

الباب الثالث

تطبيق نظرية الزمر في البناء والربط

Application of Group Theory to Structure and Bonding

مبادئ نظرية المدارات الجزيئية

Fundamentals of Molecular Orbital Theory

نستعرض في الفصل الافتتاحي من هذا الجزء لهذا الكتاب المفاهيم الأساسية التي تشكل جزءاً مهماً في بناء مخططات المدارات الجزيئية (م.ج.)، وتمثل أساساً لفهمنا لكل من البناء الجزيئي والتفاعلات، جوهر الكيمياء الحديثة. سوف تكون الأفكار المطروحة باستخدام الجزيئات البسيطة H_2 و H_3 واللذين يشكلان أساساً يمكننا من استخدام نظرية الزمر ويقودنا لتطوير وصفنا لنماذج ربط أكثر تعقيداً. ستظهر فاعلية نظرية الزمر عندما نتقل من تداخل مدارين ذريين (م.ذ.) H_2 أو ثلاثة H_3 ذرية في هذا الفصل إلى اتحاد 19 م.ذ. متاحة للربط في الفيروسين $(C_5H_5)Fe$ في الفصل العاشر، والتي سوف نختتم بها هذا الجزء من الكتاب.

(٦, ١) الربط في H_2

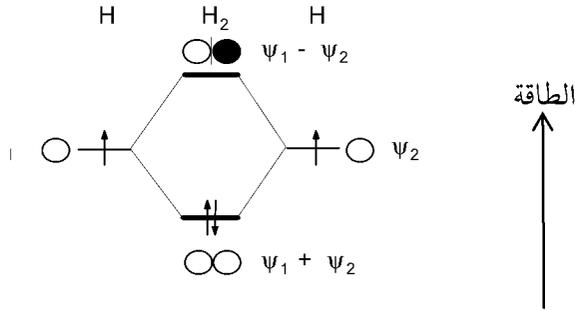
عندما تقترب ذرتا هيدروجين من بعضهما لإنشاء رابطة وتكوين جزيء H_2 ، يتداخل الإلكترونان، واحد من كل ذرة، مع بعضهما. يمكن لهذا التداخل أن يكون في-الطور وبناءً، حيث كلا الموجتين الإلكترونيتين لهما نفس النطاق (ψ)، أو خارج-الطور وهدام، حيث كل من الموجتين الإلكترونيتين عكس نطاق الأخرى. هذه الاتحادات الممكنة لاثنتين من م.ذ. $1s$ تولد اثنتين جديدين من م.ج. (مدارات جزيئية) يعودان للجزيء

كاملاً، أحدهما رابط والآخر عكس - رابط. تتركز الكثافة الإلكترونية في م.ج. الرابط بين النواتين وبالتالي فهو أكثر انخفاضاً في الطاقة من م. ذ. التي جاء منها، في حين م.ج. عكس - الرابط له كثافة إلكترونية أقل بين النواتين وطاقته أعلى بالنسبة لـ م. ذ. وبتعبير رياضي، يمكن كتابة الموجتين الإلكترونيتين الجديدتين (ψ الرابطة و ψ عكس الرابطة) على أساس الموجات الإلكترونية لكل ذرة هيدروجين على حدة (ψ_1, ψ_2) كما يلي:

$$\text{معادلة رقم (٦.١)} \quad \psi_{\text{الرابطة}} = \psi_1 + \psi_2$$

$$\text{معادلة رقم (٦.٢)} \quad \psi_{\text{عكس-الرابطة}} = \psi_1 - \psi_2$$

يمكن تمثيل هذا الوضع وصفيًا في مخطط م.ج.، حيث يكون لـ H_2 :



الشكل رقم (٦.١). مخطط م.ج. لـ H_2 .

تمثل مدارات 1s الفارغة والممتلئة في الشكل رقم (٦.١) أطواراً متضادة للموجات الإلكترونية. فهناك تغير في الطور لـ م.ج. عكس الرابط عند نقطة الوسط في الرابطة H-H حيث $\psi_1 = 0$ وتعرف بأنها عقدة. تتكون العقدة حيث تكون الكثافة الإلكترونية صفراً بين النواتين وبالتالي يرافقتها ازدياد في الطاقة: النواتان بشحنتين موجبتين تشعران أكثر ببعضهما وتتنافران، فتضعفان الرابطة. أما م.ج. الرابطة في H_2 ، التي ليس بها عقد فإنها أقل طاقة من المدار عكس - الرابط الذي لديه عقدة واحدة.

