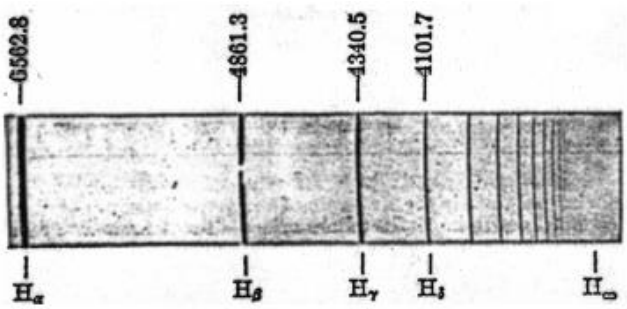
12. אטום המימן

הקדמה



אחד הכישלונות הבולטים של המכניקה הקלאסית העדר הסבר ליציבות אטום המימן. כישלון נוסף – העדר הסבר לספקטרום הפליטה של אטומי מימן (ספקטרום פליטה הינו שם קיצור למונח "עוצמת הפליטה כפונקציה של תדר הקרינה הנפלטת"). קלאסית מנבאים שהספקטרום רציף בעוד שניסויים בגז אטומי חם מראים קווי פליטה בדידים (ראה איור), המקיימים חוק אמפירי מעניין ומיסטי (כמעט...) אותו ניסח יוהן באלמר (1885):

$$\lambda_{photon} = \frac{911.5\text{Å}}{\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}}$$

באשר $n = 3,4,5,6,\ldots$. אחרי סדרת באלמר התגלו סדרות נוספות עם קשר דומה $\lambda_{photon} = \frac{911.5\text{Å}}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}}$. סידרת באלמר היא זו עם $n_1 = 2$.סידרת Lyman עם $n_1 = 1$ ו- Paschen עם $n_1 = 3$. במונחי אנרגיה, במקום אורך גל נוכל לרשום קשר זה כך: $\hbar\omega_{photon} = \frac{h}{\lambda_{photon}} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$. כאשר $R_H = 13.6eV$ נקרא קבוע רידברג.

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.

תיאור קוונטי של אטום המימן

האלקטרון באטום המימן נע סביב גרעין הכבד ממנו פי אלפיים בערך $\frac{\mu_p}{\mu_e} = 1836$, האשר μ_p מסת הפרוטון ו- μ_e מסץ האלקטרון. ניתן להניח בקרוב מצוין כי הגרעין בראשית הצירים וקבוע. (הערה: אפשר להפוך הנחה זו למדויקת אם נתקן את מסת האלקטרון למסה המצומצמת $\mu = \frac{\mu_e\mu_p}{\mu_e+\mu_p}$.)

מכיוון שהאלקטרון נמשך לגרעין על-ידי כוח קולון, האנרגיה הפוטנציאלית היא $V(\boldsymbol{r}) = -\frac{\kappa e^2}{r}$, כאשר e מטען האלקטרון ו- $\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ הינו קבוע הכוח הקולוני. משוואת שרדינגר עבור האלקטרון בנוכחות גרעין עם Z פרוטונים, היא אם כך:

$$\left(\frac{\boldsymbol{P}^2}{2\mu} - \frac{\kappa Z e^2}{r}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

כמו במקרה החד-ממדי, הריבוע המוחלט של פונקצית הגל, $|\psi(x,y,z)|^2$ מתאר את צפיפות-הסיכויים למציאת החלקיק בנקודה (x,y,z). הנרמול של הפונקציה הוא:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x,y,z)|^2\,dx\,dy\,dz=1$$

בקואורדינאטות קרטזיות תלת-ממדיות, אופרטור התנע בריבוע שווה ל-

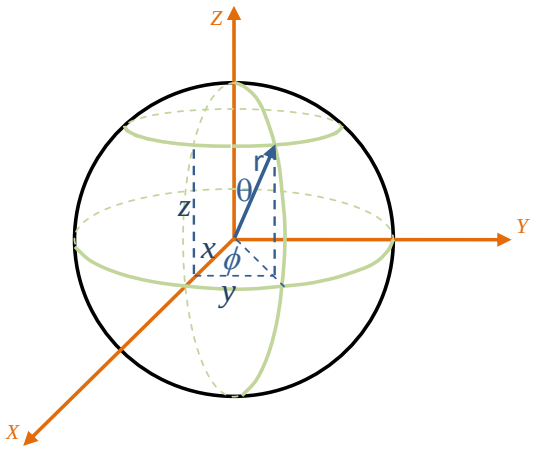
$$\boldsymbol{P^2}=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

משוואת שרדינגר היא אם כך:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right)-\frac{\kappa Z e^2}{r}\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

קואורדינאטות כדוריות

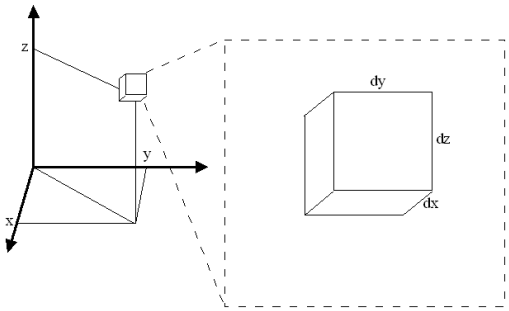
נביט בהמילטוניאן ונשים לב כי הפוטנציאל אינו תלוי ב- x,y ו- z אלא רק ב- $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$. מכנים זאת, "סימטריה כדורית": הפוטנציאל בנקודה כלשהי אינו תלוי בכיוון אלא רק *במרחק* מהראשית!

