תקצור הקורס ''מבוא לקשר הכימי''

רועי בר

13 ביוני 2022

מרכז המחקר ע''ש פריץ הבר,
המכון ללימודי הכימיה ע''ש חיים ויצמן
האוניברסיטה העברית בירושלים

© כל הזכויות שמורות לרועי בר

תוכן העניינים

1 בעיית יציבות החומר 3

1.1 (אי)יציבות אטום המימן הקלסי 4

1.2 יציבות דינמית? 7

1.3 קריסת המודל הקלסי 9

1.4 סיכום ומסקנות 9

2 גלים 9

2.1 גלים עומדים על מיתר 9

2.1.1 אופן התנודה הראשון 10

2.1.2 אופני התנודה הבאים 10

2.1.3 מבנה גלים על מיתר: טורי פורייה 12

2.2 גלים נעים 13

2.3 חבילת גלים חופשיים 15

2.3.1 גלים מונוכרומטיים: אבני הבניין לחבילת גלים חופשיים 16

2.3.2 קידום בזמן של חבילות גלים חופשיים 17

2.4 תופעת ההתאבכות 18

2.5 סיכום הפרק 22

3 דו-המהות "גל-חלקיק": פונקציית-הגל במכניקה קוונטית 24

3.1 התופעה הפוטואלקטרית 24

3.2 מושג פונקציית-הגל 28

3.2.1 מדידות מקום של חלקיק: צפיפות ההסתברות 29

3.3 מעט על האלגברה של פונקציות-גל 32

3.3.1 מכפלה פנימית 32

3.3.2 כיצד ננבא את תוצאות המדידה של התנע? 34

3.4 יחס הנפיצה של גלי חומר 36

4 רמות בדידות: ספקטרום הבליעה של חומצת מימן כלורי (HCl) 37

5 קרוב בורן-אופנהיימר 39

5.1 חלקיקים כבדים זזים לאט יותר 39

6 אטום המימן 40

6.1 תיאור קוונטי של אטום המימן 41

7 שיטת הקומבינציה הלינארית של אורביטלים אטומיים 43

1 בעיית יציבות החומר

בקורס זה אנו נעסוק בסוגיית המבנה של אטומים ומולקולות. אולם נתחיל משאלה בסיסית הרבה יותר ממבנה, נדבר על היציבות. מדוע אטומים, מהם מורכבים כל החומרים יציבים? אנו רגילים ליציבות החומר סביבנו, עד שהשאלה הזו נראית לנו משונה, אם לא טיפשית. אבל, דווקא היא הייתה הבעיה הבסיסית שמוטטה את הפיזיקה הקלאסית, של המאה התשע-עשרה, ואילצה מדענים להמציא מכניקה חדשה לגמרי.

כדי לחקור את שאלת יציבות החומר, אנו נצא מתוך מידע ניסיוני ונבנה מודל תאורטי שמסביר מעקרונות יסוד את יציבות האטומים והמולקולות וכן תכונות נוספות שלהם. נתחיל את המסע בחלק מהעובדות ניסיוניות והעקרונות התאורטיים שמהווים בסיס מאחד לכימיה:

1. הצרפתי אנטון-לורנט לבואזייר[1] הראה שלמרות שהחומר בעולמנו יכול לשנות צורה בדרכים רבות, הכמות הכוללת שלו, המסה, תמיד נשמרת (1774).

2. המטאורולוג-כימאי-פיזיקאי האנגלי ג'ון דלטון, חקר את יחסי המסות של יסודות שונים, והקים השערה שהחומר בנוי מחלקיקים בלתי ניתנים חלוקה, אותם הוא כינה *אטומים*. והם מתרכבים ביחסים קבועים ליצירת חומרים שונים (1803). האיטלקי אמדאו אבוגדרו[2] חקר את התרכבות האטומים ואף טבע את המושג *מולקולה* (1811). בהמשך אותה מאה התגלו ההרכבים ואפילו המבנים של מולקולות רבות, כגון אצטילן, אתילן ובנזן (האוסטרי יוסף לושמידט[3], 1861).

3. הבריטי יוסף תומסון (1897) היה הראשון שהראה בניסוי את קיום האלקטרון וקבע שהוא בעל מטען שלילי $-e$ ומסה m. באמצעות ניסויים המערבים שדות חשמליים ומגנטיים הוא קבע את היחס e/m.

4. האמריקאים רוברט מיליקן והרווי פלצ'ר קבעו את מטען האלקטרון e בניסוי טיפות השמן המפורסם (1909). העובדה שהחומר בכללותו תמיד ניטרלי, הובילו למסקנה שבחומר רגיל יש כמות שווה של מטען חיובי ומטען השלילי. למשל, במימן יש מטען $+e$ ואלקטרון במטען $-e$.

5. הניו-זילנדי ארנסט ראת'רפורד בניסויי הפיזור המפורסמים שלו מצא שהמטען החיובי ומרבית המסה של אטום הזהב מרוכזים בנפח קטן מאד, אותו כינה הגרעין (1913). הוא קבע שרדיוס הגרעין הנו קטן מרדיוס האטום בשיעור של אחד ל-מאה אלף. בהמשך הקורס, נניח לשם הפשטות שגרעין האטום הנו נקודתי, כלומר, נתייחס אליו כאילו כמעט כל המסה של האטום וגם כל המטען החיובי שבו מרוכזים בגרעין נקודתי חסר נפח.

6. עוד מתקופתו של ג'ון דלטון ידעו שהמסה של האטומים היא כפולה שלמה M של המסה של אטום המימן. מכאן הסיקו, שבגרעין של האטום יש מספר שלם של חלקיקים בעלי מסה של גרעין מימן. אם באטום מסוים יש מספר טבעי Z של אלקטרונים אז יש בגרעין שלו Z חלקיקי גרעין בעלי מטען חיובי של $+e$, והם מכונים פרוטונים, ויש $M-Z$ חלקיקים בעלי מסה של מימן אך חסרי מטען ולכן קרויים ניטרונים. בתוך הגרעין שוררים כוחות משיכה חזקים, הקרויים כוחות גרעיניים,

[1] הכימאי הצרפתי אנטון לבאוזייר היה חלוץ מדעי. מלבד ניסוח חוק שימור החומר, הוא זיהה כיסודות את החמצן והגפרית וניבא את קיום היסוד סיליקון. מאוחר יותר הוא הואשם על ידי המהפכנים של סוף המאה השמונה עשרה שהיה חלק מהמשטר המלוכני. בשל כך, בהתאם לערכי החופש החרות והכבוד לאדם, הוא הוצא להורג בגיליוטינה ב- 1794. המתמטיקאי והפיזיקאי יוסף-לואיז לגרנז' התאבל על מותו ואמר: "כהרף-עין התיזו ראש, שדומה לו נולד אך פעם אחת בכל מאה שנים".

[2] אמדאו אבוגדרו מצא שרוב הגזים אינם אטומיים אלא מולקולריים וגילה שבתנאים סטנדרטים של טמפרטורה ולחץ יש בכל גז את אותו מספר של מולקולות בנפח נתון.

[3] ב 1861פרסם לושמידט ספר ובו ייצוגים דו-ממדיים של של 300 מולקולות בצורה הדומה לזו שאנו עושים כיום. ב 1865 הוא גם פרסם הערכה של הגודל של מולקולות באוויר, הערכה מדויקת עד כדי פקטור 2 מהנכון. ובאותה הוא מצא את ערכו של מספר לושמידט (המכונה גם מספר אבוגדרו) שהוא מספר המולקולות של גז בנפח נתון.

בין הניטרונים והפרוטונים ובין הניטרונים לבין עצמם ובין הפרוטונים לבין עצמם. דרך הכוחות הגרעיניים, שהם מאד קצרי טווח ולכן אינם משפיעים על מה שקורה מחוץ לגרעין, הניטרונים מהווים מעין דבק חזק ביותר, שמונע מהפרוטונים להתרחק עכב הדחייה החשמלית.

7. כדי לדון ביציבות של מערכת פיזיקלית נהוג לחקור את האנרגיה הפוטנציאלית שלה כפונקציה של מיקום החלקיקים המרכיבים אותה המצב הציב ביותר הנו הנקודה בה האנרגיה הפוטנציאלית היא במינימום. למעשה, זהו המצב היציב בטמפרטורה אפס. באיור 1.1 מובא הסבר לגבי עקומות אנרגיה פוטנציאלית ודיון קצר במינימום של האנרגיה הפוטנציאלית.

8. פרט לכוחות הגרעיניים (ראו נקודה 6), שאינם משפיעים מחוץ לתחומי הגרעין, יש רק שלושה כוחות בין-חלקיקים הידועים לנו היכולים להסביר את יציבות האטום: כוח המשיכה הגרביטציוני, כוח מגנטי וכוח חשמלי. ניתן להראות שהכוח הגרביטציוני לא רלוונטי, הוא הרבה יותר מדי חלש[4]. ניתן גם להראות שכוחות מגנטיים במולקולות רבות אינם משחקים תפקיד משמעותי. נותרת אם כך האינטראקציה החשמלית.

1.1 (אי)יציבות אטום המימן הקלסי

אטום מימן מורכב מאלקטרון הטעון מטען שלילי $-e$ בעל מסה m_e ומגרעין בעל מטען חיובי $+e$ ומסה $m_p \approx 1836 m_e$. שני חלקיקים אלה הם נקודתיים (כלומר, מדענים לא הצליחו למצוא גבול תחתון לרדיוס שלהם). מכיוון שהגרעין מאד כבד, ניתן להניח שהוא נייח ונמצא בראשית הצירים, והאלקטרון נע סביבו. לפי חוק קולון (Coulomb Law), האנרגיה הפוטנציאלית של האינטראקציה שלהם, כאשר הם במרחק r היא:

$$V(r) = -\frac{\kappa e^2}{r} = -\frac{\kappa e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \tag{1.1}$$

$$\kappa \approx 9 \times 10^{-9} \frac{J \times m}{Coul^2}. \tag{1.2}$$

צורת פונקציית הפוטנציאל מצוירת באיור 1.2. הפוטנציאל קובע את הכוח על האלקטרון: *הנגזרת של הפוטנציאל היא מינוס הכוח הפועל על האלקטרון*:

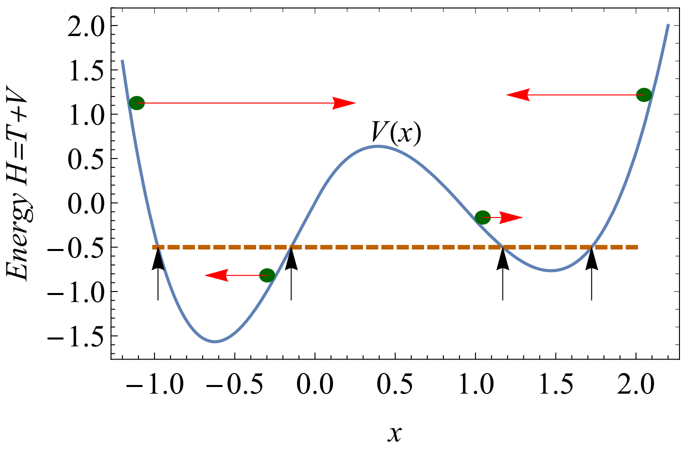
$$F_x = -\frac{\partial V(x,y,z)}{\partial x} = -\frac{\kappa e^2}{r^2} \times \frac{x}{r}$$

(ובדומה לגבי כיוונים קרטזיים y ו z). כלומר, שיפוע עקומת הפוטנציאל קובע את כיוון ועוצמת הכוח. מכיוון שהפוטנציאל של האלקטרון תלוי רק במרחקו מהגרעין r, הכוח הפועל הנו הוא באשר v_x רכיב $x =$ של מהירות האלקטרון ובדומה לגבי כיוונים קרטזיים y ו- z. במקרה שלנו:

$$m_e \dot{p}_x = -\frac{\kappa e^2}{r^2}\frac{x}{r}.$$

(ובדומה לגבי כיוונים קרטזיים y ו z).

[4] דרך אחת לראות זאת זה מתוך היחס בין כוח הדחייה החשמלי וכוח המשיכה הגרביטציוני שמפעילים שני פרוטונים זה על זה. היחס הנו 1.2×10^{36}, ללא תלות במרחק ביניהם כי בשני המקרים הכוח קטן בפרופורציה לריבוע הרחק ביניהם. בחיי היום-יום אנו נתקלים פעמים רבות בזניחות של הכוח הגרביטציוני ביחס לכוח המגנטי. אפילו כל כולו של כדור-הארץ העצום אינו מצליח לנתק מגנט קטן הנצמד לדלת מתכת של מקרר שעומד על הרצפה.



איור 1.1: שיעור בקריאה של עקום אנרגיה פוטנציאלית. לצורך אימון הקורא, אנו משרטטים עקום אנרגיה פוטנציאלית $V(x)$ (בכחול) של חלקיק חד ממדי. כשהחלקיק נמצא בנקודה x הריהו ככדור ירוק המחליק על העקום, ומרגיש כוח ימינה או שמאלה בהתאם לכיוון התנועה שמקטין את האנרגיה הפוטנציאלית. עוצמת הכוח גדולה ככל ששיפוע העקום גדול. האנרגיה $H = T + V$ קבועה בעת התנועה, נסמן את $H = -0.5$ כקו כתום החותך את העקום הכחול בארבע נקודות, ה- points turning, (חץ שחור). בנקודות אלה כל האנרגיה היא פוטנציאלית ולכן מהירות החלקיק שווה אפס. החלקיק יימצא באזורים בהם הקו הכתום מעל לכחול $(V(x) < H)$, כי האנרגיה הקינטית לא יכולה להיות שלילית. החלקיק כלוא, באחד משני הבורות, השמאלי או הימני. באזור הנקודה $x = -0.7$ החלקיק מקבל את האנרגיה הפוטנציאלית שלו. במערכת סגורה זן הנקודה שבה יש לו אנרגיה קינטית מכסמלית. האנרגיה הקינטית הממוצעת היא הגודל שקובע את הטמפרטורה של המערכת. אם נדמיין קירור של המערכת לאפס המוחלט, האנרגיה הקינטית תשאיף לאפס והפוטנציאלית לנקודת המינימום. זו גם הנקודה היציבה ביותר של המערכת בטמפרטורה אפס.

האנרגיה הכוללת של האלקטרון, $H = T + V$ מורכבת מסכום האנרגיות הקינטית של חלקיקי המערכת (תסומנה באות T) והאנרגיות הפוטנציאליות (תסומנה באות V). במקרה של אטום המימן, $T = \frac{|\boldsymbol{p}|^2}{2m_e}$. ואז:

$$H = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e} + V(x,y,z).$$

עבור חלקיק בממד אחד שמקומו $x(t)$ משתנה בזמן t וכך גם התנע שלו $p(t) = m\dot{x}(t)$ הם פונקציה של הזמן. אנו נשתמש בסימון הבא לנגזרת של פונקציה של הזמן: $\dot{A}(t) \equiv \frac{dA(t)}{dt}$. מכיוון ש המקום והתנע פונקציה של הזמן, כך גם האנרגיה:

$$H(t) = T(p(t)) + V(x(t)) = \frac{p(t)^2}{2m_e} + V(x(t)).$$

נחשב את קצב שינוי האנרגיה $H(t)$. לדוגמה, השינוי של האנרגיה הקינטית בזמן הנו:

$$\dot{T}(t) = \frac{p(t)}{m_e}\dot{p}(t) = \frac{p(t)}{m_e}F(x(t))$$

כאן השתמשנו במשוואת התנועה של ניוטון משוואה_(**??**). ואילו קצב השינוי באנרגיה הפוטנציאלית

$$\frac{dV(x(t))}{dt} = V'(x(t))\dot{x}(t) = -F(x(t))\frac{p(t)}{m_e}$$

בחיבור קצב שינוי האנרגיה הקינטית וקצב שינוי האנרגיה הפוטנציאלית מוצאים שקצב שינוי האנרגיה הכוללת הוא אפס:

$$\dot{H}(t) = 0 \tag{1.3}$$

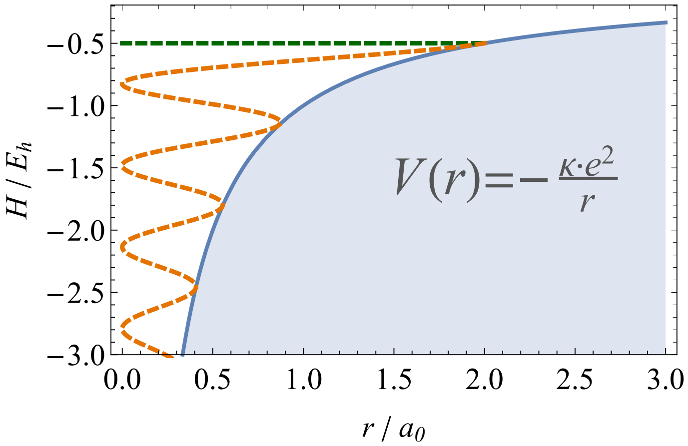
כלומר, האנרגיה לא משתנה, היא "קבוע של התנועה".

נדמיין ש"מניחים" אלקטרון במנוחה ($\boldsymbol{p} = 0$) במרחק $r = 2a_0$ מהגרעין. בנקודה זו האנרגיה הפוטנציאלית היא $V = -0.5E_h$ והאנרגיה הקינטית היא $T = 0$. האנרגיה הכוללת של האלקטרון היא $H = -0.5E_h$. האנרגיה H היא קבוע של התנועה. ומסומנת כקו אופקי באיור 1.2. כלומר תחת השפעת כוח המשיכה של הגרעין, יחל האלקטרון לנוע לעברו ולמעשה יואץ אליו. בתהליך זה האנרגיה הפוטנציאלית קטנה ככל שמתקרב האלקטרון לגרעין, ומכאן, האנרגיה הקינטית הולכת וגדלה, כדי לשמר את הסכום המהווה את האנרגיה הכוללת הקבועה. כך, הופכת האנרגיה הפוטנציאלית לאנרגיה קינטית והאלקטרון מואץ אל הגרעין במהירות הולכת וגדלה.

אילו היה האלקטרון חלקיק נטרלי, סכום האנרגיה הקינטית והפוטנציאלית שלו היו נשמרים. כלומר לכל ארך התנועה הייתה האנרגיה הכוללת שווה לקבוע, אולם לפי תורת האלקטרומגנטיות של מקסוול, מטען חשמלי מואץ פולט קרינה אלקטרומגנטית[5]. מכיוון שהאלקטרון נושא מטען חשמלי, נפתח כאן ערוץ אנרגטי נוסף: האנרגיה הפוטנציאלית של האלקטרון אינה חייבת להפוך לאנרגיה קינטית אלא יכולה להפוך לאנרגיית קרינה. הקרינה נפוצה לכל עבר ולכן אנרגיה זו מרגע שנפלטה, איננה יכולה עוד לחזור אל האלקטרון. התוצאה של אפיק חדש זה היא שהאלקטרון מאבד אנרגיה (האנרגיה ממשיכה להתקיים במרחב אך אינה עומדת לרשותו). לכן, לאחר זמן, בסופו של תהליך, יקרוס האלקטרון אל תוך הגרעין. הדבר אינו מתיישב עם עובדות ניסיוניות כגון ניסויי ראתרפורד שהזכרנו לעיל המראים בברור שהגרעין החיובי מופרד מן האלקטרון.

