3. קירוב היקל לטרי-מתילן-מתאן

א. הדטרמיננטה הסקולארית:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix}$$

ב. רמות האנרגיה:

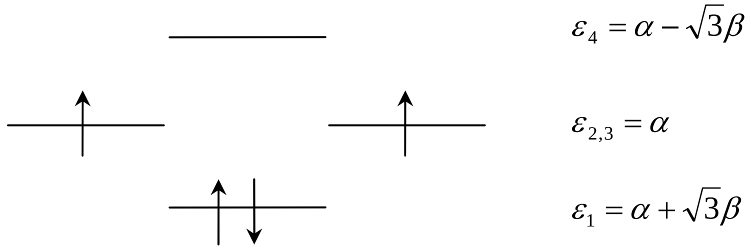
$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha-\varepsilon)\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} + \beta\begin{vmatrix} \beta & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon \\ \beta & 0 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$(\alpha-\varepsilon)^4 - 3\beta^2(\alpha-\varepsilon)^2 = (\alpha-\varepsilon)^2\left[(\alpha-\varepsilon)^2 - 3\beta^2\right] = 0$$

$$\Rightarrow$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$$
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$$
$$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$



מצב הייסוד הינו טריפלטי.

ג. אנרגיית מצב הייסוד הנה:

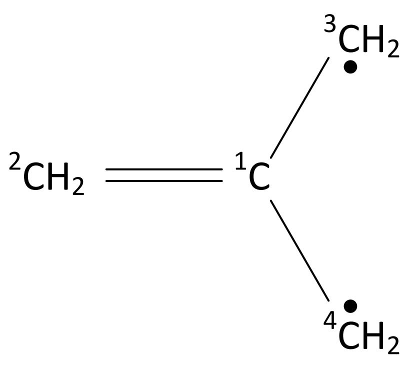
$$E_{gs} = 2\left(\alpha + \sqrt{3}\beta\right) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta$$

אנרגיית הייצוב הרזונטיבית הנה:

$$E_{stab} = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta - 4\alpha = 2\sqrt{3}\beta$$

אנרגיית הדה-לוקאליזציה הנה האנרגיה הכללית של המולקולה פחות האנרגיה של קשר כפול יחיד ושני רדיקאלים:

$$E_{deloc} = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta - \left[(2\alpha + 2\beta) + 2\alpha\right] = 2\left(\sqrt{3} - 1\right)\beta$$



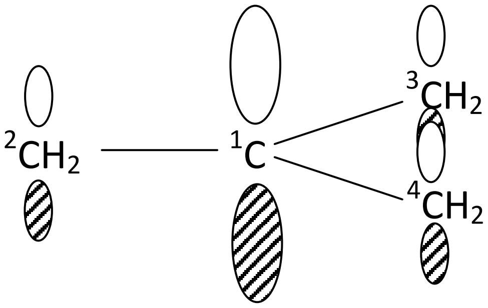
ד. נציב את האנרגיות המתקבלות במשוואה הסקולארית על מנת לקבל את פונקציות הגל המתאימות. נזכור כי עקב איפוס הדטרמיננטה קיימת תלות לינארית ומספיק להציב בשלוש מארבע המשוואות:

$$\begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha-\varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\underline{\varepsilon_1=\alpha+\sqrt{3}\beta}$

$$\begin{pmatrix} -\sqrt{3}\beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & -\sqrt{3}\beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & -\sqrt{3}\beta & 0 \\ \beta & 0 & 0 & -\sqrt{3}\beta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases} \beta c_1-\sqrt{3}\beta c_2=0 \\ \beta c_1-\sqrt{3}\beta c_3=0 \\ \beta c_1-\sqrt{3}\beta c_4=0 \end{cases}\Rightarrow c_2=c_3=c_4=\tfrac{1}{\sqrt{3}}c_1$$

$$\psi_1=c_1\left(p_z^1+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^2+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^3+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^4\right)\Rightarrow\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z^1+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^2+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^3+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z^4\right)$$



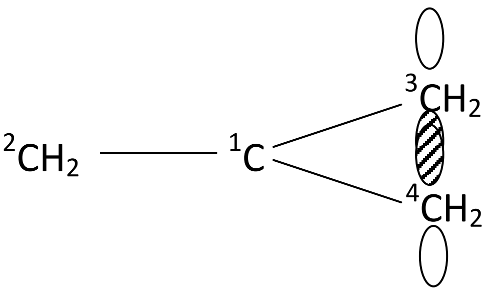
$\underline{\varepsilon_{2,3}=\alpha}$

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta & \beta & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases} \beta c_1=0 \\ \beta c_2+\beta c_3+\beta c_4=0 \end{cases}\Rightarrow c_1=0 \quad ; \quad c_2+c_3+c_4=0$$

מנרמול נדרוש כי:

$$c_2^2+c_3^2+c_4^2=1$$

נבחן תחילה פתרון בו $c_2=0$. במקרה זה $c_3=-c_4=\frac{1}{\sqrt{2}}$



ולכן : $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z^3 - p_z^4\right)$

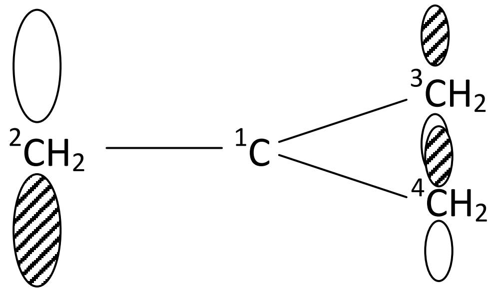
הפתרון השני חייב להיות אורתוגונאלי לפתרון הנ״ל ולכן :

$$\psi_3 = N\left(c_2 p_z^2 + c_3 p_z^3 + c_4 p_z^4\right)$$

$$\left\langle \psi_2 \middle| \psi_3 \right\rangle = \frac{N}{\sqrt{2}}\left(c_3 - c_4\right) = 0 \Rightarrow c_3 = c_4$$