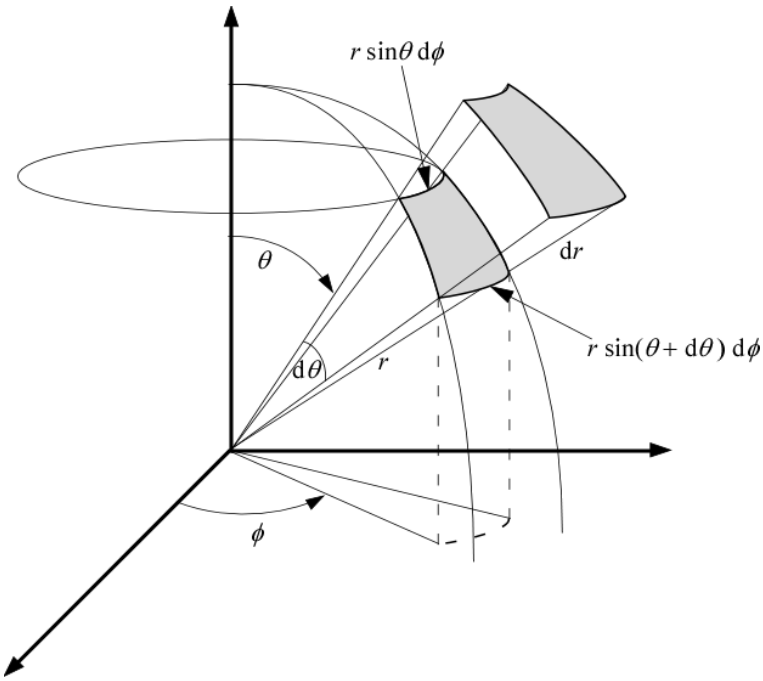


לכן, נוח לבטא את ההמילטוניאן במונחי "תנע רדיאלי" ותנע זוויתי. נוח לעבוד אם כן בקואורדינאטות כדוריות המוגדרות על-ידי הקשר שלהן לקואורדינאטות קרטזיות:

$$x=r\sin\theta\cos\phi \qquad y=r\sin\theta\sin\phi \qquad z=r\cos\theta$$

מכאן, פונקציות הגל $\psi(r,\theta,\phi)$ מתארות אמפליטודת סיכויים לקואורדינאטות כדוריות r, ϕ ו- θ. לכן $|\psi(r,\theta,\phi)|^2$ היא צפיפות-הסיכויים. כלומר, $|\psi(r,\theta,\phi)|^2dV(r,\theta,\phi)$ הוא הסיכוי שהחלקיק יימצא באלמנט הנפח $dV(r,\theta,\phi)$ סביב הנקודה (r,θ,ϕ). באיור לפנינו אנו מראים את צורתו של אלמנט נפח בקואורדינאטות כקרטזיות וכדוריות:





ורואים שאלמנט הנפח נתון על-ידי:

$$dV(r,\theta,\phi) = r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi.$$

הנרמול ל-1 נתון אם כן על-ידי:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} |\psi(r,\theta,\phi)|^2 \, r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

ההמילטוניאן בקואורדינאטות כדוריות הוא:

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

כאשר:

$$\hat{P}_r^2\psi = -\hbar^2 \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = -\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)$$

$$\widehat{L^2}\psi = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left\{\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\,\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right\}$$

ניתן להראות כי $\widehat{L^2}$ הנו אופרטור "ריבוע התנע הזוויתי". כאשר $\theta = \frac{\pi}{2}$ החלק התלוי ב ϕ הינו התנע הזווית במישור x-y. $\hat{P}_r^2$ הוא אופרטור ריבוע התנע הרדיאלי. אנו נסתפק ב"טעימה" של שיטות הפתרון במשוואות שרדינגר מסובכות כאלה.

הפרדת משתנים

בשלב זה, נשתמש רק בשתי העובדות הבאות:

- $\hat{P}_r^2$ גוזר רק לפי r , ואינו גוזר לפי הזוויות.
- $\widehat{L^2}$ גוזר רק לפי הזוויות אך לא לפי r.

ננסה לנצל עובדות אלה ולרשום את הפתרון למשוואת שרדינגר באופן הבא:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

שיטה כזו מכונה "הפרדת משתנים" נציב במשוואה:

$$\left(\frac{\hat{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\widehat{L^2}}{2\mu r^2} + V(r)\right)R(r)Y(\theta,\phi) = ER(r)Y(\theta,\phi)$$

נחלק משמאל ב- $R(r)Y(\theta,\phi)$:

$$\frac{1}{R(r)}\left(\frac{\hat{P}_r^2}{2\mu} + V(r)\right)R(r) + \frac{1}{Y(\theta,\phi)}\frac{\widehat{L^2}}{2\mu r^2}Y(\theta,\phi) = E$$

נכפיל ב- $2\mu r^2$ ונעביר אגפים:

$$\frac{r^2}{R(r)}\hat{P}_r^2 R(r) + 2\mu(V(r) - E)r^2 = -\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\widehat{L^2}Y(\theta,\phi)$$

צד ימין תלוי בזוויות θ,ϕ וצד שמאל ב- r. דבר זה ייתכן רק אם שני הצדדים שווים לקבוע שאינו תלוי לא ב- r ולא ב- θ,ϕ . קבוע זה הינו בעל יחידות של תנע זוויתי בריבוע, ומכיוון של- $\hbar$ יש יחידות של תנע זוויתי, נוח לסמן קבוע בלתי ידוע זה כך- $-\hbar^2\Lambda^2$ ואז החלק הלא-ידוע, כלומר Λ הינו חסר מימדים.

