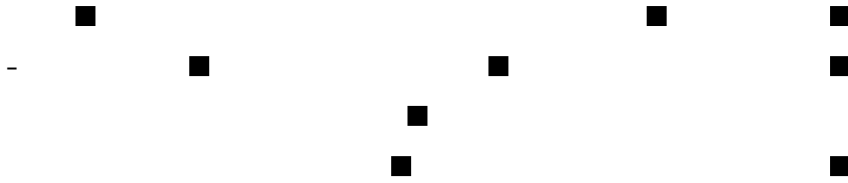


الباب السادس

التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات The Electronic Structure of Diatomic Molecules



١-٦ مقدمة

قدمنا في البابين السابقين تصور ميكانيكا الكم لتكوين الرابطة الكيميائية وبالتالي الجزيئات من الذرات المنفصلة. ويجدر بنا أن نوضح هنا نقطتين في غاية الأهمية أولهما هي طبيعة الرابطة الكيميائية وثانيهما هو مصدرها. فالرابطة الكيميائية تنشأ أساساً من تكديس كثافة الشحنة الإلكترونية السالبة في المنطقة الواقعة بين النواتين مما يحجب الشحنتين الموجبتين بعضهما عن بعض ويمنع (أو يقلل) التنافر بينهما. ثم نتيجة لتجاذبهما مع هذه الكثافة الإلكترونية يتم الترابط بينهما. وكما وضحنا فإن المصدر الرئيسي لطاقة الربط هو تكامل التبادل exchange integral والذي رمزنا له بالرمز K وحيث إن هذا التكامل مقدار كمي أساساً وليس له نظير كلاسيكي فإننا استنتجنا إن وجود الرابطة الكيميائية هو ظاهرة كمية بالدرجة الأولى.

وللوصول إلى هذه النتائج فإننا قدمنا طريقتين لحل معادلة شرودنجر الجزيئية. الطريقة الأولى هي نظرية الأفلاك الجزيئية أما الطريقة الثانية فهي نظرية رابطة التكافؤ. وفي الباب الحالي سوف نطبق هاتين الطريقتين على الجزيئات ثنائية الذرات مع تركيزنا على نظرية الأفلاك الجزيئية حيث إنها الأكثر انتشاراً.

٢-٦ الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة

Homonuclear Diatomic Molecules

من السهل التعرف على المعالم الرئيسية للتركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة وذلك بتطبيق نظريتي الأفلاك الجزيئية ورابطة التكافؤ. وسوف نقدم في هذا الفصل تطبيق لهاتين النظريتين على الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة مع تركيزنا على نظرية الأفلاك الجزيئية حيث إنها الأكثر انتشاراً. ويمكن تطبيقها بأسلوب منظم باستخدام مجموعة بسيطة من الأسس والقواعد.

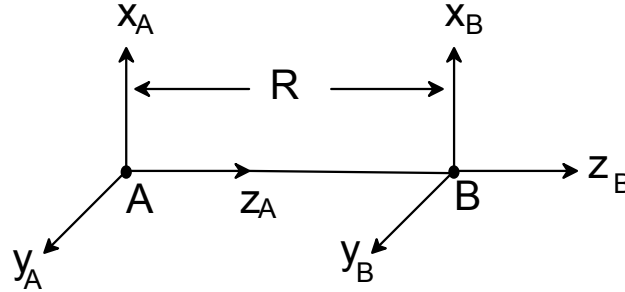
١-٢-٦ معالجة مبنية على نظرية الأفلاك الجزيئية

Treatment Based on Molecular Orbital Theory

من المعلوم إن المعالجة الكمية الكاملة للجزيئات ثنائية الذرات تستوجب حل معادلة شرودنجر لكل جزيء على حدة. لكننا سنقدم في هذا الفصل تصوراً وصفيًا مبنيًا أساساً على نظام الأفلاك الجزيئية للإلكترون واحد One - electron MO مع قاعدة البناء Aufbau Principle بنفس الطريقة التي اتبعناها لبناء التركيب الإلكتروني للذرات عديدة الإلكترونات. وتبدأ معالجتنا هنا بافتراض ذرتين متشابهتين A , B على مسافة R من بعضهما البعض. بالنسبة لذرات الدورة الأولى من الجدول الدوري (حيث المستويات $n = 1$, $n = 2$ هي فقط المشغولة بالإلكترونات) فإن مجموعة الأفلاك الذرية على كل ذرة هي:

$$X_A = 1s(A), 2s(A), 2p_x(A), 2p_y(A), 2p_z(A)$$

$$X_B = 1s(B), 2s(B), 2p_x(B), 2p_y(B), 2p_z(B)$$



شكل (٦-١) : نظام الإحداثيات لجزيء ثنائي الذرات.

ولنفترض إن المحور z هو المحور الواصل بين النواتين كما هو موضح بالشكل (٦-١) وحيث إن A , B متساويتان فإن طاقة الأفلاك الذرية المقابلة متساوية ، أي أن :

$$E(1s_A) = E(1s_B)$$

$$E(2s_A) = E(2s_B)$$

$$E(2p_A) = E(2p_B)$$

و الآن و إذا تذكرنا ما قدمناه في حالة أيون جزيء الهيدروجين فإنه يمكن خلط أو تجميع فلكين ذريين لتكوين فلكين جزيئيين على أن يتحقق الشرطان التاليان:

(أ) أن يكون الفلكان الذريان لهما نفس التماثل.

(ب) أن يكون التفاوت في طاقتيهما محدودا.

وهذا الشرط الأخير ليس ذو قيمة في حالة الذرات المتجانسة وعلى ذلك فإننا يمكن أن نبني الأفلاك الجزيئية بالتجميع الخطي التالي :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \quad ; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A + 2s_B) \quad ; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A - 2s_B)$$

وهكذا ... ويمكن كتابة هذا التجميع بصورة عامة كالآتي :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(X_A \pm X_B)$$

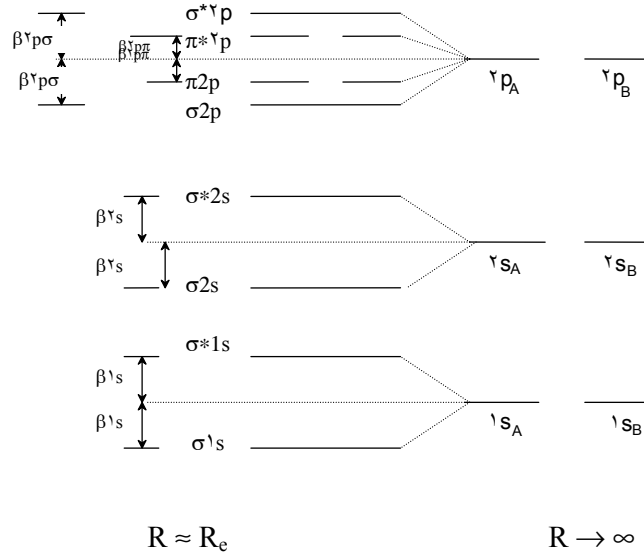
حيث X_A , X_B يمثلان نفس الفلك الذري على الذرتين A , B على الترتيب. وفي جميع التعبيرات السابقة فإننا وتسهيلا فقط للشكل العام أهملنا تكامل التداخل S بصورة مؤقتة فقط. ويجب أن نلاحظ هنا انه وفي جميع الأحوال وعند $R \rightarrow \infty$ فإن التأثير المتبادل بين الذرتين يكون متلاشيا تماما وبالتالي فإن $S = 0$. وبذلك فإن الأفلاك الجزيئية (+) و (-) تكون متطابقة تماما. وكلما اقتربت A من B ونقصت R ازداد مقدار التداخل بين الأفلاك الذرية وازداد الانفصام بين الأفلاك الجزيئية (+) و (-). و إذا ما تذكرنا التعبير الذي استنبطناه للطاقة في حالة أيون جزيء الهيدروجين وهو :

$$E_{\pm} = H_{11} \pm H_{12} \quad (٦ - ١)$$

حيث H_{11} هو التكامل الكولومي ويعبر عن طاقة أحد الأفلاك الذرية في المجال الجزيئي. أما H_{12} فهو تكامل التبادل ويعبر عن طاقة التأثير المتبادل بين الفلكين الذريين ١ , ٢ وسنرمز له في هذا الباب بالرمز العام β .

وفي دراستنا هذه ليس هناك داع لحل التكاملات وسنعاملها وكأنها معاملات معروفة. لاحظ انه في التعبير (١ - ٦) قد أهملنا أيضا تكامل التداخل S . وعلى ذلك فإن أفلاك الربط الجزيئية ϕ_b ستكون أكثر ثباتا من الأفلاك الذرية المكونة لها بمقدار $|\beta|$ في حين إن الأفلاك الجزيئية ضد الربط ϕ_a ستكون أقل ثباتا من الأفلاك الذرية المكونة لها بمقدار $|\beta|$. وبذلك يكون مقدار الانفصام بين ϕ_a , ϕ_b هو $2|\beta|$. لاحظ هنا ان قيم β (والتي تعتمد أساسا على R) تتناسب طرديا مع تكامل التداخل S و لكن الإشارة الجبرية لكل من β و S دائما معكوسة. أي أن الأفلاك الذرية يمكن أن تشارك في عملية الربط في الجزيء فيما لو كان $S \neq 0$ فكلما زاد مقدار التداخل زاد مقدار الانفصام $2|\beta|$ والعكس صحيح.

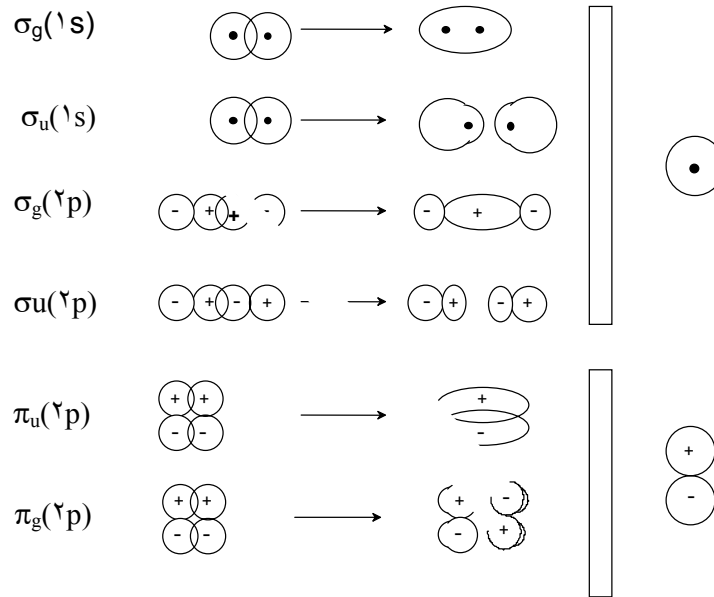
وبالنسبة للأفلاك الذرية $1s_A$, $1s_B$ وحيث إن مقدار التداخل بينهما صغير جدا (إلا في حالة $R \leq R_e$) فإننا نتوقع إن مشاركتها في الربط تكون محدودة للغاية. في حين إن التأثير الغالب يكون للأفلاك الذرية $2p_s$, $2p_p$ المكونة للغلاف الخارجي (غلاف التكافؤ). ويوضح الشكل (٦٢) انفصام الأفلاك الجزيئية و الأسماء المميزة لكل منهما. لاحظ في هذا الرسم إن الفلك الجزيئي الناتج من الزوج الذري ($2p_y(A)$, $2p_y(B)$) يختلف عن الفلك الجزيئي الناتج من الزوجي الذري ($2p_x(A)$, $2p_x(B)$) في الاتجاه فقط. ونفس الشيء ينطبق على الأفلاك الجزيئية π_{2p}^* وبالتالي فإن كل من π_{2p} و π_{2p}^* هي أفلاك ثنائية التطابق. ونتيجة لاختلاف نوعية ومقدار التداخل فإن الفلك الجزيئي σ_{2p} , σ_{2p}^* والناتج من الزوج الذري ($2p_z(A)$, $2p_z(B)$) يختلف في طاقته عن الأفلاك الجزيئية π_{2p} و (π_{2p}^*) .



شكل (٢-٦): انقسام الأفلاك الجزيئية المتطابقة عند مسافات بينية صغيرة (مع إهمال تكاملات التداخل).

وفي شكل (٢-٦) فإن الانقسام الموضح يقابل مسافة $R \cong R_e$ ولكن يجب أن نلاحظ إن مقدار هذا الانقسام يعتمد أساسا على نوع وطبيعة الذرتين A , B والمسافة بينهما. ويحتاج التعيين الدقيق إلى حل تكاملات التبادل حلا كاملا.

