

## درس بیستم: اتم های چند الکترونی

### ۱ مقدمه

در درس شیمی دبیرستان و احتمالاً در درس شیمی مقدماتی دانشگاه دیده ایم که ساختمان الکترونی اتم های مختلف چگونه توصیف می شود. بعنوان مثال ساختمان الکترونی سبک ترین اتم ها به صورت زیر است:

$H :$	$1S^1$
$He :$	$1S^2$
$Li :$	$1S^2 2S^1$
$Be :$	$1S^2 2S^2$
$B :$	$1S^2 2S^2 2P^1$
$C :$	$1S^2 2S^2 2P^2$

.....

(1)

معنای این حرف ها آن است که مثلاً هیدروژن یک الکترون در لایه  $1S$  دارد و یا هلیوم دو الکترون در لایه  $1S$  دارد. به همین نحولیتیم دو الکترون در لایه  $1S$  و یک الکترون در لایه  $2S$  دارد. ساختمان الکترونی اتم ها به شکلی که در بالا آمده است تمام خواص شیمیایی اتم ها را تعیین می کند. این ساختار الکترونی تعیین می کند که یک اتم از نظر شیمیایی خنثی است یا فعال و در صورت شرکت در واکنش تا چند الکترون خود را می تواند از دست بدهد و یا از اتم های دیگر الکترون بگیرد. هم چنین این ساختار الکترونی تعیین می کند که چرا در خواص شیمیایی اتم های یک نوع تناوب که در جدول تناوبی عناصر آن را مشاهده می کنیم وجود دارد. به طور خلاصه تمام خواص شیمیایی عناصر از این ساختار الکترونی ناشی می شود. از طرفی در درسهای گذشته دیده ایم که چگونه تعیین ترازهای انرژی ساده ترین اتم یعنی اتم هیدروژن تا چه اندازه دشوار است. بنابراین می توان حدس زد که تعیین ترازهای انرژی یک اتم چند الکترونی یعنی حل معادله شرودینگر به طور کامل به طور دقیق تقریباً کاری غیرممکن است. با این وجود باید بتوانیم با حل تقریبی معادله شرودینگر هم که شده ترازهای انرژی یک اتم چند الکترونی را پیدا کنیم. باید ربط این ساختار الکترونی را به ترازهای انرژی بفهمیم، انرژی ترازها و خواص کلی آنها را به طور تقریبی تعیین کنیم و نهایتاً ساختمان تناوبی عناصر را بفهمیم.

## ۲ روش هارتری برای مطالعه اتم های چند الکترونی

اتمی با که هسته آن بار الکتریکی  $Ze$  دارد با هامیلتونی زیر توصیف می شود:

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2)$$

این هامیلتونی نشان دهنده برهم کنش هر الکترون با هسته اتم و تمامی الکترون ها بایکدیگر است. در نوشتن این هامیلتونی تنها برهم کنش کولومبی بین ذرات را در نظر گرفته ایم و از انواع برهم کنش های دیگری که بین این ذرات وجود دارد نظیر برهم کنش اسپین مدار بین الکترون ها و هسته و الکترون ها بایکدیگر صرف نظر کرده ایم. با این وجود بدست آوردن طیف این هامیلتونی به طور دقیق غیرممکن است و تنها به روش های تقریبی می توان تراز های انرژی آن را پیدا کرد. نقطه شروع روش هارتری استفاده از یک تابع موج آزمایشی است. این تابع موج به صورت حاصلضرب توابع تک ذره ای نوشته می شود:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_Z(\mathbf{r}_Z). \quad (3)$$

در این مرحله شکل توابع موج تک ذره ای کاملاً آزاد است. تنها شرطی که داریم این است که این توابع بهنجار هستند یعنی

$$\int \phi_i^*(r_i)\phi_i(r) d^2 r_i = 1 \quad \forall i. \quad (4)$$

حال مطابق با روش وردشی متوسط هامیلتونی را برای این تابع آزمایشی فرینه می کنیم. البته در این فرینه کردن می بایست قید های بهنجاری بودن توابع تک ذره ای را رعایت کنیم. این کار را می توان با استفاده از ضرایب لاگرانژ که آنها را با  $\epsilon_i$  نشان می دهیم انجام داد. در یک نقطه فرین می بایست تغییرات درجه اول تابع زیر برابر با صفر باشد. مطابق با آنچه که در درس مربوط به روش وردشی دیدیم، روش وردشی منجر به این می شود که توابع تک ذره ای در معادلات زیر صدق کنند:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 \mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (5)$$

و یا

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (6)$$

که در آن  $V(\mathbf{r}_i)$  پتانسیل موثر تک ذره ای است:

$$V_i(\mathbf{r}_i) := -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 \mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (7)$$

بنابراین هر کدام از توابع تک ذره ای در یک معادله شرودینگر تک ذره ای صدق می کند. پتانسیل این معادله شرودینگر چیزی نیست جز پتانسیل ناشی از هسته که به آن پتانسیل دافعه همه الکترون های دیگر اضافه شده است. پتانسیل فوق دارای

تقارن دورانی نیست. می توان آن را با یک پتانسیل متوسط که داری تقارن دورانی باشد جایگزین کرد. به این ترتیب که تعریف کنیم:

$$V_i^{av}(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_i) d\Omega_i. \quad (8)$$

پتانسیل  $V_i(r_i)$  دارای تقارن دورانی است.

باید در نظر داشت که در پتانسیل  $V_i(r_i)$  شکل تمام توابع موج تک ذره ای دیگر نیز دخالت دارد. بنابراین می بایست این معادلات را به شکل یک دستگاه معادلات وابسته نگاه کرد. برای حل این دستگاه از معادلات انتگرال و دیفرانسیل تنها می توان از روش های عددی استفاده کرد. بهترین روش برای حل آن روش تکرار است به این معنا که نخست  $V_i(r_i)$  را برابر با صفر قرار می دهیم و معادلات را حل می کنیم. جواب های بدست آمده چیزی جز حالت های اتم شبه هیدروژن نیستند. این جواب ها را در پتانسیل های  $V_i$  قرار داده و دوباره معادلات را حل می کنیم که توابع موج جدیدی بدست آید و توابع موج جدید را در پتانسیل ها قرار می دهیم و این کار را آنقدر تکرار می کنیم تا جواب ها به حد قابل قبولی از همگرایی برسند.

حال به چند نکته اساسی باید توجه کنیم:

۱ - می دانیم که در روش وردشی اگر عمل فرینه سازی را روی تمام فضای توابع انجام بدهیم به ویژه حالت ها و ویژه انرژی های دقیق هامیلتونی دست پیدا می کنیم. از آنجا که در روش هارتری عمل فرینه سازی را روی زیر فضای کوچکی از تمام توابع یعنی توابع ضربی انجام می دهیم، ممکن است که نتوانیم به نقاطی دست پیدا کنیم که تغییرات درجه اول هامیلتونی به ازای وردش تابع موج در همه جهات صفر باشد. ولی روی هم رفته انرژی هایی که بدست می آوریم تقریب خوبی از انرژی های واقعی هستند. این ادعا را می توان با حل عددی معادله شرودینگر برای اتم های با عدد اتمی پایین تایید کرد.

۲ - پتانسیل  $V_i(r_i)$  دیگر شکل  $\frac{1}{r}$  ندارند و به همین جهت نیز انرژی ها بستگی به هر دو عدد کوانتومی  $n$  و  $l$  دارند ولی با توجه به تقارن دورانی انرژی ها همچنان مستقل از عدد کوانتومی  $m$  هستند. به همین ویژه حالت های یک اتم  $Z$  الکترونی را می توان به شکل زیر نشان داد:

$$\Psi_{\mathbf{n},\mathbf{l},\mathbf{m}} = \phi_{n_1,l_1,m_1} \cdots \phi_{n_Z,l_Z,m_Z}, \quad E_{\mathbf{n},\mathbf{l}} = \sum_{i=1}^Z \epsilon_{n_i,l_i} \quad (9)$$

۳ - در روش هارتری از اصل طرد پاولی صرف نظر کرده ایم. هرگاه این اصل را در نظر بگیریم حالت پایه اتم حالتی است که تمام اعداد کوانتومی  $n_i$  برابر با یک و اعداد کوانتومی  $l_i$  و در نتیجه  $m_i$  برابر با صفر است. به عبارت دیگر حالت پایه حالتی خواهد بود که در آن تمام الکترون ها در اوربیتال  $1s$  جای گرفته اند. این نتیجه ساختمان تمام اتم ها را شبیه به هم می کند و اگر چنین بود هیچ نوع تنوعی در ساختمان ماده به چشم نمی خورد. در روش هارتری اصل طرد پاولی به طریق ساده ای اعمال می شود به این ترتیب که الکترون ها را یک به یک در ترازهای اتمی می چینیم و در هر تراز نیز حد اکثر دو الکترون با اسپین های مخالف قرار می دهیم. به این ترتیب حالت پایه اتم ها شبیه به چیزی می شود که در مقدمه این درس دیدیم.

$S$	$l = 0$	2
$P$	$l = 1$	6
$D$	$l = 2$	10
$F$	$l = 3$	14

اوربیتال های مختلف و ظرفیت الکترونی آنها. ردیف آخر ظرفیت را نشان می دهد. 1:

۴ - می دانیم که انرژی هر تراز تک ذره ای یعنی  $\epsilon_{n,l}$  به هردو عدد کوانتومی  $n$  و  $l$  بستگی دارد و دیگر واگنی ای که در اتم هیدروژن دیدیم در این جا وجود ندارد. می دانیم که هم چنان با افزایش عدد  $n$  انرژی  $\epsilon_{n,l}$  زیاد می شود. با افزایش عدد کوانتومی  $l$  نیز این انرژی زیاد خواهد شد. دلیل این امر آن است که هرچه که  $l$  زیاد تر باشد به این معناست که الکترون تکانه زاویه ای بیشتری دارد و به همین علت به طور متوسط از هسته اتم دورتر است. این موضوع باعث می شود که دیگر الکترون ها بتوانند مقداری از بار منفی هسته را که باعث جذب این الکترون به هسته می شود بپوشانند. بنابراین، الکترون مزبور بار موثری که از هسته می بیند کمتر و در نتیجه انرژی اش بیشتر است.

این افزایش انرژی هم با  $n$  و هم با  $l$  باعث می شود که در رشته اوربیتال های اتم های هیدروژن گونه یعنی رشته

$$1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 3D, 4S, 4P, 4D, 4F, \quad (10)$$

اختلالهایی پیش بیاید. این اختلال برای اتم های با عدد اتمی بالاتر بیشتر است.

۴ - تعداد الکترونهايي که در هر تراز انرژی  $(n, l)$  قرار می گیرند با احتساب اسپین الکترون ها برابر است با  $2(2l + 1)$ . بنابراین ظرفیت اوربیتال های مختلف به شکل زیر است:  
وقتی که به تعداد ظرفیت یک لایه در آن الکترون قرار می گیرد می گوئیم که آن لایه پر شده است. در چنین حالتی چگالی بار الکتريکی در این لایه برابر است با:

$$\rho(r) = -2e \sum_{m=-l}^l R_{n,l}(r) |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \quad (11)$$

امامی توان ثابت کرد که عبارت بالا به دلیل خاصیت هارمونیک های کروی هیچ نوع بستگی زاویه ای ندارد. درحقیقت می توان ثابت کرد که

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l + 1}{4\pi}. \quad (12)$$

و در نتیجه چگالی بار کاملاً تقارن کروی دارد به این معنا که تنها به  $r$  بستگی دارد. بنابراین هر لایه پر شده لایه ای است با تقارن کامل کروی.

۵ - یک اتم ساده مثل اتم هلیوم را در نظر بگیرید. حالت پایه این اتم با دو الکترون که هردو در حالت  $(1, 0)$  یا به اصطلاح  $1s$  قرار گرفته اند مشخص می شود. بنابراین ساختار الکترونی اتم هلیوم یا به عبارت بهتر آرایشی از الکترون ها که حالت پایه

اتم هلیوم را می سازد (یا به آن نزدیک است چون به هرحال ما با تقریبی از حالت پایه سروکار داریم) به صورت زیر است:

$$He = (1s)(1s) = (1s)^2. \quad (13)$$

در درس مربوط به هلیوم دیدیم که در حالت پایه می بایست حالت اسپینی را به صورت *Singlet* در نظر گرفت. بنابراین صرف اینکه بگوییم آرایش الکترونی حالت پایه هلیوم  $(1s)(1s)$  یا  $(1s)^2$  است برای تعیین حالت پایه کافی نیست. بلکه باید بگوییم که این دو الکترون در کدام یک از حالت های فوق قرار گرفته اند. به طور کلی وقتی که با یک اتم چند الکترونی سرو کار داریم طبیعی ترین سوال این است که در حالت پایه اسپین کل الکترون ها، تکانه زاویه ای اوربیتالی آنها و هم چنین تکانه زاویه ای کل آنها چقدر است. برای این کار می بایست با دقت از قواعد جمع تکانه زاویه ای استفاده کنیم و امکانات مختلفی را که برای هر کدام اسپین کل، تکانه اوربیتالی کل، و تکانه زاویه ای کل وجود دارد پیدا کنیم و با استفاده از ملاحظات فیزیکی که نمونه اش را در اتم هلیوم دیده ایم، قضاوت کنیم که کدام یک از این حالات کمترین انرژی را دارد.

در مورد هلیوم اسپین کل برابر است با 0. تکانه زاویه ای اوربیتالی برابر است با 0 زیرا هر دو الکترون در اوربیتال  $S$  هستند و بنابراین تکانه زاویه ای آنها  $l = 0$  است که از جمع آن نیز فقط صفر حاصل می شود. سرانجام این که مجموع تکانه زاویه ای اوربیتالی 0 و تکانه زاویه ای اسپینی 1 تنها منجر به تکانه زاویه ای کل یعنی  $J = 1$  می شود. برای این کار یک نمایش طیف نگاری ابداع شده است که اطلاعات مربوط به سه کمیت فوق را برای حالت پایه اتم با نماد زیر نشان می دهد:

$$2S+1L_J \quad (14)$$

در این نماد طیف نگاری  $S$ ،  $L$  و  $J$  به ترتیب نشان دهنده اسپین کل، تکانه زاویه اوربیتالی کل و هم چنین تکانه زاویه ای کل الکترون هاست. البته برای تکانه زاویه ای اوربیتالی بجای عدد  $L$  از حرف لاتین متناسب با آن مطابق با جدول ۲ استفاده می شود.

در این جا باید به موضوع مهمی اشاره کنیم و آن اهمیت و فایده نمایش طیفی است. گذار الکترون بین لایه های اتمی باعث پیدایش طیف جذبی و نشری اتم ها می شود. داشتن اطلاعات درباره شدت، فرکانس و قطبش خطوط طیفی به ما اطلاعات باارزشی درباره لایه های اتمی و مشخصات دقیق آنها می دهد. در فصل های آینده خواهیم دید که قانون بقای تکانه زاویه ای یک شرط محدود کننده روی لایه های ابتدایی و انتهایی که باعث جذب یا نشر فوتون می شوند اعمال می کند. این شرط ها عبارتند از:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta J = \pm 1, 0 \quad (No \quad 0 \rightarrow 0 \quad Transition). \quad (15)$$

بنابراین با دانستن مشخصات طیف از یک طرف و مشخصات طیفی حالت پایه می توان تقریباً تمام اطلاعات ممکن در باره لایه های دیگر یک اتم را بدست آورد. حال یک بار دیگر ساختار الکترونی و نمایش طیفی اتم های سبک را بررسی می کنیم.

$L = 0$	$S$
$L = 1$	$P$
$L = 2$	$D$
$L = 3$	$F$
$L = 4$	$H$
$L = 5$	$I$
$L = 6$	$K$
$L = 7$	$L$

نمایش طیف نگاری برای تکانه زاویه ای اوربیتالی 2:

### ۱.۲ اتم هیدروژن

ساختار الکترونی هیدروژن بسیار ساده است. نمایش طیفی آن نیز به سادگی بدست می آید.

$$H = 1s \quad 2S_{\frac{1}{2}} . \quad (16)$$

### ۲.۲ اتم هلیوم

ساختار الکترونی و طیفی اتم هلیوم را در طول این درس مشخص کرده ایم.

$$He = (1s)^2 \quad 1S_0 . \quad (17)$$

### ۳.۲ اتم لیتیم

با افزایش یک الکترون به این اتم به اتم لیتیم یعنی  $Li$  می رسیم. الکترون اضافه در لایه  $2s$  قرار می گیرد. برای اینکه نمایش طیف نگاری اتم لیتیم را پیدا کنیم به نمایش طیف نگاری هلیوم دقت می کنیم که نشان می دهد برای حالت پایه اتم هلیوم اعداد کوانتومی  $(J, L, S)$  عبارت اند از:

$$(J, L, S) = (0, 0, 0). \quad (18)$$

حال با افزایش یک الکترون در لایه  $2s$  معلوم است که  $S$  برابر با  $1/2$  و  $L$  برابر با 0 خواهد بود که در نتیجه آن  $J$  برابر با  $1/2$  خواهد شد. بنابراین برای لیتیم خواهیم داشت

$$(J, L, S) = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right). \quad (19)$$

و در نتیجه برای لیتیم خواهیم داشت

$$Li = (1s)^2(2s) \quad {}^2S_{\frac{1}{2}}. \quad (20)$$

## ۴.۲ اتم بریلیوم

حال به اتم بریلیوم می پردازیم که دارای چهار الکترون است. این آرایش با افزودن یک الکترون دیگر در لایه  $2S$  به اتم لیتیم بدست می آید. از آنجا که اسپین لیتیم برابر بود با  $\frac{1}{2}$  اسپین بریلیوم می تواند دو مقدار 0 یا 1 را اختیار کند. چون لایه پر شده  $(1s)^2$  دارای تقارن دورانی کامل است بنابراین دو الکترون اضافی می بایست از نظر اسپینی در یک حالت پاد متقارن با  $S = 0$  قرار بگیرند زیرا امکان دیگری اینک که تابع موج اسپینی آنها متقارن باشد منجر به یک تابع موج کاملاً پاد متقارن می شود که در این حالت خاص برابر با صفر است. (دقت کنید که هر دو الکترون در حالت  $2S$  هستند.) بنابراین برای اتم بریلیوم داریم

$$(J, L, S) = (0, 0, 0) \longrightarrow Be = (1s)^2(2s)^2 \quad {}^1S_0. \quad (21)$$

## ۵.۲ اتم بور

حال به اتم بور می پردازیم که دارای پنج الکترون است. این آرایش با افزودن یک الکترون دیگر در لایه  $2P$  به اتم بریلیوم بدست می آید. از آنجا که اسپین بریلیوم برابر بود با 0 اسپین بور برابر است با  $\frac{1}{2}$ . چون الکترون اضافی در لایه  $2P$  است و مقدار  $L$  برای بریلیوم برابر بود با صفر، مقدار  $L$  برای بور برابر خواهد بود با 1. بنابراین برای بور داریم

$$S = \frac{1}{2}, \quad L = 1, \quad \longrightarrow J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}. \quad (22)$$

اما برهم کنش اسپین مدار که با یک ضریب مثبت متناسب است با  $J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$  باعث می شود که حالت پایه دارای  $J = \frac{1}{2}$  باشد. بنابراین آرایش الکترونی اتم بور برابر خواهد بود با:

$$B = (1s)^2(2s)^2 2P, \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

## ۶.۲ اتم کربن

ساختار الکترونی برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^2. \quad (24)$$

مقادیر ممکن  $S$  عبارتند از 0 و 1. چون هر دو الکترون در اوربیتال  $P$  هستند مقادیر ممکن  $L$  برابر است با 0, 1, 2. بنابراین برای اتم کربن داریم

$$S = 1, \quad L = 0, 1, 2, \quad \longrightarrow J = 0, 1, 2. \quad (25)$$

از طرفی باید بخاطر داشته باشیم که دو الکترون لایه  $P$  به یک لایه پری یعنی  $(2S)^2$  که دارای تقارن کروی کامل است اضافه شده اند. بنابراین برای آنکه تابع موج کل پاد متقارن باشد می بایست شرط زیر برآورده شود:

$$\begin{aligned} S = 0 (\text{singlet} = \text{antisymmetric}) &\longrightarrow L = \text{even} = 0, 2 \\ S = 1 (\text{triplet} = \text{symmetric}) &\longrightarrow L = 1. \end{aligned} \quad (26)$$

اسپین صفر مربوط به یک حالت منفرد یا *Singlet* و اسپین یک مربوط به یک حالت سه گانه یا *Triplet* است. در درس مربوط به هلیوم دیدیم که در حالت های برانگیخته (وقتی که تابع موج پاد متقارن امکان وجود داشته باشد) انرژی حالت سه گانه یا *Triplet* از انرژی حالت منفرد یا *Singlet* کمتر است. دلیل فیزیکی آن نیز این بود که در حالت سه گانه تابع موج فضایی می بایست پاد متقارن باشد. این امر باعث می شد که الکترون ها دور تر از هم قرار بگیرند و بنابراین انرژی کولونی بین آنها که مثبت است کمتر باشد. این قاعده یک قاعده کلی است که در مورد دیگر اتم ها نیز صدق می کند و به قاعده اول هوند *Hund* مشهور است.

