אטום המימן

- נתבונן עכשיו לחלק הרדיאלי של מצבי החלקיק הקוונטי בפוטנציאל מרכזי, כאן המרכיב היחיד הנלוי בפוטנציאל $V(r)$. נתמקד בפוטנציאל שנובע מהגרעין של אטום

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

כאשר Z המספר האטומי, לאטום המימן $Z=1$. הצורה כאינו שבפונקציה $U(r)$ המופיעה בפונקציית הגל הכללית

$$\psi_{lm}(r,\theta,\varphi)=\frac{U(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi) \rightarrow$$

למצב הגל צמוד נתון $L^2=\hbar^2 l(l+1)$ $L_z=\hbar m$

מקיים את משוואת שרדינגר הסטציונרי על גבי $r\in[0,\infty]$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2U}{dr^2}+\left(V_{eff}(r)-E\right)U=0$$

נעבור בשלב כי r כאן קואורדינטה יחידה

$$V_{eff}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

$\frac{L^2}{2I}$

כאשר (I מומנט אינרציה)

$U(r)$ צריכה לקיים את תנאי הנרמול על גבי r:

$$\int d^3r|\psi|^2=1 \Longrightarrow \underbrace{\int d\varphi\, d(\cos\theta)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)}_{\text{מנורמל כבר ל-1}}\int_0^\infty dr\, r^2\left|\frac{U}{r}\right|^2=1$$

כך מאלץ תנאי שפה: $\rightarrow$

$$\Longrightarrow \int_0^\infty dr|U|^2=1$$

$$U(r\to\infty)\to 0 \quad , \quad U(r\to 0)<\frac{1}{r^{1/2}}$$

לפני שנבין במקרה הספציפי של פוטנציאל קולומבי, נשים לב ש- V_{eff} בכלל תרומה שיש לה סינגולריות ב- $r=0$ לכל $l\neq 0$. לכל פוטנציאל מהסוג שנעבוד "חלש", המקיים $V(r\to 0)<\frac{1}{r^2}$, תרומת התנע הזוויתי

תבפוך להיות בלתי נתיר. הפוטנציאל הקולומבי $V_c(r) \sim \frac{1}{r}$ שייך לקטגוריה הבאה. נבדוק אם כן מה קורה בסביבה הקרובה של $r=0$, בה ניתן לפשט את המשוואה:

$$-\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{l(l+1)U}{2r^2} = 0$$

(מכניסים את אגף ימין $EU(r)$ כי לכל E סופי $U(r)$ מתבדר לאט יותר)

$$\Rightarrow \quad U(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}$$

(קומבינציה של שני הפתרונות האפשריים). אבל לכל $l \geq 1$ האיבר השני לא מקיים את תנאי השפה ב- 0

$$\Rightarrow \quad \boxed{U(r\to 0) \approx Ar^{l+1}} \quad (*)$$

בגבול הרחוק: $r\to\infty$ המשוואה המקורית ($l - V_c(r)$ היא)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2U}{dr^2} = EU$$

(עבור $V(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$, גם $V_{eff}(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$)

למשוואה הנ"ל שני פתרונות: עבור $E>0$, נקבל פתרונות תלקיק חופשי (גל מתקדם). אבל אנחנו מתעניינים בפתרונות של $E<0$ המתאימים מצבים קשורים לאטום: כבר מהדיון במבנה הפתרונות הכללי לבור פוטנציאל, אנחנו מצפים לסט מצבים עם ספקטרום בדיד שמצטופף קרוב למצב המינימלי $E=0$ שהוא סף השחרור מהפוטנציאל המושך. מהמשוואה המקורית נובע שעבור $r\to\infty$, הפתרונות הפיסיקאליים בעלי אקספוננציאלית

$$\boxed{U(r\to\infty) \sim e^{-kr}, \quad k=\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}} \quad (**)$$

משוואות $(*)$, $(**)$ מתארות את ההתנהגות האסימפטוטית של הפונקציה $U(r)$ בשני הגבולות של גודל r. צריך לחבר אותה שעושה אינטרפולציה בין שני הגבולות.

