

محاسبه انرژی‌ها و توابع موج ارتعاشی و ضرایب فرانک - کوندون مولکول CO با استفاده از روش نیومروف

مریم رسول^{1,2*}

1- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران ایران.

2-

دریافت: مهر 1389 : پذیرش: بهمن 1389

چکیده: در این مقاله معادله شرودینگر هسته‌ای برای مولکول CO با استفاده از تابع پتانسیل تجربی هولبرت-هرشفلدر به روش عددی نیومروف حل شده است و انرژی‌ها و توابع موج ارتعاشی این مولکول . چنین ضرایب فرانک-کوندون مربوط به انتقال الکترونی $a^3 \Pi_r - X^1 \Sigma^+$ در مولکول CO اند. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده با داده‌های تجربی موجود مورد مقایسه قرار گرفت. هرشفلدر، در توافق خوبی با نتایج تجربی قرار دارد.

کلمات کلیدی: مولکول CO، تابع پتانسیل تجربی هولبرت-هرشفلدر، روش نیومروف، انرژی‌های ارتعاشی، ضرایب فرانک-کوندون

مقدمه

مانند کربن مونو اکسید CO نقش ویژه خود را در طیف اند. مولکول CO پایدارترین مولکول در ستاره^{H₂} ترین آن طبیعی با استفاده از طیف‌های زیر های سرد، ویژگی‌های جدیدی را ارائه داده است. هدف این مقاله استفاده از تابع پتانسیل تجربی هولبرت-هرشفلدر ها و توابع موج دقیق ارتعاشی مولکول CO است. این تابع پتانسیل پنج پارامتری به صورت معادله 1 :

دار از پرشمارترین اجرام موجود در فضا به شمار می‌آیند. اجرامی که آسمان شب را روشن ساخته و رازهای مهمی از چگونگی تشکیل منظومه شمسی و اجرام و ذرات موجود در آن اند. از این رو شناخت هرچه بهتر این ستاره و ذرات تشکیل ها، بسیار حائز اهمیت است. مولکول دو اتمی و یون ها یکی از مهمترین اجزای ستاره دار به حساب می‌آیند، موضوعی که توجه زیادی را در های گذشته به خود جلب کرده است. مولکول‌های دو اتمی

$$(1) \quad V(x) = D_e [(1 - e^{-ax})^2 + ca^3 x^3 e^{-2ax} (1 + abx)]$$

که در آن D_e انرژی تفکیک تعادلی می باشند و Γ_e بین ای تعادلی در حالت الکترونی پایه، و سایر ضرایب به صورت زیر هستند:

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

$$c = 1 - \left(\frac{ar}{a_e} \right) (1 + F)$$

$$b = 2 - \frac{1}{c} \left\{ \frac{12}{2} - \frac{1}{a^2 r_e^2} \left[\frac{5}{4} + \frac{5F}{2} + \frac{5F^2}{4} - \frac{12}{2} \right] \right\}$$

$$F = \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \quad G = \frac{8\omega_e x_e}{B_e}$$

همچنین با استفاده از توابع موج ارتعاشی به دست آمده، به محاسبه ضرایب فرانک-کوندون مربوط به جهش‌های الکترونی می‌پردازیم. نکته قابل توجه آنست که بسیاری از دریافت‌های ما در خصوص ستاره‌های دنباله‌دار به مشاهداتی مربوط می‌شود که در رصدخانه‌ها صورت گرفته‌اند و توسعه علم در این شاخه، بیش از آزمایشگاه، مرهون مشاهدات عینی دانشمندان است. شیمی محاسباتی فرصت مناسبی را برای بهبود روش‌ها و فرآیندهای پژوهشی فراهم ساخته است. به طوری که با استفاده از آن در هزینه و وقت صرفه‌جویی خواهد شد. طراحی و تایید این شیوه‌ها

ی‌ن‌ء بیشتر ی‌زی‌نی
آزمایشگاهی متداول نمود.
معادله شرودینگر هسته‌ای

تقریب بورن-اِپنهایمر

هر سامانه معادله شرودینگر خود را دارد که وابسته به هامیلتونی تعریف شده برای آن است. به موجب تقریب بورن-اِپنهایمر تابع موج مولکولی به صورت حاصل ضرب تابع موج حرکت الکترونی در تابع موج هسته

