

קורס ספקטרוסקופיה, תשע"ג

פרופ' רון נעמן

מיפוי תכנים של הרצאה 9

המיפוי נעשה על ידי מירב דינור בהנחיית פרופ' רון בלונדר

תוכן	זמן
חזרה- נושא סימטריה למולקולה יש מבנה ויש סימטריה. מדוע הסימטריה חשובה כ"כ?	2:06-3:15
בכימיה בגלל שעוסקים בהרבה חלקיקים, אין אפשרות לפתור את משוואת שרדינגר במדויק. אנחנו מנסים ללמוד על המשוואה בלי לפתור אותה. לנסות ללמוד על תכונות המולקולה מהסימטריה. משוואת שרדינגר $H\psi = E\psi$ אם רוצים לקבל אינפורמציה על המולקולה צריכים להכפיל $\psi H \psi = E\psi \psi$ $\psi H \psi = E\psi \psi$	3:17-5:17
עושים אינטגרל על שני הצדדים (מותר מתמטית) $\langle \psi \psi \rangle = E$ $\langle \psi H \psi \rangle = E \langle \psi \psi \rangle$	5:21-5:53
הפונקציות שפותרות את המשוואה הן פונקציות אורתונורמליות, ז"א אם עושים אינטגרל של הפונקציה כפול עצמה מקבלים 1. לכאורה נשאר לפתור $\langle \psi H \psi \rangle = E \langle \psi \psi \rangle$	6:01-6:41
כדי שהאינטגרל לא יהיה 0 הפונקציה צריכה להיות סימטרית או אנטי סימטרית. הפונקציה העצמית תמיד צריכה להיות סימטרית או אנטי סימטרית להמילטונין. הסימטריה של ההמילטונין היא בעצם הסימטריה של הפונקציה אותה הוא מתאר.	6:41-7:46
פתרון משוואת שרדינגר בלי פתירה. הפתרון של צשוואת שרדינגר חייב להיות סימטרי / אנטי סימטרי	7:46-8:28
אם תנתן הסימטריה של המולקולה כל הפתרונות צריכים להיות סימטריים או אנטי סימטריים. חבורות הסימטריה מכילות פעולות סימטריה. כל פונקציה יכולה להיות סימטרית או אנטי סימטרית לפעולה וכך בונים את טבלת התכונות.	8:28-8:58
כלל- מצב היסוד של מולקולה הוא תמיד סימטרי.	8:58-9:28
לכל מולקולה יש חבורת סימטריה, ויש הצגה אחת שכולה סימטרית. כלומר מצב היסוד זו ההצגה הסימטרית.	9:38-9:59
המושג סימטריה- המולקולה מגדירה את הסימטריה. למצב היסוד יש את הסימטריה של המולקולה.	10:02-10:17
אם מסתכלים על מעבר אלקטרוני, גודל המעבר $\langle \psi_g \psi_e \rangle$ כדי הקרינה האלקטרומגנטית תזיז אלקטרוני צריך להיות מומנט דיפול. מצב היסוד הוא סימטרי.	10:17-10:54
μ מומנט דיפול יש לו סימטריה של $x y z$ תמיד אנטי סימטרי. ולכן מצב מעורר חייב להיות תמיד אנטי סימטרי. אנחנו יכולים לראות איזה מערב יקרה ואיזה לא יקרה רק מתכונות הסימטריה ללא פתרון של משוואת שרדינגר.	10:58-12:18
בלי חישוב לא יהיה ניתן לדעת מה חוזק המעבר אלא רק אם הוא מותר / אסור	12:58-13:04
H ניתן לכתוב אותו, האנרגיה הקינטית של האלקטרוני + פוטנציאל + האנרגיה הקינטית של הגרעינים	14:44-15:01

