البـــــاب الرابـــع

المهتز التوافقي في كيمياء الكـــم

المهتز التوافقي :

يعتبر موضوع المهتز التوافقي على اتجاه واحد نموذجًا مفيدًا لمعالجة تذبذبات **vibrations** جزيئة ثنائية الذرة . والآن نبدأ بالمعالجة الكلاســيكية لهذا الموضوع قبل تطبيق مبادئ ميكانيكا الكم لها .

ولننظر في جسيم كتلته **m** يتحرك في اتجاه واحــد ومنجــذبًا نحــو المركز الإحداثي بواسطة قوة **F** متناسبة مع مقدار إزاحته **x** مــن المركــز الإحداثي : **F = - kx** حيث **k** يسمى ثابت القوة .

وعندما تكون **x** موجبة فإن القوة ستكون في الاتجاه (x −) . ولكن عندما تكون **x** سالبة فإن **F** تكون في اتجاه (x +) .

إن هذا النوع من القوى يمكن تمثيله بواسطة التغير في طاقة الجهد ، أي :

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

(حيث **V** هي طاقة الجهد) . وبذا سيكون عندنا :

$$F = -kx = -\frac{dV}{dx}$$

ومنها نحصل على :

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \qquad \dots (84)$$

وحسب قانون نيوتن الثاني $F = ma^2$ يمكننا كتابة الآتي :

$$ma^2 \equiv m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

أو نكتب :

$$\frac{d^3x}{dt^2} = -\frac{k}{m}\,x \qquad \dots (85)$$

وهذه هي معادلة تفاضلية لحركة توافقية بسيطة ، حلها سيكون كالآتي :

$$x(t) = A\sin\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} t \qquad \dots (86)$$

إن أقصى وأدنى قيمتين لدالة الجيب هما (**1 + , 1 −**) وهذا يعني أن الإحداثي **X** يهتز إلى الخلف إلى الأمام بين (**A + , A −**) هـي سـعة أو متسع **Amplitude** الحركة .

إن دورة المهتز (**r**) هي الزمن اللازم لإكمـال دورة واحـدة فـي التذبذب . وهي تساوي مقلوب تردد المهتز **v** .

والآن لدورة واحدة في التذبذب فإن دالة الجيب في معادلة **(86)** يجب أن تزداد بـ 2π لأن 2π هي دورة دالة الجيب . وعندئذ تحقق الدورة الآتي:

$$\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tau = 2\pi \qquad \dots (87)$$

ومنها نحصل على :

$$\tau = 2\pi\left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} \qquad \dots (88)$$

أما تردد المهتز (**v**) فيكون :

$$\nu = \frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad \dots (89)$$

أما الآن فسنركز اهتمامنا على معالجة ميكانيكا الكم لهذا الموضوع .
ولنكتب أولاً الدالة الهاملتونية لها وكالتالي :

$$H = T + V$$

$$H = \frac{1}{2m}\ P_X^2 + \frac{1}{2}\,kx^2 \qquad \ldots (90)$$

ويصبح المؤثر الهاملتوني عندئذ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar 2}{2m}\,\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\,kx^2 \qquad \ldots (91)$$

أما معادلة شرودنجر فتكتب كما يلي :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\,\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\,kx^2\right)\psi = E\psi$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{1}{2}\,kx^2\right]\psi = 0 \qquad \ldots (92)$$

ولأجل إيجاد الطاقات والدالات الموجية الممكنة يجب أن نحل معادلة **(92)** وحل هذه المعادلة يتضمن معالجة رياضية معقدة ليس ضروريًا علينا الدخول في تفاصيلها وسنكتفي بذكر النتائج وهي :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad \ldots (93)$$

حيث **v** هو عدد الكم يأخذ قيما غير سالبة (أي أن : $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$) أما **ν** التردد المعطى في معادلة **(89)** والطاقة هنا تكون مكممة **quantized** . وإن مستويات الطاقة متباعدة عن بعضها البعض بالتساوي .

