الباب الرابع

الاهتزازات

The Vibrations

المذبذب التناسقي (التوافقي) – معالجة هيسنبرج :

نموذج المذبذب التوافقي المبين بواسطة الكتلة (m) المعلقة بواسطة شكل زنبرك من مكان ثابت شكل (١) بفرض أن الزنبرك عديم الوزن وتام المرونة وجود كتلتين في الفراغ الحر متصلان بواسطة زنبرك تعطي لنفس المعادلات لو أن الكتلة تبدلت بالكتلة المختزلة.

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

وبدلاً من استخدام المحاور (x, y and z) سوف نستخدم محور الإزاحة العام (q) من موضع الاتزان .

فعندما ينتقل بواسطة (q) سيخضع لفقد طاقة (F) .

قانون هوك :

$$F\alpha-q \qquad (١- ٤)$$

$$F=-kq \qquad (١'- ٤)$$

حيث k– ثابت هوك (ثابت القوة) والقانون الكلاسيكي للحركة والخاص بالتذبذب هو :

$$m\bar{q}=-kq \qquad (٢- ٤)$$

حيث $-\bar{q}$ إشارة مختصرة للجزئية $\partial^2 q/dt^2$ وطاقة الجهد الساكن هو $\frac{1}{2}kq^2$ وتكون الطاقة التقليدية إذا :

$$E=\frac{P^2}{2m}+\frac{kq^2}{2} \qquad (٣- ٤)$$

حيث P– العزم، وللملائمة، لنستبدل الجزئية K لدالة التردد الكلاسيكي :

$$k = mw^2 \qquad (٤-٤)$$

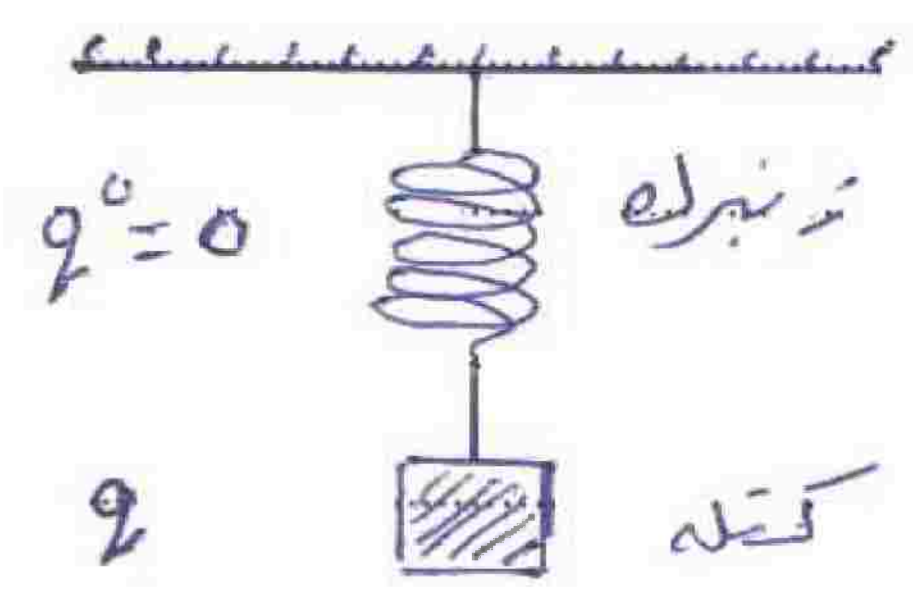
حيث w تكافئ $2\pi\nu$ ، وان ν – التردد التقليدي وهذا يعطي :

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{mw^2 q^2}{2} \qquad (٤-٥)$$

والآن وطبقا لهيسنبرج لكل الملاحظات الرمزيq E, P and q تأخذ مصفوفة لها ، والتي تعرفQ H,P and Q) والمعادلة هيسنبرج هاميلتونيان

$$E = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{mw^2}{2}Q^2 \qquad (٤-٧)$$