و يمكننا أن نذكر هنا حقيقة ثابتة وهي انه على مسافة بينية $R \cong R_e$ ، فإن الانقسام $|\beta|$ يكون دائما اقل من الفرق في طاقة الأفلاك $1s$, $2s$, $2p$ وبالتالي فإن هذا الانقسام لا يمكن أن يؤدي إلى انقلاب في ترتيب مستويات الطاقة. ولكن على مسافات بينية صغيرة جدا فإن التأثير المتبادل يكون عامة كبيرا مما يسبب عملية تقاطع Crossing وانقلاب في ترتيب الأفلاك. ويوضح الشكل (٣-٦) عملية التداخل بين الأزواج الذرية المختلفة لتكوين الأفلاك الجزيئية.



شكل (٦-٣): التداخل بين الأفلاك الذرية لتكوين أفلاك جزيئية.

٣-٦ قاعدة البناء

Aufbau Principle

وقبل أن ننطلق في عملية اشتقاق التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. هيا بنا نلخص ونثبت المفاهيم الرئيسية لعملية تكون الأفلاك الجزيئية. ففي حالة ذرتين متماثلتين تتكون الأفلاك الذرية طبقاً للخطوات التالية:

- ١- تنزع جميع الإلكترونات من الذرتين بصفة مؤقتة.
 - ٢- يتداخل زوج من الأفلاك الذرية (واحد من كل ذرة) لتكوين فلكين جزيئيين. أحدهما يمثل حالة تجاذب بين الذرتين أي حالة ثبات ويطلق عليه فلك الربط وتكون طاقته اقل من طاقة الأفلاك الذرية المكونة له. أما الفلك الجزيئي الأخر فيمثل حالة تنافر بين الذرتين أو حالة عدم ثبات ويطلق عليه فلك ضد الربط وتكون طاقته أعلى من طاقة الأفلاك الذرية المكونة له.
 - ٣- تعتمد عملية التداخل بين الأفلاك الذرية لتكوين الأفلاك الجزيئية على عدة عوامل منها نوع الأفلاك الذرية وتمائلها. وتلعب المسافة البينية R دوراً هاماً في تقدير الفرق في الطاقة بين أفلاك الربط (b) وضد الربط (a) المكونة من نفس الزوج من الأفلاك الذرية. فعلى مسافة $R \rightarrow \infty$ يكون الفلكان الجزيئيان Ψ_a , Ψ_b متطابقين ويزداد الفرق في الطاقة بينهما كلما قلت المسافة R بين النواتين.
 - ٤- تملأ الأفلاك الجزيئية حسب طاقتها (الأكثر ثباتاً يملأ أولاً) تبعاً لقواعد البناء المستخدم في حالة الذرات. أي نطبق قاعدة باولي وقاعدة هوند على التركيب الإلكتروني للجزيئات كما كان الحال في حالة التركيب الإلكتروني للذرات.
- بناء على ما تقدم فانه من الصعب تقديم ترتيب ثابت للأفلاك الجزيئية نتيجة لعملية التقاطع وإعادة الترتيب من جزيء إلى آخر و حسب المسافة R .
ولكن سنقدم فيما يلي الترتيب الذي يعتقد انه الأكثر قبولاً واستقراراً:
- بالنسبة لجزيء H_2^+ فإن التركيب الإلكتروني هو $(\sigma_g(1s))$ مما يعطي رابطة مكونة من إلكترون واحد. أما جزيء H_2 فله التركيب الإلكتروني $(\sigma_g(1s))^2$ حيث تكون مغزلية الإلكترونين متزاوجة paired . وبذلك تكون التكرارية $(\sigma_g(1s))^2$ مفردة أي إن الحالة المستقرة لجزيء H_2 هي حالة فردية Singlet .
- أما جزيء He_2 فله التركيب الإلكتروني $(\sigma_g(1s))^2(\sigma_u^*(1s))^2$ ويوجد زوج من إلكترونات الربط وزوج من إلكترونات ضد الربط وبالتالي فإننا نتوقع أن تكون المحصلة عدم وجود ربط بين النواتين وبالتالي عدم ثبات جزيء He_2 مما يتفق مع الحقائق العملية. أما إذا

أثيرت أحد الإلكترونات من الفلك $(\sigma_u^* 1s)$ إلى أحد أفلاك الربط الأعلى فإنه يصبح هناك ثلاث إلكترونات ربط مقابل إلكترون واحد ضد الربط وبالتالي فإننا نتوقع الثبات النسبي لمثل هذا التركيب. وبالفعل فقد تم إثبات وجود أكثر من عشرين حالة مثارة لجزيء He_2 عمليا. وبالطبع فإن جميع هذه الحالات المثارة لها عمر افتراضي قصير جدا تعود بعده إلى الحالة المستقرة وبالتالي يتفكك الجزيء.

و لجزيء Li_2 فإننا يمكن أن نكتب التركيب الإلكتروني $(\sigma_g(1s))^2 (\sigma_u^*(1s))^2$ وبمحصلة قدرها إلكترونان من إلكترونات الربط مما يتفق مع وصف هذا الجزيء على أنه يحتوي على رابطة واحدة بين ذرتي الليثيوم $Li - Li$. إن زيادة شحنة النواة من ١ (في ذرة الهيدروجين) إلى ٣ (في ذرة الليثيوم) أدت إلى ارتفاع ملحوظ في قيمة الشحنة المؤثرة على الفلك $1s$ (لاحظ إننا نعامل هذه الشحنة المؤثرة k وكأنها معامل تغير) مما يؤدي إلى انكماش في حجم أفلاك $1s$ في ذرة الليثيوم و إلى تداخل طفيف جدا بين زوجي الأفلاك الذرية $1s$ في جزيء Li_2 . أي إن S_{1s1s} في هذه الحالة تكون كمية صغيرة جدا. و نتيجة لذلك فإن طاقة كل من $(\sigma_g(1s))$ و $(\sigma_u^*(1s))$ تكون شبه متطابقة ومساوية لطاقة الأفلاك الذرية $1s$ المكونة لها. ولذلك فإن التركيب الإلكتروني لجزيء Li_2 يكتب في اغلب الأحوال بالصورة $kk(\sigma_g 2s)^2$ للتأكيد على التغير الطفيف وغير المحسوس في كافة الأفلاك الداخلية أثناء عملية تكوين الجزيء. أي إن عملية تكوين الرابطة الكيميائية هي عملية تعتمد على الإلكترونات الخارجية وهو ما اتفق على تسميته إلكترونات التكافؤ فقط.

أما جزيء Be_2 فله التركيب الإلكتروني في الحالة المستقرة $kk(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$ بمحصلة ربط تساوي الصفر. و في حالة جزيء B_2 فإن التركيب الإلكتروني هو $kk(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$ مما يتفق مع النتائج المعملية. ويجدر بنا أن نلاحظ هنا إن زوج إلكترونات الربط في جزيء B_2 والمكون للرابطة الكيميائية $B - B$ يشغل فلك جزيئي من النوع π . أي إن الرابطة $B - B$ يمكن وصفها على أنها رابطة من النوع π وهذا يمثل اختلافا شديدا عن المقولة السائدة بأن الروابط المفردة دائما وأبدا تكون من النوع σ . وفي التركيب الإلكتروني لجزيء B_2 تظهر لنا و لأول مرة مشكلة مغزلية إلكترونات. فكل فلك جزيئي يشغل بزوج من الإلكترونات تتميز بمغزلية متزاوجة. أما التزاوج الأخير فإن له عدة اختيارات ويمكن إيضاحها في التالي. حيث إن الفلكين $(\pi_u p_x)$ و $(\pi_u p_y)$ متطابقان فإننا يمكن أن نحصل على التوزيعات الإلكترونية التالية:

$$\begin{aligned} & \dots (\pi_u p_y)^2 & M = 2s + 1 = 1 \\ & \dots (\pi_u p_y)^1 (\pi_y p_x)^1 & M = 1 \text{ or } 3 \end{aligned}$$

وهذه التوزيعات الإلكترونية يمكن أن ينشأ عنها ثلاث حالات مختلفة في التكرارية المغزلية. حالتين مفردتين singlets وحالة واحدة ثلاثية triplet. وطبقا لقاعدة هوند والتي تنص على إن " الحالة المتمتعة بأعلى تكرارية مغزلية هي الأكثر ثباتا " فإن الإلكترونين في جزيء B_2 يشغلان فلكين مختلفين بمغزلية متوازية. وبالتالي فإن الحالة المستقرة هي حالة ثلاثية لها صفة مغناطيسية واضحة (بارامغناطيسية) مما يتفق مع الدراسات المكثفة* التي أجريت على جزيء B_2 . و في حالة جزيء C_2 فإن الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون ناتجة من وجود محصلة من أربعة إلكترونات ربط $(\pi_{up})^4 (\sigma_{us}^*)^2 (\sigma_{gs})^2$. وهذه الحالة لها تكرارية مفردة وليس لها صفة مغناطيسية (دايامغناطيسية) . ويتفق هذا الاستنتاج تماما مع الظواهر المعملية الحديثة.

وفي الحقيقة فإننا نستطيع أن نستمر هكذا لوصف التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة بدون أي مشاكل جديدة. ويوضح الجدول رقم (٦ - ١) التركيب الإلكتروني و قيم R_e , D_e لبعض هذه الجزيئات. ويقدم هذا الجدول معامل جديد يسمى رتبة الربط وهي تمثل عدد الروابط بين ذرتي الجزيء وتعطى بنصف الفرق بين عدد إلكترونات الربط وعدد إلكترونات ضد الربط.

ويجدر بنا أن نقرر هنا انه حتى في الجزيئات التي لا تتمتع بمحصلة من إلكترونات الربط (رتبة الربط = صفر) فإن حالتها المستقرة لا تمثل حالة تنافر % ١٠٠ ، فمثلا وجود ذرات الهيليوم مع بعضها البعض في إناء لا يمكن

*M. Dupuis and B. Liu, J. Chem. Phys., ٦٨, ٢٩٠٢ (١٩٧٨)

جدول (١ - ٦) : التركيب و الخصائص الإلكترونية للجزيئات و الأيونات ثنائية الذرات المتجانسة.

| D_e (eV) | R_e (Å) | قيمة D_e من حسابات الأفلاك الجزيئية التقريبية | رتبة الربط | تركيب الفلك الجزيئي للحالة المستقرة | عدد الإلكترونات | الجزيء |
|------------|-----------|---|------------|--|-----------------|----------|
| ٢,٧٩٣ | ١,٠٦٠ | $-\beta_{1s}$ | ١/٢ | $(1s\sigma)$ | ١ | H_2^+ |
| ٤,٧٤٨ | ٠,٧٤١ | $-2\beta_{1s}$ | ١ | $(1s\sigma)^2$ | ٢ | H_2 |
| ٢,٥ | ١,٠٨٠ | $-\beta_{1s}$ | ١/٢ | $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)$ | ٣ | He_2^+ |
| | | . | . | $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2$ | ٤ | He_2 |
| ١,١٤٠ | ٢,٦٧٣ | $-2\beta_{1s}$ | ١ | $[He_2](2s\sigma)^2$ | ٦ | Li_2 |
| | | . | . | $[He_2](2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2$ | ٨ | Be_2 |
| ~ ٣,٠ | ١,٥٨٩ | $-2\beta_{2p\pi}$ | ١ | $[Be_2](2p\pi)^2$ | ١٠ | B_2 |
| ٦,٣٦٠ | ١,٢٤٢ | $-4\beta_{2p\pi}$ | ٢ | $[Be_2](2p\pi)^4$ | ١٢ | C_2 |
| ٨,٨٦٠ | ١,١١٦ | $-\beta_{2p\sigma} - 4\beta_{2p\pi}$ | ٥/٢ | $[Be_2](2p\pi)^4(2p\sigma)$ | ١٣ | N_2^+ |
| ٩,٩٠٢ | ١,٠٩٤ | $-2\beta_{2p\sigma} - 4\beta_{2p\pi}$ | ٣ | $[Be_2](2p\sigma)(2p\pi)^4$ | ١٤ | N_2 |
| ٦,٧٧٠ | ١,١٢٣ | $-2\beta_{2p\sigma} - 3\beta_{2p\pi}$ | ٥/٢ | $[Be_2](2p\sigma)(2p\pi)^4(2p\pi^*)$ | ١٥ | O_2^+ |
| ٥,٢١٣ | ١,٢٠٧ | $-2\beta_{2p\sigma} - 2\beta_{2p\pi}$ | ٢ | $[Be_2](2p\sigma)(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$ | ١٦ | O_2 |
| ١,٣٤ | ١,٤٣٥ | $-2\beta_{2p\sigma}$ | ١ | $[Be_2](2p\sigma)(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$ | ١٨ | F_2 |
| | | . | . | $[Be_2](2p\sigma)(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2(2p\sigma^*)^2$ | ٢٠ | Ne_2 |

أن يسمح بإسالة الغاز إلا إذا كان هناك نوع من قوى التجاذب يمكن أن يربط الذرات بعضها البعض. وهذه القوى تعمل على مسافات بعيدة و هي في اغلبها قوي فان ديرفالز. وفي حالة الهيليوم فإن منحنى طاقة الوضع يظهر نهاية صغرى عند مسافة ببنية $R = 3,0 \text{ \AA}$ بعدها تزداد قوى التنافر زيادة كبيرة وسريعة. ووجود مثل هذه القوى هو السبب في الثبات النسبي لجزيئات مثل تلك الموضحة بالجدول (٦ - ٢). هذه الجزيئات تسمى جزيئات فان دير فالز

Van der Waals molecules

جدول (٦ - ٢): بعض جزيئات فان ديرفالز التي أمكن ملاحظة وجودها عند درجات حرارة منخفضة.