يتبع ملء م. ج. هذه مبدأ باولي للاستبعاد وقاعدة هوند، (تنطبق كذلك عند ملء م. ذ.) أي يمكن لكل م. ج. أن يتسع لإلكترونين لهما غزل متعاكس، وتتملأ المدارات المتساوية بالكثرونات منفردة متوازية الغزل حتى تصبح جميعها نصف ممتلئة. تنبثق قاعدتان عامتان من هذا المثال البسيط تعودان لبناء مخططات م. ج.:

- يتحد عدد n م. ذ. لتوليد n م. ج..

وفي حالة H_2 ، يولد اثنان من م. ذ. اثنان من م. ج.؛ ولا يمكن للعدد الكلي للمدارات أن يزداد أو ينقص خلال عملية التداخل.

- تزداد طاقة م. ج. بازدياد عدد العقد.

(٦، ٢) الربط في H_3 الخطي

من السهل إدراك كيفية اتحاد اثنان من م. ذ. في حالة H_2 ، إذ إن الاحتمالات الممكنة هي فقط في - الطور و خارج - الطور. كيف إذن تتعامل مع حالة H_3 التي تتضمن ثلاث م. ذ.؟ لنفرض في هذه المرحلة أن الجزيء خطي، ثم نعود لإمكانية كونه مثلثاً في الفصل الثامن. سوف نتبع إستراتيجية التدرج، وسنأخذ المدارات على الذرات الطرفية أولاً ونرى كيف تتحد، ثم ننظر إلى إمكانية التداخل بين ناتج اتحاد الذرات الطرفية ومدار $1s$ على الهيدروجين المركزية. يمكن لمداري م. ذ. $1s$ للهيدروجين الطرفية في H_3 أن تتداخل، إما في - الطور وإما خارج - الطور، كما في H_2 أعلاه. إلا أنه يمكن فقط للاتحاد في - الطور على م. ذ. للذرات الطرفية أن يتداخل مع م. ذ. الذرة المركزية، مع احتمال الربط وعكس الربط:

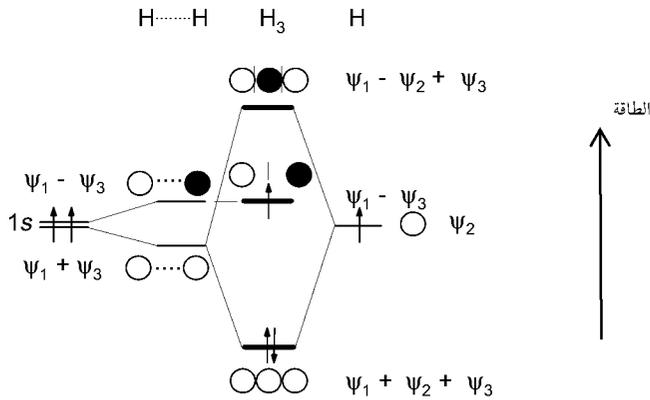


لدى الاتحاد خارج - الطور المقابل على م. ذ. $1s$ الذرة الطرفية مقادير متساوية من التداخلات في - الطور (رابط) وخارج - الطور (عكس رابط) وبالتالي يكون غير رابط ككل:



لا يهم ما هو الطور على م. ذ. $1s$ للمركز. سوف تتولد مقادير متساوية من تداخل رابط من جهة وتداخل عكس رابط على الجهة الأخرى، ولن يكون هناك محصلة لمساهمة م. ذ. المركزية وتهمل؛ إذن يولد اتحاد خارج - الطور ل م. ذ. للذرة الطرفية م. ج. غيررابطة.

يظهر في الشكل رقم (٦,٢) مخطط م. ج. ل H_3 .



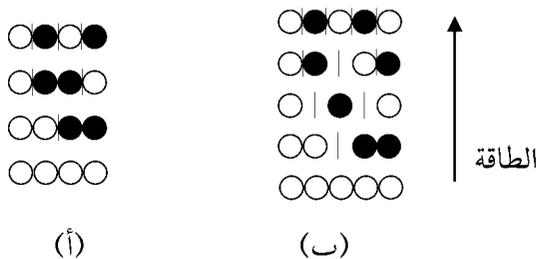
الشكل رقم (٦,٢). مخطط م. ج. ل H_3 الخطي.

لاحظ أننا قد حصلنا على ثلاث م. ج. (رابط، غير رابط وعكس رابط) من ثلاث م. ذ.، وأن طاقة الثلاث م. ج. تزداد بزيادة عدد العقد.

يمكننا التوصل إلى ملاحظة عامة واحدة من م. ج. في الشكل رقم (٦,٢):

- لا بد أن تقع العقدة بشكل متماثل على امتداد م. ج.

