FAT-114

شرحِ حلِ پائولی برایِ طیفِ اتم‌هایِ هیدروژن‌گونه

امیرحسینِ فتح‌اللهی

چکیده: شرحِ ساده‌ای بر حلِ مسئله‌ی کوانتومی اتم هیدروژن در چارچوبِ مکانیکِ ماتریسی ارائه می‌شود.

0 مقدمه

فرمول‌بندیِ جدیدِ مکانیکِ کوانتومی در دهه‌ی بیست میلادیِ قرنِ قبل ارائه شد. از پیش‌روانِ این ماجرا باید از هایزنبرگ، دیراک، شرودینگر، بورن، یوردان و البته پائولی نام بُرد. در ابتدا دو فرمول‌بندیِ به ظاهر متفاوت وجود داشت: یکی که به مکانیکِ ماتریسی شهرت یافت و با هایزنبرگ شروع شد، و دیگری که مکانیکِ موجی نامیده شد و شرودینگر بر اساسِ نظریه‌ی موجیِ دوبروی پایه‌گذارِ آن بود. البته پس از مدتی نشان داده شد که این دو فرمول‌بندی در اساس تفاوتی ندارند و در واقع فیزیکِ یک‌سانی را به دست می‌دهند.

مقاله‌ی حاضر شرحی است بر حل مسئله‌ی طیفِ اتم‌هایِ هیدروژن‌گونه به روشِ مکانیکِ ماتریسی که اولین بار توسطِ پائولی ارائه شد. در این کار پائولی نشان داد که سریِ بالمر که برایِ طیفِ این اتم‌ها می‌شناسیم را می‌توان از مکانیکِ ماتریسی به دست آورد. این حلِ پائولی سوایِ جنبه‌ی نظری از نظرِ تاریخی نیز واجد اهمیت است. از آن جا که شرودینگر زودتر طیفِ موردِ نظر را به دست آورده بود این‌طور به نظر می‌رسید که مکانیکِ موجی نسبت به مکانیکِ ماتریسی برتریِ اساسی دارد. اما با حلِ پائولی معلوم شد نتایج یک‌سان با فرمول‌بندیِ ماتریسی نیز به دست می‌آید. علاوه بر این‌ها، همان‌طور که پائولی در بخشِ دو مقاله‌اش توضیح می‌دهد، با این حل مشکلاتِ قبلی در نظریه‌ی قدیمیِ کوانتوم (نظریه‌ی بور–سومرفلد) که مربوط به حذفِ حرکتِ خطیِ الکترون رویِ مسیرِ گذرنده از هسته می‌شد رفع می‌شود. از جمله معلوم می‌شود که اعدادِ کوانتمیِ مناسب و دامنه‌هایِ آن‌ها برای حالت‌هایِ با و بدونِ حضورِ میدان‌هایِ الکترومغناطیسی چه باید باشد.

در ادامه به شرحِ مختصری از چه‌گونه‌گیِ حلِ پائولی می‌پردازیم. ترجمه‌ی مقاله‌ی اصلیِ پائولی در مجله‌ی گاما آورده شده است [1]. در این نوشته فرض شده است که خواننده در حدِ درس‌هایِ دوره‌ی کارشناسیِ فیزیک با مکانیکِ کوانتومی آشنائی دارد. برایِ تطبیقِ راحت‌تر این نوشته با مقاله‌ی اصلیِ پائولی شماره‌ی روابطِ ریاضی و در واقعِ خودِ آن‌ها از مقاله‌ی اصلی آورده شده‌اند. به همین خاطر شماره‌ی روابط با پرش خواهد بود. در ابتدا به‌تر است نمادها و قراردادهایِ پائولی را که با آن چه ما امروز به کار می‌بریم متفاوت است معرفی کنیم.

