  $q$  مجموعه اعداد کوانتومی است که برای تعیین ویژه حالت‌های مولکول بکارمی‌روند و  $\Psi_q(r, R)$  ویژه حالت‌های مولکول است. برای حل این معادله نخست معادله شرودینگر زیر را حل می‌کنیم که درآن  $R$  یک متغیردینامیکی نیست و تنها به عنوان پارامتر وارد شده است:

$$[T_r + V(r, R)]u_n(r, R) = \epsilon_n(R)u_n(r, R). \quad (4)$$

طبیعی است که انرژی‌ها و ویژه توابع انرژی دراین معادله شرودینگر به پارامتر  $R$  بستگی دارند. توابع ویژه  $u_n(r, R)$  یک پایه کامل و متعامد برای توابع موج الکترونی تشکیل می‌دهند، یعنی:

$$\int \prod_i d^3r_i u_n^*(r, R) u_m(r, R) = \delta_{m,n}. \quad (5)$$

حال یک تابع موج دلخواه را می‌توان برحسب  $u_n(r, R)$ ‌ها بسط داد و درنتیجه می‌توان نوشت:

$$\Psi_q(r, R) = \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) \quad (6)$$

با جایگذاری این تابع موج در معادله شرودینگر کامل بدست می‌آوریم.

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) + \sum_m \epsilon_m(R) \phi_m^q(R) u_m(r, R) = E \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) \quad (7)$$

حال فرض می‌کنیم که توابع موج  $u_n(r, R)$  بستگی آهسته ای به پارامتر  $R$  دارند. این تقریب به تقریب بورن – اینهایمر نامیده می‌شود. معنای این حرف آن است که عملگر انرژی جنبشی  $T_R$  وقتی روی  $u_n(r, R)$  اثر می‌کند دراین تقریب می‌توان اثر آن را مساوی صفر درنظرگرفت،  $T_R u_n(r, R) \sim 0$ . بنابراین دراین صورت خواهیم داشت

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) \approx \sum_m [T_R \phi_m^q(R)] u_m(r, R). \quad (8)$$

بنابراین معادله شرودینگر برای مولکول به شکل زیر درمی آید:

$$T_R \phi_m^q(R) + \epsilon_m(R) \phi_m^q(R) = E \phi_m^q(R). \quad (9)$$

اما این رابطه چیزی نیست جز یک معادله شرودینگر برای هسته ها که در پتانسیل  $\epsilon_m(R)$  حرکت می کنند. بنابراین انرژی هایی را که در قسمت اول از حل معادله شرودینگر برای الکترون ها بدست آورده ایم نقش پتانسیل برای معادله شرودینگر هسته ها را ایفا می کند. با حل کردن این معادله می توان توابع موج هسته ها را بدست آورد. بخصوص آنچه که برای ما اهمیت دارد بررسی حالت پایه است یعنی وقتی که الکترون ها کمترین انرژی خود را دارند که به معنای آن است که در معادله بالا از  $\epsilon_0(R)$  یعنی انرژی حالت پایه الکترونی استفاده کنیم. نکته مهم آن است که بدون حل کردن این معادله نیز می توان اطلاعات باارزشی را از شکل تابع  $\epsilon_0(R)$  بدست آورد. هرگاه تابع  $\epsilon_0(R)$  دارای یک می نیمم مثل  $R_0$  باشد، به این معناست که هسته ها عموماً در هیئت  $R_0$  قرار می گیرند و در تقریب اول حول این هیئت نوسانات کوچکی انجام می دهند. به عبارت بهتر  $R_0$  وضعیت تعادل هسته ها را مشخص می کند. (دقت کنید که نماد  $R$  را برای توصیف موقعیت مکانی همه هسته ها بکار برده ایم.) می توان فرکانس نوسانات هسته ها را حول این هیئت تعادلی بدست آورد. برای این کار کافی است که  $\epsilon_0(R)$  را حول  $R_0$  بسط داد. برای سادگی فرض کنید که  $R_0$  تنه‌ایک متغیر یک بعدی است مثل فاصله دو هسته هیدروژن در یک مولکول دواتمی هیدروژن. می نویسیم

$$\epsilon_0(R) \approx \epsilon_0(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^2 \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0 + \dots \quad (10)$$