תוכן	זמן
זהו קירוב בורן אופנהיימר, ניתן לפרק את ההמילטונין להמילטונין אלקטרוני והמילטונין גרעיני. פונקצית הגל מכילה חלק אלקטרוני וחלק גרעיני. פיתרון המשוואה מכיל 2 חלקים, $\psi = \psi_e \psi_g$, קירוב לא מדויק.	15:07-16:18
גרעיני $H=He+H$ ניתן להוכיח שהפתרון הוא $\psi = \psi_e \psi_g$	16:32-17:12
פתרון משוואת שרדינגר הוא מכפלה של הפונקציה האלקטרונית בפונקציה היברצינית. זו ההנחה שהיברציות והאלקטרונים פועלים בסקלת זמנים שונה. האלקטרונים זזים הרבה ותר מהר מהגרעינים. כאשר הגרעינים זזים האלקטרונים מצליחים מיד להתארגן בסידור חדש.	17:19-18:12
דרגות חופש- לכל חלקיק במרחב יש 3 ד"ח ניתן לזהות על פיהן את מיקומו במרחב. למולקולה יש 3 * מספר האטומים דרגות חופש. ישנם כמה דברים שניתן לוותר עליהם 3 ד"ח מתאורת את מרכז הכובד והן לא רלוונטיות ליברציות הן שייכות למיקום המולקולה במרחב 3N-3	18:56-20:05
אם מסתכלים על היברציות, הרוטציות לא חשובות. ז"א סה"כ 3N-6 דרגות חופש ויברציוניות. אלה מספר הדרכים שניתן לשנות מקומות יחסיים של אטומים בתוך המולקולה	20:32-20:57
ז"א לכל מולקולה יש 3N-6 ד"ח ויברציוניות חוץ ממולקולות לינאריות. במולקולה לינארית סיבוב אחד לא קיים ולכן מספר ד"ח היברציוניות הוא 3N-5	20:57-21:50
כל ויברציה חייבת להיות סימטרית או אנט סימטרית יחסית לסימטריה של ההמילטונין.	22:08-22:37
לכל פעולת סימטריה היא יכולה להיות סימטרית או אנטי סימטרית על פי זה מקבלים את ההצגה בטבלת חברת הסימטריה	23:08-23:26
3N-6 אופני תנודה אפשריים, כל אופן תנודה צריכים לשייך להצגה בטבלת תכונות של הסימטריה של המולקולה.	23:48-24:17
חזרה (טובה) כל ויברציה אפשר לשייך להצגה בחבורת הסימטריה של המולקולה	24:24-24:40
מולקולה מים H_2O 3 אטומים, חייבות להיות 3 ויברציות	25:40-25:53
קל לנחש מה דרגות החופש של מים. הדרישה מד"ח שהן יהיו בלתי תלויות אחת בשניה.	26:15-26:31
מולקולה לא קווית- מדוע יש 3N-6 ד"ח? יש 3 ד"ח ששייכות למרכז הכובד ו 3 ד"ח ששייכות לרוטציה. למולקולה קווית יש רק 2 ד"ח של רוטציה ולכן יש לה 3N-5 ד"ח ויברציוניות	26:58-27:27
למצוא את ד"ח לא פשוט במולקולות מורכבות, לכן ניתן לקבל אותן כנתון ולהתאים אותן להצגה בטבלת חברת הסימטריה.	28:37-29:11
אם כל הנתונים ידועים ז"א שניתן לעורר את המולקולה ממצב היסוד	29:11-29:31
ד"ח היברציוניות של מולקולה לינארית הדגמה!	30:39-30:54
בכל מולקולה לינארית יש ויברציה מנונת פעמיים.	31:00-31:59
חשיבות הסימטריה לקבלת תכונות ויברציוניות ואלקטרוניות של המולקולה בלי לפתור את משוואת שרדינגר. מהסתכלות על המולקולה בלבד ניתן לקבל הרבה מאוד אינפורמציה	32:10-33:44
ספקטרום וברציה- כדי לעורר e עושים צימוד למומנט דיפול ויברציה. $\langle \psi \mu \psi \rangle$	34:34-35:54
המולקולה משתנה כל הזמן וגם המומנט דיפול משתנה כל הזמן.	35:54-36:04

