כימיה פיזיקלית 2 – פתרון תרגיל מספר 6

1. עבור חלקיק בטבעת האנרגיות הן $m=0,\pm1...$, $E_m=\dfrac{m^2\hbar^2}{2\mu r^2}$.

א. בקירוב לטבעת, רדיוס מולקולת הבנזן שווה לאורך הקשר (זהו משושה משוכלל), ולכן

$$E_m \approx \frac{m^2(1.05\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot sec})^2}{2\cdot9.11\cdot10^{-31}\mathrm{Kg}\left(1.39\cdot10^{-10}\mathrm{m}\right)^2} \approx 3.16\cdot10^{-19}m^2\mathrm{J}$$

(m הוא מספר קוונטי ולא מטרים)

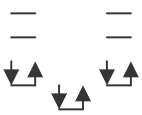
ב. הניוון של רמה 0 הוא 1. זהו חלקיק במנוחה שאינו מסתובב. לעומת זאת עבור כל $m>0$ נקבל ניוון 2. באנלוגיה לעולם הקלאסי, אלו הם חלקיקים בעלי מהירות זוויתית בכיוון השעון ונגדו. אולם מכיוון שהאנרגיה תלויה בריבוע המהירות, תהיה לשניהם אותה אנרגיה.

ג. במולקולת האוקטן נקבל מהיחס בין היקף לרדיוס $r=\dfrac{\text{diameter}}{2\pi}\approx\dfrac{8\text{bond-length}}{2\pi}=4d/\pi$,

ובהצבה ב E נקבל $E_m \approx \dfrac{m^2\pi^2(1.05\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot sec})^2}{2\cdot9.11\cdot10^{-31}\mathrm{Kg}\left(4\cdot1.39\cdot10^{-10}\mathrm{m}\right)^2}\approx1.95\cdot10^{-19}m^2\mathrm{J}$.

ההבדל בין האנרגיות נובע מהרדיוס הגדול יותר של האוקטן (פי $4/\pi$ מזה של הבנזן).

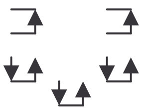
ד. 6 אלקטרוני ה π בבנזן מסודרים כדלהלן כלומר HOMO=1 ו LUMO=2



אורך הגל מתקבל מהיחס $hc/\lambda=\Delta E$ ולכן

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E_{1\to2}}=\frac{hc}{E_2-E_1}\approx\frac{6.626\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot sec}\,3\cdot10^{8}\,\mathrm{m/sec}}{3.16\cdot10^{-19}(4-1)\mathrm{J}}\approx209\mathrm{nm}$$

8 אלקטרוני ה π באוקטן מסודרים כך כלומר HOMO=2 ו LUMO=3



ואורך הגל הוא $\lambda=\dfrac{hc}{\Delta E_{2\to3}}=\dfrac{hc}{E_3-E_2}\approx\dfrac{6.626\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot sec}\,3\cdot10^{8}\,\mathrm{m/sec}}{1.95\cdot10^{-19}(9-4)\mathrm{J}}\approx204\mathrm{nm}$

2. א. הסיכוי למצוא את החלקיק בתחום $0<\varphi<\pi$ הוא

$$P(0<\varphi<\pi)=\int_0^\pi|\Phi(\varphi)|^2\,d\varphi=\int_0^\pi\left|\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\right|^2d\varphi=\frac{1}{2\pi}\int_0^\pi e^{im\varphi}\cdot(e^{im\varphi})^*d\varphi=$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^\pi e^{im\varphi}\cdot e^{-im\varphi}d\varphi=\frac{1}{2\pi}\int_0^\pi d\varphi=\frac{1}{2\pi}\pi=\frac{1}{2}$$

ב. בדרך זהה התשובה זהה עבור $m=2$.

ג. באופן כללי, אנו יכולים לומר כי עבור פונקציות עצמיות, ההסתברות למציאת חלקיק אחידה ב φ ואינה תלויה במספר הקוונטי (m) – $P_m(\varphi)=1/(2\pi)$.

3. נכתוב מפורשות את המכפלה הסקלארית

אמיר חלבה – אורנשטיין 405, טלפון: 03-6408902.
e-mail: ehaleva@post.tau.ac.il

$$\left\langle \psi_m | \psi_n \right\rangle = \int_0^{2\pi} \psi_m \psi_n^* d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \right)^* d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-in\varphi} d\varphi$$

כעת יש שני אפשרויות

$$\left\langle \psi_m | \psi_n \right\rangle = \begin{cases} \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\varphi} d\varphi = \dfrac{1}{2\pi} \dfrac{e^{i(m-n)\varphi}}{i(m-n)} \Big|_0^{2\pi} = \dfrac{1}{2\pi} \dfrac{1-1}{i(m-n)} = 0 & m \neq n \\ \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} e^{i(m-m)\varphi} d\varphi = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} d\varphi = \dfrac{1}{2\pi} 2\pi = 1 & m = n \end{cases}$$

כלומר הם אורתונורמליות.

