www.arsanjan.blogfa.com

ضرایب α_i، β_i، ... را باید طوری انتخاب کرد که $\psi_n^{(1)}$ در ۲۱_۱۶ در معادلهٔ شرودینگر ۱۶_۳، تا مرتبهٔ اول λ به‌دست می‌آوریم

$$H_0 \sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i \phi_k^{(i)} + H_1 \sum_i \alpha_i \phi_n^{(i)} = E_n^{(1)} \sum_i \alpha_i \phi_n^{(i)} + E_n^0 \sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i \phi_k^{(i)} \qquad (۲۲_۱۶)$$

از ضرب نرده‌ای $\phi_n^{(j)}$ در رابطهٔ بالا، به معادلهٔ جابه‌جایی مرتبهٔ اول می‌رسیم:

$$\sum_i \alpha_i \langle \phi_n^{(j)} | \lambda H_1 | \phi_n^{(i)} \rangle = \lambda E_n^{(1)} \alpha_j \qquad (۲۳_۱۶)$$

این یک مسئلهٔ ویژه‌مقداری با بعد متناهی است. برای مثال، اگر واگنی دوگانه باشد، با استفاده از نمادنگاری

$$\langle \phi_n^{(j)} | H_1 | \phi_n^{(i)} \rangle = h_{ji} \qquad (۲۴_۱۶)$$

معادلهٔ ۱۶_۲۳ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\begin{aligned} h_{11}\alpha_1 + h_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)} \alpha_1 \\ h_{21}\alpha_1 + h_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)} \alpha_2 \end{aligned} \qquad (۲۵_۱۶)$$

ویژه‌مقدارها و α_iها را می‌توان، با اضافه کردن شرط

$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1 \qquad (۲۶_۱۶)$$

از معادلهٔ ۱۶_۲۳ به‌دست آورد. ضرایب β_i را تعیین نمی‌کنیم، زیرا از نظریهٔ اختلال واگن تنها برای ویژه‌مقدارهای انرژی مرتبهٔ اول در کاربردهای آینده استفاده خواهیم کرد. اگر به‌ازای $i \neq j$ داشته باشیم $h_{ij} = 0$، یعنی اگر ماتریس h_{ij} قطری باشد، آنگاه جابه‌جاییهای مرتبهٔ اول همان عناصر قطری این ماتریس خواهند بود. این ماتریس وقتی قطری است که اختلال H_1 با عملگری که ویژه‌مقدارهای آن با نشانهای "i" مشخص می‌شوند جابه‌جا شود. به‌عنوان مثال، در اتم هیدروژن ویژه‌مقدارهای L_z واگن هستند، یعنی تمام مقادیر m انرژی یکسانی دارند. اگر داشته باشیم

$$[H_1, L_z] = 0 \qquad (۲۷_۱۶)$$

و $\phi_n^{(i)}$ها را ویژه‌تابعهای L_z بگیرید. آنگاه با قرار دادن H_1 به جای H در برهان اثبات، می‌نویسیم

www.arsanjan.blogfa.com

$$L_z\phi_n^{(i)} = hm^{(i)}\phi_n^{(i)} \qquad (۲۸_۱۶)$$

$$\begin{aligned}\langle\phi_n^{(j)}|[H_1, L_z]|\phi_n^{(i)}\rangle &= \langle\phi_n^{(j)}|H_1 J_z - L_z H_1|\phi_n^{(i)}\rangle \\ &= h(m^{(i)} - m^{(j)})h_{ji} \\ &= 0\end{aligned} \qquad (۲۹_۱۶)$$

یعنی ۱۶ـ۲۷ ایجاب می‌کند که

$$h_{ji} = 0 \qquad \text{به‌ازای } m^{(i)} \neq m^{(j)} \qquad (۳۰_۱۶)$$

بعضی از این ویژگیها را در مثال زیر و بعضی را بعداً در بحث اتم هیدروژن واقعی خواهیم دید.

اثر اشتارک

به‌عنوان مثالی از کاربرد نظریهٔ اختلال در یک مسئلهٔ واقعی، تأثیر میدان الکتریکی خارجی بر ترازهای انرژی اتمهای هیدروژنگونه را بررسی می‌کنیم. این پدیده را اثر اشتارک می‌نامند. هامیلتونی نامختل عبارت است از

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \qquad (۳۱_۱۶)$$

که ویژه‌تابعهای آن‌را با $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ نشان می‌دهیم. پتانسیل اختلالی در اینجا به‌صورت زیر است

$$\lambda H_1 = e\,\mathscr{E}\cdot\mathbf{r} = e\,\mathscr{E}z \qquad (۳۲_۱۶)$$

که در آن $\mathscr{E}$ میدان الکتریکی است. کمیت $e\mathscr{E}$ همان نقش پارامتر λ را دارد. جابه‌جایی انرژی حالت پایه، که ناواگن است، با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E_{100}^{(1)} = e\,\mathscr{E}\langle\phi_{100}|z|\phi_{100}\rangle = e\,\mathscr{E}\int d^3r|\phi_{100}(r)|^2 z \qquad (۳۳_۱۶)$$

این انتگرال صفر می‌شود، زیرا مجذور تابع‌موج تحت پاریته همیشه یک تابع زوج است، و پتانسیل اختلالی تحت انعکاس در اینجا یک تابع فرد است. بنابراین، برای حالت پایه هیچ جابه‌جایی انرژیی وجود ندارد که نسبت به میدان الکتریکی $\mathscr{E}$ خطی باشد. به لحاظ کلاسیک، انرژی دستگاهی که

www.arsanjan.blogfa.com

گشتاور دوقطبی الکتریکی آن $\mathbf{d}$ است به‌اندازهٔ $-\mathbf{d}\cdot\mathscr{E}$ جابه‌جا می‌شود. بدین‌ترتیب، ۱۶ـ۳۳ نشان می‌دهد که اتم در حالت پایه گشتاور دوقطبی دائمی ندارد. هرگاه هامیلتونی نامختل تحت انعکاس ناوردا باشد می‌توان از استدلال پاریته استفاده کرد، و می‌توان نتیجهٔ بالا را به این حکم تعمیم داد که دستگاهها در حالتهای ناواگن نمی‌توانند گشتاور دوقطبی دائمی داشته باشند. این حکم ناواگنی مهم است: تنها در این وضعیت است که حالتها ویژه‌حالتهای عملگر پاریته نیز هستند، و $|\phi(\mathbf{r})|^2$ زوج است و مقدار انتظاری z صفر می‌شود.

بسیاری از مولکولها گشتاور دوقطبی دائمی ندارند، و غالباً گفته می‌شود که این به دلیل واگن بودن حالتهای پایه است. مقدار انتظاری z در حالتی مانند $\alpha\psi_+ + \beta\psi_-$، که در آن شاخصهای پایین نشاندهندهٔ پاریته هستند، مسلماً صفر نیست، و اگر دو حالت ψ_+ و ψ_- انرژی یکسانی داشته باشند حالت مزبور با حالت وارون فضایی آن $\alpha\psi_+ - \beta\psi_-$ واگن خواهد بود. این توضیح کاملاً درست نیست، به این دلیل که حالتهای پایین هیچگاه کاملاً واگن نیستند. به‌عنوان مثال، مولکولی مانند آمونیم، NH_4، را در نظر بگیرید. ساختار این مولکول یک چهاروجهی است که در آن سه هستهٔ H یک مثلث متساوی‌الاضلاع تشکیل می‌دهند. N می‌تواند (بسته به شرط کمینه بودن انرژی) "بالا" یا "پایین" این مثلث باشد. ترکیبهای خطی زوج و فرد این دو حالت دارای انرژی کاملاً یکسانی نیستند، اگرچه اختلاف انرژی بسیار کوچک ($\sim 10^{-4}\,\mathrm{eV}$) است، و علت آن سد بزرگی است که بین موقعیتهای "بالا" و "پایین" وجود دارد. بنابراین، به بیان دقیق، حالت پایه ناواگن است. اما اگر $\mathscr{E}$، که در آن

$$d = e\int \psi^*_{\text{بالا}}\, z\psi_{\text{بالا}} = -e\int \psi_{\text{پایین}}\, z\psi_{\text{پایین}} \qquad (۱۶\text{ـ}۳۴)$$

بسیار بزرگتر از این اختلاف کوچک باشد آنگاه جابه‌جایی انرژی برحسب میدان الکتریکی خطی خواهد بود، و مولکول به‌گونه‌ای رفتار می‌کند که انگار گشتاور دوقطبی الکتریکی دارد.

اکنون جملهٔ مرتبهٔ دوم را بررسی می‌کنیم، که عبارت است از

$$E_{100} = e^2\mathscr{E}^2\left\{\sum_{nlm}\frac{|\langle\phi_{nlm}|z|\phi_{100}\rangle|^2}{E_1 - E_n} + \sum_k \frac{|\langle\phi_k|z|\phi_{100}\rangle|^2}{E_1 - \hbar^2k^2/2m}\right\} \qquad (۱۶\text{ـ}۳۵)$$

دلیل وجود جملهٔ دوم این است که در ۱۶ـ۱۶ باید روی مجموعهٔ کاملی از ویژه‌حالتهای H_0 جمع بزنیم. برای اتمها، این مجموعه شامل حالتهای مقید ϕ_{nlm} و همچنین حالتهای پیوستاری است که در آنها انرژی الکترون مثبت است. حالتهای پیوستار را با $\mathbf{k}$ نشانگذاری می‌کنیم، که در اینجا k با $E = \hbar^2k^2/2m$ به انرژی جنبشی مثبت مربوط می‌شود. محاسبهٔ مستقیم این جمع بسیار مشکل است، زیرا متضمن انتگرال روی k است که در جوابهای پیوستاری نسبتاً پیچیدهٔ مسئلهٔ کولن ظاهر می‌شود (این انتگرال را می‌توان با یک فن، که در اینجا بیان نمی‌کنیم، محاسبه کرد).

www.arsanjan.blogfa.com

اما کاری که در اینجا می‌توان انجام داد با یافتن یک کران بالا برای آن براورد کرد. رابطهٔ ۱۶ـ۳۵ را به‌صورت نمادین‌تر زیر می‌نویسیم

$$E_{۱۰۰} = e^{۲}\mathscr{E}^{۲}\sum_{E}\frac{\langle\phi_{۱۰۰}|z|\phi_E\rangle\langle\phi_E|z|\phi_{۱۰۰}\rangle}{E_{۱}-E} \qquad (۳۶_۱۶)$$

که در آن مجموعهٔ کامل را اکنون با ϕ_E نشان داده‌ایم. چون $E_{۱}$ انرژی حالت پایه است، و تمام انرژیها از آن بیشتر هستند، داریم

$$\frac{۱}{E_{۱}-E} \leq \frac{۱}{E_{۱}-E_{۲}} \qquad (۳۷_۱۶)$$

در نتیجه

$$E_{۱۰۰} \leq \frac{e^{۲}\mathscr{E}^{۲}}{E_{۱}-E_{۲}}\sum_{E}\langle\phi_{۱۰۰}|z|\phi_E\rangle\langle\phi_E|z|\phi_{۱۰۰}\rangle \qquad (۳۸_۱۶)$$

با توجه به اینکه برای یک مجموعهٔ کامل

$$\sum_{E}|\phi_E\rangle\langle\phi_E| = ۱ \qquad (۳۹_۱۶)$$

به‌دست می‌آوریم

$$E_{۱۰۰} < \frac{e^{۲}\varepsilon^{۲}}{E_{۱}-E_{۲}}\langle\phi_{۱۰۰}|z^{۲}|\phi_{۱۰۰}\rangle \qquad (۴۰_۱۶)$$

که می‌توان آن‌را به‌سادگی محاسبه کرد. چون حالت پایه تقارن کروی دارد، می‌توان نوشت

$$\begin{aligned}\langle\phi_{۱۰۰}|z^{۲}|\phi_{۱۰۰}\rangle &= \langle\phi_{۱۰۰}|y^{۲}|\phi_{۱۰۰}\rangle = \langle\phi_{۱۰۰}|x^{۲}|\phi_{۱۰۰}\rangle \\ &= \frac{۱}{۳}\langle\phi_{۱۰۰}|r^{۲}|\phi_{۱۰۰}\rangle = a_{۰}^{۲}\end{aligned} \qquad (۴۱_۱۶)$$

که در آن در آخرین مرحله از ۱۲ـ۳۶ استفاده کرده‌ایم. بنابراین

$$E_{۱۰۰} < \frac{۸e^{۲}\mathscr{E}^{۲}a_{۰}^{۲}}{۳mc^{۲}\alpha^{۲}} = \frac{۸}{۳}\mathscr{E}^{۲}a_{۰}^{۳} \qquad (۴۲_۱۶)$$

www.arsanjan.blogfa.com

توجه کنید که $\int d^۳r\mathscr{E}^۲$ انرژی ... می‌کند که نتیجه باید به‌صورت $\times \mathscr{E}^۲a_۰^۳$ ثابت باشد، زیرا $a_۰$ تنها طول موجود در مسئله است. محاسبهٔ دقیق مرتبهٔ دوم مقدار ۲٫۲۵ را برای ضریب $\mathscr{E}^۲a_۰^۳$ به‌دست می‌دهد. برای اتمهای هیدروژنگونه باید $a_۰/Z$ را به‌جای $a_۰$ قرار دهیم.

اگر از این جابه‌جایی انرژی نسبت به میدان الکتریکی مشتق بگیریم رابطه‌ای برای گشتاور دوقطبی به‌دست می‌آوریم

$$d = -\frac{\partial E_{۱۰۰}}{\partial \mathscr{E}} = -\frac{۹}{۲}\mathscr{E}a_۰^۳ \qquad (۴۳\text{ـ}۱۶)$$

گشتاور دوقطبی با میدان الکتریکی $\mathscr{E}$ متناسب است، یعنی گشتاور دوقطبی القا شده است. قطبش‌پذیری که با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$P = \frac{d}{\mathscr{E}} \qquad (۴۴\text{ـ}۱۶)$$

برابر است با $P = ۴٫۵a_۰^۳$.

به‌عنوان مثالی از کاربرد نظریهٔ اختلال واگن، اثر اشتارک مرتبهٔ اول (خطی نسبت به $\mathscr{E}$) را برای حالتهای $n = ۲$ در اتم هیدروژن محاسبه می‌کنیم. این حالتها عبارت‌اند از

$$\begin{aligned}
\phi_{۲۰۰} &= (۲a_۰)^{-۳/۲}۲\left(۱ - \frac{r}{۲a_۰}\right)e^{-r/۲a_۰}Y_{۰۰}\\
\phi_{۲۱۱} &= (۲a_۰)^{-۳/۲}۳^{-۱/۲}\left(\frac{r}{a_۰}\right)e^{-r/۲a_۰}Y_{۱۱}\\
\phi_{۲۱۰} &= (۲a_۰)^{-۳/۲}۳^{-۱/۲}\left(\frac{r}{a_۰}\right)e^{-r/۲a_۰}Y_{۱۰}\\
\phi_{۲,۱,-۱} &= (۲a_۰)^{-۳/۲}۳^{-۱/۲}\left(\frac{r}{a_۰}\right)e^{-r/۲a_۰}Y_{۱,-۱}
\end{aligned} \qquad (۴۵\text{ـ}۱۶)$$

حالت $l = ۰$ پاریتهٔ زوج و حالت $l = ۱$ پاریتهٔ فرد دارد. می‌خواهیم معادله‌ای مانند ۱۶ـ۲۳ را حل کنیم، و ظاهراً با چهار معادله سروکار داریم. اما اگر توجه کنیم که اولاً پتانسیل اختلالی (یعنی z) با L_z جابه‌جا می‌شود و در نتیجه تنها حالتهایی را به هم مربوط می‌کند که دارای مقدار یکسان m هستند، و ثانیاً ملاحظات پاریته باعث می‌شود تنها جمله‌هایی را در نظر بگیریم که در آنها پتانسیل اختلالی حالت $l = ۱$ را به $l = ۰$ مربوط می‌کند، یعنی

$$\langle \phi_{۲,۱,\pm۱}|z|\phi_{۲,۱,\pm۱}\rangle = ۰ \qquad (۴۶\text{ـ}۱۶)$$

www.arsanjan.blogfa.com

آنگاه می‌بینیم که در ۱۶ـ۳۳ واقع، معادله عبارت است از

$$e\mathscr{E}\begin{pmatrix}\langle\phi_{200}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle\\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{210}|z|\phi_{210}\rangle\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix}=E^{(1)}\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix} \qquad (۴۷_۱۶)$$

عناصر قطری به‌علت پاریته صفر هستند، و عناصر غیرقطری با هم برابرند، زیرا همیوغ مختلط یکدیگر هستند و هر یک از آنها را می‌توان حقیقی گرفت. داریم

$$\begin{aligned}\langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle &= \int_0^\infty r^2 dr(2a_0)^{-3}e^{-r/a_0}\frac{2r}{\sqrt{3}a_0}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)r\\ &\quad\cdot\int d\Omega Y_{00}^*(\sqrt{4\pi/3}\,Y_{10})Y_{10}\\ &= -3a_0\end{aligned} \qquad (۴۸_۱۶)$$

و در نتیجه ۱۶ـ۴۷ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\begin{pmatrix}-E^{(1)} & -3e\mathscr{E}a_0\\ -3e\mathscr{E}a_0 & -E^{(1)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix}=0 \qquad (۴۹_۱۶)$$

ویژه‌مقدارهای این ماتریس عبارت‌اند از

$$E^{(1)}=\pm 3e\mathscr{E}a_0 \qquad (۵۰_۱۶)$$

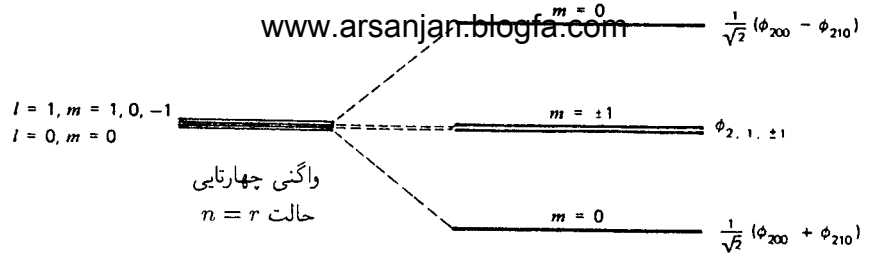
و ویژه‌حالتهای بهنجارشدهٔ مربوط به صورت زیر هستند

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\end{pmatrix} \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -1\end{pmatrix}$$

بدین‌ترتیب، در اثر اشتارک خطی برای حالتهای $n=2$ ترازهای واگن مطابق شکل ۱۶ـ۱ شکافته می‌شوند.

