

3. קירוב היקל עבור אליל רדיקל

א. רמות האנרגיה:

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

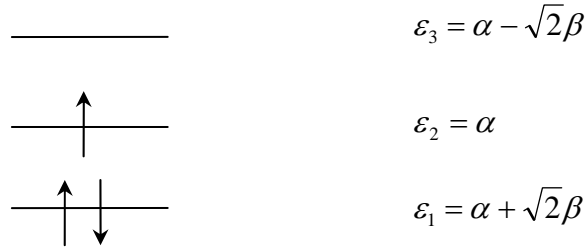
$$\Rightarrow (\alpha - \varepsilon) \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)[(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2] - \beta^2(\alpha - \varepsilon) = (\alpha - \varepsilon)[(\alpha - \varepsilon)^2 - 2\beta^2] = 0$$

$\Rightarrow$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$



מצב הייסוד הינו דובלט.

ב. אנרגיית מצב הייסוד הנה:

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

אנרגיית הייצוב הרזוננטיבית הנה:

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

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

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

ג. אנרגיית מצב הייסוד של הקטיון הנה:

$$E_{gs} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

אנרגיית הייצוב הרזוננטיבית הנה:

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

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

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

אנרגיית מצב הייסוד של האניון הנה :

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

אנרגיית הייצוב הרזונטיבית הנה :

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

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

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

אנרגיית הדה-לוקאליזציה זהה לשלושת הצורונים שכן האלקטרונים שנוספים לקטיון בכדי ליצור את הרדיקל והאניון מאוכלסים באורביטל הלא-קושר בעל האנרגיה  $\alpha$ .

ד. מתוך הנלמד בכיתה קיבלנו כי  $E_{butadiene}^{gs} = 4\alpha + 4.48\beta$

צורון הביניים הראשון הינו בעל אופי של אתן ועל כן אנרגיית ה  $\pi$  שלו הינה -

$$E_1^\# = 2\alpha + 2\beta$$

$$E_2^\# = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

אנרגיית ה  $\pi$  שלו הינה  $\pi$  של האניון הנה :

$$\Delta E_1^\# = 2\alpha + 2\beta - 4\alpha - 4.48\beta = -2\alpha - 2.48\beta$$

ודרך צורון 2 הנה :

$$\Delta E_2^\# = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta - 4\alpha - 4.48\beta = -2\alpha - 1.65\beta$$

ההתקפה על עמדת הקצה היא העדיפה – בעלת אנרגיית השפעול הנמוכה יותר.

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad .4$$

$$F(r) = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} = -4\varepsilon \left[ -12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] = 24\varepsilon \left[ 2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \quad .א$$

$$\frac{\partial V(r)}{\partial r} = 24\varepsilon \left[ \frac{\sigma^6}{r^7} - 2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right] = 0 \Rightarrow r_{eq} = \sqrt[6]{2}\sigma \quad .ב$$

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

$$V(r_{eq}) = -\varepsilon$$

הפרמטר  $\varepsilon$  קובע את סקלת האנרגיה של הפוטנציאל והפרמטר  $\sigma$  קובע את סקלת המרחק האופיינית של הפוטנציאל.

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

$$V(r_{eq}) = V(\sqrt[6]{2}\sigma) = -\varepsilon$$

$$\frac{\partial V(r_{eq})}{\partial r} = 24\varepsilon \left( \frac{\sigma^6}{2^{7/6}\sigma^7} - 2 \frac{\sigma^{12}}{2^{13/6}\sigma^{13}} \right) = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left( \frac{1}{2^{7/6}} - \frac{1}{2^{13/6-1}} \right) = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left[ 24\varepsilon \left[ \frac{\sigma^6}{r^7} - 2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right] \right] = 24\varepsilon \left[ -7 \frac{\sigma^6}{r^8} + 26 \frac{\sigma^{12}}{r^{14}} \right] = 24\varepsilon \left[ 26 \frac{\sigma^{12}}{r^{14}} - 7 \frac{\sigma^6}{r^8} \right] \\ \frac{\partial^2 V(r_{eq})}{\partial r^2} &= 24\varepsilon \left[ 26 \frac{\sigma^{12}}{2^{14/6} \sigma^{14}} - 7 \frac{\sigma^6}{2^{8/6} \sigma^8} \right] = \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{14/6}} - \frac{7}{2^{8/6}} \right] = \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{7/3}} - \frac{7}{2^{4/3}} \right] = \\ &= \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{(2+1/3)}} - \frac{7}{2^{(1+1/3)}} \right] = \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{4 \cdot 2^{1/3}} - \frac{7}{2 \cdot 2^{1/3}} \right] = \frac{72\varepsilon}{2^{1/3} \sigma^2} \\ V(r) &\approx -\varepsilon + \frac{1}{2} \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{14/6}} - \frac{7}{2^{8/6}} \right] (r - \sqrt[6]{2}\sigma)^2 \\ V_0 &= -\varepsilon \\ k &= \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{14/6}} - \frac{7}{2^{8/6}} \right] = \frac{72\varepsilon}{2^{1/3} \sigma^2} \end{aligned}$$

ד. אנרגיית מצב הייסוד הויברציונית:

$$E_0 = -\varepsilon + \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{24\varepsilon}{\mu \sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{14/6}} - \frac{7}{2^{8/6}} \right]} - \varepsilon$$

$$E_{\text{photon}} = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{24\varepsilon}{\mu \sigma^2} \left[ \frac{26}{2^{14/6}} - \frac{7}{2^{8/6}} \right]}$$