قاعده اول هوند: هرگاه همه اعداد کوانتومی دیگر مساوی باشند حالت های با اسپین بالاتر انرژی کمتری دارند. بنابراین برای اتم کربن خواهیم داشت

$$S = 1, \quad L = 1 \longrightarrow J = 2, 1, 0. \quad (27)$$

حال سوال این است که مقدار  $J$  در حالت پایه چقدر است. پاسخ این سوال با مطالعه شکافت انرژی حالت ها در اثر برهم کنش اسپین مدار داده می شود. نتیجه این مطالعه در قاعده دوم هوند خلاصه می شود:

قاعده دوم هوند: هرگاه نیمی از حالت های یک لایه و یا کمتر از آن پر باشد، در این صورت حالتی که تکانه زاویه ای کل آن برابر با  $J = |L - S|$  است، کمترین انرژی را دارد. در غیر این صورت حالتی که تکانه زاویه ای کل آن برابر با  $J = L + S$  باشد کمترین انرژی را خواهد داشت.



بنابراین برای اتم کربن از آنجا که تنها ۲ حالت از ۶ حالت لایه  $2P$  پر شده است حالت پایه دارای  $J = 0$  خواهد بود و ساختار الکترونی اتم کربن به شکل زیر خواهد بود:

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad {}^3P_0. \quad (28)$$

## ۷.۲ اتم نیتروژن

ساختار الکترونی برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^3. \quad (29)$$

مقادیر ممکن  $S$  عبارتند از  $1/2$  و  $3/2$ . بنابراین قاعده اول هوند حالت با اسپین بالاتر انرژی کمتری دارد. مقدارهای مجاز  $L$  برابر است با  $0, 1, 2, 3$ . چون حالت  $S = 3/2$  کاملاً متقارن است، حالت تکانه زاویه ای اوربیتالی می بایست کاملاً پاد متقارن باشد. بهتر است که این موضوع را با دقت بررسی کنیم. می خواهیم یک حالت کاملاً پاد متقارن از سه ذره که دارای تکانه زاویه ای  $l = 1$  هستند بسازیم. کمی تامل نشان می دهد که این حالت می بایست از حالت های  $|1, m\rangle$  با  $m$  های مختلف ساخته شده باشد وگرنه نمی توان آن را کاملاً پاد متقارن کرد. بنابراین شکل کلی این حالت عبارت است از:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle = & a|1, 1\rangle|1, 0\rangle|1, -1\rangle + b|1, 1\rangle|1, -1\rangle|1, 0\rangle \\ & + c|1, 0\rangle|1, 1\rangle|1, -1\rangle + d|1, 0\rangle|1, -1\rangle|1, 1\rangle \\ & + e|1, -1\rangle|1, 0\rangle|1, 1\rangle + f|1, -1\rangle|1, 1\rangle|1, 0\rangle \end{aligned} \quad (30)$$

پاد تقارن نسبت به جابجایی اولین و دومین ذره و هم چنین جابجایی دومین و سومین ذره نتیجه می دهد که حالت بالا می بایست به شکل زیر باشد:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle = & |1, 1\rangle|1, 0\rangle|1, -1\rangle - |1, 1\rangle|1, -1\rangle|1, 0\rangle \\ & - |1, 0\rangle|1, 1\rangle|1, -1\rangle + |1, 0\rangle|1, -1\rangle|1, 1\rangle \\ & + |1, -1\rangle|1, 0\rangle|1, 1\rangle - |1, -1\rangle|1, 1\rangle|1, 0\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

چنین حالتی یک ویژه بردار  $L_z$  با مقدار ویژه  $M = 0$  است. برای آنکه ببینیم آیا ویژه بردار  $L^2$  نیز هست یا نه عملگر  $L_+$  را روی آن اثر می دهیم. یک محاسبه ساده نشان می دهد که

$$L_+|\chi\rangle = 0. \quad (32)$$

بنابراین این حالت ، بالاترین بردار یک نمایش است و در نتیجه ویژه بردار  $L^2$  با مقدار صفر است. بنابراین یافتیم که حالت کاملاً پاد متقارن حالتی است با  $L = 0$ .  
از آنجا که  $S = 3/2$  و  $L = 0$  است،  $J = 3/2$  خواهد بود و در نتیجه ساختار الکترونی نیتروژن عبارت است از:

$$N = (1s)^2(2s)^2(2p)^3 \quad {}^4S_{\frac{3}{2}}. \quad (33)$$

در این مرحله بهتر است که بجای پرداختن به اتم اکسیژن نخست اتم نئون را مطالعه کنیم.

## ۸.۲ اتم نئون

ساختار الکترونی اتم نئون برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^6, \quad (34)$$

که نشان دهنده آن است که لایه  $2p$  کاملاً پر شده است. چنانکه می دانیم یک لایه پر تقارن کامل کروی دارد و بنابراین تکانه زاویه ای آن برابر با صفر است. بنابراین ساختار طیفی نئون بسیار ساده است و برابر است با:

$$Ne = {}^1S_0.$$

حال می توان نمایش طیفی اتم های فلور و اکسیژن را به سادگی بدست آورد.

## ۹.۲ اتم فلور

عدد اتمی فلور برابر است با ۹. می توان تصور کرد که این اتم با افزودن یک حفره ( یک ذره مجازی که عیناً مثل الکترون است با این تفاوت که بار آن مثبت است ) به اتم نئون بدست می آید. ساختار الکترونی آن برابر است با:

$$F = (1s)^2(2s)^2(2p)^5 \quad (35)$$

چون مشخصات حفره از نظر تکانه زاویه ای و اسپین درست مثل الکترون است و این حفره به لایه  $p$  اضافه می شود برای این اتم خواهیم داشت

$$L = 1, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J \in \left\{ \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\}. \quad (36)$$

حال از قاعده دوم هوند استفاده می کنیم. چون لایه  $p$  از نیمه بیشتر پر شده است، حالت پایه حالتی است که  $J = L + S$  باشد. بنابراین  $J = \frac{3}{2}$ . در نتیجه نمایش طیفی فلور برابر است با

$$F = {}^2 P_{\frac{3}{2}}$$

## ۱۰.۲ اتم اکسیژن

اتم اکسیژن با افزودن دو حفره به لایه  $p$  در اتم نئون ساخته می شود. ساختار الکترونی آن برابر است با:

$$O = (1s)^2(2s)^2(2p)^4. \quad (37)$$

از آنجا که دو حفره به لایه  $P$  اضافه شده اند داریم

$$L \in \{0, 1, 2\}, \quad S \in \{0, 1\}. \quad (38)$$

مطابق با قاعده اول هوند داریم  $S = 1$ . از آنجا که حالت اسپینی متقارن است حالت اوربیتالی می بایست پاد متقارن باشد. کمی محاسبه نشان می دهد که حالت پاد متقارن دارای  $L = 1$  است. بنابراین  $J \in \{0, 1, 2\}$ . از قاعده دوم هوند نتیجه می گیریم که  $J = 2$ . بنابراین

$$O = {}^3 P_2. \quad (39)$$

## ۳ بقیه اتم ها

تا کنون ردیف های اول و دوم جدول تناوبی را مطالعه کرده ایم. از چند نکته اساسی در بدست آوردن ساختار الکترونی و نمایش طیفی استفاده کرده ایم.

۱ - حالت کل که ناشی از اسپین و تکانه زاویه ای اوربیتالی است می بایست کاملاً پاد متقارن باشد.

۲ - قواعد اول و دوم هوند که خلاصه ای هستند از ملاحظات مربوط به جفتیدگی اسپین - مدار بیان می کنند که چه مقادیری از  $S$  و  $J$  مجاز هستند.

۳ – و بالاخره مهم ترین نکته آن است که یک لایه کاملاً پرتقارن کامل دورانی دارد و می توان آن را به مثابه حالتی با تکانه زاویه ای صفر در نظر گرفت.

در نتیجه با پرشدن هر لایه می توان کار محاسبه نمایش طیفی را دوباره از سر گرفت درست مثل اینکه با اتم های سبکی سرو کار داریم که در این درس به تفصیل درباره ساختمان طیفی آنها سخن گفته ایم. این کار باعث پیدایش یک ساختار تناوبی در جدول عناصر شیمیایی می شود. در این جا می بایست به یک نکته اساسی دیگر اشاره کنیم و آن اینکه

۴ – طیف انرژی حالت های تک ذره ای که از روش هارتری بدست می آید، یک طیف ثابت و مستقل از تعداد ذرات نیست، چرا که در روش هارتری طیف انرژی تک ذرات با حل خود سازگار معادلاتی بدست می آید که تعداد ذرات در آنها دخیل است. بنابراین با افزایش تعداد ذرات انرژی لایه ها تغییر می کند. این پدیده باعث می شود که بسته به تعداد الکترون ها انرژی حالت های  $4s$  پایین تر و یا بالاتر از حالت های  $3d$  قرار بگیرد. جدول ۳ ساختار الکترونی و نمایش طیفی چند ردیف اول جدول تناوبی را که به این طریف بدست آمده اند نشان می دهد.

Atomic Number	Atom	Electronic Structure	Spectral representation
1	H	$(1s)^1$	$^1S_{\frac{1}{2}}$
2	He	$(1s)^2$	$^1S_0$
3	Li	$(He)(2s)^1$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
4	Be	$(He)(2s)^2$	$^2S_0$
5	B	$(He)(2s)^2(2p)^1$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
6	C	$(He)(2s)^2(2p)^2$	$^3P_0$
7	Ni	$(He)(2s)^2(2p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
8	O	$(He)(2s)^2(2p)^4$	$^3P_2$
9	F	$(He)(2s)^2(2p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
10	Ne	$(He)(2s)^2(2p)^6$	$^1S_0$
11	Na	$(Ne)(3s)$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
12	Mg	$(Ne)(3s)^2$	$^1S_0$
13	Al	$(Ne)(3s)^2(3p)$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
14	Si	$(Ne)(3s)^2(3p)^2$	$^3P_0$
15	P	$(Ne)(3s)^2(3p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
16	S	$(Ne)(3s)^2(3p)^4$	$^3P_2$
17	Cl	$(Ne)(3s)^2(3p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
18	Ar	$(Ne)(3s)^2(3p)^6$	$^1S_0$
19	K	$(Ar)(4s)$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
20	Ca	$(Ar)(4s)^2$	$^1S_0$
21	Sc	$(Ar)(4s)^2(3d)$	$^2D_{\frac{3}{2}}$
22	Ti	$(Ar)(4s)^2(3d)^2$	$^3F_2$
23	V	$(Ar)(4s)^2(3d)^3$	$^4F_{\frac{3}{2}}$
24	Cr	$(Ar)(4s)^2(3d)^4$	$^7S_3$
25	Mn	$(Ar)(4s)^2(3d)^5$	$^6S_{\frac{5}{2}}$
26	Fe	$(Ar)(4s)^2(3d)^6$	$^5D_4$
27	Co	$(Ar)(4s)^2(3d)^7$	$^4F_{\frac{7}{2}}$
28	Ni	$(Ar)(4s)^2(3d)^8$	$^3F_4$
29	Cu	$(Ar)(4s)^2(3d)^9$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
30	Zn	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}$	$^1S_0$
31	Ga	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^1$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
32	Ge	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^2$	$^3P_0$
33	As	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
34	Se	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^4$	$^3P_2$
35	Br	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
36	Kr	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$	$^1S_0$

3: ساختار الکترونی و نمایش طیفی اتم های سبک در جدول تناوبی

## درس بیست و یکم: ساختمان مولکول ها

### ۱ مقدمه

چه چیزی باعث پایداری ساختمان یک مولکول می شود؟ چه چیزی باعث می شود که نیروی دافعه الکترون ها برای یکدیگر و هم چنین نیروی دافعه هسته اتم هایی که در ساختمان مولکول شرکت دارند مولکول را متلاشی نکند؟ پاسخ این سوال احتمالاً در نیروی جاذبه ای است که همه الکترون ها با هم برای هسته ها دارند و مثل یک چسب باعث نگهداشتن هسته ها در یک آرایش پایدار می شوند. اگر چنین است می توان پرسید که یک مولکول که از اتم های معینی ساخته شده است نهایتاً چه نوع آرایش تعادلی ای را اختیار خواهد کرد؟ هسته ها در چه فاصله هایی از هم قرار خواهند گرفت و حالت پایه آرایش الکترون ها چه خواهد بود؟ چه مقدار انرژی برای تجزیه مولکول لازم است؟ در این درس سعی می کنیم که به این سوالات پاسخ دهیم.

### ۲ تقریب بورن اوپنهایمر

مولکولی را در نظر می گیریم که از اتم های با عدد اتمی  $Z_1$  تا  $Z_K$  تشکیل شده است.  $K$  تعداد هسته ها و  $N := Z_1 + Z_2 + \dots + Z_K$  تعداد الکترون های این مولکول است. در این صورت هامیلتونی ای که در بردارنده برهم کنش های کولومبی باشد برابر است با:

$$H = \sum_{\alpha=1}^K \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{j=1}^K \frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}, \quad (1)$$

که در آن  $r_i$  ها و  $R_{\alpha}$  ها نشان دهنده مکان الکترون ها و هسته ها و  $P_i$  ها و  $P_{\alpha}$  ها نشان دهنده تکانه آنها هستند. این هامیلتونی را به شکل فشرده زیر نوشت:

$$H = T_R + T_r + V(R, r), \quad (2)$$

که در آن  $T_R$  نشان دهنده انرژی جنبشی هسته ها،  $T_r$  نشان دهنده انرژی جنبشی الکترون ها و  $V(R, r)$  نشان دهنده انرژی پتانسیل است. در این معادله  $r$  و  $R$  نشان دهنده مکان کلیه الکترون ها و کلیه هسته ها هستند.

باتوجه به آنچه که تا کنون آموخته‌ایم پرواضح است که حل دقیق معادله شرودینگر برای یک مولکول کاری غیرممکن است. درنگاه اول حتی به نظر می‌رسد که درباره این هامیلتونی هیچ کارتحلیلی ای نمی‌توان انجام داد. بااین وجود همانطور که برای دیگر سیستم‌های پیچیده فیزیک نیز صادق است همواره می‌توان روش‌های تقریبی ای ابداع کرد که به کمک آنها این مسائل را به مقدار قابل ملاحظه ای ساده کرد وغالب اوقات با دنبال کردن این راه‌های تقریبی می‌توان اطلاعات فیزیکی مهمی درباره این سیستم‌ها بدست آورد. درابداع این روش‌های تقریبی استفاده از یک شهود فیزیکی بی اندازه مهم است. این شهود به ما کمک می‌کند که راه تقریبی مناسب را برای ساده کردن مسئله پیدا کنیم. به عنوان مثال درمسئله حاضر ما می‌توانیم بالهام از فیزیک کلاسیک فکر کنیم که هسته‌ها بدلیل سنگینی شان درقیاس با الکترون‌ها بسیارآهسته حرکت می‌کنند و ازاین مسئله در حل تقریبی معادله شرودینگر استفاده کنیم. معادله شرودینگر برای یک مولکول چنین است:

$$[T_R + T_r + V(R, r)]\Psi_q(r, R) = E_q\Psi(r, R). \quad (3)$$

دراین رابطه  $q$  مجموعه اعداد کوانتومی است که برای تعیین ویژه حالت‌های مولکول بکارمی‌روند و  $\Psi_q(r, R)$  ویژه حالت‌های مولکول است. برای حل این معادله نخست معادله شرودینگر زیر را حل می‌کنیم که در آن  $R$  یک متغیر دینامیکی نیست و تنها به عنوان پارامتر وارد شده است:

$$[T_r + V(r, R)]u_n(r, R) = \epsilon_n(R)u_n(r, R). \quad (4)$$

طبیعی است که انرژی‌ها و ویژه توابع انرژی دراین معادله شرودینگر به پارامتر  $R$  بستگی دارند. توابع ویژه  $u_n(r, R)$  یک پایه کامل و متعامد برای توابع موج الکترونی تشکیل می‌دهند؛ یعنی:

$$\int \prod_i d^3r_i u_n^*(r, R)u_m(r, R) = \delta_{m,n}. \quad (5)$$

حال یک تابع موج دلخواه را می‌توان برحسب  $u_n(r, R)$ ‌ها بسط داد و درنتیجه می‌توان نوشت:

$$\Psi_q(r, R) = \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) \quad (6)$$

با جایگذاری این تابع موج در معادله شرودینگر کامل بدست می‌آوریم.

