

## קורס ספקטרוסקופיה, תשע"ג

פרופ' רון נעמן

### מיפוי תכנים של הרצאה 11

המיפוי נעשה על ידי מירב דינור בהנחיית פרופ' רון בלונדר

תוכן	זמן
גם עם פתרונות למשוואת שרדינגר קשה להסיק מהם מה התכונות של המולקולה. הקירובים לא מאוד מדויקים, אבל הם נותנים הבנה כימית / פיזיקאלית לגבי מה שמתרחש.	0:52-1:55
למולקולות דו אטומיות הומונוקלאריות, יש צפיפות אלקטרונים בין הגרעינים, איך מציגים זאת? לוקחים מצבים אטומים ומניחים שכל מצב מולקולרי הוא קומבינציה של מצבים אטומיים.	2:24-3:27
אטום אחד בעל אורביטל s וגם האטום השני הוא בעל אורביטל s אורביטל s מבטא את צפיפות האלקטרונים אחידה סביב כל האטום.	3:33-4:05
אנחנו מניחים שכאשר האטומים מתקרבים, אלקטרון אחד מרגיש את האלקטרון השני.	4:16-4:50
לאנרגיה בניהם קוראים $1s\beta 1s$ כתוצאה מהאינטראקציה ניתן לכתוב את מערך האורביטל ים המולקולאריים (ציור על הלוח)	4:53-5:44
שאלה- מה משמעות החיסור? אין אינטראקציה? תשובה- שני המצבים הם תוצאה של אינטראקציה. 1. אינטראקציה דוחה - חיסור. 2. אינטראקציה מושכת - חיבור.	5:44-6:18
ישנם שני ענני אלקטרונים, אין דיפול חשמלי כי הכל סימטרי. כאשר מגיע אלקטרון מבחוץ הוא יכול להזיז את ענן האלקטרונים. האפשרויות: דחיה קיטוב של + ליד + או - ליד - משיכה קיטוב של + ליד -	6:27-7:53
כך נוצרו 2 אורביטלים מולקולאריים, משיכה ודחייה. אורביטל הדחיה- לא קושר אורביטל המשיכה- קושר.	8:01-8:09
שלב ראשון- בונים את האורביטל ים. שלב שני- ממלאים את האלקטרונים באורביטל ים. אם יש אורביטל קיים שלא מאוכלס באלקטרונים, הוא לא משפיע.	8:33-8:54
שאלה- האם יש מצב של אלקטרון באורביטל לא קושר?	8:55-9:06
דוגמא- $He_2$ זו מולקולה שאינה קיימת, יש לה 2 אלקטרונים באורביטל קושר ו 2 אלקטרונים באורביטל לא קושר. סדר קשר = 0 לכן המולקולה לא קיימת.	9:06-9:36
יכול להיות מצב של 3 אלקטרונים, $2s$ $1s$ ב $2s$ $1s$ האורביטלים קושר ולא קושר יהיו מלאים, וב $2s$ האורביטל הלא קושר לא יהיה מלא.	9:50-10:18
השיטה הזאת טובה אבל לא לגמרי מדויקת, היא מתבססת על הנחה.	10:37-11:30
האנרגיה של המשיכה היא $\beta$ וגם האנרגיה של הדחיה היא $\beta$ כך שהמרחק האנרגטי בין אוביטל קושר ללא קושר הוא $2\beta$	11:10-11:31
התמונה הזאת טובה מאוד עבור מולקולה דו אטומית הומונוקלארית, ולא תמיד טובה עבור אטומים שונים, כי אז לא כ"כ ברור איך לשים את המצבים אחד מול השני.	11:41-12:21