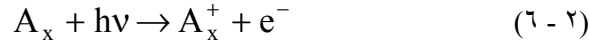
| الجزيء | $R_e, \text{ \AA}$ | $D_e, \text{ eV}$ |
|---------------|--------------------|-------------------|
| Ne_2 | ٣,١ | ٠,٠٠٣٦ |
| Ar_2 | ٣,٧٦ | ٠,٠١٢ |
| He - Ne | ٣,٢ | ٠,٠٠١٢ |
| Ca_2 | ٤,٢٨ | ٠,١٣ |
| Mg_2 | ٣,٨٩ | ٠,٠٥٣ |

٦-٤ التأييد العملي لمفهوم الأفلاك

Experimental Support of the Orbital Concept

تبدو فكرة الأفلاك الذرية و الجزيئية للعديد من الطلاب غير واضحة تماما وكأنها شيء مختزل لا يرتبط بالواقع. ولحسن الحظ فقد تمكن العلماء من تطوير أحد فروع علم الطيف والذي يهتم أساسا بمفهوم الأفلاك وطاقتها المختلفة. هذا الفرع من الطيف يسمى طيف الإلكترون الضوئي Photoelectron Spectroscopy.

وتعتمد فكرة طيف الإلكترون الضوئي على ظاهرة التأثير الكهروضوئي التي درستها باستفاضة في الباب الأول (الجزء الأول) من هذا الكتاب. وتهتم ظاهرة التأثير الكهروضوئي بانبعثات الإلكترونات من أسطح الفلزات عند سقوط ضوء عليها. أما في حالة طيف الإلكترون الضوئي فإن الضوء بطاقة فوتون $h\nu$ يسقط على المادة (في حالتها الذرية أو الجزيئية) في الحالة الغازية مما يسبب عملية تأين وبالتالي انبعثات إلكترونات :



(حيث $x = ١$ في الحالة الذرية).

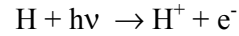
وطاقة حركة الإلكترون المنبعث هي :

$$KE = h\nu - IE \quad (٦ - ٣)$$

حيث IE هي طاقة التأين. وهذه الطاقة تساوي طاقة الفلك الذري أو الجزيئي المنزوع منه الإلكترون (ولكن بإشارة معكوسة)* وحيث إن $h\nu$ معروفة فيمكن بسهولة حساب طاقة حركة الإلكترونات وبالتالي تعيين طاقة الأفلاك المختلفة بدقة.

شكل (٦ - ٤): طيف الإلكترون الضوئي لكل من (أ) هيدروجين في حاله ذريه. (ب) جزيئ الهيدروجين. (ج) هيليوم في حاله ذريه.

ويوضح الشكل (٦ - ٤) طيف الإلكترون الضوئي لعينة من ذرات الهيدروجين. وتظهر في هذا الطيف قمة (حزمة) واحدة فقط تقابل عملية نزع الإلكترون من فلك 1s في ذرة الهيدروجين



وطاقة التأين المعينة من هذا الطيف (١٣,٦ eV) تساوي تماما سالب طاقة الفلك 1s كما سبق وعيناها لذرة الهيدروجين. وطيف الإلكترون الضوئي لجزيء H_2 يظهر حزمة واحدة تتميز بتركيب دقيق ممتد** من حوالي

*Koopman Theorem

$$IE = -\epsilon_i \quad \epsilon_i \quad i \quad .(\quad)$$

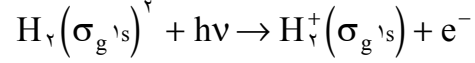
A

A⁻ correlation energy A A⁻.

**

$$(\quad) /$$

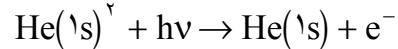
١٥,٤٥ eV وحتى ١٨ eV (الشكل ٦ - ٤ ب) وهذه الحزمة تقابل عملية نزع الإلكترون من الفلك الجزيئي $(\sigma_g 1s)^2$ أي :



لاحظ هنا إن الإلكترونات في الفلك الجزيئي $(\sigma_g 1s)$ أكثر ثباتا من الإلكترونات في الفلك الذري 1s بمقدار ١,٨٥ eV . وذلك يتوافق لدرجة كبيرة مع طاقة الربط والتي سبق و أن عرفناها لجزيء الهيدروجين.

شكل (٦ - ٥): طيف الإلكترون الضوئي لجزيء النيتروجين.

ويوضح الشكل (٦ - ٤ ج) طيف الإلكترون الضوئي لعينة من ذرات الهيليوم والذي يظهر قمة واحدة حادة عند ٢٤,٥٩ eV وهذه الطاقة هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من فلك $(1s)$ لذرة الهيليوم تبعا للمعادلة:



و تتوافق طاقة التأين المعينة بصورة جيدة جدا مع طاقة الفلك 1s لذرة الهيليوم كما سبق وعيناهما (راجع الجزء الأول). ويوضح الشكل (٦ - ٥) طيف إلكترون الضوئي أكثر تعقيدا وهو لجزيء النيتروجين N_2 . لاحظ إن هذا الطيف يؤكد ترتيب الأفلاك الجزيئية والذي اعتمدها في دراستنا في الفصل السابق. كما يوضح أيضا كيف إن الأفلاك الذرية الداخلية $(1s)$ لها طاقة أكثر ثباتا و تعبر عن ارتباطها بالانوية بصورة كبيرة تاركة عملية الربط الكيميائي للأفلاك الخارجية (أغلفة التكافؤ).

٥-٦ الرموز الحدية الجزيئية

Molecular Term Symbols

كما سبق وميزنا الحالات الذرية المختلفة برموز حدية فإن حالات الجزيء المختلفة يمكن أيضا تمييزها برموز حدية. وطريقة تعيين الرموز الحدية الجزيئية أسهل كثيرا من تلك التي اتبعناها في الحالات الذرية. ولتعيين الرموز الحدية الجزيئية فإننا يجب أولا أن نعين :

$$M_L = m_{\ell_1} + m_{\ell_2} + \dots$$

حيث $m_\ell = 0$ للأفلاك من النوع σ و $m_\ell = \pm 1$ للأفلاك من النوع π وهكذا (راجع الباب الخامس عشر حيث $|\lambda| = |m|$) ثم يجب أن نعين:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots$$

وبذلك يكتب الرمز الحدي كآتي:

$$|M_L|^{2S+1}$$

حيث يرمز للحالة حسب القيمة المطلقة $|M_L|$ كما يلي:

$$|M_L| \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0$$

الرمز $\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \Gamma$

وعلى ذلك فإن الرموز الحدية تأخذ الشكل العام: $\Sigma^3, \Sigma^2, \Sigma^1, \Pi^2, \dots$ وهكذا. وأفضل طريقة لتوضيح كيفية اشتقاق هذه الرموز الحدية هي الأمثلة التالية:

بالنسبة لجزيء H_2 حيث التركيب الإلكتروني $(\sigma_g 1s)^2$ وهي إن الإلكترونين يشغلان

فلكا جزيئيا من النوع σ فإن $m_\ell = 0$ وبالتالي:

$$M_L = 0 + 0 = 0$$

ويصبح الرمز الحدي للحالة المستقرة هو Σ . وحيث إن الإلكترونين يشغلان نفس الحيز من الفراغ فإن مغزليتهما يجب أن تتزوج طبقا لقاعدة باولي وبالتالي فإن:

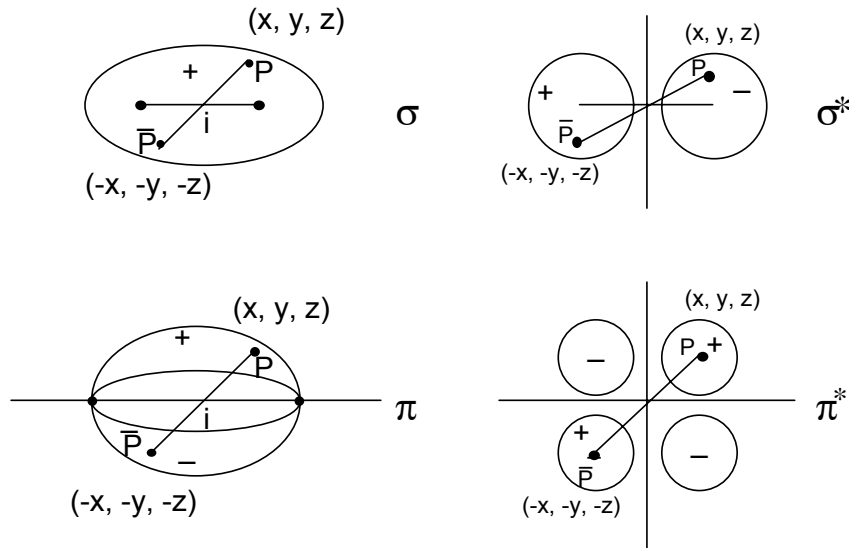
$$M_S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

وعلى ذلك فإن التكرارية المغزلية تساوي الواحد ويصبح الرمز الحدي الكامل لجزيء H_2 في حالته المستقرة هو Σ^1 . وحتى يكتمل الرمز الحدي فإن هناك معلومة واحدة إضافية يجب أخذها في الاعتبار. وهذه المعلومة تخص تماثل الدالة الموجية للحالة بصفة عامة. وحيث إن الدالة الموجية الكلية ما هي إلا حاصل ضرب دوال الأفلاك الجزيئية فإننا يجب أولا أن ندرس خواص التماثل لهذه الأفلاك الجزيئية ثم نشق منها تماثل الدالة الكلية. وما يعيننا هنا بكلمة التماثل هو سلوك الفلك الجزيئي عند انعكاس أي نقطة خلال مركز التماثل والذي يؤخذ على أنه منتصف المسافة بين النواتين. وكما سبق و أوضحنا في الباب السابق فإن أي فلك جزيئي إما تتغير إشارته أو لا تتغير نتيجة لعملية الانعكاس هذه. وفي حالة تغير الإشارة فيرمز لتماثل الفلك الجزيئي بالرمز u . أما إذا لم تتغير الإشارة نتيجة لعملية الانعكاس فيرمز لتماثل الفلك الجزيئي بالرمز g . وجميع أفلاك الربط σ من النوع g وجميع أفلاك ضد الربط σ^* من النوع u . والعكس صحيح بالنسبة للأفلاك π حيث جميع أفلاك الربط π من النوع u وجميع أفلاك ضد الربط π^* من النوع g ويوضح الشكل

(٦-٦) تماثل كل من الأفلاك σ و π نتيجة لعملية الانعكاس خلال مركز التماثل.

و الآن نستطيع أن نميز حالتين مختلفتين للدالة الموجية الكلية لجزيء. الحالة الأولى لو كان هناك أي عدد من الإلكترونات في أفلاك جزيئية من النوع g وعدد زوجي من الإلكترونات في

الأفلاك الجزيئية من النوع u . فإن الدالة الكلية تكون متماثلة (g) أي لا تغير إشارتها إذا استبدلت كل (x, y, z) بقيم ($-x, -y, -z$). والحالة الثانية هي لو كان هناك أي عدد من الإلكترونات من النوع g وهناك عدد فردي من الإلكترونات في الأفلاك الجزيئية من النوع u فإن الدالة الكلية تكون غير متماثلة (u). وبتطبيق هذه القواعد الإضافية على الحالة المستقرة لجزيء H_2 فإن الرمز الحدي الكامل هو $^1\Sigma_g^+$. أما في حالة جزيء He_2^+ في حالته المستقرة فالرمز الحدي له هو $^2\Sigma_g^-$.



