

فصل سوم – جلسه دهم

بستگی بلور و ثابت های کشسانی

بلورهای گازهای بی اثر

بلورهای یونی

بلورهای کووالانسی

فلزها

پیوندهای هیدروژنی

شعاعهای اتمی

تحلیل کرنشهای کشسان

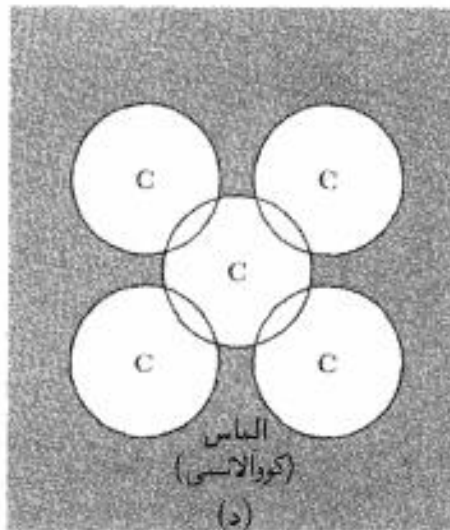
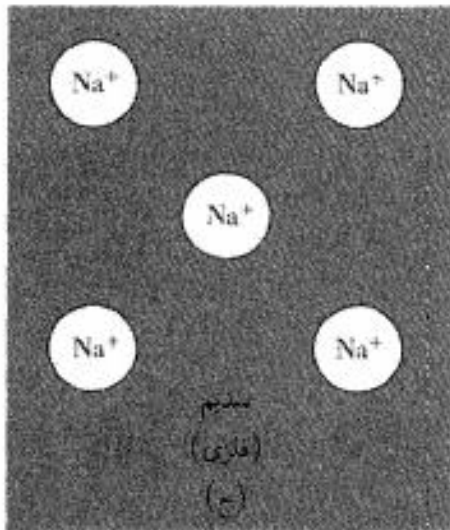
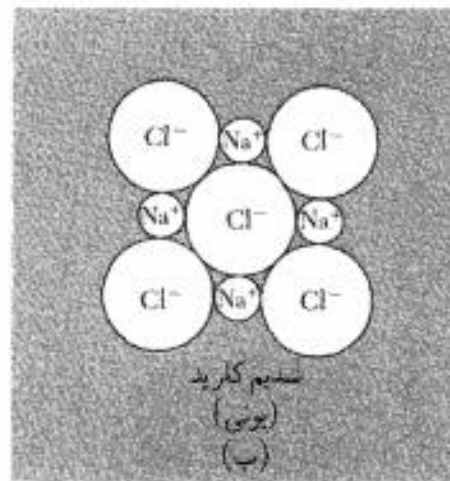
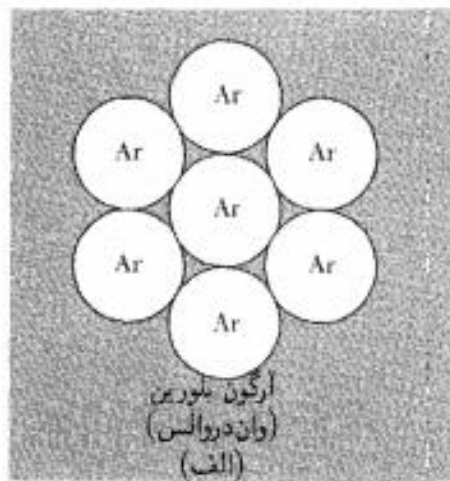
ثابت های سفتی و تن دهی کشسانی

امواج کشسان در بلورهای مکعبی

مقدمه

در این فصل به این سؤال می‌پردازیم که چه چیز بلور را کنار هم نگه می‌دارد؟ برهم‌کنش الکتروستاتیکی جاذب بین بارهای منفی الکترونها و بارهای مثبت هسته‌ها مسئولیت کامل چسبندگی جامدها را بر عهده دارد. نیروهای مغناطیسی تنها اثر ضعیفی بر چسبندگی دارند و نیروهای گرانشی چشم‌پوشیدنی‌اند. عبارتهای اختصاصی زیر وضعیتهای متمایز را دسته‌بندی می‌کنند: انرژی تبادل، نیروهای وان‌دروالس و پیوندهای کووالانسی. در تحلیل نهایی نتیجه می‌شود که تفاوت‌های مشاهده‌شده بین شکلهای ماده چگال، از اختلاف در توزیع خارجی‌ترین الکترونها و مغزهای یونی سرچشمه می‌گیرد (شکل ۱).