0.1 معرفیِ نمادها و قراردادها

بردارمکان: $\mathfrak{r} = (x,\ y,\ z)$

مختصه‌ی شعاعی: $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

تکانه‌خطی: $\mathfrak{p} = m_0\mathfrak{v} = (p_x,\ p_y, p_z)$

همیلتونیِ اتمِ هیدورژن‌گونه: $\frac{1}{2m_0}\mathfrak{p}^2 - \frac{Ze^2}{r} = E$

ضرب‌داخلی $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$: $(\mathbf{AB})$

ضرب‌خارجی $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$: $[\mathbf{AB}]$

تکانه‌زاویه‌ای: $\mathfrak{P} = m[\mathfrak{r}\mathfrak{v}] = (P_x,\ P_y, P_z)$

بردارِ لنز(-رونگه-لاپلاس) کوانتومی: $\mathfrak{A} = \frac{1}{Ze^2m_0}\frac{1}{2}\{[\mathfrak{P}\mathfrak{p}] - \mathfrak{p}\mathfrak{P}]\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} = (A_x,\ A_y, A_z)$

ماتریسِ واحد: $\mathbf{1}$

ثابتِ ریدبرگ: R

1 ابزارِ اولیه در مکانیکِ ماتریسی

همان‌طور که می‌دانیم در مکانیکِ کوانتومی کمیت‌ها جایِ خود را به عمل‌گرها می‌دهند که می‌توان برایِ آن‌ها، با انتخابِ پایه برای فضایِ برداری، نمایشِ ماتریسی پیدا کرد. در مواردی این ماتریس‌ها تحتِ عملِ ضرب جابه‌جا می‌شوندِ مانندِ آن‌چه بینِ بعضی مختصات و بعضی سرعت‌ها داریم:

$$xy = yx,\ \cdots;\quad x\dot{y} = \dot{y}x,\ \cdots;\quad \dot{x}\dot{y} = \dot{y}\dot{x},\ \cdots. \tag{31a}$$

البته بینِ هر مختصه و تکانه‌اش (یا سرعت‌اش) ناجابه‌جائی داریم:

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \mathbf{1},\ \cdots \tag{31b}$$

$$p_x f - f p_x = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \frac{\partial f}{\partial x},\ \cdots \tag{33}$$

می‌توان با روابطِ بالا به دست آورد:

$$\mathfrak{p} r - r\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{34}$$

برایِ تحولِ زمانیِ یک عمل‌گرِ Φ (در تصویرِ هایزنبرگ از مکانیکِ کوانتومی) داریم:

$$E\Phi - \Phi E = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \dot{\Phi}$$

برایِ مختصه‌هایِ تکانه‌ی زاویه‌ای روابطِ جابه‌جائی به شکل زیر به دست می‌آیند:

$$\begin{gathered} xP_x = P_x x,\ \cdots;\quad xP_y - P_y x = P_x y - yP_x = -\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ z,\ \cdots; \\ (\mathfrak{r}\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{r}) = 0, \end{gathered} \tag{39}$$

و

$$\begin{gathered} p_x P_x = P_x p_x, \ \cdots ; \\ p_x P_y - P_y p_x = P_x p_y - p_y P_x = -\frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\ p_z, \ \cdots ; \\ (\mathfrak{P}\mathfrak{p}) = (\mathfrak{p}\mathfrak{P}) = 0. \end{gathered} \tag{40}$$

و

$$v^2 \mathfrak{P} = \mathfrak{P} v^2. \tag{41}$$

و

$$r\mathfrak{P} = \mathfrak{P} r\ ; \tag{42}$$

بنابراین به دست می‌آوریم که اگر همیلتونی شاملِ پتانسیلِ شعاعی باشد، با تکانه‌ی زاویه‌ای جابه‌جا می‌شود

$$E\mathfrak{P} = \mathfrak{P} E,$$

و در نتیجه ثابت می‌ماند (تحول زمانی ندارد).

می‌توان دید که جابه‌جائیِ مولفه‌هایِ تکانه‌ی زاویه‌ای به شکل زیر است:

$$P_x P_y - P_y P_x = -\frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\ P_z.$$

با آن‌چه گفته‌شد می‌توان تکانه‌ی شعاعیِ $p_r = m\dot{r}$ را به دست آورد:

$$p_r = \frac{2\pi \mathrm{i}}{h}\ m(Er - rE)$$

که می‌دهد:

$$p_r = (\mathfrak{p}\mathfrak{r})\ \frac{1}{r} - \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\ \frac{1}{r} = \frac{1}{r}\ (\mathfrak{r}\mathfrak{p}) + \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\ \frac{1}{r} \tag{44'}$$

که همان‌طور که در مقاله نشان داده‌شده می توان دید:

$$p_r r - r p_r = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\ \mathbf{1}. \tag{46}$$

