Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021

یادداشت پژوهشی

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱، شمارهٔ ۵، زمستان ۱۳۷۷

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

به‌کارگیری یک پیکربندی 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 به‌کارگیری این روش، هامیلتونی طوری تنظیم شده‌است که وجه‌های فونونی به صورت یک زنجیره از فونونهای متوالی به هم پیوند می‌خورند. در اینجا، حالتی از هامیلتونی به‌کار برده می‌شود که ضریب پیوند قوی عمل می‌کند وشباهت زیادی به بر هم‌کنش 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

حرکت چرخشی گروههای مولکولی CH_3، NH_3 و یونهای مولکولی NH^+_4 در جامدات $Zn(CH_3COO)_2 2H_2O$, $Ni(NH_3)_6 I_2$ NH_4ClO_4,$(NH_4)_2SnCl_6$ 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 بنزنی (در بنزنی که به جای یک اتم هیدروژن یک CH_3 جایگزین شده است) و در مشتقات بنزن هم در فازگازی شکل و هم در فاز جامد با استفاده از روشهای NMR و INS مورد مطالعه قرار گرفته و جابه جایی انرژی به سمت بسامدهای پایین به انتقال انرژی بین ترازهای مختلف نسبت داده شده‌است. بررسی نظری انتقال انرژی بین ترازهای مختلف دستگاههای چرخان که در آنها گروه مولکولی متقارنی 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 [۱و۲]. مثال دیگری از این نوع در NH^+_4 مولکول NH_4ClO_6 است که در آن محیط مولکولی از اطراف سبب ایجاد یک پتانسیل بازدارنده می‌شود که از چرخش آزاد این گروه جلوگیری می‌کند. به دلیل متقارن

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021

بودن این گروه ات معادلی وجود دارد که از لحاظ مکانیک کوانتومی بین آ جهتها تونل‌زنی کوانتومی سبب تجزیه ترازهای انرژی ه شود. قله‌های مشاهده شده در طیف تجربی این گروهها که در ک فاصله دمایی کم ۶۰K - ۵ بدست‌آمده، به انتقال انرژی بین ازهای زمینه که در اثر عبور چرخشی به ترازهای جدیدی جزیه شده‌اند نسبت داده شده‌است. مثالی در خصوص شناسایی این قله‌ها در [۳] آورده شده است. برای آشنایی بیشتر با این دستگاهها و بررسی آنها از طریق روشهای INS، مقاله مروری [۴] توصیه می‌شود.

برای مطالعه نظری این پدیده، بر اساس نظریه میکروسکپی دستگاه که در H آن گروه مولکولی به وجه‌های شبکه پیوند خورده‌اند، یک چارچوب ریاضی بنا می‌شود. در این نظریه حرکت دورانی یک بعدی گروه مولکولی (گروه متیل) را در ماده چگال در نظر می‌گیریم، به طوری که محیط اطراف گروه مولکولی سبب ایجاد یک پتانسیل بازدارنده می‌کند که از چرخش آزاد گروه ممانعت به‌عمل می‌آورد. در اینجا حرکت چرخشی را تنها توسط یک مختصهٔ زاویه‌ای، ϕ در پتانسیل بازدارنده، $V(\phi)$، توصیف می‌کنیم. از آنجایی که انرژی مربوط به حرکت چرخشی نسبت به انرژی پیوندی کووالان اجزای تشکیل‌دهنده گروه خیلی کوچک است دستگاه به صورت یک واحد صُلب با I در نظر گرفته می‌شود. بنابراین چرخش گروه متیل برحسب هامیلتونی زیر مورد بحث قرار می‌گیرد:

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + V(\phi) \qquad (۱)$$

در دماهای پایین با دو حالت متمایز از یکدیگر روبرو می‌شویم: 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 می‌شوند.

