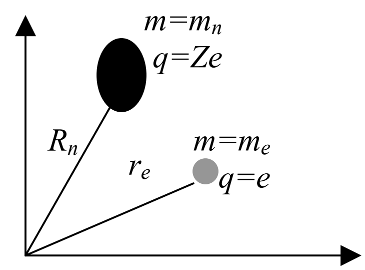
אטום דמוי מימן

כל האטומים שיש להם אלקטרון אחד סביב הגרעין נקראים אטומים דמויי מימן. למעשה זו מערכת של אלקטרון הנע בשדה פוטנציאל מרכזי.



במערכת יש 6 דרגות חופש שכן יש 2 חלקיקים ולכל חלקיק 3 אפשרויות (כיווני) תנועה. ומכאן שיש 6 מספרים קוונטיים המתארים את המערכת.

ההמילטואניאן של המערכת מורכב מהאנרגיות הקינטיות של שני החלקיקים (גרעין ואלקטרון) והפוטנציאל שביניהם:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{T}_{ele} + \hat{V}$$

האנרגיות הקינטיות מובדלות במסות ובקואורדינטות:

$$\hat{T}_{nuc} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_n^2 = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2}\right) \qquad \vec{R}_n = (x_n, y_n, z_n)$$

$$\hat{T}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}\right) \qquad \vec{r}_e = (x_e, y_e, z_e)$$

הפוטנציאל בין החלקיקים (ביחידות אטומיות):

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{\left|\vec{R}_n - \vec{r}_e\right|}$$

כאשר:

$$\left|\vec{R}_n - \vec{r}_e\right| = \sqrt{(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2}$$

נרצה למצוא פתרון למשוואה:

$$\hat{H}\Psi\left(\vec{R}_n, \vec{r}_e\right) = E\Psi\left(\vec{R}_n, \vec{r}_e\right)$$

נגדיר קואורדינאטות חדשות:

$$\vec{r} = \vec{R}_n - \vec{r}_e$$

$$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_n\vec{R}_n}{m_e + m_n}$$

ההמילטוניאן של המערכת ניתן לכתיבה במערכת הקואורדינטות החדשה באופן הבא:

$$\hat{H} = \hat{T}_{c.m} + \hat{T}_{rel} + \hat{V}$$
$$\hat{T}_{c.m} = -\frac{\hbar^2}{2M}\hat{\nabla}_R^2 \qquad M = m_e + m_n$$
$$\hat{T}_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\hat{\nabla}_r^2 \qquad \mu = \frac{m_e \cdot m_n}{m_e + m_n}$$

ע"י הגדרה זו קיבלנו המילטוניאן שניתן לרשום אותו כסכום המילטוניאנים בלתי תלויים:

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{R}) + \hat{H}(\vec{r})$$
$$\hat{H}\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E\Psi(\vec{R},\vec{r})$$
$$\Psi = \mathrm{X}(\vec{R})\psi(\vec{r})$$

ע"י שימוש בעיקרון הפרדת המשתנים נקבל כעת 2 משוואות גלים כל אחת תלויה במשתנים שונים:

$$1) \quad \hat{T}_{c.m}\mathrm{X}(\vec{R}) = E_{c.m}\mathrm{X}(\vec{R})$$
$$2) \quad \left(\hat{T}_{rel} + \hat{V}\right)\psi(\vec{r}) = E_{rel}\psi(\vec{r})$$

האנרגיה הכללית של המערכת תהיה סכום האנרגיות של כל אחת מהמשוואות הנ"ל:

$$E = E_{c.m} + E_{rel}$$

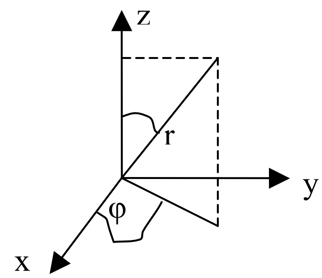
המשוואה הראשונה מתארת חלקיק חופשי של המערכת של אלקטרון + גרעין יחד. משוואה זו לא מעניינת אותנו שכן זו משוואה שמתארת את מיקום האטום. אותנו מעניינים התכונות הפנימיות של המערכת, תכונות המתוארות ע"י המשוואה השניה. למשוואה השניה 3 דרגות חופש ולכן 3 מספרים קוונטיים n, l, m.