תוכן	זמן
השיטה הזאת נותנת הבנה טובה כיצד נוצר הקשר הכימי.	
ובנוסף ניתן לראות שכאשר מעוררים אלקטרונים מאורביטל קושר ללא קושר הקשר נחלש. זה מסביר מדוע בד"כ הקשר במולקולות מעוררות חלש מהקשר במולקולות במצב היסוד.	12:21-13:20
אורביטלי p- אורביטל p מנוון 3 פעמים על ציר x y z אורביטל על ציר Pz אורביטל על ציר הקשר, כאשר האורביטל השני מתאים בסימנים (+) אז יש משיכה בין האורביטל ים של שני האטומים. (ציור על הלוח)	14:33-15:45
איזה אורביטל יוצר מחיבור 2 אורביטלי Pz ? ס או $\pi$ ? איזו סימטריה?	15:51-15:59
שיש לו סימטריה צילינדריים לאורך הקשר.	16:02-16:08
אורביטלי P <sub>x</sub> P <sub>y</sub> מאופיינים בכך שאין להם צפיפות אלקטרונים לאורך הקשר, צפיפות האלקטרונים היא מחוץ לקו המחבר. הקו המחבר הוא קו דימוני קו הסימטריה. הקשר בין האורביטל ים נקרא קשר $\pi$ .	16:20-17:21
3 מצבי ה p עוברים ל 2 סוגים של אורביטל ים מולקולאריים $\pi$ ו $\sigma$ P <sub>x</sub> P <sub>y</sub> P <sub>z</sub> צנוונים, בדיוק באותה רמת אנרגיה.	17:54-18:19
דוגמא שלא מקיימת את הסידור הזה- קשרי פחמן. לפחמן יש SP <sup>3</sup> ז"א עירבוב של P ו S ליצירת 4 אורביטלים זהים. באטום פחמן אורביטלי S P מתערבבים בניהם ויוצרים 4 קשרים זהים. אם הקירוב היה עובד, פחמן היה צריך ליצור קשרין מסוגים שונים.	19:36-21:08
ההנחה היתה טובה לאטום בודד, כאשר מקרבים אטומים הקירוב כבר לא תמיד נכון, ובמקרה של הפחמן ש P ו S קרובים הם מתערבבים בניהם.	21:08-21:46
הסיבה שמשתמשים בשיטה, כיון שלא ניתן לפתור את מש וואת שרדינגר עבור מקרים מורכבים ולכן מחפשים שיטה שתתן תמונה בלי לפתור.	22:00-22:32
P ו S מצוירים כצורה אבל למעשה זה התנע הזויתי של האלקטרונים תנע זויתי = 0, P, תנע זויתי = 1	23:43-24:06
חוק- לא יכולים להיות 2 אלקטרונים עם אותם מספרים קוונטים.	24:22-24:34
העשרה- פרמיונים ספין לא שלם, לא ניתן שיהיו 2 חלקים עם אותם ערכים קוונטים	24:34-25:22
לתוך ענן s אפשר להכניס 2 אלקטרונים ספין חיובי וספין שלילי, וזה עונה על הדרישות. לא ניתן להכניס אלקטרון שלישי. האלקטרון השלישי יהיה דומה לאחד מהשניים הקיימים וזה אסור.	25:42-26:05
אם יש יותר אלקטרונים, הם הולכים למצב הבא שיכול להיות עם תנע זויתי 1. (2s זה עדיין תנע זויתי 0). לתנע 1 יש מספר קוונטי נוסף שזה ההיטל שלו על הציר, ז"א יכול להיות 0 -1 +1 ז"א P <sub>x</sub> P <sub>y</sub> P <sub>z</sub> לכל אורביטל נכנסים 2 אלקטרונים בגלל הספין סה"כ 6 אלקטרונים.	26:11-27:08
בין אורביטל ים מאונכים אין אינטראקציה, כיון שלאחד יש צפיפות אלקטרונים בדיוק במקום שלשני אין בכלל צפיפות אלקטרונים.	27:46-27:55
אורביטלי d מתנהגים כמו אורביטלי p מרחבית מסובך לראות את זה אורביטלי d הפוכים ל $\Delta$ (דלתא)	28:12-28:32
ספקטרוסקופיה- איך עוברים האלקטרונים? פוטון לא משנה את	28:47-29:13

