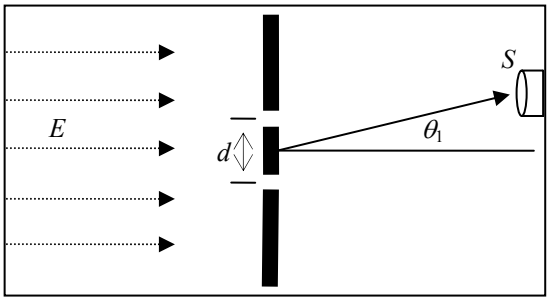
מבוא לקשר כימי – מבחן מועד ב' תשס"ג

מרצה: פרופ' רועי בר משך הבחינה: שעתיים וחצי.

ענו על שלוש מתוך ארבע השאלות (כל שאלה 33 נק'). ניתן להשתמש במחברות ובספרים.

---

1. אלומה דלילה של אטומי הליום באנרגיה קינטית E (ראו איור) פוגעת משמאל בשני סדקים צרים שהמרחק ביניהם d. מציבים גלאי S במרחק גדול מימין לסדקים. באמצעות הגלאי מאתרים את הכיוון (זווית θ_1) בו מתקבל מכסימום ראשון בעוצמת האלומה העוברת את הסדקים.



א. (5 נק') בהנחה שלאטום מסוים באלומה יש מסה m, מהו אורך-גל דה-ברולי $\lambda(m)$ של האטום?

ב. (11 נק') מהו הקשר בין האנרגיה הקינטית E, המסה m המרווח בין הסדקים d והזווית θ_1?

ג. (6 נק') באיזו זווית θ_2 מתקבל המכסימום השני?

ד. (11 נק') מדידות ברזולוציה גבוהה במיוחד מגלות שהמכסימום הראשון בעצם מפוצל לשני מקסימא. כלומר, יש שתי זוויות θ_1 ו- θ_1' דומות בגודלן שבהן מתקבל מכסימום. יחס הזויות הינו $\sin\theta_1 \big/ \sin\theta_1' = \sqrt{0.75} \approx 0.87$, נמצא, שהיחס הזה אינו משתנה גם אם משנים את האנרגיה הקינטית של אטומי האלומה E או את המרווח בין הסדקים d. תנו הסבר לתופעה זו.

פתרון:

לאטום בעל מסה m ואנרגיה קינטית E יש תנע $p = \sqrt{2mE}$. לפי דה-ברולי, אורך הגל הוא:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{p/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}.$$

קיים $d\sin\theta_n = n\lambda$. במקרה של מכסימום ראשון, קיים: $\sin\theta_1 = \frac{\lambda}{d} = \frac{2\pi\hbar}{d\sqrt{2mE}}$.

המקסימום השני מקיים $\sin\theta_2 = 2\frac{\lambda}{d} = 2\sin\theta_1$.

השוני נובע מכך שבאלומה יש אטומי הליום משני איזוטופים, ^3He ו- ^4He, הראשון בעל מסה m' והשני בעל מסה m. יחס המסות של שני האיזוטופים הוא $\frac{m'}{m} = \frac{3}{4}$. לכן:

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_1'} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}}{\frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m'E}}} = \sqrt{\frac{m'}{m}} = \sqrt{\frac{3}{4}}$$

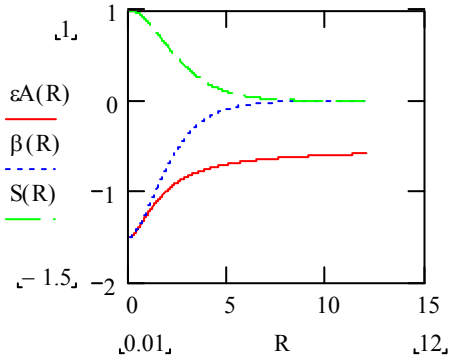
רואים שהיחס אינו תלוי באנרגיה או במרווח בין הסדקים.

2. השאלות הבאות מתייחסות למולקולת H_2^+

א. (5 נק') רשמו את ההמילטוניאן המלא (ללא קירובים) של המולקולה.

ב. (8 נק') הסבר בקצרה את הרעיון מאחורי קרוב LCAO לחישוב אנרגיות אלקטרוניות במולקולה. הדגם את יישומה למולקולה הנדונה, תוך שימוש באורביטלי $1s$ של אטום המימן.