با آن‌چه داریم می‌توان مشتقِ زمانیِ $\mathfrak{r}/r$ را حساب می‌کنیم، که در مقاله به دست می‌دهد:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathfrak{r}}{r} = \frac{1}{2m}\Big\{\Big[\mathfrak{P}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\Big] - \Big[\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\mathfrak{P}\Big]\Big\} \tag{47}$$

2 به دست آوردنِ معادلاتِ ماتریسی برایِ اتمِ هیدروژن‌گونه

قبلاً پائولی تاکید کرده که بردارِ لنزِ کلاسیکی (با تعریفِ (27)) نسبت به زمان ثابت است. هم‌چنین نشان می‌دهد که بینِ انرژی، تکانه‌ی زاویه‌ای و بردارِ لنزِ کلاسیکی رابطه‌ی (29) وجود دارد. با همیلتونیِ به شکلِ زیر برایِ اتمِ هیدروژن‌گونه

$$\frac{1}{2m_0}\mathfrak{p}^2 - \frac{Ze^2}{r} = E \quad \text{(ماتریسِ قطری)} \tag{48}$$

داریم:

$$\dot{\mathfrak{p}} = m_0\ddot{\mathfrak{r}} = -\frac{Ze^2}{r^3}\ \mathfrak{r}. \tag{49}$$

هم‌چنین با تعریفِ بردارِ لنزِ کوانتومی به شکلِ

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Ze^2m_0}\frac{1}{2}\{[\mathfrak{P}\mathfrak{p}] - \mathfrak{p}\mathfrak{P}]\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{50}$$

و استفاده از (40) داریم:

$$\begin{aligned}\mathfrak{A} &= \frac{1}{Ze^2m_0}\Big\{[\mathfrak{P}\mathfrak{p}] + \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \mathfrak{p}\Big\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}\\ &= -\frac{1}{Ze^2m_0}\Big\{[\mathfrak{p}\mathfrak{P}] + \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \mathfrak{p}\Big\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}.\end{aligned} \tag{51'}$$

پائولی خاطر نشان می‌کند که با روابطِ ماتریسیِ تا این‌جا به دست آمده می‌توان دید که بردارِ لنزِ کوانتومی هم ثابت است. هم‌چنین با مقداری محاسبه‌ی جبری بینِ ماتریس‌هایِ به دست آمده به مجوعه‌ای از معادلاتِ بینِ ماتریس‌ها دست یافت که در آن‌ها از مختصات خبری نیست و تنها ماتریس‌هایِ لنز، تکانه‌ی زاویه‌ای و انرژی وجود دارند، که عبارت‌اند از:

$$[\mathfrak{P}\mathfrak{P}] = -\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \mathfrak{P} \tag{I}$$

$$\left.\begin{aligned} A_xP_x = P_xA_x,\ \cdots,\\ A_xP_y - P_yA_x = P_xA_y - A_yP_x = -\frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ A_z,\ \cdots,\\ (\mathfrak{A}\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{A}) = 0\end{aligned}\right\} \tag{II}$$

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{A}] = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \frac{2}{m_0Z^2e^4}\ E\mathfrak{P}. \tag{III}$$

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2}{m_0Z^2e^4}\ E\left(\mathfrak{P}^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}\right). \tag{IV}$$

در این‌جا پائولی یادآور می‌شود صرفِ وجودِ ماتریس‌هایِ اضافه‌ی غیربدیهی که با همیلتونی جابه‌جا می‌شوند، چنان‌چه در جبرخطی یاد گرفته‌ایم، به ما می‌گوید که باید انتظار داشته باشیم که طیفِ اتم‌هایِ هیدروژن‌گونه تبه‌گنیِ اضافی داشته باشند.

3 حلِ معادلاتِ ماتریسی

پس از به دست آوردنِ معادلاتِ ماتریسی پائولی در حالت‌هایِ بدونِ میدان و با میدانِ الکترومغناطیسی آن‌ها را حل می‌کند. در این‌جا ما فقط به مرور حالتِ بدون میدان می‌پردازیم. از آن‌جا که همه‌ی مولفه‌های تکانه‌ی زاویه‌ای با مجذورِ آن جابه‌جا می‌شوند، پائولی ابتدا پایه‌ای را انتخاب می‌کند که مولفه‌ی z و مجذورِ تکانه‌ی زاویه‌ای $\mathfrak{P}^2$ در آن قطری هستند. برایِ مقدارِ داده‌شده برای مجذورِ $\mathfrak{P}^2$ برایِ عناصرِ قطریِ مولفه‌ی z (P_z) فرض می‌کند

