# כימיה פיזיקלית 2 – פתרון תרגיל מספר 7

1. א. מכיוון שהפונקציות הספריות-הרמוניות עצמיות גם ל $\hat{L}_z$ וגם ל $\hat{L}^2$ אפשר לרשום:

$$\left[\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2\right]Y_l^m=\left[\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2-\hat{L}_z^2\right]Y_l^m=\left[\hat{L}^2-\hat{L}_z^2\right]Y_l^m=\left[l(l+1)\hbar^2-m^2\hbar^2\right]Y_l^m$$

והערכים העצמיים הם $\lambda_{lm}=\left[l(l+1)-m^2\right]\hbar^2$.

ב. ערך עצמי $20\hbar^2$ מתקבל עבור $l=4 \quad \Rightarrow \quad \lambda_l=l(l+1)\hbar^2=20\hbar^2$. ומכיוון ש $m$ נע בין $-l$ ל $l$, כולל 0, יתכנו 9 ערכים אפשריים $\pm4\hbar,\pm3\hbar,\pm2\hbar,\pm\hbar,0$.

ג. ע"פ סעיף א'

$$(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2)^2Y_l^m=(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2)(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2)Y_l^m=(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2)\left[l(l+1)-m^2\right]\hbar^2Y_l^m=\left[l(l+1)-m^2\right]^2\hbar^4Y_l^m$$

במקרה השני $\hat{L}^2\hat{L}_zY_l^m=\hat{L}^2m\hbar Y_l^m=m\hbar\hat{L}^2Y_l^m=m\hbar\left[\hbar^2l(l+1)\right]Y_l^m=m\hbar^3l(l+1)Y_l^m$.

2. נחשב את האינטגרלים

$$\left\langle Y_1^{-1}\middle|Y_1^{-1}\right\rangle=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_1^{-1*}Y_1^{-1}\sin\theta d\theta d\varphi=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\sin\theta d\theta d\varphi=$$

$$=\frac{3}{8\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin^3\theta d\theta d\varphi=\frac{3}{8\pi}2\pi\int_0^{\pi}\sin^3\theta d\theta=\frac{3}{4}\left[\frac{-3\cos[\theta]}{4}+\frac{\cos[3\theta]}{12}\right]_0^{\pi}=\frac{3}{4}\left[\frac{3}{4}+\frac{-1}{12}-\left(\frac{-3}{4}+\frac{1}{12}\right)\right]=1$$

$$\left\langle Y_1^{0}\middle|Y_1^{0}\right\rangle=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_1^{0*}Y_1^{0}\sin\theta d\theta d\varphi=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta\sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta d\theta d\varphi=$$

$$=\frac{3}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi=\frac{3\cdot2\pi}{4\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta=\frac{3}{2}\frac{-\cos^3\theta}{3}\bigg|_0^{\pi}=\frac{3}{2}\frac{1+1}{3}=1$$

$$\left\langle Y_1^{0}\middle|Y_1^{-1}\right\rangle=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y_1^{0*}Y_1^{-1}\sin\theta d\theta d\varphi=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\sin\theta d\theta d\varphi=$$

$$=0\cdot\sqrt{\frac{9}{32\pi^2}}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta=0$$

3. ערך התצפית של $\langle r\rangle$ לא יתקבל באופן האמור. היות והמצבים 1s ו 2s לא עצמיים ל $r$.

הבלבול יכול לנבוע מהאופן בו אנו מחשבים את ערך התצפית של האנרגיה:

$$\langle H\rangle=\tfrac{1}{2}\langle 1s+2s\,|\,H\,|\,1s+2s\rangle=\tfrac{1}{2}\langle 1s+2s\,|\,H\,|\,1s\rangle+\tfrac{1}{2}\langle 1s+2s\,|\,H\,|\,2s\rangle=$$

$$\tfrac{1}{2}E_{1s}\langle 1s+2s\,|\,1s\rangle+\tfrac{1}{2}E_{2s}\langle 1s+2s\,|\,2s\rangle=$$

$$\tfrac{1}{2}E_{1s}\left(\langle 1s\,|\,1s\rangle+\langle 2s\,|\,1s\rangle\right)+\tfrac{1}{2}E_{2s}\left(\langle 1s\,|\,2s\rangle+\langle 2s\,|\,2s\rangle\right)=\tfrac{1}{2}E_{1s}(1+0)+\tfrac{1}{2}E_{2s}(0+1)=\tfrac{1}{2}E_{1s}+\tfrac{1}{2}E_{2s}$$

המעבר בין שורה ראשונה לשניה אפשרי היות והמצבים עצמיים להמילטוניאן. כאמור למעלה, במקרה של האופרטור $r$ מעבר זה אינו אפשרי. הדרך לבצע חישוב זה היא הדרך "הארוכה" ע"י פיתרון של האינטגרל המתאים.

