

## الإلكترونات في الجزيئات البسيطة

### Electrons in Simple Molecules

تكون الإلكترونات الروابط التي تمسك الجزيئات معاً، وفي التفاعلات الكيميائية، يعاد ترتيب الإلكترونات كلما تكونت الروابط أو تكسرت. لذا؛ فإن فهم ما تفعله الإلكترونات في الجزيء يعد ضرورياً لفهم التراكيب الكيميائية والتفاعلات.

سنقدم في هذا الفصل وصف ارتباط المدار الجزيئي *molecular orbital* القوي، سنطبقه أولاً على الذرات الثنائية البسيطة، وبعدها، في الفصل التالي، سنوسع التطبيق على الجزيئات الأكبر. باستخدام نهج المدار الجزيئي ستمكن من تبرير مشاهدات كثيرة حول الربط في الجزيئات، مثل لماذا يتكون  $H_2$  بسهولة بينما  $He_2$  غير معروف؟ لماذا  $O_2$  بارامغناطيسي (يعني أنه واقع داخل مجال مغناطيسي) بينما  $N_2$  ليس كذلك؟ ولماذا تكون الرابطة في  $N_2$  أقوى منها في  $O_2$ ؟ والتي بدورها أكبر من تلك التي في  $F_2$ . لن تكون نماذج الربط البسيطة قادرة أبداً على تفسير هذه المشاهدات بطريقة مقنعة – نحتاج إلى نهج مدار جزيئي أكثر دقة.

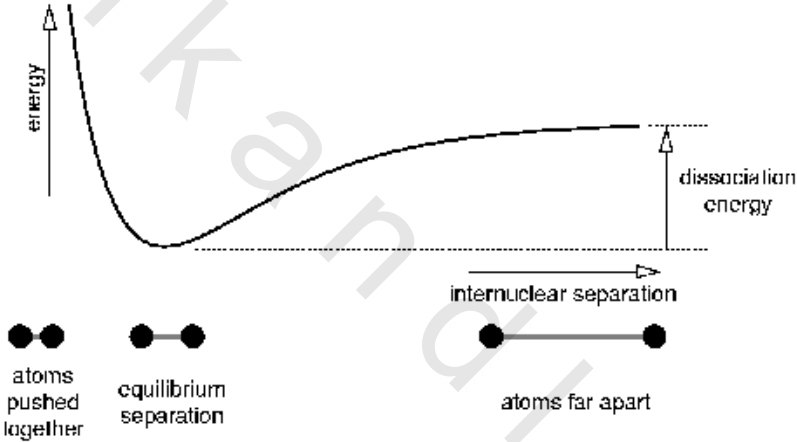
(٥, ١) منحنى الطاقة للذرات الثنائية

The Energy Curve for a Diatomic

يوضح (الشكل رقم ٥, ١) كيفية تغير طاقة ذرتي هيدروجين عندما نقر بهما من

بعضهما بعدما كانتا متباعدين جداً.

عندما تكون الذرتان متباعدين فلن يكون هناك تداخل بينهما ؛ لذا فإن الطاقة الكلية هي فقط مجموع طاقتي الذرتين. ولكنهما يبدآن في التداخل بطريقة ملائمة كلما قربناهما من بعضهما أكثر ، فهتبط الطاقة حتى تصل إلى الحد الأدنى في نهاية المطاف ؛ تتعلق هذه المسافة باتزان طول الرابطة للهيدروجين  $H_2$ . وأخيراً، إذا استمر اقتراب الذرتين من بعضهما ، فإن الطاقة ترتفع بشكل بطيء أولاً ثم تزداد بشكل سريع عندما يبدأ التنافر بينهما.



الشكل رقم (٥,١). توضيح لطريقة اختلاف تداخل الطاقة لذرتي هيدروجين مع المسافة بينهما. هناك تداخل قليل عند مسافات كبيرة، والطاقة الكلية هي فقط مجموع طاقتي الذرتين. هناك تداخل بطريقة ملائمة كلما نقصت المسافة، وفي نهاية المطاف تصل الطاقة إلى الحد الأدنى؛ وهذا هو انفصال الاتزان. أخيراً، كلما نقصت المسافة أكثر، تبدأ الذرتان بالتنافر ثم ترتفع الطاقة بشكل حاد. يسمى التغير في الطاقة بين موقع الاتزان والذرتين المنفصلتين طاقة تفكك الرابطة.

الفرق في الطاقة بين أسفل منحنى الطاقة الكامنة و الذرتين المنفصلتين هو طاقة التفكك *dissociation energy* ؛ وهي الطاقة اللازمة لفصل الذرتين بدءاً من موقع الاتزان. ما يجب علينا فعله هو تفسير لماذا تتناقص طاقة ذرتي الهيدروجين كلما اقتربتا

من بعضهما – بعبارة أخرى ، لماذا تتكون الرابطة؟ يوفر نهج المدار الجزيئي التفسير الذي نريده.

### (٢, ٥) المدارات الجزيئية للهيدروجين

#### Molecular Orbitals for H<sub>2</sub>

رأينا في الفصل الرابع أن المدارات الذرية تستخدم لوصف تصرف الإلكترونات في الذرات ؛ بطريقة مماثلة ، نستخدم المدارات الجزيئية لوصف الإلكترونات في الجزيئات. كما هو الحال في المدارات الذرية ، نستطيع الحديث عن شكل وطاقة المدار الجزيئي. أيضاً، تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية في الجزيئات بنفس الطريقة التي تملأ بها المدارات الذرية في الذرات : نبدأ بالمدار الجزيئي الأقل طاقة ثم نمضي صعوداً ، بوضع ما لا يزيد عن إلكترونين (متزاوجين بالغزل) في كل مدار. ومهمتنا هي تحديد الأشكال والطاقات لهذه المدارات الجزيئية.

الطريق المعتادة لحل مسألة معقدة في ميكانيكا الكم ، هي "جمع الحلول معاً" لمسألة أبسط ولكنها متعلقة بها. سوف نستخدم هذا النهج لبناء مدارات جزيئية بواسطة تجميع المدارات الذرية للذرات التي تكون الرابطة. الميزة الجذابة لهذه الطريقة هو أن هناك انتقالاً سلساً من الجزيء ، حيث المدارات الجزيئية هي مجموع المدارات الذرية ، إلى الذرتين المنفصلتين ، حيث المدارات الذرية ليست مجمعة. أيضاً ، نحن نعرف مسبقاً الكثير عن أشكال وطاقات المدارات الذرية ، وسوف يمكننا استخدام هذه المعلومات بشكل جيد.

تدعى هذه الطريقة لبناء المدارات الجزيئية التجميع الخطي للمدارات الذرية *linear combination of atomic orbitals* ؛ يأتي الاسم من حقيقة أنها طريقة تتضمن ببساطة جمع المدارات الذرية معاً. في حالة جزيء الهيدروجين ، نكتب المدارات الجزيئية كالتالي :

$$\text{المدار الجزيئي} = C_1 \times (\text{المدار الذري على الذرة 1}) + C_2 \times (\text{المدار الذري على الذرة 2})$$

حيث  $c_1$  و  $c_2$  هما مجرد معاملين عدديين تحدد قيمتهما بواسطة ميكانيكا الكم. للهيدروجين، نحتاج فقط أن نعتبر المدارات الجزيئية المتكونة من المدارات الذرية للمدار  $1s$  على الذرتين. يتضح من هذا أنه عندما ينضم مداران ذريان على ذرتين منفصلتين فالنتيجة هي تكون مدارين جزيئيين. المعاملان العدديان لواحد من المدارات الجزيئية لهما نفس الإشارة، وللاخر إشارتان متعاكستان. للجزيئات المتجانسة ثنائية الذرة مثل الهيدروجين، فإن قيمة المعاملين إما  $+1$  وإما  $-1$ ، وبالتالي فإن المدارين الجزيئيين هما:

$$1s_2 + 1s_1 = \text{المداران الجزيئيان الرابطان}$$

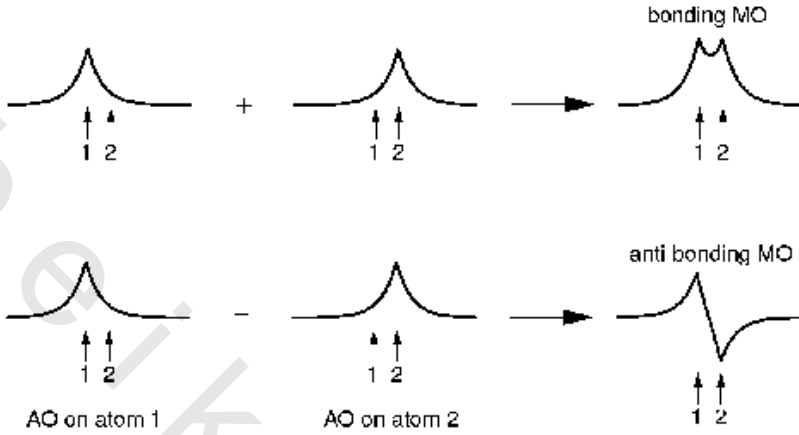
$$1s_2 - 1s_1 = \text{المداران الجزيئيان غير الرابطين}$$

حيث  $1s_1$  و  $1s_2$  هما المداران الذريان على الذرتين  $1$  و  $2$  على التوالي. نرى أن المعاملين في المدارين الذريين الرابطين لهما نفس الإشارة، بينما لهما إشارتان متعاكستان في المدارين الذريين غير الرابطين. سوف نرى لاحقاً لماذا يسمى المداران رابطين وغير رابطين.

### المدارات الجزيئية الرابطة وغير الرابطة

#### Bonding and Anti-bonding Molecular Orbitals

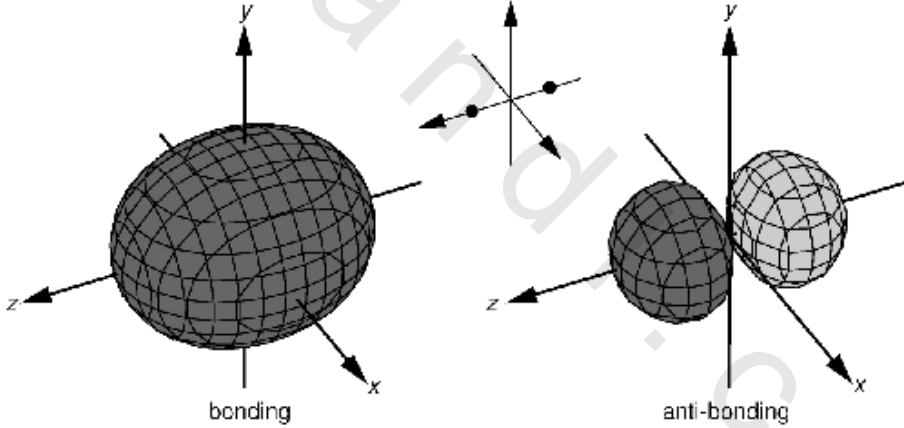
يوضح (الشكل ٥.٢) تكوين المدار الجزيئي الرابط وغير الرابط. عندما يكون كلا المعاملين موجبين، فإن كل مدار ذري يعزز الآخر، ويكون مداراً جزيئياً يتمدد عبر كلتا الذرتين؛ وهذا هو المدار الجزيئي الرابط. يوصف التراكب بين المدارين بأنه بنائى *constructive* أو في نفس المستوى *in phase*. تذكروا أن مربع الدالة الموجية (المدار) يعطي الكثافة الإلكترونية؛ لذا فإننا نستنتج أن هذا المدار الجزيئي يضع الكثافة الإلكترونية بين النواتين.



