الباب الخامس

طبيعة الرابطة الكيميائية

Nature of The Chemical Bond

■ مقدمة ■ التركيب الإلكتروني لجزيء الهيدروجين ■ تناظر نظريتي الأفلاك الجزيئية ورابطة التكافؤ ■ تماريـــــــن

٥-١ مقدمة

إن أهم الإنجازات المبكرة لميكانيكا الكم هو وصف الرابطة الكيميائية الذي قدمه العالمان هتلر ولندن عام ١٩٢٧ (Heitler and London). وقبل هـذا التاريخ كان من المستحيل تعليل وشرح تكوين جزيء من ذرتي هيدروجين. وقد قدمنا في الباب السابق معالجة كمية مستفيضة للرابطة الكيميائية فـي نظـام ذو إلكترون واحد وهو جزيء أيون الهيدروجين. وأوضحنا ان الرابطة الكيميائيـة هي ظاهرة كمة بحتة. وفي الباب الحالي سوف نـستكمل دراسـتنا للتركيـب الجزيئي بدراسة التركيب الإلكتروني لجزيء الهيدروجين H_2. ويلعـب هـذا الجزيء في بناء نظرية التركيب الجزيئي نفس الدور الذي لعبته ذرة الهيليـوم (كل منهما يمثل نظام ذو إلكترونين) فـي بنـاء نظريـة التركيـب الـذري. وسنستكمل في دراستنا هذه جميع المعالم الرئيسية لنظريـة الأفـلاك الجزيئيـة بصورة اكثر استفاضة لتصبح نظرية متكاملة قـادرة علـى شـرح التركيـب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات. وسنبدأ دراستنا للتركيب الإلكتروني لجزيء H_2 مستخدمين منهجا مختلفا لمعالجة الرابطة الكيميائية. وهو نظريـة رابطـة التكافؤ Valence Bond Theory كما سنقدم أيضا مناظرة بين نظرية الأفلاك الجزيئية ونظرية رابطة التكافؤ مستهدفين تقدير نقاط التقابل والاخـتلاف بـين هاتين النظريتين.

٥-٢ التركيب الإلكتروني لجزيء الهيدروجين
Electronic Structure of H_2

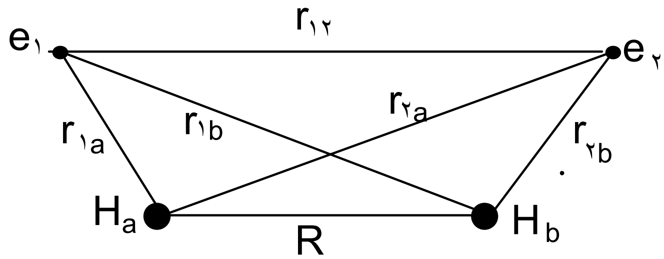
يوضح الشكل رقم (٥-١) التوزيع الفراغي والمسافات البينيـة لجـزيء H_2 ويمكن كتابة طاقة الوضع الكلية لهذا الجزيء في الصورة :

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \qquad (٥-١)$$

ومؤثر الهملتونين الكامل للجزيء يحتوي بالإضافة إلى $\hat{V}$ طاقة الحركة لكـل من الأربعة جسيمات الموضحة بالشكل (٥-١). ويمكن تطبيق تقريب بورن - أوبنهيمر على هذا المؤثر ليصبح له الشكل المبسط :

$$\hat{H} = -\frac{١}{٢}\left(\nabla_{١}^{٢} + \nabla_{٢}^{٢}\right) + \hat{V} \qquad (٥ - ٢)$$

حيث $\hat{V}$ تعطى بالتعبير (١ - ٥). ومعادلة شرودنجر المقابلة لهـذا المـؤثر لا يمكن حلها حلا دقيقا كاملا ولابد أن نتبع أحد الطرق التقريبية للحل.



شكل (٥-١) : نظام الإحداثيات لجزيء الهيدروجين.

ولنبدأ بدراسة سلوك الجزيء عند مسافة بينية R كبيرة جدا. فعند $R \to \infty$ فإن أحد الإلكترونين سيتواجد بصفة دائمة حول النواة a في حـين سيقـضي الإلكترون الآخر وقته حول النواة b . وبذلك فإن الحدود الأربعة الأخيرة فـي التعبير (١ - ٥) تتلاشى ويمكن كتابة مؤثر الهملتونين في هذه الحالة بالصورة:

$$\hat{H}^{o} = \left(-\frac{١}{٢}\nabla_{١}^{٢} - \frac{١}{r_{١a}}\right) + \left(-\frac{١}{٢}\nabla_{٢}^{٢} - \frac{١}{r_{٢b}}\right) \qquad (٥ - ٣)$$

$$\hat{H}^{o} = \hat{h}_{١}^{\cdot} + \hat{h}_{٢}^{\cdot}$$

أي إن مؤثر الهملتونين للجزيء يتحول عند $R \to \infty$ إلى مجموع مؤثرين كـل منهما يعبر عن نظام ذو إلكترون واحد أي نظام مـشابه لـذرة الهيـدروجين. ويمكن كتابة معادلة شرودنجر لهذا النظام كالآتي:

$$\hat{H}\Psi(١,٢) = E\Psi(١,٢) \qquad (٤ - ٥)$$

حيث $\Psi(١،٢)$ الدالة الموجية المعبرة عن هذه الحالة هي :

$$\Psi(١,٢) = ١s_a(١)\ ١s_b(٢) \qquad (٥ - ٥)$$

حيث الأفلاك الذرية $١s_a$ و $١s_b$ لها نفس الشكل العام للأفلاك الذريـة للـذرات المشابهة لذرة الهيدروجين (التعبير ٢٥ - ٤). وبذلك يمكـن كتابـة المعادلـة (٤ - ٥) تفصيلا بالصورة :

$$\begin{aligned}
\left(\hat{h}_١ + \hat{h}_٢\right)\Psi(١,٢) &= E\Psi(١,٢) \\
&= \hat{h}_١\Psi(١,٢) + \hat{h}_٢\Psi(١,٢) \\
&= \left(-\frac{١}{٢}\nabla_١^٢ - \frac{١}{r_{a١}}\right)\Psi(١,٢) + \left(-\frac{١}{٢}\nabla_١^٢ - \frac{١}{r_{b٢}}\right)\Psi(١,٢) \\
&= ١s_b(٢)\left(-\frac{١}{٢}\nabla_١^٢ - \frac{١}{r_{a١}}\right)١s_a(١) + ١s_{a١}\left(-\frac{١}{٢}\nabla_٢^٢ - \frac{١}{r_{b٢}}\right)s_b(٢) \\
&= ٢E_H\, ١s_a(١)١s_b(٢)
\end{aligned}$$

أي إن الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع طاقة ذرتي هيدروجين.

والآن وعند اقتراب النواتين بعضهما من بعض فإن الطاقة الكلية لابد وان تعكس تأثيرهما المتبادل. و إذا عالجنا هذه النقطة من زاوية نظرية الاضطراب فإننا يمكن أن نفترض صورة الهملتونين للنظام كالآتي:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}_I \qquad (٥ - ٦)$$

حيث $\hat{H}_o$ هو مؤثر الهملتونين للنظام بدون أي تأثير متبـادل بـين الـذرتين (المعادلة (٣ - ٥)) و $\hat{V}_I$ هو مؤثر الاضطراب و يعبر عن التأثير المتبادل بين الإلكترونات و الأنوية في الجزيء ويعطى بالتعبير :

$$\hat{V}_I = \left(-\frac{١}{r_{b١}} - \frac{١}{r_{a٢}} + \frac{١}{r_{١٢}} + \frac{١}{R} \right) \qquad (٥ - ٧)$$

لاحظ إن $\hat{V}_I$ تؤول إلى الصفر عند $R \to \infty$. ولنفتـرض إن التعبيـر (٥ - ٥) للدالة الموجية لازال صالحا في هذه الحالة وبذلك تصبح معادلة شرودنجر لهـا الشكل:

$$\hat{H}\, ١s_a(١)\, ١s_b(٢) = \hat{H}_o\, ١s_a(١)\, ١s_b(٢) + \hat{V}_I\, ١s_a(١)\, ١s_b(٢) \qquad (٥ - ٨)$$