نقش شکافتگی شکل ۱۶ـ۱ را می‌توان به‌صورت کیفی درک کرد. توزیع بار الکترون برای $\phi_{2,1,\pm1}$ با $e|\phi_{2,1,\pm1}|^2$ داده می‌شود و وابستگی زاویه‌ای به‌صورت $\sin^2\theta$ است. بنابراین، بار به‌صورت پره‌هایی در صفحهٔ xy توزیع شده است که حول محور z تقارن استوانه‌ای دارند. گشتاور دوقطبی وجود ندارد، زیرا بار مثبت در مبدأ است، و در نتیجه جملهٔ $\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}$ صفر می‌شود. از طرف

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۶ـ۱ نقش شکافتگی اشتارک برای اتم هیدروژن در حالت $n = ۲$. اختلال تا اندازه‌ای واگنی چهارتایی را از میان می‌برد. حالتهای $m = \pm ۱$ واگن باقی می‌مانند و در اثر اشتارک جابه‌جا نمی‌شوند.

دیگر، ترکیبهای خطی $\phi_{۲۰۰} \pm \phi_{۲۱۰}$ توزیعهای باری به‌صورت $A + B\ \cos^۲\theta + C\ \cos\theta$ به‌وجود می‌آورند. جمله‌ای که علامت به‌اضافه دارد توزیع بار الکترون را در جهت مثبت z منتقل می‌کند، و در نتیجه گشتاور دوقطبی در جهت مثبت z، موازی با میدان E ، است. بنابراین، $-\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}$ منفی است، و انرژی کم می‌شود. جمله‌ای که علامت منها دارد باعث افزایش انرژی می‌شود، و این با نتیجهٔ محاسبه سازگار است.

نتیجهٔ محاسبات بالا را می‌توان به‌صورت کلی زیر خلاصه کرد.

(الف) در حضور میدان الکتریکی، حالتها دیگر ویژه‌حالتهای $\mathbf{L}^۲$ نیستند. به‌عنوان مثال، برای مورد بالا دیدیم حالتهایی که اختلال را قطری می‌کنند مخلوطهایی مساوی از $l = ۰$ و $l = ۱$ هستند، اگرچه هنوز ویژه‌حالتهای L_z هستند. علت آن است که اختلال هامیلتونی را تغییر می‌دهد، و در نتیجه دیگر با $\mathbf{L}^۲$ جابه‌جا نمی‌شود. این را می‌توان به تفصیل بررسی کرد، اما در واقع آشکار است که میدان خارجی راستای متمایزی را مشخص می‌کند، و از این‌رو دستگاه فیزیکی تحت چرخشهای اختیاری دیگر ناوردا نیست، اما هنوز هم تحت چرخش حول محور متمایز، در اینجا z، ناوردا است؛ بنابراین، L_z باز هم ثابت خوبی برای حرکت است.

(ب) عموماً، هرگاه اختلالی وجود داشته باشد که کمیتی را (به عنوان مثال، در اینجا $\mathbf{L}^۲$ را) پایسته نگه ندارد آنگاه حالتهایی که هامیلتونی جدید را در هر تقریبی "قطری می‌کنند" برهم‌نهش‌هایی از حالتهایی با مقادیر مختلف اعداد کوانتومی هستند که قبلاً پایسته بودند، و در نتیجه ترازهای واگن شکافته می‌شوند.

(ج) نظریهٔ اختلال واگن را می‌توان به زبان ماتریسی به‌صورت زیر خلاصه کرد. اگر $H_۰$ قطری باشد اما $H_۱$ نباشد، آنگاه از آنجا که $H_۰$ و $H_۱$ جابه‌جا نمی‌شوند نمی‌توان $H_۱$ را به‌خودی خود، بدون "غیرقطری کردن" $H_۰$، قطری کرد. باید با تمام هامیلتونی

$$H = H_۰ + H_۱$$

کار کنیم. اگر با زیرمجموعهٔ حالتهای واگن، که ویژه‌حالتهای $H_۰$ با ویژه‌مقدار یکسان هستند، کار

www.arsanjan.blogfa.com

کنیم آنگاه تا آنجا که به این قطری است بلکه با ماتریس واحد متناسب است. چون H_1 (و هر چیز دیگر) با ماتریس واحد جابه‌جا می‌شود، می‌توان H_1 را به‌خودی خود، بدون تأثیر بر H_0، قطری کرد.

اتمهای هیدروژنگونه‌ای که در اینجا در نظر گرفتیم تا اندازه‌ای ایده‌آلی هستند. چنانکه در فصل ۱۷ خواهیم دید، اثرهای نسبیتی و جفت‌شدگی اسپین-مدار کوچکی وجود دارند که بعضی از واگنیها را عملاً از بین می‌برند. بنابراین، آیا نیازی به استفاده از نظریهٔ اختلال واگن نداریم؟ در واقع، حتی اگر مثلاً ϕ_{200} و ϕ_{210} انرژی کاملاً یکسانی نداشته باشند، باز هم می‌توان ترکیب آنها را در بسط اختلال به‌کاربرد. برای مثال، اگر داشته باشیم

$$\begin{aligned} H_0\phi_{200} &= (E_2^0 - \Delta)\phi_{200} \\ H_0\phi_{210} &= (E_2^0 + \Delta)\phi_{210} \end{aligned} \qquad (۵۱_۱۶)$$

که در آنها Δ کوچک است آنگاه معادلهٔ شرودینگر با ترکیبهای خطی به‌صورت زیر در می‌آید

$$\begin{aligned} &(H_0 + \lambda H_1)\left(\alpha_1\phi_{200} + \alpha_2\phi_{210} + \lambda\sum_{n\neq 2} C_n\phi_n\right) \\ &= E\left(\alpha_1\phi_{200} + \alpha_2\phi_{210} + \lambda\sum_{n\neq 2} C_n\phi_n\right) \end{aligned} \qquad (۵۲_۱۶)$$

از ضرب نرده‌ای ϕ_{200} و ϕ_{210} در این معادله، تا مرتبهٔ λ به معادله زیر می‌رسیم

$$\begin{pmatrix} E_2^0 - \Delta - \langle\phi_{200}|\lambda H_1|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{200}|\lambda H_1|\phi_{210}\rangle \\ \langle\phi_{210}|\lambda H_1|\phi_{200}\rangle & E_2^0 + \Delta - \langle\phi_{210}|\lambda H_1|\phi_{210}\rangle \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix} \qquad (۵۳_۱۶)$$

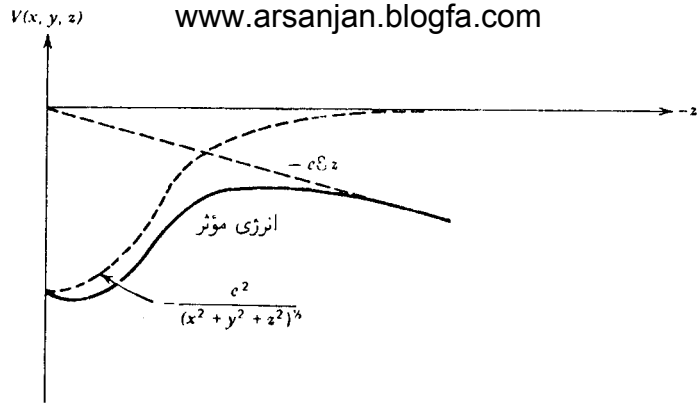
اگر بنویسیم

$$\langle\phi_{200}|\lambda H_1|\phi_{210}\rangle = \langle\phi_{210}|\lambda H_1|\phi_{200}\rangle = a\lambda \qquad (۵۴_۱۶)$$

با توجه به اینکه $\langle\phi_{200}|H_1|\phi_{200}\rangle = \langle\phi_{210}|H_1|\phi_{210}\rangle = 0$، باید ویژه‌مقدارهای ماتریس زیر را به‌دست آوریم

$$\begin{pmatrix} E_2^0 - \Delta & \lambda a \\ \lambda a & E_2^0 + \Delta \end{pmatrix} \qquad (۵۵_۱۶)$$

www.arsanjan.blogfa.com



شکل ۱۶ـ۲ نمودار انرژی پتانسیل برحسب z با مقادیر ثابت x و y. خط نقطه‌چین پتانسیل کولنی، خط‌چین انرژی پتانسیل ناشی از میدان خارجی، و خط پر انرژی کل را نشان می‌دهد.

این ویژه‌مقدارها عبارت‌اند از

$$E = E_2^\circ \pm \sqrt{a^2\lambda^2 + \Delta^2} \qquad (۵۶ـ۱۶)$$

می‌بینیم که وقتی $a\lambda \gg \Delta$، تنها یک اثر "درجهٔ دوم" به‌دست می‌آید. این نتیجه به واگنی مربوط نیست. وقتی $a\lambda \ll \Delta$، نتیجه‌ای به‌صورت ۱۶ـ۵۰ به‌دست می‌آید. در ناحیهٔ میانی، روش دقیقتر بالا ضروری است. به‌علاوه، اگر از ترکیبهای خطی جدید استفاده کنیم آنگاه در نظریهٔ اختلال مرتبهٔ دوم دیگر اختلافهای انرژی بسیار کوچک در مخرج کسرها ظاهر نمی‌شوند. این موضوع را به تفصیل بررسی نمی‌کنیم، اما اثبات آن مشکل نیست.

به‌عنوان آخرین نکته، دو واقعیت ظاهراً متناقض را متذکر می‌شویم. (۱) آزمایش پیش‌بینیهای نظریهٔ اختلال را برای اثر اشتارک کاملاً تأیید می‌کند، و (۲) رشتهٔ اختلال بی‌تردید واگرا است، زیرا پتانسیل اختلالی $e\mathcal{E}z$ هر قدر هم که $e\mathcal{E}$ کوچک باشد وقتی z بسیار بزرگ می‌شود بدون کران افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه یک رشتهٔ به لحاظ ریاضی واگرا را می‌توان از نو چنان مرتب کرد که بسطهای کاملاً مختلفی به‌دست آیند، این سؤال پیش می‌آید که آیا می‌توانیم دقت چند جملهٔ اول چنین رشته‌ای را قابل اعتماد بدانیم؟ پاسخ در فیزیک مسئله است نه در ریاضیات آن. علت واگرایی را می‌توان در شکل ۱۶ـ۲ دید، که در آن تصویری تقریبی از پتانسیل کل به‌ازای مقادیر ثابت x و y داده شده است. چنانکه دیده می‌شود، سدی برای الکترون مقید ایجاد شده است. این سد در نهایت نفوذپذیر است، اگرچه به‌ازای مقادیر کوچک $e\mathcal{E}$ بسیار پهن است. آنچه واگرایی ریاضی رشته باعث آن است امکان این است که به‌عنوان مثال الکترون حالت پایه با احتمالی متناهی (اگرچه بسیار بسیار کوچک) به‌اندازهٔ کافی دور از هسته یافت شود، یعنی جایی که میدان

الکتریکی خارجی قویتر از میدان کولنی است و الکترون را جدا می‌کند. بنابراین، ترازهای انرژی "جابه‌جاشدهٔ" جدید اتم هیدروژن دیگر حالتهای پایا نیستند بلکه حالتهای شبه‌پایدار هستند. اما اگر میدان ضعیف باشد این حالتها می‌توانند در یک مقیاس زمانی از مرتبهٔ سن جهان پایدار باشند،[۱] و در نتیجه مشاهدات با آنچه چند جملهٔ اول رشتهٔ اختلال پیش‌بینی می‌کنند توافق کامل دارند.

www.arsanjan.blogfa.com

مسائل

۱ـ۱۶ $C_{nk}^{(۲)}$ را محاسبه کنید و با استفاده از آن رابطه‌ای برای $E_n^{(۳)}$ به‌دست آورید.

۲ـ۱۶ اتم هیدروژن را در نظر بگیرید و فرض کنید پروتون به‌جای اینکه یک چشمهٔ نقطه‌ای برای میدان کولنی باشد یک کرهٔ باردار یکنواخت به شعاع R است، و در نتیجه پتانسیل کولنی اکنون به‌صورت زیر است

$$V(r) = -\frac{۳e^۲}{۲R^۳}\left(R^۲ - \frac{۱}{۳}r^۲\right) \qquad r < R(\ll a_۰)$$
$$= -\frac{e^۲}{r} \qquad r > R$$

جابه‌جایی انرژی ناشی از این تغییر را برای حالت $n = ۱$ و $l = ۰$، و برای حالتهای $n = ۲$ با استفاده از توابع موج ۱۲ـ۳۰ محاسبه کنید.

۳ـ۱۶ اگر به هامیلتونی نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی

$$H = \frac{p^۲}{۲m} + \frac{۱}{۲}m\omega^۲x^۲$$

اختلال

$$V = \lambda x^۴$$

اضافه شود، جابه‌جایی انرژی در حالت پایه را به‌دست آورید.

۴ـ۱۶ کف یک چاه نامتناهی را به‌صورت زیر تغییر داده‌ایم

$$V(x) = \epsilon \sin\frac{\pi x}{b} \qquad ۰ \le x \le b$$

---

۱. در واقع، یک محاسبهٔ سادهٔ نفوذ در سد از نوعی که در فصل ۵ انجام دادیم نشان می‌دهد که این مقیاس زمانی برای میدانهای معمولی چیزی نزدیک به $۱۰^{۱۰۰۰}$ برابر طول عمر جهان است!

www.arsanjan.blogfa.com

جابه‌جایی انرژی تمام حالتهای مانگذاشته را تا مرتبهٔ اول برحسب λ محاسبه کنید. توجه کنید که چاه در اصل به‌صورت $V(x) = 0$ برای $0 \leq x \leq b$ و $V = \infty$ در جاهای دیگر است.

۱۶ـ۵ قاعدهٔ جمع توماس-رایشه-کوهن را اثبات کنید:

$$\sum_n (E_n - E_a)|\langle n|x|a\rangle|^2 = \frac{h^2}{2m}$$

[راهنمایی: (الف) رابطهٔ جابه‌جایی $[p, x] = h/i$ را به‌صورت زیر بنویسید

$$\sum_n \left\{ \langle a|p|n\rangle\langle n|x|a\rangle - \langle n|p|a\rangle \right\} = \frac{h}{i}\langle a|a\rangle = \frac{h}{i}$$

(ب) از رابطهٔ

$$\langle a|p|n\rangle = \left\langle a|m\frac{dx}{dt}|n \right\rangle = m\frac{i}{h}\langle a|[H, x]|n\rangle$$

در حل مسئله استفاده کنید.]

۱۶ـ۶ قاعدهٔ جمع مسئلهٔ ۱۶ـ۵ را برای نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی، با فرض اینکه $|a\rangle$ حالت پایه است، وارسی کنید.

۱۶ـ۷ اثر اشتارک مرتبهٔ اول را در حالت $n = 3$ اتم هیدروژن محاسبه کنید. محاسبهٔ همهٔ انتگرالها لازم نیست، بلکه فقط ترکیب خطی درست حالتها را به‌دست آورید. آیا می‌توانید دربارهٔ نقش جابه‌جاییهای انرژی توضیحی کیفی بدهید؟

۱۶ـ۸ الکترونی را در پتانسیل نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی $m\omega^2 x^2/2$ در نظر بگیرید که در یک میدان الکتریکی قرار گرفته است که در جهت x است. جابه‌جاییهای انرژی مرتبهٔ اول و دوم را حساب کنید. جواب خود را با مقدار دقیق جابه‌جایی انرژی، که در این مورد می‌توانید به‌دست آورید، مقایسه کنید.