קיבלנו אם כך שתי משוואות, האחת ל $Y(\theta,\phi)$ המתארת את דרגות החופש הזוויתיות של פונקצית הגל, והשניה ל $R(r)$, *המתארת את* דרגת החופש הרדיאלית של פונקצית הגל:

$$\frac{r^2}{R(r)}\hat{P}_r^2 R(r) + 2\mu(V(r) - E)r^2 = -\hbar^2\Lambda^2$$

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\widehat{L^2}Y(\theta,\phi) = -\hbar^2\Lambda^2$$

חלקיק על כדור

רשאית, נטפל במשוואה השניה, זו של הזוויות. מקבלים משוואת ערכים עצמיים של ריבוע התנע הזוויתי:

$$\widehat{L^2}Y(\theta,\phi) = \hbar^2\,\Lambda^2 Y(\theta,\phi)$$

כדי להמשיך, נערוך שוב הפרדת משתנים. אנו מקווים שזה אפשרי מכיוון שאיו ב-$\widehat{L^2}$ נגזרות מעורבות (כפל של נגזרות לפי משתנים שונים). אנו נניח אם כך:

$$Y(\theta,\phi) = P(\theta)\Phi(\phi)$$

ונציב נציב $Y(\theta,\phi) = P(\theta)\Phi(\phi)$ בתוך הביטוי לתנע הזויתי בריבוע:

$$\widehat{\boldsymbol{L^2}}Y = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}$$

ונקבל המשוואה הבאה:

$$-\frac{1}{\sin^2\theta}\left\{\Phi(\phi)\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP(\theta)}{d\theta}\right) + P(\theta)\,\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}\right\} = \Lambda^2\mathrm{P}(\theta)\Phi(\phi)$$

נכפיל ב $\frac{\sin^2\theta}{Y}$ ונקבל:

$$-\left\{\frac{1}{\mathrm{P}(\theta)}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP(\theta)}{d\theta}\right) + \frac{1}{\Phi(\phi)}\,\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}\right\} = \Lambda^2\sin^2\theta$$

ומכאן, לאחר סידור, כך שכל מה שתלוי ב ϕ בצד אחד וכל השאר בצד השני:

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)}\,\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = \Lambda^2\sin^2\theta + \frac{1}{P(\theta)}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP(\theta)}{d\theta}\right)$$

צד ימין תלוי בזווית θ ואילו צד שמאל בזווית ϕ. לכן, כל צד שווה לקבוע m^2:

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)}\,\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = m^2 = \Lambda^2\sin^2\theta + \frac{1}{P(\theta)}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP(\theta)}{d\theta}\right)$$

מקבלים שתי משוואות. האחת,

$$-\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = m^2\Phi(\phi)$$

מוכרת כבר כמשוואת שרדינגר של חלקיק על טבעת מצד שמאל רשום $\hat{L}_z^2/\hbar^2$, כאשר $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$. הערכים העצמיים הם $\hbar m$ כאשר $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. לכל m יש פונקצית גל הפותרת את המשוואה. לכן ניתן להשצמש ב m כאינדקס:

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi}$$

ברגע שקבעים את m המשוואה עבור P תלויה ב m ולכן הפתרונות שלה יהיו תלויים ב m ונסמנם $P^m(\theta)$. גם היא סוג של משוואת ערכים עצמיים אבל הערך הלא ידוע הוא Λ^2. תרשם אם כך:

קריקטורה של המתמטיקאי הצרפתי אדריאן-מארי לז'נדר (1752-1833).

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP^m(\theta)}{d\theta}\right)+\Lambda^2\sin^2\theta\,P^m(\theta)=m^2P^m(\theta)$$

המתמטיקאי Legendre חקר משוואה זו. ראשית, נתמקד במקרה $m=0$. המשוואה אז תהיה:

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP^0(\theta)}{d\theta}\right)+\Lambda^2\sin^2\theta\,P^0(\theta)=0$$

נגדיר משתנה חדש: $\xi=\cos\theta$ $(-1\le\xi\le1)$ ונגדיר פונקציה חדשה, $p(\xi)$:

$$P^0(\theta)=p(\cos\theta)=p(\xi)$$

שימוש בכלל השרשרת ייתן:

$$\xi=\cos\theta\rightarrow sin\theta\frac{d}{d\theta}p(\xi)=-\sin^2\theta\,p'(\xi)=(\cos^2\theta-1)p'(\xi)=(\xi^2-1)p'(\xi)$$

וכן:

$$\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)^2P^0(\theta)=-(1-\xi^2)\big(-(1-\xi^2)p'(\xi)\big)'=(1-\xi^2)\big((1-\xi^2)p'(\xi)\big)'.$$

כך המשוואה הופכת ל-:

$$\big((1-\xi^2)\,p'(\xi)\big)'+\Lambda^2p(\xi)=0.$$

המתמטיקאי היהודי-צרפתי בנימין רודריגז (1795-1851) הראה כי הפולינומים הבאים פותרים את המשוואה, בתנאי שהערכים העצמיים Λ^2 הם אחד מ- $0,2,6,12,20,\ldots$ או באופן כללי:

$$\Lambda^2=l(l+1),\qquad l=0,12,3\ldots$$

ואז הפתרונות ימוספרו על ידי l וקיים:

$$p_l(\xi)\propto\frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l$$

פולינימים אלה מכונים פולינומי לז'נדר. נוכל לחשב מעט מהפולינומים הללו:

$$p_0(\xi)=A$$

A קבוע כלשהו. ואמנם, הצבה של פתרון זה עבור $l=0$ מראה שזה מקיים את המשוואה. כמוכן:

$$p_1(\xi)=A(\xi^2-1)'=2A\xi$$

שוב, הצבה במשוואה תתן:

$$p_l'=2A\rightarrow\big((\xi^2-1)2A\big)'=4\xi A$$

$$l = 1, p_l = 2A\xi \rightarrow \ \ l(l+1)p_l = 4\xi A$$

כלומר זה הפתרון עבור $l = 1$. כמוכן:

$$p_2(\xi) = A\frac{d^2}{d\xi^2}(\xi^2-1)^2 = A\frac{d}{d\xi}2(\xi^2-1)2\xi = \ 4A(3\xi^2-1)$$

ובהצבה:

$$\left((\xi^2-1)p_2'\right)' = A\left((\xi^2-1)24\xi\right)' = 24A(3\xi^2-1)$$

$$l(l+1)p_l = 6\times 4A(3\xi^2-1) = 24A(3\xi^2-1)$$

כלומר המשוואה של לז'נדר מתקיימת.