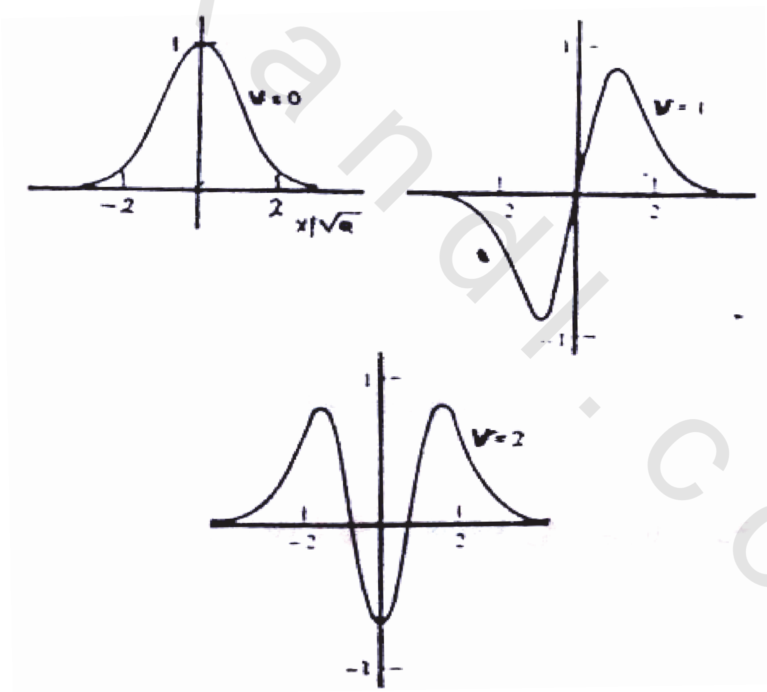
وإن طاقة النقطة صفر (E_o) تساوي $\frac{1}{2}\,h\nu$ (حيث يكون : $v = 0$ أما الدالات الموجية فهي تأخذ صيغا تحوي الحد $e^{-\alpha x2} / 2$ مضروبًا بمعتد الحدود ذات الدرجة **v**

(حيـــث إن $\alpha = 2\pi\nu m / h$) ونـــذكر هنـــا فقـــط صـــيغا أقـــل ثلاث دالات موجية :

$$\left.\begin{aligned} \psi_O &= (\alpha / \pi)^{1/4}\, e^{-\alpha x2}\, 2 \\ \psi_1 &= (4\alpha^3 / \pi)^{1/4}\, xe^{-\alpha x2}\, 2 \\ \psi_2 &= (\alpha / 4\pi)^{1/4}\, (2\alpha x^2 - 1)\, e^{-\alpha x2}\, 2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots (94)$$

(إن الرموز السفلية على ψ تمثل قيم ν) .

والشكل التالي يعطي الدالات الموجية لأقل ثـلاث حـالات للمهتـز التوافقي (أي للحالات حيث: $\nu = 0, 1, 2$) .

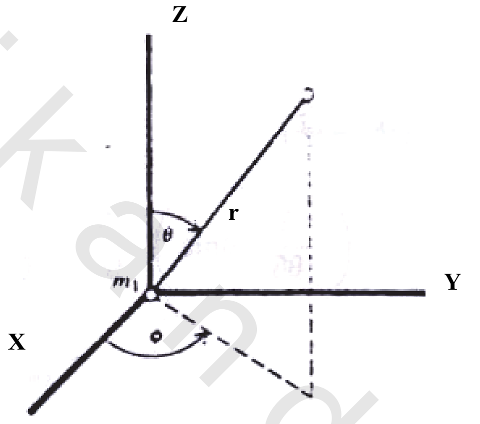


الدالات الموجية لأقل ثلاث حالات للمهتز التوافقي (الحالات لها $\nu = 0.1.2$)

وكما هو واضح مع مسألة الجسيم في صندوق يتضح مــن الــشكل أعلاه أن عدد العقد يزداد بمقدار **1** لكل زيادة في عدد الكم **v** .

الدوار الصلب ثنائي الجسيم :

يتضمن هذا الدوار جسيمين لهما كتلة m_1 , m_2 تفصلهما مسافة ثابتة كما هو مبين في الشكل التالي هذه المسألة لها أهمية فــي مناقــشة أطيــاف الجزيئات الثنائية الذرة والحركة الدورانية للجزيئة .



الــدوار الصلــد الثنائــي الجسيـــم

إن طاقة هذا النظام هــي كليًــا حركيــة حيــث إن طاقــة الجهــد تساوي صفرًا ، ولأجل بناء معادلــة شــرودنجر لهــذا النظــام نحتــاج أن نعرف صيغة المــؤثر الهــاملتوني ، وهــذا يتطلــب أن نجــد أولاً تعبيــر الطاقة الحركية ومن ثم تحويــل هــذا التعبيــر الكلاســيكي إلــى صــيغة مؤثر ميكانيكا الكم . ويكون مــن الأنــسب اســتخدام الإحــداثيات القطبيــة الكروية في حل هذه المسألة .