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) + \sum_m \epsilon_m(R)\phi_m^q(R)u_m(r, R) = E \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) \quad (7)$$

حال فرض می‌کنیم که توابع موج  $u_n(r, R)$  بستگی آهسته ای به پارامتر  $R$  دارند. این تقریب به تقریب بورن – اینهایمر نامیده می‌شود. معنای این حرف آن است که عملگر انرژی جنبشی  $T_R$  وقتی روی  $u_n(r, R)$  اثر می‌کند دراین تقریب می‌توان اثر آن را مساوی صفر درنظرگرفت،  $T_R u_n(r, R) \sim 0$ . بنابراین دراین صورت خواهیم داشت

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) \approx \sum_m [T_R \phi_m^q(R)] u_m(r, R). \quad (8)$$

بنابراین معادله شرودینگر برای مولکول به شکل زیر درمی آید:

$$T_R \phi_m^q(R) + \epsilon_m(R) \phi_m^q(R) = E \phi_m^q(R). \quad (9)$$

اما این رابطه چیزی نیست جز یک معادله شرودینگر برای هسته ها که در پتانسیل  $\epsilon_m(R)$  حرکت می کنند. بنابراین انرژی هایی را که در قسمت اول از حل معادله شرودینگر برای الکترون ها بدست آورده ایم نقش پتانسیل برای معادله شرودینگر هسته ها را ایفا می کند. با حل کردن این معادله می توان توابع موج هسته ها را بدست آورد. بخصوص آنچه که برای ما اهمیت دارد بررسی حالت پایه است یعنی وقتی که الکترون ها کمترین انرژی خود را دارند که به معنای آن است که در معادله بالا از  $\epsilon_0(R)$  یعنی انرژی حالت پایه الکترونی استفاده کنیم. نکته مهم آن است که بدون حل کردن این معادله نیز می توان اطلاعات باارزشی را از شکل تابع  $\epsilon_0(R)$  بدست آورد. هرگاه تابع  $\epsilon_0(R)$  دارای یک می نیمم مثل  $R_0$  باشد، به این معناست که هسته ها عموماً در هیئت  $R_0$  قرار می گیرند و در تقریب اول حول این هیئت نوسانات کوچکی انجام می دهند. به عبارت بهتر  $R_0$  وضعیت تعادل هسته ها را مشخص می کند. (دقت کنید که نماد  $R$  را برای توصیف موقعیت مکانی همه هسته ها بکار برده ایم.) می توان فرکانس نوسانات هسته ها را حول این هیئت تعادلی بدست آورد. برای این کار کافی است که  $\epsilon_0(R)$  را حول  $R_0$  بسط داد. برای سادگی فرض کنید که  $R_0$  تنه‌ایک متغیر یک بعدی است مثل فاصله دو هسته هیدروژن در یک مولکول دواتمی هیدروژن. می نویسیم

$$\epsilon_0(R) \approx \epsilon_0(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^2 \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0 + \dots \quad (10)$$

هرگاه جرم هسته ها را  $M$  بگیریم از رابطه بالا فرکانس نوسانات دو هسته یعنی  $\omega$  حول وضعیت تعادلی بدست می آید، زیرا

$$\frac{1}{2} M \omega^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0. \quad (11)$$

برای یک مولکول پیچیده تر که در آن منظور از  $R$  مکان همه هسته هاست  $\epsilon_0(R)$  یک تابع چند متغیره و  $\left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0$  یک ماتریس است که ویژه مقدهای آن را با  $M_i \omega_i^2$  نشان می دهیم که در آن  $\omega_i$  ها فرکانس های طبیعی هسته ها و  $M_i$  ها پارامترهایی از مرتبه جرم هسته هاستند. می توانیم مرتبه این فرکانس ها را تخمین بزنیم. برای این کار دقت می کنیم که  $\epsilon_0$  انرژی الکترونی است که در فضای درون اتم با ابعاد  $a_0$  حبس شده است بنابراین از مرتبه زیر است:

$$\epsilon_0 \approx \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{a_0} \right)^2 \quad (12)$$



با توجه به این که  $R$  نیز از مرتبه  $a_0$  یعنی ابعاد مولکولی یا اتمی است بدست می آوریم:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0 \sim \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{a_0^2}, \quad (13)$$

و در نتیجه با ترکیب این رابطه با 11 خواهیم داشت:

$$M\omega^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^4}, \quad (14)$$

و یا

$$\omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\hbar}{ma_0^2}. \quad (15)$$

با داشتن این فرکانس می توان مرتبه انرژی نوسانی مولکول را تخمین زد و آن را با انرژی های الکترونی مقایسه کرد. داریم

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim \frac{\hbar\omega}{\epsilon} = \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (16)$$

هرگاه جرم هسته ها را از مرتبه  $10^4$  برابر جرم الکترون ها بگیریم به این نتیجه می رسیم که

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim 10^{-2}. \quad (17)$$

در نتیجه طول موج هایی که از تحریکات نوسانی مولکول ها ساطع می شود حدود  $10^3$  برابر طول موجی است که از تحریکات الکترونی یعنی طول موج مرئی بدست می آید، یعنی

$$\lambda_{vib} \sim 10^2 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \mu m. \quad (18)$$

این طول موج ها در محدوده طول موج مادون قرمز است.

به همین ترتیب می توان مرتبه فرکانس های ناشی از دوران مولکول ها حول وضعیت تعادلی آنها را نیز بدست آورد. می دانیم که یک چرخنده کلاسیک با ممان اینرسی  $I$  و تکانه زاویه ای  $L$  انرژی اش برابر است با  $\epsilon_{Rot} = \frac{L^2}{2I}$ . یک چرخنده کوانتومی تنها تفاوتش این است که تکانه زاویه اش کوانتیده است بنابراین انرژی آن برابر است با

$$\epsilon_{Rot,j} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}, \quad (19)$$

که در آن  $j$  عدد کوانتومی مربوط به تکانه زاویه ای مولکول است. برای یک مولکول داریم

$$E_{Rot} \sim \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \sim \frac{J(J+1)\hbar^2}{2Ma_0^2} \sim \frac{m}{M} E_{electron}, \quad (20)$$

و در نتیجه

$$\frac{E_{Rot}}{E_{electron}} \sim 10^{-4}, \quad (21)$$

و یا

$$\lambda_{Rot} \sim 10^4 \lambda_{electron} \sim 10^4 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \text{ cm}. \quad (22)$$

این طول موج ها در محدوده میکروموج است.

### ۳ مطالعه یک مثال خاص : مولکول هیدروژن یک باریونیده

در این بخش یک مولکول خاص مثل مولکولک هیدروژن یک باریونیده را مطالعه می کنیم. هسته های هیدروژن ها را روی یکی از محورهای مختصات به فاصله  $R/2$  و  $-R/2$  از مبدا قرار می دهیم. بردارهای موقعیت هسته ها را با  $\frac{1}{2}\mathbf{R}$  و  $-\frac{1}{2}\mathbf{R}$  و بردار مکان الکترون را با  $\mathbf{r}$  نشان می دهیم. در این صورت هامیلتونی کامل به شکل زیر خواهد بود:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} - E \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (23)$$

هامیلتونی  $H_0$  و معادله شرودینگر برای الکترون ها که در آن از انرژی جنبشی هسته ها صرف نظر شده است چنین است:

$$H_0 u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left( \frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_0(R) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (24)$$

این معادله را بطور دقیق می توان در دستگاه مختصات بیضوی حل کرد. بجای حل دقیق ما سعی می کنیم از یک تابع آزمایشی استفاده کرده و با استفاده از روش وردشی یک حد بالا برای انرژی حالت پایه یعنی  $\epsilon_0(R)$  بدست بیاوریم. بنابراین وردشی می دانیم که منحنی دقیق  $\epsilon_0(R)$  همواره پایین تر از منحنی  $\epsilon_0(R)$  که با استفاده از روش وردشی بدست می آید قرار خواهد گرفت. حال سوال این است که تابع موج وردشی خود را چگونه انتخاب کنیم. برای این کار دقت می کنیم که اگر فاصله هسته ها از هم دور باشد، الکترون ممکن است بایکی از هسته ها تشکیل یک اتم هیدروژن بدهد و هسته دیگر نیز تنها بماند. چنین توابع موجی به صورت زیر نوشته می شوند:

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|/a_0}, \quad (25)$$

و

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|/a_0}. \quad (26)$$

حال یک تابع موج وردشی به صورت ترکیب خطی از این دو اوربیتال در نظر می گیریم :

$$\psi(\mathbf{r}) = \alpha\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \beta\psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (27)$$

اما می دانیم که هامیلتونی تحت تعویض جای دو هسته تغییر نمی کند. به عبارت دیگر هامیلتونی با عملگری که جای دو هسته را عوض می کند یعنی  $\mathbf{R}$  را به  $-\mathbf{R}$  تبدیل می کند متقارن است. بنابراین حالت پایه آن نیز می تواند ویژه حالت مشترک این عملگر و هامیلتونی باشد. پس می توان تابع موج وردشی را به یکی از دو صورت زیر در نظر گرفت:

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (28)$$

دقت کنید که توابع  $\psi_1$  و  $\psi_2$  بهنجار هستند ولی توابع موج بالا بهنجار نیستند. حال عبارت های

$$E_{\pm}(R) \equiv \frac{\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle}, \quad (29)$$

را محاسبه می کنیم. دقت کنید که توابع موج هیچ پارامتر آزادی ندارند که نسبت به آن ها وردش بدهیم و عبارت های بالا را کمینه کنیم. این موضوع هیچ اشکالی ندارد زیرا به هر حال قضیه وردشی برای هرتابع موجی صادق است. در عبارت 29 مخرج کسر برابر است با:

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2 \pm 2S, \quad (30)$$

که در آن  $S$  میزان همپوشانی دو تابع موج را نشان می دهد و به همین دلیل انتگرال همپوشانی نامیده می شود. واضح است که برای  $R$  های بزرگ  $S$  به سمت صفر میل می کند. در ضمیمه این درس نشان داده شده است که چگونه می توان با استفاده از مختصات بیضوی این انتگرال و انتگرال های مشابه دیگر را حساب کرد. از نتایج بدست آمده در ضمیمه استفاده می کنیم. با استفاده از نمادهایی که در ضمیمه توضیح داده شده اند داریم :

$$\begin{aligned} S &= \int d^3\mathbf{r} \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-r_1/a_0} e^{-r_2/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-Ru/a_0} = e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2}\right). \end{aligned} \quad (31)$$

برای محاسبه صورت کسر دقت می کنیم که هامیلتونی را می توان به شکل ساده تری بازنویسی کرد:

$$\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | H_0 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle \pm 2\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle, \quad (32)$$

که در آن از متقارن بودن  $H$  تحت تبدیل  $\mathbf{R}$  به  $-\mathbf{R}$  استفاده کرده ایم. داریم

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_1 \rangle = E_0 + \frac{e^2}{R} - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle, \quad (33)$$

که در آن  $E_0 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}$  انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است. هم چنین

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_2 \rangle = (E_0 + \frac{e^2}{R}) S - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle. \quad (34)$$

بنابراین تنها می بایست دو انتگرال را حساب کنیم تا صورت کسر محاسبه شود. بازهم محاسبه این انتگرال ها در مختصات بیضوی ساده است. بدست می آوریم

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_1/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \\ &= \frac{e^2}{R} (1 - (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}}). \end{aligned} \quad (35)$$

هم چنین

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_2/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}u} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}u} \\ &= \frac{e^2}{a_0} (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{R}{a_0}}. \end{aligned} \quad (36)$$

باجایگذاری در عبارت های مربوطه و تعریف  $\rho := \frac{R}{a_0}$  بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R} \left( 1 - (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right) \\ &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} (1 + \frac{R}{a_0}) e^{-\frac{2R}{a_0}} \\ &= \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho} \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

هم چنین

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle &= \left( -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} \right) S - \frac{e^2}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \\ &= \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{1}{6} \rho^2 - \frac{7}{6} \rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} \right] e^{-\rho}.\end{aligned}\quad (38)$$

حال می بایست نتایج این محاسبات را برای تعیین طرف راست 29 بکار ببریم. با تعریف پارامتر بدون دیمانسیون  $\rho = \frac{R}{a_0}$  طرف راست 29 به شکل زیر درمی آید:

$$\begin{aligned}E_{\pm}(R) &= \frac{\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle}{1 \pm S} \\ &= \frac{e^2 \left[ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho} \right] \pm \left[ -\frac{1}{6} \rho^2 - \frac{7}{6} \rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} \right] e^{-\rho}}{1 \pm e^{-\rho} \left( 1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right)}\end{aligned}\quad (39)$$

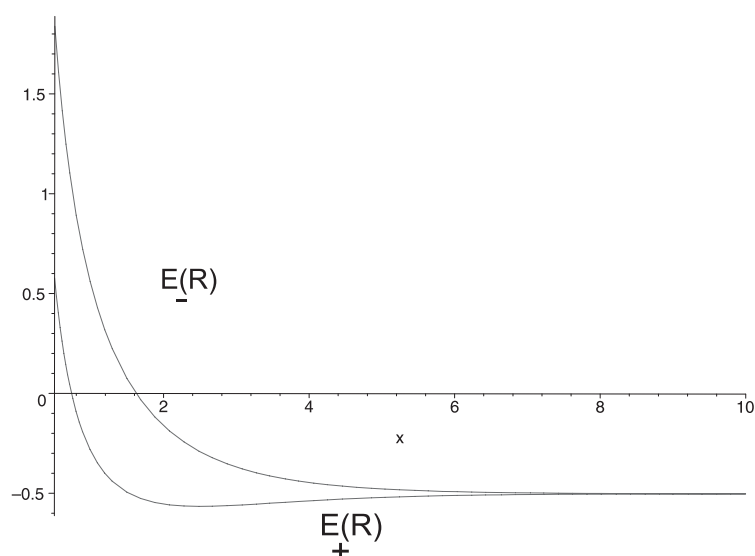
نسبت  $E(R)$  را به  $\frac{e^2}{a_0}$  که یک کمیت بدون دیمانسیون است، برای تابع  $\psi_+$  با  $E_+(R)$  و برای تابع  $\psi_-$  با  $E_-(R)$  نشان می دهیم. می توانیم این دو تابع را برحسب  $\rho$  رسم کنیم.

وقتی که این دو تابع را برحسب  $\rho$  رسم می کنیم (شکل ۱) متوجه می شویم که تابع  $E_-(R)$  به ازای هیچ مقداری از  $R$  دارای یک نقطه کمینه نیست ولی تابع  $E_+(R)$  دارای یک مقدار کمینه است. فاصله تعادل دو هسته هیدروژن فاصله ای است که در آن  $E(R)$  کمینه می شود. از روی شکل می بینیم که منحنی  $E_-(R)$  دارای هیچ نقطه کمینه ای نیست ولی منحنی  $E_+(R)$  دارای یک نقطه کمینه در نقطه  $\frac{R}{a_0} \approx 2.4$  است. این نتیجه به این معناست که در حالت پایه تابع موج الکترونی یک تابع پاد متقارن مثل  $\psi_-$  نیست. دلیل فیزیکی این امر نیز این است که در یک تابع موج پاد متقارن احتمال حضور الکترون در بین دو هسته بسیار کم است و این باعث می شود که الکترون نتواند با بار منفی اش و نیروی جاذبه ای که برای هر دو هسته دارد آنها را به هم پیوند دهد و یک ساختار پایدار به وجود بیاورد. ولی یک در تابع موج الکترونی متقارن مثل  $\psi_+$  ابر الکترونی در ناحیه بین دو هسته رقیق نیست و می تواند دو هسته را به هم پیوند دهد.

در این درس اصول کلی روش بورن اپنهایمر را برای مطالعه ساختمان مولکول ها مطالعه کردیم و آموختیم که مطالعه سیستم هایی با بیش از یک ذره تا چه اندازه می تواند دشوار باشد. این موضوع نشان می دهد که برای مطالعه سیستم های بس ذره ای می بایست یک اسلوب قدرتمند به کاربرد تا بتوان به کمک آن به صورت روش مند به مطالعه سیستم های متفاوت بس ذره ای نظیر اتم ها، مولکول ها و جامدات و مایعات متراکم پرداخت. خواننده در درس های آینده نظیر فیزیک آماری، فیزیک حالت جامد و فیزیک بس ذره ای با این اسلوب آشنا خواهد شد.

## ۴ ضمیمه

در این ضمیمه نشان می دهیم که چگونه با استفاده از مختصات بیضوی می توان انتگرال های مربوط به مولکول هیدروژن را به آسانی محاسبه کرد. نخست مختصات بیضوی را که عموماً برای مطالعه مسائل دو مرکزی در فیزیک به کار می روند را معرفی می کنیم. یک مسئله دو مرکزی بجای تقارن دورانی تقارن بیضوی دارد.



شکل ۱: منحنی های  $E_-(R)$  و  $E_+(R)$ .

#### ۱.۴ مختصات بیضوی

برای فضای سه بعدی می توان هر نقطه را بجای آنکه با مختصات دکارتی آن یعنی  $(x, y, z)$  مشخص کنیم با مختصاتی موسوم به مختصات بیضوی  $(u, v, \phi)$  مشخص کنیم. برای توصیف این مختصات به ترتیب زیر عمل می کنیم. فرض کنید که دو مرکز مورد بحث دارای مختصات  $p_1 := (0, 0, a)$  و  $p_2 := (0, 0, -a)$  باشند. فاصله یک نقطه دلخواه از  $p_1$  را با  $r_1$  و فاصله همان نقطه تا  $p_2$  را با  $r_2$  نشان می دهیم، شکل (۲).