הפתרון של משוואה 1 הוא כשל חלקיק בקופסא תלת מימדית. נתמקד במשוואה השניה:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}\right)\psi(\vec{r}) = E_{rel}\psi(\vec{r})$$
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) - \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\psi(x,y,z) = E_{rel}\psi(x,y,z)$$

פתרון המשוואה הוא פתרון של משוואה דיפרנציאלית תלת מימדית. ננסה פתרון של הפרדת משתנים: $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$. אך זו לא דרך לפתרון שכן במשוואת הגלים לא ניתן להפריד בין המשתנים ולקבל 3 המילטוניאנים בלתי תלויים. ולכן יש לעבור לקואורדינאטות כדוריות:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = r\cos\theta$$



הפוטנציאל במקרה זה הופך להיות תלוי בקואורדינטה אחת בלבד r:

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{r}$$

את כל אחת מהנגזרות החלקיות נעביר גם כן לקואורדינטות החדשות. המעבר נעשה בצורה הבאה:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

באופן כזה נעשה עבור כל הקואורדינאטות ונחשב גם את הנגזרת השניה. את הפיתוח המתמטי הזה לא נעשה כאן. בתום הפיתוח אנו מקבלים את הביטוי הבא עבור האנרגיה הקינטית:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

נגדיר אופרטור חדש:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

ואת אופרטור האנרגיה ניתן לכתוב כך:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2$$

בעזרת ההגדרות הנ"ל ניתן לכתוב את משוואת שרדינגר כך:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2\right)\psi + \frac{Ze^2}{r}\psi = E_{rel}\psi$$

נכפיל את שני אגפי המשוואה ב- r^2:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2\mu}\hat{L}^2\right)\psi + Ze^2 r\psi = E_{rel}r^2\psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\psi + \left(Ze^2 r - E_{rel}r^2\right)\psi = -\frac{\hat{L}^2}{2\mu}\psi$$

נחלק את שני אגפי המשוואה ב- $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$ ונקבל את המשוואה:

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\psi-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(Ze^2r-E_{rel}r^2\right)\psi=\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\psi}$$

ננסה פיתרון מהצורה: $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$

נציב את הפתרון שהנחנו במשוואת שקיבלנו:

$$Y(\theta,\varphi)\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(Ze^2r-E_{rel}r^2\right)R(r)Y(\theta,\varphi)=\frac{R(r)}{\hbar^2}\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)$$

נחלק את המשוואה ב- $R(r)Y(\theta,\varphi)$:

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(Ze^2r-E_{rel}r^2\right)=\frac{1}{\hbar^2Y(\theta,\varphi)}\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\lambda$$

הדרך היחידה ששיוון זה יתקיים הנה אם ורק אם שני אגפי המשוואה יהיו שוים לקבוע. וכך קיבלנו 2 משוואות:

1. המשוואה הזויתית: $\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\hbar^2\lambda Y(\theta,\varphi)$
2. המשוואה הרדיאלית: $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\lambda+\frac{Ze^2}{r}\right)R(r)=ER(r)$

משוואות אלו הן משוואת ערך עצמי. את λ נקבל מפתרון המשוואה הראשונה, המשוואה הזויתית.