شكل (٦ - ٦) : تماثل الدوال الذرية بالنسبة للانعكاس خلال مركز التماثل

و إذا انتقلنا إلى جزيء B_2 حيث التركيب الإلكتروني الكامل $k(\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2s)^2 (\pi 2p)^2$ فيجب أن نتذكر إن الإلكترونات في الغلاف الداخلي وكذلك في الأفلاك $(\sigma^* 2s)(\sigma 2s)$ لا تساهم في تحديد الرمز الحدي للجزيء حيث $m_l = 0$ وجميع الإلكترونات متزاوجة ($S = 0$). ويتبقى إذا زوج الإلكترونات في الفلك الجزيئي $(\pi 2p)$. وطبقاً لقواعد البناء فإن الحالة المستقرة تتميز بوجود الإلكترونات كل في حيز (فلك) مختلف ومغزلية متوازية أي إن $M_S = 1/2 + 1/2 = 1$ و $M_L = 1 + (-) = 0$ وبذلك فإن الرمز الحدي يكون $^3\Sigma_g^-$.

جدول (٦ - ٢): الرموز الحدية للحالة المستقرة للجزيئات ثنائية الذرات لعناصر الدورة الأولى من الجدول الدوري.

| الجزيء | عدد الإلكترونات | الرمز الحدي |
|--------|-----------------|-------------|
|--------|-----------------|-------------|

| | | |
|------------|----|----------|
| \sum_g^+ | ١ | H_2^+ |
| \sum_g^+ | ٢ | H_2 |
| \sum_u^+ | ٣ | He_2^+ |
| \sum_g^+ | ٤ | He_2 |
| \sum_g^+ | ٦ | Li_2 |
| \sum_g^+ | ١٢ | C_2 |
| \sum_g^+ | ١٣ | N_2^+ |
| \sum_g^+ | ١٤ | N_2 |
| Π_g | ١٥ | O_2^+ |
| \sum_g^- | ١٦ | O_2 |

أما جزيء الكربون C_2 فيجب أن نأخذ في الاعتبار الإلكترونات الأربعة الخارجية فقط والتي تشغل فلكي $(\pi_y)^2 (\pi_x)^2$ ونلاحظ إن التركيب الإلكتروني للكربون يوضح إن جميع الإلكترونات متزاوجة وإن هناك زوجا من الإلكترونات من النوع u . وبالتالي فإن الحالة المستقرة لجزيء C_2 يمكن الرمز لها بالرمز \sum_g^+ . ويوضح الجدول رقم (٦ - ٢) الرموز الحديثة للجزيئات ثنائية الذرات المتشابهة لعناصر الدورة الأولى من الجدول الدوري.

٦-٦ طريقة هارترى - فوك للمجال ذاتي التناسق للأفلاك الجزيئية

The Hartree - Fock Self - Consistent Molecular Orbital Method

رغم النجاح الذي حققناه في الفصول السابقة لاشتقاق الرموز الحديثة والتركيب الإلكتروني وبعض خواص الجزيئات ثنائية الذرات. إلا إن معالجتنا حتى الآن تتسم بصبغة وصفية وليست كمية. فمقدار الانفصام وطاقة الأفلاك الجزيئية المختلفة لا يمكن فعلا التعرف عليها من هذه المعالجة البسيطة للأفلاك الجزيئية ويجب إذا أن ننتقل الآن إلى معالجة أكثر كمية وأكثر عمقا لدراسة التركيب الإلكتروني للجزيئات.

لقد قدمنا في الباب الثاني من هذا الكتاب الإطار العام لطريقة هارترى - فوك للمجال ذاتي التناسق للحصول على الدوال الموجية الذرية. وفيما يلي سنحاول تطبيق نفس الأسس العامة لهذه الطريقة على الجزيئات. إن تعبير الطاقة تبعا لطريقة هارترى - فوك تعطى على أساس نظرية التغيير كالاتي :

$$(٦ - ٤) E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$$

حيث D هي محددة سلاتر المعبرة عن الدالة الموجية للجزيء و المعاييرة للواحد:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

و \hat{H}_{el} هو مؤثر الطاقة الإلكترونية في حين يعبر \hat{V}_{NN} عن التنافر النووي:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

وحيث إن V_{NN} لا تعتمد على الإحداثيات الإلكترونية كما إن D معاييرة للواحد الصحيح فإنه يمكن استنباط التالي:

$$(٦ - ٥) \langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$$

وبذلك تعطى الطاقة الإلكترونية بالتعبير:

$$(٦ - ٦) E_{HF}^{el} = \langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle$$

والطاقة الكلية للجزيء تعطى بالتعبير:

$$(٦ - ٧) E_{HF} = E_{HF}^{el} + V_{NN}$$

وتبحث طريقة هارترى - فوك عن الدالة الموجية D والتي تحقق اقل قيمة للتكامل (٦ - ٦). ولتحقيق ذلك فإن الدالة الموجية D يفترض إنها مكونة من أفلاك جزيئية Ψ_i كل منها عبارة عن تجميع خطي لمجموعة من الأفلاك الذرية. وأحد هذه الأفلاك الجزيئية يمكن كتابته بالصورة:

$$(٦ - ٨) \Psi_{\sigma} = C_1(1s_a + 1s_b) + C_2(2s_a + 2s_b) + C_3(2p_{z_b} + 2p_{z_b}) \dots$$

حيث لم يقتصر التجميع الخطي على فلكين ذريين فقط كما كان الحال في المعالجة الوصفية البسيطة التي سبق وقدمناها في الفصول السابقة. والفلك الجزيئي (٦ - ٨) يسمح بخلط جميع الأفلاك الذرية المتمتعة بنفس التماثل ويترك لعملية التغيير variation procedure تعيين قيمة معاملات

لتحديد وزن كل نوع من الأفلاك الذرية في الفلك الجزيئي. $C_3, C_2, C_1 \dots$

وبالنسبة للجزيئات ثنائية الذرات فإن الأفلاك الجزيئية يمكن تكوينها من تجميع خطي لعدد من أفلاك سلاتر (STO) Slater Type Orbitals (راجع الباب الثاني) وفي هذا المجال فإننا يمكن أن نميز نوعين من الحسابات وهما:

- ١- الحسابات التي تستخدم الحد الأدنى لقاعدة المجموعة minimal basis set ٢- الحسابات التي تستخدم قاعدة المجموعة الممتدة Extended basis set .

و الحد الأدنى لقاعدة المجموعة تتكون من الأفلاك الذرية الداخلية وأفلاك التكافؤ فقط لكل ذرة (وهو الحد الأدنى اللازم لوصف الذرة). أما قاعدة المجموعة الممتدة فتحتوي بالإضافة إلى مجموعة الأفلاك الدنيا على عدد آخر من الأفلاك الخارجية الإضافية. وبالطبع فإن الحسابات المعتمدة على الحد الأدنى لقاعدة المجموعة أسهل ولكنها أقل دقة من تلك المعتمدة على قاعدة المجموعة الممتدة. وكما كان الحال في الحالة الذرية فإنه يمكننا إضافة أفلاك ذرية إلى التجميع الخطي بصفة مستمرة وكلما زاد التجميع الخطي كلما استطعنا وصف أفلاك الجزيء بصورة أفضل وبالتالي حصلنا على طاقة أقل. وباستمرار عملية تمديد قاعدة مجموعة الأفلاك الذرية سنصل حتما إلى حد لا تتغير الطاقة بعده مهما أضفنا من أفلاك ذرية جديدة. هذا الحد يسمى حد هارترتي - فوك Hartree - Fock limit . ونطلق على قاعدة مجموعة الأفلاك التي أوصلتنا إلى هذا الحد بـ **الدالة الموجية لهارترتي-فوك Hartree - Fock wave function**. والطاقة الدنيا التي تحصلنا عليها عند هذا الحد هي طاقة هارترتي - فوك Hartree - Fock Energy.

جدول (٦ - ٤): الطاقة الكلية وطاقة الربط وطول الرابطة (a. u) في جزيء H_2 محسوبة باستخدام قواعد مجموعة دوال مختلفة*.

| التجميع الخطي | Z_{eff} | الطاقة الكلية | طاقة التفكك | طول الرابطة |
|------------------|--|---------------|-------------|-------------|
| $1s_a + 1s_b$ | ١,٠٠٠ | -١,٠٩٩٠ | ٠,٠٩٩٠ | ١,٦١ |
| $1s_a + 1s_b$ | ١,١٩٧ | -١,١٢٨٢ | ٠,١٢٨٢ | ١,٣٨ |
| معادلة (٦ - ٨) | ١,٢٣١ | -١,١٣٢١ | ٠,١٣٢١ | ١,٤٠ |
| معادلة (٦ - ٨) | $1s = ١,٣٧٨$ $2s = ١,١٧٦$ $2p = ١,٨٢٠$ | -١,١٣٣٥ | ٠,١٣٥٥ | ١,٤٠ |
| حد هارترتي - فوك | | -١,١٣٣٦ | ٠,١٣٣٦ | ١,٤٠ |

ولتوضيح الفرق بين حسابات المجال ذاتي التناسق المستخدمة لقواعد مختلفة من مجموعة الأفلاك الذرية فإننا سنحاول سنحاول استخدام الفلك الجزيئي (٦ - ٨) لتوضيح الحالة المستقرة لجزيء H_2 . فإذا ما اقتصرنا التجميع الخطي على الحد الأول فقط أي $C_2 = C_3 = 0$ واستخدامنا C_1 كمعامل تغيير وحيد، فإن الطاقة والمسافة البينية الناتجة هي الموضحة بالسطر الأول في جدول (٦ - ٤). أما إذا سمحنا بالإضافة إلى C_1 لشحنة النواة المؤثرة Z_{eff} أن تكون معامل تغيير أيضا فإننا نحصل على النتائج الموضحة في السطر الثاني من نفس الجدول. و الآن إذا ما سمحنا لكل من C_1, C_2, C_3, Z_{eff} بأن يكونوا معاملات تغيير وحسبنا قيم هذه المعاملات التي تعطي أدنى طاقة ممكنة فإننا نحصل على السطر الثالث في جدول (٦ - ٤). والسطر الرابع تم الحصول عليه من حسابات مشابهة ولكن بالسماح بتغيير حر لكل من $(Z_{eff})_{2s}$ و $(Z_{eff})_{2p}$. وفي جميع هذه الحسابات لم نصل بعد إلى حد هارترتي - فوك. والوصول إلى هذا الحد يستلزم تمديد الدالة (٦ - ٨) بأكثر من تسعة حدود.

إن النتائج الأساسية المستخلصة من أي حسابات على مستوى معالجة المجال ذاتي التناسق للأفلاك الجزيئية SCF-MO تتلخص أساسا في الأفلاك الجزيئية أو بالأحرى معاملاتهما C_2, C_3 .

* مرجع رقم ٣ في قائمة المراجع

C_1 ... والطاقة المصاحبة لكل فلك جزيئي. ويجب أن نلاحظ هنا انه نتيجة للخلط المتزايد بين الأفلاك الذرية فإنه يمكن حدوث حيود عن الالتزام بالترتيب المتبع للأفلاك الجزيئية. ثم انه ونتيجة لان الأفلاك الجزيئية أصبحت مكونة من خلط أفلاك s و p بأوزان مختلفة مع بعضها البعض فإن تسمية الأفلاك الجزيئية نسبة إلى الأفلاك الذرية المكونة لها ($\sigma_{1s}, \pi_{2p}, \dots$) تصبح غير ذات معنى. وتتم التسمية تبعاً لطاقتها النسبية $1\sigma_g, 2\sigma_g, \dots$ وهذه التسمية لا تعطي أي معلومة عن المكون الذري لهذه الأفلاك الجزيئية أو كونها أفلاك ربط أو ضد الربط. ويجدر بنا الإشارة إلى انه رغم الخلط الملحوظ للأفلاك الذرية العديدة لتكوين الأفلاك الجزيئية إلا إن المساهمة الأساسية والغالبة تكون دائماً من الأفلاك الذرية المميزة للمعالجة الوصفية البسيطة.

وحتى نتفهم تماماً معنى الحلول المستخلصة من حسابات SCF-MO للجزيئات المختلفة وقدرة هذه الطريقة على محاكاة النتائج العملية سنقدم فيما يلي مناقشة للنتائج المتحصل عليها لجزيء النيتروجين N_2 بطريقتين إحداهما بسيطة نسبياً و الأخرى تمثل عمليات حسابية على أعلى مستوى من التقدم.