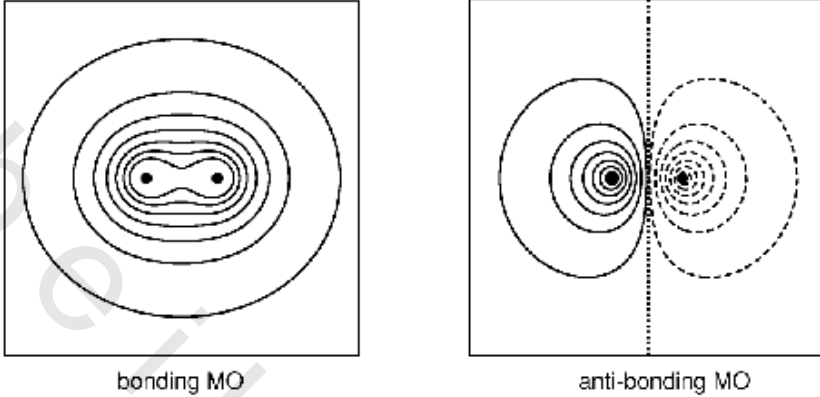
الشكل رقم (٢، ٥). توضيح لتكون المدارين الجزيئيين الرابطين وغير الرابطين من مداري  $1s$ . المرسوم هو مقطع عرضي عبر المدارين على طول خط الربط؛ يشير السهمان المرقمان ١ و ٢ إلى موقع النواة. يوضح الجزء العلوي للمخطط الحالة عندما يكون كلا المعاملين موجبين؛ يؤدي هذا إلى تداخل بنائي *constructive* للمدارين الذريين وتكوين مدار جزيئي رابط، والذي له كثافة إلكترونية تراكمية بين الذرتين. يوضح الجزء السفلي للمخطط الحالة عندما يكون للمعاملين إشارتان متعاكستان؛ يؤدي هذا إلى تداخل هدام *destructive* للمدارين الذريين وتكوين مدار جزيئي غير رابط. لاحظوا أن هذا المدار الجزيئي له عقدة عند المنتصف بين الذرتين.

على العكس، عندما يكون المعاملان متعاكسي الإشارة، فإن كل مدار ذري ينتقص من الآخر، وهذا ما يعرف بالتراكب الهدام *destructive* أو ليس في نفس المستوى *out of phase*. وهذا يؤدي لتكوين مدار جزيئي غير رابط والذي له عقدة عند المنتصف بين الذرتين. يوضح الشكلان ٥،٣ و ٥،٤ رسماً بيانياً سطحياً ومخططاً لهذين المدارين الجزيئيين؛ نستطيع أن نرى من هذين الشكلين بوضوح الطريقة التي بواسطتها يغلف المدار الجزيئي كل الجزيء، بينما للدار الجزيئي سطح عقدي بين الذرتين.

يؤدي هذا إلى أن المدار الجزيئي الرابط *أقل* في الطاقة من المدارين الذريين المتكون منهما ؛ يمكن تبرير ذلك بملاحظة أن المدار الجزيئي الرابط يركز الكثافة الإلكترونية في المنطقة بين النواتين. عندما تكون الإلكترونات في هذه المنطقة ، فإنها تنجذب بواسطة كلتا النواتين ، وهذا يسهم في خفض طاقة المدار الجزيئي بالمقارنة مع طاقة المدارين الذريين المتكون منهما. المدار الجزيئي غير الرابط *أعلى* في الطاقة من المدارين الذريين المتكون منهما. يمكن أن نبرر ذلك بملاحظة أن الكثافة الإلكترونية في هذا المدار تندفع بعيداً عن المنطقة بين النوية المفضلة ، كما يتضح من المستوى العُقدي بين الذرتين.

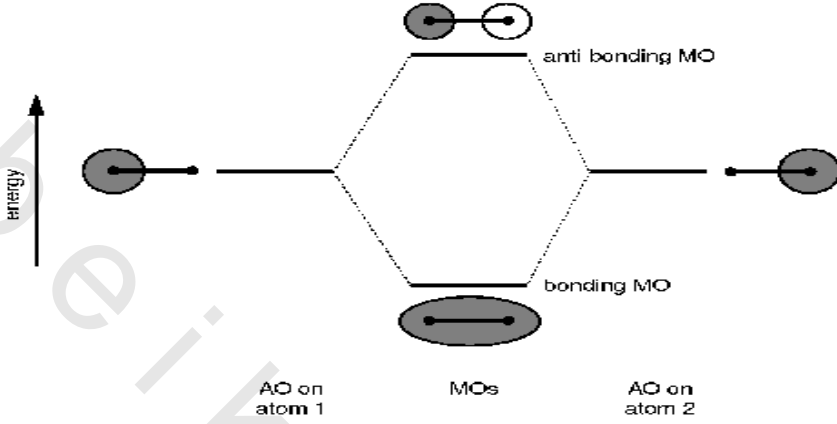


الشكل رقم (٣، ٥). رسم بياني سطحي للمدارين الجزيئيين الرابط وغير الرابط المتكونين من تراكب مداري  $1s$  ؛ وضعت النواتان على طول المحور  $z$  ، بالتناظر حوالي  $z = 0$  صفراً ، كما هو موضح بواسطة النقطتين على مجموعة المحاور أعلى المخطط. لاحظوا أن المدار الرابط له نفس الإشارة ويشمل جميع أنحاء الجزيء. وعلى العكس ، للمدار غير الرابط مستوى عُقدي ( المستوى  $xy$  ) بين الذرتين. يشير اللون الرمادي الغامق إلى القيمة الموجبة للدالة الموجية واللون الرمادي الفاتح للقيمة السالبة.



الشكل رقم (٤, ٥). رسم بياني مخطط (مأخوذ في المستوى  $xy$ ) للمدارين الجزيئيين الرابط وغير الرابط الموضح بالشكل ٥, ٣. القيم الموجبة للدالة الموجية موضحة بالخطوط المتصلة والقيم السالبة موضحة بالخطوط ذات الشرط الطويلة؛ تشير الخطوط ذات الشرط القصيرة إلى القيمة صفر للدالة الموجية (السطح العقدي). يمكن مشاهدة الطريقة التي يستوعب بها المدار الجزيئي كل الجزيء، وأيضاً كيف يشطر المستوى العقدي المدار غير الرابط. تشير النقاط السوداء إلى موقع الأنوية.

توضح الطاقات النسبية بين المدارات الذرية والمدارات الجزيئية عادة بمخطط المدار الجزيئي  $MO$  diagram من النوع الموضح في الشكل رقم (٥, ٥). يوضح هذا المخطط انخفاض طاقة المدار الجزيئي الرابط وارتفاع طاقة المدار الجزيئي غير الرابط بالمقارنة مع طاقتي المدارين الذريين. هناك أيضاً "رسوم" "cartoons" موضحة للمدارين الجزيئيين والتي ينبغي مقارنتها مع الشكلين رقم (٥, ٤ و ٥, ٥)؛ يفترض أن هذه الرسوم ليست دقيقة جداً، ولكنها ببساطة توضح الإشارات النسبية لأجزاء مختلفة من المدارين.



الشكل رقم (٥,٥). مخطط المدار الجزيئي لجزيء الهيدروجين  $H_2$ ؛ التدرج الرأسي هو الطاقة. على اليسار، يوضح الخط الأفقي طاقة المدار الذري للذرة ١؛ ويوضح الخط على اليمين نفس الشيء بالنسبة للذرة ٢. يتبين من الوسط طاقتا المدارين الجزيئيين، توضح الخطوط المتقطعة أي المدارين الذريين يشارك في تكوين المدار الجزيئي. هناك "رسم" "cartoon" بجانب كل مستوى طاقة للمدار الذري أو المدار الجزيئي المعني، والأجزاء الموجبة للمدارين تبدو مظلمة. ويشير الجرس الأصغر إلى مكان وجود النواتين والرابطة.

من المهم إدراك أن هذه المقارنة للمدارين الجزيئيين الناتجين عن تجميع المدارات الذرية، هي فقط طريقة لحساب شكل المدارين الجزيئيين. لا يعني أننا نلمح أن المدارات الذرية تتداخل حقيقة بشكل بناء وهدام لتشكيل المدارين الجزيئيين - بدلاً من ذلك، هذا النهج هو مجرد طريقة للتنبؤ والتفكير حول المدارين الجزيئيين.

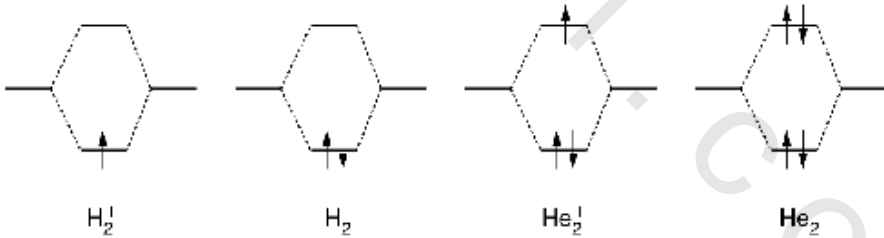
كما يمكننا التنبؤ بمستويات طاقة الذرات باستخدام مطيافية الانبعاث (القسم رقم ٤.١) أو المطيافية الكهربائية (القسم رقم ٤.٢)، نستطيع أيضاً فعل نفس الشيء بالنسبة للجزيئات. تزود مثل هذه التجارب دليلاً عملياً مباشراً على نهج المدار الجزيئي، وتقدم طريقة لقياس طاقات المدارات الجزيئية.



## توقعات من مخطط المدار الجزيئي

نستطيع الآن استخدام مخطط المدار الجزيئي (الشكل رقم ٥,٥) لعمل بعض التوقعات حول الجزيئين  $H_2$  و  $He_2$  وأيونيهما. ما نفعله هو حساب عدد الإلكترونات في الجزيء ثم وضعها في المدارين الجزيئيين بالطريقة المعتادة. انشغال المدار الجزيئي الرابط يقلل طاقة الجزيء عما هي في الذرتين المنفصلتين؛ ولذا فهو يفضل *favours* عمل الرابطة. وبالعكس، انشغال المدار الجزيئي غير الرابط يرفع طاقة الجزيء عما هي في الذرتين، ولذا فهو لا يفضل *disfavours* تكوين الجزيء.

يوضح (الشكل رقم ٥,٦) كيف تنشغل المدارات الجزيئية لسلسلة من الجزيئات بازدياد عدد إلكتروناتها. للأيون الجزيئي  $H_2^+$  إلكترون واحد فقط يذهب للمدار الجزيئي الرابط؛ لهذا نتوقع أن الطاقة سوف تنخفض عندما يتكون الجزيء؛ لذا يصبح  $H_2^+$  مستقرا نسبة إلى تفككه إلى  $H + H^+$ . ينشأ هذا التوقع من التجارب التي استطاعت تحديد وقياس خصائص هذا الأيون الجزيئي.