תוכן	זמן
כך שיש בעיה איזה מומנט דיפול שמים באינטגרל? לוקחים את המומנט דיפול ומפתחים בטור טיילור.	
טור טיילור יש פונקציה ואנחנו רוצים ללמוד עליה, הפונקציה היא של x ו x יכול להיות בכל מקום במרחב. פתרון- מוצג	36:25-37:12
הנגזרת- איך הפונקציה משתנה. מסתכלים בנקודה מסויימת יודעים מה ערכה, משנים קצת ובודקים איך היא השתנתה וכך הלאה. הטור מתכנס בסוף לפונקציה של x . ככל שרוצים לקבל אינפורמציה על משהו מאוד גדול, בודקים אותו בנקודה מסוימת, עושים שינוי קטן ובודקים כיצד השינוי ישפיע.	37:22-39:12
במולקולה אם רוצים ללמוד עליה, לוקחים כמצב התחלתי את מצב ש"מ של המולקולה. ניתן לדעת אותו למשל מ X-Ray	39:23-39:47
אנחנו בד"כ עובדים בכימיה, מציירים את המולקולות כמו שהן "נראות" במצב ש"מ	39:47-40:04
התיאור הזה טוב למולקולות שבהן הקשר הוא חזק. מולקולות שלא קשורות חזק שינוי קטן ישפיע מאוד על המולקולה יש לנו דרך להסתכל על המומנט דיפול, נפתח אותו בטור.	40:18-40:48
$\mu(x_0)$ מומנט דיפול של מצב ש"מ, הנגזרת היא השינוי במומנט הדיפול בגלל הויברציה.	41:22-42:18
חזרה על פיתוח μ מצב ש"מ אינו מצב היסוד אלא מצב ממוצע.	42:28-42:52
הצבה למשוואת האינטגרל- מה ניתן לראות? μ_0 זהו מספר.	43:14-44:00
$\mu_0 < \chi g \chi e >$ לא סימטרי, χe לא סימטרי	44:00-44:47
נשאר האיבר שמכיל את הנגזרת $< \chi g \chi e >$ זהו דיפול המעבר לויברציה, זוהי הויברציה.	44:47-46:06
האיבר הראשון לא תורם כלום. Xg סימטרי Xe אנטי סימטרי. אם X דיפול המעבר הוא אנטי סימטרי אז יהיה מעבר. אבל בנוסף יש מקדם שמשמעותו שמומנט הדיפול משתנה ע"י הויברציה. המשמעות לגבי מולקולה דו אטומית הומונוקלוארית	46:42-47:17
כשמותחים את הקשר משתמה ה μ במצב כזה ספקטרום הויברציה יתאפס. במולקולות כאלו לא נוכל לראות ויברציה.	47:33-47:51
חלק אחד אומר שכדי שיהיה מעבר ויברציוני חייב להיות שינוי במומנט דיפול תוך כדי הויברציה. לכן מולקולות דו אטומיות הומונוקלואריות לא יהיה להן ספקטרום ויברציה.	49:44-51:13
Xg סימטרי X אנטי סימטרי Xe אנטי סימטרית יהיו מעברים ממצב יסוד שהוא 0 ויברציה למצב מעורר שהוא ויברציה 1	
לא יהיה מעבר מ 0 ל 2 כי 2 היא סימטרית.	51:13-51:59
השינוי בויברציה $= + - 1$ ניתן לטפס במדרגות הויברציה שלב שלב (שינוי של 1) וכך גם לרדת.	
כשיש מערכת ורוצים לעשות בה שינוי, יותר קל לעשות שינוי קטן מגדול. לכן קשה מאוד לקחת מערכת ולעשות בבת אחת שינוי גדול, לכן המעברים הויברציוניים הם בקפיצות של 1 וכך גם המעברים האלקטרוניים.	51:59-52:48
שאלה- מתי החלק של האינטגרל מתאפס? האם כאשר x הוא סימטרי?	53:26-54:11
תשובה- האינטגרל מתאפס כאשר אין שינוי המומנט דיפול בויברציה. יש דרישה שיהיה שינוי במומנט דיפול בגלל הויברציה. במולקולת HCl – כאשר יש ויברציה המומנט דיפול משתנה, לעומת זאת במולקולת Cl2 לא משנה מה נעשה מומנט הדיפול לא	