الصفوف والأعمدة في المصفوفة تفترض تميزها بواسطة الحالات للنظام. وقاعدة المتجهات للمتجه الجبري يبرهن الحالة طبقا للمصفوفات والتركيب. فلو المصفوفة H تعبر عن الخط القطري، عناصر القطر (H_{ij}) هي الطاقات لحالات النظام، $i \neq j$ H_{ij} تعتبر صفر. وساهم كرودلي Crudly فقط في الحالة i ، j يكونا خليط. وعلي أي حال، لحل حالات الطاقة فإننا يجب إيجاد شكل المصفوفة وتكون H مصفوفة خطية ، لعمل ذلك لسوف نخضع لإيجاد علاقتين وهما الأولي العلاقة



شكل (4-1)

$$[A\,H] = ih\,A \qquad (٤ \;-٨)$$

ويمكن إعادة ترتيبها لتعطي :

$$A' = \frac{i}{h}[H, A] \qquad (٤ \;-٨')$$

الثانية والتي يمكن اشتقاقها أولا:

$$[\hat{Q}\,P] = nihQ^{n-1} \qquad (٤ \;-٩)$$

حل معادلة الحركة وهي المشابهة لميكانيكا الكم للمعادلة (٣-٤) وحقيقة نحن نعلم أن العزم P مساويا للمقدار mv ومهما يكن السرعة v ما هو إلا زمن مشتق محوري q إذا نجد أن:

$$\dot{Q} = \frac{1}{m}P = \frac{i}{h}[H, Q] \qquad (٤ \;-١٠)$$

وهذه المعادلة تدخل في الحل للحد $\ddot{Q}$

$$= \frac{i}{h}\left[H, (\frac{1}{m}P)\right] = \frac{1}{m}P \qquad (٤ \;-١١)$$

ولكن :

$$\dot{P} = \frac{i}{h}(H, P) \qquad ٤ \;-\; (١٢)$$

$$= \frac{i}{h}\left[\frac{1}{2m}P^2 + \frac{mw^2}{2}Q^2), P\right] \qquad (٤ \;-١٢')$$

$$= \frac{i}{2mh}[P^2.P] + \frac{imw^2}{2h}[Q^2, P] \qquad (٤ \;-١٢'')$$

$$= \frac{imw^2}{2h}(2ihw^2) \qquad (٤ \;-١٢''')$$

$$= -mv^2Q \qquad (٤ \;-١٢')$$

ومن المعادلة (١١- ٤) :

$$\ddot{Q} = -w^2 Q \qquad (٤ -١٣)$$

وبإعادة المعادلة (13) لتعطي العلاقة :

$$\ddot{Q} + w^2 Q = 0 \qquad (٤ -١٤)$$

حيث المعادلة صفر تعتبر مصفوفة صحيحة مصفوفة صفرية لجميع العناصر ولنعتبر شكل لعناصر مصفوفة للجانب الأيسر للمعادلة (4-14) وهنا نأخذ تطوير حالة الزمن لحالة هيسنبرج حيث اعتمد فرضا أن سلوك زمن- الاعتماد يمثل التردد وبين الحالات وبمعني أخر عناصر (1) هي :

$$q_{ij} = q_{ij}^{o} \exp^{(iwjit)} \qquad (٤ -١٥)$$

وحيث q_{ij}^{o} – تمثل السعة، والجزء الآسي يعطي سلوك الزمن وعناصر الجزء الأيسر العام من المعادلة (١٤- ٤) هو :

$$(\ddot{Q} + w^2 Q)_{ij} = \ddot{q}_{ji} + w q_{ji} = 0 \qquad (٤ -١٦)$$

ولكن :

$$\ddot{q}_{ij} = \frac{d^2}{dt} (q_{ji}^{o} \exp^{(iwjit)}) = -w_{ji}^2 a_{ji}^2 \exp^{iwjit} \qquad (٤ - ١٧)$$

بالاستبدال المعادلة (١٥- ٤) والمعادلة (١٧- ٤) إلي المعادلة (١٦-٤) لتعطي :

$$(w^2 - w_{ji}^2) q_{ji}^{o} \exp^{(iwjit)} = 0 \qquad (٤ -١٨)$$

من هنا نلاحظ أن الأس علي العموم لا يساوي الصفر هذه المعادلة يمكن أن تكون كافية فقط لو q_{ji}^{o} مساوية للصفر أو أن w_{ji} مساوية للحد $\pm w$ ونحن نأخذ الاختيار الأخير حيث الأول لا يعطي معلومات كافية والرموز j,i يمكن أن يكون لها أي قيمة وعلي العموم من المناسب، دعنا نأخذ اختبار الرموز مثل تلك q_{j+1}^{o} ,j تصاحب مع