حال مختصات بیضوی برای نقطه دلخواه را به شکل زیرتعریف می کنیم:

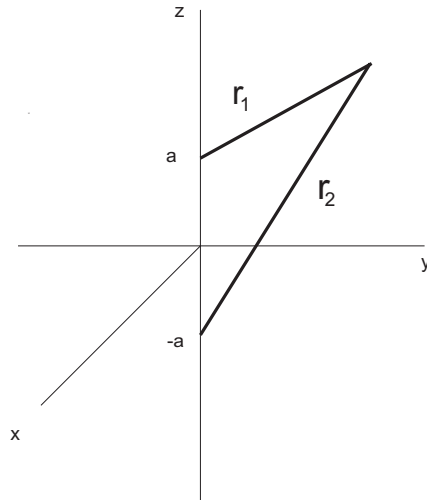
$$u := \frac{r_1 + r_2}{2a}, \quad v := \frac{r_1 - r_2}{2a}, \quad \phi = \phi. \quad (40)$$

با توجه به روابط بالا معلوم می شود که منحنی های  $u$  - ثابت، بیضی هایی با کانون های  $p_1$  و  $p_2$  و منحنی های  $v$  ثابت نیز هذلولی های دو پارچه هستند. محدوده پارامترهای  $u, v$  و  $\phi$  عبارت است از:

$$u \in (1, \infty), \quad v \in (-1, 1), \quad \phi \in (0, 2\pi). \quad (41)$$

رابطه این مختصات با مختصات قدیم عبارت است از:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2a}(r_1 + r_2), \\ v &= \frac{1}{2a}(r_1 - r_2), \\ \phi &= \tan^{-1} \frac{y}{x}. \end{aligned} \quad (42)$$



شکل ۲: مختصات بیضوی

که در آن

$$r_1 = \sqrt{(z-a)^2 + x^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{(z+a)^2 + x^2 + y^2}. \quad (43)$$

هم چنین می توان معکوس این تبدیلات را نیز بدست آورد. برای این کار از رابطه 42 استفاده می کنیم و می نویسیم

$$r_1 = a(u+v), \quad r_2 = a(u-v), \quad (44)$$

و یا با مربع کردن طرفین و استفاده از 43،

$$\begin{aligned} (z-a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u+v)^2, \\ (z+a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u-v)^2. \end{aligned} \quad (45)$$

باکم کردن این دو رابطه از هم بدست می آوریم:

$$z = -auv, \quad (46)$$

که با جایگذاری آن در یکی از روابط قبلی خواهیم داشت:

$$a^2(1+uv)^2 + x^2 + y^2 = a^2(u+v)^2, \quad (47)$$

و پس از ساده کردن

$$x^2 + y^2 = a^2(u^2 - 1)(1 - v^2). \quad (48)$$

نهایتاً روابط معکوس به شکل زیردرمی آیند:

$$\begin{aligned} x &= a\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \phi \\ y &= \sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \phi \\ z &= -auv. \end{aligned} \quad (49)$$

می توانیم بردارهای مماس بر منحنی های  $u$  ثابت،  $v$  ثابت و  $\phi$  ثابت را تشکیل دهیم و ضرب داخلی آنها را حساب کنیم. این بردارهای مماس نیز به شکل زیرتعریف می شوند:

$$\begin{aligned} e_u &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} := \left( \frac{\partial x}{\partial u}, \frac{\partial y}{\partial u}, \frac{\partial z}{\partial u} \right) \\ e_v &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} := \left( \frac{\partial x}{\partial v}, \frac{\partial y}{\partial v}, \frac{\partial z}{\partial v} \right) \\ e_\phi &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \phi} := \left( \frac{\partial x}{\partial \phi}, \frac{\partial y}{\partial \phi}, \frac{\partial z}{\partial \phi} \right). \end{aligned} \quad (50)$$

محاسبه ساده و سراسر نشان می دهد که:

$$\begin{aligned} e_u &= \left( \frac{au(1 - v^2) \cos \phi}{\xi}, \frac{au(1 - v^2) \sin \phi}{\xi}, -av \right) \\ e_v &= \left( \frac{av(1 - u^2) \cos \phi}{\xi}, \frac{av(1 - u^2) \sin \phi}{\xi}, -au \right) \\ e_\phi &= (-a\xi \sin \phi, a\xi \cos \phi, 0), \end{aligned} \quad (51)$$

که در آن  $\xi := \sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}$ .

از محاسبه این بردارها دو درس می توان آموخت، یکی آنکه آنها دو به دو برهم عمودند یعنی اینکه دستگاه مختصات بیضوی یک دستگاه متعامد است و دوم اینکه می توان اندازه این بردارها که همان فاکتورهای مقیاس است را محاسبه کرد. بدین ترتیب بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} h_u &= a\sqrt{\frac{u^2 - v^2}{u^2 - 1}} \\ h_v &= a\sqrt{\frac{u^2 - v^2}{1 - v^2}} \\ h_\phi &= a\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}. \end{aligned} \quad (52)$$

بخصوص می توانیم عنصر حجم در دستگاه مختصات بیضوی را حساب کنیم:

$$dx dy dz = h_u h_v h_\phi du dv d\phi = a^3(u^2 - v^2) du dv d\phi. \quad (53)$$



هم چنین خواننده می تواند عملگر لاپلاسی را در این مختصات حساب کند و از آن برای جدا کردن معادله شرودینگر و حل دقیق مولکول یک باریونیده هیدروژن استفاده کند.

## درس بیستم و دوم: اختلال وابسته به زمان

### ۱ مقدمه

مطابق با اصول موضوع مکانیک کوانتومی، دینامیک یک سیستم میکروسکوپی بسته توسط یک عملگر هرmitesی به نام هامیلتونی معین می شود. معادله شرودینگر نحوه تحول حالت ها را در طول زمان مشخص می کند:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle. \quad (1)$$

این معادله هرگاه که  $H$  مستقل از زمان باشد حل ساده ای دارد که عبارت است از:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle. \quad (2)$$

به عبارت دیگر عملگر تحول یک سیستم بسته وقتی که هامیلتونی آن صراحتاً وابسته به محیط نباشد برابر است با:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (3)$$

اما حل این معادله برای وقتی که  $H$  تابع زمان باشد به صورت فوق ساده نیست. برای حل معادله شرودینگر در شرایطی که  $H(t)$  وابسته به زمان است نخست معادله دیفرانسیل شرودینگر را به شکل انتگرالی زیر می نویسیم:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle + \int_0^t \frac{d}{dt'} |\psi(t')\rangle dt' \quad (4)$$

و یا

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') |\psi(t')\rangle dt'. \quad (5)$$

این معادله یک معادله انتگرالی است و ارزش آن بیشتر صوری است و به این معنایست که ما توانسته ایم حلی برای  $|\psi(t)\rangle$  بیابیم، زیرا  $|\psi(t)\rangle$  در طرف راست معادله نیز وجود دارد. می توان با تکرار آن به روابط معادلی رسید که همگی درست و دقیق هستند و هیچ تقریبی در آنها به کار نرفته است. به عنوان مثال می توان نوشت:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 H(t_1) |\psi(0)\rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 H(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 H(t_2) |\psi(0)\rangle. \quad (6)$$

این کار را می توان همینطور ادامه داد و به یک سری رسید که در آن هر جمله نسبت به جمله قبلی یک توان بیشتر از  $H$  دارد:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= |\psi(0)\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 H(t_1) |\psi(0)\rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H(t_1) H(t_2) |\psi(0)\rangle \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 H(t_1) H(t_2) H(t_3) |\psi(0)\rangle + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

اگر  $H$  کوچک بود می شد از این سری به صورت یک سری اختلالی برای حل تقریبی معادله شرودینگر استفاده کرد به این معنا که سری را در یک مرتبه قطع کرد و از جملات بالاتر بدلیل کوچکی شان صرف نظر کرد. ولی اشکال کار در این است که  $H$  لزوماً کوچک نیست. در بهترین حالت  $H$  به صورت زیر است

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (8)$$

که در آن  $H_0$  آن قسمت از هامیلتونی است که اولاً با زمان ثابت است و ثانیاً طیف آن کاملاً مشخص است و معمولاً هامیلتونی سیستم آزاد خوانده می شود.  $V(t)$  نشان دهنده برهم کنش های کوچکی است که به  $H_0$  اضافه شده اند و عموماً نیز بستگی صریح به زمان دارند.

به عنوان مثال اتمی را در نظر می گیریم که با هامیلتونی  $H_0 = \frac{P^2}{2m} + V(r)$  مشخص می شود. هرگاه یک اتم دیگر از فاصله دور به این اتم نزدیک شود بین آنها یک برهم کنش ضعیف ناشی از قطبش ابرهای الکترونی آنها بوجود می آید. این قطبش و پتانسیل ناشی از آن در مقایسه با  $H_0$  بسیار کوچک است. بنابراین هامیلتونی کاملی که یک اتم را توصیف می کند به شکل زیر است:

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (9)$$

که در آن  $V(t)$  در مقایسه با  $H_0$  کوچک است. پتانسیل  $V$  به این دلیل به زمان وابسته است که اتم دیگر فاصله ای متغیر از اتم مورد نظر دارد و پتانسیل نیز به فاصله وابسته است. سوالی که با آن مواجه هستیم آن است که تحت این شرایط آیا می توان یک سری اختلالی برای عملگر تحول نوشت یا خیر. پاسخ به این سوال مثبت است و سری بدست آمده چیزی است که سری دایسون نامیده می شود.

## ۲ سری دایسون

چگونه می توان کاری کرد که جملات متوالی بسط کوچک و کوچک تر شوند؟

برای این کار می بایست کاری کنیم که درجملات متوالی بجای تمام  $H$  تنها قسمت کوچک آن که ناشی از برهم کنش اضافه سیستم هستند یعنی  $V(t)$  یا چیزی معادل آن قرارگیرند. می دانیم که اگر هامیلتونی تنها  $H_0$  بود حالت سیستم به صورت  $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(0)\rangle$  حرکت می کرد. اگر حالت زیر  $|\phi(t)\rangle$  را به شکل

$$|\phi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(t)\rangle \quad (10)$$

تعریف کنیم، واضح است که حالت  $|\phi(t)\rangle$  با زمان تغییر نمی کند، درست مثل این است که دنیا از نظر کسی که روی حالت  $|\psi(t)\rangle$  نشسته است و با آن حرکت می کند ساکن است.

درحالت کلی که  $V(t)$  صفر نیست، بیایید برای از بین بردن اثر  $H_0$ ، دنیا را از چشم همین شخص یعنی که روی حالت  $|\psi(t)\rangle$  نشسته است نگاه کنیم. بنابراین معادله حاکم بر  $|\phi(t)\rangle$  را بدست می آوریم. خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}|\phi(t)\rangle &= i\hbar \left( e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(t)\rangle \right) = -H_0 e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(t)\rangle + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \\ &= -H_0 e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}(H_0 + V(t))|\psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}|\phi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

با تعریف

$$V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}, \quad (12)$$

می توان معادله تحول  $|\phi(t)\rangle$  را به شکل زیرنوشت:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\phi(t)\rangle = V_I(t)|\phi(t)\rangle. \quad (13)$$

بنابراین حالت  $|\phi(t)\rangle$  نیز درست مطابق با معادله شرودینگر تحول پیدا می کند ولی با هامیلتونی  $V_I(t)$  که کوچک است زیرا چیزی نیست جز یک تبدیل تشابهی از  $V(t)$ . از نظر فیزیکی این پدیده ناشی از آن است که دنیا از نظر ناظری که با سرعت ناشی از  $H_0$  حرکت می کند آهسته شده است و تنها تغییرات ناشی از  $V_0$  دیده می شوند. بنابراین مشابه با رابطه 15 می توان نوشت:

$$\begin{aligned} |\phi(t)\rangle &= |\phi(0)\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1)|\phi(0)\rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_I(t_1)V_I(t_2)|\phi(0)\rangle \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)|\phi(0)\rangle + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

اما این بار می توان برخلاف رابطه 15 از این سری برای یک بسط اختلالی استفاده کرد، زیرا  $V_I(t)$  کوچک است. با استفاده از این رابطه و 10 می توان یک بسط اختلالی برای  $|\psi(t)\rangle$  بدست آورد. از این موضوع نیز استفاده می کنیم که  $|\psi(0)\rangle = |\phi(0)\rangle$ . نتیجه آن خواهد بود که:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(0)\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_1)}V(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t_1}|\psi(0)\rangle \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_1)}V(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t_1-t_2)}V(t_2)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t_2}|\psi(0)\rangle \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_1)}V(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t_1-t_2)}V(t_2)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t_2-t_3)}V(t_3)|\psi(0)\rangle + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

این بسط که به آن سری دایسون می گویند به ما امکان می دهد که با مرتبه ای از تقریب که بخواهیم معادله شرودینگر را حل کنیم.

### ۳ سوال اساسی در نظریه اختلال

سوال اساسی ای که با آن مواجه هستیم این است. در لحظه ای که آن را  $t = 0$  می گیریم سیستم در یکی از ویژه حالت های هامیلتونی  $H_0$  مثل  $|i\rangle$  با انرژی  $E_i$  است. بدلیل وجود پتانسیل  $V(t)$  این حالت یک حالت پایا نیست. بعد از گذشت زمان  $t$  با چه احتمالی سیستم در یکی دیگر از ویژه حالت های دیگر هامیلتونی مثل  $|f\rangle$  خواهد بود؟ هرگاه عملگر تحول را  $U(t)$  بنامیم پاسخ این سوال برابر است با:

$$P_{i,f} = |\langle f|U(t)|i\rangle|^2 =: |M_{i,f}|^2, \quad (16)$$

که در آن

$$M_{i,f} \equiv \langle f|U(t)|i\rangle, \quad (17)$$

دامنه گذار و  $P_{i,f}$  احتمال گذار خوانده می شوند. هرگاه در بسط دایسون تنها جمله صفرم و اول را نگاه داریم که به معنای آن است که در این تقریب

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_1)}V(t_1)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t_1} \quad (18)$$

و به قید  $|i\rangle \neq |f\rangle$  نیز توجه کنیم بدست می آوریم:

$$M_{i,f} = \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle f|V(t')|i\rangle. \quad (19)$$

که در آن

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (20)$$

## ۴ مثال های کلی

در این بخش بدون توجه به یک پدیده خاص چند مثال کلی را مطالعه می کنیم. این مثال های کلی نتایج دربردارند که برای بسیاری مثال های خاص که بعداً خواهیم دید کاربرد دارند.

### ۱.۴ اختلال بی دررو

منظور از اختلال بی دررو آن است که تغییری بسیار آرام در هامیلتونی ایجاد شود و هامیلتونی به آهستگی از  $H_0$  به  $H_0 + V$  که در آن  $V$  ثابت است تغییر کند. منظور از تغییر آرام بزودی روشن خواهد شد. می توانیم چنین تغییری را به شکل زیر نشان دهیم

$$H(t) = H_0 + e^{\frac{t}{\tau}} V. \quad (21)$$

بنابراین در لحظه  $t = -\infty$ ، هامیلتونی برابر با  $H_0$  و در لحظه  $t = 0$  هامیلتونی برابر است با  $H_0 + V$ . در چنین حالتی خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} M_{if}(0) &= \delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt' e^{i\frac{E_f - E_i}{\hbar} t'} \langle f | e^{\frac{t'}{\tau}} V | i \rangle \\ &= \delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \langle f | V | i \rangle \frac{1}{\frac{1}{\tau} + i\frac{E_f - E_i}{\hbar}} \end{aligned} \quad (22)$$

وقتی که تغییرات خیلی آرام باشد به این معناست که پارامتر  $\tau$  بسیار بزرگ خواهد بود. هرگاه  $\frac{E_f - E_i}{\hbar} \gg \tau$  باشد می توان عبارت بالا را به شکل زیر ساده کرد:

$$M_{if}(0) = \delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \frac{\langle f | V | i \rangle}{E_f - E_i}, \quad (23)$$

می دانیم که دامنه احتمال در واقع برابر است با  $M_{if} = \langle f | \psi(0) \rangle$  که در آن  $|\psi(0)\rangle$  تحول یافته حالت اولیه یعنی  $|i\rangle$  بوده است. بنابراین داریم

$$|\psi(0)\rangle = |i\rangle - \sum_{f \neq i} \frac{|f\rangle \langle f | V | i \rangle}{E_f - E_i}. \quad (24)$$

این رابطه معنای خیلی ساده ای دارد و می گوید که حالت  $|i\rangle$  به حالت متناظرش که یک ویژه حالت از  $H_0 + V$  است تحول یافته است. به عبارت دیگر حالت هرگاه تغییرات یک هامیلتونی بسیار آرام باشد که معنای آرام بودن نیز با توجه به رابطه ( ) آن است که مقیاس تغییرات زمانی  $\tau$  در رابطه

$$\tau \gg \frac{\hbar}{E_m - E_n}, \quad (25)$$

آنگاه یک ویژه حالت  $|i(0)\rangle$  از  $H(0)$  تحت تغییرات آهسته  $H(\tau)$  به  $|i(\tau)\rangle$  تغییر می یابد.

## ۲.۴ اختلال گاووسی

حال فرض کنید که اختلال به صورت یک تابع گاووسی است، یعنی  $V(t) = V_0 e^{-\frac{1}{2\tau^2} t^2}$ . هم چنین برای سادگی زمان اولیه را  $-\infty$  و زمان نهایی را  $\infty$  می گیریم. در این صورت داریم

$$\begin{aligned} M_{i,f} &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{fi}t' - \frac{1}{2\tau^2} t'^2} dt' \langle f|V_0|i\rangle \\ &= \frac{\tau\sqrt{2\pi}}{i\hbar} \tau e^{-\frac{1}{2}\omega_{fi}^2\tau^2} \langle f|V_0|i\rangle, \end{aligned} \quad (26)$$

و در نتیجه

$$P_{i,f} = \frac{\tau^2 2\pi}{\hbar^2} e^{-\omega_{fi}^2\tau^2} |\langle f|V_0|i\rangle|^2. \quad (27)$$

دقت کنید که طرف راست این عبارت همانطور که باید، یک کمیت بدون دیمانسیون است. این رابطه چه چیزی را بیان می کند؟ مقیاس زمانی ای که در خود سیستم وجود دارد، عبارت است از  $\frac{1}{|\omega_{fi}|}$ . مقیاس زمانی که اختلال را تعریف می کند عبارت است از  $\tau$ ، بدین معنا که  $\tau$  های بزرگ به معنای اختلال آرام و  $\tau$  های کوچک به معنای اختلال ناگهانی است. این رابطه بیان می کند که هرگاه  $\tau \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|}$ ، آنگاه احتمال  $P_{i \rightarrow f}$  بسیار کوچک است. بنابراین حالت  $|i\rangle$  تنها به حالت هایی می تواند گذر کند که برای آنها شرط

$$|\omega_{fi}|\tau \lesssim 1$$

برقرار باشد.

