אטום המימן

יחידות אטומיות

כאשר דנים בבעיות קוונטיות המאופיינות מערכות כימיות קל לעבוד ביחידות אטומיות. מגדירים 4 גדלים פיזיקליים מהם כל יתר הגדלים נגזרים:

- מתקף: $\hbar = 1_{a.u.} \Rightarrow h = 2\pi_{a.u.}$
- מסה: $m_e = 1_{a.u.} \Rightarrow m_p = 1836_{a.u.}$
- אורך: רדיוס בוהר $a_0 = 1\,a.u. = 0.529177\,A^\circ$
- מטען: $e = 1\,a.u.$

מתוך יחידות אלו ניתן להגדיר יחידות של זמן. התדירות שבה ה-$\bar{e}$ מקיף את הגרעין מוגדר כ-1 ומכאן נובע $\hbar=1$.

ניתן כעת לרשום את האנרגיה של אטום דמוי מימן לפי מודל בוהר ביחידות אטומיות:

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2e^2}{a_0 n}$$

כאשר $n=1$ ו $Z=1$ מקבלים:

$$E_p = -13.6eV = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1\cdot 1}{1\cdot 1}\,a.u. = -\frac{1}{2}\,a.u.$$

כלומר שיחידה אטומית אחת של אנרגיה היא בערך $1_{Hartree} = 27.2eV$.

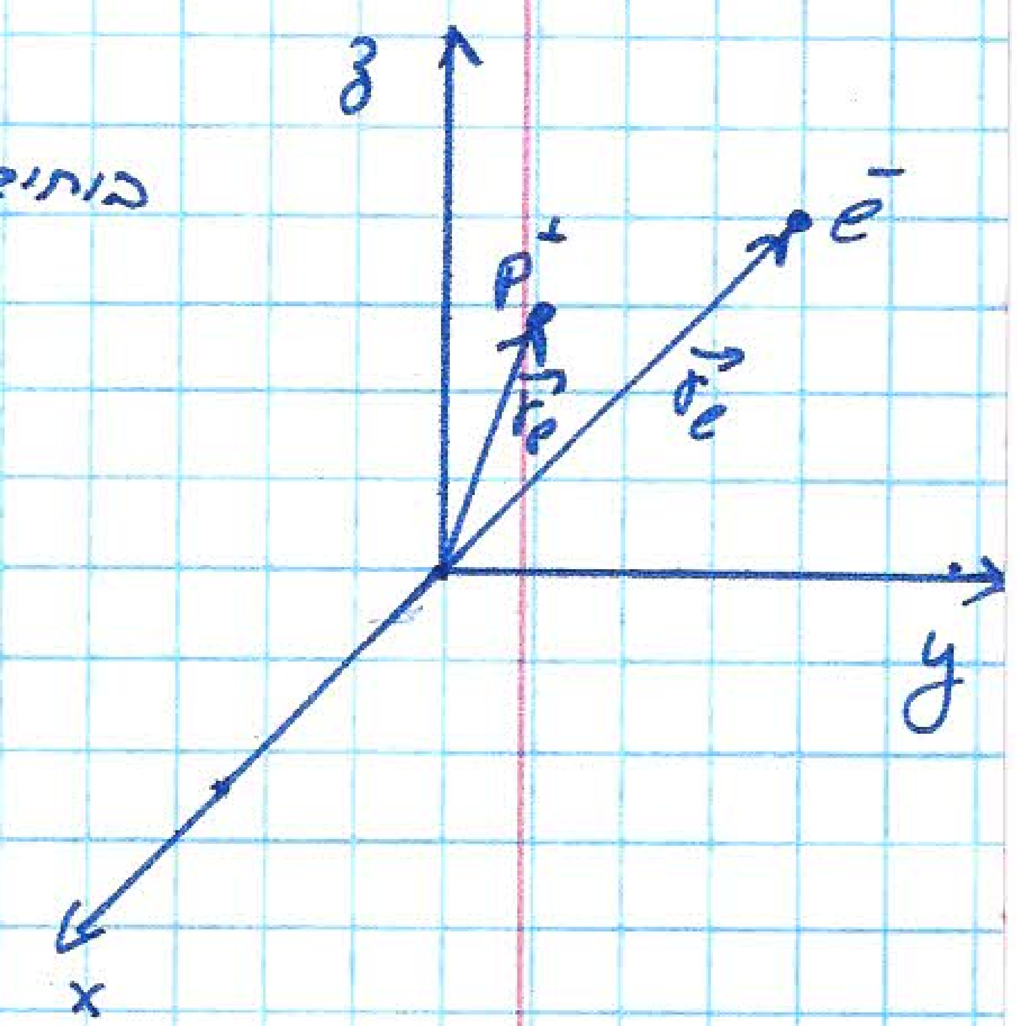
יחידות אלו נוחות לחישובים קוונטיים. קשר כימי הוא מסדר גודל של מספר אלקטרון-וולטים כלומר $\sim 0.03_{Hartree}$.

הגדרת הבעיה

תחילה נרשום את ההמילטוניאן:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2}_{\text{אנרגיה קינטית של הפרוטון}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2}_{\text{אנרגיה קינטית של ה-}\bar{e}} \underbrace{-\frac{Ze^2}{|\vec{r}_e-\vec{r}_p|}}_{\text{משיכה קולומבית}}$$

ביחידות אטומיות $4\pi\epsilon_0=1$.



$$|\vec{r}_e-\vec{r}_p| = \left[(x_e-x_p)^2+(y_e-y_p)^2+(z_e-z_p)^2\right]^{1/2}$$

יש לנו 6 דרגות חופש ולכן נצפה לקבל 6 מספרים קוונטיים אבל אנו זוכרים מקורסים קודמים כי לאטום המימן רק 3 מספרים קוונטיים: n, l, m (אנרגיה, תנע, היטל התנע)

בדומה למה שעשינו עבור אוסצילטור הרמוני גם כאן ניתן לעבור למערכת מרכז המסה כך שנעסוק בתנועה היחסית בין ה-$\bar{e}$ וה-p^+

(111)

אז נקבל 3 מספרים קוונטים עבור התנועה היחסית ו-3 מספרים קוונטים עבור תנועת מרכז המסה שאינם מעניינים אותנו. בעזרת זה נוכל לבטא את הפוטנציאל הקולומבי כך שנוכל לבצע הפרדת משתנים. כרגע הוא תלוי גם ב- $\vec{r}_p$ וגם ב- $\vec{r}_e$ ולא נוכל לבצע הפרדת משתנים.

<u>מעבר למערכת מרכז המסה</u>

כיוון שהפוטנציאל תלוי ב- $\vec{r}_e - \vec{r}_p$ (פוטנציאל מרכזי) נגדיר משתנה חדש

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \\ \vec{R}_{c.m.} = \dfrac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p} = \dfrac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{M} \end{cases} ; M = m_e + m_p \approx m_p$$

באמצעות הטרנספורמציה הזו נוכל לרשום מחדש את הלפלסיאנים ∇_e^2, ∇_p^2
הדבר נעשה בדומה לטרנספורמציה שעשינו כאשר עברנו מקואורדינטות קרטזיות לקואורדינטות פולריות בבעיית חלקיק בטבעת:

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_p} = \frac{\partial f}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial x_p} + \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x_p}$$

עבודה מייגעת וטכנית עבור ∇_e^2 ו ∇_p^2 אשר נחסוך אותה ונרשום את התוצאה הסופית.

התוצאה הסופית של הטרנספורמציה הזו היא:

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}|}} \quad ; \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

כרגע קיבלנו המילטוניאן של שתי הקואורדינטות החדשות $\vec{r}$ ו- $\vec{R}$ שהוא <u>פריק</u>.
לכן פונ' הגל הכללית <u>תהיה מכפלה</u>:

$$\Psi_{tot}(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_{c.m.}(\vec{R}) \cdot \Psi(\vec{r})$$

כאשר נציב פתרון זה במשוואת שרדינגר הסטציונרית עם ההמילטוניאן המלא

$$\hat{H}\Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R})$$

נקבל שתי משוואות אחת ל- $\vec{r}$ והשניה ל- $\vec{R}$ (דומה למה שעשינו עבור חלקיק בקופסא תלת-ממדית):
עקרון הפרדת המשתנים.

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \Psi_{c.m.}(\vec{R}) = E_{c.m.}\Psi_{c.m.}(\vec{R}) \\ \left[-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \dfrac{Ze^2}{r}\right]\Psi(\vec{r}) = E_r \Psi(r) \end{cases}$$

$$E_{tot} = E_{c.m.} + E_r$$

מכאן נגדיר

$$\begin{cases}\hat{H}_R=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 & ;\ \Psi_R=\Psi_{c.m.}(\vec{R})\\ \hat{H}_r=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\frac{e^2}{|\vec{r}|} & ;\ \Psi_r=\Psi(\vec{r})\end{cases}$$

ונקבל:

$$\hat{H}\Psi_{tot}=E_{tot}\Psi_{tot}$$

$$\overset{\shortparallel}{(\hat{H}_R+\hat{H}_r)}\Psi_R\cdot\Psi_r=\Psi_r\hat{H}_R\Psi_R+\Psi_R\hat{H}_r\Psi_r=E_{tot}\Psi_r\Psi_R \qquad /\cdot\frac{1}{\Psi_r\Psi_R}$$

$$\Rightarrow\ \underbrace{\frac{1}{\Psi_R}\hat{H}_R\Psi_R}_{E_{c.m.}}+\underbrace{\frac{1}{\Psi_r}\hat{H}_r\Psi_r}_{E_r}=E_{tot}=const$$

סכום של שני פונ' של משתנים
שונים ששווה לקבוע ולכן
כל אחד בנפרד שווה לקבוע.

$$\Rightarrow\begin{cases}\hat{H}_R\Psi_R=E_{c.m.}\Psi_R\\ \hat{H}_r\Psi_r=E_r\Psi_r\end{cases} \quad ;\quad E_{tot}=E_{c.m.}+E_r$$

המשוואה הראשונה מתארת את תנועת <u>מרכז המסה</u>. זוהי משוואה של חלקיק חופשי או חלקיק בקופסא גדולה מאוד - ניתן לתאר בצורה קלאסית בקירוב כפי שנדרש בקורס בתרמודינמיקה.