۱۶ـ۹ یک نوسانگر هماهنگ دوبعدی را در نظر بگیرید که با هامیلتونی زیر توصیف می‌شود

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$$

با تعمیم رهیافت فصل ۷ جوابهای این مسئله را برحسب عملگرهای افزاینده که بر حالت پایه اثر می‌کنند تعیین کنید. جابه‌جایی انرژی حاصل از اختلال

$$V = 2\lambda xy$$

www.arsanjan.blogfa.com

را در حالت پایه و در اولین حالتهای برانگیخته واگن با استفاده از نظریهٔ اختلال مرتبهٔ اول به‌دست آورید. آیا می‌توانید این نتیجه را بسیار ساده تعبیر کنید؟ جواب دقیق مسئله را به‌دست آورید، و آن‌را با جابه‌جایی حاصل از محاسبهٔ اختلال مرتبهٔ دوم مقایسه کنید.

۱۰ـ۱۶ هامیلتونی زیر را در نظر بگیرید

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} \alpha & U \\ U^* & \beta \end{pmatrix}$$

(الف) جابه‌جایی انرژی را تا مرتبهٔ اول و دوم λ محاسبه کنید. نتیجه‌های خود را با ویژه‌مقدارهای دقیق مقایسه کنید.

(ب) فرض کنید $V \neq U^*$ جانشین U^* شود. نشان دهید ویژه‌حالتهای هامیلتونی جدید ناهرمیتی که متناظر با ویژه‌مقدارهای متفاوت‌اند دیگرمتعامد نیستند. (در این قسمت از مسئله برای ساده شدن کار می‌توانید فرض کنید $\alpha = \beta = 0$.)

۱۱ـ۱۶ ذره‌ای با بار q و پادذرهٔ آن (با بار $-q$ و همان جرم) را در نظر بگیرید که از طریق یک پتانسیل کولنی برهم‌کنش می‌کنند. اگر پتانسیل با افزودن جملهٔ $V_1 = Kr$ تغییر کند، ترازهای انرژی پایین چقدر جابه‌جا می‌شوند.

[راهنمایی: از رابطهٔ ۱۲ـ۳۰ استفاده کنید.]

۱۲ـ۱۶ هامیلتونی الکترون یک اتم هیدروژن در میدان مغناطیسی ثابت $\mathbf{B}$ با نادیده گرفتن اسپین به‌صورت زیر است

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \left(\frac{e}{2mc}\right) \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

که در آن $\mathbf{L}$ عملگر تکانهٔ زاویه‌ای است. در غیاب میدان مغناطیسی، تنها یک خط درگذار از تراز $(n = 4, l = 3)$ به تراز $(n = 3, l = 2)$ وجود دارد. میدان مغناطیسی چه تأثیری بر این خط دارد؟ طیف جدید و گذارهای ممکن را با توجه به قید قاعده‌های گزینش $\Delta l_z = \pm 1, 0$ ترسیم کنید. چند خط وجود دارد؟ تأثیر یک میدان الکتریکی ثابت $\mathbf{E}$ موازی با $\mathbf{B}$ چه خواهد بود؟

مراجع

مثالهای بسیاری از کاربرد نظریهٔ اختلال مرتبهٔ اول در کتابهای درسی یافت می‌شوند، و مراجعی که فهرست آنها در پایان این کتاب آمده است می‌توانند منبعی از مثالهای بیشتر باشند. برای بحث دربارهٔ محاسبهٔ اثر اشتارک مرتبهٔ دوم، نگاه کنید به

S Borowitz, *Fundamentals of Quantum Mechanics*, W A Benjamin, New York, 1967.

www.arsanjan.blogfa.com

۱۷

اتم هیدروژن واقعی

بحث اتمهای هیدروژنگونه در فصل ۱۲ مبتنی بر هامیلتونی زیر بود

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \qquad (۱\text{-}۱۷)$$

در یک بررسی واقع‌بینانه‌تر، چندین تصحیح را باید به‌حساب آوریم. بررسی حرکت پروتون را کنار می‌گذاریم، و در نتیجه بحث اثرات نسبیتی و اثرات اسپین را با مسائل سینماتیک سادهٔ مربوط به حرکت پروتون مخلوط نمی‌کنیم. در بررسی اولیهٔ فصل ۱۲، با $\mathbf{p} = \mathbf{p}_e = -\mathbf{p}_p$ در چارچوب مرکز جرم داشتیم

$$K = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_p^2}{2M_p} = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_p}\right) \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}$$

جرم کاهیدهٔ μ با جرم الکترون در اتم هیدروژن تفاوت بسیار کمی دارد:

$$\frac{\mu}{m_e} \approx 1 - \frac{m_e}{M_p} \approx 1 - 5{,}4 \times 10^{-4}$$

در بحث تصحیح طیفی که در فصل ۱۲ در آوردیم، حرکت پروتون را بینهایت می‌گیریم و اثر حرکت آن‌را در بخش دیگری بررسی خواهیم کرد.

www.arsanjan.blogfa.com

اثرات انرژی جنبشی نسبیتی

رابطهٔ نسبیتی برای انرژی جنبشی الکترون عبارت است از

$$K = \sqrt{(\mathbf{p}c)^2 + (m_e c^2)^2} - m_e c^2 \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8}\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} + \cdots \qquad (۲_۱۷)$$

جملهٔ دوم،

$$H_1 = -\frac{1}{8}\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} \qquad (۳_۱۷)$$

را با نظریهٔ اختلال بررسی خواهیم کرد. می‌توان تأثیر نسبی آن‌را روی ویژه‌مقدار انرژی براورد کرد، زیرا

$$\frac{\langle H_1 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2} \approx (Z\alpha)^2 = (0{,}53 \times 10^{-4})Z^2 \qquad (۴_۱۷)$$

بنابراین، اثر نسبیتی به‌اندازهٔ یک مرتبهٔ بزرگی از اثر جرم کاهیده کوچکتر است. تصحیحهای جرم کاهیده بر جملهٔ نسبیتی برای هیدروژن بسیار کوچک است، و دربارهٔ آنها بعداً بحث خواهیم کرد.

جفت‌شدگی اسپین-مدار

وجود اسپین الکترون موجب تصحیح دیگری از همان مرتبهٔ بزرگی می‌شود. این اثر را می‌توان به لحاظ کیفی به‌صورت زیر بیان کرد: اگر الکترون نسبت به پروتون ساکن بود (این بحث مبتنی بر دیدگاه کلاسیک است) تنها یک میدان الکتریکی ناشی از بار پروتون را "می‌دید". این همان جملهٔ پتانسیل کولنی است که در H_0 ظاهر می‌شود. چون الکترون حرکت می‌کند، اثرهای دیگر نیز وجود دارند. در چارچوب سکون الکترون، پروتون در حرکت است، و در نتیجه یک جریان برقرار است و الکترون یک میدان مغناطیسی "می‌بیند". اگر این حرکت نسبی راستخط بود، میدان مغناطیسی از دیدگاه الکترون $\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$ می‌شد. این میدان مغناطیسی با اسپین الکترون، یا به بیان دقیقتر با گشتاور مغناطیسی الکترون، برهم‌کنش می‌کند.

الکترون دارای گشتاور مغناطیسی M است که با ۱۴۰۶ داده می‌شود:

www.arsanjan.blogfa.com

$$\mathbf{M} = -\frac{eg}{2m_e c}\mathbf{S}$$

و در نتیجه جملهٔ اضافی مورد نظر باید به‌صورت زیر باشد

$$\begin{aligned} -\mathbf{M}\cdot\mathbf{B} = \frac{eg}{2m_e c}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B} &= -\frac{e}{m_e c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{v}\times\mathbf{E} \\ &= \frac{e}{m_e^2 c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{p}\times\boldsymbol{\nabla}\phi(r) \\ &= \frac{e}{m_e^2 c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{p}\times\mathbf{r}\frac{1}{r}\frac{d\phi(r)}{dr} \\ &= -\frac{e}{m_e^2 c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{1}{r}\frac{d\phi(r)}{dr} \end{aligned} \qquad (۵_۱۷)$$

که در آن $\phi(r)$ پتانسیل ناشی از بار هسته است، و g را برابر با ۲ گرفته‌ایم. در واقع، نتیجهٔ بالا درست نیست. ثابت می‌شود که اثرات نسبیتی ناشی از این واقعیت که الکترون بر خط راست حرکت نمی‌کند (اثر حرکت تقدیمی توماس) باعث می‌شوند که نتیجهٔ بالا با ضریب ۲ کاهش یابد. بنابراین، اختلال درست عبارت است از

$$H_2 = -\frac{1}{2m_e^2 c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{1}{r}\frac{d[e\phi(r)]}{dr} \qquad (۶_۱۷)$$

اکنون با استفاده از نظریهٔ اختلال مرتبهٔ اول تأثیر H_1 و H_2 را بر طیف اتمهای هیدروژنگونه محاسبه می‌کنیم. با چشمپوشی از اثرات جرم کاهیده، می‌توان H_1 را به‌صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} H_1 = -\frac{1}{8}\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} &= -\frac{1}{2m_e c^2}\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)^2 \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2}\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right) \end{aligned} \qquad (۷_۱۷)$$

www.arsanjan.blogfa.com

در نتیجه

$$\langle\phi_{nlm}|H_1|\phi_{nlm}\rangle = -\frac{1}{2m_e c^2}\left\langle\phi_{nlm}\left|\left(H_0+\frac{Ze^2}{r}\right)\left(H_0+\frac{Ze^2}{r}\right)\right|\phi_{nlm}\right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2m_e c^2}\left[E_n^2 + 2E_n Ze^2\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} + (Ze^2)^2\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl}\right]$$

$$= -\frac{1}{2m_e c^2}\left\{\left[\frac{m_e c^2(Z\alpha)^2}{2n^2}\right]^2 - 2Ze^2\frac{m_e c^2(Z\alpha)^2}{2n^2}\left(\frac{Z}{a_0 n^2}\right)\right.$$

$$\left. + (Ze^2)^2\frac{Z^2}{a_0^2 n^3(l+1/2)}\right\} \qquad (۸\text{-}۱۷)$$

$$= -\frac{1}{2}m_e c^2(Z\alpha)^2\left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^3(l+1/2)} - \frac{3(Z\alpha)^2}{4n^4}\right]$$

در این محاسبات از ۱۲-۳۶ برای کمیتهای زیر استفاده کرده‌ایم

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} \equiv \left\langle\phi_{nlm}\left|\frac{1}{r}\right|\phi_{nlm}\right\rangle \quad \text{و} \quad \left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl} \equiv \left\langle\phi_{nlm}\left|\frac{1}{r^2}\right|\phi_{nlm}\right\rangle$$

اسپین الکترون در این جابه‌جایی انرژی وارد نمی‌شود، زیرا H_1 بستگی به اسپین ندارد؛ اما H_2 به اسپین بستگی دارد، و برای توابع موج نامختل باید توابع موج دو مؤلفه‌ای را در نظر بگیریم، زیرا چیزی که می‌خواهیم محاسبه کنیم مقدار انتظاری کمیت زیر است

$$-\frac{1}{2m^2c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{1}{r}\frac{ed\phi(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{2m_e^2c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{1}{r^3} \qquad (۹\text{-}۱۷)$$

در اینجا باز هم با مثالی از نظریهٔ اختلال واگن روبه‌رو هستیم. به‌ازای یک مقدار معین n و l، با توجه به اینکه دو حالت برای اسپین داریم، $2(2l+1)$ ویژه‌حالت واگن مربوط به H_0 وجود دارند. بنابراین، در محاسبهٔ جابه‌جایی انرژی قطری کردن یک زیرماتریس، همچون ۱۶-۲۳، وارد می‌شود. با توجه به اینکه از

$$\mathbf{S}+\mathbf{L}=\mathbf{J} \qquad (۱۰\text{-}۱۷)$$

www.arsanjan.blogfa.com

داریم

$$\mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} + \mathbf{L}^2 = \mathbf{J}^2$$

یعنی

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \qquad (۱۱_۱۷)$$

می‌توان محاسبه را بسیار ساده‌تر کرد. بنابراین، اگر ویژه‌تابعهای واگن را به‌صورت ترکیبهایی خطی درآوریم که ویژه‌تابعهای $\mathbf{J}^2$ باشند (آنها هم‌اکنون نیز ویژه‌تابعهای $J_z = L_z + S_z$ هستند) آنگاه این ترکیبهای خطی H_2 را قطری می‌کنند. ترکیبهای خطی مناسب را به‌صورت رابطه‌های ۱۵_۳۸ و ۱۵_۳۹ در فصل ۱۵ به‌دست آورده‌ایم. با این ترکیبهای خطی داریم

$$\begin{aligned}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\psi_{\substack{j=l+(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} &= \frac{1}{2}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right)\psi_{\substack{j=l+(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} \\ &= \frac{1}{2}\hbar^2\left[\left(1+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\psi_{\substack{j=l+(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} \\ &= \frac{1}{2}\hbar^2 l\psi_{\substack{j=l+(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} \qquad (۱۲_۱۷)\end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\psi_{\substack{j=l-(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} &= \frac{1}{2}\hbar^2\left[\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\psi_{\substack{j=l-(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} \\ &= -\frac{1}{2}\hbar^2(l+1)\psi_{\substack{j=l-(1/2)\\ mj=m+(1/2)}} \qquad (۱۳_۱۷)\end{aligned}$$

به‌ازای یک مقدار معین l، $[2(l-1/2)+1] + [2(l+1/2)+1]$ حالت وجود دارند. آنچه رخ داده است این است که حالتهای واگن تنها از نو مرتب شده‌اند، اما دو گروه حاصل از این حالتها تحت کنش H_2 رفتاری متفاوت دارند. اگر ترکیبهای خطی را $\phi_{jm_j l}$ بنامیم، آنگاه به‌ازای

www.arsanjan.blogfa.com

$j = l \pm ۱/۲$ به‌دست می‌آوریم

$$\langle \phi_{jm_j l} | H_۲ | \phi_{jm_j l} \rangle = \frac{Ze^۲}{۲m_e^۲c^۲} \frac{\hbar^۲}{۲} \begin{Bmatrix} l \\ -l & -۱ \end{Bmatrix} \times \int_۰^\infty dr\, r^۲ [R_{nl}(r)]^۲ \frac{۱}{r^۳} \qquad (۱۴\text{-}۱۷)$$

$\langle ۱/r^۳ \rangle_{nl}$ را می‌توان محاسبه کرد، و نتیجه عبارت است از

$$\left\langle \frac{۱}{r^۳} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^۳}{a_۰^۳} \frac{۱}{n^۳ l(l+۱/۲)(l+۱)} \qquad (۱۵\text{-}۱۷)$$

که به‌ازای $l \neq ۰$ معتبر است. توجه کنید که در اینجا

$$a_۰ = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

زیرا با ویژه‌حالتهایی از $H_۰$ سروکار داریم که در آنها جرم کاهیدهٔ الکترون به‌کار می‌رود. بدین‌ترتیب، برای جابه‌جایی انرژی، به‌ازای $l \neq ۰$، به‌دست می‌آوریم

$$\Delta E = \frac{۱}{۴} m_e c^۲ (Z\alpha)^۴ \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l & -۱ \end{Bmatrix}}{n^۳ l(l+۱/۲)(l+۱)} \qquad (۱۶\text{-}۱۷)$$

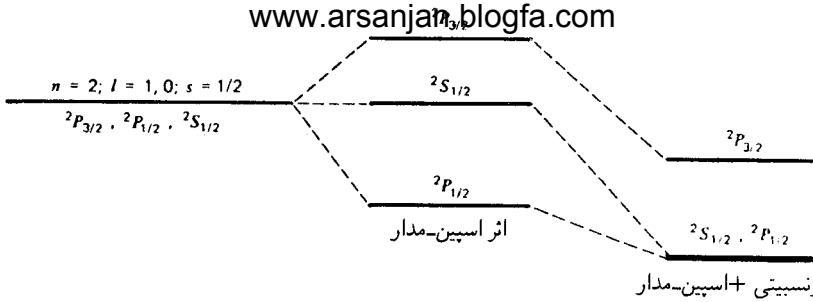
از ترکیب اثرات $H_۱$ و $H_۲$ پس از محاسبه به‌رابطهٔ زیر می‌رسیم

$$\Delta E = -۱/۲ m_e c^۲ (Z\alpha)^۴ \frac{۱}{n^۳} \left[\frac{۱}{j+۱/۲} - \frac{۳}{۴n} \right] \qquad (۱۷\text{-}۱۷)$$

که برای هر دو مقدار $l = j \pm ۱/۲$ برقرار است. با استفاده از معادلهٔ نسبیتی دیراک می‌توان نشان داد که نتیجهٔ بالا به‌ازای $l = ۰$ نیز درست است، اگرچه حاصلضرب در۱۷-۱۴ کاملاً معین نیست.