الشكل رقم (٥,٦). مخططات المدار الجزيئي (كما في الشكل رقم ٥,٥) لسلسلة من الجزيئات بزيادة عدد الإلكترونات؛ انشغال المدارات بالإلكترونات مشار إليه بالأشهر. يفضل انشغال المدار الجزيئي الرابط تكوين الرابطة، حيث إنها تخفض الطاقة نسبة إلى المدارين الذريين؛ بينما يعطل انشغال المدار الجزيئي غير الرابط تكوين هذه الرابطة. تنبأ هذه المخططات أن  $H_2^+$  و  $H_2$  و  $He_2^+$  يجب أن تكون ثابتة بالنسبة لتفككها إلى ذرات أو أيونات، بينما لا يجب أن يتكون  $He_2$ .

لـ  $H_2$  إلكترونان ، يذهب كلاهما للمدار الجزيئي الرابط ؛ ولذا نتوقع أن يكون الجزيء ثابتاً بالنسبة لتفككه إلى ذرات. بينما لـ  $H_2$  إلكترونان رابطان ، فإن لـ  $H_2^+$  إلكترون واحد فقط ؛ لذا يمكن أن نتوقع أن تكون الرابطة في الأول أقوى منها في الأخير. والتجربة تدل على ذلك : طاقة تفكك الرابطة لـ  $H_2^+$  هي ٢٥٦ كيلو جول / مول ، بينما هي لـ  $H_2$  ٤٣٢ كيلو جول / مول.

الهيليوم He ، له أربعة إلكترونات ؛ لذا علينا وضع اثنين في المدار الجزيئي الرابط واثنين في المدار الجزيئي غير الرابط ، ولكن اشغال المدار الجزيئي غير الرابط يعطل تكوين الرابطة. بصورة عامة ، فإن التأثيرين يلغي بعضهما بعضاً ؛ لذا ليس هناك ميل لتكوين الجزيء ، حيث إن الطاقة لم تنخفض عندما تقترب الذرتان من بعضهما. توضح الحسابات التفصيلية ازدياد طاقة المدار الجزيئي غير الرابط بمقدار أكبر قليلاً من انخفاض طاقة المدار الجزيئي الرابط ؛ لذا إذا انشغل المداران بالتساوي ، فإن التأثير الإجمالي هو تعطيل تكوين الرابطة. بالتوافق مع توقعاتنا ، لم يلاحظ تكون جزيء هيليوم  $He_2$  عملياً.

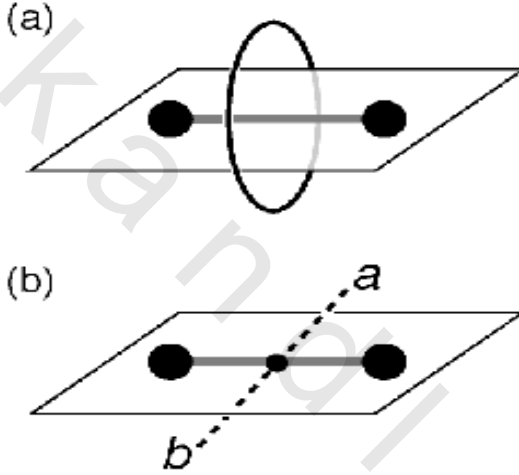
أخيراً ، يمثل الأيون  $He_2^+$  حالة مثيرة. هنا يوجد ثلاثة إلكترونات. اثنان في المدار الجزيئي الرابط وواحد في المدار الجزيئي غير الرابط. لذا ؛ هناك صافي الرابطة ، حيث عدد الإلكترونات الرابطة أكبر من عدد الإلكترونات غير الرابطة ؛ لذلك نتوقع أن يكون  $He_2^+$  ثابتاً بالنسبة لتفككه إلى  $He + He^+$ . والتجربة تؤكد هذا التوقع : لوحظ وجد أن طاقة تفكك  $He_2^+$  تساوي ٢٩٠ كيلو جول/مول.

التطبيق الأول لنهج المدار الجزيئي جميل جداً بالفعل - فهو يعطينا تفسيراً بسيطاً ومباشراً للربط ووجود الجزيئين  $H_2$  و  $He_2$  وأيونيهما. لاتعطينا صورة "النقطة و التقاطع" "dot and cross" لهذه الجزيئات ، تفسير لما يحدث - نحن نحتاج إلى نهج المدار الجزيئي.

## (٥, ٣) علامات التناظر

## Symmetry Labels

تعطى المدارات الجزيئية علامات تدلنا على تناظرها بالنسبة للجزيء. بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة، تشير أولى علامات التناظر هذه إلى ما يحدث للمدار عندما ننفذ مسار دائري حول المحور بين النووي؛ هذا موضح في (الشكل رقم ٥.٧ (a)). يتمركز المسار الدائري على الرابطة، وفي مستوى متعامد على المحور بين النووي.



الشكل رقم (٥,٧). توضيح لعلامتي التناظر المستخدمتين لوصف المدارين الجزيئيين في الجزيئات ثنائية الذرة. تشير علامة التناظر الأولى إلى تنفيذ مسار دائري حول المحور بين النووي، كما هو موضح في (a). إذا لم تتغير إشارة الدالة الموجية عبر هذا المسار، فإن المدار يعطى العلامة "سيجما"  $\sigma$ . إذا كان المسار الدائري يقطع مستوى عُقدي، فإن المدار يعطى العلامة "باي"  $\pi$ . تشير العلامة الثانية، الموضحة في (b)، لما يحدث عندما نبدأ من أي نقطة  $a$ ، ثم نذهب بخط مستقيم إلى مركز تناظر الجزيء (معلم بالنقطة)، ثم نواصل الخط لمسافة مساوية إلى النقطة  $b$ . إذا كان للمدار نفس الإشارة عند النقطة  $a$  و  $b$ ، فإن علامة التناظر هي  $g$ ؛ وإذا تغيرت الإشارة، فإن العلامة هي  $u$ . لاحظوا أن علامة التناظر الثانية تنطبق فقط على الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة.

إذا نفذنا دائرة كاملة حول المسار ولم تتغير إشارة المدار ، فإننا نعطيها العلامة ("سيجما")  $\sigma$  . بالنظر إلى (الشكل رقم ٥,٣) نرى أنه لا المدار الجزيئي الرابط ولا المدار الجزيئي غير الرابط تتغير اشارته عبر ذلك المسار ؛ لذا فإن كليهما له العلامة  $\sigma$  . أحياناً نميز المدار غير الرابط بإضافة النجمة كعلامة فوقية :  $\sigma^*$

إذا عبرنا مستوى عُقدي أثناء عمل دورة كاملة ( بمعنى ، مستوى عندما تكون الدالة الموجية تساوي صفراً) فإن علامة التناظر هي ("باي")  $\pi$  . سوف لن نقابل مدارات لها علامات تناظر غير  $\sigma$  و  $\pi$  .

للجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة نوع من التناظر يسمى مركز انقلاب *centre of inversion* ، وهو النقطة في المنتصف بين الذرتين. ؛ يمكن تصنيف المدارات الجزيئية تبعاً لسلوكها تجاه نوع التناظر. هذه العملية موضحة في (الشكل رقم ٤,٧ (b)).  
نبدأ من أي نقطة ،  $a$  ، ونتحرك في خط مستقيم نحو مركز التناظر ؛ ثم نواصل بنفس الاتجاه ولنفس المسافة حتى نصل للنقطة ،  $b$  . إذا كان للمدار نفس الإشارة عند النقطتين  $a$  و  $b$  ، فإنه يعطى العلامة  $g$  (من كلمة *gerade* ، وهي تعني زوجي ، بالألمانية) . نستطيع أن نرى من الشكل رقم (٥,٣) ، أن للمدار الجزيئي الرابط هذا التناظر  $g$  ؛ تضاف هذه العلامة إلى  $\sigma$  كعلامة منخفضة:  $\sigma_g$  .

إذا تغيرت إشارة المدار عند الذهاب من  $a$  إلى  $b$  ، عندها نرفق العلامة  $u$  (من كلمة *ungerade* ، وهي تعني مفرد ، بالألمانية). نستطيع أن نرى من (الشكل في ٥,٣) ، أن للمدار الجزيئي غير الرابط هذا التناظر  $u$  ؛ وبالتالي يعطى العلامة  $\sigma_u$  أو  $\sigma_u^*$  .

يمكن للعلامتين  $\sigma$  و  $\pi$  أن تطبقا على المدارات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النواة ، بعكس علامتي التناظر  $g/u$  ، حيث الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النواة لا تمتلك مركز انقلاب. أيضاً ، نُعلم أحياناً المدارات الجزيئية بالمدارات

الذرية المشتقة منها ؛ لذا مثلاً ، يمكن أن يأخذ المدار الجزيئي الرابط في الهيدروجين  $H_2$  ،  
العلامة  $1s \sigma_g$ .

### (٥, ٤) قواعد عامة لتكوين المدارات الجزيئية

#### General Rules for Forming Molecular Orbitals

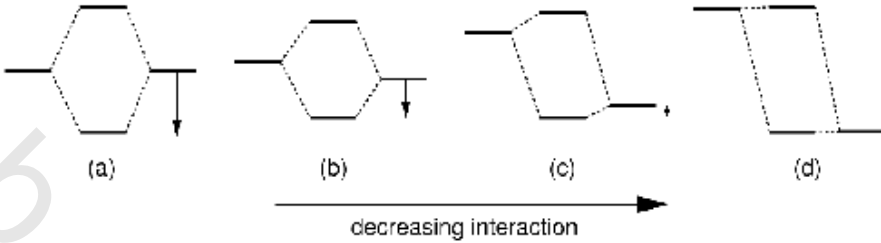
نريد الآن أن نمضي قدماً ، لبناء مدارات جزيئية أكثر تعقيداً من مدارات  
الهيدروجين  $H_2$  ؛ لذا نحتاج أن نأخذ بعين الاعتبار ماذا يحدث عندما يكون هناك  
مدارات ذرية أكثر موجودة ، بدلاً من مجرد وجود المدارين الذريين  $1s$  في الهيدروجين.  
يتضح من هذا أن هناك بعض القواعد البسيطة حول كيفية بناء المدارات الجزيئية من  
المدارات الذرية ؛ سوف نلقي نظرة على هذه القواعد كل على حدة.

#### المدارات الذرية المتماثلة في الطاقات فقط تتداخل بدرجة كبيرة

##### Only AOs with similar energies interact to a significant extent

عندما يتداخل مداران ذريان لتكوين مدارات جزيئية ، فإن درجة التداخل  
تتمثل في مقدار الانخفاض في طاقة المدار الجزيئي الرابط ، وهو معادل لقيمة الارتفاع في  
طاقة المدار الجزيئي غير الرابط. لذا ؛ ينتج عن التداخل الكبير مدارات جزيئية بفارق  
كبير في الطاقة عن المدارات الذرية ، بينما ينتج عن التداخل القليل مدارات جزيئية  
بفارق قليل في الطاقة عن تلك التي للمدارات الذرية الأصلية.

عندما يتداخل مداران ذريان ، فإن الحالة دائماً هي تكون مدار جزيئي رابط/أقل  
في الطاقة من أقل المدارين الذريين طاقة ، ومدار جزيئي غير رابط/أعلى في الطاقة من  
أعلى المدارين الذريين طاقة. يوضح (الشكل رقم ٥.٨) تأثير طاقة انقسام المدارين  
الذريين على طاقة المدار الجزيئي.