$+w$ ، q^o_{j-1} ، j- تصاحب مع $-w$ (بمعني أن (i) مساوية (j+1) (j-1) علي التوالي وهذا يتيح المصفوفة بدون صفر فقط عند أول موضع جانب الخط القطري (diagonal) .

$$Q=\begin{bmatrix} O & q_{01} & O & O & \ldots\ldots \\ q_{01} & O & q_{12} & O & \ldots\ldots \\ O & q_{21} & O & q_{23} & \ldots\ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots \end{bmatrix}=[H] \qquad (٤-١٩)$$

ولكي تركب مصفوفة هاميلتوينان للمعادلة (٧- ٤) نحتاج أيضا عزم المصفوفة P تبعا للمعادلة 4-10 .

$$P=Qm \qquad (٤-٢٠)$$

أو :

$$P_{ji}=m\frac{d}{dt}q_{ij} \qquad (٤-٢١)$$

$$=imw_{ji}\,q^o_{ji}\exp^{iwijt} \qquad (٤-٢١')$$

$$=im\,w_{ji}\,q_{ji} \qquad (٤-٢١'')$$

حيث نستخدم المعادلة 15 لإيجاد q_{ji} إذا:

$$P=im\begin{bmatrix} O & w_{01}q_{01} & O & O \\ w_0\,q_0 & O & w_{12}q_{12} & O \\ O & w_{21}q_{21} & O & w_{23}q_{23} \\ & & & \end{bmatrix}=[N] \qquad (٤-٢٢)$$

ونحن نريد إيجاد (i) مثل (w_{ij}) مساوية (W) لو (i) مساوية (j+1) ، w- لو I مساوية (j-1) لتعطي :

$$P = imw\begin{bmatrix} 0 & -q_{01} & 0 & 0 \\ q_{01} & 0 & -q_{12} & 0 \\ 0 & q_{21} & 0 & -q_{23} \end{bmatrix} \quad (٤\ -٢٣)$$

بتربيع P نحصل علي:

$$P^2 = m^2w^2 \times L \quad (٤\ -٢٤)$$

بتربيع Q نحصل علي:

$$Q^2 = M \quad (٤\ -٢٥)$$

باستبدال المعادلة (4٢- ٤)، (5٢- ٤) في المعادلة (٧- ٤) تعطينا حساب (H) علي النحو:

$$H = m^2w^2\ L \times M \quad (٤\ -٢٦)$$

هذه المعادلة تعتبر قطريه، عناصر هذه القطرية هي الطاقات لتعطي الشكل العام :

$$H_n = H_m = m^2w(q_m, n+1\,q_m, n+1, n+1, n+q_n\, n-1\,q_{n-1}, n) \quad (٤\ -٢٧)$$

ويتطلب تقييم الطاقات تقييم للحدود (q_{ji} , S) وهذا يعتبر متمم من علاقة التبادل من المعادلة (٩- ٤)

$$[Q, P] = ih\ I \quad (٤\ -٢٨)$$

حيث I – وحدة المصفوفة. امتلك عناصر موحدة علي طول القطر والعناصر صفر أينما كانت.

وبالاستبدال في المعادلة (١٩- ٤) و(٢٣- ٤) بالنسبة للحدود P, Q نحصل علي :

$$QP = imw \times [H][N] \quad (٤\ -٢٩)$$

$$PQ = imw \times [-N][H] \quad (٤\ -٣٠)$$

إذا :

$$[Q\ P] = 2imw[N] + [H] \quad (٤\ -٣١)$$

$$=ih\,I \qquad (٤\ -٣١')$$

وبطريق أخر المصفوفة علي الجانب الأيمن للمعادلة (٣١- ٤) والتي تساوي $i/2mw[Q,P]$ – ومساوية $hI/2mw$.

