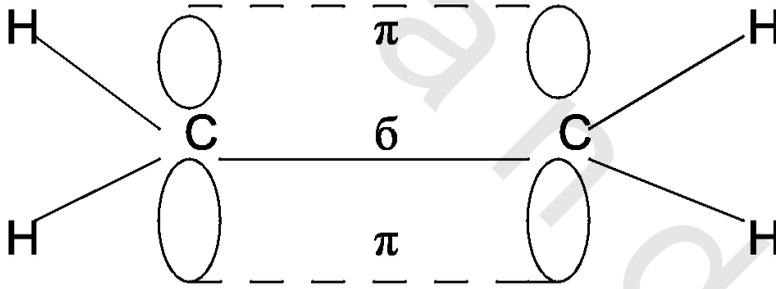


الباب الرابع عشر

الطرق التقريبية لحساب المدارات الجزيئية

نظرية هيكل وتطبيقاتها علي بعض الجزيئات الثنائية الأربطة:

تمكن هيكل تطبيق نظرية التعبير والجمع في المركبات الهيدروكربونية ذات الروابط المتزاوجة. مثل تلك المركبات العضوية تحتوي علي رابطة من نوع σ والآخر من نوع π وتتأتي من المدار (P) الخارجي لذرة الكربون لتكون (σ - سيجما) وهذه غير نشطة وفعالة وأما المستوي (π - Pi - نشطة) وعموما لا تتكون مثل تلك الرابطة إلا بين ذرتي كربون وابتسط الجزيئات واقلهم لابد من وجود ذرتين من الكربون وهو جزئ الايثيلين ليأخذ هذا الشكل :



وقد تمكن هيكل من تلك الخاصية بأنه يمكن دراسة كل رباط منفصل عن الآخر .

وبالتالي يمكن كتابة الدوال التي ترمز عن المدار الخارجي P في ذرة الكربون علي النحو التالي :

$$\psi_{\pi} = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i \cdot P_z \quad (1-14)$$

كذلك يمكن حساب الطاقة الكلية لالكترونات π في الجزئ باستخدام فرضية من فروض الكم علي النحو التالي :

$$E = \frac{\int \psi_{\pi}^* \hat{H} \psi_{\pi} dt}{\int \psi_{\pi}^* \psi_{\pi} dt} \quad (14-2)$$

لتعطي قيمة تقريبية لصورة من صور الطاقة للمدار مع استخدام التكامل وشرطي التعامد والمعايرة .

ولقد سبق وان تعرضنا مسبقا لمثل تلك المعادلة سواء باستخدام معادلة تجريدية لنصل إلى تلك النتيجة وهي :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E_{22} \end{vmatrix} \quad (14-3)$$

وقد طبقنا قاعدة باولي مسبقا علي مثل هذا النظام الذي يتكون من إلكترونين والحل لهذه المصفوفة التي تعطي عدد N من الجذور. كل يعبر عن طاقة لأحد المدارات (N) الجزئية فانه يمكن استخدام محددة سلاتر .

تطبيق نظرية هيكل علي جزئ الايثيلين :

سبق وأن رسمنا جزئ الايثيلين وعليه فان المصفوفة تحتوي فقط علي مصفوفة من اثنين .

وباستخدام المعادلة السابقة وبأخذ عدة اختصارات وتدخل عدة ثوابت (α) والمعروف بثابت كولومب. وسوف نفترض أن H_{11} مساويا H_{12} مساويا (α) ، عبارة عن الطاقة الالكترونية ولسوف يتم أخذ ثابت آخر وليكن (a) ونفترض أيضا أن $S_{11} = S_{22} = 1$ وأما $S_{12} = S_{21} = 0$.

وهو ما يحققه شرطي المعايرة والتعامد والاستبدال نصل إلي المصفوفة علي النحو التالي :

$$\begin{vmatrix} \alpha - a & B \\ B & \alpha - a \end{vmatrix} = 0 \quad (14-4)$$

وبالقسمة علي (a) نحصل علي مصفوفة لناخذ بعد ذلك المصفوفة

وباختصار آخر علي ما يلي $X = \frac{\alpha - a}{B}$ لتصبح :

$$\begin{vmatrix} X & \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (4-5)$$