در حالاتی که $V(\phi)$ و مقدار ثابت چرخش قابل مقایسه باشند (مقادیر بین دو حالت ۱ و ۲) آنگاه با تونل‌زنی بین وضعیتهای تعادل، ترازهای انرژی نوسان‌کننده‌های منفرد به ترازهای دیگری تجزیه می‌شوند. پتانسیل $V(\phi)$ با دوره $\frac{\pi}{3}$ به صورت زیر نوشته می‌شود [۵ و ۶]

$$V(\phi) = \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos(3n\phi + \eta_n) \qquad (۲)$$

که دارای توابع ویژه $|ns>$ مربوط به H_r و انرژی E_{ns} است که در آن s بیانگر تقارن پروتونها می‌باشد، و n یک عدد کوانتومی است. بیشینه‌هایی که در طیف تجربی در دماهای ۵K الی ۶۰K مشاهده می‌شود به انتقال انرژی بین ترازهای انرژی چرخشی حالت پایه مربوط است. این ترازها به علت تونل‌زنی چرخشی به ترازهای دیگر تجزیه می‌شوند.

پیوند گروه مولکولی با محیط می‌تواند به صورت یک پیوند خطی به وجه‌های شبکه نوشته شود [۸ و ۷]

$$H_i = \sum_{k,n} \chi_k \left(A_{kn}\cos 3n\phi + B_{kn}\sin 3n\phi\right) \qquad (۳)$$

که در آن χ_k نمایش مختصه طبیعی وابسته به وجه k ام شبکه است. جمله کسینوسی در H_i به صورت پوش منحنی پتانسیل و جمله سینوسی در H_i منجر به تغییر شکل آن می‌شود.

با استفاده از عملگرهای هابرد [۹] که مربوط به عملگرهای خلق و نابودی ترازهای بخشی از هامیلتونی (چرخش آزاد) می‌شوند و نیز به کارگیری نمایش هامیلتونی به شیوه کوانتش مرتبه دوم، هامیلتونی کلی که در برگیرنده گروه متیل، وجه‌های نوسانی (فونونها) و برهم کنش متیل - فونون است می‌تواند به شکل زیر نوشته شود.

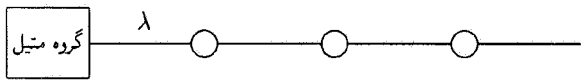
$$H = H_0 + H_p + H_{in} \qquad (۴)$$

که در آن $H_p = \sum_k \omega_k b_k^+ b_k$ توصیف کننده وجه‌های نوسانی در یکی تقریب هماهنگ $H_0 = \sum_{ns} E_{ns}\, {}_{ns}X_{ns}$ نشان‌دهنده انرژی چرخشی گروه متیل و $H_{in} = \sum_{k,ns,n's'} \lambda_k^{ns,n's'} \left(b_k^+ b_k\right)_{ns} X_{n's'}$ بیانگر برهم کنش گروه متیل - فونون است [۱۰]

$$H = \sum_{ns} E_{ns}\, {}_{ns}X_{ns} + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \sum_{k,ns,n's'} \lambda_k^{ns,n's'} \left(b_k^+ + b_k\right)_{ns} X_{n's'} \qquad (۵)$$

که در آن ${}_{ns}X_{n's'} = |ns><n's'|$ ترازهای ویژه مربوط به

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۱. قسمت چرخشی، H_r، 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 $\lambda_k^{ns,n's'}$ 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 کوانتش دوم نوشته شده است، به صورت زیر محاسبه می‌گردند.

$$\lambda_k^{ns,n's'}=\left[\delta_{ss'}/(2\omega_k)^{1/2}\right]\quad\left[A_k C_{nn'}+iB_x S_{nn'}\right] \qquad (۶)$$

که در آن $S_{nn'}=\langle ns|\,\mathrm{Sin}\phi\,|n's\rangle$ و $C_{nn'}=\langle ns|\,\mathrm{Cos}3\phi\,|n's\rangle$ است.

