

به کارگیری یک پیگردی ریاضی برای بررسی طیف چرخشی گروه متیل در یک محیط

سالار باهر

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد

(دریافت مقاله: ۷۶/۱۲/۲۴ دریافت نسخه نهایی: ۷۷/۶/۲۵)

چکیده

نتایج تجربی حاصل از پراکندگی غیرالاستیک نوترونی بعضی از دستگاههای چرخان مثل گروه متیل (CH_3 -) و یونهای مولکولی مثل NH_4^+ نشان می‌دهند که افزایش دما باعث جابجایی طیف آنها به سمت بسامدهای پایین می‌شود. در اینجا بررسی نظری پدیده وابستگی دمایی طیف ناشی از چرخش گروه متیل می‌تواند با استفاده از یک روش ریاضی مورد تجزیه و تحلیل قرارگیرد. در به کارگیری این روش، هامیلتونی طوری تنظیم شده است که وجه‌های فونونی به صورت یک زنجیره از فونونهای متوالی به هم پیوند می‌خورند. در اینجا، حالتی از هامیلتونی به کار برده می‌شود که ضریب پیوند قوی عمل می‌کند و شباهت زیادی به برهم کنش الکترون - فونون دارد. با استفاده از تابع موضوعی گرین چگالی انرژی محاسبه می‌شود. افزایش دما، T و تغییر ثابت پیوند، λ ، متیل - فونون در تابع طیف منجر به جابه جایی خطوط طیف به سمت بسامدهای پایین می‌شود.

۱. مقدمه

مطالعه قرار گرفته و جابه جایی انرژی به سمت بسامدهای پایین به انتقال انرژی بین ترازهای مختلف نسبت داده شده است. بررسی نظری انتقال انرژی بین ترازهای مختلف دستگاههای چرخان که در آنها گروه مولکولی مستقارنی موجود است موضوعی جالب و تازه می‌باشد که با استفاده از روشهای ریاضی که در نظریه دستگاههای بس ذره‌ای رایج است می‌تواند منجر به نتایج ارزشمندی شود. زیرا در این دستگاهها رفتاری شبیه یک چرخنده آزاد که در آن تونل‌زنی کوانتومی بین جهت‌های معادل انجام می‌شود، اتفاق می‌افتد [۱ و ۲]. مثال دیگری از این نوع در NH_4^+ مولکول NH_4ClO_4 است که در آن محیط مولکولی از اطراف سبب ایجاد یک پتانسیل بازدارنده می‌شود که از چرخش آزاد این گروه جلوگیری می‌کند. به دلیل مستقارنی

حرکت چرخشی گروههای مولکولی NH_3 ، CH_3 و یونهای مولکولی NH_4^+ در جامدات $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$ ، NH_4ClO_4 ، $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{Cl}_6$ هم از نظر تجربی و هم به لحاظ نظری میدان وسیعی از مطالعه را طلب می‌کند. در این دستگاهها به علت وجود مولکولهای مجاور در محیط چرخش گروههای مولکولی متأثر از پتانسیل محیط است. در سالهای اخیر، رفتار طیف تجربی ناشی از چرخش گروه متیل در ترکیب بسزنی (در بسزنی که به جای یک اتم هیدروژن یک CH_3 جایگزین شده است) و در مشتقات بسزنی هم در فازگازی شکل و هم در فاز جامد با استفاده از روشهای NMR و INS مورد

صورت زیر نوشته می شود [۵ و ۶]

$$V(\phi) = \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos(\gamma_n \phi + \eta_n) \quad (2)$$

که دارای توابع ویژه $|ns\rangle$ مربوط به H_r و انرژی E_{ns} است که در آن s بیانگر تقارن پروتونها می باشد، و n یک عدد کوانتومی است. بیشینه هایی که در طیف تجربی در دماهای $5K$ الی $60K$ مشاهده می شود به انتقال انرژی بین ترازهای انرژی چرخشی حالت پایه مربوط است. این ترازها به علت تونل زنی چرخشی به ترازهای دیگر تجزیه می شوند.

پیوند گروه مولکولی با محیط می تواند به صورت یک پیوند خطی به وجه های شبکه نوشته شود [۸ و ۷]

$$H_i = \sum_{k,n} \chi_k (A_{kn} \cos \gamma_n \phi + B_{kn} \sin \gamma_n \phi) \quad (3)$$

که در آن χ_k نمایش مختصه طبیعی وابسته به وجه k ام شبکه است. جمله سینوسی در H_i به صورت پوش منحنی پتانسیل و جمله سینوسی در H_i منجر به تغییر شکل آن می شود. با استفاده از عملگرهای هابرد [۹] که مربوط به عملگرهای خلاق و نابودی ترازهای بخشی از هامیلتونی (چرخش آزاد) می شوند و نیز به کارگیری نمایش هامیلتونی به شیوه کوانتس مرتبه دوم، هامیلتونی کلی که در برگیرنده گروه متیل، وجه های نوسانی (فونونها) و برهم کنش متیل - فونون است می تواند به شکل زیر نوشته شود.