תוכן	זמן
משתנה.	
חוקי ברירה- כאשר האינטגרלים מתאפסים . בגלל חוקי הברירה לדוג' לא ניתן לעבור מ 0 ל 2 רק מ 0 ל 1 . יש מעברים אסורים המקדם מחק את כל המעברים, אם המקדם מתאפס לא יהיה שום מעבר הכל מתאפס.	54:23-55:16
אשאלה מהקהל- יש עוד אפשרויות לאיפוס האינטגרל? תשובה בשיתוף עם הקהל- ישנם מעברים אסורים כמו 0 ל 2 הסיבה להתאפסות היא שהפונקציה המעוררת היא סימטרית כך שכל האינטגרל הוא אנטי סימטרי ומתאפס כי מומנט הדיפול x הוא תמיד אנטי סימטרי.	55:16-55:52
יש ויברציות שלא ניתן לעורר אתן באינפרא אדום כיון ש x הוא סימטרי ואז המצב שהיה מותר קודם 0 ל 1 סימטרי ל אנטי סימטרי כבר לא טוב כאן, לא כל ויברציה אפשר לעורר באינפרא אדום.	55:52-56:25
טבלת התכונות של מים (על הלוח) לויברציה מסוג A2 שהסימטריה שלה היא Rz (ולא x y) הויברציה הזאת לא תהיה פעילה. הויברציות הפעילות: A1 מסוג x, z, B1 y B2 ויברציה פעילה ב אינפרא אדום היא ויברציה מסוג x y z ניתן לדעת מתוך טבלת התכונות.	57:04-57:56
חזרה- למה סימטריה חשובה? היא מאפשרת לנו ללמוד אלו מעברים אסורים ואלו מותרים. ויברציות- מעבר ויברציוני דורש שינוי במומנט דיפול, הסימטריה חייבת להיות מסוג x y z והמעבר יהיה תמיד בדילוג של 1.	58:39-59:20
מולקולת CO2 היא מולקולה לינארית, יש לה כמה סוגי ויברציות חלקן אפשריות.	1:00:28-1:00:47
למולקולה יש 3N-5 ויברציות ז"א 4 ויברציות. ויברציה א- 2 האטומים זזים במקביל, סימטרית. (ציור על הלוח) ויברציה ב- 2 האטומים זזים במקביל אבל בצורה לא סימטרית אחד זז מעט והשני הרבה.	1:00:56-1:01:40
ויברציה ג, ד כיפוף ויברציה מנוונת פעמיים, כיון שהכיפוף יכול להיות במישור ומחוץ למישור.	1:01:44-1:02:04
איזו ויברציה ניתן לעורר ואיזה לא?	1:02:12-1:02:30
את ויברציה א לא ניתן לעורר באינפרא אדום כיון שהמומנט דיפול שלה לא משתנה. ויברציה ב ניתן לעורר אותה כיון שנוצר מומנט דיפול . התחלנו ללא דיפול והוא נוצר במהלך הויברציה. יש תלות של מומנט הדיפול בויברציה, לכן הויברציה פעילה אופטית ובולעת חזק באינפרא אדום.	1:02:50-1:03:32
כיוף ז"א ממצב שבו אין מומנט דיפול מתקבל מומנט דיפול (ציור על הלוח) יש שינוי של המומנט דיפול לכן הויברציה פעילה. מכיון שהכיפוף מנוון, שתי הויברציות שלו מתנהגות בדיוק אותו הדבר ושתיהן פעילות.	1:03:58-1:04:38
שאלה מהקהל- לכאורה יש אינסוף מצבים לויברציות ואל רק ה 4 המוגדרים. תשובה- כל מצב ביניים יכול להיות מתואר ע"י 2 מצבים בסיסיים.	1:05:11-1:05:20
CO2 מולקולה שבולעת חזק באינפרא אדום ולכן היא חשובה מאוד באפקט החממה. CO2 בולעת באינפרא אדום מתחממת וכתוצאה מזה גורמת לחימום של כדור הארץ.	1:06:33-1:07:07