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

$$\lambda B_1^+=\sum_k \lambda_k b_k^+ \qquad (۷)$$

که در آن λ از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$\lambda=\sqrt{\sum_k |\lambda_k|^2} \qquad (۸)$$

در نتیجه جمله برهم کنشی را می‌توان چنین نوشت

$$\sum_k \lambda_k\left(b_k^+ + b_k\right)=\lambda\left(B_1^+ + B_1\right) \qquad (۹)$$

اما باید در نظر داشت که این ساده‌نویسی در قالب تراز فونونی جدید به قیمت خارج شدن جمله $\sum_k \omega_k b_k^+ b_k$ از حالت قطری است یعنی

$$\sum_k \omega_k b_k^+ b_k=\sum_{s,s' s>s'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \qquad (۱۰)$$

بنابراین، هامیلتونی به صورت زیر نوشته می‌شود

$$H=\sum_{ns} E_{ns\,ns} X_{ns}+\lambda\left(B_1^+ + B_1\right)_{ns} X_{n's'} + \sum_{s,s',s>s'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \qquad (۱۱)$$

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 متیل - فونونی در شکل (۱) نمایش داده شده است.

برای مطالعه پیوندگروه متیل - 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 شیوهٔ 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.

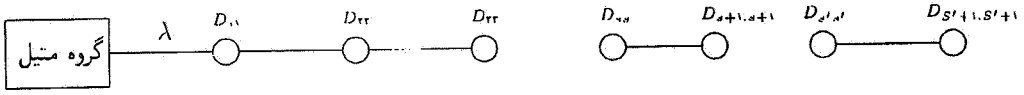
$$\hat{\lambda}_k=\frac{\lambda_k}{\lambda}\ ,\quad X_1=\sum_k \hat{\lambda}_k b_k^+ |O\rangle \qquad (۱۲)$$

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

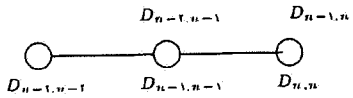
۲. هامیلتونی دستگاه

برای دستگاه فونونی هامیلتونی، H_p، را معرفی می‌کنیم

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



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



شکل ۳. پیوند سه فونون مجاور در امتداد زنجیره

$$H_p=\sum_k \omega_k b_k^+ b_k \qquad (۱۳)$$

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

$$H_{in}=\sum_k \lambda_k \left[b_k^+ + b_k\right] \hat{U} \qquad (۱۴)$$

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.

$$B_s=\sum_k \alpha_{ks} b_k \ , B_{s'}^+ = \sum_k \alpha_{ks'}^* \ , b_k^+ \qquad (۱۵)$$

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.

$$\left[B_s^+, B_{s'}\right] = \delta_{ss'} \qquad (۱۶)$$

پس می‌توان نوشت

$$\sum_k \omega_k b_k^+ b_k = \sum_{ss'} D_{ss'} B_s^+ B_{s'} \qquad (۱۷)$$

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

زنجیره - متیل - فونون شکل (۱)، را با معرفی علمگرهای B_s, B_s^+ مطابق شکل (۲) نمایش می‌دهیم.

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

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

$$|n\rangle = D_{n-1,n}^{-1}(\hat{D}\,|n-1\rangle - D_{n-1,n-1}\,|n-1\rangle - D_{n-2,n-1}\,|n-2\rangle) \qquad (۱۸)$$

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

$$\hat{D}=H_p \qquad (۱۹)$$

و آنگاه می‌توان نوشت

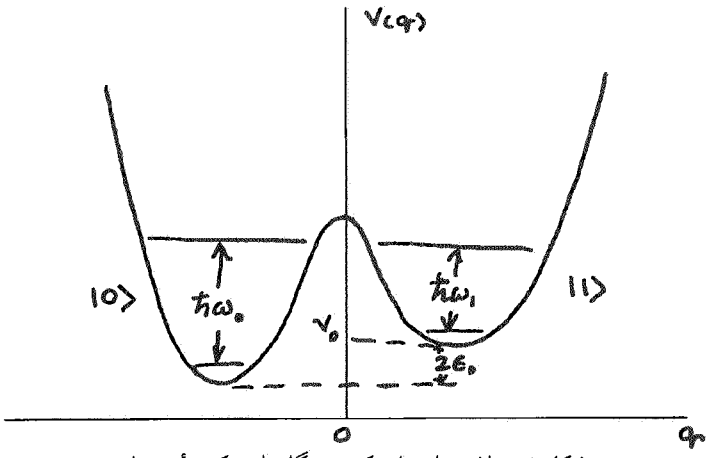
$$H_p=\sum_{n=1} D_{nn} B_n^+ B_n + \sum_{n=2} D_{n-1,n}\left(B_n^+ B_{n-1} + B_{n-1}^+ B_n\right) \qquad (۲۰)$$