כדי שהמקדם של ξ^l בפולינומים לא יהיה גבוהה מאד מקובל לקבוע את מקדם הפרופורציה A כך שמתקיים:

$$p_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l$$

עם מקדם זה קיים:

$$p_0(\xi) = 1, \quad p_1(\xi) = \xi, \quad p_2(\xi) = \frac{1}{2}(3\xi^2-1)$$

ומקרה נוסף, $l = 3$:

$$p_3(\xi) = \frac{1}{48}\frac{d^3}{d\xi^3}(\xi^2-1)^3 = \frac{1}{48}\frac{d^2}{d\xi^2}3(\xi^2-1)^2 2\xi = \frac{1}{8}\frac{d}{d\xi}\left((\xi^2-1)^2 + 4\xi^2(\xi^2-1)\right)$$
$$= \frac{1}{8}(4\xi(\xi^2-1) + 8\xi(\xi^2-1) + 8\xi^3) = \frac{1}{2}(5\xi^3-3\xi)$$

יש גם יחס רקורסיה המקשר בין הפולינומים של לז'נדר:

$$(l+1)P_{l+1}(\xi) - (2l+1)\xi P_l(\xi) + lP_{l-1}(\xi) = 0$$

פולינום לז'נדר מסדר $l+1$ נבנה מזוג הפולינומים מהמעלות הקודמות העוקבות.

לגבי המשוואה ל- $m \neq 0$, קיימים פתרונות רק אם $l = |m|, |m|+1, |m|+2, \dots$. או, לשון אחרת, לכל מספר שלם אי-שלילי $l = 0,1,2,\dots$ יש $2l+1$ ערכים של m אפשריים:

$$m = -l, -l+1, \dots, -1,0,1, \dots, l-1, l$$

ואז קיים:

$$P_l^m(\xi) = (-1)^m(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}}p_l(\xi)$$

נחשב מהנוסחה הזו כמה פונקציות לז'נדר כאלו:

$$p_0^0(\xi) = p_0(\xi) = 1$$

$$p_1^0(\xi) = p_1(\xi) = \xi$$

$$p_1^1(\xi) = -\sqrt{1-\xi^2}\frac{d}{d\xi}p_1(\xi) = -\sqrt{1-\xi^2}$$

$$p_2^0(\xi) = p_2(\xi) = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1)$$

$$p_2^1(\xi) = -\sqrt{1-\xi^2}\frac{d}{d\xi}p_2(\xi) = -3\sqrt{1-\xi^2}\xi$$

$$p_2^2(\xi) = (1-\xi^2)\frac{d^2}{d\xi^2}p_2(\xi) = 3(1-\xi^2)$$

המספר הקוונטי l מכונה מספר התנע הזוויתי. מקובל לתת שמות למצבי התנע הזוויתי: מצב s $(l=0)$, מצב p $(l=1)$ ומצב d $(l=2)$. פונקציות הגל הזוויתיות מתקבלות מהצבה $\xi = \cos\theta$:

$$P_0^0(\theta) = 1$$

$$P_1^0(\theta) = \cos\theta \qquad P_1^1(\theta) = \sin\theta$$

$$P_2^0(\theta) = 3\cos^2\theta - 1 \qquad P_2^1(\theta) = \sin\theta\cos\theta \qquad P_2^2(\theta) = \sin^2\theta$$

מספר התנע הזוויתי l מאפשר $2l+1$ אפשרויות ל"היטל בכיוון z של התנע הזוויתי" m. המצב $Y_l^m(\theta,\phi)$ הוא מצב בו האלקטרון הינו בעל ריבוע תנע זוויתי $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ובעל היטל תנע לאורך ציר z של $L_z = m\hbar$.

פונקציות הגל הזוויתיות $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ ואיפיון הצמתים שלהן מובאים בטבלה להלן:

$\boldsymbol{Y_{l=0,m=0}(\theta,\phi) = 1}$	s	No nodes	
$\boldsymbol{Y_{l=1,m=0}(\theta,\phi) = \cos\theta}$	p_z	$\theta = 90^o$	x-y plane
$\boldsymbol{Y_{l=1,m=\pm1}(\theta,\phi) = e^{\pm i\phi}\sin\theta}$	P_+, p_-	$\theta = 0^o, 180^o$	z-axis
$\boldsymbol{Y_{l=2,m=0}(\theta,\phi) = 3\cos^2\theta - 1}$	d_z	$\theta \approx 54.74^o, 125.26^o$	Cone
$\boldsymbol{Y_{l=2,m=\pm1}(\theta,\phi) = e^{\pm i\phi}\sin\theta\cos\theta}$	d_+, d_-	$\theta \approx 0^o, 90^o, 180^o$	x-y plane and z-axis
$\boldsymbol{Y_{l=2,m=\pm2}(\theta,\phi) = e^{\pm 2i\phi}\sin^2\theta}$	d_{++}, d_{--}	$\theta \approx 0^o, 180^o$	z-axis

