27/6/2007

כימיה פיזיקלית 2 – פתרון תרגיל מספר 10

1. א. נחשב את $\langle\phi|H|\phi\rangle$ ואת $\langle\phi|\phi\rangle$ בהנחה והמקדמים ממשיים :

$$\langle\phi|\phi\rangle = \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2\rangle = |c_1|^2 + c_1^* c_2\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle + c_2^* c_1\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle + |c_2|^2 = |c_1|^2 + 2c_1c_2S_{12} + |c_2|^2$$

$$\langle\phi|H|\phi\rangle = |c_1|^2\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle + c_1^* c_2\langle\varphi_1|H|\varphi_2\rangle + c_2^* c_1\langle\varphi_2|H|\varphi_1\rangle + |c_2|^2\langle\varphi_2|H|\varphi_2\rangle$$

$$= |c_1|^2 H_{11} + c_1c_2H_{12} + c_1c_2H_{21} + |c_2|^2 H_{22} = 2|c_1|^2 H_{11} + 2c_1c_2H_{12}$$

ונגזור את $\varepsilon\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$ לפי c_1 ו c_2:

$$\frac{\partial}{\partial c_1}\left[\varepsilon\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|H|\phi\rangle\right] \Rightarrow \varepsilon\left(2c_1 + 2c_2S_{12}\right) = 2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} \Rightarrow \left(\varepsilon - H_{11}\right)c_1 + \left(\varepsilon S_{12} - H_{12}\right)c_2 = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial c_2}\left[\varepsilon\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|H|\phi\rangle\right] \Rightarrow \varepsilon\left(2c_2 + 2c_1S_{12}\right) = 2c_2H_{11} + 2c_1H_{12} \Rightarrow \left(\varepsilon S_{12} - H_{12}\right)c_1 + \left(\varepsilon - H_{11}\right)c_2 = 0$$

שתי המשוואות הללו יכולות להיכתב בצורה המטריציונית : $\begin{pmatrix} \varepsilon - H_{11} & \varepsilon S_{12} - H_{12} \\ \varepsilon S_{12} - H_{12} & \varepsilon - H_{11} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$.

ויש לה פתרון (שאינו טריוויאלי—כלומר c_j=0) רק כאשר $\begin{vmatrix} \varepsilon - H_{11} & \varepsilon S_{12} - H_{12} \\ \varepsilon S_{12} - H_{12} & \varepsilon - H_{11} \end{vmatrix} = 0$.

ב. $S_{12} = \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = \langle 1s_a(1)1s_b(2)|1s_b(1)1s_a(2)\rangle = \langle 1s_a(1)|1s_b(1)\rangle\langle 1s_b(2)|1s_a(2)\rangle = S_{ab}S_{ba} = S_{ab}^2$

$$S_{11} = \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = \langle 1s_a(1)1s_b(2)|1s_a(1)1s_b(2)\rangle = \langle 1s_a(1)|1s_a(1)\rangle\langle 1s_b(2)|1s_b(2)\rangle = 1\cdot 1 = 1$$

2. א. פתרון המשוואה הסקולארית נותן :

$$(\varepsilon - H_{11})^2 - (\varepsilon S_{12} - H_{12})^2 = 0 \Rightarrow (1 - S_{12}^2)\varepsilon^2 + 2(H_{12}S_{12} - H_{11})\varepsilon + H_{11}{}^2 - H_{12}{}^2 \Rightarrow$$

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{-2(H_{12}S_{12} - H_{11}) \pm \sqrt{4(H_{12}S_{12} - H_{11})^2 - 4(1 - S_{12}^2)(H_{11}{}^2 - H_{12}{}^2)}}{2(1 - S_{12}^2)}$$

$$= \frac{-2(H_{12}S_{12} - H_{11}) \pm \sqrt{4H_{12}{}^2S_{12}{}^2 - 8H_{11}H_{12}S_{12} + 4H_{11}{}^2 - 4H_{11}{}^2 + 4H_{12}{}^2 + 4H_{11}{}^2S_{12}^2 - 4H_{12}{}^2S_{12}^2}}{2(1 - S_{12}^2)}$$

$$= \frac{-2(H_{12}S_{12} - H_{11}) \pm \sqrt{4(H_{12} - H_{11}S_{12})^2}}{2(1 - S_{12}^2)} = \frac{-(H_{12}S_{12} - H_{11}) \pm \left(H_{12} - H_{11}S_{12}\right)}{(1 - S_{12})(1 + S_{12})} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}$$

נציב את ε_1 במשוואה הלינארית הראשונה:

$$\left(\frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} - H_{11}\right)c_1 + \left(\frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}S_{12} - H_{12}\right)c_2 = 0 \Rightarrow \left(\frac{H_{12} - H_{11}S_{12}}{1 + S_{12}}\right)c_1 + \left(\frac{H_{11}S_{12} - H_{12}}{1 + S_{12}}\right)c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = c_2$$

