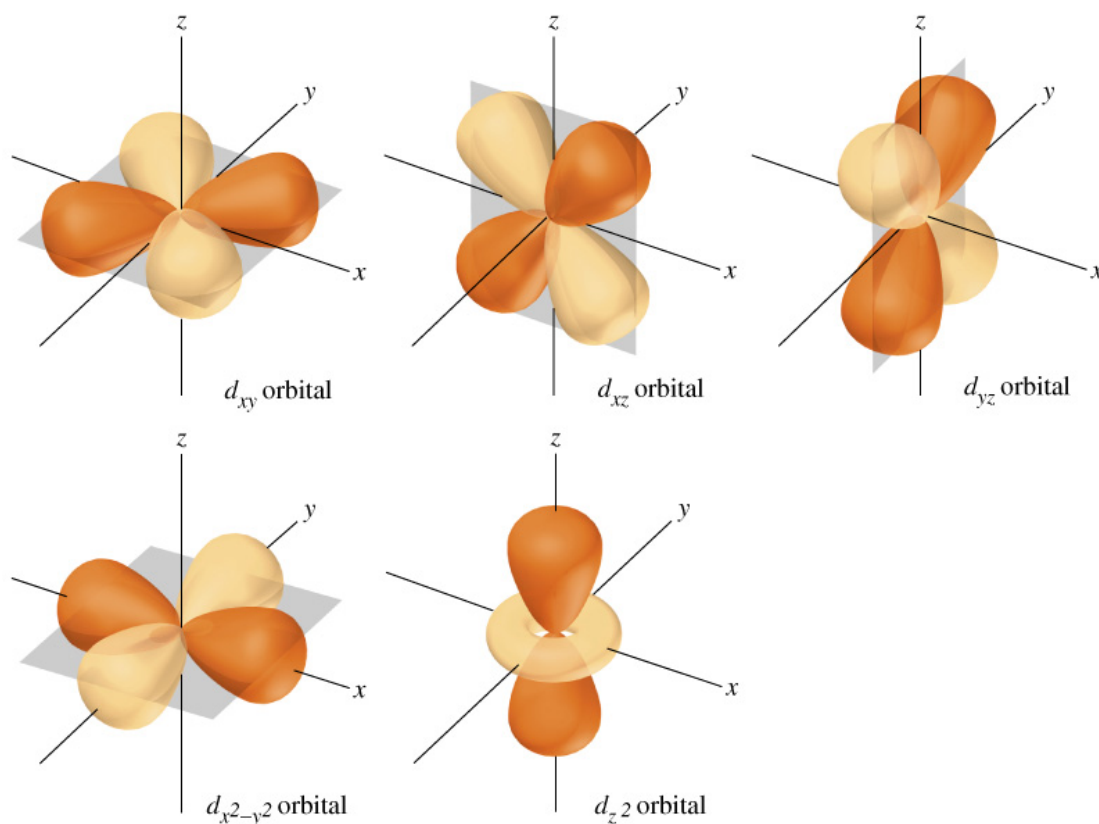


כימיה קוונטית תש"ע - פתרון תרגיל 8

1.



*צבע בהיר – סימן מינוס, כהה – סימן +.
נשתמש בטרנספורמציה:

$$x = r \sin \theta \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

נמצא את האורביטלים בצורתם כפונקציות ממשיות:

$$\psi_{3d_z} = N_1 (r^2 - 3z^2) e^{-\frac{r}{3a_0}} = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\psi_{3d_{xy}} = N_2 (xy) e^{-\frac{r}{3a_0}} = \frac{1}{81\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$$

$$\psi_{3d_{xz}} = N_3 (xz) e^{-\frac{r}{3a_0}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{3d_{yz}} = N_4 (yz) e^{-\frac{r}{3a_0}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$$

$$\psi_{3d_{(x^2-y^2)}} = N_5 (x^2 - y^2) e^{-\frac{r}{3a_0}} = \frac{1}{81\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

2. נבטא תחילה את r_a , r_b כפונק' של R ו- r בעזרת משפט הקוסינוסים:

$$r_a = \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 + r^2 - Rr \cos \theta}$$

$$r_b = \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 + r^2 + Rr \cos \theta}$$