الشكل رقم (٨، ٥). توضيح لكيفية تناقص التداخل بين المدارين الذريين كلما قل تطابق الطاقة بينهما؛ يعطي السهم الذي يشير للأسفل مقدار الانخفاض في طاقة المدار الجزيئي الرباط لمستوى أقل من المدار الذري الأقل طاقة.

في القسم (a)، يتطابق المداران الذريان تماماً والتداخل قوي، كما هو ملاحظ من الانخفاض القوي في طاقة المدار الجزيئي الرباط بالمقارنة مع المدارين الذريين. في القسم (b)، لا يتطابق المداران الذريان بشكل جيد، ويبدو الانخفاض في طاقة المدار الجزيئي الرباط أقل؛ في القسم (c)، هناك عدم تطابق كبير، والانخفاض في طاقة المدار الجزيئي الرباط أقل بكثير. أخيراً، في القسم (d)، يوجد تداخل بسيط جداً، والمدار الجزيئي الرباط عند نفس الطاقة تقريباً، كما في المدار الذري الأقل في الطاقة.

### حجم المدار الذري مهم The size of the AOs is important

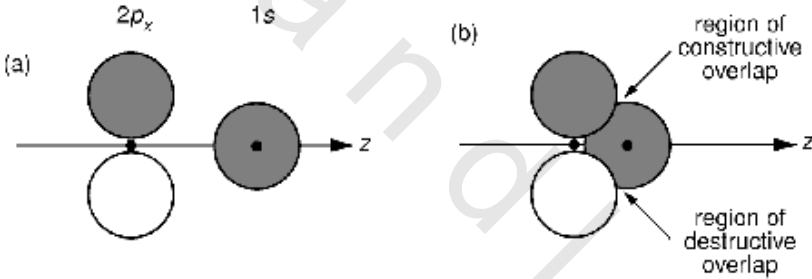
يتداخل المداران الذريان في المنطقة التي تتراكب فيها دالتاهما الموجيتان؛ وسوف تعتمد شدة التراكب على حجم المدار وكيف يمكن أن يقتربا من بعضهما. يقاس حجم المدار الجزيئي بواسطة رقم الكم الرئيسي والشحنة النووية الفعالة، بينما تعتمد كيفية اقترابهما من بعضهما على طول الرابطة.

عموماً، وجد أنه باعتبار أن التداخل بين المدارات المتماثلة يزيد حجمها، فإن درجة تراكبها تقل. فمثلاً، يتراكب مدارا  $3s$  بدرجة أقل من مداري  $2s$ . بالمثل، نجد أن التراكب بين مداري  $2s$  و  $3s$  أقل منه بين مداري  $2s$ .

يجب أن يكون للمدارات الذرية التناظر الصحيح لتتداخل

AOs must be of the correct symmetry to interact

يمكن توضيح هذا الشرط بشكل أفضل بإعطاء مثال لحالة مدارين جزيئيين ليسا في حالة تناظر صحيحة. باعتبار الحالة الموضحة في (الشكل رقم ٥.٩)، حيث التراكب على طول المحور  $z$  (محور الرابطة) للمدار  $2p_x$  مع المدار  $1s$  واضح؛ بتذكر أن المدار  $2p_x$  يشير على طول المحور  $x$ ؛ لذا فإنه سيشير بشكل عمودي على المحور  $z$ . في الحالة (a)، المداران متباعدان؛ لذا نستطيع رؤية الفصين الموجب والسالب للمدار  $p$  بوضوح، وكذلك الفص الأحادي الموجب للمدار  $1s$ .



الشكل رقم (٥،٩). توضيح لمتطلبات تراكب المدارات الذرية. توضح الحالة (a) أن المدارين  $2p_x$  و  $2s$  على وشك أن يتراكبا عبر المحور  $z$ ؛ الأجزاء الموجبة للمدارين مظلمة بالرمادي. في الحالة (b)، بدأ التراكب، ولكننا نرى أن هناك منطقة تراكب بناءة (حيث للمدارين نفس الإشارة) ومنطقة تراكب هدامة (حيث للمدارين اشارتان متعاكستان). تلغى المنطقتان التراكبتان بعضهما بعضا تماما؛ مما يؤدي لعدم وجود محصلة تراكب. تشير النقطتان السوداوان إلى موقع النواتين.

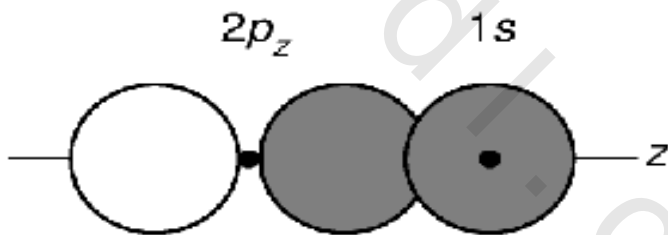
عندما يقترب المداران من بعضهما، موضح في الحالة (b)، يتراكب الفص الموجب للمدار  $2p$  مع الفص الموجب للمدار  $1s$ ؛ هذا نوع من التراكب البناء والذي يؤدي إلى تكوين المدار الجزيئي الرابط. لكن، يتداخل الفص السالب للمدار  $2p$  مع

الفص الموجب للمدار  $1s$  ؛ هذا نوع من التراكب الهدّام والذي يؤدي إلى تكوين المدار الجزيئي غير الرابط. في الحالة الموضحة هنا، يلغى التراكبان البناء والهدام بعضهما بعضاً تماماً؛ مما يؤدي إلى عدم وجود محصلة تراكب.

لذا؛ نستنتج أن المدارين  $2p_x$  و  $1s$  ليس لهما تناظر صحيح ليتراكبا عبر المحور  $z$ . ونفس الشيء صحيح بالنسبة للمدارين  $2p_y$  و  $1s$ . لكن، وكما هو موضح في الشكل رقم (٥،١٠)، المدارين  $2p_z$  و  $1s$  لهما تناظر صحيح ليتراكبا.

عندما يتداخل عدد  $n$  من المدارات الذرية يتكون نفس العدد من المدارات الجزيئية  
When  $n$  AOs interact the same number of MOs is formed

رأينا مسبقاً مثال لهذا عندما أعطي مداران ذريان للهيدروجين مدارين جزيئيين. سوف نرى في الفصلين السادس والعاشر بعض الأمثلة لتداخل أكثر من مدارين جزيئيين.



الشكل رقم (٥،١٠). بعكس الحالة الموضحة (بالشكل رقم ٥،٩)، فإن للمدار  $2p_z$  تناظراً صحيحاً ليتراكب مع المدار الذري  $1s$  عبر المحور  $z$ .

(٥،٥) المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة

### Molecular Orbitals for Homonuclear Diatomics

سنستخدم الآن هذه القواعد لبناء مخطط المدار الجزيئي لسلسلة من الجزيئات ثنائية الذرة،  $Li_2$ ,  $Be_2$ , ...,  $Ne_2$ ، المؤلف من الصف الأول للجدول الدوري. الشيء

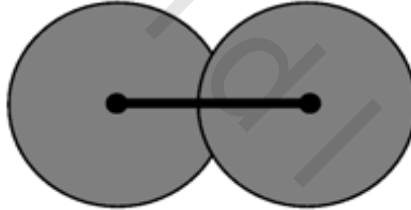


الأول الذي نحتاج أن نفكر فيه هو أي المدارات الذرية يمكن أن يتراكب مع غيره؛ نحن نعلم من خلفيتنا عن الترتيب الإلكتروني لهذه الذرات أن مداراتها هي  $1s$ ،  $2s$  و  $2p$ . في الحقيقة، لا نحتاج أن نأخذ بعين الاعتبار مدارات  $1s$  حيث إنها قريبة جداً من النواة (بسبب الشحنة النووية الفعالة الكبيرة التي تتعرض لها) ولهذا، كما موضح في (الشكل رقم ٥.١١)، فإنها لا تتراكب لمدى كبير. لذا؛ فإن المدارات التي سنأخذها بعين الاعتبار هي  $2s$  و  $2p$ .

(a)



(b)



الشكل رقم (٥, ١١). توضيح لسبب استبعاد مدارات  $1s$  من المشاركة في الربط بين الجزيئات ثنائية الذرة المؤلفة من عناصر الصف الأول للجدول الدوري. بسبب الشحنة النووية الفعالة العالية التي تتعرض لها إلكترونات المدار  $1s$ ، فإن المدار صغير جداً؛ لذا لأطوال روابط مثالية، لا تتراكب المدارات بشكل ملحوظ، كما هو موضح في الحالة (a). على العكس، فإن مدارات  $2s$  أكثر اتساعاً؛ ولذلك فإنها تتراكب جيداً، كما هو موضح في الحالة (b).

المدار  $2s$  كروي، مثله مثل المدار  $1s$ ، ولكن، كما رأينا في (الشكل رقم ٤, ١٨)، فإن للمدار  $2s$  عقدة نصف قطرية قريبة من النواة. لكن هذا في الحقيقة لا يؤثر على الطريقة التي بها يتراكب المدار الذري  $2s$  مع المدارات الأخرى، حيث إن منطقة

التراكب أكثر بعدا عن هذه العقدة. لذا ؛ فلكل الأغراض العملية ، نستطيع أن نتعامل مع المدار  $2s$  ببساطة كمدار كروي.

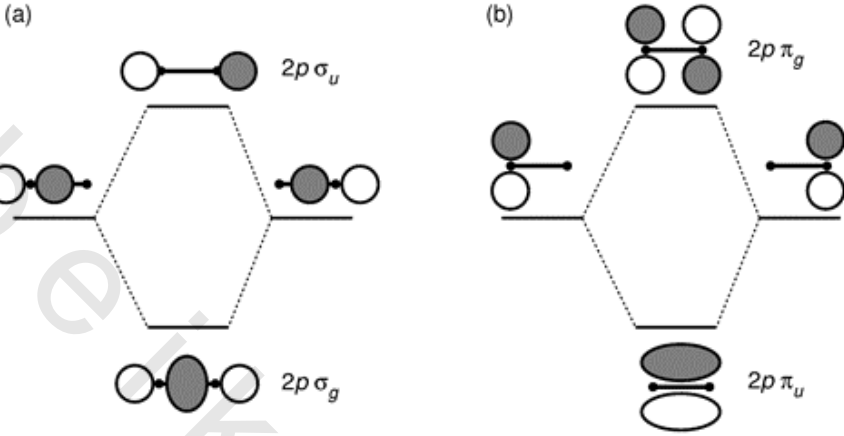
ستكون هناك طاقة مثالية بين المدار الذري  $2s$  على إحدى الذرات و  $2s$  على الذرة الأخرى ؛ لذا نتوقع تداخلاً قوياً بين هذه المدارات. وبالمثل ، سيكون للمدارات الذرية  $2p$  طاقة مثالية. على كل حال ، كما رأينا في صفحة ١١٦ ، فإن طاقة المدار  $2s$  أقل من  $2p$  ، لذا ، فإن مقدار الطاقة بين هذين المدارين ليست مثالية. ولهذا ؛ فإن التداخل ليس قوياً كما هو الحال بين  $2s$  و  $2s$  أو  $2p$  و  $2p$ . بالاستفادة من ميزة هذا التأثير ، سوف نتجاهل ، حتى الآن ، أي تراكب بين المدارين  $2s$  و  $2p$  عندما نبني مخططنا للمدار الجزيئي.

