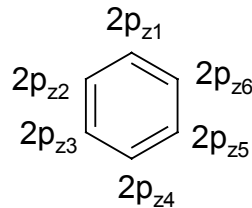


קרוב היקל:

קרוב זה מנסה להסביר קשרים כפולים מצומדים. משתמשים בתאוריה זו כדי להסביר את קשרי ה- π המצומדים. ניקח לדוגמה את מולקולת הבנזן, לשם ההמחשה. פונקצית הגל שתתאר את המערכת

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \varphi_n \quad \text{תהיה סכום של אורביטלי p המרכיבים את המערכת :}$$



כאשר במקרה הפרטי שלנו : $\varphi_n = 2p_{zn}$
את המקדמים c_n נקבע ע"י שיטת הוריאציה, כלומר נמצא את המקדמים הנותנים לנו את האנרגיה המינימלית :

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_n c_n \varphi_n \left| H \right| \sum_m c_m \varphi_m \right\rangle}{\left\langle \sum_n c_n \varphi_n \left| \sum_m c_m \varphi_m \right\rangle} = \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle}{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle}$$

$$H_{nm} = \langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle \quad ; \quad S_{nm} = \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \quad \text{נגדיר שני משתנים חדשים :}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m H_{nm}}{\sum_{nm} c_n^* c_m S_{nm}} \quad \text{נציב משתנים אלו חזרה במשוואת עקרון הוריאציה :}$$

למעשה סכומים אלו נותנים לנו שתי מטריצות, מטריצת ההמילטוניאן ומטריצת החפיפה, ניקח לדוגמה את המטריצות כאשר $N=2$:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad ; \quad \tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$$

$$\sum_{nm} c_n^* c_m (H_{nm} - \varepsilon S_{nm}) = 0 \quad \text{נכפול את שני אגפי המשוואה במכנה ונעביר אגפים :}$$

נגזור כעת את שני אגפי המשוואה פעם אחת לפי c_n^* , ופעם שניה לפי c_m :

$$\frac{\partial}{\partial c_n^*} : \sum_m c_m (H_{nm} - \varepsilon S_{nm}) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial c_m} : \sum_n c_n^* (H_{nm} - \varepsilon S_{nm}) = 0$$

קיבלנו שתי משוואות זהות לחלוטין שכן ההמילטוניאן שלנו הוא אופרטור הרמיטי ומדובר במספרים מצומדים. את המשוואות הללו ניתן לכתוב בצורה מטריציונית. באופן כללי עבור מערכת עם N מקדמים המשוואה התקבלת ניתנת לכתובה כך:

$$\boxed{(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S}) \vec{c} = 0 \quad \vec{c} = (c_1, c_2, c_3, \dots, c_N)}$$

זוהי **המשוואה הסקולרית**, כאשר \tilde{H} ו- \tilde{S} הן מטריצות הרמיטיות מסדר $N \times N$, ואיבריהן מוגדרים למעלה. פתרון משוואה זו זהה למציאת האנרגיה המינימלית של המערכת בבסיס הנתון. למעשה קיבלנו משוואת שרדינגר כשהבסיס שלה לא אורתוגונלי, ונראה זאת:

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad \text{משוואת שרדינגר כפי שידוע לנו היא:}$$

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n \quad \text{פונקציית הגל היא:}$$

$$H \sum_n c_n \varphi_n = \varepsilon \sum_n c_n \varphi_n \rightarrow \sum_n c_n H \varphi_n = \varepsilon \sum_n c_n \varphi_n \quad \text{נציב את פונקציית הגל במשוואת שרדינגר:}$$

נזכיר ונדגיש כי φ_n אינה פונקציה עצמית של ההמילטוניאן. כעת נכפול את שני אגפי המשוואה ב-

$$\varphi_m \quad \text{ונבצע אינטגרציה:} \quad \sum_n c_n \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle = \varepsilon \sum_n c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \rightarrow \sum_n c_n H_{nm} = \varepsilon \sum_n c_n S_{nm}$$

$$\cdot \sum_n c_n (H_{nm} - \varepsilon S_{nm}) = 0 \quad \text{אגפים ונסדר את המשוואה:}$$

כלומר, הראנו שפתרון משוואת שרדינגר בבסיס לא אורתוגונלי זהה למציאת המינימום של המערכת באותו בסיס.

