

# תוכן העניינים

## כרך א

### קבועים שימושיים

#### מבוא

יז

#### פרק 1: למה ללמוד מכניקה קוונטית?

1

1

א. מבנה מולקולרי

1

ב. אנרגיה מולקולרית בדידה (דיסקרטית) – צבעוניותם של גזים

3

ג. אפקט המנהרה

4

1.ג. התפרקות רדיו-אקטיבית

5

2.ג. "היפוך מטריה" של אמוניה

6

3.ג. נדידת מימן בתרכובות אורגניות

8

4.ג. היציבות של ניטרומתן מעורר אלקטרונית

9

5.ג. נפץ קוונטום מכני – תיאור היפוטי

11

#### פרק 2: ניסויים שהובילו להולדתה של מכניקת הקוונטים

א. קרינת גוף שחור : תופעה שהולידה את המושג "אנרגיה מקוונטת"

11

בשנת 1900

13

א.1 הקטסטרופה של האולטרה-סגול – שיקולים קלאסיים

14

א.2 פתרון קוונטי לקטסטרופה של האולטרה-סגול

15

ב. האפקט הפוטואלקטרי שהתגלה ב-1905 – אור מתנהג כחלקיקים

15

(פוטונים) בעלי אנרגיה מקוונטת

16

ג. אפקט קומפטון (Compton) שהתגלה ב-1924 : אור מתנהג כחלקיק

16

הנשמע לחוקי שימור של אנרגיה ותנע

21

ד. הניסוי של יאנג (Young) : ההתנהגות הדואלית של האור – השפעת המדידה

21

על תוצאות הניסוי

25

ה. הניסוי של דיוויסון-גרמר (Davidson- Germer) בשנת 1927 : אורך גל דה-

25

ברולי (De Broglie) של חלקיקים מיקרוסקופיים המתנהגים כגלים

29

תרגילי חזרה לפרק 2

### פרק 3: משוואת שרדינגר – משוואת תנועה קוונטית

- 33 א. פונקציית גל  
33 ב. אופרטורים קוונטים  
35 ג. ערכי תצפית  
38 ד. מה הסיכוי למדוד גודל דינמי מסוים בניסוי?  
40 ה. השוואה בין משוואת התנועה הקוונטית (שרדינגר) ומשוואות התנועה הקלאסיות (ניוטון)  
42 ו. "גזירתה" של משוואת שרדינגר  
45 ו.1 קביעת תנאי התחלה למשוואת שרדינגר  
49 ז. תלות ההמילטוניאן בזמן  
51 ח. הצגת משוואת שרדינגר התלויה בזמן כמשוואה שאינה תלויה בזמן (\*)  
52 ט. סיכום עקרונות היסוד של מכניקת הקוונטים  
56 תרגילי חזרה לפרק 3  
57

### פרק 4: משוואת שרדינגר הבלתי תלויה בזמן

- 66 א. קירוב סמי-קלאסי למשוואת שרדינגר  
68 1.א הוכחת משוואה (4.10) – הקירוב הסמי-קלאסי מסדר אפס  
69 2.א הקירוב הסמי-קלאסי מסדרים גבוהים  
71 ב. תכונות האופרטור  $\hat{H}$   
73 1.ב אופרטור לינארי  
73 2.ב אופרטור הרמיטי  
74 ג. ערכים עצמיים של אופרטורים הרמיטים הם ממשיים: אנרגיה של מולקולה יציבה היא מספר ממשי  
76 ד. המילטוניאן שהוא אופרטור לא הרמיטי: אנרגיה קומפלקסית של מולקולה במצב מטסטבילי  
77 ה. דרגת ניוון  
79 1.ה אין ניוון באופרטור חד-ממדי והרמיטי  
79 ו. פונקציות עצמיות לא מנוונות הן אורתוגונליות: הסבר קיומם של נקודות ומישורי צומת בפונקציות גל המתארות אטומים ומולקולות מעוררים  
83 1.ו הוכחת משפט האורתוגונליות (4.33)  
86 תרגילי חזרה לפרק 4  
88

### פרק 5: עקרון אי-הוודאות

- 93 א. הגדרה של אי-הוודאות כסטיית תקן והוכחת עקרון אי-הוודאות  
97 ב. עקרון אי-הוודאות ואי-השוויון של בל  
102 ג. עקרון אי-הוודאות ואפקט המנהרה  
105 תרגילי חזרה לפרק 5  
109

## פרק 6: פתרון משוואת שרדינגר עבור בעיות פשוטות

### חד-ממדיות

- 123 א. תנועה חופשית של חלקיקים תחת השפעת פוטנציאל קבוע: אלקטרוני  $\pi$
- 123 ב. שרשרת פוליאנים מצומדים אינסופית (או זרם אלקטרוניים בחוט מתכת)
- 128 ג. תנועה של חלקיקים תחת השפעה של פוטנציאל מדרגה: אלקטרוני  $\pi$
- 132 ב. שרשרת פוליאנים מצומדים אינסופית עם מטמירים שונים (או זרם אלקטרוניים בחוט הנוצר מהלחמת שתי מתכות שונות זו לזו)
- 132 ג. מעבר חלקיקים דרך מחסום פוטנציאל (מנהור) – התרחשות תהליכים ותגובות כימיות האסורים קלסית
- 146 ד. חלקיק בתיבה (בקופסה) – ספקטרום אלקטרוני  $\pi$  בחומרי צבע המורכבים מפוליאנים מצומדים
- 150 ד.1 ספקטרום אלקטרוני  $\pi$  של חומרי צבע מצומדים
- 156 ה. רוטור קשיח במישור – עירור אלקטרוני  $\pi$  במולקולת בנזן ותנועה רוטציונית של מולקולה ספוחה על פני מוצק חלק
- 160 ה.1 ההמילטוניאן של רוטור קשיח במישור בקואורדינטות פולריות
- 162 ה.2 ההמילטוניאן של חלקיק חופשי הנע במישור
- 166 ו. אוסצילטור הרמוני
- 171 ו.1 אוסצילטור הרמוני כמודל לתנועות ויברציוניות במולקולות
- 176 ו.2 מעבר פרנק קונדון
- 179 ו.3 הוכחת הביטויים לערכים עצמיים ופונקציות עצמיות של אוסצילטור הרמוני (משוואות 6.107–6.112)
- 188 ז. הסתברות מעבר
- 191 תרגילי חזרה לפרק 6

