

כימיה פיזיקלית 2 – פתרון תרגיל מספר 9

1. א. הסיבה שלא נקבל פונקציות דלתא היא מכיוון שהפונקציות f_k ו f_j עצמיות לאטומים שונים, כלומר לשני המילטוניאנים שונים.

ב. S הוא החפיפה בין פונקציות הגל בשני האטומים. במידה ויש חפיפה מלאה (במידה וזו אותה פונקציות גל) המכפלה הסקלארית הינה $S_{jj} = \langle f_j | f_j \rangle = 1$ (היות ופונקציות הגל מנורמלות). במידה ו S קטן מאוד מ-1 אין חפיפה בין שני האורביטלים.

$$\begin{aligned} S_{1s_\alpha 2s_\beta} &= \langle 1s_\alpha | 2s_\beta \rangle \\ &= \iiint \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z^{\text{Lit}}}{a_0} \right)^{3/2} e^{-z^{\text{Lit}} r_\alpha / a_0} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z^{\text{Hyd}}}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{z^{\text{Hyd}} r_\beta}{2a_0} \right) e^{-\frac{z^{\text{Hyd}} r_\beta}{2a_0}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{3}{2a_0^2} \right)^{3/2} \iiint e^{-\frac{6r_\alpha - r_\beta}{2a_0}} \left(1 - \frac{r_\beta}{2a_0} \right) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad \text{ג.}$$

כאשר r_α (שהוא תלוי ב r) נמדד ממרכז אטום הליתיום ואילו r_β נמדד ממרכז אטום המימן (וגם הוא תלוי ב r).

2. א. R הינו המרחק בין שני הגרעינים.

$$\frac{\partial}{\partial R} S = \left(\frac{1}{a_0} + \frac{2R}{3a_0^2} - \frac{1}{a_0} \right) e^{-R/a_0} = \frac{2R}{3a_0^2} e^{-R/a_0} = 0 \Rightarrow R = 0, R = \infty : 0 \text{ נגזור ונשווה ל-}$$

ב. אין צורך לגזור בשנית, שכן קל לראות שב $R=0$ הביטוי מקבל ערך מקסימלי – 1. זהו מצב ובו שני פונקציות הגל חופפות לגמרי.

ג. לפי הנגזרת בסעיף הקודם ב $S, R=\infty$ מקבל את ערכו המינימלי – 0. זהו מצב בו אין חפיפה בכלל בין האורביטלים.

$$\text{ד. כאשר } R=2a_0 \text{ החפיפה בין שני האורביטלים הינה } \left(1 + 2 + \frac{4}{3} \right) e^{-2} = \frac{13}{3} e^{-2} \approx 0.586$$

3. א. הפונקציות $1S_A$ ו $2S_A$ הן פונקציות הגל באטום A. הפונקציות $1S_B$ ו $2S_B$ הן פונקציות הגל באטום B. הריבוע $|C_{A1}|^2$ הוא ההסתברות להיות במצב $1S_A$. ובאופן דומה לכל המקדמים.
ב. ישנם 16 איברים במכפלה זו חלקם נעלמים או שווים ל-1 בשל האורתונורמליות של פונקציות הגל בכל אטום.

$$\begin{aligned} \langle 1S_A | 1S_A \rangle &= \langle 2S_A | 2S_A \rangle = \langle 1S_B | 1S_B \rangle = \langle 2S_B | 2S_B \rangle = 1, \\ \langle 1S_A | 2S_A \rangle &= \langle 1S_B | 2S_B \rangle = 0. \end{aligned}$$

אולם אינטגרלי החפיפה בין אורביטלים ב A ואורביטלים ב B אינן טריוויאליים. נרשום את הפיתוח באופן מלא

$$\begin{aligned}
\langle \phi | \phi \rangle &= \langle C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B | C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B \rangle \\
&= C_{A_1} \langle 1S_A | C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B \rangle + C_{A_2} \langle 2S_A | C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B \rangle + \\
&C_{B_1} \langle 1S_B | C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B \rangle + C_{B_2} \langle 2S_B | C_{A_1} 1S_A + C_{A_2} 2S_A + C_{B_1} 1S_B + C_{B_2} 2S_B \rangle \\
&= |C_{A_1}|^2 + 0 + C_{A_1} C_{B_1} \langle 1S_A | 1S_B \rangle + C_{A_1} C_{B_2} \langle 1S_A | 2S_B \rangle + \\
&0 + |C_{A_2}|^2 + C_{A_2} C_{B_1} \langle 2S_A | 1S_B \rangle + C_{A_2} C_{B_2} \langle 2S_A | 2S_B \rangle + \\
&+ C_{B_1} C_{A_1} \langle 1S_B | 1S_A \rangle + C_{B_1} C_{A_2} \langle 1S_B | 2S_A \rangle + |C_{B_1}|^2 + 0 + \\
&+ C_{B_2} C_{A_1} \langle 2S_B | 1S_A \rangle + C_{B_2} C_{A_2} \langle 2S_B | 2S_A \rangle + 0 + |C_{B_2}|^2 = \\
&= |C_{A_1}|^2 + |C_{A_2}|^2 + |C_{B_1}|^2 + |C_{B_2}|^2 + 2C_{A_1} C_{B_1} S_{ab} + 2(C_{A_1} C_{B_2} + C_{A_2} C_{B_1}) S_{1S_A 2S_B} + 2C_{A_2} C_{B_2} S_{2S_A 2S_B}
\end{aligned}$$

כאשר S_{ab} הוא אינטגרל החפיפה שחישבתם כבר בכיתה. והאינטגרלים $S_{1S_A 2S_B}$ ו $S_{2S_A 1S_B}$ שווים מטעמי סימטריה.