نمودار شکافتگی حالتها در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است. یک نتیجهٔ بسیار جالب این است که تصحیحها به‌گونه‌ای با هم جمع می‌شوند که حالتهای $^۲P_{۱/۲}$ و $^۲S_{۱/۲}$ واگن باقی می‌مانند. بحث دقیقتر بر اساس معادلهٔ نسبیتی دیراک این نتیجه را تغییر نمی‌دهد. در سال ۱۹۴۷، لمب و

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۷ـ۱ شکافتگی ترازهای $n = 2$ به‌علت (۱) جفت‌شدگی اسپین-مدار (که تأثیری بر حالت S ندارد) و (۲) اثر نسبیتی. واگنی نهایی حالتهای $^2S_{1/2}$ و $^2P_{1/2}$ عملاً با اثرهای الکترودینامیکی کوانتومی از میان می‌رود. جابه‌جایی کوچک حالت $^2S_{1/2}$ به‌سمت بالا را انتقال لمب می‌نامند.

رادرفورد با یک آزمایش بسیار حساس جذب میکروموج نشان دادند که در واقع یک شکافتگی کوچک در این دو تراز وجود دارد. مقدار این شکافتگی را، که از مرتبهٔ $m_e c^2 (Z\alpha)^4 \alpha \log \alpha$ است، می‌توان با برهم‌کنش الکترون با میدان الکترومغناطیسی خودش، یعنی یک اثر خود-انرژی، توضیح داد. این بحث خارج از قلمرو این کتاب است.

اثر نابهنجار زیمان

اکنون به بررسی رفتار اتمهای هیدروژنگونه در میدان مغناطیسی خارجی، یعنی اثر نابهنجار زیمان، می‌پردازیم. البته چیز نابهنجاری در این اثر وجود ندارد. واقعیت این است که اثر زیمانی، که می‌توان آن‌را به‌طور کلاسیک توضیح داد، تنها برای حالتهایی روی می‌دهد که اسپین الکترونی کل آنها صفر است. برای سایر حالتها نقش شکافتگی زیمان متفاوت است، و چون این اثر زیمان توضیح کلاسیک ندارد (چرا که در آن اسپین دخیل است) آن‌را "نابهنجار" نامیده بودند.

برای هامیلتونی نامختل، H_0 را همراه با جملهٔ اسپین-مدار در نظر می‌گیریم. دلیل این کار آن است که اختلال خارجی ممکن است در مقایسه با اثر آنچه H_2 نامیدیم کوچک باشد. بنابراین، می‌نویسیم

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \qquad (۱۸_۱۷)$$

اختلال اکنون عبارت است از

$$H_1 = \frac{e}{2mc}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})\cdot\mathbf{B} \qquad (۱۹_۱۷)$$

جملهٔ اول در واقع برهم‌کنش گشتاور دوقطبی مغناطیسی ناشی از دوران بار است، و جملهٔ دوم سهم گشتاور دوقطبی ذاتی یک ذره با اسپین $\mathbf{S}$ است:

www.arsanjan.blogfa.com

$$\mathbf{M} = -\frac{eg}{2m_e c}\mathbf{S} \qquad (۲۰_۱۷)$$

که در آن $g = 2$.

انتخاب H_0 نشان می‌دهد که باید مقدار انتظاری اختلال را در ویژه‌حالتهای $\mathbf{J}^2$ و J_z (با توابع ۱۵ـ۳۸ و ۱۵ـ۳۹) محاسبه کنیم. اگر محور z را در راستای $\mathbf{B}$ بگیریم، داریم

$$\left\langle \phi_{jm_j l} \left| \frac{eB}{2m_e c}(L_z + 2S_z) \right| \phi_{jm_j l} \right\rangle = \left\langle \phi_{jm_j l} \left| \frac{eB}{2m_e c}(J_z + S_z) \right| \phi_{jm_j l} \right\rangle \qquad (۲۱_۱۷)$$

$$= \frac{eB}{2m_e c}(\hbar m_j + \langle \phi_{jm_j l} | S_z | \phi_{jm_j l} \rangle)$$

آخرین عنصر ماتریسی در رابطهٔ بالا را با استفاده از ویژه‌تابعهای ۱۵ـ۳۸ و ۱۵ـ۳۹ صریحاً محاسبه می‌کنیم. به‌ازای $j = l + 1/2$، داریم

$$\left\langle \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, Y_{lm}\chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{l,m+1}\chi_- | S_z | \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, Y_{lm}\chi_+ \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{l,m+1}\chi_- \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{l+m+1}{2l+1} - \frac{l-m}{2l+1}\right) \qquad (۲۲_۱۷)$$

$$= \frac{\hbar}{2}\,\frac{2m+1}{2l+1} = \frac{\hbar m_j}{2l+1}$$

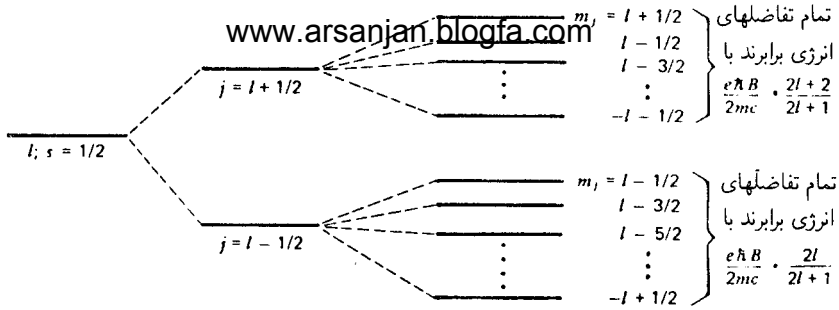
و به‌ازای $j = l - 1/2$،

$$\left\langle \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{lm}\chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, Y_{l,m+1}\chi_- | S_z | \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{lm}\chi_+ \right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1}\chi_- \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{l-m}{2l+1} - \frac{l+m+1}{2l+1}\right) \qquad (۲۳_۱۷)$$

$$= -\frac{\hbar}{2}\,\frac{2m+1}{2l+1} = -\frac{\hbar m_j}{2l+1}$$

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۷ـ۲ نمایش کلی اثر نابهنجار زیمان.

در هر دو رابطهٔ بالا از این واقعیت استفاده کرده‌ایم که $m_j = m + ۱/۲$. با جاگذاری نتایج ۱۷ـ۲۲ و ۱۷ـ۲۳ در ۱۷ـ۲۱، به‌دست می‌آوریم

$$\Delta E = \frac{ehB}{۴m_e c} m_j \left(۱ \pm \frac{۱}{۲l+۱}\right) \qquad j = l \pm \frac{۱}{۲} \qquad (۱۷ـ۲۴)$$

شکافتگی در شکل ۱۷ـ۲ نشان داده شده است. قاعدهٔ گزینش[۱] برای گذارها باز هم به‌صورت زیر است

$$\Delta m_j = \pm ۱, ۰ \qquad (۱۷ـ۲۵)$$

اما چون شکافتگی بین خطها برای تمام چندتاییها یکسان نیست، برخلاف مورد اثر بهنجار زیمان که در فصل ۱۳ بررسی کردیم درست سه خط به‌دست نمی‌آوریم. برای مثال، به‌ازای $n = ۲$، حالت $^۲P_{۳/۲}$ به چهار خط شکافته می‌شود که در آنها شکافتگی دو برابر شکافتگی مربوط به دو حالت در خطهای $^۲P_{۱/۲}$ است (شکل ۱۷ـ۳). اگر میدان خارجی بسیار شدید باشد، که در نتیجه جفت‌شدگی اسپین‌ـمدار قابل چشمپوشی است، می‌توان از توابع موج هیدروژنی معمولی که در اسپینورها ضرب شده‌اند، یعنی ویژه‌حالتهای $\mathbf{L}^۲$، L_z، $\mathbf{S}^۲$ و S_z، استفاده کرد. اگر ویژه‌مقدارهای L_z و S_z را به‌ترتیب با m_l و m_s نشان دهیم، مقدار انتظاری $H_۱$ در ۱۷ـ۱۹، با $\mathbf{B}$ در راستای z، عبارت خواهد بود از

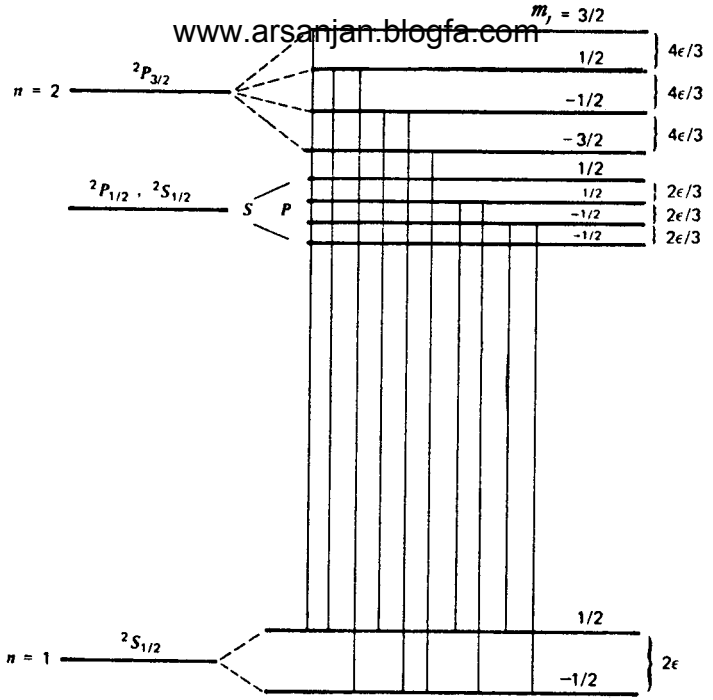
$$\langle H_۱ \rangle = \frac{e\hbar B}{۲mc}(m_l + ۲m_s) \qquad (۱۷ـ۲۶)$$

بنابراین، حالتهای $n = ۲$، $l = ۱$ به پنج تراز شکافته می‌شوند که به مقادیر $m_l = ۱, ۰, -۱$ و $m_s = ۱/۲, -۱/۲$، مربوط‌اند.

---

۱. محاسبهٔ این قاعدهٔ گزینش (و سایر قاعده‌های گزینش) را در فصل ۲۱ بیان می‌کنیم.

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۷ـ۳ اثر زیمان در هیدروژن، ϵ نمایندهٔ انرژی $ehB/2mc$ است. در این شکل گذارهایی نشان داده شده‌اند که برای آنها $l = 1$ و $\Delta m = 1, 0, -1$. جای حالتهای نامختل در شکل ۱۷ـ۱ داده شده است.

ساختار فوق‌ریز

علاوه بر ساختار ریز ترازها که ناشی از جفت‌شدگی اسپین‌ـمدار است، یک شکافتگی فوق‌ریز بسیار کوچک وجود دارد که در واقع یک اثر دائمی زیمان ناشی از میدان مغناطیسی حاصل از گشتاور دوقطبی مغناطیسی هسته است. اگر اسپین هسته را با I نشان دهیم، عملگر گشتاور دوقطبی مغناطیسی به‌صورت زیر است

$$\mathbf{M} = \frac{Zeg_N}{2M_N c}\mathbf{I} \qquad (۲۷_۱۷)$$

که در آن Ze بار هسته، M_N جرم و g_M نسبت ژیرومغناطیسی آن است. پتانسیل برداری ناشی از دوقطبی نقطه‌ای بنابه نظریهٔ الکترومغناطیس عبارت است از

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{M} \times \boldsymbol{\nabla})\frac{1}{r} \qquad (۲۸_۱۷)$$

و در نتیجه برای میدان مغناطیسی داریم

www.arsanjan.blogfa.com

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A} = -\frac{\mathbf{M}}{۴\pi}\nabla^۲\frac{۱}{r} + \frac{۱}{۴\pi}\boldsymbol{\nabla}(\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{۱}{r} \qquad (۲۹_۱۷)$$

که می‌توان آن‌را به‌صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} B_i &= -M_i\frac{۱}{۴\pi}\nabla^۲\frac{۱}{r} + \frac{۱}{۴\pi}M_j\frac{\partial^۲}{\partial x_i \partial x_j}\ \frac{۱}{r} \\ &= M_i\delta(r) + \frac{۱}{۴\pi}M_j\frac{\partial^۲}{\partial x_i \partial x_j}\ \frac{۱}{r} \end{aligned} \qquad (۳۰_۱۷)$$

در اینجا از رابطهٔ زیراستفاده کرده‌ایم[۲]

$$\nabla^۲\frac{۱}{r} = -۴\pi\ \delta(r) \qquad (۳۱_۱۷)$$

اختلال عبارت است از

$$H_{\rm hf} = -\mathbf{M}_e\cdot\mathbf{B} = -M_{ei}M_i\ \delta(\mathbf{r}) + \frac{۱}{۴\pi}M_{ei}M_j\frac{\partial^۲}{\partial x_i \partial x_j}\ \frac{۱}{r} \qquad (۳۲_۱۷)$$

یک تحلیل سادهٔ ابعادی نشان می‌دهد که این اختلال به‌صورت $\mathbf{M}_e\cdot\mathbf{M}/a_۰^۳$ است، و در نتیجه

$$\langle H_{hf}\rangle \approx \frac{Ze^۲g_N}{m_eM_Nc^۲}\hbar^۲\left(\frac{Z\alpha m_ec}{\hbar}\right)^۳ \approx g_N(Z\alpha)^۴m_ec^۲(m_e/M_N)$$

که با ضریب m_e/M_N کوچکتر از شکافتگیهای اسپین‌ـمدار نوعی است.

با شکافتگی حالتهای $l = ۰$ در اتم هیدروژن سروکار خواهیم داشت، و از این‌رو باید انتگرال زیر را محاسبه کنیم

$$\int d^۳r|\phi_{n۰}(\mathbf{r})|^۲\left(-M_{ei}M_i\ \delta(\mathbf{r}) + \frac{۱}{۴\pi}M_{ei}M_j\frac{\partial^۲}{\partial x_i \partial x_j}\ \frac{۱}{r}\right)$$

---

۲. تنها با قسمت شعاعی $\nabla^۲$ سروکار داریم. برای اثبات، از این واقعیت استفاده می‌کنیم که به‌ازای $r \neq ۰$ داریم $(۱/r)][r^۲(d/dr)][(۱/r)^۲(d/dr)] = ۰$، و اینکه انتگرال $\nabla^۲(۱/r)$ روی کرهٔ کوچکی به شعاع ϵ برابر است با -۴π، که به ϵ بستگی ندارد.

www.arsanjan.blogfa.com

به‌علت تقارن کروی $|\phi_{n\circ}(\mathbf{r})|^{\mathsf{۲}}$

$$\int d^{\mathsf{۳}}r|\phi_{n\circ}(\mathbf{r})|^{\mathsf{۲}}\frac{\partial^{\mathsf{۲}}}{\partial x_i\partial x_j}\frac{\mathsf{۱}}{r}=\frac{\mathsf{۱}}{\mathsf{۳}}\delta_{ij}\int d^{\mathsf{۳}}r|\phi_{n\circ}(\mathbf{r})|^{\mathsf{۲}}\nabla^{\mathsf{۲}}\frac{\mathsf{۱}}{r}$$
$$=\frac{\mathsf{۴}\pi}{\mathsf{۳}}\delta_{ij}\int d^{\mathsf{۳}}r|\phi_{n\circ}(\mathbf{r})|^{\mathsf{۲}}\delta(\mathbf{r}) \qquad (۳۳_۱۷)$$

بنابراین، به‌دست می‌آوریم

$$\langle\phi_{n\circ}|H_{hf}|\phi_{n\circ}\rangle=-\frac{\mathsf{۲}}{\mathsf{۳}}\mathbf{M}_e\cdot\mathbf{M}|\phi_{n\circ}(\circ)|^{\mathsf{۲}} \qquad (۳۴_۱۷)$$

از آنجا که[۳]

$$|\phi_{n\circ}(\circ)|^{\mathsf{۲}}=R_{n\circ}(\circ)^{\mathsf{۲}}=\frac{\mathsf{۴}}{n^{\mathsf{۳}}}\left(\frac{Z\alpha m_e c}{\hbar}\right)^{\mathsf{۲}} \qquad (۳۵_۱۷)$$

نتیجه می‌گیریم که

$$\langle H\rangle=\frac{\mathsf{۴}}{\mathsf{۳}}g_N\frac{m_e}{M_N}(Z\alpha)^{\mathsf{۲}}mc_e c^{\mathsf{۲}}\frac{\mathsf{۱}}{n^{\mathsf{۳}}}\frac{\mathsf{۱}}{n^{\mathsf{۳}}}\left(\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}}{\hbar^{\mathsf{۲}}}\right) \qquad (۳۶_۱۷)$$

اگر اسپین کل الکترون و هسته را با F نشان دهیم:

$$\mathbf{F}=\mathbf{S}+\mathbf{I} \qquad (۳۷_۱۷)$$

آنگاه

$$\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}}{\hbar^{\mathsf{۲}}}=\frac{\mathbf{F}^{\mathsf{۲}}-\mathbf{S}^{\mathsf{۲}}-\mathbf{I}^{\mathsf{۲}}}{\mathsf{۲}\hbar^{\mathsf{۲}}}=\frac{[F(F+\mathsf{۱})-\mathsf{۳}/\mathsf{۴}-I(I+\mathsf{۱})]}{\mathsf{۲}}$$
$$=\frac{\mathsf{۱}}{\mathsf{۲}}\begin{cases}I & F=I+\frac{\mathsf{۱}}{\mathsf{۲}}\\ -I-\mathsf{۱} & F=I-\frac{\mathsf{۱}}{\mathsf{۲}}\end{cases} \qquad (۳۸_۱۷)$$

برای هیدروژن داریم $g_N=g_p\cong ۵٫۵۶$، و اختلاف انرژی بین حالت برانگیختهٔ $F=\mathsf{۱}$ و حالت پایهٔ $F=\circ$ برابر است با

$$\Delta E=\frac{\mathsf{۴}}{\mathsf{۳}}(۵٫۵۶)\frac{\mathsf{۱}}{\mathsf{۱۸۴۰}}\frac{\mathsf{۱}}{(\mathsf{۱۳۷})^{\mathsf{۲}}}(m_e c^{\mathsf{۲}}) \qquad (۳۹_۱۷)$$

۳. به‌عنوان مثال به کتاب بته و سالپیتر که در آخر این فصل معرفی شده است مراجعه کنید.