---

[5] קרינה אלקטרומגנטית: שם כולל לסוגים רבים של קרינות, כגון: קרינת רדיו, מיקרוגל, אינפרה-אדום, אור נראה, אולטרה-סגול, קרינת-x, קרינה רדיואקטיבית מסוג . כל סוגי הקרנה הללו הם למעשה שדות חשמליים ומגנטיים המתפשטים במרחב ומתנודדים בזמן, במהירות השווה למהירות האור.



איור 1.2: עקומת האנרגיה הפוטנציאלית של אלקטרון באטום המימן (בכחול) כפונקציה של מרחק האלקטרון מהגרעין r (ביחידות רדיוס בוהר $a_0 = 0.529177\text{Å}$). האנרגיה ביחידות אנרגיית הרטרי $E_\mathrm{h} = 4.35792 \times 10^{-18} J$. $H = T + V$ הנו האנרגיה הכוללת של האלקטרון. הקו המקווקו הירוק מציין $H = -0.5E_h$. בגלל חוק מקסוול (Maxwell), אלקטרון מואץ קורן, האנרגיה H קטנה עם *ההאצה* לתוך הגרעין, (הקו המקווקו הכתום) והאלקטרון קורס לגרעין ובהדרגה $H \to -\infty$.

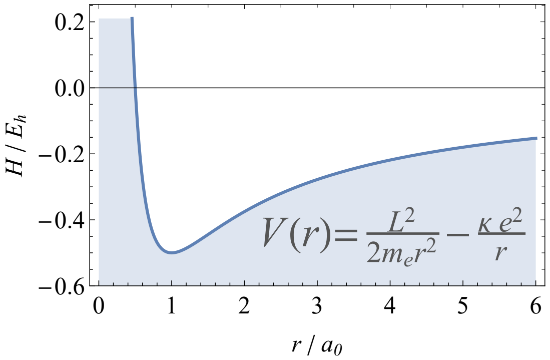
1.2 יציבות דינמית?

האם ניתן להסביר מדוע האלקטרון אינו מתמוטט לתוך הגרעין? אולי מה שדרוש הוא כוח מתנגד? הכוח היחיד שאנו מכירים שיכול להתנגד לכוח החשמלי הוא הכוח הצנטריפוגלי. מנין "מופיע" כוח זה? מתברר, שהוא מופיע מאליו כתוצאה מהתנועה המשקית של האלקטרון. כוח זה הוא הכוח הרדיאלי המושך ממרכז הסיבוב החוצה. אנו חווים בחיי היום יום את הכוח הזה כשאנו "נמשכים שמאלה" בכל פעם שהמכונית בה אנו נוסעים פונה ימינה. נגדיר מהירות רדיאלית כקצב השינוי של מרחק האלקטרון מהגרעין (נסמן מרחק זה ב $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$):

$$v_r = \frac{dr}{dt}.$$

זהו רכיב המהירות המכוון מהגרעין והחוצה לאורך הקו המחבר ביניהם. ראו איור לעיל. בהתאמה, נגדיר תנע רדיאלי בביטוי: $p_r = m_e v_r$ (כזכור, תנע הוא מכפלה של המסה במהירות). רכיב המהירות שאינו רדיאלי, המהירות המשיקית $v_\perp$, מתבטא ב"תנע זוויתי" ומוגדר על ידי $L = rm_e v_\perp$. המהירות הכוללת ניתנת להירשם באמצעות המהירות הרדיאלית והמשיקית, ולכן גם באמצעות התנע הרדיאלי והסיבובי:

$$\begin{aligned} v^2 &= v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \\ &= v_r^2 + v_\perp^2 \\ &= \left(\frac{p_r}{m_e}\right)^2 + \left(\frac{L}{m_e r}\right)^2 \end{aligned}$$



איור 1.3: עקומת האנרגיה הפוטנציאלית של אלקטרון בעל תנע זוויתי $L = \hbar$ באטום המימן.

מכאן, האנרגיה הקינטית של החלקיק תירשם כך:

$$\begin{aligned} T &= \frac{p^2}{2m_e} \\ &= \frac{1}{2}m_e v^2 \\ &= \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} \end{aligned} \tag{1.4}$$

מחוקי ניוטון אנו יודעים שכאשר פועל על חלקיק כוח בכיוון כלשהו משתנה רכיב התנע של החלקיק באותו כיוון. מה קורה כאשר הכוח רדיאלי? אפשר להוכיח שהכוח הרדיאלי משפיע רק על התנע הרדיאלי ולא על התנועה המשיקית, יוצא, שכוח רדיאלי אינו משפיע על התנע הזוויתי L. במקרה זה L הוא קבוע תנועה, היינו בעל ערך קבוע במהלך התנועה. כל פעם שמאתרים קבוע של התנועה, יש סיבה למסיבה: הדבר מאד מפשט את ניתוח המערכת! האנרגיה הכוללת של מערכת אלקטרון וגרעין זו היא:

$$H = \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} - \frac{\kappa e^2}{r} \tag{1.5}$$

כאשר $L \neq 0$ מקבלים כוח כולל שבמרחק גדול נראה כמו הכוח הקולוני המושך ובמרחקים קצרים מאד כמו הכוח הצנטריפוגלי הדוחה. כך קיימת נקודת שיווי משקל בה קיים מצב בו האלקטרון קשור לאטום אך אינו נופל פנימה. נקודת השיווי משקל היא הנקודה בה הכוח הרדיאלי הכולל מתאפס כלומר:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{L^2}{2m_e r^2} - \frac{\kappa e^2}{r}\right)_{r=r_{eq}} = 0.$$

ונקבל:

$$r_{eq} = \frac{L^2}{m_e \kappa e^2}.$$

1.3 קריסת המודל הקלסי

אלקטרון הנע במסלול מעגלי סביב הגרעין מאיץ (תאוצה פירושה שינוי ווקטור המהירות, ומהירות האלקטרון באמת משתנה כי הוא משנה את כיוון תנועתו בעת סיבובו סביב הגרעין). כאמור, לפי תורת הקרינה האלקטרומגנטית של מכסוול, אלקטרון מאיץ פולט כל הזמן קרינה אלקטרומגנטית הנושאת עמה אנרגיה. המודל לעיל הסתמך על שימור האנרגיה והתנע הזוויתי של האלקטרון. אבל האלקטרון מאבד אנרגיה. מהירותו קטנה ולכן התנע הזוויתי שלו קטן. דבר זה גורם להחלשת המחסום הצנטריפוגלי והאלקטרון מתחיל "לקרוס" אל תוך הגרעין.

כאשר החלו למדוד את אורכי הגל של אור הנבלע באטומים, התווספו לבעיית היציבות חידות מעניינות נוספות. למשל, האטומים אינם פולטים קרינה בכלל, אלא אם כן הם בולעים אור לפניכן, כלומר עוברים עירור. במדידות שונות שנערכו בסוף המאה ה-19 התברר, כי אטום המימן בולע ופולט קרינה רק באורכי גל מסוימים ומוגדרים היטב ולא בכל אורך גל. למעשה אורך הגל הנבלע, התברר שמקיים יחס מתמטי "קסום" ובלתי נתפס, שקשור משום מה למספרים טבעיים:

$$\lambda_{photon} = \lambda_0 \frac{n^2 m^2}{m^2 - n^2}, \;\; n = 1, 2, 3, \ldots ; \quad m = n+1, n+2, \ldots$$

באשר λ_0 קבוע שלא תלוי ב אורך הגל של הפוטון.

כל ניסיון להסביר את התופעה בעזרת תורת מקסוול לאינטראקציה אלקטרומגנטית עם חומר עלו בתוהו, בתורה הקלסית אין אפשרות להסביר את הסלקטיביות הנצפית באופן ניסיוני.

עובדות אלה וכן תופעות נוספות שנתגלו בסוף המאה התשע עשרה שאת חלקן נכיר בהמשך הקורס, הוליכו את הפיזיקאים של תחילת המאה העשרים למסקנה הבלתי נמנעת שדרושה פיזיקה חדשה. בקורס זה נלמד את יסודות הפיזיקה החדשה הזו, המכונה פיזיקת הקוונטים. בעזרתה נוכל להסביר את יציבות החומר, את מהות הקשר הכימי ואת הספקטרום הבדיד של אטומים ומולקולות.

1.4 סיכום ומסקנות

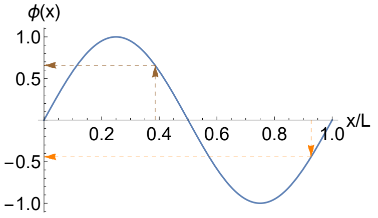
- מבין הכוחות הבין חלקיקיים היכולים להסביר את יציבות האטום והמולקולה באים בחשבון הכוח החשמלי ואולי המגנטי
- מושגי האנרגיה: קינטית, פוטנציאלית, כוללת
- שימור האנרגיה הכוללת
- מושג התנע הזוויתי ושימור
- מושג התנע הרדיאלי
- אין יציבות "סטטית" ואין יציבות דינמית: בשתיהן החלקיק מואץ ומאבד אנרגיה לקרינה..
- דרושה מכניקה חדשה שמסוגלת להסביר יציבות החומר

2 גלים

2.1 גלים עומדים על מיתר

באיור 2.1 מוצג מיתר מתוח בין בשני מסמרים הקובעים את קצותיו. במצב המנוחה המיתר מתוח ב"קו ישר" לאורך ציר x, והמרחק בין המסמרים הנו L. כעת נדמיין את תנועת המיתר, למשל לאחר שמכים

בו בעדינות. התנועה כרוכה בתזוזות המיתר בכיוון y מעלה ומטה (אלה מכונות תנודות אופקיות). שיעור התזוזה מעל הנקודה x תסומן $\phi\left(x\right)$. באזורים מסוימים ינוע המיתר מעל לקו הישר ואז $\phi\left(x\right)$ הנו חיובי ובאזורים אחרים מתחתיו, ואז $\phi\left(x\right)$ שלילי. שימו לב, שהמיתר מוחזק על ידי המסמר בקצהו השמאלי ב $x=0$ והמסמר השני בקצהו הימני ב $x=L$ ולכן $\phi\left(0\right)=\phi\left(L\right)=0$. התנועה משתנה מרגע לרגע במהירות. זו תנועה מסובכת, קשה מאד להבנה או תיאור. כיצד נבין תנועות של מיתרים?



איור 2.1: איור של עיוות של המיתר. הגובה של המיתר מעל הנקודה x הוא $\phi\left(x\right)$.

מסתבר, שלכל מיתר יש סידרה של אופני תנודה פשוטים לתיאור. אופני התנודה הללו הם אבני הבניין מהם בונים את כל סוגי התנועות המורכבות במיתר. אופני התנודה הפשוטים מכונים גם "גלים עומדים".

2.1.1 אופן התנודה הראשון

כאשר המיתר מתנודד באופן תנודה הבסיסי ביותר, כל מקטע קטנטן של המיתר, הנמצא מעל הנקודה x של ציר x, מבצע תנועה הרמונית פשוטה, המאופיינת בכך שהיא מחזורית עם זמן מחזור המסומן באות T_1. ההעתק מעלה ומטה באופן התנודה הראשון מקיים את המשוואה:

$$\phi_1\left(x,t\right)=\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)\cos\left(\frac{2\pi}{T_1}t\right).$$

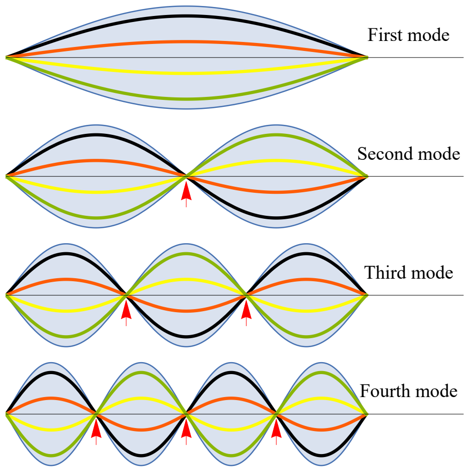
ציור של צורת הגל באופן תנודה זה מתואר בפנל העליון של איור 2.2. על פי משוואה זו, ההעתק בזמן t של המיתר מעל הנקודה x נמצא בין שני ערכי קיצון: נקודת קיצון עליונה $\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$ ונקודת קיצון תחתונה $-\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$. בזמן $t=0$ כל הנקודות מצויות יחד בנקודת הקיצון העליונה שלהן והן מתחילות ממצב מנוחה, ביחד, באותו קצב, לנוע כלפי נקודת הקיצון התחתונה, אליה כל הנקודות מגיעות בזמן $t=T_1/2$, נעצרות להרף עין, ומשם הן מתחילות בתנועה הפוכה, כלפי מעלה, לעבר נקודת הקיצון העליונה. וכך חוזר-חלילה בחגיגה מחזורית שאיננה נגמרת. שימו לב, שהפונקציה $\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$ מכבדת את תנאי השפה, שהמיתר מוחזק בקצותיו, כלומר $\phi_1\left(0,t\right)=\phi_1\left(L,t\right)=0$.

על-מנת לפשט את המשוואה, אנו מגדירים תדירות $\omega_1=2\pi/T_1$ ומספר גל $k_1=\pi/L$. בעזרת גדלים אלה נרשום:

$$\phi_1\left(x,t\right)=\sin\left(k_1x\right)\cos\left(\omega_1t\right).$$

2.1.2 אופני התנודה הבאים

התיאור המתמטי של אופן התנודה השני דומה לראשון. הוא מתקבל מהתנאי שהמיתר מקבל צומת באמצע הדרך שבין שני המסמרים, כלומר נקודה בה המשרעת אפס בכל זמן בדיוק באמצעיתו $x=L/2$. זה אומר שצורתו:



איור 2.2: מיתר מתנדנד מוחזק בשני קצותיו. מוצגים ארבעה אופני התנודה הראשונים $n = 1, 2, 3, 4$. החיצים מצביעים על נקודות הצומת. הקווים, השחור, האדום, הצהוב והירוק, מציינים את מצב המיתר בזמנים הבאים: $t/T_n = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. באשר T_n הנו זמן המחזור של התנודה ה- n.

$$\phi_2 (x,t) = \sin (k_2 x) \cos (\omega_2 t) .$$

על מנת שיהיה לגל צומת כאמור, נבחר:

$$k_2 = 2k_1 .$$

אבל מה יהא התדר ω_2? לצורך זה נפנה לניסוי. נגלה, שהיחס $v = \omega/k$, בין התדר ומספר הגל, הוא קבוע של התנועה המאפיין את המיתר: תלוי בחומר ממנו הוא עשוי, במתיחות שלו, ובטמפרטורה בו הוא מצוי. לגודל $v = \omega/k$ יש יחידות של מהירות ועל כן הוא מכונה *מהירות הפזה*. בהינתן מהירות הפזה, הרי שהתדר של אבן הבניין ה- n מתקבל מהקשר: $\omega_n = k_n v$, ולכן במקרה שלנו

$$\omega_2 = 2\omega_1 .$$

מכאן:

$$\phi_2 (x,t) = \sin (2k_1 x) \cos (2\omega_1 t) .$$

באופן התנודה ה n יש $n-1$ צמתים, כך שהתלות במקום היא $k_n = nk_1$ ומכיוון שמהירות הפזה, היחס בין התדירות ומספר הגלה קבועה, כך מתקיים גם $\omega_n = n\omega_1$. ואז, "אבן הבניין" מתפתחת בזמן כך:

$$\phi_n (x,t) = \sin (nk_1 x) \cos (n\omega_1 t) . \tag{2.1}$$

נדגיש את המאפיין החשוב של אופן התנודה: התלות מרחב-זמן היא *מכפלה* של פונקציה תלויה בזמן בפונקציה תלויה במרחב. אופני התנודה $n = 1 \ldots 4$ מוצגים באיור 2.2. את רוב הפונקציות של x ו- t אי אפשר לתאר כמכפלה של פונקציה מרחבית בפונקציה זמנית, למשל, כדוגמה פשוטה, חישבו על הפונקציה $\phi(x) = \sin (k_1 x - \omega_1 t) \sin (k_1 x)$. עם זאת, כל פונקציה ניתנת להבעה או בנייה באמצעות אבני הבניין הללו, כפי שנסביר כעת.

2.1.3 מבנה גלים על מיתר: טורי פורייה

אופני התנודה הם אבני הבניין לכל סוגי התנועות במיתר שקצותיו מוחזקים. זהו הכלל החשוב. תנודה סבוכה היא הרכבה של אופני תנודה בדומה להוראות לאפיית עוגה. למשל, המתכון הבא, "חבר פעם אחת אופן תנודה ראשון עם פעמיים אופן תנודה שני והחסר שליש מאופן התנודה הרביעי" נועד להכנת התזוזה המורכבת המתוארת על ידי:

$$\phi(x) = \phi_1(x) + 2\phi_2(x) - \frac{1}{3}\phi_4(x)$$

אנו יודעים מיד כיצד גל זה תפתח בזמן כי אנו יודעים כיצד כל אופן תנודה מתפתח:

$$\begin{aligned}\phi(x,t) &= \phi_1(x,t) + 2\phi_2(x,t) - \frac{1}{3}\phi_4(x,t)\\ &= \sin(k_1 x)\cos(\omega_1 t) + 2\sin(2k_1 x)\cos(2\omega_1 t) - \frac{1}{3}\sin(4k_1 x)\cos(4\omega_1 t)\end{aligned}$$

אופן ההכנה בו מחברים או מחסירים אופני תנודה מכונה "סופרפוזיציה" שלהם. קיים משפט מתמטי (שנתגלה על ידי יוסף פורייה, Fourier, ראו איור **??**): "כל תנודה של מיתר המוחזק בשני קצותיו היא בעצם סופרפוזיציה של מספר כלשהו (אולי אינסופי) של אופני תנודה".