## פרק 7: הסתברות להתרחשות ריאקציה כימית (\*)

- 237 א. קבלת מטריצת המעבר  $t$  ומטריצת ההחזרה  $r$
- 247 א.1 קבלת המטריצות  $A^{-1}$  ו- $BA^{-1}$
- 247 ב. הסתברות התרחשות ריאקציות מורכבות יותר

## פרק 8: בסיס שלם, אופרטור היחידה והגדרת מכפלה פנימית

- 252 א. פונקציות בסיס – אנלוגיה לוקטורי בסיס
- 256 א.1 מקדמי הפיתוח  $\bar{a}$
- 258 א.2 פונקציות במרחב הילברט
- 260 א.3 משפט הפיתוח
- 263 א.4 אופרטור היחידה
- 266 א.5 שיטת DVR
- 272 א.6 הצגת אופרטור היחידה בעזרת פונקציות בסיס לא אורתונורמליות

	7. א. בניית פונקציות בסיס לבעיה רב-ממדית בעזרת פונקציות עצמיות של אופרטור הרמיטי חד-ממדי
273	
276	ב. הפרדוקס של אינשטיין-פודולסקי-רוזן (EPR)
280	תרגילי חזרה לפרק 8

## פרק 9: פתרון משוואת שרדינגר לבעיה דו-גופית בפוטנציאל מרכזי סימטרי

284	
285	א. המילטוניאן של בעיה דו-גופית בפוטנציאל מרכזי סימטרי
294	1. א. ההמילטוניאן בקואורדינטות כדוריות
300	2. א. תיאור הפתרונות למשוואה הזוויתית
304	ב. הספקטרום הרוטציוני של מולקולה דו-אטומית
307	1. ב. תאור מקורב של ספקטרום אלקטרוני $\pi$ ב- $C_{60}$
308	ג. פתרון מקורב של ספקטרום ויברציה-רוטציה במולקולה דו-אטומית
309	1. ג. פתרון מתמטי והוכחה של משוואת הערכים העצמיים $\hat{L}^2 Y = \hbar^2 \lambda Y$
313	2. ג. תכונות של אופרטור התנע הזוויתי
316	3. ג. פתרון המשוואה הרדיאלית
316	ד. ספקטרום ויברציוני-רוטציוני במולקולה דו-אטומית
321	ה. אטום דמוי מימן
327	1. ה. פתרון משוואת שרדינגר עבור אטום דמוי מימן
329	2. ה. מרחק ממוצע של אלקטרון מהגרעין
330	3. ה. אנרגיה קינטית ומהירות ממוצעת של אלקטרון באטום דמוי מימן
332	ו. מושג האורביטל
332	1. ו. אורביטלי s
336	2. ו. אורביטלי $2p_x, 2p_y, 2p_z$
339	תרגילי חזרה לפרק 9
373	<b>מפתח</b>

## כרך ב

	<b>פרק 10: תורת הפרעה</b>
377	
379	א. תורת הפרעה לא תלויה בזמן (ריילי-שרדינגר)
379	1. א. תורת הפרעה למצבים לא מנוונים
388	2. א. תורת הפרעה למצבים מנוונים
396	3. א. דוגמאות למקרים בהם משתמשים בתורת ההפרעה
402	ב. תורת הפרעה התלויה בזמן
402	1. ב. הגדרת הבעיה
406	2. ב. תורת הפרעה התלויה בזמן מסדר ראשון

- 409 ב.3 שימושים לתורת הפרעה תלויה בזמן
- 413 ג. תורת הפרעה לפי  $1/Z$  (\*)
- 418 ד. תורת הפרעה שאינה תלויה בזמן (ברילווין-זינגר, BW) (\*)
- 422 ה. תורת הפרעה מוכללת לא תלויה בזמן (\*)
- 425 ו. רדיוס התכנסות של תורת הפרעה (RS) בלתי תלויה בזמן (\*)
- 430 ו.1 רדיוס התכנסות (\*)
- 439 תרגילי חזרה לפרק 10

### פרק 11: שיטת הווריאציה

- 466 א. חישוב מצב היסוד של המערכת (מולקולה)
- 466 ב. שיטת הווריאציה הלינארית (שיטת ריץ [Ritz]): חישוב מצב יסוד ומצבים מעוררים
- 472 ג. הוכחות של משפטי הווריאציה
- 478 ג.1 עקרון הווריאציה הסטציונרי
- 478 ג.2 עקרון הווריאציה למצב היסוד
- 479 ג.3 שיטת הווריאציה הלינארית (הוכחת משוואה 11.32)
- 481 ג.4 הוכחת עקרון הווריאציה הלינארית (עקרון מינימום) למצבים מעוררים
- 485 (משפט Hylleraas-Undheim-MacDonald) (\*)
- 495 תרגילי חזרה לפרק 11