وبضرب الطرفين في الوسطية لأي مصفوفة نصل :

$$X^2 - 1 = 0 \quad (4-6)$$

لتكون المعادلة :

$$X^2 = 1$$

أي أن :

$$X^2 = \pm 1$$

وبالتعويض عن قيمة X في الاختصار :

$$\frac{\alpha - a_1}{B} = -1 \quad \& \quad \beta = \alpha - a_1 \quad \text{or} \quad a_1 = \alpha + \beta$$

ومن ناحية أخرى :

$$\frac{\alpha - a_2}{B} = -1 \quad \& \quad a_2 = \alpha - \beta \quad (4-7)$$

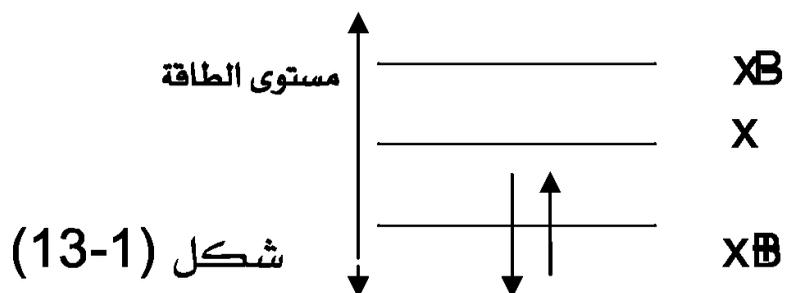
وبالتالي نحصل علي طاقتين وهما (a_2, a_1) .

ونجد أن زوج الالتركرون في الحالة الاستقرارية يلزم مستوي الطاقة

(a_1) ومن المعلوم بان الايتلين مرتبط بوجود رابطة أخرى وهي (π)

وبالتالي يكون رسم مخطط مستويات الطاقة علي الشكل التالي

شكل (1- 14).



شكل (13-1)

يلاحظ من الشكل أن زوج الإلكترون يشغل المدار الأكثر ثباتا. بناء أيضا عن الغزل لباولي ($\uparrow\downarrow$) وبما أن الجزئ أكثر ثباتا في حالة وجود الربط بين الذرتين. وهو ما يعرف بالمدار الرابطة Bonding molecular orbital (BMO). وبالتالي في مثل هذه الحالة فإن الطاقة علي النحو :

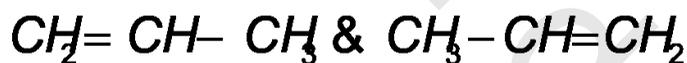
$$E = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta \quad (14-8)$$

وحيث أن طاقة الإلكترون في المدار الأول من (P_z) وذرة كربون α بفرض أن الجزئ في الحالة الأرضية ولا يوجد تأثير متبادل عليه أو واقع في مجال كهرومغناطيسي. وبالتالي فإن الطاقة الكلية للإلكترونات المنعزلة هي 2α أي أن مجموع الطاقة اللازم للرباط هو :

$$E_{b\pi} = (2\alpha + 2\beta) - 2\alpha = 2\beta \quad (14-9)$$

binding π energy

لنأخذ مثلا آخر لثلاث ذرات كربون وهو نظام لالكيل ويكون التركيب علي النحو التالي :



وعموما الثلاث ذرات كربون كل منهم مشارك في المدار $2P_z$ وبالتالي فإن الدالة الذاتية لهذا النظام تأخذ مجموع مدارات P_2 والتي يمكن كتابتها علي النحو التالي :

$$\psi = \alpha\phi_1 + \alpha\phi_2 + \alpha\phi_3 + \dots \quad (14-10)$$

وهنا تكون المصفوفة من الدرجة الثالثة. علي هذا النحو بعد اخذ الاختصارات والوصول إلي النتيجة للمصفوفة البسيطة:

$$\begin{vmatrix} \alpha - a & B & 0 \\ B & \alpha - a & B \\ 0 & B & \alpha - a \end{vmatrix} = 0 \quad (14-11)$$

وبقسمة الحدود علي B نحصل علي $\frac{\alpha - a}{\beta}$ ونرمز لها بالرمز X

مثلا سبق في حالة الايثيلين ولتأخذ المصفوفة الاختصار التالي:

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (12-14)$$

ومفكوك هذه المصفوفة نحصل علي:

$$X^3 - 2X = 0 \quad (13-14)$$

لتعطي القيم الثلاث عن قيمة (X) والمعبر عنها بالجذور الثلاث:

$$X = \pm\sqrt{2}, \quad X = 0 \quad (14-14)$$

أي أن:

a_1, a_2, a_3 - قيم ذاتية الطاقة وبالتعويض:

$$a = \alpha + \sqrt{2B}, \quad X = -\sqrt{2}$$

$$a_1 = 0, \quad X = 0 \quad (15-14)$$

$$a_3 = X - \sqrt{2B}, \quad X = +\sqrt{2}$$

وتكون الطاقة بعد مفكوك الجذور:

$$a_1 = \alpha + 1414B$$

$$a_1 = \alpha \quad (16-14)$$

$$a_2 = \alpha - 1414B$$

نجد أن الإلكترونين في الأيون الموجب للاليل واقعان في المدار الجزيئي ψ^- للطاقة الكلية علي هذا النحو (الايون الموجب - $C_3H_5^+$)

$$\therefore E_{C_3H_5^+} = a_1 = \alpha + 2 \cdot 1414B \quad (17-14)$$

لنلاحظ أيضا أن طاقة الكاتيون تختلف عن طاقة الجذر والانيون:

وبالتالي فان $a_2 = \alpha$ في المعادلة حيث أن الإلكترون الإضافي يشغل فلك

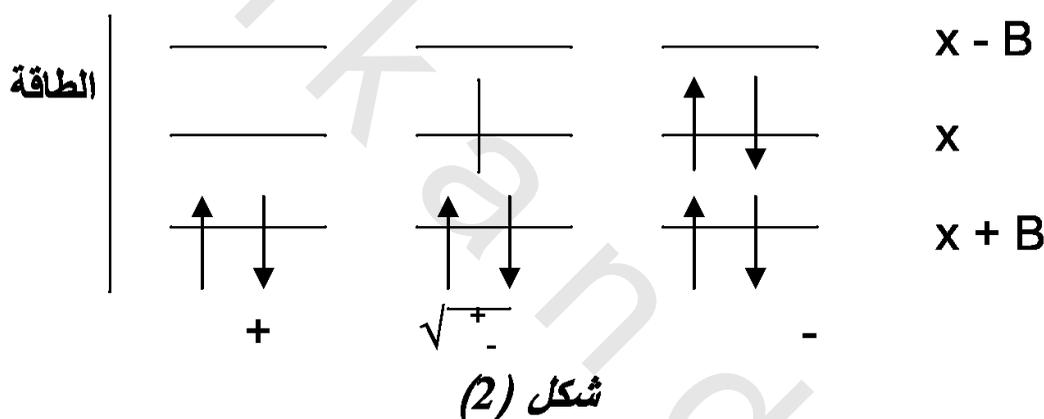
جزيئي لارابط وعليه فان طاقة الربط هي $2.85B$. وعموما الطاقات الثلاثة يمكن تمثيلها علي الآتي :

$$\therefore E_{C_3H_5^+} = 2\alpha_1 + \alpha_2 \quad (19-14)$$

$$\begin{aligned} E_{C_3H_5^+} &= 2\alpha_1 + 2\alpha_2 = 2(\alpha + \sqrt{2B}) + \alpha \\ &= 3\alpha + 2\sqrt{2B} = 3\alpha + 2828B \quad (20-14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{C_3H_5} &= 2\alpha_1 + 2\alpha_2 = 2(\alpha + \sqrt{2B}) + 2\alpha \\ &= 4\alpha + 2\sqrt{2B} = 4\alpha + 2828B \quad (21-14) \end{aligned}$$

ويمكن تمثيل مواضع الالكترونات في الحالات الثلاث كما يلي :



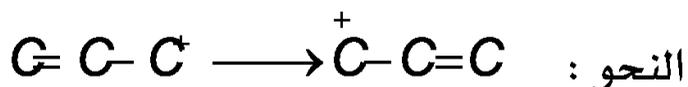
وتكون الطاقة الربط لكل إلكترون علي النحو التالي :
وهي عبارة. E_{TB} لكل إلكترون. ففي حالة الكانيون (+) علي النحو :

$$BEPE = 1415B \quad (2)$$

$$BEPE = 0943B \quad (3) \quad (22-14)$$

$$BEPE = 0704B \quad (4)$$

ولكي نقدم بإيجاد طاقة الرباط (BE) فانه يلزم رسم التركيبة لجزيئ الأليل. وكما ذكرت في البدء توجد حالة عدم تغير بين ذرات الكربون الثلاث بما يشبه تركيبة رنيني structure resonance علي



أو يمكن الأخذ : $C-C-C^{+\xi}$

وبفرض أن الطاقة علي موقع معين وإنها تعبر عن طاقة لنظام حقيقي. في هذا النظام، وكما هو واضح هذا النظام مختلف عن السابق من حيث التغير علي موضع معين وعموما يمكننا كنظام عام لطاقة عدم التحديد (DE)-Delocalization energy .

$$DE = E_{II} - (\sum E_{ethylene} + KE_{2PZ})$$

E_{2PZ} وحدة ايثيلين .

