

כימיה פיזיקלית 2 – תרגיל מספר 11

1. (25 נק') **Valence Bond** חזרה על המשוואה הסקולרית עבור מולקולת המימן בקירוב ה-VB פונקציית הגל של מולקולת המימן ניתנת ע"י $\phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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. (25 נק') **ביטוי האנרגיה ופונקציית הגל של מולקולת H_2 בשיטת ה-VB**

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

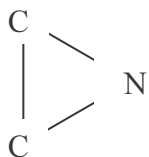
ע"י: $\varepsilon_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 \pm S_{ab}^2}$, וכי פונקציות הגל המתאימות הן:

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

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

3. (25 נק') **קירוב Hückel – מתוך מבחן מועד א' תשס"ג**

נשתמש בקירוב היקל כדי לתאר את קשרי ה- π במולקולה $C_2H_3N^+$ (באיור 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 מתקיים

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

$$\alpha_C - \beta_{CC}$$

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

$$\frac{1}{2} \left(\alpha_C + \alpha_N + \beta_{CC} + \sqrt{\alpha_C^2 - 2\alpha_C\alpha_N + \alpha_N^2 + 8\beta_{CN}^2 - 2\alpha_C\beta_{CC} + 2\alpha_N\beta_{CC} + \beta_{CC}^2} \right) \quad \text{סדר/י אותם}$$

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

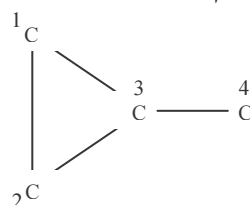
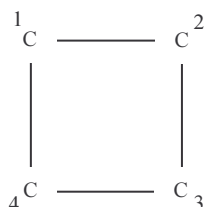
ג) רשמו את האנרגיה הכללית של אלקטרוני ה-II במולקולה (7 נק').

- 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 האלקטרונים 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 האלקטרונים באותו מצב.)
- ה. מהו סדר הקשר של כל אחד מזוגות האלקטרונים? (לכל קשר $r-s$, סדר הקשר מתקבל ע"י הסכום $(P_{r-s} \equiv \sum_i n_i \frac{1}{2} (c_{ri}^* c_{si} + c_{si}^* c_{ri}))$)

כימיה פיזיקלית 2 – תרגיל כיתה מספר 11

1. קירוב Hückel – 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):



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

2. קירוב Hückel 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: $H_{12}=H_{21}=H_{34}=H_{43}=\beta_1$, $H_{23}=H_{32}=H_{14}=H_{41}=\beta_2$, המתקבלות הן:

$$E_1 \approx \alpha + (1 + \gamma)\beta_1$$

$$E_2 \approx \alpha + (1 - \gamma)\beta_1$$

$$E_3 \approx \alpha - (1 - \gamma)\beta_1$$

$$E_4 \approx \alpha - (1 + \gamma)\beta_1$$

כאשר $\gamma = \beta_2/\beta_1$.