

## 1-5 المقدمة :

من الاسئلة التي تتبادر الى ذهن الدارس للتركيب الجزيئي ، هي لماذا تتحد الذرات لتكوين الجزيئات ؟ . وما هي القوى التي تربط الذرات مع بعضها ؟ . وما الذي يجعل بعض التراكيب الجزيئية اكثر استقراراً من غيرها ؟ . سنحاول في هذا الفصل الاجابة على هذه الاسئلة من خلال الاستفادة من بعض مفاهيم ميكانيك الكم لدراسة مستويات الطاقة الالكترونية وفق نظريات التآصر والاوربتالات الجزيئية .

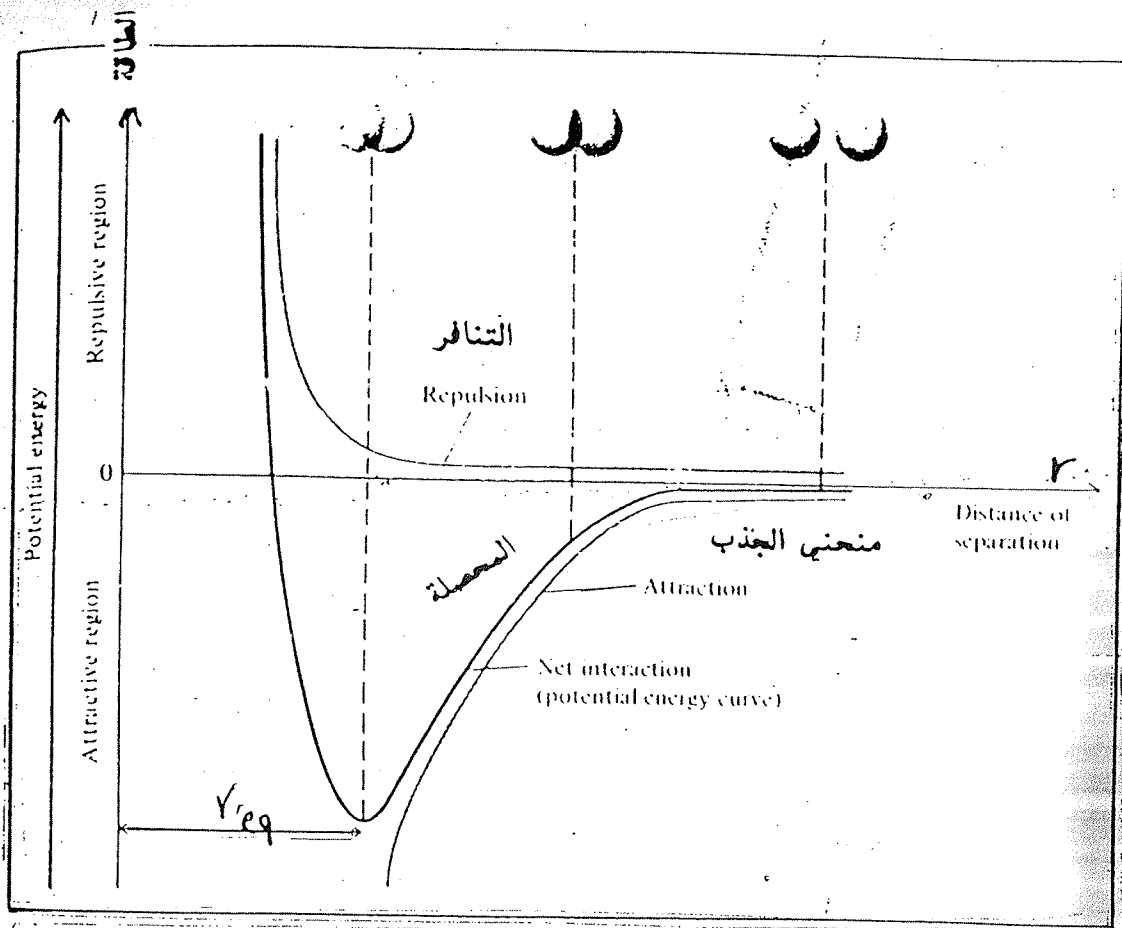
يمكن تصنيف قوى التآصر بين الذرات لتكوين الجزيئات الى ثلاثة قوى هي : قوى التجاذب بين الالكترونات والنويات ، وقوى التنافر بين أزواج من الالكترونات ، وكذلك قوى التنافر بين أزواج من النويات . وعندما تصل هذه القوى الى حالة توازن دقيق ، تتآصر الذرات لتكوين جزيئة مستقرة وذات تركيب جزيئي محدد . وأي محاولة لتغير هذا التركيب سيواجه بهذه القوى التي تحاول إعادة التركيب الى حالته المستقرة . لذلك فإن التركيب الجزيئي يمثل حالة توازن حقيقية بين قوى التجاذب والتنافر .