ניתן לנסח זאת באופן פורמלי-מתמטי כך: כל פונקציית-גל $\phi(x)$ שעבורה $\phi(0) = \phi(L) = 0$ תירשם כטור המכונה *טור פורייה*:

$$\begin{aligned}\phi(x) &= a_1\phi_1(x) + a_2\phi_2(x) + a_3\phi_3(x) + \ldots\\ &= a_1\sin(k_1 x) + a_2\sin(2k_1 x) + a_3\sin(3k_1 x) + \ldots\end{aligned}$$

בעזרת טורי פורייה ניתן לקדם בזמן: בכל זמן $t > 0$ אחר

$$\begin{aligned}\phi(x,t) &= a_1\phi_1(x,t) + a_2\phi_2(x,t) + a_3\phi_3(x,t) + \ldots\\ &= g_1\sin(k_1 x)\cos(\omega_1 t) + g_2\sin(2k_1 x)\cos(2\omega_1 t) + g_3\sin(3k_1 x)\cos(2\omega_1 t) + \ldots\end{aligned}$$

ורואים שכדי לקדם בזמן עלינו לדעת רק דבר אחד: את מקדמי הפיתוח g_1, g_2, וכו' של פונקציית-הגל לפי הסינוסים. השאלה היא אם כך: כיצד נוכל לקבוע את g_n? המתמטיקאי פורייה גילה את התשובה, מקדמי הפיתוח הללו נתונים *כאינטגרל*:

$$\begin{aligned}g_n &= \frac{2}{L}\int_0^L \phi_n(x)\,\phi(x,0)\,dx\\ &= \frac{2}{L}\int_0^L \sin(k_n x)\,\phi(x,0)\,dx\end{aligned} \tag{2.2}$$

בהב נבדוק אם הביטוי הזה בכלל הגיוני. נניח ש $\phi(x) = g_1\phi_1(x) + g_2\phi_2(x)$. נציב את הביטוי הזה באינטגרל המופיע בצד שמאל של נוסחה 2.2 עבור $n = 1$:

$$\frac{2}{L}\int_0^L \phi_1(x)\,\phi(x)\,dx = \frac{2}{L}\int_0^L \phi_1(x)\left(g_1\phi_1(x) + g_2\phi_2(x)\right)dx \tag{2.3}$$

$$= g_1 \times \frac{2}{L}\int_0^L \phi_1(x)^2\,dx \tag{2.4}$$

$$+ g_2 \times \frac{2}{L}\int_0^L \phi_1(x)\,\phi_2(x)\,dx \tag{2.5}$$

נתבסס על האינטגרלים הבאים:

$$\frac{2}{L}\int_0^L \sin(nk_1x)\sin(mk_1x)\,dx=\delta_{nm}$$

באשר $\delta_{nm}=0$ כאשר $n\neq m$ ו- $\delta_{nn}=1$.מכאן,

$$\frac{2}{L}\int_0^L \phi_1(x)\,\phi(x)\,dx=a_1\times 1+a_2\times 0=a_1$$

עבור פריסת פורייה של פונקציה כלשהי ייתכן שצריך להשתמש באינסוף מקדמים a_n כי n יכול בעיקרון לכסות את כל המספרים הטבעיים, כומר להיות אינסופי, ללא גבול. אבל בפועל, במרבית המקרים שמשמשים לתיאור תופעות פיסיקליות, המקדמים הופכים קטנים ככל ש n גדל, עד כדי כך, שהם כבר לא תורמים משמעותית.

לדוגמה, הסתכלו-נא על המקרה של מיתר המתוח בין שני מסמרים המצויים במרחק L זה מזה. ונניח שיש עליו פונקציית-הגל הבאה: $\phi(x)=\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$. הצורה שלה נתונה באיור 2.3. נפרק את הגל הזה לאבני בניין בכך שנחשב את המקדמים לפי משוואה 2.2:

$$g_n=\frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right)\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)dx=\frac{36}{\pi}\frac{1-(-)^n}{n\left(36-n^2\right)}.$$

רואים שהמקדמים עם n זוגי הם תמיד אפס. כאשר n גדול בהרבה מ 6 המקדמים הולכים וקטנים בקרוב כמו $\frac{72}{\pi}\frac{-1}{n^3}$. בטבלה להלן מוצגים מספר מקדמים שמתקבלים מהנוסחה הזו:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$g_n=\frac{72}{\pi}\times$	$\frac{1}{35}$	0	$\frac{1}{81}$	0	$\frac{1}{55}$	0	$\frac{-1}{405}$	0	$\frac{-1}{935}$	0	$\frac{-1}{1729}$

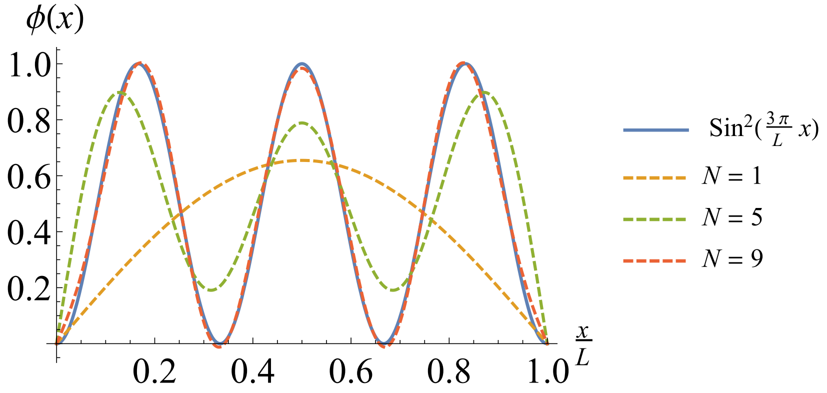
מעניין לבדוק כיצד נראית פונקציה המתקבלת מטור פורייה עם מספר סופי של אברים, נאמר N האברים הראשונים. באיור 2.3 מוצגת הפונקציה $\phi(x)$ וכן טורי פורייה באורכים N הולכים וגדלים. ניכר כי ככל ש N גדל כך הסופרפוזיציה נהיית יותר ויותר דומה לפונקציית-גל.

2.2 גלים נעים

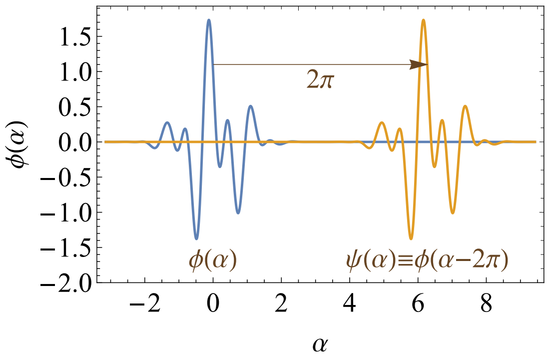
בפרק זה נדון בגלים נעים. במובן מסוים הם ההפך מהגלים העומדים בהם דנו בפרק הקודם. נקודת השקפה זו נראית הגיונית, אולם הגלים העומדים והנעים קשורים זה בזה: הגל העומד הנו סכום של שני גלים נעים, האחד נע ימינה והשני שמאלה.

נסתכל על פונקציה כלשהי, $\phi(\alpha)$. ראשית נשאל כיצד לתאר "הזזה של הפונקציה"? במילה הזזה אנו מתכוונים לומר שהפונקציה שומרת בדיוק על צורתה אבל היא מוזזת למקום אחר.

למשל, נתבונן בפונקציה כלשהי $\phi(\alpha)$ המוצגת ביחד עם הפונקציה הזהה לה והמוסטת ב- 2π יחידות ימינה באיור הבא:



איור 2.3: כאן מוצגת פונקציית-הגל $\phi\left(x\right)=\sin^{2}\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$ בקו רציף וכן את טור פורייה הסופי שלה בחמישה אורכים משתנים.



ניתן לראות, שהפונקציות זהות למעט ההסטה, והפונקציה המוסטת מקיימת $\psi\left(\alpha\right)=\phi\left(\alpha-2\pi\right)$.
נוסחה כזו נכונה לכל פונקציה ולכל הסטה $\Delta\alpha$:

- כלל ההזזה: בהינתן פונקציה $\phi\left(\alpha\right)$, הפונקציה המוסטת בשיעור $\Delta\alpha$ היא: $\psi\left(\alpha\right)=\phi\left(\alpha-\Delta\alpha\right)$.

וכעת אפשר להזיז את הפונקציה בזמן.

כאשר פונקציה $\phi\left(\alpha\right)$ זזה בזמן t מקבלים פונקציה של שני משתנים שנסמן אותה כך: $\phi\left(\alpha,t\right)$. כדי לתאר את הפונקציה $\phi\left(\alpha\right)$ נעה במהירות קבועה ω, ללא שינוי צורה, נצב ב ϕ במקום הזוית α זוית שגדלה עם t בצורה לינארית $\alpha\to\alpha-\omega t$:

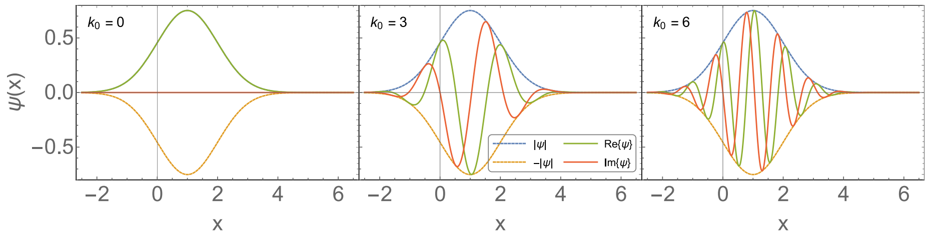
$$\phi\left(\alpha,t\right)=\phi\left(\alpha-\omega t\right)$$

נעבור לציר x. זה אותו עיקרון. פונקציית סינוס $\phi\left(x\right)=\sin kx$ עם מספר גל k שמתארת גל אינסופי, כשהיא נעה במהירות קבועה v נוכל להציב במקום x את xפחות התזוזה: $x\to x-vt$, ולקבל:

$$\phi\left(x,t\right)=\phi\left(x-vt\right)=\sin\left(k\left(x-vt\right)\right).$$

הקשר בין שתי הדוגמאות, זה שחושבים על $\alpha=kx$ כעל זווית ברדיאנים, זווית זו מכונה גם הפזה של הגל. אז אותה הפונקציה שמתקדמת בזמן היא:

$$\phi\left(x,t\right)=\sin\left(kx-\omega t\right).$$



איור 2.4: מעטפת החלק הממשי והחלק הדמיוני של שלוש חבילות גלים גאוסיאניות $\psi\left(x\right)$ (ראו משוואה 2.6), שלכולן אותו פרמטר ערך-תצפית של המקום $x_0 = 1$ ואותו פרמטר רוחב $\sigma = 1$ אבל הן נבדלות בערך של פרמטר התנע k_0.

כאשר $\omega = kv$, שוב מופיע הקשר בין k ו ω שמכונה **יחס הנפיצות** או הדיספרסיה, שדיברנו עליו למעלה. בגלים על פני מיתר, כפי שראינו בפרק הקודם, המהירות $v = \frac{\omega}{k}$ היא קבוע שמאפיינת את המיתר או את המדיום, שעליו מתקדם הגל. למהירות זה קוראים לפעמים גם בשם מהירות פזה.

לעתים הקשר בין התדר ומספר הגל איננו בהכרח קשר לינארי, ואז כל מה שניתן לומר הוא ש התדר נקבע על ידי מספר הגל $\omega\left(k\right)$. לתלות של התדר במספר הגל קוראים גם בשם דיספרסיה או קשר-דיספרסיה (dispersion relation).

גלי האור, כשהוא מתפשט בריק, מקיימים קשר דיספרסיה לינארי: $\omega\left(k\right) = ck$ באשר c מהירות האור בריק.

2.3 חבילת גלים חופשיים

חבילת גלים חופשיים $\psi\left(x\right)$ היא גל המקיים שני תנאים:

1. הוא יכול לנוע במרחב ותנועתו איננה מושפעת כלל מכוחות או משינויים מרחביים. מבחינת הגל, כל נקודה במרחב שקולה לכל נקודה אחרת.
2. הפונקציה $\left|\psi\left(x\right)\right|^2$ דועכת לאפס כאשר $x \to \pm\infty$ כך ש האינטגרל על כל הישר שלה מתכנס לערך סופי.

דוגמה 1: דוגמה לחבילת גלים חופשיים היא חבילת-הגלים הגאוסיאנית, שמצוירת באיור 2.4 ונתונה בנוסחה:

$$\psi\left(x\right) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma}} e^{ik_0 x} e^{-\frac{\left(x-x_0\right)^2}{2\sigma^2}}. \tag{2.6}$$

לחבילת גלים זו יש שלושה פרמטרים:

- x_0 קובע את מיקום **המרכז** של מעטפת הפונקציה הגאוסיאנית $\left|\psi\left(x\right)\right|$
- σ היא פרמטר **הרוחב**, והיא מבטאת את רוחב מעטפת הפונקציה הגאוסיאנית.
- הפרמטר השלישי הוא k_0, וכפי שנראה, הוא נותן לחבילת הגלים **תנע או מהירות**, ובכלל הוא מייצר גלים מרוכבים ב $\psi\left(x\right)$.

2.3.1 גלים מונוכרומטיים: אבני הבניין לחבילת גלים חופשיים

אבני הבניין של חבילות גלים חופשיים הם סידרת הגלים המונוכרומטיים שמוגדרים, שמאופיינים על ידי פרמטר יחיד, מספר הגל k:

$$.\phi_k\left(x\right) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \tag{2.7}$$

הגל מונוכרומטי מתאר בו זמנית גלי קוסינוס וגלי סינוס כי $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$, ואז

$$.\phi_k\left(x\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left[\cos\left(kx\right) + i\sin\left(kx\right)\right]$$

עוצמת הגל בנקודה מסוימת x וזמן מסוים t מוגדרת כערך המוחלט בריבוע $|\phi_k\left(x\right)|^2$. נזכור כי לכל מספר מרוכב

$$z = x + iy = r\cos\theta + i\sin\theta = re^{i\theta},$$

הערך המוחלט בריבוע הוא:

$$|z|^2 = x^2 + y^2 = r^2.$$

יישום של ההגדרה הזו עבור הגל המונוכרומטי מראה שהעצמה הנה בלתי תלויה במקום :

$$|\phi_k\left(x\right)|^2 = \frac{1}{2\pi}.$$

העובדה ש-$|\phi_k\left(x\right)|^2$ בלתי תלוי במרחב מצד אחד ועדיין מהווה גל עם מספר גל k מצד שני הופכת את הגלים המונוכרומטיים לאבני בניין של כלל חבילות הגלים החופשיים. עם זאת, ואולי מפתיע, הגלים הללו עצמם אינם חבילות גלים כי האינטגרל על $|\phi_k\left(x\right)|^2$ אינו קיים.

המאפיינים של הגלים הללו הם:

1. מתייחסים לכל הנקודות במרחב באופן שוויוני.

2. כגלים תלויים בזמן הם מתפתחים באופן אחיד בכל נקודות המרחב:

$$\phi_k\left(x,t\right) = \frac{e^{i(kx-\omega(k)t)}}{\sqrt{2\pi}} \tag{2.8}$$

מה שקובע את ההתפתחות בזמן של הגלים הוא יחס הנפיצות, שמוגדר על ידי הקשר $\omega\left(k\right)$, כלומר התלות של התדר ω במספר הגל k. לתופעות גליות שונות יש יחסי נפיצה שונים. לדגומה, לאור העובר בריק יש יחס נפיצות לינארי: $\omega\left(k\right) = ck$ כאשר c מהירות האור.

3. משפט פורייה מבטיח שכל חבילת גלים במרחב ניתנת לפירוק לסופרפוזיציה של של גלים מונוכרומטיים:

$$\psi\left(x\right) = \int_{-\infty}^{\infty} g\left(k\right)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}dk, \tag{2.9}$$

כאשר מקדמי הסופרפוזיציה $g\left(k\right)$ מתקבלים מהאינטגרל הבא:

$$g\left(k\right) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}}\psi\left(x\right)dx. \tag{2.10}$$

מעניין לציין שהגל המונוכרומטי $\phi_k\left(x\right)$ הינו סימטרי בתלות שלו ב x וב k (e^{ikx}). במקום לחשוב עליו כגל עם מספר-גל k במרחב x היינו יכולים לחשוב עליו הפוך, כגל במרחב ה k עם "מספר גל" השווה ל x:

$$\tilde{\phi}_x\left(k\right)=\phi_{-k}\left(x\right)=\frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{2.11}$$

במקרה הזה, אפשר להסתכל על $\tilde{\psi}\left(k\right)$ כעל גל במרחב k ועל משוואה (2.10) כעל ביטוי שהוא מורכב מסופרפוזיציה של גלים מונוכרומטים במרחב k, ואז משוואה (2.9) מאפשרת קביעת המקדמים $\psi\left(x\right)$.

דוגמה 2: כדוגמה לכך שחבילת-גלים ניתנת להצגה כסופרפוזיציה של גלים מונוכרומטיים, נשתמש בחבילת-הגלים הגאוסיאנית (משוואה (2.6)). במקרה זה מקדמי הסופרפוזיציה מתקבלים ממשוואה (2.10) על ידי אינטגרציה והביטוי שמתקבל הוא:

$$g\left(k\right)=\sqrt{\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}}}e^{-i\left(k-k_0\right)x_0}e^{-\frac{\sigma^2\left(k-k_0\right)^2}{2}}. \tag{2.12}$$

רואים, שפונקציית המקדמים $g\left(k\right)$ המוגדרת במרחב k היא בעצמה יוצאת פונקציה גאוסית, היא ממורכזת סביב k_0 והרוחב שלה הוא הפוך $\frac{1}{\sigma}$. מכאן, שככל שנרחיב חבילת-גלים גאוסית במרחב x פונקציית המקדמים $g\left(k\right)$ תהפוך צרה יותר במרחב k וההפך.

2.3.2 קידום בזמן של חבילות גלים חופשיים

כדי לקבוע איך גל חופשי שצורתו היא $\psi\left(x\right)$ מתפתח בזמן, אנחנו קודם כל קובעים את $\tilde{\psi}\left(k\right)$ באמצעות משוואה (2.10). ואז מקדמים בזמן את הרכיבים המונוכרומטיים ומסכמים חזרה לתוך הפונקציה:

$$\psi\left(x,t\right)=\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\psi}\left(k\right)\frac{e^{i\left(kx-\omega\left(k\right)t\right)}}{\sqrt{2\pi}}dk. \tag{2.13}$$

יישום הנוסחה הזו עבור גלים חופשיים בעלי יחס נפיצה לינארי $\omega\left(k\right)=ck$ מראה ההתפתחות בזמן מאד פשוטה:

$$\psi\left(x,t\right)=\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\psi}\left(k\right)\frac{e^{ik\left(x-ct\right)}}{\sqrt{2\pi}}dk=\psi\left(x-ct\right)$$

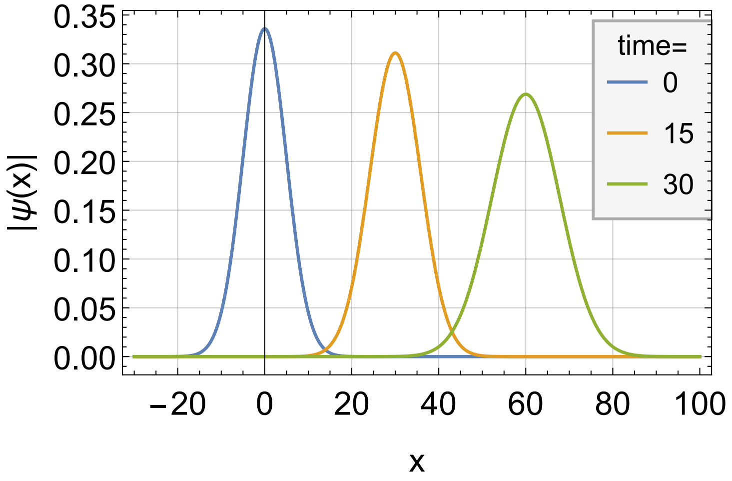
כלומר הגל מתקדם במרחב במהירות c לא שינוי צורה. זה נובע מכך שכל הרכיבים, ללא תלות ב k, נעים באותה מהירות.