ומדרישת הנרמול מקבלים $\langle\phi|\phi\rangle = |c_1|^2 + 2c_1c_2S_{12} + |c_2|^2 = 1 \Rightarrow c_1 = 1/\sqrt{2 + 2S_{12}}$. כלומר

$$\phi_1 = \frac{1S_a(1)1S_b(2) + 1S_a(2)1S_b(1)}{\sqrt{2\left(1 + S_{ab}^2\right)}}$$

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

בדרך זהה מקבלים עבור ϕ_2 , c_1=-c_2, ו $\phi_2 = \frac{1S_a(1)1S_b(2) - 1S_a(2)1S_b(1)}{\sqrt{2\left(1-S_{ab}^2\right)}}$

ב. מכיוון ש ϕ_1 סימטרית, פונקצית הספינים חייבת להיות אנטי סימטרית $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$.
לעומת זאת ϕ_2 היא פונקציה אנטי סימטרית ולכן אפשר להצמיד לה כל פונקציה סימטרית של הספינים, דהיינו כל אחת מהפונקציות הבאות:
$\alpha(1)\alpha(2),\quad \beta(1)\beta(2),\quad [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$.

3. א. המשוואה הסקולארית הינה

$$\begin{vmatrix} \alpha_{\mathrm{C}} - \varepsilon & \beta_{\mathrm{CC}} & \beta_{\mathrm{CN}} \\ \beta_{\mathrm{CC}} & \alpha_{\mathrm{C}} - \varepsilon & \beta_{\mathrm{CN}} \\ \beta_{\mathrm{CN}} & \beta_{\mathrm{CN}} & \alpha_{\mathrm{N}} - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha_{\mathrm{C}} - \varepsilon)^2(\alpha_{\mathrm{N}} - \varepsilon) + 2\beta_{\mathrm{CC}}\beta_{\mathrm{CN}}{}^2 - 2\beta_{\mathrm{CN}}{}^2(\alpha_{\mathrm{C}} - \varepsilon) - \beta_{\mathrm{CC}}{}^2(\alpha_{\mathrm{N}} - \varepsilon) = 0$$

כאשר הקבועים α ו β מוגדרים כך:

$$\alpha_{\mathrm{C}} = \left\langle \psi_a^{\mathrm{Carbon}} \middle| \mathrm{H} \middle| \psi_a^{\mathrm{Carbon}} \right\rangle, \quad \alpha_{\mathrm{N}} = \left\langle \psi_a^{\mathrm{Nitro}} \middle| \mathrm{H} \middle| \psi_a^{\mathrm{Nitro}} \right\rangle$$
$$\beta_{\mathrm{CC}} = \left\langle \psi_a^{\mathrm{Carbon}} \middle| \mathrm{H} \middle| \psi_b^{\mathrm{Carbon}} \right\rangle, \ a \text{ and } b \text{ are neighbors}$$
$$\beta_{\mathrm{CN}} = \left\langle \psi_a^{\mathrm{Carbon}} \middle| \mathrm{H} \middle| \psi_b^{\mathrm{Nitro}} \right\rangle, \ a \text{ and } b \text{ are neighbors}$$

ב. בהצבת הזהויות הנתונות הדטרמיננטה נראית כך: $(\alpha - \varepsilon)^3 + 1.8\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 - (2 + 0.9^2)\beta_{\mathrm{CN}}{}^2(\alpha - \varepsilon)$
נציב $\varepsilon = \alpha - 0.9\beta_{CN}$ ונקבל:

$$(0.9\beta_{\mathrm{CN}})^3 + 1.8\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 - (2 + 0.9^2)\beta_{\mathrm{CN}}{}^2(0.9\beta_{\mathrm{CN}}) = (0.9^3 + 1.8 - 1.8 - 0.9^3)\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 = 0$$

נציב את זוג הערכים העצמיים הנוספים,

$$\varepsilon_\pm = \tfrac{1}{2}\left(2\alpha + 0.9\beta_{CN} \pm \sqrt{\left(8\beta_{CN}^2 + 0.9^2\,\beta_{CN}^2\right)}\right) = \alpha + \tfrac{1}{2}\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)\beta_{CN}$$