המשוואה השנייה מתארת את התנועה היחסית בין ה-$\bar{e}$ לפרוטון ואותה נרצה לפתור. כיוון ש $m_e<<M_p$ נקבל כי
$$\begin{cases}\mu\approx m_e\ ;\ M\approx m_p\\ \vec{R}\approx\vec{r}_p\end{cases}$$
משוואה זו מתארת את התנועה הפנימית של החומר.

כלומר המשוואה אותה נרצה לפתור הנה:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}\right]\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)}$$

כאשר השמטנו את ה-'r'.

כאן יש לנו שלושה משתנים ולכן נקבל 3 מספרים קוונטיים. הפתרונות של משוואה זו יהיו האופציות שלנו של המומנטום והאורביטלים של האטומים... $1s,2s,2p_{x,y,z}$

הבעיה היא תלת ממדית ולכן ננסה פתרון של הפרדת משתנים אבל מתקיים כי: $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ ~~[illegible]~~

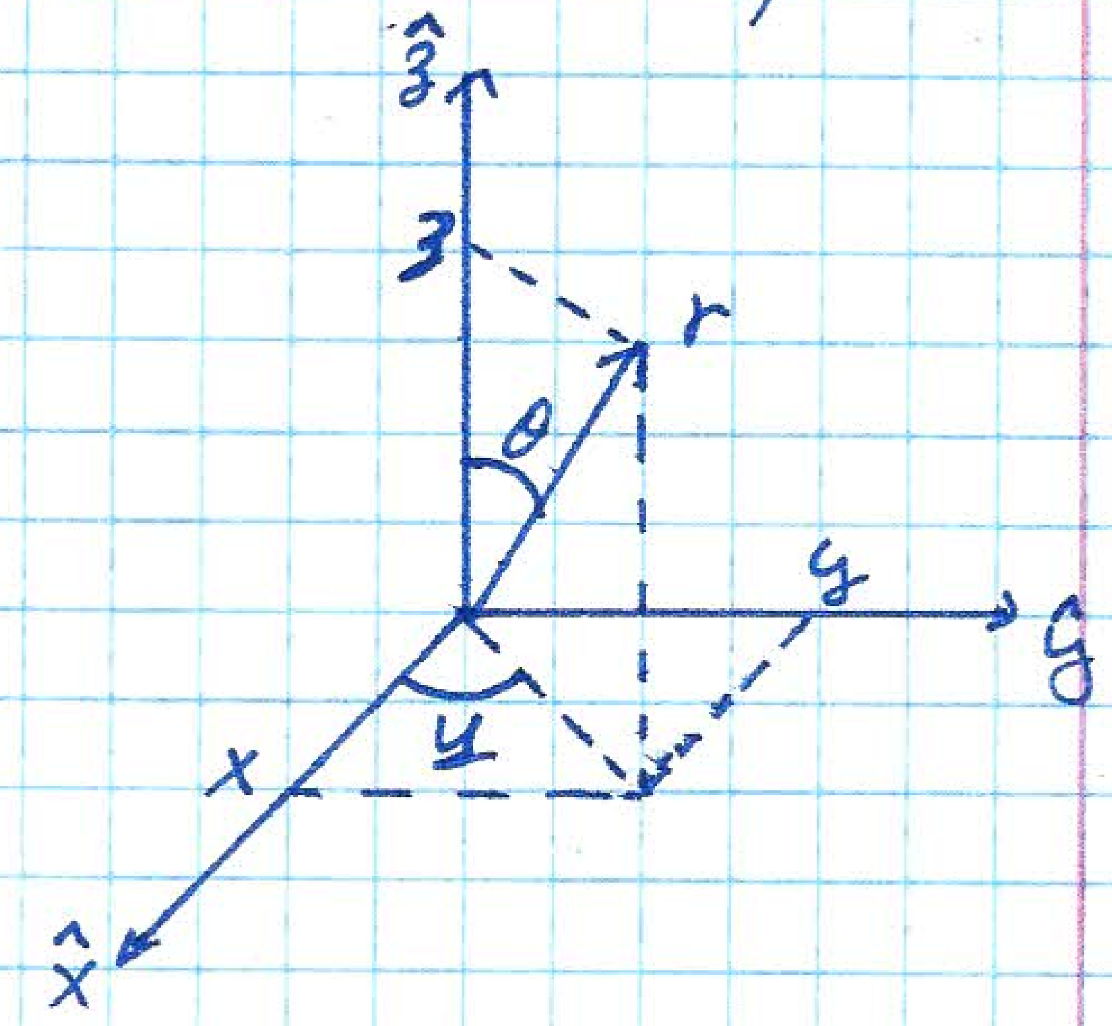
ולכן הפוטנציאל לא פריק בקואורדינטות קרטזיות.

~~[illegible]~~

~~[illegible]~~

(r,θ,φ) הפתרון לבעיה זו הוא מעבר לקואורדינטות ספריות

כפי שעשינו כשפתרנו רוטור קשיח!



$$\begin{cases} x = r\sin(\theta)\cos(\varphi) \\ y = r\sin(\theta)\sin(\varphi) \\ z = r\cos(\theta) \end{cases}$$

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} & 0 \le r \le \infty \\ \theta = \arccos\left[\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right] & 0 \le \theta \le \pi \\ \varphi = \arctan 2(y/x) & 0 \le \varphi \le 2\pi \end{cases}$$

בקואורדינטות האלו הפוטנציאל תלוי רק ב-r ונראה כי גם הלפלסיאן יהיה פריק.

כעת אנו נדרשים להעביר את הלפלסיאן מקואורדינטות קרטזיות לקואורדינטות ספריות. גם המעבר הזה הינו מייגע ונעשה באותו האופן בו ביצענו את המעבר מקואורדינטות קרטזיות לקואורדינטות פולריות במקרה של חלקיק בטבעת (מסובבות). התשובה הסופית הינה:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \underbrace{\frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}_{-\frac{1}{\hbar^2 r^2}L^2}$$

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

כאשר נציב זאת בהמילטוניאן נקבל כי:

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

כאשר זיהינו את האופרטור L^2:

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

זוהי בדיוק הסיבה שטיפלנו בנפרד בבעיית הרוטור הקשיח.

ומשוואת שרדינגר שנקבל הינה:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right]\Psi(r,\theta,\varphi) = E\Psi(r,\theta,\varphi)}$$

כאשר L^2 תלוי רק ב-θ וב-φ. לכן נכפול את שני צידי המשוואה ב-r^2 ונחלק ב-$\hbar^2$:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Zre^2}{\hbar^2} - \frac{Er^2}{\hbar^2}\right]\Psi(r,\theta,\varphi) = -\frac{\hat{L}^2}{2\mu\hbar^2}\Psi(r,\theta,\varphi)$$

כעת נכפיל את המשוואה ב- -2μ לקבל:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}ze^2 r+\frac{2\mu}{\hbar^2}Er^2\right]\Psi(r,\theta,\varphi)=\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\Psi(r,\theta,\varphi)$$

במשוואה זו האופרטור בצד שמאל תלוי רק ב-r והאופרטור בצד ימין תלוי רק ב-θ,φ ולכן נקבל הפרדת משתנים חלקית בין r לבין θ,φ.

לכן נרשום את פונ' הגל כמכפלה: $\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$

ונציב במשוואה:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{2z\mu e^2}{\hbar^2}r+\frac{2\mu E}{\hbar^2}r^2\right]R(r)Y(\theta,\varphi)=\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\varphi)$$

נחלק ב-$R(r)Y(\theta,\varphi)$ ונקבל:

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{2\mu z e^2}{\hbar^2}r+\frac{2\mu E}{\hbar^2}r^2\right]R(r)}_{\text{תלוי רק ב-}r}=\underbrace{\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\cdot\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}Y(\theta,\varphi)}_{\text{תלוי רק ב-}\theta,\varphi}=\lambda'=\text{const}$$

ולכן כל אחד מהאגפים חייב להיות שווה לקבוע כך שנקבל שתי משוואות:

$$\boxed{\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\hbar^2\lambda'Y(\theta,\varphi)}$$

זוהי המשוואה שכבר פתרנו עבור הרוטור הקשיח! המשוואה הזוויתית.

פתרונותיה הם Y_l^m ו- $\lambda'=l(l+1)$

המשוואה השניה הינה המשוואה הרדיאלית:

$$\frac{1}{R(r)}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{2\mu z e^2}{\hbar^2}r+\frac{2\mu E}{\hbar^2}r^2\right]R(r)=\lambda' \quad /\cdot -\frac{\hbar^2R(r)}{2\mu r^2}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{ze^2}{r}-E\right]R(r)=-\frac{\hbar^2R(r)}{2\mu r^2}\lambda'$$

ונעביר אגפים:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{ze^2}{r}+\frac{\hbar^2\lambda'}{2\mu r^2}\right]R(r)=ER(r)}$$ המשוואה הרדיאלית

את המשוואה הזוויתית כבר פתרנו כאשר טיפלנו בבעיית הרוטור הקשיח וקיבלנו את הפונקציות העצמיות $Y_l^m(\theta,\varphi)$ ואת הע"ע. ניתן לראות כי המשוואה הזוויתית לא מכילה את האנרגיה ורק המשוואה הרדיאלית מכילה את האנרגיה. לכן האנרגיה תהיה תלויה רק במספר הקוונטי הראשי n שמגיע מהמשוואה הרדיאלית. אך בכדי לפתור אותה עלינו לדעת מהו λ'.

מתוך פתרון הרוטור הקשיח קיבלנו כי $\lambda = l(l+1)$. עם המידע הזה נוכל כעת לפתור את המשוואה הרדיאלית.

- הערה: עקרון הפרדת המשתנים במעבר מקואורדינטות קרטזיות לקואורדינטות ספריות תקף עבור כל פוטנציאל מרכזי (שתלוי ב-r בלבד) ולא רק עבור הפוטנציאל הקולומבי.