### פרק 12: שיטות וריאציה לא ליניאריות – שיטת שדה ממוצע (שיטת SCF)

- 505 א. שיטת שדה ממוצע למערכת של שני חלקיקים
- 509 ב. אורביטלים בשיטת הרטרי
- 511 ב.1 קבלת אורביטלים מפתרון אוסף משוואות המצומדות זו לזו (משוואות 12.16)
- 515 ב.2 קבלת המשוואות המצומדות (12.16) מתוך עקרון הווריאציה (12.15)
- 517 ג. אורביטלים בשיטת הרטרי-פוק (Hartree-Fock)
- 519 ג.1 פונקציית גל אלקטרונית היא אנטסימטרית
- 519 ג.2 אורביטלי הרטרי-פוק
- 522 ג.3 הוכחת משוואת הרטרי-פוק 12.40-12.42 (\*)
- 526 ד. סימון אורביטלים אטומיים בכימיה
- 529 ה. מעבר לשיטת שדה ממוצע – שיטת CI (\*)
- 531 ה.1 הוכחת המשפט של ברילואין (\*)
- 534 ה.2 משפט מולר-פלסט (Møller-Plesset) (\*)
- 539 ו. אורביטלים טבעיים (Natural Orbitals)
- 542 תרגילי חזרה לפרק 12

### פרק 13: הספין האלקטרוני

- 564 א. מהו ספין? ניסוי שטרן גרלך
- 564 א.1 המספרים הקוונטים  $s, m_s$ , פונקציית הגל הספינית
- 567 ב. הצגת אופרטורי הספין כמטריצות
- 571 ג. פונקציית הספין של מערכות דו-אלקטרונית
- 576 ג.1 אלקטרונים באטום הליום
- 582 ד. קורלציה קוונטית הסותרת את אי-השוויון של בל, הפרדוקס של
- 591 אינשטיין-פודולסקי-רוזן (EPR): קריסת פונקציית הגל והחתול של שרדינגר (\*)
- 598 תרגילי חזרה לפרק 13

### פרק 14: קירוב בורן-אופנהיימר, עקומות ומשטחי פוטנציאל

- 625 א. שלב I בפתרון BO
- 628 ב. שלב II בפתרון BO
- 630 ג. האנרגיה האלקטרונית כפוטנציאל
- 633 ד. מעבר לקירוב BO
- 642 ה. עקרון אי-חיתוך משטחי פוטנציאל (The non-Crossing rule)
- ו. פאזות גאומטריות (Geometric Phase) בריאקציות כימיות שבהן
- 649 האנרגיה האלקטרונית של תרכובת הביניים בגאומטריה מסוימת מנוונת
- 654 1.1. אפקט אהרונוב-בוהם
- 657 תרגילי חזרה לפרק 14

### פרק 15: אורביטלים מולקולריים

- 687 א. אורביטלים מולקולריים ב  $H_2^+$
- 687 ב. בניית אורביטלים מולקולריים כצירוף לינארי של אורביטלים אטומיים
- 698 1. התנאים לצירוף לינארי אפקטיבי
- 702 2. פונקציית הגל של המולקולה HCl כדוגמה
- 705 3. בניית אורביטל מולקולרי על ידי הכלאת אורביטלים אטומיים
- 706 ג. מיון של אורביטלים מולקולריים
- 707 1. אורביטלים קושרים ואנטי-קושרים
- 707 2. סימון של מולקולה דו-אטומית הומונוקלארית
- 708 3. סימטריה להיפוך (אינברסיה)
- 710 4. דוגמאות לבניית אורביטלים מולקולריים
- 714 ד. אכלוס אלקטרונים באורביטלים
- 719 תרגילי חזרה לפרק 15

736 **פרק 16: משוואת שרדינגר התלויה בזמן – דינמיקה מולקולרית**

- 737 א. תיאור פונקצית גל תלויה בזמן באמצעות פונקציות בסיס  
741 ב. המילטוניאנים תלויים בזמן – שיטת ה- $(t, t')$   
749 תרגילי חזרה לפרק 16

766 **פרק 17: תורת פיזור קוונטית (\*)**

- 766 א. קואורדינטת הריאקציה  
772 ב. מצבי מעבר  
783 ג. הסתברות להתרחשות הריאקציה  $N_{r \rightarrow p}(E)$   
784 1. אופרטור השטף  $\hat{F}$   
792 2. אופרטור  $\delta(E - \hat{H})$   
794 3. הוכחת הנוסחה (17.30)  $N_{r \rightarrow p} = \frac{1}{2}(2\pi\hbar)^2 \text{tr} \left[ \hat{F} \delta(E - \hat{H}) \hat{F} \delta(E - \hat{H}) \right]$   
803 ד. הסתברות מעבר ממגיבים לתוצרים – מטריצת הפיזור  
804 1. הוכחת משפט ליפמן-שווינגר (Lippman-Schwinger)  
804 2. הוכחה כי את השטף בנוסחה ל-  $N_{r \rightarrow p}(E)$  ניתן לחשב בכל נקודה שהיא על קואורדינטת הריאקציה  
807 3. הוכחת הביטוי לאמפליטודת הסתברות מעבר ממצב למצב  
808 4. תהליך פיזור רב-שלבי  
815 5. הוכחת פיתוח בורן לפונקצית גרין  $G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots$   
820 6. הוכחת קשר פשוט בין אופרטור המעבר לאופרטור גרין של המגיבים  
821 ללא אינטראקציה ביניהם  
822 7. הסתברות ממוצעת לקבלת תוצרים  
826 8. מתוצרי ריאקציה למצב התנגשות ביניים של המגיבים  
829 9. מעבר מפונקציית הגל המתארת את מצב ההתנגשות בין המגיבים לפונקציית גל של המגיבים  
10. הוכחת הביטוי למטריצת המעבר משני פוטנציאלים (Two-potential T-matrix scattering formalism)  
830 נספח מתמטי – פונקציות דלתא  
836 תרגילי חזרה לפרק 17  
838

857 **פרק 18 מי מבין מכניקה קוונטית?**

862 **מפתח**

## קבועים שימושיים

$$\text{קבוע פלנק } \hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js (Joule second)}$$

$$\text{רדיוס אטום בוהר } - a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$$

$$\text{מטען אלקטרון } - e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C (coulombs)}$$

$$\text{מסת אלקטרון } - m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{מסת פרוטון } - M_p = 1.67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{מקדם דיאלקטרי } - \epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}, \text{ Fm}^{-1}$$

$$\text{מספר אבוגדרו } - N_A = 6.0218 \times 10^{23}$$

$$\text{קבוע בולצמן } - k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J / k}$$

$$\text{Rydberg קבוע } - R_\infty = 1.097373 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

