الباب الثامن

التركيب الإلكتروني للجزيئات عديدة الذرات

Electronic Structure of Polyatomic Molecules

- مقدمة ■ تطبيق طريقة المجال ذاتي التناسق على الجزيئات عديدة الذرات
- معالجة مجال ذاتي التناسق للأفلاك الجزيئية للماء ■ المعالجة الوصـفية للربط في الجزيئات عديدة الذرات■ المعالجة الكميـة لعمليـة التهجـين
- تمارين

٨-١ مقدمـــــــة

إن البحث عن دوال موجة قادرة على وصف الجزيئات عديدة الذرات هو لـب كيمياء الكم. والطرق المستخدمة في هذا المجال هي قلبها النابض. وتعتمد جميع الطرق المستخدمة لدراسة التركيب الإلكتروني للجزيئات عديدة الـذرات علـى نظرية الأفلاك الجزيئية بصفة أساسيه. ووجود العديد من الأنوية يسبب مـشاكل في مثل هذه الحسابات تبدو ولأول وهلة مستحيلة الحل. بالإضافة إلى أن دالـة الموجة في حالة الجزيئات ثنائية الذرات هي داله في متغير فراغي واحد وهـو المسافة البينية R ، في حين أن داله الموجه للجزيئات متعددة الذرات هي دالـه في العديد من المتغيرات الفراغية - أطوال الروابط والزوايا بينها. والحل الكمي الكامل للجزيء يستلزم إيجاد مجموعة المتغيرات الفراغية التي تعطى أقل طاقة ممكنة للجزيء. وهذا النوع من الحسابات مكلف جدا ومستهلك للوقت حتى على احدث أجهزة الحاسوب تقدما.

وبصفة عامة يمكن تقسيم الحسابات الكمة الجزيئية إلى قسمين أساسـيين: **حسابات تقريبية semi empirical وحسابات دقيقة (لا تقريبية) ab initio**. وفي النوع الأول من الحسابات فإن التبسيط والتقريب في مؤثر الطاقة المستخدم (بالإضافة إلى استخدام بعض القيم العملية بدلا من حل تكاملات بعينها) يـؤدي إلى سهولة في إجراء مثل هذه الحسابات وبالتالي يمكننا من دراسـة جزيئـات كبيرة نسبيا. ومن ناحية أخرى فإن الحسابات اللاتقريبيـة ab initio تـستخدم مؤثر الطاقة الكامل والصحيح للنظام وتقوم بحل جميع التكاملات بصورة تحليلية دقيقة بدون استخدام أي تقريب أو قيم عملية بديلـه. والـصراع بـين هـذين الأسلوبين يتحكم فيه دائما حجم الجزيء ومدى الدقة المطلوبة وقدرة الحاسـب الآلي المتاحة.

٨-٢ تطبيق طريقة المجال ذاتي التناسق على الجزيئات عديدة الذرات

Application of the self-consistent field method to polyatomic molecules

يمكن كتابة مؤثر الطاقة الإلكترونية للجزيئات عديدة الذرات بالوحدات الذرية كالآتي :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{١}{٢}\sum_i \nabla_i^{٢} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{١}{r_{ij}} \qquad (٨ - ١)$$

وإذا ما أهملنا الحد الأخير في هذا المؤثر وهو الحد المعبر عن التنافر بين الإلكترونات فإن دوال الموجة المقابلة لهذا الهملتونين المبسط تعتبر دالة موجه من الدرجة صفر مكونة من حاصل ضرب دوال فراغية كل منها تعبر عن إلكترون واحد (أفلاك جزيئية). تستلزم طريقة الأفلاك الجزيئية استخدام مؤثر الطاقة (١ - ٨) مع دوال تجريبية لها الشكل العام :

$$\Psi = \prod_i \Psi_i \qquad (٨ - ٢)$$

حيث Ψ_i هي أفلاك جزيئية كل منها يعبر عن إلكترون واحد فقط وكل فلك جزيئي ما هو إلا تجميع خطي لعدد من الأفلاك الذرية (ϕ_u) بالصورة :

$$\Psi_i = \sum_u C_{iu}\phi_u \qquad (٨ - ٣)$$

حيث C_{iu} يمثل وزن الفلك الذري ϕ_u في الفلك الجزيئي Ψ_i وهذه المعاملات ($C's$) تسمى معاملات تغير. ويمكن تعيين قيمتها التي تعطى اقل طاقة ممكنة باستخدام طريقة المجال ذاتي التناسق (SCF) Self - Consistent Field method والتي سبق وأن قدمناها في الباب الثاني من هذا الجزء من الكتاب.

إذا كان التمدد (٣ - ٨) كبيرا بدرجة كافية فإن الأفلاك الجزيئية الناتجة تكون دقيقة بدرجة كبيرة وتؤدي إلى طاقة قريبة جدا من أفضل حد للطاقة يمكن الوصول إليه وهو حد هارتري - فوك. أما إذا كانت قاعدة مجموعة الأفلاك

(٣ - ٨) صغيرة لدرجة بالكاد تكفي لوصف عدد الإلكترونات الموجـودة فـي الجزيء فإن هذه القاعدة تسمى **الحد الأدنـى لقاعـدة المجموعـة minimal basis set** وتكون الأفلاك الجزيئيـة الناتجـة تقريبـا غيـر دقيقـة لـدوال هارتري - فوك.

إن وجود أكثر من ذرتين يسبب صعوبات كبيـرة فـي حـل وتعيـين قـيم التكاملات المطلوبة. فبالنسبة للجزيئات ثلاثية الذرات فإننا نواجه تكـاملات ذات ثلاث مراكز three - center $\left\langle ij\left|\frac{١}{r_{١٢}}\right|kj\right\rangle$ بالإضافة إلـى التكـاملات ذات المركزين two - center $\left\langle ij\left|\frac{١}{r_{١٢}}\right|ij\right\rangle$. وبالنسبة للجزيئات ذات الأربعة ذرات أو أكثر فإن ذلك يستوجب حل تكـاملات ذات أربعـة مراكـز four center integral ويكون لها الشكل العام $\left\langle ij\left|\frac{١}{r_{١٢}}\right|k\ell\right\rangle$.

و التكاملات ذات الثلاثة والأربعة مراكز هي تكاملات مستهلكة للوقت بدرجـة كبيرة. بالإضافة إلى ازدياد عددها بشكل كبير جدا بزيادة حجم قاعدة مجموعة الأفلاك المستخدمة. فإذا كانت قاعدة مجموعة الأفلاك الذرية المستخدمة مكونـة من m فلك ذري فإن عدد تكاملات التنافر الإلكترونـي تتناسـب مـع $m^{٤}$. فبالنسبة لجزيء متوسط الحجم حيث m تتراوح بين ٢٠ إلى ١٠٠ فلك ذري فإن عدد تكاملات التنافر الإلكتروني الناتجة تتراوح من ٢٠،٠٠٠ إلى ١٣،٠٠٠،٠٠٠ تكامل يستلزم حل كل منها وحفظها من دورة إلى الدورة التالية. وتمثـل هـذه العملية حجر عثرة في تطبيق الطرق اللاتقريبية للحل على الجزيئـات عديـدة الذرات. ولكن مع التطور الحديث في أجهزة الحاسب الآلي والطرق الرياضـية المستخدمة لحل مثل هذه التكاملات فإن قفزة كبيرة في قدرة الإنسان على إجراء الحسابات الكمة للجزيئات عديدة الذرات قد تمت بالفعل واصبح من الممكن الآن

الحصول على نتائج دقيقة لجزيئات لها أهمية كيميائية وبيولوجية ما كنا حتى لنجرأ أن نفكر في دراستها منذ أقل من ٢٠ عاما.

إن اختيار قاعدة مجموعة الأفلاك (الدوال) وحجم هذه القاعدة يلعب دورا كبيرا في تحديد دقة النتائج المتحصل عليها. والدوال الأكثر شيوعا والتي تستخدم لوصف الأفلاك الجزيئية هي مجموعة أفلاك سلاتر (STO's) Slater - Type Orbitals والتي لها الصورة المعايرة التالية :

$$\frac{[2\zeta/a_o]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_o} Y_\ell^m(\theta,\phi) \qquad (٨ - ٤)$$

حيث n, ℓ, m هي أرقام كم في حين أن ζ يمكن أن تأخذ أي قيمة موجبة وتسمى أس الفلك orbital exponent . وقد أثبتت أفلاك سلاتر نجاحا كبيرا في حالات استخدامها لدراسة التركيب الإلكتروني للذرات، ولكنها واجهت صعوبات (وخاصة عند حل تكاملات التنافر الإلكتروني) في حالة استخدامها في الحسابات الجزيئية. وقد اقترح العالم بويز Boys استخدام دوال أخرى بدلا من أفلاك سلاتر وهذه الدوال الجديدة تسمى أفلاك من النوع جاوسين Guassian - Type Orbitals (GTO's) . و الشكل العام لدالة الجاوسين المتمركزة على النواة a هو:

$$N r^{\ell} e^{-\zeta r_a^2} . Y_\ell^m(\theta,\phi) \qquad (٨ - ٥)$$

حيث تشترك هذه الدالة مع الدوال المشابهة لذرة الهيدروجين ودوال سلاتر في جزئها الزاوي $Y(\theta,\phi)$ (وهي الدوال التوافقية الكروية) ولكنها تختلف عنهما في جزئها القطري حيث الجزء الأسي $x \exp(- \zeta r_a^2)$. ويستخدم تجميع خطي من عدة دوال جاوسين لتعريف أي فلك ذري. فمثلا الفلك الذري p_x يمثل بتجميع خطي لعدة دوال جاوسين كل منها له الصورة $x.exp(-\zeta r_a^2)$ بأس

ζs مختلفة. وتتميز دوال جاوسين بسهولة حل التكاملات عليها مما يوفر الجهد والوقت في الحسابات الجزيئية ولكن يعيبها عدم قدرتها على وصف سلوك الاحتمالية الإلكترونية في منطقة النواة وما حولها. ويمكن التغلب على هذا القصور بزيادة عدد دوال الجاوسين في التجميع الخطي. وذلك يؤدي إلى ازدياد عدد التكاملات التي يستوجب حلها. ولكن حل هذه التكاملات يستهلك وقتا اقصر بكثير من حل التكاملات باستخدام دوال سلاتر مثلا. ويرجع سرعة حل التكاملات على دوال جاوسين إلى أن حاصل ضرب دالتين جاوسين متمركزتين على مركزين مختلفين هو في حد ذاته دالة جاوسين جديدة متمركزة على نقطة ثالثة. وبالتالي فجميع التكاملات ذات المراكز الثلاثة أو الأربعة تختزل إلى تكاملات ذات مركزين فقط.