هرگاه جرم هسته ها را  $M$  بگیریم از رابطه بالا فرکانس نوسانات دو هسته یعنی  $\omega$  حول وضعیت تعادلی بدست می آید، زیرا

$$\frac{1}{2} M \omega^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0. \quad (11)$$

برای یک مولکول پیچیده تر که در آن منظوران  $R$  مکان همه هسته هاست  $\epsilon_0(R)$  یک تابع چند متغیره و  $\left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0$  یک ماتریس است که ویژه مقادیرهای آن را با  $M_i \omega_i^2$  نشان می دهیم که در آن  $\omega_i$  ها فرکانس های طبیعی هسته ها و  $M_i$  ها پارامترهایی از مرتبه جرم هسته ها هستند. می توانیم مرتبه این فرکانس ها را تخمین بزنیم. برای این کار دقت می کنیم که  $\epsilon_0$  انرژی الکترونی است که در فضای درون اتم با ابعاد  $a_0$  حبس شده است بنابراین از مرتبه زیر است:

$$\epsilon_0 \approx \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{a_0} \right)^2 \quad (12)$$

با توجه به این که  $R$  نیز از مرتبه  $a_0$  یعنی ابعاد مولکولی یا اتمی است بدست می آوریم:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0 \sim \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{a_0^2}, \quad (13)$$

و در نتیجه با ترکیب این رابطه با 11 خواهیم داشت:

$$M\omega^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^4}, \quad (14)$$

و یا

$$\omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\hbar}{ma_0^2}. \quad (15)$$

با داشتن این فرکانس می توان مرتبه انرژی نوسانی مولکول را تخمین زد و آن را با انرژی های الکترونی مقایسه کرد. داریم

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim \frac{\hbar\omega}{\epsilon} = \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (16)$$

هرگاه جرم هسته ها را از مرتبه  $10^4$  برابر جرم الکترون ها بگیریم به این نتیجه می رسیم که

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim 10^{-2}. \quad (17)$$

در نتیجه طول موج هایی که از تحریکات نوسانی مولکول ها ساطع می شود حدود  $10^3$  برابر طول موجی است که از تحریکات الکترونی یعنی طول موج مرئی بدست می آید، یعنی

$$\lambda_{vib} \sim 10^2 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \mu m. \quad (18)$$

این طول موج ها در محدوده طول موج مادون قرمز است.

به همین ترتیب می توان مرتبه فرکانس های ناشی از دوران مولکول ها حول وضعیت تعادلی آنها را نیز بدست آورد. می دانیم که یک چرخنده کلاسیک با ممان اینرسی  $I$  و تکانه زاویه ای  $L$  انرژی اش برابر است با  $\epsilon_{Rot} = \frac{L^2}{2I}$ . یک چرخنده کوانتومی تنها تفاوتش این است که تکانه زاویه اش کوانتیده است بنابراین انرژی آن برابر است با

$$\epsilon_{Rot,j} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}, \quad (19)$$

که در آن  $j$  عدد کوانتومی مربوط به تکانه زاویه ای مولکول است. برای یک مولکول داریم

$$E_{Rot} \sim \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \sim \frac{J(J+1)\hbar^2}{2Ma_0^2} \sim \frac{m}{M} E_{electron}, \quad (20)$$

و در نتیجه

$$\frac{E_{Rot}}{E_{electron}} \sim 10^{-4}, \quad (21)$$

و یا

$$\lambda_{Rot} \sim 10^4 \lambda_{electron} \sim 10^4 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \text{ cm}. \quad (22)$$

این طول موج ها در محدوده میکرو موج است.