נגדיר קואורדינטה חסרת ממד $\rho \equiv Kr$

ונרשום ניתוח ל-$U(r)$ ($\leftarrow U(\rho)$) מהצורה

$$U(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} W(\rho)$$

נציב במשוואה ל-U ונקבל משוואה ל-W:

$$\frac{d^2W}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{dW}{d\rho} + \left(\frac{V(\rho)}{E} - \frac{2(l+1)}{\rho}\right)W = 0$$

ל פוטנציאל הקולומבי,

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

$$\Rightarrow \quad V(\rho) = \frac{-Ze^2K}{\rho} = \frac{E\rho_0}{\rho}, \quad \boxed{\rho_0 \equiv -\frac{Ze^2K}{E}}$$

פרמטר חסר ממדים, כי ל-$V(\rho)$ יחידות של אנרגיה.

$$\Rightarrow \boxed{\rho\frac{d^2W}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho)\frac{dW}{d\rho} + (\rho_0 - 2(l+1))W = 0}$$

(לאחר הכפלה ב-ρ)

הפתרונות למשוואה הדיפרנציאלית הנ"ל הם פולינומי לגר

$$W(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

אבל רק עקרון סדירה בדידה של ערכים לפרמטר ρ_0:

$$\rho_0 = 2(\underbrace{N+l+1}_{\equiv n}), \quad N = 0, 1, 2, \dots$$

כך מגדיר מספר קוונטי חדש n שצריך להיות שלם.

מהגדרה של ρ_0, נקבל סדירה בדידה של ערכים של E שתלויה ב-n.

$$\rho_0^2 = \frac{Z^2e^4K^2}{E^2} = \frac{(Ze^2)^2 2m(-E)}{\hbar^2 E^2} = 4n^2$$

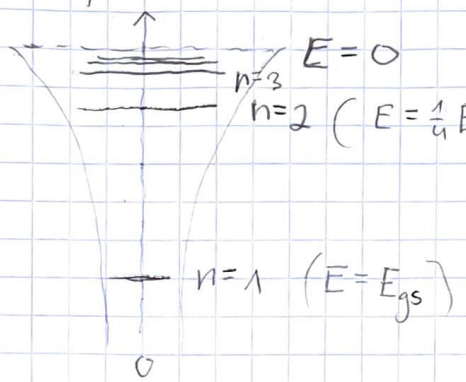
$$\underset{(n-l-1\geq 0)}{\Rightarrow} \quad \boxed{E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2}}$$

האנרגיה תלויה רק ב-n (ולא ב-l, m), אבל ההגדרה של n מאלצת $l<n$

-מצב היסוד: $l=m=0 \Rightarrow n_{min}=1$

האנרגיה שלו $E_{gs} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}$

יתר המצבים בעלי אנרגיה $\frac{1}{n^2} \sim$ הספקטרום נראה כך:



מבנה המצבים האפשריים באטום המימן: $|m|\le l,\ l<n$

$n=1$	$l=0$	$m=0$	→ מצב יחיד
$n=2$	$l=0$	$m=0$	4 מצבים מנוונים באנרגיה
	$l=1$	$m=-1,0,1$	
$n=3$	$l=0$	$m=0$	9 מצבים
	$l=1$	$m=-1,0,1$	
	$l=2$	$m=-2,-1,0,1,2$	

הנוסחה הכללית: $\boxed{\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2}$

כדי הנוון של רמת אנרגיה E_n

-אם נוסיף לכך את ספין האלקטרון, לכל מצב $|n,l,m\rangle$ יש שני מצבי ספין $\uparrow\downarrow$ $\Rightarrow$ סה"כ הנוון לרמה n הוא $2n^2$.

נראה עכשיו שצה מסביר את מבנה הטבלה המחזורית, קליטון אטום

עקרון היסודות הקלים יחסית שמראים האינטרקציות בין האלקטרונים לא משפיעות בצורה דרמטית מדי על מבנה הפוטנציאל.

