

תרגול מספר 12

אורביטלים מולקולריים, תורת ה־Valence Bond וקירוב Hückel

תוכן עניינים

1	חזרה	1
1	מולקולת מים בקירוב VB	2
3	מולקולות C_4H_4 בקירוב היקל	3
5	קשרים מסוגים שונים	4

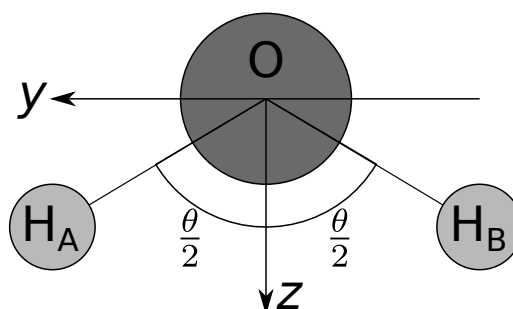
1 חזרה

בקורס נלמדות שלוש גישות מבוססות-אורביטלים לטיפול קוונטי במצב היסוד של מולקולות. בכולן אנחנו מניחים (בנוסף לבורן-אופנהיימר) כי ניתן לכתוב את הפונקציות העצמיות של ההמילטוניאן כדטרמיננטת סלייטר של פונקציות גל של אורביטלים מולקולריים (זהו קירוב): $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ לא חייבת לקיים את התנאי הזה, ולמעשה כשיש אינטראקציה בין האלקטרונים אפשר להראות כי היא לא מקיימת אותו, וכי האורביטלים המולקולריים ניתנים לכתובה כקומבינציה ליניארית של פונקציות הגל של אורביטלים אטומיים סביב כל האטומים במולקולה (זו הנחה מדוייקת במסגרת הקירוב הקודם כיוון שהפונקציות העצמיות של כל המילטוניאן אטומי מהוות בסיס שלם; עם זאת, במציאות תמיד נעבוד עם בסיס סופי ולכן גם הנחה זו מהווה קירוב).
נעשה מעט סדר בין הדברים:

1. בשיטת LCAO-MO, אנו כותבים את פונקציות הגל שלנו בהתאם להנחות מהפסקה הקודמת, ומבצעים מינימיזציה של האנרגיה על פי עיקרון הווריאציה. מתקבלת המשוואה הסקולרית $\text{Det}(H_{ij} - \epsilon S_{ij}) = 0$, כאשר ה־ $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ הם איברי המטריצה של ההמילטוניאן וה־ $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ הם אינטגרלי החפיפה. שימו לב שוב כי ה־ ϕ_i כוללים אורביטלים של אטומים שונים סביב מרכזים שונים.
2. בשיטת VB, לוקחים בחשבון אך ורק את קומבינציות ליניאריות של אורביטלים אטומיים שפרושות על פני קשרים ("היברידיזציה"). זה מאפשר לנו לבחור בסיס קטן יותר אך מתאים יותר, וכך להקל על החישוב. מלבד זאת, השיטה זהה למקרה הקודם.
3. בשיטת היקל, אנו מתחילים בבסיס אורביטלי הערכיות האטומיים, אך מבצעים פרמטריזציה פשוטה של האינטגרלים שמופיעים במשוואה הסקולרית: $H_{ii} = \alpha$, $H_{ij} = \beta$ אם i ו־ j שכנים קרובים, ו־ $S_{ij} = \delta_{ij}$. מניחים כי $|\alpha| > |\beta|$ וכי $\beta < 0$. זהו כמובן קירוב גס מאוד, אך הוא קל לשימוש, נותן תמונה פשוטה ובמקרים מסוימים מדוייק במידה מפתיעה.

2 מולקולת מים בקירוב VB

נעבור על הרעיון הכללי של ההיברידיזציה במקרה זה. ניתן למצוא פיתוח מפורט יותר בספרי הלימוד, או בווידאו של הרצאה מספר 22 מ־2010 (שכוללת גם דיון בחישוב צפיפות האלקטרונים ופונקציית הגל).