$$H = H_0 + H_p + H_{in} \quad (4)$$

که در آن $H_p = \sum_k \omega_k b_k^+ b_k$ توصیف کننده وجه های نوسانی در یکی تقریب هماهنگ $H_p = \sum_{ns} E_{ns} ns X_{ns}$ نشان دهنده انرژی چرخشی گروه متیل و $H_{in} = \sum_{k,ns,n's'} \lambda_k^{ns,n's'} (b_k^+ b_k) ns X_{n's'}$ بیانگر برهم کنش گروه متیل - فونون است [۱۰]

$$H = \sum_{ns} E_{ns} ns X_{ns} + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \sum_{ns,n's'} \lambda_k^{ns,n's'} \quad (5)$$

$$(b_k^+ + b_k) ns X_{n's'}$$

که در آن $|ns\rangle \langle n's'| ns\rangle$ ترازهای ویژه مربوط به

بودن این گروه، مات معادلی وجود دارد که از لحاظ مکانیک کوانتومی بین آر جهتها تونل زنی کوانتومی سبب تجزیه ترازهای انرژی می شود. قله های مشاهده شده در طیف تجربی این گروهها که در یک فاصله دمایی کم $60K - 5$ بدست آمده، به انتقال انرژی بین رازهای زمینه که در اثر عبور چرخشی به ترازهای جدیدی تجزیه شده اند نسبت داده شده است. مثالی در خصوص شناسایی این قله ها در [۳] آورده شده است. برای آشنایی بیشتر با این دستگاهها و بررسی آنها از طریق روشهای INS، مقاله مروری [۴] توصیه می شود.

برای مطالعه نظری این پدیده، بر اساس نظریه میکروسکوپی دستگاه که در H آن گروه مولکولی به وجه های شبکه پیوند خورده اند، یک چارچوب ریاضی بنا می شود. در این نظریه حرکت دورانی یک بعدی گروه مولکولی (گروه متیل) را در ماده چگال در نظر می گیریم، به طوری که محیط اطراف گروه مولکولی سبب ایجاد یک پتانسیل بازدارنده می کند که از چرخش آزاد گروه ممانعت به عمل می آورد. در اینجا حرکت چرخشی را تنها توسط یک مختصه زاویه ای، ϕ ، در پتانسیل بازدارنده، $V(\phi)$ ، توصیف می کنیم. از آنجایی که انرژی مربوط به حرکت چرخشی نسبت به انرژی پیوندی کووالان اجزای تشکیل دهنده گروه خیلی کوچک است دستگاه به صورت یک واحد صلب با I در نظر گرفته می شود. بنابراین چرخش گروه متیل برحسب هامیلتونی زیر مورد بحث قرار می گیرد:

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(\phi) \quad (1)$$

در دماهای پایین با دو حالت متمایز از یکدیگر روبرو می شویم: (۱) اگر پتانسیل $V(\phi)$ ، نسبت به ثابت چرخش، $\frac{\hbar^2}{2I}$ خیلی کوچک باشد، مولکول رفتاری شبیه به یک چرخنده آزاد خواهد داشت و توابع ویژه H_r تقریباً توابعی چرخشی به صورت $e^{im\phi}$ خواهند بود که در آن m یک عدد کوانتومی است. (۲) اگر پتانسیل $V(\phi)$ ، نسبت به ثابت چرخش قوی عمل کند، در آن صورت گروه مولکولی حول وضعیت تعادل دارای حرکت ارتعاشی خواهد بود و حالات تحریکی طیف توسط ثابت چرخش $\frac{\hbar^2}{2I}$ تعیین می شوند.

در حالتی که $V(\phi)$ و مقدار ثابت چرخش قابل مقایسه باشند (مقادیر بین دو حالت ۱ و ۲) آنگاه با تونل زنی بین وضعیتهای تعادل، ترازهای انرژی نوسان کننده های منفرد به ترازهای دیگری تجزیه می شوند. پتانسیل $V(\phi)$ با دوره $\frac{\pi}{3}$ به

فونونی جدید به قیمت خارج شدن جمله $\sum_k \omega_k b_k^+ b_k$ از حالت قطری است یعنی

$$\sum_k \omega_k b_k^+ b_k = \sum_{s,s' > s'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \quad (10)$$

بنابراین، هامیلتونی به صورت زیر نوشته می شود

$$H = \sum_{ns} E_{ns} X_{ns} + \lambda (B_1^+ + B_1)_{ns} X_{n's'} + \sum_{s,s' > s'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \quad (11)$$

در معادله فوق، وجه‌های فونونی به صورتی مرتب می‌شوند که اولین وجه دستگاه چرخان، برهم کنش با ثابت پیوند λ انجام داده و بقیه فونونها به شکل زنجیره‌ای از فونونها که فقط نزدیکترین فونونهای مجاور بر هم اثر می‌کنند، تبدیل می‌شود. دستگاه پیوندی متمیل - فونونی در شکل (۱) نمایش داده شده است.

برای مطالعه پیوندگروه متمیل - فونون دو حالت ویژه مورد نظر است:

(۱) وقتی که ثابت پیوند، λ کوچک است.

(۲) وقتی که ثابت پیوند، λ بزرگ است.

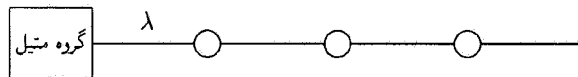
ما در اینجا به بررسی حالت دوم می‌پردازیم. برای سادگی در روش محاسباتی، رابطه ۱۱ را در فضایی می‌نویسیم که در آن ترازهای انرژی قابل حل باشد [۱۱]. برای توضیح این روش مجموعه‌ای مناسب از ترازهای متعامد معرفی می‌گردد که از طریق روشی به نام شیوه لازوس بسط داده می‌شود. روش لازوس شیوه‌ای است که در آن هامیلتونی به صورت ماتریسی مثلثی تنظیم می‌گردد و این ماتریس را می‌توان با استفاده از روشهای عددی قطری نموده، آنگاه مقادیر ویژه و توابع ویژه را بدست آورد. در این روش ابتدا بردار بهنجار X_1 به عنوان بردار پایه انتخاب می‌شود به طوری که معرف تراز فونون اولیه باشد و به صورت خطی با دستگاه چرخشی پیوند می‌خورد.

$$\hat{\lambda}_k = \frac{\lambda_k}{\lambda}, \quad X_1 = \sum_k \hat{\lambda}_k b_k^+ |O\rangle \quad (12)$$

که در آن $|O\rangle$ یک تراز بدون فونون است.