شرودینگر الکترونی برای آرایش

شده و انرژی الکترونی به صورت تابعی از آرایش

نقش انرژی پتانسیل را برای حرکت هسته‌ای ایفا می‌کند. سپس

معادله شرودینگر هسته‌ای برای دستیابی به توابع موج هسته

های مولکولی حل می‌شود. برای حل معادله شرودینگر

ای و دستیابی به توابع موج و انرژی‌های ارتعاشی مولکول،

تابع انرژی پتانسیل مولکول مورد نیاز است که برای یک مولکول

دو اتمی می‌توان تابع انرژی پتانسیل را با به کار بردن روش

ab-initio تعیین نمود. همچنین می

توابع پتانسیل تجربی استفاده کرد.

برخی از روش‌هایی که برای حل عددی معادله شرودینگر یک

بعدی به کار می‌نمایند: Numerov, Renormalized :

Numerov, Cooley Numerov, Finite-element, Discrete Variable Representation.

در این مقاله با استفاده از روش نیومروف به حل معادله شرودینگر یک بعدی پرداخته

شود. برای حل معادله و انجام محاسبات مربوط از تابع پتانسیل

تجربی هولبرت-هرشفلدر استفاده شده است.

محاسبات عددی

محاسبه عددی یا تجزیه عددی به تنظیم، مطالعه، و اعمال

شیوه‌های تقریبی محاسباتی برای حل آن دسته از مسایل ریاضی

پیوسته (در مقابل ریاضیات گسسته) می‌پردازد که با روش

تحلیلی و دقیق قابل حل نیستند. با پیشرفت رایانه‌ها نیاز به حل

مسایل ریاضی به روش عددی بیش از پیش احساس شد. در

محاسبات عددی می‌توان مقدار خطا را در آخر روش که برای حل

مسئله به کار می‌رود، تخمین زد.

روش نیومروف، که توسط بوریس باسیلیویچ نیومروف ابداع

شد، یک روش عددی برای حل رایانه‌ای معادله شرودینگر

تک - یک بعدی ارایه می‌دهد که با استفاده از آن

توان ویژه توابع و ویژه مقادیر دقیق حالت‌های مقید را برای

هر نوع تابع انرژی پتانسیل $V(x)$ ، به دست آورد. این روش

توان با استفاده از چندین برنامه که به عنوان

جبری رایانه‌ای تقسیم

Maple 5, Mathematica, Matlab, Derive, Mathcad

...

در این رابطه، اندیس‌های $n-1$ ، n ، $n+1$ و مقادیر تابع موج Ψ $G(x)$ که به اندازه s

محاسبه ترازهای انرژی ارتعاشی مولکول CO

از حل معادله شرودینگر هسته‌ای مولکول CO

موج ارتعاشی به دست می‌آیند. در جدول زیر مقدارهای

عددی محاسبه شده برای هشت تراز انرژی ارتعاشی پایین CO در حالت پایه و برانگیخته با استفاده از پتانسیل تجربی هولبرت-

هرشفلدر، با روش عددی نیومروف ملاحظه می‌شود. در این جدول‌ها مقدار محاسبه شده با روش نیومروف، مقدار تجربی‌ها، تفاوت بین مقدار تجربی و محاسبه شده و درصد تفاوت

دو مقدار تجربی و محاسبه شده مشخص شده‌اند. در نهایت برای

کنترل دقت نتایج محاسبات از شاخص میانگین مطلق انحرافات

استفاده شده که برابر با قدر مطلق میانگین تفاوت مقادیر تجربی

و محاسبه شده تقسیم بر انرژی تفکیک مولکول است.

Theoriest انجام داد. راه دیگر برای حل رایانه

نیومروف که در این مقاله هم به کار گرفته شده، استفاده از برنامه

گستر اکسل است. به‌طور کلی، روش نیومروف یک

الگوریتم موثر برای حل معادلات دیفرانسیل درجه دوم به شکل

$d^2y/dx^2 = U(x) + V(x) y$ باشد. معادله شرودینگر

مستقل از زمان یک‌بعدی از این نوع است:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi = G \psi \quad (2)$$

با استفاده از بسط تیلور و اعمال برخی روش‌های ریاضی مانند

مشق‌گیری، می‌توان رابطه زیر را برای حل معادله شرودینگر با

روش نیومروف به دست آورد:

(3)

$$\psi_{n+1} \approx \frac{2\psi_n - \psi_{n-1} + \frac{5}{6} G_n \psi_n s^2 + \frac{1}{12} G_{n-1} \psi_{n-1} s^2}{1 - \frac{1}{12} G_{n+1} s^2}$$

1 هشت تراز انرژی ارتعاشی پایین‌تر مولکول CO در حالت الکترونی پایه $X^1\Sigma^+$ cm^{-1}

E_v	Calcul.	Exp.	Deviation	Percentage of Deviation
E_0	1081/78	1081/6	0/18	0/004
E_1	3225/04	3224/8	0/24	0/002
E_2	5341/77	5341/5	0/27	0/001
E_3	7432/00	7431/5	0/5	0/002
E_4	9495/77	9495/0	0/77	0/002
E_5	11533/09	11531/9	1/19	0/003
E_6	13543/99	13542/2	1/79	0/003
E_7	15528/50	15525/9	2/6	0/004
Mean Absolute Deviation				0/0011 %

2 هشت تراز انرژی ارتعاشی پایین تر مولکول CO در حالت الکترونی برانگیخته $a^3 \Pi_r$ cm^{-1}

E_v	Calcul.	Exp.	Deviation	Percentage of Deviation
E_0	868/18	868/1	0/08	0/002
E_1	2583/10	2582/8	0/30	0/003
E_2	4269/88	4268/8	1/08	0/006
E_3	5928/93	5926/0	2/93	0/012
E_4	7560/66	7554/6	6/06	0/020
E_5	9165/53	9154/4	11/13	0/030
E_6	10743/99	10725/5	18/49	0/043
E_7	12296/52	12267/8	28/72	0/058
Mean Absolute Deviation			0/0096 %	

بحث و نتیجه گیری

های ارتعاشی مولکول CO

Numerov محاسبه شد. این محاسبه ها نشان داد که توافق بسیار خوبی بین نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی وجود دارد. 1 2 نشان می دهند که میان مقدار محاسبه شده با روش نیومروف و مقدار تجربی، توافق بسیار زیادی وجود دارد. میانگین تفاوت دو مقدار تجربی و محاسبه شده در حالت پایه 0/003 % (1) و در حالت برانگیخته 0/021 % (2) است. میانگین مطلق انحرافات در حالت پایه به تقریب 0/01 % (1) و در حالت برانگیخته تقریباً 0/01 % (2) . محاسبات انجام شده نشان دهنده آن است که توافق خوبی میان مقدار محاسبه شده با روش نیومروف و مقدار تجربی وجود دارد. شرودینگر

ای با پتانسیل هولبرت-هرشفلدر به کمک روش عددی Numerov ضرایب فرانک-کوندون محاسبه شد هرچند که مکانیک کوانتومی هیچ محدودیتی بر تغییر عدد کوانتومی ارتعاشی در ضمن جهش الکترونی ایجاد نمی کند، تاکنون ملاحظه نشده است که خطوط ارتعاشی یک تسلسل، به طور کامل دارای شدت یکسان باشند. همانگونه که ملاحظه می شود در انتقال الکترونی $a^3 \Pi_r - X^1 \Sigma^+$ در مولکول CO (0,1) . در سایر مولکول v' به حداکثر افزایش

محاسبه ضرایب فرانک-کوندون

اصل فرانک - کوندون

1925 میلادی و پیش از توسعه معادله شرودینگر، جیمز فرانک مبانی کیفی در توصیف جهش های وایبرونیک را مطرح ساخت. نتایج وی مبین این واقعیت بود که جهش الکترونی در مولکول به قدری سریع یک جهش وایبرونیک، هسته ها، مکان و سرعت تقریباً یکسانی را قبل و بعد از جهش دارند. کمیت $\int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dR$ همپوشانی ارتعاشی نامیده می شود. زیرا میزان همپوشانی دو تابع دهد. مربع این کمیت بیانگر ضریب

فرانک- کوندون است. در اینجا $\psi_{v''}$ الکترونی پایه و $\psi_{v'}$ تابع موج ارتعاشی حالت الکترونی برانگیخته

محاسبه ضرایب فرانک-کوندون مولکول CO

با استفاده از روش نیومروف می محاسبه، انتگرال مربوط را ارزیابی نمود و ضریب فرانک- کوندون را تخمین زد. جدول 3 محاسبات مربوط به ضرایب فرانک-کوندون برای جهش الکترونی $a^3 \Pi_r - X^1 \Sigma^+$ در مولکول CO