طول‌موج تابش مربوط به گذار بین حالتهای $F = ۱$ و $F = ۰$ عبارت است از

www.arsanjan.blogfa.com

$$\lambda \simeq ۲۱٫۱ \text{ cm} \qquad (۴۰\text{-}۱۷)$$

و برای بسامد[۴] داریم

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \simeq ۱۴۲۰ \text{ MHz} \qquad (۴۱\text{-}۱۷)$$

تابش ناشی از این گذار نقش مهمی در اخترشناسی دارد. در گازی از اتمهای خنثی، حالت $F = ۱$ نمی‌تواند با تابش معمولی برانگیخته شود، زیرا قاعدهٔ گزینش قویاً مانع گذارهایی است که در آنها تغییری در تکانهٔ زاویه‌ای مداری وجود ندارد. حالتهای $F = ۱$ و $F = ۰$ هر دو دارای تکانهٔ زاویه‌ای صفر هستند. از طرف دیگر، سازوکارهای دیگری وجود دارند که می‌توانند باعث این گذارها شوند. به‌عنوان مثال، حالت $F = ۱$ می‌تواند به‌علت برخورد برانگیخته شود، و بازگشت به حالت پایهٔ $F = ۰$ را می‌توان آشکارسازی کرد. اخترشناسان از تحلیل شدت تابش دریافت‌شدهٔ ۲۱ سانتیمتری اطلاعات بسیاری را دربارهٔ توزیع چگالی هیدروژن خنثی در فضای میان ستاره‌ای و همچنین حرکت و دمای ابرهای گازی حاوی هیدروژن به‌دست آورده‌اند. تعداد متوسط اتمهای هیدروژن خنثی در صفحهٔ کهکشانی نزدیک خورشید ظاهراً حدود $۱\text{cm}^{-۳}$ است، و دما از مرتبهٔ ۱۰۰K است.

نکاتی دربارهٔ اثرات جرم کاهیده

در محاسبه‌های اختلال از اثرات جرم کاهیده به دلیل کوچکی مقدار m_e/M_p صرفنظر کردیم. در سی سال گذشته، امکان مطالعهٔ طیفهای اتمهای ناپایدار فراهم شده است، مانند اتمی که در آن یک μ^- (الکترون سنگین با جرم $m_\mu = ۲۰۵٫۸\ m_e$) که عمر کوتاهی دارد با یک پروتون حالت مقیدی تشکیل می‌دهد، یا پوزیترونیم که در آن الکترون e^- با پوزیترون e^+ (ذره‌ای شبیه به الکترون اما با علامت بار و گشتاور مغناطیسی مخالف) یک حالت مقید تشکیل می‌دهد. در این موارد، اثرات جرم کاهیده اهمیت بیشتری دارند و چگونگی تأثیر آنها را بر اثرات نسبیتی به‌اختصار، و برای اتم هیدروژن، بیان می‌کنیم.

اگر انرژی جنبشی نسبیتی پروتون و همچنین الکترون را منظور کنیم آنگاه تصحیحات انرژی

---

۴. این بسامد یکی از دقیقترین کمیتهای اندازه‌گیری‌شدهٔ فیزیک است:
$\nu_{\text{تجربی}} = ۱۴۲۰۴۰۵۷۵۱٫۸۰۰ \pm ۰٫۰۲۸\text{Hz}$. در این عدد توزیع مغناطیدگی در پروتون دخیل است، اما نظریه‌ای که بتواند عددی با این دقت را توضیح دهد وجود ندارد.

www.arsanjan.blogfa.com

جنبشی غیرنسبیتی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$H_1 = -\frac{1}{8}\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{c^2}\left(\frac{1}{m_e^3}+\frac{1}{M_p^3}\right)$$

یا، پس از کمی محاسبه،

$$H_1 = \frac{1}{8}\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{\mu m_e^2 c^2}\left(1-\frac{m_e}{M_p}+\left(\frac{m_e}{M_p}\right)^2\right) \qquad (۴۲_۱۷)$$

در جملهٔ اسپین‌ـمدار M تغییر نمی‌کند اما $\mathbf{v}=\mathbf{p}/\mu$.

در بحث اثر نابهنجار زیمان، اختلال اکنون عبارت است از

$$H_2 = \left(\frac{e}{2\mu c}\mathbf{L}+\frac{eg}{2m_e c}\mathbf{S}\right)\cdot\mathbf{B} \qquad (۴۳_۱۷)$$

و به‌جای ۱۷ـ۲۱ داریم

$$\begin{aligned}&\left\langle \phi_{jml}\left|\frac{eB}{2\mu c}L_z+\frac{egB}{2m_e c}S_z\right|\phi_{jml}\right\rangle\\ &= B\left\langle \phi_{jml}\left|\frac{e}{2\mu c}J_z+\left(\frac{eg}{2m_e c}-\frac{e}{2\mu c}\right)S_z\right|\phi_{jml}\right\rangle \qquad (۴۴_۱۷)\\ &= \frac{eB}{2\mu c}\left[\hbar m_j+\left(g\frac{\mu}{m_e}-1\right)\langle\phi_{jml}|S_z|\phi_{jml}\rangle\right]\end{aligned}$$

در بحث ساختار فوق‌ریز برای هیدروژن می‌توان از اثرات جرم کاهیده صرفنظر کرد زیرا تمام اثر با ضریب m_e/M_N از اثرات اتمی مورد نظر کوچکتر است.

به‌لحاظ عددی، اثرات جرم کاهیده کوچک هستند. جابه‌جاییهای انرژی برحسب میلی‌الکترون ولت شامل جمله‌های نسبیتی و اسپین‌ـمدار در جدول زیر نشان داده شده‌اند.[۵]

جابه‌جایی انرژی شامل اثرات جرم کاهیده	جابه‌جایی انرژی با $\mu = m_e$	تراز
−۰٫۱۸۰۷۴	−۰٫۱۸۱۱۳	$1\,S_{1/2}$
−۰٫۰۵۶۴۸	−۰٫۰۵۶۶۰	$2\,S_{1/2}$
−۰٫۰۵۶۵۱	−۰٫۰۵۶۶۰	$2\,P_{1/2}$
−۰٫۰۱۱۲۸	−۰٫۰۱۱۳۲	$2\,P_{3/2}$

۵. این جدول را استاد ج س تن تهیه کرده‌اند.

www.arsanjan.blogfa.com

اثرات جرم کاهیده بر جابه‌جایی انرژی در مرتبهٔ $۱۰^{-۷}\text{eV} \times ۴$ و اثرات کوانتوم‌ـالکترودینامیکی (انتقال لمب) از مرتبهٔ $۱۰^{-۶}\text{eV} \times ۴$ هستند. بنابراین، منظورکردن اثرات جرم کاهیده برای هیدروژن ضرورتی ندارد، مگر اینکه بخواهیم محاسبات را با دقت بسیار بسیار زیاد انجام دهیم. از طرف دیگر، برای دستگاهی چون پوزیترونیم، یعنی حالت مقید e^+ـe^-، اثرات جرم کاهیده بسیار مهم هستند زیرا این دو ذره جرم یکسانی دارند. در اینجا شکافتگی فوق‌ریز نسبت به اثر اسپین‌ـمدار یا نسبیتی کوچک نیست.

مسائل

۱ـ۱۷ اگر جفت‌شدگی اسپین‌ـمدار برای ذره‌ای به جرم m و اسپین $\mathbf{S}$ که در پتانسیل $V(r)$ حرکت می‌کند به‌صورت کلی زیر باشد

$$H_{\text{SO}} = \frac{۱}{۲m^۲c^۲}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{۱}{r}\frac{dV(r)}{dr}$$

تأثیر این جفت‌شدگی را بر طیف نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی به‌دست آورید.

۲ـ۱۷ حالتهای $n = ۲$ را در اتم هیدروژن واقعی در نظر بگیرید. طیف را در غیاب میدان مغناطیسی بنویسید. اگر اتم را در میدان مغناطیسی ۲۵۰۰۰G قرار دهیم، این طیف (با نادیده گرفتن ساختار فوق‌ریز) چگونه تغییر می‌کند؟

۳ـ۱۷ نشان دهید

$$\nabla^۲\frac{۱}{r} = -۴\pi\delta(\mathbf{r})$$

از روشی که در پانوشت مربوط به معادلهٔ ۱۷ـ۳۱ پیشنهاد شده است استفاده کنید.

۴ـ۱۷ گاز هیدروژن را در حالت پایه در نظر بگیرید. تأثیر میدان مغناطیسی را بر ساختار فوق‌ریز تعیین کنید. طیف را برای $B = ۱\text{G}$ و برای $B = ۱۰^۴\text{G}$ محاسبه کنید.

[راهنمایی: معادلهٔ ویژه‌مقداری را برای برهم‌کنش $A\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}/\hbar^۲ + aS_z/\hbar + bI_z/\hbar$ با $a = \hbar B/m_e c$، $b = -eg_N\hbar B/M_N c$ و $A = g_N(۴m_e/۳M_N)\alpha^۴$ بنویسید. باید یک ماتریس ۲ × ۲ را قطری کنید.]

۵ـ۱۷ یک نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی را در نظر بگیرید. با استفاده از رابطهٔ نسبیتی برای انرژی جنبشی، جابه‌جایی انرژی حالت پایه را به‌دست آورید.

۶ـ۱۷ یک دوترون متشکل از پروتون (با بار $+e$) و نوترون (با بار ۰) را در حالتی با اسپین کل ۱ و

تکانهٔ زاویه‌ای کل $J = ۱$ درwww.arsanjan.blogfa.comوترون عبارت‌اند از

$$g_P = ۲(۲٫۷۸۹۶)$$
$$g_N = ۲(-۱٫۹۱۰۳)$$

(الف) حالتهای تکانهٔ زاویه‌ای مداری ممکن را برای این دستگاه تعیین کنید. اگر بدانیم حالت در ابتدا $^۳S_۱$ است، چه مخلوط مجازی با فرض پایسته بودن پاریته به‌دست می‌آید.
(ب) رابطه‌ای برای برهم‌کنش دوترون با میدان مغناطیسی خارجی بنویسید و شکافتگی زیمان را محاسبه کنید. نشان دهید اگر برهم‌کنش با میدان مغناطیسی را به‌صورت

$$V = -\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{B}$$

بنویسیم گشتاور مغناطیسی مؤثر دوترون مجموع گشتاورهای مغناطیسی پروتون و نوترون است، و هر انحرافی از این نتیجه ناشی از ترکیب حالت غیر S با تابع‌موج است.
۱۷ـ۷ پوزیترونیم، اتم هیدروژنگونه‌ای متشکل از یک الکترون و یک پوزیترون (با همان جرم اما بار مخالف)، را در نظر بگیرید. (الف) انرژیهای حالت پایه و حالتهای $n = ۲$ را محاسبه کنید. (ب) اثر انرژی جنبشی نسبیتی و جفت‌شدگی اسپین-مدار را به‌دست آورید. (ج) شکافتگی فوق‌ریز حالت پایه را تعیین کنید. نتایج را با نتیجه‌های مربوط به اتم هیدروژن مقایسه کنید و تفاوتهای عمده را توضیح دهید.

مراجع

مفصلترین بحث دربارهٔ فیزیک اتمهای هیدروژنگونه را می‌توان درکتاب زیر یافت

H A Bethe and E E Salpeter. *Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Atoms*. Springer Verlag. Berlin. New York, 1957.

حرکت تقدیمی توماس درکتاب زیر بررسی شده است

R M Eisberg. *Fundamentals of Modern Physics*. John Wiley & Sons. New York. 1961.

www.arsanjan.blogfa.com

۱۸

اتم هلیم

اتم هلیم بدون دافعهٔ الکترون‌ـالکترون

اتم هلیم از یک هسته با بار $Z = ۲$ و دو الکترون که آنها را با ۱ و ۲ نشانگذاری می‌کنیم تشکیل شده است. این دو الکترون یکدیگر را دفع می‌کنند و هسته آنها را جذب می‌کند. فرض می‌کنیم (و خواهیم دید که این فرض درست است) که هیچ نیرویی غیر از نیروهای الکترومغناطیسی (کولنی با تقریب بسیار خوب) برای توصیف دینامیک اتم هلیم در مکانیک کوانتومی لازم نیست.

اگر هسته را در مبدأ بگیریم و مختصات الکترونها را با $\mathbf{r}_۱$ و $\mathbf{r}_۲$ نشان دهیم (شکل ۱۸ـ۱) هامیلتونی اتم هلیم را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$H = \frac{۱}{۲m}\mathbf{p}_۱^۲ + \frac{۱}{۲m}\mathbf{p}_۲^۲ - \frac{Ze^۲}{r_۱} - \frac{Ze^۲}{r_۲} + \frac{e^۲}{|\mathbf{r}_۱ - \mathbf{r}_۲|} \qquad (۱\text{ـ}۱۸)$$

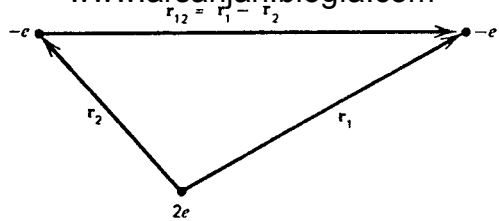
که در آن m جرم الکترون است. اثرات کوچک ناشی از حرکت هسته[۱]، اثرات نسبیتی، اثرات

---

۱. اثر جرم کاهیده شکل نسبتاً متفاوتی پیدا می‌کند زیرا باید یک مسئلهٔ سه‌ذره‌ای را به مسئلهٔ عملاً دوذره‌ای تبدیل کنیم. جزئیات این تبدیل را در کتاب زیر ببینید

D Park, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, Third Edition (1992).

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۸ـ۱ مختصات مربوط به توصیف اتم هلیم.

