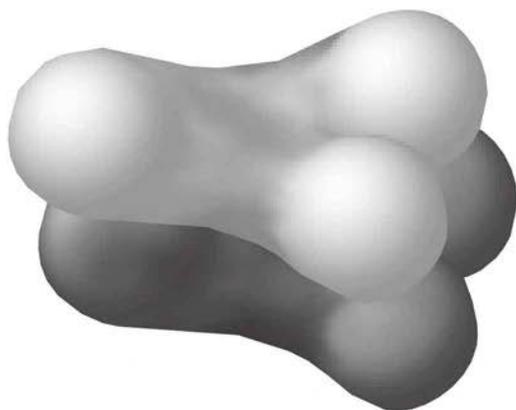


الفصل 5 المدارات الجزيئية



تستخدم نظرية المدارات الجزيئية طرق نظرية المجموعات لوصف الرابطة في الجزيئات لاكتمال الصورة البسيطة للرابطة واتساعها والمذكورة في الفصل الثالث. تحدد الخصائص التماثلية والطاقة النسبية للمدارات الذرية طريقة تأثرها لتكون المدارات الجزيئية. بعد ذلك تملأ هذه المدارات الجزيئية بالإلكترونات المتاحة باتباع القواعد المستخدمة في المدارات الذرية نفسها، وتقارن طاقة الإلكترونات الكلية في المدارات الجزيئية مع الطاقة الكلية الابتدائية للإلكترونات في المدارات الذرية. فإذا كانت الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية أقل من مثلتها في المدارات الذرية، فإن الجزيء يكون مستقرًا. وإذا لم تكن كذلك، فإن الجزيء يكون غير مستقر، ولا يتكون المركب. سوف نصف في البداية الربط (أو عدمه) في أول عشرة جزيئات ثنائية الذرات المتجانسة (homonuclear diatomic) (أي من H_2 إلى Ne_2) ثم نصف جزيئات ثنائية الذرات غير المتجانسة (heteronuclear diatomic) وجزيئات متعددة الذرات.

إن استخدام طريقة صورية بسيطة يكفي لوصف الربط في كثير من الحالات، وحيث تقدم أفكارًا لوصف أشمل في الحالات الأكثر صعوبة. ومن ناحية أخرى يمكن أن يكون من المفيد معرفة كيفية استخدام طريقة نظرية الزمر أكثر إتقانًا، وذلك لإعطاء خلفية عن الطريقة المبسطة، ولجعلها متاحة في الحالات التي نحتاجها. في هذا الفصل، سنصف كلا الطريقتين، من خلال توضيح طريقة الوصف المبسط، وتطوير النقاش المطلوب لبعض الحالات الأكثر تعقيدًا.

كما هي الحال في المدارات الذرية، يمكن كتابة معادلة شرودنجر للإلكترونات في الجزيئات ويمكن بناء حلول تقريبية لمعادلات شرودنجر الجزيئية بواسطة الجمع الخطي للمدارات الذرية (**linear combinations of the atomic orbitals (LCAO)**)، أي مجموع الدالات الموجية الذرية أو الفروق بينها. ويكون شكل الدالات الموجية للجزيئات الثنائية الذرات مثل H_2 ، على الشكل الآتي:

$$\Psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b,$$

حيث Ψ هي دالة الموجة الجزيئية، أما ψ_a و ψ_b فهما دالتا الموجة الذرية، في حين c_a و c_b عاملان قابلان للضبط.

1-5

تكوين مدارات جزيئية
من مدارات ذرية

يمكن أن يكون العاملان متساويين أو غير متساويين، موجبين أو سالبين، استناداً إلى مدارات المكونة وطاقاتها. وكما قصرت المسافة بين ذرتين، تتداخل (overlap) مدارهما، وتزيد أهمية احتمالية وجود الإلكترونات الممنوحة من كلتا الذرتين في منطقة التداخل. ونتيجة لهذا تتكون المدارات الجزيئية (molecular orbitals). تحتل الإلكترونات الموجودة في المدارات الجزيئية الرابطة الفراغ بين النواتين، وتتماسك الذرتان معاً؛ بسبب القوى الكهربائية المستقرة بين الإلكترونات والنواتين الموجبتين.

يجب توافر ثلاثة شروط ضرورية للتداخل من أجل الوصول إلى رابطة؛ أولاً: يجب أن يكون التماثل للمدارات في مناطق معينة لها إشارة التداخل نفسها ψ . ثانياً: يجب أن تكون طاقة مدارات متشابهة؛ فإذا كان الفرق في الطاقة ذا قيمة كبيرة، فإن التغير في الطاقة عند تكوين المدارات الجزيئية يكون قليلاً، والاختزال في الطاقة للإلكترونات يكون قليلاً جداً كذلك للوصول إلى أي رابطة. ثالثاً يجب أن تكون المسافة بين الذرات قصيرة لتيسر تداخلاً جيداً للمدارات، على ألا تكون هذه المسافة قصيرة جداً؛ حتى لا تتداخل قوى التنافر بين الإلكترونات الأخرى، أو بين الأنوية. فإذا حدث ذلك، فإن الطاقة الكلية للإلكترونات في المدارات الجزيئية الممتلئة ستكون أقل من الطاقة الكلية للإلكترونات في مدارات ذراتها الأصلية، وتكون طاقة الجزيء المتكون أقل من طاقة الذرات المنفصلة.

1-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات s

سنأخذ بالاعتبار أولاً الجمع بين مداري s، كما هي الحالة في H_2 . للتسهيل، سنوسم ذرتي الجزيء الشائهي الذرات بـ a و b ، وبالتالي فإن دالتي الموجة للمدارات الذرية هما $\psi(1s_a)$ و $\psi(1s_b)$. ويمكننا تخيل ذرتين تقتربان كل منهما من الأخرى حتى تتداخل غماتهما الإلكترونيتان، وتندمجان في غمامة إلكترونية جزيئية كبيرة. إن المدارات الجزيئية الناتجة عبارة عن جمع خطي للمدارات الذرية، وبالتالي يكون جمع المدارين وطرحهما كالتالي:

لجزيء الهيدروجين بالحدود العامة

$$\Psi(\sigma) = N[c_a\psi(1s_a) + c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)] \quad (H_a + H_b)$$

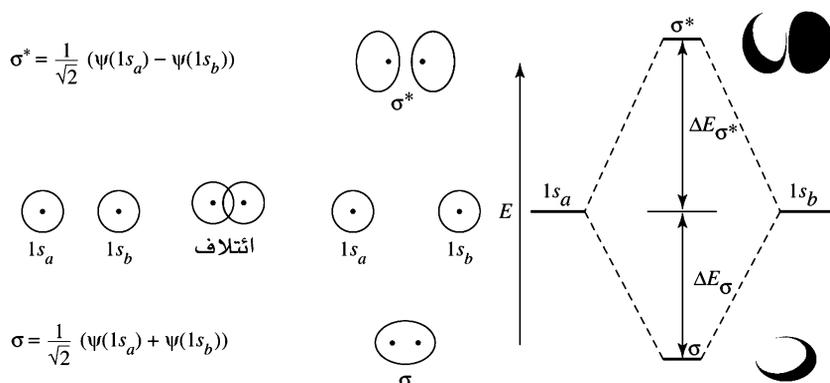
و

$$\Psi(\sigma^*) = N[c_a\psi(1s_a) - c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)] \quad (H_a - H_b)$$

حيث N هي عامل التسوية (normalizing factor) (أي $\int \Psi\Psi^* d\tau = 1$)، و c_a و c_b عاملان قابلان للضبط. وفي هذه الحالة، يكون المداران الجزيئيان متطابقين. وبالتالي يكون العاملان تقريباً متطابقين أيضاً¹. هذه مدارات مصورة في شكل 1-5. وفي هذا المخطط، مثله مثل مخططات المدار كلها في هذا الكتاب (مثل جدول 3-2 وشكل 6-2)، توصف إشارة فص المدار بواسطة التظليل؛ حيث تدل الفصوص الداكنة والفاصلة على إشارات متعاكسة لـ ψ . ويكون اختيار الموجب والسالب مدار ذري بعينه عشوائياً؛ والمهم هو كيفية تناسبهما لتكوين مدارات جزيئية. وفي المخططات التي على يمين الشكل، فإن التظليلين؛ الداكن والفاتح يظهران تعاكس إشارات الدالة الموجية.

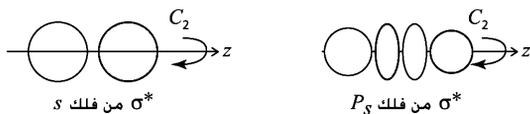
¹ تظهر الحسابات الأكثر دقة أن العاملين في مدار σ^* أكبر بقليل منهما في مدار σ ، وهذا الفرق مهم عادة في الطريقة المبسطة التي نستخدمها حالياً. لذرتين متطابقتين سوف نستخدم $c_a = c_b = 1$ و $N = 1/\sqrt{2}$. ينتج الفرق في العوامل لمدارات σ^* و σ أيضاً تغيراً أكبر (زيادة) في الطاقة من المدارات الذرية للمدارات الجزيئية σ^* مقارنة مع المدارات الجزيئية σ (نقصان).

الشكل 1-5

 مدارات جزيئية من مدارات الهيدروجين
1s.


لأن المدار الجزيئي σ هو مجموع مدارين ذريين، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)]$ ، ولأنه يُنتج زيادة في تركيز الإلكترونات بين النواتين، حيث تساهم كلا دالتي الموجة، لذا يطلق عليه مداراً جزيئياً رابطاً (**bonding molecular orbital**) حيث طاقته أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة له. المدار الجزيئي σ^* ناتج عن طرح مدارين ذريين، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)]$. يوجد في هذا المدار عقدة (node) فيها كثافة الإلكترونات تساوي صفرًا بين النواتين، وهي ناتجة عن إلغاء دالتي الموجة، والتي تكون طاقته أعلى؛ ولهذا يطلق عليها مداراً نابذاً للارتباط (**antibonding orbital**). تتركز إلكترونات مدارات الرابطة بين الأنوية، وتجذب النواتين، وبالتالي تمسك بهما معاً. وتحتوي مدارات نابذ للارتباط على عقدة واحدة أو أكثر؛ تسبب الإلكترونات في هذه المدارات تناقضاً مشتركاً بين الذرات. إن الفرق في الطاقة بين مدار نابذ للارتباط والمدارات الذرية المكونة له أكثر بقليل من الفرق نفسه في الطاقة بين مدار الرابطة والمدارات المكونة له. مدارات غير الرابطة (**Nonbonding orbitals**). محتملة أيضاً. ويجب أن تكون طاقة المدار غير الرابطة طاقة المدار الذري نفسها بصورة جوهرية، إما بسبب أن المدار على إحدى الذرات له تماثل لا يناسب أي مدار على الذرة الثانية، أو لأن طاقة المدار الجزيئي تناسب طاقة المدار الذري عن طريق الصدفة.

يشير الرمز σ (سيجما، sigma) إلى أن مدارات متماثلة بالنسبة إلى الدوران حول محور الوصل بين الأنوية:

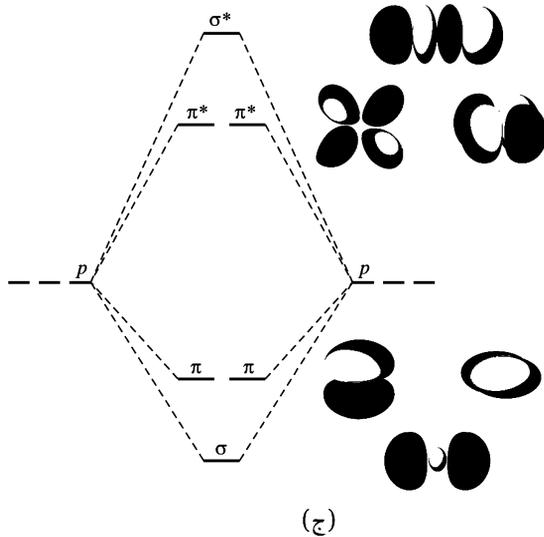
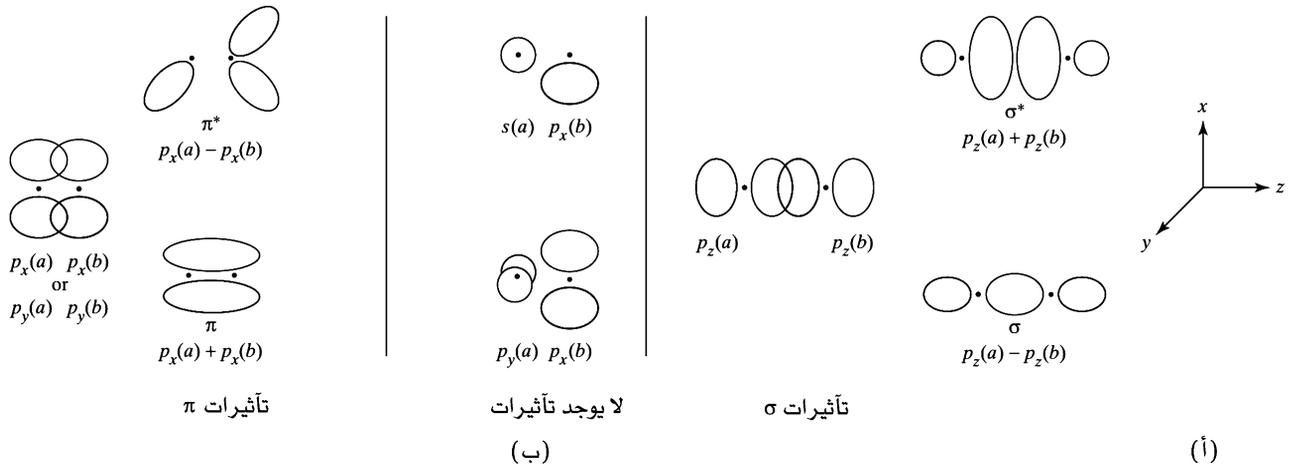


تستخدم النجمة كثيراً لتدل على مدارات نابذ للارتباط، أي مدارات الأعلى طاقة. ولأن طبيعة المدارات الجزيئية الرابطة، وغير الرابطة، ونابذ للارتباط- غير واضحة أحياناً، فإننا سنستخدم ترميز النجمة فقط في الحالات المبسطة، حيث تكون سمات الرابطة ونابذ للارتباط واضحة جلية.

يعدّ النمط الموصوف لجزيء H_2 نموذجاً عادياً لجمع مدارين ذريين لتكوين مدارين جزيئيين؛ أحدهما مدار رابطة طاقته أقل، والآخر مدار نابذ للارتباط طاقته أعلى. وبغض النظر عن عدد المدارات، فإن القاعدة الثانية هي أن عدد المدارات الجزيئية الناتجة يساوي عدد المدارات الذرية المكونة لها في الذرات.

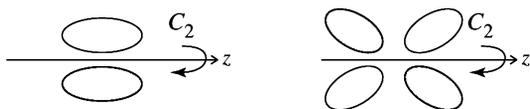
2-1-5 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات p

تعد المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات p أكثر تعقيداً؛ بسبب طبيعة التماثل في مداراتها. ويجب إدخال الإشارة الجبرية لدالة الموجة عندما نأخذ التأثير بعين الاعتبار. عندما يتداخل مداران وإشارة في منطقتي اثتلاف لهما الإشارة نفسها، فإن جمع المدارين يعطي زيادة في احتمالية وجود الإلكترونات في منطقة التداخل. أما إذا كانت إشارة منطقتي التداخل معكوسة، فإن الجمع يقلل من احتمالية وجود الإلكترونات في منطقة التداخل. يوضح شكل 1-5 هذا التأثير للجمع والطرح لمدارات $1s$ في جزيء H_2 ؛ تُنتج التأثيرات نفسها من اثتلاف فصوص مدارات p بإشاراتهما المتناوبة. التأثيرات في مدارات p موضحة في شكل 2-5. وسوف نختار المحور الواصل بين النواتين، وهو محور إحداثيات z . ويجب عدم تغيير المحاور لجزيء معين بعد تثبيتها.



الشكل 2-5 تأثيرات مدارات p (أ) تكوين مدارات جزيئية. (ب) مدارات لا تكون مدارات جزيئية. (ج) مخطط سطح الطاقة.

عندما نرسم محاور إحداثيات z لذرتين موضوعتين في الاتجاه² نفسه، فإن طرح مدارات p_z يكون مدارات σ ، في حين يكون جمعها مدارات σ^* ، وكلاهما متماثل عند دوران محور z ، ويحتويان على عقدة متعامدة مع الخط الواصل بين النواتين. التأثيرات بين مدارات p_x و p_y تعطي مدارات π ، و π^* ، كما هو مبين. يدل الترميز ب π (باي pi) على التغير في الإشارة عند دوران محور C_2 حول محور الرابطة:



كما هو الحال في حالة مدارات s ، فإن التداخل بين منطقتين لهما الإشارة نفسها يؤدي إلى زيادة في تركيز الإلكترونات، كما أن ائتلاف منطقتين متعاكستين في الإشارة يؤدي إلى عقدة صفرية الكثافة الإلكترونية. أضف إلى ذلك، أن العقدة في المدارات الذرية تصبح عقداً في المدارات الجزيئية الناتجة. وفي حالة نابذ للارتباط π^* ، تنتج أربعة فصوص مشابهة لمظهر مدار d المتمدد (شكل 5-2 ج)).

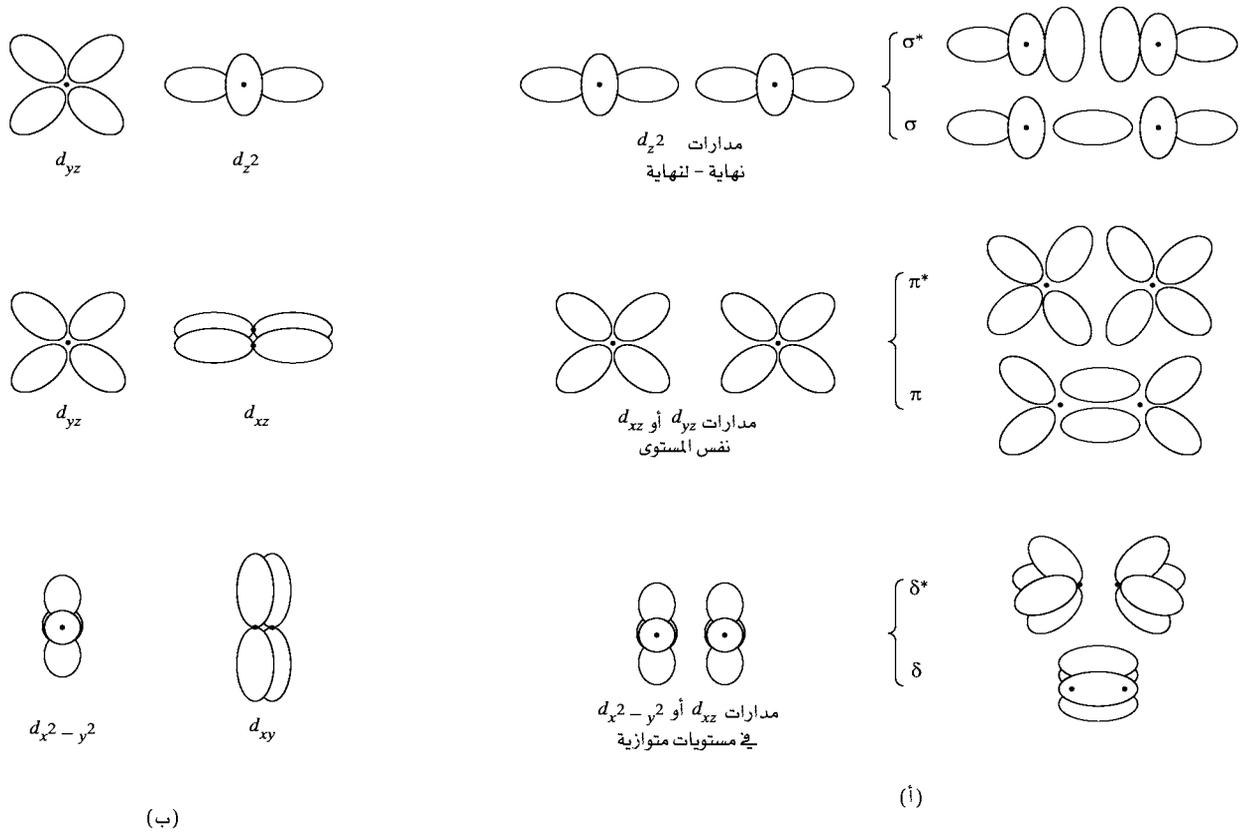
تحتاج أزواج مدارات p_x و p_y و p_z إلى نقاش مفصل؛ لأن اختيار محور z محوراً بين الأنوية يجعل مدارات المشتقة من مدارات p_z متماثلة عند الدوران حول محور الرابطة، وتوسم بالرمزين σ و σ^* للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. التجميعات المشابهة لمدارات p_y تنتج مدارات تتغير إشارة دالتها الموجبة عند الدوران بمحور C_2 حول محور الرابطة؛ ويوسمان بالرمزين π و π^* للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط على الترتيب. وتنتج مدارات p_x مدارات π و π^* بالطريقة نفسها.

عندما يتداخل مداران بالتساوي، ولهما الإشارات نفسها أو عكسها، كما هو الحال في مثال $s + p_x$ في شكل 2-5 (ب)، فإن تأثيرات الرابطة ونابذ للارتباط تلغي بعضها بعضاً، وتكون النتيجة عدم وجود مدار جزيئي ناتج. يمكن وصف هذا بطريقة أخرى، وهي أن خصائص التماثل للمدارات غير مناسبة، وبالتالي فإن جمعها غير ممكن. إذا كان تماثل المدار الذري لا يناسب أيّاً من مدارات الذرة الأخرى، فإنه يطلق عليه مدار غير الرابطة (Nonbonding orbital). وتحتوي الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة على مدارات جزيئية رابطة ونابذ للارتباط فقط؛ وسنشرح مدارات غير الرابطة بصورة مفصلة في قسم 5-1-4، و 5-2-2، و 5-4-3.

5-1-3 المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات d

في العناصر الثقيلة، خصوصاً الفلزات الانتقالية، يمكن لمدارات d أن تشارك في الرابطة بالطريقة نفسها. يوضح شكل 3-5 التجميعات الممكنة. عندما تكون محاور إحداثيات z متسامتة، فإن نهايتي مداري d_{z^2} يمكن أن تجمعا لتكوين رابطة σ . مدارات d_{xz} و d_{yz} تكون مدارات π . تتكون مدارات دلتا (δ delta) عند تلاقي المدارات الذرية من مستويين متوازيين ويجمعان جانبياً، كما يعمل كل من مداري $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} المتسامتة مع محاور إحداثيات z . (يدل رمز δ على أن الإشارة تتغير عند دوران C_4 حول محور الرابطة.) لا تحتوي مدارات سيجما على عقدة على الخط الواصل بين مركزي الذرتين في الرابطة. وتوجد في مدارات باي عقدة واحدة تحتوي على الخط الواصل بين المركزين، أما مدارات دلتا، ففيها عقدتان تحتويان على خط المركزين. ولا يمكن لتجميعات مدارات تتضمن ائتلاف المناطق بالإشارات النابذة أن تكون مدارات جزيئية؛ مثلاً، p_x و d_{xz} لهما ائتلاف صفرى صافٍ (منطقة لها مناطق ائتلاف الإشارة نفسها، ومنطقة أخرى إشاراتها نابذة).

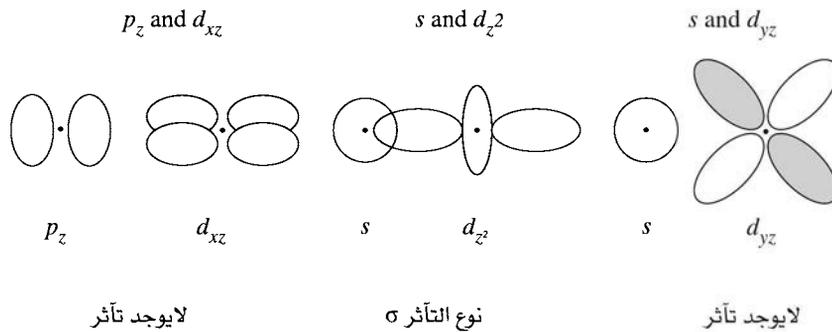
² اختيار اتجاه محاور إحداثيات z عشوائي. عندما يكون كلاهما موجباً في الاتجاه نفسه، فإن الفرق بين مداري p_z هو جمع الرابطة. إذا وجه كلا القسمين الموجبين لمحوري z نحو بعضهما بعضاً، فإن جمع مداري p_z يعطي جمع الرابطة. اخترناهم بالصورة الموجبة في الاتجاه نفسه ليتطابق ذلك مع معالجتنا للجزيئات الثلاثية الذرة، و جزيئات أخرى أكبر.



الشكل 3-5 تأثيرات مدارات d . (أ) تكوين مدارات جزيئية. (ب) مدارات لا تكون مدارات جزيئية.

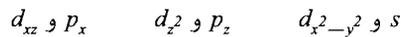
أمثلة

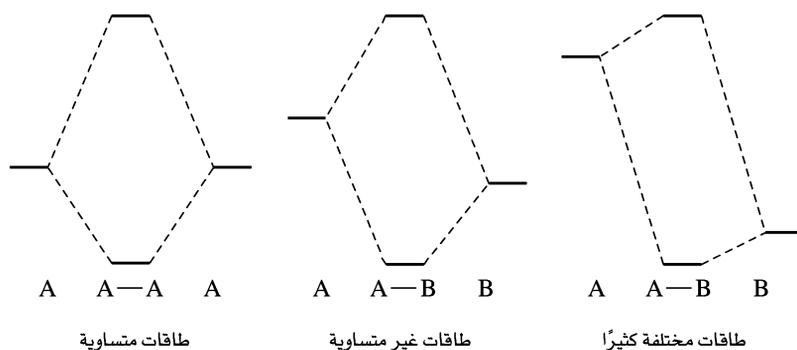
ارسم مناطق التداخل لتجمعات مدارات التالية، بحيث تكون مدارات جميعها متسامتة مع محاور إحداثيات z صنف أنواع التأثيرات المتكونة.



تمرين 1-5

أعد العملية للمثال أعلاه لتجمعات مدارات التالية مرة أخرى باستخدام محاور إحداثيات z متسامتة.





الشكل 4-5

توافق الطاقة وتكوين المدارات الجزيئية.