4. א. לא. הן אינן עצמיות ל $T$ ול $V$ בנפרד אלא רק לסכומם. קל לראות כי

$\hat{V}\psi_{nlm} = -\dfrac{Ze^2}{r}\psi_{nlm} \neq \lambda\psi_{nlm}$ (שכן $1/r$ אינו קבוע). לעומת זאת הן כן עצמיות ל $\hat{L}^2$ :

$$\hat{L}^2\psi_{nlm} = \hat{L}^2 R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\left[\hbar^2 l(l+1)\right]Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)\psi_{nlm}$$

ב. $\hat{L}^2$ ו - $\hat{L}_z$ פועלים רק על הרכיב הזוויתי של פונקצית הגל ונותנים

$$\hat{L}^2\psi_{1s} = \hat{L}^2 R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\varphi) = R_{10}(r)\hat{L}^2 Y_0^0(\theta,\varphi) = R_{10}(r)\left[\hbar^2 l(l+1)\right]Y_0^0(\theta,\varphi)\Big|_{l=0} = 0\,,$$

$$\hat{L}^2\psi_{2p_z} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{2p_z}\Big|_{l=1} = 2\hbar^2\psi_{2p_z}\,,$$

$$\hat{L}_z\psi_{1s} = m\hbar\,\psi_{1s}\big|_{m=0} = 0\,,\quad \hat{L}_z\psi_{2p_z} = m\hbar\,\psi_{2p_z}\Big|_{m=0} = 0\,.$$

ג. האנרגיה הקינטית בהצגה כדורית היא $\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\left[\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right) - \dfrac{1}{\hbar^2 r^2}\hat{L}^2\right]$.

עבור $\psi_{1s}$ הרכיב הזוויתי של $T$ שפרופורציוני ל $\hat{L}^2$ נותן 0 (ראו סעיף א') נבצע את האינטגרציה :

$$\left\langle\psi_{1s}\middle|\hat{T}\middle|\psi_{1s}\right\rangle = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi\left(R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\varphi)\right)^* \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\varphi)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^\infty dr R_{10}(r)^*\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R_{10}(r)\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\sin\theta d\theta d\varphi Y_0^0(\theta,\varphi)^* Y_0^0(\theta,\varphi)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^\infty dr R_{10}(r)^*\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R_{10}(r)\left\langle Y_0^0\middle|Y_0^0\right\rangle = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{4}{a^3}\int_0^\infty dr e^{-r/a}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)e^{-r/a}$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{4}{a^3}\int_0^\infty dr e^{-r/a}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\tfrac{-1}{a}\right)e^{-r/a} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{4}{a^4}\int_0^\infty dr e^{-r/a}(2r - r^2/a)e^{-r/a}$$

$$= \frac{2\hbar^2}{ma^4}\int_0^\infty dr e^{-2r/a}(2r - r^2/a) = \frac{2\hbar^2}{ma^4}\left[2\left(\frac{a}{2}\right)^2 1! - \frac{1}{a}\left(\frac{a}{2}\right)^3 2!\right] = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

כאשר במעבר בין שורה שניה לשלישית השתמשנו בהגדרת המכפלה הסקלארית בין $Y_l^m$ ואז בתכונת הנורמליות של ההרמוניות הספריות.