رأينا مسبقاً كيف ينضم مداران ذريان  $1s$  ليعطيا مدارا رابطاً من نوع  $\sigma$  ( $\sigma_g$ ) ومدارا غير رابط ( $\sigma_u$ ) ؛ ويحدث نفس الشيء للمدارين  $2s$  ، وسوف نرسم للمدارين الجزيئيين الناتجين :  $2s \sigma_g$  و  $2s \sigma_u$ . يمكن للمدارين  $2p$  أن يتراكبا ليعطيا مدارين جزيئيين لهما كلا التناظرين  $\sigma$  و  $\pi$  ، كما هو موضح في القسم التالي.

### المدارات الجزيئية الناتجة عن تراكب مدارات $p$

#### MOs from the overlap of orbitals $p$

إذا أخذنا المحور بين النووي على أنه الاتجاه  $z$  ، عندها فإن مداري  $2p_z$  يمكن أن يتراكبا "وجهاً لوجه" "head on" ليعطيا مدارين جزيئيين  $\sigma$  ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٥.١٢ a). يتكون المدار الجزيئي الرابط عندما يكون هناك تداخل بناء بين الفصين المتواجهين عبر المحور  $z$  ؛ حيث في حالة المدار الجزيئي  $2s \sigma$  يكون تركيز الكثافة الإلكترونية بين النواتين مسئولا بشكل كبير عن خفض الطاقة للمدار الجزيئي.

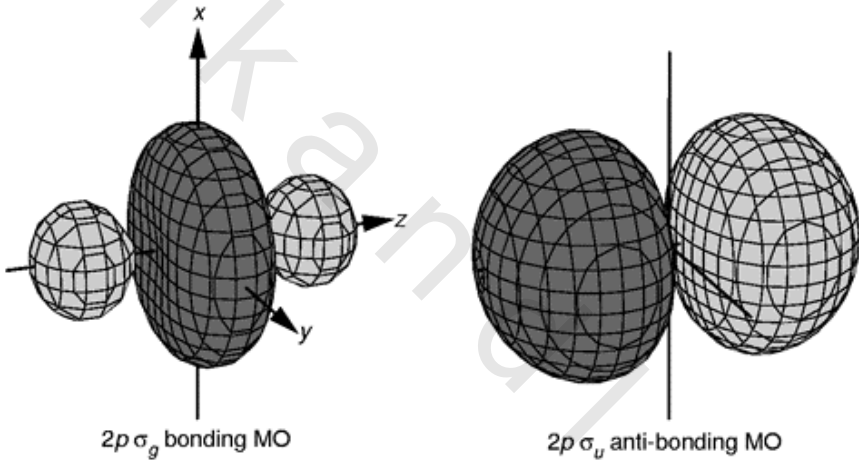


الشكل رقم (١٢، ٥). يوضح مخططات المدار الجزيئي تكوين نوعي المدارين الجزيئيين  $\sigma$  و  $\pi$  من تراكب المدارين الذريين  $2p$ . يؤدي التراكب "وجهاً لوجه" "head-on"، الموضح في الحالة (a)، لتكوين المدارين الجزيئيين  $\sigma$ ، بينما يؤدي التراكب "جنباً لجنب" "side-on"، الموضح في الحالة (b)، لتكوين المدارين الجزيئيين  $\pi$ . رُسم المداران الجزيئيان  $2p$  بحيث تؤدي إضافتهما لبعضهما إلى تداخل بناء. تشير النقاط إلى موقع النواتين.

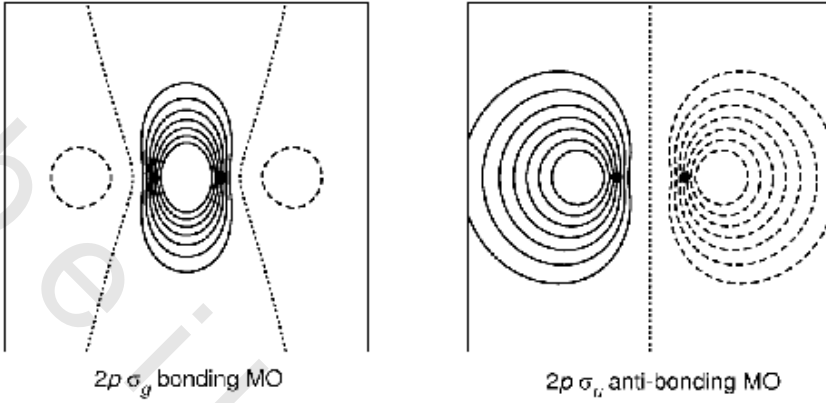
في (الشكل رقم ٥، ١٢ (a))، رُسم المداران  $2p$  بحيث إن جمعهما معا يعطي تداخلاً بناءً. يأتي الدمج الآخر الذي نريد أن نأخذه بعين الاعتبار من طرح المدارين؛ يؤدي هذا إلى تداخل هدام، وتكوين مدار جزيئي غير رابط، حيث تُدفع الكثافة الإلكترونية بعيداً عن المنطقة بين النووية.

من المهم إدراك أن الطريقة التي نختارها لتمثيل المدارين الذريين  $2p$  طريقة اعتباطية؛ نستطيع أيضاً جعل الفص الأيسر على المدارين الذريين موجباً. وبهذا الاختيار، فإن إضافة المدارين الذريين لبعضهما يعطي تداخلاً هداماً وتكوين مدار جزيئي غير رابط، بينما يؤدي طرح المدارين إلى مدار جزيئي رابط. بأي طريقة، لا نزال نحصل على مدار جزيئي رابط وآخر غير رابط.

يعرض (الشكل رقم ٥, ١٣) رسومات بيانية سطحية للمدارين الجزيئيين، ويعرض (الشكل رقم ٥, ١٤) رسومات مخططة لنفس المدارين. كلا المدارين الجزيئيين هما  $\sigma$ ؛ فيما يتعلق بمركز الانقلاب، فإن للمدار الجزيئي الرابط تناظر  $g$ ، وللمدار الجزيئي غير الرابط تناظر  $u$ . لذا؛ فاننا نرمز للمدارين  $2p \sigma_u$  و  $2p \sigma_g$  للإشارة إلى نوع تناظرهما وأنهما مشتقان من المدارين  $2p$ .

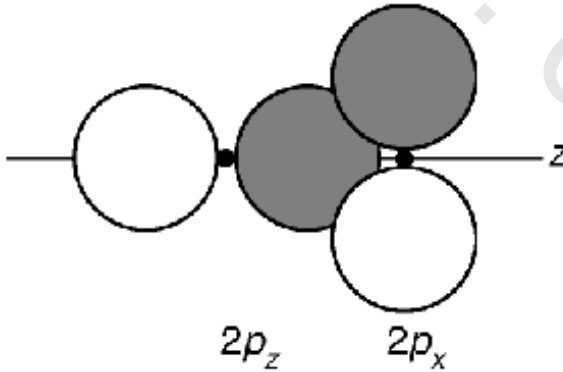


الشكل رقم (٥, ١٣). رسمان بيانيان سطحيان للمدار الجزيئي الرابط  $2p \sigma_g$  والمدار الجزيئي غير الرابط  $2p \sigma_u$  المتكونان من تراكب المدارين  $2p$  "وجهاً لوجه". لاحظ كيف يركز المدار الجزيئي الرابط الكثافة الإلكترونية في المنطقة بين النوى، بينما العكس صحيح بالنسبة للمدار الجزيئي غير الرابط وضعت النواتان على طول المحور  $z$ ، التناظر حوالي  $z = 0$  صفراً.



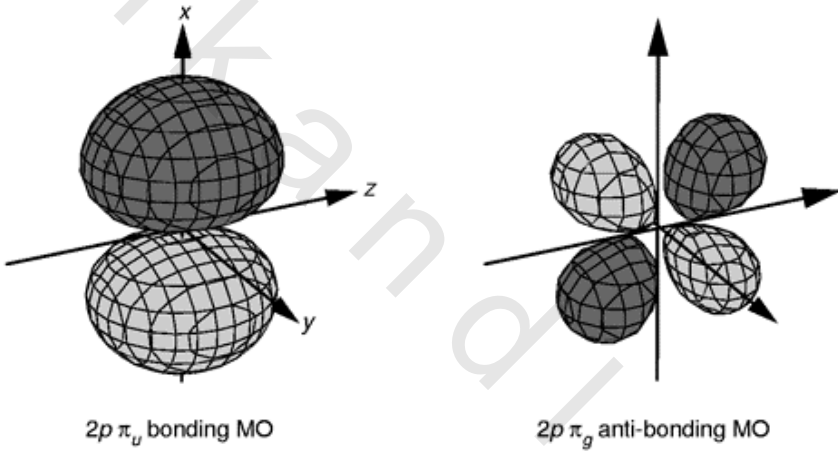
الشكل رقم (٥, ١٤). رسمان بيانيان مخططان للمدار الجزيئي الرابط  $2p \sigma_g$  و المدار الجزيئي غير الرابط  $2p \sigma_u$ . المقطع العرضي الموضح هو المستوى  $xz$  (يسير  $z$  أفقيًا)؛ مواقع النواتين موضحة بالنقاط السوداء الصغيرة.

يشير المداران الذريان  $2p_x$  و  $2p_y$  لتجاهين عموديين على المحور بين النووي. كما نوقش في الصفحة ١٣٧، ليس لهذين المدارين التناظر الصحيح ليتراكبا مع المدارين  $2s$ . بنفس منطق التفكير، والموضح في (الشكل رقم ٥, ١٥)، يتبين لنا أن المدار  $2p_x$  على إحدى الذرتين لا يستطيع أن يتراكب مع المدار  $2p_z$  على الذرة الأخرى.

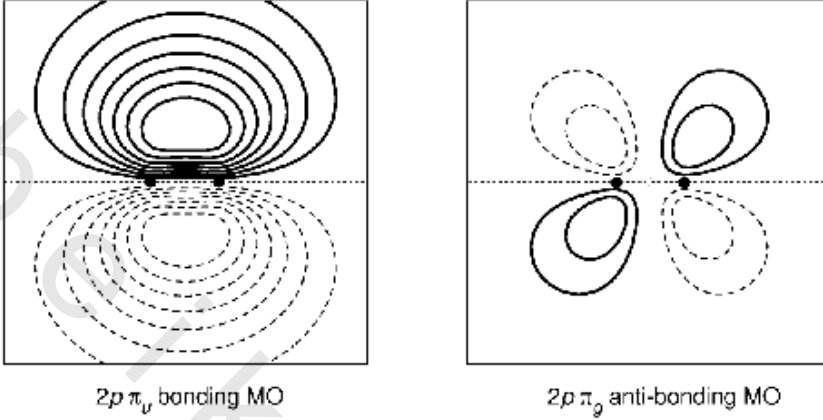


الشكل رقم (٥, ١٥). توضيح لماذا لا يوجد محصلة تراكب بين المدارين الذريين  $2p_x$  و  $2p_z$ ؛ تتوازن منطقة التداخل البناء مع منطقة التداخل الهدام، كما هو موضح في (الشكل رقم ٥, ٩).

على كل حال ، يستطيع المداران الذريان  $2p_x$  أن يتراكبا "جنباً لجنب" كما هو موضح في (الشكل ٥، ١٢ (b)) ؛ أشكال المدارات الناتجة هي محل تقدير أفضل من الرسمين البيانيين السطحي والمخطط الموضحين في (الشكلين رقمي ٥، ١٦ و ٥، ١٧). يؤدي التداخل البناء إلى تكوين المدار الجزيئي الرابط ، حيث هناك كثافة إلكترونية فوق وتحت المحور بين النووي ؛ لا حظوا التباين مع المدار الجزيئي الرابط  $\sigma$  الذي له كثافة إلكترونية مباشرة بين النواتين.