## מעבר בין יחידות אורך

$$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$1 \text{ micron} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$1 \text{ Angstrom}(\text{\AA}) = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$$



## מעבר בין יחידות אנרגיה

	J	H	eV	Kcal/mol
J	1	2.293+17	6.2414+18	1.4393+20
1H=	4.3598-18	1	2.72116+1	6.27550+2
1 eV=	1.6021+19	3.674903-2	1	2.30603+1
1 kcal/mol=	6.9478-21	1.59360-3	4.336445-2	1
1 $cm^{-1}$ =	1.9864-23	4.55633-6	1.23985-4	2.85914-3
1 MHz=	6.6261-28	1.51982-10	4.13570-9	9.53708-8
1 K=	1.3806-23	3.16679-6	8.61735-5	1.98719-3

	$cm^{-1}$	MHz	K
J	5.034035+22	1.509166+27	7.24290+22
1H=	2.19474635+5	6.5796841+9	3.15777+5
1 eV=	8.065479+3	2.417970+8	1.16045+4
1 kcal/mol=	3.497550+2	1.04854+7	5.03223+2
1 $cm^{-1}$ =	1	2.99792458+4	1.43879
1 MHz=	3.33564095-5	1	4.79927-5
1 K=	6.95030-1	2.08365+4	1

## מבוא

ספר זה מהווה מהדורה מחודשת של ספר לימוד בעברית שנכתב לפני כחמש עשרה שנה והיה מבוסס על הרצאות שניתנו במסגרת קורסים לתלמידי תואר ראשון ותארים גבוהים בטכניון. הניסוח המחודש נעשה כדי לפשט ולחדד את הבנת המשמעות הפיזיקלית של הנוסחאות מבלי לוותר, כמובן, על ההצגה המתמטית רגורזית שלהם. בנוסף, כוללת המהדורה המחודשת נושאי לימוד, תרגילים ופתרונות בנושאים של פיזיקה אטומית (לדוגמה, אטומים קרים), פיזיקה מולקולרית (לדוגמה, אינטראקציה עם שדות לייזר חזקים) ומבני ננו (לדוגמה, צורני פחמן ונקודות קוונטיות).

בספר זה מוצגות בתחילתו של כל פרק הנוסחאות הסופיות, משמעותן הפיזיקלית והכימית ושימושיהן בתחומים השונים ורק לאחר מכן ניתן להתעמק בהדרגה בהוכחת הנוסחאות. המשמעות היא שהקורא המעוניין רק בעיקרי הדברים, הרקע הכללי והשימושים ייחשף לכך כבר בתחילתו של כל פרק. הקורא המתעניין בדרך בה התקבלו הנוסחאות והמשפטים יקרא זאת בהמשך הפרק, ואלו הרוצים לרדת לעומקם של דברים יקראו את הפרק כולו. לנוחות הקורא סימנתי בכוכב (\*) נושאים מתקדמים במכניקה קוונטית בסיסית. לתפיסתי, ניתן להפיח רוח חיים גם בנוסחאות ולכן השתדלתי להביא דוגמאות מכימיה ופיזיקה גם במהלך פיתוח הנוסחאות. עשיתי זאת תוך כדי הבאת הרציונל העומד מאחוריהן וכן תוך תאור הלבטים והוויכוחים בקרב המדענים שפיתחו אותן. לדוגמה, הראיתי את עיקרון האי־ודאות תוך הצגת הוויכוח בין איינשטיין ובוהר לגבי אלוהים המשחק בקובייה וכן את קריסתה של פונקציית הגל תוך ספור החתול של שרדינגר.

העיסוק במחקר משפיע בצורה ישירה ועמוקה על איכות ההוראה כבר בתואר ראשון. לא יכולתי לכתוב ספר לימוד זה לולא הייתי חוקר פעיל בתחום. פיתוחים רבים המוצגים בספר זה הנם תוצאה ממחקרי, מחקרים שנעשו עם תלמידי המחקר שלי וכן עבודות שנעשו בשיתוף עם מדענים אחרים. על חלק אחר מהפיתוחים המוצגים בספר למדתי ממחקרים שנעשו על ידי חוקרים שונים בתחום. ההחלטה לאזכר באופן ספציפי עבודות מסוימות וכן באופן אישי את שמות החוקרים נעשתה כדי להחיות את הנושאים הנדונים ובמיוחד את אותם חלקים הדורשים פתוח מתמטי "המייגע" לעיתים את הקורא.

ברצוני להודות לכל החוקרים שתרמו בהערותיהם לספר זה. ראשית, תודתי לפרופ' ראובן פאונץ שבחוברת הרצאותיו נעזרתי בהכנת הפרקים על ספין ואורביטלים מולקולריים. לתלמידי המחקר שלי שרובם שימשו כמתרגלים של הקורסים השונים. התרגילים שחיברנו הוו בסיס לכתיבת הספר בגרסתו הראשונה: ד"ר נורית-נופר ליפקין, ד"ר ניר בן-טל, ד"ר אורי פסקין, ד"ר נעמי רום, ד"ר אופיר אלון, ד"ר ויטלי אברבוך, ד"ר איליה ורוביצ'יק, ד"ר אד נרייבצ'וס, ד"ר סשה קניס, ד"ר עידו גילרי, ד"ר אבנר פליישר, ד"ר שחר קליימן, ד"ר רעם אוזדין. לכולם תודתי על השתתפותם הפעילה בפתרון חלק ניכר מהתרגילים ועל הערותיהם המועילות. תודה לתמי גולדזק, דוקטורנטית למדעי הננו בטכניון, שעברה על חלק מהתרגילים שהוספו למהדורה החדשה, וכן לבני גלעד שבשאלותיו חידד לי את האופן בו עלי להציג נושאים שונים בספר.