وقبل أن نختتم هذا الفصل وننتقل إلى نموذج فعلي لتطبيق نظرية المجال ذاتي التناسق على الجزيئات، دعنا نعرف بعض المصطلحات التي تستخدم في هذا المجال:

- **الحد الأدنى لقاعدة المجموعة minimal basis set**

وتتكون من دالة واحدة من نوع STO لوصف أي فلك ذري داخلي أو خارجي. فمثلا بالنسبة لجزيء NH_3 تتكون الحد الأدنى لقاعدة المجموعة من دوال $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ على ذرة النيتروجين وفلك $1s$ على كل ذرة هيدروجين. وهذه المجموعة تحتوي على دالتين من النوع "s" ومجموعة واحدة من دوال "p" على ذرة النيتروجين ولذلك تسمى ($2s\ 1p$). و دالة واحدة من نوع s لكل ذرة هيدروجين. ويمكن كتابة قاعدة المجموعة الكلية بالصورة ($2s\ 1p\ /\ 1s$) .

- **قاعدة مجموعة زيتا المزدوجة** * Double Zeta basis set

---

* يطلق الحرف اللاتيني ζ " زيتا " وهو الرمز الذي يستخدم للأس في الفلك (معادلة (٨) ٤- ومعادلة (٥ - ٨))

ويرمز لها بالرمز (DZ) حيث تستبدل كل داله STO من الحـد الأدنـى لقاعدة المجموعة بدالتين STO يختلفان عن بعضهما فـي قيمـة الأس ζ فقط. ويعتبر وصف الفلك الذري بدالتين STO تحسنا كبيرا فـي قـدرة الدالة على الوصف. فبالنسبة لجزيء NH_3 فإن قاعدة مجموعـة زيتـا المزدوجة تتكون من دالتين STO "١s" لكل ذرة هيدروجين، ودالتـين STO للأفلاك ١s , ٢s , $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ للنيتروجين. أي أن إجمالي عدد الدوال المستخدمة لوصف الجزيء هو ١٦ دالـة مـن نـوع STO ويرمز لهذه القاعدة بالرمز (٤s ٢p / ٢s) .

- **قاعدة المجموعة منفصمة التكافؤ** Split - Valence basis set

ويتم فيها استخدام دالتين STO لوصف كل فلك جـزيء فـي غـلاف التكافؤ. أما الأغلفة الداخلية فإنه يتم استخدام داله STO واحدة لوصـف كل فلك من أفلاكها.

- **قاعدة مجموعة زيتا المزدوجة + دوال استقطاب ($DZ^* + P$).**

Double Zeta basis set + Polarization

تستقطب الأفلاك الذرية نتيجة لعملية تكوين الجزيء. وحتى يمكن وصف عملية الاستقطاب هذه فإنه يستلزم إدخال دوال تتميز بقيمة لرقم الكـم ℓ أكبر من الحد الأقصى لقـيم ℓ فـي الـذرة المعنيـة. فمـثلا بالنـسبة للهيدروكربونات فإن قاعدة مجموعة زيتا المزدوجة يجب أن يضاف إليها دوال الاستقطاب التالية $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ علـى كـل ذرة هيـدروجين، ومجموعة دوال ٣d على كل ذرة كربون. وبـذلك يرمـز لمثـل هـذه المجموعة بالرمز(٤s ٢p ١d / ٢s ١p).

يمكن إدخال السرعة والمرونة على الحسابات باسـتخدام دوال جاوسـين Gaussian Type Orbitals (٥ - ٨) ويرمز لها بالرمز GTO بدلا من دوال سلاتر STO (٤ - ٨). وفي هـذه الحالـة فـإن دالـة الجاوسـين

المنضغطة Contracted تأخذ الصورة $\sum_i a_i f_i$ حيث f_i هي دالة جاوسين (تسمى دالة جاوسين بدائية primitive Gaussian). والمعاملات a_i تنتقى بحيث يعطى التجميع الخطي أحسن وصف للدالة STO المقابلة. وقد تم دراسة استخدام دوال جاوسين بمعرفة العالم بوبل Pople ومجموعته البحثية وتوصلوا إلى قواعد مجموعات الدوال التي تستخدم بصورة مكثفة في الحسابات الجزيئية الآن ويرمز لهذه القواعد بالرموز ..... $6\text{-}31G^*$, $4\text{-}31G$, $STO\text{-}3G$. ففي قاعدة مجموعة STO-NG يتم وصف كل دالة STO في الحد الأدنى لقاعدة المجموعة باستخدام عدد N من دوال جاوسين وعادة ما تكون $N=3$. وقاعدة STO-3G تماثل الحد الأدنى لقاعدة المجموعة وان كانت أقل كفاءة منها. أما قاعدة المجموعة $4\text{-}31G$ فهي قاعدة مجموعة منفصمة التكافؤ حيث يوصف كل فلك داخلي (1s) بأربعة دوال من نوع جاوسين في حين يوصف كل فلك من أفلاك غلاف التكافؤ (2s,2p) بنظام زيتا المزدوج حيث يوصف فلك 2s (أو 2p) بثلاث دوال من نوع جاوسين ذات أس معين بالإضافة إلى دالة جاوسين إضافية تتميز بأس مختلف. أما قاعدة المجموعة $6\text{-}31G^*$ فهي مماثلة للمجموعة $4\text{-}31G$ إلا أن الأفلاك الداخلية توصف بتجميع خطي لستة دوال من نوع جاوسين ويضاف دوال الاستقطاب من النوع d على كل ذرة غير ذرات الهيدروجين.

٣-٨ معالجة مجال ذاتي التناسق للأفلاك الجزيئية للماء
SCF-MO treatment of water

إن الحد الأدنى لقاعدة المجموعة لجزيء الماء تتكون من:

O : $1s , 2s , 2p_x , 2p_y , 2p_z$ H : $1s$

والتجميع الخطي لهذه الأفلاك الذرية السبعة ينتج سبعة أفلاك جزيئية خمسة منها أفلاك ربط. والتجميع الخطي للأفلاك الذرية يتم حسب قواعد التماثل الجزيئـي التي وضحناها في الباب السابق. و المثال التالي يوضـح اشـتقاق دوال SAF لجزيء الماء.

مثـــــال ٨ - ١:

اشتق الدوال المبنية على التماثل Symmetry Adopted Functions SAF لجزيء الماء.

الحـــــل :

نشتق أولاً جدول عمليات التماثل كالآتي :

تحت تأثير المجموعة الأصلية	$1s_o$	$2s_o$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	G١	G٢
E	$1s_o$	$2s_o$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	G١	G٢
C_2	$1s_o$	$2s_o$	$-2p_x$	$-2p_y$	$2p_z$	G١	-G٢
σ_v	$1s_o$	$2s_o$	$2p_x$	$-2p_y$	$2p_z$	G١	-G٢
σ_v'	$1s_o$	$2s_o$	$-2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	G١	G٢

لاحظ أن الدوال $(1s)_H$ ليست دوال مميزة لمؤثرات التماثل ولذلك تم اسـتبدالها بالتجميع الخطي G١ , G٢ حيث:

$G1 = (1s)_1 + (1s)_2$

$G2 = (1s)_1 - (1s)_2$

ويتبع جزيء الماء مجموعة نقطة التماثل C_{2v} حيث جدول التميز :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	١	١	١	١
A_2	١	١	-١	-١
B_1	١	-١	١	-١
B_2	١	-١	-١	١

ويمكننا اشتقاق دوال SAF باستخدام معادلة (٥ - ٧) كالآتي :

أ) - بالنسبة لنوعية التماثل A_1 :

العمود الأول : $\frac{1}{4}(1\times {}^1s_o + 1\times {}^1s_o + 1\times {}^1s_o + 1x{}^1s_o)$

$= {}^1s_o$

العمود الثاني : ${}^2s_o$

العمود الثالث والعمود الرابع: لاشيء

العمود الخامس : ${}^2p_z$

العمود السادس : G^1

ب) وبالنسبة لنوعية التماثل a_2 : فجميع الأعمدة تعطي لاشيء.

ج) بالنسبة لنوعية التماثل b_1 : جميع الأعمدة تعطي لاشيء ماعدا العمود الثالث.

$$\frac{1}{4}(1\times p_x) + (-1)(-p_x) + (1)(p_x) + (-1)(-p_x)$$

د) بالنسبة لنوعية التماثل b_2 : جميع الأعمدة تعطي لاشيء ماعدا العمود الرابع يعطي ${}^2p_y$ والسابع يعطي G^2 .