תוכן	זמן
הדין בנושא אפקט החממה, לא יודעים איפה כל ה CP2 שבכדור הארץ פולט.	1:07:36-1:07:51
יש טענה שהיו תקופות שבהן לא היה קשר ישיר בין התחממות כדור הארץ לעליה בריכוז הפחמן הדו חמצני.	1:07:58-1:08:23
בעיה מהקהל- כיצד מולקולה סימטרית לחלוטין יכולה לבלוע באינפרא אדום? תשובה- כל תנודה של הויברציה הורסת את הסימטריה של הטטראהדר ולכן יוצרת מומנט דיפול ויש בליעה.	1:09:05
מצאן בולע יותר חלש מ CO2	1:09:30-1:09:43
מתאן בולע יותר מ CO2 האטמוספירה של כדור הארץ רוויה ב CO2 קו הבליעה של CO2 הוא רווי ולכן תוספת גורמת לתוספת בבליעה רק בזנב הבליעה. זו הסיבה שמתאן נכנס כגורם חשוב.	1:09:54-1:10:35
חזרה על ההסבר- פד"ח בולע האורך גל מסוים. כמות הפד"ח תגדיר את כמות הבליעה באורך גל הספציפי הזה. בשלב מסוים לא תשאר יותר קרינה באורך גל הזה, הכל נבלע. ואז תוספת של פד"ח כבר לא משנה אין מה לבלוע.	1:10:47-1:11:19
ציור של ספקטרום הבליעה. נשארה קרינה רק בזנב קו הבליעה ושם CO2 יבלע. במקום זה הבליעה של CO2 אקוויולנטית לבליעה של מתאן.	1:11:33-1:12:09
לכל קו בליעה יש גם רוחב. מתאן בולע כמו הזנבות של פד"ח, ולכן הוא הפך להיות חשוב.	1:12:14-1:12:53
מתאן ואמוניה חשובים לבליעה באפקט החממה כיון שהאטמוספירה כבר רוויה ב CO2	1:12:58-1:13:13
הקרינה מהשמש בעקרה מהתחום הנראה. הקרינה נבלעת וחום קרינת IR נפלטת. אם לא היתה אטמוספירה הקרינה היתה בורחת והיה קיפאון. CO2 בולע את הקרינה שנפלטת מכדור הארץ. בגלל שיש הרבה CO2 הוא כבר בלע את כל הקרינה במרכז הפיק, והוא בולע בקצוות. מתאן ואמוניה בולעים יותר חלש מ CO2 אבל מקבילים לבליעה בקצוות שלו ולכן הם גזי חממה חשובים.	1:13:47-1:15:41
מעברים אלקטרוניים $\langle \psi \mu \psi \rangle$ ψ מצב יסוד μ מומנט מעבר ψ מצב מעורר למומנט המעבר יש סימטריה כמו $x y z$ ולכן המעבר יהיה מותר רק אם למצב המוער יש סימטריה של $x y z$ כמו במעברים ויברציוניים.	1:16:38-1:17:31
לגבי טבלאות הסימטריה, אין הבדל בין מצבים אלקטרוניים למצבים ויברציוניים	1:17:46-1:17:54
למצב אלקטרוני יש סימטריה, זה קשור לתנע זוויתי s בדומה יש תנע זוויתי s כמו שבאטומים מעבר יכול לקרות רק כש $\Delta L = d \leftarrow p \leftarrow s \pm 1$	1:18:09-1:18:58
התנע הזוויתי של האלקטרוני- $L=2$ d $L=1$ p $L=0$ s	1:18:09-1:19:04
החוק אומר: במעבר אלקטרוני ΔL יכול להיות ± 1 לדוג' מעבר מ s ל d הוא מעבר אסור.	1:19:08-1:19:51
הסיבה לכך שהמעבר אסור קשורה לסימטריה. הפונקציות של L זוגי הן סימטריות והפונקציות של L איזוגי הן אנטי סימטריות. המעבר מ 0 ל 1 מותר כיון שזה מסימטרי לאנטי סימטרי והמעבר מ 0 ל 2 אסור כיון שזה מעבר מסימטרי לסימטרי.	1:20:03-1:20:37
דוגמא מהעולם הטכני- גלגל אופניים מסתובב במהירות מסוימת.	1:20:56-1:21:34

תוכן	זמן
האם ניתן לשנות את המהירות שלו מאוד במכה אחת? לא! כיון שתנע זייתי קשה לשנות בפעם אחת. באורביטל ים אנחנו בעצם משנים את התנע הזייתי, ולכן השינוי צריך להעשות במנות.	
אפקט גירו	1:21:44-1:21:46
סביבון- גם כשהוא מתחיל לדעוך הוא שומר על המהירות שלו. והזיבה היא שהתנע משתנה מאוד לאט.	1:21:55-1:22:24
דוג' נוספת- ברובה כדי שהכדור יצא טוב יוצרים חריץ שהכדור מתגלגל בו. כי כשהוא מסתובב הוא שומר על המהירות. גם בטניס וגם בפוטבול כאשר מסובבים הפגיעה עם האויר לא יכולה לשנות את התנע הזייתי. זו תכונה מכנית ולא קוונטית.	1:22:30-1:23:22
באטום זה s p d ובמולקולה זה σ π	1:23:31-1:23:47