وبضرب المعادلة (٨ - ٥) في $١s_b$ (٢) $١s_a$ (١) والتكامل على إحداثيات كل من الإلكترون ١ ,٢ فإن المعادلة (٨ - ٥) تصبح :

$$\left\langle ١s_a(١)١s_b(٢)\middle|\hat{H}\middle|١s_a(١)١s_b(٢)\right\rangle = ٢E_H + \left\langle [١s_a(١)]^٢\middle|\hat{V}_I\middle|[١s_b(٢)]^٢\right\rangle \qquad (٥ - ٩)$$

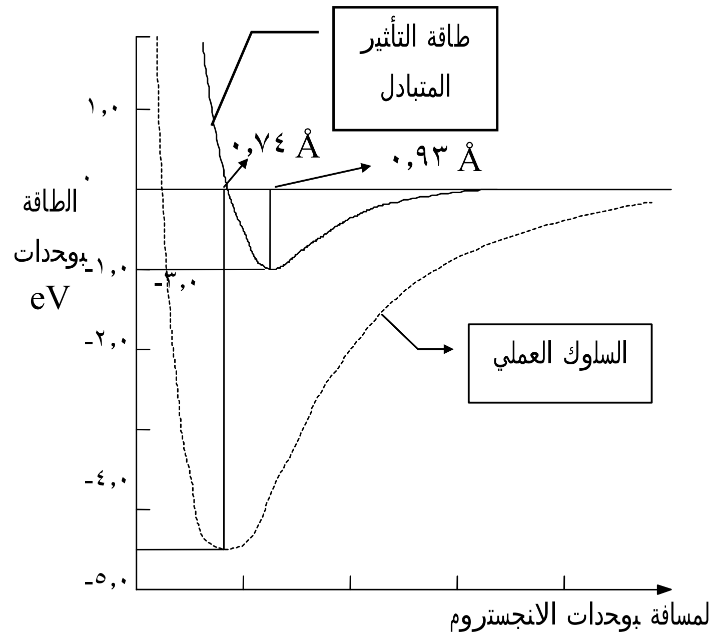
والحد الثاني على يمين هذه المعادلة يعبر عن مقدار الاضطراب النـاتج عـن التأثير المتبادل بين الجسيمات في هـذا النظـام. و لا يمكـن تقـسيم تكامـل الاضطراب هذا إلى تكاملات كل منها على إحداثيات إلكتـرون واحـد فقـط. والسبب في ذلك هو وجود الحد $١/r_{١٢}$ المعبر عن التنافر بين الإلكترونات. ومع ذلك فإن تكامل الاضطراب يمكن كتابته في صورة مجموعة الحدود التالية :

$$\left\langle [1s_a(1)]^2 \middle| \hat{V}_I \middle| [1s_b(2)]^2 \right\rangle = \frac{1}{R}\left\langle [1s_a(1)]^2 [1S_b(2)]^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{r_{b1}} [1s_a(1)]^2 [1s_b(2)]^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{r_{a2}} [1s_a(1)]^2 [1s_b(2)]^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{r_{12}} [1s_a(1)]^2 [1s_b(2)]^2 \right\rangle \qquad (٥ - ١٠)$$

وفي الثلاث حدود الأولى من التعبير (١٠ - ٥) يمكن تعيين قيمة التكامل على إحداثيات الإلكترون غير الممثل في المؤثر أي إن (١٠ - ٥) تصبح :

$$\langle V_I \rangle = \frac{1}{R} - \left\langle \frac{1}{r_{b1}} [1s_a(1)]^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{r_{a2}} [1s_b(2)]^2 \right\rangle + \left\langle [1s_a(1)]^2 \frac{1}{r_{12}} [1s_b(2)]^2 \right\rangle \qquad (٥ - ١١)$$

ويمثل الحدان الأول والرابع التنافر بين الأنوية والإلكترونات على الترتيب. في حين يمثل الحدين الثاني والثالث التجاذب بين أحد الأنوية وكثافة الشحنة الإلكترونية المتمركزة حول النواة الأخرى. وطاقة التأثير المتبادل الكلية $< V_I >$ تعطى بالتعبير (١١ - ٥) بعد تعيين قيم التكاملات الأربعة. و إذا قمنا بذلك عند مسافات بينية (R) مختلفة فإننا نحصل على المنحنى الموضح بالشكل (٥ - ٢). حيث تؤول طاقة التأثير المتبادل $< V_I >$ إلى الصفر عند مسافات بينية كبيرة. كما يظهر المنحنى نهاية صغرى عند $R_e = ٠,٩٣$ Å بعدها تتنامى طاقة التأثير المتبادل بشدة. وبمقارنة هذه النتائج مع تلك المعينة عمليا يتضح أن الحسابات التي أجريناها أعطت الشكل العام للمنحنى وتقابلات مقابلة مرضية مع المسافة البينية العملية ($R_e = ٠,٧٤$ Å) . ولكن لم تستطع الحسابات أن تعلل اكثر من % ١٠ فقط من طاقة التأثير المتبادل في الجزيء. ونستنتج من هذا إن الدالة الموجية (٥ - ٥) لم تستطع وصف جزيء الهيدروجين وصفا كمياً مناسبا ولابد إذا أن نبحث عن العيب في هذه الدالة ونحاول استنباط صورة اكثر ملاءمة وقدرة على التعبير عن القوى المتبادلة داخل الجزيء بصورة اكثر واقعية.



شكل (٥ - ٢): طاقة التأثير لمتبادل في الحالة المستقرة لجزيء الهيدروجين.
(ـــــ) محسوبة على أساس المعادلة (١١ - ٥)
(........) السلوك المعين عمليا.

و إذا ما طرحنا السؤال ما هو العيب في الدالة الموجية (٥- ٥)؟ فإننـا نجـد وبنظرة فاحصة إن هذه الدالة تدعي العلم بأشياء تفوق قـدراتنا علـى القيـاس والتعيين. فهي تفترض وجود إلكترون ١ حول النواة a والإلكترون ٢ حول النواة b وقد صادفتنا من قبل دوال تدعي نفس هذه المعرفة في دراستنا لـذرة الهيليوم (الجزء الأول - الباب التاسع). وحيث إن الإلكترونات لا يمكن التمييز بينها فإنه لا توجد طريقة يمكن بها معرفة أي من الإلكترونين حول النـواة a و أيهما حول النواة b . وبالتـالي فـإن دالـة موجيـة لهـا الـشكل العـام $1s_b$ (١) $1s_a$ (٢) مكافئة تماما من الناحية الرياضية والفيزيائية للدالـة (٥ - ٥)

ولكن كلاهما يرتكب نفس الخطأ بتمييز الإلكترونين عن بعضهما البعض. والحل إذا هو اختيار دالة موجية تستطيع أن تعبر عن عدم تميز الإلكترونات تماما كما فعلنا في حالة ذرة الهيليوم.