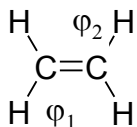
עד כה עסקנו במקרה הכללי ביותר של מערכות, כעת נגדיר את קירוב היקל עבור מערכות מצומדות. למעשה היקל הגדיר מחדש פרמטרית את ההמילטוניאן. הוא הגדיר את איברי המטריצות:

$$H_{nm} = \langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle = \alpha \quad \text{משתנה הקובע את סקלת האנרגיה}$$

$$H_{nm} = \langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle = \beta \quad \text{אם } n \text{ שכן של } m \text{ אז:}$$

$$H_{nm} = 0 \quad \text{אחרת:}$$

$$S_{nm} = \delta_{nm} \quad \text{נגדיר את אינטגרל החפיפה:}$$



$$\varphi_1 = 2p_{z1} \quad ; \quad \varphi_2 = 2p_{z2}$$

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

$$(\tilde{H} - \varepsilon\tilde{S})\vec{c} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$(\alpha - \varepsilon)c_1 + \beta c_2 = 0$$

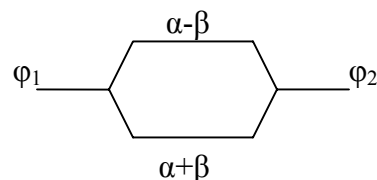
$$\beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 = 0$$

כדי לקבל פיתרון לא טריוויאלי נדרוש כי דטרמיננטת המקדמים תתאפס, ומדרישה זו נקבל את ערכי האנרגיה:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0 \rightarrow \alpha - \varepsilon = \pm\beta$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$



β הוא איבר שלילי ונקרא אינטגרל הרזוננס, ולכן האנרגיה הנמוכה יותר שייכת לערך העצמי שסימנו אותו ב- ε_1 . את ערך המקדמים נמצא בהצבת ערכי האנרגיה במשוואה הסקולרית. עבור ε_1 :

$$(\alpha - (\alpha + \beta))c_1 + \beta c_2 = 0 \rightarrow \beta(c_1 - c_2) = 0 \rightarrow c_1 = c_2$$

מצאנו יחס בין הקבועים המתאר את הקונפיגורציה של המערכת. על מנת למצוא את ערך הקבועים

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 = c_1(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{כאשר פונקציה הגל היא:}$$

נציב את הפונקציה באינטגרל הנרמול:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \rightarrow c_1^2 \langle (\varphi_1 + \varphi_2) | (\varphi_1 + \varphi_2) \rangle = 1$$

$$\Rightarrow c_1^2 (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle) = c_1^2 (1 + 1 + 0 + 0) = 2c_1^2 = 1$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

נציב את ערכי הקבועים בפונקצית הגל:

עבור ε_2 נעשה את אותה הדרך:

$$(\alpha - (\alpha - \beta))c_1 + \beta c_2 = 0 \rightarrow \beta(c_1 + c_2) = 0 \rightarrow c_1 = -c_2$$

מצאנו יחס בין הקבועים המתאר את הקונפיגורציה השניה של המערכת. על מנת למצוא את ערך

הקבועים עלינו לנרמל את פונקציה הגל, כאשר פונקציה הגל היא: $\Psi = c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2 = c_1(\varphi_1 - \varphi_2)$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{ומנרמול כפי שכבר חישבנו פונקצית הגל של קונפיגורציה זו היא:}$$

פונקצית הגל שהערך העצמי שלה הוא ε_1 היא פונקצית גל שאין לה צמתים, ולכן היא מתארת מצב קושר. פונקצית הגל שהערך העצמי שלה הוא ε_2 היא פונקצית גל עם צומת אחד, דבר המתאר מצב לא קושר היות והסיכוי למצוא את האלקטרון בין האטומים הוא קטן מהסיכוי למצוא אותו במקום אחר. התמונה הפיזיקלית הנ"ל עקבית עם החישוב המתמטי של הערכים העצמיים.