ג. בעיקרון גם אורביטלים שונים יכולים לתרום לפונקצית הגל המולקולרית במצב היסוד. עבור מולקולות די אטומיות $2p_0$ הוא קנדידט טוב לתרומה כזו. פונקצית וריאציה כזו נבחנה כבר בשנות ה-30 של המאה ה-20 והיא נותנת הערכה טובה יותר לאנרגית הקשר.

4. א. מכיוון שהפונקציות העצמיות של כל אחת מהקופסאות חיות בתחומים שונים, המכפלה הסקלארית שלהם שווה ל-0.

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \langle \psi_{1A} | H | \psi_{1A} \rangle = \langle \psi_{1A} | E_1 | \psi_{1A} \rangle = E_1 \langle \psi_{1A} | \psi_{1A} \rangle = E_1, \\
H_{AB} &= \langle \psi_{1A} | H | \psi_{1B} \rangle = \langle \psi_{1A} | E_1 | \psi_{1B} \rangle = E_1 \langle \psi_{1A} | \psi_{1B} \rangle = 0, \\
S_{AA} &= \langle \psi_{1A} | \psi_{1A} \rangle = 1, \\
S_{AB} &= \langle \psi_{1A} | \psi_{1B} \rangle = 0
\end{aligned}$$

זהו מצב שאינו רגיל שבו אין חפיפה וגם אינטגרל הרזוננס שווה ל-0.
ב. את אנרגית מצב היסוד נקבל כפתרון למשוואה הסקולרית

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S_{AB} \\ H_{AB} - \varepsilon S_{AB} & H_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_1 - \varepsilon & 0 \\ 0 & E_1 - \varepsilon \end{vmatrix} = (E_1 - \varepsilon)^2 = 0$$

$$(E_1 - \varepsilon)^2 = 0 \Rightarrow \varepsilon = E_1 \quad (\times 2)$$

ג. את פונקצית מצב היסוד נקבל כפתרון המשוואה:

$$\begin{aligned}
C_A (H_{AA} - \varepsilon) + C_B (H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) &= C_A (E_1 - E_1) + 0 C_B = 0 C_A = 0 \\
C_A (H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) + C_B (H_{BB} - \varepsilon) &= 0 C_A + C_B (E_1 - E_1) = 0 C_B = 0
\end{aligned}$$

קיבלנו למעשה שאין לנו שום תנאים על C_A ו C_B . כלומר כל קומבינציה לינארית ψ_{1A} ו ψ_{1B} תתן את אנרגית המינימום. כמו כן אנו צריכים לייצר שתי פונקציות בסיס שכן הערך המינימלי של ε התקבל פעמיים (מפתרון המשוואה הריבועית למעלה).
עדיף לבחור שתי פונקציות בסיס אורתונורמליות לדוגמא

$$\phi_2 = \psi_{1B} \quad \text{ו} \quad \phi_1 = \psi_{1A}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1A} - \psi_{1B}) \quad \text{ו} \quad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1A} + \psi_{1B}) \quad \text{או}$$

.5

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} \quad \text{א) רמות האנרגיה הן}$$

- ב) מכיוון שלאלקטרון יש ספין $\frac{1}{2}$ הניווך של כל רמות האנרגיה הוא 2 (ספין למעלה או ספין למטה)
 ג) כאשר מכניסים את האלקטרונים אחד אחד, השניים הראשונים יפלו לרמת היסוד והשלישי יהיה ברמה המעוררת הראשונה. כלומר רמת היסוד של שלושתם היא

$$E_0^{3e} = 2E_1 + E_2 = 2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} + \frac{2^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{\mu L^2}$$

במקרה זה הרמה המעוררת הראשונה של כל המערכת היא כאשר אלקטרון נוסף עולה מרמת היסוד לרמה המעוררת הראשונה

$$E_1^{3e} = E_1 + 2E_2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} + 2 \frac{2^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} = \frac{9}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{\mu L^2}$$

והרמה המעוררת השנייה היא

$$E_2^{3e} = 2E_1 + E_3 = 2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} + \frac{3^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2} = \frac{11}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{\mu L^2}$$

ד) עבור שלושה אלקטרונים מצב היסוד ניתן בעזרת דטרמיננטת סלייטר

$$|\psi_0^{3e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

ה) מכיוון שהמיואון נבדל מהאלקטרון הוא יכול גם כן במצב היסוד (שמשותף לאלקטרון במקרה זה), האנרגיה של מצב זה שונה בגלל מסתו של המיואון והאנרגיה הכללית היא אם כך

$$E_0^{2e+\mu} = 2E_1^e + E_1^\mu = \frac{\pi^2 \hbar^2}{\mu L^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_\mu L^2}$$

כאשר m_μ היא מסת המיואון.