

מבוא לקשר כימי – מבחן מועד א' תשע"ב

מרצה: פרופ' רועי בר

משך הבחינה: שלוש שעות.
ענו על שאלה 1 ועל אחת משתי השאלות 2 או 3 (כל שאלה 50 נק'). תוכלו להשתמש בדפי הנוסחאות המחולקים לכם.
שימו לב: שאלון המבחן פרוס על שני עמודים.

1. (חובה, 50 נק') נכון או לא נכון. נמק (אין קשר בין הסעיפים):

א. (10 נק') בגוף שחור היחס בין עוצמת הקרינה הנפלטת באורך גל 500nm לעוצמתה הקרינה הנפלטת באורך גל 1000nm

תלוי רק בטמפרטורה; יחס זה איננו מושפע מהחומר ממנו הוא עשוי, מהגודל שלו ואף לא מהצורה שלו.

ב. (10 נק') לפי מודל LCAO הקשר הכימי במצב המעורר של מולקולת Be_2 יציב יותר מאשר במצב היסוד.

ג. (10 נק') ערך התצפית של האנרגיה של אלקטרון באטום המימן המצוי במצב:

$$\psi = \psi_{3,2,-1} + i\psi_{2,1,-1} - 2\psi_{4,3,0} + \psi_{4,2,0}.$$

שווה ל $-0.13E_h$.

ד. (10 נק') באטום יציב ובו N אלקטרונים, יש לאלקטרונים שלושה רכיבי אנרגיה: אנרגיה קינטית T , אנרגיה פוטנציאלית

של המשיכה לגרעין V_{att} ואנרגיה פוטנציאלית של הדחיה הקולונית בין האלקטרונים V_{rep} . קיים אי השוויון הבא בין ערכי

$$\text{התצפית במצב היסוד של האטום: } \langle T \rangle < -\frac{1}{2} \langle V_{att} \rangle.$$

ה. (10 נק') עיקרון אי הודאות של הייזנברג $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ אינו חל על מצבים שאינם מצבים סטאציונרים.

פתרון: א'. נכון, בגוף שחור אידיאלי התפלגות עוצמות הקרינה כפונ' של התדר או אורך הגל תלויה רק בטמפ'.

ב'. נכון. הרמות העצמיות הן $\sigma(2s)$, $\sigma^*(2s)$ ו- $\pi(2p)$ וכו'. יש 4 אלקטרוני ערכיות ולכן במצב היסוד האיכלוס הוא שני

אלקטרונים באורביטלה הקושרת σ , ושני אלקטרונים באורביטלה האנטי קושרת σ^* . כך סדר הקשר אפס. בעירור עובר

אלקטרון מהאורביטלה σ^* לאורביטלה הפנויה הנמוכה ביותר π שהיא קושרת. לכן סדר הקשר עולה לאחד והקשר מתחזק.

ג'. לא נכון. כל המצבים הם עם $n \geq 2$ ולכן ערך התצפית הוא $E = E_2 = -0.125E_h$. לכן לא יכול להיות שהאנרגיה היא

$$-0.13E_h.$$

ד'. נכון. לפי המשפט הויריאלי $\langle V_{rep} \rangle - \langle V_{att} \rangle = -\langle V \rangle = 2\langle T \rangle$. מכיוון שאנרגיית הדחיה $\langle V_{rep} \rangle$ היא חיובית קיים:

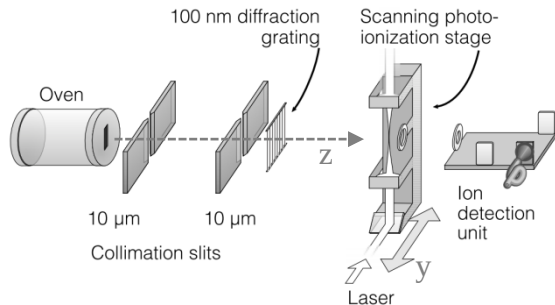
$$2\langle T \rangle = -\langle V_{att} \rangle - \langle V_{rep} \rangle < -\langle V_{att} \rangle$$

ה'. לא נכון. עיקרון הייזנברג תקף מתוקף המהות של האופרטורים המייצגים את המקום והתנע, כלומר מתוקף היותם של

האופרטורים לא-קומוטטיבים. בעוד שלכל פונקציית גל יש אי-וודאויות (במקום Δx ובתנע Δp) האופייניות לה, אי השוויון

$$\Delta x \Delta p > \hbar/2$$

2. (בחירה-חובה, 50 נק') בשנת 1999 פרסמה הקבוצה של Anton Zellinger מאמר בירחון Nature ובו תואר ניסוי שהדגים כי



תופעת הדואליות גל-חלקיק קיימת לא רק באלקטרונים

אלא גם בחלקיקים כבדים כמו במולקולות פולרן (C_{60}).