جدول (٦ - ٥): حسابات المجال ذاتي التناسق - التجميع الخطي للأفلاك الذرية لتكوين أفلاك جزيئية (SCF-LCAO-MO's) باستخدام الحد الأدنى لقاعدة مجموعة أفلاك النيتروجين.

| | ζ | -١٥,٧٢١٧٦ | -١,٤٥٢٤١ | - ٠,٥٤٤٥١ | -١٥,٧١٩٦٥ | -٠,٧٣٠٦٦ | -٠,٧٩٥١ |
|---------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| | | $١\sigma_g$ | $٢\sigma_g$ | $٣\sigma_g$ | $١\sigma_u$ | $٢\sigma_u$ | $١\pi_u$ |
| $\sigma_g ١s$ | ٦,٧٠ | ٠,٧٠٤٤٧ | -٠,١٦٨٩٠ | -٠,٠٦٢١٠ | ٠,٧٠٤٣٧ | -٠,١٦١٤٨ | |
| $\sigma_g ٢s$ | ١,٩٥ | ٠,٠٠٨٤٢ | ٠,٤٨٨٢٨ | ٠,٤٠٥٧٩ | ٠,٠١٩٧٢ | ٠,٧٤١٢٤ | |
| $\sigma_g ٢p$ | ١,٩٥ | ٠,٠٠١٨٢ | ٠,٢٣٩٧٠ | -٠,٦٠٣٢٤ | ٠,٠٠٨٥٧ | -٠,٧٦٥٧٨ | |
| $\pi_u ٢p$ | ١,٩٥ | | | | | | - ٠,٦٢٤٥٠ |

وقد أجرى العالم رانسيل* عملية الحسابات الأولى مستخدماً الحد الأدنى لقاعدة المجموعة (خمسة أفلاك ذرية لتمثيل كل ذرة نيتروجين). وقد تم حساب الشحنة النووية المؤثرة لكل فلك تبعاً لقواعد سلاتر (راجع الجزء الأول). ويوضح الجدول رقم (٦ - ٥) نتائج هذه الحسابات. ويعطي العمود الأول في هذا الجدول تسمية الأفلاك الجزيئية بطريقة المعالجة الوصفية المبسطة.

ويوضح العمود الثاني الشحنة النووية المؤثرة لكل فلك ذري (عادة ما يسمى أس الفلك الذري atomic orbital exponent) وتعطى الأعمدة الأخرى وزن كل فلك ذري في الفلك الجزيئي C_1, C_2, \dots ويعنون كل عمود بالتسمية لتحديد المشتقة على أساس ترتيب الطاقة $1\pi_u, \dots, 1\sigma_g, 2\sigma_g$ ويقرأ الفلك الجزيئي الأول مثلاً بالصورة:

$$\sigma_g = 0,70447 (\sigma_g 1s) + 0,008422 (\sigma_g 2s) + 0,001822 (\sigma_g 2p)$$

ويميز كل فلك جزيئي بطاقته ($E(\sigma_g) = -10,72176 \text{ a.u.}$) الموضحة أعلى المعاملات مباشرة.

ومن النتائج الموضحة في الجدول (٦ - ٥) فإن التوزيع الإلكتروني و الرمز الحدي للحالة المستقرة لجزيء N_2 هي:

$$\left(1\sigma_g\right)^2 \left(1\sigma_u\right)^2 \left(2\sigma_g\right)^2 \left(2\sigma_u\right)^2 \left(1\pi_u\right)^4 \left(3\sigma_g\right)^1; \sum_g^+$$

حيث رتبنا الأفلاك الجزيئية الممتلئة تبعاً لطاقتها. وهذا التركيب الإلكتروني متفق مع الصورة الوصفية البسيطة التي استنبطناها من قبل.

أما المعالجة المكثفة التي أجراها العالم كاد وزملاؤه* فإنهم استخدموا قاعدة مجموعة أفلاك ذرية ممتدة مكونة من الأفلاك $1s, \dots, 4f$ لكل ذرة. وقد سمح لمعاملات الأفلاك الذرية C_1, C_2, \dots (وكذلك أس كل فلك ذري أن يتميز بحرية للوصول إلى الحد الأدنى للطاقة. وقد تم الحصول على طاقة كلية للجزيء قريبة جداً من القيمة العملية. ولكن طاقة التفكك المعينة بهذه الطريقة ($5,27 \text{ eV}$) تعتبر في خطأ شديد بالنسبة للقيمة العملية ($9,902 \text{ eV}$). ويوضح الجدول رقم (٦ - ٦) نتائج هذه الحسابات مرتبة بنفس الطريقة التي شرحناها للجدول (٦ - ٥). ويجب أن ننوه إلى ملاحظتين أساسيتين في هذا الجدول. أولاً فقد البساطة في التعبير عن الأفلاك الجزيئية بصيغة التجميع الخطي للأفلاك الذرية. والثانية هو الترتيب المعكوس للفلكين $1\pi_u, 3\sigma_g$. وبسبب الفرق في الطاقة المتناهي في الصغر بين هذين الفلكين فإنه أصبح من غير المؤكد أيهما يقع تحت الآخر. وحيث إن التركيب الإلكتروني وبالتالي الرمز الحدي للحالة المستقرة لجزيء N_2 لا يعتمد على ترتيب الفلكين $3\sigma_g, 1\pi_u$ فإن التجارب العملية لا يمكن أن تحسم معضلة ترتيب هذين الفلكين.

ومن ناحية أخرى فإن التجارب العملية قد نجحت في ملاحظة وجود أيون جزيء النيتروجين N_2^+ وتعيين الرمز الحدي للحالة المستقرة (\sum_g^+) والذي يعبر عنه التوزيع الإلكتروني :

*B. J. Ransil, Rev. Mol. Phys., ٣٢, ٢٤٥ (١٩٦٠)

*P. E. Cade, K. D. Sales and A. C. Wahl, J. Chem. Phys. ٤٤, ١٩٧٣ (١٩٦٦)

$$(\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\pi_u)^4 (\sigma_g)^2 ; \Sigma_g^+$$

وبالرجوع إلى الجدول (٦ - ٦) يتضح إن حسابات العالم كاد المطولة تعطي للحالة المستقرة لأيون جزيء النيتروجين التركيب الإلكتروني و الرمز الحدي:

$$(\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\sigma_g)^2 (\pi_u)^2 ; \Pi_u$$

جدول (٦ - ٦): حسابات المجال ذاتي التناسق SCF - MO لجزيء النيتروجين باستخدام قاعدة مجموعة الأفلاك الممتدة.

| | -١٥,٦٨١٩٥ | -١,٤٧٣٦٠ | -٠,٦٣٤٩٥ | | | |
|----------------|-----------|-------------|-------------|-------------|------------------|---------|
| | ζ | $1\sigma_g$ | $2\sigma_g$ | 3σ | | |
| $1\sigma_g$ | ٥,٦٨٢٩٨ | ٠,٩٢٣١٩ | -٠,٢٧٩٣١ | ٠,٠٧٤٨٤ | | |
| $1\sigma_g'$ | ١٠,٣٤٢٤٠ | ٠,١٥٢٠٤ | -٠,٠٠٦١٥ | ٠,٠٠٢٦٢ | | |
| $2\sigma_g$ | ١,٤٥٣٤٩ | ٠,٠٠٠٩٠ | ٠,١٤١٠٦ | -٠,٤٥٨٥٩ | | |
| $2\sigma_g'$ | ٢,٤٣٨٧٥ | -٠,٠٠٠٠٣ | ٠,٥٩٩٤٨ | -٠,١٧٦٦٢ | | |
| $3\sigma_g$ | ٧,٠٤٠٤١ | -٠,٠٨٥٠١ | -٠,٠٢٣٣ | -٠,٠٠٦٧٨ | | |
| $2p\sigma_g$ | ١,٢٨٢٦١ | ٠,٠٠٠٤١ | ٠,٠٠٦٠٢ | ٠,٤٢٩١٤ | | |
| $2p\sigma_g'$ | ٢,٥٦٩٨٨ | ٠,٠٠١٠٤ | ٠,٢٥٩٠٧ | ٠,٤٨٤٥٣ | | |
| $2p\sigma_g''$ | ٦,٢١٦٩٨ | ٠,٠٠١٠٩ | ٠,٠١٠٩٢ | ٠,٠٢٤٧٨ | | |
| $2d\sigma_g$ | ١,٣٤١٤٢ | ٠,٠٠٠١٧ | ٠,٠٣٦٢٦ | ٠,٠٤٦٩٦ | | |
| $3d\sigma_g'$ | ٢,٩١٦٨١ | ٠,٠٠٠٩٨ | ٠,٠٣٩٨٤ | ٠,٠٣٠٦٥ | | |
| $3d\sigma_g''$ | ٥,٥٢٠٦٣ | -٠,٠٠٠١٨ | -٠,٠٠٢٧٥ | ٠,٠٠١٥٨ | | |
| $4f\sigma_g$ | ٢,٥٩٤٤٩ | ٠,٠٠٠٣٢ | ٠,٠١٣٣٤ | ٠,٠١٠٨٦ | | |
| | ζ | -١٥,٦٧٨٣٣ | -٠,٧٧٧٩٦ | | ζ -٠,٦١٥٤٤ | |
| | | $1\sigma_u$ | $2\sigma_u$ | | $1\pi_u$ | |
| $1\sigma_u$ | ٥,٩٥٥٣٤ | ٠,٩٣٤٠٦ | -٠,٢٤٣٧٠ | $2p\pi_u$ | ١,٣٤٨٤٣٦ | ٠,٤٦٩٢١ |
| $1\sigma_u'$ | ١٠,٦٥٨٧٩ | ٠,١١٤٨٣ | ٠,٠٠٠٠٠ | $2p\pi_u'$ | ٢,٥٣٢٨٨ | ٠,٣٩٨٦٩ |
| $2\sigma_u$ | ١,٥٧٠٤٤ | -٠,٠١١٥٦ | ٠,٣٦٤٣٧ | $2p\pi_u''$ | ٥,٦٩١٧٦ | ٠,٠٣١٤١ |
| $2\sigma_u'$ | ٢,٤٨٩٦٥ | ٠,٠٠٤٧٩ | ٠,٥٤٧٠٢ | $3d\pi_u$ | ٢,٠٥٧٠٧ | ٠,٠٥٩٣٨ |

| | | | | | | |
|---------------|---------|----------|-----------|-----------|---------|---------|
| $3s\sigma_u$ | ٧,٢٩١٦٩ | -٠,٠٥٣٤٣ | -٠,٠٣٠٥٤ | $3d\pi_u$ | ٢,٧٠٦٥٠ | ٠,٠١٧٣٨ |
| $2p\sigma_u$ | ١,٤٨٥٤٩ | -٠,٠٠٦٧٩ | -٠,٠٤١٣٥٥ | $4f\pi_u$ | ٣,٠٦٨٩٦ | ٠,٠١٢٣٣ |
| $2p\sigma_u'$ | ٣,٤٩٩٩٠ | ٠,٠٠٢٩٤ | -٠,٠١٠٩٤٥ | | | |
| $3d\sigma_u$ | ١,٦٩٠٠٣ | -٠,٠٠١٢١ | -٠,٠٣٥٥٣ | | | |

و قد أثبتت الدراسات الطيفية الإلكترونية للأيون N_2^+ إن الحالة Π_u تقع أعلى من الحالة Σ_g^+ بمقدار $1,16 \text{ eV}$ (لاحظ انه في حسابات كاد فإن الحالة Π_u تقع تحت الحالة Σ_g^+ بمقدار $(0,65 \text{ eV})$. أي إن التعبير عن الجزيئات البسيطة مثل N_2 باستخدام تركيب واحد فقط للتوزيع الإلكتروني Single Configuration غير كاف لإعطاء نتائج متفقة بصورة مرضية مع النتائج العملية.

ويمكن تلخيص المشكلة التي وضعناها في المثال السابق بأن هناك عدة تراكيب لتوزيعات إلكترونية مختلفة للجزيء الواحد ينتج عنها كلها حالات متقاربة جدا في الطاقة واغلبها له نفس التماثل. وعملية الوصف الحقيقي للتركيب الإلكتروني للجزيء لا يمكن أن تتم بصورة مرضية بأي واحد من هذه التوزيعات الإلكترونية منفردا ولا بد أن يحدث خلط بنسب معينة للتعبير عن التركيب الإلكتروني الصحيح. أي إن الحالة المستقرة لجزيء ما هي إلا تجميع خطي لعدة توزيعات إلكترونية كل منها يعبر على حده عن وضع ثابت ومقبول في ذاته ولكن ليس بالضرورة الوضع الأقل طاقة. أي انه يمكن الوصول إلى وصف افضل للحالة الإلكترونية المستقرة لجزيء ما باستحداث معالجة تغير Variational treatment تسمح بخلط محددات سلاتر مختلفة لنفس الجزيء كل منها يعبر عن توزيع إلكتروني محدد. أي إن الحالة الإلكترونية الأكثر استقرارا يمكن وصفها بدالة موجية تسمح بالتأثير المتبادل بين التوزيعات المختلفة. هذه الدالة الموجية تسمى " دالة التأثير المتبادل بين التراكيب الإلكترونية " (CI) Configuration Interaction wave function ويمكن التعبير عنها بالصورة :

$$\Psi_{CI} = C_1 D_1 + C_2 D_2 + \dots$$

حيث D_1 و D_2 تعبر عن داله توزيع إلكتروني محدد وتسمح لمعاملات التغير C_1 , C_2 بالتغير الحر للوصول إلى اقل طاقة ممكنة. وهذه الطريقة "طريقة التأثير المتبادل بين التراكيب الإلكترونية" تؤدي عادة إلى نتائج في توافق تام مع النتائج العملية. وقد تم تقديم هذه الطريقة بصورة مفصلة في الباب الثاني من هذا الكتاب.

