תרגול מספר 7

אטום המימן והמשוואה הרדיאלית

תוכן עניינים

1 חזרה

ראינו בכיתה כי את הפתרונות של משוואת שרדינגר עבור הקואורדינטה $\mathbf{r}=\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_e$ באטום דמוי־מימן (אטום עם גרעין המכיל Z פרוטונים ואך ורק אלקטרון אחד) ניתן לכתוב באופן הבא:

$$\begin{aligned}
\psi_{nlm}\left(\mathbf{r}\right) &= R_{nl}\left(r\right)Y_l^m\left(\vartheta,\varphi\right), \\
\hat{L}^2Y_l^m\left(\vartheta,\varphi\right) &= \hbar^2 l\left(l+1\right)Y_l^m\left(\vartheta,\varphi\right), \\
\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l\left(l+1\right)-\frac{Ze^2}{r}\right)R_{nl}\left(r\right) &= E_nR\left(r\right), \\
E_n &= -\frac{Z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}.
\end{aligned}$$

הפתרונות של המשוואה הזוויתית הם ה־$Y_l^m\left(\vartheta,\varphi\right)$ ודנו בהם בתרגול הקודם. האנרגיה (בהעדר תיקונים יחסותיים, בהם לא נדון) אינה תלויה כלל בחלק הזוויתי של הפיתרון, אלא רק בחלק הרדיאלי: הפתרונות של חלק זה יאופיינו על ידי מספר קוונטי ראשי n, וניתן לכתוב אותם בעזרת פולינומי לגר (associated Laguerre polynomials):

$$\begin{aligned}
R_{nl}\left(r\right) &= N_{nl}e^{-\frac{zr}{na_0}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \\
L_p^q\left(x\right) &= \sum_{j=0}^{p}\left(-1\right)^j\frac{\left(p+q\right)!}{\left(p-j\right)!\left(q+j\right)!j!}x^j, \\
N_{nl} &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{\left(n-l-1\right)!}{2n\left[\left(n+l\right)!\right]^3}}, \\
a_0 &= \frac{\hbar^2}{\mu e^2}\equiv 1\text{a.u.}
\end{aligned}$$

המספר הקוונטי הראשי קובע את הערכים האפשריים של המספרים האחרים: $0<l<n$ ו־$-l\leq m\leq l$.

2 אורביטלים אטומיים

אפשר לבנות מהפתרונות שקיבלנו עבור $l=1$ את אורביטלי ה־p האטומיים הממשיים $p_{x,y,z}$ (בדומה לצורה בה ביטאנו את x, y ו־z בעזרת הרמוניות כדוריות בתרגול הקודם).

שאלה: מהי הנקודה במרחב בה סביר ביותר למצוא אלקטרון המאכלס אורביטל $2p$ של אטום מימן?

פיתרון: אנו מחפשים את המקסימום של פונקציית צפיפות ההסתברות. נתחיל מבניית פונקציית הגל עבור $2p_z$:

$$\psi_{2p_z}\left(\mathbf{r}\right) = R_{21}\left(r\right)Y_1^0\left(\vartheta,\varphi\right)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\vartheta=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}r\cos\vartheta,$$

כיוון שמדובר באטום מימן ולא דמוי־מימן, אפשר להציב $Z=1$. כעת, נגזור את צפיפות ההסתברות לפי הקואורדינטות:

$$\begin{aligned} P_{2p_z}(\mathbf{r}) &= |\psi_{2p_z}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \cos^2\vartheta \\ \frac{\partial}{\partial r} P_{2p_z} &= \frac{1}{16\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} r \cos^2\vartheta - \frac{1}{32\pi a_0^6} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \cos^2\vartheta = 0 \\ &\Downarrow \\ \frac{1}{16\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} r &= \frac{1}{32\pi a_0^6} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \Rightarrow \boxed{r = 2a_0,\, 0}. \end{aligned}$$

שימו לב כי כאשר $r=0$ וכאשר $\cos^2\vartheta = 0$ פונקציית ההסתברות מתאפסת, לכן במקרים אלו לא יתכן כי יש לה מקסימום. באותו אופן,

$$\frac{\partial}{\partial\vartheta} P_{2p_z} = \frac{1}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2\, 2\cos\vartheta\sin\vartheta = \frac{1}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 \sin 2\vartheta = 0 \Rightarrow \boxed{\vartheta = 0,\, \frac{\pi}{2},\, \pi}.$$

שוב, בפיתרון $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ פונקציית הגל מתאפסת ומתקבל מינימום. השילובים היחידים שיכול לתת מקסימום, אם כך, הוא

$$\boxed{r = 2a_0,\ \vartheta = 0,\ \pi \Rightarrow \mathbf{r} = (0, 0, \pm 2a_0)}.$$

באותו אופן ניתן לפתור את הבעיה עבור $2p_x$ ו־$2p_y$. משיקולי סימטריה, ברור כי נקבל

$$\begin{cases} p_x: & \mathbf{r} = (\pm 2a_0, 0, 0), \\ p_y: & \mathbf{r} = (0, \pm 2a_0, 0). \end{cases}$$

תרגיל: מהו ערך התצפית של הרדיוס באורביטלים $1s$, $2s$ ו־$2p$ של אטום המימן?