משמאל מוצג איור סכמטי של מערך הניסוי. בעזרת זוג

קוליטורים יוצרים אלומה מולקולרית של פולרן, בה

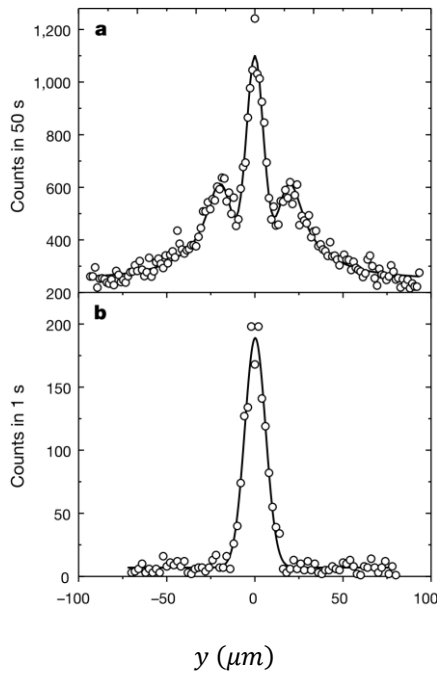
המולקולות נעות בכיוון z לאחר שהשתחררו מפתח צר של

תנור חם ($T = 1000^\circ K$). האלומה עוברת דרך סדקים

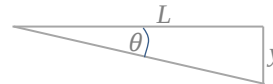
במרווח $d = 100nm$ ומשם, במרחק $L = 1.25m$

הציבו החוקרים מכשיר המודד את עוצמת האלומה כפונקציה של הסטייה לאורך ציר y. (מדידת עצמת האלומה נעשית בעזרת

לייזר מיינן וספירה של מספר היונים שנוצרו).



- א. (10 נק') החוקרים השוו בין שתי המדידות, האחת עם הסדקים והשניה בלעדיהם (ראו שני הגרפים משמאל). איזה מהמקרים a או b מתייחסים למדידה עם הסדקים? התייחסו להבדל בין שתי תוצאות המדידה והסבירו מהו הבסיס לטענת החוקרים לגבי ההוכחה של דואליות גל-חלקיק.
- ב. (10 נק') בהנחה שכל דרגת חופש בגז בטמפר' T מקבלת אנרגיה של $\frac{1}{2} k_B T$, מהי האנרגיה הקינטית של מולקולת פולרן באלומה המכוונת? מהו אורך גל דה-ברוי? מומלץ לעבוד ביחידות אטומיות, בהן $k_B = 3.2 \times 10^{-6} \frac{E_h}{K}$, $\hbar = 1.89 a_0$ ומסה של פרוטון או נויטרון היא $1836 m_e$. כמוכן, נזכיר לכם כי $1 nm = 10 \text{ Å}$, $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-9} m$ וכן, המעבר ליחידות זמן אטומיות $\hbar = 1$ ולבסוף $10^{-17} sec$.
- ג. (10 נק') חשבו באמצעות נוסחת ההתאבכות את המיקום הצפוי למכסימום הראשון y_1 . השתמשו באיור הבא:



- וכן, בגלל ש $y \ll L$ תוכלו להניח כי $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$. השוו לתוצאות המדידה (כפי שנדון בשאלה הבאה, לא בהכרח יש התאמה גבוהה).
- ד. (10 נק') במדידה נפרדת מדדו החוקרים את התפלגות המהירות של מולקולות הפולרן ביציאתן מהתנור ומצאו שהמהירות המסתברת היא 220 מ' לשניה. זו מהירות גבוהה יותר מפי 2 מהמהירות התרמית, ונובעת מתופעה המכונה "התפשטות סופר-סוניית". מהו y_1 בהנחה שזו מהירות הפולרן ולא המהירות התרמית שהנחנו לעיל? השוו שוב לתוצאות המדידה.
- ה. (10 נק') החוקרים טענו שהניסוי שלהם מדגים שאורך גל דה ברוי יכול להיות קטן בהרבה ממימדי הגוף המתאבק. כיצד תוצאות החישוב שלכם תומכות בטענות החוקרים? מדוע העמידו החוקרים את גלאי האלומה כל כך רחוק ($L > 1m$) מהחריצים היוצרים את תבנית ההתאבכות?
- פתרון:

ב b מופיעה עוצמת האלומה שלא עברה דרך הסדקים: רואים רק שיא אחד ב $y = 0$. ב a רואים שיאים נוספים ב $\pm 25 \mu m$. שיאים אלה הם מכסימות של התאבכות והאלומה עברה ככל הנראה דרך הסדקים.