$$P_{z\,k,m}^{\;k,m} = mh/2\pi, \tag{54}$$

که در آن

$$-k \leqq m \leqq k. \tag{54'}$$

در بالا هر عنصرِ ماتریس با دو جفت عدد در بالا و پائین، مثلاً (k,m) و (k',m')، شاخص‌گذاری می‌شود. با استفاده از جبرِ ماتریسی سخت نیست که برایِ مولفه‌هایِ x و y نیز عناصرِ ماتریسی را حدس زد:

$$P_{y\,k,m\pm1}^{\;k,m} = \pm\mathrm{i}P_{x\,k,m\pm1}^{\;k,m}. \tag{55}$$

امروزه در درس‌های کوانتوم یاد می‌گیریم که عناصرِ ماتریسیِ این مولفه‌ها را با عمل‌گرهایِ $L_\pm$ به دست آوریم. سپس پائولی با استفاده از (I) به راحتی عناصرِ قطریِ مجذورِ تکانه‌زاویه‌ای را به دست می‌آورد:

$$\begin{aligned} |P_{x\,k,m\mp1}^{\;k,m}|^2 = |P_{y\,k,m\mp1}^{\;k,m}|^2 &= \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,[k(k+1)-m(m\mp1)] \\ &= \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,(k\pm m)(k+1\mp m). \end{aligned} \tag{56}$$

$$(\mathfrak{P}^2)_{k,m}^{k,m} = \frac{h^2}{4\pi^2}\,k(k+1). \tag{57}$$

این همان چیزی است که امروزه به شکلِ $l(l+1)\hbar^2$ در کتاب‌هایِ کوانتوم می‌خوانیم.

سپس پائولی سعی می‌کند عناصرِ ماتریس‌های مولفه‌هایِ بردارِ لنز را حدس بزند:

$$A_{y\,k',m\pm1}^{\;k,m} = \pm\mathrm{i}A_{x\,k',m\pm1}^{\;k,m} \qquad (k'=k+1 \;\text{ یا }\; k-1), \tag{58}$$

$$|A_{x\,k,m\pm1}^{\;k+1,m}|^2 = |A_{y\,k,m\pm1}^{\;k+1,m}|^2 = \frac{1}{4}C_k^{k+1}(k\mp m)(k\mp m+1), \tag{59}$$

که با جای‌گذاریِ m با $m-1$ یا $m+1$ می‌دهد

$$\begin{aligned}|A_{x\,k+1,m\pm1}^{\,k,m}|^2 &= |A_{y\,k+1,m\pm1}^{\,k,m}|^2 \\ &= \tfrac{1}{4}C_{k+1}^{k}(k\pm m+1)(k\pm m+2).\end{aligned} \tag{59a}$$

و هم‌چنین برای A_z داریم:

$$|A_{z\,k,m}^{\,k+1,m}|^2 = C_k^{k+1}[(k+1)^2-m^2]. \tag{60}$$

در بالا ضرایبِ C می‌مانند تا تعیین شوند. با توجه به رابطه‌های پیش‌گفته دیده می‌شود که ضرایبِ C نمی‌توانند منفی شوند. هم‌چنین از آن‌جا که می‌خواهیم ماتریس‌هایِ ما هرمیتی باشند باید فرض کنیم که ضرایب تقارن زیر را داشته باشند:

$$C_k^{k+1} = C_{k+1}^{k} \tag{61}$$

برایِ تعیین ضرایب باید به سراغِ معادله‌ی (III) رفت که همان‌طور که پائولی اشاره کرده کافی‌است موردِ زیر را بررسی کنیم:

$$\mathsf{A}_x\mathsf{A}_y - \mathsf{A}_y\mathsf{A}_x = \frac{h}{2\pi\mathrm{i}}\ \frac{2}{m_0Z^2e^4}\ \mathsf{E}\mathsf{P}_z. \tag{62}$$