4-1-5 مدارات غير رابطة والعوامل الأخرى

كما بيئنا سابقاً، يمكن وجود مدارات جزيئية غير الرابطة، والتي يجب أن تكون طاقتها هي طاقة المدارات الذرية الأصلية نفسها. ويمكن لهذه المدارات أن تتكون عندما توجد ثلاثة مدارات ذرية لها التماثل نفسه، وطاقاتها متقاربة، في هذه الحالة، يجب تكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ الأول: مدار رابطة أقل طاقة. والثاني: مدار عالي الطاقة نابذ للارتباط. والثالث: مدار متوسط الطاقة يكون مدار غير الرابطة. سنناقش الأمثلة في بند 4-5. ويتوافر أحياناً مدارات ذرية تماثلها غير مناسب. وبالتالي تبقى دون تغير في الجزيء، لذا يطلق عليها أيضاً مدارات غير الرابطة. فعلى سبيل المثال، يعدّ مدارا s ، و d_{yz} في المثال السابق مداري غير الرابطة بالنسبة إلى بعضهما بعضاً. وتوجد أمثلة أخرى لكلا النوعين من مدارات غير الرابطة في هذا الفصل لاحقاً.

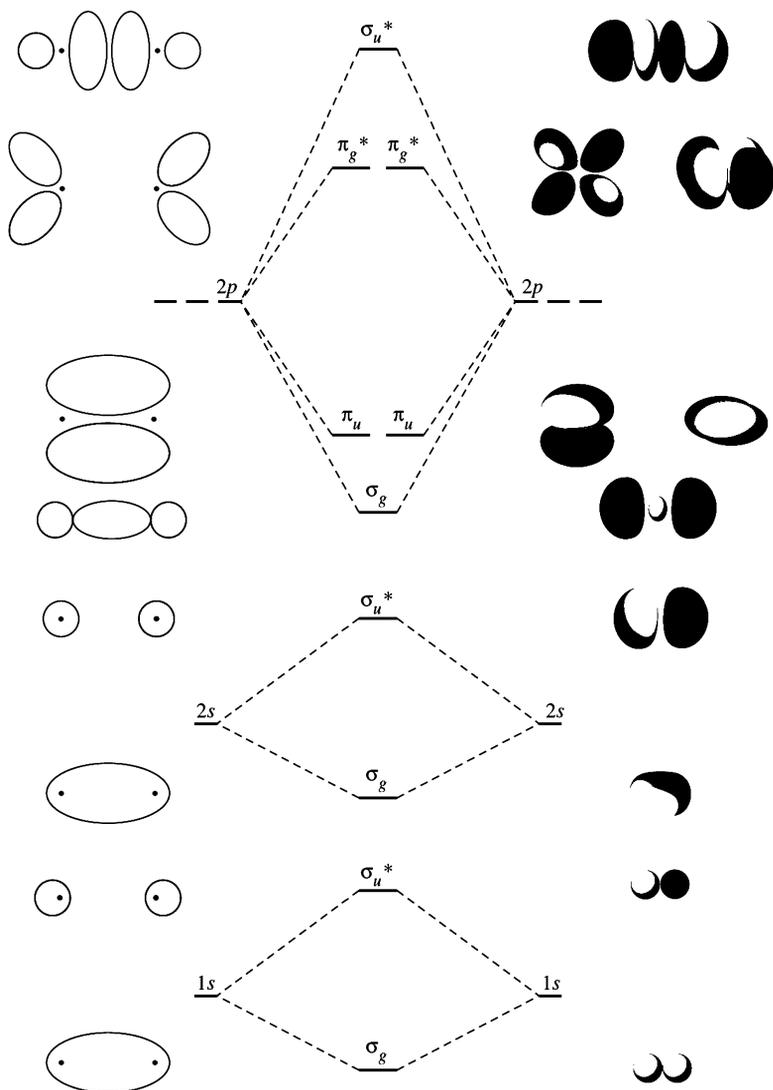
العامل الرئيس الثاني الذي يجب الاهتمام به إضافة إلى التماثل عند تكوين المدارات الجزيئية هو نسب الطاقة للمدارات الذرية. كما هو موضح في شكل 4-5. عندما تكون طاقة كلا المدارين الذريين متساوية، فإن التأثير الناتج يكون قوياً، وتكون طاقة المدارات الجزيئية الناتجة أقل (الرابطة) وأعلى (نابذ للارتباط) بشكل واضح مقارنة مع المدارات الذرية الأصلية. وعندما تكون طاقة المدارين الذريين متباينة، فإن التأثير يكون ضعيفاً، ويكون للمدارات الجزيئية الناتجة الطاقات والأشكال نفسها للمدارات الذرية الأصلية تقريباً. فعلى سبيل المثال، وعلى الرغم من أن كلا المدارين $1s$ ، و $2s$ التماثل نفسه، إلا أنهما لا يجمعان بشكل يمكن ملاحظته في الجزيئات الثنائية الذرات مثل جزيء النيتروجين N_2 ؛ لأن طاقة كل منهما بعيدة عن الأخرى. وكما سنشاهد لاحقاً، يوجد تأثير بين مداري $2s$ ، و $2p$ ، ولكنه قليل نسبياً. والقاعدة العامة هي: كلما كان توافق الطاقة أقرب، يكون التأثير أقوى.

2-5 1-2-5 المدارات الجزيئية

الجزيئات الثنائية الذرات

المتجانسة

على الرغم من إمكانية رسم مخططات لويس، فإن الإلكترون النقطي للجزيئات N_2 ، و O_2 ، و F_2 مقبول شكلاً، إلا أن هذا غير صحيح للجزيئات الأخرى Li_2 ، و Be_2 ، و B_2 ، و C_2 ، التي لا يمكن أن تظهر شكلاً مطابقاً لقاعدة الثمانية العادية. إضافة لذلك، يظهر مخطط لويس لجزيء O_2 وجود رابطة ثنائية بسيطة، ولكن التجربة تثبت وجود إلكترونين مفردين، مما يجعله بارامغناطيسياً (paramagnetic) (في الحقيقة، يجذب الأكسجين السائل المسكوب بين قطبي مغناطيس على شكل حذوة الفرس، ويبقى لفترة هناك). وكما سنرى لاحقاً، سوف يتفق وصف المدار الجزيئي لهذا الجزيء بصورة أفضل مع نتيجة هذه التجربة. يبين شكل 5-5 الزمرة الكاملة للمدارات الجزيئية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة المكونة من أول عشرة عناصر من عناصر الجدول الدوري، بطاقة مناسبة لجزيء O_2 . يبين المخطط ترتيب مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية على افتراض أن التأثيرات هي بين المدارات الذرية المتطابقة في الطاقة فقط. وتتغير طاقات المدارات الجزيئية كلما زاد الرقم الذري، إلا أن الترتيب العام يبقى



الشكل 5-5

المدارات الجزيئية لأول 10 عناصر،

دون وجود تأثير σ - σ

متشابهاً (مع وجود اختلافات واضحة، كما سيتم وصفه لاحقاً في العديد من الأمثلة)، حتى للذرات الأثقل الموجودة في أسفل الجدول الدوري. تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية تبعاً للقواعد نفسها التي تحكم التعبئة في المدارات الذرية (التعبئة من الأقل طاقة إلى الأعلى طاقة [مبدأ البناء] aufbau، تطابق المغزل المتعدد الأقصى مع الطاقة الأدنى المحصلة [قاعدة هوند]، لا يوجد إلكترونان لهما أعداد الكم نفسها [مبدأ الاستبعاد لباولي]).

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} \left(\left(\text{عدد المدارات الرابطة} \right) - \left(\text{عدد المدارات المضاد الرابطة} \right) \right)$$

يحدد العدد الكلي لإلكترونات الرابطة ونايذ للارتباط عدد الروابط (رتبة الرابطة bond order):

مثلاً: يوجد في O_2 عشرة إلكترونات في مدارات الرابطة، و 6 إلكترونات في مدارات نايذ للارتباط، وبهذا تكون رتبة الدرجة 2، أي رابطة ثنائية. يعطي عدد الإلكترونات الخارجية فقط (8 في مدارات الرابطة، و 6 في مدارات نايذ للارتباط) النتيجة نفسها. ولأن المدارات الجزيئية الناتجة عن مدارات 1s لها عدد الإلكترونات نفسه في الرابطة ونايذ للارتباط، فإنه لا يوجد لها أي تأثير في الرابطة.

بعض الرموز مفيدة في وصف المدارات، ولهذا أُضيفت إلى الشكل 5-5. لقد أضفنا الرموز السفلية الدليلية g و u ، التي تستخدم كما هو موضح في نهاية البند 4-3-3: g تعني جرادا $gerade$ ، أي مدارات متماثلة عند الانقلاب، أما u فتعني أن جرادا $ungerade$ ، أي مدارات غير متماثلة عند الانقلاب (التي تغير إشارتها عند الانقلاب). يوصف الترميز بالرمزين g و u تماثل مدارات دون أن يحكم على الطاقة النسبية لها.

أمثلة

أضف الرمزين g و u إلى كل من المدارات الجزيئية في مخطط سطح الطاقة في شكل 5-2. من الأعلى إلى الأسفل. رموز المدارات هي: σ_u^* ، π_g^* ، π_u ، و σ_g .

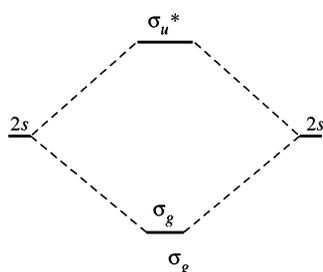
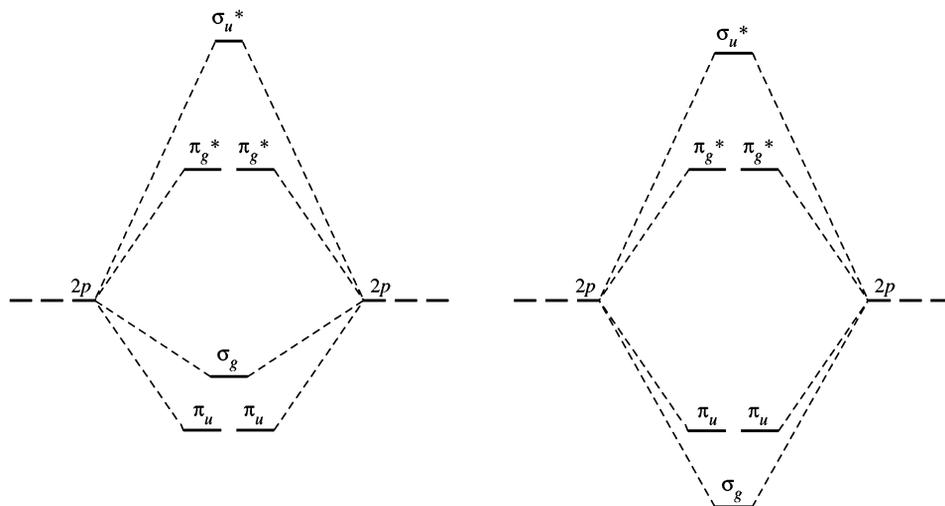
تمرين 2-5

أضف الرمزين g و u إلى كل من المدارات الجزيئية في شكل 3-5 (أ).

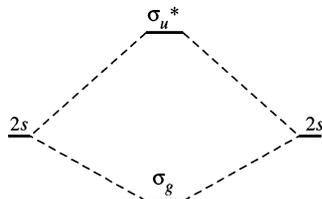
2-2-5 اثتلاف مدارات

حتى الآن تناولنا التأثيرات الأساسية بين مدارات لها طاقة ماثلة. ومع ذلك، تتأثر مدارات الماثلة، وغير المتساوية في الطاقات إذا توافر التماثل المناسب فيها. وسوف نوجز طريقتين لتحليل هذا التأثير الأولى: التأثير بين المدارات الجزيئية. والثانية: عندما يكون التأثير بين المدارات الذرية مباشراً.

عندما يحتوي مداران جزيئيان لهما التماثل نفسه طاقات ماثلة، فإنهما يتأثران لتقليل طاقة المدار الأقل طاقة ورفع طاقة المدار الأعلى طاقة. فعلى سبيل المثال، في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، يكون تماثل المدارين $\sigma_g(2s)$



اثتلاف مدارات
(ب)



لا يوجد اثتلاف
(أ)

الشكل 6-5

التأثر بين المدارات الجزيئية. اثتلاف المدارات الجزيئية المتشابهة في التماثل ينتج فرقاً أكبر في الطاقة بين المدارات. تأتلف مدارات σ بقوة، في حين تختلف مدارات σ^* أكثر في الطاقة واثتلافها ضعيف.

و $\sigma_g(2p)$ هو تماثل σ_g (متماثل عند الدوران اللانهائي والانقلاب)؛ هذان المداران يتأثران لتقليل طاقة $\sigma_g(2s)$ ولرفع طاقة المدار $\sigma_g(2p)$ ، كما هو مبين في شكل 5-6 (ب).

وبالطريقة نفسها، يتأثر المداران $\sigma_u(2s)$ و $\sigma_u(2p)$ للمدار الأقل طاقة $\sigma_u(2s)$ ، ورفع طاقة المدار $\sigma_u(2p)$. يطلق على هذه الظاهرة الاثتلاف **mixing**. يأخذ الاثتلاف بعين الاعتبار أن المدارات الجزيئية التي لها طاقة مماثلة تتأثر إذا تشابهت في التماثل، وهذا العامل تم تجاهله في شكل 5-5. وعندما يألف مداران جزيئيان لهما التماثل نفسه، فإن المدار الأعلى طاقة يتحرك إلى طاقة أكبر، في حين يتحرك المدار الذي طاقته أقل إلى طاقة أقل. وبطريقة مغايرة، يمكن اعتبار المدارات الجزيئية الأربعة (MOs) ناتجة عن تجميع أربعة مدارات ذرية (مدارا $2s$ ، ومدارا $2p_z$) والتي لها طاقات مماثلة. يكون للمدارات الجزيئية الناتجة الشكل العام التالي (حيث a ، و b تميزان الذرتين):

$$\Psi = c_1\psi(2s_a) \pm c_2\psi(2s_b) \pm c_3\psi(2p_a) \pm c_4\psi(2p_b)$$

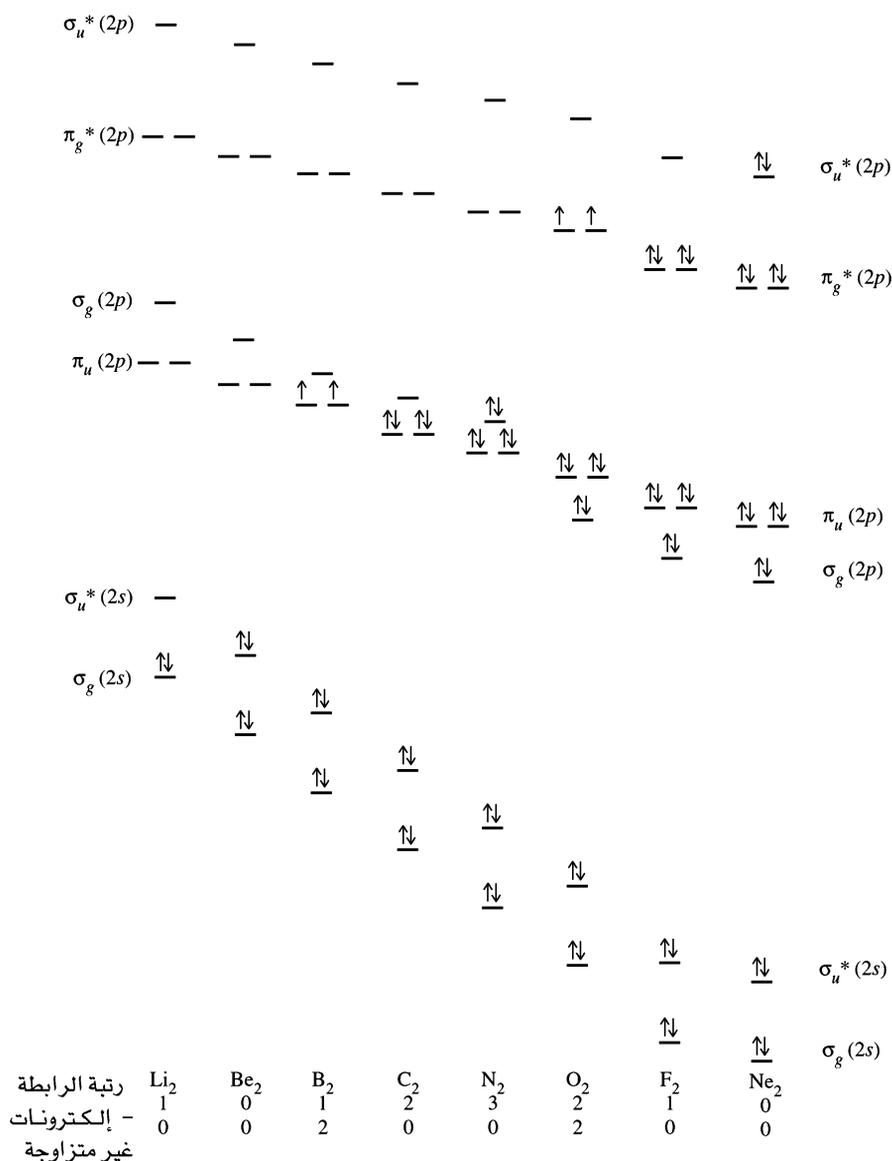
للجزيئات المتجانسة، تكون العوامل $c_1 = c_2$ ، و $c_3 = c_4$ في المدارات الجزيئية الأربعة جميعها. إن المدار الجزيئي الأقل طاقة له قيم أكبر للعوامل c_1 ، و c_2 ، أما المدار الجزيئي الأعلى طاقة فتكون قيم c_3 و c_4 أكبر، ولكن قيم عوامل المدارين الجزيئيين المتوسطين الأربعة متوسطة. تماثل هذه المدارات الأربعة هو التماثل نفسه قبل الاثتلاف، ولكن الشكل يتغير قليلاً بحيث يصبح خليطاً من رمزي s و p . أضف إلى ذلك، أنه بالنسبة إلى انتقال الطاقات، فإن أعلى طاقة مدارات تكون للمدارين العلويين، في حين تكون أقل طاقة للمدارين السفليين.

وكما سوف نرى لاحقاً، يمكن أن يكون لخلط $p-s$ تأثير مهم في طاقة المدارات الجزيئية. على سبيل المثال، في الجزء المتقدم من الدورة الثانية (من Li_2 إلى N_2)، فإن طاقة المدار σ_g الناتج عن مدارات $2p$ أعلى من طاقة مدارات π_u الناتجة عن مدارات $2p$ الأخرى. وبهذا يكون الترتيب معكوساً عما هو متوقع دون حدوث الاثتلاف (شكل 5-6). وهذا يؤثر في الخواص المغناطيسية للجزيئين B_2 ، و C_2 . إضافة لذلك تتغير طبيعة الرابطة، ونايذ للارتباط لبعض المدارات. يمكن للمدارات المتوسطة الطاقات أن تمتلك خواص قليلة رابطة أو نايذ للارتباط، كما أنها تساهم بطرق ثانوية في الرابطة، ولكن في بعض الحالات، يمكن اعتبارها أساساً مدارات غير الرابطة بسبب مساهمتها الضعيفة، وطاقاتها المتوسطة. ويجب دراسة كل مدار بشكل منفصل استناداً إلى الطاقات الحقيقية، وتوزيعات الإلكترونات.

3-2-5 جزيئات الـ v الصفيين الأول والثاني

قبل أن نناقش أمثلة على الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة، علينا أن نعرف نوعين من التصرف المغناطيسي هما: بارامغناطيسي **paramagnetic**، و ديامغناطيسي **diamagnetic**. تجذب المركبات البارامغناطيسية لمجال مغناطيسي خارجي. وهذا التجاذب هو نتيجة تصرف إلكترون مفرد واحد أو أكثر كمغناط صغيرة. أما المركبات الديامغناطيسية فلا توجد فيها إلكترونات مفردة، كما أنها تتنافر قليلاً بالمجالات المغناطيسية. (يكون المقياس التجريبي لمغناطيسية المركبات هو العزم المغناطيسي **magnetic moment**، وسوف يشرح هذا المصطلح لاحقاً في الفصل العاشر عند مناقشة الخصائص المغناطيسية للمركبات المعقدة).

سنناقش في الصفحات الممنوحة للجزيئين H_2 ، و He_2 والجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموضحة في شكل 5-7. عند التقدم خلال الجدول الدوري، تتناقص طاقة المدارات لزيادة شحنة النواة التي تجذب الإلكترونات بقوة أكثر. كما هو مبين في شكل 5-7، فإن التغير في طاقة مدارات σ أكثر من التغير في طاقة مدارات π ، لأن التداخل في المدارات الذرية أكبر في حالة التأثيرات في σ . وكما هو مبين في الشكل 2-7، تكون الكثافات الإلكترونية للمدارات الذرية التي تُنتج مدارات σ أكبر عندما تكون قريبة من الأنوية.



الشكل 7-5

مستويات الطاقة للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة الموجودة في الدورة الثانية.

H₂ [$\sigma_g^2(1s)$]

هذا الجزيء أبسط الجزيئات الثنائية الذرات. يظهر وصف المدار الجزيئي (انظر الشكل 1-5) رابطة σ أحادية تحتوي على زوج واحد من الإلكترونات. وتم اكتشاف الصنف الأيوني H₂⁺ الذي رتبة رابطة 1/2، في أنظمة التفريغ ذات ضغط الغاز المنخفض. وكما هو متوقع، فإن H₂⁺ أقل استقراراً من جزيء H₂، ولها طول رابطة أطول (106 pm) من جزيء H₂ (74.2 pm).

He₂ [$\sigma_g^2\sigma_u^{*2}(1s)$]

يُظهر المدار الجزيئي لجزيء He₂ وجود إلكترونين في مدار الرابطة وإلكترونين في مدار نابذ للارتباط، أي أن رتبة الرابطة تساوي صفراً. وبكلمات أخرى، ليس هناك وجود للرابطة. وهذا هو المشاهد في التجربة. لا توجد قابلية ولو ضئيلة للغاز النبيل ليكون جزيئات ثنائية الذرات، وهو موجود على شكل ذرات حرة كأى غاز من الغازات النبيلة الأخرى. تم اكتشاف جزيء He₂ فقط في الحزم الجزيئية عند ضغط منخفض جداً وحرارة منخفضة. وطاقة ربطه قليلة جداً،³ تقريباً 0.01 J/mol؛ وللمقارنة، فإن طاقة H₂ الرابطة تساوي 436 kJ/mol.

³ F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, J. Chem. Phys., 1993, 98, 3564.

$\text{Li}_2 [\sigma_g^2(2s)]$

كما هو مبين في الشكل 5-7، يتوقع نموذج المدار الجزيئي رابطة Li-Li أحادية في جزيء Li_2 ، وهذا متوافق مع مشاهدات الحالة الغازية للجزيء.

 $\text{Be}_2 [\sigma_g^2 \sigma_u^{*2}(2s)]$

عدد إلكترونات هذا الجزيء هو عدد الإلكترونات الرابطة وناذب للارتباط نفسه. ونتيجة لذلك تكون رتبة الرابطة هنا صفراً. ومثل He_2 ، لا يعد Be_2 من الأصناف الكيميائية المستقرة.

 $\text{B}_2 [\pi_u^1 \pi_u^1(2p)]$

هذا المثال يوضح أفضلية واضحة لنموذج المدار الجزيئي على صورة لويس النقطية. يوجد جزيء B_2 فقط في الحالة الغازية؛ أشكال البورون الصلب متعددة وقاسية جداً برابطة معقدة ابتداءً من B_{12} صاحب الشكل ذي العشرين وجهاً. وجزيء B_2 بارامغناطيسي. ويمكن تفسير هذا التصرف فقط إذا كان وجود الإلكترونين الأعلى طاقة في مداري π مفصولين كما هو موضح. ولا يمكن لنموذج لويس النقطي تفسير التصرف البارامغناطيسي لهذا الجزيء.

يعد جزيء B_2 أيضاً مثلاً جيداً لإزاحة سطح الطاقة الناتج عن ائتلاف مدارات p ، و s . عند غياب الائتلاف، يتوقع أن يكون مدار $\sigma_g(2p)$ ، أقل طاقة من مداري $\pi_u(2p)$ ، وبالتالي يكون الجزيء الناتج دايامغناطيسياً. على أي حال فإن ائتلاف مدار $\sigma_g(2s)$ مع مدار $\sigma_g(2p)$ (شكل 5-6) يخفض طاقة مدار $\sigma_g(2s)$ ، ويزيد طاقة مدار $\sigma_g(2p)$ لمستوى أعلى من مداري π ، لينتج بالتالي ترتيب الطاقات المبين في الشكل 5-7. ونتيجة لذلك يكون الإلكترونان الأخيران غير متزاوجين في مداري π **المنقسمين (degenerate)** (لهما الطاقة نفسها)، ويكون الجزيء بارامغناطيسياً. وبالإجمال فإن رتبة الرابطة هي 1، على الرغم من أن إلكترون π موجودان في مدارين مختلفين.