۲. هامیلتونی دستگاه

برای دستگاه فونونی هامیلتونی، H_p ، را معرفی می‌کنیم



شکل ۱. قسمت چرخشی، H_p ، با وجه‌های فونونی از طریق ثابت پیوند λ متصل شده است.

هامیلتونی پیوند نخورده (ترازهای آزاد دستگاه چرخان) و b_k, b_k^+ عملگرهای خلق و نابودی فونونها با فرکانس ω_k هستند، و عنصر ماتریسی بین ترازهای $|ns\rangle, |n's'\rangle$ می‌باشد که بر $\sqrt{2\omega_k}$ تقسیم شده است.

چون فونونها فاقد اسپین هستند، بنابراین جمله برهم کنش فقط ترازهای با تقارن مشابه را به یک دیگر مرتبط می‌کند، یعنی داریم $\lambda_k^{ns,n's'} = \delta_{ss'} \lambda_k^{ns,n's'}$ برای یک چاه پتانسیل که دارای عمق کافی باشد، جمله (۳) به طور قابل ملاحظه‌ای مستقل از نوع تقارون است.

عناصر ماتریسی $\lambda_k^{ns,n's'}$ که ترازهای $|ns\rangle, |n's'\rangle$ را به یک دیگر مرتبط می‌کند و در هامیلتونی به زبان کوانتس دوم نوشته شده است، به صورت زیر محاسبه می‌گردند.

$$\lambda_k^{ns,n's'} = \left[\delta_{ss'} / (2\omega_k) \right]^{1/2} [A_k C_{nn'} + iB_k S_{nn'}] \quad (6)$$

که در آن $S_{nn'} = \langle ns | \sin\phi | n's' \rangle$ و $C_{nn'} = \langle ns | \cos\phi | n's' \rangle$ است.

در معادله (۵) انرژی مربوط به گروه متمیل که به صورت یک ترکیب خطی با وجه‌های فونونی پیوند نخورده است را می‌توان به شکلی نوشت که فقط یک وجه تنها با عملگرهای خلق B_1^+ و نابودی B_1 را شامل شود.

$$\lambda B_1^+ = \sum_k \lambda_k b_k^+ \quad (7)$$

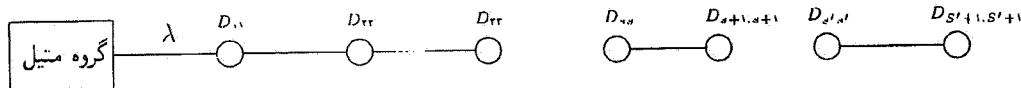
که در آن λ از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$\lambda = \sqrt{\sum_k |\lambda_k|^2} \quad (8)$$

در نتیجه جمله برهم کنشی را می‌توان چنین نوشت

$$\sum_k \lambda_k (b_k^+ + b_k) = \lambda (B_1^+ + B_1) \quad (9)$$

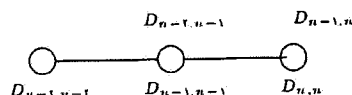
اما باید در نظر داشت که این ساده‌نویسی در قالب تراز



شکل ۲. زنجیره‌ای از فونونها که با دستگاه چرخان (گروه متیل)، که دارای ترازهای انرژی چندگانه است، پیوند خورده است

B_s, B_s^+ مطابق شکل (۲) نمایش می‌دهیم.

وجه‌های مجاور مربوط به ترازهای $|n-2\rangle, |n-1\rangle, |n\rangle$ در امتداد زنجیره را می‌توان مطابق شکل ۳ نشان داد.



شکل ۳. پیوند سه فونون مجاور در امتداد زنجیره

و تراز $|n\rangle$ برای نمایش نزدیکترین فونونهای مجاور در امتداد زنجیره به صورت زیر قابل محاسبه است.

$$|n\rangle = D_{n-1,n}^{-1} (\hat{D} |n-1\rangle - D_{n-1,n-1} |n-1\rangle - D_{n-2,n-1} |n-2\rangle) \quad (18)$$

که در آن عملگر \hat{D} همان هامیلتونی فونونی، H_p است یعنی

$$\hat{D} = H_p \quad (19)$$

و آنگاه می‌توان نوشت

$$H_p = \sum_{n=1} D_{nn} B_n^+ B_n + \sum_{n=2} D_{n-1,n} (B_n^+ B_{n-1} + B_{n-1}^+ B_n) \quad (20)$$

۳. کاربرد این روش برای دستگاهی با دو تراز انرژی

هامیلتونی ارائه شده در رابطه ۲۰ را برای طیف ناشی از انتقال انرژی بین ترازهای یک دستگاه با دو تراز انرژی، که در آن تغییر دما و ثابت پیوند نقش اساسی دارد، مورد استفاده قرار می‌دهیم. چنین دستگاهی با دو تراز انرژی را می‌توان شبیه به ترازهای حالت پایه گروه متیل در دماهای پایین دانست. دستگاهی با q درجه آزادی و انرژی پتانسیل $V(q)$ که به طور خطی با محیط پیوند خورده باشد را (محیط به صورت مجموعه‌ای از نوسان کننده‌های هارمونیک) می‌توان از لحاظ کلاسیکی به صورت زیر نوشت.