نظرية رابطة التكافؤ
Valence Bond Theory

وحيث إننا قد شخصنا العيب في الدالة (٥ - ٥) فإنه يمكننـا الآن اشـتقاق دوال تجميع خطي للدالة في المعادلة (٥ - ٥) لنصل إلى الصورة :

$$\Psi_{\pm} = N\left(1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_a(2)1s_b(1)\right) \qquad (12 - 5)$$

هذه الدالة تأخذ في الاعتبار خاصية عدم التميز للإلكترونـات. و الآن إذا مـا حاولنا تعيين طاقة التأثير المتبادل في جزيء H_2 باستخدام هذه الدالة فإننا نتبـع نفس الخطوات السابقة لنصل إلى الصورة :

$$\langle V_I \rangle = \left\langle [1s_a(1)]^2 \middle| \hat{V}_I \middle| [1s_b(2)]^2 \right\rangle \pm \left\langle 1s_a(1)1s_b(1) \middle| \hat{V}_I \middle| 1s_a(2)1s_b(2) \right\rangle \qquad (13 - 5)$$

والحد الأول في هذا التعبير هو التأثير الكولومي المتبادل بـين الإلكترونـات و الأنوية بعضها مع بعض. وقد حللناها من قبل إلى أربعة حـدود (المعـادلتين ١٠ - ٥ , ١١ - ٥) وهذا الحد يسمى " **تكامـل كولـوم** " Coulomb Integral ويمكن شرحه كلاسيكيا على أساس التجاذب أو التنافر بين الشحنات المختلفـة. ويرمز عادة لهـذا التكامـل بـالرمز J . أمـا الحـد الثـاني فـي التعبيـر (١٣ - ٥) فقد نشأ فقط نتيجة لاختيار داله موجيـة تعبـر عـن عـدم تميـز الإلكترونـات و لا يمكـن وضـع تفـسير كلاسـيكي لهـذا التكامـل لان $1s_a(1)\ 1s_b(1)$ لا تعبر عن كثافة الاحتمالية بالمعنى المتعارف عليه. وبالتالي فإن هذا التكامل يعبر عـن التبـادل بـين الإلكترونـات و الأنويـة ويـسمى

" **تكامل التبادل** " exchange integral ويرمز له بالرمز K. وبذلك فإن طاقة التأثير المتبادل في جزيء الهيدروجين يمكن كتابتها بالصورة :

$$\langle V_I \rangle_{\pm} = J \pm K \qquad (٥ - ١٤)$$

حيث كل من V_I , J , K تعتبر دوال في المسافة البينية R . ويوضح الـشكل (٥ - ٣) تغير كل من K, J مع المسافة البينية R . ويلاحظ انه عند $R = R_e$ فان قيمة K اكبر بعدة مرات من قيمة J (كلاهما سالب). مما يعني إن ثبـات الجزيء والجزء الأكبر من طاقة الربط يمكن أن يعزى إلى تكامل التبـادل K خاصة عند $R = R_e$. وكما سبق و أوضحنا من أن K هو تعبير كمي ناتج من عدم تميز الإلكترونات وليس له مثيل أو تعليل كلاسيكي مما يؤكد ما قدمناه من إن الرابطة الكيميائية هي نتيجة كمية بحتة.

إن التعبيران (١٣ - ٥) , (١٤ - ٥) لم يأخذا في الاعتبار معـايرة الدالـة (١٢ - ٥) وافترضنا تكامل التداخل $S_{ab} = ٠$ ولكن المعالجة الكاملة توضح إن ثابت المعايرة يمكن تعيينه بسهولة لتصبح الدالة (١٢ - ٥) لها الصورة :

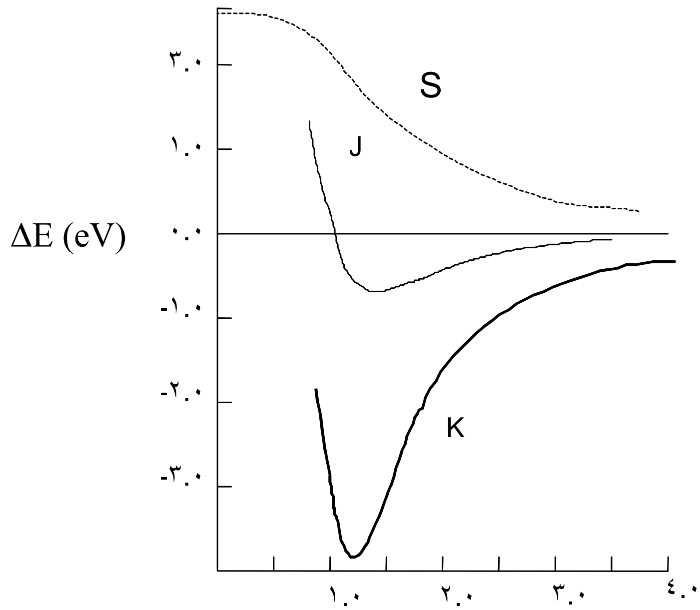
$$\Psi(١,٢) = \frac{١}{\sqrt{٢(١ \pm S^٢)}}\left(١s_a(١)١s_b(٢) \pm ١s_a(٢)١s_b(١)\right) \qquad (٥ - ٥)$$

وطاقة التأثير المتبادل المرافقة لها هي :

$$\langle V_I \rangle_{\pm} = \frac{J \pm K}{١ \pm S^٢} \qquad (٥ - ١٦)$$

حيث تكامل التداخل S يعطى بالتعبير:

$$S = \langle ١s_a(١) | ١s_b(١) \rangle \qquad (٥ - ١٧)$$

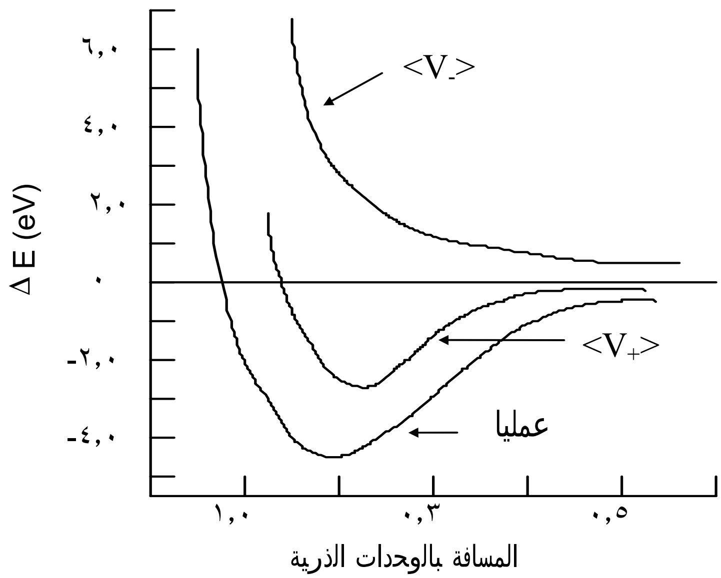


المسافة بالوحدات الذرية

شكل (٥ - ٣): تغير كل من التكامل الكولومي J ، وتكامل التبادل K ، وتكامل التداخل S مع المسافة البينية R في جزيء الهيدروجين.

وكما سبق وان أوضحنا في حالة أيون جزيء الهيدروجين فـإن الحالـة Ψ_+ تعبر عن حالة تجاذب أو " **فلك ربط** " في حين إن الحالة Ψ_- تعبر عن حالـة مثارة حيث التنافر اكبر ما يمكن وهذا يؤدي إلى عدم ثبات أو ما سـمي "**فلـك ضد الربط**" والشكل (٥ - ٤) يوضح تغير E_- و E_+ مـع المـسافة البينيـة R ويقدم مقارنة مع قيمة الطاقة العملية. وكما هو واضح فإن الدالة الموجيـة (٥ - ١٥) تعتبر تقدم كبير وملموس عن الدالة (٥ - ٥) من حيث القدرة على التعبيـر عن القوى الرئيسية بين الجسيمات في جزيء H_2 . فباستخدام هذه الدالة أمكـن الوصول إلى حوالي ٧٠ % من طاقة التأثير المتبادل مقارنة بأقل من ١٠ % في

حالة الدالة (٥ - ٥). وعلى أي الأحوال فإنـه وحتـى بعـد اسـتخدام الدالـة (١٥ - ٥) فإن هناك مجهود كبير لابد وان يبذل حتى يمكـن محاكـاة الواقـع العملي والتعبير عن أغلب إن لم يكن كل القوى داخل الجزيء.



شكل (٥ - ٤) : تغير طاقة التأثير المتبادل لجزيء الهيدروجين مع المسافة البينية R (------) الحالة المستقرة. (........) الحالة المثارة الأولى (______) السلوك المعين عمليا للحالة المستقرة.