## 2-5 منحنى الطاقة لجزيئة الهيدروجين

## Potential Energy Parabola for Hydrogen Molecule

تعتبر جزيئة الهيدروجين أبسط جزيئة ، مثلما تعتبر ذرة الهيدروجين أبسط ذرة . تتكون جزيئة الهيدروجين من ذرتين . فعندما تكون هاتين الذرتين بعيدتين عن بعضهما ، لا يوجد أي تأثير من أحدهما على الاخرى ، وكلما قلت المسافة بين الذرتين فإن الالكترون في كل

أوربتال يبدأ بالتأثر بقوة الجذب من قبل النواة الأخرى . وفي الوقت نفسه يبدأ كل من الالكترونين والنواتين بالتنافر بعضهما عن الأخرى . وقيمة هذه الطاقات ليست ثابتة وإنما تتغير مع المسافة ( $r$ ) بين نوى الذرات ، كما موضح في الشكل (1-5) . إن شكل المنحني (الذي يمثل علاقة الطاقة الكامنة كدالة للمسافة بين النوى  $r$ ) هو أحد المميزات المهمة في حقل التركيب الجزيئي . حيث تصبح قوى التجاذب اكثر تأثيراً من قوى التنافر في المسافات البعيدة ، بينما تصبح قوة التنافر أكثر أهمية عند إقتراب الذرتين من بعضهما .



الشكل (5-1) منحنى الطاقة لجزيئة الهيدروجين

إن وجود الجزيئة مستقرة منوط بحقيقة كون هاتين القوتين تأخذ قيمة دنيا عند النقطة  $r_{eq}$  ، حيث أن  $r_{eq}$  تدعى بطول آصرة التوازن. وتكون الطاقة الكامنة تساوي صفر عندما تكون المسافة بين الذرتين تساوي مالانهاية. وفوق الخط الذي يمثل الطاقة الصفرية ، تكون طاقة النظام موجبة وتمثل حالة عدم الاستقرار. أما أسفل هذا الخط ، فإن الطاقة الكامنة تكون سالبة وتبدأ بالنقصان حتى تصل القيمة (أي  $r = r_{eq}$ ) . في هذه النقطة تكون الطاقة أقل ما يمكن والجزيئة أكثر استقراراً. الطاقة التفكك للجزيئة فتحسب من الفرق بين قيمة الطاقة الدنيا وقيمتها عندما يكون  $r$  مالانهاية. وهذا الفرق يسمى بطاقة الترابط الالكترونية  $D_e$ .

إذن يتبين من المناقشة أن منحنى الطاقة يمثل المحصلة أو الفرق بين قوى التنافر بين الالكترين والنواتين ، وقوى التجاذب بين الالكترين والنواتين.

## Bonds in Diatomic Molecules

يمكن استخدام فكرة الأوربتالات الالكترونية في الذرات لدراسة الترتيب الالكتروني للجزئيات الثنائية الذرة. حيث لاحظنا (في الفصل الاول) بأن الالكترونات في الذرات لاتحتل الحيز بشكل إعتباطي أو تملك طاقات إعتباطية، وإنما يتم توزيع هذه الالكترونات وطاقاتها بواسطة قوانين ميكانيك الكم، والتعبير عنها بواسطة دوال موجبة ذات ثلاثة أبعاد. والتي تعتمد على مجموعة من أعداد الكم  $(n, l, m_l, m_s)$ . كما أن هنالك قواعد محددة لاستنتاج أي من الأوربتالات مستقرة، وأي من الانتقالات الالكترونية تكون مسموحة.

يمكن التوسع في هذه الدراسة لتشمل حالة الجزئيات الثنائية الذرة. إن أفضل فكرة لصياغة شكل الأوربتال الجزئتي يعتمد على إعتبار أن الأوربتالات الجزئية تتكون من مجموع أو فرق الأوربتالات الذرية المكونة للجزئية المعينة. وهذا ما يدعوه بطريقة الجمع الخطي للأوربتالات الذرية Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)، والذي يعطينا صورة وصفية للتركيب الالكتروني للجزئيات.