$$H = \frac{m}{\gamma} \dot{q}^2 + V(q) + q \sum_i \lambda_i x_i + \sum_i \frac{1}{\gamma} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_i \frac{1}{\gamma} m_i \omega_i^2 x_i^2 \quad (21)$$

$$H_p = \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \quad (13)$$

هامیلتونی برهم کنش متیل - فونون که شبیه برهم کنش الکترون - فونون است به صورت زیر نوشته می‌شود

$$H_{in} = \sum_k \lambda_k [b_k^+ + b_k] \hat{U} \quad (14)$$

که در آن عملگر \hat{U} در فضای ترازهای انرژی دستگاه چرخان (شبیه دستگاه الکترونی در برهم کنش الکترون - فونون) تعریف می‌گردد. تبدیلات متعامد در ترازهای فونونی جدید، چنین نوشته می‌شود.

$$B_s = \sum_k \alpha_{ks} b_k, B_s^+ = \sum_k \alpha_{ks}^* b_k^+, b_k^+ \quad (15)$$

که α_{ks} ها کمیت‌هایی حقیقی هستند و برای آن ماتریس ستونی $|S\rangle = (\alpha_{ks})$ معرفی می‌گردد و α_{ks} یک عنصر از ماتریس ستونی است.

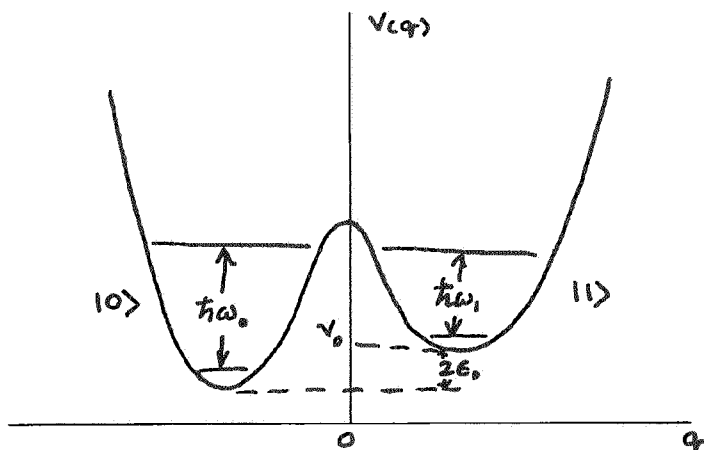
$$[B_s^+, B_{s'}] = \delta_{ss'} \quad (16)$$

پس می‌توان نوشت

$$\sum_k \omega_k b_k^+ b_k = \sum_{ss'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \quad (17)$$

$$D_{ss'} = \sum_k \omega_k \alpha_{ks} \alpha_{ks'}$$

زنجیره - متیل - فونون شکل (۱)، را با معرفی علمگرهای



شکل ۴. نمایش پتانسیل یک دستگاه با دو کمینه مجزا

$$H = E_a C_a^+ C_a + E_b C_b^+ C_b + t (C_a^+ C_b + C_b^+ C_a) + \omega \cdot b^+ b + \lambda (b^+ + b) (C_a^+ C_b - C_b^+ C_a) \quad (23)$$

برای سادگی عملی محاسبات در به کارگیری تابع گرین برای تعیین طیف انرژی ناشی از انتقال بین ترازها، دو عملگر زیر معرفی می‌شوند.

$$C_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_a \pm C_b) \quad (24)$$

بنابراین معادله (۲۲) را با توجه به تعریف بالا می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$H = (E_+ + t) C_+^+ C_+ + (E_- - t) C_-^+ C_- + \sum_k \lambda_k (b_k^+ + b_k) (C_+^+ C_- + C_-^+ C_+) + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \quad (25)$$

حال با استفاده از عملگرهای B_s, B_s^+ که قبلاً تعریف شدند، داریم

$$H = (E_+ + t) C_+^+ C_+ + (E_- - t) C_-^+ C_- + \lambda (B_+^+ + B_-) (C_+^+ C_- + C_-^+ C_+) + \sum_{n=1} D_{nn} B_n^+ B_n \quad (26)$$

