

## כימיה פיזיקלית 2 – תרגיל מספר 9 קומבינציה לינארית של אורביטלים

### 1. אינטגרל החפיפה

כשמנחשים קומבינציה לינארית של אורביטלים אטומיים (LCAO) ע"מ לפתור את פונקצית הגל של אלקטרון במולקולה אנחנו משתמשים באינטגרל החפיפה  $S_{jk} = \langle f_j | f_k \rangle$  כאשר  $f_j$  ו  $f_k$  הינן פונקציות עצמיות של אלקטרון מסביב לאטום.  
 א. הסבירו מדוע האינטגרל לא שווה לפונקציות דלתא כמו שקיבלנו בעבר.  
 ב. מה המשמעות של  $S$ . מה ערכו המקסימלי? מה מבטא  $S$  קטן? ומה מבטא  $S$  גדול?  
 ג. רשמו את אינטגרל החפיפה מפורשות (כלומר פונקציות הגל המלאות וגורם האינטגרציה אך אל תבצעו אותו) עבור קומבינציה לינארית של אורביטל  $1s$  באטום ליתיום (נסמנו  $\alpha$ ), ואורביטל  $2s$  באטום מימן (נסמנו  $\beta$ ).

### 2. אינטגרל החפיפה במולקולת $H_2^+$

אינטגרל החפיפה במולקולת  $H_2^+$  עבור שני מצבי יסוד פתיר (ע"י החלפת משתנים לקואורדינטות אליפטיות) וניתן ע"י הביטוי:  $S = [1 + R/a_0 + R^2/3a_0^2] e^{-R/a_0}$ .  
 א. מה מסמל  $R$  בביטוי זה?  
 ב. עבור איזה ערך של  $R$  מקסימלי? הסבירו?  
 ג. עבור איזה ערך של  $R$  מינימלי? הסבירו?  
 ד. מה מידת החפיפה בין האורביטלים האטומיים כאשר המרחק בין הגרעינים הוא  $2a_0$ ?

### 3. אינטגרל החפיפה במולקולת $H_2^+$

עבור מולקולת  $H_2^+$  נתונה הקומבינציה הלינארית  $\phi = C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B$ .  
 א. הסבירו (במלים) כל אחד מהאיברים בקומבינציה.  
 ב. ע"מ למצוא את האנרגיה  $\epsilon$  יש לחשב (בין השאר) את המכפלה הסקלארית  $\langle \phi | \phi \rangle$ . רישמו את האינטגרל המלא וחשבו את אינטגרלי החפיפה ה"טריוויאלים". הניחו כי המקדמים  $C$  הם ממשיים.  
 ג. ערבוב של יותר מפונקציות גל אחת מכל אטום בפונקציות הוריאציה נקרא היברידיזציה. האם היברידיזציה שכזו (או אולי אחרת) יכול להשפיע על מצב הייסוד של אטום המימן?

### 4. קופסאות חד מימדיות צמודות

נתונות שתי קופסאות חד מימדיות האחת, מסומנת ב  $A$  נמצאת בין  $0 < x < a$  והשניה מסומנת ב  $B$  ונמצאת בין  $-a < x < 0$ . קיר מפריד בין שתי הקופסאות ב  $x=0$ . נבחר פונקציה וריאציה מהסוג  $\phi = C_A \psi_{1A} + C_B \psi_{1B}$ .  
 א. מהם המכפלות  $S_{AB}, S_{AA}, H_{AB}, H_{AA}$ .  
 ב. מהי אנרגית מצב היסוד.  
 ג. מהי פונקצית הגל המתאימה לו.

### 5. סידור אלקטרונים

ענה/י על השאלות הבאות. בסעיפים האחרונים עשה/י שימוש בעקרונות שהועלו בכיתה כאשר דנו בעקרון פאולי.

- (א) מהן רמות האנרגיה של אלקטרון בעל מסה  $\mu$  הנע בתוך קופסה בעלת צלע באורך  $L$ ?
- (ב) מהו הניוון של שלושת רמות האנרגיה הנמוכות ביותר (זכרו כי לאלקטרון ספין  $1/2$ )?
- (ג) בהזנחת האינטראקציה בין האלקטרונים, מהי האנרגיה של שלושה אלקטרונים במערכת הנ"ל במצב היסוד, במצב המעורר הראשון והשני?
- (ד) רשום/י את פונקציית הגל של מצב היסוד של המערכת.
- (ה) מהו מצב היסוד ואנרגיית מצב היסוד כאשר אחד האלקטרונים מוחלף במיזאון. למיזאון מסה שונה מהאלקטרון אולם הנו בעל ספין חצי.

## כימיה פיזיקלית 2 - תרגיל כיתה מספר 10

### 1. LCAO - H<sub>2</sub><sup>+</sup>

במהלך פיתוח ה-LCAO עבור מולקולת המימן המיוננת חיובית תחת קירוב בורן אופנהיימר מתקבל הביטוי הבא עבור אנרגיית מצב הייסוד:  $E_g = E_{1s} + \frac{J+K}{1+s}$  כאשר:  $J = e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R}\right)$

$$K = \frac{S}{R} - e^{-R}(1+R) \quad \text{ו-} \quad S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)$$

- א. מהו מרחק שוויו המשקל של המולקולה תחת פוטנציאל זה?
- ב. מהי אנרגיית הדיסוציאציה של המולקולה (בהזנחת אנרגיית מצב הייסוד)?
- ג. קרבו את  $V(R)$  לטור טיילור עד סדר שני סביב מרחק שיווי המשקל ומצאו את תדירות הויברציה באנרגיות נמוכות.
- ד. מהי אנרגיית מצב הייסוד הויברציונית?
- ה. מהי אנרגיית הדיסוציאציה של המולקולה בהתחשב במצב הייסוד?

### 2. Valence Bond - המשוואה הסקולרית עבור מולקולת המימן

בקירוב ה-VB פונקציית הגל של מולקולת המימן ניתנת ע"י  $\phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ .

$$\text{כאשר: } \varphi_1 = 1S_a(1)1S_b(2) ; \varphi_2 = 1S_a(2)1S_b(1)$$

$$\varepsilon(c_1, c_2) = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad \text{ביטוי האנרגיה הוריאציונית ניתן ע"י:}$$

א. הראו כי המשוואה הסקולרית המתקבלת מתהליך האופטימיזציה של  $\varepsilon$  לפי  $c_1$  ו- $c_2$  הנה:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - H_{11} & \varepsilon S_{12} - H_{12} \\ \varepsilon S_{12} - H_{12} & \varepsilon - H_{11} \end{vmatrix}$$

כאשר:

$$H_{11} = \langle 1S_a(1)1S_b(2) | \hat{H} | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle$$

$$H_{12} = \langle 1S_a(2)1S_b(1) | \hat{H} | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle$$

$$S_{12} = \langle 1S_a(2)1S_b(2) | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle$$

$$H_{22} = H_{11} , H_{21} = H_{12} , S_{12} = S_{21}$$

$$\text{ב. הוכיחו כי: } S_{12} = S_{21} = S_{ab}^2 \quad \text{(i)} \quad S_{11} = S_{22} \quad \text{(ii)}$$