מבוא לקשר כימי – מבחן מועד א׳ תש״ע

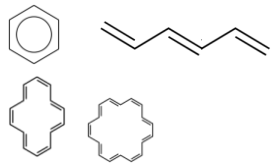
מרצה: פרופ׳ רועי בר משך הבחינה: שלוש שעות.

ענו על שתי שאלות משלוש השאלות הבאות (כל שאלה 50 נק׳). ניתן להשתמש בשלושה דפי נוסחאות.

שימו לב: שאלון המבחן פרוס על שני עמודים.

---

1. (50 נק') מערכות ציקליות, מצומדות, מישוריות של אלקטרוני π הן הרבה יותר אינרטיות מהמערכות הליניאריות המקבילות אם הן מכילות $4N+2$ אלקטרונים (מערכות "ארומטיות"), והרבה פחות אינרטיות אם הן מכילות $4N$ אלקטרונים (מערכות "אנטי-ארומטיות"). (ראו תרשים, בו מערכת ליניארית ומספר מערכות ארומטיות). השתמשו במודל "חלקיק בטבעת" למערכת ציקלית ומודל "חלקיק בקופסא" למערכת לינארית להסבר התופעה:



א. (10 נק') ציינו את רמות האנרגיה והניוון ואת פונקציות הגל המתאימות של אלקטרון בטבעת (ring) שהיקפה L. כנ"ל עבור קופסא (box) חד מימדית שאורכה L.

ב. (10 נק') הסבירו כיצד, במצב היסוד, ממלאים את רמות האנרגיה ב אלקטרוני π (הניחו M אלקטרונים כאלה) של כל אחת מהמערכות. (מומלץ להשתמש בתרשים רמות האנרגיה בכל מקרה).

ג. (10 נק') קבעו לאיזו מבין שתי המערכות של $M=6$ אלקטרוני π כנ"ל יש <u>אנרגיית עירור</u> נמוכה יותר. נמקו.

ד. (10 נק') קבעו לאיזו מבין שתי המערכות של $M=4$ אלקטרוני π כנ"ל יש <u>אנרגיית עירור</u> נמוכה יותר. נמקו. שימו לב כי גם עירור בעל אנרגיה אפס נחשב.

ה. (10 נק') בדרך-כלל, ככל שאנרגיית העירור של מולקולה גבוהה יותר כך היא אינרטית מבחינה כימית (כלומר איננה נוטה להשתתף בריאקציות כימיות). נתחו באמצעות המודל, את האינרטיות הכימית של מערכת ציקלית לעומת מערכת ליניארית במקרה הארומטי ($4N+2$ אלקטרוני π) והאנטי-ארומטי ($4N$ אלקטרוני π) באשר N מספר טבעי. השתמשו במקרה $N=1$ (סעיפים ג - ד) כהדרכה אולם הכלילו את שיקולכם ל N כלשהו.

פתרון: בטבעת (ring) המצבים העצמיים של האנרגיה ממסופרות לפי התנע הזוויתי של המצב $\psi_m(\phi)=e^{im\phi}$, באשר $m=0,\pm1,\pm2,\ldots$. בקופסא (box) המצבים העצמיים הם גלים עומדים $\chi_n(x)=\sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right)$ באשר $n=1,2,\ldots$. רמות האנרגיה של שתי המערכות הן:

$$E_m^{ring}=\frac{\hbar^2m^2}{2\mu\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2}=4Am^2 \qquad E_n^{box}=\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2=An^2$$

באשר $A=\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$. רמות האנרגיה, ביחידות של A הן :

Ring: 0,4,4,16,16,36,36 ,…

Box: 1,4,9,16,25,…

כאשר יש 6 אלקטרונים הם מאכלסים במצב היסוד את שלושת רמות האנרגיה הנמוכות ביותר (שני אלקטרונים בכל רמה).