انرژی چسبندگی بلور بنابه تعریف برابر است با انرژی که باید به بلور افزود تا اجزاء آن را به صورت اتمهای آزاد خنثای در حال سکون با پیکربندی الکترونی یکسان و به فاصله نامتناهی از یکدیگر درآورد. عبارت انرژی شبکه در بحث بلورهای یونی به‌کار می‌رود. این انرژی بنابه تعریف برابر است با انرژی که باید به بلور افزوده شود تا یونهای سازنده آن به صورت یونهای آزاد در حال سکون به فاصله نامتناهی از یکدیگر درآیند.



شکل ۱. انواع اصلی بستگیهای بلورین. در (الف) نیروهای وان دروالس اتمهای خنثی با پوسته‌های الکترونی بسته را به طور ضعیفی به یکدیگر مقید می‌کنند. این نیروها از افت و خیز توزیعهای بار ناشی می‌شوند. در (ب) الکترونها از اتمهای قلیایی به اتمهای هالوژن انتقال می‌یابند، و نیروهای الکتروستاتیکی جاذب بین یونهای مثبت و منفی، یونهای حاصل را کنار یکدیگر نگه می‌دارند. در (ج) الکترونها ظرفیتی از اتمهای قلیایی جدا می‌شوند و دریای الکترونی جمعی تشکیل می‌دهند که یونهای مثبت در آن پخش شده‌اند. در (د) اتمهای خنثی را بخشهای همپوشان توزیعهای الکترونی‌شان به یکدیگر مقید می‌کنند.

مقدمه

مقدار انرژی چسبندگی عناصر بلور در جدول ۱ داده شده است. به تفاوت زیاد در انرژی چسبندگی بین ستونهای مختلف جدول دوره‌ای توجه کنید. بلورهای گازهای بی‌اثر به‌طور ضعیفی مقیدند، و انرژی چسبندگی آنها کمتر از چند درصد انرژیهای چسبندگی عناصر ستون C، Si، Ge، و... است. مقدار انرژی چسبندگی بلورهای فلزهای قلیایی، متوسط است. فلزهای عناصر واسطه (در ستونهای میانی) قویاً مقیدند. دماهای ذوب (جدول ۲) و مدولهای حجمی (جدول ۳) تقریباً به‌گونه‌ی انرژیهای چسبندگی تغییر می‌کنند.

جدول ۱. انرژیهای چسبندگی

انرژی لازم برای تشکیل انهای مجزای خشی، در حالت الکترونی پایه از جامدی در
 °K و در ۱atm.

Li 158. 1.63 37.7	Be 320. 3.32 76.5											B 561 5.81 134	C 711 7.37 170.	N 474. 4.92 113.4	O 251. 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46																												
Na 107. 1.113 25.67	Mg 145 1.51 34.7	←————— kJ/mol —————→ ←————— eV/atom —————→ ←————— kcal/mol —————→										Al 327 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85																												
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178. 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468. 4.85 111.8	V 512. 5.31 122.4	Cr 395 4.10 94.5	Mn 282 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424 4.39 101.3	Ni 428 4.44 102.4	Cu 336 3.49 80.4	Zn 130 1.35 31.04	Ga 271 2.81 64.8	Ge 372. 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68																												
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.57 174.5	Mo 658 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80																												
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782 8.10 186.9	W 859 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788 8.17 188.4	Ir 670 6.94 160.1	Pt 564 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At	Rn 19.5 0.202 4.66																												
Fr	Ra 160. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td>Ce 417. 4.32 99.7</td> <td>Pr 357. 3.70 85.3</td> <td>Nd 328. 3.40 78.5</td> <td>Pm</td> <td>Sm 206. 2.14 49.3</td> <td>Eu 179. 1.86 42.8</td> <td>Gd 400. 4.14 95.5</td> <td>Tb 391. 4.05 93.4</td> <td>Dy 294. 3.04 70.2</td> <td>Ho 302. 3.14 72.3</td> <td>Er 317. 3.29 75.8</td> <td>Tm 233. 2.42 55.8</td> <td>Yb 154. 1.60 37.1</td> <td>Lu 428. 4.43 102.2</td> </tr> <tr> <td>Th 598. 6.20 142.9</td> <td>Pa</td> <td>U 536 5.55 128.</td> <td>Np 456 4.73 109.</td> <td>Pu 347. 3.60 83.0</td> <td>Am 264. 2.73 63.</td> <td>Cm 385 3.99 92.1</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>															Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2	Th 598. 6.20 142.9	Pa	U 536 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385 3.99 92.1	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2																																
Th 598. 6.20 142.9	Pa	U 536 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385 3.99 92.1	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

جدول ۲. نقاط ذوب بر حسب K

Li 453.7	Be 1562											B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P 317 r 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn
Fr	Ra 973	Ac 1324	Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938	
			Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