٧-٦ الجزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة

Heteronuclear Diatomic Molecules

إن المعالجة الوصفية للأفلاك الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة لا تختلف في قواعدها الرئيسية عن تلك التي قدمناها في الفصول السابقة للجزيئات المتجانسة. فمبدأ التداخل بين الأفلاك الذرية لتكوين الأفلاك الجزيئية هو مبدأ مقبول سواء كانت الأفلاك الذرية لذرات متشابهة أو غير متشابهة و الشيء المختلف أساسا هو تصنيف الأفلاك الجزيئية الناتجة كأفلاك متماثلة (g) وغير متماثلة (u) فهذا التصنيف يصبح غير ذي معنى لعدم وجود تماثل أصلا في الجزيئات غير المتجانسة. وسنقدم في هذا الفصل معالجة وصفية للأفلاك الجزيئية لكل من HF , CO , BF كأمثلة للربط في الجزيئات غير المتجانسة. بالإضافة إلى ذلك فإن خواص الروابط في العديد من المركبات الأخرى سيتم مناقشتها حتى نخرج بتصور متكامل عن الربط في هذا النوع من المركبات.

١-٧-٦ الربط في جزيء HF

Bonding in HF

اصبح من الواضح تماما عند دراسة الربط في أي جزيء إن الإلكترونات الخارجية والتي اتفقنا على تسميتها إلكترونات التكافؤ Valence electron هي المسؤولة عن تكوين الروابط. أما الإلكترونات الداخلية Core Electrons فهي تبقى متمركزة حول نواة ذرتها ولا تضيف إلى عملية الربط. و تعتمد عملية التداخل بين الأفلاك الذرية كما قدمنا على عاملين أساسيين:

(أ) الفرق في الطاقة بين الفلكين الذريين .

(ب) نوع وتمائل هذين الفلكين الذريين.

جدول (٦ - ٧): التوزيع الإلكتروني و الرمز الحدي لبعض المركبات ثنائية الذرات غير المتجانسة.

| الجزيئ | عدد الإلكترونات | الرمز الحدي | التركيب الإلكتروني |
|---------|-----------------|--------------|---|
| LiH | ٤ | $^1\Sigma^+$ | $K(2\sigma)^2$ |
| BeH | ٥ | $^2\Sigma^+$ | $K(2\sigma)^2 3\sigma$ |
| CH | ٧ | $^2\Pi$ | $K(2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)$ |
| NH | ٨ | $^3\Sigma^-$ | $K(2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^2$ |
| OH | ٩ | $^2\Pi$ | $K(2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^2$ |
| HF | ١٠ | $^1\Sigma^+$ | $K(2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^2$ |
| BeO, BN | ١٢ | $^1\Sigma^+$ | $KK(3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^2$ |
| CN, BeF | ١٣ | $^2\Sigma^+$ | $KK(3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^2 (5\sigma)$ |
| CO | ١٤ | $^1\Sigma^+$ | $KK(3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^2 (5\sigma)^2$ |
| NO | ١٥ | $^2\Pi$ | $KK(3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^2 (2\pi)$ |

وبالنسبة لجزيء HF فإن ذرة الهيدروجين لا تمتلك إلا الإلكترون الوحيد في الفلك ١s في حين إن هناك خمسة إلكترونات تكافؤ في ذرة الفلور موزعة في الأفلاك ٢s , ٢p وطاقة هذه الأفلاك الذرية هي: $H(1s) : -13,6 \text{ eV}$

$$F(2s) : -40,2 \text{ eV}$$

$$F(2p) : -18,6 \text{ eV}$$

و يمكن كتقريب أولي أن ندعي إن التداخل بين الفلكين $H(1s)$ و $H(2p_z)$ سيكون أكبر من أي تداخل آخر نظرا لتمائلهما حول المحور z وهو محور اقتراب النواتين من بعضهما البعض. كما إن هذين الفلكين أكثر تقاربا في الطاقة من سواهما. وبذلك فإن عملية التجميع الخطي لهذين الفلكين ينتج عنهما الفلكان الجزيئيان :

$$\sigma = C_1[1s(H)] + C_2[2p_z(F)]$$

$$\sigma^* = C_3[1s(H)] - C_4[2p_z(F)]$$

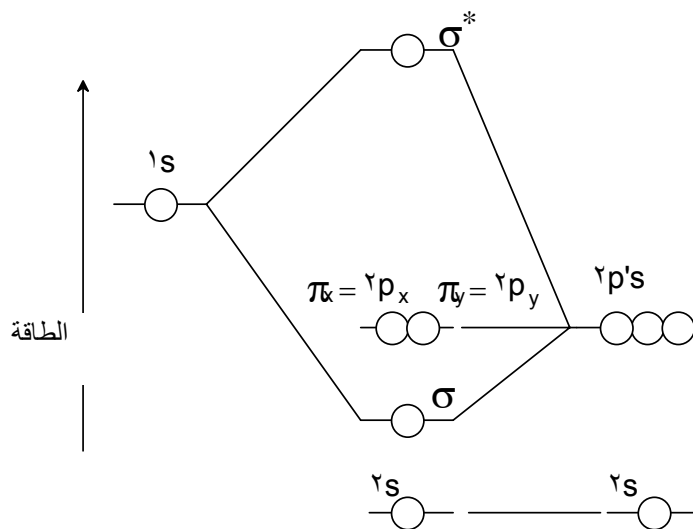
حيث تعبر المعاملات C_1, \dots, C_4 عن وزن (نسبة) الفلك الذري في الفلك الجزيئي المعني. ونظرا لاختلاف الأفلاك الذرية فإن C_1, C_2 وكذلك C_3, C_4 يصبحا مختلفين عن بعضهما البعض عكس ما كان الحال في الجزيئات المتجانسة. ونتيجة لاختلاف السالبية الكهربائية للذرتين فإننا نتوقع أن تتجذب الإلكترونات أكثر ناحية ذرة الفلور. أو بمعنى أكثر دقة فإن الإلكترونات ستمضي جزء من الوقت أكبر في جوار نواة ذرة الفلور. ولا بد أن يعكس الفلك الجزيئي σ هذه الحقيقة وذلك عن طريق المعامل C_2 والذي يكون أكبر من المعامل C_1 بنسبة كبيرة $C_2 \gg C_1$. أي إن الفلك الجزيئي σ يحمل من صفات الفلك الذري $2p_z(F)$ نسبة أكبر بكثير مما يحمل من صفات الفلك الذري $1s(H)$.

ومن ناحية أخرى فإن σ^* يعبر عن فلك ضد الربط antibonding MO وهذا الفلك الجزيئي غير مشغول في الحالة الدنيا المستقرة للجزيء ولكن يمكن أن يشغل في أحد حالات الجزيء المثارة. وفي هذا الفلك فإن كثافة الاحتمالية الإلكترونية تقل في المنطقة الواقعة بين النواتين وتتجمع في المنطقة الواقعة خلفهما مما يؤدي إلى زيادة التناثر بينهما. وحيث إن النسبة العظمى من الفلك الذري $2p_z(F)$ قد استهلكت في تكوين الفلك الجزيئي σ فإن C_4 نتوقع أن تكون صغيرة جدا مقارنة بالمعامل C_3 . أي انه في الفلك الجزيئي σ^* فإن $C_3 \gg C_4$ وعلى ذلك فإن الفلك σ^* يحمل من صفات الفلك الذري $1s(H)$ أكثر مما يحمل من صفات الفلك الذري $2p_z(F)$.

H أفلاك

HF أفلاك

F أفلاك



شكل (٦-٧): مخطط مستويات الطاقة لجزيء HF

أما الأفلاك الذرية ($2p_x$ (F) و $2p_y$ (F) فإنها مناسبة لتكوين الأفلاك الجزيئية من النوع π وحيث إن الهيدروجين لا يحمل أفلاكاً ذرية مشابهة في حين إن مقدار التداخل الإجمالي $1s(H)$ و أي من $2p_x(F)$ أو $2p_y(F)$ يساوي الصفر. فإن هذه الأفلاك الذرية تبقى غير مساهمة في عملية الربط في جزيء HF وتسمى أفلاك اللاربط nonbonding MO. ويوضح الشكل (٦ - ٧) مخطط مستويات الطاقة بمقياس نسبي لجزيء HF. وحيث إن هناك إجمالي ثمانية إلكترونات تكافؤ في جزيء HF فإن التوزيع الإلكتروني في الحالة المستقرة الدنيا يمكن أن يكتب كالآتي $(2p_y)^2 (2p_x)^2 (\sigma)^2 (2s)^2$. و يوضح هذا التوزيع الإلكتروني وجود ثلاثة أزواج من الإلكترونات اللاربط بالإضافة إلى رابطة واحدة σ في جزيء HF مما يتوافق مع شكل لويس لهذا الجزيء: $H - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{F}}$. ولكن هذه الطريقة في كتابة التوزيع الإلكتروني للجزيئات غير المتجانسة تؤدي إلى سوء فهم بالإضافة إلى مجافاتها للحقيقة. فأقل مستوى طاقة في جزيء HF ليس مكوناً من الفلك الذري $2s(F)$ بنسبة ١٠٠٪. فهذا الفلك يمكن أن يتداخل ولو بنسبة بسيطة مع الفلك الذري $1s(H)$ لتكوين فلك جزيئي. وعلى ذلك فقد تم الاتفاق على كتابة التوزيع الإلكتروني بالصورة التقليدية للأفلاك الجزيئية. وبذلك يصبح التركيب الإلكتروني لجزيء HF هو $(1\pi)^4 (2\sigma)^2 (1\sigma)^2$ أي إن الفلك الذي يساهم أساساً في عملية الربط هو (2σ) . ويوضح الشكل (٦ - ٨) طيف الإلكترون الضوئي لجزيء HF. وكما هو واضح من هذا الطيف فإن هناك ثلاث حزم تعبر عن الأفلاك الجزيئية 1σ , 2σ , 1π في توافق متميز مع الاستنباطات الوصفية التي قدمناها. ومن الطبيعي أن يكون هناك اختلاف كمي في طاقة هذه الأفلاك بين القيم المعينة عملياً وتلك المحسوبة بهذه الطريقة التقريبية. ولكن

حسبنا من معالجتنا المتقدمة إنها رغم بساطتها فإنها عبرت عن القوى الرئيسية المسببة للربط في الجزيء.

شكل (٦ - ٨): طيف الإلكترون الضوئي لجزيء HF تؤدي عملية تكوين فلك جزيئي من فلكين ذريين في الجزيئات المتجانسة إلى خط متوازن بين الفلكين الذريين أي إن :

$$\sigma^{AA} = C_1(\phi_1 + \phi_2)$$

مما يعني إن نسبة ϕ_1 و ϕ_2 في تكوين σ^{AA} هي نسبة متكافئة وبالتالي فإن الرابطة σ^{AA} تسمى رابطة تساهمية. حيث تقضي الإلكترونات وقتنا متماثلا حول نواتي الذرتين. أما في الجزيئات غير المتجانسة فإن الفلك الجزيئي المؤدي للربط:

$$\sigma^{AB} = C_1\phi_A + C_2\phi_B$$

حيث $C_1 \neq C_2$ مما يعني إن الإلكترونات ستكون اقرب للفلك الذري المتميز بمعامل اكبر. واقتراب الإلكترونات يعني زيادة الشحنة السالبة اكثر مما تستطيع النواة أن تعادله. وبذلك فإننا نتكلم عن ظاهرة انفصال الشحنة Separation of charge فمثلا في حالة $C_2 \gg C_1$ فإن الجزيء يكتب بالصورة $A^{+\delta}B^{-\delta}$ ويتوقف مقدار انفصال الشحنة على النسبة C_2 / C_1 فكلما زادت هذه النسبة زاد مقدار انفصال الشحنة وبالتالي قطبية الرابطة حتى تصل إلى الحد الذي يصبح هناك انتقال كامل للإلكترونات إلى جوار الذرة B وبذلك يكتب الجزيء كزوج أيوني ion - pair بالصورة $A^+ B^-$ وتكون الرابطة في هذه الحالة رابطة أيونية تماما ionic bond. ومثال على هذه الحالة هو جزيء Na F (لاحظ إن الفرق بين طاقة كل من $3s(Na)$ و $2p(F)$ يساوي $13,5 eV$ وهذا يعادل تقريبا ثلاثة أضعاف الفرق بين $1s(H)$ و $2p(F)$ في جزيء HF. وعلى العموم فإن اغلب الجزيئات لا تظهر عملية انفصال تام للشحنة ولكن الروابط تكون روابط تساهمية لها صفة أيونية تزيد وتنقص حسب النسبة C_2 / C_1 .