این نتیجه یک نمود دیگر از قضیه اختلال بی درروست به این معنا که تغییراتی که

## ۳.۴ اختلال پریودیک

در بسیاری از موارد پتانسیل اختلال شکل پریودیک دارد. مهمترین مثال از این نوع برهم کنش اتم با تابش الکترومغناطیسی است که منجر به پدیده های گوناگون در اتم نظیر یونش، تحریک اتم از یک تراز پایین به تراز بالاتر و جذب تابش، تحریک اتم و گسیل تابش و نظایر آن می شود. در چنین مواردی پتانسیل اختلال شکل کلی زیر را دارد:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} + V_0^\dagger e^{-i\omega t}. \quad (28)$$

برای چنین پتانسیل هایی دامنه احتمال برابر می شود با

$$M_{i,f}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \langle f|V_0|i\rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} dt' + \langle f|V_0^\dagger|i\rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} dt' \right]. \quad (29)$$

انتگرال های روی زمان را به راحتی می توان محاسبه کرد. داریم

$$\int_0^t e^{ixt'} dt' = \frac{e^{ixt} - 1}{x} = e^{\frac{ixt}{2}} \frac{\sin \frac{xt}{2}}{\frac{x}{2}}, \quad (30)$$

بنابراین دامنه احتمال 29 برابر می شود با

$$M_{i,f}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \langle f|V_0|i\rangle e^{\frac{i(\omega_{fi}+\omega)t}{2}} \frac{\sin \frac{(\omega_{fi}+\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}} + \langle f|V_0^\dagger|i\rangle e^{\frac{i(\omega_{fi}-\omega)t}{2}} \frac{\sin \frac{(\omega_{fi}-\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]. \quad (31)$$

حال دقت می کنیم که زمان  $t$  یعنی زمانی که ما برای پرسیدن سوال خود برای گذارانتخاب می کنیم معمولاً زمانی است که اگرچه از نظر ماکروسکوپی بسیار کوچک باشد، از نظر میکروسکوپی و درقیاس با زمان های مشخصه سیستم کوانتومی بسیار بزرگ است. در زمان های بزرگ تابع  $\frac{\sin xt}{x}$  به ازای تمام  $x$  ها بشدت کوچک می شود مگر برای  $x$  هایی که در شرط  $|x|t < \pi$  صدق کنند. بنابراین برای زمان های بزرگ احتمال گذار تنها برای حالت هایی وجود خواهد داشت که در یکی از شرایط زیر صدق کنند:

$$\omega_{fi} + \omega \approx 0 \longrightarrow E_f \approx E_i - \hbar\omega, \quad (32)$$

یا

$$\omega_{fi} - \omega \approx 0 \longrightarrow E_f \approx E_i + \hbar\omega. \quad (33)$$

این دو رابطه نشان می دهند که یک اختلال پریودیک با فرکانس  $\omega$  تنها می تواند گذارینن لایه هایی را القا کند که تفاوت انرژی آنها برابر با  $\hbar\omega$  باشد. در حالت 32 سیستم کوانتومی از حالت با انرژی  $E_i$  به حالت با انرژی  $E_f = E_i - \hbar\omega$  سقوط می کند و انرژی  $\hbar\omega = E_i - E_f$  را به محیط پس می دهد، به همین دلیل دامنه چنین گذاری را با  $M^{emission}$  نشان می دهیم. در حالت دوم سیستم کوانتومی از حالت با انرژی  $E_i$  به حالت با انرژی  $E_f = E_i + \hbar\omega$  صعود می کند و انرژی  $\hbar\omega = E_f - E_i$  را از محیط می گیرد. به همین دلیل دامنه چنین گذاری را با  $M^{absorbtion}$  نشان می دهیم. می توانیم دامنه احتمال چنین



گذارهایی را به صورت ساده تر بنویسیم. برای این کار کافی است دقت کنیم که در نوشتن دامنه  $M^{emission}$  براحتی می توان از جمله دوم که بسیار کوچک است صرف نظر کرد. در نتیجه خواهیم داشت:

$$M_{i,f}^{emission}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \langle f|V_0|i \rangle e^{\frac{i(\omega_{fi}+\omega)t}{2}} \frac{\sin \frac{(\omega_{fi}+\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}} \right]. \quad (34)$$

هم چنین در نوشتن  $M^{absorbtion}$  می توان براحتی از جمله اول که بسیار کوچک است صرف نظر کرد. در نتیجه

$$M_{i,f}^{absorbtion}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \langle f|V_0^\dagger|i \rangle e^{\frac{i(\omega_{fi}-\omega)t}{2}} \frac{\sin \frac{(\omega_{fi}-\omega)t}{2}}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right]. \quad (35)$$

برای نوشتن احتمالات گذار باز هم روابط ساده تر خواهند شد. دلیل اش این است که اولاً فازهای خالص در دو رابطه بالا از بین می روند، ثانیاً می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\frac{\sin^2 xt}{x^2} \approx 2\pi t \delta(x), \quad (36)$$

استفاده کرد و روابط بالا را ساده کرد. نخست نشان می دهیم که چرا رابطه بالا صحیح است. برای این کار کافی است که به انتگرال های اولیه برگردیم. داریم

$$\begin{aligned} \left| \int_0^t e^{ixt'} dt' \right|^2 &= \left| \int_{-t/2}^{t/2} dt' e^{ixt'} \right|^2 = \int_{-t/2}^{t/2} dt' e^{ixt'} \int_{-t/2}^{t/2} dt'' e^{-ixt''} \approx \int_{-t/2}^{t/2} dt' e^{ixt'} \int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{-ixt''} \\ &= \int_{-t/2}^{t/2} dt' e^{ixt'} [2\pi \delta(x)] = \int_{-t/2}^{t/2} dt' 2\pi \delta(x) = 2\pi t \delta(x). \end{aligned} \quad (37)$$

بنابراین بعد از کمی ساده کردن می توانیم نرخ احتمال های گذار یعنی احتمال های گذار در واحد زمان را بدست آوریم. خواهیم داشت:

$$\Gamma_{i,f}^{emission}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} t |\langle f|V_0|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega), \quad (38)$$

و

$$\Gamma_{i,f}^{absorbtion}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} t |\langle f|V_0^\dagger|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (39)$$

این روابطه به قانون طلایی فرمی *FermiGoldenRule* مشهور هستند. وجود تابع دلنا در این روابط طرف نشان دهنده قانون بقای انرژی است. ضمناً نمی بایست از وجود چنین تابع منفردی در طرف راست نرخ احتمال نگران بود زیرا سرانجام آنچیزی که اهمیت فیزیکی دارد و محاسبه خواهد شد نرخ گذار به گروهی از حالت های به هم پیوسته نزدیک است و در محاسبه نهایی تابع دلنا با انتگرال گیری روی حالت های نهایی از بین خواهد رفت. هم چنین دقت کنید که در پتانسیل اختلال، ضریب جمله  $e^{i\omega t}$  باعث پدیده گسیل و ضریب جمله  $e^{-i\omega t}$  باعث پدیده جذب می شود. اینک آماده ایم که از قانون طلایی فرمی برای پدیده های گوناگونی که منشأ آنها برهم کنش نور و ماده است استفاده کنیم.

## ۵ یونیزاسیون اتم بوسیله تابش

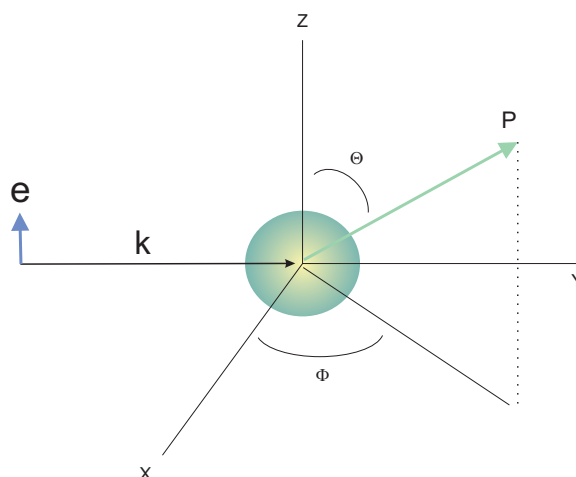
در این بخش می خواهیم یونش اتم بوسیله تابش را در چارچوب مکانیک کوانتومی مطالعه کنیم. می خواهیم محاسبه کنیم که احتمال یونش یک اتم وقتی که نوری با فرکانس  $\omega$  و شدت  $I$  به آن می تابانیم چقدر است. این احتمال نهایتاً تعیین خواهد کرد که نوری با این مشخصات وقتی که به یک گاز بتابد در صدی از اتم های آن را می تواند یونیزه کند. در این جا بلافاصله این سوال مطرح می شود که نور چه مدتی به گاز تابانده می شود. پاسخ شهودی این سوال کاملاً روشن است، زیرا هرچه قدر که نور را مدت بیشتری بتابانیم می توانیم اتم های بیشتری را یونیزه کنیم. در واقع تعداد اتم های یونیزه شده مستقیماً متناسب با مدت زمانی است که نور به گاز تابانده می شود. به همین دلیل انتظار داریم که احتمال یونیزه شدن اتم متناسب با زمان تابش نور باشد و کمیت با معنایی را که ما باید حساب کنیم می بایست احتمال یونش در واحد زمان باشد. نخست برای سادگی یونش یک اتم هیدروژن گونه را مطالعه می کنیم. در لحظه  $t = 0$  اتم در حالت  $|i\rangle$  است که یکی از حالت های مقید با انرژی منفی است. هامیلتونی اتم در حضور میدان الکترومغناطیسی به شکل زیر است:

$$H = \frac{P^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (40)$$

که در آن

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + cc. \quad (41)$$

در این رابطه منظور از  $cc$  مزدوج مختلط است.  $A_0$  دامنه موج،  $\mathbf{k}$  بردار انتشار،  $\omega$  فرکانس نور و  $e$  برداری که ای است که جهت قطبش نور را نشان می دهد. برای نوری که به قطبش خطی دارد همواره می توان مانند آنچه که در شکل ۱ نشان داده شده است بردار انتشار را در راستای  $y$  و قطبش نور را در راستای  $z$  در نظر گرفت. می خواهیم بدانیم که در لحظه  $t$  احتمال آنکه الکترون از اتم کنده شده باشد چقدر است؟ اگرچه الکترون وقتی که از اتم کنده می شود هنوز تحت تاثیر جاذبه کولومبی هسته باقیمانده است خیلی زود از هسته دور می شود و بنابراین می توان با تقریب خوبی گفت که در یک حالت با تکانه مشخص دارد و آزاد شده است. بنابراین حالت نهایی الکترون را حالت  $|p\rangle$  می گیریم که نشان دهنده حالتی است با تکانه  $\mathbf{p}$ .



شکل ۱: نوری با قطبش خطی که به یک اتم می تابد و الکترون آن را با تکانه نهایی  $p$  آزاد می کند.

بنابرا قاعده طلایی فرمی داریم:

$$\Gamma_{i,f}^{ionization} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | A_0 \left( \frac{e \cdot P}{mc} \right) e^{ik \cdot r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (42)$$

نخست بیایید این عبارت را به شکل خلاصه‌ی زیر بنویسیم

$$\Gamma_{i,p} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{i,f}(p)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (43)$$

این عبارت نرخ احتمال یونش اتم و پرتاب الکترون را با تکانه نهایی  $\mathbf{p}$  را بدست می دهد. اگر سوال کنیم که نرخ احتمال یونش اتم و پرتاب الکترون به آشکارسازی که مطابق شکل ۱ در زاویه  $(\theta, \phi)$  قرار گرفته و پهناى زاویه ای آن  $d\Omega$  است چقدر است پاسخ عبارت است از:

$$\Gamma_{i;\theta,\phi,d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \int p^2 dp d\Omega |M_{i,f}(p)|^2 \delta\left(\frac{p^2}{2m} - E_i - \hbar\omega\right). \quad (44)$$

که در آن انتگرال فقط روی  $p$  گرفته می شود. حال دقت می کنیم که

$$\delta\left(\frac{p^2}{2m} - E_i - \hbar\omega\right) = m \left[ \delta(p - \sqrt{2m(E_i + \hbar\omega)}) + \delta(p + \sqrt{2m(E_i + \hbar\omega)}) \right]. \quad (45)$$

بنابراین تابع دلتای دوم برابر با صفر است و تابع دلتای اول نیز تنها اگر  $E_i + \hbar\omega$  مثبت باشد غیر صفر است و در نتیجه بدست می آوریم

$$\Gamma_{i;\theta,\phi,d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{i,f}(\mathbf{p})|_{p=p_0}^2 m p_0 d\Omega, \quad (46)$$

که در آن  $p_0 := \sqrt{2m(E_i + \hbar\omega)}$  شرط  $E_i + \hbar\omega > 0$  در واقع بیان می کند که انرژی تابشی بتواند الکترون را از قید اتم آزاد کند.

تنها کاری که باقیمانده است آن است که عنصر ماتریسی  $M_{i,f}$  را حساب کنیم. داریم

$$M_{i,f}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \frac{e}{2mc} e^{ik \cdot \mathbf{r}} A_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{P} | i \rangle. \quad (47)$$

اگر نور مرئی و یا حتی نور مافوق بنفش به اتم بتابانیم می دانیم که طول موج نور بسیار بزرگ تر از ابعاد اتمی است، بنابراین می توانیم در عبارت فوق از تقریب

$$e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sim e^{\frac{a_0}{\lambda}} \sim 1 \quad (48)$$

استفاده کنیم. در نتیجه محاسبه عنصر ماتریسی  $M$  بسیار ساده می شود:

$$M_{i,f}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \frac{eA_0}{mc} \mathbf{e} \cdot \mathbf{P} | i \rangle = \frac{e}{mc} A_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \langle \mathbf{p} | i \rangle. \quad (49)$$

اگر حالت اولیه حالت پایه اتم هیدروژن باشد خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | i \rangle &= \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}} d^3 \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr d \cos \theta d \phi \end{aligned} \quad (50)$$

انتگرال فوق براحتی محاسبه می شود:

$$\int e^{-\frac{i}{\hbar} pr \cos \theta - \frac{r}{a_0}} r^2 dr d \cos \theta d \phi = 2\pi \int r^2 dr e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{e^{-\frac{ipr}{\hbar}} - e^{\frac{ipr}{\hbar}}}{\frac{ipr}{\hbar}} \quad (51)$$

باتوجه به اینکه

$$\int_0^\infty r e^{-\lambda r} dr = \frac{1}{\lambda^2}$$

بدست می آوریم

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | i \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{2\pi\hbar}{ip} \left[ \frac{1}{(\frac{ip}{\hbar} + \frac{1}{a_0})^2} - \frac{1}{(\frac{ip}{\hbar} - \frac{1}{a_0})^2} \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{-8\pi}{a_0} \frac{1}{(\frac{1}{a_0} + \frac{p^2}{\hbar^2})^2}. \end{aligned} \quad (52)$$

در نتیجه بدست می آوریم:

$$M_{i,f}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{eA_0}{mc} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) \frac{-8\pi}{a_0} \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2}, \quad (53)$$

و

$$M_{i,f}(\mathbf{p})|_{p=p_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(\pi a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{eA_0}{mc} (\cos\theta) \frac{-8\pi}{a_0} \frac{p_0}{\left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{p_0^2}{\hbar^2}\right)^2}. \quad (54)$$

باتوجه به رابطه‌ی 46 نرخ احتمال در واحد زمان خواهد شد:

$$\Gamma_{i;\theta,\phi,d\Omega} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{(\pi a_0)^3} \frac{2\pi}{\hbar} m p_0 \left[ \frac{eA_0}{mc} \frac{8\pi}{a_0} \frac{p_0 \cos\theta}{\left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{p_0^2}{\hbar^2}\right)^2} \right]^2 d\Omega, \quad (55)$$

عبارت بالا نرخ احتمال را برای یونیزه کردن اتم هیدروژن و گسیل الکترون به آشکارسازی که در زاویه‌ی  $(\theta, \phi)$  قرار دارد و اندازه دهانه آن زاویه  $d\Omega$  دارد را نشان می‌دهد. برای آنکه نرخ احتمال یونیزاسیون اتم را پیدا کنیم می‌بایست روی تمام زاویه‌ها انتگرال بگیریم. نرخ احتمال کل برابر است با:

$$R_i = \int \Gamma_{i;\theta,\phi,d\Omega} d\Omega = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{(\pi a_0)^3} \frac{2\pi}{\hbar} m p_0 \left[ \frac{eA_0}{mc} \frac{8\pi}{a_0} \frac{p_0}{\left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{p_0^2}{\hbar^2}\right)^2} \right]^2 \frac{4\pi}{3}. \quad (56)$$

در این درس به مهمترین کاربرد نظریه اختلال وابسته به زمان یعنی به مسئله تابش اتم‌ها نپرداخته ایم. دلیل این امر آن است هنوز تصویر درستی از فوتون یعنی کوانتای تابش نداریم. در درس بعدی سعی می‌کنیم مفهوم فوتون و میدان کوانتومی الکترومغناطیسی را معرفی می‌کنیم و سپس در یک درس دیگر به مسئله تابش بازخواهیم گشت.

## درس بیست و چهارم: فوتون و میدان الکترومغناطیسی

### ۱ مقدمه

اصل موضوع اولیه پلانک که مکانیک کوانتومی در سال ۱۹۰۰ با آن متولد شده است بیان می کند که اتم وقتی که با نور برهم کنش می کند تنها می تواند انرژی نور را به صورت مقادیر گسسته و معین جذب و یا ساطع کند. بنابراین فرض پلانک نور تنها هنگام برهم کنش با ماده است که انرژی خود را به صورت بسته های کوچک با ماده مبادله می کند و در مواقعی که به صورت آزاد انتشار پیدا می کند چیزی جز همان امواج الکترومغناطیسی که تابع معادلات ماکسول هستند نیست. پلانک بدین وسیله توانست که یک توصیف نظری دقیق برای منحنی تابش جسم سیاه فراهم کند. این که چگونه نور می تواند هنگام انتشار، رفتار پیوسته ی موجی داشته باشد و توسط معادلات ماکسول توصیف شود ولی موقع جذب یا گسیل از ماده، رفتار کوانتومی و گسسته داشته باشد سوالی است که در ابتدای مکانیک کوانتومی بدون پاسخ باقی ماند. ۵ سال بعد انشتین برای توصیف اثر فوتوالکتریک فرض کوانتس نور را نه تنها به جذب و گسیل آن بلکه به انتشار آن نیز تعمیم داد. بنابراین فرض وی نور حتی در موقع انتشار به صورت بارشی از بسته های کوچک انرژی که آنها فوتون می نامیم، منتشر می شود. برای توصیف اثر فوتوالکتریک کافی است که فرض کنیم فوتون مثل یک گوی یا ذره با انرژی و تکانه خاص با الکترون برخورد می کند و نتیجه این برخورد نیز نیز توسط قوانین مکانیک نیوتن مشخص می شود. این که چرا نور از یک طرف مثل بارشی از ذرات یا فوتون هاست و از طرف دیگر مثل امواج پیوسته ای است که انتشار آنها تابع معادلات ماکسول است نیز سوالی است که در آن هنگام پاسخی برای آن وجود نداشت.

فیزیکدان ها تا سال های ۱۹۲۷ این تصویر مخلوط از رفتار ماده و تابش را برای توصیف انواع پدیده های مربوط به برهم کنش ماده و تابش به کار بردند. این که چرا لفظ مخلوط را برای این تصویر بکار برده ایم ناشی از این است که رفتار الکترون ها و ذرات مادی در یک چارچوب نظری ی موافق با تجربه و بدون تناقض (ولی نه الزاماً کامل) به اسم مکانیک کوانتومی توصیف می شد. در این چارچوب حالت الکترون یا یک ذره مادی توسط یک بردار در یک فضای هیلبرت مشخص می شود. این حالت توسط یک عملگر هامیلتونی که کوانتومی شده ی هامیلتونی کلاسیک است تحول پیدا می کند. اندازه گیری روی این حالت نیز مقادیر مختلف با احتمالات معین را بدست می دهد که تمامی این احتمالات قابل محاسبه دقیق هستند و همه پیش بینی ها نیز با نتایج تجربی موافقت دارند.