وكل عناصر القطر مساوية $h/2mw$

لنحصل :

$$q_{01}q_{10}=\frac{h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٢)$$

$$q_{12}q_{21}-q_{10}q_{01}=\frac{h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٢)$$

باستبدال المعادلة (٣٢- ٤) في المعادلة (٣٢'- ٤) حيث تعدل عناصر المصفوفة q_{01}, q_{10} لتعطي :

$$q_{12}q_{21}=\frac{2h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٣)$$

ومن عناصر المجموعة الثالثة القطرية نجد أن :

$$q_{23}q_{32}-q_{21}q_{12}=\frac{h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٤)$$

استبدل في المعادلة (4-32) :

$$q_{23}q_{32}=\frac{3h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٥)$$

والأجزاء تصبح علي النحو :

$$q_{n,n+1}q_{n+1,n}=\frac{(n+1)h}{2mw} \qquad (٤\ -٣٦)$$

ولهذا فمن المعادلة (٢٧- ٤) :

$$E_n=mw^2\left[\frac{(n+1)h}{2mw}+\frac{nh}{2mw}\right]$$

$$=\frac{(2n+1)hw}{2}$$

$$=(n+\frac{1}{2})hw \qquad (٤ -٣٧)$$

$$=(n+\frac{1}{2})hvo \qquad (٤ -٣٨)$$

لاحظ انه لو أن n مساوية للصفر، توجد ومازالت طاقة اهتزازية مساوية للمقدار $\frac{1}{2}hvo$ وهو ما يعرف بطاقة الصفر (نقطة طاقة الصفر) فيزيائيا.

وهذا يتضمن أن ميكانيكا الكم التذبذبية التوافقية لا تكن بصفر عند السكون، ولكن تذبذب دائما علي الأقل بنقطة لطاقة صفرية.

وعند التطبيق علي الجزيئات الثنائية الذرية لهذا النموذج يمكن القول.

لا يمكن أن تملك الثبات فلماذا نتطلب مسافة تفاعل نووي بأن يوجد متوسط مسافة بين الذرات.

نتصور اشتقاق درجة الحرارة المطلقة التي وضعت علي نظرية الحركة للغازات تدل علي انه عند الصفر المطلق. وكل حركة الجزيئات تقف، وكل حركة الجزيئات ساكنة. والمعادلة (4-38) تدل علي انه ليست تلك الحالة، حتى لو أخذنا مادة بلورية نقية عند الصفر المطلق.

وكل حركة أو كل أسلوب للاهتزاز للبلورة ثابت الحدوث عند تردد لنقطة الصفر طريقة وحيدة لمحاولة لتعطي حرارة قرب الصفر المطلق، هو إدخال المادة البللورية لتأخذ سطح انتقالي قرب الصفر المطلق.

ولو أن سطح الانتقال ماص للحرارة فينخفض أكثر.

طيف الاهتزاز للجزيئات الثنائية الجزيئية:

الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية هو:

$$\Delta E = hv_c(n_2 - n_1) \qquad (٤ \ -٣٩)$$

إذا الاهتزاز الطيفي الانتقالي عند اهتزاز توافقي تقريبي عدد صحيح مضروب الحد hvo • وعملية الانتقال تبدوا واضحة عند ترددات مختلفة وبالتالي من معرفة التردد الصغرى VC •ولنا أن نتذكر من المعادلة (٥- ٤) الجزئية التردد نجد أن :

$$v_o = \frac{1}{2\Pi}\sqrt{\frac{k}{v}} \qquad (٤ \ -٤٠)$$

حيث (μ)- الكتلة المختزلة k- يعبر عنها بالوحدة Nm^{-1} 10^{-2} (10^5 داين سم$^{-1}$) أو بالملي داين لكل انجسترون (10^5 dyne/cm or millidynes per angstrom) ويعبر عن μ - بالوحدة الذرية .

$$v_o = 3906\times 10^{13}(\frac{k}{\mu})^{1/2}\ Sec^{-1} \qquad (٤ \ -٤١)$$

$$v_o = 13028\ (\frac{k}{\mu})^{1/2}\ Cm^{-1} \qquad (٤ \ -٤١')$$

$$v_o = 259\times 10^{-20}(\frac{k}{\mu})^{1/2}\ J \qquad (٤ \ -٤١'')$$

$$hv_o = 259\times 10^{-13}(\frac{k}{\mu})^{1/2}\ erg$$

$$k = (\frac{v_o}{13028})\mu\times 10^{2}\ Nm^{-1} \qquad (٤ \ -٤٢)$$

جدول (١-٤) يبين بعض الثوابت لبعض النظائر

$k(10^2\ Nm^{-1})$	$\bar{\nu}_0\ Cm^{-1}$	الجزئ– النظير
5.7510	4401.21	$^1H_2$
5.7543 α	3813.15	$^1H\ ^2H$
5.7588	3115.50	$^2H_2$
5.1631	2990.95	$^1H\,^{36}Cl$
19.0185	2169.81	$^{12}C\,^{16}O$
22.9478	2358.57	$^{14}N_2$
11.7658	1580.19	$^{16}O_2$