فعندما تتحد ذرتان لتكوين جزيئة. فإن أرقام أعداد الكم لهذه الذرات يجب أن ترتبط بمجموعة جديدة من أرقام الكم التي تميز مستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة. ففي الذرة الواحدة يزدوج كلاً من عدد الكم الأوربتالي  $l_1, l_2, l_3, \dots$  لأعطاء  $L$ ، وكذلك عدد الكم المغزلي  $s_1, s_2, s_3, \dots$  ليعطي محصلة عدد الكم المغزلي الالكتروني  $S$ . لذلك تكون محصلة الزخم الزاوي الأوربتالي للالكترون في الذرة رقم واحد تساوي

$$\sqrt{L_1(L_1 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ ومحصلة الزخم الزاوي المغزلي تساوي } \sqrt{S_1(S_1 + 1)} \frac{h}{2\pi}$$

وعندما تتحد هذه الذرة مع ذرة أخرى لها محصلة زخم أوربتالي

$$\sqrt{L_2(L_2 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ ومحصلة زخم زاوي مغزلي } \sqrt{S_2(S_2 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ فإن القيم}$$

الممكنة لعدد الكم الأوربتالي  $L$  والمغزلي  $S$  للجزيئة تساوي

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

ولما كان للجزيئة ذات الذرتين مجالاً كهربائياً قوياً على طول المحور البيني بين النواتين وعلى شكل اسطواني متماثل القوى ناتج من المجال الكهروستاتيكي للنواتين. فإن محصلة الزخم الزاوي الاوربتالي تأخذ بالدوران وترسم مخروطاً في الفضاء مسقطه على المحور البيني يساوي  $M_L \frac{h}{2\pi}$  حيث أن  $M_L$  تأخذ القيم  $+L$  و  $0$  و  $-L$ . لذلك يظهر أن المستويات التي لها قيم مختلفة ل  $M_L$  فقط هي التي تمتلك طاقات مختلفة ويرمز لهذه المستويات المختلفة في الطاقة بعدد كم يرمز له ب  $\lambda$ . ان القيمة الحقيقية ل  $\lambda$  تعتبر مقياساً لعدد وحدات الزخم الزاوي (بدلالة وحدات  $\frac{h}{2\pi}$ ) الناتجة من مسقط الزخم الزاوي الاوربتالي للالكترون على طول المحور البيني. إن  $\lambda$  (التي تصف الاوربتالات الجزيئية) يمكنها أن تأخذ القيم.

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

وتمثل هذه الاوربتالات الجزيئية ب  $\delta, \pi, \sigma$  ... على التوالي. ويكافئ هذا

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

التصنيف المستخدم في الذرات عندما:

فانها تمثل ب الاوربتالات S و P و d و f على التوالي.

ولما كان عدد الكم  $M_L$  للذرة المتحددة يأخذ القيم  $-L \leq M_L \leq L$  فإن تسمية

الاوربتالات الجزيئية تعتمد الصيغ

$$\dots 3d\delta, 3d\pi, 3d\sigma, 3p\pi, 3p\sigma, 3s\sigma, 2p\pi, 2p\sigma, 2s\sigma, 1s\sigma$$

... الخ. يستخدم الرمز  $\sigma$  لوصف الاوربتال الجزيئي المتكون من اتحاد أوربتالين ذريين من نوع (S). وتجدر الاشارة هنا أن الاوربتالات من نوع  $\sigma$  تكون غير منحلة - Non degenerate إذ أن  $\lambda = 0$  أما الاوربتالات الجزيئية من نوع  $\pi$  أو  $\delta$  فتكون ثنائية الانحلالية. إذ أن  $\lambda$  في هذه الحالات تأخذ القيم  $1$  و  $2$  على التوالي.

في حالة الجزيئة الثنائية، يمكن أن نتصور تكوين الاوربتال الجزيئي على اساس الجمع او الفرق بين الاوربتالين الذريين وعلى الشكل التالي:

$$\psi_{mc} = \psi_1 + \psi_2 \quad (\text{bonding})$$

او

$$\psi_{mc} = \psi_1 - \psi_2 \quad (\text{anti bonding})$$

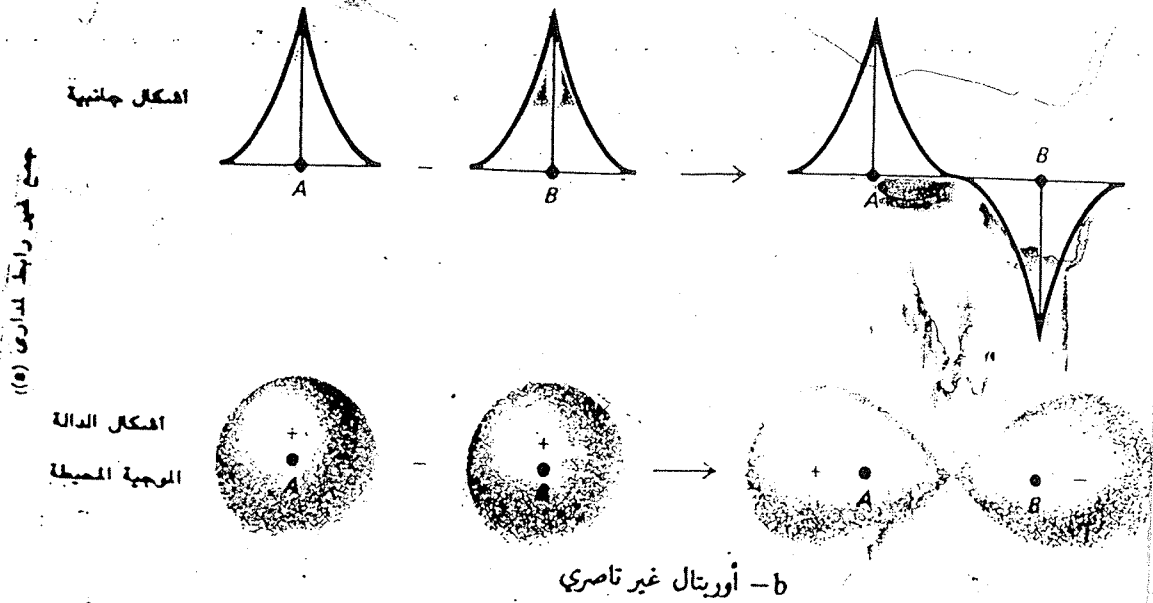
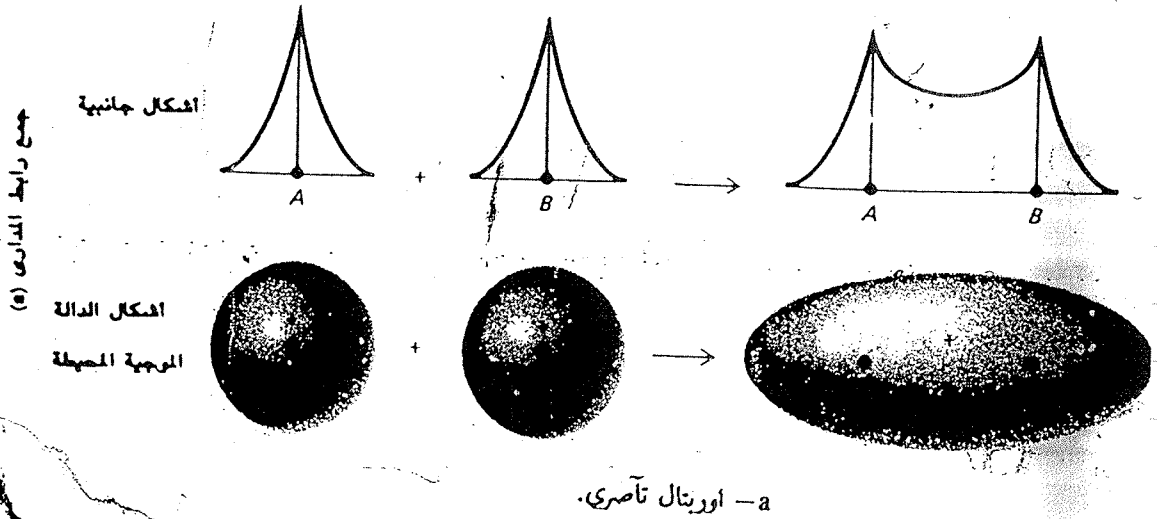
... (5-1)

حيث أن  $\psi_{mol}$  تمثل دالة الموجة للاوربتال الجزيئي و  $\psi_1, \psi_2$  تمثلان الدوال الموجية لأوربتال الذرتين (1 و 2) المكونة للجزيئة. وكذلك فإن  $\psi_{mol}^2$  تمثل احتمالية وجود الالكترون في الحيز المعين. فلو أخذنا جزيئة الهيدروجين على سبيل المثال، لوجدنا أن الاوربتالات الذرية هي من نوع S في كل ذرة، وأن مجموع الاوربتالين هو:

$$\text{Subj: } \psi_{H_2} = \psi_{1s} + \psi_{1s}$$

... (5-2)

$\psi_{H_2}$  تمثل دالة الموجة للأوربيتال الجزيئي. فإذا كانت  $\psi_{1s}$  موجبة، فإن اتحاد الأوربتالين الذريين يجعل قيمة  $\psi_{H_2}$  تزداد فيتكون أوربتال جزيئي بيضوي الشكل ومتناظر كما موضح في الشكل (5-2a)، ويسمى في هذه الحالة بالأوربتال التآصري bonding Orbital، ويرمز له بالرمز  $1s\sigma$



الشكل (5-2) تكوين الأوربتالات الجزيئية بالجمع الخطي للدورات الذرية.