מקרה אחר שהוא יחסית קל לטיפול הוא כאשר יחס הנפיצה אינו לינארי אבל יש רק תחום מאד צר סביב ערך כלשהו של מספר גל, שנסמן אותו ב k_0, שבו $\tilde{\psi}\left(k\right)$ שונה משמעותי מאפס. במקרה זה האינטגרל במשוואה (2.13) מקבל ערכים מתחום מאד צר של ציר k, סביב k_0. ניתן במקרה זה להשתמש בקרוב לינארי של יחס הנפיצה, המתבסס על טור טיילור סביב k_0 :

$$\omega\left(k\right)=\omega_0+\omega'\left(k_0\right)\left(k-k_0\right)+\ldots.$$

באשר $\omega_0=\omega\left(k_0\right)$. אנחנו נציב את יחס הנפיצה, מפותח רק עד סדר ראשון ב $k-k_0$ אל תוך משוואה (2.13). הדבר יאפשר ביצוע האינטגרל, אבל בגלל שהגבלנו עצמנו לסדר ראשון בלבד, התוצאה נכונה רק בקרוב. לאחר פיתוח מהיר, מקבלים

$$\psi\left(x,t\right)\approx e^{i\left(\omega_0-k_0v_g\right)t}\psi\left(x-v_gt\right) \tag{2.14}$$



איור 2.5: המעטפת של חבילת הגלים הגאוסית המתפתחת בזמן בהתאם למשוואה (2.13) בשלושה זמנים שונים. בדוגמה זו לקחנו $k_0 = 2$, $\sigma = 5$, $x_0 = 0$ ויחס נפיצה ריבועי, $\omega(k) = \frac{1}{2}\alpha k^2$ (באשר $\alpha = 1$)

באשר

$$v_g = \omega'(k_0) \tag{2.15}$$

מכונה מהירות החבורה. מכיוון ש $|\psi(x,t)| \approx |\psi(x - v_g t)|$, מעטפת הגל, בקירוב, נעה לאורך ציר x במהירות החבורה ללא שינוי צורה.

דוגמה 3: כדי להדגים את הביצוע של הפיתוח המקורב, נקבע את הקידום בזמן של חבילת גלים גאוסיאנית ממשוואה (2.6), כאשר יחס הנפיצה הוא ריבועי, $\omega(k) = \frac{1}{2}\alpha k^2$. היתרון בחבילת גלים גאוסית הוא, שניתן לבצע את האינטגרל של משוואה (2.13) בצורה אנליטית. אבל תוצאה זו מובילה לביטויים מורכבים למדי [6] ולכן הרבה ויותר שימושי להראות אותה בצורת תרשים, כפי שרואים באיור 2.5. הקירוב של משוואה (2.14), לפיו חבילת הגלים תנוע במהירות החבורה (משוואה (2.15)) ללא שינוי בצורה, מתקיים במקצתו, אבל רק בקרוב. למעשה הקידום בזמן המדויק באמת נותן הסעה במהירות החבורה, אבל רואים שזו מלווה בהתרחבות וירידה בגובה של המעטפת, אפקטים שלא נלקחים בחשבון במשוואה (2.14).

2.4 תופעת ההתאבכות

תופעת ההתאבכות היא סימן ההיכר של גליות. דרך מוחשית להבחין בהתאבכות באלומות אור התגלתה בניסוי שני הסדקים של תומאס יאנג (1803): אלומת אור עוברת בשני סדקים ועל המסך שמנגד מופיעה תמונת שְׁתִי וָעֵרֶב של אזורים חשוכים ומוארים. יאנג גילה, שהכיוונים בהם מופיעים על המסך אזורים מוארים קשורים לאורך הגל (או למספר הגל) של האור, וזו הייתה הוכחה שזו תופעה גלית. כך למעשה הוא המציא מכשיר למדידה מדויקת ביותר של אורך הגל של האור.

---

[6] התלות בזמן של $\psi(x)$ הנתונה במשוואה (2.6) כאשר יחס הנפיצה הנו $\omega(k) = \frac{1}{2}\alpha k^2$ הינו $\psi(x,t) = \frac{\exp\left(\frac{-\alpha k_0^2\sigma^2 t + 2k_0\sigma^2 x + ix^2}{2\alpha t - 2i\sigma^2}\right)}{\sqrt{\sqrt{\pi}\left(\sigma + \frac{i\alpha t}{\sigma}\right)}}$

איור 2.6: המדען הבריטי תומס יאנג (1773-1829) תרם משמעותית במגוון תחומים מדעיים. ההתאבכות של האור במעבר דרך סדקים היא ללא ספק הגדולה שבתגליותיו, ובכך הוא המציא את מכשיר האינטרפרומטר, שמודד אורכי גל של אור בדיוק רב.

הבה נסביר את תופעת ההתאבכות המבוססת על כך שהאמפליטודות של שני גלים מתחברות, כלומר על עיקרון הסופרפוזיציה. הגל הראשון הינו

$$f(r,t) = Ae^{i(kr-\omega t)}$$

העָצמה שלו היא

$$I(f) = |A|^2$$

כעת נוסיף גל שני, g_α, זהה לראשון מלבד גורם פזה $e^{i\alpha}$:

$$g_\alpha(r,t) = Ae^{i\alpha}e^{i(kr-\omega t)}.$$

גורם הפזה בגל g_α לא משנה את העצמה שלו, שנותרת זהה לזו של f:

$$I(g_\alpha) = |A|^2 = I(f).$$

אז מה קורה כששתי אלומות אור באותה עצמה נפגשות? באופן נאיבי נצפה ושהעָצמה תהיה $2|A|^2$.
אבל זה לא מה שרואים: העָצמות לא מתחברות. מה שמתחבר, זה הגלים עצמם ומהם נוצר גל חדש, סופרפוזיציה, $h_\alpha(r,t) = f(r,t) + g_\alpha(r,t)$, ואז:

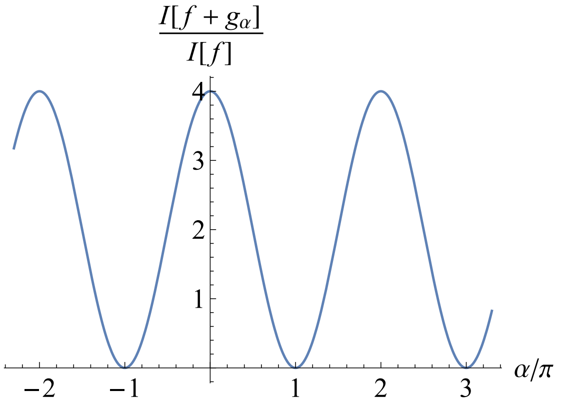
$$h_\alpha(r,t) = Ae^{i(kr-\omega t)}\left(1+e^{i\alpha}\right).$$

העָצמה כעת היא $I(h_\alpha) = |h_\alpha(r,t)|^2$:

$$I(h_\alpha) = 4|A|^2\cos^2[\alpha/2],$$

וכפי שרואים באיור 2.7, היא תלויה בזוית הפזה α. ואמנם, אם זווית הפזה כפולה זוגית של π

$$\alpha_n = \pi \times 2n$$



איור 2.7: היחס בין עוצמות ההארה, זו של שני גלים מתאבכים וזו של אחד משני הגלים, כפונקציה של זווית הפזה α. רואים שיחס העוצמות נע בין אפס (כאשר α היא כפולה אי-זוגית של π) לפקטור 4 (כאשר α היא כפולה זוגית של π).

כאשר $n=0,\pm1,\pm2\ldots$, נקבל: $I(h_\alpha)=4|A|^2$ (כי במקרה זה, הקוסינוס שווה 1 אם -1), שבה עָצמת ההארה גדולה פי 4 מזו של כל גל בנפרד. זו "התאבכות בונה". ואם α היא כפולה אי זוגית של π

$$\alpha_n=\pi\times(2n+1)\to I(h_\alpha)=0$$

(במקרה זה, הקוסינוס מתאפס) העָצמה מתאפסת ונקבל "התאבכות הורסת".

יאנג הראה שכך קורה עם אור. הוא הסתכל על אור המגיע משני מקורות נקודתיים במרחק מאד קטן d זה מזה. גל מונוכרומטי היוצא ממקור נקודתי בראשית מקבל בנקודה r ובזמן t את האמפליטודה:

$$\phi(r,t)=\frac{A}{r}e^{i(kr-\omega(k)t)}.$$

הגל קורן לכל הכיוונים במידה שווה כי העצמה שלו $\frac{|A|^2}{r^2}$ לא תלויה בכיוון אלא רק במרחק מהמקור.

מה קורה כשיש שני מקורות, האחד בנקודה

$$\boldsymbol{R}_+=(0,d/2,0)$$

והשני ב-

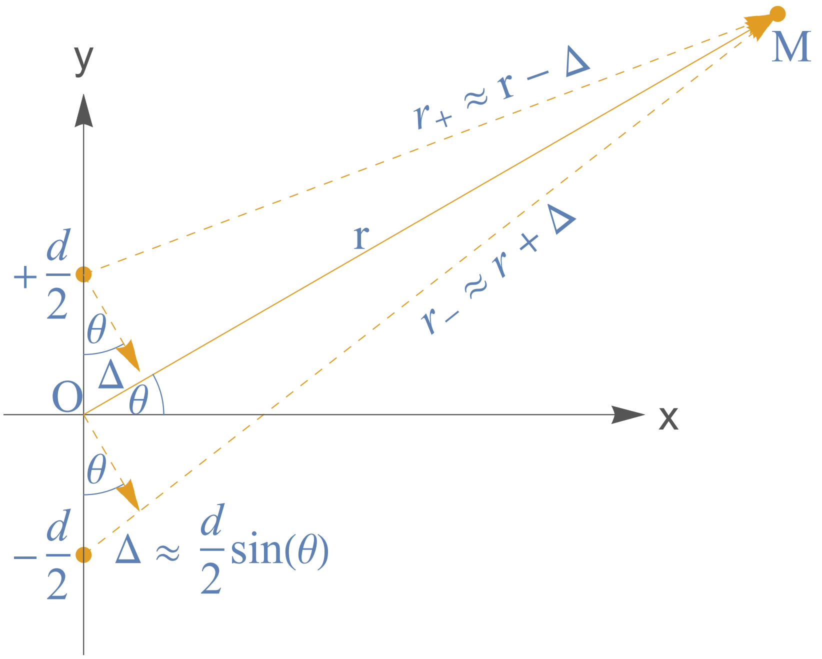
$$\boldsymbol{R}_-=(0,-d/2,0).$$

באיור 2.8 מסתכלים במישור $x-y$ על הגלים המגיעים לנקודת המדידה $\boldsymbol{r}=r(\cos\theta,\sin\theta)$. הגל שאת עצמתו מודדים הוא הסופרפוזיציה של הגלים משני המקורות ואם $r\gg d$ אז בקרוב טוב:

$$\phi(\boldsymbol{r},t)\approx\frac{A}{r}\left[e^{i(kr_+-\omega(k)t)}+e^{i(kr_--\omega t)}\right]$$

כאשר: $kr_-\approx kr+\alpha/2$ ובדומה $kr_+\approx kr-\alpha/2$ וניתן להראות שמתקיים:

$$\alpha=kd\sin\theta.$$



איור 2.8: ניסוי יאנג: בנקודת המדידה M, המצויה במרחק r מהראשית בזוית θ עם ציר x, מודדים את עוצמת האור, שנובע משני מקורות קוהרנטים הממוקמים על ציר y במרחק $d/2$ מעל ומתחת לציר x. המקור מעל ציר x קרוב יותר ל-M מאשר המקור שמתחת לציר. הפרש המרחקים הוא 2Δ. אם מספר הגל של האור הוא k אז הפרש הפאזה בין הגלים ב M הוא: $\alpha = k \times 2\Delta = kd\sin\theta$

תחת תנאים אלה הגל הוא:

$$\phi(\theta,t) \approx \frac{A}{r} e^{i(kr-\omega(k)t)} \left(e^{i\frac{1}{2}\alpha} + e^{-i\frac{1}{2}\alpha}\right)$$

ומכאן, לפי מה שראינו בדיון על התאבכות, עָצמת הגל היא

$$|\phi(\theta,t)|^2 = 4\left|\frac{A}{r}\right|^2 \cos^2\left(\frac{1}{2}kd\sin\theta\right).$$

ומאותו הדיון ניתן להסיק שהתאבכות בונה לחלוטין מתקבלת בכיוונים θ_n כאשר:

$$d\sin\theta_n = n\lambda.$$

באשר $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ הנו אורך הגל של האור. עוצמת ההארה השווה לאפס כלומר התאבכות הורסת לחלוטין, מתקבלת בזוויות

$$d\sin\theta_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda.$$

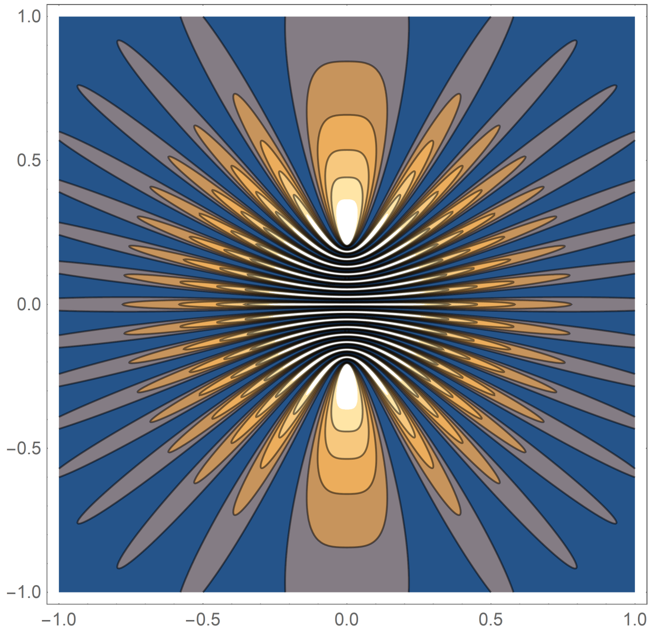
ושימו לב שתנאי להתאבכות הוא $\frac{2}{3} < \frac{\lambda}{d}$. באיור 2.9 מוצגת עָצמת ההארה במישור $x-y$ שנובעת משני המקורות עבור בו $8 = \frac{d}{\lambda}$, מה שמבטיח שמונה אזורים חשוכים בכל רביע של המישור.

2.5 סיכום הפרק

- דנו במיתר שאורכו L, ובתנודות שלו, המתוארות על ידי פונקציית-הגל $\phi(x)$ $(0 \le x \le L)$ המתארת את גובה הגל מעל או מתחת למצב המיתר הבלתי מופרע (שהוא קו אופקי ישר). פונקציות-הגל מתאפסות בקצות המקטע, שם המיתר מוחזק במסמרים.
- התנודות במיתר והשתנותם בזמן הן בדרך-כלל קשות לתיאור. אבל יש תנודות המכונות "אבני בניין" או אופני תנודה שהן תנודות פשוטות ומהן ניתן להרכיב את כל האחרות.
- באופן התנודה ה- n:
  - יש למיתר צורת סינוס: $\phi_n(x) \propto \sin k_n x$. כאשר: $k_n = nk_1$ הנו מספר הגל ו-$k_1 = \frac{\pi}{L}$.
  - כל הנקודות במיתר מבצעות תנודה מחזורית פשוטה, קוסינוס $\cos(\omega_n t)$. כך, $\phi_n(x,t) = \sin k_n x \cos\omega_n t$.
  - כאשר $\omega_n = \omega_1 n$ היא התדירות הזוויתית של התנודה.
- מספר הגל פרופורציוני לתדירות הזוויתית: $\omega_n = vk_n$. כאשר קבוע הפרופורציה v מכונה יחס הנפיצות או הדיספרסיה, ולו יחידות של מהירות. יחס הדיספרסיה הוא קבוע שאינו תלוי ב n (הוא משתנה בין מיתר ומיתר).
- תנודה כללית $\phi(x)$ במיתר הנה סופרפוזיציה של אופני תנודה נורמליים:

$$\phi(x) = g_1\phi_1(x) + g_2\phi_2(x) + g_3\phi_3(x)\dots$$

זהו סכום אינסופי של אופני תנודה נורמליים המכונה גם טור פורייה, שבו כל אופן תנודה מוכפל במקדם פורייה g_n. מקדמים אלה נתונים בנוסחת פורייה, משוואה 2.2.



איור 2.9: באיור מוצגת עָצמת ההארה (לבן - עצמה מכסימלית וכחול כהה - מינימלית) במרחב כתוצאה מהקרינה של שני המקורות הקוהרנטים בניסוי יאנג. הפרמטרים של החישוב הם: $d = 0.418879$, ו- $k = 120$.

- הקידום בזמן של כל גל $\phi(x)$ מתקבל מהקידום בזמן של כל אופן תנודה. מקדמי-פורייה נותרים קבועים:
$$\phi(x,t) = g_1\phi_1(x,t) + g_2\phi_2(x,t) + g_3\phi_3(x,t)\ldots.$$

- ככל המיתר גדול k_1 נהייה קטן וזה אומר שההפרש בין שני מספרי גל עוקבים נהייה קטן. בגבול כלשהו ניקל k_1 כה קטן שהוא אינפיניטסימלי ואז $k_{n+1} - k_n = k_1 \to 0$ כלומר מספר הגל נהייה מספר רציף. במקרה זה טור פורייה הופך לאינטגרל פורייה: $\psi(x)$ מותאם ל $g(k)$ שהקשר ביניהם נתון במשוואות: (2.10)-(2.9).

- חבילות גלים רחבות (עם $g(k)$ צר מאד סביב ערך k_0 כלשהו. אם $\omega(k)$ הדיספרסיה אז מהירות הגל היא מהירות החבורה $(v_g = \omega'(k_0))$.

- למדנו על תופעת ההתאבכות וניסוי שני הסדקים של יאנג, ועל הופעת התאבכות בונה והורסת לפי הזוית של כיוון ההארה, אורך הגל של האור והמרחק בין שני הסדקים.