המשוואה הרדיאלית

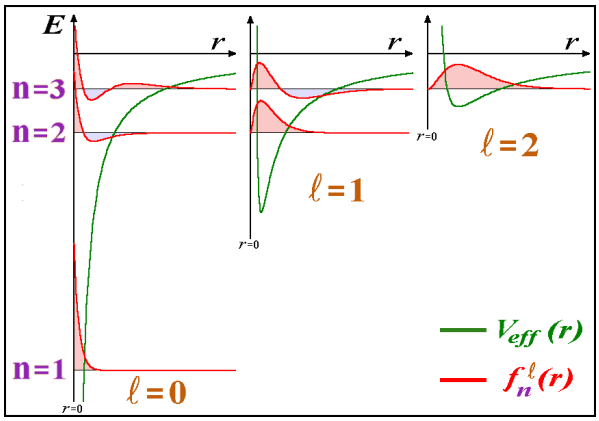
נחזור לחלק הרדיאלי. נסמן את הפתרונות המתאימים ל- l מסויים ב-$R_n^l(r)$ (nממספר את הפתרונות השונים עבור כל l, ומכונה "<u>המספר הקוונטי הראשי</u>"):

$$\frac{r^2}{R_n^l(r)}\hat{P}_r^2 R_n^l(r) + 2\mu(V(r) - E)r^2 = -\hbar^2 l(l+1)$$

כאשר, כזכור $V(r) = -\frac{Z\kappa e^2}{r}$. נשים לב כי גם הערכים העצמיים E_n^l ממוספרים באותו האופן. משוואת הערכים העצמית שמקיימת $R_l^n(r)$ היא:

$$V_l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z\kappa e^2}{r} \qquad \left(\frac{P_r^2}{2\mu} + V_l(r)\right) R_n^l(r) = E_n^l R_n^l(r)$$

יש לשים לב לעובדה החשובה, שבאמצעות הפרדת המשתנים, קיבלנו הרבה משוואות של אטום מימן. לכל l יש פונציאל אפקטיבי $V_l(r)$, המורכב מהפוטנציאל הקולוני ועוד פוטנציאל **<u>צנטריפוגלי</u>** הנובע מריבוע התנע הזוויתי בשיעור $\langle \widehat{L^2} \rangle = \hbar^2 l(l+1)$. כל פוטנציאל הוא בעיה רדיאלית נפרדת אשר לה אינסוף פתרונות. מקובל לאפשר לאינדקס n לקבל ערכים שלמים מ- $l+1$ ועד ∞. כך, עבור הפוטנציאל הקולוני $V_0(r)$ ($l=0$), מצבים אלה מכונים גם מצבי s) יש פתרונות עם $n = 1,2,3,\ldots$. למצבים העצמיים של $V_1(r)$ ($l=1$), מצבים אלה מכונים גם מצבי p) יש פתרונות עם $n = 2,3,4,\ldots$. וכך הלאה. ראה איור להלן.



משוואת שרדינגר הרדיאלית היא כעת:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\left(rR_n^l(r)\right)'' + V_l(r)R_n^l(r) = E_n^l R_n^l(r)$$

נכפיל ב- r ונקבל:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left(rR_n^l(r)\right)'' + V_l(r)rR_n^l(r) = E_n^l rR_n^l(r)$$

נגדיר:

$$\rho_l^n(r) = rR_n^l(r)$$

ל- $\rho_n^l(r)$ שני תנאי שפה:

$$\rho_n^l(0) = 0$$

$$\rho_n^l(r \to \infty) \to 0$$

הבה נבחן את המשוואה הדיפרנציאלית הרדיאלית בגבול $r \to \infty$. נרשום אותה כך:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu_e}\rho_n^l(r)'' = \left(E_n^l - V_l(r)\right)\rho_n^l(r)$$

כל עוד E_n^l איננו אפס בדיוק מתקיים הגבול הבא כאשר $r \to \infty$:

$$E_n^l - V_l(r) = E_n^l - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2} + \frac{\kappa e^2 Z}{r} \to E_n^l + \frac{\kappa e^2 Z}{r} \to E_n^l$$

ולכן $\rho_n^l(r)$ מקיימת את המשוואה הרדיאלית האסימפטוטית הבאה:

$$\rho_n^l(r)'' = -\frac{2\mu_e E_n^l}{\hbar^2}\rho_n^l(r) \qquad r \to \infty$$

ומכאן, נובע כי: $\rho_n^l(r) \to e^{-\alpha r}$. זהו פיתרון האסימפטוטי. ובהצבה נקבל: $\alpha^2 = -\frac{2\mu_e E_n^l}{\hbar^2}$.

נשים לב כי α חייב להיות ממשי וחיובי כדי שהפונקציה $e^{-\alpha r}$ תדעך לאפס בגבול $r \to \infty$. מכאן, עולה מסקנה חשובה: E_n^l , האנרגיה של המצבים הקשורים, היא בהכרח שלילית! הדבר מתאים לתמונה קלאסית, כי אם יש אנרגיה שלילית, פירושו שהחלקיק אינו יכול "לצאת מהבור הקולוני".

שימו לב כי משמעות הפתרון האסימפטוטי היא, שהפתרון המדוייק איננו בהכרח בדיוק $e^{-\alpha r}$ אלא, שזהו החלק הדועך הכי מהר עם גדילת r. כמו בפתרון של האוסצילאטור ההרמוני, אפשר להניח אקספוננט כפול פולינום.

$$\rho_n^l(r) = e^{-\alpha r} r(b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \cdots)$$

בחרנו צורה זו של הפונקציה כך שהתנאי השני: $\rho_n^l(0) = 0$ מתקיים אוטומטית. הצבה במשוואת שרדינגר המלאה מאפשרת קביעת מקדמי החזקות.