الشكل رقم (٥، ١٦). رسمان بيانيان سطحان للمدار الجزيئي الرابط  $2p \pi$  والمدار الجزيئي غير الرابط  $2p \pi_g$  المتكونان من تراكب المدارين  $2p_x$  "جنباً لجنب". لكلا المدارين الجزيئيين الرابطين مستوى عُقدي يحتوي على كلتا النواتين، عمودياً على المحور بين النووي. لاحظ أنه في حالة المدار الجزيئي الرابط، هناك تركيز للكثافة الإلكترونية في المنطقة فوق وتحت المحور بين النووي. وضعت النواتان على طول المحور  $z$ ، حيث التناظر  $z =$  صفراً.



الشكل رقم (١٧، ٥). رسمان بيانان لمخططان للمدار الجزيئي الرابط  $2p \pi_u$  والمدار الجزيئي غير الرابط  $2p \pi_g$ ؛ يمكن رؤية المستويين العقديين بوضوح في الرسمين. المقطع العرضي الموضح هو المستوى  $xz$  (حيث يسير  $z$  أفقياً)؛ مواقع النواتين موضحة بالنقاط السوداء الصغيرة.

يفسر هذا الفرق في توزيع الكثافة الإلكترونية لماذا يكون المدار الجزيئي المتكون عن طريق التراكب "جنباً لجنب" أقل في قوة الربط من المدار الجزيئي الرابط  $\sigma$ . يؤدي التداخل الهدام "جنباً لجنب" إلى تكون المدار الجزيئي غير الرابط حيث تُدفع الكثافة الإلكترونية بعيداً عن المنطقة التي فوق وتحت المحور بين النوي.

لكل من المدارين الجزيئيين الرابط وغير الرابط مستوى عقدي يحتوي على كلتا النواتين. بالإضافة إلى أن للمدار الجزيئي غير الرابط مستوى عقدياً ثانياً يقع بين النواتين؛ عمودياً على المحور بين النوي.

بفحص (الشكل رقم ١٦، ٥) يتبين أن التناظر هو  $\pi$ ، وعندما ننفذ مساراً دائرياً عمودياً على المحور بين النوي (انظر الشكل ٥، ٧ (a)) نقطع مستوى عقدياً للمدار الرابط تناظر  $u$ ؛ ولذا يعطى الرمز  $2p \pi_u$ ، وللمدار غير الرابط تناظر  $g$ ، ولذا يعطى الرمز  $2p \pi_g$ .

يستطيع المداران الجزيئيان  $2p_y$  أيضاً أن يتراكبا الواحد مع الآخر ليعطيا مدارين جزيئيين اضافيين  $\pi$  ، واحد رابط وآخر غير رابط ؛ لذا فهناك ما مجموعه مداران رابطان  $\pi$  ومداران غير رابطين  $\pi$  : زوج رابط وغير رابط يقع في المستوى  $xz$  وزوج مماثل يقع في المستوى  $yz$ . المداران الجزيئان الرابطان منحلان degenerate ، وكذلك المداران الجزيئيان غير الرابطين.

### مخططان للمدار الجزيئي للجزيئات $A_2$ (ثنائية الذرة)

#### Two MO diagrams for the $A_2$ molecule

إذا أخذنا بعين الاعتبار فقط تراكب  $2s-2s$  و  $2p-2p$  ، فإنه من السهل تماماً تجميع مخطط المدار الجزيئي الكامل ، والموضح في (الشكل رقم ١٨ ، ٥ (a)). المدارات الذرية موضحة على اليمين والشمال ، والمدار  $2s$  أقل في الطاقة من المدار  $2p$ . مثلت المدارات المنحلة الثلاثة  $2p$  بواسطة الخطوط المتقاربة المسماة  $2p$  على المخطط.

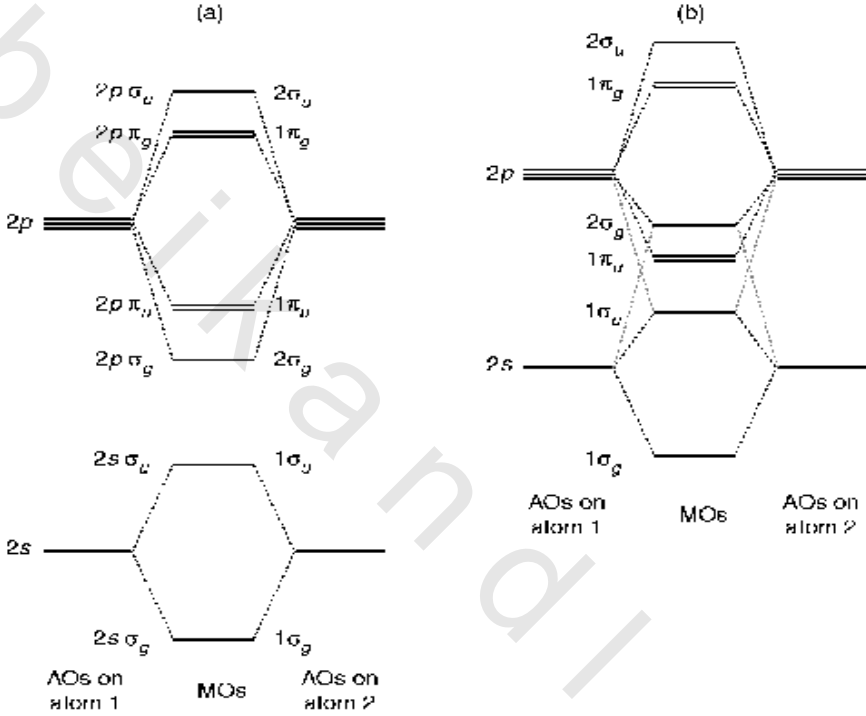
يتراكب المداران  $2s$  لتكوين مدار جزيئي رابط  $\sigma_g$   $2s$  و مدار جزيئي غير رابط  $2s$   $\sigma_u$ . يتراكب أيضاً المداران  $2p$  ، اللذان يشيران على طول الرابطة (الاتجاه  $z$ ) لتكوين مداري سيجما التاليين : المدار الجزيئي الرابط  $\sigma_g$   $2p$  والمدار الجزيئي غير الرابط  $\sigma_u$   $2p$ .

يتراكب المداران  $2p_x$  ليعطيا المدار الجزيئي الرابط  $\pi$  ( $2p \pi_u$ ) ؛ والمدار الجزيئي غير الرابط  $\pi$  ( $2p \pi_g$ ). ونفس الشيء صحيح بالنسبة للمدارين  $2p_y$  ، لذلك هناك مدارين منحلين  $2p \pi_u$  مشار إليهما بالخطين المتقاربين ، ومداران منحلان  $2p \pi_g$  مشار إليهما بنفس الطريقة. عموماً ، تداخلات  $\sigma$  أقوى من تداخلات  $\pi$  ، لذلك ظهر  $\sigma_g$   $2p$  أقل في الطاقة من  $2p \pi_u$ .

في الحقيقة ، في بداية هذا القسم (صفحة ١٣٨) ، افترضنا أن المدارين  $2s$  و  $2p$  يختلفان بدرجة كافية في الطاقة ، بحيث لا نحتاج للأخذ في الاعتبار إمكانية أن يحدث



تراكب سيجمما،  $\sigma$ ، بينهما. لهذا؛ فإن مخطط المدار الجزيئي الموضح في الشكل ٥، ١٨، (a) مناسب فقط للحالات الملائمة لهذا الافتراض.



الشكل رقم (٥، ١٨).  
 الموضح في الحالة (a) هو مخطط بسيط لمدار جزيئي لجزيء ثنائي الذرة متجانس النواة من الصف الأول للجدول الدوري ميني عند الأخذ في الاعتبار تراكب  $2s-2s$  و  $2p-$  فقط؛ يظهر هذا المخطط ملائمة لجزيء الأكسجين ( $O_2$ ) والفلور ( $F_2$ ). أما بالنسبة للجزيئات  $N_2, \dots, Li_2$ ، فإن مخطط المدار الجزيئي هو الموضح في الحالة (b). الفرق بين (a) و (b) هو أن طاقة المدارين  $s$  و  $p$  في الحالة (b) متقاربة كثيراً؛ لذا نحتاج لإضافة تأثير مزج  $s-p$ ؛ وهذا يؤدي إلى إعادة ترتيب مداري الربط  $\pi$  و  $\sigma$  المشتقين أساساً من المدارين الذريين  $2p$ . عُلم المداران في المخطط (a) تبعاً لأي المدارين الذريين اشتق المدار الجزيئي؛ وُعلم المخطط (b) باستخدام رسم مختلف، بحيث يمكن التفريق ببساطة بين المدارات التي لها نفس التناظر باستخدام الترقيم ١، ٢، ...؛ وُعلم المداران الجزيئيان في الحالة (a) أيضاً باستخدام الرسم الثاني.

رأينا في (الشكل رقم ٤,٣٤) أن فرق الطاقة بين المدارين  $2s$  و  $2p$  يزداد كلما مضينا عبر الصف الأول للجدول الدوري. وهذا يؤدي إلى أن هذا الفرق كاف في حالة الأكسجين والفلور لمخطط المدار الجزيئي للشكل ٥,١٨ (a) ليكون صحيحاً. مع ذلك، سيكون الفرق في الطاقة بين المدارين  $2s$  و  $2p$  في حالة العناصر (Li, ..., N) بمقدار لا يمكن معه تجاهل تراكب سيجما،  $\sigma$ ، بين هذين المدارين.

التأثير الأهم لتداخلات  $s-p$  هذه (تدعى عادة مزج  $s-p$  mixing) هو جعل المدار الجزيئي  $\sigma_g$   $2p$  أقل ربطاً (أي رفع طاقته) والمدار الجزيئي  $\sigma_u$   $2s$  أكثر ربطاً (أي خفض طاقته). بالنسبة للعناصر (Li, ..., N)، فإن التغير في المدار الجزيئي  $\sigma_g$   $2p$  كبير بما يكفي لوضعه فوق المدار الجزيئي  $\pi_u$   $2p$ ، كما هو واضح في الشكل ٥,١٨ (b).

عندما يكون هناك مزج  $s-p$  معتبر، لا نستطيع أن نُعلم مداراً بأنه  $\sigma_g$   $2p$  لأنه ليس صحيحاً تعريفه بأنه مشتق من المدار  $2p$  فقط؛ مع أنه، لا تزال العلامات  $\sigma$  و  $\pi$  قابلة للتطبيق. في ظل هذه الظروف، نسقط البادئة  $2p$  وببساطة نرقم المدارات لتمييزها بنفس التناظر؛ لذا يعلم المدار الجزيئي الأول  $\sigma_g$  ( $1\sigma_g$ ) والثاني ( $2\sigma_g$ ). وتُعلم المدارات الأخرى بنفس الطريقة، كما هو موضح في الشكل ٥,١٨ (b)؛ ويمكن استخدام نفس الطريقة لتعليم المدارات الجزيئية في المخطط (a).