أي أن تماثل الأفلاك الذرية في جزيء الماء هو:

$f_1 = G^1$ a_1

$f_2 = O^1s$ a_1

$f_3 = O^2s$ a_1

$f_4 = O^2p_z$ a_1

$f_5 = G^2$ b_2

$f_6 = O^2p_y$ b_2

$f_7 = O^2p_x$ b_1

وحيث إن الأفلاك الجزيئية تتكون من الأفلاك الذرية التي لها نفس التماثل - وبذلك فإنه تتكون أربعة أفلاك جزيئية لها نوعية التماثل a_1 والصورة العامة :

$\Psi_i = C_{i1}\, f_1 + C_{i2}\, f_2 + C_{i3}\, f_3 + C_{i4}\, f_4 \quad ; \quad i = 1 - 4$

ويتكون فلكان ذريان لهما نوعية التماثل b_1 والصورة العامة :

$$\Psi_j = C_{j5}\, f_5 + C_{j6}\, f_6 \qquad ; \quad j = 5 , 6$$

ويتكون فلك جزئي واحد له نوعية التماثل b_1 والصورة العامة :

$$\Psi_7 = f_7$$

إن معرفة تماثل الأفلاك الذرية وبالتالي الأفلاك الجزيئية يبسط الحسابات الكمة بصورة كبيرة. فعند حل التكاملات المختلفة فإن جميع التكاملات بين أفلاك ذرية ذات نوعية تماثل مختلفة لابد وأن تتلاشى أي أن :

$$\left\langle f_i \middle| \hat{B} \middle| f_j \right\rangle = 0$$

و

$$\left\langle f_i \middle| f_j \right\rangle = 0$$

إذا كانت f_i , f_j تنتمي لنوعيتي تماثل مختلفتين.

وقد أجرى العالمان بيتزر وميريفيلد* حسابات على جزيء الماء مستخدمين الحد الأدنى لقاعدة المجموعة minimal basis set وأفلاك STO حيث قاموا بتعيين أفضل قيم لأس الأفلاك ζ وكانت كالآتي:

H_{1s} : ١,٢٧

O_{1s} : ٧,٦٦ ; O_{2s} : ٢,٢٥ ; O_{2p} : ٢,٢١

وباستخدام طريقة المجال ذاتي التناسق (SCF) أمكنهم الحصول على الأفلاك الجزيئية وطاقتها كالآتي :

$$1a_1 = ١,٠٠٠\,(O_{1s}) + ٠,٠١٥\,(O_{2s\perp}) + ٠,٠٠٣\,(O_{2Pz}) - ٠,٠٠٤\,G1 \quad ; \; -٢٠,٥$$

$$2a_1 = -٠,٠٢٧\,(O_{1s}) + ٠,٨٢٠\,(O_{2s\perp}) + ٠,١٣٢\,(O_{2Pz}) + ٠,١٥٢\,G1 \quad ; \; -١,٢٨$$

$$1b_2 = ٠,٦٢٤\,(O_{2Py}) + ٠,٤٢٤\,G2 \quad ; \; -٠,٦٢$$

---

*R. M. Pitzer and D. P. Merifield, J. Chem. Phys., ٥٢, ٤٧٨٢ (١٩٧٠).

$$3a_1 = -0,026\ (O_{1s}) - 0,502\ (O_{2s\perp}) + 0,787\ (O_{2Pz}) + 0,264\ G1$$
; -0,47

$$1b_1 = O_{2Px}$$
; -0,40

حيث $O_{2s\perp}$ يعبر عن فلك له الشكل العام :

$$O_{2s\perp} = 1,028\ [\ O_{2s} - 0,23313\ O_{1s}\ ]$$

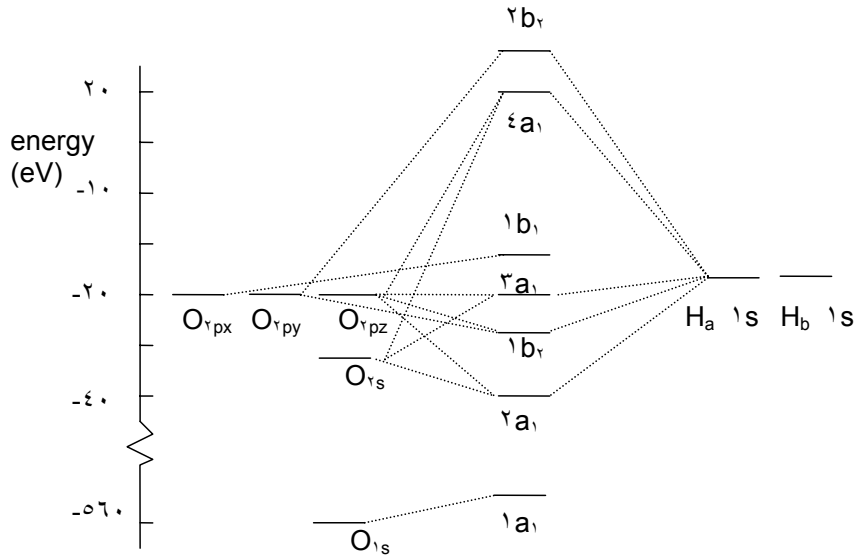
وبذلك يصبح التركيب الإلكتروني لجزيء الماء في حالته المستقرة الدنيا هو :

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2$$

وهذا التركيب الإلكتروني يقابل محددة سلاتر من الرتبة ١٠ التالية :

$$\left|1a_1\overline{1a_1}\,2a_1\overline{2a_1}\,1b_2\overline{1b_2}\,3a_1\overline{3a_1}\,1b_1\overline{1b_1}\right|$$

ويوضح الشكل (٨ - ١) مخطط تكوين الأفلاك الجزيئية للماء من الأفلاك الذرية للأكسجين والهيدروجين. ويوضح الجدول (٨ -١) نتائج لبعض الحسابات العديدة التي أجريت على الماء. ويلاحظ من النتائج المدرجة في هذا الجدول أن حسابات الكم تعطى طاقة كلية وعزم ثنائي قطب متوافق لدرجة كبيرة مع النتائج العملية. وهي أيضا قادرة وبدرجة دقة عالية على محاكاة المتغيرات الفراغية (أطوال الروابط وقيم الزوايا) العملية. ولكن هذه الحسابات تعطي وبصفة عامة طاقة ربط Binding energy تختلف اختلافا بينا عن



قيمتها العملية. فبالنسبة لحسابات بيتزر وماريفيلد لجزيء الماء مثلا فإن طاقة الربط المحسوبة هي ٤.٥ eV ومقارنتها مع قيمتها العملية (١٠,١ eV) توضح نسبة الخطأ العالية. وحتى في أفضل الحسابات التي أجريت على جزيء الماء وهي حسابات قريبة من حد هارتري - فوك فإن طاقة الربط المحسوبة (٦. ٩ eV) لازالت في خطأ كبير مقارنة مع قيمتها المعينة عمليا. وهذا

الخطأ الكبير في طاقة الربط هو ظاهرة عامة لحسابات هارتري- فوك للمجـال ذاتي التناسق SCF - HF للجزيئات بصفة عامة.

شكل (٨ - ١): تكوين الأفلاك الجزيئية للماء من الأفلاك الذرية للأكسجين والهيدروجين.

جدول (٨ - ١): نتائج بعض الحسابات الجزيئية للماء.

مرجع	الطريقة	الطاقة الكلية (H)	μ (D)	R_e (Å)	θ^o
a	SCF-STO-٣G	-٧٤,٩٧	١,٦٩	٠,٩٩٠	١٠٠,٠
b	SCF-٤-٣١G	-٧٥,٩١	٢,٥٢	٠,٩٥١	١١١,٠
c	SCF-٦-٣١G*	-٧٦,٠١	٢,١٩	٠,٩٤٨	١٠٥,٥
d	SCF-GTO	-٧٦,٠٦	٢,٠٨	٠,٩٤١	١٠٦,٦
e	VB	-٧٦,٠٢	-	٠,٩٦٨	١٠٦,٥
f	CI, STO	-٧٦,٣٤	١,٩٢	٠,٩٥٣	١٠٤,٥
القيمة العملية		**-٧٦,٤٨**	**١,٨٥**	**٠,٩٥٧**	**١٠٤,٥**

a: W. J. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtiss and J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., ٩٣, ٦٣٧٧ (١٩٧١).
b: W. J. Lathan, et al. J. Chem. Phys. ٤٠, ٢١٨٦ (١٩٦٤).
c: P. C. Harihan and J. A. Pople, Mol. Phys., ٢٧, ٢٠٩ (١٩٧٤).
d: E. Clementi and H. Popkie, J. Chem. Phys., ٥٧, ١٠٧٧ (١٩٧٢).
e: C. Peterson and G. V. Pfeiffer, Theor. Chim. Acta, ٢٦, ٣٢١ (١٩٧٢).
f: B. J. Rosenberg and J. Shavitt, J. Chem. Phys. ٦٨, ٥٢٩٢ (١٩٧٨).

ويمكن تعليل هذه الظاهرة على أساس انه عند تكون جزيء H_2O من ذرتي H وذرة أكسجين فإنه يتكون زوجين جديدين من الإلكترونـات. فعمليـة تـزاوج إلكترونين في نفس الفلك الجزيئي تعني أن هذين الإلكترونين يتحركان في نفس الجزء الفراغي وبالتالي فإن طاقة التلازم Correlation energy لهذا الـزوج

تكون عالية ولا تستطيع حسابات هارتري - فوك اخذ هذه الطاقة الإضافية في الاعتبار.