עבור $\psi_{2p_z}$ נבצע את האינטגרל באופן דומה, אולם הפעם $\hat{L}^2\psi_{2p_z} = 2\hbar^2\psi_{2p_z} \neq 0$ .

$$\left\langle \psi_{2p_z} \left| \hat{T} \right| \psi_{2p_z} \right\rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \left( R_{21}(r) Y_1^0(\theta,\varphi) \right)^* \frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2\hbar^2}{\hbar^2 r^2} \right] R_{21}(r) Y_1^0(\theta,\varphi)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dr R_{21}(r)^* \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - 2 \right] R_{21}(r) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi Y_1^0(\theta,\varphi)^* Y_1^0(\theta,\varphi)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{24a^5} \int_0^\infty dr r e^{-r/2a} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - 2 \right] r e^{-r/2a} = \frac{-\hbar^2}{48ma^5} \int_0^\infty dr r e^{-r/2a} \left[ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( 1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a} - 2r e^{-r/2a} \right]$$

$$= \frac{-\hbar^2}{48ma^5} \int_0^\infty dr r e^{-r/2a} \left[ \left( 2r - \frac{3r^2}{2a} \right) e^{-r/2a} - \frac{1}{2a} \left( r^2 - \frac{r^3}{2a} \right) e^{-r/2a} - 2r e^{-r/2a} \right]$$

$$= \frac{-\hbar^2}{48ma^5} \int_0^\infty dr \left( \frac{r^4}{4a^2} - \frac{2r^3}{a} \right) e^{-r/a} = \frac{-\hbar^2}{48ma^5} \left[ \frac{1}{4a^2} a^5 4! - \frac{2}{a} a^4 3! \right] = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

ד. את ערך האנרגיה הפוטנציאלית נחשב ע"י $\left\langle \hat{V} \right\rangle = \left\langle \hat{H} - \hat{T} \right\rangle = \left\langle \hat{H} \right\rangle - \left\langle \hat{T} \right\rangle$ ומהקשר $a = \hbar^2 / (me^2)$

$$\left\langle \hat{V}_{1s} \right\rangle = \left\langle \hat{H}_{1s} \right\rangle - \left\langle \hat{T}_{1s} \right\rangle = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{1^2} - \frac{\hbar^2}{2ma^2} = -\frac{e^2}{a}$$

$$\left\langle \hat{V}_{2p_z} \right\rangle = \left\langle \hat{H}_{2p_z} \right\rangle - \left\langle \hat{T}_{2p_z} \right\rangle = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2^2} - \frac{\hbar^2}{8ma^2} = -\frac{e^2}{4a}$$

5. בחישוב ערך התצפית הנתון נדלג על רישום האינטגרלים הזוויתיים על ה $Y_l^m(\theta,\phi)$ בצורה מלאה.

$$\left\langle r^2 \right\rangle \equiv \left\langle 2p_1 \,|\, r^2 \,|\, 2p_1 \right\rangle \equiv \left\langle R_{2,1}(r) Y_1^1(\theta,\varphi) \,|\, r^2 \,|\, R_{2,1}(r) Y_1^1(\theta,\varphi) \right\rangle =$$

$$\left\langle Y_1^1 \,|\, Y_1^1 \right\rangle \left\langle R_{2,1}(r) \,|\, r^2 \,|\, R_{2,1}(r) \right\rangle = \left\langle R_{2,1}(r) \,|\, r^2 \,|\, R_{2,1}(r) \right\rangle = \int_0^\infty r^2 dr R_{21}(r)^* r^2 R_{21}(r)$$

$$= \int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{2\sqrt{6a^5}} r e^{-r/2a} r^2 \frac{1}{2\sqrt{6a^5}} r e^{-r/2a} = \frac{1}{24a^5} \int_0^\infty r^6 e^{-r/a} dr = \frac{1}{24a^5} a^7 6! = 30a^2$$

6.א. האנרגיה הכללית (הקלאסית) של האלקטרון ניתנת ע"י $E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r}$. מכיוון שהאנרגיה הקינטית חיובית תמיד ואנרגית הקשר שלילית, נקבל $E > -\frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad r < \frac{e^2}{E}$. בעבור אנרגיות של אטום המימן נקבל כי התחום האסור הוא $r > \frac{e^2}{\frac{e^2}{2an^2}} = 2an^2$ ובעבור רמת היסוד $r > 2a$