$2PZ$ تعبر عن طاقة إلكترون في مدار معزول في ذرة كربون معزولة. وعدد تلك الذرات في النظام المزدوج هو K . وبالنسبة لنظام أنبل فإن عدد وحدات الايثيلين هي 1 وبالتالي بالنسبة $C_3H_5^+$ هي :

$$DE = (2\alpha + 283B) - \{2\alpha + 2B + 0(\alpha)\}$$

$$= 2\alpha + 283B - 2\alpha + 2B + Zerc$$

$$DE = 083 B \quad (14-23)$$

وبالنسبة $C_3H_5^+$:

$$DE = (2\alpha + 283B) - (2\alpha + 2B + \alpha)$$

$$= 2\alpha - 3\alpha + 283B - 2B$$

$$DE = 083 B \quad (14-24)$$

وأما في حالة الايون :

$$DE = (4\alpha + 283B) - (2\alpha + 2B + 2\alpha)$$

$$DE = 083 B \quad (14-25)$$

وتكون حينئذ طاقة الربط لعدم التغير علي النحو :

$$C_2H_5^+ = 083/2 = 0414B \quad (2)$$

$$C_2H_5 = 083/4 = 0207B \quad (4) \quad (14-26)$$

$$C_2H_5^- = 083/3 = 0276B \quad (3)$$

وهذا ما يعرف بالثبات النسبي :

لنأخذ مثالا آخر علي إيجاد الدالة الذاتية ولتكن لجزئ الايثيلين
فلايجاد معامل ما نستخدم شرط التناسق للمدارات الجزيئية علي النحو
التالي :

$$\psi = \alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 \quad (14-27)$$

حيث α_1, α_2 معاملين لدالتين ذرتين وهما α_1, α_2 علي التوالي وشرط
التناسق (شرط المعايرة) للمدارات الجزيئية بمعنى :

$$\int \psi \psi \, d\tau = 1 \quad (14-28)$$

ثم بالتعويض في المعادلة للدالة نحصل علي :

$$\int (\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2)(\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2) \, d\tau = 1 \quad (14-29)$$

وبعد حاصل الضرب لنحصل في النهاية علي

$$\alpha_1^2 \int \phi_1 \phi_1 \, d\tau + 2\alpha_1 \alpha_2 \int \phi_1 \phi_2 \, d\tau + \alpha_2^2 \int \phi_2 \phi_2 \, d\tau = 1 \quad (14-30)$$

وإذا فرضنا أن :

$$\int \phi_1 \phi_1 \, d\tau = \int \phi_2 \phi_2 \, d\tau \quad (14-31)$$

لأن إحداهما تشابه الاخري ولكن مع استخدام شرط التعامد أي أن:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 = 1 \quad (14-32)$$

وهذا يعني أن :

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 + \dots + \alpha_n^2 = 1 \quad (14-33)$$

لتعود إلي مصفوفة جزئ الايثيلين السابقة :

$$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (14-34)$$

وإذا كانت العوامل α_2, α_1 مع المصفوفة لنحصل علي:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 X & \alpha_2 \\ \alpha_1 & \alpha_2 X \end{vmatrix} = 0 \quad (14-35)$$

لنحصل علي خارج المصفوفة لمعادلتين وهما :

$$\alpha_1 X + \alpha_2 = 0$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 X = 0$$

(٣٦- ١٤)

الحالة الثانية الأرضية عندما $X=-1$ كما ذكرنا سابقا وإذا ما

عوضنا فأنا نحصل علي :

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

وبالتعويض في المعادلة :

$$\alpha_1^2 + \alpha_1^2 = 1$$

عن أي منهما في تلك المعادلة لنحصل علي :

$$\alpha_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

(٣٧- ١٤)

وإذا ما عوضنا عن α_1 لنحصل علي α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