בטבעת, בעירור עובר אלקטרון מאנרגיה E_1 ל-E_2, לכן אנרגיית העירור היא:

$$\left(E_2^{ring}-E_1^{ring}\right)/A=16-4=12$$

בקופסא העירור הנמוך ביותר הוא, במקרה זה, מ-E_3 ל- E_4, אנרגיית העירור היא

$$(E_4^{box}-E_3^{box})/A=16-9=7$$

רואים שבמערכת הציקלית העירור הוא משמעותית גבוה יותר. עבור 4 אלקטרונים בטבעת מצב היסוד $m=0$ מאוכלס בשני אלקטרונים והמצבים $m=1$ ו- $m=-1$ מאוכלסים כל אחד באלקטרון. אנרגיית העירור היא אפס כי אפשר פשוט לעבור למצב בו יש שני אלקטרונים ברמה $m=1$ או ברמה $m=-1$ ללא שינוי באנרגיה. לעומת זאת עבור חלקיק בקופסא עם 4 אלקטרונים המצבים המאוכלסים הם $n=1,2$ ואנרגיית העירור עיא $(E_3^{box}-E_2^{box})/A=9-4=5$.

אם נפרש אנרגיית עירור כקשורה ליציבות כימית, ראינו שמערכת ציקלית בת $4 \times 1 + 2 = 6$ אלקטרונים יציבה יותר ממערכת דומה ליניארית, בעוד שהדבר הפוך כאשר מדובר ב 4×1 אלקטרונים. זה המקרה $N = 1$. מה קורה לגבי $N > 1$?

בטבעת: כאשר מדובר ב- *4N+2* אלקטרונים שני אלקטרונים הולכים למצב היסוד ואח"כ כל 4 אלקטרונים לרמה מעוררת כך שהרמה המאוכלסת האחרונה היא N והיא מלאה (יש בה 4 אלקטרונים). אנרגיית העירור בטבעת היא אם כך:

$$\left(E_{N+1}^{ring} - E_{N}^{ring}\right)/A = 4(2N+1)$$

בקופסא: כאשר מדובר ב- *4N+2* הרמה המעוררת האחרונה היא $2N+1$ ולכן רמת העירור היא:

$$(E_{2N+2}^{box} - E_{2N+1}^{box})/A = 4N+3$$

רואים שבכל מקרה של $4N+2$ אלקטרונים העירור במולקולה הציקלית (כלומר בטבעת) גדול משמעותית מזה שבמולקולה ליניארית (כלומר – קופסא).

כאשר מספר האלקטרונים הוא $4N$, בטבעת, זוג אלקטרונים אחד נכנס לרמת היסוד ו- $4N-4$ אלקטרונים נכנסים לרמות עד אנרגיה E_{N-1}^{ring} נותרו שני אלקטרונים שנכנסים לרמה E_N המסוגלת להכיל 4 אלקטרונים. לכן אנרגיית העירור היא אפס במקרה זה. במולקולה ליניארית ימלאו $4N$ אלקטרונים את $2N$ הרמות הראשונות ואנרגיית העירור היא חיובית:

$$(E_{2N+1}^{box} - E_{2N}^{box})/A = 4N+1$$

2. (50 נק') במולקולה דו אטומית XH המסה של אטום X היא גדולה מאד ביחס למסה של מימן (אותה נסמן m_H) נניח שבסביבות המינימום של עקום פוטנציאל בורן-אופנהיימר העקום הוא מהצורה $V(x) = \frac{1}{4}kx^4$.

א. (10 נק') רשמו ביטוי לאופרטור האנרגיה קינטית $\hat{T}$, האנרגיה הפוטנציאלית $\hat{V}$ וההמילטוניאן $\hat{H}$ של הויברציה. מהי המשמעות הפיזיקאלית של המשתנה x? מהי משמעות אנרגיית מצב היסוד במקרה זה?

ב. (10 נק') נתונה לנו פונקציית גל $\psi(x)$ <u>מנורמלת</u> כלשהי, המתארת מצב קוונטי בו ערכי התצפית של האנרגיה הקינטית והאנרגיה הפוטנציאלית הם: $T = \langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle$ ו- $V = \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle$.

נגדיר משפחה של פונקציות בעזרת פרמטר $\lambda > 0$ כך: $\psi_\lambda(x) = \sqrt{\lambda}\psi(\lambda x)$. הראו שמתקבלים השוויונים הבאים:

i. $\langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = 1$

ii. $\langle\psi_\lambda|\hat{T}|\psi_\lambda\rangle = \lambda^2 T$

iii. $\langle\psi_\lambda|\hat{V}|\psi_\lambda\rangle = \lambda^{-4} V$

ג. (10 נק') מהו בן המשפחה (מהו λ_*) שנותן ערך תצפית של האנרגיה הקרוב ביותר לאנרגיית מצב היסוד של ההמילטוניאן? הוכח כי ערך התצפית הזה הינו $E_* = \alpha(T^2V)^n$ וקבע את ערכם המספרי של α ו- n..

