

כימיה פיזיקלית 2 – תרגיל מספר 10

Valence Bond - המשוואה הסקולרית עבור מולקולת המימן .1 (נקי) 25

בקירוב ה-VB פונקציית הגל של מולקולת המימן ניתנת ע"י $\phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$.

$$\text{כאשר: } \varphi_1 = 1S_a(1)1S_b(2) ; \varphi_2 = 1S_a(2)1S_b(1)$$

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

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

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

כאשר:

$$H_{11} = \langle 1S_a(1)1S_b(2) | \hat{H} | 1S_a(1)1S_b(2) \rangle$$

$$H_{22} = H_{11}$$

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

$$H_{21} = H_{12}$$

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

$$S_{12} = S_{21}$$

$$S_{11} = S_{22} \text{ (ii)}$$

$$S_{12} = S_{21} = S_{ab}^2 \text{ (i)}$$

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

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

ביטוי האנרגיה ופונקציית הגל של מולקולת H₂ בשיטת ה-VB .2 (נקי) 25

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

ע"י: $\varepsilon_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 \pm S_{ab}^2}$, 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. (25 נק') **קירוב Huckel – מתוך מבחן מועד א' תשס"ב**

נשתמש בקירוב היקל בכדי לקבוע מי מבין שתי הקונפיגורציות הבאות של המולקולה C_4H_4 יציבה יותר (בציור מופיע רק השלד הפחמני):



- רשמו את המשוואה הסקולרית עבור כל קונפיגורציה.
- מהם הערכים העצמיים עבור הקונפיגורציה הריבועית? סדרו אותם לפי סדר עולה.
- הראו כי הערכים הבאים הם ערכים עצמיים של הקונפיגורציה המשולשת: $\alpha - 1.48\beta$, $\alpha - \beta$, $\alpha + 2.17\beta$, $\alpha + 0.31\beta$. סדרו אותם לפי סדר עולה.
- עבור כל קונפיגורציה רשמו את האנרגיה הכללית של המולקולה הניטרלית C_4H_4 , היון החיובי $C_4H_4^+$ והיון השלילי $C_4H_4^-$. עבור כל מולקולה, איזו קונפיגורציה יציבה יותר?

4. (25 נק') **קירוב Huckel עבור ציקלובוטאדיאן**

בפתרון שניתן בכיתה עבור ציקלובוטאדיאן הנחתם כי כל הקשרים במולקולה הנם בעלי אורך זהה. ניתן להפר הנחה זו על ידי מתן ערך שונה לכל זוג אינטגרלי רזוננס נגדיים: $H_{12}=H_{21}=H_{34}=H_{43}=\beta_1$, $H_{23}=H_{32}=H_{14}=H_{41}=\beta_2$, רשמו את הדטרמיננטה הסקולרית במקרה זה והראו כי האנרגיות המתקבלות הן:

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \alpha + (1 + \gamma)\beta_1 \\ E_2 &\approx \alpha + (1 - \gamma)\beta_1 \\ E_3 &\approx \alpha - (1 - \gamma)\beta_1 \\ E_4 &\approx \alpha - (1 + \gamma)\beta_1 \end{aligned}$$

כאשר $\gamma = \beta_2/\beta_1$.