وطالما كان تعريفنا لطاقة الربط على أنها الفرق بين طاقة الجزيء ومجموعة طاقات الذرات المكونة له فإنه باستمرار سوف يكون عدد أزواج الإلكترونات الابتدائي والنهائي غير متساو. وبالتالي سيكون هناك طاقة تلازم إلكتروني كبيرة لا تستطيع حسابات هارتري - فوك للمجال ذاتي التناسق HF - SCF التعبير عنها.

٨-٤ المعالجة الوصفية للربط في الجزيئات عديدة الذرات
Qualitative Treatment of bonding in Polyatomic molecules

بالرغم من أن المعالجة الكمة الكاملة للجزيئات عديدة الذرات تبدو طويلة ومعقدة كما أن النتائج المتحصل عليها لا يمكن تحليلها وتفهمها بصورة وصفية ملائمة للخلفية الكيميائية، إلا أنه من الممكن أن نقدم تحليلا وصفيا للربط في هذه الجزيئات مستعملين إلى حد كبير نفس المبادئ التي استخدمناها للجزيئات ثنائية الذرات. والسبب في ذلك هو أن أغلب الروابط الكيميائية متمركزة localized مما يعني أن إلكترونات الربط في الجزيء يمكن النظر إليها على أنها أزواج من إلكترونات كل منها يربط ذرتين فقط بطريقة مماثلة تماما للربط في الجزيئات ثنائية الذرات. وبالإضافة إلى ذلك فإن الرابطة بين زوج معين من الذرات دائما ما تظهر نفس الخواص بغض النظر عن الجزيء الموجود فيه هذه الرابطة. فمثلا الرابطة H - O لها طاقة (الطاقة اللازمة لكسر هذه الرابطة وتسمى طاقة الرابطة) تساوي ١١٨ kcal/mole في جزيء H_2O وطاقة الرابطة O - H المعينة من التفاعل :

$$H_2O_2 \rightarrow H + HO_2$$

هي ١١٠ kcal / mole . هذه القيم لطاقة الرابطة O - H تتفق بدرجة كبيرة مع طاقة تفكك جذر OH (١٠٠ kcal / mole). وبالمثل فإن أطوال الروابط أيضا لا تتأثر بصورة رئيسية من مركب إلى آخر. فمثلا رابطة C - H لها الطول في حدود ١,١ Å سواء كان المركب هو الميثان (١,٠٩ Å) أو الايثان (١,١١ Å) أو الميثلين (١,٠٧ Å) وهكذا. ثم أن التحليل الطيفي في المنطقة تحت الحمراء يرتكز أساسا على أن المجموعات والروابط المعينة لها تردد اهتزاز شبه ثابت ولا يعتمد على المركب المحتوي على هذه المجموعات أو الروابط. وبصفة عامة فإن دالة طاقة الوضع المرتبطة برابطة معينة كدالة في الطول R_e ، و طاقة التفكك D_e وتردد الاهتزاز ν تعتبر دالة ثابتة في الجزيئات المختلفة. وبالتالي فإننا يمكن أن نركز على الرابطة أو الروابط المراد دراستها فقط ونهمل بقية الإلكترونات في الجزيء. هذه المعالجة الوصفية تمكننا من التركيز على الخواص العامة بالنسبة للتفاعلات الكيميائية بدون الدخول في عمليات حسابية مطولة. وفي الفصول التالية سوف نقدم أمثلة على استخدام هذه الطريقة الوصفية لدراسة الربط في جزيئات الماء والنشادر ومركبات الكربون المختلفة.

٨-٤-١ الربط في جزيء الماء

Bonding in H_2O

إن ذرة الأكسجين لها التوزيع الإلكتروني $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$. وكل من $2p_y$, $2p_z$ جاهزين لتكوين روابط تساهمية حيث إن أي منهما مشغول بإلكترون واحد فقط. هذه الإلكترونات المنفردة من الممكن أن تتزاوج مع الإلكترونات المنفردة في فلكي (1s) لذرتي الهيدروجين. وبذلك يمكن أن نصف التركيب الإلكتروني لجزيء الماء بالدالة الموجية:

$$\Psi = 1s_o^2\ 2s_o^2\ 2p_{xo}^2\ \phi_1^2\ \phi_2^2$$

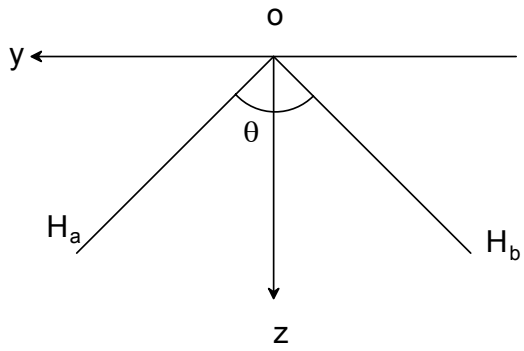
حيث ϕ_1 , ϕ_2 يمثلان فلكي الربط (روابط O - H) في الجزيء. ويمكن كتابة الصورة المتماثلة لكل من ϕ_1 , ϕ_2 بالصورة:

$$\phi_1 = N [{}^1s_{Ha}(1)\, {}^2p_{yo}(2) + {}^1s_{Ha}(2)\, {}^2p_{yo}(1)]$$
$$\phi_2 = N [{}^1s_{Hb}(3)\, {}^2p_{zo}(4) + {}^1s_{Hb}(4)\, {}^2p_{zo}(3)]$$

ويعني هذا التمثيل أن هناك رابطتين متكافئتين بين ذرة الأكسجين وذرتي الهيدروجين. تكونت الأولى من الفلك الذري $^2p_y(O)$ وفلك ^1s على ذرة الهيدروجين (a)، والرابطة الثانية بين فلك $^2p_z(O)$ وفلك ^1s على ذرة الهيدروجين الأخرى. وحيث إن الفلكين ^2p_y , ^2p_z متعامدين فإننا نتوقع أن تكون الرابطتان في جزيء الماء متعامدتين. ولكن الحقائق العملية تؤكد أن الزاوية في جزيء الماء هي $^\circ$١٠٤,٥ . وحتى يمكننا معالجة هذه النقطة ومعرفة السبب وراء انفراج هذه الزاوية فدعنا نراجع الأفلاك الجزيئية التي تحصلنا عليها من الحل الكامل للمجال ذاتي التناسق للماء (فصل ٢ - ٨). فمساهمة ذرة الأكسجين في الفلك الجزيئي $^2a_1$ يتركز في خليط من $^2s(O)$, $^2p_z(O)$. هذا الخلط للفلك $^2p_z(O)$ ولو بنسبة محدودة مع $^2s(O)$ أضاف خاصية متجهة وتمددا في الاتجاه الموجب للمحور z (الذي يتوجه ناحية الهيدروجين) كما أنه أنقص من كثافة الشحنة السالبة للفلك $^2s(O)$ من الناحية السالبة للمحور z . هذه الخواص الجديدة للخليط $^2s(O) + {}^2p_z(O)$ هي صفات أكثر قدرة للربط وتؤدي إلى تعظيم التداخل مع أفلاك ^1s المتمركزة على ذرة الهيدروجين. ويطلق على عملية خلط الأفلاك الذرية هذه اسم عملية (التهجين) hybridization . وعملية التهجين كعملية التجميع الخطي للأفلاك الذرية. ولذا يمكن خلط فلكين ذريين لإنتاج فلكي هجين two hybrid orbitals أما إذا تم

خلط ثلاثة أفلاك ذرية فإننا ننتهي بثلاثة أفلاك هجين مكافئة لبعضها البعض وهكذا.

والآن وإذا ما عدنا إلى معالجتنا الوصفية لجزيء الماء وحاولنا معالجة وتعليل انفراج الزاوية بين الرابطتين O - H فإننا نفترض عملية خلط بين الأفلاك الذرية $2p_y$, $2p_z$ المكونة للروابط أصلا مع الفلك $2s(O)$ ونتيجة الخلط هذه هي إنتاج ثلاثة أفلاك هجين اثنان منهما مناسبان لتكوين روابط بالتداخل مع أفلاك $1s_H$ أما الثالث فهو فلك لاربط مشغول بزوج حر من الإلكترونات lone - pair electrons .



شكل (٨ - ٢): نظام الإحداثيات المستخدم لاشتقاق أفلاك الهجين في جزيء الماء.