ד. (10 נק') כיצד ישתנה הערך E_* אם נשתמש באותה פרוצדורה (עם אותה פונקציה ψ) במולקולה XD?

ה. (10 נק') הניחו כעת ש- ψ הוא בעצמו מצב היסוד המדוייק של ההמילטוניאן. במקרה זה,

i. הסבירו מדוע $\lambda_* = 1$

ii. קבעו פי כמה גדולה האנרגיה הקינטית מהפוטנציאלית

iii. קבעו פי כמה גדולה אנרגיית מצב היסוד מהאנרגיה הקינטית.

פתרון: קיים

$$\langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = \lambda\int\psi(\lambda x)^2dx = \int\psi(\lambda x)^2 d\lambda x = \int\psi(y)^2dy = 1$$

$$\langle\psi_\lambda|\hat{T}|\psi_\lambda\rangle = \lambda\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\int\psi(\lambda x)\frac{d^2}{dx^2}\psi(\lambda x)dx = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\int\psi(\lambda x)\lambda^2\frac{d^2}{d(\lambda x)^2}\psi(\lambda x)d\lambda x$$

$$= \lambda^2\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\int\psi(y)\frac{d^2}{dy^2}\psi(y)dy = \lambda^2\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = \lambda^2 T$$

$$\langle\psi_\lambda|\hat{V}|\psi_\lambda\rangle = \lambda\frac{k}{4}\int \psi(\lambda x)\frac{(\lambda x)^4}{\lambda^4}\psi(\lambda x)d\lambda x = \frac{1}{\lambda^4}\frac{k}{4}\int \psi(y)y^4\psi(y)dy = \frac{1}{\lambda^4}\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle = \frac{1}{\lambda^4}V$$

ערך התצפית תמיד גדול מאנרגיית מצב היסוד לכן הערך הקרוב ביותר הינו הערך המינימלי. נמזער את ערך התצפית של האנרגיה:

$$E(\lambda) = \langle\psi_\lambda|\hat{H}|\psi_\lambda\rangle = \langle\psi_\lambda|\hat{T}|\psi_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|\hat{V}|\psi_\lambda\rangle = \lambda^2 T + \frac{1}{\lambda^4}V$$

הערך של λ המביא את $E(\lambda)$ למינימום יסומן ב- λ_* וכן, נסמן $E_* = E(\lambda_*)$. תנאי הכרחי למינימום הוא: $E'(\lambda_*) = 0$. נקבל:

$$2\lambda_* T - 4\frac{1}{\lambda_*^5}V = 0 \to \lambda_* = \left(\frac{2V}{T}\right)^{1/6} \to E_* = \left(\frac{2V}{T}\right)^{1/3} T + \left(\frac{T}{2V}\right)^{2/3} V = \left(2^{1/3} + 2^{-1/3}\right)(T^2 V)^{1/3}$$

רואים שהאנרגיה פרופורציונית ל- $T^{2/3}$. במקרה שהמימן הוך לדויטריום, המסה המצומצמת גדלה פי 2 ולכן T קטן פי 2. מכאן ברור כי E_* יקטן פי $2^{\frac{2}{3}}$.

אם ψ הוא מצב היסוד המדוייק, לא צריך לעשות כיול כי ערך התצפית הוא כבר מינימלי ולכן פקטור הכיול חייב להיות $\lambda_* = 1$.

מכיוון שידוע כי $\lambda_*^6 = \frac{2V}{T}$, הרי ש- $T = 2V$, וכן $E = T + V = \frac{3}{2}T$.

הערה, למתקדמים (לא קשור למבחן): איך תלויה אנרגיית מצב היסוד המדוייקת במסה? לא בטוח שהמסקנה מהסעיף הקודם תקפה אם ψ הוא מצב היסוד המדוייק, כי כאשר משנים את המסה פונקציית הגל ψ עצמה משתנה. לכן צריך להיות זהיר יותר. אפשר להשתמש במשפט הלמן פיינמן לפיו-