המשוואה הזויתית

ננסה פתרון של הפרדת משתנים $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. נפתח מעט את המשוואה ונראה כי ניתן להציע פתרון מהצורה הנ"ל.

$$\hat{L}^2Y=\hbar^2\lambda Y$$

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi)=\hbar^2\lambda Y(\theta,\varphi)$$

נכפיל את שני אגפי המשוואה ב- $\sin^2\theta$:

$$-\hbar^2\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\varphi)-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y(\theta,\varphi)=\hbar^2\lambda\sin^2\theta Y(\theta,\varphi)$$

$$-\hbar^2\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\varphi)-\hbar^2\lambda\sin^2\theta Y(\theta,\varphi)=\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y(\theta,\varphi)$$

נחלק את שני אגפי המשוואה ב- $\hbar^2$:

$$-\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\theta,\varphi)-\lambda\sin^2\theta Y(\theta,\varphi)=\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y(\theta,\varphi)$$

קיבלנו משוואה שבה צד אחד הוא עם אופרטור שתלוי רק ב- θ וצד שני שתלוי רק ב-φ, ומכאן שאכן ניתן להפריד משתנים. נציב כעת את הפתרון שהנחנו ונחלק את המשוואה ב- Y:

$$-\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)-\lambda\sin^2\theta=\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi)$$

הדרך היחידה ששיוון זה יתקיים זה אם שני האגפים שוים לקבוע: $-m^2$ .. וכך קיבלנו 2 משוואות:

$$1)\quad \frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-m^2\Phi(\varphi)$$

$$2)\quad \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)+\lambda\Theta(\theta)=-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)$$

המשוואה הראשונה זו משוואה של חלקיק בטבעת ולכן נניח פיתרון מהסוג: $\Phi=Ae^{im\varphi}$

נראה כי פיתרון זה הוא נכון ע"י גזירה והצבה:

$$\Phi''=-Am^2e^{im\varphi}$$
$$\Rightarrow -Am^2e^{im\varphi}=-m^2Ae^{im\varphi}$$

בצורה זו הראנו כי פתרון זה שהצענו הוא נכון ופותר את המשוואה. את המקדם A אנו מקבלים מנרמול הפונקציה. כדי להראות כי m הוא מספר קוונטי נציב את תנאי השפה:

$$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)\quad\rightarrow\quad Ae^{im\varphi}=Ae^{im(\varphi+2\pi)}\quad\rightarrow\quad Ae^{im\varphi}=Ae^{im\varphi}e^{im2\pi}$$
$$\Rightarrow e^{im2\pi}=1\quad\rightarrow\quad m=0,\pm1,\pm2,.......$$

m נקרא המספר הקוונטי המגנטי, ערכיו הם מספרים שלמים בלבד נראה מדוע. טענה: $\hat{L}^2$ הוא אופרטור שמייצג תנע זויתי בריבוע. $\hat{L}^2=\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{L}}$ כאשר $\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{P}}$. עבור אופרטור התנע הזוויתי מתקיים:

$$\hat{L}_x=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$\hat{L}_y=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$
$$\hat{L}_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$
$$\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{L}}=\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$

אם נעביר את האופרטורים האלו לקואורדינאטות כדוריות נקבל את $\hat{L}^2$ כפי שהגדרנו קודם, כלומר לא סתם הגדרנו את האופרטור זה $\hat{L}^2$, אלא יש לו משמעות פיסיקלית.

בקואורדינאטות כדוריות:

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

נשאלת השאלה האם $\hat{L}_z\Phi = \alpha\Phi$, כלומר האם Φ היא פונקציה עצמית של אופרטור התנע בכיוון ציר z.

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = -i\hbar(im)\Phi(\varphi) = \hbar m\Phi(\varphi)$$

גילינו ש- $\hat{L}_z$ שפועל על Φ נותן קבוע כפול הפונקציה Φ, וכך ראינו שהמספר הקוונטי m שייך לערך העצמי של אופרטור התנע הזויתי לאורך ציר z.. היות וזהו האופרטור שמצתמד לשדה מגנטי בכיוון ציר z, אזי המספר הקוונטי m נקרא המספר הקוונטי המגנטי.