أما الشكل (5-2b) فيمثل الأوربتال الجزيئي الناتج من فرق الأوربتالين الذريين:

$$\psi_{H_2} = \psi_{1s} - \psi_{1s}$$

... (5-3)

ويرمز له بالرمز  $1s\sigma^*$ . والمدار يوصف بأنه غير متآصر (مضاد التآصر) Anti-bonding orbital. وفي هذه الحالة تكون طاقة الجزيئية أعلى من طاقة الذريين المفصولتين. الإشارة (\*) تمثل أعلى طاقة.

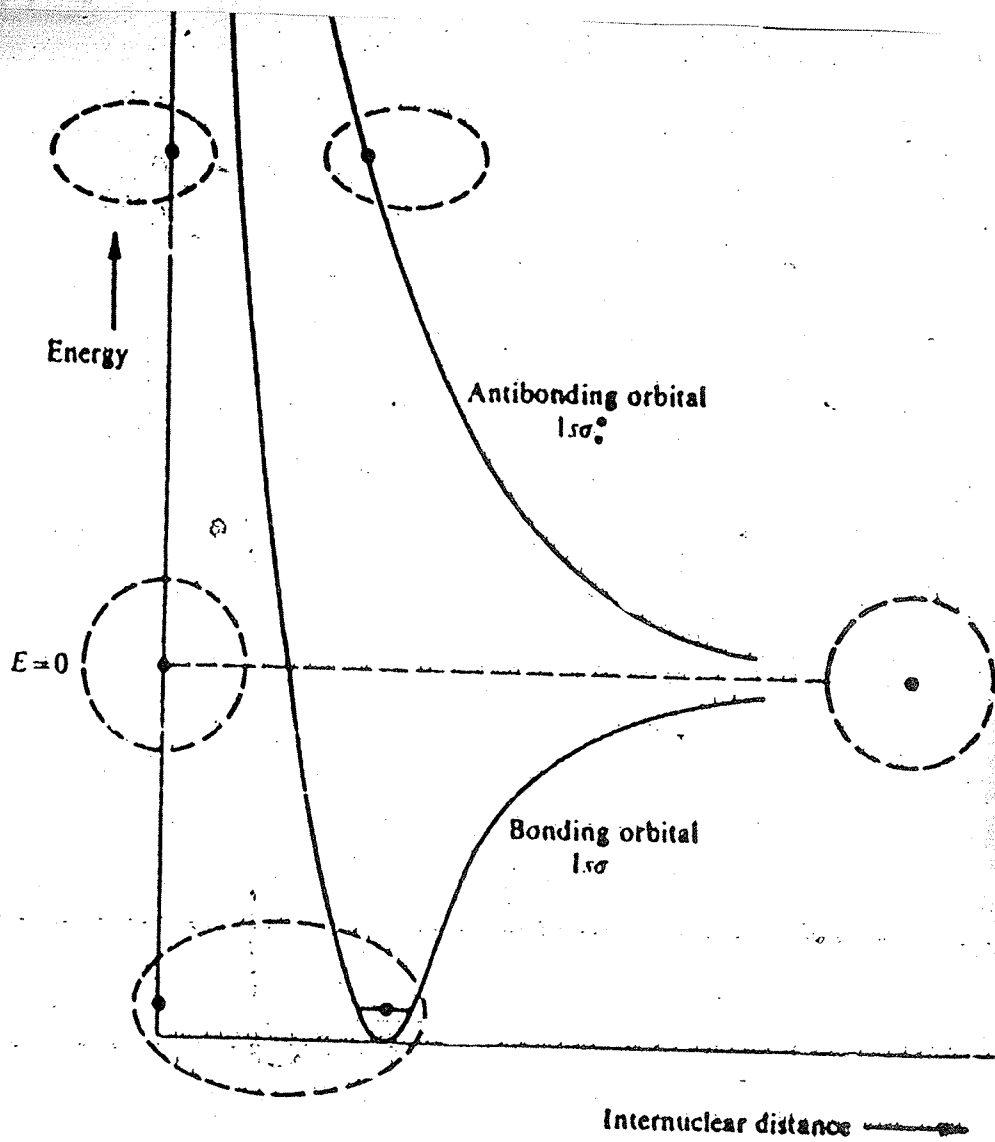
وتكون خاصية تماثل الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة هامة لامتلاكها مركز انقلاب Centre of inversion. فاذا كانت الدالة الموجبة متماثلة تحت تأثير الانقلاب في الجزيئة الثنائية المتشابهة الذرتين فإن مركز التناظر يقع في النقطة الوسطية للأصرة بين الذرتين.