לדוגמא עבור פוטנציאל הרמוני תלת ממדי מהצורה $\frac{1}{2}kr^2$ הטיפול יהיה זהה ובהמילטוניאן האיבר $-\frac{Ze^2}{r}$ יוחלף ב-$\frac{1}{2}kr^2$. $k_x=k_y=k_z=k$

λ - התקבל מפתרון המשוואה הזוויתית (רוטור קשיח).

המשוואה הרדיאלית

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \overset{\downarrow}{l(l+1)}}{2\mu r^2}\right]R(r) = E\,R(r)$$

פתרון משוואה זו ייתן את האנרגיה הכללית E ואת החלק הרדיאלי שלפונקציה $R(r)$.

נטפל כעת במשוואה בכדי להביאה לצורה שמתמטית קל יותר לפתור בשיטת טורים.

ראשית נכפיל ב- $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$ ונעביר את האיבר שמכיל את האנרגיה הכללית אגף:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) = 0$$

כעת נפתח את הנגזרה:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) = 0$$

כעת נגדיר פונ' חדשה: $S(r) \equiv r\,R(r)$

המשוואה עבור $S(R)$ תהיה פשוטה יותר לפתרון מאשר המשוואה עבור $R(r)$.

לשם כך עלינו לבטא את הנגזרות של $R(r)$ באמצעות $S(r)$. נרשום משוואה עבור $S(R)$

$$\begin{cases} \dfrac{dR(r)}{dr} = \dfrac{1}{r}\dfrac{dS(r)}{dr} - \dfrac{1}{r^2}S(r) \\[2ex] \dfrac{d^2R(r)}{dr^2} = +\dfrac{1}{r}\dfrac{d^2S(r)}{dr^2} - \dfrac{2}{r^2}\dfrac{dS(r)}{dr} + \dfrac{2}{r^3}S(r) \end{cases}$$

~~משוואת~~
כעת נחליף אותן כי מתקבל:

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} = \frac{1}{r}\frac{d^2S(r)}{dr^2} - \cancel{\frac{2}{r^2}\frac{dS(r)}{dr}} + \cancel{\frac{2}{r^3}S(r)} + \cancel{\frac{2}{r^2}\frac{dS(r)}{dr}} - \cancel{\frac{2}{r^3}S(r)} =$$

$$= \frac{1}{r}\frac{d^2S(r)}{dr^2}$$

נשתמש בזה בכדי לרשום את המשוואה מחדש בלשון $S(r)$:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2S(r)}{dr^2}+\left[\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{S(r)}{r}=0$$

נכפול ב- r :

$$\underbrace{\frac{d^2S(r)}{dr^2}}_{\mathrm{I}}+\left[\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(\underbrace{E}_{\mathrm{II}}+\underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\mathrm{III}}\right)-\underbrace{\frac{l(l+1)}{r^2}}_{\mathrm{IV}}\right]S(r)=0$$

כעת נבצע החלפת משתנים בכדי לפשט את המשוואה ו"להוציא" מהמשוואה את הפיזיקה - להפוך אותה למתמטית:

$$\begin{cases} r=\frac{\hbar}{\sqrt{2\mu}}X \Rightarrow \frac{1}{r}=\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{1}{X} \Rightarrow \frac{1}{r^2}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{X^2} \\ E=-W^2 \quad ; \quad K=\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}Ze^2 \end{cases}$$

האנרגיות שליליות.

נכתוב ~~[illegible]~~ בגורמים השונים.

$$\mathrm{I}=\frac{d^2S(r)}{dr^2}=\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\frac{d^2S}{dX^2}$$

ניתן לראות כי בכל איברי המשוואה מופיע הגורם $\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)$ ולכן הוא יצטמצם.

$$\mathrm{II}=\frac{2\mu}{\hbar}E=-W^2\left(\frac{2\mu}{\hbar}\right)$$

$$\mathrm{III}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{r}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{X}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{K}{X}$$

$$\mathrm{IV}=\frac{l(l+1)}{r^2}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{l(l+1)}{X^2}$$

כעת נוכל לרשום את המשוואה מחדש:

$$\cancel{\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)}\frac{d^2S(X)}{dX^2}+\cancel{\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)}(-W^2)S(X)+\cancel{\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)}\frac{K}{X}S(X)-\cancel{\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)}\frac{l(l+1)}{X^2}S(X)=0$$

ולאחר הצמצומים נקבל:

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d^2S(X)}{dX^2}+\left[\frac{K}{X}-\frac{l(l+1)}{X^2}-W^2\right]S(X)=0} \Leftarrow$$

כעת נדרש לפתור את המשוואה. הפתרון יעשה שוב באמצעות טורים אך בטרם נכניס טור במשוואה נתבונן תחילה במקרים האסימפטוטיים. כיוון שבמשוואה הרדיאלית הגבולות הם בין $r\to 0$ ו- $r\to\infty$ או $X\to 0$ ו- $X\to\infty$.

גבולות אסימפטוטיים

$x \to \infty$

בגבול $x \to \infty$ המשוואה תראה כך:

$$\frac{d^2 s(x)}{dx^2} - w^2 s = 0$$

הפתרונות האפשריים למשוואה בגבול זה הינם:

$$s(x) = A e^{\pm wx}$$

אנו נבחר את הפתרון הדועך אקספוננציאלית שכן אחרת הפונקציה תתפוצץ בגבול $x \to \infty$ ואזי היא לא תהיה ברת נרמול ולכן היא לא תהיה פיזיקלית.

מכאן שהפתרון הפיזיקלי בגבול זה הינו

$$\boxed{s(x) \underset{x\to\infty}{=} A e^{-wx}}$$

$x \to 0$

ליד הראשית האיבר הדומיננטי במשוואה הינו:

$$\frac{d^2 s(x)}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} = 0$$

(האיבר x^{-2} הינו דומיננטי בגבול זה כאשר $l \neq 0$)

הפתרון של משוואה זו ניתן ע"י:

$$s(x) = A x^{l+1} + B x^{-l}$$

- נוכיח ע"י הצבה:

$$\frac{ds(x)}{dx} = (l+1) A x^{l} - l B x^{-(l+1)}$$

$$\frac{d^2 s(x)}{dx^2} = l(l+1) A x^{l-1} + l(l+1) B x^{-l-2} = l(l+1)\left[A x^{-2} x^{l+1} + B x^{-2} x^{-l}\right] =$$

$$= l(l+1) x^{-2} \underbrace{\left[A x^{l+1} + B x^{-l}\right]}_{s(x)} = \frac{l(l+1)}{x^2} s(x)$$

מ.ש.ל. -

נזכור כי הפתרון למשוואה הרדיאלית ניתן ע"י $R(r) = \frac{s(r)}{r} \sim \frac{s(x)}{x}$

כלומר: $R(r) \xrightarrow[x\to 0]{} A x^{l} + \frac{B}{x^{l+1}}$

ועל מנת שהפונקציה תהיה ברת נרמול ניתן לראות כי עלינו לבחור את $B=0$ על מנת שהפתרון יהיה משמעותי פיזיקלית. לכן נבחר רק את התוצאה הבאה בפתרון האסימפטוטי:

$$\boxed{s(x) \underset{x\to 0}{=} A x^{l+1}}$$

מתוך התנהגות בגבולות האסימפטוטיים נוכל כעת לרשום ביטוי עבור $S(x)$ באופן כללי. לפי התנהגות בגבול $x \to \infty$ נבחר את $S(x)$ באופן הבא:

$$S(x) = K_l(x)\, e^{-wx}$$

נציב ביטוי זה במשוואה עבור $S(x)$ ונקבל משוואה חדשה עבור $K_l(x)$:

נחשב תחילה את הנגזרות של $S(x)$ בצורתה המפורשת:

$$\frac{dS(x)}{dx} = \frac{dK_l(x)}{dx} e^{-wx} + K_l(x)(-w)\, e^{-wx}$$

$$\frac{d^2S(x)}{dx^2} = \frac{d^2K_l(x)}{dx^2} e^{-wx} + \frac{dK_l(x)}{dx}(-w)\, e^{-wx} + \frac{dK_l(x)}{dx}(-w)\, e^{-wx} + K_l(x)\, w^2 e^{-wx} =$$

$$= \frac{d^2K_l(x)}{dx^2} e^{-wx} - 2w \frac{dK_l(x)}{dx} e^{-wx} + w^2 K_l(x)\, e^{-wx}$$

נציב במשוואה עבור $S(x)$ ונקבל:

$$\frac{d^2K_l(x)}{dx^2} \cancel{e^{-wx}} - 2w \frac{dK_l(x)}{dx} \cancel{e^{-wx}} + \cancel{w^2 K_l(x) e^{-w(x)}} + \frac{k}{x} K_l(x) \cancel{e^{-wx}} - \frac{l(l+1)}{x^2} K_l(x) \cancel{e^{-wx}} -$$

$$\cancel{- w^2 K_l(x) e^{-w(x)}} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d^2K_l(x)}{dx^2} - 2w \frac{dK_l(x)}{dx} + \left(\frac{k}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right) K_l(x) = 0}$$

פתרון משוואה זו ימצא את $K_l(x)$ שממנו נקבל את $S(x) = K_l(x)e^{-wx}$ שממנו נקבל את האיבר הרדיאלי $R(r) = S(r)/r$ אשר בהכפלה ב-$Y_l^m(\theta,\varphi)$ ימצא את הפתרון המלא למשוואת שרדינגר.

פתרון המשוואה עבור $K_l(x)$ יבוצע ע"י פיתוח $K_l(x)$ בטור חזקות.

כיוון שקרוב לראשית הפתרון צריך להתנהג כמו $K(x) \sim x^{l+1}$ (הפתרון האסימפטוטי ב- $x \to 0$) נפתח את הטור באופן הבא:

$$K_l(x) = x^{l+1} \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^j = \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^{j+l+1}$$

כאשר נציב את הטור במשוואה הדיפרנציאלית נקבל נוסחת רקורסיה עבור המקדמים.