ג. (12 נק') תחת קרוב בורן אופנהיימר, מחשבים את אנרגיות האלקטרון בשיטת LCAO הנ"ל. מתקבלות שתי אפשרויות (ערכים עצמיים) לאנרגיית האלקטרון כפונקציה של המרחק הבין גרעיני R: $\varepsilon_{\pm}(R)=\dfrac{\varepsilon_H(R)\pm\beta(R)}{1\pm S(R)}$. כאשר, הפונקציות $\varepsilon_H(R)$ $\beta(R)$ ו- $S(R)$ מובאות גראפית באיור (היחידות – יחידות אטומית). הסבירו בקצרה את המשמעות של פונקציות אלה. התייחסו בתשובתכם לנקודות הבאות:



i. מדוע ε_H ו- β שוות כאשר $R=0$

ii. מדוע S הוא 1 כאשר $R=0$

iii. מדוע $\varepsilon_H(R)$ שואף ל- -0.5 כאשר $R\to\infty$

iv. מדוע S ו- β שואפים לאפס כאשר $R\to\infty$

ד. (8 נק') רשמו נוסחה למשטח הפוטנציאל $V(R)$ של מצב היסוד האלקטרוני של H_2^+ (ניתן להשתמש בפונקציות המוגדרות בסעיף ג'). על-סמך זאת, תנו נוסחה המתארת הכוח הכולל שמרגיש אחד הגרעינים במולקולה כתוצאה מהאינטראקציה עם הגרעין השני ועם האלקטרון (כוח הוא גודל וקטורי, על-כן, עליכם להתייחס גם לנושא "כיוון הכוח").

פתרון:

קיים: $S(R)=\int\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)d^3r$ $\quad\varepsilon_H(R)=\int\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)\hat{H}_{BO}\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)d^3r$,

$\beta(R)=\int\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\hat{H}_{BO}\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)d^3r$, .

באשר $H_{BO}=-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\dfrac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}-\dfrac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|}$. כאשר $R=|\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B|$ שואף לאפס, הרי $\mathbf{R}_A=\mathbf{R}_B$

ורואים ששני הביטויים ε_H ו- β זהים. במקרה זה גם $S=\int|\psi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|d^3r=1$ בגלל ש- ψ_{1s} מנורמל. כאשר $R\to\infty$, אין חפיפה בין האורביטלות, לכן β ו- S שואפים ל- אפס. לעומת זאת ε_H שואף לאנרגיה של אורביטלת $1s$ באטום המימן (גרעין B מצוי באינסוף ואינו משפיע), שהיא $-\dfrac{1}{2}$ יחידות אטומיות של אנרגיה.

3. על חלקיק חד מימדי בעל מסה μ פועל כוח הנגזר מפוטנציאל $V(x)$. החלקיק מצוי במצב עצמי הנתון על-ידי $\psi(x)=e^{-\alpha x^4}$. כאשר קבוע חיובי.

א. (8 נק') האם פונקצית הגל הנתונה היא מצב היסוד של המערכת? מהו ה"מקום המסתבר ביותר" של החלקיק במצב זה? מהו "ערך התצפית" של מקום החלקיק במצב זה?

ב. (10 נק') רשמו את המשוואה הדיפרנציאלית שמקיימת $\psi(x)$ ומתוכה מצאו את הפוטנציאל $V(x)$, עד כדי קבוע אדיטיבי.

ג. (9 נק') מצאו את מקומות החלקיק x בהם הפוטנציאל מקבל נקודות קיצון (מינימום, מכסימום וכד'). ציירו באופן איכותי את צורתו של הפוטנציאל כפונקציה של x.

ד. (6 נק') הראו, כי במצב $\psi(x)$ הנתון, ה"מקום המסתבר ביותר" הינו דווקא בנקודת מכסימום לוקאלי של הפוטנציאל. הסבירו כיצד מתיישב הדבר עם היות מצב היסוד מצב של מינימום אנרגיה.

פתרון:

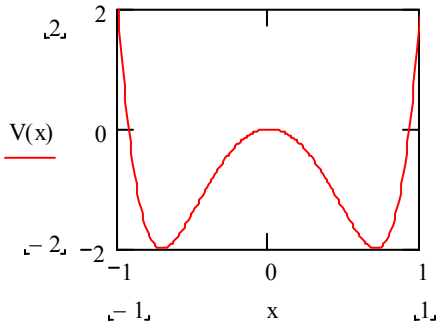
בשל סימטרית פונקצית הגל ברור שערך התצפית הוא אפס. לפונקצית הגל מכסימום באפס לכן הערך המסתבר הוא אפס. זוהי פונקצית מצב היסוד כי היא עצמית וללא צמתים.