### ۳ مطالعه یک مثال خاص : مولکول هیدروژن یک باریونیده

در این بخش یک مولکول خاص مثل مولکولک هیدروژن یک باریونیده را مطالعه می کنیم. هسته های هیدروژن ها را روی یکی از محورهای مختصات به فاصله  $R/2$  و  $-R/2$  از مبدا قرار می دهیم. بردارهای موقعیت هسته ها را با  $\frac{1}{2}\mathbf{R}$  و  $-\frac{1}{2}\mathbf{R}$  و بردار مکان الکترون را با  $\mathbf{r}$  نشان می دهیم. در این صورت هامیلتونی کامل به شکل زیر خواهد بود:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} - E \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (23)$$

هامیلتونی  $H_0$  و معادله شرودینگر برای الکترون ها که در آن از انرژی جنبشی هسته ها صرف نظر شده است چنین است:

$$H_0 u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left( \frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_0(R) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (24)$$

این معادله را بطور دقیق می توان در دستگاه مختصات بیضوی حل کرد. بجای حل دقیق ما سعی می کنیم از یک تابع آزمایشی استفاده کرده و با استفاده از روش وردشی یک حد بالا برای انرژی حالت پایه یعنی  $\epsilon_0(R)$  بدست بیاوریم. بنابراین وردشی می دانیم که منحنی دقیق  $\epsilon_0(R)$  همواره پایین تر از منحنی  $\epsilon_0(R)$  که با استفاده از روش وردشی بدست می آید قرار خواهد گرفت. حال سوال این است که تابع موج وردشی خود را چگونه انتخاب کنیم. برای این کار دقت می کنیم که اگر فاصله هسته ها از هم دور باشد، الکترون ممکن است بایکی از هسته ها تشکیل یک اتم هیدروژن بدهد و هسته دیگر نیز تنها بماند. چنین توابع موجی به صورت زیر نوشته می شوند:

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|/a_0}, \quad (25)$$

و

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|/a_0}. \quad (26)$$

حال یک تابع موج وردشی به صورت ترکیب خطی از این دو اوربیتال در نظر می گیریم :

$$\psi(\mathbf{r}) = \alpha\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \beta\psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (27)$$

اما می دانیم که هامیلتونی تحت تعویض جای دو هسته تغییر نمی کند. به عبارت دیگر هامیلتونی با عملگری که جای دو هسته را عوض می کند یعنی  $\mathbf{R}$  را به  $-\mathbf{R}$  تبدیل می کند متقارن است. بنابراین حالت پایه آن نیز می تواند ویژه حالت مشترک این عملگر و هامیلتونی باشد. پس می توان تابع موج وردشی را به یکی از دو صورت زیر در نظر گرفت:

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (28)$$

دقت کنید که توابع  $\psi_1$  و  $\psi_2$  بهنجار هستند ولی توابع موج بالا بهنجار نیستند. حال عبارت های

$$E_{\pm}(R) \equiv \frac{\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle}, \quad (29)$$

را محاسبه می کنیم. دقت کنید که توابع موج هیچ پارامتر آزادی ندارند که نسبت به آن ها وردش بدهیم و عبارت های بالا را کمینه کنیم. این موضوع هیچ اشکالی ندارد زیرا به هر حال قضیه وردشی برای هرتابع موجی صادق است. در عبارت 29 مخرج کسر برابر است با:

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2 \pm 2S, \quad (30)$$

که در آن  $S$  میزان همپوشانی دو تابع موج را نشان می دهد و به همین دلیل انتگرال همپوشانی نامیده می شود. واضح است که برای  $R$  های بزرگ  $S$  به سمت صفر میل می کند. در ضمیمه این درس نشان داده شده است که چگونه می توان با استفاده از مختصات بیضوی این انتگرال و انتگرال های مشابه دیگر را حساب کرد. از نتایج بدست آمده در ضمیمه استفاده می کنیم. با استفاده از نمادهایی که در ضمیمه توضیح داده شده اند داریم :

$$\begin{aligned} S &= \int d^3\mathbf{r} \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-r_1/a_0} e^{-r_2/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-Ru/a_0} = e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2}\right). \end{aligned} \quad (31)$$

برای محاسبه صورت کسر دقت می کنیم که هامیلتونی را می توان به شکل ساده تری بازنویسی کرد:

$$\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | H_0 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle \pm 2\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle, \quad (32)$$

که در آن از متقارن بودن  $H$  تحت تبدیل  $\mathbf{R}$  به  $-\mathbf{R}$  استفاده کرده ایم. داریم

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_1 \rangle = E_0 + \frac{e^2}{R} - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle, \quad (33)$$

