

מבוא לקשר כימי – מבחן מועד ב' תשע"ג

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.

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

- א. (7 נק') באטום המימן המצוי בשדה מגנטי חלש: התיקון ההפרעתי לאנרגיה העצמית של האלקטרון תלוי במספר הקוונטי של היטל התנע הזוויתי m אך לא במס' הקוונטי של התנע הזוויתי הכולל ℓ .
- ב. (7 נק') במערכת עם המילטוניאן $\hat{H}$, נתון מצב $\psi(x) = a_1\phi_1(x) + a_2\phi_2(x)$ באשר $\phi_i(x)$ ($i = 1, 2$) מצבים עצמיים מנוונים של ההמילטוניאן: $\hat{H}\phi_i(x) = E\phi_i(x)$. הטענה: $\psi(x)$ איננו מצב סטאציונרי.
- ג. (7 נק') ככל שמומנט האנרגיה של מולקולה דו-אטומית (כמו HCl) גדל, כך גדל המרווח בין קווי הבליעה הרוטאציוניים בספקטרום הרוטאציה-ויברציה שלה.
- ד. (7 נק') אמנם, עיקרון אי הודאות עומד מאחורי יציבות אטום המימן, ובעצם יציבות החומר ביקום. אבל אילו היה חוק המשיכה החשמלית שונה, למשל $-\frac{1}{r^4}$ במקום $-\frac{1}{r^2}$ של חוק קולון, אפילו עיקרון אי הודאות לא היה יכול להושיע.
- ה. (7 נק') על מערכת במצב $\psi(x)$ מבצעים מדידה של גודל A . מיד לאחר המדידה, מצב המערכת הינו $\hat{A}\psi(x)$ באשר $\hat{A}$ האופרטור ההרמיטי המתאים לגודל הנמדד A .
- ו. (7 נק') פונקציה עצמית מנורמלת עם ערך עצמי a של אופרטור הרמיטי $\hat{A}$ המתאים לגודל הנמדד A . $\psi_b(x)$ פונקציה עצמית מנורמלת של אופרטור הרמיטי $\hat{B}$. מודדים את A במצב $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{5}}(\psi_a(x) + 2\psi_b(x))$. הסיכוי לקבלת תוצאת מדידה a הוא $\frac{1}{5}$.
- ז. (7 נק') במודל ה-LCAO שלמדנו בכיתה, שתי אורביטלות ψ_A ו- ψ_B , אחת מכל אטום, מגיבות ליצירת קשר כימי חזק אם $1 \gg \left| \frac{H_{AB}}{H_{AA} - H_{BB}} \right|$ באשר $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$, $i, j = A, B$ ההמילטוניאן ו- $i, j = A, B$.

פתרון:

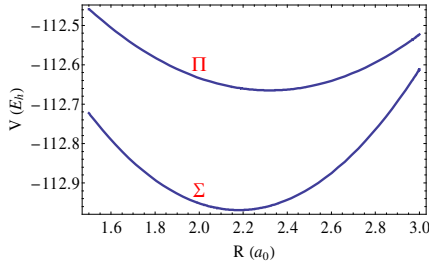
- א. נכון (ראה שאלה 3 להסבר).
- ב. לא נכון. ψ הינו מצב עצמי של ההמילטוניאן עם אותה אנרגיה ולכן סטאציונרי.
- ג. לא נכון, זה הפוך, האנרגיות של המצבים הרוטציוניים פרופ' ל- $\frac{1}{I}$ באשר I מומנט האנרגיה.
- ד. נכון. הסיבה שהאלקטרון לא קורס לגרעין היא שהפוטנציאל הולך כמו $-\frac{1}{\Delta x}$ (כאשר Δx אי הודאות במקום) בעוד שהאנרגיה הקינטית כמו $1/\Delta x^2$ לכן Δx קטן מעלה את האנרגיה.
- אבל אילו היה הפוטנציאל אלקטרון-גרעין הולך כמו $-\frac{1}{\Delta x^3}$ הרי שהיה "משתלם" אנרגית לאלקטקון להצמד לגרעין.
- ה. לא נכון לאחר המדידה פונ' הגל קורסת לפונ' העצמית המתאימה לתוצאת המדידה.
- ו. לא נכון. הסיכוי הוא:

$$p = \frac{|\psi_a|\psi|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\frac{1}{5} + \frac{4}{5}|\langle \psi_a | \psi_b \rangle|^2}{\frac{1}{5}(1 + 4 + 2\langle \psi_a | \psi_b \rangle)} = \frac{1 + 4|\langle \psi_a | \psi_b \rangle|^2}{5 + 2\langle \psi_a | \psi_b \rangle}$$