وعليه، تقع العقدة في م. ج. غير الرابط على H_3 في المركز، وليست منزاحة عن الوسط.



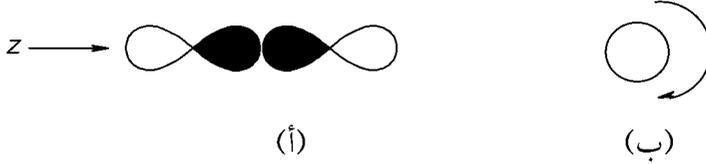
الشكل رقم (٦,٢). الترتيب العقدي في (أ) H_4 الخطي و (ب) H_5 الخطي.

يسمح لنا هذا التعميم بتوليد ترتيب عقدي ل م. ج. يرتبط بترتيبات خطية أطول، كما في H_4 ، H_5 ... إلخ (الشكل رقم ٦,٣). وسيكون ل H_4 أربعة تداخلات منبثقة من أربع م. ج.، وهكذا.

سؤال تقييم ذاتي ٦,١ : ارسم ستة م. ج. ل H_6 الخطي مبيِّناً الترتيب العقدي المتماثل.
إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

سوف تكون هذه الترتيبات القاعدة التي تتحد بها المدارات الذرية التابعة لمجموعة من المتصلات التي تحيط بالذرة المركزية، وستتضح أهميتها في الفصول اللاحقة.
من الواضح أن مخططات م. ج. لا تقتصر على الأنظمة التي تحتوي فقط على ذرات الهيدروجين أو مدارات s ، كما في الأمثلة التي تمت مناقشتها أعلاه. إلا أن تداخلات م. ج. يمكن أن توضع في مجموعات حسب نوع الرابطة التي تكونها، والتي بدورها تعتمد على توجيه م. ج. المتداخلة. فإذا تقاربت م. ج. بأسلوب "طرف - طرف"

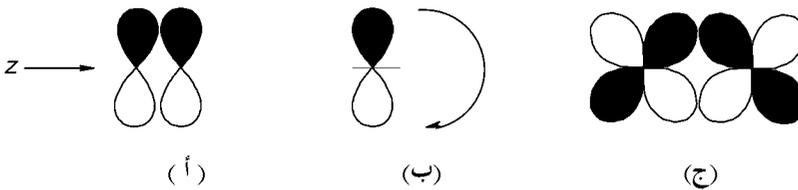
تنتج الرابطة σ . يشمل ذلك تداخلات $s-s$ في H_2 و H_3 ، والمثال الأكثر جلاء هو تقارب "طرف - طرف" لمداري p_z (الشكل رقم ٦.٤ أ):



الشكل رقم (٦.٤). (أ) تداخل "طرف - طرف" لمدارات p لتوليد رابطة σ و (ب) مشهد لـ م. ج. على طول محور الرابطة.

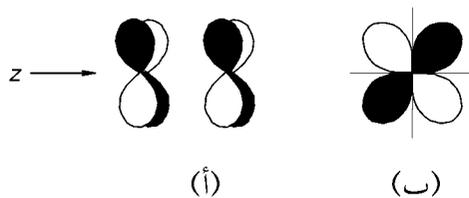
إذا نظرنا على طول الرابطة (z) يبدو المدار وكأنه مدار s ، أي له تماثل أسطواني بلا عقد. وعند إدارة الرابطة σ حول محورها لا نجد أي تغير في الطور الشكل رقم (٦.٤ ب). وهو ما يميز الرابطة σ .

عندما يتقارب مدارا p "جانب - جانب" تتكون الرابطة π الشكل رقم (٦.٥ أ): وبالنظر على طول اتجاه الرابطة المتكونة، تبدو م. ج. مشابهة للمدار p ولها عقدة واحدة الشكل رقم (٦.٥ ب). لذا يولّد التداخل الجانبي لمدار d أيضاً الرابطة π الشكل رقم (٦.٥ ج).



الشكل رقم (٦.٥). (أ) يولّد التداخل "جانب - جانب" لمدارات p رابطة من نوع π (ب) مشهد م. ج. على طول محور الرابطة و (ج) تكون رابطة π من التداخل الجانبي لمدارات d .

إن تداخل "وجه - وجه" لمدارات d تداخل مهم للعناصر الانتقالية ويؤدي إلى توليد الرابطة δ الشكل رقم (٦,٦ أ)؛ وبملاحظته على طول اتجاه الرابطة المتكونة تبدو م.ج. كمدار ولها عقدتان الشكل رقم (٦,٦ ب).

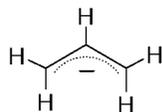


الشكل رقم (٦,٦). (أ) يولد التداخل "وجه - وجه" لمدارات d الرابطة δ و (ب) مشهد م. ج. على طول محور الرابطة.