اما فوتون چیست؟ فرض می کنیم که فوتون ذره ای است که با سرعت نور حرکت می کند و تکانه  $\hbar k$  و انرژی  $\hbar \omega$  دارد. بارانی از این فوتون ها به شرط آنکه تعداد آنها فوق العاده زیاد باشد مثل یک موج الکترومغناطیسی پیوسته با طول موج  $\lambda = \frac{2\pi}{|k|}$  و فرکانس  $\omega$  است. اما سوالهای بسیار زیادی در پس این تصویر بدون پاسخ باقی می ماند:

— چه ربطی بین این فوتون ها و میدان الکترومغناطیسی وجود دارد؟ چرافتار جمعی فوتون ها با معادلات ماکسول توصیف می شود، اما به صورت فردی مثل گوی های کوچک تابع قوانین نیوتن هستند؟ آیا فوتون یک بسته موج الکترومغناطیسی است؟ آیا امواجی که این بسته موج را می سازند تابع معادلات ماکسول و خود بسته موج به عنوان یک موجود جایگزیده مثل یک گوی و یک ذره است؟ اگر چنین است مقدار گسترش فضایی آن چقدر است؟

آیا فوتون نیز با یک بردار حالت در یک فضای هیلبرت توصیف می شود؟ اگر چنین است این حالت چگونه و با چه هامیلتونی ای تحول می یابد؟ آیا می توان درست مثل ذرات منفرد برای فوتون هائیزیک هامیلتونی نوشت که ویژه حالت های آن فوتون های با انرژی های مشخص باشند؟ اگر چنین است میدان های الکتریکی و مغناطیسی چه جایگاهی دارند و معادلات ماکسول چه چیزی از فوتون را توصیف می کنند.

در این درس می خواهیم تصویر درستی از فوتون ارایه دهیم. این تصویر ناشی از تلفیق صحیح مکانیک کوانتومی و میدان الکترومغناطیسی است. بجای آنکه از یک دیدگاه اصل موضوعی برای میدان های کوانتومی شروع کنیم سعی می کنیم این تصویر را پله پله به کمک هم بسازیم.

اگر قرار باشد مکانیک کوانتومی توصیف کننده همه پدیده های میکروسکوپی باشد، می بایست اصول آن را برای توصیف رفتار فوتون ها نیز بکار ببریم. در آزمایشگاه می توانیم فوتون ها را با آشکارسازها و شمارنده ها و پولاروید ها آشکار کنیم. این دستگاه ها می توانند تکانه، انرژی و قطبش فوتون ها را اندازه گیری کنند. بین انرژی  $\omega$  و تکانه فوتون  $k$  رابطه  $\omega = kc$  وجود دارد. بنابراین به عنوان اولین قدم می توانیم فرض کنیم که حالت یک فوتون با تکانه آن یعنی بردار  $k$  و قطبش آن یعنی بردار  $e$  مشخص می شود. بردار قطبش عمود بر بردار انتشار است. هرگاه برای یک بردار انتشار معین  $k$  دو بردار یک قطبش عمود بر آن مثل  $e_1$  و  $e_2$  تعریف کنیم کلی ترین بردار قطبش می تواند ترکیبی خطی و مختلط از  $e_1$  و  $e_2$  باشد. بنابراین به عنوان بردارهای پایه فضای حالت های یک فوتون می توانیم بردارهای  $|k, \lambda\rangle$   $\lambda = 1, 2$  را انتخاب کنیم. فرض می کنیم که تکانه ها نیز گسسته هستند. بنابراین، این بردارهای حالت در روابط تعامد و کامل بودن زیر صدق می کنند:

$$\begin{aligned} \langle k, \lambda | k', \lambda' \rangle &= \delta_{k, k'} \delta_{\lambda, \lambda'}, \\ \sum_{\lambda} \sum_k |k, \lambda\rangle \langle k, \lambda| &= I. \end{aligned} \quad (1)$$

هرگاه با چندین فوتون سروکار داشته باشیم می توانیم بردارهای پایه ای مثل

$$|\Psi\rangle = |k_1, \lambda_1; k_2, \lambda_2; k_3, \lambda_3; \dots; k_N, \lambda_N\rangle \quad (2)$$

برای توصیف آنها بکار ببریم. اما شاید این توصیف مفید نباشد زیرا ممکن است که از یک طول موج و قطبش چندین فوتون مثلاً  $n$  تا داشته باشیم. در این صورت نمی توانیم روی هر کدام از آنها برچسب معینی قرارداد و آنها را بابرچسب هایشان مشخص کنیم مثلاً بگوییم فوتون شماره یک، فوتون شماره دو تا فوتون شماره  $n$ ، زیرا فوتون ها ذرات یکسانی هستند و اگر تابع

قواعد مکانیک کوانتومی باشند تمیزناپذیر خواهند بود. بنابراین شاید حالت فوتون ها را به صورت زیر بتوانیم بهتر مشخص کنیم. فرض کنید که تعداد فوتون های با تکانه  $k_i$  و قطبش  $\lambda_i$  را با  $n_i$  نشان دهیم. در این صورت می توانیم یک حالت کلی را به شکل زیر نشان دهیم

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \quad (3)$$

این حالت دارای  $n_1$  فوتون با تکانه  $k_1$  و قطبش  $\lambda_1$  است والی آخر. تاکنون جایگاه فوتون ها را در مکانیک کوانتومی مشخص کرده ایم. فوتون نیز مثل یک ذره با یک بردار حالت مشخص می شود. برای یک فوتون مشاهده پذیرهایی که به طور همزمان قابل اندازه گیری هستند عبارتند از تکانه و قطبش. حال سوال این است که جایگاه میدان الکترومغناطیسی در این تصویر کجاست؟ برای این کار به مکانیک کوانتومی ذرات مادی مثل الکترون ها بازمی گردیم.

می دانیم که حالت یک ذره مثل الکترون با یک بردار مثل  $|\psi\rangle$  در یک فضای هیلبرت توصیف می شود و مکان و تکانه آن ذره مشاهده پذیرهایی هستند که با عملگرهای  $X$  و  $P$  متناظر هستند. ما آنها می توانیم از مکان یا تکانه متوسط یک ذره در حالت فوق صحبت کنیم که با مقادیر متوسط  $\langle\psi|X|\psi\rangle$  و  $\langle\psi|P|\psi\rangle$  مشخص می شوند. هم چنین می توانیم این مشاهده پذیرها را در حالت فوق اندازه گیری کنیم و با احتمالات معین مقادیری بدست آوریم. بنابراین شاید درست آن است که بگوییم میدان الکتریکی یا میدان مغناطیسی نیز مشاهده پذیرهایی هستند که با عملگرهایی مثل  $\hat{E}(x)$  و  $\hat{B}(x)$  مشخص می شوند و ما تنها می توانیم از مقدار متوسط یک میدان در یک نقطه و نه مقدار دقیق آن صحبت کنیم. بنابراین مقدار متوسط میدان الکتریکی در نقطه  $x$  در حالت  $|\Psi\rangle$  برابر است با

$$\langle E(x, t) \rangle_\Psi := \langle \Psi(t) | \hat{E}(x) | \Psi(t) \rangle. \quad (4)$$

به نظری می رسد که به تصویر درست و جامعی از تابش می رسیم که تفاوت اساسی با آنچه که در مورد ذرات داریم ندارد. در این تصویر حالت میدان یا نور با بردارهایی مثل 3 و یا به عبارت دقیق تر با ترکیبی خطی از آنها داده می شود که نشان دهنده این است که چه تعداد فوتون و با چه مشخصاتی در فضای مورد نظر (دورن اتاق، فضای آزاد، درون یک کاواک الکترومغناطیسی یا درون ماده) وجود دارد. میدان الکترومغناطیسی مشاهده پذیرها هستند که می توان مقدار متوسط آنها و یا احتمال اندازه گیری مقدار مشخصی از آنها را در حالت های معین حساب کرد. به همین دلیل به ازای هر نقطه  $x$  می توان عملگرهای  $\hat{E}(x)$  و  $\hat{B}(x)$  را تعریف کرد. از آنجا که این عملگرها به ازای هر نقطه از فضا تعریف می شوند به آنها یک عملگرهای میدانی یا *Field Operator* می گوئیم. مطابق با قضیه اهرنست انتظار داریم که مقادیر متوسط یعنی کمیت های

$$\langle E(x, t) \rangle := \langle \Psi(t) | \hat{E}(x) | \Psi(t) \rangle, \quad \langle B(x, t) \rangle := \langle \Psi(t) | \hat{B}(x) | \Psi(t) \rangle, \quad (5)$$

در معادلات ماکسول صدق می کنند، یعنی

$$\begin{aligned} \nabla \langle E(x, t) \rangle &= 4\pi\rho(x, t), \\ \nabla \langle B(x, t) \rangle &= 0, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\nabla \times \langle E(x, t) \rangle &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle B(x, t) \rangle, \\ \nabla \times \langle B(x, t) \rangle &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle E(x, t) \rangle + \frac{4\pi}{c} J(x, t).\end{aligned}\quad (6)$$

در این رابطه  $\rho$  و  $J$  مقادیر متوسط چگالی بار و جریان هستند. هم چنین می دانیم که عملگرهای میدان در تصویر هایزنبرگ در همان معادلات کلاسیک، در اینجا معادلات ماکسول، صدق می کنند:

$$\begin{aligned}\nabla \hat{E}(x, t) &= 4\pi\rho(x, t), \\ \nabla \hat{B}(x, t) &= 0, \\ \nabla \times \hat{E}(x, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{B}(x, t), \\ \nabla \times \hat{B}(x, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{E}(x, t) + \frac{4\pi}{c} J(x, t).\end{aligned}\quad (7)$$

دقت کنید که عملگرهای بالا عملگرهای هایزنبرگ هستند ولی برای سادگی از نوشتن اندیس  $H$  برای آنها صرف نظر کرده ایم. به عبارت دیگر

$$\hat{E}(x, t) := \hat{E}_H(x, t) := U^\dagger(t)\hat{E}(x)U(t), \quad \hat{B}(x, t) := \hat{B}_H(x, t) := U^\dagger(t)\hat{B}(x)U(t).\quad (8)$$

به تدریج تصویرروشنی از رابطه فوتون ها با میدان الکترومغناطیسی بدست می آوریم. فوتون ها حالت های خاصی در فضای هیلبرت هستند و میدان های الکترومغناطیسی مشاهده پذیرهایی هستند که مطابق با اصول موضوع مکانیک کوانتومی عملگرهایی هرمیتی به آنها نسبت داده می شود که حاصل اندازه گیری ها را مشخص می کنند. مقدار متوسط این مشاهده پذیرها و هم چنین عملگرهای هایزنبرگ مربوط به آنها در معادلات ماکسول صدق می کنند.

حال می توان پرسید که آیا حالت های چند فوتونی ویژه حالت های انرژی هستند؟ ویژه حالت های تکانه چطور؟ اگر چنین باشد واگر حالت های 3 بخواهند مفهومی داشته باشند، می بایست عملگرهایی مثل  $\hat{H}$  و  $\hat{P}$  وجود داشته باشند به قسمی که

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi\rangle &= (n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + n_3\hbar\omega_3 + \dots)|\Psi\rangle, \\ \hat{P}|\Psi\rangle &= (n_1\hbar k_1 + n_2\hbar k_2 + n_3\hbar k_3 + \dots)|\Psi\rangle.\end{aligned}\quad (9)$$

هم چنین می توان پرسید که آیا عملگری وجود دارد که تعداد فوتون هارا بشمارد؟ زیرا حالت هایی مثل 3 وقتی بدون ابهام معنا پیدا می کنند که بتوان بین دو حالت که انرژی و تکانه کل یکسان ولی تعداد فوتون های متفاوت دارند نیز تمیز قایل شد، یعنی مشاهده پذیر یا عملگری مثل  $\hat{N}$  وجود داشته باشد که این حالت ها ویژه حالت های آن باشند با ویژه مقدارهایی که تعداد فوتون ها را مشخص کند، یعنی

$$\hat{N}|\Psi\rangle = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)|\Psi\rangle.\quad (10)$$

نکته مهم آن است که این عملگرهای همگی می بایست از مشاهده پذیرهای اصلی یعنی میدان های  $\hat{E}(x)$  و  $\hat{B}(x)$  ساخته شوند. از آنجا که  $H$ ،  $P$  و  $N$  مشاهده پذیرهای سرتاسری هستند و نه مشاهده پذیرهای مربوط به یک نقطه می بایست فرم کلی زیر را داشته باشند:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \int \hat{\mathcal{H}}(x) dx = \int \hat{\mathcal{H}}(\hat{E}(x), \hat{B}(x)) dx \\ \hat{P} &= \int \hat{\mathcal{P}}(x) dx = \int \hat{\mathcal{P}}(\hat{E}(x), \hat{B}(x)) dx \\ \hat{N} &= \int \hat{\mathcal{N}}(x) dx = \int \hat{\mathcal{N}}(\hat{E}(x), \hat{B}(x)) dx.\end{aligned}\quad (11)$$

آیا یک حالت چند فوتونی مثل 3 ویژه حالت  $\hat{E}(x)$  یا  $\hat{B}(x)$  هست؟ پاسخ این سوال منفی است. در یک حالت تک فوتونی اندازه میدان الکترومغناطیسی در یک نقطه از فضا بشدت نامعین است. این عدم تعین برای حالت های با تعداد بیشتر فوتون کم ترمی شود و برای وقتی که تعداد فوتون هابسیار بسیار زیاد می شود به طور نسبی از بین می رود به این معنا که برای این نوع حالت ها اختلاف نسبی  $\langle E^2(x) \rangle$  با  $\langle E(x) \rangle^2$  ناچیز می شود. در چنین حالتی افت و خیزها و عدم قطعیت میدان الکترومغناطیسی قابل مشاهده نیست و ما به دنیای الکترومغناطیس کلاسیک بازمی گردیم.

آیا حالت های چند فوتونی تمام حالت های میدان هستند؟

چگونه می توان عملگرهای انرژی، تکانه و یا تعداد یعنی  $N$  را ساخت؟

اگر بخواهیم تصویر فوتونی از نور را که نخستین بار توسط انشتین ارایه شده است جدی بگیریم و همچنین به اصول موضوع مکانیک کوانتومی پایبند باشیم و اینکه نور چیزی جز یک موج الکترومغناطیسی نیست باید بگوییم که حالت های 3 یک پایه برای فضای حالت های میدان الکترومغناطیس تشکیل می دهند. این فضا توسط تمامی این حالت ها جاروب می شود. به این فضا اصطلاحاً فضای فوک یا *Fock Space* می گویند. برای اینکه این فضا را بخوبی توصیف کنیم آن را به زیرفضاهای  $n$  ذره ای اش تجزیه می کنیم و می نویسیم

$$F = H_0 \oplus H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \cdots \oplus H_n \oplus \quad (12)$$

که در آن  $H_n$  فضایی است که توسط تمام حالت های  $n$  فوتونی بوجود می آید.  $H_0$  یک زیر فضای یک بعدی است که توسط برداری که هیچ فوتونی ندارد تولید می شود. این بردار را با  $|0\rangle$  نشان می دهیم و آن را حالت خلأ می نامیم. می توان عملگرهای مفید و مناسبی را در این فضا به اسم عملگرهای خلق و فنا تعریف کرد که کارشان افزایش یا کاهش فوتون هاست. به عبارت دقیق تر به ازای هر فوتون با مشخصات  $(\mathbf{k}_i, \lambda_i)$  یک جفت عملگر  $(\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger)$  تعریف می کنیم که خاصیت زیر را داشته باشند:

$$\begin{aligned}\hat{a}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ \hat{a}_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle.\end{aligned}\quad (13)$$

واضح است که  $\hat{a}_i |0\rangle = 0$ . هم چنین براحتی معلوم می شود که این عملگرها در رابطه زیر صدق می کنند:

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger] = i\delta_{k,l}.\quad (14)$$

هم چنین حالت های تک فوتونی با اثر عملگرهای  $\hat{a}_i^\dagger$  روی حالت  $|0\rangle$  بوجود می آیند. هم چنین می توان براحتی نشان داد که

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (15)$$

بنابراین عملگر  $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$  تعداد فوتون های از نوع  $i$  یعنی از نوع  $(\mathbf{k}_i, \lambda_i)$  را می شمارد. بنابراین به پاسخ سوال دوم نزدیک می شویم. اگر این حالت ها بخوانند ویژه بردارهای عملگرهای انرژی، تکانه و تعداد باشند می بایست این عملگرها برحسب عملگرهای خلق و فنا شکل زیر را داشته باشند:

$$\begin{aligned} N &= \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \\ H &= \sum_i \hbar \omega_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \\ P &= \sum_i \hbar k \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i. \end{aligned} \quad (16)$$

ولی هنوز به پاسخ کامل سوال دوم نرسیده ایم. سوال این است که آیا این عملگرها واقعاً چگونه برحسب عملگرهای میدان یعنی  $\hat{\mathbf{B}}(x)$  و  $\hat{\mathbf{E}}(x)$  بیان می شوند؟ در واقع پاسخ این سوال وقتی یافته می شود که ما ربط بین عملگرهای  $\hat{\mathbf{B}}(x)$  و  $\hat{\mathbf{E}}(x)$  از یک طرف و عملگرهای  $\hat{a}_i$  و  $\hat{a}_i^\dagger$  را پیدا کنیم.