المعنى الفيزيائي للدالة الموجية لرابطة التكافؤ
Physical Significance of the Valence Bond wave function

إن الدالة الموجية (١٥ - ٥) قد تم التوصل إليها بواسطة العالمان هتلـر ولنـدن عام ١٩٢٧ وسميت هذه الدالة باسم دالة هتلر - لندن. وقد طـورت بمعرفـة العالمان سلاتر Slater وباولنج Pauling واستخدمت للجزيئات الأكبر و الأكثر تعقيدا. ويرجع الفضل إلى هذه الدالة في تفهمنـا للمعنـى الفيزيـائي للرابطـة

الكيميائية بين الذرات. وحتى نحصل على فهم اعمق لطبيعة هذه الرابطة هيا بنا نفحص عن قرب توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية الناتج عن هذه الدالة الموجية. فمربع الدالة $\left[\Psi_{\pm}(١,٢)\right]^{٢}$ يعبر عن احتمالية (في وحـدة الحجـوم) وجـود الإلكترون "١ "عند النقطـة ($x_١ , y_١ , z_١$) والإلكتـرون "٢ " عنـد النقطـة ($x_٢ , y_٢ , z_٢$). وللحصول على توزيع للإلكترون "١ " بغض النظر عن موقع الإلكترون " ٢ " فإننا يمكن أن نكامل $\Psi_{\pm}^{٢}$ على كل الإحداثيات المتاحة للإلكترون "٢ ". و إذا ما رمزنـا لاحتماليـة توزيـع الكثافـة الإلكترونيـة للإلكتـرون " ١ " بالرمز $P_{\pm}(١)$ فإنه يمكن أن نعبر عن هذه الاحتمالية بالصورة :

$$P_{\pm}(١) = \int\left[\Psi_{\pm}(١,٢)\right]^{٢} d\tau_{٢} \qquad (٥ - ١٨)$$

وبالتعويض عن $\Psi_{(١,٢)}$ فإن :

$$P_{\pm}(١) = \left[٢(١ \pm S^{٢})\right]^{-١}\left[١s_a(١)^{٢} + ١s_b(١)^{٢} \pm ٢S\,١s_a(١)١s_b(١)\right] \qquad (٥-١٩)$$

وبالمثل فإن احتمالية توزيع الكثافة الإلكترونية للإلكترون " ٢ " تعطى كالآتي:

$$P_{\pm}(٢) = \left[٢(١ \pm S^{٢})\right]^{-١}\left[١s_a(٢)^{٢} + ١s_b(٢)^{٢} \pm ٢S\,١s_a(٢)١s_b(٢)\right] \qquad (٥ - ٢٠)$$

وبمقارنة المعادلتين (١٩ - ٥) و (٢٠ - ٥) يتضح إن احتمال وجود الإلكتـرون " ١ " في أي نقطة في الفراغ مساوي تماما لاحتمال وجود الإلكترون " ٢ " عند نفس هذه النقطة. أي إن الدالة الموجية $\Psi_{\pm}$ تعامل الإلكترونين بصورة متكافئة. و الآن فإن الكثافة الكلية للشحنة عند أي نقطة (x , y , z) تعطـى بمجمـوع كثافة الاحتمالية للإلكترونين $\rho_{\pm}$ عند هذه النقطة أي :

$$\rho_{\pm}(x,y,z) = ٢P_{\pm}(x,y,z) \qquad (٥ - ٢١)$$

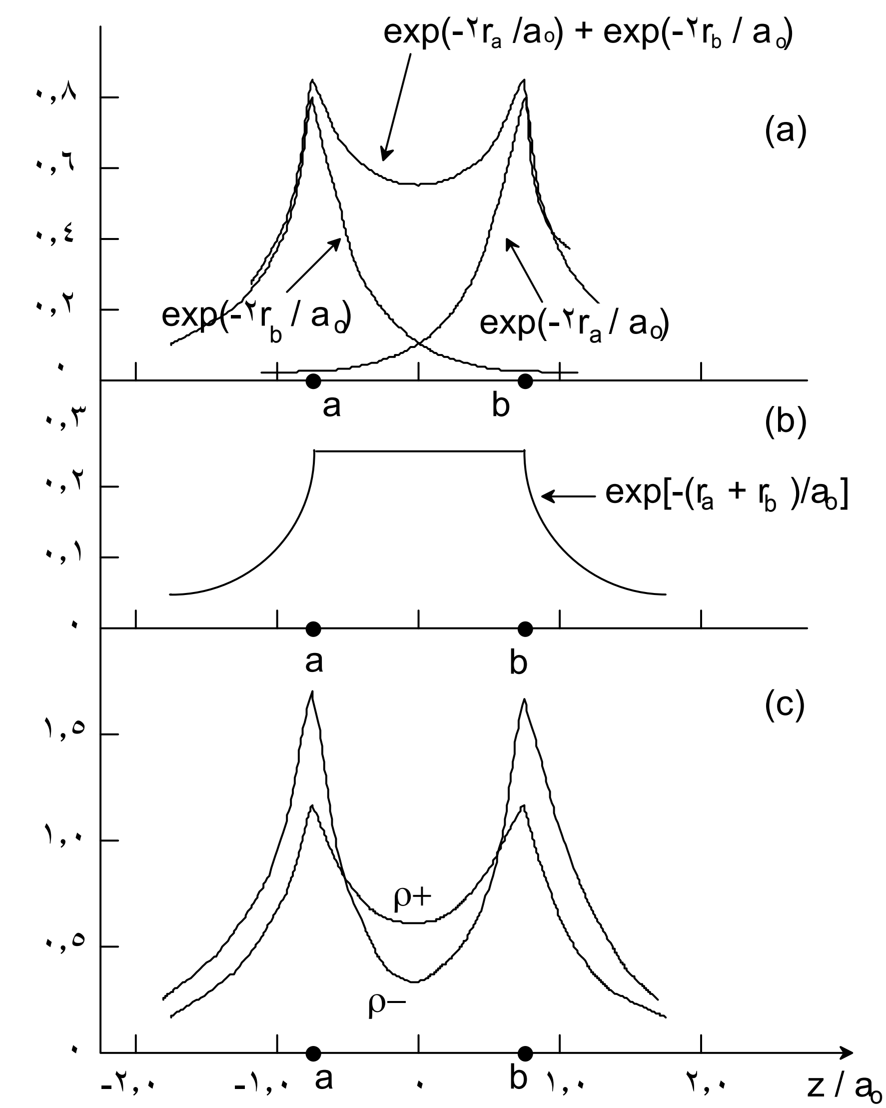
وبالتعويض في (٢١ - ٥) بالمعادلات (١٩ - ٥) , (٢٠ - ٥) وبالصورة الكاملـة لكل من $1s_a$, $1s_b$ فإن كثافة الاحتمالية الكلية تعطى بالتعبير:

$$\rho_{\pm}(x,y,z) = \frac{1}{(1 \pm S^2)}\left[\exp(-2r_a) + \exp(-2r_b) \pm 2S\exp(-r_a + r_b)\right] \quad (٥ - ٢٢)$$

والشكل (٥-٥أ) يوضح تغير كل من الحدين الأول والثاني مع المسافة مقاسـه على المحور الواصل بين النواتين. ومجموع هـذين الحـدين موضـح أيـضا بالمنحنى المنقط في نفس الشكل. أما الشكل (٥-٥ ب) فيوضح تغير الحد الثالث منفردا مع المسافة على نفس المحور. وكما هو واضح فإن هذا الحد لـه قيمـة ثابتة في المنطقة الواقعة بين النواتين في حين انه في المناطق الواقعة على يمين ب أو على يسار أ فإن هذا الحد يقل بسرعة إلى أن يصل إلى الصفر. ويوضح الشكل (٥-٥ ج) الاحتمالية الكلية مرسومة على نفس المحور وهي مجمـوع أو الفرق بين المنحنين (٥-٥ أ) و (٥-٥ ب). وفي حالة الدالة Ψ_+ فـإن هنـاك تجمع للشحنة في المنطقة الواقعة بين النواتين على حساب المناطق الخارجيـة. أي إن هناك هجرة للشحنة إلى مناطق الربط في حين إن Ψ_- تكرس العكـس وبذلك فإنها تسلك سلوك ضد الربط.