a – لاحظ الفروق البسيطة في تلك الثوابت لقوه النظائر. وفي علم المطيافيه تدلنا قواعد الاختيار وجود انتقالات محددة نظريا مسموحة بينما انتقالات أخري تعتبر ممنوعة وتعتمد القواعد علي نوع خصوصية التجربة.

<u>مثال:</u> لطيف تحت الأشعة الحمراء هو امتصاص مباشر للإشعاع الكهرومغناطيسي كما تعتمد قاعدة الاختيار علي انتقال الاستقطاب الثنائي كما في المعادلة

$$Y_j = \int \psi_j^* \hat{V} \psi_i \, dv \qquad (٤-٤٣)$$

وتنص قاعدة الاختيار علي انه يجب أن لا يتلاشي مكون ثنائي القطبية حالتي الانتقال بالمقارنة للموجات الصغيرة الطيفية، رابط الذرات يتغير من خلال عملية الاهتزازات. وهذا بسبب العمل خارج مصفوفة هيسنبرج بالنسبة (Q) ومن المعادلة (١٩- ٤) نجد أن الحد (Q) يمتلك قطرية عناصر بعيدة متصلة فقط بجانب الحالات وبالنسبة للانتقالات لسماحية دون الحمراء فإننا يجب الأخذ في الاعتبار أن :

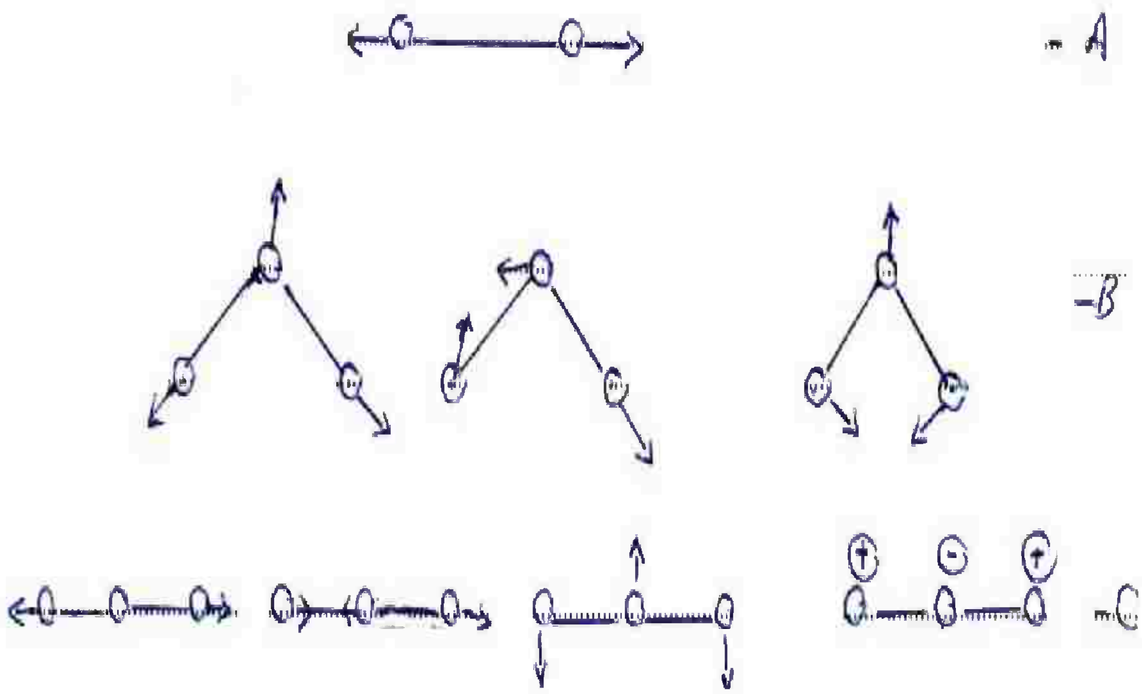
$$n_2 = n_1 \pm 1$$

حيث تأخذ الانتقالات قيم للحد Δn غير ± 1 الملاحظة عمليا، عائد إلي اللا توافقية في الاهتزازات للجزيئات الحقيقية .