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.

$$H=\frac{m}{2}\dot{q}^2+V(q)+q\sum_i \lambda_i x_i + \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 \sum_i \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 x_i^2 \qquad (۲۱)$$

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۴. نماش پتانسیل یک دستگاه با دو کمینهٔ مجزا

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 کوانتش دوم قابل تبدیل است. برای تبدیل آن قسمت از هامیلتونی که مربوط به نوسان کننده‌های هماهنگ می‌شود، به کوانتش دوم ابتدا تبدیل از مختصات کلاسیکی ذره X_i به مختصات فونونی Q_k و تکانه کلاسیکی P_i به تکانه فونونی P_k (P_k Q_k مزدوج یکدیگرند) انجام می‌شود و سپس با معرفی عملگرهای خلق b_k^+ و نابودی b_k فونونی، انرژی نوسان‌کننده هماهنگ در قالب کوانتش دوم محاسبه می‌گردد.

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

$$H=\sum_{i=a,b} E_i C_i^+ C_i + t\left(C_a^+ C_b + C_b^+ C_a\right) + \sum_k \lambda_k \left(b_k^+ + b_k\right)\left(C_a^+ C_b + C_b^+ C_a\right) + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \qquad (۲۲)$$

که در آن C_a^+، C_a، C_b^+ و C_b عملگرهای بالابرنده و پایین‌آورنده 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

$$H=E_a C_a^+ C_a + E_b C_a^+ C_b + t\left(C_a^+ C_b + C_b^+ C_a\right) + \omega_0 b^+ b + \lambda\left(b^+ + b\right)\left(C_a^+ C_b - C_b^+ C_a\right) \qquad (۲۳)$$

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

$$C_{1,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(C_a \pm C_b\right) \qquad (۲۴)$$

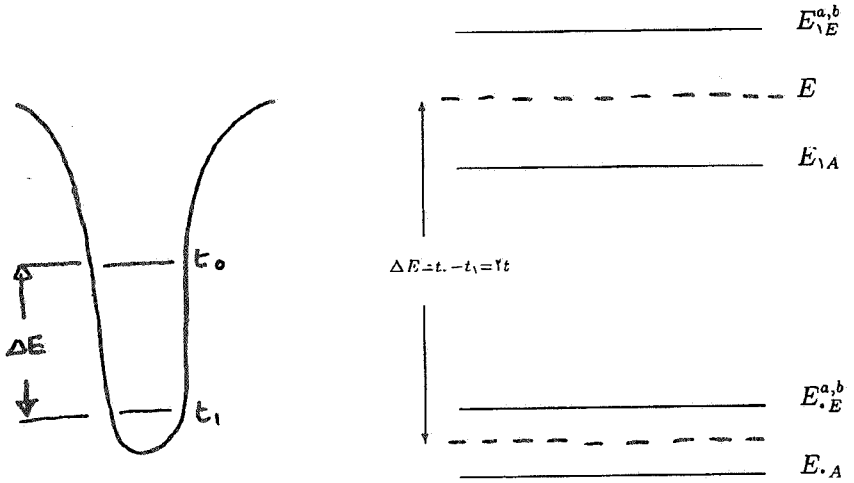
بنابراین معادله (۲۲) را با توجه به تعریف بالا می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$H=\left(E_0+t\right) C_0^+ C_0 + \left(E_0-t\right) C_1^+ C_1 + \sum_k \lambda_k \left(b_k^+ + b_k\right)\left(C_1^+ C_0 + C_0^+ C_1\right) + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k \qquad (۲۵)$$

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

$$H=\left(E_0+t\right) C_0^+ C_0 + \left(E_0-t\right) C_1^+ C_1 + \lambda\left(B_1^+ + B_1\right)\left(C_1^+ C_0 + C_0^+ C_1\right) + \sum_{n=1} D_{nn} B_n^+ B_n + \sum_{n=1} D_{n+1,n}\left(B_{n+1}^+ B_n + B_n^+ B_{n+1}\right) \qquad (۲۶)$$

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۵. نمایش هندسی دستگاهی با دو تراز انرژی که ترازها $E^{a,b}_{0E}$ و $E^{a,b}_{1E}$ دوبار تبهگن هستند.