که در آن  $E_0 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}$  انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است. هم چنین

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_2 \rangle = (E_0 + \frac{e^2}{R}) S - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle. \quad (34)$$

بنابراین تنها می بایست دو انتگرال را حساب کنیم تا صورت کسر محاسبه شود. بازهم محاسبه این انتگرال ها در مختصات بیضوی ساده است. بدست می آوریم

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_1/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \\ &= \frac{e^2}{R} (1 - (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}}). \end{aligned} \quad (35)$$

هم چنین

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_2/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}u} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}u} \\ &= \frac{e^2}{a_0} (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{R}{a_0}}. \end{aligned} \quad (36)$$

باجایگذاری در عبارت های مربوطه و تعریف  $\rho := \frac{R}{a_0}$  بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R} \left( 1 - (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right) \\ &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}} \\ &= \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho} \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

هم چنین

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle &= \left( -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} \right) S - \frac{e^2}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \\ &= \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{6}\rho^2 - \frac{7}{6}\rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} \right] e^{-\rho}.\end{aligned}\quad (38)$$

حال می بایست نتایج این محاسبات را برای تعیین طرف راست 29 بکار ببریم. با تعریف پارامتر بدون دیمانسیون  $\rho = \frac{R}{a_0}$  طرف راست 29 به شکل زیر درمی آید:

$$\begin{aligned}E_{\pm}(R) &= \frac{\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle}{1 \pm S} \\ &= \frac{e^2 \left[ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho}(1 + \rho)e^{-2\rho} \right] \pm \left[ -\frac{1}{6}\rho^2 - \frac{7}{6}\rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} \right] e^{-\rho}}{a_0 \left( 1 \pm e^{-\rho} \left( 1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right) \right)}\end{aligned}\quad (39)$$

نسبت  $E(R)$  را به  $\frac{e^2}{a_0}$  که یک کمیت بدون دیمانسیون است، برای تابع  $\psi_+$  با  $E_+(R)$  و برای تابع  $\psi_-$  با  $E_-(R)$  نشان می دهیم. می توانیم این دو تابع را برحسب  $\rho$  رسم کنیم.

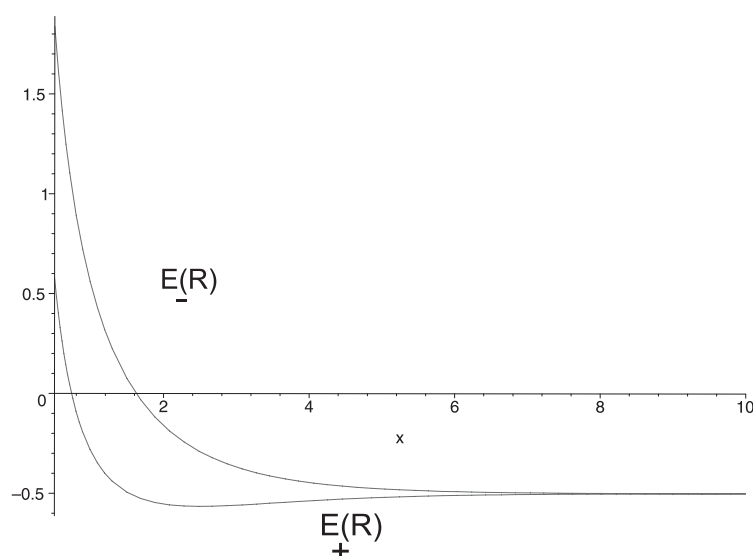
وقتی که این دو تابع را برحسب  $\rho$  رسم می کنیم ( شکل ۱ ) متوجه می شویم که تابع  $E_-(R)$  به ازای هیچ مقداری از  $R$  دارای یک نقطه کمینه نیست ولی تابع  $E_+(R)$  دارای یک مقدار کمینه است. فاصله تعادل دو هسته هیدروژن فاصله ای است که در آن  $E(R)$  کمینه می شود. از روی شکل می بینیم که منحنی  $E_-(R)$  دارای هیچ نقطه کمینه ای نیست ولی منحنی  $E_+(R)$  دارای یک نقطه کمینه در نقطه  $\frac{R}{a_0} \approx 2.4$  است. این نتیجه به این معناست که در حالت پایه تابع موج الکترونی یک تابع پاد متقارن مثل  $\psi_-$  نیست. دلیل فیزیکی این امر نیز این است که در یک تابع موج پاد متقارن احتمال حضور الکترون در بین دو هسته بسیار کم است و این باعث می شود که الکترون نتواند با بار منفی اش و نیروی جاذبه ای که برای هر دو هسته دارد آنها را به هم پیوند دهد و یک ساختار پایدار به وجود بیاورد. ولی یک در تابع موج الکترونی متقارن مثل  $\psi_+$  ابر الکترونی در ناحیه بین دو هسته رقیق نیست و می تواند دو هسته را به هم پیوند دهد.