ברצוני להביע תודה מיוחדת להגר וקסלר, דוקטורנטית לפיזיקה בטכניון, על מסירותה, דייקנותה והזמן הרב שהקדישה לספר במתכונתו הנוכחית. יוזמותיה בנושאים שונים הובילו לשינויים שעשיתי, לדוגמא, אפקט אהרונוב בוהם במבוא לפזות גאומטריות. בטוחני שמהדורה חדשה זו לא הייתה יוצאת לאור ללא עזרתה המבורכת. תודה גם לשולמית ירושלמי שעמידה וסידרה את הספר וללידיה לייטמן שציירה את התרשימים. שתיהן עבדו במסירות וחריצות יוצאות מגדר הרגיל ושיפרו את עיצוב המהדורה החדשה באופן משמעותי.

נמרוד מויסייב

הטכניון, חיפה, קיץ 2015

## פרק 1

### למה ללמוד מכניקה קוונטית?

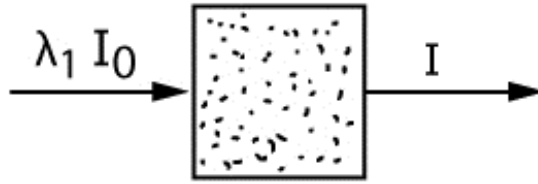
שנים רבות חלפו מאז למדתי לראשונה כסטודנט את יסודות מכניקת הקוונטים. שנים רבות אני עוסק במחקר ובהוראה של מכניקת הקוונטים. אף על פי כן, כל פעם שאני עומד בפני כיתה סטודנטים השומעים לראשונה על מכניקת הקוונטים, אינני יכול שלא להצטרף להשתאותם בפני התופעות המתרחשות בניגוד לחושינו ולאינטואיציה שלנו. אלקטרון המשתתף ביצירת קשר כימי בתוך מולקולה הנמצאת בגופי עשוי להימצא עכשיו, עם כתיבת שורות אלה, בכל מקום אחר ביקום. לדוגמה, תהליכים כימיים מסוימים מתרחשים למרות שלכאורה אין למגיבים אנרגיה לחולל את התגובה וליצור את התוצרים המבוקשים. גם בטמפרטורת האפס המוחלט שבה אנו משערים כי האנרגיה הקינטית של אטומים היא אפס ולכן הם אינם נעים, האטומים המרכיבים מולקולה כלשהי מתנדנדים זה מול זה ללא הפסקה. אנחנו זקוקים, אם כך, למכניקת הקוונטים כדי להסביר תופעות בסיסיות ביותר במדעי הטבע. נדגים זאת באמצעות תיאור של מושגי יסוד בכימיה ובפיזיקה.

#### א. מבנה מולקולרי

מדוע, למשל, מולקולת המימן בנויה משני אטומים ולא משלושה? איך בכלל נוצר קשר קוולנטי בין שני אטומים? מדוע מולקולה תלת אטומית כמו פחמן דו־חמצני  $\text{CO}_2$  היא קווית ואילו מולקולה אחרת, כמו מים  $\text{H}_2\text{O}$  היא מכופפת? מכניקת הקוונטים מאפשרת לנו לנבא את מבנה המולקולות והרכבן.

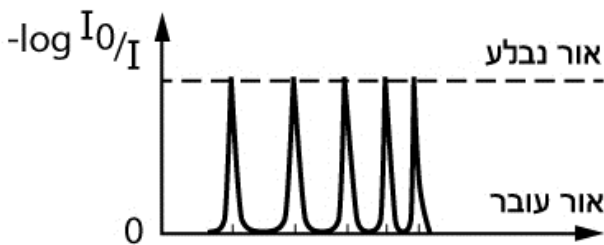
#### ב. אנרגיה מולקולרית בדידה (דיסקרטית) – צבעוניותם של גזים

נמלא מכל השקוף לאור בגז בלחץ נמוך כך שהסיכוי להתנגשות מולקולה במולקולה הוא מזערי. נקרין את המכל באור בצבע נתון (כלומר אורך גל  $\lambda$  ספציפי) בעוצמה  $I_0$  ונמדוד את עוצמות האור היוצאות  $I$ .



איור 1.1: קרינה מונוכרומטית עוברת דרך מכל שקוף המלא בגז

אם האור נבלע על ידי הגז, הוא יפלוט אותו חזרה לכל הכוונים (לאו דווקא בכיוון ההתקדמות של האור המוקרן), והגז במכל ייראה לנו בצבע האופייני לאורך הגל  $\lambda$  של האור הנבלע. כאשר מבצעים ניסוי זה תוך שינוי הדרגתי של אורך הגל של האור המוקרן, מקבלים את התוצאה הבאה:



איור 1.2: ספקטרום בליעה סכמטי של מולקולות בפאזה גזית

כאשר  $-\log(I/I_0) = \log(I_0/I)$  מקסימלי, חלק גדול מעוצמת האור המוקרן נבלע בגז ואילו כאשר  $-\log(I/I_0) = 0$  (כלומר  $I = I_0$ ), האור עובר מבלי להיבלע כלל. העובדה שאור נבלע רק באורכי גל מסוימים מראה שהמולקולה מסוגלת לקלוט מנות אנרגיה מסוימות ולא כל אנרגיה שהיא. כלומר, מולקולה עשויה להימצא רק בערכי אנרגיה מסוימים דיסקרטיים! תופעה זו לא מוכרת לנו מחיי היומיום. אנרגיית כדור הטניס תלויה בעוצמת החבטה ומשתנה באופן רציף עם הפעלת כוח מתאים על ידי השחקן.