$$+ \sum_{n=1} D_{n+1,n} (B_{n+1}^+ B_n + B_n^+ B_{n+1})$$

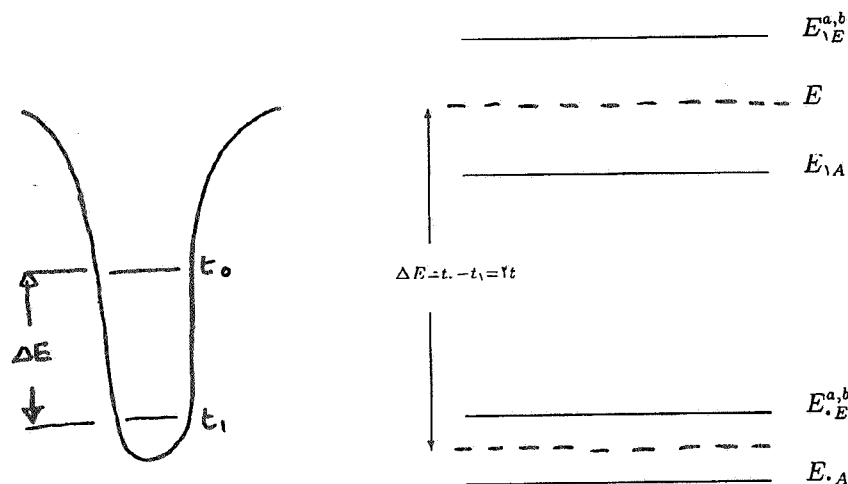
برای دستگاهی با دو تراز انرژی، پتانسیل $V(q)$ دارای دو کمینه مجزای از هم است، شکل ۴. به منظور استفاده از چارچوب ریاضی معرفی شده در متن مقاله هامیلتونی کلاسیکی فوق به معادل کوانتومی آن در قالب کوانتس دوم قابل تبدیل است. برای تبدیل آن قسمت از هامیلتونی که مربوط به نوسان کننده‌های هماهنگ می‌شود، به کوانتس دوم ابتدا تبدیل از مختصات کلاسیکی ذره X_i به مختصات فونونی Q_k و تکانه کلاسیکی P_i به تکانه فونونی P_k, Q_k مزدوج یکدیگرند انجام می‌شود و سپس با معرفی عملگرهای خلق b_k^+ و نابودی b_k فونونی، انرژی نوسان کننده هماهنگ در قالب کوانتس دوم محاسبه می‌گردد.

هامیلتونی رابطه (۲۱) با استفاده از کوانتس مرتبه ۲ به صورت زیر بیان می‌گردد.

$$H = \sum_{i=a,b} E_i C_i^+ C_i + t (C_a^+ C_b + C_b^+ C_a) + \sum_k \lambda_k (b_k^+ + b_k) (C_a^+ C_b + C_b^+ C_a) + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \quad (27)$$

که در آن C_a, C_a^+, C_b, C_b^+ عملگرهای بالا برنده و پایین آورنده در فضای دستگاه با دو تراز انرژی بوده و پارامتر t معرف روی هم افتادگی ماتریسی است.

در صورتی که دستگاه فقط با یک وجه فونونی منفرد پیوند خورده باشد، داریم



شکل ۵. نمایش هندسی دستگاهی با دو تراز انرژی که ترازها $E_{\lambda E}^{a,b}$ و $E_{\lambda E}^{a,b}$ دوبار تبهگن هستند.

$$H_{\lambda} = (E_0 + t) X_0 + (E_0 - t) X_1 + \lambda (B_1^+ + B_1) (X_0 + X_1) \quad (31)$$

حال برای محاسبه تابع طیف عملگرهای pX_q موجود در رابطه بالا، می توان از معادله حرکت تابع گرین استفاده کرد. از آنجایی که منظور ما محاسبه تابع طیف دستگاهی با دو تراز انرژی است، در شکل ۵ نموداری از ترازهای دوگانه گروه متیل، CH_3 نمایش داده می شود که در مجاورت یک محیط قرار دارد و نوسانات محیط (ارتعاشات کوانتیده شده) به عنوان زنجیره فونونها تلقی می شود.

۴. تابع گرین ترازهای موضعی

برای محاسبه طیف ناشی از انتقال انرژی بین ترازهای تعریف شده در رابطه ۲۸ تابع گرین را می توان به صورت زیر تعریف کرد [۱۲ و ۱۳]

$$G(t) = -i \langle 0 | TX(t)X(0) | 0 \rangle \quad (32)$$

که در آن t زمان، T عملگر Wick (عملگر ترتیب زمانی)، $|0\rangle$ ، تراز انرژی حالت پایه می باشد.

حال با معرفی عملگرهای pX_q که تراز q را از بین می برد و تراز p را تولید می کند می توان نوشت:

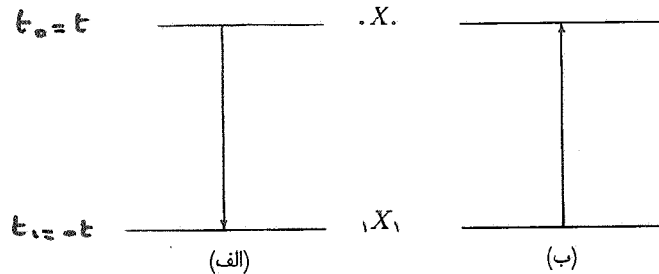
$$X_0 = C_0^+ C_0, X_1 = C_1^+ C_1, X_2 = C_2^+ C_2, X_3 = C_3^+ C_3 \quad (27)$$

$$H = (E_0 + t) X_0 + (E_0 - t) X_1 + \lambda (B_1^+ + B_1) (X_0 + X_1) + \sum_{n=1} D_{nn} B_n^+ B_n + \sum_{n=1} D_{n+1,n} (B_{n+1}^+ B_n + B_n^+ B_{n+1}) \quad (28)$$

رابطه فوق را می توان به صورت هامیلتونی مؤثر H_n نوشت که اولین فونون به دستگاه با دو تراز انرژی پیوند خورده است. در نمایش هامیلتونی مؤثر، با اضافه شدن فونونهای جدید در طول زنجیره، عمل قطری کردن ساده می شود.

$$H_n = H_{n-1} + H_{n,n-1} \quad (29)$$

$$H_{n,n-1} = D_{nn} B_n^+ B_n + D_{n-1,n} (B_{n-1}^+ B_n + B_n^+ B_{n-1}) \quad (30)$$