לשם כך נרשום את הנגזרות המתאימות:

$$\cancel{\frac{dK_l(x)}{dx} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+l+1) a_j x^{j+l} \underset{m=j+1}{=} \sum_{m=1}^{\infty} (m+l) a_{m-1} x^{m+l-1} \underset{j=m}{=} \sum_{j=1}^{\infty} (j+l) a_{j-1} x^{j+l-1}}$$

$$\begin{cases} \dfrac{dK_l(x)}{dx} = \sum\limits_{j=0}^{\infty} a_j (j+l+1) x^{j+l} \\[2ex] \dfrac{d^2K_l(x)}{dx^2} = \sum\limits_{j=0}^{\infty} a_j (j+l)(j+l+1) x^{j+l-1} \end{cases}$$

נציב במשוואה ונקבל:

$$\underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} a_j (j+l)(j+l+1) x^{j+l-1}}_{\mathrm{I}} - \underbrace{2W \sum_{j=0}^{\infty} a_j (j+l+1) x^{j+l}}_{\mathrm{II}} + \underbrace{k \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^{j+l}}_{\mathrm{III}} -$$

$$- \underbrace{l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^{j+l-1}}_{\mathrm{IV}} = 0$$

כאשר $j=0$ האיברים הראשונים בסכומים I ו-IV מתבטלים ולכן התחלות הסכומים הללו מ- $j=1$. בנוסף נבצע את החלפת המשתנים הבאה עבור הסכומים המופיעים באיברים II ו-III:

$$\mathrm{II} = -2W \sum_{j=0}^{\infty} (j+l+1) a_j x^{j+l} \underset{m=j+1}{=} -2W \sum_{m=1}^{\infty} (m+l) a_{m-1} x^{m+l-1} \underset{j=m}{=}$$

$$= -2W \sum_{j=1}^{\infty} (j+l) a_{j-1} x^{j+l-1}$$

כך הפכנו את x^{j+l} ל- x^{j+l-1}

$$\mathrm{III} = k \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^{j+l} \underset{m=j+1}{=} k \sum_{m=1}^{\infty} a_{m-1} x^{m+l-1} \underset{j=m}{=} k \sum_{j=1}^{\infty} a_{j-1} x^{j+l-1}$$

ובסה"כ נקבל כי:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left[a_j (j+l)(j+l+1) - a_j l(l+1) - 2W a_{j-1} (j+l) + k a_{j-1} \right] x^{j+l-1} = 0$$

בדומה למה שראינו בעבר, כיוון שכל איבר בטור הוא מקדם של חזקה אחרת של x, בכדי שהטור יתאפס לכל ערך של x נדרש כי כל אחד מהמקדמים הטור יתאפס. מדרישה זו נקבל את נוסחת הרקורסיה הבאה:

$$a_j = \left[\frac{2W(j+l) - k}{(j+l)(j+l+1) - l(l+1)} \right] a_{j-1}$$

כאשר $x \to \infty$ האיברים השולטים בטור יהיו אלה עם $j \to \infty$. נבחן את ההתנהגות האסימפטוטית של הטור בגבול זה:

$$\lim_{j\to\infty} \left[\frac{2W(j+l) - k}{(j+l)(j+l+1) - l(l+1)} \right] = \lim_{j\to\infty} \left[\frac{2W}{2j+2l+1} \right] = \frac{2W}{2j} = \frac{W}{j}$$

בגבול זה נוכל להתייחס ל- j כרציף ולהשתמש במשפט לופיטל.

נשווה התנהגות זו להתנהגות האסימפטוטית של e^{wx}. נפתח את e^{wx} בטור טיילור:

$$e^{wx}=1+wx+\frac{w^2}{2}x^2+\dots+\frac{w^n}{n!}x^n=\sum_{n=0}^{\infty}a_nx^n;\quad a_n=\frac{w^n}{n!}$$

ולכן:

$$\frac{a_n}{a_{n-1}}=\frac{w^n/n!}{w^{n-1}/(n-1)!}=\frac{w}{n}$$

מכאן ניתן לראות כי ההתנהגות האסימפטוטית של הטור שמצאנו עבור $K(x)$ הינה $K(x)\underset{x\to\infty}{\sim}e^{wx}$ מכאן ש-

$$S(x)=K(x)e^{-wx}\underset{x\to\infty}{\sim}e^{wx}e^{-wx}\sim1$$

ולכן:

$$R(r)=\frac{S(r)}{r}\underset{r\to\infty}{\sim}\frac{1}{r}$$

כאשר ננסה לנרמל את הפונקציה כעת נראה כי היא מתבדרת:

$$\int_a^{\infty}|R(r)|^2\underbrace{r^2dr}_{\text{מהיעקוביאן (כשעוברים לקואורדינטות כדוריות)}}\overset{\text{כשהטור אינסופי}}{=}\int_a^{\infty}\frac{1}{r^2}r^2dr=\int_a^{\infty}dr=\infty$$

∞ - מכיוון שבגבול האסימפטוטי מתכנס להיות קבוע.

המסקנה היא כי בכדי ~~שהפונקציה~~ שהפונקציה תהיה ברת נירמול עלינו לדרוש כי <u>הטור יהיה סופי</u>. כלומר עלינו למצוא מקדם $a_{N-1}\neq0$ אשר מניב $a_N=0$. בניגוד למשוואה הזוויתית (ולאוסצילטור הרמוני) כאן אין דרישה מיוחדת לפתרון שכן התחום של r הינו $0\le r\le\infty$. דרישת סופיות הטור מניבה את התנאי הבא:

$$2W(N+l)-k=0\quad;\ N=1,2,\dots$$

כאשר יש אינסוף של טורים (אינסופי) המקיימים משוואה זו - אחד לכל ערך מותר של N.

מכאן נובע כי:

$$W=\frac{k}{2(N+l)}$$

ניזכר כי הגדרנו $E=-W^2$ ו- $k=\frac{\sqrt{2M}}{\hbar}Ze^2$ ונקבל:

$$\boxed{E_n=-W^2=-\frac{k^2}{4(N+l)^2}=-\frac{MZ^2e^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}\ ;\quad n\equiv(N+l)}$$

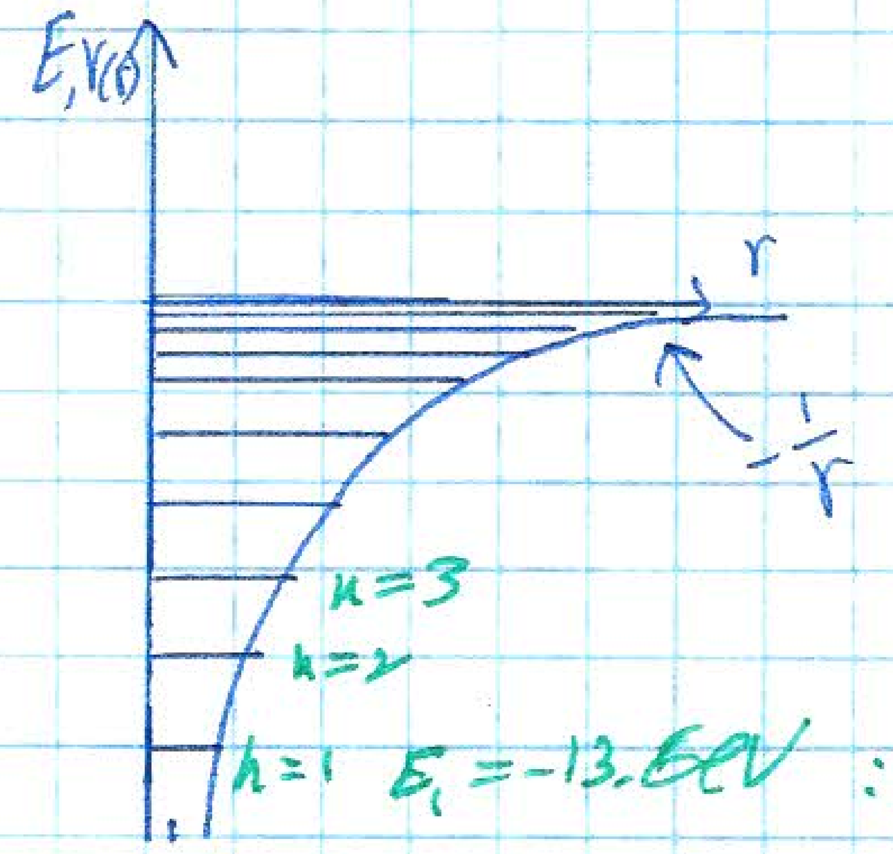
זוהי משוואת האנרגיות הכלליות עבור אטום המימן. נוסחה זו זהה לזו שהתקבלה מתוך מודל Bohr כאשר האנרגיה מקוונטטת ותלויה רק במספר הקוונטי הראשי n. כיוון ש- $N=1,2,3,\dots$ ו- $l=0,1,2,3,\dots$ מתקיים כי $\boxed{n\ge1}$ חייב להיות מספר שלם. בנוסף ניתן לראות כי נדרש כי $\boxed{l<n}$ ולכן: $l=0,1,2,\dots,n-1$.

נשתמש בהגדרה של רדיוס בוהר $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ ונרשום את ביטוי האנרגיה באופן הבא:

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2}{2}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)\frac{1}{n^2}\ ;\ n=1,2,3,\dots}$$

תאור סכמתי של רמות האנרגיה ניתן באופן הבא:

כאשר רמות האנרגיה הולכות ומצטופפות ככל ש-n גדל עד לגבול הרצף.