اسپین‌ـمدار، و تأثیر جریان ناشی از حرکت یکی از الکترونها بر الکترون دیگر را در نظر نمی‌گیریم. هامیلتونی ۱۸ـ۱ را به‌صورت زیر می‌نویسیم

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + V \qquad (۲ـ۱۸)$$

که در آن

$$H^{(i)} = \frac{1}{2m}\mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \qquad (۳ـ۱۸)$$

و

$$V = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \qquad (۴ـ۱۸)$$

از این پس با بار هسته‌ای Z کار خواهیم کرد و هرگاه لازم باشد قرار می‌دهیم $Z = 2$. از بحث اتم هیدروژن مجموعه‌های کامل ویژه‌تابعهای $H^{(1)}$ و $H^{(2)}$ را داریم. بنابراین، اگر در هامیلتونی کل از V صرفنظر کنیم، جواب مسئلهٔ ویژه‌مقداری را برای دستگاه دو الکترونی به‌دست می‌آوریم. ویژه‌تابعها عبارت‌اند از

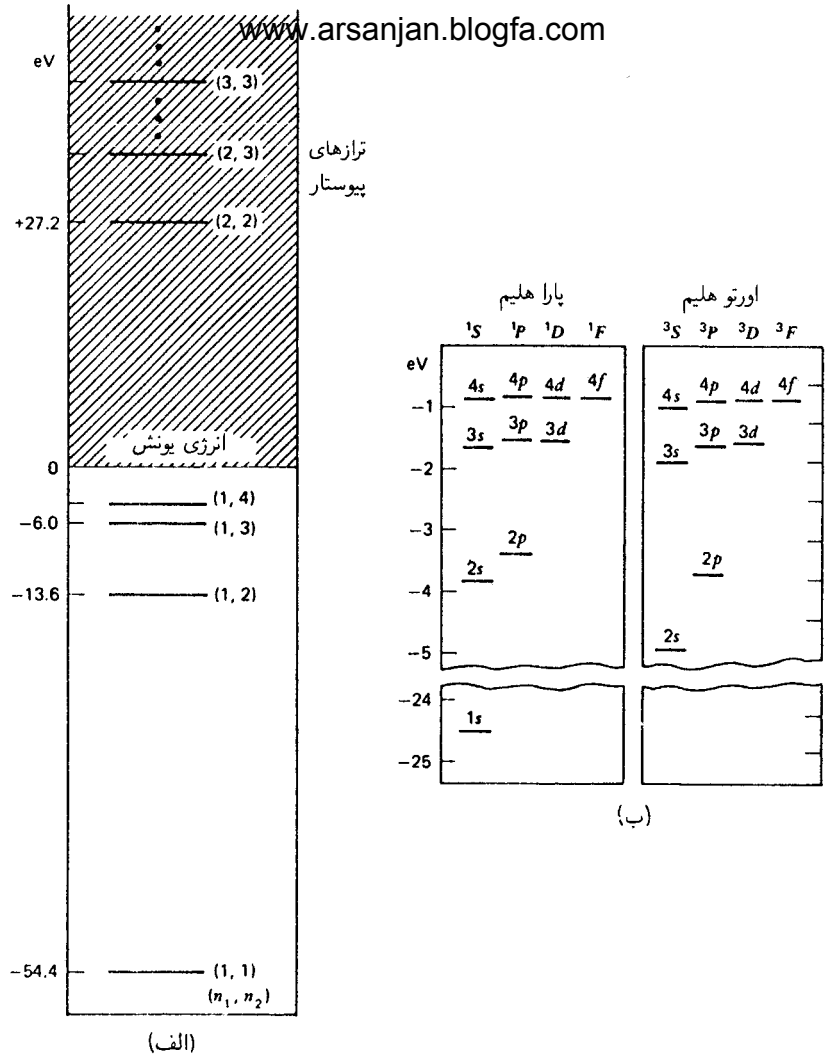
$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \qquad (۵ـ۱۸)$$

که در معادلهٔ زیر صدق می‌کنند

$$[H^{(1)} + H^{(2)}]u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = Eu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \qquad (۶ـ۱۸)$$

و انرژی با رابطهٔ زیر داده می‌شود (شکل ۱۸ـ۲الف)

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۸ـ۲ (الف) طیف هلیم با چشمپوشی از برهم‌کنش الکترون‌ـالکترون. نقطهٔ انرژی صفر در انرژی یونش انتخاب شده است. (ب) طیف هلیم واقعی برای حالتهای تکتایی (پاراهلیم) و سه‌تایی (اورتوهلیم). در نشانگذاری ترازها یک تراز بازداشتهٔ $(1s)$ وجود دارد، و در نتیجه تراز $(2p)$ تقریباً با اوربیتال $(1s)(2p)$ توصیف می‌شود.

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} \qquad (۷_۱۸)$$

که در آن $E_n = -(mc^2/2)(Z\alpha)^2/n^2$. بدین‌ترتیب، در این الگوی ایده‌آلی، که در آن الکترونها

www.arsanjan.blogfa.com

یکدیگر را "نمی‌بینند"، انرژی حالت پایه عبارت است از

$$E = -۲E_۱ = -mc^۲(۲\alpha)^۲ = -۱۰۸٫۸ \text{ eV} \qquad (۸_۱۸)$$

توجه کنید که این مقدار ۸ برابر انرژی حالت پایهٔ هیدروژن است: $۲ \times Z^۲ \times (-۱۳٫۶ \text{ eV})$.

اولین حالت برانگیخته حالتی است که در آن یک الکترون در حالت پایهٔ خود، $n = ۱$، است و الکترون دوم به اولین حالت برانگیختهٔ خود، $n = ۲$، رفته است. بنابراین،

$$E = E_۱ + E_۲ = -۶۸٫۰ \text{ eV} \qquad (۹_۱۸)$$

انرژی یونش، یعنی انرژی لازم برای بردن الکترون از حالت پایه به بینهایت، عبارت است از

$$E_{\text{یونش}} = (E_۱ + E_\infty) - ۲E_۱ = ۵۴٫۴ \text{ eV} \qquad (۱۰_۱۸)$$

و کاملاً جالب است که ابتدای پیوستار پایینتر از حالت برانگیخته‌ای قرار دارد که در آن هر دو الکترون در حالت $n = ۲$ هستند. انرژی این حالت برابر است با

$$E = ۲E_۲ = -۲۷٫۲ \text{ eV} \qquad (۱۱_۱۸)$$

و پدیدهٔ تازه‌ای نمایان می‌شود: وجود یک حالت گسسته در پیوستار مربوط به هامیلتونی $H^{(۱)}+H^{(۲)}$. مضامین این پدیده را به اختصار در پایان این فصل بررسی خواهیم کرد.

اثرات اصل طرد

چون این دو الکترون فرمیونهای یکسان هستند، باید تابع‌موج کل را تحت تعویض مختصات فضا و اسپین آنها پادمتقارن کنیم. بنابراین، توصیف درست حالت پایهٔ این دستگاه ایده‌آلی به‌صورت زیر است

$$u_۰(\mathbf{r}_۱, \mathbf{r}_۲) = \phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۲)\chi_{\text{تکتایی}} \qquad (۱۲_۱۸)$$

قسمت فضایی تابع‌موج الزاماً متقارن است و به همین دلیل است که قسمت اسپینی را یک حالت تکتایی گرفته‌ایم:

$$\chi_{\text{تکتایی}} = \frac{۱}{\sqrt{۲}}(\chi_+^{(۱)}\chi_-^{(۲)} - \chi_-^{(۱)}\chi_+^{(۲)}) \qquad (۱۳_۱۸)$$

www.arsanjan.blogfa.com

برای اولین حالت برانگیخته سهتایی و تابع فضایی متقارن یک برای $V = 0$ از لحاظ انرژی واگن هستند: یکی تابع متقارن فضایی-پادمتقارن اسپینی

$$u_1^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{21m}(\mathbf{r}_2) + \phi_{21m}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)]\chi_{\text{تکتایی}} \qquad (۱۴\text{-}۱۸)$$

و دیگری تابع پادمتقارن فضایی-متقارن اسپینی

$$u_1^{(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{21m}(\mathbf{r}_2) - \phi_{21m}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)]\chi_{\text{سهتایی}} \qquad (۱۵\text{-}۱۸)$$

که در آن توابع اسپین

$$X_{\text{سهتایی}} = \begin{cases} \chi_+^{(1)}\chi_+^{(2)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)} + \chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)}) \\ \chi_-^{(1)}\chi_-^{(2)} \end{cases} \qquad (۱۶\text{-}۱۸)$$

بر تکتایی χ عمود هستند.

اثر دافعهٔ الکترون-الکترون

در تقریب اول می‌توان برهم‌کنش کولنی الکترون-الکترون V را به‌صورت اختلال در نظر گرفت. ابتدا جابه‌جایی انرژی حالت پایه را تا مرتبهٔ اول برحسب V محاسبه می‌کنیم. داریم

$$\Delta E = \int d^3r_1 d^3r_2 u_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \qquad (۱۷\text{-}۱۸)$$

چون اسپین در این اختلال دخالت ندارد، تنها کافی است بنویسیم

$$\Delta E = \int d^3r_1 d^3r_2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}|\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \qquad (۱۸\text{-}۱۸)$$

این انتگرال تعبیر فیزیکی ساده‌ای دارد. چون $|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$ چگالی احتمال یافتن الکترون ۱ در $\mathbf{r}_1$ است، می‌توان $e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$ را چگالی بار الکترون ۱ تعبیر کرد. در نتیجه کمیت

$$U(\mathbf{r}_2) = -\int d^3r_1 \frac{e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \qquad (۱۹\text{-}۱۸)$$

www.arsanjan.blogfa.com

پتانسیل در $\mathbf{r}_2$ ناشی از توزیع

$$\Delta E = -\int d^3r_2 e|\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 U(\mathbf{r}_2) \qquad (۲۰\text{-}۱۸)$$

انرژی الکتروستاتیک برهم‌کنش الکترون ۲ با این پتانسیل است. این انتگرال را می‌توان محاسبه کرد. با $\phi_{100} = (2/\sqrt{4\pi})(Z/a_0)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$ داریم

$$\Delta E = \left[\frac{1}{\pi}(Z/a_0)^3\right]^2 e^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0}$$
$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \qquad (۲۱\text{-}۱۸)$$

در نوشتن این رابطه از تفکیک زیر استفاده کرده‌ایم

$$\int d^3r = \int_0^\infty r^2 dr\, d\Omega$$

و جمله‌ای را که به زاویهٔ میان $\mathbf{r}_1$ و $\mathbf{r}_2$ بستگی دارد جدا کرده‌ایم. در واقع، داریم

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}} \qquad (۲۲\text{-}۱۸)$$

که در آن θ زاویهٔ میان $\mathbf{r}_1$ و $\mathbf{r}_2$ است. در اینجا می‌توان به دو روش کار کرد.

(الف) در یک روش مستقیم، برای انتگرال‌گیری روی $d\Omega_2$ راستای $\mathbf{r}_1$ را محور z می‌گیریم، و به‌دست می‌آوریم

$$\int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}}$$
$$= -2\pi \frac{1}{r_1r_2}\left[(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}\right]_{\cos\theta=-1}^{\cos\theta=+1} \qquad (۲۳\text{-}۱۸)$$
$$= \frac{2\pi}{r_1r_2}(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|)$$

انتگرال‌گیری روی $d\Omega_1$ ساده است، زیرا هیچ چیز به زاویه بستگی ندارد، و در نتیجه

$$\int d\Omega_1 = 4\pi \qquad (۲۴\text{-}۱۸)$$

بنابراین، طرف راست ۱۸ـ۲۱ به‌صورت زیر درمی‌آید

www.arsanjan.blogfa.com

$$8e^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty r_1 dr_1\, e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty r_2\, dr_2\, e^{-2Zr_2/a_0} \times (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \qquad (۱۸ـ۲۵)$$

(ب) یک بسط بسیار مفید، که وقتی لازم می‌شود که بستگی زاویه‌ای اضافی در صورت کسر وجود داشته باشد، با رابطهٔ زیر داده می‌شود. برای $r_1 > r_2$،

$$(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta)^{1/2} = r_1^{-1}\left(1 + \frac{r_2^2}{r_1^2} - 2\frac{r_2}{r_1}\cos\theta\right)^{-1/2}$$
$$= \frac{1}{r_1}\sum_{L=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^L P_L(\cos\theta) \qquad (۱۸ـ۲۶)$$

و برای $r_1 < r_2$ کافی است جای r_1 و r_2 را عوض کنیم. بنابراین،

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \sum_{L=0}^{\infty} \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} P_L(\cos\theta) \qquad (۱۸ـ۲۷)$$

که در آن $r_>$ و $r_<$ به‌ترتیب یکی از r_1 و r_2 است که بزرگتر و کوچکتر است. با استفاده از

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1} d(\cos\theta) P_L(\cos\theta) = \delta_{L0} \qquad (۱۸ـ۲۸)$$

به‌عنوان مورد خاصی از

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1} d(\cos\theta) P_L(\cos\theta) P_{L'}(\cos\theta) = \frac{\delta_{LL'}}{2L+1} \qquad (۱۸ـ۲۹)$$

اکنون می‌توان مانند سابق عمل کرد. با هر دو روش، ۱۸ـ۲۵ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\Delta E = 8e^2(Z/a_0)^6 \int_0^\infty r_1 dr_1\, e^{-2Zr_1/a_0} \left\{2\int_0^{r_1} r_2^2 dr_2\, e^{-2Zr_2/a_0} + 2r_1 \int_{r_1}^\infty r_2\, dr_2\, e^{-2Zr_2/a_0}\right\} \qquad (۱۸ـ۳۰)$$

www.arsanjan.blogfa.com

انتگرالها محاسبهٔ ساده‌ای دارند و حاصل آن

$$\Delta E = \frac{5}{8}\frac{Ze^2}{a_0} = \frac{5}{4}Z\left(\frac{1}{2}mc^2\alpha^2\right) \qquad (۳۱_۱۸)$$

که سهم آن مثبت است، زیرا ناشی از نیروی دافعه است، و به‌ازای $Z = 2$ برابر است با 34eV. وقتی این سهم را به نتیجهٔ مرتبهٔ صفر $-108.8\,\text{eV}$ اضافه کنیم، تا مرتبهٔ اول به‌دست می‌آوریم

$$E \simeq -74.8\ \text{eV} \qquad (۳۲_۱۸)$$

که با مقدار تجربی

$$E_{\text{تجربی}} = -78.975\ \text{eV} \qquad (۳۳_۱۸)$$

اختلاف قابل‌ملاحظه‌ای دارد. به لحاظ فیزیکی، می‌توان این اختلاف را به این واقعیت نسبت داد که در محاسبات بالا "استتار" را به‌حساب نیاورده‌ایم، یعنی این اثر را که وجود یکی از الکترونها باعث کاهش‌بار خالصی می‌شود که الکترون دیگر "می‌بیند". با تساهل زیاد، می‌توان گفت که اگر، به‌عنوان مثال، الکترون ۱ نیمی از زمان "بین" الکترون ۲ و هسته باشد آنگاه الکترون ۲ نیمی از زمان بار Z و نیمی از زمان بار $1 - Z$ را می‌بیند، یعنی عملاً در رابطهٔ

$$E + \Delta E = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \qquad (۳۴_۱۸)$$

باید $(Z - 1/2)$ را به‌جای Z قرار دهیم. در نتیجه، اختلاف کمتر می‌شود اما استدلال خام بالا نمی‌تواند برای توجیه انتخاب ۵۰ درصد احتمال استتار مؤثر کافی باشد. بعداً در این فصل، وقتی دربارهٔ اصل وردشی ریلی-ریتز بحث می‌کنیم، به این موضوع باز خواهیم گشت.

اصل طرد و برهم‌کنش تبادلی

اکنون اولین حالت برانگیخته هلیم را بررسی می‌کنیم. کافی است جابه‌جایی انرژی را با حالتهای تک‌تایی و سه‌تایی $m = 0$ که در ۱۸-۱۴ و ۱۸-۱۵ داده شده‌اند محاسبه کنیم، زیرا این جابه‌جایی ناشی از اختلالی است که با L_z جابه‌جا می‌شود. برای چنین اختلالی، جابه‌جایی باید مستقل از

مقدار m باشد. باز هم، به دلیل ناوردایی تانسوری اختلال V به اسپین، داریم

www.arsanjan.blogfa.com

$$\begin{aligned}\Delta E_{۱}^{(s,t)} =& \frac{۱}{۲}e^{۲}\int d^{۳}r_{۱}\int d^{۳}r_{۲}[\phi_{۱۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۲}) \pm \phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۲})]^{*} \\ & \times \frac{۱}{|\mathbf{r}_{۱}-\mathbf{r}_{۲}|}[\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۲}) \pm \phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۲})] \\ =& e^{۲}\int d^{۳}r_{۱}\int d^{۳}r_{۲}|\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۱})|^{۲}|\phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۲})|^{۲}\frac{۱}{|\mathbf{r}_{۱}-\mathbf{r}_{۲}|} \qquad (۳۵_۱۸) \\ & \pm e^{۲}\int d^{۳}r_{۱}\int d^{۳}r_{۲}\phi^{*}_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi^{*}_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۲})\frac{۱}{|\mathbf{r}_{۱}-\mathbf{r}_{۲}|}\phi_{۲l۰}(\mathbf{r}_{۱})\phi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_{۲})\end{aligned}$$

در به‌دست آوردن این صورت ساده، از تقارن V تحت تعویض $\mathbf{r}_{۱} \leftrightarrow \mathbf{r}_{۲}$ استفاده کرده‌ایم.

