

## כימיה פיזיקלית 2 – תרגיל מספר 10

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

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

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

א. הראו כי המשוואה הסקולרית המתקבלת מתהליך האופטימיזציה של  $\varepsilon$  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 $H_2$ בשיטת ה-VB**

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

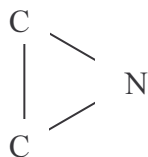
ע"י:  $\varepsilon_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 \pm S_{ab}^2}$ , וכי פונקציות הגל המתאימות הן:

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

ב. אילו פונקציות ספין דו-אלקטרוניות ניתן להצמיד ל- $\phi_1$  ואילו ל- $\phi_2$ ? נמקו.

### 3. **קירוב Hückel – מתוך מבחן מועד א' תשס"ג**

נשתמש בקירוב היקל כדי לתאר את קשרי ה- $\pi$  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

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

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

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

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

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

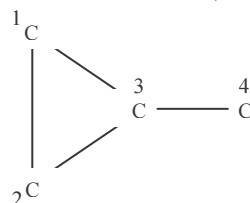
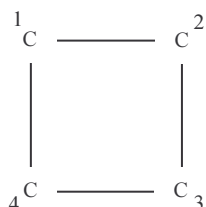
(ג) רשמו את האנרגיה הכללית של אלקטרוני ה-II במולקולה (7 נק').

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 האלקטרונים במצבים השונים.
- ד. מהו מטען אלקטרוני ה- $\pi$  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 101. 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:  $\alpha - 1.48\beta$ ,  $\alpha - \beta$ ,  $\alpha + 2.17\beta$ ,  $\alpha + 0.31\beta$ . 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?