$E_1 = -13.6\,eV$:אנרגיית היסוד

~~החלק הרדיאלי של פונקציית הגל $R(r)$:~~

$$\cancel{R(r) = \frac{S(r)}{r} = \frac{1}{r} e^{-Wx} K_l(x) = \frac{e^{-Zr/na_0}}{r} K_l(x)}$$

$$\cancel{Wx = \frac{k}{2n}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} r = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2n}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} r = \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 n} r = \frac{Z}{n a_0} r}$$

$x = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} r$

$k = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} Z e^2$

~~נעביר את $K_l(x)$ למונחים של r:~~

$$\cancel{K_l(x) = x^{l+1}\sum_{j=0}^{N-1} a_j x^j = \left(\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\right)^{(l+1)} r^{l+1}\cdot\sum_{j=0}^{n-l-1}}$$

החלק הרדיאלי של פונקציית הגל $R(r)$:

$$R(r) = \frac{S(r)}{r}$$

$$S(x) = e^{-Wx} K_l(x)$$

$$K_l(x) = x^{l+1}\sum_{j=0}^{N-1} a_j x^j$$

$$\frac{a_j}{a_{j-1}} = \frac{2W(j+l)-k}{(j+l)(j+l+1)-l(l+1)}$$

יחס הרקורסיה.

$$k = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} Z e^2\ ;\ x = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} r$$

רדיוס בוהר:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$W = \frac{k}{2(N+l)} \overset{\text{הצבה}}{=} \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2n}\ ;\ n = N+l$$

מסופיות הטור.

משוואות אלו מגדירות באופן מוחלט את פתרון המשוואה הרדיאלית של אטום המימן. כאן נבחן מספר דוגמאות לפונקציות $R(r)$.

* שימו לב להבדל בין מקדמי הפרישה של הטור a_j ורדיוס בוהר a_0.

$n=1\,;\ l=0$ החלק הרדיאלי של 1S

נדרוש $a_0=1$ (את הנירמול נבצע בסוף הסיכום) ונקבל:

$$a_1 = 1\cdot\frac{2W(1+0)-K}{(1+0)(1+0+1)-0(0+1)} = W-\frac{K}{2} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2\underbrace{n}_{1}} - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}Ze^2 = 0$$

הלו, נדרוש ש $a_1=0$ ואכן זה מתקיים.

ולכן:

$$R_{10}(r) = \frac{1}{r}e^{-WX}X^1 = \frac{1}{\cancel{r}}e^{-\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}r}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\cancel{r} =$$

$$= \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar}}\,e^{-\frac{2\mu Ze^2}{2\hbar^2}r} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar}}\,e^{-\frac{Z}{a_0}r} \sim e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

רדיוס בוהר

הנירמול יבוצע בהמשך עבור הכללי.

כיוון החלק הזוויתי הוא קבוע ולכן זהו הפתרון עבור 1S

$n=2\,;\ l=0$ החלק הרדיאלי של 2S

$$\begin{cases} a_0 = 1 \\ a_1 = \frac{1}{a_0}\left[\frac{2W(1+0)-K}{(1+0)(1+0+1)-0(0+1)}\right] = W-\frac{K}{2} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2\cdot 2} - \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2} = -\frac{Ze^2}{4}\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \\ a_2 = 0 \end{cases}$$

בהגדרה.

$$R_{20} = \frac{1}{r}e^{-WX}X^1\left[1-\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{4}X\right] = \frac{1}{\cancel{r}}e^{-\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{2\cdot 2}\cdot\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}r}\left(\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\cancel{r}\right)\cdot$$

$$\cdot\left[1-\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{Ze^2}{4}\underbrace{\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}r}_{X}\right] = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\left[1-\frac{2\mu Ze^2}{2\cdot 4\hbar^2}r\right] =$$

$$= \frac{\sqrt{2\mu}}{2\hbar}e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\left[2-\frac{Z}{a_0}r\right] \sim e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

רדיוס בוהר.

כעת ניתן לרשום ביטוי כללי לחלק הרדיאלי של פונ' הגל:

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\,e^{-\frac{Zr}{na_0}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l\cdot L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

מקדם הנירמול

בהצבה הבאה בעזרת התנאי ל-N ($a_N=0$) שהוא $n-l-1$ כאן $n=N+l$.

הפולינומים L^{2l+1}_{n+l} נקראים ה- Associated Laguerre polynomials אשר נבנים מתוך המקדמים שמחשבים מתוך יחסי הרקורסיה.

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

ומקדם הנרמול נתון ע"י:

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

תכונות של פולינומי Laguerre

1. אורתוגונליות:

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

מכאן שפולינומים בעלי אותו ערך של l אך שונה של n L^{2l+1}_{n-l-1} הינם אורתוגונליים

כלומר $2s$ יהיה אורתוגונלי ל- $3s$ לדוגמא.

2. יחס רקורסיה - חשוב לבניית הפולינומים:

$$(n+1)L^k_{n+1}(x) = (2n+k-1-x)L^k_n(x) - (n+k)L^k_{n-1}(x)$$

3. יחסי נגזרות:

$$x\left[L^k_n(x)\right]' = nL^k_n(x) - (n+k)L^k_{n-1}(x)$$

4. פונקציה יוצרת:

$$L^k_n(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!}\frac{d^n}{dx^n}\left[e^{-x}x^{n+k}\right]$$

הפונ' היוצרת נגזרתה ומקבלת הפולינומים.

5. האורתוגונליות של $R_{nl}(r)$:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}$$

כלומר פונקציות רדיאליות בעלות מס' קוונטי ראשי n שונה הן אורתוגונליות. מכאן שכל הפונ' ברמה $n=2$ אורתוגונליות ל- $1s$ ולכל הפונ' ב- $n=3$ וכו'..

בטבלה הפונקציות הרדיאליות כאשר בונים שתי פונ' $R_{nl}(r)$ לכל מספר קוונטי
נוספות (מנורמלות):

$$1s:\quad R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\, e^{-Zr/a_0}$$

$$2s:\quad R_{2,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) e^{-Zr/2a_0}$$

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

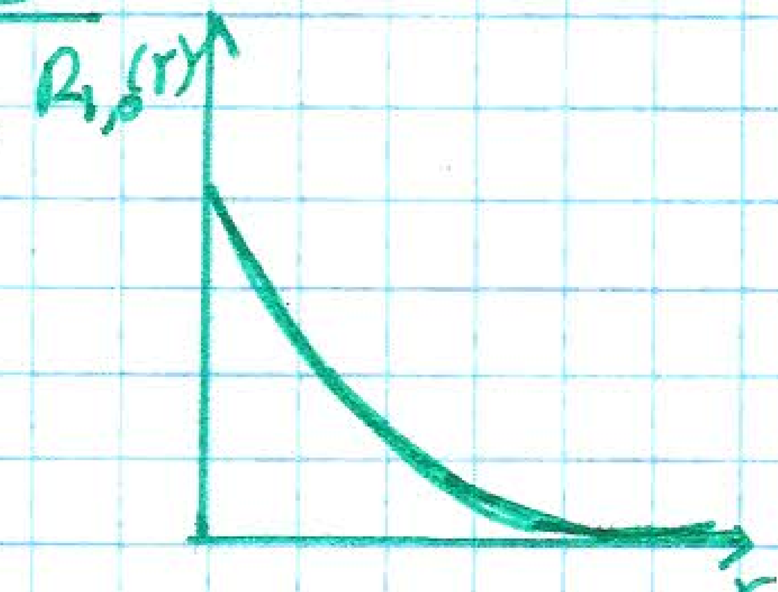
$$3s:\quad R_{3,0}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Z}{a_0} r + \frac{4Z^2}{9a_0^2} r^2\right) e^{-Zr/3a_0}$$

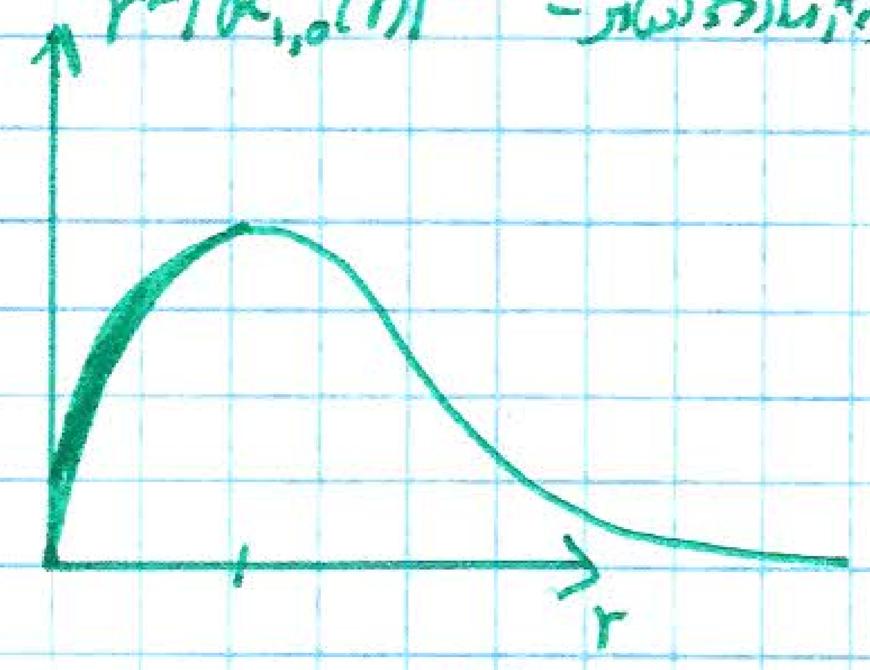
$$3p:\quad R_{3,1}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{8Z}{3a_0} r - \frac{4Z^2}{9a_0^2} r^2\right) e^{-Zr/3a_0}$$

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

נתן עכשיו שני גרפים לכל פונקציה $R(r)$ ולצפיפות ההסתברות.