دیده می‌شود که جابه‌جایی انرژی از دو جمله تشکیل شده است: جملهٔ اول دارای شکل آشنای برهم‌کنش الکتروستاتیکی میان دو "ابر الکترونی" است که مطابق با توابع موج دو الکترون توزیع شده‌اند. این جمله صرفاً تعمیم سادهٔ جمله‌ای است که برای جابه‌جایی انرژی حالت پایه به‌دست آوردیم. جملهٔ دوم تعبیر کلاسیک ندارد. منشأ آن در اصل پاؤلی است، و علامت آن بستگی به این دارد که اسپین حالت ۰ است یا ۱. در نتیجه، به علت این سهم تبادلی، جمله‌های سه‌تایی و تکتایی دیگر واگن نیستند. اگرچه در اینجا $n = ۲$ را در نظر گرفته‌ایم، اما به‌طور کلی داریم

$$\begin{aligned}\Delta E_{n,l}^{(t)} &= J_{nl} - K_{nl} \\ \Delta E_{n,l}^{(s)} &= J_{nl} + K_{nl}\end{aligned} \qquad (۳۶_۱۸)$$

انتگرالها را می‌توان به‌دقت محاسبه کرد (۱۸ـ۲۷ همین جا به‌کار می‌آید)، اما این محاسبه را انجام نمی‌دهیم. انتگرال J_{nl} به‌وضوح مثبت است، و معلوم می‌شود که K_{nl} هم مثبت است. این نتیجه به‌ازای $l = n - ۱$ بدیهی است: در این مورد، توابع موجی که در ۱۸ـ۳۵ ظاهر می‌شوند گره ندارند. با استدلال کیفی زیر می‌توان نشان داد که حالت سه‌تایی باید انرژی کمتری از حالت تکتایی داشته باشد، یعنی

$$J_{nl} - K_{nl} < J_{nl} + K_{nl}$$

یا معادل آن

$$K_{nl} > ۰ \qquad (۳۷_۱۸)$$

www.arsanjan.blogfa.com

در واقع، تابع‌موج برای حالت سه‌تایی برابر صفر است و در نتیجه الکترونها تا حدی مقیدند دور از یکدیگر قرار گیرند. این باعث تضعیف اثر استتار می‌شود، یعنی هر الکترون مقدار بیشتری از بار هسته را "می‌بیند"، و همچنین باعث می‌شود دافعهٔ میان الکترونها نسبت به حالت متقارن فضایی تکتایی کمتر شود. یک جنبهٔ جالب توجه این نتیجه آن است که، اگرچه پتانسیل اختلالی $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ به اسپینهای الکترونها بستگی ندارد، تقارن تابع موج باعث می‌شود پتانسیل به‌گونه‌ای رفتار کند که انگار وابسته به اسپین است. می‌توان ۱۸ـ۳۶ را به‌صورتی نوشت که این وابستگی را نشان دهد. اگر اسپینهای الکترونها را با $\mathbf{s}_1$ و $\mathbf{s}_2$ نشان دهیم، اسپین کل عبارت خواهد بود از $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$، و

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \qquad (۱۸ـ۳۸)$$

با اعمال این عملگر روی حالتهای تکتایی و سه‌تایی ۱۸ـ۱۳ و ۱۸ـ۱۶، که ویژه‌حالتهای $\mathbf{s}_1^2$ و $\mathbf{s}_2^2$ نیز هستند، به‌دست می‌آوریم

$$S(S+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

بنابراین،

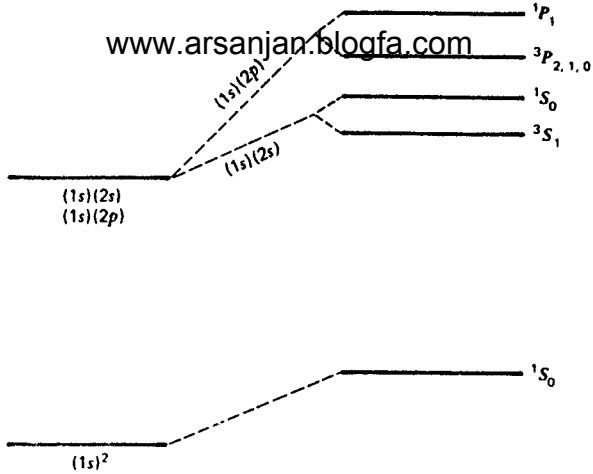
$$2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2/\hbar^2 = S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{سه‌تایی} \\ -\frac{3}{4} & \text{تکتایی} \end{cases} \qquad (۱۸ـ۳۹)$$

بدین‌ترتیب، برحسب $\mathbf{s}_i = (1/2)\hbar\boldsymbol{\sigma}_i$ صدق می‌کنند، می‌توان نوشت

$$\Delta E_{n,l} = J_{n,l} - \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)K_{nl} \qquad (۱۸ـ۴۰)$$

در بحث مولکول H_2 باز هم این رابطه را خواهیم دید. معمولاً نیروهای وابسته به اسپین بین اتمها کاملاً ضعیف هستند. چنانکه در مثال جفت‌شدگی اسپین‌ـمدار دیدیم، نیروهای وابسته به اسپین اغلب ناشی از تصحیحات نسبیتی روی نیروهای استاتیک هستند. در مثال اسپین‌ـمدار، این نیروها به‌نسبت ضریب α^2، که همان $(v/c)^2$ است، کاهش می‌یابند. این نیروها به‌اندازهٔ کافی قوی نیستند که بتوانند اسپینهای الکترونها را در یک فرومغناطیس همراستا نگه دارند، بجز در دماهای کمی که غیرواقعی‌اند. وابستگی اسپینی ناشی از تبادل بسیار قویتر از آن است: این نیرو از همان مرتبهٔ بزرگی نیروی الکتروستاتیک است و، چنانکه هایزنبرگ برای نخستین بار متوجه شد، باعث پدیدهٔ فرومغناطیس است.

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۸ـ۳ نمودار شکافتگی چند حالت اول برانگیخته در هلیم.

طیف چند حالت اول برانگیخته در هلیم در شکل ۱۸ـ۳ نشان داده شده است. نمادنگاری به‌کار برده شده برای حالتهای نامختل به اوربیتالها، یعنی اعداد کوانتومی الکترونهای نامختل، مربوط می‌شود. بنابراین، هر دو الکترون در حالت پایه در حالتهای $n = ۱$، $l = ۰$ هستند، و این را با $(۱s, ۱s)$، و در واقع به‌صورت فشرده‌تر $(۱s)^۲$، نشان داده‌ایم. باید توجه کرد که وقتی مثلاً برای اولین حالت برانگیخته می‌نویسیم $(۱s)(۲p)$، منظور این نیست که یک الکترون در یک حالت است و الکترون دیگر در حالت دیگر، زیرا برای الکترونها باید توابع موج کاملاً پادمتقارن باشند. راه دیگر نشانگذاری حالت استفاده از نمادنگاری $^{۲S+۱}L_J$ است، که برای حالتهای مختل در شکل به‌کار برده‌ایم. می‌بینیم، در یک چندتایی معین حالتهای تکتایی بالاتر از حالتهای سه‌تایی قرار می‌گیرند. این پیامد تقارن است (به استدلال مربوط به $K_{nl} > ۰$ مراجعه کنید) و مثال خاصی از یکی از قاعده‌های هوند است: اگر تمام چیزهای دیگر یکسان باشند، حالتهای مربوط به بیشترین اسپین کمترین انرژی را دارند.[۲]

اگر هلیم را با تاباندن نور فرابنفش به آن از حالت پایه برانگیخته کنیم، قاعدهٔ گزینش $\Delta L = ۱$، که بعداً آن‌را به‌دست می‌آوریم، برانگیختگی به حالتهای P را ایجاب می‌کند. علاوه بر آن، یک قاعدهٔ گزینش $\Delta S = ۰$ وجود دارد که نشان می‌دهد تنها گذارهای تکتایی←و سه‌تایی←سه‌تایی غالب هستند.[۳] بنابراین، قویترین حالت برانگیخته از حالت پایه حالت $^۱P_۱$ است. ترازهای دیگر نیز می‌توانند با سازوکارهای دیگری، مانند برانگیختگی برخوردی، اشغال شوند. اگر حالت پایه اشغال باشد، احتمال گذارهای تابشی به‌حالت پایه بسیار کم می‌شود. حالت ^۳P، که در برخورد اتمها در حالت $^۱P_۱$ با اتمهای دیگر گاز ممکن است اشغال شود، تنها می‌تواند به حالت $^۳S_۱$ افت کند، و

۲. دربارهٔ قاعده‌های هوند با تفصیل بیشتری در فصل ۱۹ بحث خواهیم کرد.

۳. قاعده‌های گزینش را در فصل ۲۱ بررسی می‌کنیم.

این حالت را شبه‌پایدار می‌نامند. برای تبدیل به حالت پایه افت کند. این واقعیت که با
www.arsanjan.blogfa.com
تقریب خوب، بین حالتهای سه‌تایی و حالتهای تکتایی گذاری روی نمی‌دهد زمانی موجب این باور شد که دو نوع هلیم وجود دارند: اورتوهلیم (سه‌تایی) و پاراهلیم (تکتایی).

طیف هلیم در شکل ۱۸ـ۲ب نشان می‌دهد که انرژی حالتهای برانگیختهٔ $(1s)(nl)$ اختلاف چندانی با انرژیهای ترازهای اتم هیدروژن ندارند. برای مثال، انرژی بستگی یک الکترون در اتم هلیم $24{,}6\text{eV}$ است:

$$24{,}6\text{eV} = 54{,}4 - 79{,}0 = (\text{انرژی بستگی هلیم یک بار یونیده}) - (\text{انرژی بستگی کل})$$

در حالی که انرژی لازم برای آزاد شدن یک الکترون از حالت $2s$ از مرتبهٔ ۴ تا ۵ الکترون ولت است، که با انرژی $13{,}6/n^2\text{eV}\,(= 3{,}4\text{eV})$ برای هیدروژن قابل مقایسه است. دلیل این اثر آن است که الکترون "خارجی" تنها یک بار مثبت واحد را می‌بیند، زیرا الکترون "داخلی" در اوربیتال $(1s)$ هسته را استتار می‌کند، و بار کل مؤثر برابر با $Z - 1$ باقی می‌ماند. این وضعیت برای حالت پایه وجود ندارد، زیرا هر دو الکترون به هسته دسترسی دارند. بنابراین، حالت پایه در عمق اندکی بیشتر از حالت پایهٔ هیدروژن قرار دارد.

در بحث مربوط به محاسبهٔ مرتبهٔ اول انرژی حالت پایهٔ هلیم اختلافی درحدود ۴ eV با مقدار تجربی به‌دست آوردیم. به‌جای براورد نتیجهٔ مرتبهٔ دوم، که کار بسیار پرزحمتی است، از روش کاملا متفاوتی برای محاسبهٔ انرژی حالت پایه ــ روش وردشی ریتز ــ استفاده می‌کنیم.

اصل وردشی

یک هامیلتونی H و یک تابع انتگرال‌پذیر مجذوری Ψ را در نظر بگیرید. فرض کنید Ψ به ۱ بهنجار شده است:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \qquad (۴۱\text{ـ}۱۸)$$

ویژه‌حالتهای H را با ψ_n نشان می‌دهیم:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad (۴۲\text{ـ}۱۸)$$

تابع Ψ را می‌توان برحسب مجموعهٔ کامل ویژه‌تابعهای ψ_n بسط داد:

$$\Psi = \sum_n C_n\psi_n \qquad (۴۳\text{ـ}۱۸)$$

بنابراین، داریم

www.arsanjan.blogfa.com

$$\begin{aligned}\langle\Psi|H|\Psi\rangle &= \sum_n \sum_m C_n^* \langle\psi_n|H|\psi_m\rangle C_m \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \langle\psi_n|\psi_m\rangle \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n \\ &\geq E_0 \sum_n |C_n|^2\end{aligned} \qquad (۴۴_۱۸)$$

چون ۱۸ـ۴۱ ایجاب می‌کند که

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \qquad (۴۵_۱۸)$$

نتیجه می‌گیریم که

$$E_0 \leq \langle\Psi|H|\Psi\rangle \qquad (۴۶_۱۸)$$

با استفاده از این نتیجه می‌توان یک کران بالا برای E_0 محاسبه کرد. این کار را می‌توان با انتخاب یک Ψ که به تعدادی پارامتر (α_1، α_2، ...) بستگی دارد، محاسبهٔ $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$، و کمینه کردن این کمیت نسبت به پارامترهای مزبور انجام داد.

کارایی این روش را با محاسبهٔ انرژی حالت پایهٔ هلیم نشان می‌دهیم، و بدین منظور Ψ را به‌صورت حاصلضرب توابع موج هیدروژنگونه در اوربیتالهای (۱s) اما با بار اختیاری Z^* انتخاب می‌کنیم. می‌نویسیم

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) \qquad (۴۷_۱۸)$$

به‌طوری که توابع موج $\psi_{100}(\mathbf{r})$ در معادلهٔ ویژه‌مقداری زیر صدق می‌کنند

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Z^* e^2}{r}\right)\psi_{100}(\mathbf{r}) = \epsilon\psi_{100}(\mathbf{r}) \qquad (۴۸_۱۸)$$

که در آن $(۱/۲)mc^۲(Z^*\alpha)^۲$ است. با انتگرال‌گیری داریم

www.arsanjan.blogfa.com

$$\int d^۳r_۱ \int d^۳r_۲ \, \psi^*_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\psi^*_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۲)\left(\frac{\mathbf{p}_۱^۲}{۲m}+\frac{\mathbf{p}_۲^۲}{۲m}-\frac{Ze^۲}{r_۱}-\frac{Ze^۲}{r_۲}+\frac{e^۲}{|\mathbf{r}_۱-\mathbf{r}_۲|}\right)\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۲) \tag{۴۹_۱۸}$$

داریم

$$\begin{aligned}
&\int d^۳r_۱ \int d^۳r_۲ \psi^*_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\psi^*_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۲)\left(\frac{\mathbf{p}_۱^۲}{۲m}-\frac{Ze^۲}{r_۱}\right)\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۲)\\
&\quad=\int d^۳r_۱\psi^*_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\left(\frac{\mathbf{p}_۱^۲}{۲m}-\frac{Z^*e^۲}{r_۱}+\frac{(Z^*-Z)e^۲}{r_۱}\right)\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)\\
&\quad=\epsilon+(Z^*-Z)e^۲\int d^۳r_۱|\psi_{۱۰۰}(\mathbf{r}_۱)|^۲\frac{۱}{r_۱} \qquad (۵۰_۱۸)\\
&\quad=\epsilon+(Z^*-Z)e^۲\frac{Z^*}{a_۰}\\
&\quad=\epsilon+Z^*(Z^*-Z)mc^۲\alpha^۲
\end{aligned}$$

جملهٔ یکسانی برای الکترون ۲ به‌دست می‌آوریم، و مقدار انتظاری دافعهٔ الکترون‌ـالکترون را قبلاً در ۱۸ـ۳۱ محاسبه کرده‌ایم، با این تفاوت که به‌جای Z اکنون باید Z^* را قرار دهیم. از جمع این جمله‌ها به‌دست می‌آوریم

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|H|\Psi\rangle&=-\frac{۱}{۲}mc^۲\alpha^۲\left(۲Z^{*۲}+۴Z^*(Z-Z^*)-\frac{۵}{۴}Z^*\right)\\
&=-\frac{۱}{۲}mc^۲\alpha^۲\left(۴ZZ^*-۲Z^{*۲}-\frac{۵}{۴}Z^*\right)
\end{aligned} \tag{۵۱_۱۸}$$

از کمینه کردن این کمیت نسبت به Z^* نتیجه می‌گیریم که

$$Z^*=Z-\frac{۵}{۱۶} \tag{۵۲_۱۸}$$

که بهتر از حدس قبلی $(Z-\frac{1}{2})$ است. بدین ترتیب، به‌ازای $Z=2$ به‌دست می‌آوریم

www.arsanjan.blogfa.com

$$E_0 \leq -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2\left[2\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2\right] = -77.38\ \text{eV} \qquad (53\text{-}18)$$

این نتیجه بسیار بهتر از نتیجهٔ اختلال مرتبهٔ اول است.

محاسبهٔ وردشی را می‌توان با توابع موج آزمونی پیچیده‌تری انجام داد. پکریس[۴] با استفاده از یک تابع موج ۱۰۷۵ جمله‌ای $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ را با کامپیوتر کمینه کرد. کران به‌دست آمده، با توجه به خطاهای آزمایش، با مقدار اندازه‌گیری شده توافق دارد. بدیهی است که چنین تابع موج پیچیده‌ای به‌صورتی نیست که مانند ۱۸ـ۴۷، با اثرات استتاری جزئی‌اش، به‌آسانی قابل تعبیر باشد. اما این تابع موج تأیید محکمی بر صحت مکانیک کوانتومی و بر این فرض است که برای توضیح ساختار اتمها نیروهای الکترومغناطیسی کفایت می‌کنند.

خودیونش

در پایان، به‌اختصار به بررسی این مشاهدهٔ قبلی خود می‌پردازیم که ویژه‌مقدارهایی از $H^{(1)}+H^{(2)}$ بالاتر از آستانهٔ یونش قرار می‌گیرند و در عین حال گسسته هستند. به‌عنوان مثال، حالتهایی که با اوربیتالهای $(2s)^2$ و $(2p)(2s)$ مشخص می‌شوند کاملاً بالاتر از انرژی یونش قرار دارند. این پدیده پیامدهای فیزیکی جالب توجهی دارد. برای مثال، حالت $(2p)(2s)$ را در نظر بگیرید. اگر الکترونها یک حالت اسپین تکتایی تشکیل دهند، این حالت یک $^1P_1$ خواهد بود، و الکترونها می‌توانند از حالت پایه با جذب تابش به این حالت برانگیخته شوند، زیرا قاعده‌های گزینش $\Delta l = 1$ و $\Delta S = 0$ نقض نمی‌شوند. پس از برانگیختگی، لازم نیست که این حالت به حالت پایه ($^1S_0$) یا به هر حالت دیگری که بنابه قاعده‌های گزینش مجاز است (مثلاً حالت $^1D_2$) افت کند، زیرا می‌تواند در مجرای دیگری قرار گیرد: این حالت می‌تواند به یک الکترون و هلیم یک بار یونیده، He^+، واپاشد. انرژی الکترون از پایستگی انرژی تعیین می‌شود. این فرایند را خودیونش می‌نامند.