٦-٧-٢ الربط في جزيء CO

Bonding in CO

و الآن دعنا ندرس جزيئا مكونا من ذرتين تختلف أرقامها الذرية اختلافا طفيفا مثل جزيء CO. ومن الممكن أن نفترض إن هذا الجزيء له خواص إلكترونية مشابهة للجزيء N_2 (كلاهما يحتوي على ١٤ إلكترونات وذرة النيتروجين تقع في المجموعة الخامسة من الدورة الثانية وسط ذرتي الأكسجين والكربون). والاختلاف الوحيد المتوقع بين الأفلاك الجزيئية لجزيء CO عنها لجزيء N_2 هو اختلاف طاقة الأفلاك الذرية للأوكسجين عن تلك التي لذرة الكربون مما يؤدي إلى نسبة أيونية للرابطة التساهمية كما سبق ووضحنا في الفصل السابق . والتوزيع الإلكتروني لجزيء CO في حالته الدنيا المستقرة يمكن أن يكتب كالتالي:

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$$

حيث أهملنا التعبير عن الإلكترونات الداخلية $1s(O)$, $1s(C)$. وقد أجرى العالم رانسيل* دراسة على جزيء CO مستخدما الحد الأدنى لقاعدة المجموعة. ويمكن التعبير عن الأفلاك الجزيئية الخارجية عند $R = R_e$ بالصورة:

$$\begin{aligned} 0\sigma &= 0,027 (1s_C) + 0,011 (1s_O) + 0,739 (2s_{\perp C}) + \\ &0,036 (2s_{\perp O}) - 0,066 (2p_{\sigma C}) - 0,438 (2p_{\sigma O}) \\ 1\pi &= 0,469 (2p_{\pi C}) + 0,771 (2p_{\pi O}) \\ 2\pi &= 0,922 (2p_{\pi C}) + 0,690 (2p_{\pi O}) \end{aligned}$$

في حين إن الأفلاك الجزيئية المقابلة لجزيء N_2 يمكن كتابتها كالاتي :

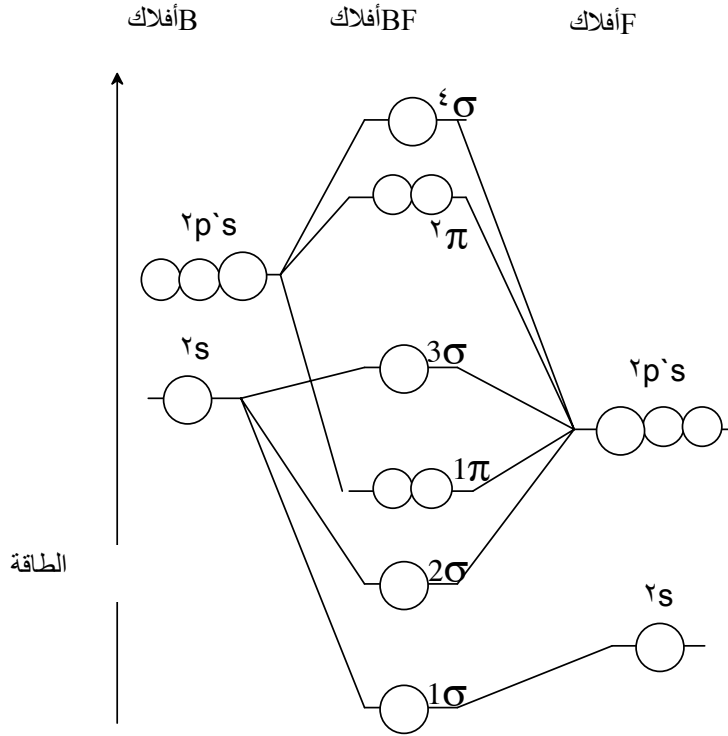
$$\begin{aligned} 3\sigma_g &= 0,030 (1s_a + 1s_b) + 0,390 (2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) - \\ &0,603 (2p_{\sigma a} + 2p_{\sigma b}) \\ 1\pi_u &= 0,624 (2p_{\pi a} + 2p_{\pi b}) \\ 1\pi_g &= 0,835 (2p_{\pi a} + 2p_{\pi b}) \end{aligned}$$

والتشابه واضح بين الأفلاك الجزيئية لجزيء CO وتلك لجزيء N_2 ويمكن وضع قاعدة عامة للجزيئات المشابهة لجزيء CO حيث لا يوجد فرق كبير بين الذرتين A و B في الخواص وكلاهما له مجموعة أفلاك ذرية مكونة من s و p ففي مثل هذه الحالة فإن ترتيب الأفلاك الجزيئية يكون:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*$$

تماما كما كان الحال في الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. والفرق الوحيد إن معامل (وزن) الفلك الذري للذرة الأكثر سالبية كهربائية يكون اكبر في أفلاك الربط من معامل (أو وزن) الفلك الذري للذرة الأقل سالبية كهربائية. ويوضح الشكل (٦ - ٩) مخطط مستويات الطاقة لجزيء BF حيث الذرة F أكثر سالبية كهربائية من الذرة B ويوضح الجدول (٦ - ٧) التوزيع الإلكتروني والرمز الحدي لبعض المركبات ثنائية الذرات غير المتجانسة.

*B. J. Ransil, Rev. Mol. Phys., ١٣٢, ٢٤٥ (١٩٦٠)



شكل (٦ - ٩): مخطط مستويات الطاقة للجزيء غير المتجانس BF حيث الذرة F أكثر سالبية كهربية من الذرة B .

٣-٧-٦ السالبية الكهربائية

Electronegativity

استخدمنا في تحليلنا في الفصول السابقة التعبير " السالبية الكهربائية " كمقياس لقدرة الذرة في الجزيء على جذب الإلكترونات إليها. وفي الحقيقة فإن مبدأ السالبية الكهربائية يمثل ركنا أساسيا لفهم الصفة الأيونية للروابط الكيميائية. وتأسيسا على هذا المبدأ فإن العزوم القطبية والعديد من الخواص الأيونية تعتمد بدرجة كبيرة على السالبية الكهربائية. وفي هذا الفصل سنقدم تعريفا بمبدأ السالبية الكهربائية والمقاييس المختلفة المستخدمة لتقديره. لقد عرف العالم مولينكن Mulliken السالبية الكهربائية لذرة ما بالتعبير :

$$X = \frac{1}{4}(IP + EA)$$

حيث IP و EA هما طاقة التأين و الألفة الإلكترونية للذرة المعنية. وبذلك فإن الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتين A و B يعطي بالتعبير :

$$X = (X_A - X_B) = \frac{1}{4}[(IP_A + EA_A) - (IP_B + EA_B)]$$

ويجب أن نوضح هنا إن قيم IP و EA المستخدمة لحساب السالبية الكهربائية هي قيم معدلة لكل حالة من حالات التكافؤ المختلفة للذرة.

جدول (٦ - ٨): مقارنة بين مقياس باولنج (x) و مقياس مولين (X) للسالبية الكهربائية لذرات الدورتين الأولى و الثانية من الجدول الدوري.

| الذرة | X | x | الذرة | X | x |
|-------|-------|------|-------|------|------|
| H | ٧,١٧ | ٢,٢٦ | Na | ٢,٨٤ | ٠,٩٦ |
| Li | ٣,٠٠ | ٠,٩٦ | Mg | ٤,١٨ | ١,٣٢ |
| Be | ٤,٦٠ | ١,٤٦ | Al | ٥,٦٠ | ١,٧٧ |
| B | ٦,٤٠ | ٢,٠٢ | Si | ٧,٤٨ | ٢,٣٦ |
| C | ٨,٠٧ | ٢,٥٥ | P | ٥,٩٠ | ١,٨٦ |
| N | ٧,٣٤ | ٢,٣٢ | S | ٧,٤٤ | ٢,٣٥ |
| O | ٩,٦٣ | ٣,٠٤ | Cl | ٩,٣٧ | ٢,٩٦ |
| F | ١٢,٢٢ | ٣,٨٥ | | | |

ومن ناحية أخرى فقد قدم العالم باولنج Pauling مقياس آخر للسالبية الكهربائية (x) مشتق من نتائج حسابات الكيمياء الحرارية. ويوضح الجدول رقم (٦ - ٨) مقياس السالبية الكهربائية لكل من مولين و باولنج. وكما هو واضح فإن هناك تناسب بينهما يمكن التعبير عنه بالعلاقة :

$$(X_A - X_B) = 3.17(x_A - x_B)$$

وقد تم وضع علاقة تربط بين فرق السالبية الكهربائية بين الذرتين A و B وبين الصفة الأيونية للرابطة بينهما وهذه العلاقة هي :

$$IC = 0.16|x_A - x_B| + 0.03|x_A - x_B|^2$$

حيث IC تعبر عن الصفة الأيونية (ionic character) للرابطة. وينطبق هذه المعادلة على جزيء HF فإنها تعطي صفة أيونية حوالي ٣٤ % .

٨-٦ معالجة مبنية على نظرية رابطة التكافؤ

A Treatment based on the VB Theory

يعتبر تطبيق نظرية رابطة التكافؤ على الجزيئات ثنائية الذرات امتدادا مباشرا للإطار الذي قدمناه لهذه النظرية عند معالجتها للتركيب الإلكتروني لجزيء H_2 . ويمكن تلخيص التوجه العام لنظرية رابطة التكافؤ كالآتي:

جميع الإلكترونات الداخلية لا تساهم في عملية الربط وتبقى محتفظة بهويتها فيما تقسم الأفلاك الخارجية (أفلاك التكافؤ) إلى نوعين إما أفلاك مزدوجة الامتلاء doubly occupied (تحتوي على إلكترونين) وهذه الأفلاك لا تساهم في عملية الربط ولا تؤخذ في الاعتبار عند المعالجة الكمية للربط. وإما أفلاك فردية الامتلاء singly occupied وهذه الأفلاك هي التي يجب أن تعامل ويتم بناء الدالة الموجية منها.

ولو أخذنا جزيء N_2 كمثال فإن التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ يحتوي على ثلاث أفلاك فردية الامتلاء ويجب أن تبنى الدالة الموجية منها. أما الأفلاك الذرية $1s, 2s$ فهي تحتفظ بصفاتها ولا تتداخل في عملية الربط. وإذا أخذنا في الاعتبار عوامل التماثل بين الأفلاك الذرية وقواعد تعظيم التداخل بينها فإننا يمكن أن نخيل تكون ثلاث روابط تكافؤ في جزيء النيتروجين بين الأزواج $(2p_{xa}, 2p_{xb})$, $(2p_{ya}, 2p_{yb})$, $(2p_{za}, 2p_{zb})$ و الدالة الموجية المقابلة لهذه الروابط يمكن أن تكتب كالتالي :

$$\begin{aligned} & [2p_{xa}(1)2p_{xb}(2) + 2p_{xa}(2)2p_{xb}(1)] + [2p_{ya}(3)2p_{yb}(4) + 2p_{ya}(4)2p_{yb}(3)] \\ & + [2p_{za}(5)2p_{zb}(6) + 2p_{za}(6)2p_{zb}(5)] \end{aligned}$$

و يمكن استخدام هذا المنطق لدراسة التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة. ولتفهم ذلك دعنا نحاول أن نستخدم نظرية رابطة التكافؤ لدراسة التركيب الإلكتروني لجزيء HF و ذلك بتجاهل الإلكترونات الداخلية للفلور ($1s^2$) وأفلاك التكافؤ المزدوجة الامتلاء ($2s, 2p_\pi$) وبذلك نتوقع تكوين رابطة واحدة مفردة بين $1s(H)$ و $2p_z(F)$ (كلا الفلكين فردي الامتلاء) ويمكن التعبير عن هذه الرابطة بالدالة الموجية :

$$(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) \Phi_{cov} = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} s^2 \right]^{-1/2} \left\{ |s_H \overline{2p\sigma_F}| - |s_H 2p\sigma_F| \right\}$$

وهذه الدالة هي أساسا دالة تساهمية توضح إن الذرتين تشتركان في زوج الإلكترونات مناصفة (باحتمالية متساوية لكلا الذرتين). ولكن فرق السالبية الكهربائية الكبير لصالح ذرة الفلور يجبرنا على أن نعرز هذه الدالة التساهمية بدالة أخرى تعبر عن وضع أيوني مثل $H^+ F^-$ ويمكن كتابة هذه الدالة الأيونية في الصورة المبسطة :

$$(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) \Phi_{ion} = |2p\sigma_F \overline{2p\sigma_F}|$$

وبالتالي فإن الدالة الموجية الكاملة لرابطة التكافؤ في جزيء HF هي :

$$\Phi = C_1 \Phi_{cov} + C_2 \Phi_{ion} \quad (6-10)$$

ويصبح لزاما علينا إيجاد افضل قيم للمعاملات C_1 و C_2 والتي تعطي اقل طاقة ممكنة. و الدالة الموجية (6 - 10) تعبر عن رنين أيوني - تساهمي يشمل التركيب الإلكتروني $F - H$ و H^+ ، أما الحالة المستقرة الحقيقية للجزيء فهي خليط أو وضع بين هذين التركيبين الإلكترونيين. وتحدد النسبة C_2 / C_1 نسبة الصفة الأيونية للرابطة التساهمية. فمثلا نتوقع أن تكون هذه النسبة كبيرة جدا في جزيء NaCl وعلى العكس من ذلك نتوقع C_2 / C_1 أن تكون صغيرة جدا (~1) في جزيء مثل CO.