התופעה של בליעה סלקטיבית של אור מתרחשת עבור קרני אור בתחום של האולטרה-סגול (UV)  $\lambda = 1,000 - 3,500 \text{ \AA}$ , בתחום האינפרא-אדום (IR)

## פרק 4

### משוואת שרדינגר הבלתי תלויה בזמן

במולקולה במצב עמיד (סטציונרי) ההסתברות למצוא את הגרעינים או האלקטרונים בנקודה מסוימת במרחב היא בלתי תלויה בזמן, דהיינו המרחק הממוצע בין הגרעינים, בין האלקטרונים או בין האלקטרונים לגרעינים הוא גודל קבוע האופייני לכל מולקולה ומולקולה. לפיכך הגודל  $|\Psi(x,t)|^2$  הקובע את צפיפות הסיכוי לאתר במולקולה יציבה חלקיק (אלקטרון או גרעין) בנקודה מסוימת אינו תלוי בזמן, אף על פי שפונקציית הגל תלויה בזמן. לשם פשטות הדיון,  $x$  מייצג את כל הקואורדינטות במערכת (לדוגמה את הקואורדינטות של כל האלקטרונים והגרעינים במולקולה). פתרון של משוואת שרדינגר התלויה בזמן  $\Psi(x,t)$  אשר הערך המוחלט שלו אינו תלוי בזמן קרוי בשם הפתרון הסטציונרי של משוואת שרדינגר התלויה בזמן (כאשר ההמילטוניאן לא תלוי בזמן).  
פתרון כזה ניתן לכתיבה כמכפלה פשוטה של שתי פונקציות אשר אחת מהן תלויה ב- $x$  והשנייה ב- $t$ :

$$\Psi(x,t) = \phi(x)\chi(t) \quad (4.1)$$

על ידי הצבת  $\Psi(x,t)$  במשוואת שרדינגר התלויה בזמן (3.4), וחילוק משמאל ב- $\Psi(x,t)$  (בהנחה ש- $\Psi \neq 0$ ), מתקבל:

$$\frac{\hat{H}(x)\phi(x)}{\phi(x)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \quad (4.2)$$

שוויון זה יכול להתקיים אם ורק אם שני האגפים שווים לאותו קבוע שאותו נסמן באות  $E$ . קל להבין עובדה זו כאשר נחשב לדוגמה את אגף ימין עבור ערך מסוים של  $t$  ונקבל ערך מספרי המוגדר כ- $E$  ואילו באגף שמאל נציב ערכי  $x$  שונים:

$$\frac{\hat{H}(x)\phi(x)}{\phi(x)} = E \quad (4.3)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \quad (4.4)$$

ממשוואה (4.4) מתקבל:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \ln \chi(t)}{\partial t} = E \quad (4.5)$$

ולפיכך:

$$\chi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (4.6)$$

המסקנה: פתרון סטציונרי של משוואת שרדינגר התלויה בזמן הוא

$$\Psi(x, t) = \phi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (4.7)$$

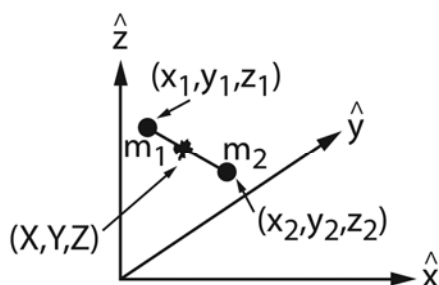
כאשר  $\phi$  היא הפונקציה העצמית של ההמילטוניאן, מתקבלת משוואת שרדינגר הבלתי תלויה בזמן:

$$\hat{H}\phi(x) = E\phi(x) \quad (4.8)$$

## פרק 9

### פתרון משוואת שרדינגר לבעיה דו-גופית בפוטנציאל מרכזי סימטרי

מיקום חלקיק בעל מסה  $m_1$  נתון על ידי הקואורדינטות  $(x_1, y_1, z_1)$  ואילו מיקום חלקיק בעל מסה  $m_2$  נתון על ידי הקואורדינטות  $(x_2, y_2, z_2)$ .



איור 9.1: תיאור סכמטי של שני חלקיקים במרחב כאשר \* מציינ את מיקום מרכז המסה שלהם

נדון במקרה בו הפוטנציאל (האינטראקציה בין שני הגופים) אינו תלוי בקואורדינטות החלקיקים אלא רק במרחק ביניהם,

$$r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (9.1)$$

שני החלקיקים עשויים להיות שני אטומים, כאשר  $r$  הוא המרחק ביניהם, או אטום מימן כאשר חלקיק אחד מייצג את הפרוטון והשני את האלקטרון.

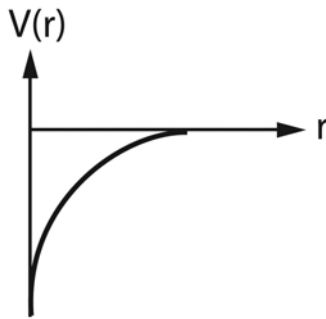


א. המילטוניאן של בעיה דו־גופית בפוטנציאל מרכזי סימטרי

**אטום המימן**

האנרגיה הפוטנציאלית,  $V$ , היא מכפלת המטענים חלקי המרחק ביניהם. מאחר שהאלקטרון הוא בעל מטען חשמלי שלילי והפרוטון חיובי, הפוטנציאל מקבל ערך שלילי המורה על משיכה חשמלית בין שני החלקיקים הטעונים:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{9.2}$$



איור 9.2: תיאור סכמטי של פוטנציאל קולמבי הנתון במשוואה 9.2

נתאר אטום חד־אלקטרוני המכיל  $Z$  פרוטונים בגרעין (להבדיל מ־ $z$  או  $Z$  המייצגים קואורדינטות). לדוגמה:

- H אטום מימן,  $\leftarrow Z = 1$
- $He^+$  יון הליום,  $\leftarrow Z = 2$
- $Li^{++}$  יון ליתיום,  $\leftarrow Z = 3$
- $Be^{+3}$  יון בריליום,  $\leftarrow Z = 4$