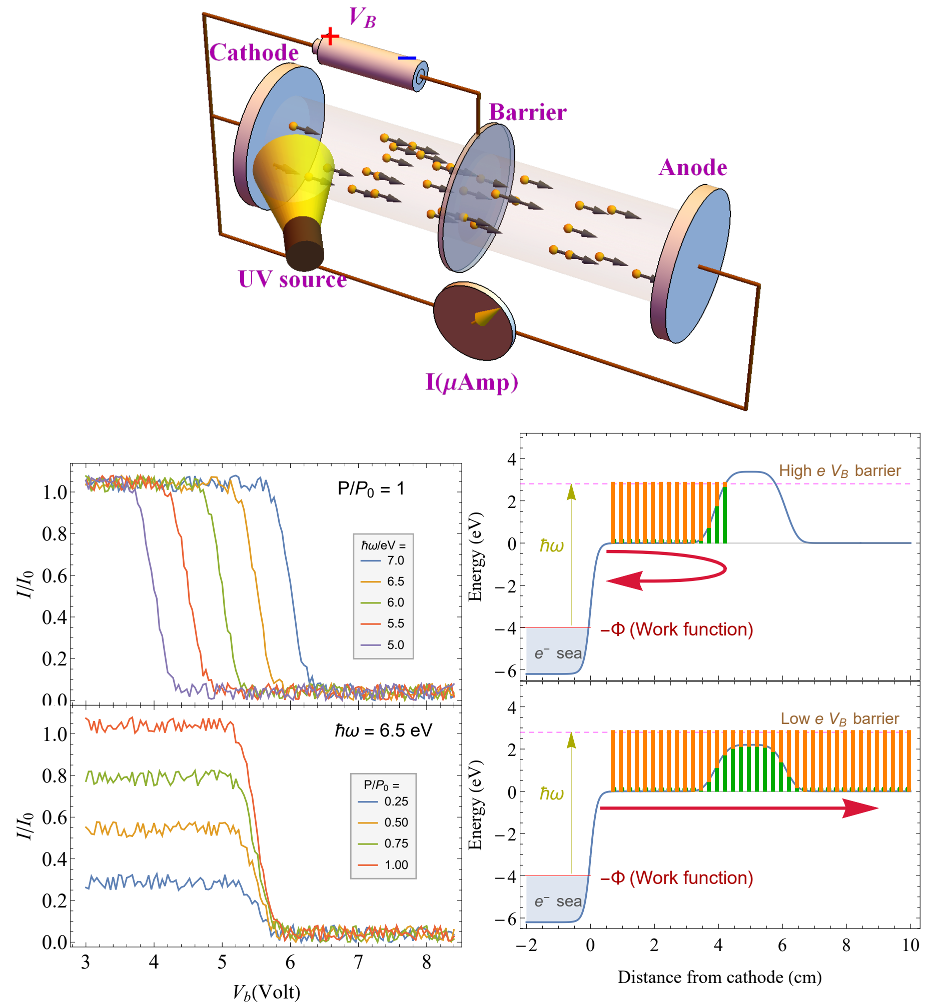
3 דו-המהות "גל-חלקיק": פונקציית-הגל במכניקה קוונטית

3.1 התופעה הפוטואלקטרית

התופעה הפוטואלקטרית התגלתה ב 1887 על ידי הפיזיקאי היינריך הרץ (Heinrich Hertz), בעת שנתקל בתופעה שכדור מתכתי הטעון מטען שלילי מאבד מהטעינה שלו בעקבות חשיפה לאור אולטרה סגול באורכי גל שונים. הרץ גילה שככל שיש לאור הפוגע אורך גל קצר יותר (תדירות גבוהה יותר) כך קצב איבוד המטען השלילי מהיר יותר. בתחילת המאה ה- 20 הפיזיקאי הגרמני-הונגרי, Philipp von Lenard חקר לעומק את התופעה הזו. במכשיר של פון-לנארד, אור אולטרסגול הפוגע במתכת גורם לפליטת אלקטרונים ולזרימת זרם. ההתקן מתואר בפרוטרוט בתרשים העליון של איור 3.1.[7]

במכשיר של פון-לנארד היו שתי אלקטרודות: הקתודה, אותה מאירים באור אולטרסגול, והאנודה שתפקידה לאסוף את האלקטרונים שמתנתקים מהקתודה, ולהזרים אותם בחזרה לקתודה דרך תיל המחובר למד זרם. בנוסף לקתודה והאנודה, הוסיף לנארד אלקטרודה, באמצע הדרך, עשויה מרשת מתכתית והמוחזקת בפוטנציאל חשמלי מתכוונן V_B ביחס לקתודה. האלקטרונים הנעים מהקתודה לאנודה נחשפים לפוטנציאל זה. הפוטנציאל V_B נועד לדחות את האלקטרונים ולמנוע מהם להגיע אל האנודה. התרשים הכפול מימין שבאיור 3.1 מדגים את פעולת מחסום הפוטנציאל: הציר האופקי של התרשים מציין את מרחק האלקטרון מפני השטח של הקתודה ואילו זה האנכי הנו ציר האנרגיה. האנרגיה הפוטנציאלית של המחסום כפונקציה של המרחק מהקתודה מיוצגת בעקום הכחול. דמיינו אלקטרון שנפלט מפני השטח בצד שמאל (מרחק אפס מהקתודה) ונע ימינה במהירות v לעבר האנודה. בשלב הזה, האנרגיה שלו $E = 2.3eV$ (קו מקווקו סגול אופקי) כולה מתבטאת כאנרגיה קינטית $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ (קוים אנכיים כתומים), ואילו האנרגיה הפוטנציאלית שלו $eV(x) = E - E_k$ (קוים אנכיים ירוקים) היא אפס. ככל שהאלקטרון מתקרב למחסום גדלה האנרגיה הפוטנציאלית $eV(x)$ ועמה קטנה האנרגיה הקינטית E_k, שכן האנרגיה הכוללת $E = E_k + eV(x)$ נשמרת, כלומר נותרת קבועה. האלקטרון מאבד מהירות ככל שהוא מטפס במעלה המדרון עד שכל שמגיע לנקודת החזרה, x_{tp}, בה מהירותו מתאפסת ועמה האנרגיה הקינטית, $E_k = 0$. כעת האנרגיה של האלקטרון היא אנרגיה פוטנציאלית טהורה: $E = eV(x_{tp})$, והוא נעצר, הופך את כיוון מהירותו ומתחיל לחזור על עקבותיו: הוא לא מגיע אל האנודה אלא מוחזר בבושת פנים חזרה אל הקתודה. לעומת זאת, אם לאלקטרון יש אנרגיה E גבוהה מאנרגיית המחסום eV_B, הרי שלאורך כל מסלול תנועתו האנרגיה הקינטית שלו חיובית (אינה מתאפסת) וכך גם מהירותו איננה מתאפסת, כלומר מתמידה בכיוון ימינה. האלקטרון יצליח במקרה זה לעבור את המחסום ולהגיע אל האנודה בשלום. מתברר,

[7] מומלץ להפעיל אפליקציית ג'אווה שמדגימה את האפקט, באתר Phet של אוניברסיטת קולורדו (כנסו ל- https://phet.colorado.edu/ וחפשו photoelectric effect בכימיה).



איור 3.1: תרשים עליון: תיאור מפושט של ההתקן הפוטואלקטרי של פון-לנארד (1902), ובו שתי אלקטרודות, קתודה העשויה מתכת נבחרת ואנודה העומדת מולה, וביניהם רשת בעלת פוטנציאל מתכוונן V_B ביחס לקתודה. פנס אור אולטרסגול מקרין אור בתדר ω ובעצמה P הניתנים לשינוי. כאשר הפנס מאיר את הקתודה היא פולטת אלקטרונים, ואלה מהם שמצליחים לעבור את המחסום V_B מגיעים לאנודה וחוזרים אל הקתודה דרך התיל המוליך, לא לפני שהזרם הנוצר כך נמדד במד הזרם. התרשים הכפול מימין מדגים את פעולת מחסום הפוטנציאל. תרשים למטה מימין: הקו הכחול הוא הפוטנציאל של אלקטרון במערכת כפונקציה של המרחק x מפני השטח של הקתודה. כאשר x שלילי (חיובי) האלקטרון בתוך (מחוץ) למתכת. האלקטרון הכי אנרגטי במתכת קשור אל המתכת ולכן דרושה אנרגיה Φ כדי להוציאו מהמתכת. כאשר אלקטרון "בולע" אור בתדר זוויתי ω, האנרגיה שלו עולה בשיעור $\hbar\omega$. למטה משמאל: תרשימים המתארים את עוצמת הזרם I הנוצר בתיל כפונקציה של פוטנציאל המחסום V_B, התדר הזוויתי ω ועוצמת ההארה P.

שהערך המקסימלי של הפוטנציאל eV_B יכול לשמש למדידת האנרגיה הקינטית של האלקטרון: מתחילים עם ערך נמוך ומגדילים אותו עד שהזרם נעלם. האנרגיה הקינטית שווה לערך eV_B^{stop} בו הזרם נעלם.
תרגיל: מה מהירות האלקטרון כאשר יש לו אנרגיה בשיעור 1eV (השתמש ביחידות אטומיות, בהם מסת אלקטרון היא 1, יחידת האורך היא $1a_0 = 0.529177\text{Å}$ ויחידת הזמן $1\text{atu} \approx 2.5 \times 10^{-17}\text{sec}$, וכן ובעובדה שביחידה אטומית של אנרגיה יש 27.2eV).
ממצאי הניסוי של פון-לנארד (1905):

1. עוצמת הזרם I במערכת פרופורציונית לעוצמת ההארה P

$$I = \alpha P.$$

2. קיימת תדירות סף לתדר האור שמתחתיה לא נרשם כל זרם במכשיר.

3. בתרשים התחתון-שמאלי של איור 3.1 רואים, כשמעלים את המחסום eV_B עוצמת ההארה לא משתנה, אלא אם מגיעים לערכים קרובים מאד לערך V_B^{stop} שבו eV שווה לאנרגיה הקינטית של האלקטרונים.

4. עוצמת ההארה לא משפיעה על ערכו של V_B^{stop}, כלומר על האנרגיה הקינטית של האלקטרונים הנפלטים.

5. תדר האור משפיע על ערכו של V_B^{stop}, כלומר על האנרגיה הקינטית של האלקטרונים הנפלטים.

פון-לנארד נתן הסבר לתופעה המפתיעה שעוצמת האור, שקובעת את שטף האנרגיה של האור, איננה משפיעה כלל על האנרגיה הקינטית של האלקטרונים הנפלטים.
במאמר פורץ דרך ב 1905 אלברט איינשטיין סיפק הסבר מלא לתופעה. הוא מצא שיש להניח שהאנרגיה שהאור נושא מגיעה במנות-אנרגיה קבועות בלתי ניתנות לחלוקה (ב1926 הכימאי לואיס גילברט טען שהאור מורכב חלקיקים ותבע את השם "פוטון", שהחליף את מושג מנת-האנרגיה של איינשטיין), שגודלן נקבע על ידי התדר של האור:

$$E_{photon} = \hbar\omega, \tag{3.1}$$

באשר $\hbar$ הנו קבוע אוניברסלי ("קבוע פלאנק"). קביעה זו לא התיישבה עם תורת האור הקלאסית, שניסח ג'יימס קלארק מקסוול (1864). כאשר אלקטרון במתכת בולע פוטון, האנרגיה שלו עולה ב- E_{photon} ואם אנרגיה זו מספיקה ליינון, הרי שהאלקטרון יעזוב את הקתודה ויחל לנוע לעבר האנודה.
בהנחה שאנרגיית ההתנתקות מהמתכת של האלקטרון היא Φ (אותה כינה איינשטיין בשם "פונקציית עבודה"), האנרגיה הקינטית של האלקטרון בעזיבת הקתודה היא: $\frac{1}{2}m_e v^2 = E_{photon} - \Phi$. מהקשר בין אנרגיית הפוטון ותדר האור מתקבלת נוסחת איינשטיין לאנרגיה הקינטית של האלקטרון:

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = \hbar\omega - \Phi.$$

האלקטרון יוכל לעבור את מתח העצירה רק אם האנרגיה הקינטית שלו מתגברת על גובה המחסום: $\frac{1}{2}m_e v^2 > eV_B$. מכאן נובע, שהתנאי לקיום זרם בהתקן הוא: $\hbar\omega - \Phi > eV_B$. ולכן, אנרגיית הסף של המחסום, זו שמעליה אין זרם בהתקן היא:

$$\hbar\omega - \Phi = eV_B^{stop}.$$

מכאן, שערך-הסף V_B^{stop} של פוטנציאל המחסום הוא פונקציה לינארית של ω עם שיפוע $\hbar$ וקבוע $-\Phi$ הנקבע על ידי סוג המתכת בקתודה.

איור 3.2: אלברט איינשטיין (1879-1955). מגדולי הפיזיקאים, הסביר את האפקט הפוטואלקטרי באמצעות המושג הדו-מהותי של גל-חלקיק, שהיווה יסוד לתורת הקוונטים. לאיינשטיין תגליות רבות, ביניהן: חוקי הקרינה התרמית של האור (הובילו לפיתוח הלייזר), קשר איינשטיין בין מקדמי המוביליות והדיפוזיה ובין הטמפרטורה, תורת היחסות הפרטית, תורת היחסות הכללית. איינשטיין פיתח מודלים קוסמולוגיים להתפתחות היקום, ניבא (יחד עם בוריס יעקובלביץ'-פודולסקי ונתן רוזן) את תופעת השזירה (entanglement) במכניקה קוונטית.

עוצמת האור P קובעת את שטף הפוטונים (מספרם ליחידת זמן ושטח) ולכן עוצמת הזרם פרופורציונית אליה. אבל בתנאים רגילים היא איננה קובעת את אנרגיית הפוטון או את אנרגיית האלקטרונים הנפלטים מהמתכת, כי הסיכוי שאלקטרון יבלע יותר מפוטון אחד זניח.

האפקט הפוטואלקטרי הנו בבסיס טכנולוגיית התאים הסולריים, והוא בעל חשיבות טכנולוגית רבה בשדה "קציר האור" (light harvesting). לא נופתע אם בעתיד מרבית האנרגיה שבשימוש האדם תופק בהתבסס על האפקט הפוטואלקטרי. יש לו גם חשיבות מדעית בסיסית רבה, שכן האפקט משקף בצורה הברורה ביותר שהאור הנו דו-מהותי שכן הנו גל וחלקיק בעת ובעונה אחת.

בנוסף לנוסחת איינשטיין לאנרגיה של פוטון $E_{photon} = \hbar\omega$, הפיזיקאי הדני נילס בוהר השתמש בתורת היחסות של איינשטיין שקובעת שעבור חלקיק חופשי הקשר בין התנע $p = mv$, האנרגיה E, המסה m ומהירות האור c הוא הוא[8]: $E^2 - p^2c^2 = m_0^2c^4$, ומכיוון שעבור פוטונים מסת המנוחה היא אפס ($m_0 = 0$) הרי $E = pc$, ומכאן נובע הקשר: $p = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k$, באשר השתמשנו ביחס הדיספרסיה של אור $c = \frac{\omega}{k}$. יוצא, שלפוטון יש תנע קווי הנקבע על ידי ווקטור מספר-הגל בשיעור $\boldsymbol{p}_{photon} = \hbar\boldsymbol{k}$. ניבוי זה הוכח ניסיונית על ידי הפיזיקאי האמריקאי ארתור קומפטון (1923) בניסוי מפורסם שבו פיזר קרני-x וראה פיזורים אי-אלסטיים ששימרו אנרגיה ותנע של המערכת תחת הקשרים הללו.

הפיזיקאי הצרפתי לואיס דה-ברוי הרחיב את הקשר של בוהר וקומפטון לחלקיקים חומריים כמו האלקטרון, והוא קבע שחלקיק חומרי בעל תנע $\boldsymbol{p}$ הנו גל-חומר בעל מספר גל הנתון על ידי:

$$\boldsymbol{k}_{particle} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar} \tag{3.2}$$

אישור ניסיוני ניתן בניסויי התאבכות אלקטרונים בסוף בניסוי המפורסם של דייביסון וגרמר (1923-7). בתחילת שנות האלפיים אנטון זאלינג'ר מוינה הדגים התאבכות בין מולקולות של C_{60}.

ERWIN WITH HIS PSI CAN DO
Calculations quite a few.
But one thing has not been seen
Just what does psi really mean.

Felix Bloch's translation of a poem by Walter Hückel.

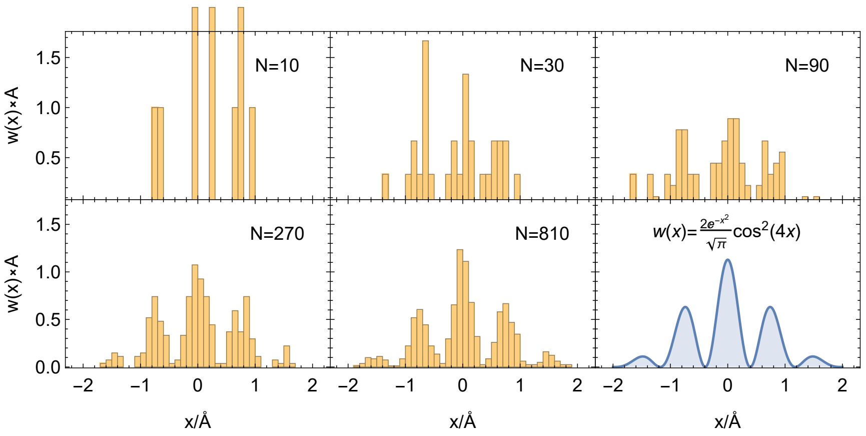
3.2 מושג פונקציית-הגל

בפרקים הקודמים למדנו כי הפיזיקה הקלסית אינה נותנת הסבר לתופעות ניסיוניות רבות. במקומם מצאו שהגלים הם חלקיקים עם תכונות גליות והחלקיקים הם גלים עם תכונות חלקיקיות. כלומר יש לכל הישויות בטבע אופי *דו-מהותי* של גל וחלקיק. אבל מה היא המכניקה של גלים-חלקיקיים כאלו? כלומר, כיצד הם נעים? ברור, שהמכניקה של ניוטון לא מתאימה כי היא רואה חלקיקים כחלקיקיים בלבד. אין בה מקום למספר גל k או תדר ω.

אם כך, עלינו לבנות מכניקה חדשה המאפשרת את הדו-מהות גל-חלקיק. המטרה היא לבנות מסגרת להבנת יציבות האטומים, מדוע וכיצד נוצר הקשר הכימי וכד'. המסגרת חייבת להיות כמותית, כלומר התאוריה שנבנה תוכל להסביר את התופעות הנמדדות באופן כמותי ברמת דיוק גבוהה.