والآن دعنا نفحص عن قرب كيفية تكوين أفلاك الهجين ϕ_1 , ϕ_2 المناسبة لتكوين روابط وكذلك هجين اللاربط ϕ_n . والآن لنفترض نظام الإحداثيات الموضح بالشكل (٨ - ٢) فإن الأفلاك الذرية $2p_y$, $2p_z$ يمكن تحليلها في اتجاه الروابط حيث :

$$\phi_1 = N\left[2p_z \cos\frac{\theta}{2} + 2p_y \sin\frac{\theta}{2} + \gamma 2s\right]$$

$$\phi_2 = N\left[2p_z \cos\frac{\theta}{2} - 2p_y \sin\frac{\theta}{2} + \gamma 2s\right]$$

حيث γ هي نسبة أو معامل الخلط والذي يمكن تعيين قيمته بتأكيد أن أفلاك الهجين ϕ_1 , ϕ_2 لابد وأن تكون متعامدة أي تحقق الشرط :

$$\int \phi_1\phi_2 d\tau = \int \left[{}^2p_z \cos\frac{\theta}{2} + {}^2p_y \sin\frac{\theta}{2} + \gamma {}^2s \right] \left[{}^2p_z \cos\frac{\theta}{2} - {}^2p_y \sin\frac{\theta}{2} + \gamma {}^2s \right] d\tau$$

$$= \cos^2\frac{\theta}{2} \int {}^2p_z\, {}^2p_z d\tau - \sin^2\frac{\theta}{2} \int {}^2p_y\, {}^2p_y d\tau + \gamma^2 \int {}^2s\, {}^2s d\tau$$

$$= \cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2} + \gamma^2 = 0 \qquad (٨-١)$$

وقد توصلنا إلى هذا التعبير الأخير باستخدام حقيقة أن الأفلاك الذرية معايرة للواحد الصحيح وكل فلكين متمركزين على نفس الذرة متعامدان مع بعضهما البعض. ويمكننا استخدام التعبير الهندسي :

$$\cos 2y = \cos^2 x - \sin^2 x$$

حيث يمكن كتابة المعادلة (١ - ٨) بالصورة :

$$\cos\theta = -\gamma^2 \qquad (٨ - ٢)$$

وإذا ما أخذنا قيمة الزاوية العملية في جزيء الماء وهي $104{,}5^\circ$ فإن :

$$\cos(104{,}5) = -0{,}25$$

$$\gamma = 0{,}50 \qquad \gamma^2 = 0{,}25$$

وبتعيين قيمة $\cos\theta/2$ و $\sin\theta/2$ فإن الصورة الكاملة لهجين الربط هي:

$$\phi_1 = N\,[\,0{,}61\,(2p_z) + 0{,}79\,(2p_y) + 0{,}5\,(2s)\,]$$

$$\phi_2 = N\,[\,0{,}61\,(2p_z) - 0{,}79\,(2p_y) + 0{,}5\,(2s)\,]$$

ولا يتبقى إلا أن نعين قيمة ثابت المعايرة N حتى تصبح ϕ_1 , ϕ_2 في صورتها الكاملة. وعملية تعيين N هي عملية مباشرة حيث :

$$\int \phi_1^2 d\tau = 1$$

$$= N^2\left\{(0.61)^2 \int (2p_z)^2 d\tau + (0.79)^2 \int (2p_y)^2 d\tau + (0.5)^2 \int (2s)^2 d\tau\right\} = 1$$

$$= N^2\left\{(0.61)^2 + (0.79)^2 + (0.5)^2\right\} = 1$$

$$= N^2(1.25) = 1$$

$$\therefore N = \frac{1}{\sqrt{1.25}}$$

وبالتالي فإن هجين الربط المعاير في صورته النهائية هي :

$$\phi_1 = 0{,}55\ 2p_z + 0{,}71\ 2p_y + 0{,}45\ 2s$$

$$\phi_2 = 0{,}55\ 2p_z - 0{,}71\ 2p_y + 0{,}45\ 2s$$

والآن يمكننا اشتقاق هجين اللاربط ϕ_n وهذا الهجين لـه نفـس الـشكل العـام كالهجين ϕ_1 , ϕ_2 أي له الصورة العامة :

$$\phi_n = c_1\ 2p_z + c_2\ 2p_y + c_3\ 2s$$

ويمكن بسهولة تعيين قيم المعاملات c_1 , c_2, c_3 بتطبيق مبادئ المعايرة والتعامد ومبدأ وحدة مشاركة الفلك الذري. وهذا المبدأ الأخير يعني أن إجمالي مـشاركة أي فلك ذري في الثلاث هجن لابد وأن يساوي الواحد الـصحيح عنـد إضـافة بعضها إلى بعض. وبتطبيق هذا المبدأ على فلك 2s مثلا فإن وزن هذا الفلك في الهجين ϕ_1 هو $(0{,}45)^2$ (لاحظ أن الاحتمالية هي مربـع الدالـة الموجيـة) ووزنه في الهجين ϕ_2 هو أيضا $(0{,}45)^2$ وبالتالي فإنه يتبقى من هذا الفلـك الذري وزن قدره 0,6 حتى يستهلك تماما أي أن :

$$(0{,}45)^2 + (0{,}45)^2 + C_3^2 = 1{,}0$$

$$C_3^2 = 0{,}6 \qquad \therefore \quad C_3 = \pm\ 0{,}77$$

أما بالنسبة للفلك الذري $2p_y$ فإن :

$$(0{,}71)^2 + (-0{,}71)^2 + C_2 = 1{,}0$$

$$C_2 = 0{,}0$$

والفلك الأخير هو $2p_z$ يمكن تعيين وزنه في الهجين ϕ_n كالآتي :

$$\int \phi_n^2 d\tau = 1$$

$$C_1^2 \int (2p_z)^2 + (0.77)^2 \int (2s)^2 d\tau = 1$$

$$C_1^2 = 0.4 \quad ; \quad C_1 = \pm 0.64$$

وحيث أن إشارة الدالة الموجية هي إشارة افتراضية نسبية فإننا يمكن أن نأخذ $C_3 = +\ 0{,}77$ أما معامل $2p_z$ فلابد وأن يكون في اتجاه z السالب* (انظر الشكل ٨ -٢) وبالتالي فإن الصورة النهائية لهجين اللاربط ϕ_n هي :

$$\phi_n = -0{,}64\ 2p_z + 0{,}77\ 2s$$

والآن إذا نظرنا إلى هجين الربط ϕ_1 , ϕ_2 سنلاحظ أن كل منها له صفة (2p) بنسبة ٨٠ % وصفة (2s) بنسبة ٢٠ % أما هجين اللاربط ϕ_n فيتكون من (2p) ٤٠ % و (2s) ٦٠ %. لاحظ أن الوزن الحقيقي لكل من $2p_z$, $2p_y$ من الممكن أن يتغير حسب اختيارنا لنظام الإحداثيات، أما إجمالي وزن الصفة 2p فهو دائما وأبدا ثابت ٨٠ % في حالة هجين الربط و ٤٠ % في هجين اللاربط.

ويتضح مما سبق أنه وقبل أن تدخل ذرة الأكسجين في تكوين رابط مع ذرتي الهيدروجين في جزيء الماء فإنها تعدل من تركيبها الإلكتروني إلى وضع أكثر قدرة على التداخل مع أفلاك 1s . وهذا الوضع الجديد يسمح بالخلط (التهجين) بين أفلاك 2p , 2s للوصول إلى هجن تتمدد في اتجاه ذرتي الهيدروجين بصورة أكبر مما يعظم التداخل وبالتالي الثبات . وبذلك يصبح التركيب الإلكتروني لذرة الأكسجين هو :

$$1s_o^2\ 2p_{xo}^2\ \phi_1^1\ \phi_2^1\ \phi_n^2 \qquad (٨ - ٣)$$

وفي هذا التركيب الإلكتروني فإن هجن الربط ϕ_1 , ϕ_2 متكافئان تماما وكل منهما مشغول بإلكترون واحد فقط ومستعد للتزاوج مع الإلكترونات المنفردة في

* يمكن التأكد من هذه الإشارة بتطبيق شرط التعامد

أفلاك S_H ١ . مما يؤدي إلى تكوين رابطتين متكافئتين في القوة والطـول بـين ذرتي الهيدروجين والأكسجين. ومن ناحية أخرى فإن أزواج الإلكترونات الحرة تشغل فلكين مختلفين تماما أحدهما هجين ϕ_n والآخر فلك ذري p_x ٢ ويمكـن أن نرمز لهذا التمثيل لأفلاك اللاربط بالصورة (p_x ٢ , ϕ_n) وقد يبدو أنه كان مـن الواجب اشتقاق هجن لاربط متكافئة كما اشتققنا هجن ربط متكافئة. وهذا الأمـر ميسور ويمكننا اخذ التجميع الخطي بالصورة :

$$\phi_{1n} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x\,2 + \phi_n)$$

$$\phi_{2n} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_n - p_x\,2)$$

حيث اشتققنا هجن اللاربط ϕ_{1n} , ϕ_{2n} المتكافئة ويمكن أن نرمز إلى هذا التمثيل لأفلاك اللاربط بالصورة (ϕ_{1n} , ϕ_{2n}) والسؤال الذي يتبادر إلى أذهاننا الآن هو أي من هذين التمثيلين لأفلاك اللاربط أفضل لذرة الأكسجين؟ والرد المباشر لهذا السؤال هوان هذين التمثيلين متكافئان تماما لأنه قد تم اشتقاقهم بالتجميع الخطي فهما بديلان متكافئان وليسا متفاضلين ويؤديان في النهاية إلى نفس توزيع كثافة الاحتمالية الإلكترونية.

مثـــال ٨ - ٢:

أثبت أن التمثيل (p_x ٢ , ϕ_n) يؤدي إلى نفـس التوزيـع لكثافـة الاحتماليـة الإلكترونية تماما كالتمثيل (ϕ_{1n} , ϕ_{2n}) لهجين اللاربط لذرة الأكسجين.