1S

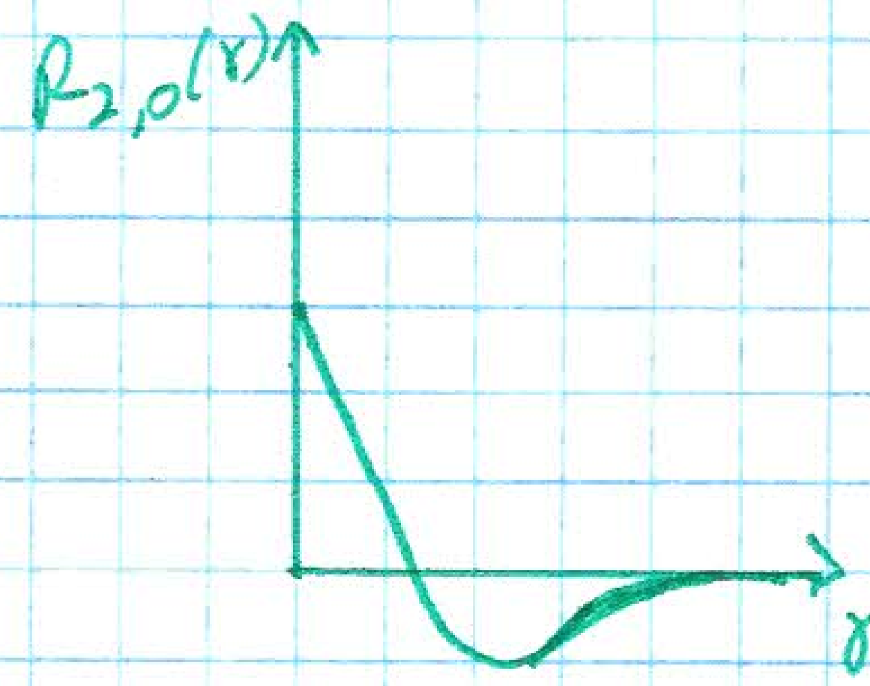


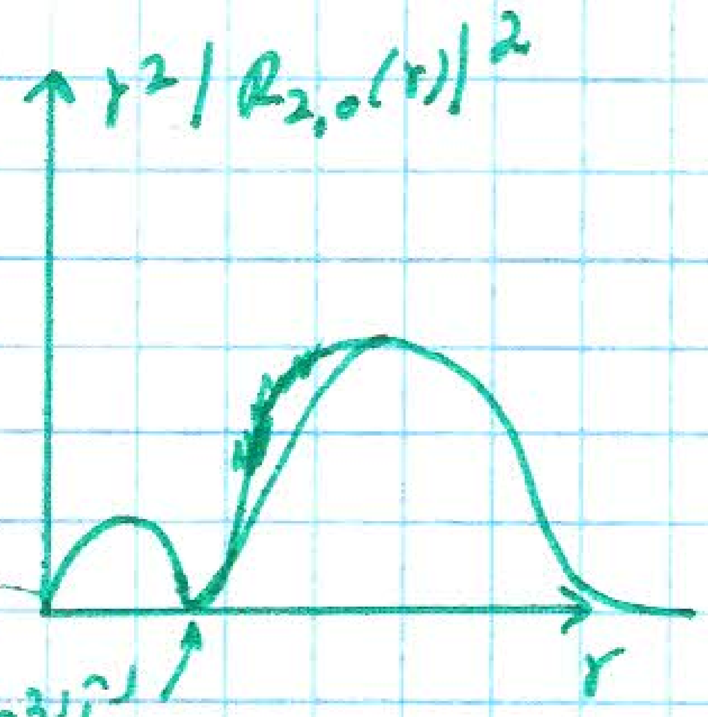


צפיפות ההסתברות בקואורדינטות פולריות.

יש רדיוס בו ההסתברות למצוא את ה-e היא מקסימלית.
מכאן ניתן לחשב את ההסתברות למצוא את ה-e מעבר לרדיוס מסוים.

2S



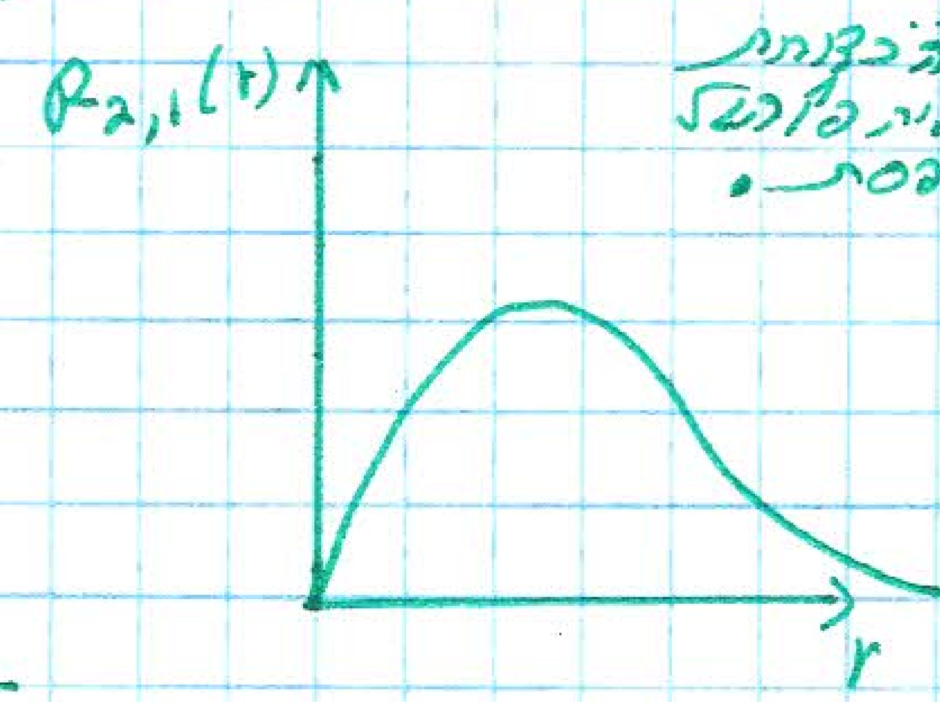


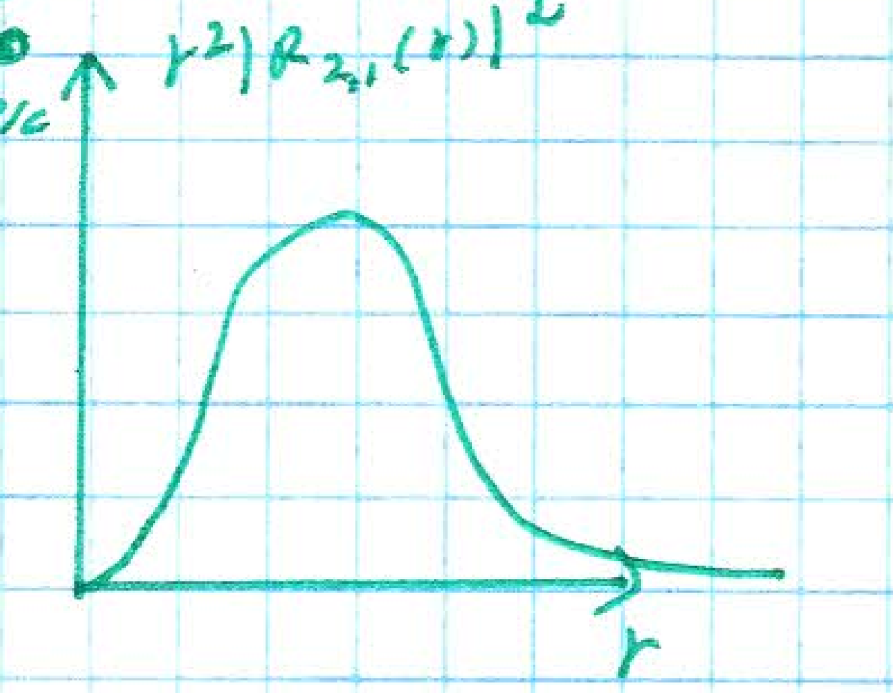
נקודת צומת

מספר הצמתים הוא כמעלה הגבוהה ביותר בפולינום.
הצמתים הינם $n-l-1$.