الطاقة الحركية للجسيم الأول بدلالة الإحداثيات القطبية تكتب كالآتي :

$$T_1 = \frac{m_1\, r_1^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (95)$$

وللجسيم الثاني نكتب الطاقة الحركية كالتالي :

$$T_2 = \frac{m_2\, r_2^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (96)$$

وعندئذ نكتب الطاقة الحركية الكلية بالشكل التالي :

$$T = T1 + T2 = \frac{m_1\, r_1^2 + m_2 r_2^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (97)$$

حيث إن **I** هو عزم القصور الذاتي **moment of inertia** ويساوي $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ ومن أجل تحويل ملحوظ الطاقة الحركية المعطي في معادلة **(97)** إلى صيغة مؤثر ميكانيكا الكم يتطلب هذا أن نعبر عن معادلة **(31)** بدلالة ضغوط مناسبة P_ϕ , P_θ . ولإنجاز هذا نستخدم تعريفي دالة لاجرنج **(31)** والضغط **(38)** وهما :

$$L(q, q) = T(q) - V(q)$$

$$P = \frac{\partial L}{\partial q}$$

ومنها سنحصل على :

$$P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = I\theta \qquad \dots (98)$$

$$P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = I\sin^2\theta(\phi) \qquad \dots (99)$$

وعند التعويض عن θ , ϕ في معادلة **(97)** بما يساويهما من معادلتي **(98)** و **(99)** سينتج لنا :

$$T = \frac{1}{2I}\left(P_\theta^2 + \frac{P_\phi^2}{\sin^2\theta} \right) \qquad \dots (100)$$

وهذه المعادلة يمكننا تحويلها إلى مؤثر ميكانيك الكم وذلــك بوضــع $\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$ عن P_ϕ , $\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ عن P_ϕ وعلى أية حال إذا قمنا بــذلك هكذا سنواجه مشكلة هي أن المؤثر الناتج يكون غير هيرميني ولكــن عنــد ضرب الحدود داخل الأقواس في معادلة **(100)** بواسطة $\frac{\sin\theta}{\sin\theta}$. وذلك قبــل إجراء التحويل فسوف نتغلب على تلك الصعوبة وستكون النتيجة كالتالي :

$$T = \frac{1}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta} P_\phi(\sin\theta) P_\phi + \frac{P_\phi^2}{\sin^2\theta} \right] \qquad \dots (101)$$

وبهذا سيكون مؤثر الطاقة الحركية بالشكل التالي :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar 2}{2T}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \qquad \dots (102)$$

وعندئذ نكتب معادلة شرودنجر بالصيغة التالية :

$$\frac{-\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \qquad \dots (103)$$

إن حل هذه المعادلة يشتمل على قسط كبير من العمليات الرياضــية المعقدة وسوف نكتفي هنا بذكر النتائج فقط :

$$E_{rot} = l\,(\,1 + 1\,\frac{\hbar^2}{2I} \quad (l = 0, 1, 2, \dots \text{ حيث })$$

إن E_{rot} هي الطاقة الدورانية أما **l** فهو عـــدد الكـــم ويأخـــذ قيمـــا صحيحة موجبة أو صفر .

أما الدالات الموجية الدورانية ϕ_{rot} فهي :

$$\phi_{rot} = \Theta_{l.m}(\theta)\oplus_{m}(\phi) \qquad \dots (105)$$

حيث إن $\Theta_{l.m}(\theta)$ هي دالة لــ θ والتي يعتمد شكلها على عـــددي الكم **m, l** أما $\oplus_{m}(\phi)$ فهي دالة لــ θ وإن شـــكلها يعتمـــد علـــى عـــدد الكم **m** وبصورة عامة ، إن الدالة الموجية لحركة داخلية لنظام ذي جـــسمين هي دالة لإحداثيات ثلاثة .

ولكن في نظامنا هنا كانت المسافة بين الجسمين ثابتة لذا فـــإن ψ_{rot} ستكون دالة لإحداثين θ, ϕ فقط . وبما أنه يوجد إحداثيان فإنه يوجد عدد كم هما **m , l** وإن القيم الممكنة لــ **m** هي :

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots l-1, l$$

فمثلاً إذا كان $l = 2$ فإن : $m = -2, -1, 0, 1, 2$

ولقيمة معلومة من **l** يوجد $2l + 1$ من قيم لـــ **m** .