### استخدام مخطط المدار الجزيئي Using the MO diagram

نستطيع الآن استخدام مخططات المدار الجزيئي، (الشكل رقم ٥,١٨)، لعمل بعض التوقعات عن الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة التي في الصف الأول للجدول الدوري. كل ما يجب أن نفعله هو وضع العدد المناسب من الإلكترونات في المدارات الجزيئية، وبعدها العمل على معرفة ما يسفر عنه الترتيب الإلكتروني الناتج.

على سبيل المثال ، الترتيب الإلكتروني لليثيوم هو  $1s^2, 2s^1$  ، ولكننا قلنا سابقاً أن إلكترون المدار  $1s$  لا تشارك حقيقة في الربط ، لذا نحتاج فقط للاهتمام بالإلكترون المدار  $2s$  . تدعى الإلكترونات التي تشارك في الربط *إلكترونات التكافؤ* *valence electrons* ، وهناك إلكترونين في جزيء الليثيوم  $Li_2$  .

المخطط المناسب للمدار الجزيئي لهذا الجزيء هو (الشكل رقم ٥.١٨ (b)) ، لهذا يذهب إلكترونات التكافؤ إلى المدار  $1\sigma_g$  متزاوجي الغزل ليعطيا الترتيب الإلكتروني  $1\sigma_g^2$  . يمكننا المضي بنفس الطريقة للجزيئات ثنائية الذرات  $Li_2, \dots, N_2$  ، لنحصل على النتائج في الجدول أدناه (أضيفت نجمة للإشارة إلى المدارات الجزيئية غير الرابطة). يوضح الجدول أيضاً رتبة الرابطة ، وسنأتي على معنى ذلك قريباً.

	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$1\pi_u$		$2\sigma_g$	$1\pi_g$	Bond order
$Li_2$	↑↓						1
$Be_2$	↑↓	↑↓					0
$B_2$	↑↓	↑↓	↑	↑			1
$C_2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			2
$N_2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		3

في حالة جزيء الليثيوم  $Li_2$  ، كلا الإلكترونين في المدار الرابط ، ولا يوجد إلكترونات في المدارات غير الرابطة ؛ لذا نتوقع أن يكون الجزيء ثابتاً نسبةً إلى تفككه إلى ذرات. تدل التجارب على التالي : شوهد الليثيوم الجزيئي  $Li_2$  في الحالة الغازية ووجد أن له طاقة تفكك تساوي ١٠١ كيلو جول/مول. يعمل الإلكترونان الموجودان في المدار الجزيئي الرابط  $\sigma$  على إحداث رابطة  $\sigma$  ؛ لذا يوصف الجزيء على أنه يحتوي على رابطة  $\sigma$  أحادية.

في جزيء البريليوم  $Be_2$  ، هناك إلكترونان في المدار الجزيئي الرابط وإلكترونان في المدار الجزيئي غير الرابط ؛ وببساطة نتوقع أن هذا الجزيء ليس له حصيلة ربط ، ولهذا لا يتكون (بالضبط كما هو الحال في  $He_2$ ). في الحقيقة ، وبسبب مزج s-p ، فإن المدار  $1\sigma_u$  أعلى ربطاً بعض الشيء من المدار  $1\sigma_g$  ؛ لذا فإن التوقع الكلي أن يكون  $Be_2$  جسيماً ضعيف الارتباط. شوهد الجزيء في الحالة الغازية ووجد أن له طاقة تفكك منخفضة نوعاً ما وتساوي ٥٩ كيلو جولاً/مول.

لجزيء البورون ،  $B_2$  ، ستة إلكترونات تكافؤ ؛ أربعة منها متزاوجة بالغزل في مداري  $\sigma$  ، والاثنان الآخران يذهبان لمدارين مختلفين من  $1\pi_u$  بغزل متوازٍ (بدون تزاوج). تذكروا أنه عندما يكون هناك مدارات منحلة ، فإنه للحصول على طاقة أقل ، يجب وضع الإلكترونين في مدارين منفصلين وبغزل متوازٍ.

هناك خاصية فريدة لـ  $B_2$  والتي يمكن تفسيرها باستخدام مخطط المدار الجزيئي ، وهي أنه وجد أن الجزيء بارامغناطيسي *paramagnetic*. تسحب المواد البارامغناطيسية إلى مجال مغناطيسي - يمكن قياس التأثير عملياً. يصاحب البارامغناطيسية *paramagnetism* وجود إلكترونين غير متزاوجين ، وهو ، بناءً على مخطط المدار الجزيئي ، بالضبط ما لدينا بالنسبة لـ  $B_2$ .

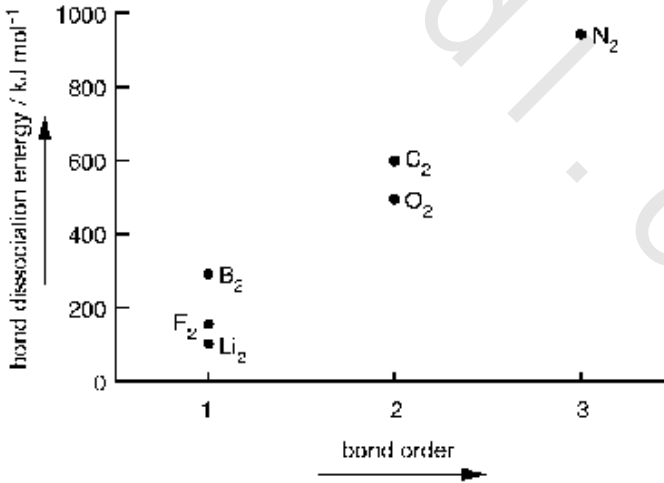
تأثير الربط بسبب وجود إلكترونين في المدار  $1\sigma_g$  ، يمكن إلغاؤه تقريباً بوجود إلكترونين في المدار غير الرابط  $1\sigma_u$  ؛ لذا فالربط في  $B_2$  راجع أساساً إلى وجود إلكترونين في المدار  $1\pi_u$ . الطريقة المفيدة للتعبير عن درجة الربط هي حساب رتبة الرابطة *bond order* ، والتي تعطي بالعلاقة التالية :

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{1}{2} (\text{عدد الإلكترونات الرابطة} - \text{عدد الإلكترونات غير الرابطة})$$

باعتبار العامل  $2/1$ ؛ لذا فإن الزوج الإلكتروني الرابط، والذي نظن أنه يؤلف الرابطة، يعطيها رتبة بمقدار يساوي واحداً.

في حالة  $Li_2$ ، فإن رتبة الرابطة هي  $2/1$  ( $2 - \text{صفر} = 1$ )، بينما هي لـ  $Be_2$   $1/2$  ( $2 - 2 = 0$ ) صفرًا. تتناسب هذه القيم مع وصف  $Li_2$  بأن له رابطة أحادية، و  $Be_2$  (للهولة الأولى) ليس له رابطة. وبالمثل، فإن رتبة الرابطة لـ  $B_2$  هي  $2/1$  ( $2 + 2 - 2 = 1$ )، أي رابطة أحادية. يعطي الجدول في الصفحة ١٤٩ قيم رتبة الرابطة لكل جزيء.

رتبة الرابطة هي بالأحرى قياس تقريبي لدرجة الربط، حيث إنها لا تراعي المساهمة النسبية للربط في مختلف المدارات الرابطة (وبالمثل للمدارات الجزيئية غير الرابطة). على أي حال، هناك ارتباط جيد تماماً بين طاقة تفكك الرابطة (مقياس قوة الرابطة) للجزيئات من نوع  $A_2$  (ثنائية الذرة)، ورتبة الرابطة، كما هو موضح في (الشكل رقم ٥.١٩).



الشكل رقم (٥.١٩). رسم بياني يوضح الارتباط بين طاقة تفكك الرابطة (قوة الرابطة) ورتبة الرابطة للجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة في الصف الأول للجدول الدوري. هناك ارتباط مفيد بين هاتين القيمتين.

الجزيء التالي هو  $C_2$  ، والذي له ثمانية إلكترونات تكافؤ. وهي تملأ كلا المدارين  $1\sigma_g$  و  $1\sigma_u$  وكلا مداري  $1\pi_u$  ، وجميع الإلكترونات متزاوجة بالغزل ؛ والنتيجة هي رابطتا  $\pi$ . لـ  $N_2$  عشرة إلكترونات تكافؤ ، وهي تشغل المدارات الجزيئية بطريقة يتكون فيها رابطتا  $\pi$  و رابطة  $\sigma$  واحدة ؛ وهذا متفق مع الرؤية البسيطة بأن  $N_2$  له ثلاث روابط ، وبالفعل له رتبة رابطة تساوي ٣. رتبة الرابطة لهذا الجزيء هي الأكبر بين جميع الجزيئات ثنائية الذرة في الصف الأول للجدول الدوري ، ولهذا يتوقع أن تكون له الرابطة الأقوى ، وهذا هو الواقع.

عندما نتناول الأكسجين والفلور ، فإن مخطط المدار الجزيئي المناسب هو (الشكل رقم ١٩، ٥ (a)) ، والذي له ترتيب مدارات مختلف. ولهذا فإن الترتيب الإلكتروني لهذين الجزيئين هو :

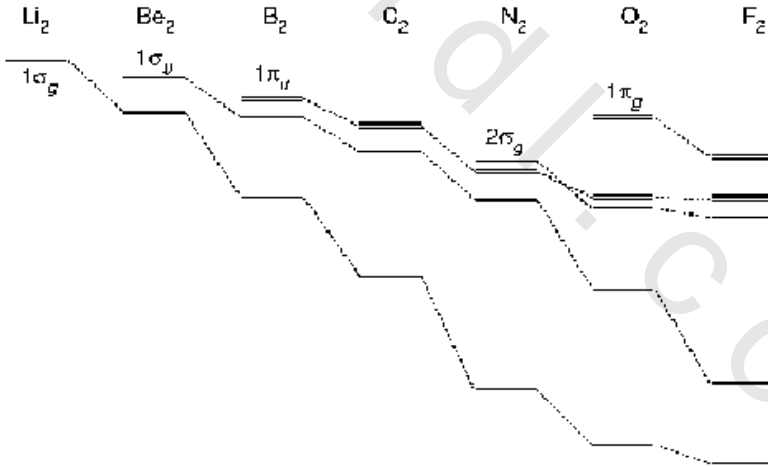
	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$1\pi_u$		$1\pi_g$	Bond order
O <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑ ↑	2
F <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	1

في حالة  $O_2$  ، جميع المدارات الجزيئية الرابطة مشغولة ، ولهذا فإن الإلكترونين الأخيرين يجب أن يذهبا للمدارين غير الرابطين  $\pi$  . كما هو الحال في  $B_2$  ، فإن آخر إلكترونين ينقسمان بين المدارين المنحليين بغزل متوازٍ ؛ مما يجعل الجزيء بارامغناطيسي - وهو ما وجد عملياً.

في حالة  $F_2$  ، المدارات غير الرابطة  $\pi$  الآن مشغولة ؛ لذا فإن محصلة الربط هي ببساطة من المدار  $2\sigma_g$  . أخيراً ، فإن المدارات الرابطة وغير الرابطة للجزيء الافتراضي  $Ne_2$  كلها ممتلئة ، ولهذا لا يتوقع أن يتكون.