תוכן	זמן
הספין של האלקטרון.	
ההפרש בין אורביטל קושר לאנטי קושר $2\beta$ פעמיים האינטראקציה בניהם.	29:52-30:03
אורביטלי $s$ ו $p$ קושרים ואנטי קושרים (ברצף על הלוח) סדר קשר- ממלאים את האורביטל $s$ , $2$ אלקטרונים בכל אורביטל. <u>מספר אלקטרונים באורביטל <math>s</math> אנטי קושרים – מס' אלקטרונים באורביטלים קושרים = סדר קשר</u> $2$ סדר קשר מבטא כמה קשרים קוולנטים נוצרים, דרושים $2$ אלקטרונים ליצירת קשר.	30:08-31:16
$2$ תכונות חשובות שניתן ללמוד- $1$ . מתקבל מס' שמאפיין את התנע הזויתי של האלקטרון. $s$ תנע זויתי $= 0$ $p$ תנע זויתי $= 1$	31:53-32:08
$2$ . $u$ $g$ מתייחסים לסימטריה של פונקציה הגל לגבי שיקוף. מעבר אלקטרון $\langle \psi   g   \psi \rangle$ מה הסימטריה של $\mu$ ?	32:36-33:12
$\mu$ הוא כמו $\chi$ לא סימטרי. $\psi g$ – יש לה סימטריה $g$ – $\mu$ יש לו סימטריה $u$ (אנטי סימטרי) מה הדרישה לגבי הפונקציה הסופית?	33:21-33:42
כל האינטגרל צריך להיות סימטרי. לכן $\psi$ היא אנטי סימטרית $u$ . ז"א שכל המעברים הם $g \leftarrow u$ אין מעבר $g \leftarrow g$	33:48-34:06
יש מערכת במצב היסוד, כדי לשנות אותה צריך לבוא עם הפרעה של $\mu$ . עקרוני ההפרעה לא יכולה להיות כמו מצב היסוד, כך היא לא תוכל לשנות את המערכת.	34:52-35:18
דוגמא מוחשית- גלגל מסתובב, מנסים לסובב אותו יותר מהר, ועושים זאת עם שתי הידיים משני הצדדים באופן מקביל- לא יקרה כלום! רק אם נסובב עם יד אחת נצליח לשנות. $\mu$ הוא אנטי סימטרי, זו תכונה בסיסית בטבע! כדי לשנות משהו חייבים להיות בסימטריה שונה ממנו.	35:18-36:01
במולקולות שאינם הומונוקלואריות, הסימטריה $g$ ו $u$ נופלת.	36:22-36:47
הסימטריה לגבי המישור של הקשר זה מוגדר $+$ או $-$ תלוי בסימטריה של המישור שעובר דרך הקשר. לאורביטלי $p$ שיכולים להיות $+$ או $-$ , מעבר יהיה בין $+$ ל $-$ ובין $-$ ל $+$	37:30-38:25
(ציור של האורביטל $s$ על הלוח). אורביטלי $p$ יש סימטריה לגבי מישור הקשר (בקומבינציה בניהם) ותתקבל פונקציה עם סימטריה $+$ במקרה של $+$ $+$ $+$ - - מתקבל פונקציה עם סימטריה של $-$ .	38:41-39:25
חוקי ברירה- $\Delta L = \pm 1$ $\Delta s = 0$ $\Delta m = 0, \pm 1$ אילו הדרישות.	39:38-40:21
חוק ברירה נוסף- ספין לא משתנה, $0 = \Delta s$ במולקולת חמצן- מצב היסוד הוא סטריפלט מצב מעורר $1$ הוא $\uparrow \downarrow$ סינגלט המעבר בניהם אסור. כאשר מנזלים חמצן הוא נראה כחלחל, כיון שהוא בולע את האדום. בנוזל יש אינטראקציה בין המולקולות ששוברת את הסימטריה ולכן המולקולה בולעת באדום, במעבר שהיה אסור למולקולה בודדת. כיצד ליצור חמצן נוזלי?	40:41-42:17
בנוזל יש בליעה כיון שחוקי הברירה לא כ"כ חלים בגלל	42:33-42:46