כאשר השתמשנו בקירוב היקל לפיו מטריצת החפיפה הינה מטריצת היחידה. ולכן $c_2 + 2c_3 = 0$

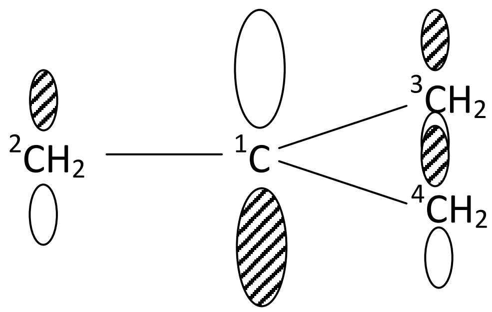
או $c_3 = c_4 = -\frac{c_2}{2}$ כלומר : $\psi_3 = c_2\left(p_z^2 - \frac{1}{2}p_z^3 - \frac{1}{2}p_z^4\right) \Rightarrow \psi_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}\left(p_z^2 - \frac{1}{2}p_z^3 - \frac{1}{2}p_z^4\right)$



$\underline{\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta}$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}\beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \sqrt{3}\beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \sqrt{3}\beta & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \sqrt{3}\beta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \beta c_1 + \sqrt{3}\beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + \sqrt{3}\beta c_3 = 0 \Rightarrow c_2 = c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{3}}c_1 \\ \beta c_1 + \sqrt{3}\beta c_4 = 0 \end{cases}$$

$$\psi_4 = c_1\left(p_z^1 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^2 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^3 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^4\right) \Rightarrow \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z^1 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^2 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^3 - \frac{1}{\sqrt{3}}p_z^4\right)$$



ה. האנרגיה הכללית שקיבלנו עבור 1,3 בוטאדיאן בכיתה הינה - $E^{gs}_{butadiene} = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$ וזו עבור טרי-מתילן-מתאן הנה $E^{gs}_{trimethylenemethane} = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta = 4\alpha + 3.464\beta$.

כיוון ש - β שלילי ניתן לראות כי על-פי מודל היקל הבוטאדיאן הינו האיזומר היציב יותר. ניתן להבחין בין שני האיזומרים באמצעות שדה מגנטי שכן הבוטאדיאן הינו בעל מצב ייסוד של קליפה סגורה ועל כן הינו דיאמגנטי ואדיש לנוכחות השדה המגנטי בעוד שהטרימתילןמתאן הינו בעל מצב ייסוד טריפלטי ועל כן הינו פאראמגנטי ונמשך לשדה המגנטי.

.4 $V(r) = \alpha e^{-\beta r}(1 - \beta r)$

א. $F(r) = -\dfrac{\partial V(r)}{\partial r} = \alpha\beta e^{-\beta r}(1 - \beta r) + \alpha\beta e^{-\beta r} = \alpha\beta e^{-\beta r}(2 - \beta r)$

ב. $\dfrac{\partial V(r)}{\partial r} = -\alpha\beta e^{-\beta r}(2 - \beta r) = 0 \Rightarrow r_{eq} = \dfrac{2}{\beta}$

$$F(r_{eq}) = 0$$

$$V(r_{eq}) = -\alpha e^{-2}$$

הפרמטר α קובע את סקלת האנרגיה של הפוטנציאל והפרמטר β^{-1} קובע את סקלת המרחק האופיינית של הפוטנציאל.

ג. $f(x) \approx f(x_0) + \left(\dfrac{df}{dx}\right)_{x_0}(x - x_0) + \dfrac{1}{2!}\left(\dfrac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x_0}(x - x_0)^2 + \dots$

$$V(r_{eq}) = V\left(\frac{2}{\beta}\right) = -\alpha e^{-2}$$

$$\frac{\partial V(r_{eq})}{\partial r} = -\alpha\beta e^{-2}(2 - 2) = 0$$

$$\frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r}\left[-\alpha\beta e^{-\beta r}(2 - \beta r)\right] = -\alpha\beta\left[-\beta e^{-\beta r}(2 - \beta r) - \beta e^{-\beta r}\right] = \alpha\beta^2 e^{-\beta r}(3 - \beta r)$$

$$\frac{\partial^2 V(r_{eq})}{\partial r^2} = \alpha\beta^2 e^{-2}(3 - 2) = \alpha\beta^2 e^{-2}$$

$$V(r) \approx -\alpha e^{-2} + \frac{1}{2}\alpha\beta^2 e^{-2}\left(r - \frac{2}{\beta}\right)^2$$

$$V_0 = -\alpha e^{-2}$$

$$k = \alpha\beta^2 e^{-2}$$

ד. אנרגיית מצב הייסוד הויברציונית:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{\alpha\beta^2 e^{-2}}{\mu}}$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega + V_0 = -\alpha e^{-2} + \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{\alpha\beta^2 e^{-2}}{\mu}} \qquad E_{photon} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{\alpha\beta^2 e^{-2}}{\mu}}$$