במכניקה קלסית המושג "מצב החלקיק בזמן t" פירושו שקובעים את מיקומו $x(t)$ ומהירותו $v(t)$ באותו הרגע. בזמן $t = 0$, הגלאי x_j מנצנץ ומד מהירות הצמוד לו קובע את המהירות $v(0)$. כעבור זמן מה החלקיק נע למקום אחר כך שגלאי אחר x_k מנצנץ ומד המהירות מורה על $v(t)$. זוהי התמונה של

[8] למי שמכיר את הקשרים היחסותיים, $E = mc^2$ ו $m = m_0/\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}$, באשר m_0 מסת המנוחה של החלקיק. ואז $m^2c^4\left(1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right) = m_0^2c^4$



איור 3.3: חמש לוחיות ובכל אחת היסטוגרמות של צפיפות הסתברות ב N ניסויים זהים, עם 40 גלאים הפרוסים בתחום ציר x שבמקטע $[-2\text{Å}, 2\text{Å}]$, רוחב כל גלאי הוא $\Delta x = 0.1\text{Å}$. בכל ניסוי מכינים את החלקיק בפונקציית-הגל ומיד אחר-כך מודדים את מיקומו. לאחר N ניסויים, יש בידינו את רשימה של מספר הנצנוצים n_j של כל גלאי j. בכל לוחית אנו מציגים את הנתונים באמצעות עמודה שרוחבה כרוחב הגלאי Δx ושטחה שווה ל- n_j/N. גובה העמודה הינו: $w_j = \frac{n_j}{N\Delta x}$. בלוחית הימנית התחתונה אנו משרטטים את צפיפות הסתברות שנובעת מצפיפות הסיכויים של החלקיק, $w(x)$.

המכניקה הקלסית. היא הגיונית ומוכרת: אם אנו יודעים את מצב החלקיק בזמן אחד, ואת הכוחות הפועלים על החלקיק בכל מקום, נוכל לקבוע בוודאות את מצבו בכל זמן אחר (בהתאם לחוקי ניוטון).

3.2.1 מדידות מקום של חלקיק: צפיפות ההסתברות

במכניקה החדשה, המכונה מכניקה קוונטית, התמונה שונה לגמרי. אנו חושבים על מצב החלקיק כעל גל המכונה "פונקציית גל" $\psi(x)$, שהוא בסיס לתאור תופעות הסתברותיות עם אי-וודאות לגבי החלקיק. פונקציית הגל מאפשרת לנו לבנות פונקציות צפיפות הסתברות לכל מיני גדלים פיזיקליים. למשל, אם אנו מעוניינים לדעת פרטים על מקום הימצאותו של החלקיק הרי שהפונקציה $w(x) = |\psi(x)|^2$ היא פונקציית צפיפות ההסתברות שתספק לנו תשובות. היא מאפשרת חישוב של הסיכוי $P([a,b])$ שהחלקיק מצוי בנקודה xשהיא $a \le x \le b$, כלומר במקטע $[a,b]$ של ציר x. סיכוי זה נתון באינטגרל של $p(x)$ על פני הקטע:

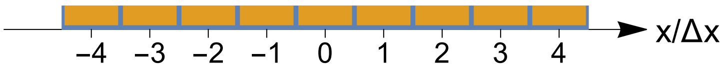
$$P = \int_a^b w(x)\,dx. \tag{3.3}$$

היחידות של $w(x)$ הם יחידות הופכיות לאורך L^{-1}, והיחידות של פונקציית-הגל $\psi(x)$ הם יחידות של $L^{-1/2}$. מכאן נובע, שפונקציית צפיפות ההסתברות חייבת להיות "מנורמלת", היינו

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2\,dx = 1. \tag{3.4}$$

חשוב להפנים שבמכניקה אנחנו תמיד בעלי ידע "מוגבל". אפילו שאנו יודעים את $w(x)$ עדיין אין באפשרותנו, על פי חוקי המכניקה הקוונטית, לדעת מראש בוודאות מה תהיה תוצאת המדידה של מקום החלקיק.

הבה נעמיק במושג מדידת מקום החלקיק. נחשוב על חלקיק חד-ממדי כלומר כזה המאולץ להימצא תמיד על ציר x אבל חופשי לנוע בו במקטע מסוים [9] נפזר במקטע זה, על הציר גלאים קטנים, כל אחד ברוחב Δx, בזה אחר זה, הגלאי הראשון ממורכז סביב נקודה x_0 והשני סביב $x_1 = x_0 + \Delta x$ וכו', עם הגלאי ה j $(j = 1, 2, \dots)$ ממורכז בנקודה $x_j = x_0 + j\Delta x$:



.

הגלאי ה j ינצנץ אם החלקיק יתגלה בנקודה x בתוך המקטע $\left[x_j - \frac{\Delta x}{2}, x_j + \frac{\Delta x}{2}\right]$ והסיכוי לכך נקבע על ידי $w(x)$. אבל חשוב להבין, שאי-אפשר "לראות" את $w(x)$ בניסוי יחיד. אז איך אפשר לדעת שהוא קיים? התשובה היא: על ידי כך שנחזור הרבה פעמים על אותו ניסוי. נדמיין שאנו חוזרים על הניסוי N פעמים כמתואר באיור 3.3. נספור כמה פעמים נצנץ הגלאי ה j שרוחבו Δx ומרכזו בנקודה x_j. אם הוא נצנץ n_j פעמים נציין זאת באמצעות עמודה מעל הגלאי ה j שרוחבה Δx ושטחה שווה ל $\frac{n_j}{N}$. גובה העמודה w_j יקיים:

$$w_j \Delta x = \frac{n_j}{N} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} \int_{x_j - \Delta x/2}^{x_j + \Delta x/2} w(x)\, dx \tag{3.5}$$

כאשר הגבול עבור $N \to \infty$ מתקיים הודות למשוואה 3.3.

אנו מדגימים את הטענה הזו באיור 3.3, בה אנו מציירים את w_j לכל גלאי מ-40 הגלאים המפוזרים במקטע $\left[-2\text{Å}, 2\text{Å}\right]$, כאשר הרוחב של כל גלאי הוא $\Delta x = 0.1$ Å. באיור מוצגים חמש לוחיות ובהן מציירים את w_j לכל גלאי כאשר מבצעים $N = 10$, $N = 30$, $N = 90$, $N = 270$ ו- $N = 810$ פעמים. שימו לב שהשטח של כלל המלבנים בכל לוחית הוא 1. הלוחית השישית, הימנית למטה, באיור מציגה את פונקציית צפיפות הסיכויים. רואים, שעבור $N = 10$ לא נוכל להסיק הרבה, ואפילו אם נחזור על הניסוי $N = 30$ פעמים (התרשים האמצעי-עליון באיור) לא נוכל עדיין להסיק מסקנות חותכות, אם כי אז כבר מתרשמים כי מופיעה תבנית כלשהי, ולא כל הגלאים ינצנצו באותה מידה. ככל שנגדיל את N כך יתחוור שהמדידות לא אקראיות ותבנית מסוימת הולכת ומתגבשת, ולמעשה הולכת ומתכנסת לתבנית של הפונקציה $w(x)$ הנתונה בלוחית הימנית-תחתונה, בהתאם למשוואה 3.5..

אנו יכולים לחשב את המיקום הממוצע של החלקיק כך:

$$\bar{x}_N = \frac{1}{N}\sum_j x_j n_j = \sum_j x_j w_j \Delta x.$$

כאשר $N \to \infty$ המיקום הממוצע, מתכנס לגבול המכונה "ערך-תצפית של המקום":

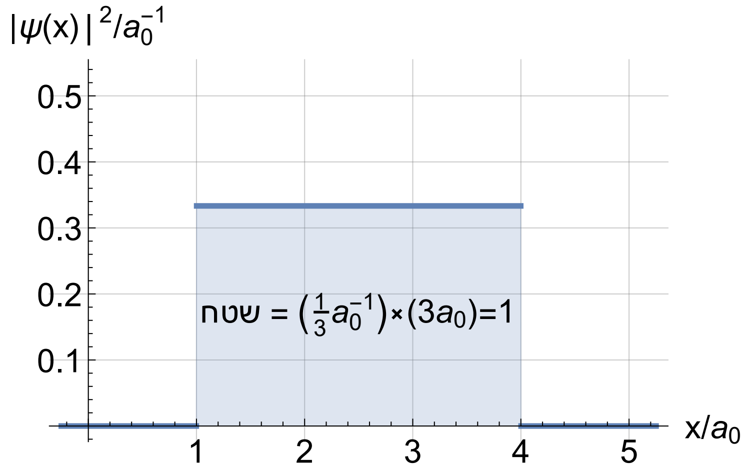
$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x w(x)\, dx. \tag{3.6}$$

ערך-התצפית של המקום נותן מושג היכן על ציר x מתמקמת התפלגות הסיכויים של החלקיק $w(x)$.

מקובל גם להגדיר "אי-ודאות" Δx של מקום החלקיק כסטיית התקן של המדידות:

$$\Delta x_N^2 = \frac{1}{N}\sum_j \left(x_j - \bar{x}_N\right)^2 n_j = \sum_j \left(x_j - \bar{x}_N\right)^2 w_j \Delta x.$$

[9] בפועל, החלקיקים בעולמנו הם תלת-מימדיים, יכולים להמצא בכל x, y, ו- z. בהמשך הקורס נעסוק במקרה הכללי יותר הזה. אולם כאן נסתפק בטיפול בחלקיק המאולץ לחיות על ציר x.



איור 3.4: צפיפות ההסתברות $|\psi(x)|^2$ (ביחידות a_0^{-1}) כפונקציה של x (ביחידות a_0) עבור הפונקציה במשוואה 3.8, עם N הנתון במשוואה.

וכאשר $N \to \infty$ ריבוע אי-הודאות מתכנס לגבול המכונה "ריבוע אי-הודאות של המקום":

$$\Delta x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \, w(x) \, dx. \tag{3.7}$$

אי-הודאות של המקום Δx נותנת מושג מהו רוחב האזור בו פרוסה התפלגות הסיכויים של החלקיק $w(x)$.

דוגמה 4: חלקיק נתון במצב המתואר על ידי פונקציית-הגל:

$$\psi(x) = \begin{cases} x < 1a_0 & 0 \\ 1a_0 \le x < 4a_0 & Ne^{ikx} \\ 4a_0 \le x & 0 \end{cases} \tag{3.8}$$

באשר a_0 היא יחידת אורך אטומית[10] ו- k הנו מספר גל כלשהו. מהו הערך של N? מהו ערך-התצפית של המקום? מהי אי-הודאות? מה הסיכוי למצוא את החלקיק במקטע $[0, 2a_0]$? אנו מראים את צפיפות הסיכויים באיור 3.4. תנאי הנירמל (משוואה (3.4)) מאפשר קביעת N:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 \, dx = N^2 \int_{1a_0}^{4a_0} dx = 3a_0 N^2$$
$$\Longrightarrow N = \frac{1}{\sqrt{3a_0}}$$

הסיכוי למצוא את החלקיק במקטע $[0, 2a_0]$ הוא:

$$P([0, 2a_0]) = \int_0^{2a_0} |\psi(x)|^2 \, dx = N^2 \int_{1a_0}^{2a_0} dx = \frac{1}{3a_0} \times 1a_0 = \frac{1}{3}$$

[10] a_0 הנה יחידת אורך המכונה בוהר ושווה ל- 0.529177Å

ערך-התצפית של המקום הוא:

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}x\left|\psi\left(x\right)\right|^{2}dx=\frac{1}{3a_{0}}\int_{1a_{0}}^{4a_{0}}xdx=\left(\frac{x^{2}}{6a_{0}}\right)_{1a_{0}}^{4a_{a}}=2.5a_{0}$$

אי-הודאות:

$$\Delta x^{2}=\frac{1}{3a_{0}}\int_{1a_{0}}^{4a_{0}}\left(x-2.5a_{0}\right)^{2}dx=\left(\frac{\left(x-2.5a_{0}\right)^{3}}{9a_{0}}\right)_{1a_{0}}^{4a_{a}}=\frac{3}{4}a_{0}^{2}$$

לכן:

$$\Delta x=\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}\approx0.87a_{0}.$$

תרגיל 1: נתונה פונקציית-הגל $\psi\left(x\right)=Ne^{-\frac{|x|}{x_{0}}}$, באשר x_0 פרמטר בעל יחידות של אורך. מצא את ערכו של N כך שהפונקציה מנורמלת. מבצעים מדידה של מקום החלקיק. מה הסיכוי שהוא יימצא במרחק מהראשית הגדול מ $2x_0$? מהוא ערך-התצפית של המקום ומה אי-הודאות?

3.3 מעט על האלגברה של פונקציות-גל

3.3.1 מכפלה פנימית

נזכר במושג של מרחב וקטורי באלגברה, שהוא קבוצה של אברים הנקראים וקטורים $A,B,C,\ldots$ שניתן לחבר כל שניים למשל, $A+B$ ולקבל וקטור. או להכפיל וקטור A במספר מרוכב α ולקבל וקטור αA. דוגמה למרחב וקטור דו מימדי הוא מרחב כל זוגות המספרים המרוכבים. למשל אם $A=(1,i)$ וגם $B=(z_1',z_2')$ אז $A+B=(z_1+z_{1'},z_2+z_{2'})$. למשל

נסתכל על שתי פונקציות-גל $\phi_1\left(x\right)$ ו- $\phi_2\left(x\right)$. אנו נגדיר מכפלה פנימית ביניהן, כפעולה ע באמצעות סופרפוזיציה, אנו יכולים להרכיב משתי פונקציות אלה פונקציות אחרות, לדוגמה

$$\psi\left(x\right)=a_{1}\phi_{1}\left(x\right)+a_{2}\phi_{2}\left(x\right). \tag{3.9}$$

כך רואים שלכל שני קבועים a_1 ו- a_2 אפשר לקבל פונקציה חדשה $\psi\left(x\right)$.

אוסף כל הפונקציות שהם סופרפוזיציה של ϕ_1 ו- ϕ_2 מכונה "המרחב הנפרש על ידי ϕ_1 ו- ϕ_2". ושתי הפונקציות הללו, המהוות אבני-בניין, מכונות "פונקציות הבסיס" של המרחב.

אם נחבר את $\psi\left(x\right)$ עם פונקציה נוספת שגם היא במרחב, $\varphi\left(x\right)=b_1\phi_1\left(x\right)+b_2\phi_2\left(x\right)$, נקבל פונקציה חדשה:

$$\psi\left(x\right)+\varphi\left(x\right)=\left(a_{1}+b_{1}\right)\phi_{1}\left(x\right)+\left(b_{2}+a_{2}\right)\phi_{2}\left(x\right)$$

שגם היא במרחב. כלומר גם היא קומבינציה לינארית של ϕ_1ו- ϕ_2.

נשאלת השאלה, אם נתונה לכם $\psi\left(x\right)$ ואתם יודעים שהיא במרחב הנפרש על ידי ϕ_1 ו- ϕ_2, האם אתם יכולים לשחזר את a_1 ו- a_2?

כדי לענות על השאלה הזו, אנחנו צריכים כלי ניתוח, סכין מנתחים חד וחלק. המכשיר הנדרש לנו מכונה "מקדם ההיטל של $\psi(x)$ על $\varphi(x)$":

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)^* \psi(x)\, dx \tag{3.10}$$

שימו לב, שמקדם ההיטל של $\psi(x)$ על $\varphi(x)$ הוא הצמוד המרוכב של מקדם ההיטל של $\varphi(x)$ על $\psi(x)$: $\langle\varphi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\varphi\rangle$. כמו-כן, מקדם ההיטל הוא ביטוי לינארי:

$$\langle\psi|a\phi + b\varphi\rangle = a\langle\psi|\phi\rangle + b\langle\psi|\varphi\rangle\,. \tag{3.11}$$

(הוכיחו קשר זה מההגדרה ומהתכונות של לינאריות של אינטגרל).
בנוסף, מקדם ההטלה מקיים את אי-השוויון החשוב, של קושי ושווארץ[11]:

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \le \langle\psi|\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle \tag{3.12}$$

כיצד נשתמש בסכין המנתחים הזו כדי למצוא את המקדמים a_1 ו- a_2 בפירוק של משוואה (3.9)? הבה נמצא ביטוי למקדם ההיטל של ψ על ϕ_1, כלומר נפשט את הביטוי $\langle\phi_1|\psi\rangle = \langle\phi_1|a_1\phi_1 + a_2\phi_2\rangle$. נשתמש במשוואה (3.11), ממנה נקבל:

$$\langle\phi_1|\psi\rangle = a_1\langle\phi_1|\phi_1\rangle + a_2\langle\phi_1|\phi_2\rangle\,.$$

מכיוון ש- ϕ_1 מנורמלת $\langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1$ ונקבל:

$$\langle\phi_1|\psi\rangle = a_1 + a_2\langle\phi_1|\phi_2\rangle\,. \tag{3.13}$$

מעניין לראות שמקדם ההיטל כמעט וחילץ לנו את a_1. אבל, למרבית הצער מופיע בביטוי שקיבלנו גם חלק שקשור ל- a_2, כשהוא מוכפל במקדם ההיטל של ϕ_2 על ϕ_1. סכין המנתחים שלנו עדיין לא מספיק חד!

אז, כדי לחדד אותו, הבה נניח משהו נוסף על פונקציות הבסיס $\phi_1(x)$ ו- $\phi_2(x)$. כי אילו היינו בוחרים את הבסיס שלנו כך שמקדם ההיטל שלהם זו על זו הוא אפס, כלומר, $\langle\phi_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0$, הרי שבמקרה זה, סכין המנתחים שלנו היה מדהים! המקרה הזה כה חשוב, שאנו נותנים שם מפוצץ לעובדה שמקדם ההיטל של זוג פונקציות זו על זו הנו אפס: הן מכונות "אורתוגונליות" זו לזו. אצלנו פונקציות-הגל הללו גם מנורמלות, ואז אומרים שהן "אורתונורמליות", ומסכמים זאת בקיצור באמצעות המשוואה:

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}, \tag{3.14}$$

באשר הסימון δ_{nm} הנו סימון קיצור לכך שההיטל היא אפס אם $n \neq m$ (ואז $\delta_{nm} = 0$) ומקדם ההיטל של פונקציה מנורמלת $\phi_m(x)$ *על עצמה* שווה 1 כלומר $\delta_{mm} = 1$ אם $n = m$.
ובכן, כפי שרואים ממשוואה (3.13), כששתי פונקציות הבסיס אורתוגונליות, סכין המנתחים שלנו חד ומהיר: מקדם ההיטל של ψ על כל אחת מפונקציות הבסיס מחלצת את מקדם הסופרפוזיציה המתאים:

$$\langle\phi_m|\psi\rangle = a_m, \tag{3.15}$$

---

[11] הוכחה לאי-שוויון קושי-שווארץ: נרשום את $|\psi\rangle$ כסכום של שתי פונקציות גל אורתוגונליות: $|\psi\rangle = \frac{|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}$, כאשר, $|\phi_1\rangle = |\phi\rangle\langle\phi|\psi\rangle$ ו- $|\phi_2\rangle = |\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle - |\phi_1\rangle$ (בדקו שאמנם $\langle\phi_1|\phi_2\rangle = 0$, בכך שתראו ש $\langle\phi|\phi_2\rangle = 0$). מכאן $\frac{|\langle\phi|\psi\rangle|^2}{\langle\phi|\phi\rangle} = \frac{\langle\phi_1|\phi_1\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle^2} \ge \frac{\langle\phi_1|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\phi_2\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle^2} = \langle\psi|\psi\rangle$. ובכפל ב- $\langle\phi|\phi\rangle$ מקבלים את משוואה (3.12).