לפי סדר יסודות בטבלה

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H_{1s}							$He\ 2(1s)$
Li	Be	B	C	N	O	F	$Ne\ 2(1s)\,2(2s)\,6(2p)$

- בגלל עקרון פאולי, אלקטרונים בכל אטום יכולים לאכלס רק מצב קוונטי אחד לכל אחד. לכן, באטום הימן האלקטרון היחיד נמצא במצב היסוד $|0,0,0\rangle$ הנקרא גם (בקירוב הימני) אורביטל 1S. באטום ההליום 2 אלקטרונים, אבל כיוון שיש 2 מצבי ספין יכולים שניהם להיות גם כן ב-1S המתאים לרמה אחת רמת היסוד $n=1$. באטום הבא בתור (Li) אלקטרון אחד כבר צריך להיות ברמה $n=2$. כאן יש שני סוגי אורביטלים עם תכונות סימטריה שונות של פונקציות הגל הקוואנטיות, $l=0$ נקרא 2S ו- $l=1$ (שבו 3 מצבי m שונים) שנקרא 2p. היסודות בשורה הבאה מאוכלסים ע"י אכלוס הולך ועבה של כל המצבים האפשריים של $n=2$, סה"כ $2\cdot 4 = \underline{\underline{8}}$. אטום הניאון מכיל מספר מקסימלי של אלקטרונים ברמה הבאה, כלומר בגלל ל-He הוא מכיל אכלוס מלא של רמות האנרגיה לאלקטרונים. באטום מה שמקטין את הסיכוי שלו להיות בעל ראקציה כימית עם אטומים נוספים, הכבידה הרשתית של האלקטרונים. לכן He ו- Ne הם "גזים אצילים", בעוד Li ו- H בעלים מאוד כימית כי יש להם אלקטרון בודד ברמת האנרגיה הגבוהה ביותר שמאוכלסת. בגלל לעבור יסודות כמו F שיש להם רק אלקטרון אחד חסר להשלמת ה"קליפה". יסודות כאלה נוטים ליצור קשר כימי אחד עם השני - לדוגמא Li^+F^- או (יסודות מהשורה הבאה) Na^+Cl^- <= תוצרים אלה הם מלחים. חמצן O^{-2} + 2 אטומי מימן נוטים להיקשר ליצירת מים, H_2O. לאטום הפחמן, שנמצא בדיוק באמצע (4 מתוך 8 מצבים מלאים) יש נטייה

לידור עדיישים עם אטומי כמיון אחרים שמשתמשים את האלקטרונים שלהם כך שלכל אטומים במחזור יש 8 : יש גרעין התעדישות שנותרו שמאפשרות את זה, העיקרון שבהן הן הצרפיות והיהלום. בגלל הקשר הכימי המאוד חזק, הם עם עדיישים מאוד יציבים.

- השורה השלישית בטבלה קצרה מאוד כי היא מאלצת לאכלס את הרמה $n=3$ כך הנוון הוא 18 ולא 8 עפ"י מודל אטום המימן. הסיבה היא שהאינטרקציות בין האלקטרונים בארון אטום מתחילות להשפיע, ומשנות את הסדר כך שמשקלם יותר לאלקטרונים לאכלס את אורביטל S של הרמה הבאה מאשר את המצבים עם $l=2$ הנקראים עם אורביטלי d. => מקבלים שוב קליפה עם 8 אלקטרונים (מצבים) להיסוד שבו היא מלאה (Ar) הוא עצל אצילי. רק בשורה הבאה בטבלה ($n=4$) מאכלסים את מצבי 3d והיא אורכה יותר (מכילה יסודות הנקראים "מתכות נדירות" (Rare earth) כמו טיטניום, Co ועם ברזל ונחושת.

פונקציות הגל של אטום המימן

נתבונן לביטוי לפונקציות הגל הרדיאליות $U(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} W(\rho)$

כאשר $\rho \equiv Kr$, וקבלנו משוואה לפונקציות $W(\rho)$ שהפתרונות שלה נקראים פולינומי לגר (Leguerre):

$$W(\rho) = L^{2l+1}_{n-l-1}(2\rho)$$

נגדיר

$$L_q(z) = e^{z} \frac{d^q}{dz^q}\left(e^{-z} z^q\right)$$

אבל הפונקציות שיש אצלנו מתבטאות עם אינדקס נוסף p הן מיוצגות ע"י נגזרה של L_q

$$\boxed{L^{p}_{q-p} = (-)^{p} \frac{d^p}{dz^p} L_q(z)}$$

כאשר $p = 2l+1$, $q = n+l$

$$\Rightarrow \psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) =$$

$$\underbrace{\left((2K)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right)^{1/2}}_{\text{פקטור נרמול}} e^{-Kr} (2Kr)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2Kr)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