جدول ۳. مدولهای حجمی و تراکم پذیریهای همدمای در دمای اتاق

با اقتباس از: K. Gschneidner, Jr., Solid State Physics 16, 275-426 (1964)

برخی از دادهها مربوطاند به ف. ب. یریک در کتاب

Handbook of physical constants, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966).
مقدارهای مورد نیاز را برای مقاصد پژوهشی باید از منابع اصلی بگیرد. مقدارهایی که در پرانتز آمدهاند، تخمینیاند. حروفی که در پرانتز آمدهاند به ریختهای بلوری مربوط می‌شوند. حروفی که در گوشه آمدهاند دما را به شرح زیر مشخص می‌کنند:

$$[a] = 77 \text{ K}; [b] = 77 \text{ K}; [c] = 1 \text{ K}; [d] = 4 \text{ K}; [e] = 81 \text{ K}.$$

مدول حجمی برحسب 10^{11} N/m^2 یا 10^{12} dyn/cm^2

تراکم پذیری برحسب $10^{-11} \text{ m}^3/\text{N}$ یا $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{dyn}$

H (at)																	He (at)
0.002																	0.00
500																	1168
Li	Be											B	C (at)	N (at)	O	F	Ne (at)
0.116	1.003											1.78	4.43	0.012			0.010
8.62	0.997											0.562	0.226	80			100
Na	Mg											Al	Si	P (at)	S (at)	Cl	Ar (at)
0.068	0.354											0.722	0.988	0.304	0.178		0.013
14.7	2.82											1.385	1.012	3.29	5.62		79
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga (at)	Ge	As	Se	Br	Kr (at)
0.032	0.152	0.435	1.051	1.619	1.901	0.596	1.683	1.914	1.86	1.37	0.598	0.569	0.772	0.394	0.091		0.018
31	6.58	2.30	0.951	0.618	0.526	1.68	0.594	0.522	0.538	0.73	1.67	1.76	1.29	2.54	11.0		56
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (at)	Sb	Te	I	Xe
0.031	0.116	0.366	0.833	1.702	2.725	(2.97)	3.208	2.704	1.808	1.007	0.467	0.411	1.11	0.383	0.230		
32	8.62	2.73	1.30	0.587	0.366	(0.34)	0.311	0.369	0.553	0.993	2.14	2.43	0.901	2.61	4.35		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg (at)	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.020	0.103	0.243	1.09	2.00	3.232	3.72	(4.18)	3.55	2.783	1.732	0.382	0.359	0.430	0.315	(0.26)		
50	9.97	4.12	0.92	0.50	0.309	0.269	(0.24)	0.282	0.359	0.577	2.50	2.79	2.33	3.17	(3.8)		
Fr	Ra	Ac	Ce (at)	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
(0.020)	(0.132)	(0.25)	0.239	0.306	0.327	(0.35)	0.294	0.147	0.383	0.399	0.384	0.397	0.411	0.397	0.133	0.411	
(50)	(7.6)	(4)	4.18	3.27	3.06	(2.85)	3.40	6.80	2.61	2.51	2.60	2.52	2.43	2.52	7.52	2.43	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			0.543	(0.76)	0.987	(0.68)	0.54										
			1.84	(1.3)	1.01	(1.5)	1.9										

بلورهای گازهای بی اثر

گازهای بی اثر ساده‌ترین بلورها را تشکیل می‌دهند. توزیع الکترونی در آنها شباهت زیادی به توزیع الکترونها در اتمهای آزاد دارد. ویژگیهایشان در صفر مطلق در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. این بلورها عایقهای شفاف‌اند، به‌طور ضعیفی مقیدند، و دمای ذوبشان پایین است. اتمها انرژی یونش بالایی دارند (جدول ۵ را ببینید). خارجی‌ترین پوسته الکترونی این اتمها کاملاً پراست، و توزیع بار الکترونی در اتم آزاد دارای تقارن کروی است. اتمهای گاز بی‌اثر، در بلور تا حد امکان نزدیک به یکدیگر انباشته می‌شوند^۱: ساختار این بلورها، جملگی، بجز He^3 و He^4 ، تنگ‌چین مکعبی (fcc) است (شکل ۲).

چه چیز اتمهای بلور گاز بی‌اثر را کنار هم نگه می‌دارد؟ توزیع الکترونی در بلور در مقایسه با توزیع الکترونی اطراف اتم آزاد، واپیچش قابل ملاحظه‌ای ندارد، زیرا انرژی چندانی برای واپیچاندن توزیع الکترونی اتم آزاد در دسترس نیست. انرژی چسبندگی اتم در این بلورها تنها یک درصد انرژی یونش الکترون اتمی یا کمتر از آن است. بخشی از واپیچش توزیع بار، برهم‌کنش وان‌دروالس را می‌دهد.