כעת נתמקד במשוואה התלויה ב- θ:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta) + \lambda\Theta(\theta) = -\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)$$

ואחרי מניפולציות:

$$\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} + \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta) = -\lambda\Theta(\theta)$$

למשוואה זו קוראים משוואת לז'נדר, והפתרון הוא פולינומי לז'נדר:

$$P_l^{|m|} = \Theta(\theta) = \sin^{|m|}\theta\sum_j^{j_{\max}} a_j\cos^j\theta$$

נוסחת הרקורסיה של פולינומי לז'נדר:

$$a_{j+2} = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1)-\lambda}{(j+1)(j+2)}a_j$$

מספר דוגמאות פרטיות:

$$\Theta(\theta) = P_l^{|m|}(\cos\theta)$$
$$P_0^0(\cos\theta) = 1$$
$$P_1^0(\cos\theta) = \cos\theta$$
$$P_1^1(\cos\theta) = \sin\theta$$
$$P_2^0(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$
$$P_2^1(\cos\theta) = 3\cos\theta\sin\theta$$
$$P_2^2(\cos\theta) = 3 - 3\cos^2\theta$$

כדי שהפונקציה תהיה הגונה יש לחתוך את הטור לטור סופי , ואז נדרוש :

$$\left(j_{\max}+|m|\right)\left(j_{\max}+|m|+1\right)-\lambda=0$$

נגדיר משתנה חדש l :

$$l=j_{\max}+|m|$$

מכאן נובע :

$$\lambda=l(l+1)$$

ובנוסף :

$$\Theta(\theta)=\sin^{|m|}(\theta)\sum_{j}^{l-|m|}a_j\cos^j(\theta)$$

$$a_0=1$$

$$j\ge|m|\Rightarrow -l\le m\le l$$

נסכם את פתרון המשוואה הזוויתית :

$$\boxed{Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)=(-1)^m\left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)}{(l+|m|)}\right]^{1/2}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}}$$

הערך העצמי של המשוואה :

$$\lambda=l(l+1)$$

מספר קוונטי מגנטי (שהוא הערך העצמי של אופרטור התנע בכיוון ציר z) :

$$m=0,\pm1,\pm2,.....=-l,.....,0,.....,l$$

מספר קוונטי של תנע זויתי :

$$l\ge|m|$$

ערך התצפית של אופרטור התנע :

$$\left\langle\left|\hat{L}\right|\right\rangle=\sqrt{\hbar l(l+1)}$$

לפונקצית העצמיות של אופרטור התנע בריבוע קוראים **Spherical Harmonics** ומסומנות ב- $Y_l^m(\theta,\varphi)$. היות ופונקצית אלו הן עצמיות לאופרטור התנע בריבוע , והאופרטור חייב להיות הרמיטי, פונקציות אלו אורתוגונליות כלומר :

$$\int_0^\pi\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

נהוג לסמן את פונקציות הגל לפי הערכים של התנע הזויתי האלקטרוני : כאשר $l=0$ נהוג לסמן את הפונקציה באות s. כאשר $l=1$ נהוג לסמן את הפונקציה באות p. כאשר $l=2$ נהוג לסמן את הפונקציה באות d. כאשר $l=3$ נהוג לסמן את הפונקציה באות f וכך הלאה.

דוגמאות לפונקציות Spherical Harmonics :

הפונקציה s :

$$Y_0^0(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

הפונקציה p_1: $$Y_1^0(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

הפונקציה p_z: $$Y_1^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$

הפונקציה p_{-1}: $$Y_1^0(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

הפונקציה d: $$Y_2^{\pm 2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{96\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

הפונקציה d: $$Y_2^{\pm 1}(\theta,\varphi) = \pm\sqrt{\frac{5}{24\pi}}3\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$$

הפונקציה d: $$Y_2^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$$

היות ומשוואת הערך העצמי $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar l(l+1) Y_l^m(\theta,\varphi)$ תלוייה רק במספר הקוונטי l ולא במספר הקוונטי m נקבל $2l+1$ פונקצית מנוונות, וזה אומר שיש להם את אותו ערך עצמי. <u>טענה</u>: לכל קומבינציה לינארית של פונקצית מנוונות יש את אותו ערך עצמי. על סמך טענה זו נגדיר 2 פונקציות גל חדשות עבור $l=1$:

הפונקציה p_x: $$Y_x(\theta,\varphi) = \frac{p_{-1} - p_1}{2} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\left(\frac{e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}}{2}\right) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x}{r}$$

הפונקציה p_y: $$Y_y(\theta,\varphi) = \frac{-p_1 - p_{-1}}{2i} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\left(\frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}\right) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{y}{r}$$

נוכיח את הטענה: נתונות שתי פונקציות עצמיות שונות של האופרטור A:

$$\hat{A}f_1 = af_1$$
$$\hat{A}f_2 = af_2$$

אשר הן מנוונות, ובנוסף מתקיים $\langle f_1 | f_2 \rangle = 0$. נגדיר פונקציה חדשה f, ע"י קומבינציה לינארית של שתי הפונקציות הנתונות: $f = c_1 f_1 + c_2 f_2$, כך שמתקיים: $\langle f | f \rangle = 1$. יש להוכיח כי $\hat{A}f = af$:

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = (c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2) = c_1 a f_1 + c_2 a f_2 = a(c_1 f_1 + c_2 f) = af$$

וכך הוכחנו את הטענה.

נשאלת השאלה האם ניתן לחשב בו זמנית את התנע הזויתי בשלושת הקואורדינטות. כדי לענות על שאלה זו יש לחשב את יחס החילוף בין האופרטורים השונים. אם האופרטורים חילופיים אז ניתן לחשב אותם בו זמנית, אחרת, אם יחס החילוף שונה מאפס לא ניתן יהיה לדעת את ערכם של שני אופרטורים אלו בו זמנית.

נחשב את יחס החילוף הבא:

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=\hat{L}_x\hat{L}_y-\hat{L}_y\hat{L}_x$$

לשם החישוב נציב פונקציה שרירותית f:

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)(-i\hbar)\left(z\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial z}\right)=$$

$$=-\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x}+yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x}-yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}-z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x}+zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_y\hat{L}_x f=-i\hbar\left(z\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial z}\right)(-i\hbar)\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)=$$

$$=-\hbar^2\left(yz\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z}-z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}-xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+x\frac{\partial f}{\partial y}+zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f-\hat{L}_y\hat{L}_x f=$$

$$=-\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x}+yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x}-yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}-z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x}+zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right)+\hbar^2\left(yz\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z}-z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}-xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+x\frac{\partial f}{\partial y}+zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f-\hat{L}_y\hat{L}_x f=-\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial y}\right)\quad\rightarrow\quad\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=-\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x}-x\frac{\partial f}{\partial y}\right)$$

אנו יודעים כי: $L_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial f}{\partial y}-y\frac{\partial f}{\partial x}\right)$

ומכאן נובע:

$$\boxed{\left[L_x,L_y\right]=-i\hbar L_z}$$

באותו האופן ניתן לחשב את יחס החילוף בין האופרטורים השונים ומקבלים כי:

$$\boxed{\begin{aligned}\left[L_y,L_z\right]&=-i\hbar L_x\\ \left[L_z,L_x\right]&=-i\hbar L_y\end{aligned}}$$

המסקנה מחישובים אלו היא שלא ניתן למדוד את האופרטורים השונים הללו בו זמנית, וזו למעשה האלגברה של התנע הזויתי.

$\left[\hat{L}^2,\hat{L}_z\right]=0$ שכן הפונקציות העצמיות של שני האופרטורים זהות ולכן אלו אופרטורים חילופיים.