حال با معرفی عملگرهای $_pX_q$ که تراز q را از بین می‌برد و تراز p را تولید می‌کند می‌توان نوشت:

$$_0X_0=C_0^+C_0,\ _1X_1=C_1^+C_1,\ _0X_1=C_0^+C_1,\ _1X_0\ C_1^+C_0 \qquad (۲۷)$$

$$H=(E_0+t)\,_0X_0+(E_0-t_1)\,_1X_1 +\lambda\left(B_1^++B_1\right)\left(_1X_0+_0X_1\right)+\sum_{n=1}D_{nn}B_n^+B_n+ \sum_{n=1}D_{n+1,n}\left(B_{n+1}^+\,_1B_n+B_n^+B_{n+1}\right) \qquad (۲۸)$$

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

$$H_n=H_{n-1}+H_{n,n-1} \qquad (۲۹)$$

$$H_{n,n-1}=D_{nn}B_n^+B_n +D_{n-1,n}\left(B_{n-1}^+\,_1B_n+B_n^+B_{n-1}\right) \qquad (۳۰)$$

$$H_1=(E_0+t)\,_0X_0+(E_0-t)\,_1X_1 +\lambda\left(B_1^++B_1\right)\left(_1X_0+_0X_1\right) \qquad (۳۱)$$

حال برای محاسبه تابع طیف عملگرهای $_pX_q$ موجود در رابطه بالا، می‌توان 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 می‌شود که در مجاورت یک محیط قرار دارد و نوسانات محیط (ارتعاشات کوانتیده شده) به عنوان زنجیره فونونها تلقی می‌شود.

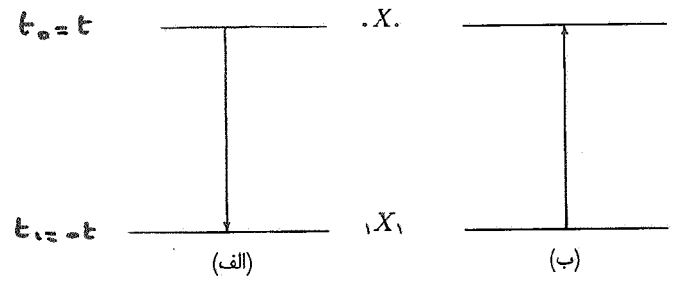
۴. تابع گرین ترازهای موضعی

برای محاسبه طیف ناشی از انتقال انرژی بین ترازهای تعریف شده در رابطه ۲۸ تابع گرین را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد[۱۲و۱۳]

$$G(t)=-i\langle o\,|\,TX(t)X(o)\,|\,o\rangle \qquad (۳۲)$$

که در آن t زمان، T عملگر Wick (عملگر ترتیب زمانی)، $|\,O\rangle$, $X=C_1^+C_0+C_0^+C_1$ تراز انرژی حالت پایه می‌باشد.