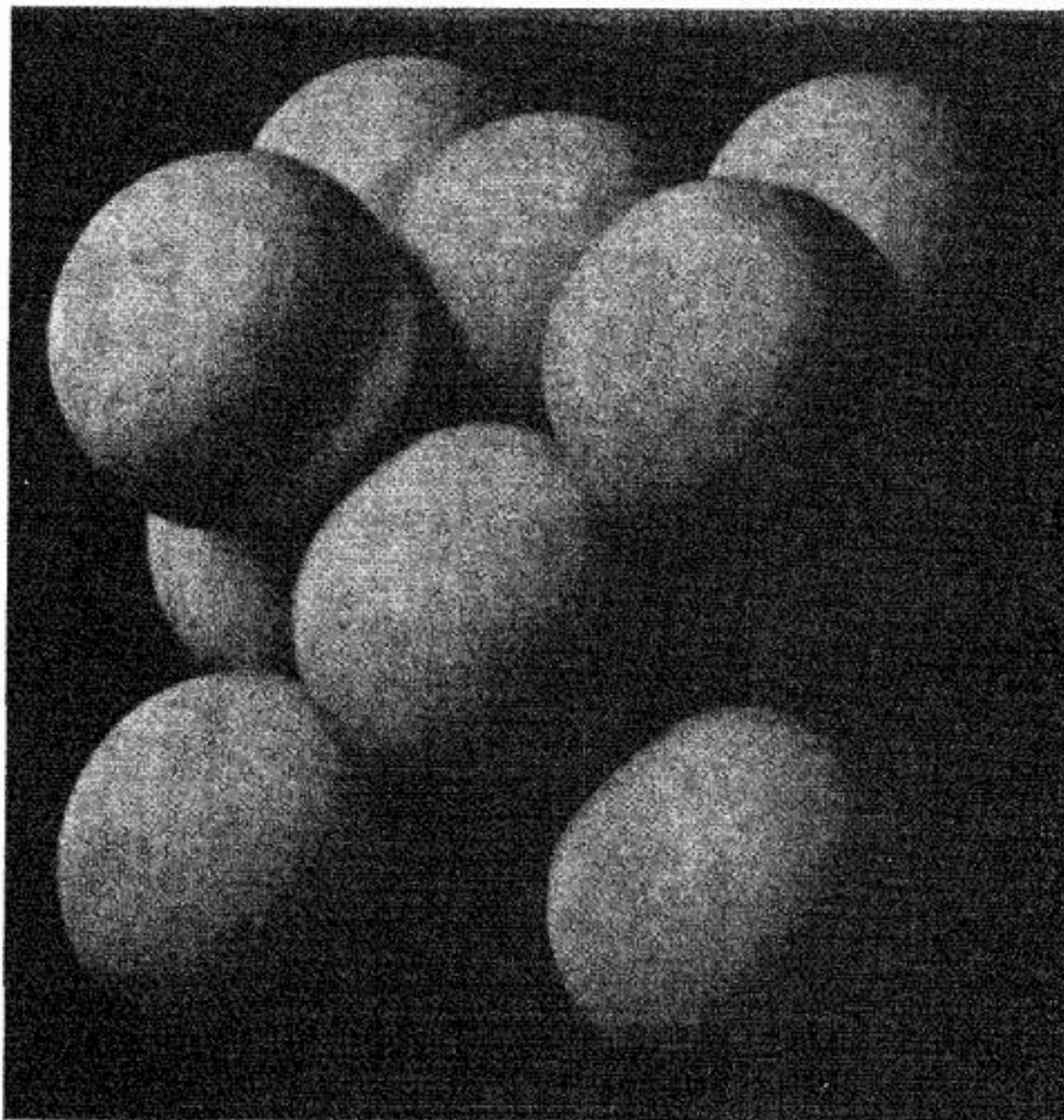
جدول ۴. ویژگیهای بلورهای گاز بی اثر
(برونیاپی شده به صفر کلوین و فشار صفر)

پارامترهای پتانسیل لِنارد جونز، معادله ۱۰		پتانسیل یونش اتم آزاد، eV	نقطه ذوب، K	انرژی چسبندگی تجربی	فاصله تا همسایه اول بر حسب		
ϵ بر حسب σ بر حسب \AA	10^{-16} erg			eV/atom	kJ/mol	\AA	
۲,۵۶	۱۴	۲۴,۵۸	0.95	کمتر از 0.01			He
۲,۷۴	۵۰	۲۱,۵۶	۲۴,۵۶	۰.۲	۱,۸۸	۳,۱۳	Ne
۳,۴۰	۱۶۷	۱۵,۷۶	۸۳,۸۱	۰.۸۰	۷,۷۴	۳,۷۶	Ar
۳,۶۵	۲۲۵	۱۴,۰۰	۱۱۵,۸	۰.۱۱۶	۱۱,۲	۴,۰۱	Kr
۳,۹۸	۳۲۰	۱۲,۱۳	۱۶۱,۴	۰.۱۷	۱۶,۰	۴,۳۵	Xe

جدول ۵. انرژیهای یونس

انرژی کل لازم برای جدا کردن دو الکترون اول با مجموع پتانسیلهای یونس اول و دوم برابر است.