ונקבל:

$$-\left[\tfrac{1}{2}\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)\beta_{\mathrm{CN}}\right]^3 + 1.8\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 + (2 + 0.9^2)\beta_{\mathrm{CN}}{}^2\left[\tfrac{1}{2}\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)\beta_{\mathrm{CN}}\right] =$$
$$\left[\frac{-\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)^3}{8} + 1.8 + 2.81\frac{\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)}{2}\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 = \left[\frac{\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)}{2}\left[2.81 - \frac{\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)^2}{4}\right] + 1.8\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3$$
$$= \left[\frac{\left(0.9 \pm \sqrt{8.81}\right)}{2}\left[2.81 - \frac{0.81 \pm 1.8\sqrt{8.81} + 8.81}{4}\right] + 1.8\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 = \left[\left(\frac{0.9 \pm \sqrt{8.81}}{2}\right)\left(\frac{0.81 \mp 0.9\sqrt{8.81}}{2}\right) + 1.8\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3$$
$$= \left[\frac{0.9}{4}\left(0.9^2 \mp 0.9\sqrt{8.81} \pm 0.9\sqrt{8.81} - 8.81\right) + 1.8\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 = \left[-1.8 + 1.8\right]\beta_{\mathrm{CN}}{}^3 = 0$$

כלומר הדטרמיננטה מתאפסת בשלושת המקרים. כאשר נסדר אותם לפי סדר נקבל:

$$\varepsilon_1 = \tfrac{1}{2}\left(\alpha_C + \alpha_N + \beta_{CC} + \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2}\right) \approx \alpha + 1.93\beta_{CN}$$
$$\varepsilon_2 = \alpha_C - \beta_{CC} = \alpha - 0.9\beta_{CN}$$
$$\varepsilon_3 = \tfrac{1}{2}\left(\alpha_C + \alpha_N + \beta_{CC} - \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2}\right) \approx \alpha - 1.03\beta_{CN}$$

ג. האנרגיה הכללית היא:

$$2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2\alpha_C + \alpha_N + \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2} \approx 3\alpha + 2.96\beta_{CN}$$

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

4. א. נגדיר את f_j כפונקציית הגל באטום ה j, $\alpha = H_{rr}^{\text{eff}}$ ו $\beta = H_{rs}^{\text{eff}}$ עבור r ו s שכנים. (שימו לב ש $\beta<0$).

נפתור את המשוואה הסקולארית ע"מ לקבל את ערכי האנרגיה:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha-\varepsilon)^3 - 2(\alpha-\varepsilon)\beta = 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha+\sqrt{2}\beta \\ \varepsilon_2 = \alpha \\ \varepsilon_3 = \alpha-\sqrt{2}\beta \end{cases}$$

ב.   עבור כל אחד מהפתרונות נפתור את תנאי הנרמול ($c_1^2+c_2^2+c_3^2=1$) ואת סט המשוואות הליניאריות:

עבור ε_1

$$\left.\begin{aligned} -\sqrt{2}\beta c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 - \sqrt{2}\beta c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 - \sqrt{2}\beta c_3 &= 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \phi_1 = \tfrac{1}{2} f_1 + \tfrac{1}{\sqrt{2}} f_2 + \tfrac{1}{2} f_3$$

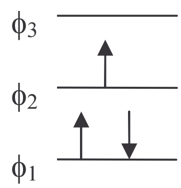
עבור ε_2

$$\left.\begin{aligned} \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \phi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{2}} f_1 - \tfrac{1}{\sqrt{2}} f_3$$

עבור ε_3

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{2}\beta c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + \sqrt{2}\beta c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 + \sqrt{2}\beta c_3 &= 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \phi_3 = \tfrac{1}{2} f_1 - \tfrac{1}{\sqrt{2}} f_2 + \tfrac{1}{2} f_3$$

ג. סידור האלקטרונים במצבים השונים הינו:



ד. המטען על כל אחד מהאטומים הוא:

$$q_1 \equiv \sum_i n_i \left|c_{1i}\right|^2 = 2\left(\tfrac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\tfrac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 = 1$$

$$q_2 = 2\left(\tfrac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1\cdot 0^2 + 0 = 1$$

$$q_3 = 2\left(\tfrac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\tfrac{-1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 = 1$$

ה. סדר הקשרים הוא:

$$P_{1-2} \equiv \sum_i n_i \tfrac{1}{2}(c_{1i}^* c_{2i} + c_{1i}^* c_{2i}) = 2\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{\sqrt{2}} + \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{\sqrt{2}}) + 1\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{\sqrt{2}}0 + \tfrac{1}{\sqrt{2}}0) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} = 0.706$$

$$P_{2-3} \equiv \sum_i n_i \tfrac{1}{2}(c_{2i}^* c_{3i} + c_{2i}^* c_{3i}) = 2\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{\sqrt{2}}\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{\sqrt{2}}\tfrac{1}{2}) + 1\tfrac{1}{2}(0\tfrac{1}{\sqrt{2}} + 0\tfrac{1}{\sqrt{2}}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} = 0.706$$

$$P_{1-3} \equiv \sum_i n_i \tfrac{1}{2}(c_{1i}^* c_{3i} + c_{1i}^* c_{3i}) = 2\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}) + 1\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{\sqrt{2}}\tfrac{-1}{\sqrt{2}} + \tfrac{1}{\sqrt{2}}\tfrac{-1}{\sqrt{2}}) = 0$$

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