(٣٨- ١٤)

وبالتعويض عن قيم المعاملات α_2, α_1 في الدالة الذاتية :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$$

(٣٩- ١٤)

ولإيجاد ψ_2 وبالتعويض عن $X=1$ فإننا نحصل علي :

$$\alpha_1 = -\alpha_2$$

(٤٠- ١٤)

وبالتالي فان التعويض عن أي منهما للحصول علي قيمة α_1 مثلاً :

$$\alpha_1^2 + (-\alpha_1^2) = 1$$

$$\alpha_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

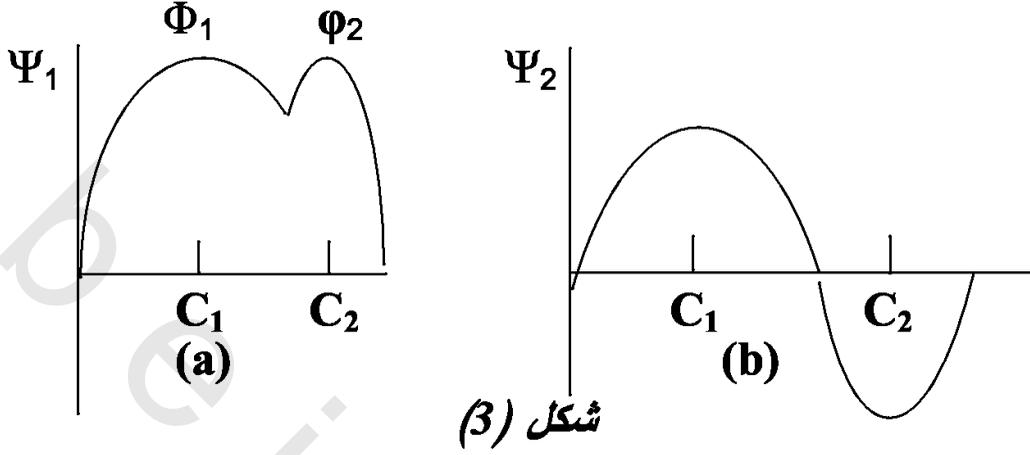
$$\alpha_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

(٤١- ١٤)

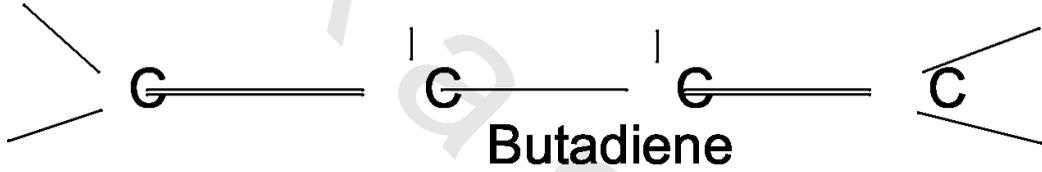
ونكون المعادلة الذاتية :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad (٤٢- ١٤)$$

ويمكن توضيح هاتين الدالتين ψ_2, ψ_1 في الشكلين الآتيين :



تطبيق نظرية هيكل علي جزئ البيوتادايين .



وبكتابة المصفوفة لهذا الجزئ نلاحظ يتكون من أربع ذرات كربون فتكون المصفوفة إذا 4×4 علي هذه الصورة :

$$\begin{vmatrix} \alpha - B & B & 0 & 0 \\ B & \alpha - B & B & 0 \\ 0 & B & \alpha - B & B \\ 0 & 0 & B & \alpha - B \end{vmatrix} = 0 \quad (٤٣- 4)$$

وبإجراء التعويض مثلما اجري ما مضي في جزئ الايثيلين والاييل. للإختصار التالي - بالقسمة علي (β) ثم نأخذ خارج القسمة مساويا (X)

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (٤٤- ١4)$$

والحل لهذه المصفوفة فانه يتبع الطرق الجبرية المعروفة في حل المصفوفات لتحصل في النهاية علي هذه المعادلة :

$$X^4 - 3X^2 + 1 = 0$$

وبتحليل تلك المعادلة نحصل علي :

$$(X^2 - X - 1)(X^2 + X - 1) = \text{Zero}$$

وبالتالي فان الجذور الأربعة لهذه المعادلة علي النحو: معادلة تربيعيه :

$$X = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2}, \quad X = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2}$$

$$X = \frac{\pm 1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

لنجد أن :