H 13.595																	He 24.58 78.98																												
Li 5.39 81.01	Be 9.32 27.53													B 8.30 33.45	C 11.26 35.64	N 14.54 44.14	O 13.61 48.76	F 17.42 52.40	Ne 21.56 62.63																										
Na 5.14 52.43	Mg 7.64 22.67	<p>انرژی جدا کردن یک الکترون بر حسب eV</p> <p>انرژی جدا کردن دو الکترون بر حسب eV</p>												Al 5.98 24.80	Si 8.15 24.49	P 10.55 30.20	S 10.36 34.0	Cl 13.01 36.81	Ar 15.76 43.38																										
K 4.34 36.15	Ca 6.11 17.98	Sc 6.56 19.45	Ti 6.83 20.46	V 6.74 21.39	Cr 6.76 23.25	Mn 7.43 23.07	Fe 7.90 24.08	Co 7.86 24.91	Ni 7.63 25.78	Cu 7.72 27.93	Zn 9.39 27.35	Ga 6.00 26.51	Ge 7.88 23.81	As 9.81 30.0	Se 9.75 31.2	Br 11.84 33.4	Kr 14.00 38.56																												
Rb 4.18 31.7	Sr 5.69 16.72	Y 6.5 18.9	Zr 6.95 20.98	Nb 6.77 21.22	Mo 7.18 23.25	Tc 7.28 22.54	Ru 7.36 24.12	Rh 7.46 25.53	Pd 8.33 27.75	Ag 7.57 29.05	Cd 8.99 25.89	In 5.78 24.64	Sn 7.34 21.97	Sb 8.64 25.1	Te 9.01 27.6	I 10.45 29.54	Xe 12.13 33.3																												
Cs 3.89 29.0	Ba 5.21 15.21	La 5.61 17.04	Hf 7 22	Ta 7.88 24.1	W 7.98 25.7	Re 7.87 24.5	Os 8.7 26	Ir 9	Pt 8.96 27.52	Au 9.22 29.7	Hg 10.43 29.18	Tl 6.11 26.53	Pb 7.41 22.44	Bi 7.29 23.97	Po 8.43	At	Rn 10.74																												
Fr 5.28 15.42	Ra 6.9 19.0	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce 6.91</td> <td>Pr 5.76</td> <td>Nd 6.31</td> <td>Pm</td> <td>Sm 5.6</td> <td>Eu 5.67</td> <td>Gd 6.16</td> <td>Tb 6.74</td> <td>Dy 6.82</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb 6.2</td> <td>Lu 5.0</td> </tr> <tr> <td>Th 4</td> <td>Pa</td> <td>U 4</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>															Ce 6.91	Pr 5.76	Nd 6.31	Pm	Sm 5.6	Eu 5.67	Gd 6.16	Tb 6.74	Dy 6.82	Ho	Er	Tm	Yb 6.2	Lu 5.0	Th 4	Pa	U 4	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce 6.91	Pr 5.76	Nd 6.31	Pm	Sm 5.6	Eu 5.67	Gd 6.16	Tb 6.74	Dy 6.82	Ho	Er	Tm	Yb 6.2	Lu 5.0																																
Th 4	Pa	U 4	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

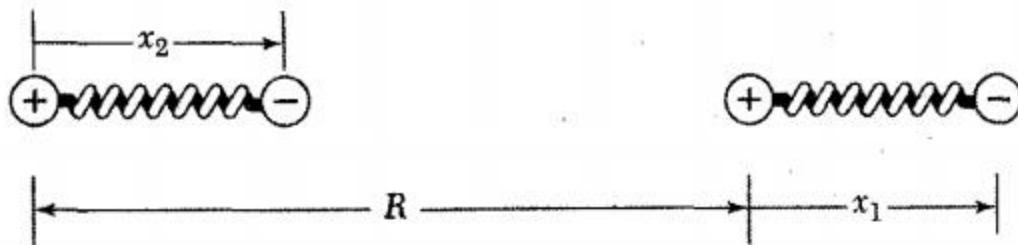


شکل ۲. ساختار بلوری تنگ‌چین مکعبی (fcc) گازهای بی‌اثر Ne، Ar، Kr، و Xe. پارامترهای شبکه یاخته‌های مکعبی در ۴K به ترتیب، برابرند با ۴۶٫۴، ۳۱٫۵، ۶۴٫۵، و ۱۳٫۶ آنگستروم.