ב. צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון כפונקציה של המיקום היא $P(r,\theta,\varphi) = \left| \psi_{1s} \right|^2 = \left| R_{10}(r) Y_0^0(\theta,\varphi) \right|^2$. ההסתברות למצוא אותו בתחום $0<r<2a$ ניתנת ע"י האינטגרל

$$P(r>2a,\theta,\varphi)=\int_0^{2a}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\varphi)\right|^2 r^2dr\sin\theta d\theta d\varphi=$$

$$\int\left|R_{10}\right|^2 r^2dr\iint\left|Y_0^0\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi=\int\left|R_{10}\right|^2 r^2dr\left\langle Y_0^0\mid Y_0^0\right\rangle=\int_0^{2a}\frac{4r^2}{a^3}e^{-2r/a}dr=$$

$$\frac{4}{a^3}\frac{-a}{2}e^{-2r/a}\left(\frac{a^2}{2}+ra+r^2\right)\Bigg|_0^{2a}=\frac{4}{a^3}\frac{-a}{2}e^{-4}\left(\frac{a^2}{2}+2a^2+4a^2\right)-\frac{4}{a^3}\frac{-a}{2}\frac{a^2}{2}=-13e^{-4}+1\approx 0.76$$

7. א. צפיפות ההסתברות של המצב היא: $P_{1s}(r)=r^2R_{1s}^2(r)=\frac{4r^2}{a^3}e^{-2r/a}$ והיא מתאפסת ב $r=0$ וב $r=\infty$. כלומר האלקטרון "מרוח" על כל התחום.

ב. נגזור את הצפיפות ונשווה לאפס $\frac{d}{dr}P_{1s}(r)=\frac{d}{dr}\left[\frac{4r^2}{a^3}e^{-2r/a}\right]=\frac{4}{a^3}\left(2r-\frac{2r^2}{a}\right)e^{-2r/a}$ כלומר $r=a$.

הוא המקום בו צפיפות ההסתברות מקסימלית או במלים אחרות, המקום הסביר ביותר למציאת אלקטרון במצב זה.

8. **א.** $\hat{H}\left(c_1\psi_1+c_2\psi_2\right)=\left(c_1\hat{H}\psi_1+c_2\hat{H}\psi_2\right)=\left(c_1E_1\psi_1+c_2E_1\psi_2\right)=E_1\left(c_1\psi_1+c_2\psi_2\right)$

**ב.** $\psi_{2p_0}$ כבר ממשית ונראית כך: $\psi_{2p_0}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}r\cos\theta=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}z$

על כן נשייך אותה עם $\psi_{2p_z}$ והיא כבר מנורמלת.

נציב ב $\psi_{2p_{\pm1}}$ את הזהות הנתונה: $\psi_{2p_{\pm1}}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}r\sin(\theta)\left(\cos\varphi\pm i\sin\varphi\right)$

בחיבור של $\psi_{2p_{\pm1}}$ נקבל: $C(\psi_{2p_{+1}}+\psi_{2p_{-1}})=\frac{2C}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}r\sin\theta\cos\varphi=\frac{2C}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}x$

שאותו נשייך עם $\psi_{2p_x}$.

ובחיסור שלהם נקבל: $\frac{C}{i}(\psi_{2p_{+1}}-\psi_{2p_{-1}})=\frac{2C}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}r\sin\theta\sin\varphi=\frac{2C}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a}y$

שאותו נשייך עם $\psi_{2p_y}$.

ע"מ למצוא את קבוע הנרמול נדרוש כי $\left\langle\psi_{2p_x}\middle|\psi_{2p_x}\right\rangle=1$.

$$\left\langle\psi_{2p_x}\middle|\psi_{2p_x}\right\rangle=\left\langle C(\psi_{2p_{+1}}+\psi_{2p_{-1}})\middle|C(\psi_{2p_{+1}}+\psi_{2p_{-1}})\right\rangle$$

דרך אחת היא לבצע את המכפלה

$$=C^2\left(\left\langle\psi_{2p_{+1}}\middle|\psi_{2p_{+1}}\right\rangle+\left\langle\psi_{2p_{+1}}\middle|\psi_{2p_{-1}}\right\rangle+\left\langle\psi_{2p_{-1}}\middle|\psi_{2p_{+1}}\right\rangle+\left\langle\psi_{2p_{-1}}\middle|\psi_{2p_{-1}}\right\rangle\right)$$

$$=C^2\left(1+0+0+1\right)=1\ \Rightarrow\ C=1/\sqrt{2}$$

לחלופין אפשר לדרוש $\sum_{n,l,m}C_{nlm}^2=C^2+C^2=1\ \Rightarrow\ C=1/\sqrt{2}$ (שני הדרכים שקולות).

בדרך זהה, קבוע הנרמול של $\psi_{2p_y}$ נקבע לאותו ערך $C=1/\sqrt{2}$.