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۶. نمودار ترازهای $_0X_0$ و $_1X_1$ الف) از دست دادن فونون ب) به دست آوردن فونون

برای دستگاهی مشتمل بر دو تراز انژری که فقط با اولین فونون زنجیره پیوند خورده داریم $t_0 = E_0 + t, t_1 = E_0 - t$

$$H = t_0\,{}_0X_0 + t_1\,{}_1X_1 + \lambda\left(B_1^+ + B_1\right)\left({}_0X_1 + {}_1X_0\right) + D_{11}B_1^+B_1 \qquad (۳۳)$$

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

معادله حرکت تابع گرین را برای عملگرهای $_1X_0, X_1$ نوشته و پس از انجام تبدیلات فوریه به دست می‌آوریم.

$$G(\omega) = \frac{D_{01}/2\pi}{\omega \pm \Delta E - \frac{D_{10}/\omega}{D} - i\pi D_0\left(\rho_+ + \rho_-\right)} \qquad (۳۴)$$

که در آن داریم

$$\rho_\pm(\omega) = \frac{2\lambda^2}{\pi D^2}\sqrt{D^2 - (\omega \pm \omega_0)^2} \qquad (۳۵)$$

و برای تابع طیف به دست می‌آوریم

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

$$\rho(\omega) = \frac{D_{01}^2(\rho_+ + P_-)/2\pi}{\left(\omega \pm \Delta E - \frac{\omega_0 D_{01}}{D}\right)^2 + \left[D\pi(\rho_+ + \rho_-)\right]^2} \qquad (۳۶)$$

و کمیتهای ذکر شده در رابطه ۳۶ به قرار زیر است

$$D_{01} = \langle {}_0X_0\rangle - \langle {}_1X_1\rangle$$

$$|{}_0X_0\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\ {}_0X_0 e^{-\beta H_1}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_1}}, \quad \langle {}_1X_1\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\ {}_1X\ e^{-\beta H_1}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_1}}$$

$$H_1 = H_{00} + H_{11}, H_{11} = t_1 C_1^+ C_1 + t_0 C_0^+ C_0, \ \beta = \frac{1}{kT}, \ H_{00} = t_0 C_0^+ C_0$$

که در آن k بولتمزمن و T دمای کلوین است. تابع طیف رابطه ۳۶ با توجه به در برداشتن $\rho_\pm(\omega)$ به دلیل وجود پارامتر D_{01} تابعی از ثابت پیوند λ و دمای T می‌باشد. بعلاوه دیگر پارامترها که در زنجیره فونونی ظاهر می‌گردند.

به صورت زیر محاسبه می‌شوند

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

$$D_{11} = \langle 1/\hat{D}\,|\,1\rangle = \sum_k \omega_k^2 \lambda_k^2$$

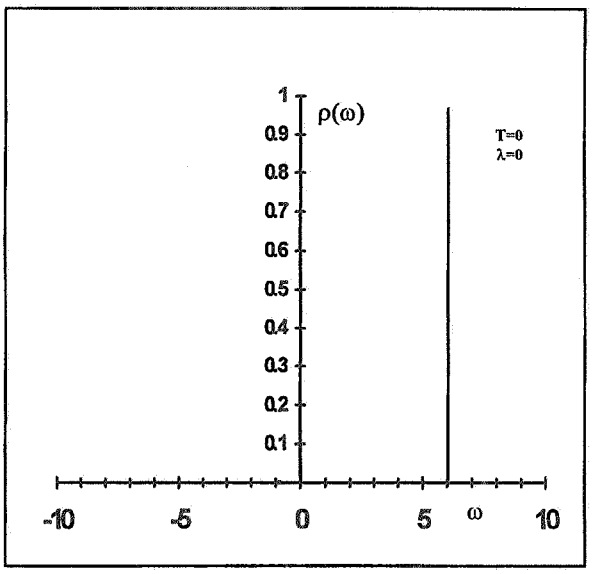
$$D_{12} = \langle 1\,|\,\hat{D}\,|\,1\rangle - D_{11}^2$$