برهمکنش واندروالس – لندن

دو اتم یکسان گاز بی اثر را به فاصله R از یکدیگر در نظر بگیرید. R را در مقایسه با شعاع این اتمها بزرگ بگیرید. چه برهمکنشهایی بین این دو اتم خنثی وجود دارد؟ اگر توزیع بار اتمها صلب بود، برهمکنش بین آنها صفر می شد، زیرا در خارج اتم خنثی، پتانسیل الکتروستاتیکی توزیع کروی بار الکترونی با پتانسیل الکتروستاتیکی بار هسته حذف می شود. در نتیجه اتمهای گاز بی اثر نمی توانستند هیچ چسبندگی از خود نشان دهند، و نمی توانستند چگالیده شوند. ولی اتمها در یکدیگر گشتاور دو قطبی القا می کنند، و گشتاورهای القا شده بین اتمها برهمکنش جاذب به وجود می آورند.

به عنوان مدل، دو نوسانگر هماهنگ خطی یکسان ۱ و ۲ را به فاصله R از یکدیگر در نظر می گیریم. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، هر نوسانگر بارهای $\pm e$ را که، به ترتیب، به فاصله x_1 و x_2 از یکدیگر قرار دارند، در بر دارد. ذرات در امتداد محور x نوسان می کنند. p_1 و



شکل ۳. مختصات دو نوسانگر.

p_2 تکانه‌ها را مشخص می‌کنند. ثابت نیرو C است. هامیلتونی دستگاه بدون اختلال عبارت است از

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 \quad (1)$$

فرض می‌شود هر یک از نوسانگرهای جفت‌نشده دارای بسامد ω_0 مربوط به قویترین خط جذب اپتیکی اتم باشد. بنابراین $C = m\omega_0^2$.

فرض کنید \mathcal{H}_1 انرژی برهم‌کنش کولنی دو نوسانگر باشد. نمایش هندسی در شکل داده شده است. مختصه بین هسته‌ای R است. در این صورت داریم

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (2)$$

(CGS)

رابطه (۲) را با تقریب $|x_1|, |x_2| \ll R$ بسط می‌دهیم و در پایینترین مرتبه به دست می‌آوریم:

$$\mathcal{H}_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3)$$

با استفاده از تقریب (۳) برای \mathcal{H}_1 ، هامیلتونی کل را می‌توان با تبدیل مد بهنجار زیر قطری کرد:

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2); \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (4)$$

یا، با محاسبه x_1, x_2

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (5)$$

شاخصهای پایین s و a ، به ترتیب، مدهای متقارن و پادمتقارن حرکت را مشخص می‌کنند. علاوه بر آن، تکانه‌های p_s و p_a وابسته به این دو مد را داریم:

$$p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a); \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (6)$$

هامیلتونی کل $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ ، پس از تبدیلهای (۵) و (۶) به صورت زیر درمی آید

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (7)$$

با واریسی رابطه (۷) درمی یابیم که دو بسامد نوسانگرهای جفت شده برابرند با

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} = \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (8)$$

که در آن ω_0 برابر $(C/m)^{1/2}$ است. در معادله (۸) ریشه دوم را بسط داده ایم.

انرژی نقطه صفر دستگاه برابر $1/2 \hbar (\omega_s + \omega_a)$ است؛ این مجموع، به دلیل برهم کنش، از مقدار جفت نشده $2 \times \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ به اندازه