شکل ۶. نمودار ترازهای $|X_0\rangle$ و $|X_1\rangle$ (الف) از دست دادن فونون (ب) به دست آوردن فونون

$$D_{\cdot 1} = \langle \cdot X_0 \rangle - \langle \cdot X_1 \rangle$$

$$|\cdot X_0\rangle = \frac{\text{Tr} \cdot X_0 e^{-\beta H_1}}{\text{Tr} e^{-\beta H_1}}, \quad \langle \cdot X_1 \rangle = \frac{\text{Tr} \cdot X_1 e^{-\beta H_1}}{\text{Tr} e^{-\beta H_1}}$$

$$H_1 = H_{\cdot\cdot} + H_{11}, \quad H_{11} = t_1 C_1^+ C_1 + t_1 C_1^+ C_{\cdot\cdot}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad H_{\cdot\cdot} = t_1 C_1^+ C_{\cdot\cdot}$$

که در آن k بولتزمان و T دمای کلین است. تابع طیف رابطه ۳۶ با توجه به برداشتن $\rho_{\pm}(\omega)$ به دلیل وجود پارامتر $D_{\cdot 1}$ تابعی از ثابت پیوند λ و دمای T می باشد. بعلاوه دیگر پارامترها که در زنجیره فونونی ظاهر می گردند. به صورت زیر محاسبه می شوند

$$\lambda = \sqrt{\sum_k |\lambda_k|^2}, \quad \hat{D} = H_p$$

$$D_{11} = \langle \cdot | \hat{D} | \cdot \rangle = \sum_k \omega_k^2 \lambda_k^2$$

$$D_{12} = \langle \cdot | \hat{D} | 1 \rangle - D_{11}$$

$$D = D_{12} D_{22} = \dots = D_{n-1, n}$$

$$D_{11} = D_{22} = \dots + D_{nn} = \omega_{\cdot}$$

$$\Delta E = (E_{\cdot} + t) - (E_{\cdot} - t) = 2t \quad (37)$$

برای دستگاهی مشتمل بر دو تراز انرژی که فقط با اولین

فونون زنجیره پیوند خورده داریم $t_0 = E_{\cdot} + t, t_1 = E_{\cdot} - t$

$$H = t_{\cdot\cdot} X_{\cdot\cdot} + t_1 X_1 + \lambda (B_1^+ + B_1) (\cdot X_1 + \cdot X_{\cdot\cdot}) + D_{11} B_1^+ B_1 \quad (33)$$

شکل ۶ می تواند نموداری از رابطه (۲۶) باشد که در آن حالت (الف) مربوط به از دست دادن فونون می شود و حالت (ب) معرف به دست آوردن فونون است.

معادله حرکت تابع گرین را برای عملگرهای $X_1, X_{\cdot\cdot}$ نوشته و پس از انجام تبدیلات فوری به دست می آوریم.

$$G(\omega) = \frac{D_{\cdot 1} / \sqrt{2\pi}}{\omega \pm \Delta E - \frac{D_{11} / \omega}{D} - i\pi D_{\cdot} (\rho_+ + \rho_-)} \quad (34)$$

که در آن داریم

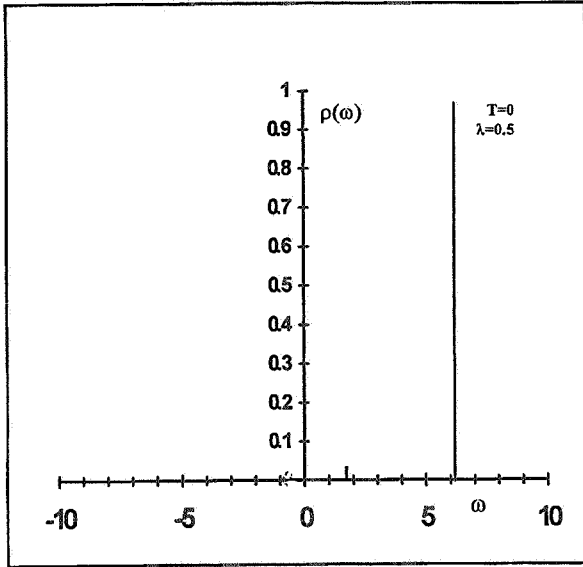
$$\rho_{\pm}(\omega) = \frac{\sqrt{\lambda^2}}{\pi D^2} \sqrt{D^2 - (\omega \pm \omega_{\cdot})^2} \quad (35)$$

و برای تابع طیف به دست می آوریم

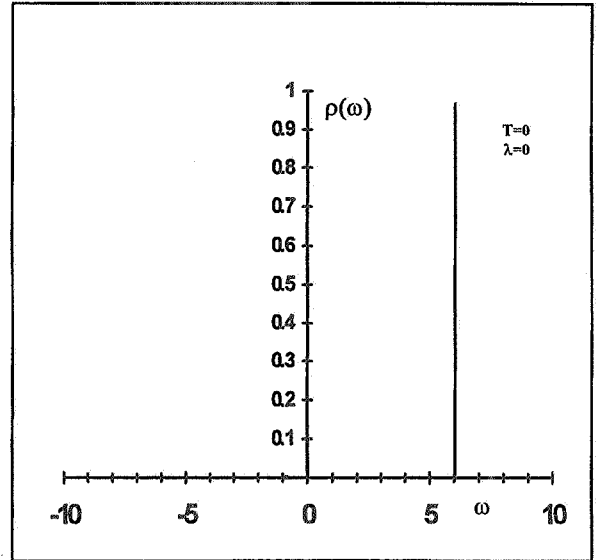
$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\omega + i\delta)$$

$$\rho(\omega) = \frac{D_{\cdot 1}^2 (\rho_+ + \rho_-) / \sqrt{2\pi}}{(\omega \pm \Delta E - \frac{\omega_{\cdot} D_{11}}{D})^2 + [D\pi(\rho_+ + \rho_-)]^2} \quad (36)$$