ה"פלא" הזה, שמאפשר בקלות להפוך את השאלה איך מפיקים את המתכון מהעוגה, במקום איך מפיקים את העוגה מהמתכון, היא אחת התוצאות החשובות ביותר של האלגברה. והיא גם מהווה אבן פינה בדרך שבה אנו חושבים ומבינים מכניקה קוונטית, כפי שנראה בהמשך.

הבה נחשב את הנרמול של פונקציית הגל $\psi\left(x\right)$:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle\psi|\psi\rangle \\ &= \langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2 | a_1\phi_1 + a_2\phi_2\rangle \\ &= \left|a_1\right|^2 \langle\phi_1|\phi_1\rangle + a_1^* a_2 \langle\phi_1|\phi_2\rangle + a_2^* a_1 \langle\phi_2|\phi_1\rangle + \left|a_2\right|^2 \langle\phi_2|\phi_2\rangle \end{aligned}$$

ואם ניקח בחשבון את האורתונורמליות (משוואה 3.14) נקבל:

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \left|a_1\right|^2 + \left|a_2\right|^2 .$$

מנוסחה זו רואים ש- $\left|a_m\right|^2 = \left|\langle\phi_m|\psi\rangle\right|^2$ היא התרומה של ϕ_m לנורמת ההסתברות, ולכן היא יכולה להיחשב כהסתברות שפונקציית הגל ψ תתנהג כ- ϕ_m. זהו כלל גדול במכניקה קוונטית: מקדם ההטלה $\langle\phi_m|\psi\rangle$ הוא אמפליטודת צפיפות הסיכויים לכך שפונקציית הגל ψ תתנהג כ- ϕ_m ו-

$$w_m = \left|\langle\phi_m|\psi\rangle\right|^2 \tag{3.16}$$

היא צפיפות הסיכויים לכך.

כל מה שאמרנו על שתי פונקציות, נכון בדיוק באותה צורה אם היו ברשותנו אוסף, גדול ככל הניתן של פונקציות בסיס, אפילו אינסוף, $\phi_1\left(x\right)$, $\phi_2\left(x\right)$,$\phi_3\left(x\right)$,... וכו'. הבסיס מכונה אורתונורמלי משוואה (3.14) מתקיימת עבור כל זוג פונקציות שבו. במקרה זה, ניתן לחשוף את המקדם ה- n-י של כל פונקציית-גל במרחב הנפרש על ידי הבסיס באמצעות משוואה (3.15).

3.3.2 כיצד ננבא את תוצאות המדידה של התנע?

בהינתן פונקציית גל $\psi\left(x\right)$ אנו יודעים כיצד לנבא בעזרתה שאלות הקשורות למקום החלקיק שכן $w\left(x\right) = \left|\psi\left(x\right)\right|^2$ הוא פונקציית צפיפות הסיכויים למציאת החלקיק בנקודה x. אך כיצד נסיק מפונקציית הגל הזו מידע לגבי התנע? ניזכר בפרק 2 בו הצגנו את הגלים המונוכרומטים

$$\phi_k\left(\boldsymbol{x}\right) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \tag{3.17}$$

למרות שהם פונקציות-גל שלא ניתן לנרמל אותן הם מתנהגים בדומה לבסיס אורתונורמלי במובן הבא:

$$\langle\phi_k|\phi_{k'}\rangle = \delta\left(k - k'\right)$$

כאשר, $\delta\left(q\right)$ נקראת פונקציית-דלתא של דירק: והיא שווה לאפס כל עוד $q \neq 0$ אבל גם מקיימת:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(q\right) dq = 1.$$

הבה ניתן משמעות פיזיקלית לגל מונוכרומטי. זהו גל בעל מספר-גל k אחד ויחיד, ולפי נוסחת דה-ברוי (משוואה 3.2) הגל הזה מייצג מצב בו התנע של החלקיק מוגדר בדיוק. אנו נאמר עם כך ש $\phi_k\left(x\right)$ הם פונקציות גל של חלקיק בעל תנע $p = \hbar k$. מכאן נובע, בהסתמך על משוואות (3.15) ו- (3.16), שהסיכוי שפונקציית הגל $\psi\left(x\right)$ תהיה במצב $\phi_k\left(x\right)$, כלומר במצב התנע $p = \hbar k$ היא $\tilde{w}\left(k\right) = \left|\langle\phi_k|\psi\rangle\right|^2$.

אבל $\langle\phi_k|\psi\rangle$ בדיוק שווה ל צקדם פורייה $\tilde{\psi}(k)$ ממשוואה (2.10). יוצא, ש $\tilde{\psi}(k)$ היא פונקציית הגל למספר-הגל ו- $\tilde{w}(k)=\left|\tilde{\psi}(k)\right|^2$ צפיפות ההסתברות לקבלת התנע $p=\hbar k$.

דוגמה 5: נחזור לחבילת-הגלים גאוסיאנית שהוגדרה בסעיף 2.3, שנתונה על ידי משוואה 2.6, ולה פונקציית צפיפות הסתברות של המקום הנתונה על ידי:

$$w(x)=|\psi(x)|^2=\frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma}e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}}.$$

המקדם $\frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma}}$ הנו מקדם הנרמול, המבטיח שמשוואה (3.4) מתקיימת.

בסעיף 2.3, תיאנו את שלושת הפרמטרים של חבילת הגלים הגאוסית, אולם כעת מקשר אותם עם תכונות החלקיק:

- x_0 שווה לערך-התצפית של המקום (משוואה 3.6),
- σ קובעת את אי-הודאות של מקום החלקיק (משוואה 3.7):

$$\Delta x=\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma. \tag{3.18}$$

מקדמי הסופרפוזיציה נתונים כמקדמי הטלה ממשוואה (2.10), במקרה של חבילת גלים גאוסיאנית האינטגרלים הללו נותנים

$$\tilde{\psi}(k)=\sqrt{\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}}}e^{-i(k-k_0)x_0}e^{-\frac{\sigma^2(k-k_0)^2}{2}}$$

וזו פונקציית הגל שקובעת את ההסתברויות למסר הגל או לתנע. צפיפות הסיכויים לקבל במדידת תנע את הערך $p=\hbar k$ הנו

$$\tilde{w}(k)=\left|\tilde{\psi}(k)\right|^2=\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}}e^{-\sigma^2(k-k_0)^2}$$

(קל לוודא ש: $\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{w}(k)\,dk=1$). רואים ש $\tilde{w}(k)$ עצמו הנו פונקציה גאוסיאנית ממוקם סביב k_0. מכאן מבינים כי הפרמטר k_0 בחבילת הגלים אמנם לא משפיע כלל על התפלגות הסיכויים של המקום אבל הוא כן משפיע על ערך-התצפית של התנע, ולמעשה בחבלות גאוסיאניות זה בדיוק כך.

שימו לב לאי-הוודאות ב k, $\Delta k^2=\int(k-k_0)^2\,\tilde{w}(k)\,dk$. בביצוע האינטגרל ולקיחת שורש מקבלים לבסוף $\Delta k=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sigma}$, ואי-הודאות בתנע היא אם כן:

$$\Delta p=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{\sigma}.$$

הדבר המעניין הוא שהכפלת אי-הוודאות במקום (משוואה 3.18) באי-הוודאות בתנע נותנת קבוע שאינו תלוי בפרמטרים של חבילת הגלים:

$$\Delta x\Delta p=\frac{\hbar}{2}.$$

הפיזיקאי וורנר הייזנברג הראה שאם חבילת-הגלים איננה גאוסיאנית התנאי לעיל איננו תמיד מתקיים כשוויון אבל תמיד מתקיים כאי-השוויון הבא:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{3.19}$$

מכפלת אי-הוודאות במקום ובתנע $\Delta x \Delta p$ שווה או גדולה מקבוע של הטבע! זה אומר, שאם נקטין את אי-הוודאות במקום Δx על ידי הקטנת σ, אז "נשלם" בהגדלה של אי-וודאות בתנע של החלקיק. וההפך: ננסה לדעת יותר על התנע - נדע פחות על המקום!

עיקרון זה של "שימור" אי-הוודאות נקרא עיקרון אי-הוודאות של הייזנברג.

3.4 יחס הנפיצה של גלי חומר

החלקיק החופשי במכניקה הוא המערכת הפשוטה ביותר. למרות פשטותו, במשך כ- 2000 השנים שעברו בין תקופת החיים של אריסטו לתקופת ניוטון, בני אדם לא הבינו את המכניקה שלו. אריסטו טען כי כל גוף בתנועה נעצר לבסוף. ואילו ניוטון פרסם את החוק הראשון שלו בקביעה המהדהדת שגוף חופשי שומר על מהירותו לעד. אנחנו ניקח את הפיזיקה הקלסית של החלקיק החופשי וננסה לבנות גל שמכבד אותה, עד כמה שניתן. למעשה, מה שהחוק של ניוטון אומר זה שהתנע הקווי p והאנרגיה הקינטית, שעד כדי קבוע, היא גם כלל האנרגיה של החלקיק (כי האנרגיה הפוטנציאלית קבועה) נשמרים עבור חלקיק חופשי. הקשר ביניהם הוא אם כן:

$$\frac{p^2}{2\mu} = E \tag{3.20}$$

כאשר μ היא מסת החלקיק. כיצד נכניס את הקשר הזה לגלים שאמורים לתאר חלקיק חופשי? בראש בראשונה יש להבין שאת החלקיק החופשי נתאר באמצעות חבילות גלים חופשיים. לפי הדיון בפרק 2.3 גלים אלה הם קומבינציה לינארית של גלים מונוכרומטיים. בין המאפיינים של גל מונוכרומטי מתפתח בזמן בהתאם ליחס נפיצה של הגל. כיצד אם כן נקבע את יחס הנפיצה של הגל המונוכרומטי המייצג חלקיק חופשי? התשובה לזה תינתן משילוב של שלוש משוואות:

1. משוואה (3.20)ממכניקה קלסית,
2. משוואה (3.1) של איינשטיין, עבור פוטונים שבעקבות חוק דה-ברוי, נניח שהיא תקפה גם לחלקיקי חופשיים ומקשרת את האנרגיה של החלקיק עם התדר של הגל שלו

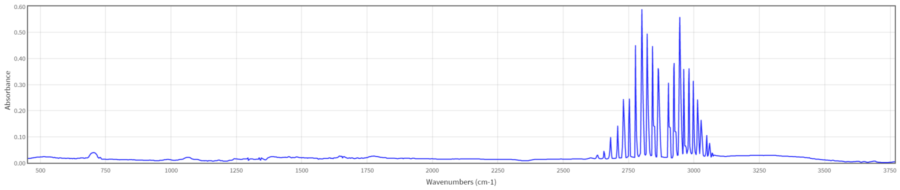
$$E = \hbar\omega$$

3. ולבסוף משוואה (3.2) של דה-ברוי המקשרת את התנע של החלקיק עם מספר הגל שלו

$$p = \hbar k.$$

נשלב את שלושת המשוואות בשרשרת השוויונות:

$$\hbar\omega = E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{(\hbar k)^2}{2\mu}.$$



איור 4.1: ספקטרום הבליעה של חומצת מימן כלורי (HCl) בתחום האינפרה אדום. הציר האופקי הנו ציר מספר הגל של האור המועבר דרך אדי החומצה, ואילו הציר האנכי מציין את מידת הבליעה באותו מספר גל. מכיוון שבאור יחס הנפיצה הוא $\omega = ck$, הרי שהאנרגיה של הפוטון היא $E = \hbar\omega = \hbar ck$, ולכן, הציר האופקי מתכונתי לאנרגיית הפוטון והציר האנכי מציין את נטיית מולקולת ה- HCl לבלוע את הפוטון.המרווח האנרגטי ביו שני קווי בליעה עוקבים הנו $20\, cm^{-1}$.

שממנה נסיק את שיחס הנפיצה של חלקיק חופשי.

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

כיצד נדע שיש לנו יחס נכון? נוכל לבדוק זאת אם נראה שיחס הנפיצה של משוואה זו מנבא מכונה את הקשר בין מהירות לתנע.

ואמנם, מהירות התקדמות הגל החופשי כאשר הוא בעל תנע מוגדר היטב $p = \hbar k_0$, נתונה על ידי מהירות החבורה

$$v = \omega' \left(k_0\right) = \frac{\hbar k_0}{\mu}.$$

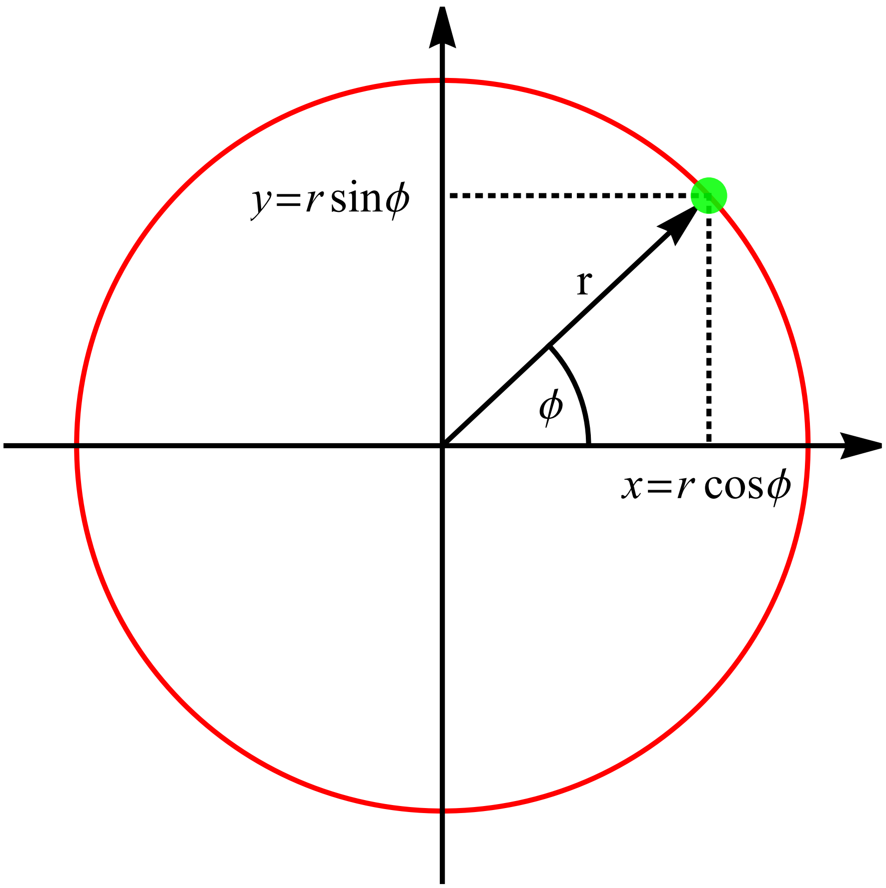
מכיוון ש $p = \hbar k_0$, הרי שמקבלים כי $p = \mu v$, שהוא הקשר הנכון במכניקה קלסית.

4 רמות בדידות: ספקטרום הבליעה של חומצת מימן כלורי (HCl)

בתחילת המאה העשרים עמדה בפני הפיזיקאים והכימאים חידת הקווים הבדידים בספקטרום הבליעה של אטומים ומולקולות. מדוע מולקולות בולעות אור בתדירויות או אורכי גל מסוימים, ולא ברצף תדירויות כפי שמנבאת הפיזיקה הקלסית. לפי המודלים של פלאנק ואיינשטיין, האור מורכב פוטונים וכל פוטון היו בעל אנרגיה הנקבעת לפי תדירותו. אם נצפית בליעה בתדירויות ספציפיות, הרי שבבליעת האור, האנרגיה של המולקולה עלתה בשיעור השווה בדיוק לאנרגיית הפוטון. לכן, ספקטרום בליעה בעל תדירויות בררניות מראה שמולקולות יכולות לשנות אנרגיה רק בכמויות מסוימות, ולא בכל כמות שהיא. דוגמה לרמות בדידות ניתן למצוא בספקטרום הבליעה של חומצת מימן כלורי (HCl) בתחום האינפרה אדום, באיור 4.1. בספקטרום זה רואים בברור מספר רב של קווי בליעה בדידים, מחולקים לשתי קבוצות, כל אחת בעלת מרווח אחיד. הבה נפתח מודל פשוט למולקולת ה HCl, שיסביר את קיום קווי הבליעה הבדידים במרווח אחיד. הנחות המודל הם:

1. אטום הכלור כבד בעשרות מונים מאטום המימן. על כן נניח, כי אטום הכלור נייח בעוד המימן נע סביבו.

2. נניח, כי המרחק בין שני האטומים אינו משתנה בזמן סיבוב אטום המימן סביב אטום הכלור. כלומר, אטום המימן מאולץ לנוע על טבעת ברדיוס קבוע סביב אטום הכלור.



איור 4.2: חלקיק ירוק על טבעת אדומה.

3. כמוכן, נניח שהמטען האלקטרוני איננו מתחלק שווה בשווה כך שאטום המימן מעט טעון במטען חיובי בעוד שהכלור במטען עודף שלילי. כך יש לנו דיפול חשמלי מסתובב שיכול להגיב עם אור.

4. נניח שהתנועה מישורית בלבד. הנחה זו מפשטת את הדיון. טיפול מציאותי יותר, דורש התייחסות לממד השלישי.

הבה נראה כיצד המודל מאפשר ניבוי של ספקטרום הבליעה של HCl. המודל מדמה את תנועת אטום המימן על טבעת קשיחה (הנחה 2 ו 3). לכן, הבה נלמד את המכניקה הקוונטית של "חלקיק בטבעת".
נראה בטבלה 4.1ב בירור אנלוגיה למכניקה של חלקיק חופשי:
ננסה לבנות גם כאן גלים "מונוכרומטים" כפי שעשינו לחלקיק החופשי:

$$\varphi_m(\phi,t) = N_m e^{i(m\phi-\omega_m t)} \tag{4.1}$$

ההבדל הוא, שהזוויות ϕ ו- $\phi+2\pi$ מציינות את אותו המצב, לכן יש לדרוש:

$$\varphi_m(\phi+2\pi,t) = \varphi_m(\phi,t) \tag{4.2}$$

תנועה קווית		תנועה סיבובית	
מקום	x	זווית	ϕ
מהירות קווית	$v(t) = \dot{x}(t)$	מהירות זוויתית	$\Omega(t) = \dot{\phi}(t)$
מסה	μ	מומנט התמד	$I = \mu r^2$
תנע קווי	$p(t) = \mu v(t)$	תנע זוויתי	$L(t) = I\Omega(t)$
דה ברוי	$p = \hbar k$	דה-ברוי	$L^2 = \hbar m$
אנרגיה קינטית	$T = \frac{p^2}{2\mu}$	אנרגיה קינטית	$T = \frac{L_z^2}{2I}$
איינשטיין	$E = \hbar\omega$	איינשטיין	$E = \hbar\omega$

טבלה 4.1: אנלוגיה בין תנועה קווית לסיבובית

מתנאי זה נובע: $N_m e^{i(m(\phi+2\pi)-\omega_m t)} = N_m e^{i(m\phi-\omega_m t)}$ שמזה נובע

$$e^{2\pi i m} = 1 \tag{4.3}$$

ולכן

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{4.4}$$

5 קרוב בורן-אופנהיימר

קרוב בורן-אופנהיימר הנו עמוד תווך בהבנה שלנו לגבי מבנה והתנהגות של מולקולות. באמצעותו יש לנו כלים מחשבתיים, ברמת שפה, שבעזרתה אנו מנבאים את המבנה הגרעיני של המולקולה ואת תכונותיה הפיזיקליות (תכונות הולכה חשמלית, אינטראקציה עם אור, הובלת חום), ואת ההתנהגות הכימית שלה, עם מי וכיצד תתרכב, ומה יהיו חוזקי הקשרים שתיצור בסביבות שונות וכו'.