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0 \text{ והטענה היתה בהכרח נכונה. אבל } \hat{B} \text{ שונה מ-} \hat{A} \text{ ולכן לא ניתן להניח } \langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0 \text{ והטענה איננה בהכרח נכונה, כלומר איננה אמת.}$$

$$\beta = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle, \text{ כאשר } \left| \frac{\beta}{\Delta} \right| \gg 1 \text{ לפי מה שלמדנו, התנאי לקישור חזק הוא ש}$$

$$2\Delta \text{ הינו ההפרש בין } \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle \text{ ו-} \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle.$$



2. (בחירה-חובה, 50 נק') באיור משמאל מצויירים שני עקומות פוטנציאל בורן-אופנהיימר, Σ ו- Π , עבור מולקולת $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ כפונקציה של המרחק הבין-גרעיני R . בקרוב ההרמוני, נרשום את שני עקומות הפוטנציאל הללו באופן הבא:

$$V_A(R) = V_0^A + \frac{1}{2}k^A(R - R_0^A)^2$$

$$A = \Sigma, \Pi$$

א. (14 נק') איזה משני המצבים האלקטרוניים Σ או Π הינו מצב היסוד האלקטרוני? למי מהם: אנרגיה מינימלית גדולה יותר? אורך קשר מולקולרי גדול יותר? אנרגיית אפס ויברציונית גדולה יותר?

ב. (14 נק') תנו ביטוי לאנרגיה הכוללת E_{gs} ולפונקציית הגל הויברציונית $\psi_{gs}(R)$ כאשר המולקולה במצב gs היינו במצב היסוד שלה (אלקטרוניים וגרעיניים).

ג. (14 נק') תנו ביטוי לאנרגיה הכוללת E_{es} (אלקטרוניים וגרעיניים) ופונקציית הגל הויברציונית $\psi_{es}(R)$ כאשר המולקולה במצב מעורר es המוגדר כך: האלקטרוניים במצב Π בעוד שהגרעיניים במצב היסוד הויברציוני המתאים.

ד. (8 נק') מולקולה המצויה במצב הקוונטי es פולטת פוטון. במעבדה מודדים את אנרגיית הפוטון הזה. תנו ביטוי לסיכוי שתוצאת המדידה עבור האנרגיית הפוטון הנפלט תהיה שווה ל- $E_{es} - E_{gs}$?

הערות והדרכות:

(1) "תנו ביטוי" פירושו בטאו את הגודל המבוקש באמצעות הפרמטרים V_0^A, k^A, R_0^A . כמוכן תוכלו להשתמש ביחידת

המסה האטומית (AMU) שסימנה u .

(2) בעת פליטת פוטון פונקציית הגל הגרעינית איננה משתנה (עיקרון פרנק-קונדון).

(3) אינטגרלים:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\alpha^A(x-x^A)^2} e^{-\frac{1}{2}\alpha^B(x-x^B)^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^A + \alpha^B}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^{AB}(x^A - x^B)^2}$$

כאשר:

$$\alpha^{AB} = \frac{\alpha^A \alpha^B}{\alpha^A + \alpha^B}$$

פתרון:

א. האנרגיה המינימלית של כל עקום היא V_0 מהאיור רואים ברור ש $V_0^\Sigma < V_0^\Pi$. אנרגיית האפס היא $\frac{1}{2}\hbar\omega^A$ כאשר

$$\omega^A = \sqrt{\frac{k^A}{\mu}} \quad \mu = \frac{48}{7}u \quad \text{ו-} \mu \text{ היא המסה המצומצמת של } ^{12}\text{C}^{16}\text{O}.$$

לכן, אנרגיית האפס גדולה כשקבוע הקפיץ k גדל.