שימוש טוב ויעיל בקירוב היקל הוא עבור מולקולות פוליאטומיות במטרה לקבוע את הקונפיגורציה היציבה יותר. לשם המחשת רעיון זה ניקח לדוגמה את מולקולת H_3 . למולקולה זו שתי אפשרויות מבנה:

1. קווי $H-H-H$.



על מנת לקבוע מי משתי הקונפיגורציות יציבה יותר נפתור את משוואת שרדינגר עבור שתי הקונפיגורציות הללו ונראה לאיזו מהם אנרגיה נמוכה יותר, וזו תהיה היציבה יותר. נשתמש בקרוב היקל לאורביטלי $1s$ כדי לקבוע את האנרגיה של כל קונפיגורציה. פונקצית הגל הכללית של המולקולה נתונה ע"י קומבינציה לינארית של האורביטלים האטומיים:

$$\Psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2 + c_3 1s_3$$

המשוואה הסקולרית בקרוב היקל של הקונפיגורציה הראשונה (הקווית):

$$(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S})\tilde{c} = \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

המשוואה הסקולרית בקרוב היקל של הקונפיגורציה השניה (המשולשת):

$$(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S})\vec{c} = \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

על מנת למצוא את האנרגיות ε_i עלינו לאפס את הדטרמיננטות. עבור הקונפיגורציה הראשונה (הקוויית):

שרטוט הרמות והאכלוס של שלושת האלקטרונים:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - \varepsilon)^3 - 2\beta^2(\alpha - \varepsilon) = 0$$

$$\rightarrow (\alpha - \varepsilon)((\alpha - \varepsilon)^2 - 2\beta^2) = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \varepsilon_2 = \alpha \quad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

עבור הקונפיגורציה השניה (המשולשת):

שרטוט הרמות והאכלוס של שלושת האלקטרונים:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - \varepsilon)^3 + 2\beta^3 - 3\beta^2(\alpha - \varepsilon) = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$

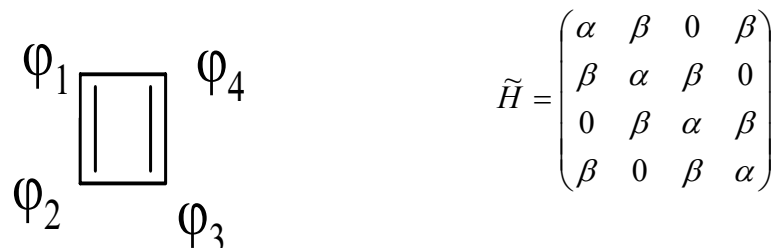
נערוך כעת השוואה של יציבות בין שתי הקונפיגורציות עבור המולקולה שלנו, עבור המצב המיון שלילי של המולקולה והמיון חיובי:

המולקולה	אנרגיה בקונפיגורציה קוויית	אנרגיה בקונפיגורציה משולשת	מבנה יציב
H_3^+	$2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$	$2(\alpha + 2\beta)$	קונפיגורציה משולשת
H_3	$2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha$ $= 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta$ $= 3\alpha + 3\beta$	קונפיגורציה משולשת
H_3^-	$2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha$ $= 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta)$ $= 4\alpha + 2\beta$	קונפיגורציה קוויית

קרוב היקל פישט את המטריצות של המשוואה הסקולרית. במקרה של מערכת כללית ולא מצומדת נפתור את המשוואה הסקולרית, ובמקרה של מערכת מצומדת נשתמש בקרוב היקל.

