

קוונטים וקשר כימי – תרגיל מספר 12

1. Valence Bond חזרה על המשוואה הסקולרית עבור מולקולת המימן

בקירוב ה-VB פונקציית הגל של מולקולת המימן ניתנת ע"י $\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$.

כאשר: $\phi_1 = 1S_a(1)1S_b(2)$; $\phi_2 = 1S_a(2)1S_b(1)$

$$\varepsilon(c_1; c_2) = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} : \text{ביטוי האנרגיה הוריאציונית ניתן ע"י}$$

א. הראו כי המשוואה הסקולרית המתקבלת מתהליך האופטימיזציה של ε לפי c_1 ו- c_2 הנה:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - H_{11} & \varepsilon S_{12} - H_{12} \\ \varepsilon S_{12} - H_{12} & \varepsilon - H_{11} \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{11} = \langle 1S_a(1)1S_b(2) | \hat{H} | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle = H_{22} \quad \text{כאשר:}$$

$$H_{12} = \langle 1S_a(2)1S_b(1) | \hat{H} | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle = H_{21}$$

$$S_{12} = \langle 1S_a(2)1S_b(2) | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle (= S_{21})$$

$$S_{11} = S_{22} \quad (\text{ii}) \quad S_{12} = S_{21} = S_{ab}^2 \quad (\text{i}) \quad \text{ב. הוכיחו כי:}$$

רמז: גזרו את ביטוי האנרגיה בצורתו הבא $\varepsilon \langle \phi | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ ודרשו התאפסות הנגזרות החלקיות

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} - \gamma \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1}$$

2. ביטוי האנרגיה ופונקציית הגל של מולקולת H₂ בשיטת ה-VB

א. פתרו את המשוואה הסקולרית שקיבלתם בשאלה 1, והראו כי ביטוי האנרגיה המתקבל ניתן

ע"י: $\varepsilon_{1,2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{ab}^2}$, וכי פונקציות הגל המתאימות הן:

$$\phi_{1,2} = \frac{1S_a(1)1S_b(2) \pm 1S_a(2)1S_b(1)}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab}^2)}}$$

ב. אילו פונקציות ספין דו-אלקטרוניות ניתן להצמיד ל- ϕ_1 ואילו ל- ϕ_2 ? נמקו.

3. Hückel – מתוך מבחן מועד א' תשס"ג

נשתמש בקירוב היקל כדי לתאר את קשרי ה- π במולקולה $C_2H_3N^+$ (באזור מופיע רק השלד הפחמני-חנקתי):

א. רשום/י את המשוואה הסקולרית. שימו לב כי מדובר בשני אטומים שונים (8 נק'!)

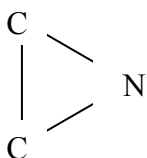
ב. הראה/י שהערכים הבאים הם ערכים עצמיים של המערכת עבור המקרה הפרטי בו

$$\alpha_C = \alpha_N \quad \beta_{CC} = 0.9\beta_{CN} \quad \alpha_C - \beta_{CC}$$

$$\frac{1}{2} \left(\alpha_C + \alpha_N + \beta_{CC} - \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2} \right)$$

$$\frac{1}{2} \left(\alpha_C + \alpha_N + \beta_{CC} + \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2} \right)$$

ג. סדרי/י אותם לפי סדר אנרגיה עולה [עבור $\alpha_C = \alpha_N$ ו- $\beta_{CC} = 0.9\beta_{CN}$] (10 נק').



ד. רשמו את האנרגיה הכללית של אלקטרוני ה- π במולקולה (7 נק').

4. קירוב Hückel

- א. השתמשו בקירוב היקל על מנת למצוא את האנרגיות של המצבים השונים במולקולה $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$. סדרו אותם לפי אנרגיה עולה. (האם תוכלו לנחש מראש כמה אנרגיות תקבלו?)
- ב. מהם הקומבינציות הלינאריות של פונקציות הגל בכל אחד מהמקרים.
- ג. סדרו את האלקטרוני במצבים השונים.
- ד. מהו מטען אלקטרוני ה- π על כל אטום פחמן? (לכל אטום r , מתקבל ערך זה מהסכום על כל המצבים המאוכלסים: $q_r \equiv \sum_i n_i |c_{ri}|^2$, כאשר n_i הינו מספר האלקטרוני באותו מצב.)
- ה. מהו סדר הקשר של כל אחד מזוגות האלקטרוני? (לכל קשר $r-s$, סדר הקשר מתקבל ע"י הסכום $P_{r-s} \equiv \sum_i n_i \frac{1}{2} (c_{ri}^* c_{si} + c_{si}^* c_{ri})$)