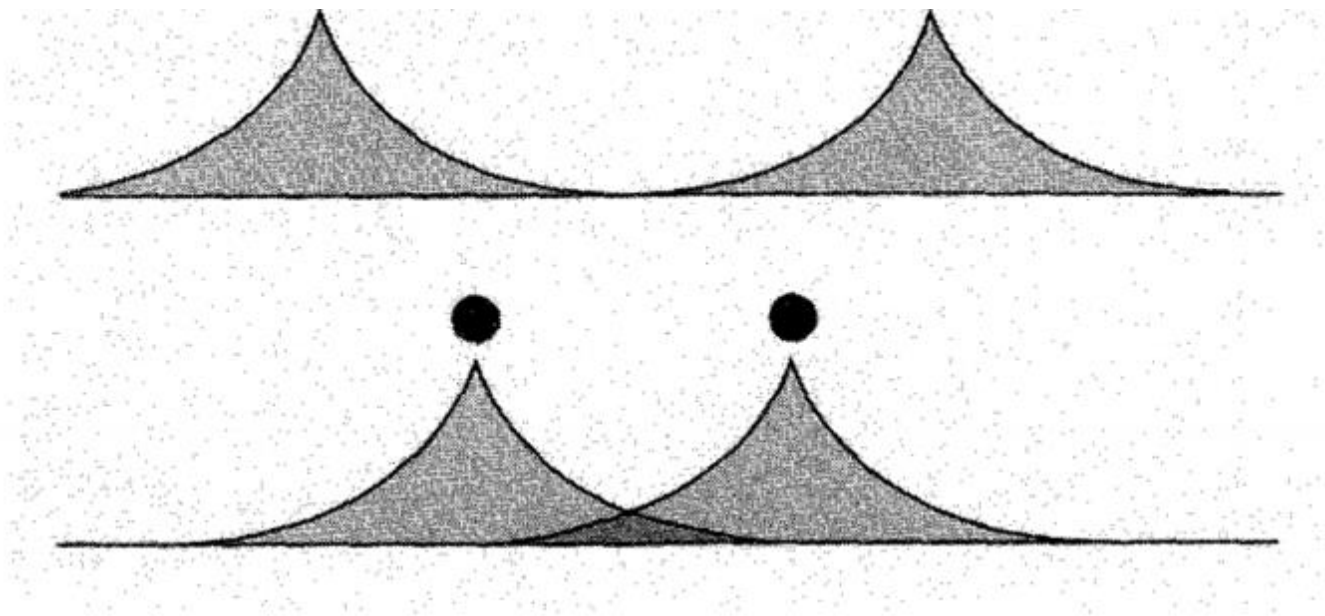
$$\Delta U = \frac{1}{2} \hbar (\Delta \omega_s + \Delta \omega_a) = -\hbar \omega_0 \times \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad \downarrow \quad (9)$$

کمر شده است. این برهم کنش جاذب با عکس توان ششم فاصله دو نوسانگر تغییر می کند.

این برهم‌کنش، برهم‌کنش وان‌دروالس نام دارد، که به برهم‌کنش لندن، یا برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی القایی نیز مشهور است. این برهم‌کنش، برهم‌کنش جاذب اصلی در بلورهای گازهای بی‌اثر و نیز در بلورهای بسیاری از مولکولهای آلی است. این برهم‌کنش یک اثر کوانتومی است، به این معنا که اگر $\hbar \rightarrow 0$ ، آنگاه $\Delta U \rightarrow 0$. به این ترتیب، انرژی نقطهٔ صفر دستگاه در اثر جفت‌شدگی دوقطبی-دوقطبی معادلهٔ (۳) کاهش می‌یابد. موجودیت برهم‌کنش وان‌دروالس به همپوشانی چگالیه‌های بار دو اتم وابسته نیست.

برهمکنش دفعی

هنگامی که دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند، توزیعهای بارشان به تدریج همپوشی می‌کنند (شکل ۴)، در نتیجه انرژی الکتروستاتیکی دستگاه تغییر می‌کند. در فاصله‌های به اندازه کافی نزدیک، انرژی همپوشانی، عمدتاً به دلیل اصل طرد پاولی، دفعی است. گزاره بنیادی این اصل آن است که اعداد کوانتومی دو الکترون نمی‌توانند جملگی یکسان باشند. وقتی توزیعهای بار دو اتم همپوشی کنند، الکترونهای اتم B به اشغال بخشی از حالت‌های اتم A تمایل دارند که پیش از آن الکترونهای خود اتم A اشغال کرده‌اند و برعکس. اصل طرد پاولی از اشغال چندگانه جلوگیری می‌کند، و توزیعهای الکترونی اتم‌های با پوسته‌های بسته تنها در صورتی می‌توانند همپوشانی کنند که با ارتقای بخشی از الکترون‌ها به حالت‌های اشغال نشده با انرژی