ב $T = 1000^\circ K$ האנרגיה הקינטית של מולקולת C_{60} בכיוון z היא: $\frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2} k_B T = 0.0016 E_h$. המסה של מולקולת C_{60} היא: $\mu = 12 \times 60 \times 1836 \approx 1.3 \times 10^6 m_e$. ולכן התנע הוא: $p = \sqrt{2\mu T} = 65 \frac{m_e a_0}{\tau_0}$. ואורך גל דה ברוי: $\lambda = \frac{h}{p} = 0.1 a_0$. מרווח החריצים הוא $d = 100 nm = 1890 a_0$. נוסחת ההתאבכות היא: $d \sin \theta_1 = \lambda$ ומכיוון ש $\sin \theta \approx \theta$ נקבל שמיקום המכסימום המשני הוא: $y = \frac{L\lambda}{d} = 1.25 \times \frac{0.1}{1890} = 66 \mu m$. השוואה עם תוצאות המדידה, לפיהן מופיע מכסימום משני ב $y = 22 \mu m$ מראה אי התאמה.

בניסוי מדדו ישירות את התפלגות המהירות של המולקולות ביציאה מהתנור וקבלו $220 m/s = 10^{-4} \frac{a_0}{atu}$. התנע הוא אם כן $p = 10^{-4} \times 1.3 \times 10^6 m_e = 130 \hbar a_0^{-1}$. כלומר פי 2 מהתנע תרמי. כתוצאה מכך המכסימום יתקבל ב y שהוא מחצית מהערך המבוסס על המהירות התרמית, כלומר $y = 33 \mu m$. זה כבר קרוב יותר לתוצאה בניסוי של $22 \mu m$. המדענים מתארים אפקטים נוספים שעשויים להסביר את הסטייה בין התיאוריה לבין תוצאת הניסוי.

3. (בחירה-חובה, 50 נק') ננו-צינורות (nano-tubes) הם מולקולות בעלות תכונות מתכתיות. צורתן כגליל שאורכו גדול L ובסיסו בעל קוטר קטן. תכונות הבליעה האופטית של ננו-צינורות תלויות באורך L . השאלות הבאות מתייחסות למודל "חלקיק בקופסא" עבור ננו-צינור:
- א. (6 נק') רשמו את פונקציות הגל $\psi_n(x)$ ורמות האנרגיה E_n של אלקטרון בעל מסה μ המצוי בקופסא חד-ממדית באורך L ($n = 1, 2, 3, \dots$). הסבירו בקצרה.
- ב. (12 נק') כעת, הניחו כי בקופסא באורך L מצויים שני אלקטרונים שאינם מגיבים זה עם זה. (1) מהי אנרגיית מצב היסוד של המערכת הזו? (2) רשום את פונקציית הגל של שני האלקטרונים (כולל הספין). (3) הסבר מדוע המצב הוא מצב ספין-סינגלט (ניתן להשתמש לצורך כך בעיקרון פאולי).
- ג. (12 נק') בהמשך לסעיף הקודם: (1) מהי אנרגיית המצב המעורר בעל ספין אפס (כלומר סינגלט) הנמוכה ביותר? (2) מהי אנרגיית העירור? (אנרגיית עירור היא ההפרש בין אנרגיית המצב המעורר ואנרגיית מצב היסוד).
- ד. (12 נק') כעת נניח שיש $2K$ אלקטרונים בקופסא. (1) מהי רמת האנרגיה E_n הגבוהה ביותר המאוכלסת? (2) מהי הרמה הנמוכה ביותר שאינה מאוכלסת? (3) מהי אנרגיית העירור במקרה זה?
- ה. (8 נק') בדרך כלל כל סוג של ננו-צינור מאופיין על-ידי צפיפות האלקטרונים האורכית שבו, היינו מספר האלקטרונים ליחידת אורך λ . רשמו את אנרגיית העירור של הסעיף הקודם במונחי L ו- λ . עבור ננו-צינור מסוג מסוים, בעל λ נתון מהי תלות אנרגיית העירור באורך הצינור?
- פתרון: עם $2K$ אלקטרונים רמת האנרגיה האחרונה המאוכלסת היא K . רמות האנרגיה הן $E_K = A \frac{K^2}{L^2}$ כאשר $A = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu}$. עבור K גדול אנרגיית העירור היא: $\Delta E = E_{K+1} - E_K = \frac{A}{L^2} ((K+1)^2 - K^2) = \frac{A}{L^2} (2K+1) \approx \frac{2A}{L^2} K$. האלקטרונים ליחידת אורך λ היא λ , הרי ש: $\lambda = \frac{2K}{L}$, ואנרגיית העירור, כפונקציה של λ היא: $\Delta E = \frac{A\lambda}{L}$. רואים שכאשר λ קבוע, אנרגיית היינון יורדת ככל ש- L גדל.

ב ה צ ל ח ה !