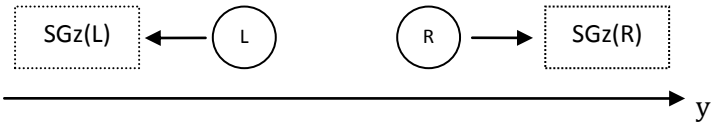
$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{1}{\mu}T = -\frac{2}{3}\frac{1}{\mu}E \to \ln\frac{E}{E_0} = -\frac{2}{3}\ln\frac{\mu}{\mu_0} \to \frac{E}{E_0} = \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{-2/3}$$

כך שאם המסה μ גדלה פי 2 האנרגיה קטנה פי $2^{\frac{2}{3}}$, כמו שקיבלנו במקרה בו ψ איננו מצב היסוד המדוייק. רואים שאם משתמשים במשפט הוריאציה, הרי שלמרות שפונקציית הגל איננה מדוייקת התלות של האנרגיה במסה כן מתוארת בצורה מדוייקת!

3. (50 נק') מקור קר של אטומי דויטריום פולט זוג אטומים במצב המתרחקים זה מזה לאורך ציר y – האחד נע ימינה (R) והשני נע שמאלה (L). פונקצית הגל של הספין של האלקטרונים היא: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_z\beta_z - \beta_z\alpha_z)$ (בביטוי $\alpha_z\beta_z$ נסכים שהאות השמאלית מציינת את הספין של האלקטרון על האטום השמאלי והימנית את הספין של האלקטרון של האטום הימני).

א. (10 נק) בהנחה שהאטומים מרוחקים, מהי פונציית הגל המרחבית של שני האלקטרונים?

ב. (10 נק') אם נשים בצד ימין מתקן שטרן גרלך $SG_z(R)$, מה הסיכוי שהאטום העובר בו יסטה כלפי מעלה (מצב הספין הימני α_z)? אם במקום למדוד את הספין של האטום הימני נמדוד את הספין של השמאלי על-ידי הצבת מתקן שטרן גרלך $SG_z(L)$ בצד שמאל, מה הסיכוי שהאטום העובר בו יסטה כלפי מטה (מצב הספין השמאלי β_z)?



ג. (10 נק') בניסוי מודדים את הספין של שני האטומים, קודם בצד ימין ואח"כ בצד שמאל. אם בניסוי ספציפי האטום שנע ימינה דרך $SG_z(R)$ שסוטה כלפי מעלה (מצב הספין הימני α_z) מה הסיכוי שתוצאת המדידה בצד שמאל תהיה β_z? הסבירו את התוצאה באמצעות אכסיומה מתאימה של המכניקה הקוונטית.

ד. (10 נק') חוזרים על הניסוי כבסעיף הקודם, אלא שהפעם מודדים את היטל הספין של האטום השמאלי לאורך ציר x, כלומר באמצעות התקן $SG_x(L)$. מה הסיכוי שתוצאת המדידה הזו של היטל הספין של האטום השמאלי תהיה α_x?

ה. (10 נק') חוזרים על הניסוי כבסעיף ד (בו מקבלים במדידה השניה שהיטל הספין של האטום השמאלי הוא α_x) וממשיכים את הניסוי על-ידי מדידת רכיב הספין לאורך ציר x של האטום <u>הימני</u> (באמצעות SG_x). מה הסיכוי שתוצאת המדידה הזו של היטל הספין של האטום הימני תהיה β_x?

פתרון: הסיכוי שהאטום הימני (שמאלי) יראה ספין מעלה או מטה הוא ½. אם אמנם נמדד ספין α_z עבור האטום הימני, פונקציית הגל קורסת למצב $\psi = \beta_z\alpha_z$. כעת, אם מודדים את הספין של האטום השמאלי מקבלים בודאות β_z.

מהדיון בכיתה אפשר להסיק כי: $\alpha_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_x + \beta_x)$ ו- $\beta_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_x - \beta_x)$. לכן:

$$\psi = \beta_z\alpha_z = \frac{1}{2}(\alpha_x - \beta_x)(\alpha_x + \beta_x) = \frac{1}{2}(\alpha_x\alpha_x - \beta_x\alpha_x + \alpha_x\beta_x - \beta_x\beta_x)$$

נתון בשאלה שממצב זה מדדו את הספין לאורך x של האטום השמאלי וקיבלו α_x. מיד לאחר מדידה זו קורסת פונקציית הגל למצב:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_x\alpha_x + \alpha_x\beta_x)$$

מפונקציית גל זו רואים שהסיכוי למדידת היטל ספין β_x של האטום הימני הוא ½.

ב ה צ ל ח ה !