 $\text{C}_2 [\pi_u^2 \pi_u^2(2p)]$

تتوقع الصورة المبسطة للمدار الجزيئي C_2 وجود جزيء ثنائي الرابطة مع إلكترونات متزاوجة جميعها، ولكن المدارات الجزيئية الممتلئة العليا (**HOMO**s) لها تماثل π . وهذا غير عادي؛ لأن كلتا الرابطين من نوع π ، ولا وجود لرابطة σ . تزداد طاقة تفكك الرابطة لجزيئات B_2 ، C_2 ، و N_2 بانتظام، لتدل على رابطة أحادية، وثنائية، وثلاثية مع ازدياد الرقم الذري. وعلى الرغم من أن جزيء C_2 يعد صنفاً كيميائياً غير شائع (الكربون أكثر استقراراً في حالة الماس، والجرافيت، والفلورينات fullerenes الموصوفة في الفصل 8)، يعد أيون الأسيتايليد acetylide، C_2^{2-} شائعاً كثيراً، خصوصاً في المركبات المحتوية على الفلزات القلوية، والقلوية الأرضية، واللانثانيدات. وباستخدام نموذج المدار الجزيئي، يجب أن تكون رتبة الرابطة في C_2^{2-} تساوي 3 (التوزيع $\pi_u^2 \pi_u^2 \sigma_g^2$). يدعم هذا بطول روابط C—C في الأسيتيلين، وكربيد الكالسيوم (أسيتايليد)^{5,4}:

طول الرابطة (pm) C—C	
132	C = C (في الحالة الغازية)
120.5	H—C≡C—H
119.1	CaC ₂

⁴ M. Atoji, J. Chem. Phys. 1961, 35, 1950

⁵ J. Overend and H. W. Thompson, Proc. R. Soc. London. 1954, A234,306

$$N_2 [\pi_u^2 \pi_u^2 \sigma_g^2 (2p)]$$

يحتوي جزيء N_2 رابطة ثلاثية بناءً على كل من نموذجي لويس والمدار الجزيئي. ويتوافق هذا مع رابطة $N-N$ القصيرة جداً (109.8 pm) وطاقة تمكك الرابطة العالية جداً (942 kJ/mol). تنخفض طاقة المدارات الذرية بزيادة شحنة النواة Z كما هو مبين في الشكل 5-7؛ كلما زادت شحنة النواة الفعلية، تُدفع مدارات كلها إلى طاقات أقل. ويسبب كل من تأثير الحجب وتأثيرات إلكترون-إلكترون الموصوفة في بند 2-2-4 زيادة في الفرق بين طاقة المدار $2s$ ، والمدار $2p$ كلما زادت Z ، من 5.7 eV للبورون إلى 8.8 eV للكربون، و 12.4 eV للنيتروجين. (قيم هذه الطاقات مذكورة في الجدول 1-5 في بند 3-5-1). نتيجة لما ذكر، يتأثر (يألف) مستويي $\sigma_g(2p)$ و $\sigma_g(2s)$ لجزيء N_2 أقل من مستويات جزيئي B_2 ، و C_2 . وتكون طاقة كل من $\sigma_g(2p)$ و $\pi_u(2p)$ متقاربة. ترتيب الطاقات لهذه المدارات كان موضوع خلاف. وسوف نناقشه بتفصيل أوفى في بند 5-2-4 في موضوع الطيف الكهروضوئي photoelectron spectroscopy.⁶

$$O_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* 1 \pi_g^* 1 (2p)]$$

يعدّ جزيء O_2 بارامغناطيسياً. ولا يمكن تبرير هذه الخاصية، باستخدام شكل لويس النقطي التقليدي ($\ddot{O}=\ddot{O}$)، مثله مثل جزيء B_2 ، ولكنه يتضح من خلال صورة المدار الجزيئي التي تخصص إلكترونين في المدارين المنقسمين π_g^* . يمكن أن تظهر البارامغناطيسية بواسطة صب سائل O_2 بين قطبي مغناطيس قوي؛ سيبقى بعض من O_2 بين القطبين لحين تبخره. إن العديد من الأشكال الأيونية للأكسجين الثنائي الذرة معروفة، وهي التي تتضمن O_2^+ ، و O_2^- ، و O_2^{2-} . كما يمكن ربط المسافة بين أنوية $O-O$ مع رتبة الرابطة المتوقعة من نموذج المدار الجزيئي بشكل ملائم، كما هو مبين في الجدول التالي:

المسافة بين الأنوية (pm)	رتبة الرابطة	
112.3	2.5	O_2^+ (داياكسجينيل) ⁷
120.07	2.0	O_2 (داياكسجين) ⁸
128	1.5	O_2^- (سوبرأكسيد) ⁹
149	1.0	O_2^{2-} (بيروكسيد) ⁸

ملاحظة: تتأثر المسافات بين ذرة الأكسجين والأكسجين الأخرى في O_2^- و O_2^{2-} بالأيون الموجب، حيث يتضح هذا التأثير بقوة خاصة في حالة O_2^{2-} وهو أحد العوامل في زيادة طول الرابطة غير الطبيعي.

إن مدى الائتلاف غير كافٍ في جزيء O_2 كي يدفع مدار $\sigma_g(2p)$ إلى طاقة أعلى من مداري $\pi_g(2p)$. ترتيب المدارات الجزيئية الموضح مُثبت باستخدام الطيف الكهروضوئي المناقش في بند 5-2-4.

$$F_2 [\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* 2 \pi_g^* 2 (2p)]$$

تُظهر صورة المدار الجزيئي لجزيء F_2 جزيئاً دايامغناطيسياً له رابطة فلور-فلور أحادية، حيث يتوافق هذا مع البيانات التجريبية لهذا الجزيء العالي التفاعلية. يكون صافي رتبة الرابطة في جزيئات N_2 ، و O_2 ، و F_2 نفسه سواء تم أخذ الائتلاف بالحسبان أم لا، ولكن ترتيب المدارات الممتلئة مختلف.

⁶ في الطبعين الأولى والثانية من هذا الكتاب، كان ترتيب مدارات σ_g و π_u لجزيء N_2 معكوس الترتيب في شكل 7-5. لقد أقتننا بعد ذلك الحين بأن طاقة مدار σ_g أعلى.

⁷ G. Herberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: The Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950, p.366.

⁸ S. L. Miller and C.H. Townes, *Phys. Rev.*, **1953**, 90, 537.

⁹ N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **1963**, 4, 125.

ويمكن حدوث تبادل في ترتيب مدارات $\sigma_g(2p)$ و $\pi_u(2p)$ ، لأن طاقة هذه مدارات تعدّ قريبة جداً، وبالتالي فإن أي تغيرات طفيفة في أي من هذه المدارات سيغير ترتيبها. ويزيد الفرق في الطاقة بين مداري $2s$ و $2p$ للذرات بزيادة شحنة النواة من 5.7 eV في البورون إلى 27.7 eV في الفلور (التفاصيل في بند 3-5-1). وبسبب كبر الفرق؛ يتناقص التأثير $s-p$ ، ويعود الترتيب "الطبيعي" للمدارات الجزيئية في O_2 و F_2 . يُلاحظ ارتفاع طاقة مدار σ_g مرة أخرى في جزيء CO الموصوف لاحقاً في بند 3-5-1.

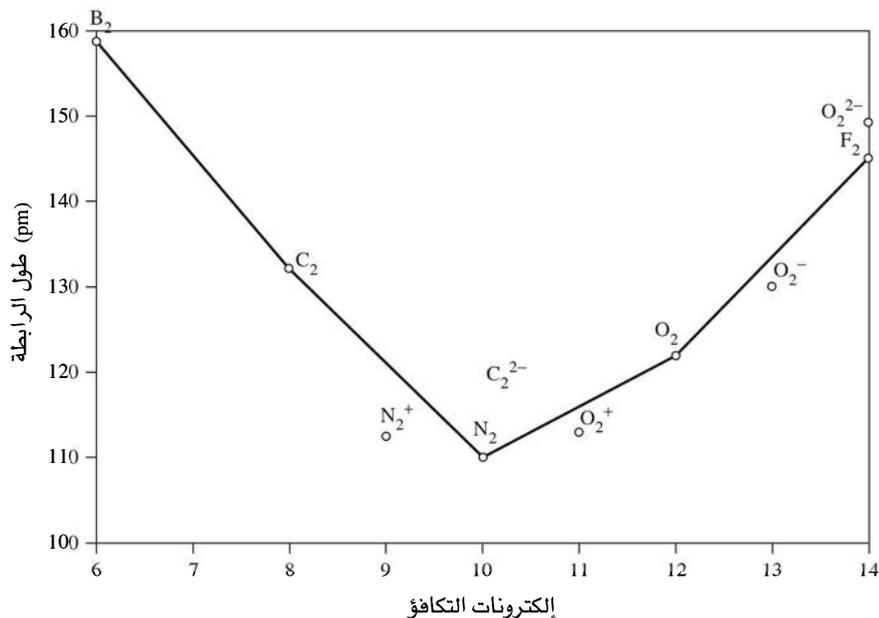
Ne₂

المدارات الجزيئية جميعها ممتلئة، حيث يوجد أعداد متساوية من الإلكترونات الرابطة، والإلكترونات نابذ للارتباط. لذا تكون رتبة الرابطة صفراً، ويكون جزيء Ne_2 صنفاً عابراً؛ إذا وُجد.

إن توقع وجود إلكترونين غير متزاوجين في جزيء O_2 واحد من انتصارات نموذج المدار الجزيئي. وكان معروف لفترة طويلة أن الأكسجين العادي بارامغناطيسي، استعمال "رابطة ذات ثلاث إلكترونات" 10 كان مطلباً لنظريات الرابطة السابقة لتفسير هذه الظاهرة على وجه الخصوص. ومن ناحية أخرى يعطي وصف المدار الجزيئي للإلكترونات غير المتزاوجة مباشرة. أما في الحالات الأخرى المشروحة سابقاً، فإن الحقائق العملية (جزيء B_2 بارامغناطيسي، وجزيء C_2 دايامغناطيسي) تحتاج إلى تغيير طاقات مدارات، رفع طاقة σ_g فوق π_u ، ولكنها لا تتطلب إضافة أي نوع جديد من المدارات أو الروابط. وعندما يتحدد الترتيب تجريبياً، يمكن التأكد من الحسابات الجزيئية عن طريق التجربة لتوضيح الصورة.

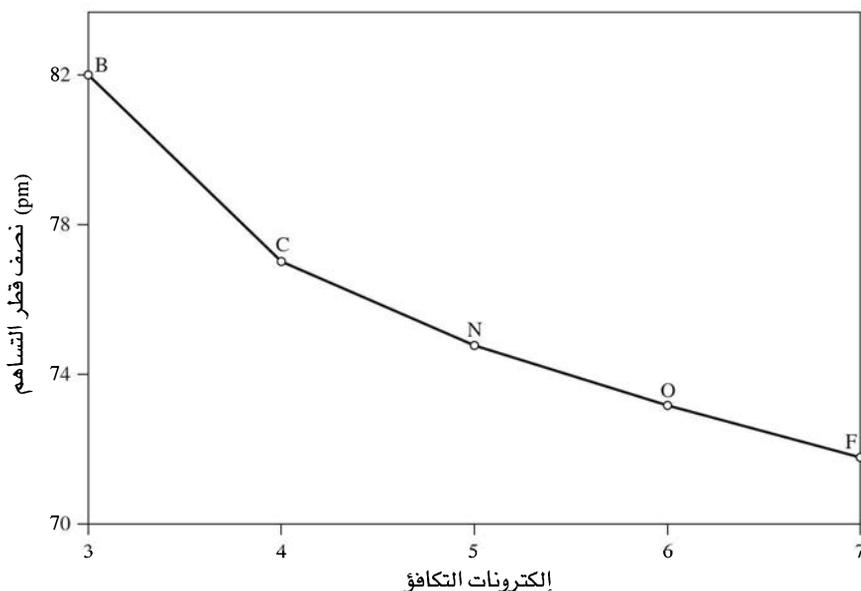
أطوال الروابط في الجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة

يوضح الشكل 5-8 الاختلاف في طول الرابطة مع عدد إلكترونات التكافؤ في الدورة الثانية عند مقطع p للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة. وكلما زاد عدد الإلكترونات، زاد عدد مدارات الرابطة أيضاً، وتزداد قوة الرابطة، ويقصر طولها. وينطبق هذا حتى على جزيء N_2 الذي يوجد فيه 10 إلكترونات تكافؤ، ثم ينعكس الاتجاه؛ لأن الإلكترونات الإضافية تحتل مدارات نابذة للارتباط. كما يبين الشكل الأيونات N_2^+ ، O_2^+ ، O_2^- و O_2^{2-} التي تتبع الاتجاه نفسه.



الشكل 5-8

أطوال الروابط لجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة وأيوناتها.



الشكل 9-5

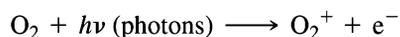
أنصاف أقطار التساهم لذرات الدورة الثانية.

يبين الشكل 9-5 التغير في نصف قطر التساهم للذرات الذي يتناقص بزيادة عدد إلكترونات التكافؤ؛ لأن زيادة شحنة النواة تسحب الإلكترونات قريباً من النواة. يكون الاتجاه لعناصر البورون وحتى النيتروجين والموضح في الشكلين 8-5 و 9-5 متشابهاً؛ كلما نقص نصف قطر التساهم للذرة، نقص طول الرابطة في الجزيء الثنائي الذرة المماثل أيضاً. على أي حال تتباعد هذه الاتجاهات ما بعد النيتروجين. على الرغم من أن أنصاف أقطار التساهم تستمر في النقصان ($N > O > F$)، تزيد أطوال الروابط في جزيئات ثنائية الذرات ($N_2 < O_2 < F_2$) بسبب زيادة التعبئة في مدارات نابذة للارتباط.

وبالطريقة نفسها، إذا لم يكن هناك تأثيرات أخرى، فيجب أن تكون رابطة H—F أقصر من رابطة H—O، وهكذا خلال الدورة. وفي الحقيقة يكون أطوال الروابط كالتالي: H—B, 120 pm؛ H—C, 109 pm؛ H—N, 101.2 pm؛ H—O, 96 pm؛ و H—F, 91.8 pm. إن الاتجاه متسق مع المنحنى في الشكل 9-5، على الرغم من أن التغييرات في أطوال الروابط بين الأصناف أكثر من المتوقع من خلال أنصاف أقطار التساهم. يوضح الشكل 8-5 اختلافات أكبر بسبب الروابط الإضافية؛ الروابط الثنائية والثلاثية لها أطوال روابط أقصر بكثير من الروابط الأحادية، بغض النظر عن متوسط نصف القطر التساهمي للذرات المكونة.

5-2-4 الطيف الكهروضوئي

بالإضافة إلى الحصول على بيانات أطوال الرابطة وطاقاتها، يُمكن تحديد معلومات معيّنة حول طاقات الإلكترونات في مدارات بواسطة تقنية الطيف الكهروضوئي¹¹، وهي واحدة من أكثر الطرق المباشرة لتحديد طاقات مدارات. وفي هذه التقنية، يزيح ضوء فوق بنفسجي (UV) أو أشعة أكس (X-ray) إلكترونات من الجزيئات:

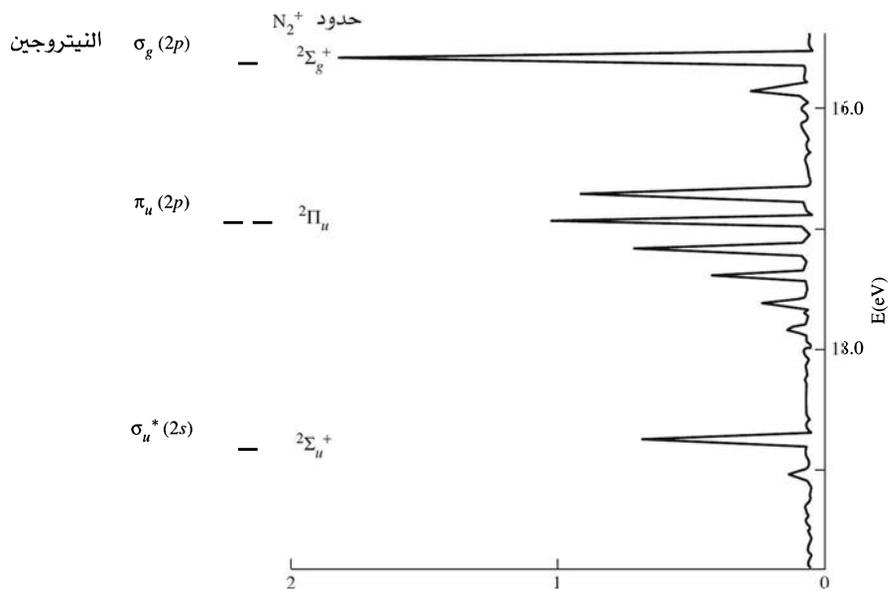


يمكن أن تقاس الطاقة الحركية للإلكترونات المطرودة؛ والفرق بين طاقة الفوتونات الساقطة والطاقة الحركية هذه يساوي طاقة التأين (طاقة الربط) للإلكترون:

$$\text{طاقة التأين} = h\nu (\text{للفوتون}) - \text{طاقة الحركة للإلكترون المطرود}$$

¹¹ E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 255-279.

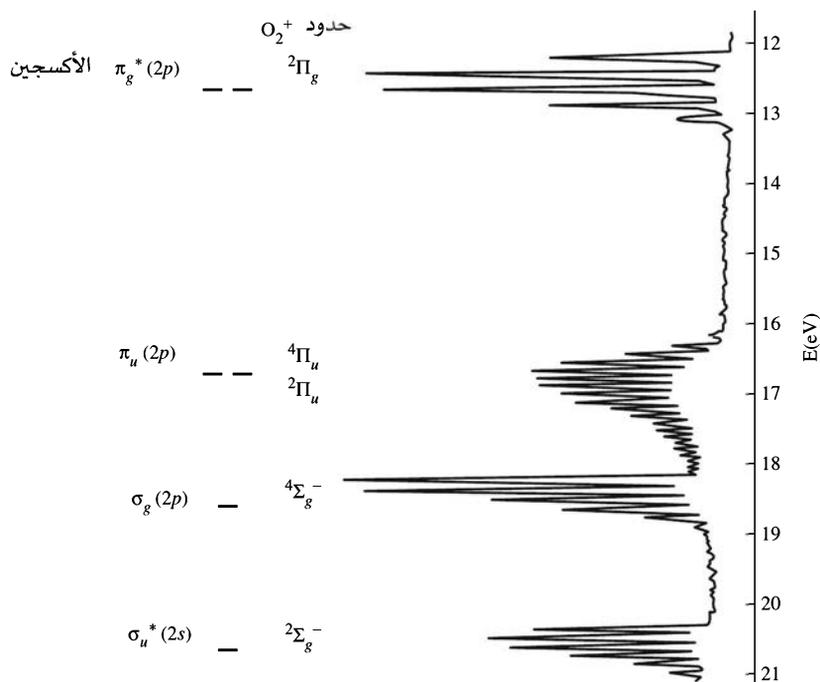
تقدم الصفحتان 274 و 275 شرحاً لطيفي جزيئي N_2 و O_2 .



الشكل 10-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء N_2 . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, 1. Chem. Phys, 1975, 62, 1447)

ينزع الضوء فوق البنفسجي الإلكترونات الخارجية من الغازات عادة. وتعدّ الأشعة السينية (أشعة إكس) أكثر طاقة، وتنزع الإلكترونات الداخلية أيضاً، ومن أي حالة فيزيائية للمادة. يظهر الشكلان 5-10، و5-11 الطيف الكهروضوئي لجزيئي N_2 ، و O_2 والطاقات النسبية للمدارات الممتلئة للأيونات. تكون القمم منخفضة الطاقة (عند أعلى الشكل) للمدارات الأعلى طاقة (أقل طاقة مطلوبة لنزع الإلكترونات). إذا افترض أن مستويات الطاقة للجزيء المتأين جوهرياً كمستويات الطاقة في الجزيء غير المشحون، فإن الطاقات الملاحظة يمكن أن ترتبط مباشرة مع طاقات المدارات الجزيئية. وتكون المستويات في طيف جزيء N_2 أكثر تقارباً بعضها من بعض مقارنة مع طيف جزيء O_2 (حوالي 3 eV بين القمتين الرئيسيتين الأولى والثالثة في حالة N_2 ، و حوالي 6 eV في المقابل لجزيء O_2).



الشكل 11-5

الطيف الكهروضوئي ومستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء O_2 . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من H. D. Eland, Photoelectron J Spectroscopy, Butterworths, London, 1974, p.10)

وبعض الحسابات النظرية اختلفت حول ترتيب المدارات الممتلئة الأعلى. قارنت نشرة أخيرة¹² طرق حساب مختلفة، وأظهرت أن الاختلاف في ترتيب مستويات الطاقة كان نتيجة الطريقة المستخدمة في الحسابات؛ وتتفق الطرق المفضلة للمؤلفين مع النتائج التجريبية، وذلك بوجود σ_g فوق π_u .

يظهر الطيف الكهروضوئي أن مدار π_u أقل (الشكل 5-10). إضافة لطاقات التأين للمدارات، يبين الطيف التأثيرات بين الطاقات الإلكترونية وطاقة الاهتزاز للجزيء كذلك. ولأن مستويات طاقة الاهتزاز أكثر تقارباً بعضها من بعض في المستويات الإلكترونية، فإن أي تجمع للجزيئات سيكون له توزيع للطاقة على مستويات اهتزازية مختلفة. بسبب هذا تتضمن الانتقالات بين المستويات الإلكترونية انتقالات بين مستويات اهتزازية مختلفة، تُنتج في النهاية قممًا متعددة لانتقال إلكتروني واحد. تمتلك مدارات المشتركة بقوة في الرابطة شكلاً اهتزازياً رقيقاً (قمم متعددة)؛ المدارات الأقل مشاركة في الرابطة لها فقط بضعة قمم فردية في كل سطح طاقة¹³. ويشير طيف N_2 إلى أن اشتراك مداري π_u في الرابطة أكثر من أي مدار من مدارات σ . يظهر الطيف الكهروضوئي لجزيء CO (الشكل 5-14) نمطاً مماثلاً. الطيف الكهروضوئي لجزيء O_2 (الشكل 5-11) له شكل اهتزازي رفيع أكثر كثيراً من مستويات الطاقة جميعها مقارنة مع مستويات π_u مرة أخرى، وأكثر اشتراكاً في الرابطة من أي مدار آخر.

تظهر الأطياف الكهروضوئية لجزيء O_2 (الشكل 5-11) ولجزيء CO (الشكل 5-14) الترتيب المتوقع لمستويات الطاقة. يشير الشكل الاهتزازي الرفيع إلى أن المدارات جميعها مهمة للرابطة في الجزيئات.

5-2-5 مخططات التعالق CORRELATION DIAGRAMS

أنتلاف المدارات التي لها التماثل نفسه، مثل الأمثلة المذكورة في الفقرة 5-2-3، موجود في العديد من الجزيئات. ويبين الشكل 5-12 مخطط التعالق (correlation diagram)¹⁴ لهذه الظاهرة. يوضح هذا المخطط التأثير المحسوب لانتقال ذرتين نحو بعضهما، من مسافة بين الذرات الكبيرة على اليمين، حيث لا يوجد تأثير بين الذرات، حتى مسافة صفر بين الذرات على اليسار، حيث تصبح النواتان، نتيجة التأثير كنواة واحدة. إن أبسط مثال على هذا يحتوي على ذرتي هيدروجين على اليمين وذرة هيليوم على اليسار. طبيعياً لا يمكن حدوث دمج الذرتين في ذرة واحدة خارج عالم الفيزياء، ولكن نعتبر التغييرات في المدار كما لو حدث الاندماج. يوضح المخطط كيف تتغير طاقات مدارات مع تغير المسافة بين الأنوية، حيث يتغير ترتيب المدارات الذرية التي على اليسار إلى ترتيب مدارات جزيئية متشابهة التماثل عن اليمين.

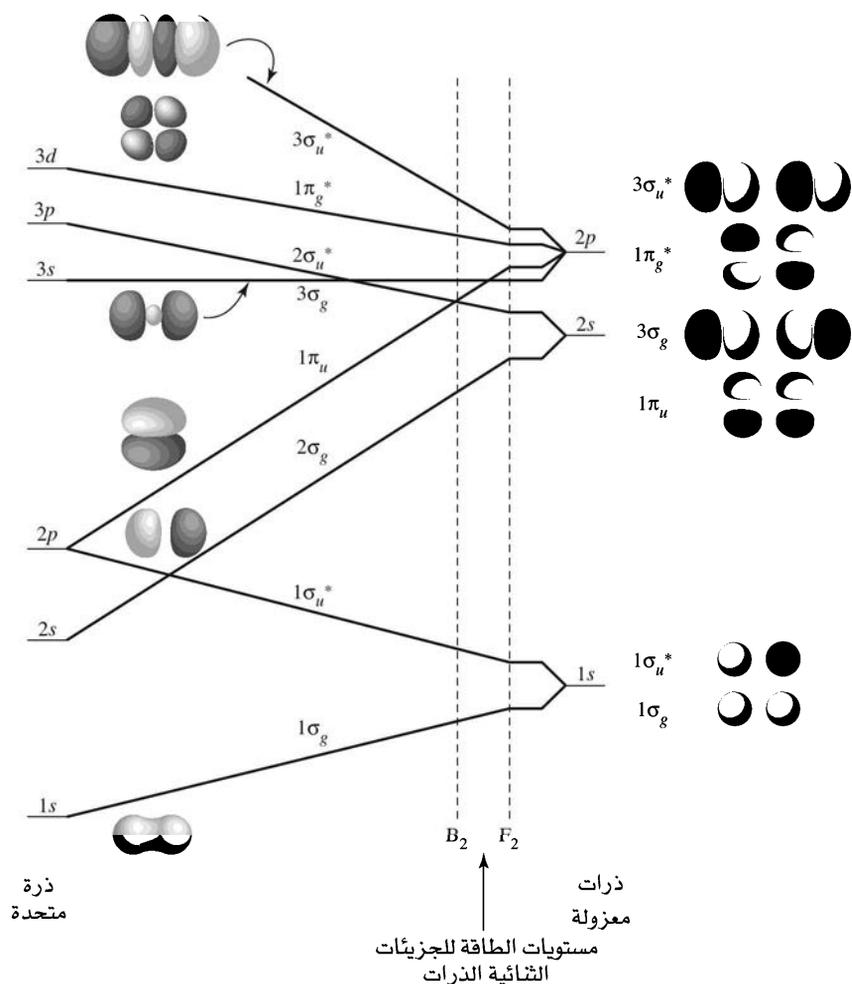
المدارات الذرية العادية — $1s$ ، $2s$ ، و $2p$ لكل من الذرتين المنفصلتين موجودة على اليمين. في حين تقترب الذرات بعضها من بعض، فإن مداراتها الذرية تتأثر لتكون مدارات جزيئية¹⁵. فمدارات $1s$ تكوّن $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ ، أما مدارات $2s$ فتكوّن $2\sigma_g$ و $2\sigma_u$ ، ولكن مدارات $2p$ تكوّن $3\sigma_g$ ، $1\pi_u$ ، $1\pi_g$ و $3\sigma_u$. وكلما اقتربت الذرتان من بعضهما (في اتجاه اليسار في المخطط)، فإن طاقة المدارات الجزيئية الرابطة تنخفض، في حين تزداد طاقة المدارات الجزيئية نايد للارتباط. وعند أقصى اليسار، تصبح المدارات الجزيئية مدارات ذرية لذرة موحدة بشحنة نواة مضاعفة.

¹² R. Stowasser and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3414.

¹³ R. S. Drago, Physical Methods in Chemistry, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992, pp. 671-677.

¹⁴ R. McWeeny, Coulson's Valence, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1979, pp. 97-103.

¹⁵ تسمى المدارات الجزيئية بالعديد من الطرق المختلفة. ترقم في أكثر هذا الكتاب ضمن كل زمرة لها التماثل نفسه ($1\sigma_g$ ، $2\sigma_g$ و $1\sigma_u$ ، $2\sigma_u$). في بعض الأشكال، تكون المدارات الجزيئية $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ من مدارات $1s$ الذرية مفهومة أنها في طاقات أقل من المدارات الجزيئية الموضحة. وقد حذفت.