خواننده دقیق تاکنون دریافته است که ماهیچ صحبتی در باره رابطه تعویضگری بین عملگرهای میدان نکرده ایم و حال آنکه اساساً کوانتش با پذیرفتن یا قراردادن یک رابطه تعویضگری بین مشاهده پذیرها یا متغیرهای کانونیک آغاز می شود. بنابراین نخست می بایست متغیرهای کانونیک را تشخیص دهیم و سپس بین عملگرهای مربوطه روابط جابجایی کانونیک را برقرار کنیم. در مورد میدان الکترومغناطیسی قبل از یافتن متغیرهای کانونیک می بایست متغیرهای مستقل را تشخیص دهیم زیرا همه مولفه های میدان های الکترومغناطیسی از یکدیگر مستقل نیستند. از این به بعد خود را به میدان الکترومغناطیس خالص یعنی میدان درغیاب ماده محدود می کنیم. برای چنین میدانی می دانیم که می توانیم پتانسیل اسکالر را برابر با صفر قرار دهیم و همه مولفه های میدان از بردار پتانسیل مغناطیسی بدست می آیند یعنی

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ E &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (17)$$

هم چنین  $\mathbf{A}$  در شرط پیمانه لورنتز صدق می کند یعنی  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . پس از تعیین مولفه های مستقل میدان می توانیم بپرسیم که لاگرانژی و هامیلتونی کلاسیک میدان چیست؟ از درس الکترومغناطیس کلاسیک آموخته ایم که لاگرانژی میدان الکترومغناطیسی برابر است با  $\frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 - \mathbf{B}^2)$ . هم چنین می دانیم که انرژی کل و تکانه میدان برابرند با:

$$H = \frac{1}{8\pi} \int dx (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2), \quad (18)$$

و

$$P = \frac{1}{8\pi c} \int dx E \times B. \quad (19)$$

بهرتر است که لاگرانژی را بر حسب متغیرهای مستقل یعنی میدان  $A$  بنویسیم. اگر چنین کنیم بدست می آوریم

$$L = \frac{1}{8\pi} \int \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} A \cdot \frac{\partial}{\partial t} A - (\nabla \times A) \cdot (\nabla \times A) dx \quad (20)$$

حال با استفاده از اتحاد برداری

$$(\nabla \times A) \cdot (\nabla \cdot A) = \partial_j A_k \partial_j A_k - \partial_j A_k \partial_k A_j \quad (21)$$

وانتگرال گیری جزء به جزء و صرف نظر کردن از جملات مشتق کامل و هم چنین استفاده از شرط لورنتز عبارت لاگرانژی را به شکل ساده زیر می نویسیم:

$$L = \frac{1}{8\pi} \int dx \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} A \cdot \frac{\partial}{\partial t} A - A_k \nabla^2 A_k. \quad (22)$$

این لاگرانژی بر حسب میدان  $A$  و  $\dot{A}$  نوشته شده است. از نظریه کلاسیک میدانهای دانییم که تکانه مزدوج میدان  $A$  برابر است با:

$$\Pi_k(x) := \frac{\partial}{\partial \dot{A}_k} \mathcal{L} = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial t} A_k = -\frac{1}{4\pi c} E_k. \quad (23)$$

بنابراین تکانه مزدوج میدان  $A_k$ ، میدان الکتریکی است. بنابراین رابطه کروسه های پواسون زیر برقرار هستند:

$$\begin{aligned} \{A_k(x), A_l(y)\} &= 0, \\ \{E_k(x), E_l(y)\} &= 0, \\ \{A_k(x), E_l(y)\} &= 4\pi c \delta(x-y), \end{aligned} \quad (24)$$

و هامیلتونی به شکل زیر خواهد بود:

$$H = \int dx \left[ \Pi_k(x) \frac{\partial}{\partial t} A_k(x) - \mathcal{L}(x) \right] = \frac{1}{8\pi} \int dx [E \cdot E + B \cdot B]. \quad (25)$$

بنابراین هامیلتونی چیزی نیست جز همان انرژی میدان الکترومغناطیسی. در این جا لازم است تذکر دهیم که این روابط نیاز به کمی دستکاری دارند تا با قیودی که روی مولفه های میدان  $A$  مثل شرط پیمانانه لورنتز اعمال کرده ایم سازگار شوند. در این درس ما به این ظرایف و پیچیدگی ها نخواهیم پرداخت. آنچه که مهم است آن است که مطابق با اصول موضوع کوانتس عین

همین روابط را برای میدان های کوانتومی  $\hat{\mathbf{A}}(x)$  و  $\hat{\mathbf{E}}(x)$  و از آنجا برای میدان های کوانتومی در تصویرهایزنببرگ یعنی  $\hat{\mathbf{A}}(x, t)$  و  $\hat{\mathbf{E}}(x, t)$  نیز برقرار هستند مشروط بر آنکه روابط جابجایی را در زمان های مساوی حساب کنیم. بنابراین با صرف نظر کردن از همان ظرافت هایی که به آن اشاره کردیم خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} [\hat{A}_k(x, t), \hat{A}_l(y, t)] &= 0, \\ [\hat{E}_k(x, t), \hat{E}_l(y, t)] &= 0, \\ [\hat{A}_k(x, t), \hat{E}_l(y, t)] &= i\hbar 4\pi c \delta(x - y). \end{aligned} \quad (26)$$

چه ارتباطی بین عملگرهای میدان  $\hat{A}_k(x, t)$  یا  $\hat{E}_k(x, t)$  و عملگرهای خلق و فناى فوتون ها وجود دارد؟ برای پاسخ به این سوال توجه می کنیم که میدان کوانتومی  $\hat{\mathbf{A}}(x, t)$  در معادله کلاسیک حرکت صدق می کند زیرا یک عملگر در تصویرهایزنببرگ است. بنابراین

$$\left(\frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \nabla^2\right) \hat{\mathbf{A}}(x, t) = 0. \quad (27)$$

یک جواب هرمیتی از این معادله به شکل زیر است:

$$\hat{\mathbf{A}}(x, t) = \left[ \mathbf{A} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \mathbf{A}^\dagger e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right], \quad (28)$$

که در آن  $\omega = |\mathbf{k}|c$  و  $V$  حجم اتاقی است که میدان در آن تعریف شده است. در این جواب  $\mathbf{k}$  بردار موج و  $\omega$  فرکانس آن است. ضمناً اندازه بردار  $\mathbf{A}$  کاملاً دلخواه است و تنها جهت آن مقید است که می بایست بر بردار  $\mathbf{k}$  عمود باشد تا شرط پیمانه لورنتز یعنی  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  برقرار باشد.

می توان به ازای هر بردار موج  $\mathbf{k}$  دو بردار حقیقی، یک  $\mathbf{e}_1$  و متعامد  $\mathbf{e}_2$  را که در صفحه عمود بر  $\mathbf{k}$  قرار دارند در نظر گرفت. در نتیجه خواهیم داشت

$$\mathbf{A} = b_1 \mathbf{e}_1 + b_2 \mathbf{e}_2, \quad (29)$$

در نتیجه حل بالا را می توان به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$\hat{\mathbf{A}}(x, t) = \sum_{\lambda=1,2} \mathbf{e}_\lambda \left( b_\lambda e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_\lambda^\dagger e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right) \quad (30)$$

بردارهای موج  $\mathbf{k}$  مقادیر گسسته ای را اختیار می کنند که ناشی از تطبیق این جواب با شرایط مرزی است. مسلماً این جواب یک جواب کلی نیست و کلی ترین جواب هرمیتی از معادله را می توان به صورت زیر نوشت

$$\hat{\mathbf{A}}(x, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{e}_\lambda \left( b_{\lambda, \mathbf{k}} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right). \quad (31)$$

با این کار میدان کوانتومی  $\hat{\mathbf{A}}(x, t)$  با مجموعه عملگرهای کوانتومی  $\hat{b}_{\lambda, \mathbf{k}}$  و  $\hat{b}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger$  جایگزین شده است. می توان میدان الکتریکی را نیز برحسب این مجموعه عملگرها نوشت: از آنجا که  $\hat{\mathbf{E}}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(x, t)$  خواهیم داشت:

$$\hat{\mathbf{E}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{c}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} i\omega \mathbf{e}_\lambda \left( -b_{\lambda, \mathbf{k}} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right). \quad (32)$$

می توان پرسید که رابطه جابجایی عملگرهای  $\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}$  و  $\hat{b}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger$  چیست؟ مسلم است که با در دست داشتن رابطه جابجایی های کانونیک بین میدان های کوانتومی  $\hat{\mathbf{A}}$  و  $\hat{\mathbf{E}}$  و هم چنین بسط این میدان ها برحسب عملگرهای  $\hat{b}_{\lambda, \mathbf{k}}$  و  $\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$  می توان این رابطه جابجایی را حساب کرد. یک محاسبه دقیق و شاید کمی طولانی نشان می دهد که روابط جابجایی به شکل زیر هستند:

$$\begin{aligned} [\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{b}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] &= [\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger, \hat{b}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = 0 \\ [\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{b}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] &= \frac{V\omega}{2\pi c^2 \hbar} \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (33)$$

بنابراین اگر  $\hat{\mathbf{A}}$  را به صورت زیر بنویسیم

$$\hat{\mathbf{A}}(x, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_\lambda \left( a_{\lambda, \mathbf{k}} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right). \quad (34)$$

آنگاه عملگرهای  $\hat{a}$  و  $\hat{a}^\dagger$  در روابط جابجایی خلق و فنای فوتون ها صدق می کنند، یعنی:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] &= [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = 0 \\ [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] &= \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (35)$$

دقت کنید که در رابطه 34 نمی توان عبارت  $\left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$  را به قبل از علامت جمع منتقل کرد زیرا  $\omega$  ها به تکانه های  $\mathbf{k}$  مرتبط هستند.

روابط جابجایی فوق نشان می دهند که عملگرهای  $a_{\mathbf{k}, \lambda}$  و  $a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$  درست مثل عملگرهای خلق و فنا هستند. آیا ممکن است که این عملگرها واقعاً همان عملگرهای خلق و فنای فوتون ها باشند؟ برای پاسخ به این سوال بهتر است که عملگر انرژی یا هامیلتونی را حساب کنیم. با استفاده از رابطه 34 و 25 می توان نشان داد که عملگر هامیلتونی شکل زیر را دارد:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \quad (36)$$

که در آن از یک ثابت جمعی صرف نظر کرده ایم. هم چنین می توان نشان داد که تکانه کل میدان به شکل زیر درمی آید:

$$P = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \mathbf{k} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}. \quad (37)$$

این دورابطه کاملاً ما را قانع می‌کنند که عملگرهای  $a_{\mathbf{k},\lambda}$  و  $a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$  عملگرهای خلق و فنا ی فوتون ها هستند. حال اثر عملگر  $\hat{A}(x, t)$  را روی حالت خلاء حساب می‌کنیم. باتوجه به اینکه  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}|0\rangle = 0$  و  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$  یک فوتون با تکانه  $\mathbf{k}$  و قطبش  $\lambda$  تولید می‌کند بدست می‌آوریم:

$$\hat{A}(x, t)|0\rangle = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left(\frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} |k, \lambda\rangle. \quad (38)$$

بنابراین میدان کوانتومی  $\hat{A}$  وقتی که روی خلاء اثر می‌کند ترکیبی خطی از حالت های تک فوتونی با فرکانس های مختلف را تولید می‌کند. بحث بیشتر درباره میدان کوانتومی الکترومغناطیسی از حوصله این درس خارج است. خواننده علاقمند می‌تواند برای مطالعات بیشتر به کتاب های نظریه میدان کوانتومی مراجعه کند.

## درس بیست و پنجم: پراکندگی در سه بعد

### ۱ مقدمه

بیشترین اطلاعاتی تاکنون از ساختمان اتم ها، هسته ها، هستک ها و ذرات و نیروهای بین آنها گرد آورده ایم از آزمایش های پراکندگی بدست آمده است. در یک آزمایش پراکندگی باریکه ای از ذرات تابنده با تکانه بسیار نزدیک به هم به ذرات هدف برخورد می کند. بسته به انرژی ذرات تابنده و نیروی بین ذره تابنده و ذره هدف، ذرات تابنده در زوایای مختلف پراکنده می شوند. برای ذرات تابنده با انرژی معین، طرح پراکندگی بستگی به شکل پتانسیل دارد. به یک معنا که در این درس به آن پی خواهیم برد، طرح پراکندگی تصویری از پتانسیل بین ذره تابنده و ذره هدف است. در این درس مسئله پراکندگی در سه بعد را بررسی می کنیم. این بررسی یک بررسی مقدماتی است. نخست باید تعریف دقیقی از اصطلاح سطح مقطع پراکندگی ارائه دهیم. از آنجا که این اصطلاح یک اصطلاح تجربی و آزمایشگاهی است، برای پراکندگی کلاسیک و کوانتومی به یکسان بکار می رود، اگر چه نحوه محاسبه آن متفاوت است.

**سطح مقطع جزئی** جهت تابش ذرات تابنده به هدف را  $k$  نشان می دهیم. فرض کنید که تعداد ذرات تابنده ای که در واحد زمان از واحد سطح عمود بر  $k$  می گذرند برابر باشد با  $I_0$ . از آنجا که جهت سطح را عمود بر جهت حرکت ذرات تابنده گرفته ایم مقدار عددی  $I_0$  با مقدار  $J_0$  یعنی چگالی جریان ذرات برابر است اگر چه دیمانسیون آنها با هم متفاوت است.

$$I_0 = J_0 \quad (1)$$

تعداد ذراتی که در واحد زمان به المان زاویه فضایی  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  پراکنده می شوند برابر باشد با  $dI(\theta, \phi)$ . در واقع دهانه زاویه ای آشکارساز ما را تعیین می کند. مسلم است که  $dI$  متناسب است با  $I_0$ . زیرا هرچه که تعداد ذرات باریکه تابنده بیشتر باشد، تعداد ذراتی که در هر جهتی پراکنده می شود نیز به همان نسبت بیشتر است. هم چنین،  $dI$  متناسب با اندازه زاویه ای فضایی  $d\Omega$  است، زیرا هرچه که دهانه آشکارساز بیشتر باشد به همان نسبت تعداد بیشتری ذرات را آشکار می کند. بنابراین نسبت  $\frac{I(\theta, \phi)}{I_0 d\Omega}$  تنها به پتانسیل پراکندگی و مشخصات ذرات بستگی دارد و هم چنین زاویه پراکندگی بستگی دارد. این نسبت در ضمن دارای بعد مساحت است. این نسبت را با  $\sigma(\theta, \phi)$  نشان می دهیم. بنابراین می نویسیم

$$dI(\theta, \phi) = \sigma(\theta, \phi) I_0 d\Omega. \quad (2)$$

$\sigma(\theta, \phi)$  سطح مقطع پراکندگی جزئی نامیده می شود. سطح مقطع پراکندگی کلی عبارت است از تعداد کل ذراتی که در زوایای گوناگون پراکنده می شوند و به طریق زیر بدست می آید:



$$\sigma := \frac{1}{I_0} \int dI(\theta, \phi) = \int \sigma(\theta, \phi) d\theta d\phi. \quad (3)$$

در این فصل ما توجه خود را به حل مسئله پراکندگی برای پتانسیل های دارای تقارن کروی معطوف می کنیم. بنابراین ذره تابنده تحت تاثیر هامیلتونی زیر قرار می گیرد:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r) \equiv H_0 + V(r), \quad (4)$$

که در آن  $\mu$  جرم ذره است. فرض کرده ایم که ذره هدف ساکن است. نخست یک راه ساده برای حل مسئله پراکندگی پیشنهاد می کنیم. در این راه تنها ویژه حالت هایی را از هامیلتونی فوق پیدا می کنیم که در شرایط مرزی مناسب برای مسئله پراکندگی صدق کنند. در این راه حل هیچ نوع تحول زمانی وجود ندارد زیرا با یک ویژه حالت هامیلتونی سروکار داریم ولی می توانیم با داشتن این ویژه حالت ها سطح مقطع پراکندگی را پیدا کنیم. سپس در بخش بعد به تحول زمانی یک بسته موج می پردازیم و نشان می دهیم که آنچه را که با راه حل ساده خود بدست آورده ایم واقعاً همان چیزی است که با راه حل دقیق نیز بدست می آید.

## ۲ یک نگرش ساده بر پراکندگی در سه بعد

آنچه که در آزمایشگاه واقعاً رخ می دهد آن است که گروهی از ذرات بادقت نسبی هم جهت و هم سرعت شده و به سوی هدف تابنده می شوند. بنابراین در لحظه صفر حالت یک ذره تابنده چیزی نیست جز یک بسته موج که با تابع زیر تعریف می شود

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \int d^3k \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}, \quad (5)$$

و در آن تابع  $\phi(\mathbf{k})$  تابعی است که در یک نقطه مثل  $k_0$  دارای بیشینه است و پهنای آن نسبت به  $k_0$  بسیار کم است:

$$\frac{\Delta k}{k_0} \ll 1. \quad (6)$$

بنابراین سرعت حرکت این بسته موج برابر است با  $v_0 = \frac{\hbar k_0}{m}$ . در لحظه  $t = 0$  مرکز بسته موج در نقطه  $\mathbf{r}_0$  است. شکل ۱ بسته موج را در لحظه اولیه نشان می دهد.

برای آن که مسئله پراکندگی را به طور دقیق حل کنیم می بایست تحول این بسته موج را به دقت تعیین کنیم و ببینیم که وقتی که عمل گر  $U = e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}$  روی آن اثر می کند به چه شکل درمی آید. این کاری است که در بخش بعدی انجام خواهیم داد. در این بخش می خواهیم راه ساده تری را دنبال کنیم. وقتی که در بخش بعدی مسئله پراکندی را حل کردیم خواهیم دید که نتایج اش با این نتایج این راه ساده یکسان خواهد بود. این راه ساده تر بازم الهام گرفته از وضعیت آزمایشی است و متکی بر خطی بودن مکانیک کوانتومی است. فرض می کنیم که جریانی همیشگی و مداوم از ذرات که با امواج تخت توصیف می شوند به پتانسیل می تابند و به صورت امواج کروی پراکنده می شوند. چنین وضعیتی بنا بر همیشگی و مداوم بودن آن بستگی زمانی ندارد. بنابراین مثل این است که با یک ویژه حالت هامیلتونی سروکار داریم. بنابراین در این راه ساده تر بجای آنکه تحول زمانی



شکل ۱: بسته موجی که نشان دهنده ذره تابنده به سوی هدف است.

یک بسته موج را پیدا کنیم بدنبال ویژه حالت هایی از هامیلتونی هستیم که ترکیبی از امواج تخت با تکانه مشخص  $k_0$  و امواج کروی برون رو باشند. آیا چنین ویژه حالت هایی وجود دارند؟ دربخش بعدی نشان خواهیم داد که واقعاً چنین ویژه حالت هایی وجود دارند و قیافه آن ها برای  $r$  های بزرگ یعنی  $r$  هایی که از برد پتانسیل بسیار بزرگ ترند، به شکل زیر است:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (7)$$

برای آنکه انرژی این ویژه حالت ها را پیدا کنیم کافی است که  $H$  را روی آنها اثر دهیم. با توجه به اینکه در  $r$  های بسیار بزرگ جمله دوم این ویژه حالت قابل صرف نظر کردن می شود و هم چنین با توجه به این نکته که  $V(r)$  نیز به سمت صفر میل می کند، نتیجه می گیریم که

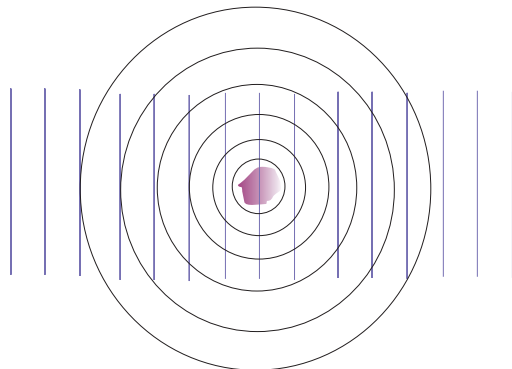
$$H\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}), \quad (8)$$

$$.E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

این تابع ترکیبی از دو تابع موج است. اولی یک موج تخت است با بردار موج  $\mathbf{k}$  که نشان دهنده ذره ای است که در جهت  $\mathbf{k}$  حرکت می کند. دومی یک موج کروی است که بدلیل کروی بودن دامنه آن به صورت  $\frac{1}{r}$  کم می شود. دامنه آن البته متناسب است با  $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  که به این معناست که دامنه آن بستگی به جهت نسبی بردار  $\mathbf{k}$  و بردار  $\mathbf{r}$  دارد. هرگاه جهت  $\mathbf{k}$  را جهت تکانه ذره تابنده بگیریم این ویژه حالت ها بخوبی نشان دهنده ویژه حالت هایی هستند که با شرایط مرزی مسئله پراکندگی توافق دارند. برای درک این نکته کافی است که تحول زمانی این ویژه حالت ها را در نظر بگیریم که آنها را به شکل زیر درمی آورد:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, t) \sim \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + f_{\mathbf{k}}(\hat{r}) \frac{e^{ikr - i\omega t}}{r} \right). \quad (9)$$

که در آن  $\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2\mu}$  بخصوص وقتی که  $\mathbf{k}$  را در جهت  $\hat{r}$  بگیریم این ویژه تابع را می توانیم به شکل زیر نشان دهیم:



شکل ۲: تابع موج  $\psi_{\mathbf{k}}^+(r)$ .