הקונפיגורציה האלקטרונית של החמצן היא $1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^1 2P_z^1$, ושל המימנים $1S^1$. בנוסף, אנו יודעים (מתוצאות ניסויים) כי הזווית בין שני אטומי המימן היא $\vartheta = 104.5^\circ$. ננצל את הידע הזה כדי לבנות בסיס היברידיזציה מוצלח יותר (שימו לב כי אם לא היינו יודעים את הזווית מראש, יכולנו לבצע ווריאציה כדי למצוא אותה בקירוב - אך זה תרגיל מעט ארוך יותר).

אטומי המימן מכילים אך ורק אורביטל אחד (בקירוב בו נעבוד), ולכן אין עם מה להכליא אותו. לכן, נתייחס רק לאורביטלים באטום החמצן. מביניהם, לאורביטלי ה- $2P_x$ בלבד יש סימטריה של ווקטור המאונך למישור, והחפיפה בינם לבין כל שאר האורביטלים מתאפסת; נראה סביר להניח, אם כך, כי האלקטרונים באורביטלים אלו לא ייקחו חלק בקשר כימי. לבסוף, האלקטרונים באורביטל $1S$ צמודים לגרעין החמצן ודרושה אנרגיה גדולה להזיז אותם משם, ולכן נזניח גם אותם.

מכל זה ניתן להסיק כי אם אנו מתבקשים לבנות בסיס היברידיזציה עבור מולקולת המים, עלינו להשתמש באורביטלים $2P_z, 2P_y$ ו- $2S$ כדי ליצור בסיס אורביטלים חדש שימוקם לאורך הקשרים הכימיים.

תרגיל: רשמו אורביטלים היברידיים עבור מולקולת המים.

פיתרון: כיוון שאנו מתחילים עם שלושה אורביטלים, עלינו גם לסיים עם שלושה אורביטלים. נקרא להם בשמות הבאים:

$$\begin{aligned} \phi_A &= N(\alpha_A \cdot 2P_z + \beta_A \cdot 2P_y + \gamma_A \cdot 2S), \\ \phi_B &= N(\alpha_B \cdot 2P_z + \beta_B \cdot 2P_y + \gamma_B \cdot 2S), \\ \phi_\ell &= C_1 \cdot 2P_z + C_2 \cdot 2P_y + C_3 \cdot 2S. \end{aligned}$$

כדי לנצל את הסימטריה באופן הטוב ביותר נמקם את שני האורביטלים הראשונים מהם לאורך הווקטורים המחברים בין החמצן למימנים. משיקולי סימטריה, $\gamma_A = \gamma_B \equiv \gamma$ (כי ל- $2S$ אין תלות זוויתית).

כיוון שיש ל- $2P_z$ תלות זוויתית זהה לזו של הקואורדינטה z , אפשר להתייחס אליו כווקטור בכיוון \hat{z} , ובאופן דומה ל- $2P_y$ כווקטור בכיוון \hat{y} . מקומביניציות ליניאריות שלהם אפשר לבנות אורביטלים עם תלות זוויתית כשל ווקטור כללי במישור yz , על ידי בחירת מקדמים הפרופורציונליים להיטל הווקטור על שני הצירים. למשל, אם נכתוב $|\vec{O} - \vec{H}_A| = |\vec{O} - \vec{H}_B| \equiv L$, היטל הווקטור $\vec{O} - \vec{H}_A$ על ציר \hat{y} הוא $L \sin \frac{\vartheta}{2}$ ועל ציר \hat{z} $L \cos \frac{\vartheta}{2}$. עבור $\vec{O} - \vec{H}_B$ נקבל על ציר \hat{y} היטל של $L(-\sin \frac{\vartheta}{2})$ ועל ציר \hat{z} $L \cos \frac{\vartheta}{2}$, לכן,

$$\alpha_A = \alpha_B = \cos \frac{\vartheta}{2} \approx 0.61, \quad \beta_A = -\beta_B = \sin \frac{\vartheta}{2} \approx 0.79.$$