الشكل 5-12
مخطط التفاعل المدارات الجزيئية
الثنائية الذرات المتجانسة.

يستخدم التماثل لوصف المدارات الجزيئية مع المدارات الذرية للذرة الموحدة. خذ مدار $1\sigma_u^*$ مثلاً. يتكون هذا كمدار نابذ للارتباط من مداري $1s$ كما هو مبين على يمين المخطط. ويحتوي هذا المدار تماثلاً كتماثل المدار الذري $2p_z$ (حيث إن z هو المحور المار خلال النواتين)، الذي هو الحد الأيسر للمخطط. يوصل المداران الجزيئيان المنطبقان $1\pi_u$ مع مدارات $2p$ للذرة الموحدة؛ لأن لهما التماثل نفسه لمدار $2p_x$ أو مدار $2p_y$ (انظر الشكل 5-2).
وكمثال آخر، يوصل زوج المدارات الجزيئية المتطابقة من $1\pi_g^*$ ، والمتكون من الفروق بين مداري $2p_x$ أو $2p_y$ من الذرتين المنفصلتين، بمدارات $3d$ على طرف اليسار؛ لأن مدارات $1\pi_g^*$ لها تماثل مدار d_{xz} نفسه، أو مدار d_{yz} (انظر للشكل 5-2). تكون مدارات π المتكونة من مدارات p_x و p_y متطابقة (لها الطاقة نفسها)، مثل مدارات p للذرة الموحدة، وتكون مدارات π^* المتكونة من المدارات الذرية متطابقة، مثل مدارات d للذرة الموحدة.

هناك تبعية أخرى لهذه الظاهرة تدعى قاعدة عدم التقاطع (noncrossing rule) التي تنص على أن المدارات التي لها التماثل نفسه تتأثر بحيث لا تتقاطع طاقاتها أبداً.¹⁶ تساعد هذه القاعدة على تعيين الارتباطات. إذا تبين أن مجموعتين من المدارات لهما التماثل نفسه تنتجان تقاطعاً في مخطط التفاعل، فإن هذا الربط يجب أن يغير ليمنع هذا التقاطع.

¹⁶ C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965, pp. 36-38.

تكون طاقة المدارات الجزيئية الحقيقية للحقيقتين للجزيئات الثنائية الذرات وسطية بين الطرفين المتقابلين في هذا المخطط تقريباً على منطقة تضبط بالخطوط الطولية. أما على اليمين داخل هذه المنطقة، وأقرب إلى الذرتين المنفصلتين، فإن ترتيب الطاقة يكون طبيعياً لكل من جزيء O_2 و F_2 ؛ وفي الاتجاه نحو اليسار، يكون ترتيب المدارات الجزيئية كما في كل من جزيء B_2 و C_2 ، و N_2 ، حيث يكون $\sigma_g(2p)$ فوق $\pi_u(2p)$.

3-5 1-3-5 الروابط القطبية

الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة

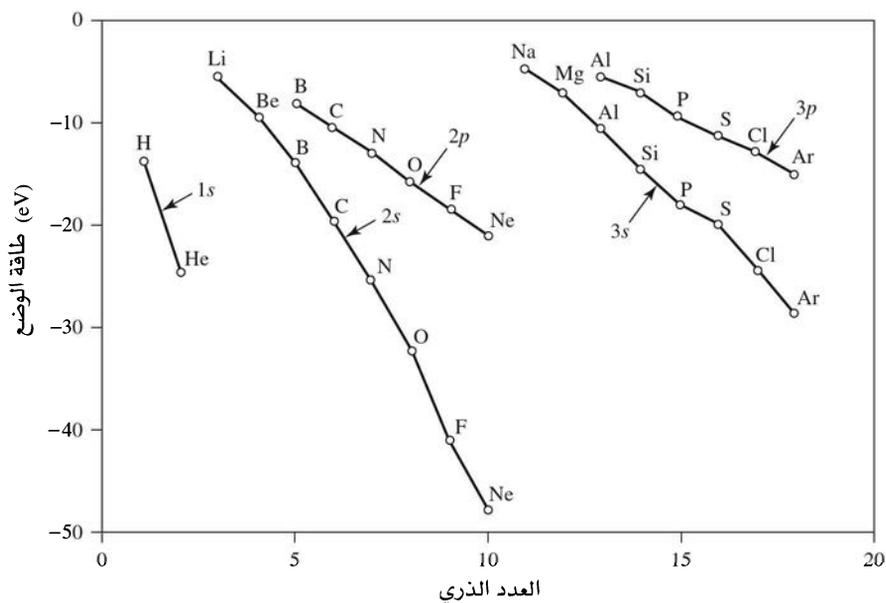
تتبع الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة النمط العام نفسه للرابطة الموجود في الجزيئات المتجانسة الذرة الموصوفة سابقاً. ولكن احتواء النواة على شحنة أكبر في إحدى الذرتين يقلل من مستويات الطاقة الذرية فيها، ويزيح مستويات طاقة المدارات الجزيئية الناتجة. ومن الضروري عند التعامل مع الجزيئات غير المتجانسة الذرة، أن يكون لدينا طريقة لتقدير طاقات المدارات الذرية التي يمكن أن تتأثر. ولتحقيق هذا الهدف، فإن طاقات الوضع للمدارات المعطاة في الجدول 1-5 والشكل 13-5، مفيدة. تكون طاقات الوضع هذه سالبة؛ لأنها تمثل التجاذب بين إلكترونات التكافؤ والأنوية الذرية. وتكون القيم عبارة عن متوسط الطاقات للإلكترونات جميعها في المستوى نفسه (مثلاً إلكترونات $3p$ كلها)، وتكون المتوسطات موزونة لكل حالات الطاقة الممكنة.

الجدول 1-5 طاقات الوضع المدارية

طاقة وضع المدار (eV)							العدد الذري
4p	4s	3p	3s	2p	2s	1s	العنصر
						- 13.61	H
						- 24.59	He
					- 5.39		Li
					- 9.32		Be
				- 8.30	- 14.05		B
				- 10.66	- 19.43		C
				- 13.18	- 25.56		N
				- 15.85	- 32.38		O
				- 18.65	- 40.17		F
				- 21.59	- 48.47		Ne
			- 5.14				Na
			- 7.65				Mg
		- 5.98	- 11.32				Al
		- 7.78	- 15.89				Si
		- 9.65	- 18.84				P
		- 11.62	- 22.71				S
		- 13.67	- 25.23				Cl
		- 15.82	- 29.24				Ar
	- 4.34						K
	- 6.11						Ca
	- 9.39						Zn
- 5.93	- 12.61						Ga
- 7.54	- 16.05						Ge
- 9.17	- 18.94						As
- 10.82	- 21.37						Se
- 12.49	- 24.37						Br
- 14.22	- 27.51						Kr

المصدر: J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780.

ملاحظة: الطاقات جميعها سالبة، وتمثل متوسط طاقات التجاذب بين الإلكترونات والنواة لحدود المدارات المحددة جميعها.

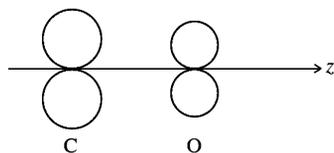


الشكل 13-5
طاقات الوضع المدارية.

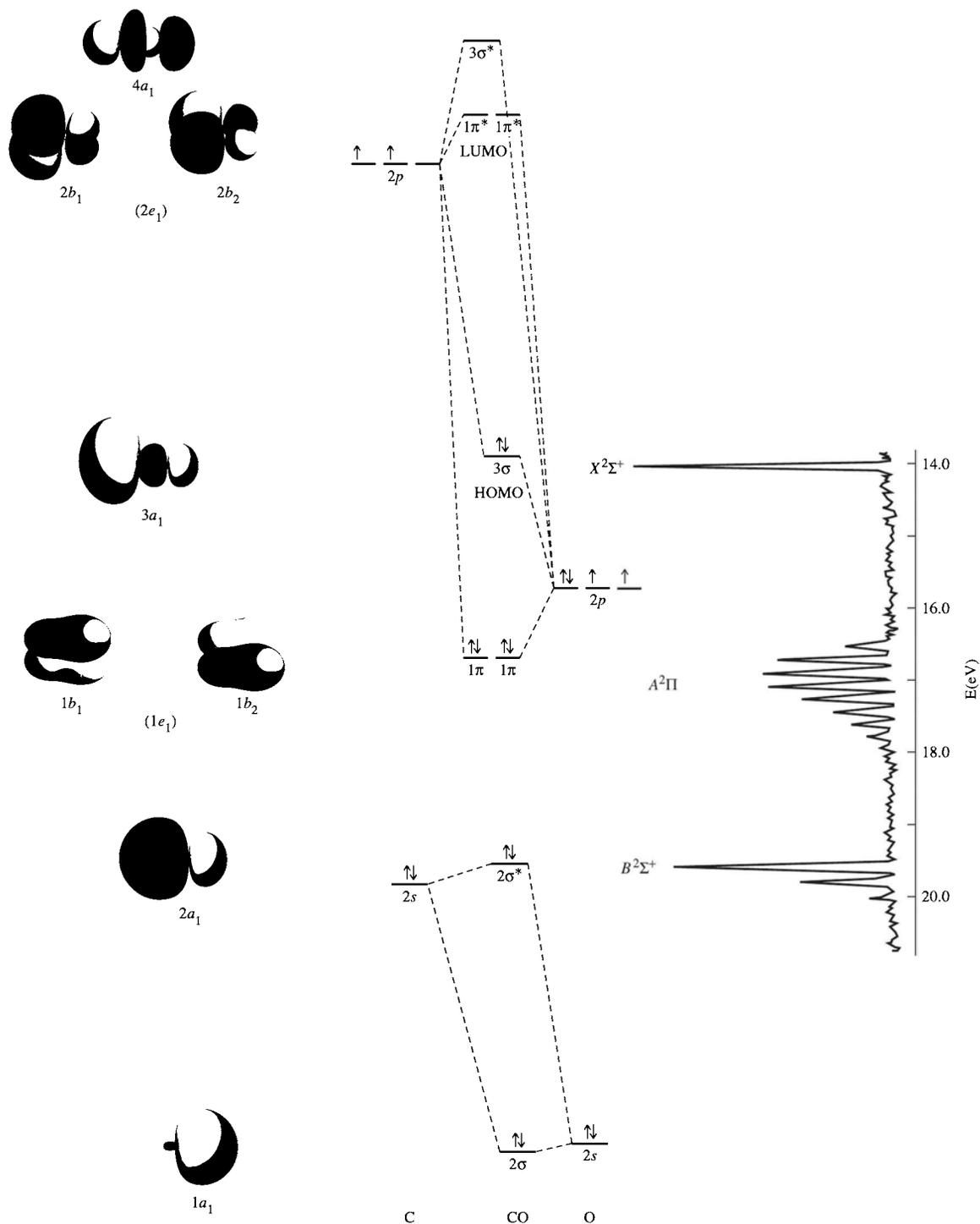
وتسمى هذه الحالات المشروحة في الفصل 11 حدودًا. ولهذا السبب لا تظهر القيم الاختلافات في طاقات التأين الملاحظة في الشكل 2-10، ولكن تصبح أكثر سالبية من اليسار إلى اليمين خلال الدورة، أي كلما زادت شحنة النواة، فإنها تجذب الإلكترونات جميعها بقوة أكبر.

تمتلك المدارات الذرية للجزيئات الثنائية الذرات المتجانسة طاقات متطابقة، وتساهم كلتا الذرتين بالتساوي في المدار الجزيئي المعطى. وبناءً على ذلك، يكون المعاملان في المعادلات الخاصة بالمدارات الجزيئية للمدارين الذريين متطابقين. أما في الجزيئات الثنائية الذرات غير المتجانسة مثل CO و HF، فإن المدارات الذرية تمتلك طاقات مختلفة، ويستقبل المدار الجزيئي المعطى مساهمات غير متساوية من المدارات الذرية؛ وتظهر في معادلة المدار الجزيئي ذاته معاملات مختلفة لكل من المدارات الذرية المكونة له. وكلما بُدّت طاقات المدارات الذرية بعضها عن بعض، فإن قيمة التأثير تصبح قليلة. ويساهم المدار الذري أكثر في المدار الجزيئي الأقرب له في الطاقة، ويكون معامل أكبر في معادلة موجته.

يظهر الشكل 5-14 مدارات CO الجزيئية. يحتوي جزيء CO تماثل $C_{\infty v}$ ، أما مدارا p_x و p_y فهما تماثل C_{2v} إذا أهملنا إشارات فصوص المدار كما هو مبين في المخطط (أهملت الإشارات فقط لهدف اختيار الزمرة النقطية، ولكن يجب أخذها بالحسبان في بقية العملية). يبسط استخدام الزمرة النقطية C_{2v} على $C_{\infty v}$ تحليل المدار بتجنب محور الدوران اللانهائي في $C_{\infty v}$. تمتلك زمرة مدارات s و p_z تماثل A_1 ، وتكون مدارات جزيئية بتماثل σ ؛ و زمرة مدارات p_x و p_y لها تماثل B_1 و B_2 ، على الترتيب (مدارا p_x و p_y يغيران الإشارة بالدوران على C_2 ، ويغيران الإشارة بالانعكاس في واحد من σ_v ، ولكن ليس في الآخر)، وتكون مدارات π . تمتلك مدارات B_1 و B_2 الطاقة نفسها عندما تجمع لتكون مدارات جزيئية، لتتصرف مثل التمثيل E_1 في زمرة $C_{\infty v}$.



مخطط لتماثل C_{2v} لمدارات p



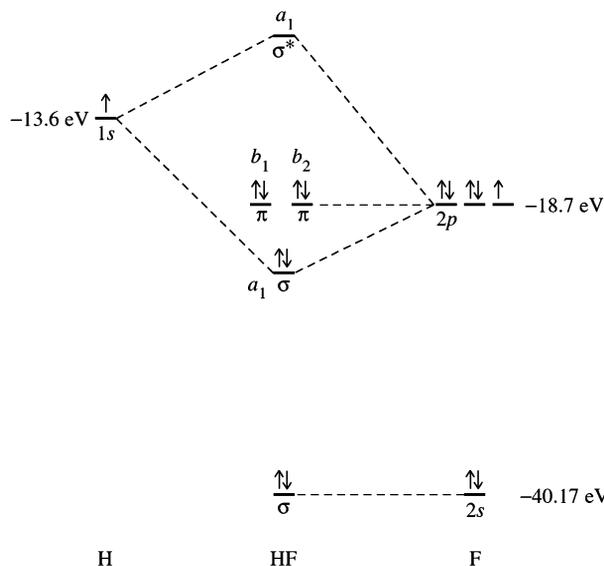
الشكل 5-14 المدارات الجزيئية والطيف الكهروضوئي لجزيء CO. المداران الجزيئيان 1σ و $1\sigma^*$ الناتجان عن مداري $1s$ غير مذكورين. الوسيمان e_1 و e_2 على العمود اليسار هما لوسم تماثل $C_{\infty v}$. أما الوسيمان b_1 و b_2 فهما لتماثل C_{2v} . (الطيف الكهروضوئي أعيد إنتاجه بترخيص من J. L. Gardner and J. A. R. Samson, J. Chem. Phys., 1975, 62, 1447).

يساهم المدار الذري الأقل طاقة في الأكسجين $2s$ أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار الرابطة 2σ ؛ في حين ساهم المدار الذري العالي الطاقة في الكربون $2s$ أكثر (وهو أقرب في الطاقة) في مدار نابذ للارتباط $2\sigma^*$. وببساطة فإن طاقة مدار الرابطة تساوي طاقة المدار الذري الأقل طاقة وشكله، كما أن طاقة مدار نابذ للارتباط تساوي طاقة المدار الذري الأعلى طاقة وشكله. وفي الحالات الأكثر تعقيداً (مثل مدار $2\sigma^*$ في جزيء CO) تساهم مدارات أخرى (مدار $2p_z$ في الأكسجين)، وليس من السهولة استنتاج أشكال مدارات وطاقاتها. عملياً، لا تتأثر المدارات الذرية معنوياً بفوارق طاقة أكثر من 12 أو 13 eV.

إذا اختلف مستوي كل من σ و σ^* ، كالذي لاحظناه في مدارات متجانسات النواة σ_g و σ_u ، فيكون الناتج انقساماً أكبر في الطاقة بينهما، وكذلك يكون سطح 3σ أعلى من مستويات π . تنتج مدارات p_x و p_y أربعة مدارات π جزيئية؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط. وعندما تملأ الإلكترونات كما في الشكل 5-14، فإن المدارات الخارجية تكون أربعة أزواج رابطة وزوجاً واحداً نابذ للارتباط لتصبح المحصلة ثلاث روابط.

أمثلة

يمكن إيجاد المدارات الجزيئية لجزيء HF باستخدام التقنيات المشروحة سابقاً نفسها. إن حالة تماثل الجزيء $C_{\infty v}$ الذي يمكن تبسيطه إلى C_{2v} ، كحالة جزيء CO تماماً. يحتوي مدار $2s$ في ذرة F طاقة حوالية 27 eV أقل من المدار الذي يقابله في الهيدروجين $1s$ ، وبالتالي هناك تأثير قليل جداً بينهما. ومن ناحية أخرى يحافظ مدار F على زوج إلكتروناته. ويحتوي مدارا $2p_z$ و $2p_x$ و $2p_y$ تماثلات A_1 ، مما يسمح لهما بالجمع لمداري الرابطة σ ونابذ للارتباط σ^* . تمتلك مدارات الفلور $2p_x$ و $2p_y$ تماثلات B_1 و B_2 وتبقى غير الرابطة (nonbonding). كل منهما بزوج من الإلكترونات. في المحصلة، يوجد زوج إلكترونات واحد رابطة وثلاثة أزواج حرة.



تمرين 3-5

استخدم التحليل نفسه لتفسير الرابطة في أيون OH^- .

المدارات الجزيئية التي سيكون لها الاهتمام الأكبر في التفاعلات بين الجزيئات هي المدار الجزيئي الممتلئ الأعلى (highest occupied molecular orbital (HOMO)) والمدار الجزيئي غير الممتلئ الأدنى (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO))، واللذان يعرفان معاً بالمدارات الأمامية (frontier orbitals)؛ لأنهما يقعان على حدود ممتلئة وغير ممتلئة. يساعد مخطط المدار الجزيئي لجزيء CO

على تفسير تفاعلاته الكيميائية مع الفلزات الانتقالية التي لا يمكن توقعها من خلال تفسير الكهروسالبية التي تضع كثافة إلكترونية أعلى على الأكسجين. فإذا كان ذلك صحيحاً، فيجب أن يرتبط الفلز على شكل $M-O-C$ في المركبات الكربونيلية، حيث تكون رابطة الأكسجين السالبة مربوطة بالفلز الموجب. في حين تكون الرابطة الحقيقية على ترتيب $M-C-O$. يكون الـ HOMO في جزيء CO هو 3σ ، حيث الكثافة الإلكترونية الأعلى وفص أكبر على ذرة الكربون. يشكل زوج الإلكترونات الحرة في هذا المدار رابطة مع مدار فارغ على الفلز. يعدّ التأثير بين CO ومدارات الفلز مهماً جداً في مجال الكيمياء العضو معدنية التي ستشرح بالتفصيل في الفصل 13.

وفي الحالات البسيطة، فإن المدارات الجزيئية الرابطة لها مساهمة تعزى إلى المدار الذري الأقل طاقة، وتتركز كثافته الإلكترونية على الذرة التي لها طاقة مستويات أقل أو الأكثر كهروسالبية (انظر الشكل 5-14). إذا كان ذلك صحيحاً، فلماذا يكون HOMO لجزيء CO، وهو مدار رابطة، له كثافة إلكترونية أعلى على الكربون، والتي لها مستويات طاقة أعلى؟ يعود ذلك إلى الطريقة التي تنقسم فيها مساهمات المدارات الذرية. يحتوي مدار p_z من ذرة الأكسجين طاقة تسمح له بالمساهمة في المدارات الجزيئية $2\sigma^*$ ، و 3σ (أي HOMO)، وأيضاً $3\sigma^*$. يساهم مدار الكربون p_z الأعلى طاقة، على أي حال فقط معنوياً في المدارين الأخيرين. ولأن مدار ذرة الأكسجين p_z منقسم إلى الثلاثة مدارات هذه، فستكون مساهمته في كل منها ضعيفة نسبياً، ويكون مدار ذرة الكربون p_z مساهمة أقوى نسبياً لكل من المدارين اللذين يساهم فيهما.

كما هو متوقع فإن مدارات LUMO هي مدارات $2\pi^*$ والمركزة على الكربون. كما هو متوقع، يمكن للمدارات الأمامية أن تساهم بالإلكتروناتها (HOMO) أو تستقبل إلكترونات (LUMO) في التفاعلات. كل منهما مهم في رابطة الفلز الكربونيلي التي سوف تناقش في الفصل 13.

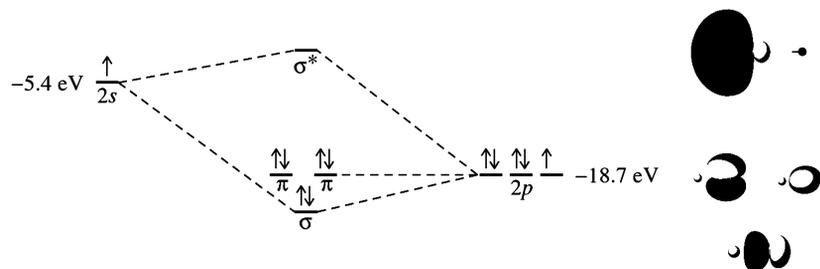
5-3-2 المركبات الأيونية والمدارات الجزيئية

يمكن اعتبار المركبات الأيونية شكل الحدود القطبية في الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. وكلما اختلفت الذرات في الكهروسالبية، يزداد الفرق في طاقة المدارات، ويزاح تركيز الإلكترونات في اتجاه الذرة الأكثر كهروسالبية. عند هذه النهاية، ينتقل الإلكترون كلياً للذرة الأكثر كهروسالبية لتكون الأيون السالب، تاركاً الأيون الموجب بمدار عالي الطاقة فارغ. وعندما يتجمع عنصران مع فرق كبير في كهروسالبيتهم (مثل Li و F)، فإن النتيجة مركب أيوني. ومن ناحية ثانية، وفي مصطلحات المدار الجزيئي، يمكن اعتبار زوج الأيونات كما لو أنه مركب تساهمي. يوضح الشكل 5-15 المدارات الذرية والعرض التقريبي للمدارات الجزيئية لمثل هذا الجزيء ثنائي الذرة. عند تكون المركب LiF، ينتقل الإلكترون من مدار الليثيوم $2s$ إلى مدار الفلور $2p$ ، ويقال سطح طاقة مدار $2p$.

في صورة أدق للبلورات الأيونية، تتماسك الأيونات مع بعضها في شبكة ثلاثية الأبعاد عن طريق جمع تجاذبات الكهرباء الساكنة والرابطة التساهمية. وعلى الرغم من وجود كمية قليلة من الصفة التساهمية حتى في المركبات الأكثر أيونية، فإنه لا يوجد روابط توجيهية، ويحاط كل أيون Li^+ بستة أيونات F^- ، والتي بطبيعة الحال تحاط بستة أيونات Li^+ . تشكل المدارات الجزيئية للبلورة حزم طاقة موصوفة في الفصل 7.

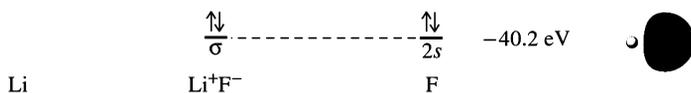
يمكن وصف تكوين الأيونات على أنه تسلسل خطوات أولية، تبدأ بعنصر Li في الحالة الصلبة، وعنصر F_2 في الحالة الغازية.

(تسامي)	161 kJ/mol	$Li(s) \longrightarrow Li(g)$
(تأين، IE)	531 kJ/mol	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$
(تحلل)	79 kJ/mol	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$
(تأين-EA)	-328 kJ/mol	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$
	443 kJ/mole	$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow Li^+(g) + F^-(g)$



الشكل 15-5

المدارات الجزيئية التقريبية لـ LiF.



حتى يحدث التفاعل تلقائياً، يجب أن يكون التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) سالباً. وعلى الرغم من أن التغير في الإنتروبي لهذا التفاعل موجب، فإن القيمة الموجبة الكبيرة لـ ΔH تنتج قيمة موجبة لـ ΔG . وإذا كانت هذه هي النتيجة النهائية، فإن Li^+ و F^- لن يتفاعلا. ولكن التجاذب الكبير بين الأيونات يبعث طاقة مقدارها 709 kJ/mol عند تكون زوج واحد من الأيونات Li^+F^- ، و كمية مقدارها 1239 kJ/mol عند تكون البلورة:



تكون إنتالبية الشبكة (**lattice enthalpy**) لتكوّن البلورة كبيرة بشكل كافٍ للتغلب على العمليات الماصة للحرارة جميعها (والتغير السالب في الإنتروبي) وتجعل تكوين LiF من عناصره تفاعلاً مرغوباً جداً.

يمكن تطوير الطرق المشروحة سابقاً للجزيئات الثنائية الذرات للحصول على مدارات جزيئية لجزيئات تحتوي على ثلاث ذرات أو أكثر، لكن الحالات الأكثر تعقيداً سوف تستفيد من استخدام الطرق الأساسية في نظرية المجموعات. تستخدم العملية الخطوات التالية:

1. حدد الزمرة النقطية للجزيء. إذا كان الجزيء خطياً، فإن الاستبدال بزمرة نقطية تحافظ على التماثل في مدارات (بإهمال الإشارات) يجعل العملية أسهل. استبدل D_{2h} عوضاً عن $D_{\infty h}$ ، و C_{2v} عوضاً عن $C_{\infty v}$. يبقى هذا الاستبدال تماثل مدارات دون وجود محور الدوران اللانهائي.
2. عين الإحداثيات x ، y ، و z للذرات، على أن تكون طريقة الاختيار ملائمة. وتكون الخبرة هنا أفضل دليل. القاعدة العامة في أمثلة هذا الكتاب جميعها هي أن محور الدوران الأعلى مرتبة للجزيء هو محور الإحداثيات z للذرة المركزية. وفي الجزيئات غير الخطية، يختار محور إحداثيات y للذرات الخارجة بتوجيهه نحو الذرة المركزية.
3. أوجد رموز التمثيلات للتجميعات لمدارات $2s$ على الذرات الخارجة، ثم أعد العملية بإيجاد التمثيلات لزمردارات الأخرى (p_x ، p_y ، و p_z) جميعها. التي ستجمع مع مدارات الذرة المركزية المناسبة لاحقاً.