لنأخذ الترتيب التالي لقيم (X) من نوع التباديل والتوافق :

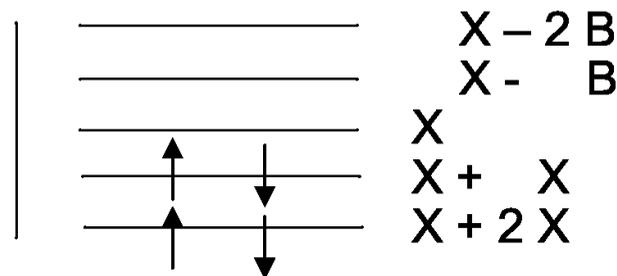
$$X_1 = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2} = -0.618, \quad \xi_1 = \alpha + 0.618\beta$$

$$X_2 = \frac{+1 - \sqrt{5}}{2} = -0.618, \quad \xi_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$X_3 = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} = 0.618, \quad \xi_3 = \alpha - 0.618\beta \quad (14-12)$$

$$X_4 = \frac{+1 + \sqrt{5}}{2} = 1.618, \quad \xi_4 = \alpha - 1.618\beta$$

لنرسم مخطط الطاقة الكلية لجزئ بيوتاديين .



شكل (3)

تبعاً لقاعدة باولي للتركيب الالكتروني للغزل. وبالتالي فان الطاقة الكلية وطاقة الربط لجزئ البيوتاديين كما يلي :

$$E_{b\pi} = 2(\alpha + 1618\beta) + 2(\alpha + 0618\beta)$$

$$= 4.0\alpha + 4.47\beta \quad B_{\pi} = 4.47\beta$$

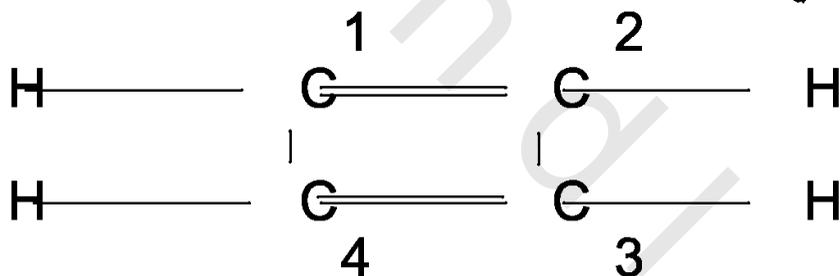
ولحساب طاقة عدم التقيد :

$$DE = 4.0\alpha + 4.47\beta - 2(2\alpha + 2\beta)$$

$$= 4.0\alpha + 4.47\beta - 4\alpha - 4\beta = 0.47\beta$$

ومن الحسابات لوحظ أن جزئ البيوتاديين ثابت بمقدار 0.47β وهذا المقدار يعبر عن مقدار الثبات لعدم تغير الإلكترون في منطقة معينه:

لنأخذ أمثلة أخرى لتبين أن نظرية هيكل لم يصادفها الحظ بصفه مستمرة ولكن لو أخذنا مركبات حلقية مثل بيوتاديين الحلقي الذي يكتب علي هذا النحو :



وتكتب المصفوفة علي هذا النحو :

$$\begin{vmatrix}
 X & 1 & 0 & 0 \\
 1 & X & 1 & 0 \\
 0 & 1 & X & 1 \\
 1 & 0 & 1 & X
 \end{vmatrix} = 0 \quad (14-16)$$

وبإيجاد قيمة المصفوفة لتعيين الجذور نجد المعادلة :

$$\begin{aligned}
 X^4 - 4X^2 &= 0 \\
 &= X^2(X^2 - 4) = 0
 \end{aligned}$$

$$X^2 (X-2)(X+2)=0 \quad (14-47)$$

وعليه فان الجذور هي :

$$X_1 = -2 \quad ; \quad \xi_1 = \alpha + 2B$$

$$X_2 = 0 \quad ; \quad \xi_2 = \alpha$$

$$X_3 = 0 \quad ; \quad \xi_3 = \alpha$$

$$X_4 = 2 \quad ; \quad \xi_4 = \alpha - 2B$$

انظر المخطط نجد أن ξ_2, ξ_3 علي خط واحد لـ α .