4. א. נוסיף קבוע נרמול C ונדרוש כי $\left\langle \Phi | \Phi \right\rangle = 1$

$$\left\langle \Phi | \Phi \right\rangle = \int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \Phi(\varphi)^* d\varphi = \int_0^{2\pi} C^2 \cos^2(2\varphi) d\varphi = C^2 \int_0^{2\pi} \cos^2(2\varphi) d\varphi = C^2 \pi = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

והפונקציה המנורמלת היא $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(2\varphi)$

ב. פונקצית cos ניתן להצגה גם כך $\cos(2\varphi) = \frac{e^{i2\varphi} + e^{-i2\varphi}}{2}$ מהצגה כזו קל לראות את הפירוק

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(2\varphi) = \frac{e^{i2\varphi}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{e^{-i2\varphi}}{2\sqrt{\pi}} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(\varphi) + \tfrac{1}{\sqrt{2}} \psi_{-2}(\varphi)$$

והמקדמים הם $C_2 = 1/\sqrt{2}$ ו $C_{-2} = 1/\sqrt{2}$. כל שאר המקדמים מתאפסים.

(גם אם לא היינו יודעים על הצגה זו היינו יכולים להשתמש בנוסחה $C_m = \left\langle \Phi | \psi_m \right\rangle = \int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \psi_m^*(\varphi) d\varphi$ ע"מ לקבל את המקדמים הללו)

ג. פונקציה זו עצמית להמילטוניאן:

$$\hat{H}\Phi(\varphi) = \frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(2\varphi) \right) = \frac{-\hbar^2}{2mr^2} (-4) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(2\varphi) \right) = \lambda \Phi(\varphi)$$

5. לפי כלל השרשרת, עבור פונקציה f כלשהי

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\frac{-y}{x^2}}{1 + \frac{y^2}{x^2}} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{x}{r} - \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{y}{r^2} = \cos\varphi \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\sin\varphi}{r} \frac{\partial f}{\partial \varphi}$$

ונגזרת שניה על אותה פונקציה תתן

אמיר חלבה – אורנשטיין 405, טלפון: 03-6408902.
e-mail: ehaleva@post.tau.ac.il

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)=\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)=\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}\left(\cos\varphi\frac{\partial f}{\partial r}-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial f}{\partial r}-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)=$$

$$\cos\varphi\left(\cos\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{\sin\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial\varphi}\right)-\frac{\sin\varphi}{r}\left(-\sin\varphi\frac{\partial f}{\partial r}+\cos\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi\partial r}-\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right)=$$

$$\cos^2\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}-\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial\varphi}+\frac{\sin^2\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial r}-\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi\partial r}+\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}+\frac{\sin^2\varphi}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}=$$

$$=\cos^2\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{2\sin\varphi\cos\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}-\frac{2\sin\varphi\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial\varphi}+\frac{\sin^2\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\sin^2\varphi}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

ובאופן דומה נגזרת לפי y תתן

$$\frac{\partial f}{\partial y}=\frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{\partial f}{\partial r}\frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}+\frac{\partial f}{\partial\varphi}\frac{\frac{1}{x}}{1+\frac{y^2}{x^2}}=\sin\varphi\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}$$

ונגזרת שניה תניב

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)=\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)=\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\varphi\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)=$$

$$=\sin\varphi\left(\sin\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}-\frac{\cos\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial\varphi}\right)+\frac{\cos\varphi}{r}\left(\cos\varphi\frac{\partial f}{\partial r}+\sin\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi\partial r}-\frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial\varphi}+\frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right)=$$

$$=\sin^2\varphi\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}-\frac{2\sin\varphi\cos\varphi}{r^2}\frac{\partial f}{\partial\varphi}+\frac{2\sin\varphi\cos\varphi}{r}\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial\varphi}+\frac{\cos^2\varphi}{r}\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\cos^2\varphi}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

ומכאן שלפלסיאן שלם על הפונקציה הזו יתן

$$\nabla^2 f=\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

והאופרטור עצמו (בקואורדינטות פולריות הוא $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

6. א. באופן דומה לתוצאה מהתרגול בכיתה הפונקציות העצמיות להמילטוניאן כזה הם $\psi_{mn}(z,\varphi)=\psi_n^{\mathrm{HO}}(z)\psi_m^{\mathrm{ring}}(\varphi)$ כאשר $\psi_n^{\mathrm{HO}}(z)$ היא פונקציה עצמית של אוסילטור הרמוני ו $\psi_m^{\mathrm{ring}}(\varphi)$ היא פונקציה עצמית של חלקיק בטבעת.

ב. פונקציות אלה אורתונורמליות שכן הפונקציות $\psi_n^{\mathrm{HO}}(z)$ ו $\psi_m^{\mathrm{ring}}(\varphi)$ אורתונורמליות. אם נכפיל סקלארית את הפונקציה ψ_{mn} בפונקציה ψ_{kl} האינטגרל על φ יתן δ_{km} והאינטגרל על z יתן δ_{ln}.

ג. רמות האנרגיה הן $E_{mn}=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})+\frac{\hbar^2 m^2}{2I}$ ורמת היסוד היא $E_{00}=\frac{1}{2}\hbar\omega$

ד. לפיתרון זה יש שני מספרים קוונטיים. הבעייה היא אמנם תלת מימדית אולם אנו מגבילים את המימדים x ו y בכך שאנו דורשים $x^2+y^2=r^2=\mathrm{Const}$. כלומר אנו מורידים דרגת חופש אחת.

אמיר חלבה – אורנשטיין 405, טלפון: 03-6408902.
e-mail: ehaleva@post.tau.ac.il