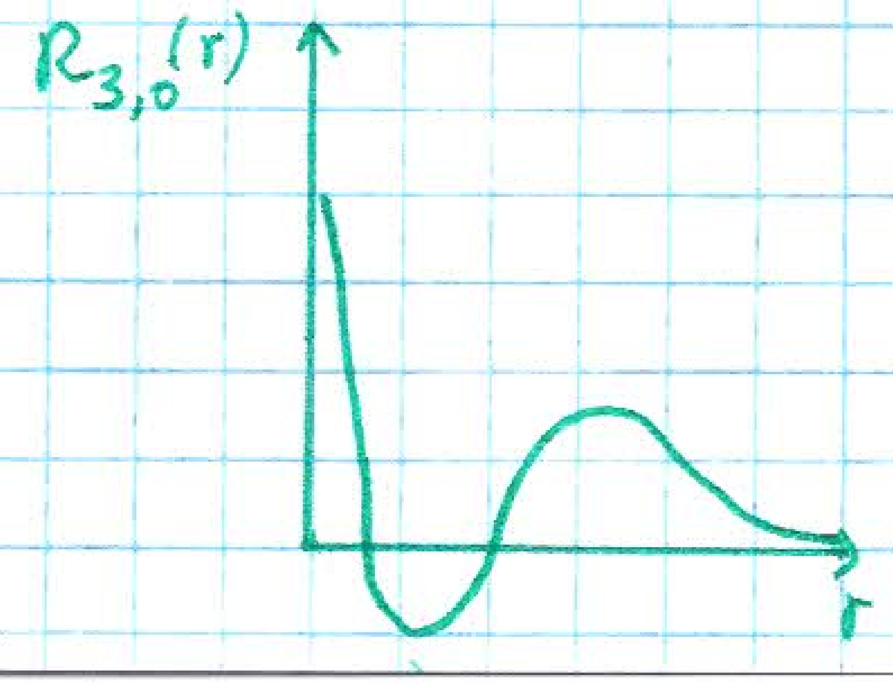
2P

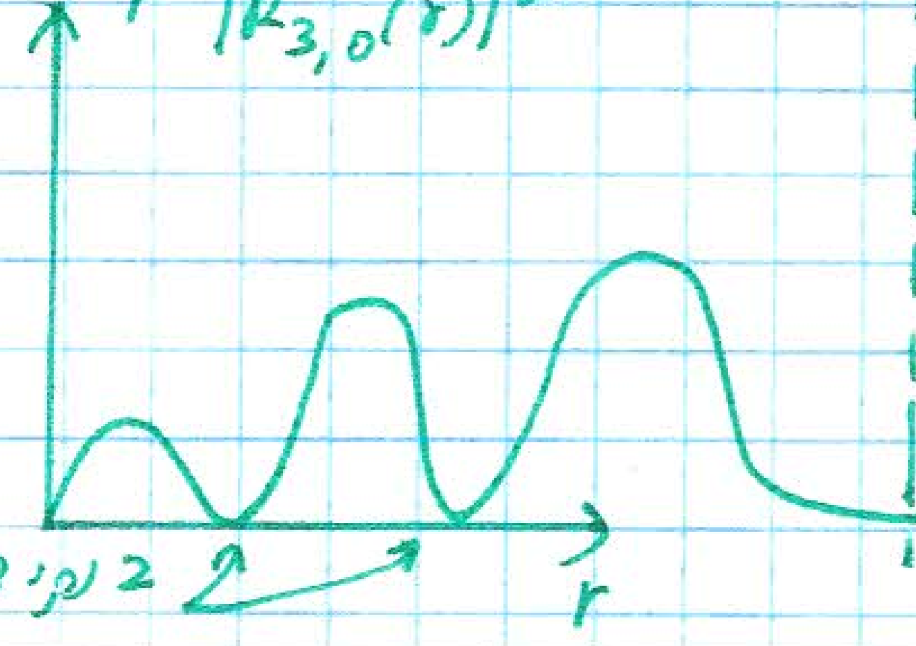
צומת רדיאלית: נקודה בה פונקציית הגל מתאפסת.





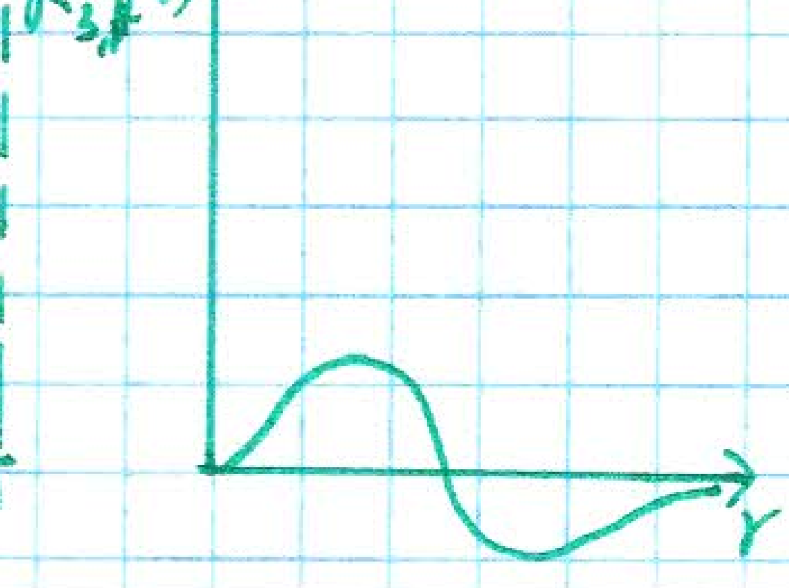
3S

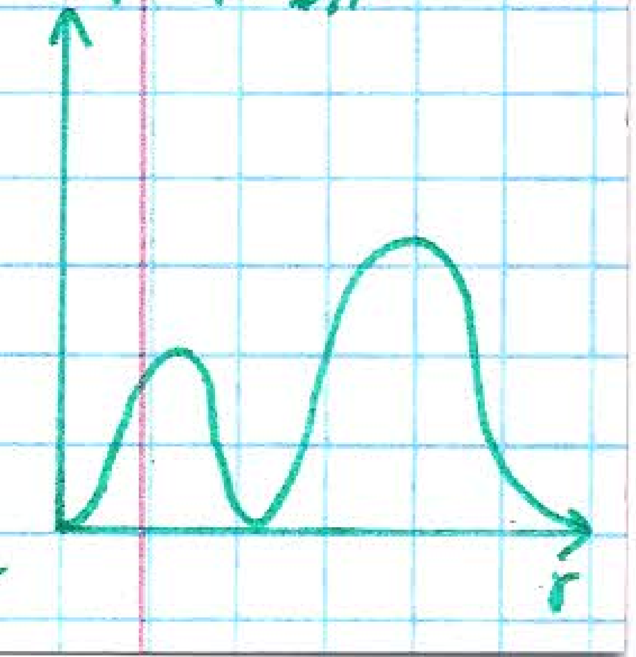




2 נק' צומת.

3P





סיכום אטום המימן

ללא המספר הקוונטי של הספין, בו לא טיפלנו עד כה, אטום המימן מאופיין בשלושה מספרים קוונטיים n,l,m - n המס' הקוונטי הראשי, l - המספר הקוונטי של התנ"ז ו- m המספר הקוונטי המגנטי - היטל התנ"ז על ציר z ולכן פונ' הגל תלויה בהם:

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

n - המספר הקוונטי הראשי: $n=1,2,3,\ldots$

l - המספר הקוונטי של התנ"ז: $l=0,1,2,\ldots,n-1$

m - המספר הקוונטי המגנטי (היטל התנ"ז): $m=-l,-l+1,\ldots,0,\ldots,l-1,l$

$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} \; ; \; a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \; ; \; \mu = \frac{m_e m_p}{m_e+m_p}$$

רדיוס בוהר. המסה המצומצמת.

$\Psi_{n,l,m}$ עצמיות ל- $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ ול- $\hat{L}_z$ בו"ז מכאן שלושת האופרטורים הללו חלופיים וקבוצה המשותפת של הע"ע שלהם.

$$\begin{cases} \hat{L}^2\Psi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m} \\ \hat{L}_z\Psi_{n,l,m} = m\hbar\Psi_{n,l,m} \end{cases}$$

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E_n\Psi_{n,l,m}$$

האיבר הרדיאלי:

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

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

associated Laguerre polynomials.

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

האיבר הזוויתי:

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

associated Legendre Polynomials

ניוון

האנרגיה תלויה רק במספר הקוונטי הראשי n, אולם לכל מצב n ויש מספר מצבים שונים מתאימים ולכן קיים ניוון.

	n	l	m	#states
	1	0	0	1
s	2	0	0	4
p	2	1	-1,0,1	
	3	0	0	9
	3	1	-1,0,1	
	3	2	-2,-1,0,1,2	

מסומנים s,p באטום המימן.

ביטוי כללי לניוון

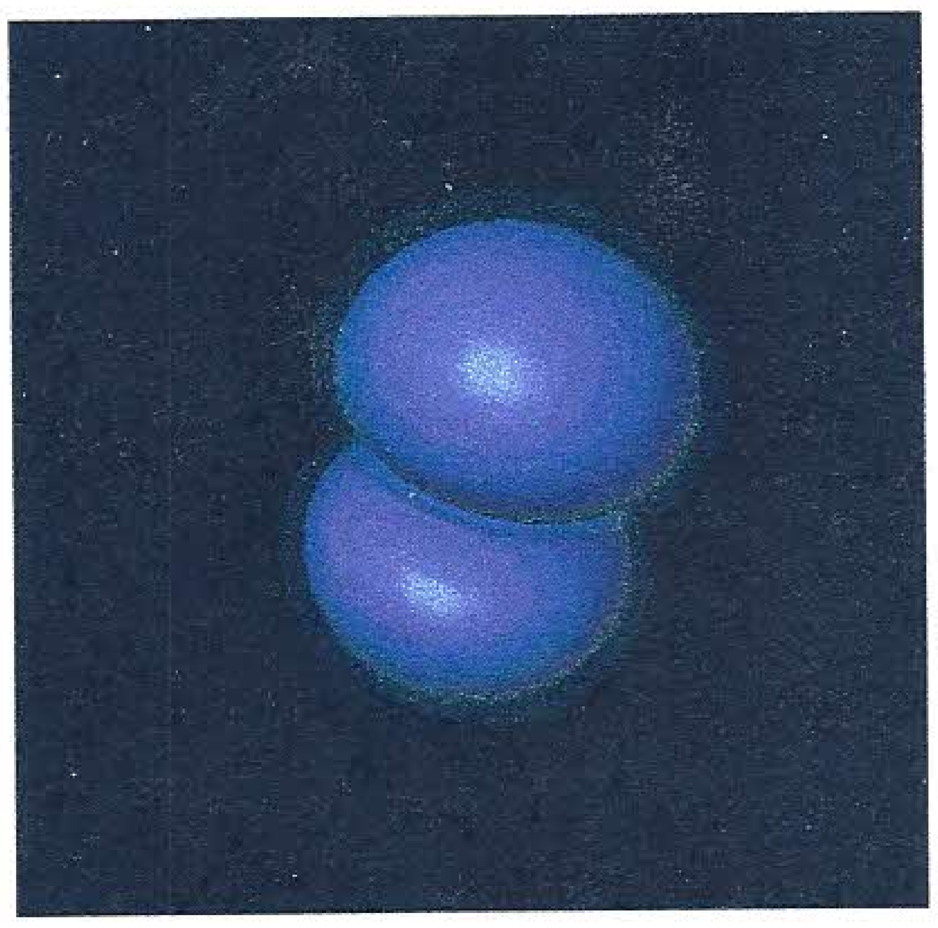
עבור n נתון יש l- מצבים אפשריים ולכל מצב l יש $2l+1$ מצבי m אפשריים, לכן עבור n נתון הניוון יינתן ע"י

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=2\underbrace{\sum_{l=0}^{n-1}l}_{\text{סכום של סדרה חשבונית}}+\sum_{l=0}^{n-1}1=\cancel{2}\frac{n(n-1)}{\cancel{2}}+n=\underline{\underline{n^2}}$$