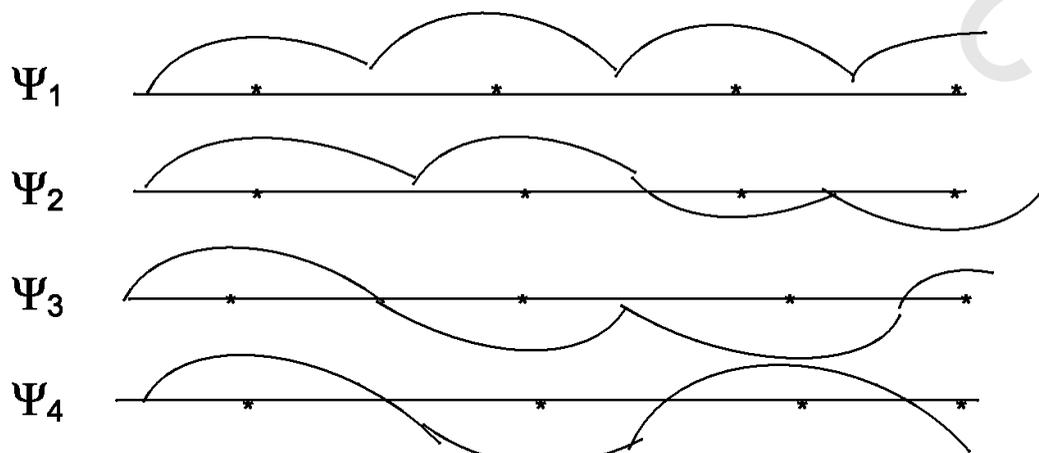
نجد في حالة البيوتادايين الحلقي فان المدارات ψ_1, ψ_2 لا يوجد تطابق رباط وتوزيع الالكترونات موزعه تبعاً لقاعدة هوند لتكون الحالة المستقرة لهذا الجزئ حالة ثلاثية لتعبر عن جذر (شق ثنائي) biradical حر. وتكون الطاقة الكلية المعبرة في هذه الحالة علي النحو :

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 2(\alpha + 2\beta) + 1\alpha + 1\alpha \\ &= 4\alpha + 4\beta \end{aligned} \quad (14-48)$$

$$DE = (4\alpha + 4\beta) - 2(2\alpha + 2B) = 0 \quad \text{وعدم التغير حينئذ :}$$

لنري أن نظرية هيكل لم تكن موفقه في هذه الحالة من منظور رابطة التكافؤ فالجزئ لا يأخذ ثبات في حالة عدم التقييد. ومن السهل أن يفتح في أي لحظة والجزئ في حالة biradical لجذر مزدوج حر - وهذه حالة تعتبر ثلاثية التكرارية :

وعموماً: برسم منحنيات الخواص العقدية للمدارات الجزيئية في المركب العضوي (بيوتادايين) بالطريقة التالية :



شكل (4)

يلاحظ أن المناطق التي تكون فيها الشحنة الالكترونية ذات كثافة عالية فإنها تعبر عن منطقة ربط فمثلا في ψ_2 يلاحظ التجمع ما بين ذرتي 1, 2, 3, 4. وبالتالي هي مناطق الربط المزدوج ووجود عقده ما بين (2, 3) وهي تعتبر منطقة تنافر. وعدم وجود ربط بحيث لا توجد كثافة الكترونية سالبة. شكل (4).

وبالنسبة للدالة ψ_1 يلاحظ تجمع علي جميع مراحل الذرات 3, 4, 1, 2 أي وجود حالة ربط متأرجح بين الذرات الأربع ولكن ψ_4 لا يوجد ربط كامل حيث لا يوجد جميع كثافة في منطقة من المناطق وعموما عدد العقد تتناسب في أي دالة مع طاقة هذه الدالة تتاسبا طرديا فتزداد طاقة الفلك الجزيئي زيادة عدد العقد .

ويوضح الجدول (1) لجزئ البيوتاديين الدالة الموجية الكاملة التالي:

المدار الجزيئي	الطاقة لقيم الجذور	C_1	C_2	C_3	C_4
1	-1.618	0.372	0.601	0.601	0.372
2	-0.618	0.601	0.372	-0.372	-0.601
3	0.618	0.601	-0.372	-0.372	0.601
4	1.618	0.372	-0.601	0.601	-0.372

توجد معادلات وقوانين لإيجاد مثل تلك القيم وتكتفي بالقيمة النهائية فقط .