الاهتزازات في الجزيئات عديدة الذرية :

لنأخذ مجموعة لعدد (N) من الذرات غير متصلة وكل ذرة تأخذ ثلاث درجات انتقالات حرة تقع علي طول المحاور (x, y, z). وبالتالي نجد المجموع حينئذ (2N) مستقلة الحركة لكل الذرات. ولنفترض أن الذرات متماسكة ومتصلة مع بعضها لتأخذ شكل تركيب ثلاثي- الإحداثيات. هذا التركيب ككل يأخذ ثلاث درجات – حرة انتقالية وثلاث درجات حرة دورانية وبالتالي يأخذ التركيب اثنين فقط لو أن التركيب خطي والجزئ يقع بين بعدين وترتبط الذرات مع بعضها لتعطي جزئ ثلاثي الأبعاد. والروابط علي أي حال، ليست مشدودة وتستطيع الذرات الاهتزاز في حالة حرة غير معتمدة علي الآخر ومن الممكن يوجد مجموع 3N لحركات ممكنة مستقلة ثلاثة من تلك الحركات تقابل الانتقالات داخل الجزئي. ثلاثة أخري (أو اثنين للجزئ أن كان خطيا) ستقابل الدورانية لداخل الجزئي. والباقي إذا (3N-6) و(3N-5) لو كان خطيا) ستقابل الاهتزازات للجزئي. مثال لجزئ ثنائي الذرية يأخذ (5-2× 3) أو واحد لدرجة من درجة الاهتزاز. وبالنسبة لجزئ ثلاثي الذرية (مثل جزئ الماء) فانه يأخذ (6-3× 3) أو ثلاثة درجة من الاهتزاز

الحر. وبالنسبة لجزئ خطي ثلاثي الذرية (مثل CO_2) فانه يأخذ أربع درجات من الاهتزاز الحر، وهكذا وهذا يمكن مشاهدته في الشكل (٢- ٤).



شكل (٢) الاهتزازات المستقلة لمركب A- جزئ ثنائي الذرية
B- ثلاثي الذرية غير خطي، C- ثلاثي الذرية خطي

وبالنسبة للجزيئات البسيطة كما هو مبين في الشكل، فمعالجة ميكانيكا الكم بسيطة نسبيا ويعالج الجزئ الثنائي الذرية أو يعامل علي انه أحادي الإحداثية للاهتزاز التوافقي. واهتزاز شدة الرابطة لثلاثي الذرية يمكن كونه تقريب جيد، كمجموعة مؤلفه خطيه بسيطة لمركزين اهتزازات توافقية. بينما حركة الشد تعالج بجهد أحادي توافقي يقابل للشد. وكمثال في حركة اهتزازية لشد متماثلة خطيه لجزئ A-B-C. الذرة المركزية لا تتحرك وثابتة انظر الشكل (٢- ٤) المجموعة (C) والمسألة هو أن للحركة الاهتزازية أو الترددية البسيطة التوافقية. ويمكن كتابة دالة الموجه علي النحو:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \qquad (٤ -٤٤)$$

حيث ψ_1, ψ_2 – دوال لأحادية الإحداثيات تردد- توافقي. ويكون مجموع هاميلتونيان لاثنين من الدوال الترددية التوافقية تكون الطاقة إذا:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, dv \qquad (4\text{-}45a)$$

$$E = \int \psi^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi \, dv \qquad (4\text{-}45b)$$

$$E = \tfrac{1}{2}\left[\int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 dv + \int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi \, dv \right] \qquad (4\text{-}45c)$$

$$E = (n + \frac{1}{2}) h\nu_o \qquad (4\text{-}45d)$$

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \sqrt{\frac{k}{u}} \qquad (4\text{-}45e)$$

μ - الكتلة المختزلة

***