נבדוק האם ניתן לחשב בו זמנית את האופרטורים $\hat{L}^2,\hat{L}_x$:

$$\left[\hat{L}^2,\hat{L}_x\right]=\left[\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2,\hat{L}_x\right]=\left[\hat{L}_x^2,\hat{L}_x\right]+\left[\hat{L}_y^2,\hat{L}_x\right]+\left[\hat{L}_z^2,\hat{L}_x\right]$$
$$=\hat{L}_y\left[\hat{L}_y,\hat{L}_x\right]+\left[\hat{L}_y,\hat{L}_x\right]\hat{L}_y+\hat{L}_z\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]+\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]\hat{L}_z=\hat{L}_y\left(-i\hbar\hat{L}_z\right)+\left(-i\hbar\hat{L}_z\right)\hat{L}_y+\hat{L}_z\left(i\hbar\hat{L}_y\right)+\left(i\hbar\hat{L}_y\right)\hat{L}_z=0$$

המסקנה מחישוב זה היא שהאופרטורים $\hat{L}^2,\hat{L}_x$ הם אופרטורים חילופיים שכן יחס החילוף שלהם הוא אפס. ומכאן שניתן למדוד את $\hat{L}^2$ ואת כל אחד מהרכיבים שלו , לא משנה איזה מהם, אך לא ניתן לדעת את התנע הזויתי בריבוע ואת כל רכיבי התנע יחד.

אם נמדוד לדוגמה את ערך התצפית של $\hat{L}^2$ עבור פונקציה עצמית של $\hat{L}^2$ נקבל את הביטוי $\hbar^2 l(l+1)$.

ואם בו זמנית נמדוד את ערך התצפית של $\hat{L}_z$ נקבל את הביטוי $m\hbar$. המסקנה היחידה שנוכל להסיק משתי מדידות אלו היא ש- $L_x^2+L_y^2=\hbar^2 l(l+1)-m^2\hbar^2$.

המשוואה הרדיאלית:

בפיתוח שעשינו למשוואת שרדינגר עבור אטומים דמויי מימן קיבלנו 2 משוואות, זויתית ורדיאלית. עד עכשיו טיפלנו עם המשוואה הזויתית. כעת נתייחס למשוואה הרדיאלי:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l(l+1)+\frac{Ze^2}{r}\right)R(r)=ER(r)$$

ע"מ לפתור את המשוואה הרדיאלית מגדירים פונקציה חדשה : $S(r)=rR(r)$ ופותרים את המשוואה עבור פונקציה זו. את פיתוח החישוב לא נציג כאן , ונציג רק את הפיתרון הסופי:

$$\boxed{R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-zr/na_0}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)^l L_{2n+l}^{2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)}$$

$L_{2n+l}^{2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)$ נקראים פולינומי לגר, *Associated Laguerre Polinomial*. ובהגדרתם הכללית יותר:

$$L_p^q(x)\sum_{j=0}^{p}(-1)^j\frac{(p+q)!}{(p-j)!(p+j)!j!}x^j$$

אלו הם פולינומים מסדר p , כאשר לכל חזקה יש מקדם שונה, בסה"כ פולינומים של x. נפרט את שאר איברי הפתרון:

$$N_{nl}=\left[\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}$$

רדיוס בור $a_0=1a.u=\dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}$.

<u>פולינומי לגר מקיימים מספר תכונות:</u>

1. פולינומי לגר אורתוגונליים זה לזה כאשר הם בעלי אותו ערך של המשתנה k כלומר:

$$\int_0^\infty e^{-x}x^kL_n^k(x)L_m^k(x)dx=\frac{(n+k)!}{n!}\delta_{nm}$$

אם נתייחס למשוואה הרדיאלית , הפולינומים שיש להם אותם ערכים של $2l+1$ או אותו ערך של l אורתוגונליים זה לזה גם עבור ערכים שונים של n .

2. הפולינומים מקיימים את יחס הרקורסיה הבא:

$$(n+1)L_{n+1}^k(x)=(2n+k-1-x)L_n^k(x)-(n+k)L_{n-1}^k(x)$$

3. נוסחת הנגזרת של הפולינומים:

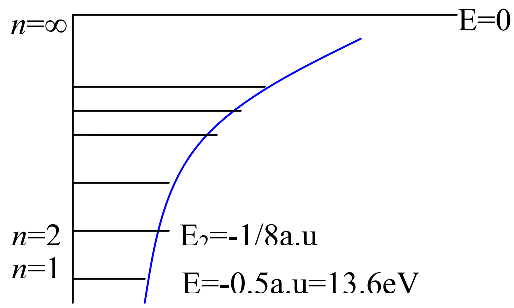
$$x\left(L_n^k(x)\right)'=nL_n^k(x)-(n+k)L_{n-1}^k(x)$$