פתרונות עבור $l = 0$: הבה נציב את הניחוש $\rho_1^0(r) = e^{-\alpha r} r$. קיים:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}(e^{-\alpha r} r)'' - \left(\frac{Ze^2\kappa}{r} + E\right)(e^{-\alpha r} r) = 0$$

ומכאן:

$$\rho_1^0(r)' = (e^{-\alpha r} r)' = \left(\frac{1}{r} - \alpha\right) r e^{-\alpha r} = \left(\frac{1}{r} - \alpha\right)\rho_1^0(r)$$

ולכן:

$$\rho_1^0(r)'' = \left(-\frac{1}{r^2}\right)\rho_1^0(r) + \left(\frac{1}{r} - \alpha\right)^2 \rho_1^0(r) = \left(-\frac{2}{r} + \alpha\right)\alpha\rho_1^0(r)$$

הצבה של הנגזרת השנייה במשוואה ל ρ תתן:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(-\frac{2}{r} + \alpha\right)\alpha - \frac{Ze^2\kappa}{r} + E_1^0 = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_e}2\alpha - Ze^2\kappa\right)\frac{1}{r} = -E_1^0 + \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e}$$

ברור שכדי שהמשוואה תחול על כל r שני הצדדים חייבים להתאפס:

$$\alpha = \frac{Ze^2\kappa\mu_e}{\hbar^2} \equiv \frac{Z}{a_0} \qquad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{e^2\kappa\mu_e}$$

הגודל a_0 מכונה רדיוס בוהר Bohr Radius. מהפתרון האסימפטוטי קיים גם:

$$E_1^0 = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e} = -Z^2\frac{\hbar^2}{2\mu_e a_0^2} \equiv -Z^2\frac{E_h}{2} \qquad E_h \equiv \frac{\hbar^2}{\mu_e a_0^2}$$

הגודל E_h מכונה אנרגיית הרטרי Hartree Energy. שני הגדלים a_0 ו- E_h הם היחידות לאורך ואנרגיה בהתאמה במערכת יחידות המכונה <u>יחידות אטומיות</u>. במערכת יחידות המסה נמדדת ביחידות של מסת האלקטרון μ_e, המטען ביחידות של מטען האלקטרון e והזמן ביחידות $\hbar E_h^{-1}$. ביחידות אטומיות :

$$E_h = 1, \kappa e^2 = 1, \hbar = 1, \mu_e = 1.$$

אלה יחידות נוחות במיוחד לעבודה עם אלקטרונים באטומים ומולקולות. לפרטים נוספים אודות יחידות אטומיות – ראו טבלה להלן.

מצאנו פתרון המכונה מצב $1s$ של אטום המימן. פונקציית הגל הרדיאלית היא:

$$R_1^0(r) = \frac{\rho_1^0(r)}{r} = e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

המצב הבא הינו באופן כללי:

$$\rho_2^l(r) = r(b_0^l + b_1^l r)e^{-\alpha r}$$

כשאנו כותבים כך, יש שתי אפשרויות. האחת, ש $b_0^l = 0$ ואז אפשר לקחת $b_1^l = 1$ (כי פונקציית גל מוגדרת תמיד עד כדי קבוע כיפלי) ויש רק הנעלם α ממנו (וממנו את האנרגיה כי מהניתוח האסימפטוטי, תמיד קיים: $E = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e}$). והאפשרות השניה היא ש- $b_0^l \neq 0$ ואז אפשר לקחת $b_0^l = 1$ ואז חייבים למצוא מהם b_1^l ו- α, ממנו קובעים, שוב, קובעים את האנרגיה.

נתחיל באפשרות הראשונה, כלומר נניח שפונקציית הגל היא

$$\rho_2^l(r) = r^2 e^{-\alpha r}$$

קיים:

$$\rho'(r) = 2re^{-\alpha r} - \alpha r^2 e^{-\alpha r} = \left(\frac{2}{r} - \alpha\right)\rho(r)$$

ומכאן:

$$\rho''(r) = \left(\frac{2}{r} - \alpha\right)^2 \rho(r) + \left(-\frac{2}{r^2}\right)\rho(r) = \left(\frac{2}{r^2} - \frac{4\alpha}{r} + \alpha^2\right)\rho$$

הצבה במשוואת שרדינגר ושימוש בזהות $-E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e}$ תתן:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{2}{r^2}-\frac{4\alpha}{r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2}-\frac{Ze^2\kappa}{r}=0$$

כדי שיתקיים השוויון לכל r חייבים כל המקדמים של החזקות השונות של r להתאפס. לכן, מתקיים שני תנאים:

$$-\frac{\hbar^2}{\mu_e}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e}=0\rightarrow l=1$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{4\alpha}{r}\right)-\frac{Ze^2\kappa}{r}=0\rightarrow \alpha=\frac{Z}{2a_0}$$

ראינו של $l=1$ במקרה זה, כלומר זהו מצב p וקיים:

$$R_2^1(r)=\frac{\rho_2^1(r)}{r}=re^{-\frac{Zr}{2a_0}}\quad E_2^1=-\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu_e(2a_0)^2}=-\frac{E_h}{8}Z^2$$

כעת לגבי האפשרות השניה בה $a_0^l=1$. אז פונקציית הגל היא:

$$\rho_2^l(r)=r(1+a_1^l r)e^{-\alpha r}$$

וקיים:

$$\rho'(r)=\left(\frac{1}{r}+\frac{a_1^l}{1+a_1^l r}-\alpha\right)\rho(r)$$

$$\begin{aligned}\rho''(r)&=\left(-\frac{1}{r^2}-\frac{{a_1^l}^2}{(1+a_1^l r)^2}+\left(\frac{1}{r}+\frac{a_1^l}{1+a_1^l r}-\alpha\right)^2\right)\rho(r)\\&=\left(-\frac{2\alpha}{r}+\frac{2}{r}\frac{a_1^l}{1+a_1^l r}-2\alpha\frac{a_1^l}{1+a_1^l r}+\alpha^2\right)\rho(r)(r)\\&=\frac{1}{1+a_1^l r}\left(-\frac{2\alpha}{r}(1+a_1^l r)+\frac{2a_1^l}{r}-2\alpha a_1^l+\alpha^2(1+a_1^l r)\right)\rho(r)\\&=\frac{1}{1+a_1^l r}\left(\frac{2(a_1^l-\alpha)}{r}+\alpha^2 a_1^l r+\alpha^2-4\alpha a_1^l\right)\rho(r)\end{aligned}$$