$$D = D_{12}D_{23} = \ldots = D_{n-1,n}$$

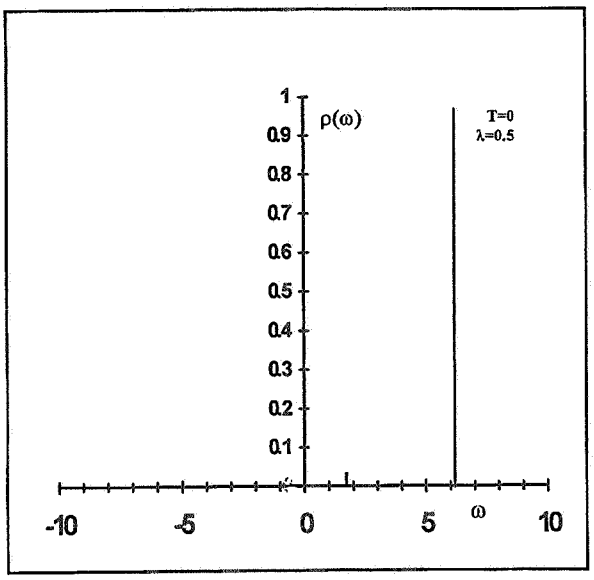
$$D_{11} = D_{22} = \ldots + D_{nn} = \omega_0$$

$$\Delta E = (E_0 + t) - (E_0 - t) = 2t \qquad (۳۷)$$

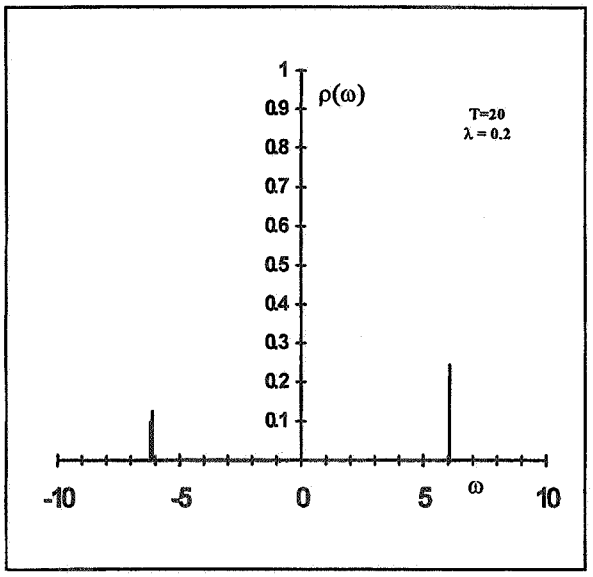
Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



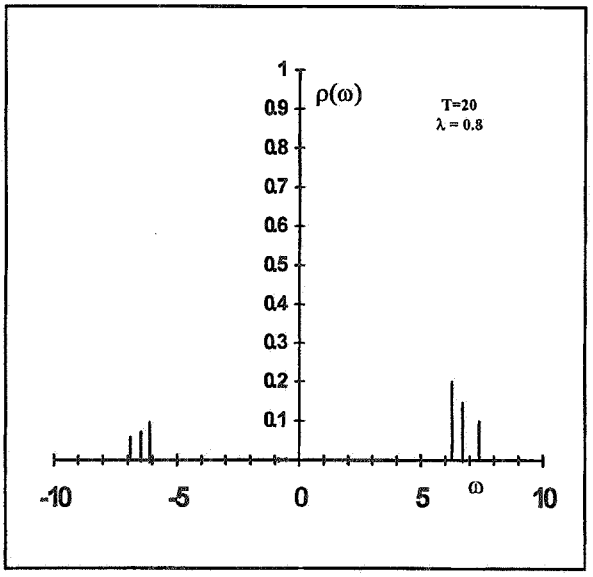
شکل ۷- الف. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_\circ = ۲$ و $t = ۳$



شکل ۷- ب. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_\circ = ۲$ و $t = ۳$



شکل ۷- ج. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_\circ = ۲$ و $t = ۳$



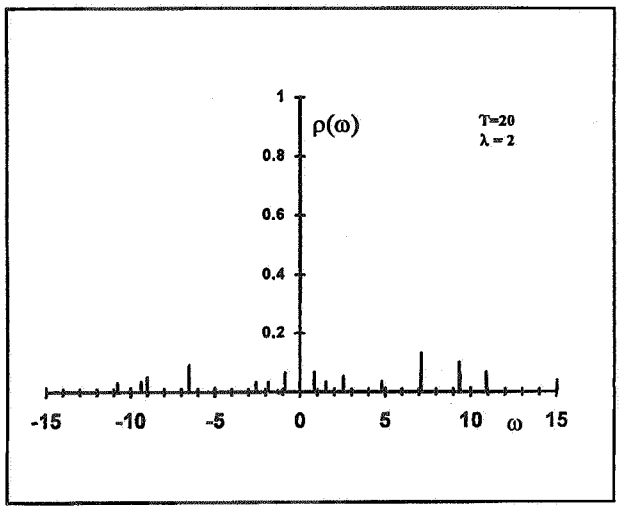
شکل ۷-د. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_\circ = ۲$ و $t = ۳$