4-5

المدارات الجزيئية للجزيئات

الأكبر

وكما هي الحالة في المتجهات المشروحة في الفصل 4، فإن أي مدار يغير موقعه خلال عملية التماثل يساهم بصفر لرمز التمثيل الناتج، وأي مدار يبقى في وضعه الأصلي يساهم بـ 1، وأن أي مدار يبقى في مكانه الأصلي مع تغير إشارات فصوصه يساهم بـ -1.

4. اختزل كل تمثيل ناتج من الخطوة 3 للتمثيلات غير المختزلة. هذا يكافئ إيجاد التماثل لزمرة مدارات (group orbitals) أو الجمع الخطي التماثلي (symmetry adapted linear combinations (SALCs)) للمدارات. بعد ذلك تكون زمرة مدارات هي التجميعات للمدارات الذرية التي تتلاءم مع التماثل للتمثيلات غير المختزلة.

5. أوجد المدارات الذرية على الذرة المركزية التي لها التماثلات نفسها (التمثيلات غير المختزلة) كالتالي تم إيجادها في الخطوة الرابعة.

6. اجمع المدارات الذرية للذرة المركزية مع مدارات التي لزمرة مدارات مع التماثل نفسه والطاقة نفسها لتكوّن المدارات الجزيئية. إن العدد الكلي للمدارات الجزيئية المتكونة يساوي عدد المدارات الذرية المستخدمة من الذرات جميعها.¹⁷

أخيراً العملية المستخدمة في إنشاء المدارات الجزيئية هي عملية ملاءمة التماثلات لزمرة مدارات (باستخدام تمثيلاتهم غير المختزلة) مع تماثلات مدارات الذرة المركزية. فإذا كانت التماثلات متوائمة، والطاقت ليست مختلفة كثيراً، يكون هناك تأثير (كل من الرابطة ونايذ للارتباط)؛ وإذا لم يتوافر ذلك، لا يكون هناك أي تأثير.

يمكن أن توسع هذه العملية إلى حد أبعد للحصول على قيم عديدة لمعاملات المدارات الذرية المستخدمة في المدارات الجزيئية.¹⁸ سوف نشرح وبالصورة التوضيحية بأن المدار المعطى مكون أساساً من أحد المدارات الذرية، أو أنه مكون من مساهمات متساوية تقريباً من العديد من المدارات الذرية. يمكن للمعاملات أن تكون صغيرة أو كبيرة، سالبة أو موجبة، متشابهة أو مختلفة قليلاً، معتمدة على خصائص المدار قيد الدراسة. يتوافر العديد من برامج الحاسوب المتكاملة التي سوف تحسب هذه المعاملات، وتعدّ مخططات صورية توصف المدارات الجزيئية.

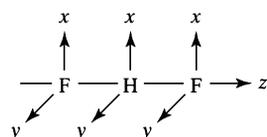
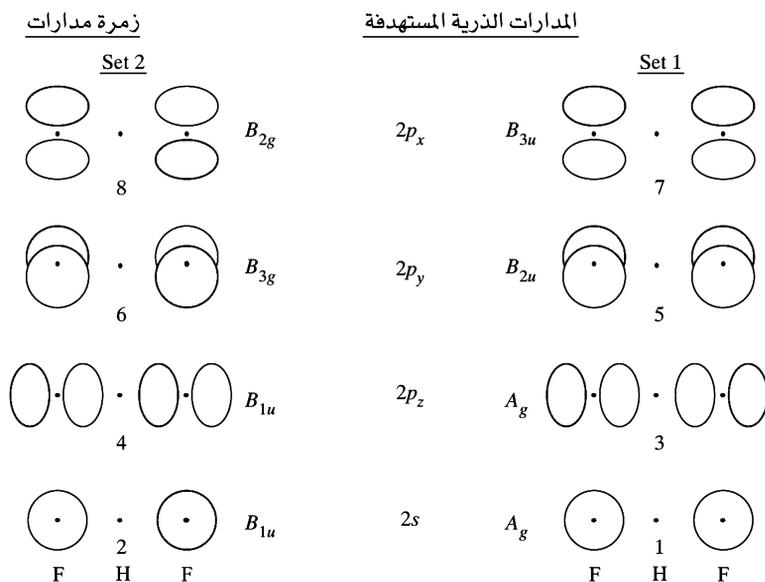
FHF⁻ 1-4-5

أيون FHF⁻، مثال على رابطة هيدروجينية قوية جداً،¹⁹ خطي. تماثل FHF⁻ هو $D_{\infty h}$ ، ولكن يصعب العمل على محور الدوران اللانهائي في الزمرة النقطية $D_{\infty h}$. في مثل هذه الحالات، يمكن استخدام زمرة نقطية أبسط تحافظ على التماثل في مدارات. تعمل D_{2h} بشكل جيد في هذه الحالة. وبالتالي سوف تستخدم في بقية هذا البند (لاحظ بند 1-3-5 لخييار جزئي CO نفسه). يظهر جدول الصفة لهذه الزمرة التماثل في مدارات بالإضافة إلى محاور الإحداثيات. وعلى سبيل المثال، يحتوي B_{1u} تماثل محور الإحداثيات z ومداري p_z على ذرتي الفلور؛ وبتطبيق العمليات E ، $C_2(z)$ ، $\sigma(xz)$ ، و $\sigma(yz)$ فإن إشارتيهما لا تتغيران، أما في العمليات $C_2(x)$ ، $C_2(y)$ ، i ، و $\sigma(xy)$ فإن إشارتيهما تتغيران.

¹⁷ سنستخدم الوسوم بالأحرف الصغيرة على المدارات الجزيئية، والأحرف الكبيرة للمدارات الذرية والتمثيلات بشكل عام. هذا التدريب شائع، ولكنه ليس عالمياً.
¹⁸ F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 133-188.
¹⁹ J. H. Clark, J. Emsley, D. J. Jones, and R. E. Overill, *J. Chem. Soc.*, **1981**, 1219; J. Emsley, N. M. Reza, H. M. Dawes, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 313.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

يبين الشكل 5-16 المحاور المستخدمة وزمرة مدارات ذرة الفلور؛ وهما مدارات 2s و 2p لذرتي الفلور، معتبرة كأزواج. تعد هذه كالتجميعات المتكونة من مدارات الرابطة ونايذ للارتباط في الجزيئات الثنائية الذرات نفسها (مثلاً، $p_{xa} + p_{xb}, p_{xa} - p_{xb}$)، ولكنهما مفصولان الآن بذرة هيدروجين مركزية. لنأخذ بالحسبان المدارات الذرية الخارجية فقط (2p و 2s). رُفِّمَت مدارات من 1 حتى 8 لتسهيل الرجوع إليها. يمكن لتمثيل كل من زمرة المدار (SALC) أن توجد بمقارنة تصرفاتها مع كل عملية تماثل مع التمثيلات غير المختزلة في جدول الصفة. تظهر وسوم التماثل في الشكل 5-16 النتائج. مثلاً تعطي مدارات 2s على ذرتي الفلور مجموعتي مدارات 1 و 2. ولا ينطبق تصميم "زمرة المدار" مباشرة على رابطة بين ذرتي الفلور. وبدلاً من ذلك، يجب أن ينظر إلى زمرة مدارات على أنها زمرة من مدارات المتشابهة. كما هو في السابق، يكون عدد مدارات معروفاً دائماً. وبالتالي فإن عدد زمر مدارات هو عدد المدارات الذرية المتجمعة نفسها. سوف نهتم الآن بكيفية تأثير زمرة مدارات مع المدارات الذرية على الذرة المركزية، بحيث تعامل كل زمرة مدارات بالطريقة نفسها كأنها مدار ذري.

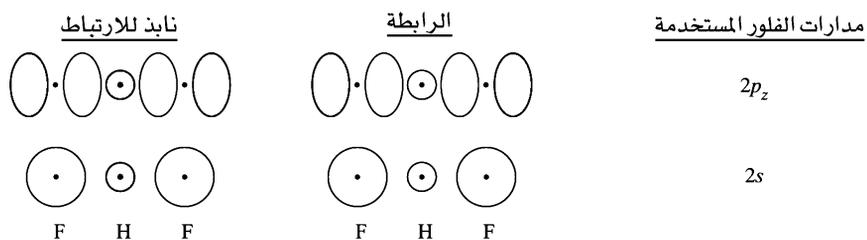


الشكل 5-16

زمرة مدارات للأيون FHF^- .

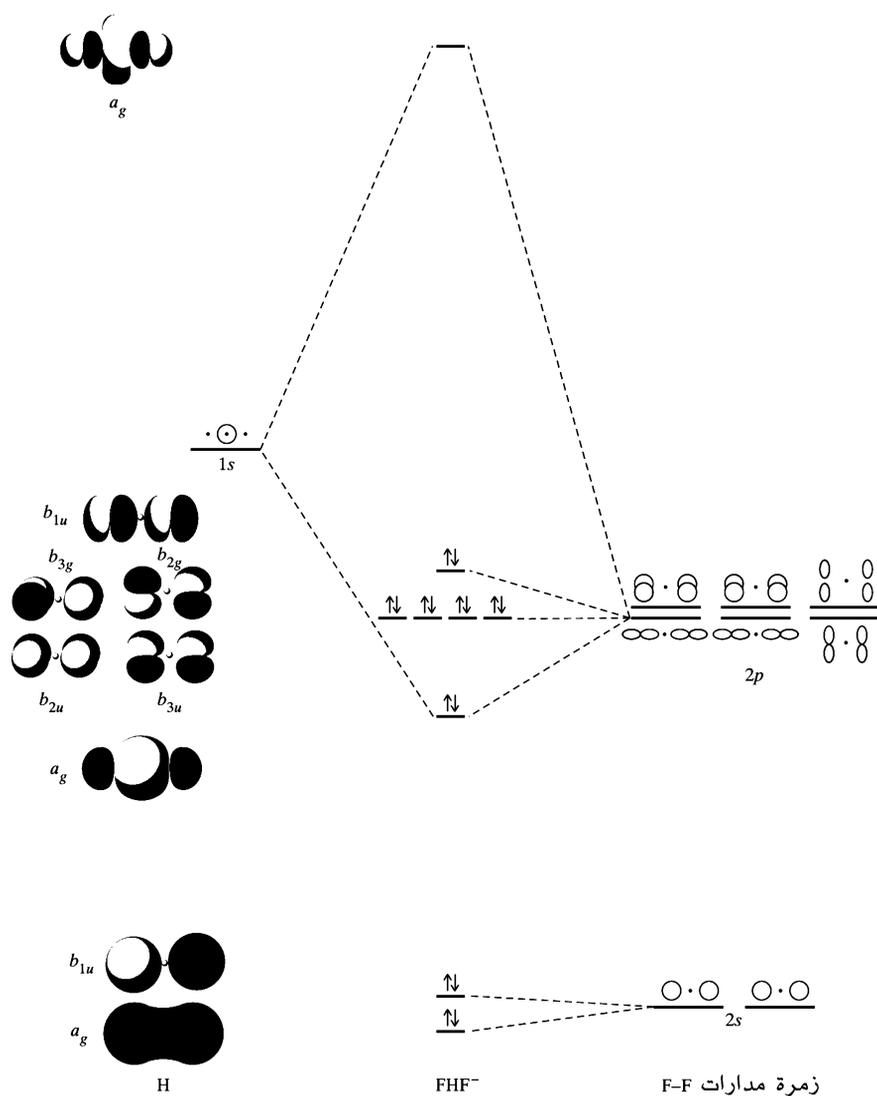
يمكن للمدارات الذرية وزمرة مدارات من التماثل نفسه أن تجمع لتكون مدارات جزيئية، تماماً مثل المدارات الذرية التي لها التماثل نفسه والتي يمكن أن تجمع لتكون زمرة مدارات.

تأثر مدار الهيدروجين $1s$ مع مدارات A_g من ذرتي الفلور (زمرة مدارات 1 و 3) يكون مدارات الرابطة ونايذ للارتباط، كما هو مبين في الشكل 5-17. الزمرة النهائية للمدارات الجزيئية موضحة في الشكل 5-18.



الشكل 5-17

التأثر بين زمرة مدارات لذرتي الفلور مع مدار الهيدروجين $1s$.



الشكل 5-18 مخطط المدار الجزيئي للأيون FHF^- .

إن مجموعتي التأثير تسمحان بتمائل مدارات المشمولة. ومن ناحية أخرى، تكون ملاءمة طاقة مدار الهيدروجين $1s$ (طاقة وضع المدار = -13.6 eV) جيدة أكثر مع مدار الفلور $2p_z$ (-18.7 eV) ومن مدار الفلور

$2s$ (-40.2 eV). وبناءً على ذلك، يتأثر مدار الهيدروجين $1s$ بقوة أكثر مع مدار الزمرة 3 مقارنة مع مدار الزمرة 1 (الشكل 5-18). على الرغم من اختلاف طاقات وضع المدار $1s$ و $2s$ و F بنحو 30 eV ، إلا أن بعض الحسابات تظهر قليلاً من التأثير بينهما.

عند رسم مخططات المدار الجزيئي للأصناف متعددة الذرات (polyatomic species) سوف نبين مدارات الذرة المركزية على أقصى اليسار، في حين نبين مدارات الزمرة للذرات المحيطة على أقصى اليمين، أما المدارات الجزيئية الناتجة فتستكون في الوسط.

لا تتأثر خمسة من أصل زمرة المدارات الستة المشتقة من مدارات ذرتي الفلور $2p$ مع الذرة المركزية؛ وتبقى هذه المدارات أساساً غير رابطة، وتحتوي على أزواج حرة من الإلكترونات. يوجد تأثير قليل بين المدارات على الذرات غير المتجاورة، ولكن دون تغيير كافٍ معنوياً في طاقاتها. يتأثر مدار الزمرة $2p$ السادس، مدار الزمرة $2p_z$ (رقم 3)، مع مدار الهيدروجين $1s$ ليعطي مدارين جزيئيين؛ واحداً رابطة والآخر نابذ للارتباط. ويحتل زوج الإلكترونات مدار الرابطة. يقع مدارا الزمرة من مداري ذرتي الفلور $2s$ في موقع طاقة أقل بكثير من موقع طاقة مدار الهيدروجين $1s$ وهو غير رابطة أساساً.

تتشرط طريقة لويس للرابطة إلكترونين لتمثيل الرابطة الأحادية بين ذرتين، والتي يمكن أن تُنتج أربعة إلكترونات حول ذرة الهيدروجين في أيون FHF^- . تبدو صورة المدار الجزيئي أكثر نجاحاً، حيث رابطة إلكترونين مزاحة من مكانها حول ثلاث ذرات (رابطة 3-مراكز، 2-إلكترون) (3-center, 2-electron bond). يوضح المدار الجزيئي الرابطة في الشكلين 5-17 و 5-18 كيف تمثل طريقة المدار الجزيئي مثل هذه الرابطة: يحتل إلكترونان المدار الأقل طاقة المتكون من تأثير الذرات الثلاث جميعها (ذرة مركزية ومدار الزمرة ثنائي الذرة). تبقى بقية الإلكترونات في مدارات الزمرة المشتقة من مدارات الفلور p_x و p_y ، أساسياً عند الطاقة نفسها مثل التي للمدارات الذرية.

بشكل عام تمتلك المدارات الجزيئية الأكبر (متمددة حول ذرات أكثر) طاقات أقل. وعادة ما تمتلك المدارات الجزيئية الرابطة المشتقة من ثلاث ذرات أو أكثر، مثل التي في الشكل 5-18، طاقات أقل من التي تتضمن مدارات جزيئية من ذرتين فقط، ولكن الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع الطاقات للإلكترونات كلها في المدارات جميعها. يحتوي الأيون FHF^- طاقة رابطة تساوي 212 kJ/mol وطول الرابطة F-H تساوي 114.5 pm . طاقة جزيء HF تساوي 574 kJ/mol وطول الرابطة F-H هي 91.7 pm ²⁰.

تمرين 4-5

خطط مستويات الطاقة والمدارات الجزيئية للأيون H_3^+ باستخدام الشكل الخطي. ضمّن المخطط وسوم التماثل للمدارات.

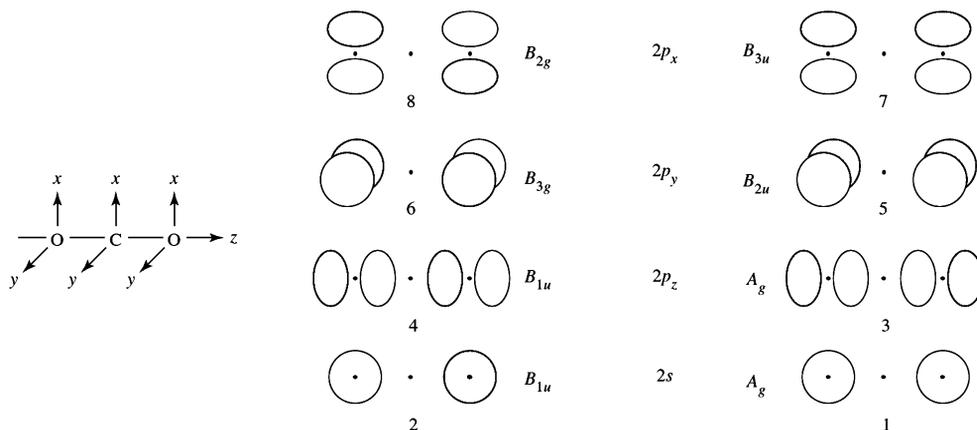
CO₂ 2-4-5

يحتوي ثاني أكسيد الكربون، جزيئاً خطياً آخر، وله مدارات جزيئية أكثر تعقيداً من الأيون FHF^- . على الرغم من أن مدارات الزمرة لذرات الأكسجين متطابقة مع مدارات الزمرة لذرات الفلور في FHF^- ، إلا أن ذرة الكربون المركزية في CO_2 تمتلك كلاً من مدارات s و p القادرة على التأثير مع مدارات زمرة $2p$ التابعة لذرات الأكسجين. كما هي الحالة في FHF^- ، تماثل CO_2 هو $D_{\infty h}$ ، ولكن سوف تستخدم الزمرة النقطية الأبسط D_{2h} .

²⁰ M. Mautner, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 1257.

مدارات الزمرة

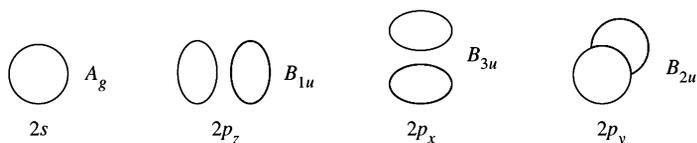
مدارات الأكسجين المستخدمة



الشكل 19-5

تماثل مدارات الزمرة لجزيء CO₂.

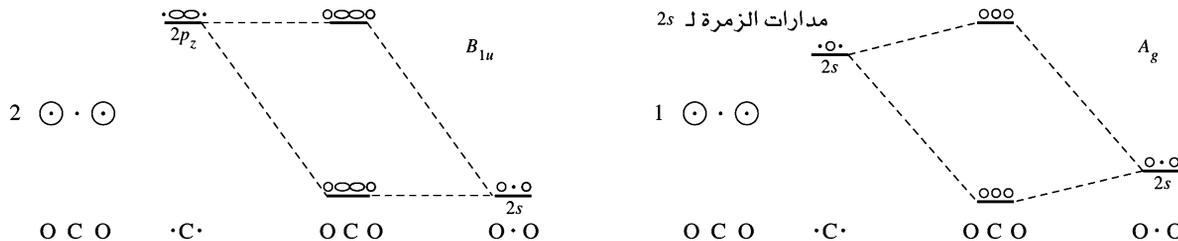
مدارات الزمرة لذرات الأكسجين هي نفسها لذرات الفلور الموضحة في الشكل 5-16. لتحديد أي من مدارات الكربون الذرية التي لها التماثل الصحيح لتتأثر مع مدارات الزمرة، سوف ندرس مدارات الزمرة جميعها. الزمرة مبينة مرة أخرى في الشكل 5-19، ومدارات الكربون الذرية موضحة في الشكل 5-20 مع وسوم التماثل للزمرة D_{2h}.



الشكل 20-5

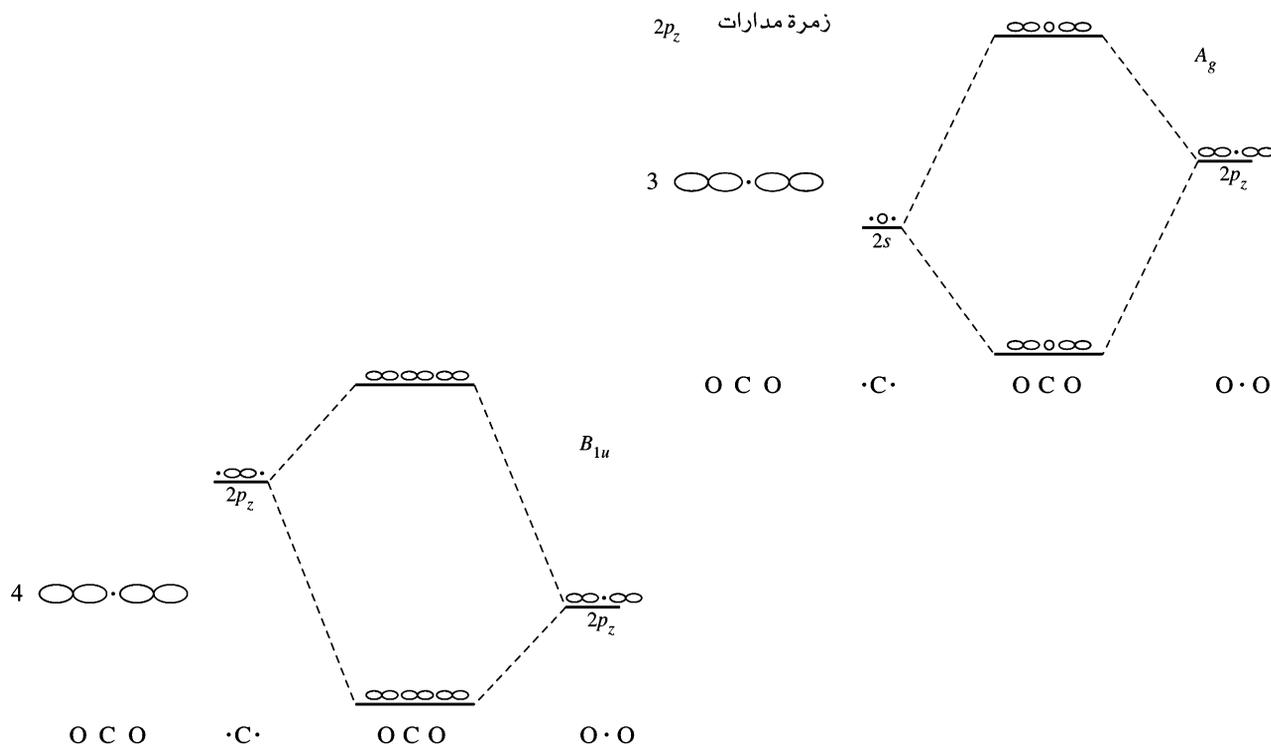
تماثل مدارات الكربون الذرية في الزمرة النقطية D_{2h}.

يكون تماثل مدارات المجموعتين 1 و 2 في الشكل 5-21، والمكونة من إضافة مداري الأكسجين 2s وطرحهما، A_g و B_{1u}، على الترتيب. تمتلك مدارات الزمرة 1 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون 2s (كل منهما له تماثل A_g)، وتمتلك مدارات الزمرة 2 التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون 2p_z (كل منهما له تماثل B_{1u}).



الشكل 21-5 مدارات المجموعتين 1 و 2 لجزيء CO₂.

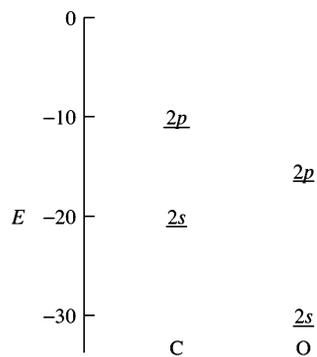
تمتلك مدارات المجموعتين 3 و 4 في الشكل 5-22، والناتجة عن جمع مدارات الأكسجين 2p_z وطرحها، تماثلات A_g و B_{1u}. نفسها كما هو الحال في الأولين، يمكن لمدار الزمرة 3 أن يتأثر مع مدار الكربون 2s، وكذلك يمكن لمدار الزمرة 4 أن يتأثر مع مدار الكربون 2p_z.



يحتوي مدارا الكربون $2s$ و $2p_z$ مجموعتين محتملتين من مدارات الزمرة التي يمكن أن تتأثر من خلالهما. وبعبارة أخرى تحدث التأثيرات الأربعة جميعها في شكلي 5-21 و 5-22، وكل هؤلاء التأثيرات الأربعة مسموح تماثلياً. ونتيجة لذلك يجب أن نقدر أي هذه التأثيرات يمكن أن يكون الأقوى من خلال طاقات الوضع لمدارات الكربون $2s$ و $2p_z$ والأكسجين والمعطاة في الشكل 5-23.

تكون أقوى التأثيرات للمدارات التي لها طاقات متشابهة. يحتوي كل من مدار الزمرة 1 من مدارات الأكسجين $2s$ ، ومدار الزمرة 3 من مدارات $2p_z$ التماثل المناسب لتتأثر مع مدار الكربون $2s$. ولكن تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 3 مع مدار الكربون $2s$ أفضل بكثير (فرق في الطاقة 3.6 eV) من تلاؤم الطاقة بين مدار الزمرة 1 مع مدار الكربون $2s$ (فرق في الطاقة 12.9 eV)؛ وبناءً عليه، يحدث التأثير الرئيس بين مدارات الأكسجين $2p_z$ ومدار الكربون $2s$.

المدار	$2s$	$2p$
الكربون	-19.4 eV	-10.7 eV
الأكسجين	-32.4 eV	-15.9 eV



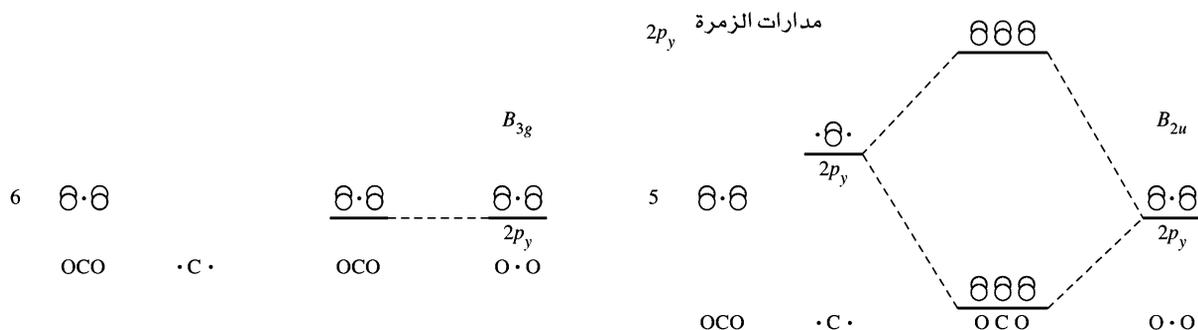
طاقات الوضع المدارية

الشكل 5-22

مدارات المجموعتين 3 و 4 لجزيء CO₂.