در این درس اصول کلی روش بورن اینهایمر را برای مطالعه ساختمان مولکول ها مطالعه کردیم و آموختیم که مطالعه سیستم هایی با بیش از یک ذره تا چه اندازه می تواند دشوار باشد. این موضوع نشان می دهد که برای مطالعه سیستم های بس ذره ای می بایست یک اسلوب قدرتمند به کاربرد تا بتوان به کمک آن به صورت روش مند به مطالعه سیستم های متفاوت بس ذره ای نظیر اتم ها، مولکول ها و جامدات و مایعات متراکم پرداخت. خواننده در درس های آینده نظیر فیزیک آماری، فیزیک حالت جامد و فیزیک بس ذره ای با این اسلوب آشنا خواهد شد.

## ۴ ضمیمه

در این ضمیمه نشان می دهیم که چگونه با استفاده از مختصات بیضوی می توان انتگرال های مربوط به مولکول هیدروژن را به آسانی محاسبه کرد. نخست مختصات بیضوی را که عموماً برای مطالعه مسائل دو مرکزی در فیزیک به کار می روند را معرفی می کنیم. یک مسئله دو مرکزی بجای تقارن دورانی تقارن بیضوی دارد.





شکل ۱: منحنی های  $E_-(R)$  و  $E_+(R)$ .

#### ۱.۴ مختصات بیضوی

برای فضای سه بعدی می توان هر نقطه را بجای آنکه با مختصات دکارتی آن یعنی  $(x, y, z)$  مشخص کنیم با مختصاتی موسوم به مختصات بیضوی  $(u, v, \phi)$  مشخص کنیم. برای توصیف این مختصات به ترتیب زیر عمل می کنیم. فرض کنید که دو مرکز مورد بحث دارای مختصات  $p_1 := (0, 0, a)$  و  $p_2 := (0, 0, -a)$  باشند. فاصله یک نقطه دلخواه از  $p_1$  را با  $r_1$  و فاصله همان نقطه تا  $p_2$  را با  $r_2$  نشان می دهیم، شکل (۲).

حال مختصات بیضوی برای نقطه دلخواه را به شکل زیر تعریف می کنیم:

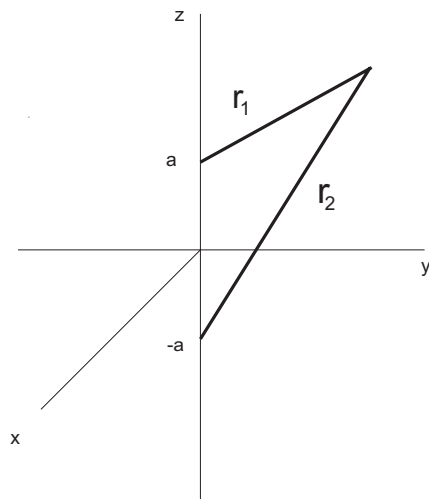
$$u := \frac{r_1 + r_2}{2a}, \quad v := \frac{r_1 - r_2}{2a}, \quad \phi = \phi. \quad (40)$$