הצבה במשוואת שרדינגר וצמצום ב $\rho(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\frac{1}{1+a_1^l r}\left(\frac{2(a_1^l-\alpha)}{r}+\alpha^2 a_1^l r+\alpha^2-4\alpha a_1^l\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2}-\frac{Ze^2\kappa}{r}=E$$

נכפיל ב $1+a_1^l r$

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{2(a_1^l-\alpha)}{r}+\alpha^2 a_1^l r+\alpha^2-4\alpha a_1^l\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r}a_1^l-\frac{Ze^2\kappa}{r}-Ze^2\kappa a_1^l\\&\qquad=E(1+a_1^l r)\end{aligned}$$

ישנו רק אבר $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_e r^2}$ אחד המכפיל את $\frac{1}{r^2}$ ולכן איבר זה חייב להתאפס. זה יקרה רק אם $l=0$. ואז נוותר עם:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{2(a_1^l-\alpha)}{r}+\alpha^2 a_1^l r+\alpha^2-4\alpha a_1^l\right)-\frac{Ze^2\kappa}{r}-Ze^2\kappa a_1^l=E(1+a_1^l r)$$

שימוש בזהות $-E=\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e}$ "הורג" את האיבר החופשי והלינארי ב r:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\left(\frac{2(a_1^l-\alpha)}{r}-4\alpha a_1^l\right)\rho(r)-\frac{Ze^2\kappa}{r}-Ze^2\kappa a_1^l=0$$

ומכאן:

1) $l=0$
2) $\frac{\hbar^2}{\mu_e}2\alpha=Ze^2\kappa$
3) $\frac{\hbar^2\alpha}{\mu_e}-2a_1^l\frac{\hbar^2}{2\mu_e}=Ze^2\kappa$

מכאן:

$$\alpha=\frac{Ze^2\kappa\mu}{2\hbar^2}=\frac{Z}{2a_0}$$

$$a_1^l=-\frac{Z}{2a_0}$$

נציב אלה בפונקציות הגל ונקבל פונ' s עם צומת אחת, כלומר זהו מצב s המעורר הראשון:

$$\rho_2^0(r)=r\left(1-\frac{Z}{2a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_2^0(r)=\left(1-\frac{Z}{2a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$E_2^0=-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu_e}=-\frac{\hbar^2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^2}{2\mu_e}=-\frac{Z^2E_h}{8}$$

במפתיע, לפונקציות 2s ו- 2p יש אותה אנרגיה, למרות שהן פונ' גל של שני המילטוניאנים שונים.

ניתן בשיקולים דומים למצוא את $\rho_n^l(r)$ עבור $l\neq 0$. בסוף התהליך מקבלים שהפונקציות העצמיות הרדיאליות $R_n^l(r)$ והכרכים העצמיים E_n^l מקיימים את התכונות הבאות:

1. n, המכונה מספר קוואנטי ראשי, הוא מספר טבעי. $n=1,2,3,\dots$. האנרגיה תלויה רק ב- n ולא ב-l: $E_n^l=-\frac{Z^2E_h}{2n^2}$. רואים שהרמות הולכות ומצטופפות ככל שעולה המספר הקוונטי הראשי .

2. n חייב להיות גדול או שווה ל- l , כלומר, מתקיים: $l=0,1,\dots,n-1$.

3. האנרגיה E_n המתאימה למספר קוואנטי ראשי n מנוונת $g_n=n^2$ פעמים. הסבר: למספר הקוונטי הראשי n יש המצבים העצמיים הבאים:

$$\Psi_{n.,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \quad l = 0,1,\dots,n-1 \quad m = -l,\dots,l$$

רואים,שהמספר הקוונטי l מקבל ערכים $0,1,2,\dots,n-1$, וכל ערך תורם $2l+1$ מצבים עצמיים (m-ם שונים), כלומר הניוון הכולל של רמה n הוא:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

4. הפונ' הרדיאליות הראשונות (עד כדי נרמול) מתוארות על ידי הטבלה. רואים שלפונקציות הגל הרדיאליות יש גם כן צמתים. אלה מכונים צמתים רדיאליים. נסמן $\xi_n = \frac{Zr}{na_0}$:

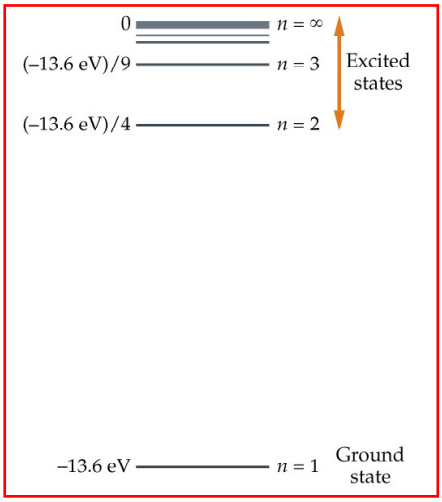
n	Function	Name	Radial node	Description
1	$R_{1,0}(r) = e^{-\xi_1}$	$1s$	$None$	
2	$R_{2,0}(r) = e^{-\xi_2}(1-\xi_2)$	$2s$	$\xi_2 = 1$	*Spherical shell*
	$R_{2,1}(r) = e^{-\xi_2}\xi_2$	$2p$	$\xi_2 = 0$	Point
3	$R_{3,0}(r) = e^{-\xi_3}(3-6\xi_3+2\xi_3^2)$	$3s$	$\xi_3 = \frac{(3\pm\sqrt{3})}{2}$	*Two spherical shells*
	$R_{3,1}(r) = e^{-\xi_3}(2-\xi_3)\xi_3$	$3p$	$\xi_3 = 2$	*Spherical shell*
	$R_{3,2}(r) = e^{-\xi_3}\xi_3^2$	$3d$	$\xi_3 = 0$	Point