الشكل 5-23

طاقات الوضع المدارية للكربون والأكسجين.



الشكل 24-5 مدارات المجموعتين 5 و 6 لجزيء CO_2 (eV)، وبالتالي لا يُظهر مخطط المدار الجزيئي (الشكل 5-26) أي تأثيرات مع مدارات الكربون لمداري المجموعتين 1 و 2.

تمرين 5-5

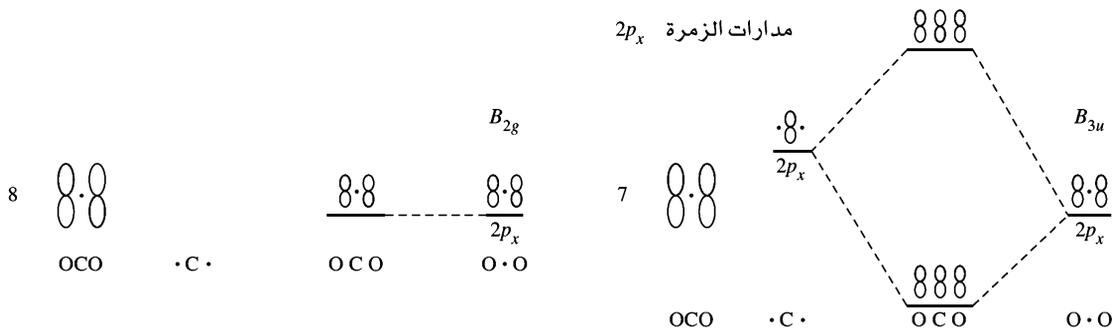
باستخدام طاقات الوضع المدارية، أثبت أن مدار الزمرة 4 يفضل التأثير بقوة أكثر من مدار الزمرة 2 مع مدار الكربون $2p_z$.

يحتوي مدار الكربون $2p_y$ تماثل B_{2u} ، ويتأثر مع مدار الزمرة 5 (شكل 5-24). وتكون النتيجة تكوّن مداري π جزيئيين؛ أحدهما رابطة، والآخر نابذ للارتباط. ولكن لا يوجد مدار على الكربون تماثله B_{3g} ليتأثر مع مدار الزمرة 6، المتكون من جمع مدارات الأكسجين $2p_y$. لذا يكون مدار الزمرة 6 غير رابط.

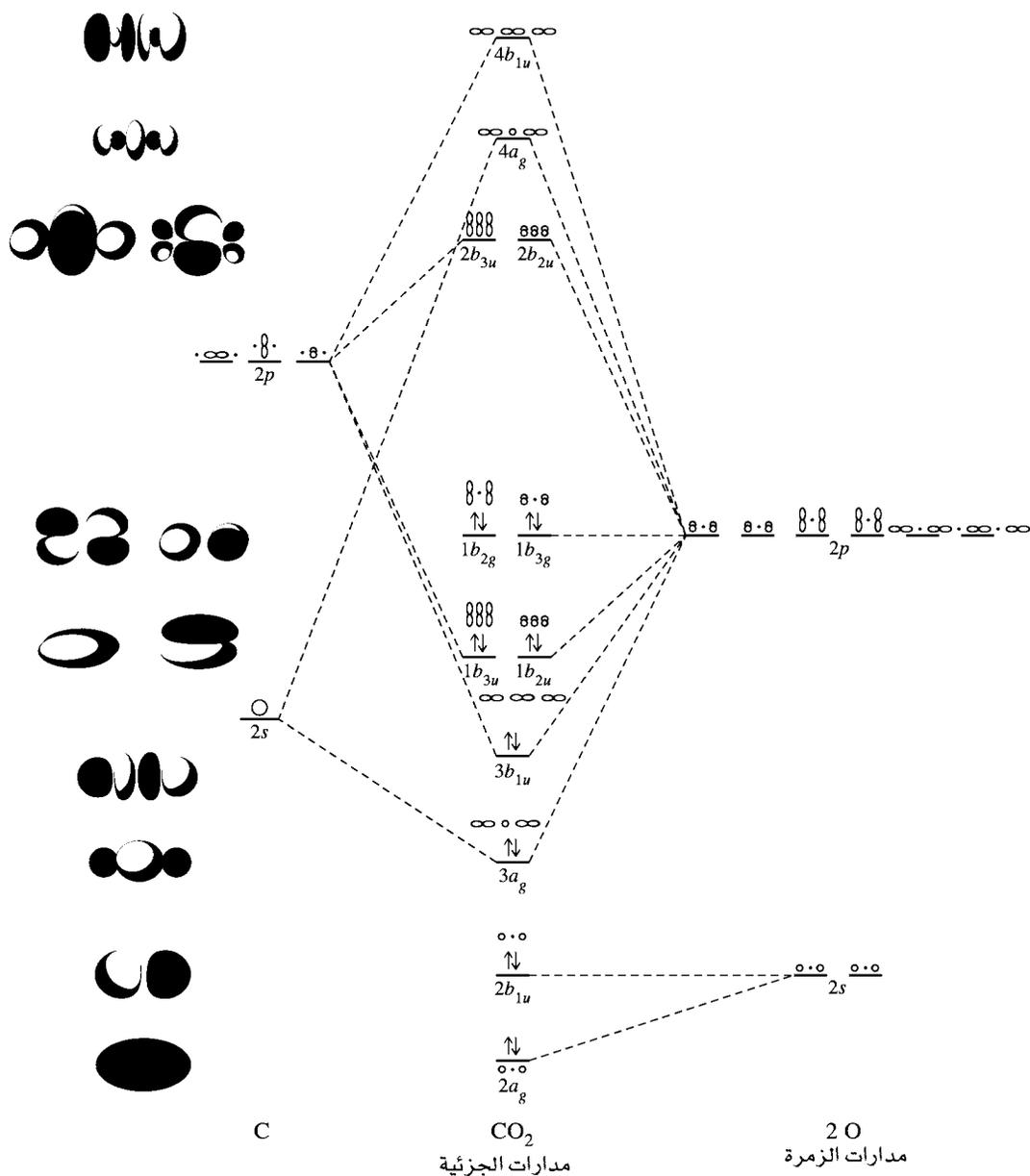
تأثر مدارات $2p_x$ مشابه لتأثر مدارات $2p_y$. مدار الزمرة 7، بتماثل B_{2u} ، يتأثر مع مدار الكربون $2p_x$ ليكوّن مداري π ؛ أحدهما رابطة والآخر نابذ للارتباط، في حين أن مدار الزمرة 8 غير رابطة.

يوضح الشكل 5-26 مخطط المدار الجزيئي الكلي لجزيء CO_2 . تحتل إلكترونات التكافؤ الـ 16 من الأسفل مداري غير الرابطة أساساً مداري رابطة σ ، ومداري رابطة π ، ومداري غير الرابطة π . بعبارة أخرى، يوجد زوجان من إلكترونات الرابطة في مدارات σ ، وزوجان في مدارات π ، ويوجد أربع روابط في الجزيء كما هو متوقع. كما في حالة FHF^- ، تكون المدارات الجزيئية المملوءة جميعها من نوع مدارات 3- مركز، 2- إلكترون وهذه المدارات كلها أكثر استقراراً (لهم طاقة أقل) من مدارات 2- مركز.

يمكن إيجاد صورة المدار الجزيئي لأصناف ثلاثية الذرة خطية أخرى، مثل N_3^- ، و CS_2 ، و OCN^- ، بطريقة مشابهة. وبالطريقة نفسها، يمكن وصف المدارات الجزيئية لأصناف طويلة التعدد الذري بطريقة مشابهة. سوف ندرس أمثلة للرابطة في أنظمة π الخطية في الفصل 13.



الشكل 25-5 مدارات المجموعتين 7 و 8 لجزيء CO_2 .

الشكل 26-5 المدارات الجزيئية لجزيء CO₂.

تمرين 6-5

ارسم مخطط المدار الجزيئي لأيون الأيزايد، (azide ion)، N_3^- .

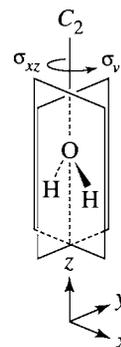
تمرين 7-5

ارسم مخطط المدار الجزيئي للجزيء، BeH_2 .

H₂O 3-4-5

يمكن تحديد المدارات الجزيئية للجزيئات غير الخطية باتباع الخطوات نفسها. ونستخدم جزيء الماء مثلاً، وستستخدم الخطوات في القسم السابق نفسها كذلك.

1. يعد الماء جزيئاً مبسطاً ثلاثي الذرات منحني فيه محور C_2 يمر خلال الأكسجين، بالإضافة إلى مستويي مرآة يتقاطعان عند ذلك المحور، كما هو مبين في الشكل 5-27. وبالتالي تكون الزمرة النقطية C_{2v} .
2. يُختار محور C_2 كمحور الإحداثيات z ، ومستوى xz كمستوى الجزيء.²¹ ولأن مداري الهيدروجين $1s$ لا يحتويان متجهات، فلن يكون من الضروري تعيين المحاور للهيدروجين.
3. ولأن ذرتي الهيدروجين تحدّدان تماثل الجزيء، فنستخدم مداريهما كنقطة بداية. حيث يمكن الحصول على الرموز لكل عملية لمدارات ذرات الهيدروجين $1s$ بسهولة. ويكون مجموع المساهمات في الرمز $(1, 0, 1)$ ، كما هو موضح سابقاً) لكل عملية تماثل هو الرمز لهذه العملية، والقائمة الكاملة لعمليات الزمرة جميعها هي التمثيل المختزل للمدارات الذرية. لا تغير عملية التطابق مداري الهيدروجين، وتأخذ رمزاً يساوي 2. في حين يبدل الدوران الثنائي مدارات، وبالتالي يساهم كل منهم بصفر، ليكون المجموع للرمز يساوي 0. والانعكاس في سطح الجزيء (σ_v) يترك كلا الهيدروجين دون أي تغيير، ليكون الرمز 2؛ أما الانعكاس العمودي على سطح الجزيء (σ_v') فيبدل المدارين، ليصبح الرمز 0، كما في الجدول 5-2.



الشكل 5-27 التماثل في جزيء الماء.

الجدول 5-2
التمثيلات لعمليات التماثل C_{2v} لذرتي الهيدروجين في الماء

جدول الصفة

C_{2v} Character Table

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

لعملية التطابق

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the identity operation}$$

لعملية

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } C_{2v} \text{ operation}$$

لانعكاس σ_v (سطح xz)

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v \text{ reflection (xz plane)}$$

لانعكاس σ_v' (سطح yz)

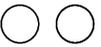
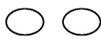
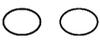
$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ for the } \sigma_v' \text{ reflection (yz plane)}$$

التمثيل المختزل

The reducible representation $\Gamma = A_1 + B_1$:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
Γ	2	0	2	0	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x

²¹ بعض المصادر تستخدم سطح yz كمستوى الجزيء، هذا الاصطلاح ينتج $\Gamma = A_1 + B_2$ وسيغير وسمي b_1 و b_2 للمدارات الجزيئية.

E	C_2	σ_v	σ'_v	مدارات الهيدروجين
				B_1 $H_a - H_b$ الرموز
1	-1	1	-1	
				A_1 $H_a + H_b$ الرموز
1	1	1	1	
a b	a b	a b	a b	
E	C_2	σ_v	σ'_v	مدارات الأكسجين
				p_y B_2 الرموز
1	-1	-1	1	
				p_x B_1 الرموز
1	-1	1	-1	
				p_z A_1
1	1	1	1	الرموز
				s A_1 الرموز
1	1	1	1	

الشكل 28-5 تماثل المدارات الذرية
والزمرة في جزيء الماء.

4. يمكن للتمثيل Γ أن يختزل للتمثيلات غير المختزلة $A_1 + B_1$ ، لتمثل تماثل مدارات الزمرة. يمكن الآن مدارات الزمرة هذه أن تواءم مع مدارات مناسبة التماثل على الأكسجين. يحتوي كل من مداري $2s$ ، و $2p_z$ تماثل A_1 ، في حين يحتوي مدار $2p_x$ تماثل B_1 . وعند إيجاد المدارات الجزيئية، فإن الخطوة الأولى هي تجميع مداري الهيدروجين $1s$. مجموع المدارين، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b)]$ ، $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) - \Psi(H_b)]$ ، يحتوي تماثل B_1 الذي يمكن مشاهدته من تفحص الشكل 28-5. يعامل كل من مدارات الزمرة هذه، أو الجموع الخطية المكيفة بالتماثل، كما لو أنها كانت مدارات ذرية. إن المدارات الذرية متطابقة ولها معاملات متساوية في هذه الحالة، وبالتالي تساهم بالتساوي في مدارات الزمرة. معامل التسوية (normalizing factor) هو $\frac{1}{\sqrt{2}}$. بشكل عام، أما معامل التسوية لمدارات الزمرة فهو:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}}$$

حيث c_i = المعاملات على المدارات الذرية. مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة معامل المدار المفرد في الجمع مع مدارات الأكسجين.

5. يمكن لنوع التحليل نفسه أن يطبق على مدارات الأكسجين. وهذا يتطلب إضافة -1 فقط كرمز محتمل عندما يغير مدار p إشارته. ويمكن التعامل مع كل مدار بشكل مستقل.

الجدول 3-5

المدارات الجزيئية للماء

الوصف	مدارات الزمرة من ذرات الهيدروجين		مدارات الأكسجين الذرية		المدارات الجزيئية	التمائل
نايذ للارتباط (سالية c_{10})	$c_{10} 3\psi_{1H_a}2 - \psi_{1H_b}24$	+	$c_9 \psi_{1p_x}2$	=	Ψ_6	B_1
نايذ للارتباط (سالية c_8)	$c_8 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_7 \psi_{1s}2$	=	Ψ_5	A_1
	نايذ للارتباط		$\psi_{1p_y}2$	=	Ψ_4	B_2
تقريباً غير رابطة	$c_6 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_5 \psi_{1p_z}2$	=	Ψ_3	A_1
	رابطة c_6 (قليل جداً)					
رابطة (موجبة c_4)	$c_4 3\psi_{1H_a}2 - \psi_{1H_b}24$	+	$c_3 \psi_{1p_x}2$	=	Ψ_2	B_1
رابطة (موجبة c_2)	$c_2 3\psi_{1H_a}2 + \psi_{1H_b}24$	+	$c_1 \psi_{1s}2$	=	Ψ_1	A_1

لا يتغير مدار s في العمليات جميعها، ويكون تماثله A_1 .

يحتوي مدار p_x تماثل B_1 على محور الإحداثيات x .

يحتوي مدار p_y تماثل B_2 على محور الإحداثيات y .

يحتوي مدار p_z تماثل A_1 على محور الإحداثيات z .

تساعد المتغيرات x ، y ، و z ، والاقتارات الأكثر تعقيداً في جداول الصفة على تعيين التمثيلات للمدارات الذرية.

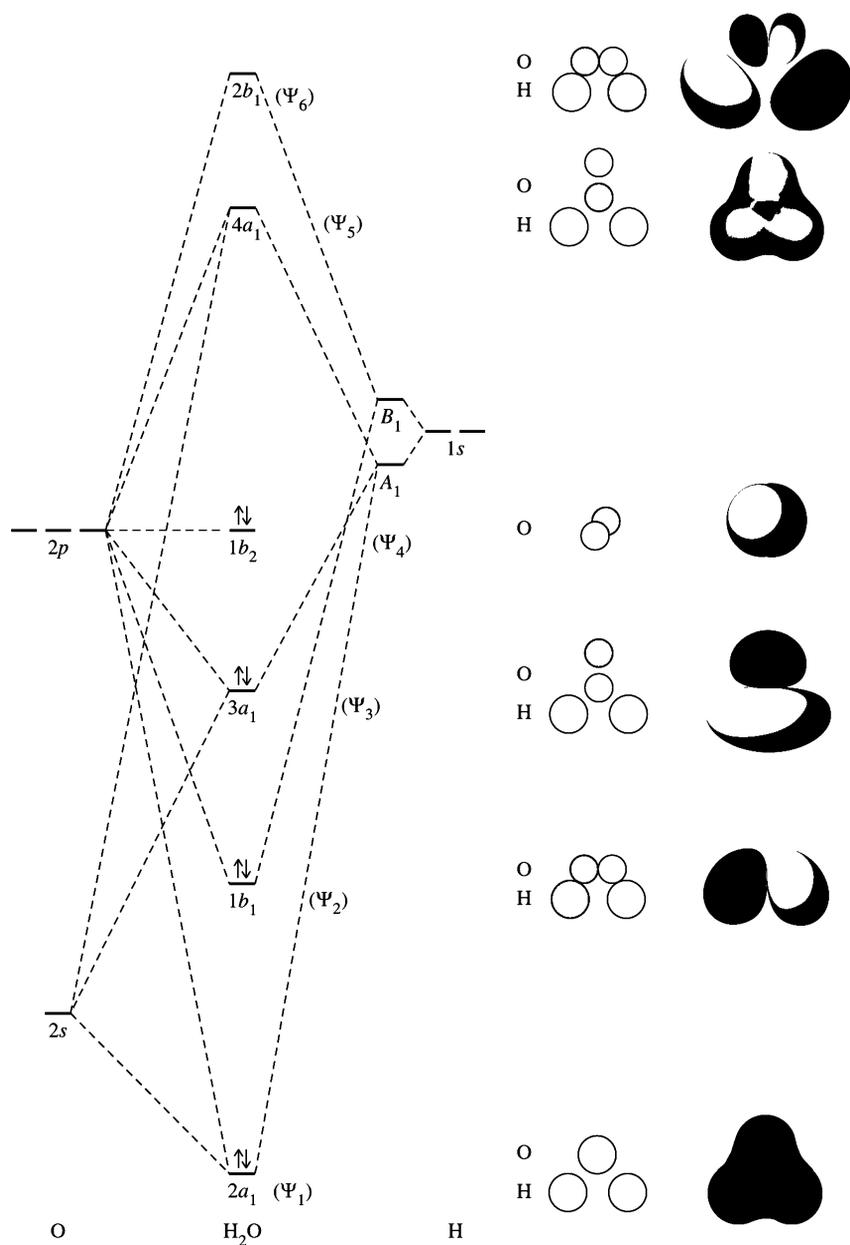
6. تجمع المدارات الذرية والزمرة من التماثل نفسه إلى مدارات جزيئية، كما هو مذكور في الجدول 3-5 وموضح في الشكل 29-5. تم الترتيم من Ψ_1 إلى Ψ_6 بحسب ترتيب الطاقة، حيث يشير 1 إلى الطاقة الأقل، أما 6 فيشير إلى الطاقة الأعلى.

يجمع مدار الزمرة A_1 مع مداري الأكسجين s و p_z لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ واحد رابطة، وآخر تقريبياً غير رابطة (رابطة قليلاً)، والأخير نايذ للارتباط (تكوّن ثلاثة مدارات أو مدارات الزمرة ثلاثة مدارات جزيئية، Ψ_1 ، Ψ_3 ، و Ψ_5). يحتوي مدار الأكسجين p_z مساهمة قليلة فقط من مدارات الأخرى في مدار الرابطة الضعيفة Ψ_3 ، ويجمع مدار الأكسجين s ، ومدارات الزمرة للهيدروجين بشكل ضعيف لتكوين مداري الرابطة ونايذ للارتباط Ψ_1 و Ψ_5 اللذين يتغيران قليلاً فقط من طاقات المدار الذري.

تجمع مدارات الزمرة B_1 للهيدروجين مع مدار الأكسجين p_x لتكوين مدارين جزيئيين؛ واحد رابطة والآخر نايذ للارتباط (Ψ_2 و Ψ_6). لا يحتوي مدار الأكسجين p_y (Ψ_4 ، ذو التماثل B_2) التماثل نفسه الذي في أي من مداري الزمرة $1s$ للهيدروجين، وبالتالي يكون مدار غير رابطة. في المحصلة يوجد مداران رابطة، ومداران غير رابطة أو تقريبياً غير رابطة، ومداران نايذ للارتباط. يكون مدار الأكسجين $2s$ أقل بطاقة 20 eV تقريباً تحت مدارات الهيدروجين، وبالتالي يوجد فيها تأثير قليل جداً. تعدّ مدارات الأكسجين $2p$ ملائمة جيداً لطاقة مداري الهيدروجين $1s$ ، لتسمح بتكوين المدارين الجزيئيين الرابطين a_1 و b_1 .

عندما تضاف الإلكترونات الثمانية المتوافرة، فسيوجد زوجان في مدارات الرابطة، وزوجان آخران في مدارات غير الرابطة، وهذا مكافئ لرابطين وزوجين حرين من شكل لويس إلكترون-نقطة. الزوجان الحران في المدارات الجزيئية، واحد b_2 من مدار الأكسجين p_y ، والآخر a_1 من جمع مداري الأكسجين s و p_z مع مداري الهيدروجين $1s$. مخطط المدار الجزيئي الناتج موضح في الشكل 29-5.

تختلف صورة المدار الجزيئي من التصور الشائع لجزيء الماء على أنه يحتوي على زوجين حرين متكافئين ورباطتين O-H متكافئتين. في صورة المدار الجزيئي، زوج الإلكترونات الأعلى طاقة هو غير الرابطة حقيقي، يحتل مدار $2p_y$ المتعامد على سطح الجزيء. ويكون الزوجان التاليان زوجي رابطة ناتجين عن ائتلاف مداري $2p_z$ و $2p_y$ مع مداري الهيدروجين $1s$. يكون الزوج الأقل طاقة هو الزوج الحر في مدار الأكسجين $2s$ غير المتغير أساساً. هنا تكون المدارات الجزيئية جميعها مختلفة.

الشكل 29-5 المدارات الجزيئية لجزيء H₂O.

NH₃ 4-4-5

تصف نظرية تناثر أزواج إلكترونات مدار التكافؤ (Valence shell electron pair repulsion (VSEPR)) جزيء الأمونيا على أنه جزيء هرمي مع وجود زوج إلكترونات حر وتمائله C_{3v}. ويهدف الحصول على صورة مدار جزيئي للأمونيا، من المناسب النظر للجزيء في اتجاه الأسفل على الزوج الحر (أسفل محور C₃، أو z) ومع سطح yz يمر خلال واحدة من الهيدروجينات. يعطي الجدول 4-5 التمثيل المختزل لمدارات ذرات H الثلاثة 1s. ويمكن اختزالها باستخدام الطرق المعطاة في الفصل 4 للتمثيلين غير المختزلين A₁ و E، مع تجميعات مدارات في الشكل 30-5. ولأنه يجب أخذ مدارات الهيدروجين 1s الثلاثة بالحسبان، يجب أن يكون هناك ثلاثة من مدارات الزمرة التي تتكوّن منها؛ واحد بتمائل A₁، واثنان بتمائل E.

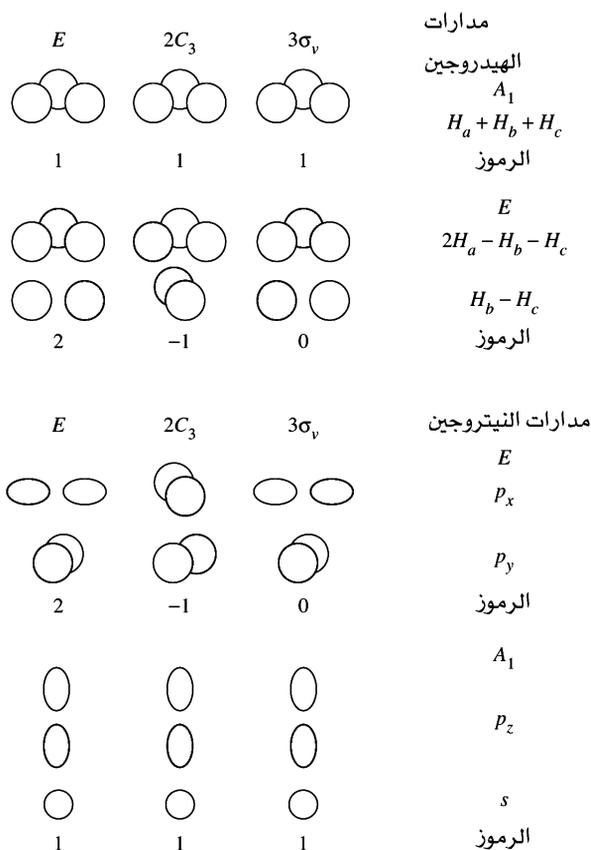
الجدول 4-5

التمثيلات للمدارات الذرية في جزيء الأمونيا

		جدول رموز C_{3v}			
		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	E	C_{3v}
$x^2 + y^2, z^2$	z	1	1	1	A_1
$(x^2 - y^2, xy)$	(xz, yz)	-1	1	1	A_2
	$(x, y), (R_x, R_y)$	0	-1	2	E

 التمثيل المختزل: $\Gamma = A_1 + E$

		جدول رموز C_{3v}			
		$3 \sigma_v$	$2 C_3$	E	C_{3v}
		1	0	3	Γ
$x^2 + y^2, z^2$	z	1	1	1	A_1
$(x^2 - y^2, xy)$	(xz, yz)	0	-1	2	E


 الشكل 30-5 مدارات الزمرة لجزيء NH_3 .

يحتوي كل من مداري النيتروجين s و p_z تماثل A_1 ، في حين يحتوي الزوج p_x, p_y تماثل E ، تماماً مثل تمثيلات مدارات الهيدروجين $1s$. وبناءً عليه فإن مدارات النيتروجين جميعها لها قابلية الجمع مع مدارات الهيدروجين. وكما في حالة الماء، تقسم المدارات إلى زمرة بناءً على تماثلها، ثم تجمع بعد ذلك. حتى هذه النقطة، كان من السهل الحصول على وصف لمدارات الزمرة. الأمثلة متعددة الذرات جميعها والمدروسة (H_2O , CO_2 , FHF^-) كانت تحتوي على ذرتين مرتبطتين بالذرة المركزية. ويمكن الحصول على مدارات الزمرة بمواءمة المدارات الذرية على الذرات الطرفية في مفهوم الرابطة ونايذ للارتباط. ولكن لا يمكن عمل ذلك في NH_3 . يمكن مشاهدة التماثل A_1 في جمع مدارات الهيدروجين $1s$ الثلاثة، ولكن يصعب مشاهدة مداري الزمرة ذات التماثل E . (قد يكون من المفيد وصف المصفوفات لدوران C_3 محوري الإحداثيات x و y في البند 3-4-3).