רואים באיור כי $k^\Sigma > k^\Pi$ (כי לעקום Σ עקמומיות גדולה יותר מלעקום Π). לכן גם אנרגיית האפס במצב Σ תהיה גדולה יותר מזו של מצב Π .

מהאיור רואים גם שהמרחק הבין-גרעיני R_0^Σ בו מתקבלת נקודת המינימום של המשטח Σ , קטן מ- R_0^Π , הוא המרחק בו מתקבל המינימום על משטח Π , היינו $R_0^\Pi > R_0^\Sigma$, או: אורך הקשר של מצב Π גדול יותר מאשר במצב Σ .

ב. נסמן:

$$E^A = V_0^A + \frac{1}{2}\hbar\omega^A$$

כאן V_0^A היא אנרגיית האלקטרונים בעקום A ו- $\frac{1}{2}\hbar\omega^A$ אנרגיית מצב היסוד הויברציוני בעקום זה. וכן פונ' הגל היא מצב היסוד של אוסצילטור הרמוני מוסט בהתאם למיקום המינימום של הפוטנציאל:

$$\psi^A(R) = N^A e^{-\frac{\mu\omega^A}{2\hbar}(R-R_0^A)^2}$$

כאשר $N^A = \left(\frac{\mu\omega^A}{\hbar\pi}\right)^{1/4}$ מקדם נרמול.

האנרגיה E_{gs} ופונ' הגל $\psi_{gs}(R)$ של מצב היסוד של המולקולה מתקבלת בהצבת $A = \Sigma$.

ג. האנרגיה E_{es} ופונ' הגל $\psi_{es}(R)$ מתקבלת בהצבת $A = \Pi$.

ד. נתון שהמולקולה פלטה פוטון ונתון שהמצב הויברציוני מיד לאחר הפליטה הוא בדיוק כמו המצב לפני הפליטה,

$\psi_{es}(R)$. ברגע שמודדים את אנרגיית הפוטון, אם מגלים שהאנרגיה שלו היא $E_{es} - E_{gs}$ משמע שהמולקולה

עברה מ מצב ψ_{es} עם אנרגיה E_{es} למצב ψ_{gs} עם אנרגיה E_{gs} . במילי אחרות, מיד לאחר מדידת אנרגיית הפוטון

פונקציית הגל הויברציונית של המולקולה חייבת לקרוס ל- $\psi_{gs}(R)$. הסיכוי שזה יקרה הוא:

$$P(es \rightarrow gs) = |\langle \psi_{gs} | \psi_{es} \rangle|^2 = \left| \int N^\Sigma e^{-\frac{\mu\omega^\Sigma}{2\hbar}(R-R_0^\Sigma)^2} N^\Pi e^{-\frac{\mu\omega^\Pi}{2\hbar}(R-R_0^\Pi)^2} dR \right|^2$$

$$= \frac{2\sqrt{\omega^\Sigma\omega^\Pi}}{\omega^\Sigma + \omega^\Pi} e^{-\frac{\mu}{\hbar\omega^\Sigma + \omega^\Pi}(\omega^\Sigma R_0^\Pi - \omega^\Pi R_0^\Sigma)^2}$$

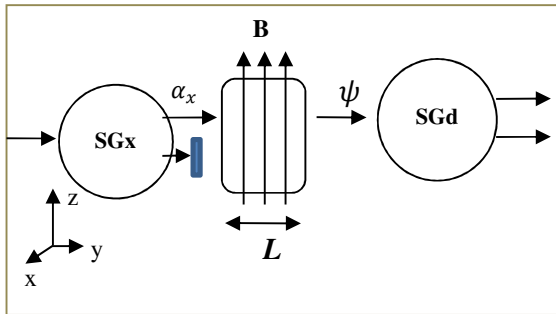
3. למדנו בכיתה שהאנרגיה של מומנט מגנטי M_z בשדה מגנטי B בכיוון ציר z היא $E = M_z B$. כמו- כן, למדנו

שלאלקטרון בעל תנע זוויתי $m\hbar$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) בכיוון z יש מומנט מגנטי $M = \left(\frac{e\hbar}{2\mu}\right)m$.