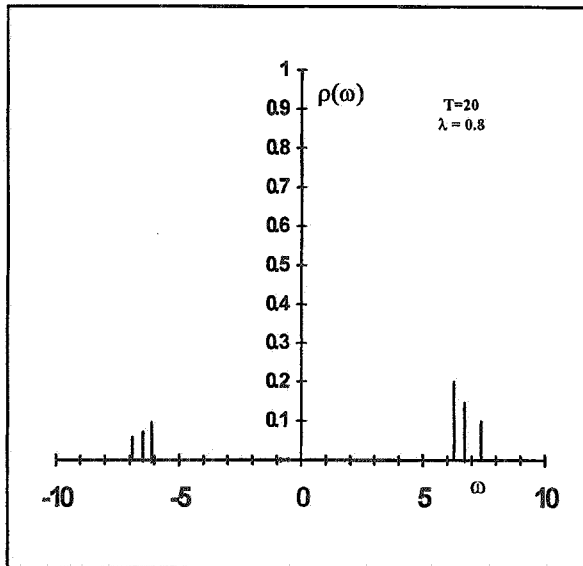
و کمیت های ذکر شده در رابطه ۳۶ به قرار زیر است



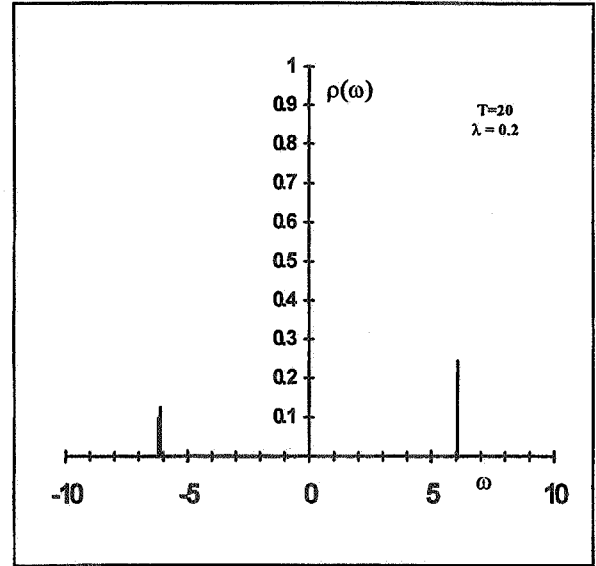
شکل ۷-ب. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$



شکل ۷-ف. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$



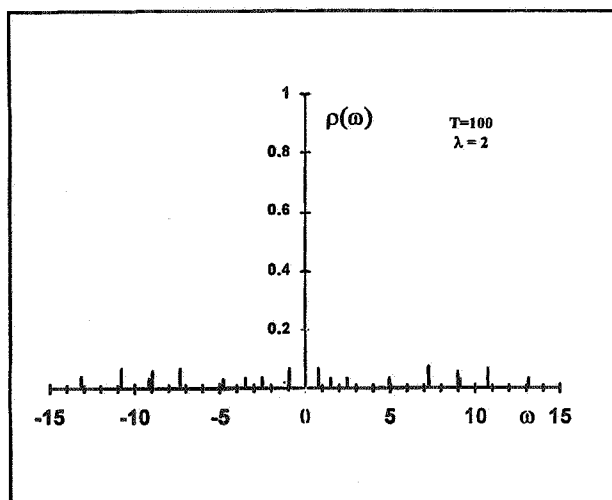
شکل ۷-د. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$



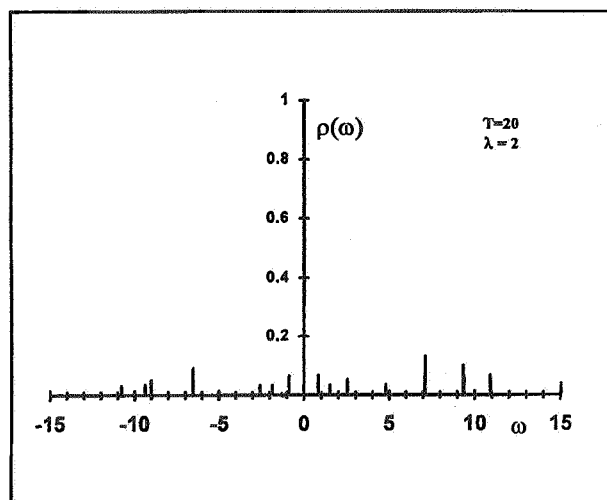
شکل ۷-ج. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$

است (فونونها در پایین ترین تراز انرژی تجمع کرده‌اند). با افزایش λ ، خطوط دیگری که مربوط به انتقال انرژی و اشغال شدن ترازهای دیگر است و در عین حال نوعی حرکت خطوط به سمت بسامدهای پایین است نمایان می‌گردد. با

برای مقادیر مختلف λ ، T ، $D = 1$ ، $\omega_0 = 2$ و $t = 3$ ، نمودارهای تابع طیف در شکلهای a, b, c, d, e, f در شکل ۷ رسم شده‌اند. برای $\lambda = 0$ و $T = 0$ فقط یک تراز انرژی در $\Delta E = 6$ پر



شکل ۷- و. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات T و λ برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$