קיים:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi''(x)+V(x)\psi(x)=\varepsilon\psi(x)$$

באשר ε ערך עצמי. לכן:

$$V(x)-\varepsilon=\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi''(x)}{\psi(x)}=\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\left(-4\alpha x^3e^{-\alpha x^4}\right)'}{e^{-\alpha x^4}}$$
$$=\frac{\hbar^2}{2\mu}4\alpha x^2\left(4\alpha x^4-3\right)$$



נקודות הקיצון הן: $V'(x)=0=\frac{\hbar^2}{2\mu}4\alpha\left[\left(24\alpha x^5-6x\right)\right]$

ומקבלים:

$$x_0=0,\quad x_{1,-1}=\pm\frac{1}{\sqrt{\sqrt{4\alpha}}}$$

קל לבדוק באמצעות נגזרת שנייה ש- x_0 הוא מכסימום מקומי ו- $x_{1,-1}$ מינימום. ראה איור עבור $\alpha=1$

העובדה שהמקום המסתבר הינו במכסימום הפוטנציאל יכולה להיות מוסברת בכך שפונקצית גל המנסה למקם אמפליטודה באזורי המינימום, משלמת מחיר בכך שהחלקיק הרבה יותר ממוקם ולפי עיקרון הייזנברג אי הודאות של התנע שלו תגדל. למדנו שאי הודאות בתנע היא-היא האנרגיה הקינטית. משמע שהאנרגיה הקינטית תגדל.

4. חלקיק חד-מימדי בעל מסה μ מצוי בקופסא באורך L:

א. (10 נק') רשמו את ההמילטוניאן של המערכת, את רמות האנרגיה E_n והפונקציות העצמיות המנורמלות $\phi_n(x)$ הסבירו את הביטויים תוך התייחסות גם לתנאי השפה.

ב. (10 נק') בזמן $t=0$ מכינים את המערכת במצב:

$$\psi(x,t=0)=N\left[\phi_1(x)-\phi_2(x)\right]$$

באשר N קבוע נורמליזציה. כעבור כמה זמן t תהא צפיפות הסתברות למציאת החלקיק בנקודה x $P(x,t)=N^2\left[\phi_1(x)+\phi_2(x)\right]^2$?

ג. (13 נק') מהו ערך התצפית של מקום החלקיק בזמן t (ניתן להשתמש בנוסחת האינטגרל למטה)? שים לב שערך התצפית מבצע אוסצילציות הרמוניות $\langle x\rangle_t=x_0+A\cos\omega t$ באשר x_0 מרכז התנודה, A המשרעת (אמלפיטודת) ו- ω התדירות. קבע את הביטוי לשלושת פרמטרים האלה (במונחי הגדלים E_1 E_2, L).

ניתן להשתמש בנוסחת האינטגרציה הבאה:

$$\int y\sin(2y)\sin(y)\,dy=\frac{1}{18}\left[9(y\sin y+\cos y)-(3y\sin 3y+\cos 3y)\right]$$

פתרון: יוצא $\omega=\frac{\Delta E}{\hbar}$ $\qquad x_0=\frac{L}{2}$ $\qquad A=\frac{16L}{9\pi^2}$

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} \qquad k_n = \frac{\pi n}{L}$$

$$\psi(x,t) = \sqrt{\frac{1}{2}}\left(e^{-iE_1 t/\hbar}\phi_1(x) - e^{-iE_2 t/\hbar}\phi_2(x)\right) \qquad \omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}}e^{-iE_1 t/\hbar}\left(\phi_1(x) - e^{-i\omega t}\phi_2(x)\right)$$

צפיפות ההסתברות בכל זמן t היא: $P(x,t) = \frac{1}{2}\left|\phi_1(x) - e^{-i\omega t}\phi_2(x)\right|^2$

מכיוון ש- $e^{-i\pi} = -1$, כעבור זמן $t = \pi/\omega$ יחליף האיבר השני סימן ביחס לראשון ונקבל:

$P\left(x, \pi/\omega\right) = \frac{1}{2}\left|\phi_1(x) + \phi_2(x)\right|^2$.

את ערך התצפית נחשב ישירות:

$$\langle x\rangle_t = \int_0^L P(x,t)\,x dx = \frac{1}{2}\int_0^L \left|\phi_1(x) - e^{-i\omega t}\phi_2(x)\right|^2 x dx$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^L \left(\phi_1(x)^2 + \phi_2(x)^2 - 2\phi_1(x)\phi_2(x)\cos\omega t\right) x dx$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{L}{2} + \frac{L}{2} - \cos\Delta E t\int_0^L x\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{2\pi x}{L}dx\right]$$

את האינטגרל נפתור על-ידי החלפת משתנים $\frac{\pi}{L}x \to y$, שימוש בנוסחה שניתנה

$$\int_0^L x\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{2\pi x}{L}dx = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2\int_0^\pi y\sin y\sin 2y dy = -\frac{8L^2}{9\pi^2}$$

ובהצבה, נקבל:

$$\langle x\rangle_t = \frac{L}{2}\left(1 + \frac{32}{9\pi^2}\cos\omega t\right)$$

בהצלחה !