3 ضرایب فرانک-کوندون برای انتقال الکترونی $a^3 \Pi_g - X^1 \Sigma^+$ در مولکول CO

FC-factor					
(v',v'')	McCallum et al., 1970 [7]	Sharp, 1984 [8]	Melendez et al., 2002 [9]	Reddy et al.2003 [10]	Our work
(0,0)	0/266	0/265	0/268	0/301	0/296
(0,1)	0/380	0/365	0/384	0/386	0/383
(0,2)	0/240	0/238	0/242	0/220	0/221
(0,3)	0/088	0/097	0/082	0/074	0/076
(1,0)	0/318	0/328	0/313	0/331	0/334
(1,1)	0/288	0/030	0/025	0/013	0/015
(1,2)	0/105	0/087	0/119	0/141	0/090
(1,3)	-	-	-	0/276	0/273
(2,0)	0/218	0/224	0/218	0/208	0/210
(2,1)	0/054	0/056	0/050	0/082	0/048
(2,2)	0/160	0/154	0/148	0/139	0/140
(3,0)	0/114	0/112	0/116	0/099	0/111
(3,1)	0/161	0/173	0/155	0/184	0/178
(3,2)	-	0/004	0/007	0/008	0/006
(4,0)	0/130	0/122	0/126	0/009	0/118
(4,1)	-	-	-	0/039	0/040
(4,2)	-	-	-	0/175	0/177

مراجع

- [1] Arpigny, C.; Molecular and Grainsin Space, AIP proceedings Series. 312, 205; 1994
- [2] Arpigny, C. Physical Chemistry Of Comets, University, Data Needs, AIP conference proceeding 312, American Institute of Physics, New York, p 209-213; 1994
- [3] Hyland, A.R. IAU Highlights of Astronomy, 307; 1974.
- [4] Levine, I. N; Quantum Chemistry, Prentice- Hall, 5thed; 100-118 ;2000

می‌یابد و در بعضی دیگر تنها چند خط ارتعاشی با v' بالا دیده می‌شود که با یک پیوستار ادامه پیدا می‌کند. تمام این قبیل ها بر اساس اصل فرانک - کوندون قابل توضیح .
 لاحظه شد که نتایج به دست آمده توافق خوبی با داده دهنده آن است که روش پیشنهادی در این مقاله، با دستاوردهای پژوهش‌های قبلی توافق خوبی دارد این محاسبات دقت روش نیومروف را برای تعیین ها و توابع موج ارتعاشی مولکول‌های دو اتمی و همچنین ضرایب فرانک-کوندون مربوط به جهش‌های الکترونی در این مولکول‌ها تأکید می‌کند.

- [9] Melendez, F.M., Sandoval, L. and Palma A. J. Mol. Struct. (Theo. Chem.) 580, 91; 2002
- [10] Reddy, R.R., Nazeer Ahammed, Y., Rama Gopal, K., Abdul Azeem, P. and Rao, and BABA BASHA, D., Astrophysics and Space Science 286: 419–436, 2003
- [5] Blatt, J. M; J. Comp Phys; 1, 382 ;1967
- [6] Hollas, J. M; Modern Spectroscopy, 4thed. Wiley; 2004
- [7] McCaluum, J.C., Jarman, W.R. and Nicholls, R.W. Spectroscopic Report No. 1, York: University, Toronto 12, Ontario, Canada; 1970
- [8] Sharp. C., Astron. Astrophys. Suppl. Ser. 55, 33; 1984

Estimation of vibrational energy levels and frank-condon factors of CO molecule with numerov method

M. Rasoolzadeh^{1,2,*} and R. Islampour¹

1- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch, Tehran, Iran.

2- Young Research Club

Recieved: October 2010, Revised: Desember 2010, Accepted: February 2011

Abstract: In this investigation, the Numerov algorithm is employed to solve nuclear Schrodinger equation for carbon monoxide CO using the Hulbert- Hirschfelder empirical potential function to obtain the vibrational energy levels of this molecule. The calculation of Frank-Condon factors for CO, using the Numerov-calculated vibrational wave functions, was another aim of the present paper. The results are compared with available experimental values.

Keywords: CO molecule, vibrational energy levels, Frank-Condon factors, empirical potential function, Numerov algorithm