טבלת יחידות אטומיות

בטבלה להלן מוגדרות "יחידות אטומיות". שלושת הגדלים e, h, m_e מוגדרים כ- "1". שאר הגדלים הפיזיקאלים נמדדים לעומתם:

Table1 : Atonic units

גודל פיזיקאלי	ביחידות אטומיות (סטנדרטי)	(סימון	ביחידות SI
יחידת מטען אלמנטרית	e		$e = 1.602' \ 10^{-19} C$
יחידת מסה אלמנטרית	מסת אלקטרון m_e		$m_e = 9.109' \ 10^{-31} kg$
יחידת פעולה אלמנטרית	קבוע פלאנק h		$\mathrm{h} = 1.054' \ 10^{-34} J\,s$
יחידת מרחק	רדיוס בוהר: $a_0 = \mathrm{h}^2/(m_e k e^2)$		$a_0 = 5.29177' \ 10^{-9} m$
יחידת אנרגיה	אנרגיית הרטרי (פעמיים אנרגיית רידברג): $E_h = 2R_H = \frac{ke^2}{a_0}$		$E_h = 4.360' \ 10^{-19} J$ $= 27.21 eV$
יחידת זמן	h/E_h		$\mathrm{h}/E_h = 2.419' \ 10^{-17}$ sec
מהירות האור	$c = 137.036' \ \frac{a_0 E_h}{\mathrm{h}}$		$c = 2.998' \ 10^{8} m\,s^{-1}$
קבוע בולצמן	$k_B = 3.167' \ 10^{-6} E_h K^{-1}$		$k_B = 1.381' \ 10^{-23} kg\,m^2 s^{-2} K^{-1}$
אלקטרון וולט	$eV = 0.03675 E_h$		$eV = 1.602' \ 10^{-19} J$
מסת פרוטון	$m_p = 1836 m_e$		$m_p = 1.672' \ 10^{-27} kg$
יחידת מסה אטומית (AMU)	$u = 1823' \ m_e$		
פרמיטטיויות של הריק	$e_0 = \frac{e^2}{4p}(E_h a_0)^{-1}$ (קיים $k = \frac{1}{4pe_0}$)		



מיני-מילון גרעינים וקליפות

קבוצת n^2 מצבים עם אותו מספר קוואנטי ראשי n מכונה קליפה אטומית. הקליפה עם $n = 1$ (מצב אחד בלבד) מכונה קליפת K, זו עם $n = 2$ (4 מצבים) מכונה קליפת L :

n =	1	2	3	4	...
	K	L	M	N	...

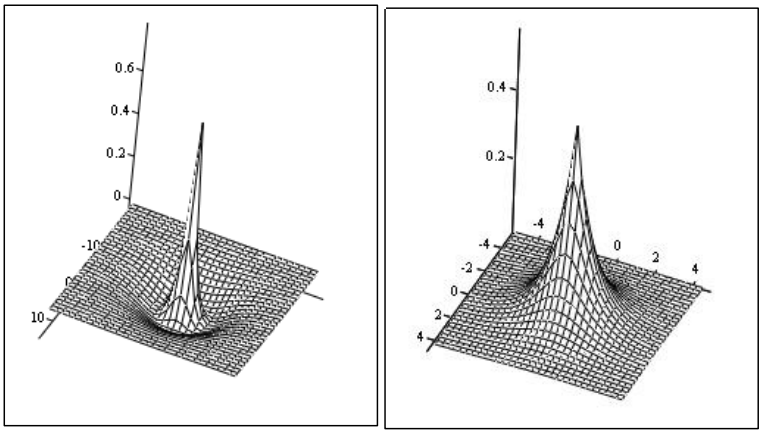
בתוך קליפה נתונה, קבוצת $2l+1$ המצבים העצמיים עם אותו מספר קוואנטי l מכונה תת-קליפה סימוני התת-קליפה הם:

l =	0	1	2	3	4	...
	s	p	d	f	g	...

מקובל לכנות את תת הקליפה עם $n=2$ ו- $l=1$ בקיצור $2p$. בתת-קליפה זו יש שלושה מצבים עם $m=-1,0,1$.

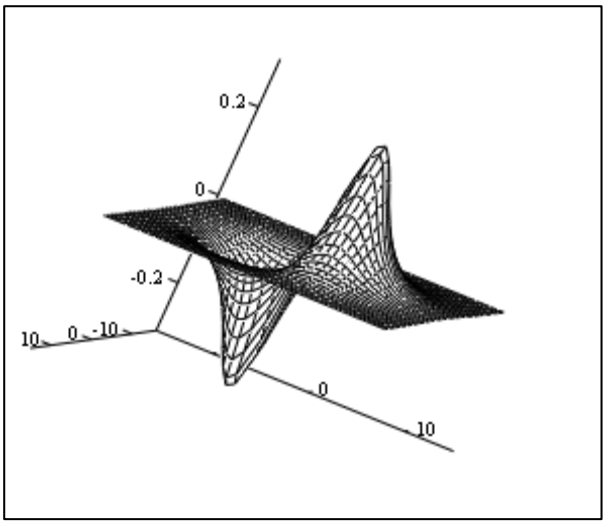
צורה ויזואלית לפונקציות הגל

משמאל, $1s$ מימינו - $2s$

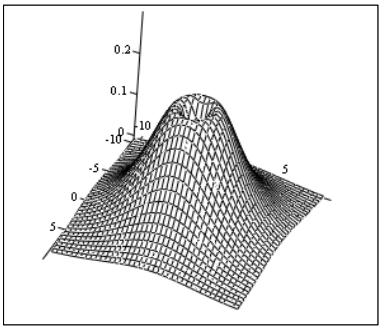


(x, y, z) (x, y, z)

למטה, משמאל p_z



(x, y, z)



(x, y, z)