يستخدم الرمز (g) للدلالة على الاوربتال الذي يكون متماثل تحت تأثير الانقلاب والرمز (g) مشتق من الكلمة الالمانية gerade أو (متماثل). والرمز الكامل لهذا الاوربتال هو  $1S\sigma_g$

ويستعمل الرمز (u) (مشتق من الكلمة الالمانية Ungerade للاوربتال غير المتماثل بالنسبة للعكس من خلال المركز. لذلك فإن  $1S\sigma_u^*$  يرمز له  $1S\sigma_u^*$  اي غير متماثل. وفي حالة اوربتال جزيئة الهيدروجين فإن الاوربتال التآصري هو من نوع متماثل ، والاوربتال اللاتآصري يكون غير متماثل. اما في حالة الجزيئة الثنائية غير متشابهة الذرات مثل (HI, CO) لا يوجد لها تناظر مركزي. لذلك لا يوجد تصنيف (متماثل او غير متماثل) لأوربتالاتها.

يوضح الشكل (3-5) كيف أن طاقة المدارين  $1S\sigma_g$  و  $1S\sigma_u^*$  تتغير مع المسافة بين النواتين ان المدار  $1S\sigma_g$  يتغير حسب منحنى مورس في الجزيئة الثنائية وإن قاعدة المنخفض في المنحنى يبين بأن الأصرة قد تكونت بين الذرتين.

بينما الاوربتال  $1S\sigma_u^*$  لا يعطي اي تحذب (أو إنخفاض) نحو الاسفل ، بل أنه منحنى مستمر يلتقي مع منحنى الاوربتال  $1S\sigma_g$  عند حدود طاقة التفكك Dissociation energy.

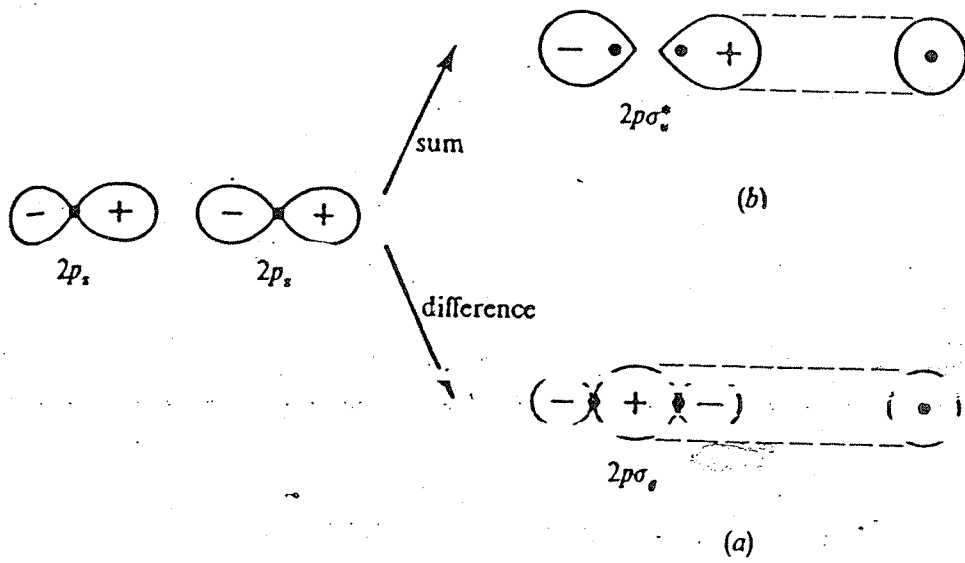


الشكل (3-5) تغير طاقة جزيئة الهيدروجين مع المسافة بين الذرتين ( $r$ ) للاوربتالين  $1S\sigma_g$  و  $1S\sigma_u^*$ .

لقد رأينا سابقاً أن اتحاد اوربتالين ذريين من نوع  $1S$  يعطينا اوربتالين جزيئيين هما  $1S\sigma_u^*$ ،  $1S\sigma_g$ . غير أن اتحاد اوربتالات ذرية اخرى من نوع  $2S$  فانها تكون  $2S\sigma_u^*$ ،  $2S\sigma_g$  وتتشابه بالشكل مع (ولكنه اكبر وبطاقة اعلى من) الاوربتال  $1S\sigma_u^*$ ،  $1S\sigma_g$  أما الاوربتالات الجزيئية المتكونة من اتحاد اوربتالات ذرية من نوع (P) فانها تتداخل بطريقتين مختلفتين.

حالة الاوربتالات الذرية من نوع (P) التي تقع على طول المحور الجزئى (نفرض ان محور المسافة بين النواتين هو باتجاه Z) ، يمكن أن تتحد لتكوين اوربتالين جزئيين ، كما موضح بالمخططات الميئة في الشكل (4-5). فاذا كانت اشارة الدالتين الموجبتين للاوربتالين الذريين متشابهة ، فان الاوربتال الجزئى الناتج يؤدي الى زيادة الكثافة

الالكترونية بين النواتين الشكل (4a-5) ، والاوربتال هو متآصر ومن النوع  $\sigma_g$  متماثل (أي ليس له عقدة متعامدة مع المحور الجزئى ، كما أن المنظر الخلفى له موضح في الجانب الايمن من الشكل يشبه الاوربتال S الذري).