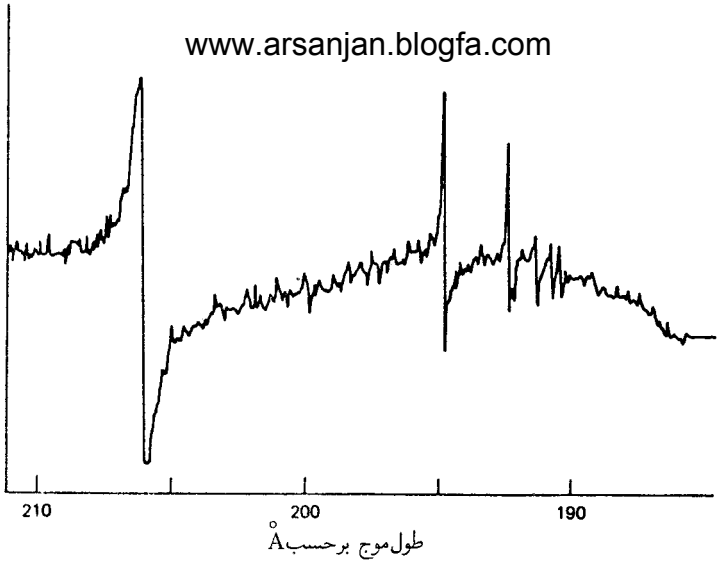
حالت $(2p)(2s)$ در پیوستار به‌وضوح در پراکندگی الکترونها از یونهای He^+ مشاهده می‌شود. وقتی انرژی الکترون به اندازه‌ای است که حالت مرکب می‌تواند تشکیل شود، یک قلهٔ بسیار بارز در آهنگ پراکندگی ظاهر می‌شود. همچنین، در جذب تابش توسط هلیم، در نزدیکی انرژی حالت مرکب $(e^- - He^+)$ یک قلهٔ تیز در جذب رخ می‌دهد (شکل ۱۸ـ۴). جذب در انرژیهای دیگر نیز صورت می‌گیرد، زیرا فرایند

$$\text{تابش} + He \rightarrow e^- + He^+$$

---

۴. به کتاب بته و جکیو که در آخر همین فصل معرفی شده است مراجعه کنید.

www.arsanjan.blogfa.com



شکل۱۸ـ۴ تشدید در طیف جذبی هلیم بالاتر از آستانهٔ پیوستار: اولین قله در انرژی متناظر با محل تراز $(2p)(2s)$ واقع می‌شود.[۵]

می‌تواند روی دهد، اما تغییرات جذب برحسب انرژی در انرژیهای دور از انرژی حالت مرکب بسیار هموار است. این حالت را می‌توان به‌گونهٔ دیگری به‌عنوان حالت تشدیدی نیز توصیف کرد. چون این حالت به اجزاء تشکیل‌دهنده‌اش $e^- + \mathrm{He}^+$ وامی‌پاشد نمی‌تواند برای همیشه پایدار بماند. در نتیجه، بنابه رابطهٔ عدم قطعیت $\Delta E \gtrsim \hbar/\Delta t$، انرژی آن دقیقاً معین نیست، که به نظر می‌رسد با این واقعیت که حالت $(2p)(2s)$ انرژی کاملاً معینی دارد ناسازگار است. اگر جفت‌شدگی حالت گسسته به حالت پیوستار را به‌حساب آوریم، آن حالت دیگر گسسته نخواهد بود، و انرژی آن می‌تواند در هر جایی از یک گسترهٔ باریک حول انرژی محاسبه شدهٔ بدون جفت‌شدگی قرار داشته باشد. در فصل ۲۳ و در مبحث خاص ۴، "طول‌عمر، پهنای خط، و تشدید"، به این موضوع باز خواهیم گشت.

مسائل

۱ـ۱۸ اتم هلیم را در تقریبی در نظر بگیرید که در آن از برهم‌کنش الکترون‌ـالکترون صرفنظر شده است. پایینترین حالت اورتوهلیم (اسپین ۱) را به‌دست آورید. واگنی آن‌را در این تقریب تعیین کنید. رابطهٔ شکافتگی ناشی از دافعهٔ الکترون‌ـالکترون را در نظریهٔ اختلال مرتبهٔ اول بنویسید و بزرگی آن‌را براورد کنید.

---

۵. اقتباس مجاز از

R P Madden and K Codling, *Phys Rev lett*, **10**, 516 (1963)

۲ـ۱۸ جابه‌جایی انرژی پایینترین مرتبهٔ $E^{(l)}$ $(l = ۰, ۱, ۲)$ را محاسبه کنید.
www.arsanjan.blogfa.com
۳ـ۱۸ گشتاور مغناطیسی پایینترین حالت اورتو هلیم را به‌دست آورید، یعنی برهم‌کنش با میدان مغناطیسی خارجی را محاسبه کنید.
۴ـ۱۸ کمیت

$$"E" = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

را در نظر بگیرید که در آن Ψ یک تابع موج آزمونی اختیاری است. نشان دهید اگر Ψ با تابع موج صحیح حالت پایهٔ $\psi_۰$ با جمله‌هایی از مرتبهٔ ϵ اختلاف داشته باشد آنگاه "E" با انرژی حالت پایه با جمله‌هایی از مرتبهٔ $\epsilon^۲$ تفاوت خواهد داشت.
[تذکر: شرط بهنجارش $\langle \Psi | \Psi \rangle = ۱$ را فراموش نکنید.]
۵ـ۱۸ با استفاده از اصل وردشی، انرژی حالت پایهٔ نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی را با به‌کار بردن تابع‌موج آزمونی زیر براورد کنید

$$\Psi = N e^{-\alpha r}$$

۶ـ۱۸ بستگی یک پروتون و یک نوترون (هر دو تقریباً با $mc^۲ = ۹۳۸\text{MeV}$) با پتانسیل

$$V(r) = V_۰ \frac{e^{-r/r_۰}}{r/r_۰}$$

را وقتی دستگاه در حالت $l = ۰$ است در نظر بگیرید. $r_۰$ گسترهٔ پتانسیل است. با استفاده از روش زیر، عمق پتانسیل لازم برای تعیین انرژی بستگی E_B را محاسبه کنید. (الف) مقدار تقریبی انرژی بستگی را با استفاده از اصل وردشی به‌دست آورید. (ب) در رابطهٔ میان مقدار تقریبی و $r_۰$ و عمق پتانسیل، مقدار تجربی E_B را قرار دهید. در محاسبات عددی از $r_۰ = ۲٫۸ \times ۱۰^{-۱۳}\text{cm}$ و $E_B = -۲٫۲۳\text{MeV}$ استفاده کنید. (جرم کاهیده را فراموش نکنید.)
۷ـ۱۸ ماتریس H_{ij} با بعد متناهی را در نظر بگیرید. نشان دهید شرط کمینه کردن

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i,j=۱}^{n} a_i^* H_{ij} a_j$$

تحت شرط

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{i=۱}^{n} a_i^* a_i = ۱$$

www.arsanjan.blogfa.com

ویژه‌مقدارهای ماتریس H را بیابید.

[راهنمایی: از روش ضرایب لاگرانژ استفاده کنید.]

۱۸ـ۸ با استفاده از اصل وردشی نشان دهید که پتانسیل جاذبهٔ یک‌بعدی همیشه دارای حالت مقید است.

[راهنمایی: $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ را با یک تابع آزمونی مناسب، مانند $Ne^{-\beta^2 x^2}$، محاسبه کنید و نشان دهید این مقدار انتظاری را همیشه می‌توان منفی کرد.]

۱۸ـ۹ با استفاده از داده‌های شکل ۱۸ـ۴، محل تراز $(2p)(2s)$ را در بالای حالت پایهٔ هلیم محاسبه کنید و سرعت الکترون گسیل‌شده در خودیونش را، اگر یون He^+ سرانجام در پایین‌ترین حالت خود باشد، به‌دست آورید. اگر یون He^+ در اولین حالت برانگیختهٔ خود باشد این سرعت را تعیین کنید.

۱۸ـ۱۰ تابع‌موج $\psi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ را در نظر بگیرید، که در آن تنها وابستگی به چند پارامتر نشان داده شده است. این تابع‌موج بهنجار شده است:

$$\langle\psi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n)|\psi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)\rangle = 1$$

و وابستگی به پارامترها به‌گونه‌ای انتخاب شده است که کمیت زیر کمینه باشد

$$\mathcal{E} = \langle\psi(\alpha_1, \ldots)|H|\psi(\alpha_1, \ldots)\rangle$$

نشان دهید پارامترها از مجموعهٔ معادله‌های زیر به‌دست می‌آیند

$$\left\langle\psi(\alpha_1, \ldots)|H|\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\right\rangle - \mu\left\langle\psi(\alpha_1, \ldots)\left|\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\right.\right\rangle = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

که در آنها μ ضریب لاگرانژ است. فرض کنید H به پارامتر λ بستگی دارد (که می‌تواند، به‌عنوان مثال، بار هسته یا یک فاصله، مانند فاصلهٔ بین هسته‌ای در یک مولکول، باشد). آنگاه پارامترهای α_i به λ بستگی خواهند داشت. ثابت کنید

$$\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda} = \left\langle\psi(\alpha_1, \ldots)\left|\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right|\psi(\alpha_1, \ldots)\right\rangle$$

که آن‌را قضیهٔ فاینمن‌ـهلمن می‌نامند و در محاسبات فیزیک مولکولی بسیار مفید است.

۱۸ـ۱۱ با استفاده از اصل وردشی، انرژی حالت پایهٔ نوسانگر ناهماهنگی را براورد کنید که برای آن

$$H = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4$$

www.arsanjan.blogfa.com

نتیجهٔ خود را با نتیجهٔ دقیق مقابله کنید.

$$E_0 = 1.060\lambda^{1/3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{2/3}$$

[راهنمایی: از تابع آزمونی گاؤسی استفاده کنید.]

۱۸ـ۱۲ با توجه به اینکه در قسمت شعاعی هامیلتونی اتم هیدروژن پتانسیل با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

و ویژه‌مقدارها عبارت‌اند از

$$E(n_r, l) = -\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^2}{(n_r + l + 1)^2}$$

با استفاده از قضیهٔ فاینمن‌ـهلمن کمیتهای $\langle 1/r\rangle_{nl}$ و $\langle 1/r^2\rangle_{nl}$ را با انتخاب مناسب پارامتر λ محاسبه کنید.

۱۸ـ۱۳ با استفاده از نتیجهٔ دقیقی که در مسئلهٔ ۱۸ـ۱۱ داده شده است و قضیهٔ فاینمن‌ـهلمن، $\langle p^2\rangle$ و $\langle r^2\rangle$ را برای حالت پایهٔ نوسانگر ناهماهنگ به‌دست آورید.

۱۸ـ۱۴ بنابه اصل وردشی ریتز، مقدار انتظاری هامیلتونی H در یک حالت بهنجارشدهٔ اختیاری ψ از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند

$$\langle\psi|H|\psi\rangle > E_0$$

که در آن E_0 کمترین ویژه‌مقدار H است. فرض کنید H یک ماتریس هرمیتی $N \times N$ با عناصر H_{ij} $(i, j = 1, 2, 3, \ldots, N)$ است و E_0 کمترین ویژه‌مقدار آن است. با انتخاب مناسب ψ، ثابت کنید E_0 از هر یک از عناصر قطری H_{ii} کوچکتر است.

۱۸ـ۱۵ دو ذرهٔ یکسان با اسپین ۱/۲ را در پتانسیل نوسانگر هماهنگ در نظر بگیرید، به‌طوری که هامیلتونی این دستگاه به‌صورت زیر است

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{4}m\omega^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2$$

فرض کنید تکانهٔ مرکز جرم این دستگاه دوذره‌ای صفر است و دو ذره در حالتهای $l = 0$ هستند.

www.arsanjan.blogfa.com

(الف) تابع موج حالت پایه حالت اسپین سه‌تایی را بنویسید.

(ب) اولین حالتهای برانگیخته را برحسب حالتهای اسپین تکتایی و سه‌تایی بنویسید.

(ج) فرض کنید برهم‌کنش کوتاه‌بردی میان این ذرات وجود دارد که می‌توان آن‌را در حالت $l = 0$ با $C[\delta(r)/r^2]$ تقریب گرفت. تأثیر این اختلال را روی حالتهای به‌دست آمده در قسمت (ب) محاسبه کنید.

مراجع

یک بحث بسیار جالب دربارهٔ طیف هلیم را می‌توان درکتاب زیر یافت

H A Bethe ane R W Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, W, A Benjamin, New York, 1968.

www.arsanjan.blogfa.com

۱۹

ساختار اتمها

تقریب هارتری

مسئلهٔ ویژه‌مقداری انرژی برای اتمی با Z الکترون به‌صورت زیر است

$$\left(\sum_{i=1}^{Z}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r_i}+\sum_{i>j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}\right)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,r_Z)=E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_Z) \quad (۱\text{-}۱۹)$$

که یک معادلهٔ دیفرانسیل جزئی در $3Z$ بعد است. برای اتمهای سبک می‌توان این معادله را با کامپیوتر حل کرد، اما این نوع راه‌حلها تنها برای متخصصان مفید است. بحث ما دربارهٔ ساختار اتمی در اینجا مبتنی بر رهیافت دیگری است. مانند مثال هلیم ($Z=2$)، در نظرگرفتن این مسئله به‌صورت مسئله‌ای شامل Z الکترون مستقل در یک پتانسیل منفرد، و منظور کردن برهم‌کنش الکترون-الکترون در مرحلهٔ بعد، هم عملی است و هم روشنگر. چنانکه دیدیم، نظریهٔ اختلال برای $Z=2$ مناسب است، اما با افزایش تعداد الکترونها اثرات استتار، که در نظریهٔ اختلال مرتبهٔ اول منظور نمی‌شوند، اهمیت بیشتری می‌یابند. اصل وردشی، که آن‌را در اواخر فصل ۱۸ بررسی کردیم، این حسن را دارد که تصویر تک‌ذره‌ای را حفظ می‌کند، و در عین حال توابع تک‌ذره‌ای را با در نظرگرفتن تصحیحات استتار به‌دست می‌دهد.

برای به‌کار بردن اصل وردشی فرض می‌کنیم تابع موج آزمون به‌صورت زیر است

www.arsanjan.blogfa.com

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_Z) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_Z(\mathbf{r}_Z) \qquad (۲_۱۹)$$

هر یک از توابع $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ به ۱ بهنجار شده‌اند. اگر مقدار انتظاری H را در این حالت محاسبه کنیم، به‌دست می‌آوریم

$$\begin{aligned}\langle H\rangle = &\sum_{i=1}^{Z}\int d^3\mathbf{r}_i\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\left(-\frac{h^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right)\phi_i(\mathbf{r}_i)\\ &+ e^2\sum_{i>j}\sum_{j}\int\int d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j\frac{|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\end{aligned} \qquad (۳_۱۹)$$

در روش وردشی $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ها را به‌گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که $\langle H\rangle$ کمینه شود. اگر بخواهیم $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ها را توابع موج هیدروژنگونه، با مقادیرمختلف Z_i برای هر الکترون (و با هر الکترون در یک حالت کوانتومی متفاوت برای رعایت اصل طرد پاؤلی) بگیریم، مجموعه‌ای از معادله‌هایی مانند ۱۸ـ۵۱ و ۱۸ـ۵۲ به‌دست می‌آوریم. یک رهیافت کلی‌تر تقریب هارتری است. اگر $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ها توابع موج تک‌ذره‌ایی باشند که $\langle H\rangle$ را کمینه می‌کنند، آنگاه یک وردش بینهایت کوچک در این توابع،

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) \to \phi_i(\mathbf{r}_i) + \lambda f_i(\mathbf{r}_i) \qquad (۴_۱۹)$$

$\langle H\rangle$ را تنها به‌اندازهٔ جمله‌ای از مرتبهٔ λ^2 تغییر خواهد داد. این وردشها باید به‌گونه‌ای باشند که

$$\int d^3\mathbf{r}_i|\phi_i(\mathbf{r}_i) + \lambda f_i(\mathbf{r}_i)|^2 = 1 \qquad (۵_۱۹)$$

یعنی تا مرتبهٔ اول برحسب λ داریم

$$\int d^3\mathbf{r}_i[\phi_i^*(\mathbf{r}_i)f_i(\mathbf{r}_i) + \phi_i(\mathbf{r}_i)f_i^*(\mathbf{r}_i)] = 0 \qquad (۶_۱۹)$$

اکنون جمله‌های خطی برحسب λ ناشی از جاگذاری ۱۹ـ۴ در ۱۹ـ۳ را محاسبه می‌کنیم. جمله