الحـــل :

بالنسبة للتمثيل (p_x ٢ , ϕ_n) وحيث إن كل فلك مستقل فإن كثافـة الاحتماليـة الكلية هي المجموعة الجبرية لكثافة الاحتمالية لكل منهما أي أن :

$$\rho_I = (p_x\,2)^2 + \phi_n^2$$

وبالنسبة لهجين اللاربط ϕ_{1n} فإن كثافة الاحتمالية هي :

$$\phi_{١n}^{٢} = \frac{١}{٢}(٢p_x)^{٢} + \frac{١}{٢}(\phi_n)^{٢}$$

وبالمثل بالنسبة لهجين اللاربط $\phi_{٢n}$

$$\phi_{٢n}^{٢} = \frac{١}{٢}\phi_n^{٢} + \frac{١}{٢}(٢p_x)^{٢}$$

لاحظ أننا طبقنا شرط التعامد في جميع التعبيرات السابقة. وبالتالي فإن الاحتمالية الكلية هي :

$$\rho_{II} = \phi_{١n}^{٢} + \phi_{٢n}^{٢} = (٢p_x)^{٢} + (\phi_n)^{٢} = \rho_I$$

٨-٤-٢ الربط في جزيء النشادر

Bonding in $NH_٣$

يدل التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين $١s_N^{٢}\ ٢s_N^{٢}\ ٢p_{xN}^{١}\ ٢p_{yN}^{١}\ ٢p_{zN}^{١}$ على وجود ثلاثة إلكترونات منفردة جاهزة لتكوين روابط مع ثلاثة أفلاك $١s$ لذرات الهيدروجين الثلاث. ولكن هذا النموذج سوف يؤدي إلى تكوين ثلاث روابط (N - H) متعامدة في حين أن التجارب العملية أكدت أن الزوايا بين الروابط في جزيء النشادر هي $١٠٧,٣^{\circ}$ وبالتالي فإننا لابد وأن نسمح بعملية الخلط أو التهجين بين الأفلاك الذرية $٢s$, $٢p$ على ذرة النيتروجين. وإذا ابتدأنا بأربعة أفلاك ذرية فإننا نتوقع تكوين أربعة هجن ثلاثة منها هجين ربط لابد وأن تكون متكافئة والرابعة هجين لاربط، وعموما فالصورة العامة للهجين هي:

$$\phi = \frac{١}{\sqrt{١ + \gamma^{٢}}}(٢p + \gamma ٢s) \qquad (٨ - ٤)$$

حيث $2p$ تعني تجميع خطي معين بين كل من $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ وقيمة المعامل γ وهي المعبرة عن وزن الفلك $2s$ في الهجين يمكن تعيينها باستخدام المعادلة (٢ -٨) كالتالي:

$$\cos ١٠٧,٣ = -٠,٣٠ = \gamma^{٢}$$

$$\therefore \gamma = ٠,٥٥$$

وبالتالي فإن الهجين (٤ - ٨) يمكن كتابته بالصورة :

$$\phi = ٠,٨٨\ 2p + ٠,٤٨\ 2s \qquad (٨ - ٥)$$

وبالتالي فإن أي من هجن الربط الثلاث يتكون من ٧٧ % من فلك $2p$ ونسبة ٢٣ % من الفلك $2s$. أما هجين اللاربط فهو يحتوي على البقية من كل من $2s$, $2p$ وبالتالي فإن النسبة المتبقية من الثلاث أفلاك$2p$ هي :

$$٣,٠ - ٣\ (٠,٧٧) = ٠,٦٩$$

والنسبة المتبقية من فلك $2s$ هي :

$$١,٠ - ٣\ (٠,٢٣) = ٠,٣١$$

والصورة النهائية لهجين اللاربط هي :

$$\phi_n = \sqrt{٠.٦٩}\ 2p + \sqrt{٠.٣١}\ 2s$$

٨-٥ المعالجة الكمية لعملية التهجين

Quantitative Treatment of Hybridization

يلعب مبدأ التهجين دورا أساسيا في تفهم عملية الربط في الجزيئات عديدة الذرات. وقد تعرضنا له بصورة وصفية في الفصل السابق حتى نرسخ المفاهيم الأساسية.وفي هذا الفصل سوف نقدم إطارا عاما لعملية التهجين ممكن تطبيقه مباشرة على أي جزيء.

افترض عملية اشتقاق هجين من الأفلاك الذرية ٢s , ٢p والمتمركزة على ذرة ما. ولنفترض أنه من المطلوب أن زوج من هذا الهجين لابد وأن يتوجه في اتجاه الذرتين A , B كما هو موضح بالشكل (٨ - ٢) . ويمكن التعبير عن هجين الربط بالصورة العامة:

$$\phi_a = (\ ٢s\ ) + \lambda_a\ (\ ٢p_a\ ) \quad ; \quad \phi_b = (\ ٢s\ ) + \lambda_b\ (\ ٢p_b\ )$$

حيث $٢p_a$, $٢p_b$ هما أي تجميع خطي مقبول بين واحد أو اكثر من أفلاك ٢p بحيث يؤدي هذا التجميع إلى توجه أكبر قدر من كثافة الاحتمالية في اتجاه الذرة A أو B على الترتيب. وبالطبع فإن هذين الهجينين لابد وأن يحققا شرط التعامد أي:

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \langle (٢s + \lambda_a\ ٢p_a)|(٢s + \lambda_b\ ٢p_b) \rangle = ٠$$

وبفك هذا التكامل فإننا نحصل على :

$$\langle ٢s|٢s\rangle + \lambda_a \langle ٢p_a|٢s\rangle + \lambda_b \langle ٢s|٢p_b\rangle + \lambda_a\lambda_b \langle ٢p_a|٢p_b\rangle = ٠$$

ويتلاشى التكاملان الثاني والثالث نتيجة لشرط التعامد. وحيث أن أي فلك ذري لابد وأن يكون معايرا للواحد الصحيح فإن :

$$١ + \lambda_a\lambda_b < ٢p_a \mid ٢p_b > = ٠$$

والتكامل في هذا التعبير الأخير ما هو إلا حاصل ضرب متجهين الزاوية بينهما هي θ أي يمكن أن نكتب :

$$١ + \lambda_a\lambda_b \cos\theta = ٠$$

$$\lambda_a\lambda_b = \frac{-١}{\cos\theta} = -\sec\theta$$

وبالطبع لابد وأن تكون كل من λ_a , λ_b اكبر من الصفر. والآن إذا ما عرفنا λ_b , λ_a بالمعادلة:

$$\lambda_a = \sqrt{n_a} \quad , \quad \lambda_b = \sqrt{n_b}$$

وحتى ننتج هجين ربط متكافئة فلابد أن يتحقق الشرط $\lambda = \lambda_b = \lambda_a$

وبالتالي فإن : $n = n_b = n_a$ حيث $n = -\sec\theta$

فإذا كانت $n = ٣$ فإن $\theta = ١٠٩^\circ ٢٨'$ وبالتالي فإن $\lambda_a = \sqrt{٣}\lambda_b =$

وهذا الهجين يسمى $sp^٣$ ويأخذ شكل رباعي السطوح Tetrahedral . ويوضح الجدول (٨ - ٢) قيم n المختلفة والزوايا وأنواع الهجن الناتجة في كل حالة. لاحظ في هذا الجدول أن n تعبر عن عدد الأفلاك الذرية من النوع " p " والداخلة في تكوين الهجين كما أن أعداد الهجن المتكافئة المقابلة لقيمة معينة n هي دائما (n+١).

جدول (٨ - ٢) : أفلاك الهجين الرئيسية وأشكالها الفراغية.

الأفلاك الذرية للذرة المركزية	نوعية التهجين	عدد الهجين	الشكل الفراغي	الزاوية بين الهجين
s, p	Sp	٢	خطي linear	١٨٠°
s, p, p	$sp^٢$	٣	مستوى مثلثي trigonal planar	١٢٠°
s, p, p, p	$sp^٣$	٤	رباعي السطوح tetrahedral	١٠٩,٥°
s, p, p, p, d	$sp^٣d$	٥	ثنائي الهرم المثلثي trigonal bipyramid	٩٠° (١٢٠°)
s, p, p, p, d, d	$sp^٣d^٢$	٦	ثماني السطوح octahedral	٩٠°

والقيم المدرجة في الجدول (٨ - ٢) تعبر عن الهجين المتميز بقيم صحيحة لـ "n" ويعبر هذا عن التشكيل المثالي فمثلا $sp^٢$ حيث $n = ٢$ يعبر عن شكل مستوى مثلثي بزاوية قدرها ١٢٠° في حين sp ($n = ١$) يعبر عن شكل خطي

بزاوية بين الهجن قدرها ١٨٠° . ولكن الوضع ليس بهذه المثالية دائمـا فمـن الممكن أن نجد مركبا مثل NH_3 يتبع الشكل الفراغي لرباعي السطوح، ولكـن الزاوية بين الروابط تختلف قليلا عن الزاوية المثالية فهي مثلا في حالـة NH_3 تساوي ١٠٦° ٤٧\ أي أن :

$$n = - \sec ١٠٦^\circ \; ٤٧' = ٣,٤٦٣$$

وبالتالي فإن الهجين في جزيء النشادر هو من النوع $sp^{٣,٤٦٣}$ ويمكـن كتابتـه بالصورة :

$$\phi_١ = N\left[٢s + \sqrt{٣.٤٦٣}(٢p)\right] \qquad (٨ - ٦)$$

ويمكن إثبات أن ثابت المعايرة لجميع الأفلاك المهجنة يعطى بالصيغة العامة :

$$N = (n+١)^{-\frac{١}{٢}}$$

وبالتالي فإن هجن الربط الثلاث في جزيء النشادر يمكن كتابتها في الصورة :

$$\phi_١ = \frac{١}{\sqrt{٤.٤٦٣}}\left[(٢s) + ١.٨٦(٢p)\right] \qquad (٨ - ٧)$$

أما هجين اللاربط فله الصورة العامة $sp^{١,٦١١}$ وبالطبع فهو غير متكافئ مع هجين الربط (٧ - ٨) . ويمكن تعليل اختلاف الزاوية بين الروابط في جـزيء النشادر، عن قيمتها المثالية في الشكل رباعي السطوح، إلـى أن الإلكترونـات تتوزع أساسا في الشكل رباعي السطوح و وجود الزوج الحر من الإلكترونـات يدفع هجن الربط الثلاث الأخرى بعيدا عنه نتيجة لقوى التنافر العالية مما يسبب حيود عن الشكل الهرمي المنتظم.