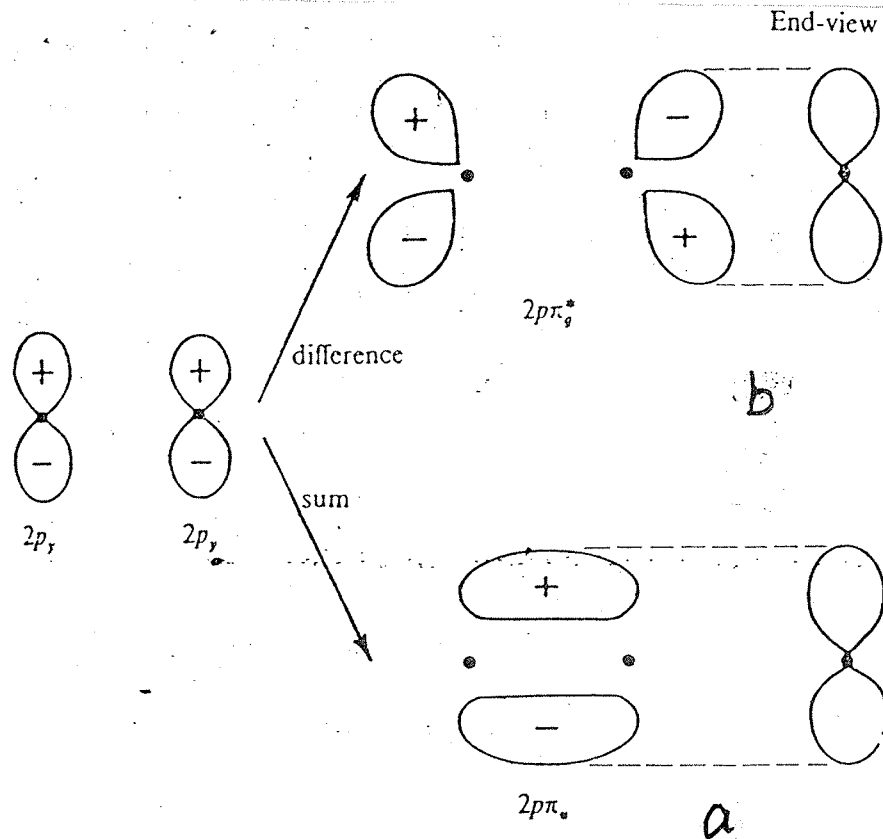
الشكل (4-5) تكوين الاوربتالات الجزئية من نوع (a) متآصر  $2p\sigma_g$  و (b) غير متآصر  $2p\sigma_g^*$  نتيجة لجمع اوربتالين ذريين من نوع  $2p_z$

وبنفس الطريقة ايضاً وسبب إختلاف في اشارة الدالتين فإن الاوربتال الجزئى الناتج (شكل 4b-5) يؤدي الى نقصان الكثافة الكترونية بين النواتين (تساوي صفر). والاوربتال الجزئى الناتج هو من نوع  $\sigma_g^*$  (غير متماثل) في خواصه . ويرمز للاوربتال المتآصر بـ  $2p\sigma_g$  وغير متآصر بـ  $2p\sigma_g^*$



أما التداخل بين الأوربتالين  $2P_y$  ذات الإسقاط العمودي على المحور الجزئي ، فإنها تؤدي الى تكوين أوربتالات جزئية على النحو المبين في الشكل (5-5).

جمع الأوربتالين من النوع المبين في الشكل (5-5a) يؤدي الى أوربتال جزئي تآصري يتكون من جزئين احدهما فوق النواتين والآخر أسفل النواتين. والمنظر الخلفي لهذا الأوربتال موضح في الجانب الايمن منه ، وهو يشبه أوربتال (P) الذري لذلك تم تسميته بأوربتال  $\pi$  إن هذا الأوربتال غير متماثل وبذلك يكون رمزه النهائي  $2p\pi_u$ .