با توجه به روابط بالا معلوم می شود که منحنی های  $u$  - ثابت، بیضی هایی با کانون های  $p_1$  و  $p_2$  و منحنی های  $v$  ثابت نیز هذلولی های دو پارچه هستند. محدوده پارامترهای  $u, v$  و  $\phi$  عبارت است از:

$$u \in (1, \infty), \quad v \in (-1, 1), \quad \phi \in (0, 2\pi). \quad (41)$$

رابطه این مختصات با مختصات قدیم عبارت است از:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2a}(r_1 + r_2), \\ v &= \frac{1}{2a}(r_1 - r_2), \\ \phi &= \tan^{-1} \frac{y}{x}. \end{aligned} \quad (42)$$



شکل ۲: مختصات بیضوی

که در آن

$$r_1 = \sqrt{(z-a)^2 + x^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{(z+a)^2 + x^2 + y^2}. \quad (43)$$

هم چنین می توان معکوس این تبدیلات را نیز بدست آورد. برای این کار از رابطه 42 استفاده می کنیم و می نویسیم

$$r_1 = a(u+v), \quad r_2 = a(u-v), \quad (44)$$

و یا با مربع کردن طرفین و استفاده از 43،

$$\begin{aligned} (z-a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u+v)^2, \\ (z+a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u-v)^2. \end{aligned} \quad (45)$$

باکم کردن این دو رابطه از هم بدست می آوریم:

$$z = -auv, \quad (46)$$

که با جایگذاری آن در یکی از روابط قبلی خواهیم داشت:

$$a^2(1+uv)^2 + x^2 + y^2 = a^2(u+v)^2, \quad (47)$$

و پس از ساده کردن

$$x^2 + y^2 = a^2(u^2 - 1)(1 - v^2). \quad (48)$$

نهایتاً روابط معکوس به شکل زیردرمی آیند:

$$\begin{aligned} x &= a\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \phi \\ y &= \sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \phi \\ z &= -auv. \end{aligned} \quad (49)$$

می توانیم بردارهای مماس بر منحنی های  $u$  ثابت،  $v$  ثابت و  $\phi$  ثابت را تشکیل دهیم و ضرب داخلی آنها را حساب کنیم. این بردارهای مماس نیز به شکل زیرتعریف می شوند:

$$\begin{aligned} e_u &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} := \left( \frac{\partial x}{\partial u}, \frac{\partial y}{\partial u}, \frac{\partial z}{\partial u} \right) \\ e_v &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} := \left( \frac{\partial x}{\partial v}, \frac{\partial y}{\partial v}, \frac{\partial z}{\partial v} \right) \\ e_\phi &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \phi} := \left( \frac{\partial x}{\partial \phi}, \frac{\partial y}{\partial \phi}, \frac{\partial z}{\partial \phi} \right). \end{aligned} \quad (50)$$

محاسبه ساده و سراسر نشان می دهد که:

$$\begin{aligned} e_u &= \left( \frac{au(1 - v^2) \cos \phi}{\xi}, \frac{au(1 - v^2) \sin \phi}{\xi}, -av \right) \\ e_v &= \left( \frac{av(1 - u^2) \cos \phi}{\xi}, \frac{av(1 - u^2) \sin \phi}{\xi}, -au \right) \\ e_\phi &= (-a\xi \sin \phi, a\xi \cos \phi, 0), \end{aligned} \quad (51)$$

که در آن  $\xi := \sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}$ .

از محاسبه این بردارها دو درس می توان آموخت، یکی آنکه آنها دو به دو برهم عمودند یعنی اینکه دستگاه مختصات بیضوی یک دستگاه متعامد است و دوم اینکه می توان اندازه این بردارها که همان فاکتورهای مقیاس است را محاسبه کرد. بدین ترتیب بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} h_u &= a\sqrt{\frac{u^2 - v^2}{u^2 - 1}} \\ h_v &= a\sqrt{\frac{u^2 - v^2}{1 - v^2}} \\ h_\phi &= a\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}. \end{aligned} \quad (52)$$

بخصوص می توانیم عنصر حجم در دستگاه مختصات بیضوی را حساب کنیم:

$$dx dy dz = h_u h_v h_\phi du dv d\phi = a^3(u^2 - v^2) du dv d\phi. \quad (53)$$

هم چنین خواننده می تواند عملگر لاپلاسی را در این مختصات حساب کند و از آن برای جدا کردن معادله شرودینگر و حل دقیق مولکول یک باریونیده هیدروژن استفاده کند.