شکل ۸- و. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات T و λ برای $\omega_0 = 2$ و $t = 3$

۵. نتیجه

در این مقاله به بررسی نظری رفتار طیف تجربی ناشی از چرخش گروه متیل در یک محیط با استفاده از روشهای INS و NMR پرداخته شده است. و جابه‌جایی طیف در اثر تغییر دما به سمت بسامد پایین به اثرات پتانسیل محیط روی ترازهای آزاد گروه متیل نسبت داده شده است. به این ترتیب می‌توان برای چنین دستگاهی یک هامیلتونی نوشت. حل کوانتومی این دستگاه مستلزم استفاده از روشهای ریاضی خاص که در نظریه دستگاههای بس ذره‌ای رایج است امکان‌پذیر می‌باشد. معادلات بدست آمده به صورت عددی و با روش تکرار با هدف در نظر گرفتن اثرات وجه‌های نوسانی در دستگاههایی که در آنها ترازهای انرژی آزاد گروه متیل به فونونها پیوند خورده باشند حل می‌شوند. در این روش عددی، یک رشته از هامیلتونی‌های موثر H_{Π} پس از اینکه هامیلتونی $H_{\Pi-1}$ قطری شد، در نظر گرفته می‌شود و سپس یک برش مناسب از پایه‌های آن صورت می‌گیرد. در هر مرحله تنها پایین‌ترین ترازهای انرژی نگه داشته می‌شوند زیرا در حقیقت بیشترین انتقالهای انرژی به این ترازها و ترازهای انرژی زمینه مربوط می‌شوند. وقتی که

افزایش T و λ به طور همزمان تعداد خطوط بیشتری (مربوط به قرارگرفتن فونونها در ترازها) به سمت بسامدهای پایین مشاهده می‌شود. این فرایند با توجه به اینکه ثابت پیوند میتل - فونون، قوی عمل می‌کند به صورت خطوط طیفی (با ارتفاعهای مختلف) ظاهر می‌شود که نوعی تشابه با طیف تجربی ناشی از چرخش گروه متیل که در یک محیط است را در بردارد.

هم چنان که در امتداد زنجیره فونونی پیش می‌رویم، تعداد بیشتری فونون وارد عمل می‌شود و بنابراین اقتضا می‌کند که از شیوه‌های تقریبی که به طور نظری در دستگاههای بس ذره‌ای متداول است استفاده گردد [۱۳ و ۱۴]. مدل ریاضی فوق می‌تواند برای دستگاههای با ترازهای انرژی چندگانه به کار رود، از جمله برای برهمکنشهای الکترون - فونونی که در آن ناخالصی دارای ترازهای چندگانه الکترونیکی است، و فونونها به صورت زنجیره‌ای به دستگاه الکترونیکی پیوند خورده باشند. در این زمینه می‌توان به دستگاههای جان - تلو و طرح، تبهگن اندرسن اشاره کرد که پیوند الکترون - فونون در آنها بسیار قوی عمل می‌کند [۱۵].

کاربرد این روش را برای دیگر دستگاههای الکترون - فونونی با هدف حل مسایل مختلف مشابه، مورد بررسی قرارداد. این روش می تواند برای دستگاههایی که قویاً به هم پیوسته اند مثل برهم کنش الکترون - فونون در دستگاههای جان - تلو و طرحهای معروفی مانند طرح، ناتبهگن اندرسن، به کاربرد.

وجه جدیدی در طول زنجیره اضافه می شود، نمایش H_n در فضایی صورت می گیرد که شامل حاصل ضرب حالتها و وجه n ام فونونی و حالتها نوسانی H_{n-1} است. برای مطالعه نظری این دستگاهها روشهای تقریبی دیگر نیز بکار رفته است [۱۰] لیکن نتایج معقولی را که از به کارگیری این روش برای دستگاههای با دو تراز انرژی حاصل شده این ارزش را دارد که

مراجع

1. M Proger, R Hempelmann, H Langen and W Muller - Warmuth, *J. Phys: Condens. matter* 2 (1990).
2. J Eckert and W Press, *J. Chem. Phys*, 73, 541 (1980).
3. B Alrfeld and M Prager *J. Chem. Phys.*, 65, 4627 (1976).
4. A Huller and Press, *Neutron Inelastic Scattering* 1977, Vol.1 (Vienna, IAEA) P 231.
5. A C Hewson *J. Phys, C: Solid State Phys*, 15, 3841 - 3853 (1982).
6. M Proger, W. Press, B Alefed and A Huller *J. Chem. Phys*, 67, 5126 (1977).
7. A Huller, *Z. Physik B*, 36, 215 - 225 (1980).
8. S Chough and JR, Hill *J. Phys, C*, 9, L645 (1976).
9. J Hubbard, *Pro. Roy. Soc*, A285, Part III (1965).
10. A C Hewson, *J. Phys. C: Soild State Phys*, 14, 2747,(1981).
11. R J Creswick, H A Frach and C P Pool, "Introdotion to renormalization group method in Physics", John Wiley (1992).
12. D N Zubarev, *Soviet Physks Uspekhi*, Vol. 3, 320 - 345 (1960).
13. G D Mahan, "Many Particle Physics," Plenum Press, New York (1990).
14. E K U Gross, E. Runge, O Heinonen, "Many - Particle Theory," Adam Hilger, U.K.(1991).
15. M C M O'Brien, S N Evangelou, *Solid State Commun.* 36, 29 (1980).

Letters, Vol. 41, No.2, 124 - 128 (1978).