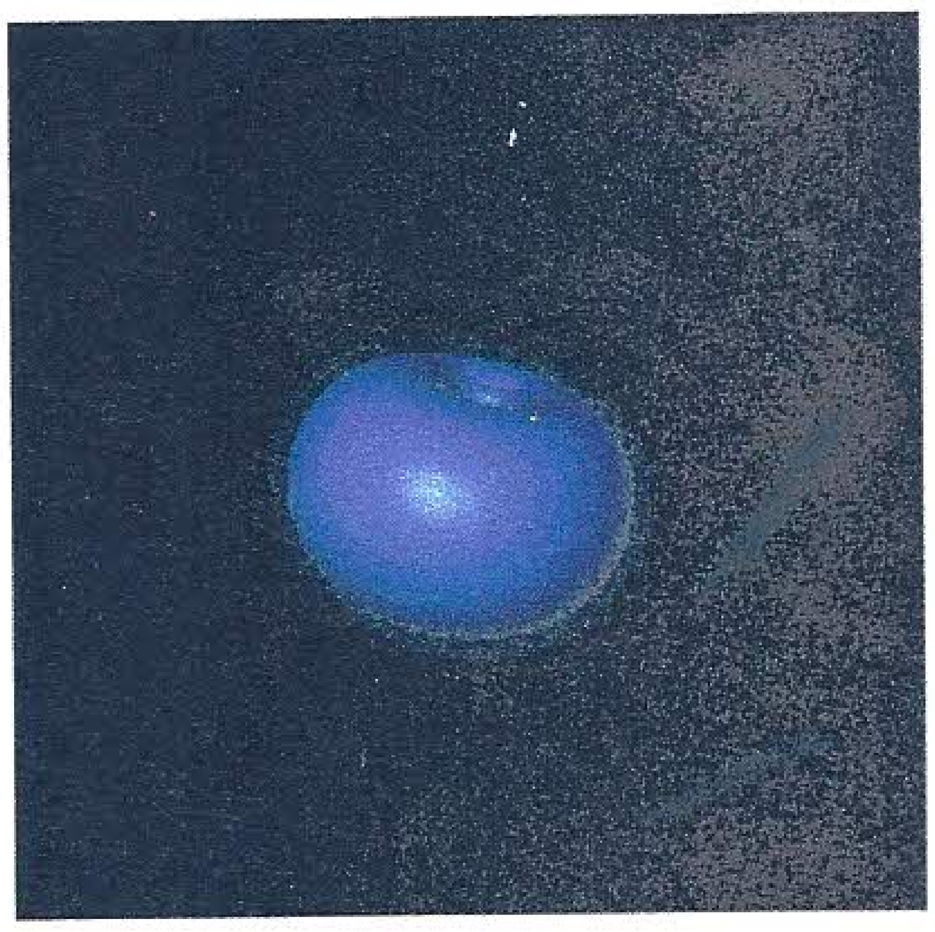
אטום המימן, האטום הראשון בטבלה המחזורית הינו גם היחיד שאותו ניתן לפתור במדויק. כל התכונות שנבדקו מחושבות והולמות בקירוב והן מקורבות. הרבה מהקירובים שנבדקו מבוססים על הידע שצברנו מהפתרון המדויק של אטום המימן. חשוב לזכור את עקרונות הפתרון:

1. מעבר למע' מרכז המסה
2. הפרדת המשתנים ע"י המעבר לקואורדינטות כדוריות מקואורדינטות קרטזיות.
3. פתרון 3 משוואות במשתנה אחד במקום משוואה אחת בשלושה משתנים:
   א. המשוואה עבור φ - צריך לדרוש חד ערכיות והתוצאה $e^{im\varphi}$.
   ב. המשוואה עבור θ נפתרה באמצעות טורים והתוצאות פולינומי associated Legendre אשר ביחד עם הפתרון עבור φ הניבו את $Y_l^m(\theta,\varphi)$.
   ג. הפתרון הרדיאלי נפתר גם הוא באמצעות טורים והתוצאות פולינומי associated Laguerre שמרכיבים את $R_{nl}(r)$. ואת E_n
4. פו' הגל תהיה $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$.
5. מתוך הפתרון ניתן לחשב מיקומים ממוצעים, ערכי תצפית מדודים, ספקטרום שאפשר מתכונות האנרגיה, אורביטלים ואנרגיה, עוצמות בליעה ע"י ערך תצפית של האופרטור הדיפול החשמלי.

n=1,l=0,m=0

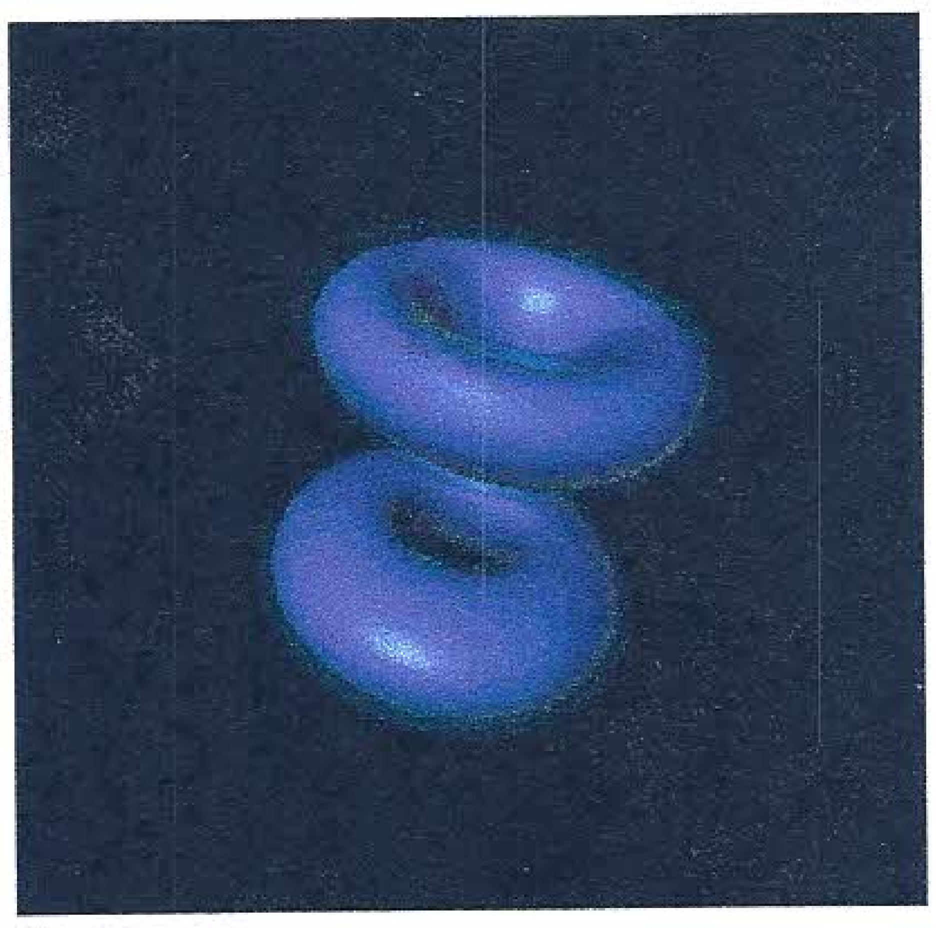


n=2,l=1,m=0

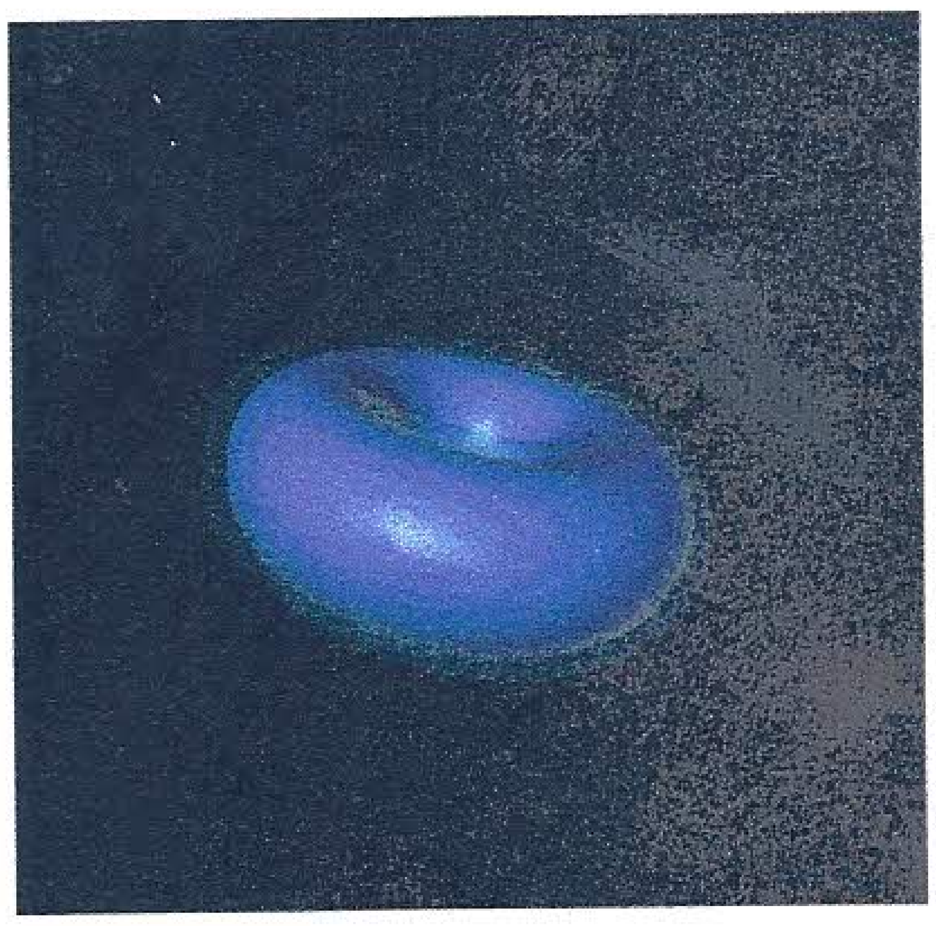


n=2,l=1,m=1

n=3,l=2,m=0



n=3,l=2,m=1



n=3,l=2,m=2

n=4,l=2,m=2