وحيث أن $n > ٠$ فإن هذا يستلزم أن تكون $\cos\theta < ٠$ وبالتالي فإنه يبدو أن حد عملية التهجين sp^n هي الزاوية $\theta = ٩٠^\circ$ مما يعني أن الجزيئات التـي

تكون فيها الزوايا بين الروابط أقل من ٩٠° لا يمكن وصف الربط فيها على أساس مبدأ التهجين بين الأفلاك s وأفلاك p مثل جزيء البروبان الحلقي، حيث الزاوية C - C - C تساوي ٦٠° ويستلزم لوصف هذا الجزيء تبني مبدأ الروابط المنحنية Bent Bonds وحساب طاقة التوتر الحلقيstrain energy .

ويتضح مما سبق أن الزاوية θ بين الروابط في جزيء ما تلعب دورا رئيسيا في نوعية ونسبة التهجين اللازم لتكوين هذه الروابط. ولنفترض الآن ذرة أكسجين ولنتساءل عن التركيب الإلكتروني اللازم لهذه الذرة لتكوين جزيء يتمتع بزاوية بين الروابط مقدارها θ ؟ وبصفة عامة فإننا يمكن أن نكتب التركيب الإلكتروني لغلاف التكافؤ لذرة الأكسجين بالصورة:

$$2p_x^{\,2}\ \phi_n^{\,2}\ \phi_1^{\,1}\ \phi_2^{\,1} \qquad (٨ - ٣)$$

وعندما تكون الزاوية $\theta = 90^\circ$ فإن هجين اللاربط ϕ_n يصبح فلك 2s نقي (١٠٠٪) . أما زوج هجن الربط ϕ_1 , ϕ_2 فتصبح أفلاك 2p نقية. وبذلك نقول أن ذرة الأكسجين أصبحت في "حالة " state معينة من الأعداد وتسمى " **حالة تكافؤ** " **Valence State** حيث يكون تركيبها الإلكتروني هو $2s^2\ 2p_y\ 2p_z\ 2p_x^2$ أو ببساطة $2s^2\ 2p^4$. والآن فلنأخذ الحالة اللازمة لذرة الأكسجين حتى تستطيع أن تكون جزيء خطي أي $\theta = 180^\circ$. وفي هذه الحالة وحيث أن $\theta = 180^\circ$ فإن ϕ_n يصبح فلك 2p نقي ١٠٠٪ أما ϕ_1 , ϕ_2 فيصبحان هجين من 2s و 2p بنسبة ٥٠ : ٥٠ وبالتالي فإن التركيب الإلكتروني يصبح $2p_z^2\ 2p_x^2\ \phi_1\ \phi_2$ أو ببساطة $2s\ 2p^5$ ويتبادر إلى الأذهان فورا أن "حالة التكافؤ" المناسبة لتكوين جزيء خطي هي حالة تم فيها " ترقية " promotion إلكترون من فلك 2s إلى فلك 2p . ولكن هذا يعني أيضا بذل طاقة في عملية الترقية لتصبح الحالة الجديدة أقل ثباتا من الحالة المستقرة الأصلية. و يمكن

تعويض جزء كبير من طاقة الترقية عند تكوين الروابط. فأفلاك الهجـين لهـا تتمدد في الفراغ أكبر من تمدد الأفلاك الذرية كما أنها أكثـر توجهـا لتكـوين الروابط مما يعظم التداخل وبالتالي يزيد ثبات الروابط ويعوض ما بذله الجزيء في عملية الترقية.

إن من أكبر الأمثلة التي يتضح فيها مغزى عملية التهجين هي ذرة الكربون والتي تتمتع بتركيب إلكتروني للحالة المستقرة $2s^2\ 2p^2$ ومركب كالميثان CH_4 من المفروض أن يحتوي على أربعة روابط متكافئة في الطول والقوة لربط أربع ذرات هيدروجين. وحتى تتم هذه العملية فإن عملية ترقيـة إلكتـرون 2s إلـى فلك 2p لابد وان تتم أي تتحول ذرة الكربون إلى حالة التكافؤ $2s\ 2p^3$ حتى تعد نفسها لتكوين هذا الجزيء. وحتى تتكافأ الأربعة روابط لابد وان يتم تهجين sp^3 حيث ينتج أربعة هجن ربط متكافئة ومتطابقة ذات تركيب واحد وهـذه الهجـن هي:

$$\phi_1 = s + p_x + p_y + p_z \qquad \phi_2 = s + p_x - p_y - p_z$$

$$\phi_3 = s - p_x + p_y - p_z \qquad \phi_4 = s - p_x - p_y + p_z$$

وأي من هذا الهجن يتكون من جزء واحد s مع ثلاثة أجزاء p (sp^3) وبالتالي فإن حالة التكافؤ لذرة الكربون فـي هـذه الحالـة يمكـن تميزهـا بالتركيـب الإلكتروني $\phi_1\ \phi_2\ \phi_3\ \phi_4$. وفي حالة ذرة الكربون فإن الطاقة المفقودة في عملية الترقية لإلكترون من 2s إلى 2p يمكن استعادتها نتيجة للأسباب التالية:

يختلف الكربون عن الأكسجين أو النيتروجين من حيث أن الإلكترون المرقى في حالة الكربون يترقى إلى فلك 2p غير مشغول أصلا أما في حالة الأكـسجين أو النيتروجين فعملية الترقية تتم إلى فلك 2p نصف مليء (مشغول بإلكترون واحد) مما يزيد من التنافر وعدم ثبات حاله التكافؤ الناتجة .

في حالة ذرة الكربون فإن تكوين أربعة روابط قوية (مقابل ثلاثة فقط في حالة النيتروجين واثنين في حالة الأكسجين) يؤدي إلى ثبات أكبر للجزيء الناتج .
عدم وجود أزواج إلكترونات حرة وما يتبع وجودها من زيادة في التنافر بينها وبين إلكترون الربط من المميزات التي تميز مركبات الكربون عن مركبات الأكسجين والنيتروجين.

وقبل أن نختتم مناقشتنا عن التهجين لابد وأن نوضح أننا لا يجب أن نفكر في عملية التهجين على أنها تتم على خطوتين متتاليتين (ترقية ثم تكوين روابط). ولكن يجب أن نعتقد أنه بمجرد دخول الذرة في تفاعل لتكوين الروابط (اقتراب ذرات الهيدروجين مثلا) فإن الذرة المركزية تتحول تلقائيا إلى حالة التكافؤ المناسبة أثناء عملية تكوين الروابط. وحالات التكافؤ هذه ليست إحدى الحالات المثارة أو المستقرة للذرة، ولكنها عملية إعداد تتم للوصول إلى أفضل وضع يسمح بتكوين أقوى روابط. كما لابد وأن ننظر إلى عملية التهجين كلها على أنها أداة تسمح لنا بفهم الربط بصورة وصفية، ويمكن عن طريقها معرفة الشكل الفراغي للجزيئات.

إن المعالجة الكمة الكاملة للجزيئات ينتج عنها أفلاك جزيئية غير محددة delocalized بين ذرتين بعينهما ولكنها منتشرة extends على الجزيء ككل. هذه الأفلاك الجزيئية تصف التوزيع الإلكتروني للجزيئات بصورة أكثر دقة ولكن استخدامها في التعبيرات الوصفية المتعارف عليها كيميائيا في غاية الصعوبة. وبذلك فإن الصراع بين المنظورين الوصفي والكمي يمكن تلخيصه على أنه صراع بين البساطة والسهولة والتحليل والوصف من ناحية وبين التعبيرات الرياضية الاختزالية الدقيقة من ناحية أخرى.

٨-٥-١ التأثير البيني بين التراكيب الإلكترونية للجزيئات
Molecular Configuration Interaction (CI)

في الفصل (٨ - ١) وضحنا أن حسابات HF - SCF مهما كان مستواها فلن تستطيع حساب طاقة الربط Binding Energy بدقة مرضية. والسبب في ذلك يرجع أساسا إلى أن طريقة المجال ذاتي التناسق وكونها معتمدة أساسا على محددة سلاتر واحدة (تركيب إلكتروني معين) فإنها لا تستطيع أن تقيم طاقة التلازم الإلكتروني Correlation Energy . هذه الطاقة يمكن فقط تقديرها فيما لو سمحنا بالتفاعل والتأثير البيني بين التراكيب الإلكترونية المختلفة للجزيء. هذه العملية يطلق عليها التأثير البيني بين التراكيب الإلكترونية Molecular Configuration Interaction (CI) وهناك نوعان أساسيان من الحسابات لإيجاد هذا التأثير.

أ) حسابات CI حيث يتم توليد التراكيب الإلكترونية المختلفة باستخدام الأفلاك الجزيئية الناتجة من حسابات Hartree Fock - Self Consistent Field (HF-SCF) للحالة المستقرة للجزيء .