أحد شروط المعادلات التي تصف المدارات الجزيئية أن يكون جمع مربعات المعاملات للمدارات الذرية جميعها في LCAOs يساوي 1 لكل مدار ذري. أما الشرط الثاني، فهو أن يكون التماثل مدارات الذرة المركزية ملائم لتماثل مدارات الزمرة التي سوف تجمع لها. وفي هذه الحالة يجب أن يتلاءم تماثل E مع SALCs مع تماثل E لمدارات الزمرة p_x, p_y للنيتروجين والتي ستجمع مع بعضها بعضاً. يتطلب هذا الشرط وجود عقدة واحدة لكل من مداري الزمرة E . ومع وجود ثلاثة مدارات ذرية، تصبح التجميعات كالتالي:

تُنتج المعاملات في مدارات الزمرة هذه مساهمات متساوية من كل مدار ذري إذا ربّعنا كل حد (كالذي تم عمله في حساب الاحتماليات) وجمعت الحدود لكل مدار.

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

$$\left(\frac{2}{\sqrt{6}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرة } H_a, \text{ المساهمة هي:}$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3} \quad \text{لذرتي } H_b \text{ و } H_c \text{ المساهمة هي:}$$

توجد مساهمة بـ $1/3$ لكل من H_a, H_b و H_c في مدارات الزمرة A_1 ,

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b) + \Psi(H_c)], \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

ليعطي مجموع مساهمة 1 للمدارات الذرية جميعها.

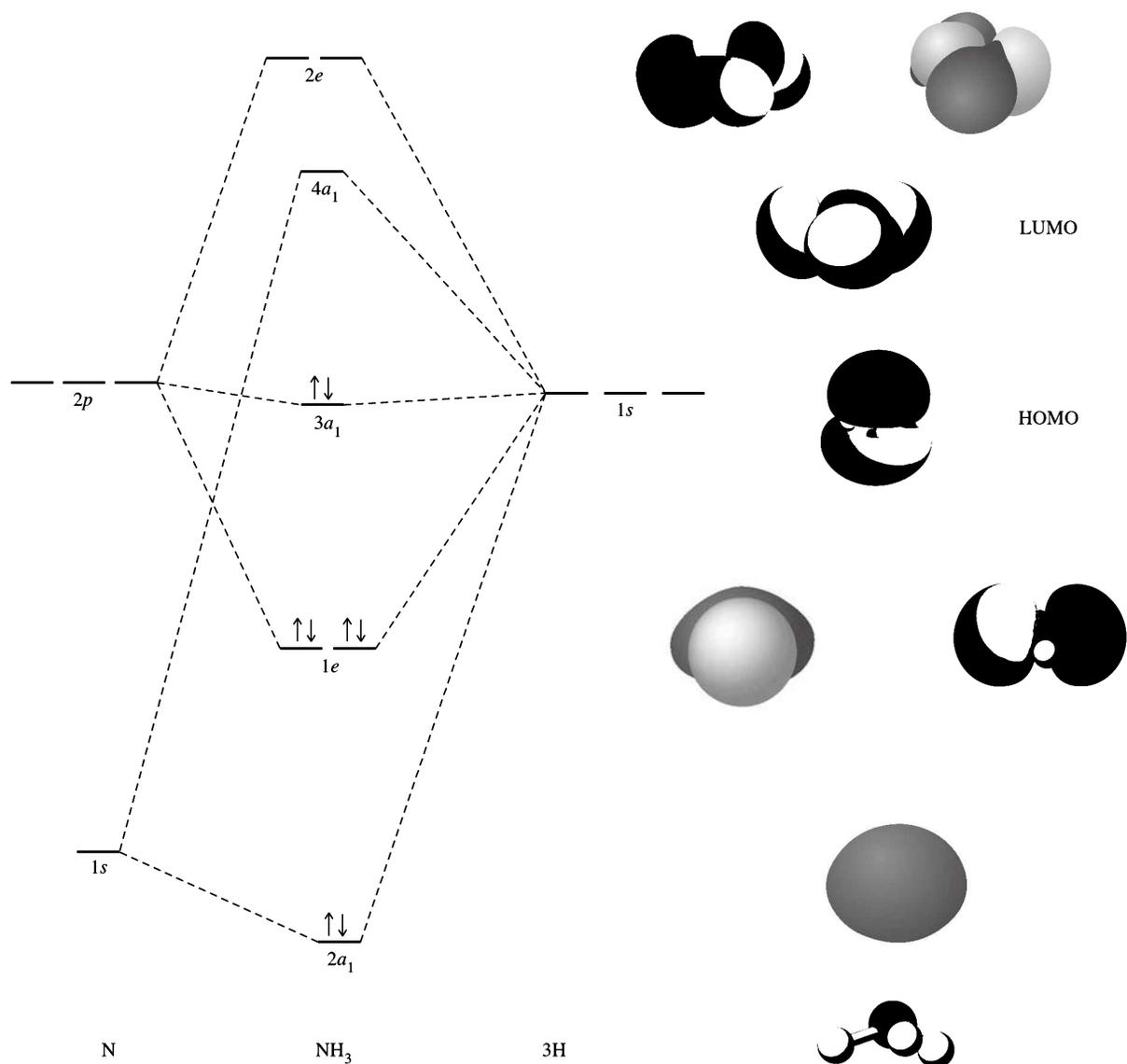
مرة أخرى يعامل كل مدار زمرة كمدار واحد، كما هو مبين في الشكلين 5-30 و 5-31، عند جمعه مع مدارات النيتروجين. يجمع مدارا النيتروجين s و p_z مع مدار الزمرة A_1 للهيدروجين ليعطي ثلاثة مدارات a_1 ؛ واحد رابطة، والثاني غير رابطة، والثالث نابذ للارتباط. يكون المدار غير الرابطة تقريباً تماماً مدار النيتروجين p_z ، مع مدار النيتروجين s مجموع فعلياً مع مدار الزمرة للهيدروجين للمدارات الرابطة ونابذ للارتباط.

تجمع مدارات النيتروجين p_x و p_y مع مداري الزمرة E

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)] \quad \text{و} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

لتكون أربعة مدارات e ؛ اثنين رابطة واثنين نابذ للارتباط (الأبعاد مدار e هي 2، والذي يتطلب زوجاً من مدارات المنطبقة). عندما توضع ثمانية إلكترونات في المستويات الأقل طاقة، فإننا نحصل على ثلاث روابط وزوج حر غير الرابطة، كما هو مقترح من شكل لويس إلكترون-نقطة. تتلاءم طاقات مدارات ذرات الهيدروجين $1s$ تماماً مع طاقات مدارات النيتروجين $2p$ ، لتنتج فرقاً كبيراً في الطاقة بين طاقات مدار الرابطة ونابذ للارتباط. يحتوي مدار النيتروجين $2s$ طاقة قليلة كافية لجعل تأثيرها مع مدارات الهيدروجين قليلة وطاقة المدار الجزيئي هي طاقة مدار النيتروجين $2s$ نفسها.

تعد الـ HOMO في الأمونيا تقريباً رابطة؛ وذلك لأنها تحتوي على زوج إلكترونات في المدار الناتج من تأثر مدار النيتروجين $2p_z$ مع مدارات الهيدروجين $1s$ (من خلال مدار الزمرة صفر-عقدة). هذا هو الزوج الحر في نموذجي الإلكترون النقطي و VSEPR. وهو نفسه أيضاً الممنوح من الأمونيا عندما تتصرف كقاعدة لويس (مشروحة في الفصل 6).

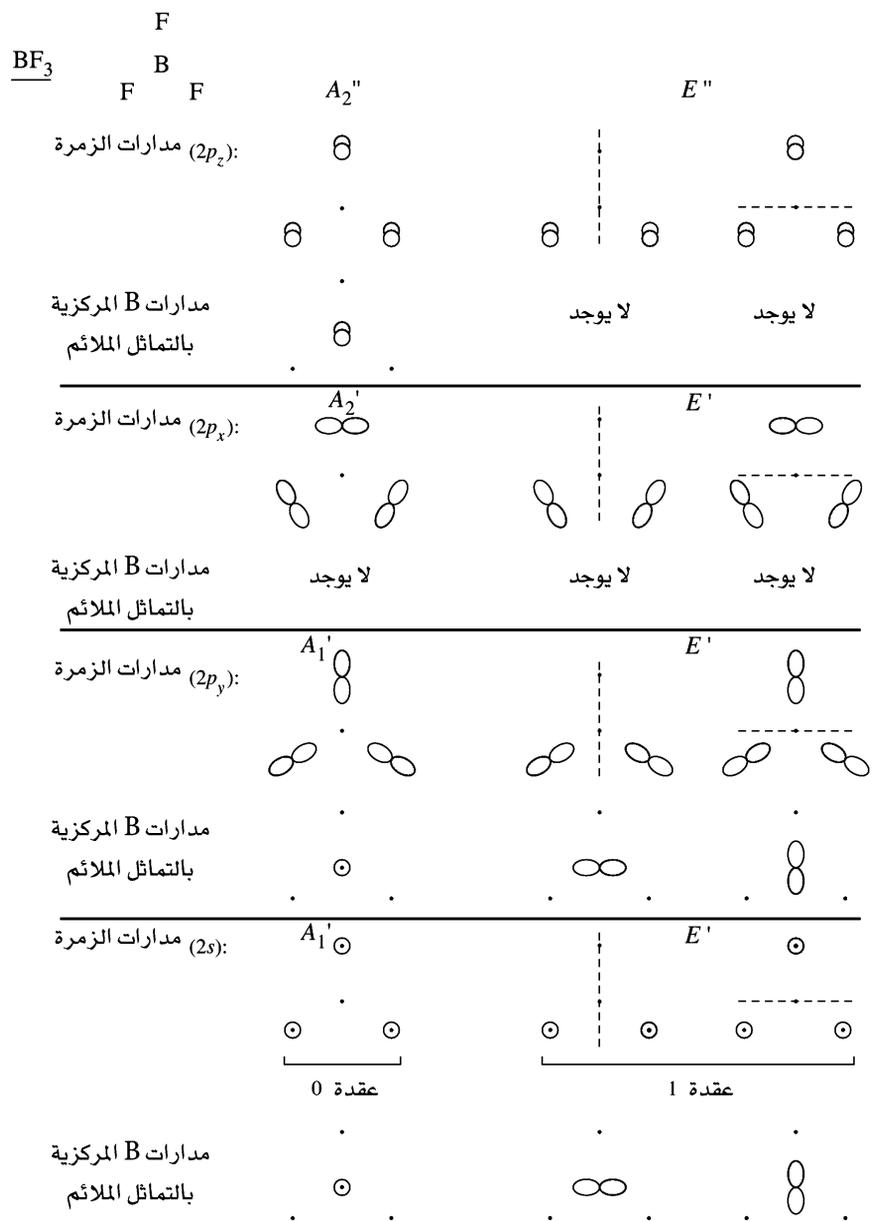


الشكل 5-31 المدارات الجزيئية لجزيء NH₃. مدارات جميعها موضحة في اتجاه الجزيء إلى أسفل.

BF₃ 5-4-5

يعد الجزيء بورونترايفلورايد (ثلاثي فلوريد البورون) (Boron trifluoride) حمض لويس تقليدياً. ولذلك يجب أن تُظهر صورة المدار الجزيئي الدقيقة، بالإضافة إلى أمور أخرى، مداراً قابلاً للتصرف كمتقبل لزوج إلكترونات. كما يظهر شكل الجزيء من VSEPR بمثلث مسطح، والمتناسق مع الملاحظات التجريبية.

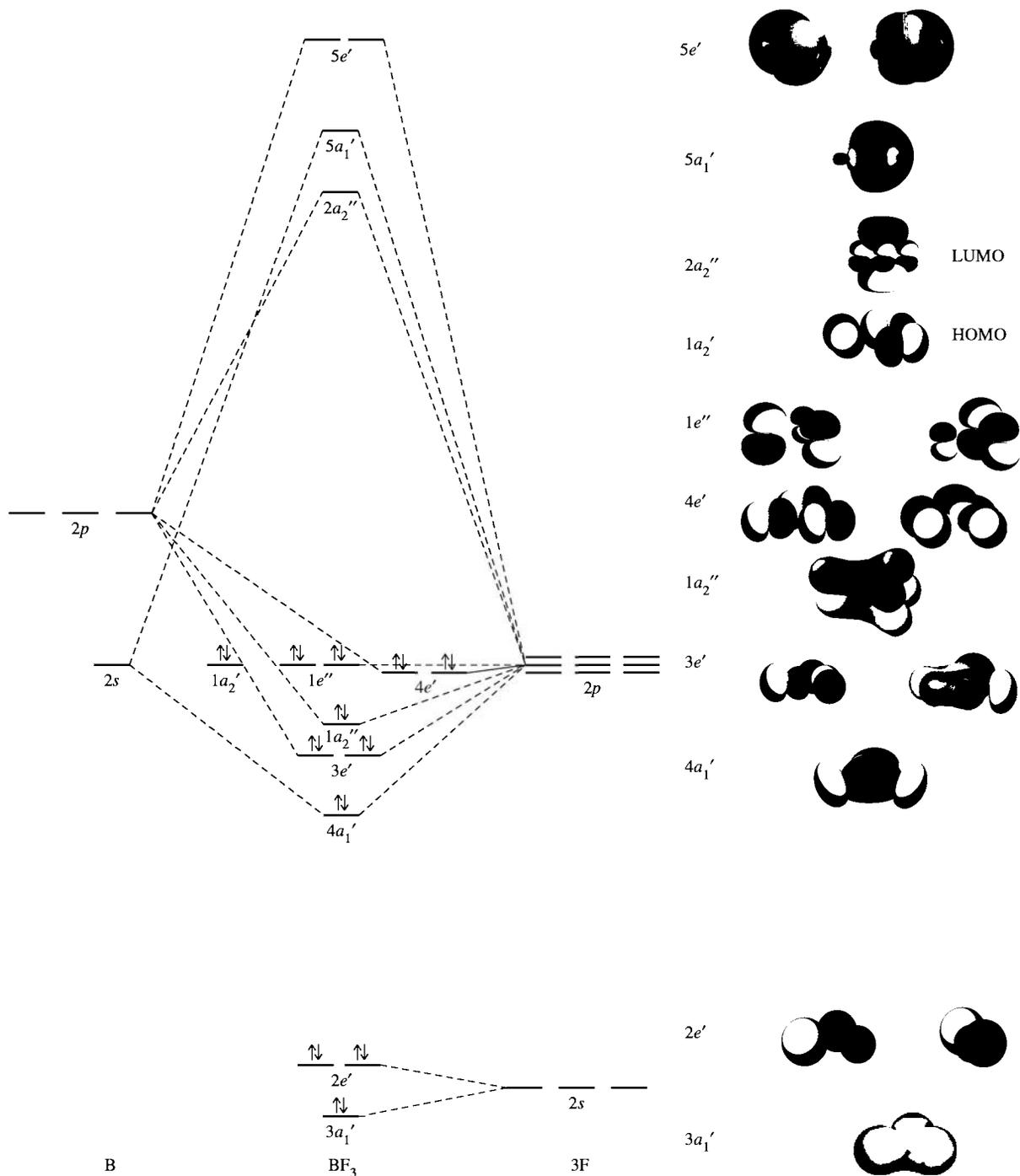
وعلى الرغم من أن الجزيئين لهما تماثل ثلاثي، فإن خطوات وصف المدارات الجزيئية لجزيء BF₃ ستختلف عنها في جزيء NH₃؛ لأن ذرات الفلور المحيطة بذرة البورون المركزية تمتلك إلكترونات في مدارات 2p بالإضافة إلى 2s التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار. وفي هذه الحالة سنختار محاور ذرات الفلور p_y بحيث تشير نحو ذرة البورون ومحاور p_x في سطح الجزيء. يوضح الشكل 5-32 مدارات الزمرة وتماثلها في الزمرة النقطية D_{3h}. المدارات



الشكل 5-32 مدارات الزمرة لجزيء BF_3 .

الجزيئية موضحة في الشكل 5-33 (بحذف رسومات مدارات الزمرة غير الرابطة الخمسة لذرات الفلور وذلك لتوضيح الصورة).

كما تمت مناقشته في الفصل 3، يمكن رسم أشكال الطنين لجزيء BF_3 لتظهر أن الجزيء يحتوي روابط B-F لها قليل من صفة الرابطة الثنائية. نظرة المدار الجزيئي لجزيء BF_3 على أنه يحتوي زوج إلكترونات في مدار π الرابط بتماثل a_2'' منتشر على الذرات الأربعة جميعها (هذا هو المدار الأسفل بقليل في الطاقة من أزواج الإلكترونات غير الرابطة). في المحصلة يحتوي جزيء BF_3 ثلاثة مدارات σ رابطة (a_1' واثنان e') بالإضافة إلى مدار π تقريباً رابطة (a_2'') مُحتملة بأزواج إلكترونات، مع ثمانية أزواج غير الرابطة على ذرات الفلور. يعني الفرق الكبير والأكثر من 10 eV في الطاقة بين طاقة مدارات p لذرتي B و F أن هذا المدار π هو فقط رابطة قليلة.



الشكل 5-33 المدارات الجزيئية لجزيء BF_3 .

يكون LUMO لجزيء BF_3 هو المدار π الفارغ (a_2'') الذي له تأثيرات نابذ للارتباط بين مدار البورون $2p_z$ ومدارات $2p_z$ المحيطة بذرات الفلور. يمكن لهذا المدار أن يتصرف كمستقبل لزوج الإلكترونات (مثلاً، من HOMO جزيء NH_3) في تأثيرات حمض-قاعدة لويس.

يمكن معالجة الأصناف المثلثة الأخرى بخطوات مشابهة. وتعد جزيئات المثلث المستوي SO_3 و NO_3^- ,

و- CO_3^{2-} أيوزوالكترونية مع BF_3 ، مع ثلاث روابط σ ، ورابطة π واحدة. يمكن أن تستخدم مدارات الزمرة أيضاً لاشتقاق أوصاف المدارات الجزيئية للجزيئات الأكثر تعقيداً، ويمكن كذلك للطريقة المبسطة المشروحة في الصفحات القليلة السابقة مع استخدام الحد الأدنى من نظرية المجموعات أن توصلنا بسهولة لتصور مفيد لوصف الرابطة في الجزيئات البسيطة. ولكن من المناسب بصورة أفضل استخدام طرق أكثر تقدماً تعتمد على حسابات الحاسوب كي نتعامل مع الجزيئات الأكثر تعقيداً، وللحصول على معادلات الموجة للمدارات الجزيئية أيضاً. ومن هذه الطرق: التماثل الجزيئي ونظرية المجموعات.

لا تسمح الطرق الوصفية المشروحة بتحديد طاقات المدارات الجزيئية، ولكن يمكننا وضعها في ترتيب تقريبي من خلال أشكالها والتداخل المتوقع. ويصعب وضع مستويات الطاقة الوسطية خصوصاً في الترتيب. لو كان المدار المقصود غير الرابطة تماماً، أو تقريباً رابطة، أو تقريباً نابذاً للارتباط فسوف يؤدي غالباً إلى اختلافات بسيطة في الطاقة الكلية للجزيء. ويمكن وصف مثل هذه مدارات الوسطية على أنها أساسياً غير الرابطة.

تكون الاختلافات في الطاقة بين مداري رابطة جلية على الأرجح أكثر دلالة في الطاقة الكلية للجزيء. وتكون تأثيرات π عامة أضعف من تأثيرات σ ، وهذا يعني أن الرابطة الثنائية المتكونة من مدار σ واحد ومدار π واحد لا تساوي ضعف قوة الرابطة الأحادية. فعلى سبيل المثال توصف رابطة $\text{C}-\text{C}$ عادة على أن طاقتها حوالي 345kJ/mol ، وهي القيمة الناتجة من متوسط عدد كبير من الجزيئات المختلفة. ويمكن لهذه القيم الفردية أن تتنوع بشكل هائل، فيقل بعضها حتى 63، في حين تزيد أخرى حتى تصل إلى 628.22 kJ/mol القيمة الصغيرة هي لمركب هكسافينيل إيثان $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ والقيمة المرتفعة لمركب دياستيلين $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ ، اللذين يعدان مثالين على طرفي النهاية في تزامم الشد والرابطة على التوالي على أي من طرفي رابطة $\text{C}-\text{C}$.

6-4-5 الأشكال الجزيئية Molecular shapes

لقد استخدمنا براهين مبسطة لتناظر الإلكترونات من أجل تحديد أشكال الجزيئات في الفصل 3، وافترضنا أننا نعرف الأشكال للجزيئات الموصوفة في هذا الفصل. كيف يمكننا أن نحدد الأشكال للجزيئات من الطريقة النمذجية الجزيئية؟ الطريقة بسيطة المبدأ، ولكنها تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي على الحاسوب لجعلها تمريناً عملياً.

هنالك العديد من الطرق لحسابات المدارات الجزيئية. وفي العادة تتقدم الحسابات الحقيقية بالتحديد المبسط للشكل اعتماداً على براهين شبه أولية مشابهة لتلك التي استخدمت في الفصل 3. وبالشكل المعين، يمكن للحسابات أن تتطور لتحديد الطاقات ومكونات المدارات الجزيئية. وفي حالات أخرى يتم تخمين مبدئي للشكل، وبعد ذلك تجمع حساباتهما. وبحساب الطاقة الكلية عند أطوال وزوايا روابط مختلفة، تحدد الطاقة الدنيا. أحد مبادئ ميكانيكا الكم أن أي طاقة محسوبة يجب أن تساوي الطاقة الفعلية أو أكبر منها، وبالتالي يمكننا أن نكون واثقين بأن الطاقة المحسوبة ليست أقل من القيمة الحقيقية.

7-4-5 المدارات المهجنة Hybrid orbitals

من المناسب تسمية المدارات الذرية التي تُجمع لتكوّن المدارات الجزيئية مدارات مهجنة (hybrid orbitals)، أو الهجين (hybrids). في هذه الطريقة تجمع مدارات الذرة المركزية لمهجنات مكافئة. وتستخدم هذه المدارات المهجنة بعد ذلك لتكوّن الروابط مع الذرات الأخرى حيث تتداخل مدارات بالضغط. ولا يعد هذا ضرورياً لوصف الروابط المتكافئة في جزيء. لذا فاستخدامه حالياً أقل شيوعاً، ولكنه يذكر هنا؛ لأنه كان يستخدم كثيراً في السابق ولازال يظهر في الأدبيات. ومن حسناته أنه يدعم التماثل الكلي للجزيء، ولكنه لا يستخدم عادة في حسابات المدارات الجزيئية الآن.

إن المدارات المهجنة محلية في الفراغ وهي اتجاهية، أي توجه في اتجاه معين. بشكل عام تتوجه هذا الهجين من الذرة المركزية نحو الذرات الطرفية أو الأزواج الحرة. وبالتالي، ستكون خصائص التماثل لزمرة المدارات المهجنة مطابقة لخصائص زمرة المتجهات مع أصلها على نواة الذرة المركزية للجزيء، وتتوجه نحو الذرات الطرفية.

لجزيء الميثان، تتوجه المتجهات على زوايا الهرم الرباعي، أو على الزوايا المتناوبة لمكعب. وباستخدام الزمرة النقطية T_d ، يمكن لنا استخدام هذه المتجهات الأربعة كأساس للتمثيل المختزل. وكما هو متعارف عليه، فإن الرمز لكل متجهة هو 1 إذا بقيت غير متغيرة خلال عملية التماثل، و 0 إذا تغيرت المواقع في أي طريق (لا يعد عكس الاتجاهات هنا خياراً للمهجنات). وبالتالي يكون التمثيل المختزل لهذه المتجهات الأربعة هو $\Gamma = A_1 + T_2$.

يحتوي A_1 التمثيل التماثل كلياً، تماثل مدار الكربون $2s$ نفسه، ويحتوي T_2 تماثل مدارات $2p$ الثلاثة مجتمعين

T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$	
Γ	4	1	0	0	2	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

أو مدارات d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} مجتمعة. ولأن مدارات d للكربون أعلى طاقة كثيراً، وبالتالي ضعيفة التلاؤم مع طاقة مدارات $1s$ للهيدروجين، يجب أن يكون تهجين الميثان sp^3 ، جمعاً للمدارات الذرية الأربعة جميعها (واحد s وثلاثة p) في أربعة مدارات مهجنة متطابقة، واحد متوجه نحو كل ذرة هيدروجين.

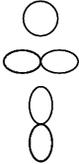
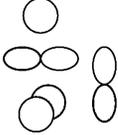
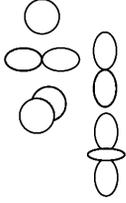
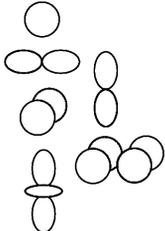
توافق الأمونيا النمط نفسه. يستخدم الربط في الأمونيا مدارات التكافؤ للنيتروجين جميعها، وبالتالي تكون الهجين sp^3 ، محتوية على مدار s واحد ومدارات p الثلاثة جميعها، مع تماثل كلي رباعي الأوجه. زاوية HNH المتوقعة هي 109.5° ، تضيق للقيمة الحقيقية 106.6° بالتناظر مع الزوج الحر، والذي يحتل أيضاً مدار sp^3 .

هناك طريقتان للحصول على التهجين لجزيء الماء. فعلى سبيل المثال يمكن اعتبار أزواج الإلكترونات حول ذرة الأكسجين في الماء أن لها تماثلاً رباعي الأوجه (الزوجان الحران والرابطتان متساوي العدد). باستخدام مدارات تكافؤ الأكسجين الأربعة جميعها. وتكون مدارات ذات تهجين sp^3 . وزاوية الرابطة المتوقعة إذن هي زاوية الرباعي الأوجه 109.5° مقارنة مع القيمة التجريبية 104.5° . يعد التناظر القادم من الزوجين الحرين كما تم توضيحه في بند VSEPR في الفصل 3. أحد التفسيرات لهذه الزاوية الأصغر.