אבל היסוד $n=1$, $l=m=0$ הוא

$$\psi_{1,0,0}(r,\theta,\varphi) = \left(\frac{Z^2}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a}$$

$$\boxed{a \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0.5\,\mathring{A}}$$

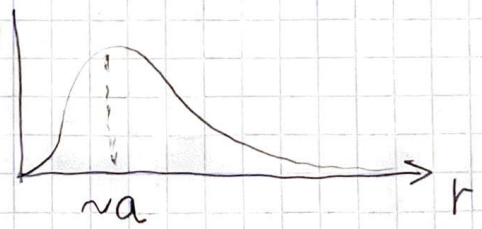
כאשר Z המס' האטומי מאזורים קטנים אורך היא נקראת "רדיוס בוהר", למעשה מתאר את הרדיוס של אטום המימן $(Z=1)$ כאשר האלקטרון בו נמצא ברמת היסוד שלו: מעבר לו, $r>a$, הפוטנציאל הפך בולט אקספוננציאלית. באופן כך אין הגף צוויתי סיכוי האלקטרון שלו הפך סימטרי כדורית, כאשר הדיסטנס מתקבל ר- $r=0$. ההסתברות להיות בקואורדינטה בנפח יחסי לנרמלין (בתוך אלמנט נפח סיבוב $d^3r = r^2 dr \underbrace{\sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{d\Omega}$) היא

$$P_{GS}(r,\theta,\varphi) = |\psi_{1,0,0}(r,\theta,\varphi)|^2 r^2 dr\, d\Omega$$

$\Leftarrow$ הסיכוי לאלקטרון להמצא ברדיוס r מהגרעין

$$P_{GS}(r) = \int d\Omega\, P_{GS}(r,\theta,\varphi) = \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\text{נפח קליפה כדורית ברדיוס } r} \left(\frac{Z^2}{\pi a^3}\right) e^{-2Zr/a}$$

$$\Rightarrow P_{GS}(r) = \underbrace{\rho_{GS}(r)}_{\text{צפיפות הסתברות}} dr \,,$$



- עד כאן עסקנו במצבים קשורים לאטום, בעלי $E<0$ כלומר מצבים קשורים. נראה עכשיו איך נראים מצבי אלקטרון מיון, עם אנרגיה $E>0$: משוואת שרדינגר המקורבת לפונקציה הרדיאלית עבור $r\to 0$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\left(\frac{l(l+1)}{2mr^2}-E\right)\right]U=0$$

$$\Rightarrow k\equiv\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \qquad \rho=kr$$

(ג'ר)

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

הפתרונות יהיו אלה המקיימים שיכללו את הפקטור -1 $|\vec{k}|=k$. נקבל:

$$\frac{d^2U}{d\rho^2}+\left(1-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)U=0$$

$\underline{l=0} \Rightarrow U_0(\rho)\underset{\rho\to 0}{\cong} A\sin\rho+B\cos\rho$ (פתרון של $U''+U=0$)

$\Rightarrow R(\rho)=\frac{U(\rho)}{\rho} \longrightarrow \boxed{J_0(\rho)\cong\frac{\sin\rho}{\rho}}$ קירוב עבור פונקציות בסל ($\rho\to 0$ - ל)

$\left(N_0(\rho)\cong\frac{-\cos\rho}{\rho}\right)$ אבל N_0 לא מקיימת את תנאי הנורמה.

ל- $\underline{l\neq 0}$, נקבל פונקציות בסל מסדר גבוה יותר J_l

$$J_l(\rho)=\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\,J_{l+1}(\rho)=\frac{1}{2il}\int_{-1}^{1}ds\,P_l(s)\,e^{i\rho s}$$

ניתן לכתוב בצורה פולינום לגנדר

בתנאים אסימפטוטיים:

$$J_l(\rho)\begin{cases}\approx\dfrac{\rho^l}{(2l+1)!!} & \rho\ll 1\\[2ex] \approx\dfrac{\sin\left(\rho-\frac{l\pi}{2}\right)}{\rho} & \rho\gg 1\end{cases}$$

הכפלת הפאזה של

וגם אם תנאי גבולות מסוימים יתאימו ל- $l=0$.