برایِ عنصرِ قطری با استفاده از (58) و (59) داریم:

$$\begin{aligned}(\mathsf{A}_x\mathsf{A}_y - \mathsf{A}_y\mathsf{A}_x)_{k,m}^{k,m} &= 2\mathrm{i}\{|A_{x\,k+1,m-1}^{\,k,m}|^2 - |A_{x\,k+1,m+1}^{\,k,m}|^2 \\ &\quad + |A_{x\,k-1,m-1}^{\,k,m}|^2 - |A_{x\,k-1,m+1}^{\,k,m}|^2\} \\ &= \mathrm{i}m\{-(2k+3)C_k^{k+1} + (2k-1)C_{k-1}^{k}\},\end{aligned}$$

که با استفاده از آن و یادآوریِ این که انرژی منفی است، داریم:

$$m\{-(2k+3)C_k^{k+1} + (2k-1)C_{k-1}^{k}\} = \frac{|E|}{RhZ^2}\ m. \tag{64}$$

در این‌جا پائولی فرض می‌کند که با $|E|$ داده‌شده k کم‌ترین مقدارِ خود را دارد. در این‌صورت در طرفِ چپ دارد $C_{k-1}^{k}=0$. ولی در این صورت یک طرف منفی و طرفِ دیگر مثبت است، که تنها در صورتی ممکن می‌شود که داشته باشیم $m=0$. از طرفی طبقِ (54) کمترین مقدارِ k خودش صفر می‌شود، و از این‌جا نتیجه می‌شود که k و m *الزاماً عددِ صحیح هستند*، که فرض می‌کنیم:

$$k = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots\ n^*, \tag{65}$$

اکنون (64) می‌شود:

$$(2k-1)C_{k-1}^{k} - (2k+3)C_k^{k+1} = \frac{|E|}{RhZ^2} \qquad \text{برای}\quad k=1,\ \cdots\ n^* \tag{64'}$$

که برایِ بیش‌ترین مقدارِ k داریم:

$$C_{n^*}^{n^*+1} = 0, \tag{64''}$$

از این‌جا به بعد تنها کافی‌ست به روشِ پله‌ای از $k = n^*$ شروع کنیم و بقیه را به پائین بسازیم که می‌دهد:

$$\begin{aligned} C_k^{k+1} &= \frac{|E|}{RhZ^2}\ \frac{n^*(n^*+2)-k(k+2)}{(2k+1)(2k+3)} \\ &= \frac{|E|}{RhZ^2}\ \frac{(n^*-k)(n^*+k+2)}{(2k+1)(2k+3)}. \end{aligned} \tag{66}$$

و هم‌چنین

$$\begin{aligned} C_{k-1}^{k} &= \frac{|E|}{RhZ^2}\ \frac{n^*(n^*+2)-(k-1)(k+1)}{(2k-1)(2k+1)} \\ &= \frac{|E|}{RhZ^2}\ \frac{(n^*-k+1)(n^*+k+1)}{(2k-1)(2k+1)}. \end{aligned} \tag{66'}$$

با داشتنِ ضرایب می‌توان مجذورِ بردارِ لنز را که در معادله‌ی (IV) ظاهر می‌شود حساب کرد. ابتدا باید عنصرِ قطری را به شکلِ زیر حساب کرد

$$(\mathfrak{A}^2)_{k,m}^{k,m} = \frac{|E|}{RhZ^2}\ [n^{*2} + 2n^* - k(k+1)]. \tag{67}$$

که با ترکیبِ آن با مجذورِ تکانه‌ی زاویه‌ای (57) در معادله‌ی (IV) داریم:

$$1 = \frac{|E|}{RhZ^2}\ (n^{*2} + 2n^* + 1) = \frac{|E|}{RhZ^2}\ (n^*+1)^2,$$

که می‌توان برای‌اش نوشت (با قرار دادنِ $n = n^* + 1$):

$$|E| = \frac{RhZ^2}{(n^*+1)^2} = \frac{Rh^2}{n^2}, \tag{68}$$

همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد در فرمول‌بندیِ ماتریسی به طورِ طبیعی کم‌ترین مقدارِ ممکن برایِ عددِ کوانتومیِ n در مخرج مقدارِ 1 است.

ارجاع:

[1] درباره یِ طیفِ هیدروژن از دیدگاهِ مکانیکِ کوانتمیِ جدید؛ ولفگانگ پائولی؛ گاما، شماره ی ۳۰ م. ۱ (بهار ۱۳۹۴)

http://gammajournal.ir/pdf/gamma_no_30_ar_01v01.pdf