על מנת למצוא את צורת האורביטל בגבול $R \rightarrow 0$ נשתמש במשפט להופיטל.
נגזור את המונה:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(1s_a)}{\partial R} &= \frac{\partial}{\partial R} \left(\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a} \right) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(e^{-\alpha \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 + r^2 - Rr \cos \theta}} \right) = \\ &= -\alpha \cdot \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot e^{-\alpha \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 + r^2 - Rr \cos \theta}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\left(\frac{R}{2}\right)^2 + r^2 - Rr \cos \theta \right)^{-1/2} \cdot \left(\frac{R}{2} - r \cos \theta \right) = (R \rightarrow 0) = \\ &= -\alpha \cdot \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot e^{-\alpha r} \cdot \frac{1}{2} \cdot r^{-1} \cdot (-r \cos \theta) = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \theta \end{aligned}$$

עבור $1s_b$ מתקבלת אותה תוצאה עם סימן הפוך:

$$\frac{\partial(1s_b)}{\partial R} = -\frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \theta$$

ולכן:

$$\frac{\partial(1s_a - 1s_b)}{\partial R} = \alpha \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \theta$$

כעת נפתח את האקספוננט במכנה:

$$S = e^{-\alpha r} \left(1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right) \square \left(1 - \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{2} \right) \cdot \left(1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right) \approx$$

$$\square 1 - \frac{\alpha^2 R^2}{6}$$

נגזור את המכנה:

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(\sqrt{2(1-S)} \right) = \frac{\partial}{\partial R} \left(\sqrt{2 \left(\frac{\alpha^2 R^2}{6} \right)} \right) = \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\alpha R}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$$

ובסוף:

$$\frac{\frac{\partial}{\partial R} ((1s_a - 1s_b))}{\frac{\partial}{\partial R} (\sqrt{2(1-S)})} = (R \rightarrow 0) \equiv \frac{\alpha \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \theta}{\frac{\alpha}{\sqrt{3}}} = \sqrt{\frac{3\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \theta$$

וזה דומה לאורביטל אטומי p_z .

3. בקירוב VB פו' הגל של מצב היסוד של המערכת נתונה על ידי (ללא החלק הספיני):

$$\psi_{VB} = N[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)]$$

נמצא תחילה את N :

$$\langle \psi | \psi \rangle = N^2 \left(\langle 1s_A(1)1s_B(2) | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle + \langle 1s_B(1)1s_A(2) | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + \langle 1s_A(1)1s_B(2) | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + \langle 1s_B(1)1s_A(2) | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle \right) = N^2 (1 + 1 + S^2 + S^2) = 1$$

$\Downarrow$

$$N^2 = \frac{1}{2(1+S^2)}$$

כעת נחפש את האנרגיה:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_0 + \Delta H | \psi \rangle = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | \Delta H | \psi \rangle \\ \langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= N^2 \left(\langle 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) | H_0 | 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) \rangle \right) \\ H_0 &= H_0^A + H_0^B \\ \langle 1s_A | H_0^A | 1s_A \rangle &= \langle 1s_B | H_0^B | 1s_B \rangle = E_H \\ \langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= \frac{1}{2(1+S^2)} \left(\langle 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) | H_0^A + H_0^B | 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \left(2E_H \langle 1s_A(1)1s_B(2) | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle + 2E_H \langle 1s_B(1)1s_A(2) | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + 2E_H \langle 1s_A(1)1s_B(2) | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + 2E_H \langle 1s_B(1)1s_A(2) | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \left(2E_H + 2E_H + 2E_H S^2 + 2E_H S^2 \right) = \frac{4E_H(1+S^2)}{2(1+S^2)} = 2E_H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \Delta H | \psi \rangle &= N^2 \left(\langle 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) | \Delta H | 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \left(\langle 1s_A(1)1s_B(2) | \Delta H | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle + \langle 1s_B(1)1s_A(2) | \Delta H | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle 1s_A(1)1s_B(2) | \Delta H | 1s_B(1)1s_A(2) \rangle + \langle 1s_B(1)1s_A(2) | \Delta H | 1s_A(1)1s_B(2) \rangle \right) = \\ &= \frac{2J+2K}{2(1+S^2)} = \frac{J+K}{(1+S^2)} \end{aligned}$$

$$E = 2E_H + \frac{J+K}{(1+S^2)}$$

נסכם:

עבור $R \rightarrow \infty$:

$$r_{12} \rightarrow \infty, \quad r_{AB} \rightarrow \infty, \quad r_{2A} \rightarrow \infty, \quad r_{1B} \rightarrow \infty$$

$\Downarrow$

$$\Delta H = -\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow 0$$

$\Downarrow$

$$J = K = 0 \Rightarrow E = 2E_H$$

זאת אומרת, קיבלנו אנרגיה של שני אטומי מימן נפרדים (מרחק בין-גרעיני אינסופי פירושו דיסוציאציה של המולקולה וקבלת שני אטומים נפרדים).