תוכן	זמן
האינטראקציות בין המולקולות	
מצבים אלקטרוניים של המולקולה C2 (מופיעים על הלוח) ניתן לקבל מולקולת C2 בתוך להבה	43:12-43:27
כל גרף מתאר מצב אלקטרוני. במרחקים קצרים הפונקציה מתנהגת כמו אוסילטור הרמוני, אבל כאשר מרחיקים את האלקטרוניים הפונקציה משתנה ובסוף מקבלים 2 אטומים בודדים.. ממצב היסוד מתקבלים 9 אטומי c אורביטל קהמצב טריפלט.	43:44-44:27
בתוך העקומות האלקטרוניות יש את הסולם של המצבים הויברציוניים. ניתן לעורר גם מצבים אלקטרוניים וגם מצבים וברציוניים. התנאי הוא שיש חפיפה טובה בין המצבים הויברציוניים. מהגרף ניתן לראות לאיזה מעברים תהיה חפיפה טובה, ולאיזה לא תהיה חפיפה טובה.	44:36-45:20
ניתן יהיה מהפוטנציאלים לראות איזה מעברים מותרים, אליו אסורים, ואיזה מותרים ובכל זאת ההסתברות מאוד נמוכה כי הם מאוד שונים זה מזה ואין חפיפה טובה.	45:20-45:53
סיבות לכך שהמעבר לא מופיע בספקטרום: 1. חוקי ברירה 2. חפיפה של הויברציות	45:53-46:15
המינימום של הפונקציה זה מצב שיווי משקל, ניתן לראות שמצבים מעוררים גבוהים באנרגיה. מצב ש"מ הוא בקשר יותר ארוך, מרחק יותר גדול בין הגרעינים.	46:40-47:24
המעבר האלקטרוני הוא לפי חוקי הברירה, והוא מוכפל באינטגרל הויברציוני שמושפע מהחפיפה, לכן הספקטרום הוא מכפלה של המעבר האלקטרוני בויברציוני	47:24-47:50
כאשר מדברים על מולקולה מדברים על מעבר ויברוני- ויברציוני ואלקטרוני. האנרגיה של המעבר היא סכום האנרגיות של המעברים הויברציוני והאלקטרוני.	48:58-49:20
ניתן לראות לפי הספקטרום- כאשר הפוטנציאלים מאוד דומים- אז המעבר העיקרי הוא ממצב ויברציוני 0 למצב ויברציוני 0 (במצב האלקטרוני המעורר) קצת מ 1 ל 1, וקצת מ 2 ל 2.	50:08-50:23
שאלה- נתונה מולקולה שבה מצב היסוד הוא כמו המצב המעורר. המעבר $V_0$ ל $V'_0$ הוא מעבר שניתן יהיה לראות אותו.	50:23-50:36
(דוגמא משורטטת על הלוח) בהסתכלות על הספקטרום ניתן יהיה לראות עוד 2 קווים קטנים מהם?	50:40-50:51
מעבר 1 ל 1 – מדוע הוא יותר חלש?	50:59-51:15
חזרה על השאלה	51:50-52:03
ההסתברות למעבר תלויה גם במספר המולקולות במצב היסוד. ומספר המולקולות במצב היסוד נקבע ע"פ הטמפרטורה. כשמערכת חמה יש התפלגות בולצמן. האכלוס ב $V=1$ פרופורציוני ל $e^{-EV=1/KT}$	52:10-52:23
ככל שהטמפ' יותר גבוהה, האיכלוס במצב הגבוה גדל. לפי הספקטרום ניתן לדעת באיזה טמפ' המולקולה נמצאת.	52:50-54:27
האיכלוס תלוי: באנרגיה של המצב, ובטמפ'. ככל שהאנרגיה יותר גבוהה האיכלוס יותר קטן.	56:00-56:20
האיכלוס הולך וקטן ככל שעולים באנרגיה של הויברציה.	
האיכלוס הויברציוני תלוי בטמפ', ובנוסף ככל שהויברציה יותר	56:58-57:19