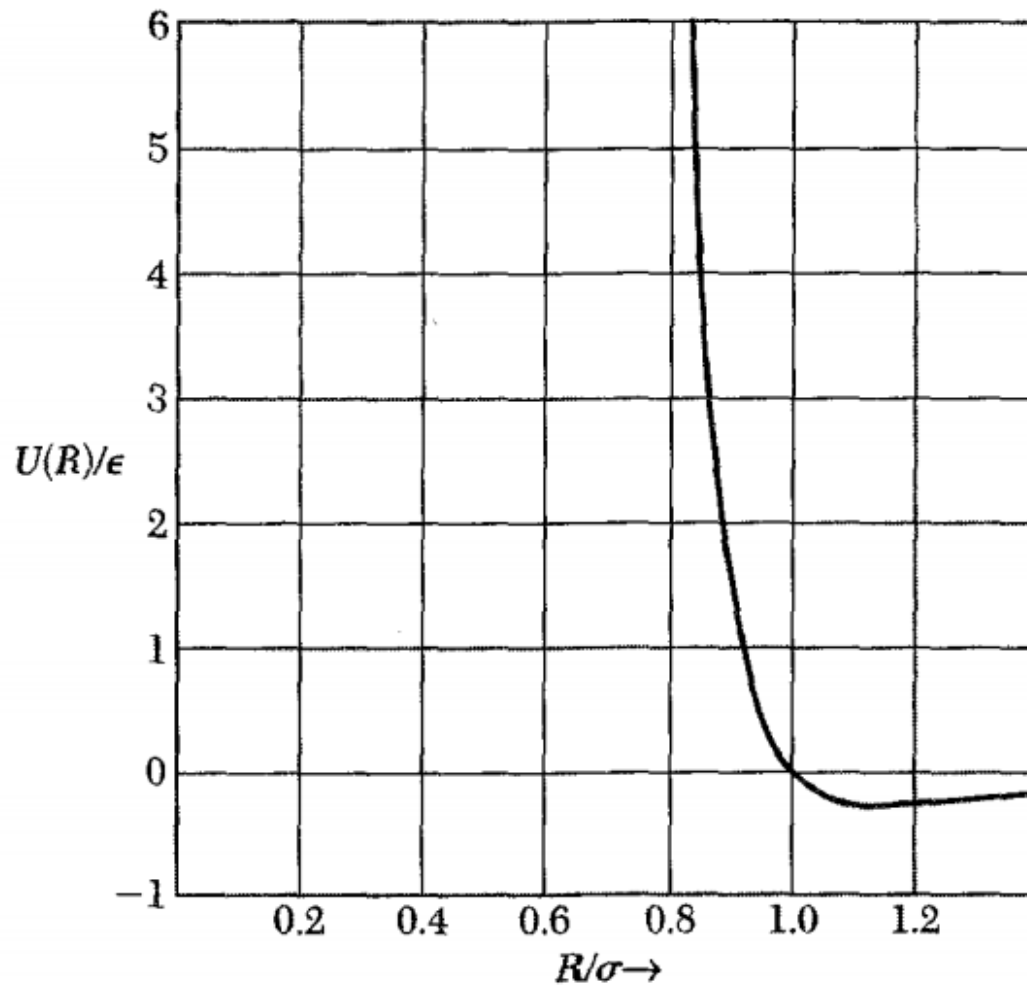
شکل ۴. با نزدیک شدن آنها به یکدیگر، توزیعهای بار الکترونی همپوشانی می‌کنند. دایره‌های توپر هسته‌ها را نمایش می‌دهند.

بالای آنها همراه باشند. بنابراین همپوشانی الکترونی، انرژی کل دستگاه را افزایش می‌دهد و یک سهم دفعی در برهم‌کنش ایجاد می‌کند.

در اینجا کوشش نمی‌کنیم برهم‌کنش دفعی^۱ را با استفاده از اصول اولیه محاسبه کنیم. داده‌های تجربی مربوط به گازهای بی‌اثر را می‌توان با ترکیبی از یک پتانسیل دفعی تجربی به شکل B/R^{12} ، که در آن B ثابت مثبت است، و یک پتانسیل جاذب بلندبرد به شکل رابطه (۹) برازش داد. ثابتهای A و B پارامترهای تجربی‌اند که به کمک اندازه‌گیریهای مستقلى که در فاز گازی صورت می‌گیرد، تعیین می‌شوند؛ داده‌های به‌کاربرده شده شامل ضرایب ویریال و چسبندگی‌اند. متداول است انرژی پتانسیل کل دو اتم به فاصله R را به صورت زیر بنویسند

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (10)$$

که در آن ϵ و σ پارامترهای جدیدند، با $4\epsilon\sigma^6 = A$ و $4\epsilon\sigma^{12} = B$. پتانسیل رابطه (۱۰) به نام پتانسیل لِنارد-جونز مشهور است (شکل ۶). نیروی بین دو اتم با $-dU/dR$ داده می‌شود. مقدارهای ϵ و σ را، که در جدول ۴ داده شده‌اند، می‌توان از داده‌های فاز گازی به دست آورد. در نتیجه محاسبه ویژگیهای جامد حاوی هیچ پارامتر قابل حذفی نیست.



شکل ۶. شکل پتانسیل لِنارد-جونز، معادلهٔ (10) ، که برهم‌کنش دو اتم گاز بی‌اثر را بیان می‌کند. کمینه در $R/\sigma = 2^{1/6} \cong 1.12$ رخ می‌دهد. به تندی منحنی در داخل کمینه، و تختی آن در خارج توجه کنید. مقدار U در کمینه برابر $-\epsilon$ است و در $R = \sigma$ داریم $U = 0$.

سؤال: موارد ادعا شده در این جدول را اثبات کنید