Cyclobutadien

זו מערכת של שני קשרים כפולים, מערכת מצומדת. מטריצת ההמילטוניאן של מערכת זו:



המשוואה הסקולרית של המערכת בקרוב היקל:

$$(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S})\vec{c} = \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

נבצע את הכפל בין המטריצה לוקטור ונקבל 4 משוואות:

- 1) $(\alpha - \varepsilon)c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + \beta c_4 = 0$
- 2) $\beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 + \beta c_3 + 0c_4 = 0$
- 3) $0c_1 + \beta c_2 + (\alpha - \varepsilon)c_3 + \beta c_4 = 0$
- 4) $\beta c_1 + 0c_2 + \beta c_3 + (\alpha - \varepsilon)c_4 = 0$

על מנת לקבל פיתרון לא טריוואלי למערכת נדרוש שדטרמיננטת המקדמים תתאפס:

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon) \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \\ \beta & 0 & \beta \end{vmatrix} =$$

$$= (\alpha - \varepsilon)((\alpha - \varepsilon)^3 - 2\beta^2(\alpha - \varepsilon)) - \beta(\beta(\alpha - \varepsilon)^2 + \beta^3 - \beta^3) - \beta(\beta^3 + \beta(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^3) =$$

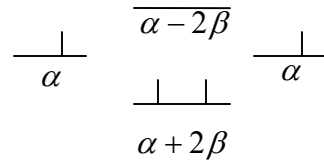
$$= (\alpha - \varepsilon)^4 - 2\beta^2(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2(\alpha - \varepsilon)^2 =$$

$$= (\alpha - \varepsilon)^4 - 4\beta^2(\alpha - \varepsilon)^2 = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - \varepsilon)^2((\alpha - \varepsilon)^2 - 4\beta^2) = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \alpha \quad \varepsilon_2 = \alpha \quad \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \quad \varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

סה"כ במערכת יש 4 אלקטרונים והסידור האנרגטי הוא כפי שמתואר בשרטוט. בקרוב היקל קיבלנו מולקולה יותר יציבה מהאטומים. אולם המולקולה אינה יותר



יציבה מהאנרגיה של שני קשרים כפולים. להפרש האנרגיה בין המולקולה לסכום של שני קשרים כפולים נקרא אנרגיית הרזוננס. אנרגיית הרזוננס מוגדרת ע"י אנרגיית המערכת הכללית E_{tot} ,

ואנרגיית קשר כפול רגיל $E_{c=c}$, באופן הבא: $E_{res} = E_{tot} - E_{c=c} \cdot \frac{n}{2}$ כאשר n זה מספר

האלקטרונים. נציב את נתוני המערכת שלנו באנרגיית הרזוננס:

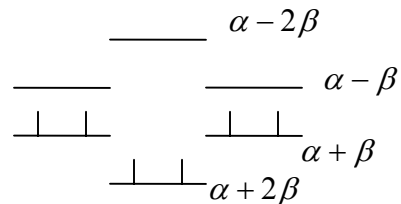
$$E_{res} = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha - (2\alpha + 2\beta) \cdot 2 = 0$$

קיבלנו כי במערכת שלנו לא מרוויחים אנרגיה ולכן אין זו מערכת ארומטית ולכן אין רווח אנרגטי ביחס למצב בו יש זוג של קשרים כפולים לא מצומדים.

עבור מערכת של **בנזן** אנו מקבלים את מבנה הרמות הבא:

$$E_{res} = 2\beta < 0$$

מאנרגיית הרזוננס ניתן לראות כי מערכת זו היא ארומטית, שכן הרווחנו אנרגיה ולכן יש יציבות יותר גדולה, בניגוד למערכת שלנו



נחזור למערכת של ציקלובוטדיאן. נציב במערכת המשוואות את הערכים השונים של האנרגיות שקיבלנו כדי לקבל את ערכי המקדמים. חשוב לציין שמספיק להציב רק בשלוש מתוך ארבעת המשוואות שכן שורה אחת לפחות בדטרמיננטה צריכה להיות תלויה בקודמות שכן הדטרמיננטה התאפסה.