وحتى يتضح لنا تأثير هجرة الشحنة الإلكترونية على طاقة الجـزيء والقـوى الداخلية فيه، دعنا نتفحص علاقة التغير لطاقة الحركة ولطاقـة الوضـع مـع المسافة R. لقد سبق وقدمنا في الباب الثاني من هذا الكتاب نظرية القوى الكمية Virial theorem والتي يمكن كتابته في حالة الجزيئات بالصورة:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle - \frac{1}{2}R\frac{dE}{dR} \quad (٥ - ٢٣)$$



شكل (٥ - ٥): تغير كثافة الشحنة الإلكترونية $\rho_{\pm}$ (x,y,z) على طول المحور الواصل بين النواتين.

وعند نقطة الاتزان (النهاية الصغرى للطاقـة) فـإن معـدل تغيـر الطاقـة $dE/dR = ٠$. وبذلك تؤول المعادلة (٢٣ - ٥) إلى الصورة المتعارف عليها لنظرية القوى الكميه وهي $\langle T \rangle = -\frac{١}{٢}\langle V \rangle$. ويمكن استخدام معادلة هملتـون $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ لإعادة صياغة (٢٣ - ٥) بالصورة :

$$\langle T \rangle = -\left(E + R\frac{dE}{dR} \right) \qquad (٥ - ٢٤a)$$

$$\langle V \rangle = \left(٢E + R\frac{dE}{dR} \right) \qquad (٥ - ٢٤b)$$

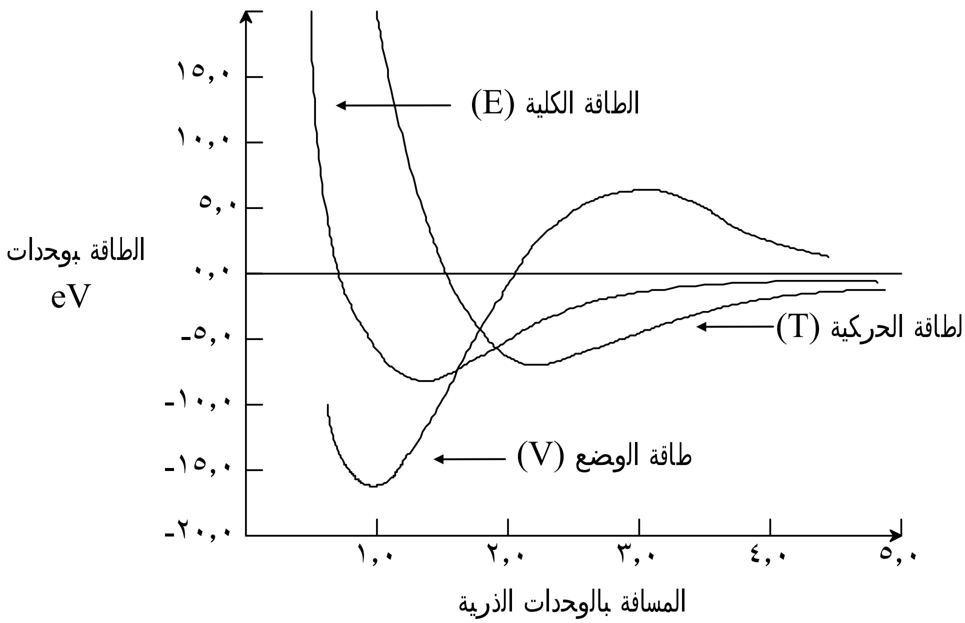
ويوضح الشكل (٥ - ٦) تغير كل من $\langle E \rangle, \langle T \rangle, \langle V \rangle$ مع المسافة البينية R للحالة المستقرة لجزيء $H_٢$. وحتى نتفهم هذه المنحنيات ونستطيع الربط بينهـا وبين تلك المبينة في الشكل (٥-٥) علينا أولا أن نتفق على العلاقـات التاليـة. فأولا يجب أن نعلم إن طاقة الحركة المتوسطة للإلكترونات تتناسب مع الحجـم المتاح لهذه الإلكترونات تناسب عكسي. فبزيادة الحجم تقل طاقة الحركة والعكس صحيح. وبالمقابل فانه كلما بعدت الإلكترونات عن النـواة كلمـا قـل تمتعهـا بالتجاذب و بالتالي ارتفعت طاقة وضعها. ومن منطلق هاتين العلاقتـين فإننـا يمكن أن نقسم المنحنيات الموضحة بالشكل (٥ - ٦) إلى ثلاث مناطق:

١- على مسافات بينية كبيـرة نـسبيا ($R > ٣,٥$ a.u) فـان الحجـم المتـاح للإلكترونات في مناطق التداخل كبير نسبيا مما يؤدي إلى انخفاض في طاقة الحركة المتوسطة $< T >$. ومن ناحية أخرى فان بعد هذه الإلكترونات عن الأنوية يؤدي إلى ارتفاع في طاقة الوضع $< V >$.

٢- على مسافات متوسطة وفي منطقة الاتـزان ($١,٠ \le R \le ٢,٥$) فـان تقارب الأنوية يؤدي إلى تقاص الحجم المتاح للإلكترونات في مناطق التداخل مما يؤدي إلى زيادة طاقة الحركة المتوسطة $< T >$. في حـين إن تكثيـف

الشحنة الإلكترونية في هذا الحيز المحدود يؤدي إلى زيادة تمتعها بالتجـاذب مـع الأنويـة وبالتـالي اسـتقرار النظـام وانخفـاض طاقـة الوضـع المتوسطة < V > .

٣- أما على مسافات بينية صغيرة جدا فان طاقة التنافر بين النواتين تتغلب على ما عداها وترتفع طاقة الوضع المتوسطة بسرعة شديدة.



شكل (٥ - ٦) : تغير كل من طاقة الحركة وطاقة الوضع و الطاقة الكلية مع المسافة البينية R لجزيء H_2 .

ويوضح الشكل (٥ -٦) سلوك الطاقة الكلية (E = T + V) وكل مـن طاقـة الحركة وطاقة الوضع لجزيء الهيدروجين. وكما هو واضح من الرسم فإنه عند نقطة الاتزان بين قوى التنافر وقوى التجاذب فإن الطاقة الكلية تمر بحدها الأدنى

حيث يكون الجزيء في أعلى درجة ممكنة من الثبات. والطاقة في هذه الحالـة نسبة إلى طاقة الذرات المنفصلة تعبر عن طاقة التفكك D_e للرابطة الكيميائيـة. وفـي حالتنـا هـذه فـإن قيمـة طاقـة التفكـك المعنيـة هـي $D_e = ٣,١٥$ eV (عند مسافة اتزان $R_e = ٠,٨٧$ Å). أي إن دالة هتلر- لندن ورغم إنها أثبتت وجود رابطة كيميائية ثابتة في جزيء $H_٢$ إلا إنها لم تـستطع أن تقدم طاقة تفكك تتوافق بصورة مرضية مع القيمة العملية ($D_e = ٤,٧٥$ eV عند مسافة اتزان $R_e = ٠,٧٤$ Å). إن داله هتلر - لندن التي استخدمناها فـي معالجتنا هذه لجزيء الهيدروجين مبنية أساسا على أفـلاك ١s بـشحنة نـواة $Z = ١$. ويمكن بالطبع افتراض إن Z هي معامل تغير يعبر عن الشحنة المؤثرة ثم نحاول ان نوجد قيمة Z التي تعطى اقل طاقة ممكنة و إذا مـا اتبعنـا هـذه الطريقة فإننا نحصل على شحنة مؤثرة مقدارها ($Z_{eff} = ١,١٦٦$) تعطى طاقة تفكك $D_e = ٣,٨$ eV عند مسافة اتزان $R_e = ٠,٧٦$ Å. وهـذا يعتبـر تحـسن ملحوظ في أداء دالة هتلر - لندن.

الوصف الكامل للدالة الموجية لرابطة التكافؤ .