אם גם נדרוש ששני האורביטלים הללו יהיו אורתוגונליים אחד לשני, נקבל את γ :

$$\begin{aligned} \langle \phi_A | \phi_B \rangle &= N^2 (\alpha_A \alpha_B + \beta_A \beta_B + \gamma^2) = N^2 \left(\overbrace{\cos^2 \frac{\vartheta}{2} - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}^{=\cos \vartheta} + \gamma^2 \right) \\ &= N^2 (\cos \vartheta + \gamma^2) = 0 \Rightarrow \gamma^2 = -\cos \vartheta \approx 0.25 \Rightarrow \gamma \approx 0.5. \end{aligned}$$

(שימו לב כי כיוון ש- ϑ זווית קהה, הקוסינוס שלה שלילי.) את מקדם הנרמול ניתן כעת למצוא כרגיל על ידי

הדרישה $\langle \phi_A | \phi_A \rangle = 1$, ומתקבל $N = \frac{1}{\sqrt{1 + \cos^2 \vartheta}} \approx 0.89$. האורביטל השלישי יתקבל מתנאי "תרומת יחידה" המבטיחים את שימור צפיפות האלקטרונים במרחב ומתנאי נרמול נוסף:

$$\begin{aligned} C_3^2 + 2N^2 \gamma^2 &= 1 \Rightarrow C_3 = \pm \sqrt{1 - 2N^2 \cos^2 \frac{\vartheta}{2}} \approx \pm 0.63, \\ C_2^2 + N^2 \beta_A^2 + N^2 \beta_B^2 &= 1 \Rightarrow C_2 = \sqrt{1 - 2N^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} = 0, \\ \left(C_1^2 + \overbrace{C_2^2}^{=0} + C_3^2 \right) &= 1 \Rightarrow C_1 = \pm \sqrt{1 - C_3^2} \approx \pm 0.78. \end{aligned}$$

3 מולקולות C_4H_4 בקירוב היקל

נשתמש בקירוב היקל כדי להשוות בין הקונפיגורציות האפשריות הבאות של C_4H_4 :



תרגיל: רשמו את המשוואה הסקולרית עבור שני המקרים בקירוב היקל. פיתרון: בקונפיגורציה הראשונה (מימין),

$$|H_{ij} - \epsilon S_{ij}| = \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}.$$

בשניה,

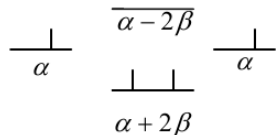
$$|H_{ij} - \epsilon S_{ij}| = \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}.$$

תרגיל: פתרו את המשוואה וציירו דיאגרמת רמות עבור הקונפיגורציה הריבועית. פיתרון: בקונפיגורציה זו, הדטרמיננטה היא

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} &= (\alpha - \epsilon) \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - \epsilon) \begin{vmatrix} \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon \\ \beta & 0 & \beta \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - \epsilon) \left[(\alpha - \epsilon) \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} \right] \\ &\quad - \beta \left[\beta \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} \right] \\ &\quad - \beta \left[\beta \begin{vmatrix} \beta & \alpha - \epsilon \\ 0 & \beta \end{vmatrix} - (\alpha - \epsilon) \begin{vmatrix} 0 & \alpha - \epsilon \\ \beta & \beta \end{vmatrix} + \beta \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{vmatrix} \right] \\ &= (\alpha - \epsilon) \left[(\alpha - \epsilon) \left[(\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 \right] - \beta^2 (\alpha - \epsilon) \right] \\ &\quad - \beta \left[\beta \left[(\alpha - \epsilon) - \beta^2 \right] + \beta^3 \right] \\ &\quad - \beta \left[\beta^3 + (\alpha - \epsilon)^2 \beta - \beta^3 \right] \\ &= (\alpha - \epsilon)^4 - 2\beta^2 (\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 (\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 (\alpha - \beta)^2 \\ &= (\alpha - \epsilon)^4 - 4\beta^2 (\alpha - \epsilon)^2 \\ &= (\alpha - \epsilon)^2 \left[(\alpha - \epsilon)^2 - 4\beta^2 \right] = 0. \end{aligned}$$

או,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \alpha, \varepsilon_{3,4} = \alpha \pm 2\beta.$$



תרגיל: הראו כי $\alpha - \beta$ היא אנרגיה של הקונפיגורציה השניה. פיתרון: נציב $\varepsilon = \alpha - \beta$ בדטרמיננטה:

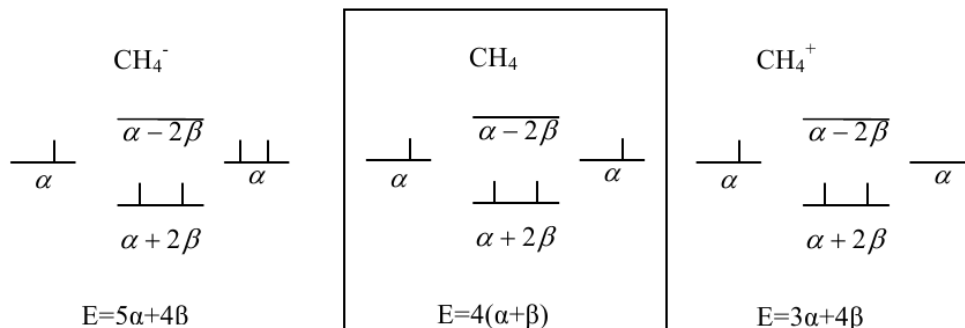
$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - (\alpha - \beta) & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - (\alpha - \beta)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

$$= \begin{vmatrix} \beta & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \beta & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \beta \end{vmatrix}$$

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

$$= \beta [-\beta^3] - \beta [-\beta^3] + \beta [\beta^3 - \beta^3] = \boxed{0}.$$

תרגיל: נתון כי שאר האנרגיות הן $\alpha - 1.48\beta$, $\alpha + 0.31\beta$ ו- $\alpha + 2.17\beta$. ציירו דיאגרמות רמות לשתי הקונפיגורציות עבור המולקולות CH_4 , CH_4^+ ו- CH_4^- . מהו המצב היציב בכל מקרה? פיתרון: עלינו למקם את מספר האלקטרונים הנכון בסכמות הרמות. עבור הקונפיגורציה הריבועית,



עבור הקונפיגורציה השניה,

CH ₄ ⁻	CH ₄	CH ₄ ⁺
$\alpha - 1.48\beta$	$\alpha - 1.48\beta$	$\alpha - 1.48\beta$
$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$
$\alpha + 0.31\beta$	$\alpha + 0.31\beta$	$\alpha + 0.31\beta$
$\alpha + 2.17\beta$	$\alpha + 2.17\beta$	$\alpha + 2.17\beta$
E=5 α +3.96 β	E=4 α +4.96 β	E=3 α +4.65 β

כלומר, על פי החישוב CH₄ ו-CH₄⁺ יעדיפו את הקונפיגורציה המשולשת, בעוד CH₄⁻ יעדיף את הקונפיגורציה הריבועית.

4 קשרים מסוגים שונים

ההנחה כי שני הפרמטרים α ו- β מתארים את כל איברי ההמילטוניאן אינה מתאימה לכל בעיה. נבחן מקרה בו יש טעם לשבור אותה.

תרגיל: טפלו במולקולה בצורת משולש שווה-צלעות ובמולקולה בצורת משולש שווה-שוקיים בקירוב היקל. באיזו בעיה אנו נתקלים? פיתרון: אין כל הבדל בין המולקולות במסגרת הקירוב!

$$|H - \epsilon S| = \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}, \quad \boxed{\epsilon_1 = \alpha + 2\beta, \epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha - \beta}.$$

תרגיל: הציעו פרמטר נוסף שיאפשר לבחון את ההשפעה של שבירת הסימטריה על דיאגרמת הרמות. מה ניתן לאמר על גודלו בהשוואה לפרמטרים הקיימים? בלי לבצע חישוב, כיצד ישפיע השינוי על דיאגרמת הרמות? פיתרון: נוסף β' שיתאר את אינטגרל האנרגיה בין שני היונים הרחוקים יותר. הגיוני שיהיה קטן יותר מ- β כיוון שהאינטגרל מבוצע בין מרכזים רחוקים יותר. השינוי ישבור את הסימטריה ויסיר את הניוון בין שתי הרמות הגבוהות יותר.