يملي تداخل م.ذ. مدى قوة الرابطة (أو ضعف عكس - الرابطة) المتكونة. فكلما تقاربت الذرات، يبدأ التنافر بين الأنوية والإلكترونات غير الرابطة (أي قلب الذرة) بالظهور، مقيداً مقدار قرب الذرات من بعضها البعض. لذا فتداخل "طرف - طرف" أكثر فاعلية من تداخل "جانب - جانب"، والذي بدوره أكثر فاعلية من تداخل "وجه - وجه". وعليه، تتبع قوة الروابط بين الذرات المتماثلة الترتيب العام:

$$\sigma < \pi < \delta$$

سؤال تقييم ذاتي ٦,٢ : ارسم اتحاد م.ذ. الذي يصف π -م.ج. في أنيون الأليل:



باستخدام الشكل رقم (٦,٢) كمرشد، ارسم مخطط م.ج. لإيجاد رتبة الرابطة في هذا الأنيون.

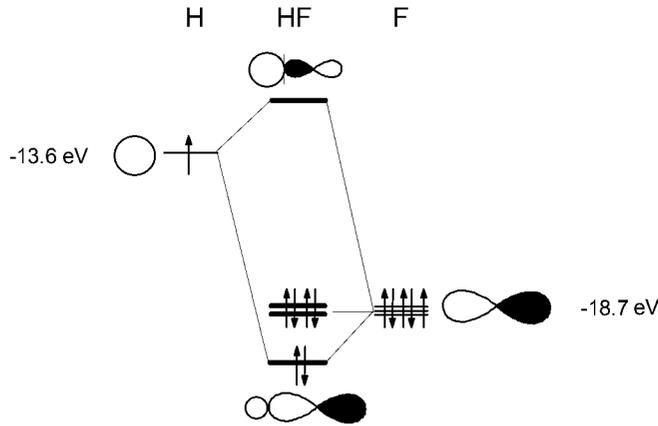
(تلميح: افرض تهجين sp^2 على كل كربون)

(٦,٣) قصور المقاربة الكيفية

إن المقاربة المتبعة في هذا الكتاب لبناء م.ج. بمساعدة نظرية الزمر ستكون وصفية. المقاربة الكيفية هذه لها قصورها، رغم تجنب الأوجه الرياضية المرهبة. يتضح ذلك عند توليد مخطط م.ج. لثنائي الذرات غير المتماثلة مثل HF الشكل رقم (٦,٧) هنا يتضمن الربط مدار $2p_z$ على الفلور ومدار $1s$ على الهيدروجين (يؤخذ محور الرابطة عرفاً على أنه الواقع على امتداد z). يتحد المداران الذريان "طرف - طرف" لتوليد اتحادات الربط وعكس الربط σ ، وتبقى $2p_x$ م.ذ.، $2p_y$ على الفلور غير رابطة.

رغم اتحاد مداري م.ذ. بنفس الطريقة مثل H_2 تقريباً (الشكل رقم ٦,١)، إلا أن هناك فرقاً أساسياً: طاقة مداري م.ذ. ليست نفسها. طاقات التآين لـ $1s$ H و $2p_z$ F هي 13.6 و 18.7 eV على التوالي. أي أن مدارات $2p$ للفلور تقع عند طاقة أقل بكثير من $1s$ للهيدروجين. هذه النتيجة لها أثر مضاعف:

- تقل درجة التداخل بين م.ذ. كلما ازداد الفرق في الطاقة بينها.



الشكل رقم (٦,٧). مخطط م.ج. لـ HF. م.ذ. غير الرابطة $2p_x$ ، $2p_y$ على الفلور لم تظهر للإيضاح.

يتداخل مدارا 1s على H_2 بقوة لأن لهما نفس الطاقة ويؤدي ذلك إلى استقرار كبير لمدارات م. ج. الرابطة وبالمثل يؤدي إلى عدم استقرار كبير في م. ج. عكس الرابطة. في HF، مقدار التداخل أقل بكثير، لذا فإن م. ج. الرابطة، كمثال، أقل قليلاً فقط من طاقة للفلور.

• يختلف مقدار مساهمة م. ذ. في م. ج.