Complete Description of the Valence Bond wave function

إن داله هتلر - لندن قد عبرت لنا عن تكـوين جـزيء ثابـت مـن ذرتـي هيدروجين كنتيجة لتكون رابطة كيميائيـة مـصدرها هجـرة كثافـة الـشحنة الإلكترونية إلى المنطقة الواقعة بين النواتين. ويبدوا انه مـن المناسـب الآن أن نفحص هذه الدالة الموجية في صورتها الكاملة أي جزأيهـا الفراغـي Space Part والمغزلي Spin Part حتى تتكامل صورة ومعنى الرابطة الكيميائية فـي أذهاننا.

بالنسبة لدالة موجية تعبر عن الإلكترونين فإن هنـاك أربعـة احتمـالات للمغزلية وهي :

$\alpha(١)\alpha(٢)$ (١٥ - ٢٥-a)

$\alpha(١)\beta(٢)$ (١٥ - ٢٥-b)

$\beta(١)\alpha(٢)$ (١٥ - ٢٥-c)

$\beta(١)\beta(٢)$ (١٥ - ٢٥-d)

وتمثل الحالتين الأولى والرابعة حالات تكون فيها مغزلية الإلكترونين متوازيـة (كلاهما بمغزلية ١/٢+ أو كلاهما بمغزلية ١/٢-). في حـين تمثـل الحـالتين الثانية والثالثة حالات مغزلية غير متوازية (متزاوجة paired). ولكن وكمـا سبق وقدمنا في حالة الهيليوم فإن هاتين الحالتين غير مقبولتين فيزيائيـا لان أي منهما تميز الإلكترونات بعضها عن بعض. وللتغلب على هذا العيب الفيزيـائي فإننا نستطيع أن نشتق دالتي تجميع خطي بدلا منهما :

$$\phi_{\pm} = \frac{١}{\sqrt{٢}}\left(\alpha(١)\beta(٢) \pm \alpha(٢)\beta(١)\right) \qquad (٥- ٢٦)$$

حيث المقدار $\left(١/\sqrt{٢}\right)$ هو ثابت المعايرة. و الآن هناك ثلاث دوال موجية مـن تلك المسموح بها تعتبر متماثلة Symmetric بالنسبة لتبديل الإحداثيات. وهـي الدوال (٢٥a - ٥) , (٢٥d - ٥) بالإضافة إلى دالة التجميع الخطي ϕ_+ وتتبقى دالة واحدة غير متماثلة antisymmetric وهي الدالة ϕ_-.

و الآن فإن الدالة الموجية الكاملة هي حاصل ضـرب الجـزء الفراغـي والجزء المغزلي. وحتى تطابق الدالة الموجية قاعدة بـاولي Pauli Principle فإن الدالة الموجية الكاملة لابد وان تكون غير متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات. وللوصول إلى هذا الهدف فإننا يمكن أن نـضرب الدالـة الفراغيـة المتماثلـة Ψ_+ (١٥ - ٥) بداله المغزلية غير المتماثلة ϕ_- . في حين يمكن ضرب الدالـة

الفراغية غير المتماثلة -Ψ (١٥ - ٥) بأي من دوال المغزلية المتماثلـة وبـذلك يكون هناك أربعة دوال موجية كاملة كلها مقبولة ومتطابقة.

$$\frac{١}{\sqrt{٢\left(١+S^{٢}\right)}}\left(\Psi_{١}+\Psi_{٢}\right)\left\{\frac{١}{\sqrt{٢}}\left[\alpha(١)\beta(٢)-\alpha(٢)\beta(١)\right]\right\} \quad (٥ - ٢٧)$$

$$\frac{١}{\sqrt{٢\left(١-S^{٢}\right)}}\left(\Psi_{١}-\Psi_{٢}\right)\begin{Bmatrix}\alpha(١)\alpha(٢)\\ \alpha(١)\beta(٢)+\alpha(٢)\beta(١)\\ \beta(١)\beta(٢)\end{Bmatrix} \quad (٥ - ٢٨)$$

و الآن وحيث إن مؤثر الهملتونين لا يعتمد على المغزلية (فلك حقيقـي علـى المستوى الذي نتعامل به في هذا الكتاب) فإن الطاقة تعتمد بصورة أساسية على الجزء الفراغي من الدالة وعلى ذلك فإن الدالة (٢٧ -٥) تقابل إذا الطاقـة E_+ وتمثل الحالة المستقرة لجزيء $H_٢$ في حين الدالة (٢٨ -٥) تقابـل الطاقـة E_- وتمثل الحالة المثارة. وحيث إن الحالة المستقرة (٢٧ - ٥) لا يمكن وصـفها إلا بصورة واحدة فقط (المغزلية الكلية $S=\frac{١}{٢}+\left(-\frac{١}{٢}\right)=٠$) فان التكرارية تعطـى بالعلاقة الآتية :

$$M=٢S+١=٢(٠)+١=١$$

ويطلق على هذه الحالة اسم " **حالة مفردة** Singlet State " . أما الحالة المثارة فقد تم وصفها بثلاث دوال مختلفة والمغزلية الكلية هي $S=\frac{١}{٢}+\frac{١}{٢}=١$ وبـذلك فإن تكرارية هذه الحالة هي :

$$M=٢S+١=٢\times 1+1=3$$

ويطلق على هذه الحالة اسم "**حالة ثلاثية** " triplet state .

مثال ٥ - ١ :

اثبت إن الدالة المغزلية Ψ_+ (معادلة ٢٧ - ٥)) تتميز بقيمة $m_s = ٠$ في حين إن الدالة المغزلية Ψ_- تتميز بالقيم $m_s = ١ , ٠ , -١$.

الحـــــل :

تذكر إن دوال المغزلية α , β تحقق العلاقات :

$$\hat{S}_z\alpha = \frac{\hbar}{٢}\alpha$$
$$= \frac{١}{٢}\alpha \qquad (\text{in au})$$

و

$$\hat{S}_z\beta = -\frac{١}{٢}\beta$$

وبالتالي فإن :

$$\hat{S}_Z\left\{\frac{١}{\sqrt{٢}}[\alpha(١)\beta(٢)-\alpha(٢)\beta(١)]\right\} = \frac{١}{\sqrt{٢}}\left(\hat{S}_{Z١}+\hat{S}_{Z٢}\right)[\alpha(١)\beta(٢)-\alpha(٢)\beta(١)]$$
$$= \frac{١}{\sqrt{٢}}\left\{\left[\left(\hat{S}_{Z١}+\hat{S}_{Z٢}\right)\alpha(١)\beta(٢)\right]-\left[\left(\hat{S}_{Z١}+\hat{S}_{Z٢}\right)\alpha(٢)\beta(١)\right]\right\}$$
$$= \frac{١}{\sqrt{٢}}\left\{\left[\left(\frac{١}{٢}-\frac{١}{٢}\right)\alpha(١)\beta(٢)\right]-\left[\left(-\frac{١}{٢}+\frac{١}{٢}\right)\alpha(٢)\beta(١)\right]\right\} = ٠$$

وبالنسبة لأول داله مغزلية في (٢٨ - ٥) فإن :

$$\hat{S}_Z\alpha(١)\alpha(٢) = \left(\hat{S}_{Z١}+\hat{S}_{Z٢}\right)\alpha(١)\alpha(٢)$$
$$= \left(\frac{١}{٢}+\frac{١}{٢}\right)\alpha(١)\alpha(٢) = \alpha(١)\alpha(٢)$$

وبالمثل بالنسبة للدالة المغزلية الثالثة في (٢٨ - ٥) فإن :

$$\hat{S}_Z\beta(١)\beta(٢) = -\beta(١)\beta(٢)$$

أما دالة المغزلية الثانية فإنه وباتباع نفس الطريقة فإن :

$$\hat{S}_Z\left\{\frac{١}{\sqrt{٢}}\left(\alpha(١)\beta(٢)+\alpha(٢)\beta(١)\right)\right\}=٠$$

٥-٣ تناظر نظريتي الأفلاك الجزيئية ورابطة التكافؤ.