الشكل (5-5) تكوين أوربتالات جزئية من النوع ( $\pi$ ) من اتحاد أوربتالات ذرية من النوع ( $2P_y$ )

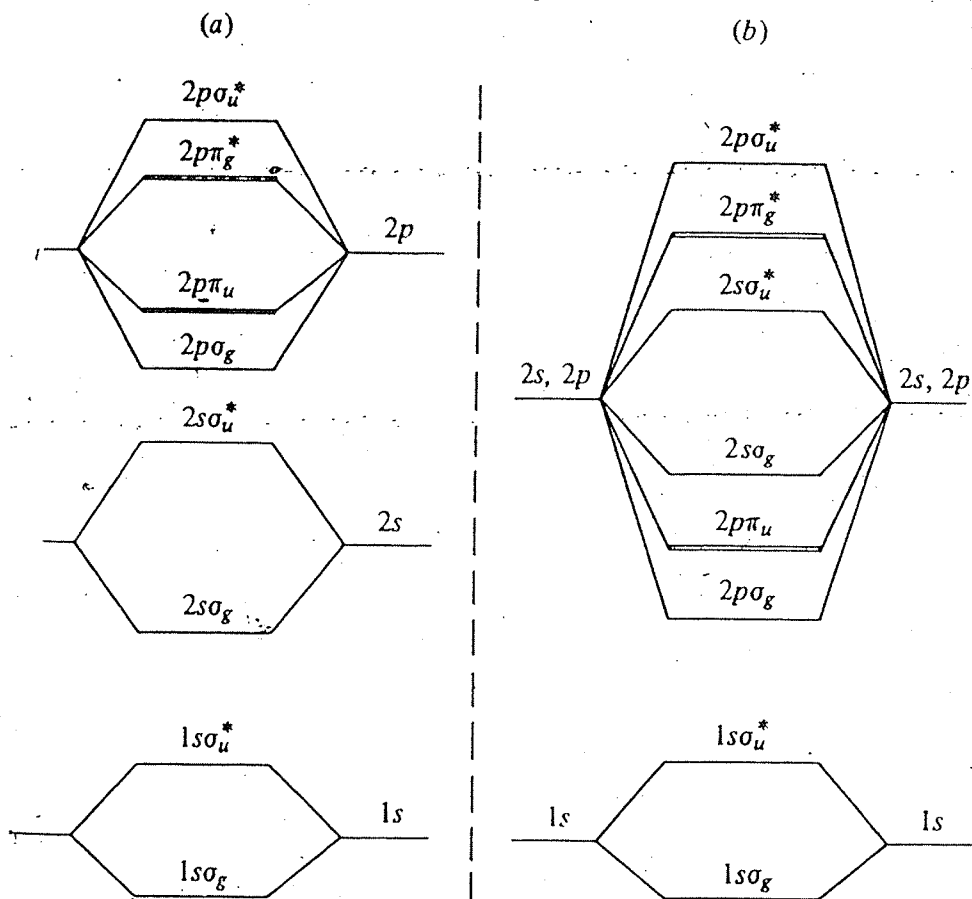
وعند جمع الأوربتالين من النوع المبين في الشكل (5-5b) فإن الأوربتال الجزئي الناتج يكون مشابه للأوربتال  $2p\pi_u$  من حيث المظهر الخلفي لكنه من نوع متماثل وغير متآصر ويرمز له بالرمز  $2p\pi_g^*$

أما الأوربتالات الجزئية مثل  $\delta, \phi, \dots$  الخ والتي تنشأ من اتحاد الأوربتالات الذرية  $d, f, \dots$  الخ ، فهي أكثر تعقيداً ولكننا سوف لن نتناولها هنا ، بل سنتناول الأوربتالات الجزئية البسيطة مثل  $\sigma$  و  $\pi$  ومعرفة ترتيبها وطاقة كل منها نسبة الى الآخر داخل الجزئية. تعتمد طاقة الأوربتالات الجزئية المتكونة من الجمع الخطي للأوربتالات الذرية على عاملين اساسيين هما نوع الأوربتالات الذرية للذرات المكونة للجزئيات ، ونوع التداخل بين هذه الأوربتالات الذرية.

Subject:

يوضح الشكل (5-6) مخططات مستويات الطاقة للاوربتالات الجزيئية لجزيئة الهيدروجين (المخطط b في الشكل المذكور) ، وللجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة الاخرى (المخطط a).

إن الاختلاف بين المخططين لمستويات الطاقة في الشكل (5-6) يرجع الى الاختلاف في طاقة الاوربتالات الذرية. فلو أخذنا ذرة الهيدروجين على سبيل المثال لوجدنا ان الاوربتالات الذرية 2S و 2P تكون متساوية في الطاقة وذلك لكون طاقة الاوربتالات الذرية للهيدروجين تعتمد على عدد الكم n فقط (راجع الفصل الاول) ولا تعتمد على عدد الكم الاوربتالي l. اما بالنسبة للذرات الاخرى فإن طاقة الاوربتالات الذرية تعتمد على كل من n و l. لذلك فإن الاوربتال الجزيئي يأخذ مرتبته المبنية في الشكل (5-6a).



(a) جزيئة ثنائية متجانسة

(b) جزيئة الهيدروجين.

الشكل (5-6) مخطط مستويات الطاقة للاوربتالات الجزيئية.