תוכן	זמן
גבוהה האיכלוס יותר קטן. התפלגות האיכלוס- התפלגות בולצמן.	
כאשר הפוטנציאלים שונים מאוד, מתקבלים הרבה קווים בספקטרום שהניתוח שלהם דורש מומחיות.	57:26-57:38
חזרה לנושא הסימטריה- יש סדרה של פעולות סימטריה, על כל מולקולה צריך להפעיל אותן לראות מה רלוונטי לה. הפעולות הרלוונטיות מכתובות את חברת הסימטריה.	59:39-1:00:02
דוגמא- מולקולת מים- $C_2$ ושני שיקופים. 2 פעולות שיקוף בשני מישורים שונים (הדגמה) לכן מולקולות מים שייכת ל $C_{2v}$ איזה מעברים מותרים המים? מצב היסוד הוא תמיד סימטרי $A_1$ $A_1g$ לא ניתן לעבור מ $A_1$ ל $A_2$ (טבלת הסימטריה מוצגת על הלוח) כיון שהסימטריה של $A_2$ לא שייכת ל $x/y/z$	1:00:01-1:02:29
משמעות האותיות- $T$ טרנסלציה, מה קורה על הציר $x/y/z$ למשל ציר $z$ הוא סימטרי לגמרי, לעומתו ציר $x$ הופך בסיבוב להיות $-x$ . $\mu$ הולך כמו $x/y/z$	1:02:34-1:04:01
$A_1$ ל $A_2$ – מעבר אסור, $A_1$ ל $B_1$ – מעבר מותר, $A_1$ ל $B_2$ – מעבר מותר הסיבה אינטגרל המעבר- $\langle \psi_g   \mu   \psi_f \rangle$ – $\psi_g$ – $A_1$ – $\mu$ – $x/y/z$ כדי שיהיה מעבר הדרישה הא שלמומנט הדיפול ולפונקציה הסופית תהיה אותה הסימטריה.	1:04:12-1:05:41
כל חבורה היא שונה- דוגמא על הלוח לטבלה של חבורה שונה. $x, y$ שייכים ל $E_1$ $E$ - מצב מנוון (כמו $\begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix}$ )	1:06:11-1:06:34
דוגמא לחבורה נוספת- חבורת $C_{5v}$ – מולקולה מחומשת שטוחה. והדרך לקבוע את חבורת הסימטריה.	1:07:52-1:08:23
חבורת $D_{6h}$ - בנזן סקירה על פעולות הסימטריה בבנזן, זיהוי החבורה, איזה מעברים מותרים? יוצאים מ $A_1g$ ל $A_2u$ ול $E_{1u}$ מעברים מותרים.	1:12:19-1:14:23
הסבר על הטבלה- כל הקומבינציות שסימטריות ולא סימטריות עבור פעולות הסימטריה הללו נקראת הצגה- זו הסימטריה של פונקצית הגל. מהטבלה ניתן לקבוע האם מעבר לפונקציה בעלת סימטריה מסוימת הוא מותר / אסור.	1:14:50-1:15:41
מעברים לא קרינתיים- מה קורה במולקולות שבולעות אור ולא פולטות אור? מה קורה לאנרגיה?	1:16:15-1:16:42
אפשרות 1- מולקולה בולעת אור ומתפרקת. הסיבה לתהליך הוא שקירוב בורן אופנהיימר שמניח הפרדה מלאה בין הגרעינים לאלקטרונים הוא לא מדויק! ז"א שהאנרגיה יכולה לעבור בין מצבים אלקטרוניים שונים למרות שזה אסור ע"פ הקירוב.	1:16:48-1:17:38
מה שיכול לקרות- מערכת עברה למצב אלקטרוני אחר, ששם בנקודה נמוכה יותר מתרחשת דיסוציאציה, כיון שנשבר קירוב בורן אופנהיימר שבו מצבים אלקטרוניים מנותקים לחלוטין זה מזה, מתקבלים מעברים לא קרינתיים, וזה גורם למולקולות לא לפלוט את האור שהן בלעו. האור שהן בלעו משוחרר ע"י פירוק או ע"י ויברציות.	1:17:55-1:19:37
דוגמא- הסבר מדוע נייר שחור שמאירים אותו, מתחמם. משהו	1:19:37-1:19:48

תוכן	זמן
שבולע ופולט את האור פחות יתחמם.	
חשיבות הבנת מעברים לא קרינתיים כדי להבין את התהליכים המתרחשים.	1:20:07-1:20:43
רוב המולקולות לא בולעות אור. מולקולות שפולטות אור בד"כ מאוד קשיחות עם צמוד גבוה, פחות אפשרויות לויברציה, קירוב בורן אופנהיימר יותר טוב. עבור כוב המולקולות קירוב בורן אופנהיימר טוב, אבל לא מספיק טוב כדי לתאר את ההתנהגות שלהן.	1:20:50-1:21:40
משמעות של מולקולות קשיחות- דוג' פרופאן יש סיבוב די חופשי סביב הקשרים, המולקולה לא קשיחה ולא פולטת אור.	1:22:46-1:23:28
פלורסנציה- תהליך של בליעה ופליטת פוטון. פוספורסנציה- תהליך של בליעה מעבר לא קרינתי למצב אחר שהוא יפלוט אור. וזה קורה בזמן ארוך מאוד. בד"כ מאופיין גם בשינוי ספין מסינגלט לטריפלט.	1:23:33-1:24:16
מעברים לא קרינתיים הוא ביטוי לעובדה שקירוב בורן אופנהיימר לא מספיק טוב, וזה נובע בין היתר ממולקולה מאוד גמישה, וגם מקשרים חלשים שכל אנרגיה יכולה לפרק אותם.	1:27:09-1:27:39