Equivalence of the Molecular Orbital and Valence bond theories

عند تطبيقنا لنظرية الأفلاك الجزيئية على أيون جـزيء الهيـدروجين فإننـا تحصلنا على الدالتين :

$$\Psi_{\pm}=\frac{١}{\sqrt{٢(١\pm S)}}\left(١s_a \pm ١s_b\right) \qquad (٥ - ٢٩)$$

حيث تمثل الدالة Ψ_+ (سنرمز لها في هذا الفصل بالرمز Ψ_B) فلـك جزيئـي يؤدي إلى ترابط بين نواتي الهيدروجين وسمي فلك ربط Bonding MO . في حين تعبر الدالة Ψ_- (سنرمز لها بـالرمز Ψ_A) عـن فلـك مـضاد للـربط antibonding MO . وفي حالة جزيء $H_٢$ فإن الحالة المـستقرة يمكـن أن توصف بوضع الإلكترونين في الفلك Ψ_B بمغزلية مختلفة. ويمكن التعبير عـن داله هذه الحالة بمحددة سلاتر التالية:

$$\Psi=\frac{١}{\sqrt{٢!}}\begin{vmatrix}\Psi_B\alpha(١) & \Psi_B\beta(١)\\ \Psi_B\alpha(٢) & \Psi_B\beta(٢)\end{vmatrix} \qquad (٥ - ٣٠)$$

$$=\Psi_B(١)\Psi_B(٢)\left[\frac{١}{\sqrt{٢}}\alpha(١)\beta(٢)-\alpha(٢)\beta(١)\right] \qquad (٥ - ٣١)$$

وحيث إن مؤثر الهملتونين لا يعتمد على المغزلية فإننا يمكن أن نحسب الطاقـة باستخدام الجزء الفراغي من الدالة فقط أي:

$$\Psi_{MO}=\frac{١}{٢(١+S)}\left\{\left[١s_a(١)+١s_b(١)\right]\left[١s_a(٢)+١s_b(٢)\right]\right\} \qquad (٥\text{-}٣٢)$$

ويمكن حساب القيمة المتوقعة للطاقة باستخدام العلاقة :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

وقد يبدو لأول وهلة إن " نظرية الأفلاك الجزيئية " تختلف اختلافا بينا عن نظرية " رابطة التكافؤ" ولكن الحقيقة تختلف تماما عن ذلك. فهاتان النظريتـان مرتبطتان ارتباطا وثيقا وسنثبت في هذا الفصل مدى التنـاظر بينهمـا. و الآن و إذا ما كتبنا الدالة الموجية للفلك الجزيئي (٣٢ -٥) بالتفصيل الكامـل (مـع إهمال ثابت المعايرة) فإن :

$$\begin{aligned}\Psi_{MO} &= [1s_a(1)+1s_b(1)][1s_a(2)+1s_b(2)] \\ &= 1s_a(1)1s_b(2)+1s_b(1)1s_a(2)+1s_a(1)1s_a(2)+1s_b(1)1s_b(2)\end{aligned} \qquad (٥ - ٣٣)$$

وفي هذه المعادلة الأخيرة فإن الحدين الأول والثاني ما هي إلا الدالـة الموجيـة الكاملة المعبرة عن رابطة التكـافؤ Ψ_{VB} (الدالـة Ψ_+ معادلـة (١٥ - ٥)). والسؤال الآن هو ماذا يعني الحد الثالث والرابع في المعادلـة (٣٣ - ٥) ؟ إذا تفحصنا هذين الحدين سنجد إن الحد الثالث يعبر عن حالة يكون فيها الإلكترونين حول النواة a في حين يعبر الحد الرابع عن حالة يكون فيها الإلكترونين حول النواة b. ويمكن تمثيل هذه الحدود باسـتخدام طريقـة لـويس Lewis dot structures كالآتي:

$$H_a : \quad H_b \qquad , \qquad H_a \quad : H_b$$

أو

$$H_a^- \quad H_b^+ \qquad , \qquad H_a^+ \quad H_b^-$$

أي إن الحدين الثالث والرابع يعبران عن حالات أيونية ionic states .

و الآن و إذا ما عرفنا الدالة الموجية للحالات الأيونية بالصورة :

$$\Psi_{ion} = 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2) \qquad (٥ -٣٤)$$

فإن المعادلة (٣٣ - ٥) يمكن كتابتها بالصورة :

$$\Psi_{MO} = \Psi_{VB} + \Psi_{ion} \qquad (٥- ٣٥)$$

وهذه المعادلة تعني إن نظرية رابطة التكافؤ تهمل الاحتمالات الأيونية تماما في حين تركز (ومن الجائز اكثر من اللازم) نظرية الأفلاك الجزيئية على هـذه الحالات الأيونية. وحتى يمكننا معرفة الوزن الحقيقي لهذه الحالات الأيونية فإننا يمكن أن نكتب الدالة (٣٥ - ٥) في صورة داله تغير كالآتي :

$$\Psi = C_{١}\Psi_{VB} + C_{٢}\Psi_{ion} \qquad (٥ - ٣٦)$$

حيـث $C_{١}$, $C_{٢}$ همـا معـاملات تغيـر. وقـد اسـتخدم العـالم وينبـام Weinbaum (١٩٣٣) هذه الدالة حيث عين طاقة التفكك $D_e = ٠{,}١١٨٧$ au عند $R_e = ١{,}٦٧$ au بافتراض شحنة نواة $Z = ١$ وقد تم حساب النـسبة $C_{٢} / C_{١} = ٠{,}١٦$ أي إن احتمالية الحالات الأيونية $(٠{,}١٦)^{٢}$ لا تتعدى % ٣ ولكن لابد أن نعرف إن هذه النسبة تعتمد على الدالة وطريقة الحساب وليست مقيـاس صادق عن النسبة الأيونية في الرابطة الكيميائية في جزيء $H_{٢}$.

وحتى نشتق داله أفلاك جزيئية اكثر شمولا فهيا بنا نفترض داله تجميـع خطي بين Ψ_B و Ψ_A كالآتي :

$$\Psi_{CI} = C_{١}\Psi_B + C_{٢}\Psi_A \qquad (٥ - ٣٧)$$

هذه الدالة التي تسمح بخلط حالات مثارة (Ψ_A) مع الحالة المستقرة تسمى داله التأثير المتبادل بين التشاكيل الإلكترونية Configuration interaction wave function وتختصر بالأحرف الأولى CI. وإذا ما كتبنـا (٣٧ - ٥) بالتفـصيل فإننا نحصل على :

$$\begin{aligned}
\Psi_{CI} &= C_{١}\left(\phi_B(١)\phi_B(٢)\right) + C_{٢}\left(\phi_A(١)\phi_A(٢)\right) \\
&= C_{١}\{[١s_a(١) + ١s_b(١)][١s_a(٢) + ١s_b(٢)]\} + C_{٢}\{(١s_a(١) - ١s_b(١))(١s_a(٢) - ١s_b(٢))\} \\
\Psi_{CI} &= C_{١}\{١s_a(١)١s_a(٢) + ١s_a(١)١s_b(٢) + ١s_b(١)١s_a(٢) + ١s_b(١)١s_b(٢)\} \\
&\quad + C_{٢}\{١s_a(١)١s_a(٢) - ١s_a(١)١s_b(٢) - ١s_b(١)١s_a(٢) + ١s_b(١)١s_b(٢)\} \\
\Psi_{CI} &= (C_{١} - C_{٢})\Psi_{VB} + (C_{١} + C_{٢})\Psi_{ion} \qquad (١٥ - ٣٨)
\end{aligned}$$

وهذه النتيجة توضح إن داله الأفلاك الجزيئية مطورة بإدخـال عمليـة التـأثير المتبادل بين التشاكيل الإلكترونية (MO + CI) تعادل تماما دالة رابطة التكافؤ مضاف عليها الحدود الأيونية. وكلا الطريقتين أصبحتا متطابقتين وصـحيحتين لأقصى درجة عند الحد الأقصى لعملية خلط الحدود الأيونية (بالنـسبة لدالـة الأفلاك الجزيئية). وحيث إن الوصول إلى هذا الحد الأقـصى مـستحيل مـن الناحية العملية فإن طريقتي " رابطة التكافؤ" و "الأفلاك الجزيئية " تظهران نتائج مختلفة إلى حد ما. و يوضح الجدول (٥ - ١) بعض نتائج الحسابات التي تمت على جزيء $H_٢$ بالطرق المختلفة.