مثال ٦ - ١:

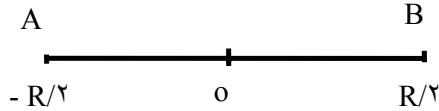
افترض جزيئاً ثنائي الذرة غير متمائل. حيث يمكن التعبير عن الفلك الجزيئي المؤدي إلى الربط بين الذرتين بالصورة:

$$\Psi = N (U_A + \lambda U_B)$$

حيث N ثابت المعايرة و U_A و U_B هي أفلاك ذرية. فإذا افترضنا شحنة e متمركزة على كل نواة و المسافة البينية بين النواتين هي R . اشتق علاقة تعبر عن عزم القطبية لهذا الجزيء بمعلومية λ و R وتكامل التداخل S .

الحل:

افترض الجزيء على المحور z . ثم ضع مركز الإحداثيات في منتصف المسافة بين النواتين كما هو موضح بالشكل (لاحظ إن عزم القطبية لا يعتمد على نظام الإحداثيات) أولاً نحسب قيمة ثابت المعايرة N



$$\begin{aligned} \int \Psi^* \Psi d\tau &= N^2 \int (U_A^2 + \lambda^2 U_B^2 + 2\lambda U_A U_B) d\tau \\ &= N^2 (1 + \lambda^2 + 2\lambda S) = 1 \\ \therefore N &= (1 + \lambda^2 + 2\lambda S)^{-1/2} \end{aligned}$$

ثانياً: يعطى عزم القطبية للجزيء بالتعبير العام:

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{i=A,B} q_i z_i = \int \Psi^* \hat{\mu} \Psi d\tau \\ &= \sum_{i=A,B} q_i z_i = \int \Psi^* (-e z) \Psi d\tau \\ &= -e N^2 \int (z U_A^2 + 2\lambda z U_A U_B + \lambda^2 z U_B^2) d\tau \\ &= -e N^2 \left\{ \langle U_A | z | U_A \rangle + \lambda^2 \langle U_B | z | U_B \rangle + 2\lambda \langle U_A | z | U_B \rangle \right\} \end{aligned}$$

وحيث إن كل من U_A , U_B هو فلك ذري معاير. فإن التكامل الأول والثاني يمكن أن يستبدل بقيمة $z = \pm R/2$ في حين إن التكامل الأخير يساوي الصفر لأن مركز الإحداثيات هو منتصف المسافة بين الذرتين وبذلك يصبح:

$$\begin{aligned}\mu &= -\nu eN^{\nu} \left\{ \frac{R}{\nu} - \lambda^{\nu} \frac{R}{\nu} \right\} \\ &= -\nu eN^{\nu} \frac{R}{\nu} (1 - \lambda^{\nu}) = \frac{-eR(1 - \lambda^{\nu})}{(1 + \lambda^{\nu} + \nu\lambda S)}\end{aligned}$$

تمارين :

- ١ () تبعا لنظرية الأفلاك الجزيئية فإن الحالة الدنيا لجزيء H_2 تتمتع بالتوزيع الإلكتروني (σ_g) ($1s$). اكتب التوزيع الإلكتروني لثلاث حالات مثارة لجزيء H_2 ووضح أيهما الأقل في الطاقة. علل إجابتك. علق على الصفة المغناطيسية لكل حالة من حالات H_2 .
 - ٢ () يتمتع جزيء Cl_2 برابطة أطول وأضعف من الرابطة في الأيون Cl_2^+ استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية المبسطة لتقديم تبرير لهذه الظاهرة.
 - ٣ () استخدم نظرية MO المبسطة لاستنباط رتبة الربط وعدد إلكترونات اللاربط و الرمز الحدي للحالة الدنيا لكل مما يأتي:
- $$S_2, S_2^+, S_2^-, N_2^+, N_2^-, F_2^+, F_2^-, Ne_2^+, Na_2^+, Na_2^-.$$
- ٤ () استخدم نظرية MO المبسطة لاستنباط رتبة الربط وعدد إلكترونات اللاربط و الرمز الحدي للحالات الدنيا لكل مما يأتي :
- $$BF, BN, BeS, BO, NO, CF, CP, Nbr, LiO, ClO, BrCl.$$
- ٥ () يوجد أيون الزئبقوز في الطبيعة في الصورة Hg_2^{2+} . صف الربط في هذا الأيون (إهمال أفلاك d تماما) مستخدما نظرية MO المبسطة. يظهر هذا الأيون امتصاصا ضوئيا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. هل يمكنك أن توضح الانتقال الإلكتروني المسبب لهذا الامتصاص الضوئي.
 - ٦ () عند دراسة الإلكترونات الداخلية ($1s$) فإن طيف الإلكترون الضوئي لجزيء O_2 يظهر حزمتين ضوئيتين عند $543,1 eV$ و $544,2 eV$ في حين إن طيف كل من F_2 و N_2 لم يظهر إلا حزمه واحدة فقط (لكل جزيء) عند $696,7 eV$, $409,9 eV$ على الترتيب. علل ظهور الحزمتين في طيف O_2 .
 - ٧ () يتمتع جزيء C_2 بعدد ثماني إلكترونات تكافؤ تؤدي إلى تكون رابطة ثنائية وزوجين من إلكترونات اللاربط [: C = C :] أما جزيء Mo_2 فإن الصورة المبسطة له $Mo = Mo$ (Mo) تسمح بوجود عدد ستة روابط بين الذرتين. ولا توجد أي إلكترونات لاربط في هذا الجزيء. قدم تعليلا منطقيا لهذه الظاهرة.
 - ٨ () ارسم مخطط مستويات الطاقة لجزيء LiH و اكتب التوزيع الإلكتروني و الرمز الحدي للحالة المستقرة لهذا الجزيء. استخدم مقياس رسم تقريبي لتوضيح طاقة المستويات الذرية $1s(H)$, $2s(H)$ مستخدما جداول طاقة التأين للذرات المتعادلة. إذا علمت إن طاقة التأين الأولى لجزيء LiH قد تم تقديرها لتصبح $\sim 8 eV$. وحتى تتمشى مع هذه القيمة فإن الذرتين في جزيء LiH يجب أن تحمل شحنة سالبة.
 - ٩ () اكتب التوزيع الإلكتروني للجذر OH مستخدما $1s(H)$ و $2p(O)$ فقط. ووضح أي فلك جزيئي مسئول عن الربط في هذا الجذر. و أي من الأفلاك الجزيئية تحتوي على إلكترونات اللاربط. هل هذا الفلك الجزيئي متمركز أساسا على ذرة الأكسجين أم على ذرة الهيدروجين ؟ أم إن الفلك غير متمركز ومنتشر على الجذر ككل ؟ هل تتوقع أن يكون الانتقال الإلكتروني الأول في OH ذو طاقة اقل أم أعلى من طاقة الانتقال الإلكتروني الأول في الأيون OH^- ؟ علل إجابتك.

- (١٠) إن طاقة التأين الأولى للجذر OH هي $13,2 \text{ eV}$. أما لجزيء HF فهي $16,05 \text{ eV}$. الفرق بين هاتين القيمتين مساو تماما للفرق بين طاقة التأين الأولى للذرتين O و F . علل هذه الملاحظة.
- (١١) إن طاقة التفكك للأيون CF^- هي 180 kcal / mole في حين إنها للجزيء المتعادل CF هي 131 kcal / mole فقط . علل هذه الملاحظة.

- (١٢) يمكن تعريف الألفة الإلكترونية للجزيئات بنفس الطريقة المتبعة مع الذرات . استخدم نموذج الأفلاك الجزيئية لتعليل كون الألفة الإلكترونية لكل من O_2 , NO تعتبر صغيرة نسبيا (10 kcal / mole , 21 على الترتيب) في حين إن الألفة الإلكترونية لكل من CN ($88,1 \text{ kcal/mole}$) و C_2 ($81,6 \text{ kcal / mole}$) تعتبر كبيرة نسبيا.
- (١٣) يوضح الشكل (٦ - ١١) طيف الإلكترون الضوئي لجزيء CO والخاص بأفلاك التكافؤ . استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية لتسمية كل حزمة من الحزم الثلاث الموضحة في الشكل . قارن بين هذا الطيف وطيف جزيء N_2 (كلاهما يحتوي على ١٤ إلكترون) . علل التشابه بين طيفي المركبين من ناحية التركيب الدقيق الاهتزازي لكل حزمة.
- (١٤) بالنسبة لجزيء NaCl فإن القيم العملية لبعض الخواص هي :

$$R_e = 2.36 \text{ \AA}^0, \quad (\text{IP})_{\text{Na}} = 5.14 \text{ eV}, \quad E_{\text{A}_{\text{Cl}}} = 3.71 \text{ eV}$$

- استخدم ايسط نموذج لمخ كلوريد الصوديوم كزوج من الأيونات المتماثلة كرويا و المتلامسة . لحساب طاقة التفكك D_e وعزم القطبية μ وقارن مع القيم المعنية عمليا ($D_e = 4,25 \text{ eV}$, $\mu = 9,0 \text{ D}$)

- لاحظ إن ($1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ SC/Cm}$) .
 (١٥) اكتب دالة رابطة التكافؤ البسيطة لكل الجزيئات المتعادلة ثنائية الذرات المتجانسة لعناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري . قارن بين استنباطات هذه الدوال والتوزيع الإلكتروني المشتق من نظرية الأفلاك الجزيئية.

- (١٦) افترض جزيء C_2 في الحالة المستقرة $(^2 \pi \pi)$. افترض وجود إلكترون واحد في كل فلك جزيئي π على أن تكون مغزليتهما متزاوجة . ما هو الرمز الحدي لهذه الحالة المفردة ؟

- (١٧) طاقة التأين لذرة النيتروجين هي :

| $(\text{IP})_i$ | |
|-----------------|--|
| ١٣ | |
| ٢٩ | |
| ٤١ | |
| ٧٨ | |
| ٩١ | |
| ٥٥٢ | |
| ٦٦١ | |

- وعند دراسة جزيء N_2 باستخدام طريقة المجال ذاتي التناسق فإن الطاقة الكلية للجزيء (بما فيها طاقة التنافر النووي R / $Z e^2$) وجدت $R_e = 2,6134 \text{ a.u}$ عند مسافة بينية $108,9928 \text{ a.u}$.

- أ) ما هي نسبة الخطأ في الطاقة الإلكترونية الكلية؟
 ب) يمكن تقدير قيم D_e النظرية على أساس الفرق في الطاقة الكلية للجزيء وطاقة الذرات المكونة له. فإذا كانت قيمة D_e العملية هي $9,902 \text{ eV}$ وقيمة E_N هي $-54,40095 \text{ a.u.}$ احسب قيمة D_e نظريا وقارن بينها وبين القيمة العملية.
 ١٨) بالنسبة لجزيء LiH ($\mu = 0,882 \text{ D}$, $R_e = 1,0853 \text{ \AA}$) فان الدالة الموجية لرابطة التكافؤ من الممكن أن تكتب بالصورة:

$$\Psi_{\text{VB}} = N \left[A \Psi_{\text{cov}} + B \Psi_{\text{ion}} \left(\text{H}^+ \text{F}^- \right) \right]$$

- أ) اكتب الصورة التفصيلية مستخدما الأفلاك الذرية المعنية لكل من Ψ_{cov} , Ψ_{ion} .
 ب) احسب نسبة المعاملات B/A . وقدم شرحا موجزا لها.
 ١٩) استخدم جدول قيم السالبية الكهربائية لحساب النسبة الأيونية في الروابط التساهمية في الجزيئات التالية: HF , HCl , HBr , NaCl , LiCl .