4. פולינומי לגר ניתנים לחישוב גם ע"י הנגזרת ה-n-ית של פולינום:

$$L_n^k(x)=\frac{e^xx^{-k}}{n!}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x}x^{n+k}$$

ביטוי עבור האנרגיה של אטום דמוי מימן תלוי אך ורק במספר קוונטי ראשי n:

$n=1,2,........,\infty$ $\quad E_n=-Z^2\left(\dfrac{e^2}{2a_0}\right)\dfrac{1}{n^2}$. למערכת של אטום דמוי מימן יש סימטריה כדורית וכשפותרים אותה ומנצלים את הסימטריה הכדורית הזו, האנרגיה לא תלויה במספרים הקוונטיים האחרים, שכן הפוטנציאל תלוי רק במרחק בין האלקטרון לגרעין ולכן יש תלות במספר קוונטי ראשי אחד.



האנרגיות הולכות ומצטופפות ככל ש- n גדל.

מספר דוגמאות לפונקציות הפותרות את המשוואה הרדיאלית:

$$1s \qquad R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$$

$$2s \qquad R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$2p \qquad R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{a_0}r\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$3s \qquad R_{20}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6 - 4\frac{Z}{a_0}r + \frac{4Z^2}{9a_0^2}r^2\right)e^{-Zr/3a_0}$$

$$3p \qquad R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{8Z}{3a_0}r - \frac{4Z^2}{9a_0^2}r^2\right)e^{-Zr/3a_0}$$

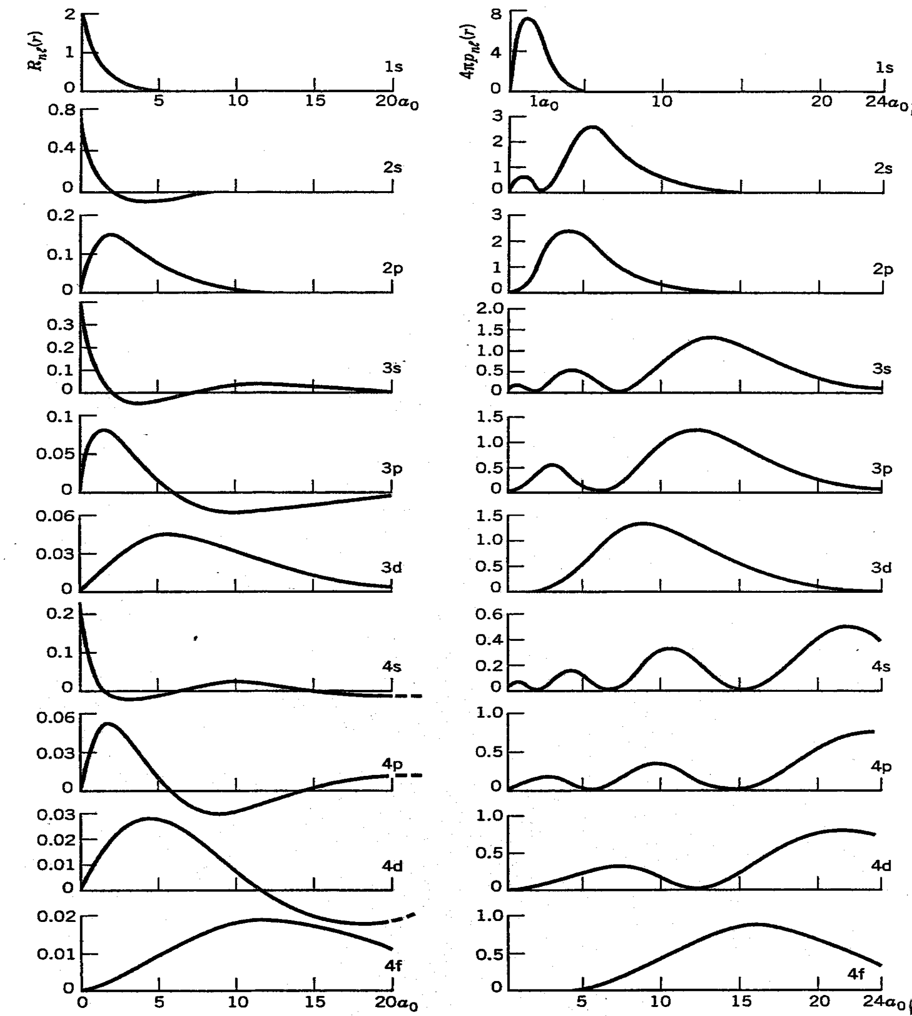
$$3d \qquad R_{32}(r) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{4Z^2}{9a_0^2}r^2e^{-Zr/3a_0}$$