במקרה זה,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{9.3}$$

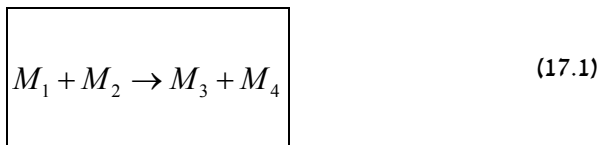
## פרק 17

### תורת פיזור קוונטית (\*)

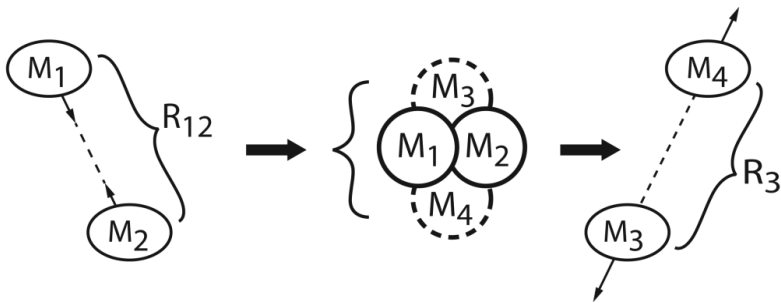
תורת הפיזור הקוונטית מאפשרת חישוב של הסתברות מעבר ממגיבים המתנגשים זה בזה לתוצרים מבלי לפתור את משוואת שרדיגר התלויה בזמן. את הקידום של חבילת הגל המתארת את המגיבים המתנגשים זה בזה לזמן אין סופי מבצעים באופן אנליטי. תיאור פשוט באופן יחסי של תורת הפיזור הוא בממד אחד כאשר תהליך ההתנגשות בין המגיבים וקבלת התוצרים מתואר לאורך קואורדינטת הריאקציה.

א. קואורדינטת הריאקציה

נניח שמתרחשת ריאקציה כימית בה מולקולה  $M_1$  מתנגשת במולקולה  $M_2$ , וכתוצאה מכך נוצרות מולקולות חדשות  $M_3$  ו- $M_4$ .



באופן ציורי סכמטי:



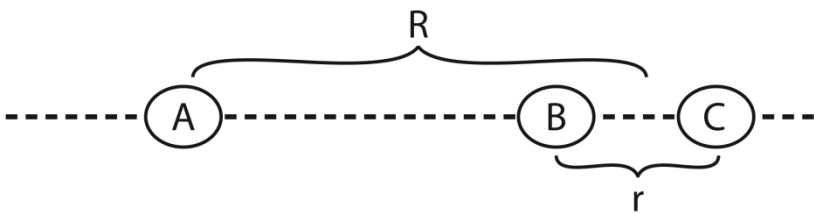
איור 17.1: תיאור סכמטי של ריאקציה כימית עקב התנגשות בין שתי מולקולות

מובן שעקב ההתנגשות יכולות להתקבל חזרה המולקולות  $M_1$  ו- $M_2$ . במקרה כזה לא תיווצרנה מולקולות חדשות אף על פי ש- $M_1$  ו- $M_2$  עשויות להימצא במצבים קוונטיים שונים מאלו שאפיינו אותן לפני ההתנגשות.

נסמן ב- $x$  את קואורדינטת הריאקציה. לאורך קואורדינטת הריאקציה מתרחשת ההתנגשות בין המולקולות כאשר לפני תהליך ההתנגשות  $x$  מקבל ערכים שליליים  $x = -R_{12}$  כאשר  $R_{12}$  הוא המרחק בין שתי המולקולות המגיבות באיור 17.1. לעומת זאת, אחרי תהליך ההתנגשות  $x$  מקבל ערכים חיוביים,  $x = +R_{34}$ , כאשר  $R_{34}$  (איור 17.1) הוא המרחק בין המולקולות הנוצרות בריאקציה.  $x=0$  היא הנקודה המציינת את ההתנגשות כאשר שתי המולקולות המיוצגות על ידי כדורים באיור 17.1 נושקות זו לזו. את אופן קביעת קואורדינטת הריאקציה תיארנו בפרוטרוט בפרק הדן בקירוב בורן-אופנהיימר. עם זאת, כדאי לתאר איכותית את קביעת קואורדינטת הריאקציה עבור מקרה שבו מתרחשת התנגשות של אטום A במולקולה דו-אטומית BC.

$$A + BC \rightarrow AB + C \tag{17.2}$$

נניח שההתנגשות מתרחשת כאשר שלושת האטומים A, B, C נמצאים על קו ישר. באיור 17.2 הקואורדינטה  $r$  מתארת את המרחק בין האטומים במולקולה הדו-אטומית, ואילו  $R$  הוא מרחק האטום A ממרכז המולקולה הדו-אטומית BC. שימו לב כי אחרי ההתנגשות מתקבלת מולקולה דו-אטומית AB ואטום C. כאשר האטום C נמצא במרחק אינסופי גדול ממרכז הכובד של המולקולה הדו-אטומית AB,  $r = \infty$ , וגם  $R = \infty$  למרות שהמרחק הממוצע בין שני האטומים A ו-B הוא  $1.5 - 3\text{\AA}$  (קשר כימי)

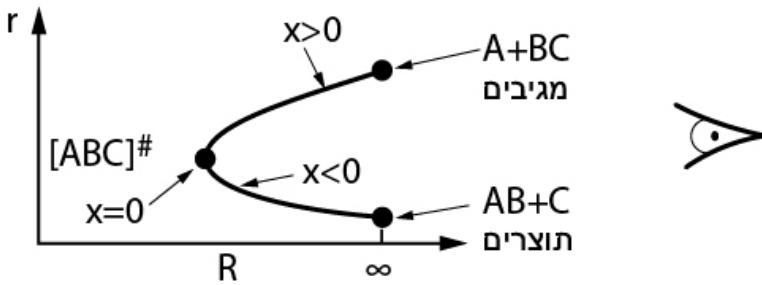


איור 17.2: תיאור סכמטי של התנגשות בין אטום למולקולה דו-אטומית היוצרת קומפלקס מעבר של מולקולה תלת-אטומית לינארית