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta :$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) (\alpha - (\alpha + 2\beta))c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 + (\alpha - (\alpha + 2\beta))c_2 + \beta c_3 + 0c_4 = 0 \\ 3) 0c_1 + \beta c_2 + (\alpha - (\alpha + 2\beta))c_3 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 1) -2\beta c_1 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 - 2\beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ 3) \beta c_2 - 2\beta c_3 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow c_1 = c_2 = c_3 = c_4$$

$$\Rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

מצאנו את היחס בין המקדמים ואת ערכם מוצאים ע"י נרמול הפונקציה, וכך קיבלנו את פונקציית הגל המתאימה למצב האנרגטי הנמוך.

$$\varepsilon_1 = \alpha :$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) (\alpha - \alpha)c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 + (\alpha - \alpha)c_2 + \beta c_3 + 0c_4 = 0 \\ 3) 0c_1 + \beta c_2 + (\alpha - \alpha)c_3 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 1) \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ 3) \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} c_2 = -c_4 \\ c_1 = -c_3 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} c_1 = c_3 = 0 \\ c_2 = c_4 = 0 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3) \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4)$$

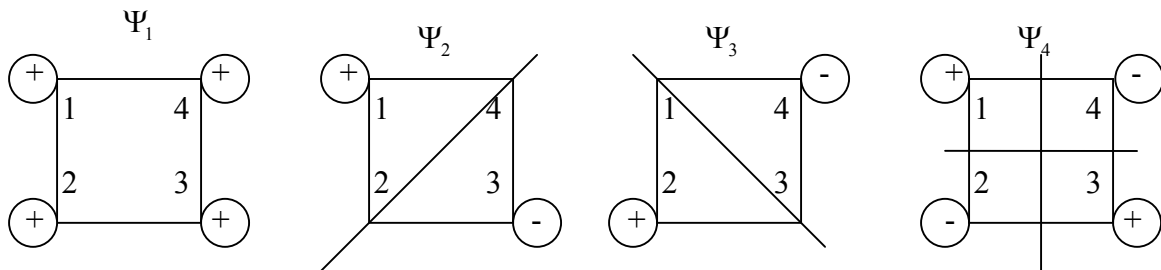
קיבלנו 2 פתרונות שכן יש שני מצבים בעלי אותה אנרגיה. בחירת האפסים היא כך שהפתרונות ישארו אורתוגונליים.

$$\varepsilon_1 = \alpha - 2\beta :$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) (\alpha - (\alpha - 2\beta))c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 + (\alpha - (\alpha - 2\beta))c_2 + \beta c_3 + 0c_4 = 0 \\ 3) 0c_1 + \beta c_2 + (\alpha - (\alpha - 2\beta))c_3 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 1) 2\beta c_1 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ 2) \beta c_1 + 2\beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ 3) \beta c_2 + 2\beta c_3 + \beta c_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow c_1 = -c_2 = c_3 = -c_4$$

$$\Rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$

וכך קיבלנו את פונקציות הגל המתאימה למצב האנרגטי הגבוה. התאור הגרפי המרחבי של פונקציות גל אלו :



עבור Ψ_1 פונקציות הגל חיוביות למעלה (מעל המישור) ושליליות למטה (מתחת למישור). אין שום צומת במישור עצמו. הפונקציות Ψ_2, Ψ_3 הן פונקציות מנוונות, לשתיהן יש צומת אחד במישור. אם היינו לוקחים קומבינציה לינארית של שתי פונקציות אלו הדבר היחיד שהיה משתנה זה מיקום הצומת. ולכן כאשר יש שני מצבים מנוונים, כל קומבינציה לינארית שלהם נותן הוא ערך עצמי של ההמילטוניאן. כמו כן חשוב לציין כי שתי פונקציות אלו מתארות מצב לא קושר. עבור הפונקציה Ψ_4 קיבלנו שני מישורי צומת.