جدول (٥ - ١): نتائج بعض الحسابات النظرية على جزيء الهيدروجين.

الدالة الموجية	مرجع	قيمة المعامل	D_e (eV)	R_e (a. u)
VB	b	ع = ١.٠	٢,٦٩٥	١,٦١
VB	b	ع = ١,١٩٧	٣,٤٨٨	١,٣٨
MO	c, b	ع = ١,٠	٣,١٥٦	١,٦٤
MO	d, b	ع = ١,١٦٦	٣,٧٨٢	١,٤١
حدود أيونية+MO	.	ع = ١,٠ c = ٦,٣٢٢	٣,٢٣٠	١,٦٧
حدود أيونية+MO	.	ع = ١,١٩٤ c = ٣,٧٨	٤,٠٢٥	١,٤٣
قاعدة مجموعة دوال ممتدة n = ١٣	h, i		٤,٧٢٢٥	١,٤
قاعدة مجموعة دوال ممتدة n = ١٠٠	i		٤,٧٤٧٥٩	١,٤٠١١
القيمة العملية			٤,٧٤٧٥٩	١,٤٠٠٦

تماريـــــن :

١) اشتق مؤثر الهملتونين لجزيء $H_٢$ بالوحدات الذرية. وضح تأثير تقريـب بورن-أوبنهيمر على هذا المؤثر.

٢) استنبط مجموعة المعادلات secular equations المرافقة للدالة الموجية:

$$\Psi = C_{١}\phi_{١} + C_{٢}\phi_{٢}$$

٣) اثبت إن $H_{١١} = H_{٢٢}$ في معالجة هتلر ولندن (المبنية على نظرية رابطة التكافؤ) لجزيء $H_{٢}$.

٤) علل المقولة التالية "وجود الرابطة الكيميائية ما هو إلا ظاهرة كمية ليس له نظير كلاسيكي" . استخدم الحل المقدم لجزيء الهيدروجين للإثبات وتأكيد هذا المعنى.

٥) اثبت إن الدالتين التاليتين هما دوال فريدة للمؤثر $\hat{S}_{z}$ بقيم فريدة تساوي الصفر :

$$\Psi_{s} = \frac{١}{\sqrt{٢\left(١+s^{٢}\right)}}\left(\frac{١}{\sqrt{٢}}\Psi_{١} - \frac{١}{\sqrt{٢}}\Psi_{٢}\right)$$

$$\Psi_{t} = \frac{١}{\sqrt{٢\left(١-s^{٢}\right)}}\left(\frac{١}{\sqrt{٢}}\Psi_{١} - \frac{١}{\sqrt{٢}}\Psi_{٢}\right)$$

حيث $\Psi_{١}$ و $\Psi_{٢}$ هي دوال موجية يمكن كتابتها بالصورة :

$$\Psi_{٢} = \begin{vmatrix} ١s_{a}\beta(١) & ١s_{b}\alpha(١) \\ ١s_{a}\beta(٢) & ١s_{B}\alpha(٢) \end{vmatrix} \qquad \Psi_{١} = \begin{vmatrix} ١s_{a}\alpha(١) & ١s_{b}\beta(٢) \\ ١s_{a}\alpha(٢) & ١s_{b}\beta(٢) \end{vmatrix}$$

٦) اثبت انه بالنسبة لجزيء $H_{٢}$ فإن داله رابطة التكافؤ Ψ_{VB} مضافا إليها حدود أيونية تعادل تماما دالة الأفلاك الجزيئية Ψ_{MO} مضافا إليها تأثير التشاكيل الإلكترونية. أي إن المطلوب إثبات التطابق بين كل من :

$$\Psi_{VB} = C_{c}\left[١s_{a}(١) + ١s_{b}(٢) + ١s_{a}(٢)١s_{b}(٢)\right] + C_{i}\left[١s_{a}(١)١s_{a}(٢) + ١s_{b}(١)١s_{b}(٢)\right]$$

$$\Psi_{MO} = C_{b}\left[١s_{a}(١) + ١s_{b}(١)\right]\left[١s_{a}(٢) + ١s_{b}(٢)\right] + C_{a}\left[١s_{a}(١) - ١s_{b}(١)\right]\left[١s_{a}(٢) + ١s_{b}(٢)\right]$$

استنبط علاقة بين كل من : C_{i} / C_{c} , C_{a} / C_{b} .

٧) اثبت انه في حالة استخدام داله موجية لجزيء $H_{٢}$ لها الشكل العام :

$$\Psi = C_١\Psi_١ + C_٣\Psi_٣$$

حيث
$$\Psi_١ = \phi_b(١)\phi_b(٢)$$
$$\Psi_٣ = \phi_b(١)\phi_a(٢) + \phi_a(١)\phi_b(٢)$$

حيث الأفلاك الجزيئية ϕ_b و ϕ_a تعطى بالتعبير :

$$\phi_b = ١s_a + ١s_b \qquad ; \qquad \phi_a = ١s_a + ١s_b$$

فهي قبل هذه الحالة فإن الطاقة تساوي طاقة كل من $\Psi_١$ و $\Psi_٣$ بدون أدنى تغير وكأنهم منفصلين تماما. علل هذه النتيجة ؟

٨) اثبت إن الدالة $\frac{١}{\sqrt{٢}}\left[\alpha(١)\beta(٢) \pm \alpha(٢)\beta(١)\right]$ هي داله معـايرة للواحـد الصحيح .

٩) عند تطبيق كيمياء الكم على العمليات الكيميائية الحركية أيهمـا تتوقـع أن يكون اكثر دقة: نظرية الأفلاك الجزيئية أم نظرية رابطة التكافؤ ؟

١٠) يمكن وصف الحالات الإلكترونية لجزيء $H_٢$ وصفا مقبـولا باسـتخدام نظرية الأفلاك الجزيئية مستخدما الدوال الموجية الفراغية :

$$\Psi_{\pm} = \frac{١}{\sqrt{٢(١ \pm S)}} \quad (u_a + u_b) \qquad (١)$$

استخدم التعبير (١) مع دوال المغزلية α و β لاشـتقاق كـل الـدوال الممكنة المعبرة عن حالة الإلكترونين بحيث تكون:

أ) غير متماثلة بالنسبة لتبديل إحداثيات الإلكترونين.

ب) دوال مميزة للمؤثر الكمي.

(مرجع هام M. J. S Dewar and J. Kelemen , J. Chem . Ed. ٤٨, ٤٩٤, (١٩٧١))

١١) ابسط داله موجية معبرة عن الحالة المستقرة لجـزيء $H_٢$ هـي الدالـة المفردة:

$$\Psi_١ = \phi_١(١)\phi_١(٢)\frac{١}{\sqrt{٢}}\left[\left(\alpha(١)\beta(٢) - \beta(١)\alpha(٢)\right)\right]$$

استخدم هذه الدالة لاشتقاق تعبير عام للقيمة المتوسطة للطاقـة بمعلوميـة التكاملات على إحداثيات إلكترون واحد (لها الشكل العام $\langle u_a|٢r_{ai}|u_r\rangle$) و تكـاملات علـى إحـداثيات الإلكتـرونين (لهـا الـشكل العـام $\langle u_a u_b|٢r_{١٢}^{-١}|u_r u_s\rangle$) حيث s و r يعبران عن b و a. ويوضح الـشكل (١ - ٥) إحداثيات النظام.

١٢) اثبت إن:

$$\frac{١}{\sqrt{٢\left(١+S^٢\right)}}\langle\Psi_{VB}|\Psi_{ion}\rangle = ٢S\left(١+S^٢\right) \qquad (١)$$

افترض قيمة $R_e = ١,٤$ au واستخدم التعبير $S = e^{-R}\left(١ + R + \frac{R^٢}{٣}\right)$

لتعيين قيمة المعادلة (١).

علق على المعنى الفيزيائي المرتبط بها.

هل من المفيد استخدام Ψ_{MO} لتحليل الطبيعة التساهمية أو الأيونية للرابطـة الكيميائية ؟.