עבור כל מבנה אפשרי שנקבע על ידי ערכי הקואורדינטות  $r$  ו- $R$ , מחשבים את האנרגיה האלקטרונית של שלושת האטומים  $E_{elec}(r, R)$ . מצבים סטציונריים מתקבלים כאשר:

$$\boxed{\frac{\partial E_{elec}(r, R)}{\partial R} = 0 \quad \frac{\partial E_{elec}(r, R)}{\partial r} = 0} \quad (17.3)$$

בריאקציה בין אטום למולקולה דו־אטומית מתקבלים שלושה פתרונות סטציונריים. שניים מתארים פתרון יציב (מינימום באנרגיה) ואחד פתרון לא יציב (נקודת אוכף במשטח האנרגיה) שמתאר את הקומפלקס המופעל  $[ABC]^\ddagger$



איור 17.3: תיאור סכמטי של קואורדינטת ריאקציה

כאמור, הקומפלקס המופעל מוגדר כנקודת אוכף במשטח האנרגיה. נקודת האוכף מוגדרת כנקודה שממנה יש שני כיווני ירידה ושני כיווני עלייה. את מסלול הריאקציה  $x$  נמצא על ידי הצבת כדור על משטח האנרגיה סמוך לנקודת האוכף על אחד משני המורדות. הכדור יתגלגל במורד וכדי שיתגלגל במהירות הקרובה לאפס, נעצור אותו מדי פעם. נחזור על הפעולה כאשר הפעם נציב את הכדור על המורד השני. מסלול התנועה של הכדור על פני משטח האנרגיה מגדיר את קואורדינטת הריאקציה המסומנת כ- $x$  באיור 17.3. מנקודת המבט המצוינת באיור 17.3 על ידי "העיין", נראה משטח האנרגיה האלקטרונית כך:

## מפתח

אלמנט מטריצה 573–571, 253	אהרונוב בוהם 652–650
ארנפסט, משפטים 118–115	אוסצילטור הרמוני 166–176, 179–188,
	283–282, 215–214
בורן, פיתוח 817, 820–821	אופרטור 35–38
בל, אי שוויון 102–105	אבולוציה 65, 737–738
בסיס 252–263	אנרגיה 35, 39, 43
לא אורתונורמלי 272–273	אנרגיה קינטית 36
474 Distributed gaussians	אנטי-סמטרייזר 520–522
473 Even tempered gaussians	הורדה (השמדה) 181–183
ברילואן, משפט 534–536	הזזה 64–65
	היחידה 263–266
גוף שחור 11–14	העלאה (יצירה) 181–183
גל עומד 85–86	הרמיטי 74–77, 79–82
גרוס-פיטייבסקי 555–557	ליניארי 57–59, 73–74
	פלוקה 745
דה-ברולי, אורך גל 22–26, 30	שטף 784–792
דואליות של האור 21–24	תנע 36, 43
דיאגרמת קורלציה 714–718	תנע זויתי 61–63, 309–316, 339–341
דיוידסון-גרמר, ניסוי 25–28	אורביטל 332–339, 346, 529–531
דלתא של דירק 836–837	710–708 ungerade ו gerade
דלתא של קרוניקר 83	קושר ואנטי-קושר 695–698, 707–
דרגות חופש 637–638	708, 730–731
	אורביטלים טבעיים 539–541
חזרה 132–133, 229–236	אורך קשר 152–153
הילברט, מרחב 258–259	אורתוגונאליות 83–87
הילריס-אנדהים-מקדונלד, משפט 443,	אורתונורמליות 83
494–485	אטום דמוי מימן 321–332, 341–352
היקל 501–504, 731–735	אי חיתוך משטחי פוטנציאל 642–648
הלמן-פיינמן, משפט 369–371	אינשטיין-פודולסקי-רוזן 276–279

ניוון 79–82, 328–329	המילטוניאן 35–36, 39
נרמול	העברה 132–143, 229–236
לפי אנרגיה 824–825	הרמיט (פולינומים) 169–170
בקופסא 823–824	
לפי תנע 824	ואן־דר־ולס, מולקולה 716
	ויגנר, כלל $2n+1$ 386–388
סטית תקן 97	ויין, חוק 12
סטרק, אפקט 396–398	ויריאל, משפט 371–372
סיכוי השרדות (Survival probability)	
412	זרם חלקיקים 133–134
סינגלט 576–590	
סלייטר, אורביטלים 559–560	(ה) חתול של שרדינגר 23–24
סלייטר, דטרמיננטה 614–616	
סמטריית PT 461–465	טריפלט 576–590
סמי־קלסי, קרוב 68–73	
ספקטרום	יחס חילוף (קומוטטור) 59–64, 97–98
בליעה 1–3	
ויברציה–רוטציה 308–313, 316–320	לגינדר, פולינומים 303–304
רוטציה 304–308	לגר, פולינומים 325–326
סקולריות, משוואות 475	לייזר 95, 121–122
	ליפמן־שווינגר, משפט 797, 804–807
ערך עצמי 40–42, 88, 90–91, 400	
ערך תצפית 38–40, 91–92, 256	מולקולה דו אטומית 304–307, 316–321
פוטואלקטרי, אפקט 15–16, 29–30	מולר־פליסט, משפט 536–539
פוטנציאל	מומנט דיפול 409, 704–705
אפקטיבי 320–321	מטריצה
בור פוטנציאל 123–127, 146–156,	מעבר (T) 794, 815
213–212, 199–209	פיזור (S) 779–783, 812
לנד ג'ונס 267, 286	מכפלה פנימית 257
מדרגת פוטנציאל 128–131, 198–199	מנהור (tunneling) 3–4, 105–108
מחסום פוטנציאל 132–146, 192–	מספר קוונטי 328, 567–569
198, 229–236, 198	מצב יסוד 84
משטח פוטנציאל 627–628	מצב מעבר (רוזוננס) 5–7, 143–145, 772–
	783