ספין מתנהג כמו תנע זוויתי $S_z \hbar$ ($S_z = \pm \frac{1}{2}$) וגם הוא בעל מומנט מגנטי הפרופורציוני לספין. הבה נרשום את המומנט

המגנטי של הספין כך: $M_s = g \left(\frac{e\hbar}{2\mu}\right) S_z$. והכנסנו פה מקדם פרופורציה לא ידוע g , (ששמו הוא Lande g-factor).

הבה נמדוד את ערכו של g בעזרת ניסוי ההתאבכות הבא.



ניקח אלומת אטומי כסף במצב ספין $\alpha_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

היוצאת מהתקן SGx ומכוונת לנוע לאורך ציר y במהירות

v (ראה איור). האלומה נכנסת לאזור שאורכו L ובו שדה

מגנטי חלש ואחיד B בכיוון ציר z (השדה חלש מאד וניתן

להזניח את השפעתו על מהירות האטומים). לאחר יציאה

מאזור השדה המגנטי האלומה מועברת דרך התקן SGd

(בהמשך נתייחס לשני המקרים $d = x$ ו- $d = z$).

א. (14 נק') עבור אטום כסף בשדה מגנטי B בכיוון z , מהו הפיצול האנרגטי בין האנרגיה של מצב α_z וזו של מצב

β_z (שימו לב: התנע הזוויתי האורביטלי הכולל של האלקטרונים באטום כסף שווה אפס)? רשמו את פונקציית הגל

ψ של אטום הכסף מיד ביציאה מאזור השדה מגנטי.

ב. (12 נק') כאשר $d = z$, מה הסיכוי שאטום יצא מהתקן SGd באלומה העליונה?

ג. (12 נק') כאשר $d = x$, מה הסיכוי שאטום יצא מ- SGd באלומה העליונה?

ד. (12 נק') הצע שיטה שבעזרתה ניתן להשתמש במדידה זו כדי לקבוע את ערכו של הפרמטר g ?

פתרון: האנרגיה של האטום ללא שדה מגנטי תהווה את 0 של האנרגיה. אז, בעת השהייה באזור עם שדה B

האנרגיה היא

$$E(B) = \frac{e\hbar}{2\mu} g S_z B$$

לכן, האנרגיה של מצב α_z היא: $E_\uparrow(B) = +\frac{e\hbar}{4\mu} gB$ וזו של התחתונה היא $E_\downarrow(B) = -\frac{e\hbar}{4\mu} gB$. והפיצול הוא $\Delta E = \frac{e\hbar}{2\mu} gB$. האטומים שוהים באזור עם השדה המגנטי זמן $t = L/v$. לכן פונקציית הגל של אטום באלומה לפני האיחוד היא:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{igBL}{4\mu v}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + e^{+\frac{igBL}{4\mu v}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{igBL}{4\mu v}} \\ e^{+\frac{igBL}{4\mu v}} \end{pmatrix}$$

כאשר $d = z$ הסיכוי לעבור עם ספין up הוא:

$$p_\uparrow = |\langle \alpha_z | \psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{igBL}{4\mu v}} \right|^2 = \frac{1}{2}$$

כאשר $d = y$ מקבלים

$$p_\uparrow = |\langle \alpha_x | \psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \quad 1) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{igBL}{4\mu v}} \\ e^{+\frac{igBL}{4\mu v}} \end{pmatrix} \right|^2 = \cos^2 \frac{geBL}{4\mu v}$$

רואים, שאם יודעים את הערכים הנשלטים, L, B ו- v ואת הקבועים הרגילים $(\mu, \hbar, e)$ אפשר לקבוע את ערכו של g ממדידת הסיכויים לספין up. כאשר $B = 0$ הסיכוי הוא 1. כאשר מגדילים את השדה הסיכוי יורד, עד שבשדה B_1 הוא נהיה אפס. זה יקרה כאשר:

$$B_1 \frac{geL}{4\mu v} = \frac{\pi}{2}$$

ומכאן:

$$g = \frac{2\pi\mu v}{eLB_1}$$

מניסויים בשל ההסתמכות על תופעת התאבכות ניתן לקבוע את ערכו של הקבוע בדיוק רב. אלפרד לנדה קבע: $g = 2.002391$.

ב ה צ ל ח ה !