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, t) \sim \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left( e^{ikz - i\omega t} + f_{\mathbf{k}}(\theta, \phi) \frac{e^{ikr - i\omega t}}{r} \right) = \psi_{in} + \psi_{sc}. \quad (10)$$

این موج ترکیبی از یک موج تخت است که در جهت مثبت  $z$  (یعنی جهت ذرات تابنده) در حال حرکت است و یک موج کروی که از مرکز به سمت بیرون دور می شود. بنابراین موج کروی را می توان ناشی از پراکنده شدن موج تخت اولیه در اثر برخورد با پتانسیل دانست، شکل ۲.

## ۱.۲ محاسبه سطح/مقطع پراکندگی

می توانیم برای هر یک از این دو موج چگالی جریان را محاسبه کنیم. برای موج تخت چگالی جریان متناسب با  $I_0$  است و برابر است با:

$$J_{in} = \frac{\hbar}{2im} (\psi_{in}^* \nabla \psi_{in} - \psi_{in} \nabla \psi_{in}^*) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k}{m} \hat{z}. \quad (11)$$

برای موج پراکنده شده دقت می کنیم که در دستگاه مختصات کروی عملگر  $\nabla$  به شکل زیر است

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (12)$$

با قرار دادن این عملگر در رابطه زیر

$$J_{sc} = \frac{\hbar}{2im} (\psi_{sc}^* \nabla \psi_{sc} - \psi_{sc} \nabla \psi_{sc}^*) \quad (13)$$

و نگاه داشتن جملات غالب در  $r$  های بزرگ بدست می آوریم

$$J_{sc} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{|f_{\mathbf{k}}|^2 \hbar k}{r^2 m} \hat{r}. \quad (14)$$

بادردست داشتن این دو جریان می توانیم سطح مقطع پراکندگی را بدست آوریم. با توجه به تعریف 2 داریم

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{dI(\theta, \phi)}{I_0 d\Omega} = \frac{J_{sc} r^2 d\Omega}{I_0 d\Omega} = \frac{J_{sc} r^2}{J_{in}} = |f_{\mathbf{k}}(\theta, \phi)|^2. \quad (15)$$

بنابراین سطح مقطع پراکندگی همان تابع  $|f|^2$  است. در این بخش دو سوال باقی مانده است. اول اینکه  $f$  برحسب پتانسیل و انرژی ذرات تابنده چیست، دوم آنکه چگونه می توانیم ثابت کنیم که هامیلتونی  $H$  دارای ویژه حالت هایی مثل (7) است.

## ۲.۲ ویژه تابع های هامیلتونی

می خواهیم ویژه تابع هایی از هامیلتونی (4) با انرژی  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  پیدا کنیم. برای این کار معادله شرودینگر مستقل از زمان را به صورت زیر می نویسیم:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (16)$$

که در آن  $U = \frac{2\mu V}{\hbar^2}$ . این چنین معادله ای را می توان با کمک گرفتن از توابع گرین حل کرد. برای عملگر  $\nabla^2 + k^2$  تابع گرین، تابعی است که در معادله زیر صدق کند:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (17)$$

با داشتن یک تابع گرین و نوشتن معادله (16) به صورت

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \int U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d^3r' \quad (18)$$

و استفاده از خطی بودن معادله (16) همواره می توان حل عمومی آن را به شکل زیر نوشت:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_h(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (19)$$

در این حل  $\psi_h(\mathbf{r})$  یک حل عمومی از معادله همگن یعنی معادله  $(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = 0$  است. نخست تابع گرین را پیدا می کنیم. این تابع با بسط فوریه  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  و  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  در طرفین (16) یافته می شود. داریم

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \quad G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q G(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \quad (20)$$

بنابراین معادله (16) به صورت زیر درمی آید:

$$(-q^2 + k^2)G(\mathbf{q}) = -4\pi \quad (21)$$

که حل زیر را به دنبال خواهد داشت:

$$G(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 - k^2}. \quad (22)$$

این حل در نقاطی از صفحه  $\mathbf{q}$  که در شرط  $q^2 = k^2$  صدق کنند دارای تکینگی است. این تکینگی ناشی از این است که ما سعی کرده ایم عملگر  $(\nabla^2 + k^2)$  که یک عملگر وارون ناپذیر است، وارون کنیم. درحقیقت توابع  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  ویژه بردار این تابع با ویژه مقدار صفر هستند. راه فرار از این تکینگی ها آن است که  $G(\mathbf{q})$  را به عنوان حدی از یک خانواده تابع گرین خوش تعریف در نظر بگیریم. به عنوان مثال می توانیم خانواده زیر را تعریف کنیم:

$$G_{+\epsilon}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 - k^2 - i\epsilon} \quad (23)$$

و قرار دهیم  $G(\mathbf{q}) := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} G_{+\epsilon}(\mathbf{q})$ . نحوه حدگیری از تابع گرین، چنانکه خواهیم دید، شرایط مرزی معینی را روی تابع گرین اعمال خواهد کرد و ما می بایست با توجه به شرط مرزی مناسبی که احتیاج داریم، حدگیری را انجام دهیم. باین مقدمات تابع  $G_{+\epsilon}$  را محاسبه می کنیم. داریم

$$\begin{aligned} G_{+\epsilon}(\mathbf{r}) &= 4\pi \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2 - i\epsilon} = \frac{1}{2\pi^2} \int q^2 dq d\cos\theta d\phi \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2 - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{\pi} \int q^2 dq d\cos\theta \frac{e^{iqr \cos\theta}}{q^2 - k^2 - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty q^2 dq \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{iqr} \frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{i\pi r} \int_{-\infty}^\infty dq q e^{iqr} \frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon} = \frac{-1}{\pi r} \frac{d}{dr} \int_{-\infty}^\infty dq e^{iqr} \frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon} =: \frac{-1}{\pi r} \frac{d}{dr} I(r). \end{aligned} \quad (24)$$

انتگرال روی  $q$  را می توانیم به روش باقیمانده ها حساب کنیم. نخست قطب های انتگرال ده را پیدا می کنیم. برای این کار می نویسیم

$$q^2 = k^2 + i\epsilon \quad \longrightarrow \quad q = \pm k \left(1 + \frac{i\epsilon}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \pm \left(k + \frac{i\epsilon}{2k}\right) \equiv \pm(k + i\epsilon). \quad (25)$$

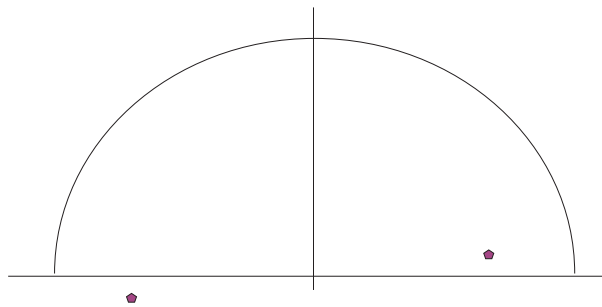
شکل (۳) محل قطب ها را نشان می دهد. حال می توان انتگرال را به صورت زیر حساب کرد:

$$I(r) = \int_{-\infty}^\infty dq e^{iqr} \frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon} = 2\pi i \text{Rez} \left( e^{iqr} \frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon} \right)_{q=k+i\epsilon} = 2\pi i \frac{e^{ikr}}{2k} \quad (26)$$

بنابراین بدست می آوریم:

$$G_+(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{r} \quad (27)$$

و یا



شکل ۳: کانتورانتگرال را روی هرکدام از نیمدایره های بالا یا می توان بست. زیرا انتگرال روی این نیمدایره ها برابر با صفر است. اگر  $\epsilon$  را منفی می گرفتیم قطب سمت چپ در داخل کانتور و قطب سمت راست در خارج آن قرار می گرفت و یک تابع گرین درون رو (موجی که از بی نهایت به طرف مرکز حرکت می کند) بدست می آوردیم.

$$G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (28)$$

حال ویژه تابع هامیلتونی با انتخابی که به فرم  $\phi_h(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{ikz}$  برای قسمت همگن جواب می کنیم به شکل زیر درمی آید:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (29)$$

اما قسمت غیر همگن یعنی جمله دوم را می توان برای  $r' \gg r$  به شکل ساده تری نوشت. برای این کار درمخرج تقریب  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx r$  را به کار می بریم. اما در صورت بدلیل اینکه  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$  در آرگومان یک فاز قرار گرفته است و تغییرات این فاز می تواند بسیار سریع باشد می بایست احتیاط بیشتری به خرج دهیم:

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}')^{\frac{1}{2}} \approx (r^2 - 2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}')^{\frac{1}{2}} \approx r - \hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'. \quad (30)$$

بنابراین قرار می دهیم

$$e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \approx e^{ikr - ik\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'}. \quad (31)$$

در نتیجه بدست می آوریم

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (32)$$

که در آن

$$f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (33)$$

دیده می شود که  $f$  تابعی از جهت بردار  $\mathbf{r}$  و هم چنین انرژی ذره یعنی  $k$  است. بنابراین یک نماد مناسب برای آن  $f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}})$  یا  $f_{\mathbf{k}}(\theta, \phi)$  است.

### ۳.۲ تقریب بورن

نشان دادیم که واقعا ویژه حالت هایی از هامیلتونی با شرایط مرزی مناسب برای مسئله پراکندگی وجود دارند و شکل این توابع را به دست آوردیم. رابطه 33 تابع  $f(\mathbf{r})$  را نشان می دهد. اما این تابع به شکل ضمنی داده شده است به این معنا که در طرف راست آن  $\psi_{\mathbf{k}}^+$  وجود دارد. این امر به این معناست که تابع 32 به صورت یک رابطه تکراراست که می توان آن را به صورت یک سری نیز نوشت. در تقریب موسوم به بورن که کاربرد بسیار وسیعی در مسائل پراکندگی دارد، تنها جمله اول این بسط در نظر گرفته می شود. به این معنا که قرار می دهیم که در آن

$$f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d^3r'. \quad (34)$$

در این تقریب تابع  $f$  معنای خیلی ساده ای دارد. هرگاه تکانه ذره پراکنده شده را با  $\mathbf{k}'$  و تکانه ذره تابنده را با  $\mathbf{k}$  نشان دهیم، تکانه منتقل شده به هدف عبارت است از  $\mathbf{q} := \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . در این صورت تابع  $f$  در تقریب بورن به شکل زیر درمی آید:

$$f_{\mathbf{k}} := -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r. \quad (35)$$

به عبارت دیگر تابع  $f$  منهای یک ضریب، تبدیل فوریه تابع پتانسیل است. تقریب بورن برای وقتی که انرژی ذرات تابنده نسبت به پتانسیل برهم کنش زیاد باشد تقریب بسیار خوبی است و به همین دلیل به عنوان اولین محاسبه تقریبی از سطح مقطع پراکندگی کاربردهای فراوانی در فیزیک اتمی و هسته ای یافته است.

برای آنکه خواننده از پس این روابط طولانی دستورالعمل مشخصی برای حل مسایل پراکندگی در تقریب بورن داشته باشد روابط اصلی را در زیر تکرار می کنیم. برای هر پتانسیل دارای تقارن کروی  $V$  سطح مقطع پراکندگی از رابطه زیر بدست می آید:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f_{\mathbf{k}}(\theta, \phi)|^2 \quad (36)$$

که در آن

$$f_{\mathbf{k}}(\theta, \phi) := -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r \quad (37)$$

و  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . در این رابطه  $\mathbf{k}'$  برداری است با همان اندازه  $\mathbf{k}$  ولی جهت آن در امتداد  $\hat{\mathbf{r}}$  یعنی جهت  $\theta, \phi$  است.

### ۳ نگاه دقیق تر به مسئله پراکندگی

همانطور که در مقدمه گفتیم راه دقیق برای مطالعه پراکندگی آن است که تحول بسته های موج را در زمان نگاه کنیم. برای این منظور بسته موجی را که نشاندهنده تابع موج یک ذره تابنده است در نظری می گیریم. داریم

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} d^3k \quad (38)$$

اگر بتوان این تابع موج را بر حسب یک دسته کامل از ویژه توابع هامیلتونی  $H$  به شکل زیر بسط داد:

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (39)$$

آنگاه شکل بسته موج در زمانهای دلخواه برابر خواهد بود با:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (40)$$

در نگاه اول به نظری می رسد که تابع  $\psi(\mathbf{r}, 0)$  بسطی از ویژه حالت های هامیلتونی به شکل  $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  است:

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3k \quad (41)$$

و بنابراین مقصود بالا از قبل حاصل شده است. اما مسئله این است که توابع  $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  ویژه حالت هامیلتونی  $H_0$  هستند و نه هامیلتونی کامل  $H = H_0 + V$  و بنابراین نمی توان تحول زمانی بسط فوق را به راحتی بدست آورد. اما در این جا یک نکته مهم به کمک ما می آید و آن اینکه در بخش آینده نشان می دهیم بسته موج اولیه با همین ضرایب بسط بر حسب ویژه توابع هامیلتونی  $H$  یعنی توابع  $\psi_k^+(r)$  که در بخش های قبلی پیدا کردیم نوشته می شود، به این معنا که

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}}(\hat{r}) \frac{e^{ikr}}{r} \right) d^3k. \quad (42)$$

از آنجا که توابع موج  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  دارای انرژی  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \hbar\omega$  هستند تحول این تابع موج به سادگی بدست می آید، یعنی

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + f_{\mathbf{k}}(\hat{r}) \frac{e^{ikr - i\omega t}}{r} \right) d^3k =: \psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t). \quad (43)$$

حال ساختمان این تابع موج را بررسی می کنیم. نخست دقت می کنیم که با نوشتن  $\mathbf{k}$  به صورت  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}$  و توجه به این نکته که  $\frac{\Delta k}{k_0} \ll 1$  می توانیم بنویسیم

$$k^2 = (\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k})^2 \approx k_0^2 + 2\mathbf{k}_0 \cdot \Delta\mathbf{k}, \quad (44)$$

و در نتیجه



$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2\mu} \approx \frac{\hbar}{2\mu} (k_0^2 + 2\mathbf{k}_0 \cdot \Delta\mathbf{k}) = \omega_0 + \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{\mu} \cdot \Delta\mathbf{k}. \quad (45)$$

با توجه به اینکه  $\frac{\hbar \mathbf{k}_0}{\mu} = \mathbf{v}_0$  می توان رابطه بالا را به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$\omega \approx \omega_0 + \mathbf{v}_0 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \omega_0 + \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k} - 2\omega_0 = -\omega_0 + \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k}. \quad (46)$$

بنابراین تابع موج  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  به صورت زیر درمی آید:

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i[-\omega_0 + \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k}]t} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0 + i\omega_0 t} \phi(\mathbf{k}) d^3k. \end{aligned} \quad (47)$$

مقایسه این تابع با بسته موج اولیه یعنی  $\psi(\mathbf{r}, 0)$  نشان می دهد که

$$\psi_1(\mathbf{r}, t) = e^{i\omega_0 t} \psi_{in}(\mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t, 0). \quad (48)$$

بنابراین  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  چیزی نیست جز همان بسته موج اولیه ذره تابنده که با سرعت  $\mathbf{v}_0$  در فاصله زمانی از صفر تا  $t$  به سمت جلو حرکت کرده است. حال تابع  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  را نگاه می کنیم:

$$\begin{aligned} \psi_2(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0} \phi(\mathbf{k}) \frac{f_{\mathbf{k}}(\hat{r})}{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i(-\omega_0 + \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k})t} \\ &= \frac{f_{\mathbf{k}}(\hat{r})}{r} e^{i\omega_0 t} \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k}t}. \end{aligned} \quad (49)$$

اما می توان نوشت

$$\begin{aligned} k &= \sqrt{(\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k})^2} = \sqrt{k_0^2 + 2\mathbf{k}_0 \cdot \Delta\mathbf{k}} = k_0 \left(1 + \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \Delta\mathbf{k}}{k_0^2}\right) \\ &= k_0 + \frac{\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{k_0} + k_0 + \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k} - k_0 = \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (50)$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \psi_2(\mathbf{r}, t) &= \frac{f_{\mathbf{k}}(\hat{r})}{r} e^{i\omega_0 t} \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0 + i(\hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k})r - i(\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k})t} \\ &= \frac{f_{\mathbf{k}}(\hat{r})}{r} e^{i\omega_0 t} \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_0 r - i\mathbf{v}_0 t) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0}, \end{aligned} \quad (51)$$

که نشان می دهد تابع  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  یک موج کروی به شکل زیر است

$$\psi_2(\mathbf{r}, t) = \frac{f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}})}{r} e^{i\omega_0 t} \psi(\hat{k}_0 r - \mathbf{v}_0 t, 0). \quad (52)$$

این موج در واقع شمایی از همان موج اولیه تابیده شده به هدف را دارد با این تفاوت که دامنه آن در تمام جهات با توان  $\frac{1}{r}$  کم شده است (که برای یک موج کروی این امر طبیعی است) و در هر جهتی نیز دامنه آن با ضریب  $f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}})$  تغییر کرده است. در قسمت پایانی این بخش نشان می دهیم که واقعاً بسط (42) صحیح است به این معنا که می توان بسته موج تابنده را بر حسب ویژه حالت های هامیلتونی کامل یعنی  $H$  بسط داد. برای این کار باید نشان دهیم که عبارت

$$M := \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} d^3k \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (53)$$

برابر با صفر است. از آنجایی که تابع  $\phi(\mathbf{k})$  تنها برای  $\mathbf{k}$  های بسیار نزدیک به  $\mathbf{k}_0$  مقدار غیرصفر دارد می توانیم بسط بالا را به شکل زیر بازنویسی کنیم

$$M = \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_0}^+(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 + ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3k \quad (54)$$

اما با توجه به اینکه

$$k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx (\hat{k}_0 \cdot \mathbf{k})|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|, \quad (55)$$

نتیجه می گیریم که

$$\int \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 + ik\hat{k}_0 \cdot \mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3k \propto \psi(\hat{k}_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|, 0). \quad (56)$$

اما می دانیم که تابع  $\psi(\mathbf{r}, 0)$  نشان دهنده یک بسته موج بود که در سمت چپ هدف غیرصفر بود و حال آنکه تابع فوق نشان دهنده همان تابع موج است که بردار مکان آن در سمت راست هدف است بنابراین چنین تابعی حتماً برابر با صفر است. به این ترتیب اثبات قضیه ای که طرح کردیم کامل می شود.