פיתרון: פונקציות הגל המתאימות הן

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \\ \psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} r \cos\vartheta. \end{aligned}$$

נחשב את האינטגרלים. נעזר בזהות $\int_0^\infty x^n e^{-x} = n!$:

$$\begin{aligned} \langle 1s| r |1s\rangle &= \int d^3r\, r \left| \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \right|^2 = \overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta}^{=4\pi} \int_0^\infty r^3 \frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{\pi a_0^3} dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 \overbrace{\int_0^\infty y^3 e^{-y} dy}^{=3!=6} = \boxed{\frac{3}{2} a_0}. \end{aligned}$$

השתמשנו בהחלפת המשתנים $y = \frac{2r}{a_0}$. באותו אופן,

$$\begin{aligned} \langle 2p_z| r |2p_z\rangle &= \int d^3r\, r \left| \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \cos\vartheta \right|^2 = \overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}^{=2\pi} \int_0^{\pi} \sin\vartheta \cos^2\vartheta d\vartheta \int_0^\infty r^5 \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{32\pi a_0^5} dr \\ &= \frac{1}{16 a_0^5} \left[\int_{-1}^{1} dx\, x^2 dx\right] \left[\int_0^\infty r^5 e^{-\frac{r}{a_0}} dr\right] = \frac{1}{16 a_0^5} \frac{2}{3} a_0^6 \overbrace{\left[\int_0^\infty y^5 e^{-y} dy\right]}^{=5!=120} = \frac{240 a_0}{3 \cdot 16} = \boxed{5a_0}. \end{aligned}$$

תרגיל: מה יהיה ערך התצפית של הרדיוס עבור רמת היסוד של אטום עם גרעין ובו 100 פרוטונים, אם יש לו אך ורק אלקטרון אחד?

פיתרון: עלינו להציב $Z = 100$. שימו לב כי אין צורך לבצע את החישוב מחדש: מספיק לעשות את ההחלפה $a_0 \to \frac{a_0}{Z}$, ולקבל

$$\langle 1s | \, r \, | 1s \rangle = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z} = 0.015 a_0.$$

3 אי וודאות, דה־ברולי וגודל האטום

לפעמים, העקרונות הפשוטים שלמדנו בתחילת הקורס יכולים לשמש להערכת גדלים בלי לדרוש הרבה מתמטיקה. נראה דוגמא לכך:

תרגיל: השתמשו בעיקרון אי הוודאות ו/או באורך גל דה־ברולי כדי למצוא קשר בין התנע האופייני של האלקטרון לרדיוס הטיפוסי שלו. בעזרת קשר זה, רשמו קירוב לרדיוס של מצב היסוד.

פיתרון: בעזרת עיקרון אי־הוודאות, אם נניח שהאלקטרון מפוזר בכדור ברדיוס a ולכן אי־הוודאות במיקום היא $\Delta x \sim a$, אזי

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{\hbar}{a}.$$

בעזרת אורך גל דה־ברולי, אם נניח כי אורך הגל האופייני של האלקטרון הוא כהיקף המעגל בו הוא מקיף את הגרעין, נקבל תוצאה דומה

$$p \approx \frac{h}{\lambda} \approx \frac{h}{2\pi a} = \frac{\hbar}{a}.$$

כעת, אם נניח כי $x \sim a$ וכי $p \sim \Delta p$, נוכל לכתוב את האנרגיה כ־

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}.$$

מצב היסוד יתקבל האנרגיה המינימלית האפשרית. נבצע מינימיזציה על פי הרדיוס a:

$$\frac{\partial E}{\partial a} \sim -\frac{\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{a^2} = 0 \Rightarrow \boxed{a = \frac{\hbar^2}{e^2 m} = a_0}.$$

כלומר, במקרה זה מקבלים כך את רדיוס בוהר המדוייק! אם נציב אותו בביטוי לאנרגיה, נקבל גם את אנרגיית היוניזציה המדוייקת.

שימו לב כי הרעיון שהודגם כאן לא תמיד יתן תוצאה מדוייקת, אך הוא כן יכול לתת סדר גודל נכון בבעיות רבות.

4 השוואה למודל בוהר

היסטורית, בוהר הניח כי התנע הזוויתי של אלקטרון יכול לקבל רק ערכים בדידים: $L = n\hbar$, כאשר n הינו מספר שלם. הוא הצדיק זאת על ידי השוואה בין תדר הפוטונים הנפלטים לתדירות ההקפה של האלקטרון סביב האטום. מאוחר יותר, דה־ברולי הראה כי הנחה זו אקוויוולנטית להנחה כי מספר שלם של ארכי גל דה־ברולי נכנס למסלולו: אם האלקטרון נמצא ברדיוס r, היקף המסלול שלו הוא $2\pi r$ והתנאי המתקבל הוא

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p} \Rightarrow L = pr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar.$$

לעומת זאת, אנו יודעים כי אם פותרים במדויק את מודל אטום המימן מקבלים כי הערכים האפשריים של התנע הזוויתי הם

$$L_\ell = \sqrt{\ell\left(\ell+1\right)}\hbar.$$

כלומר, בעוד מודל בוהר נותן לנו באופן איכותי את תנאי הקוונטיזציה, איננו מצפים ממנו להיות מדוייק.