פונקצית אלו אורתוגונליות זו לזו, כלומר מקיימות: $\int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l'}(r)r^2dr = \delta_{nn'}$

בדף הבא ישנם שרטוטים של פונקציות רדיאליות שונות ולידם פונקציות צפיפות ההסתברות שלהם.

פונקצית צפיפות ההסתברות $r^2R^2(r) \propto r^2e^{2Zr/a_0}$. מספר המקסימות בצפיפות ההסתברות הולך כמו n-l.

נסכם ונאמר כי הפונקציות שפותרות את המשוואה הרדיאלית הן פולינומי לגר מוכפלים באקספוננט. הערכים העצמיים תלויים רק במספר הקוונט הראשי n והפתרון זהה לחלוטין למודל של בור.



לסיכום:

פונקציית הגל המתארת אטומים דמויי מימן היא מכפלה של שתי פונקציות- אחת רדיאלית ואחת זויתית: $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$.

n מספר קוונטי ראשי המקיים: $n = l+1, l+2, \ldots\ldots, \infty \quad \rightarrow \quad n > l$

l מספר קוונטי של תנע זויתי המקיים: $l = 0,1,2,\ldots\ldots, n-1$

m מספר קוונטי מגנטי המקיים: $m = -l, \ldots\ldots, 0, \ldots\ldots, l$

האנרגיה של המערכת מקבלת ערכים בדידים , כלומר מקוונטטת, ותלויה במספר קוונטי ראשי בלבד: $E_n = -Z^2 \frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$

a_0 זהו רדיוס בור וערכו הוא: $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

משוואת שרדינגר עבור אטומים דמויי מימן: $\hat{H}\Psi_{nlm} = E_n\Psi_{nlm}$

מפיתוח משוואה זו קיבלנו 2 משוואות בלתי תלויות , רדיאלית וזויתית. ממהמשוואה הזויתית קיבלנו 2 אופרטורים חדשים אשר פונקציית הגל היא פונקציה עצמית של האופרטורים:

$$\hat{L}^2\Psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1)\Psi_{nlm}$$
$$\hat{L}_z\Psi_{nlm} = m\hbar\Psi_{nlm}$$

היות והאנרגיה הכללית תלויה רק במספר קוונטי ראשי n אזי ב-n נתון יהיו לנו מספר מצבים של המספרים הקוונטים האחרים עם אותה האנרגיה:

n	l	m	סה"כ מספר המצבים
1	0	0	1
2	0 1	0 0,1,-1	4
3	0 1 2	0 0,1,-1 -2,-1,0,1,2	9

בכל מצב של l יש לנו $2l+1$ מצבי m שונים. בסה"כ ב-n נתון קיימים n מצבי l שונים.

מכאן שניתן לחשב את מספר המצבים עבור n נתון ע"י הנוסחה: $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)$

המסקנה הסופית של כל תהליך זה היא שבכל מצב נתון בעל n מוגדר יהיו n^2 מצבים אלקטרוניים, כלומר הניוון הולך כמו n^2.