في الطريقة الأخرى، وهي الأقرب لوصف المدار الجزيئي في بند 3-4-5، يدل الشكل المستوي المنحني أن مدارات الأكسجين المستخدمة في رابطة المدار الجزيئي في الماء هي: $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ (في سطح الجزيء). وأخيراً يمكن وصف الهجين بـ sp^2 ، والنتيجة عن جمع مدار s واحد ومداري p . لمدارات sp^2 تماثل مثلثي، وزاوية HOH المتوقعة 120° ، وهي أكبر بكثير من القيمة التجريبية. إن التناظر من قبل الأزواج الحرة على الأكسجين (واحد في مدار sp^2 ، وواحد في مدار p_y المتبقي) يجعل الزاوية أقل.

بطريقة مماثلة يستخدم جزيء CO_2 الهجين sp ، في حين يستخدم جزيء SO_3 الهجين sp^2 . وتؤخذ رابطة σ وحدها بعين الاعتبار عند تحديد مدارات المستخدمة في التهجين؛ تكون مدارات p غير المستخدمة في الهجين متوافرة لتأثرات π . وعادة ما يكون عدد المدارات الذرية المستخدمة في الهجين هو عدد الاتجاهات الممدودة في طريقة VSEPR نفسه. الهجين جميعها ملخصة في الشكل 5-34، بالإضافة إلى مهجنات أخرى تُستخدم فيها مدارات d .

تُستخدم كل من طريقة الوصف المبسط ونظرية المجموعات للتهجين المستخدم في المثال التالي.

المدارات المهجنة	المدارات الذرية المستخدمة	الشكل الهندسي
 مدارا sp مهجنان		خطي
 ثلاثة مدارات sp^2 مهجنة		مثلثي
 أربعة مدارات sp^3 مهجنة		رباعي الأوجه
 خمسة مدارات dsp^3 مهجنة		ثنائي الهرم الثلاثي
 ستة مدارات d^2sp^3 مهجنة		ثمانى الأوجه

الشكل 5-34 المدارات المهجنة. يحتوي كل

مدار مهجن على حدة الشكل العام تظهر الأشكال هنا المدارات الناتجة كلها مجتمعة، بحذف الفص الصغير في sp^3 ومدارات الأعلى.

مثال

حدد أنواع المدارات المهجنة للبورون في BF_3 .

لجزيء مثلث مستو مثل BF_3 ، تكون المدارات المشتركة في الرابطة على الأرجح مدارات $2s$ ، و $2p_x$ ، و $2p_y$. ويمكن التأكد من ذلك بإيجاد التمثيل المختزل في الزمرة النقطية D_{3h} للمتجهات في اتجاه ذرات الفلور واختزاله للتمثيلات غير المختزلة. ونوجز خطوات عمل ذلك كما يلي:

1. حدد شكل الجزيء باستخدام تقنيات VSEPR، وتأمل كل رابطة σ للذرة المركزية، وكل زوج حر على الذرة المركزية ليكون متجهة تتجه خارجة من المركز.
2. أوجد التمثيل المختزل للمتجهات باستخدام الزمرة المناسبة وجدول الصفة، ومن ثم أوجد التمثيلات غير المختزلة التي جُمعت لتكون التمثيل المختزل.
3. تكون المدارات الذرية المناسبة للتمثيلات غير المختزلة هي المستخدمة في المدارات المهجنة. وباستخدام عمليات التماثل للزمرة D_{3h} ، نجد أن التمثيل المختزل $\Gamma = A_1' + E'$.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ	3	0	1	3	0	1	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2 - y^2, xy)$

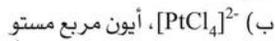
وهذا يعني أن المدارات الذرية في الهجين يجب أن يكون لها خصائص التماثل نفسها للتمثيلين A_1' و E' . وبصورة دقيقة أكثر، يجب أن يحتوي مدار واحد تماثل A_1' نفسه (وهو في بُعد واحد) ويجب أن يحتوي مداران مجتمعان تماثل E' نفسه (وهو في بُعدين اثنين). أي أننا يجب أن نختار مداراً واحداً بتماثل A_1' ، وزوجاً واحداً من مدارات يحتويان مجتمعين تماثل E' . وبالنظر إلى الدالات المذكورة لكل في العمود الأيمن لجداول الصفة، نلاحظ أن مدار s (غير مذكور، ولكن وجوده مفهوم ضمناً في التمثيل المتماثل الكلي) ومدار d_{z^2} لهما تماثل A_1' . ولكن تكون مدارات $3d$ ، أقل مدارات d محتملة، عالية جداً في الطاقة للرابطة في BF_3 مقارنة مع $2s$ و $2p$. ولهذا يكون مدار $2s$ هو المساهم، مع تماثل A_1' .

تلائم الدالات المذكورة لتماثل E' الزمرة (p_x, p_y) أو الزمرة $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$. طاقة مدارات d عالية جداً لرابطة فاعلة، وبالتالي تستخدم الذرة المركزية مدارات $2p_x$ و $2p_y$. ولا يمكن اختيار الجمع بين مدار p واحد ومدار d واحد؛ لأن مدارات في الأقواس يجب أن تؤخذ مجتمعة دائماً.

وفي المحصلة فإن مدارات المستخدمة في التهجين هي مدارات البورون $2s$ ، و $2p_x$ ، و $2p_y$ ، وهذا يتضمن التهجين sp^2 الشائع. يكمن الفرق بين هذه الطريقة وطريقة المدار الجزيئي هي أن هذه مدارات تجمع لتكون الهجين قبل اعتبار التأثيرات مع مدارات الفلور. ولأن التماثل الكلي هو مثلك مستوي، لذا يجب أن يمتلك الهجين الناتج التماثل نفسه، أي أن مدارات sp^2 الثلاثة تُشير في اتجاه الزوايا للمثلث المستوي، ويتأثر كل منها مع مدار p للفلور ليكون روابط σ الثلاثة. يعدّ مخطط مستويات الطاقة مشابه للمخطط في الشكل 5-33، ولكن يشكل كل من مدارات σ الثلاثة، وكذلك مدارات σ^* الثلاثة زمرة منطبقة. لا يساهم مدار $2p_z$ في الرابطة، ولكنه يعد كمستقبل في تفاعلات حمض-قاعدة.

تمرين 5-8

حدد أنواع مدارات التهجين التي تتوافق مع تماثل الذرة المركزية في:

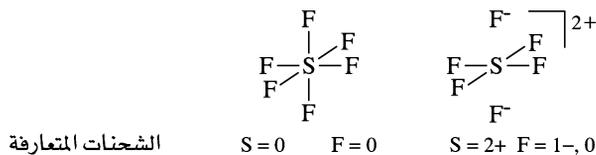
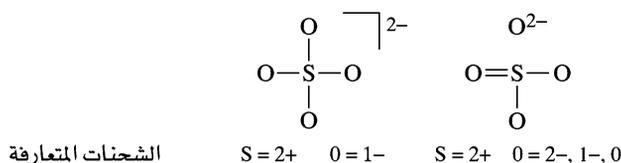


تعد الخطوات المشروحة سابقاً لتحديد الهجين مشابهة إلى حد بعيد مع الخطوات المستخدمة في إيجاد المدارات الجزيئية. يستخدم التهجين المتجهات المشيرة نحو الذرات النائية، ويتعامل عادة مع روابط σ فقط. وفي اللحظة التي تُعرف فيها مهجنات σ ، يكون من السهل إضافة روابط π . ويمكن أيضاً استخدام تقنيات التهجين لروابط π ، ولكن لن نناقش هذه الطريقة هنا.²³ يمكن أن تكون طريقة التهجين أسرع من طريقة المدار الجزيئي؛ لأن الأخيرة تستخدم المدارات الذرية للذرات جميعها، كما أنها تتضمن كلاً من روابط σ و π مباشرة. كل من الطريقتين مفيدة. ويعتمد اختيار الطريقة على المسألة المعينة والتفضيل الشخصي.

تمرين 5-9

أوجد التمثيل المختزل لروابط σ جميعها، اختزله إلى تمثيلاه غير المختزلة، وحدد مدارات الكبريت المستخدمة في الرابطة للجزيء $SOCl_2$.

²³F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 227-230.



الشكل 5-35 المدارات المهجنة. (السلفات) الكبريتات و السلفر هكسافلوريد (سداسي فلوريد الفضة) كما يوصفان في طريقة المدار الطبيعي.

5-5

الغلاف الممتدة والمدارات الجزيئية

يتطلب القليل من الجزيئات الموصوفة في الفصل 3 غلفا ممتدة لكي تمتلك إلكترونين في كل رابطة (في بعض الأحيان يطلق عليها جزيئات فوق التكافؤ hypervalent أو فوق التساهم hypercoordinate). إضافة لذلك فإن براهين الشحنة المتعارفة تقود إلى أوصاف رابطة تتضمن أكثر من ثمانية إلكترونات على الذرة المركزية، حتى ولو كان هناك ثلاث أو أربع ذرات خارجية فقط (انظر للشكل 3-6). على سبيل المثال، شرحنا أيضاً SO_4^{2-} (الكبريتات sulfate) على أنه يحتوي رابطين ثنائيين ورابطين أحاديين، مع وجود 12 إلكترونًا حول الكبريت. كان ذلك موضع تضارب مع النظريين الذين يستخدمون المدار الرابطة الطبيعي (natural bond orbital) أو طريقة نموذج الطنين الطبيعي (natural resonance theory). حيث تشير نتائجهم إلى أن وصف الرابطة في أيون الكبريتات يكون أكثر دقة كخليط من أيون رباعي الأوجه بسيط مع روابط أحادية لذرات الأكسجين جميعها (66.2%) وأشكال مع رابطة ثنائية، ورابطين أحاديين، ورابطة واحدة أيونية (23.1% في المجموع، من 12 شكلاً محتملاً)، كما هو مبين في الشكل 5-35.²⁴ تصف بعض الكتب SO_2 و SO_3 على أنهما يحتويان رابطين وثلاث رابطة ثنائية، على الترتيب، والذي يناسب أطوال الروابط (143 pm في كل منهما) المقررة لهما. على أي حال، الأشكال التي ينطبق عليها مبدأ الثمانية مع وجود رابطة واحدة ثنائية في كل جزيء تناسب الحسابات بطريقة نظرية الطنين الطبيعي بشكل أفضل.

توصف الجزيئات مثل SF_6 التي تبدي حاجة إلى استخدام مدارات *d* لتعطي حيزًا للإلكترونات 12 حول ذرة الكبريت بدلاً من ذلك على أنها تمتلك أربع روابط S—F أحادية ورابطين أيونيين، أو $\text{K}_2(\text{F}_4\text{S}^{2+})$ ، موضحة أيضاً في الشكل 5-35.²⁵ استند هذا الاستنتاج إلى حساب الشحنات الذرية والكثافات الإلكترونية للذرات. وتعزى الفاعلية القليلة لجزيء SF_6 إلى التزاحم الجسمي لذرات الفلور التي تمنع المهاجمة من أي جزيئات أخرى أو أيونات، وليس إلى الرابطة التساهمية القوية. لا تعني هذه النتائج أننا يجب أن نتغلب كلياً عن الأوصاف المذكورة سابقاً، ولكن يعني أننا يجب أن نحذر من استخدام التبسيط الزائد عن الحد للأوصاف. من الممكن أن تكون أسهل للوصف والفهم، ولكنها أقل دقة من الأوصاف الكاملة لنموذج المدار الجزيئي. ولازال النقاش يدور حول أفضل النماذج استخداماً في الحسابات. وعلى الرغم من التقدم الملاحظ في الحسابات، فما زالت هنا حاجة للمزيد من البحث.

يوجد العديد من الكتب التي تصف الرابطة والمدارات الجزيئية، ذات مستويات متباينة من تلك الأكثر وصف ونوعية مما ورد في هذا الفصل إلى تلك التي صممت للدارسين النظريين المهتمين في الطرق الحديثة. ومن الكتب التقليدية التي في سطح هذا الفصل وتتضمن تفاصيل أكثر كثيرًا

.R. McWeeny's revision of Coulson's Valence, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979

هناك طريقة مغايرة تستخدم مبدأ مدارات المتولدة في: J. G. Verkade, in A Pictorial

²⁴L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 583.

²⁵J. Cioslowski and S. T. Mixon, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3209; E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7940.

. Approach to Molecular Bonding and Vibrations, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1997
 F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990
 حدثت تطورات الوصف وهو Y. Jean and F. Volatron, An Introduction to Molecular Orbitals، مترجم
 J. K. Burdett، Oxford University Press، Oxford، 1993. يعتبر الكتابان J. K. Burdett،
 B. M. Gimarc، Molecular Structure و Molecular Shapes، John Wiley & Sons، New York، 1980
 and Bonding، Academic Press، New York، 1979. مقدمات جيدة لوصف الكيفي للمدار الجزيئي للرابطة.

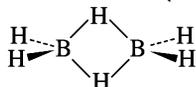
المسائل

- 1-5 طوّر قائمة مدارات المذكورة في الشكلين 2-5 و 3-5 باستخدام مدارات p الثلاثة جميعها للذرة A ، ومدارات d جميعها للذرة B . أي منها يحتوي التلاؤم الضروري للتماثل لمدارات الرابطة ونايذ للارتباط؟ نادراً ما ترى هذه التجميعات في الجزيئات البسيطة، ولكن يمكن أن تكون مهمة في معقدات الفلزات الانتقالية.
- 2-5 قارن الرابطة في كل من O_2^{2-} ، و O_2^- ، و O_2 . ضمن مناقشتك أشكال لويس جميعها، وأشكال المدار الجزيئي، وأطوال الروابط، وقوة الروابط.
- 3-5 على الرغم من أن أيوني البيروكسيد، O_2^{2-} ، والأسيتيليد، C_2^{2-} معروفان منذ فترة طويلة، إلا أن الأيون دايأزينايد (N_2^{2-}) قد تم تحضيره مؤخراً. وبالمقارنة مع أصناف أخرى ثنائية الذرات، استنتج ما يلي: رتبة الرابطة، طول الرابطة، وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة لهذا الأيون N_2^{2-} . (المرجع: G. Auffermann, Y. Prots, and R. Kniep, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 547)
- 4-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء NO ، مبيّناً بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) كيف يبين ذلك المخطط الفرق في الكهروسالبية بين N و O ؟
 ج) استنتج رتبة الرابطة وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة.
 د) الأيونان NO^- و NO^+ أيضاً معروفان. قارن رتبة الرابطة لهذين الأيونين مع رتبة الرابطة في الجزيء NO . أي الأيونات الثلاثة تتوقع أن يكون له أقصر رابطة؟ لماذا؟
- 5-5 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون السيانيد. استخدم الرسومات لتبين بوضوح كيف تتأثر المدارات الذرية لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة التي يحويها السيانيد؟
 ج) أي مدار جزيئي من CN^- يمكنك أن تتوقع أن يتأثر بقوة أكبر مع مدار الهيدروجين $1s$ ليكون رابطة $H-C$ في التفاعل $HCN + H^+ \rightarrow CN^-$ ؟ فسّر.
- 6-5 يمكن لأيون الهايپوفلورايت، OF^- ، أن يلاحظ فقط بصعوبة.
 أ) ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الأيون.
 ب) ما رتبة الرابطة؟ وما عدد الإلكترونات غير المتزاوجة في هذا الأيون؟
 ج) ما المكان الأكثر ترجيحاً لإضافة H^+ للأيون OF^- ؟ فسّر اختيارك.
- 7-5 على الرغم من أن KrF^+ و XeF^+ قد درسا، إلا أن $KrBr^+$ لم يحضر إلى الآن. لأيون $KrBr^+$:
 أ) اقترح مخطط المدار الجزيئي مبيّناً التأثيرات لمدارات غلاف التكافؤ s و p لتكوين المدارات الجزيئية.
 ب) في اتجاه أي ذرة سيسقطب $HOMO$ ؟ لماذا؟
 ج) استنتج رتبة الرابطة.
 د) أيهما أكثر كهروسالبية، Kr أم Br ؟ علّل استنتاجك.
- 8-5 ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون OH^- ، ضمن رسومات أشكال مدارات وعدد الإلكترونات في كل من المدارات. إذا توافر برنامج لحساب المدارات الجزيئية، استخدمه لتثبيت توقعاتك أو لتعليل اختلافها.
- 9-5 يقوم الميثيلين، CH_2 ، بدور مهم في العديد من التفاعلات. أحد الأشكال المحتملة للميثيلين هو خطي.
 أ) صمم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لهذا الصنف. ضمن رسومات مدارات الزمرة، واذكر كيف يتأثر مع مدارات الكربون الملائمة.
 ب) هل يكون الميثيلين الخطي دايامغناطيسياً أم بارامغناطيسياً بحسب توقعك؟

- 10-5** في الحالة الغازية، يكون BeF_2 جزيئات أحادية خطية. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة للجزيء BeF_2 ، مبيئاً بوضوح أي المدارات الذرية تساهم في الرابطة وأياً غير الرابطة.
- 11-5** للمركب XeF_2 :
- (أ) ارسم مدارات الزمرة لغللاف التكافؤ لذرات الفلور (مع محاور z متسامتة مع محور الجزيء).
- (ب) لكل من مدارات الزمرة، حدد أيًا من مدارات الزينون الأخيرة s ، p ، و d تكون مناسبة التماثل للتأثر والرابطة.
- 12-5** ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لجزيء الأوزون، O_3 ، تحت كل من الظروف التالية:
- (أ) دون ائتلاف المدارات s و p .
- (ب) حدّد التغيرات في طاقات المدار الجزيئي التي يمكنك أن تتوقعها عند ائتلاف مدارات s و p .
- 13-5** تمت ملاحظة الأيون H_3^+ ، ولكن شكله تعرض لبعض الجدل. ارسم مخطط المدار الجزيئي-سطح الطاقة لأيون H_3^+ ، بافتراض الشكل الحلقي. (المسألة للشكل الخطي نفسها معطاة في مسألة 4-5).
- 14-5** صف الرابطة في SO_3 باستخدام نظرية المجموعات لإيجاد المدارات الجزيئية. ضمّن كلاً من مدارات σ و π ، وحاول وضع مدارات الناتجة في ترتيب تقريبي في الطاقة. (النتيجة الفعلية أكثر تعقيداً بسبب ائتلاف مدارات، ولكن الوصف المبسط يمكن أن يوجد بالطرق المذكورة في هذا الفصل.)
- 15-5** استخدم براهين المدار الجزيئي لتفسير أشكال SCN^- ، و OCN^- ، و CNO^- ، وقارن النتائج مع صور الألكترون النقطي المذكورة في الفصل 3.
- 16-5** يرتبط كل من أيون الثيوسيانات والسيانات مع H^+ من خلال ذرات النيتروجين (HNCS ، و HNCO)، ولكن SCN^- يكون روابط مع أيونات فلزات من خلال النيتروجين أو الكبريت اعتماداً على بقية الجزيء. ما دلالة ذلك حول الأهمية النسبية مدارات S و N في المدارات الجزيئية لأيون SCN^- (مساعدة: انظر النقاش للرابطة في CO_2).
- 17-5** يمكن لأيون الثيوسيانات، SCN^- ، أن يكون روابط للفلزات خلال أي من S أو N (مسألة 5-16). ماذا سيكون الاحتمال القوي في حالة السيانيد، CN^- ، ليكون روابط للفلزات من خلال N أو C ؟
- 18-5** المتشكلات الأيونية، NSO^- (ثيازات، thiazate)، و SNO^- (ثيونيتريت، thionitrite)، تم تعريفهما بواسطة . S. P. So, Inorg. Chem., 1989, 28, 2888.
- (أ) على أساس أشكال الطنين لهذه الأيونات، استنتج أيًا منها يمكن أن يكون أكثر استقراراً.
- (ب) ارسم الأشكال التقريبية للمدارات π و π^* لهذين الأيونين.
- (ج) توقع أي أيون يمكن أن يحتوي أقصر رابطة $\text{N}-\text{S}$ ، وأيًا منها يمكن أن يحتوي أعلى طاقة اهتزاز شد $\text{N}-\text{S}$ (الروابط الأقوى لها أعلى طاقة اهتزازات).
- 19-5** يحتوي جزيء SF_4 تماثل C_{2v} . استنتج مخططات التهجين المحتملة لذرة الكبريت في SF_4 .
- 20-5** لتأخذ جزيء الهرم الرباعي AB_5 . وباستخدام جدول الصفة C_{4v} ، حدد مخططات التهجين المحتملة للذرة المركزية A . أي من هذه المخططات أكثر احتمالية.
- 21-5** في الكيمياء التناسقية، يوجد العديد من أصناف المربع المستوي المعروفة (مثلاً، PtCl_4^{2-}). لجزيء مربع مستو، استخدم جدول الصفة المناسب لتحديد أنواع التهجين المحتملة لفلز محاط بأربع ليجندات على نمط مربع مستو (اهتم بالهجين المستخدمة في رابطة σ فقط).
- 22-5** للجزيء PCl_5 :
- (أ) حدد الأنواع المحتملة لمدارات التهجين التي يمكن أن تستخدم بواسطة P لتكوّن روابط σ لخمس ذرات Cl ، باستخدام جدول الصفة للزمرة لجزيء PCl_5 .
- (ب) ما أنواع الهجين التي يمكن أن تستخدم في الرابطة لذرات الكلور الرأسية (axial) ولذرات الكلور الأفقية (equatorial)؟
- (ج) بالاعتماد على جوابك في الفرع (ب)، فسّر المشاهدة التجريبية: الروابط $\text{P}-\text{Cl}$ الرأسية (219 pm) أطول من الروابط الأفقية (204 pm).

23-5 صف الرابطة في أيون الكبريتيت، SO_3^{2-} ، بمصطلحات صور إلكترون-نقطة المذكورة في الفصل 3، ضمن الوصف اختزال الشحنات المتعارفة قدر المستطاع، ثم بمصطلحات المدارات الجزيئية، وأخيراً، باستخدام خليط تساهمي-أيوني الجمعي والموصوف بواسطة L. Suidan, J. K. Badenhop, E. D. Glendening, and F. Weinhold, J. Chem. Educ., 1995, 72, 583.

24-5 يحتوي الدايبوران، B_2H_6 ، الشكل الموضح. باستخدام المدارات الجزيئية (وتوضيح المدارات المناسبة على B و H التي تتكون منها المدارات الجزيئية)، فسّر كيف يمكن للهيدروجين أن يكون جسوراً بين ذرتي B. (هذا النوع من الروابط سيناقش في الفصل 8.)



25-5 على الرغم من أن أيون Cl_2^+ لم يتم فصله، إلا أنه لوحظ في الحالة الغازية باستخدام مطيافية UV. محاولة تحضير هذا الأيون بواسطة تفاعل Cl_2 مع IrF_6 لم تنتج Cl_2^+ ، ولكنها أنتجت الأيون المستطيل Cl_4^+ . (المرجع: S. Seidel and K. Seppelt. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. 39. 3923)

(أ) قارن مسافة الرابطة وطاقة الرابطة لأيون Cl_2^+ مع Cl_2 .
 (ب) علل الرابطة في Cl_4^+ . يحتوي هذا الأيون على رابطتين $Cl-Cl$ قصيرتين واثنتين أطول كثيراً. هل تتوقع أن تكون مسافة $Cl-Cl$ القصيرة في Cl_4^+ أطول أم أقصر من مسافة $Cl-Cl$ في Cl_2^+ ؟ فسّر
 26-5 يوصف BF_3 عادة كجزيء فيه البورون ناقص الإلكترون، وعدد الإلكترونات ستة. وعلى الرغم من ذلك، يمكن رسم أشكال الطنين حيث البورون له ثمانية إلكترونات، مع إلكترونات π مزاحة.
 (أ) ارسم هذه الأشكال.

(ب) أوجد المدار الجزيئي في الشكل 5-33 الذي يظهر هذه الإزاحة، وفسّر اختيارك.
 (ج) BF_3 حمض لويس تقليدي، يستقبل زوج إلكترونات من جزيئات لها أزواج حرة. أوجد المدار في الشكل 5-33 الذي سيكون هو المستقبل، وفسّر اختيارك المتضمن سبب كونه مستقبلاً جيداً للإلكترونات.
 (د) ما العلاقة بين المدارات المعينة في كل من فرع (ب) و (ج)؟

الأسئلة التالية تتطلب استخدام برامج التصميم الجزيئي.

27-5 حدّد الزمرة النقطية للمدارات الجزيئية: $1a_2$ ، و $2a_2$ ، و $1a_2'$ ، و $1e$ المذكورة في الشكل 5-33.

(أ) استخدم برامج التصميم الجزيئي لحساب مدارات BF_3 الجزيئية ومشاهدتها.

(ب) اطبع مساهمات المدارات الذرية للمدارات الذرية في المدارات الجزيئية: $4a_1'$ ، و $1a_2$ ، و $1a_2'$ ، و $2a_2$ ، مثبتاً (إن استطعت) التجميعات الموضحة في الشكل 5-33.

28-5 تكون الأيونات والجزيئات NO^+ ، و CN^- ، و CO ، و N_2 ، متسلسلة أيزوإلكترونية. تغيير الشحنات النووية سيغير أيضاً مستويات الطاقة الجزيئية للمدارات المتكوّنة من مدارات $2p$ الذرية ($1\pi^*$ ، و 3σ ، و 1π). استخدم برامج التصميم الجزيئي لعمل الآتي:

(أ) حساب أشكال هذه المدارات الجزيئية الثلاثة وعرضها لكل صنف (تم ذكر CO و N_2 في هذا الفصل).
 (ب) قارن بين أشكال كل من مدارات كل صنف (مثلاً، أشكال مدارات 1π لكل صنف). ما الاتجاه الذي تلاحظه؟

(ج) قارن بين طاقات هذه المدارات. في أي منها تلاحظ وجود ائتلاف؟

29-5 احسب واعررض المدارات للجزيء الخطي BeH_2 . وشرح دورها في توضيح التأثير لمدارات الزمرة الخارجية مع المدارات التي على الذرة المركزية.

30-5 احسب واعررض المدارات للجزيء الخطي BeF_2 . قارن المدارات وتأثيراتها مع تلك التي لجزيء BeH_2 من المسألة 29-5. بالتحديد، حدّد مدارات الزمرة الخارجية التي لا تتأثر مع مدارات على الذرة المركزية.

31-5 يعد أيون الأزيد، N_3^- ، مثلاً آخر على صنف خطي ثلاثي الذرات. احسب واعررض المدارات لهذا الأيون وقارن بين المدارات الثلاثة الممتلئة الأعلى طاقة مع مدارات الجزيء BeF_2 . كيف تختلف مدارات الزمرة الخارجية في تأثيراتها عن تأثيرات مدارات الذرة المركزية؟ كيف تقارن هذه المدارات مع مدارات CO_2 ؟

32-5 (أ) احسب واعررض المدارات الجزيئية لأيون H_3^+ الخطي والحلقي.

(ب) أيها أكثر استقراراً؟