ب) حسابات CI حيث يتم توليد كل تركيب إلكتروني على حده وبطريقة مستقلة ثم تتم عملية تجميع خطي لهذه التراكيب لإيجاد الحالة الأكثر ثباتا. وتعبر الطاقة في هذه الحالة عن الحالة المستقرة بالإضافة إلى طاقة التأثير البيني بين التراكيب الإلكترونية، ويرمز لهذه العملية بالرمز Multi Configuration - Self Consistent Field (MC - SCF) .

والنوع الأول من حسابات CI هو الأكثر شيوعا. وفي هذا النوع فإن العدد الكلي للتراكيب الإلكترونية المختلفة التي يمكن اشتقاقها من عدد ٢k من الأفلاك الجزيئية المغزلية وعدد ٢N من الإلكترونات يمكن استنباطه بحساب عدد التباديل والتوافيق الممكنة للإلكترونات في الأفلاك ٢k أي .

$$\binom{٢k}{٢N} = \frac{(٢k)!}{(٢k - ٢N)!(٢N)!}$$

ومثال على ذلك فلنأخذ حساسابات هارتري - فوك HF على جزيء الهيدروجين حيث يمكن استخدام **الحد الأدنى لقاعدة المجموعة** (minimal basis set) $1s_a$ و $1s_b$ وبالتالي فإن الأفلاك الجزيئية المغزلية الناشئة هي $1\sigma_g, \overline{1\sigma}_g, 1\sigma_u, \overline{1\sigma}_u$ أي أن $2k = 4$ وحيث أن $2N = 2$ فإن عدد التراكيب الإلكترونية الممكنة هو $\frac{4!}{2!2!} = 6$.

ويمكن التعبير عن هذه التراكيب الإلكترونية الست في صورة المحددات التالية:

$$D_0 = \left|1\sigma_g \overline{1\sigma}_g\right| \qquad D_2 = \left|1\sigma_g 1\sigma_u\right| \qquad D_4 = \left|\overline{1\sigma}_g 1\sigma_u\right|$$
$$D_1 = \left|1\sigma_u \overline{1\sigma}_u\right| \qquad D_3 = \left|1\sigma_g \overline{1\sigma}_u\right| \qquad D_5 = \left|\overline{1\sigma}_g \overline{1\sigma}_u\right|$$

وحتى يمكن حساب طاقة التأثير البيني بين التراكيب المختلفة فإنه يتحتم أن نأخذ في اعتبارنا أن التراكيب التي يمكن أن تتفاعل مع بعضها البعض لابد وأن تتمتع بنفس التماثل. مما يعني أن الحالات D_0, D_1 (متمتعة بنظام مغلق closed shell) والحالات D_3, D_4 (حالات فردية التكرارية المغزلية) لها نفس التماثل. ويمكن أن نكتب دالة الموجة الكاملة للتأثير البيني بين هذه التراكيب الإلكترونية في الصورة .

$$\Psi_{CI} = C_1 D_0 + C_2 D_1 + C_3 (D_3 - D_4)$$

لاحظ أن التراكيب المتبقية (D_2, D_5, D_3-D_4) تعبر عن حالات ثلاثية التكرارية المغزلية وحسابات CI يمكن تبسيطها بأخذ قاعدة بريلوين Brillouin's theorem في الحسبان والتي يمكن تلخيصها في التكامل:

$$\left\langle \Psi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Psi' \right\rangle = 0$$

حيث Ψ_o هي داله الحالة المستقرة و Ψ^* هي دالة أي حالة فردية الإثارة . ويعني التطبيق المتزمت لهذه القاعدة اختزال Ψ_{CI} لجزيء H_2 لتصبح:

$$\Psi_{CI} = C_1 D_o + C_2 D_1$$

وفي الحقيقة فإن هذا تعبير مبسط للأمور حيث أن $(D_3 - D_4)$ يمكن أن يؤثرا على D_o عن طريق تأثيرها على D_1. وعموما فإن استخدام Ψ_{CI} لحساب طاقة التفكك لجزيء H_2 أدى إلى طاقة De = ٤,٠٢٢٦ eV عند $R_e = 1{,}42\ a_o$ (D_e SCF = ٣,٦٣ eV). وحيث إن طاقة التفكك المعينة عمليا هي ٤,٧٤٦ eV فإن استخدام Ψ_{CI} المبسطة مكننا من حساب نسبة ٧٥٪ من طاقة التلازم الإلكتروني. ويمكن باستخدام قاعدة مجموعة أفلاك أكبر الوصول إلى أكثر من ٨٠٪ من طاقة التلازم الإلكتروني .

تمارين

١) افترض أن حسابات HF - SCF للحالة المستقرة لجزئ M أعطت مجموعة من الأفلاك غير الممتلئة . في أي من الحالات التالية يمكن إثارة إلكترون ليشغل أحد هذه الأفلاك . علل إجابتك .

أ) M^+ ب) M ج) M^-

٢) افترض أننا استخدمنا قاعدة مجموعة أفلاك ممتدة لإجراء حسابات HF-SCF على جزئ الماء. وأننا أدرجنا أفلاك $3d$ ضمن هذه المجموعة. باستخدام التماثل الكلي للجزئ وللدوال، استنبط أي من دوال $3d$ التالية لا يمكن أن تساهم في الحالة المستقرة الدنيا لجزيء H_2O .

$3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$

٣) استخدم الزاوية H - O - H في جزئ الماء $\theta = 105^o$ لإيجاد أفلاك هجين الربط و اللاربط والشكل الفراغي لجزيء الماء .

٤) افترض أن الزاوية H - C - H في جزئ الايثيلين هي $\theta = 117^o\ 22'$ ما هي الهجن اللازمة لوصف الجزيء في هذه الحالة .

٥) استنبط تعبيرا لحالة التكافؤ ومقدار الترقية للتركيب الإلكتروني $s^2\ p^4$ اللازم لتكوين رابطتين متكافئتين بزاوية بينية θ .

٦) إن أبسط جزيء متعدد الذرات هو H_3^+ افترض الشكل الفراغي كمثلث متساوي الأضلاع وان الجزيء يتكون نتيجة للتفاعل بين H^+, H_2 .

أ) ما هو الشكل العام للأفلاك الجزيئية لهذا الجزيء .

ب) ارسم مخطط مستويات الطاقة لجزيء H_3^+ بحيث تكون الأفلاك الجزيئية لجزيء H_2 على اليسار والأفلاك الذرية لذرة H على اليمين.

٧) افترض الأيون الجزيئي H_3^- .

أ) إذا كان هذا الجزيء له شكل مثلث فهل تكون حالته الدنيا بارا أم دايا مغناطيسية ؟

ب) افترض تكوين هذا الأيون الجزيئي من التفاعل .

$$H^- + H_2 \rightarrow H_3^-$$

ما هو الفلك الجزيئي الذي يمكن أن يهاجمه الأيون H^- ؟ .

ج) من الإجابة على الفقرة (ب) هل يمكن أن نقرر إذا ما كان H_3^- خطي أم مثلث الشكل.

٨) إن أيون الجزيء I_3^- له الشكل الفراغي الخطي $(I - I - I)^-$. افترض أن عملية الربط في هذا الجزيء تتم عن طريق أفلاك p^5 فقط على ذرة I (افترض s^5 غير نشط في هذا المجال) .

أ) ارسم التداخلات المحتملة بين الأفلاك الذرية لتكوين الأفلاك الجزيئية σ و π .

ب) ارسم مخطط مستويات الطاقة للأيون الجزيئي .

ج) ما هي رتبة الرابطة I - I في هذا الأيون الجزيئي .

٩) ناقش عملية الربط في جزئ $BeCl_2$ إذا علمت أن الزاوية بين الروابط $\theta = 180^o$.

١٠) اشتق الدوال المبنية على التماثل (SAF) لجزيئات BeH_2 و BH_3

١١) ناقش عملية الترقية والتهجين الممكنة لذرة البورون في جزئ BH_3 علما بأن الزوايا بين الروابط $\theta = 120^o$.

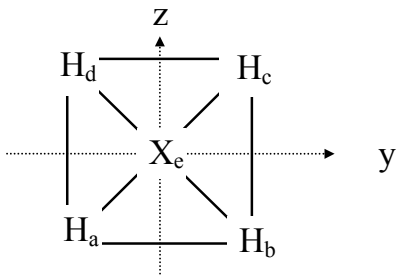
١٢) افترض الأيون السالب BH_4^- على أنه يتكون نتيجة للتفاعل

$$H^- + BH_3 \rightarrow BH_4^-$$

على أي فلك جزيئي يتم هجوم H^- ؟ .

١٣) استخدم نظرية الأفلاك الجزيئية لوصف الربط في جزئ الاستيلين .

١٤) افترض الجزئ XeH_4 (تخيلي) والذي يتمتع بشكل فراغي كمربع مستو كما هو موضح بالرسم .



أ) اشتق الدوال المبنية على التماثل (SAF) من أفلاك $1s$ لذرات الهيدروجين بحيث تكون ملائمة للتداخل وتكوين أفلاك جزيئية مع أفلاك الزينون Xe التالية $^5s, ^5p_x, ^5p_y, ^5d_{x^2-y^2}$

ب) ارسم مخطط مستويات الطاقة بحيث تكون أفلاك الزينون الذرية على اليسار وأفلاك الهيدروجين على اليمين والأفلاك الجزيئية في المنتصف .

ج) وضح أي الأفلاك الجزيئية ممتلئ وعين رتبة الربط في هذا الجزيء .

د) عين نوعين تماثل هجين $s\,p^2$ الثلاث تحت تأثير مجموعة نقطة التماثل C_3

هـ) أثبت إن هجين الربط $s\,p^2$ تحقق شرط التعامد فيما بينها.