تأتي المساهمة الكبرى في م. ج. الرابطة من $2p_z$ للفلور، في حين تهيمن مساهمة 1s من الهيدروجين على م. ج. عكس الرابطة؛ تظهر م. ج. أكثر شبهاً بال م. ذ. القريبة منها في الطاقة. والنتيجة، ازداد استقرار م. ذ. الأقل طاقة قليلاً بمساهمة في - الطور من 1s للهيدروجين، في حين تناقص استقرار م. ذ. الأعلى طاقة (1s للهيدروجين) بنفس المقدار عن طريق التداخل خارج - الطور مع للفلور. تنعكس هذه التأثيرات وصفيًا في حجم م. ذ. المعنية وذلك في مخطط م. ج. في الشكل رقم (٦،٧). يمثل الإلكترونان المكونان للرابطة، واحداً من كل ذرة، م. ج. متمركز إلى حد كبير على الفلور مما يؤدي إلى قطبية الرابطة $H^{\delta+}-F^{\delta-}$.

وبعبارات كمية أكثر، الموجات الإلكترونية الجديدة التي تعود إلى م. ج. الاثنين

هي:

$$\psi_b = N[c_1\psi_1 + c_2\psi_2] \quad \text{معادلة رقم (٦،٣)}$$

$$\psi_{a.b} = N[c_1\psi_1 - c_2\psi_2] \quad \text{معادلة رقم (٦،٤)}$$

يؤكد ثابت التسوية N أن الكثافة الإلكترونية الكلية (ψ^2) المجموع على كامل الفضاء) ويكافئ شحنة سالبة واحدة. المعاملات c_1 و c_2 أكثر أهمية وتتعلق بمساهمة م. ذ. الاثنين في كل م. ج. ففي حالة H_2 ، $c_1=c_2$ ، حيث الذرتان متشابهتان، في حين

للمعلومات التي تخص مخطط م. ج. في الشكل رقم (٦,٧). هذا تعبير كمي جيد للمعلومات التي تخص مخطط م. ج. في الشكل رقم (٦,٧). سوف نهمل هذه المعاملات عند الأخذ بالمقاربة الوصفية لبناء م. ج. لأن أي مقارنة دقيقة ستتطلب معرفة كل من طاقات التآين لمدارات م. ج. ذات العلاقة، والأهم، تحليل حسابي مفصل لتداخل الموجات. سوف نعلق على هذه المعاملات فقط عندما تتطلبنا الكيفية ذلك للإيضاح.

(٦,٤) الخلاصة

- يتحد عدد n من م. ج. لتوليد n م. ج.
- تزداد طاقة م. ج. بازدياد عدد العقد.
- يجب أن تنتظم العقد تماثلياً على امتداد م. ج.
- تؤخذ تداخلات م. ج. على الذرات الطرفية أولاً بالحسبان، ثم يتحد ناتج التداخلات مع م. ج. على الذرة المركزية، عندما يكون ذلك ممكناً.
- تنشأ مدارات م. ج. σ ، π ، δ من تداخل م. ج. "طرف - طرف"، "جانب - جانب"، "وجه - وجه" على التوالي.
- تتبع قوة الرابطة بين الذرات المتماثلة الترتيب $\sigma < \pi < \delta$.

مسائل

- الإجابات على المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.
- ١* - تنبأ بقوة الرابطة Xe-F النسبية في $[XeF]^+$ وXeF₂ باستخدام مخططات م. ج. المناسبة؛ خذ روابط σ فقط.

(تلميح: استخدم p_z م. ذ. على كل ذرة)

٢- طيف تحت الحمراء والرامان (سم⁻¹) لـ $[\text{HF}_2]^-$ ، معزول في نسيج من

الأرجون هو:

الرامان	تحت الحمراء
	1550
	1200
675 (مستقطب)	

ارسم مخطط م. ج. المناسب بما يتفق مع بناء الأيون ثم أوجد رتبة الرابطة H-F.

هل $[\text{HF}_2]^-$ ديامغناطيسي أم بارامغناطيسي.

٣- ارسم مخطط م. ج. لـ LiH ومن ثم وضح سبب قطبية الرابطة في هذا

الجزيء.

(طاقات تأين مدارات التكافؤ: $5.4 \text{ Li } 2s$ ، $13.6 \text{ H } 1s$ eV).

٤- ناقش الرابطة المضاعفة $\text{C} = \text{O}$ في CO_2 بإنشاء مخططات م. ج. جزيئية

منفصلة لكل من (أ) روابط σ (باستخدام مدارات $2s$ و $2p_z$ على الكربون و $2p_z$ على

الأكسجين) و (ب) روابط π (باستخدام $2p_x$ ، $2p_y$ على كل ذرة).

(طاقات تأين مدارات التكافؤ: $19.5 \text{ C } 2s$ ، $10.7 \text{ O } 2p$ ، $15.9 \text{ O } 2p$ eV)

(تلميح: جميع المدارات عكس الرابطة فارغة)