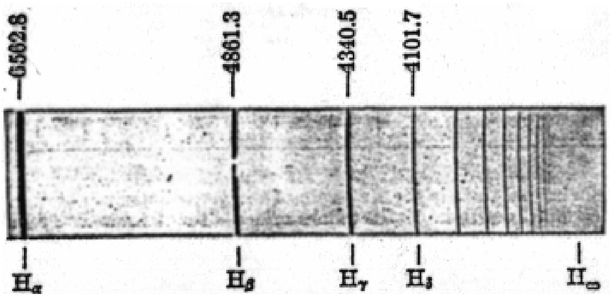
המהות של הקרוב היא ניצול של העובדה שלאלקטרונים יש מסה קטנה בהרבה מהגרעין של אטומים מהם מורכבת המולקולה. מסת האלקטרון קטנה כמעט פי 2000 ממסת הפרוטון, שהוא גרעין של אטום מימן ופי 22000 מהגרעין של אטום פחמן! מסיבה זו האלקטרון ינוע מהר מאד ביחס לגרעין.

5.1 חלקיקים כבדים זזים לאט יותר

כאשר שני חלקיקים מפעילים זה על זה כח, המסה הכבדה $M = 2000m$ נעה לאט בהרבה ביחס למסה הקלה m, מדוע? נניח ששני הגופים מתחילים במנוחה. על כל אחד מהם פועל הכוח שמפעיל עליו השני: הכוח F הנו הכוח שמפעיל החלקיק הקל m על הכבד M. לפי החוק השלישי של ניוטון החלקיק הכבד M מפעיל כול $-F$ על זה הקל m. לפי החוק השני של ניוטון התאוצה של החלקיק הקל היא $a = \frac{-F}{m}$ והתאוצה של החלקיק הכבד היא $A = \frac{F}{M}$, מכאן יוצא ש: יחס התאוצות הנו הופכי ליחס המסות:

$$\frac{a}{A} = -\frac{M}{m} = -2000, \tag{5.1}$$

ורואים, שהתאוצה a של החלקיק הקל גדולה פי 2000 מהתאוצה A של החלקיק הכבד (ומנוגדת בכיוון). מכיוון שהחלקיקים מתחילים ממנוחה, המהירות של החלקיק הקל כעבור זמן t היא $v(t) = \int_0^t a(t')\,dt'$ וזו של החלקיק הכבד היא $V(t) = \int_0^t A(t')\,dt'$ ורואים שיחס המהירויות הנו גם כן $-2000 = \frac{v(t)}{V(t)}$.



איור 6.1: חלק מספקטרום הפליטה של אטום המימן בתחום האור הנראה. הקווים בתחום זה, ביחידות של אורכי גל ב- nm (ננומטרים) הם 656, 486, 434 ו 410

שר k_B הנו קבוע בולצמן), כלומר שוות קבוע שאינו תלוי בזהות החלקיקים. מכאן נובע שבממוצע: $\langle MV^2 \rangle = \langle mv^2 \rangle$. בהנחה ש $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ מהווה מדד למהירות החלקיק (ממוצע המהירות הנו אפס) יחס המהירויות בין החלקיק הקל והכבד בשיווי משקל הנו $\sqrt{\frac{M}{m}} = \sqrt{\frac{\langle v^2 \rangle}{\langle V^2 \rangle}}$. שוב רואים, שהחלקיקים הקלים הם בעלי מהירות גבוהה יותר מהכבדים, אם כי, הפעם יחס המהירויות איננו שווה ליחס המסות אלא לשורש הריבועי.

אנו רואים, שבמערכות חלקיקים, החלקיקים הכבדים נעים לאט בהרבה מהחלקיקים הקלים.

6 אטום המימן

ראינו, שאחד הכישלונות הבולטים של המכניקה הקלסית היא, העדר הסבר ליציבות אטום המימן. כישלון נוסף – העדר הסבר לספקטרום הפליטה של אטומי מימן (ספקטרום פליטה הנו שם קיצור למונח "עוצמת הפליטה כפונקציה של תדר הקרינה הנפלטת"). קלסית, מנבאים שהספקטרום רציף בעוד שניסויים בגז אטומי חם מראים קווי פליטה בדידים (ראה איור 6.1), המקיימים חוק אמפירי פשוט מאד אותו ניסח יוהן באלמר (1885):

$$\lambda_{photon} = \frac{Bn^2}{n^2 - 4} \tag{6.1}$$

באשר $n = 3, 4, 5, 6, \ldots$. מאוחר יותר יוהאנס רידברג הכליל את הנוסחה וקבע שכל הסדרות שהתגלו מקיימות את הקשר עבור אורך הגל של האור הנפלט (1888):

$$\lambda_m = \frac{R_H}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \tag{6.2}$$

באשר $m = 2, 3, \ldots$ הוא אינדקס הסדרה ו- $n = m+1, m+2, \ldots$ הוא אינדקס קו הפליטה, וקבוע רידברג $R_H = 911.5\text{Å}$ הינו קבוע זהה לכל הסדרות.

בפרק זה נבחן כיצד מתארת מכניקת הקוונטים את המבנה האלקטרוני של אטום המימן. אנו נסביר גם את יציבות האטום וגם את הספקטרום הבדיד. נוכל אפילו ל"הסביר" את ערכו של הקבוע R_H.

6.1 תיאור קוונטי של אטום המימן

האלקטרון באטום המימן נע סביב גרעין הכבד ממנו פי אלפיים בערך $\mu_p/\mu_e = 1836$, באשר μ_p מסת הפרוטון ו- μ_e מסת האלקטרון. ניתן להניח בקרוב מצוין כי הגרעין מצוי בראשית הצירים וקבוע. שם (הערה: אפשר להפוך הנחה זו למדויקת אם נתקן את מסת האלקטרון למסה המצומצמת $\mu = \frac{\mu_e \mu_p}{\mu_e + \mu_p}$).
פונקציית הגל של האלקטרון במערכת צירים בה הגרעין בראשית היא $f\left(x,y,z\right)$ שמשמעותה, כרגיל, היא ש $\left|f\left(x,y,z\right)\right|^2$ היא צפיפות הסיכויים למציאת האלקטרון בנקודה שהקואורדינטות שלה הם (x,y,z).
פונקציית הגל חייבת להיות ברת נירמול, כלומר האינטגרל $\iiint \left|f\left(x,y,z\right)\right|^2 dxdydz$ קיים וסופי.

האלקטרון נמשך לגרעין שמצוי בראשית על ידי כוח קולון, האנרגיה הפוטנציאלית של האלקטרון כאשר הוא בנקודה $\left(x,y,z\right)$ היא $V\left(r\right) = \frac{\kappa Ze\times(-e)}{r}$, כאשר $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ הוא המרחק מהראשית $-e$ המטען שלו, Ze המטען של הגרעין ו $\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ הנו קבוע הכוח הקולוני. במרחב התלת ממדי התנע הוא ווקטור $\boldsymbol{p} = \left(p_x, p_y, p_z\right)$, בכל רכיב קיים הקשר הרגיל $p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. ההמילטוניאן של אטום המימן, כלומר של האלקטרון בנוכחות גרעין עם Z פרוטונים, הוא סכום האנרגיות הקינטיות והפוטנציאליות. כלומר:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu_e} - \frac{\kappa Z e^2}{r}$$

כאשר $\boldsymbol{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ הוא ריבוע אורך הווקטור של התנע:

$$\hat{\boldsymbol{p}}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

לכן, משוואת שרדינגר עבור אטום המימן היא

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{\partial^2 f_n\left(x,y,z\right)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_n\left(x,y,z\right)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_n\left(x,y,z\right)}{\partial z^2}\right) - \frac{\kappa Z e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} f_n\left(x,y,z\right) = E_n f_n\left(x,y,z\right) \quad (6.3)$$

משוואה זו, כפי שהיא כתובה כעת לא ניתנת לפתרון פשוט. שרדינגר מצא שבכדי לפתור את רמות האנרגיה יש לעבור לקואורדינטות כדוריות.
במעבר הקואורדינטות קיים (ראו איור 6.2)

$$x = r\sin\theta\cos\phi,\ \ y = r\sin\theta\sin\phi,\ \ z = r\cos\theta.$$

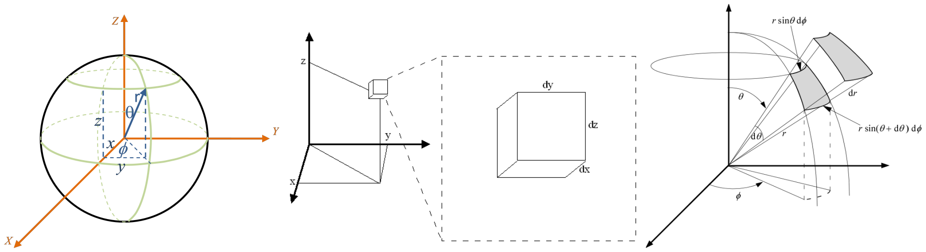
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2},\ \ \theta = \arctan\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2}}\ \ \ \phi = \arctan\frac{y}{x}$$

פונקציית הגל היא כעת

$$\psi\left(r,\theta,\phi\right) = f\left(x,y,z\right) = f\left(r\sin\theta\cos\phi, r\sin\theta\sin\phi, r\cos\theta\right)$$

אלמנט הנפח הנו (ראו איור 6.2):

$$dV = dr\times rd\theta\times r\sin\theta d\phi,$$



איור 6.2: שמאל: קואורדינטות כדוריות מציינות כל נקודה במרחב לפי מרחקה מהראשית r, הזווית $0 \le \theta < \pi$ של הרדיוס ווקטור שלה עם ציר z וזווית האזימוט שלה $0 \le \phi < 2\pi$, כלומר זווית ההיטל שלה על מישור $x-y$ עם ציר x. מרכז: אלמנט נפח בקואורדינטות קרטזיות. ימין: אלמנט נפח בקואורדינטות כדוריות.

פונקציית הגל בקואורדינטות החדשות נותנת את צפיפות הסיכוי $|\psi\left(r,\theta,\phi\right)|^2$ למצוא את האלקטרון ב באלמנט נפח כדורי סביב הנקודה (r,θ,ϕ)

$$dP = |\psi\left(r,\theta,\phi\right)|^2 dr \times rd\theta \times r\sin\theta d\phi \tag{6.4}$$

הפונקציה חייבת להיות ברת נרמול, כלומר האינטגרל $\int_0^\infty |\psi\left(r,\theta,\phi\right)|^2 dr \times \int_0^\pi rd\theta \times \int_0^{2\pi} r\sin\theta d\phi$ קיים וסופי.

ריבוע התנע ניתן לביטוי באמצעות נגזרות חלקיות. לדוגמה:

$$\frac{\partial}{\partial x} \to \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

כשעושים זאת, ריבוע התנע מתבטא כסכום של ריבוע תנע של תנועה רדיאלית (לאורך הרדיוס) וריבוע התנע הזוויתי מחולק ב r^2:

$$\boldsymbol{p}^2 = p_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$$

אופרטור ההמילטונין בקואורדינטות החדשות נתון על ידי:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu_e} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_e r^2} - \frac{\kappa Z e^2}{r}.$$

אופרטור ריבוע התנע הרדיאלי ניתן להכתב בביטוי:

$$p_r^2\psi\left(r,\theta,\phi\right) = -\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2\left[r\psi\left(r,\theta,\phi\right)\right]}{\partial r^2} \tag{6.5}$$

ו $\hat{L}^2$ הנו אופרטור ריבוע התנע הזוויתי:

$$L^2\psi\left(\hat{r},\theta,\phi\right) = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi\left(r,\theta,\phi\right)}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2\psi\left(r,\theta,\phi\right)}{\partial\phi^2}\right]. \tag{6.6}$$

7 שיטת הקומבינציה הלינארית של אורביטלים אטומיים

נבדוק כיצד שתי אורביטלים אטומיים על שני אטומים A ו- B אורביטל מולקולרי. ההנחה היא שהאלקטרון מנוהל על ידי המילטוניאן מהסוג

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} + V_A(\boldsymbol{r}) + V_B(\boldsymbol{r}) \tag{7.1}$$

כאשר

$$V_A(\boldsymbol{r}) = -\frac{\kappa e^2 Z_A}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A|} \tag{7.2}$$

מתאר את הפוטנציאל שבו מגיב האלקטרון עם אטום A וכן

$$V_B(\boldsymbol{r}) = -\frac{\kappa e^2 Z_B}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_B|} \tag{7.3}$$

מתאר את הפוטנציאל שבו מגיב האלקטרון עם אטום B. אנו נניח כי

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + V_A(\boldsymbol{r})\right]\psi_A(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_A \psi_A(\boldsymbol{r}) \tag{7.4}$$

ומכאן

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + V_B(\boldsymbol{r})\right]\psi_B(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_B \psi_B(\boldsymbol{r}) \tag{7.5}$$

כאשר אנו מקפידים לנרמל:

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1 \tag{7.6}$$

האורביטל המולקולרי הנו

$$\psi(\boldsymbol{r}) = A\psi_A(\boldsymbol{r}) + B\psi_B(\boldsymbol{r}) \tag{7.7}$$

ואת המקדמים A ו- B אנו נבחר באמצעות מזעור האנרגיה

$$.E(A,B) = \frac{\left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{7.8}$$

נחשב את המכנה:

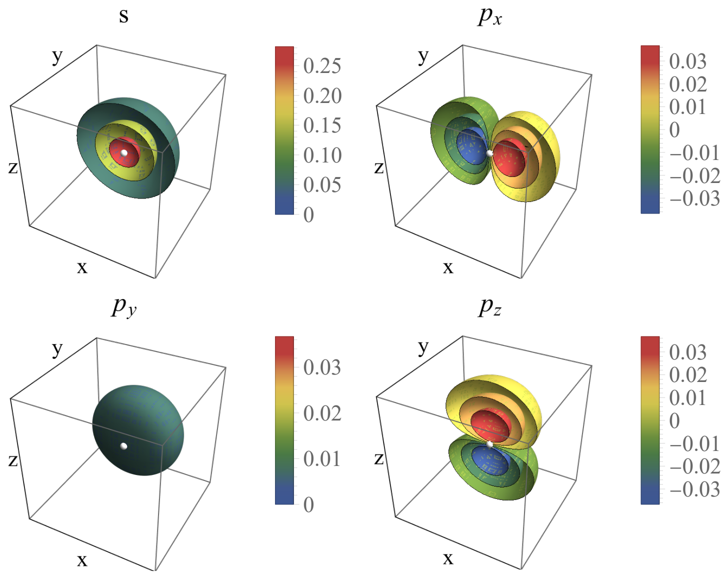
$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle A\psi_A + B\psi_B | A\psi_A + B\psi_B \rangle \tag{7.9}$$

חישוב מהיר (תוך שימוש במשוואה 7.6 ייתן:

$$\langle \psi | \psi \rangle = A^2 + 2ABS + B^2. \tag{7.10}$$

והמונה:

$$\left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle = A^2 E_A + 2AB\beta + B^2 E_B, \tag{7.11}$$



איור 7.1: אורביטלים אטומיים דמויי מימן. החלק הגרפי של האורביטלים עבור $y > 0$ לא מצויר, כך שניתן לראות את המבנה שלהם "מבפנים". הכדור הלבן מציין את מקום האטום.

במשוואות מופיעים קבועים שהם אינטגרלים, שצריך לחשב בכל מקרה:

$$E_A = \varepsilon_A + \langle \psi_A | V_B | \psi_A \rangle \tag{7.12}$$

$$E_B = \varepsilon_B + \langle \psi_B | V_A | \psi_B \rangle \tag{7.13}$$

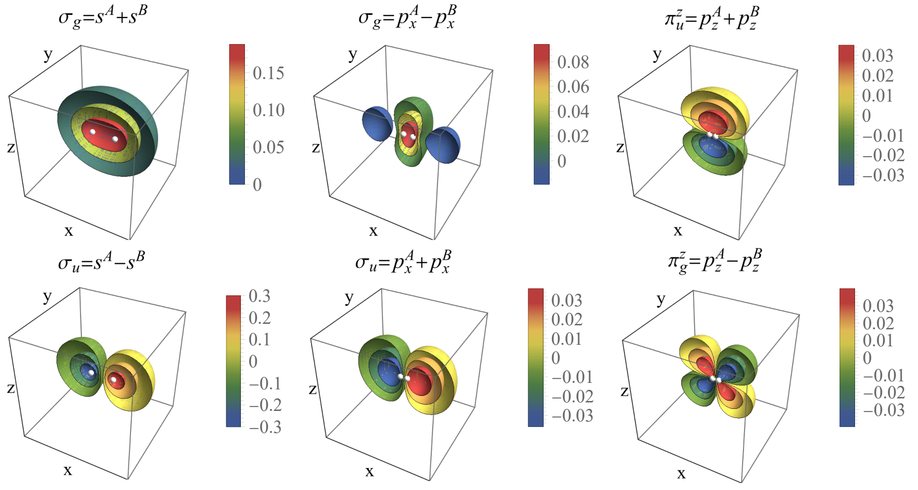
וכן:

$$\beta = \left\langle \psi_A \middle| \hat{H} \middle| \psi_B \right\rangle . \tag{7.14}$$

אפשר להראות $\beta = \varepsilon_A S + \langle \psi_A | V_B | \psi_B \rangle$ וכן: $\beta = \varepsilon_B S + \langle \psi_A | V_A | \psi_B \rangle$, ומכאן

$$\beta = \bar{\varepsilon} S + \langle \psi_A | \bar{V} | \psi_B \rangle \tag{7.15}$$

כאשר $\bar{V} = \frac{V_A + V_B}{2}$ וכן $\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}$.



איור 7.2: אורביטלים מולקולריים קושרים (פאנל עליון) ואנטי קושרים (פאנל תחתון) דמויי דו-מימן. החלק הגרפי של האורביטלים עבור $y > 0$ לא מצויר, כך שניתן לראות את המבנה שלהם "מבפנים". הכדורים הלבנים מציינים את מקום האטומים.