بـرای مـقادیرمختلف λ ، T، D = ۱ ، $\omega_\circ$ = ۲ و t = ۳ ، نمودارهای تابع طیف در شکلهای a, b, c, d, e و f در شکل ۷ رسم شده‌اند.

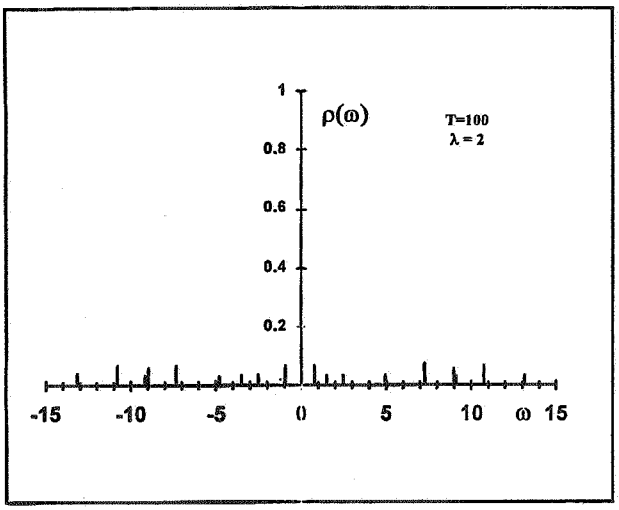
برای λ = ۰ و T= ۰ فقط یک تراز انرژی در ΔE = ۶ پر است (فونونها در پایین‌ترین تراز انرژی تجمع کرده‌اند).

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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021



شکل ۷-هـ. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_{\circ}=۲$ و $t=۳$



شکل ۷-و. نمایش توزیع خطوط طیف برحسب بسامد وابسته به تغییرات λ و T برای $\omega_{\circ}=۲$ و $t=۳$

افزایش λ و T 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 - تلر و طرح ،تبهگن اندرسن اشاره کرد که پیوند الکترون - فونون در آنها بسیار قوی عمل می‌کند [۱۵].

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_n پس از اینکه هامیلتونی H_{n-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

Downloaded from ijpr-old.iut.ac.ir at 17:56 IRST on Saturday January 9th 2021

وجه جدیدی در طول زنجیره اضافه می‌شود، نمایش H_n در فضایی صورت می‌گیرد که شامل حاصل ضرب حالتهای وجه n ام فونونی و حالتهای نوسانی H_{n-1} است. برای مطالعه نظری این دستگاهها روشهای تقریبی دیگر نیز بکار رفته است [۱۰]

لیکن نتایج معقولی را که از بـه کـارگیری ایـن روش بـرای دستگاههای با دو تراز انرژی حاصل شده این ارزش را دارد کـه کاربرد این روش را برای دیگر دستگاههای الکترون - فونونی با هدف حل مسایل مختلف مشابه، مورد بـررسی قـرارداد. ایـن روش می‌تواند برای دستگاههایی که قویاً به هم پیوسته‌اند مثل بر هم کنش الکترون - فـونون در دسـتگاههای جـان - تـلر و طرحهای معروفی مانند طرح ،ناتبهگن اندرسن، به کاربرد.

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 (Viena, 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).

S Chough and JR, Hill *J. Phys*, C, **9**, L645 (1976).

8. S Clough, B. Alefeld and J B Suck, *Phys Rev. Letters,* Vol. **41,** No.2, 124 - 128 (1978).
9. J Hubbard, *Pro. Roy. Soc,* A**285**, 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, "Introdution 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).