نلاحظ أن نهج المدار الجزيئي ناجح في موضوع تفسير خصائص الجزيئات من نوع  $A_2$ . وباستخدام هذا النهج، استطعنا تبرير اختلاف قوى الروابط، تفسير لا يُتوقع تكون  $Be_2$  و  $Ne_2$  وتوقع بارامغناطيسية  $B_2$  و  $O_2$ . ونستطيع أن نكون راضين عما تحقق.

يوضح (الشكل رقم ٥.٢٠) رسماً بانياً لطاقات المدارات الجزيئية المشغولة للجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة للصف الأول في الجدول الدوري. نستطيع أن نرى، بشكل عام، أن طاقات المدارات الجزيئية تهبط باطراد عبر الفترة؛ وهذا له نفس سبب هبوط طاقات المدار للذرات، بمعنى أن ذلك بسبب زيادة الشحنة النووية - انظر القسم ٤.٨.



الشكل رقم (٥.٢٠). رسم بياني يوضح الطاقات المحسوبة للمدارات الجزيئية المشغولة في الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة للصف الأول في الجدول الدوري. لاحظ أن هناك هبوطاً عاماً لطاقات المدارات الجزيئية كلما ذهبنا عبر الصف. وبالنسبة لـ  $O_2$  و  $F_2$ ، يقع المدار  $2\sigma_g$  أسفل المدار  $1\pi_u$ .

بالنسبة لـ  $B_2$  و  $C_2$  ، فإن المدار الجزيئي المشغول الأعلى هو  $1\pi_u$  ، موضحاً أن هذا أقل في الطاقة من  $2\sigma_g$ . في المقابل ، طاقة المدار  $2\sigma_g$  أقل من  $1\pi_u$  بالنسبة لـ  $O_2$  و  $F_2$ . بالنسبة لـ  $N_2$  ، فإن هذين المدارين قريبين من بعضهما في الطاقة نوعاً ما وهناك بعض الشك في ترتيبهما.

### (٥,٦) الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النواة

#### Heteronuclear Diatomics

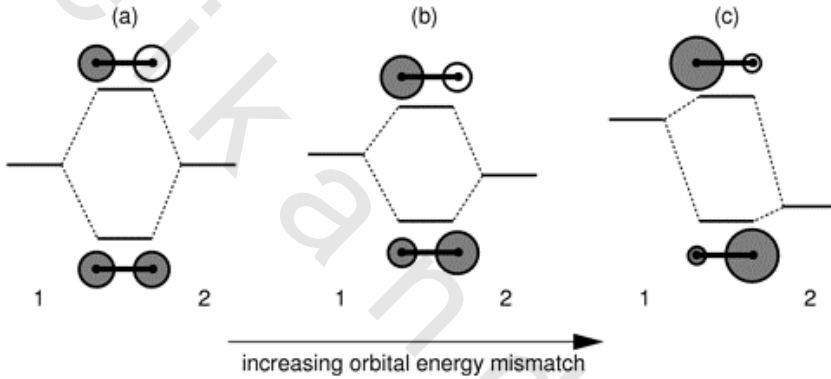
يمكن وصف الروابط في الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النواة ( حيث النواتان مختلفتان ) ، بنفس الطريقة التي وصفت بها الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النواة. هناك اختلاف ملحوظ ، وهو أنه لم يعد هناك تطابق تام بين طاقات المدارات الذرية للنواتين ؛ هذا يجعل عمل مخطط المدار الجزيئي أكثر صعوبة ، حيث إننا نحتاج أن نقرر أي المدارات الذرية ستتراكب. سوف نرى أيضاً أن عدم تطابق الطاقة بين المدارات الذرية يؤدي إلى تكون روابط مستقطبة.

في الصفحة ٥٠٠ و (الشكل رقم ٥.٨) ، هناك تفسير أنه عندما يكون الفرق في الطاقة بين مدارين ذريين كبيراً ، فإن التداخل بينهما يتناقص. النتيجة الأخرى لعدم تطابق الطاقة هذا هو أن مساهمة المدارين الذريين في المدارين الجزيئيين ليست متساوية : هذا موضح في (الشكل رقم ٥.٢١).

يوضح (الشكل رقم ٥.٢١ (a)) الوضع عندما يكون للمدارين الذريين نفس الطاقة. في هذه الحالة يساهم المداران الذريان بنفس القدر في المدارين الجزيئيين الرابطين ، وهذا صحيح أيضاً بالنسبة للمدارين الجزيئيين غير الرابطين ، ما عدا أن المدارين يتجمعان بمعاملين متقابلين. عندما يكون للمدارين الذريين طاقتان مختلفتان ، فإن ما نجده هو أن المدار الذري الأقرب في الطاقة للمدار الجزيئي هو المساهم الأكبر في



هذا المدار. وهذا موضح في الحالة (b)، حيث المدار الجزيئي الرابط أقرب في الطاقة للمدار الذري للذرة ٢؛ ولهذا فإن هذا المدار الذري هو المساهم الأكبر للمدار الجزيئي. وبالعكس، المدار الجزيئي غير الرابط أقرب إلى طاقة المدار الذري للذرة ١؛ ولهذا فإن هذا المدار الذري هو المساهم الأكبر للمدار الجزيئي.



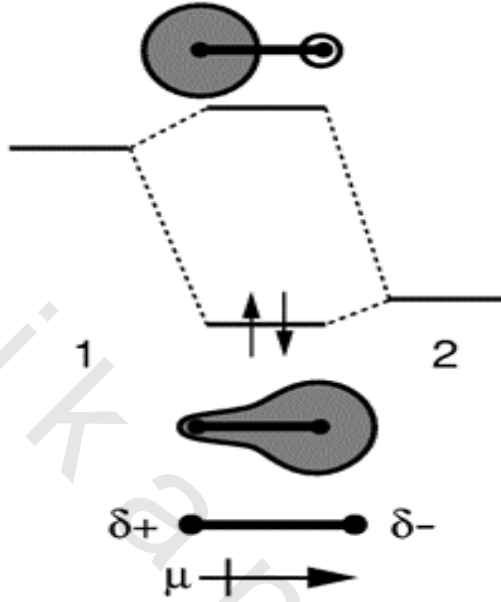
الشكل رقم (٥، ٢١). توضيح لتأثير زيادة اختلاف مستوى الطاقة بين المدارين الذريين المتداخلين على المدارات الجزيئية. في الحالة (a)، للمدارين الجزيئيين نفس الطاقة، ولهذا يساهمان بنفس القدر في المدارين الجزيئيين الرابط وغير الرابط؛ هذا موضح في رسوم هذه المدارات حيث يرسم المدار الجزيئي بحيث يكون حجم المدار الذري ممثلاً لمساهمته النسبية. إذا كانت طاقة المدار الذري للذرة ٢ أقل مما للذرة ١، كما هو موضح في الحالة (b)، فإن مساهمة المدار الذري على الذرة ٢ في المدار الجزيئي الرابط تكون أكبر بشكل لافت، بينما تكون مساهمة المدار الذري على الذرة ١ في المدار الجزيئي غير الرابط أكبر بشكل لافت. كلما زاد عدم توافق الطاقة بين المدارين الذريين، فإن التأثير يكون أكثر وضوحاً. كما هو واضح في الحالة (c).

كلما زاد عدم توافق الطاقة أكثر، فإن المساهمة النسبية للمدارين الذريين في المدار الجزيئي تصبح غير متساوية أكثر، كما موضح في (الشكل رقم ٥، ٢١ (c)).

الآن ، هناك مساهمة أكبر من المدار الذري على الذرة ٢ في المدار الجزيئي الرابط منها من المدار الذري على الذرة ١ ، وبالعكس بالنسبة للمدار الجزيئي غير الرابط. إذا كان المدار الجزيئي غير الرابط مشغولاً ، (شكل رقم ٥.٢١ (c)) ، سيكون توزيع الإلكترونات متفاوتاً عبر الجزيء ، وذلك ببساطة لأن المدار (الدالة الموجية) أكبر في منطقة الذرة ٢ ( تذكروا أن الكثافة الإلكترونية تتناسب مع مربع الدالة الموجية). ونتيجة لذلك ؛ فإن الرابطة ستكون مستقطبة *polarized* لجهة الذرة ٢ ، بشحنة سالبة جزئية على الذرة ٢ ، وشحنة موجبة جزئية على الذرة ١. وسيكون للرابطة عزم ثنائي القطب *dipole moment* ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٥.٢٢).

واضح من هذه المناقشة أن الطاقات النسبية للمدارين الذريين مهمة ، حيث يحدد هذا من من المدارين سيتراكم بشكل أكثر فعالية وقطبية أي رابطة ستتتج. في القسم ٤,٨ ، صفحة ١١٨ ، وصف كيف تتناقص طاقات المدارات الذرية كلما سرنا عبر الصف الأول للجدول الدوري ؛ لذا نستطيع استخدام هذه الملاحظة لمعرفة أي من الذرتين لها طاقة مدارات أقل ، وبالتالي رسم مخطط مدار جزيئي مناسب.

في (الشكل رقم ٥.٢٢) ، المدار الذري من الذرة ٢ أقل في الطاقة ؛ ولهذا فإن الرابطة مستقطبة باتجاه هذه الذرة. إذا كنا نصف هذا الاستقطاب بعبارات السالبة الكهربائية ، سوف نقول إن الذرة ٢ أكثر سالبة كهربية من الذرة ١ بسبب أن الرابطة مستقطبة تجاه الذرة ٢. نستطيع أن نقول الآن إن سبب زيادة السالبة الكهربائية على الذرة ٢ أن مداريها الذريين أقل طاقة مما للذرة ١. نوقشت هذه العلاقة بين طاقات المدار والسالبة الكهربائية مبكراً في الصفحة ١٢٠.

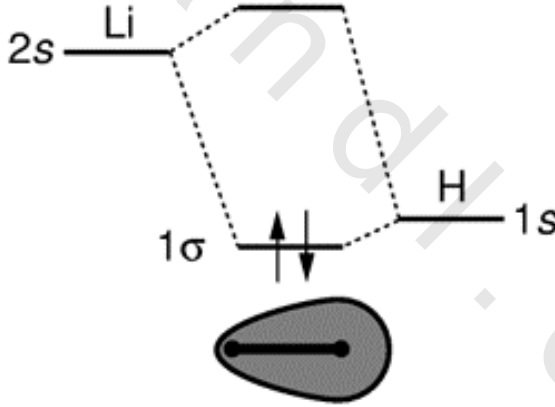


الشكل رقم (٥, ٢٢). اشغال مدار جزيئي ما له مساهمة غير متساوية من مدارين ذريين يؤدي إلى تكون رابطة مستقطبة. هنا، المدار الجزيئي الرابط أقرب في الطاقة للمدار الذري الخاص بالذرة ٢، ولهذا فإن هذا المدار الذري هو المساهم الأكبر في المدار الجزيئي. ونتيجة لذلك، تنحرف الكثافة الإلكترونية باتجاه الذرة ٢، والتي تكتسب شحنة سالبة جزئية. ولهذا فإن الرابطة مستقطبة ولها عزم ثنائي القطب.

#### مثالين بسيطين: LiH و HF Two simple examples: LiH and HF

يوفر الجزيئان LiH و HF توضيحاً جيداً للمفهوم المقدم في القسم السابق. ويوضحان أيضاً طرفين مختلفين، حيث في حالة LiH يكون لـ H المداران الذريان الأقل طاقة (انظروا الشكل رقم ٤, ٣٤). ولهذا فإن الرابطة مستقطبة تجاه الهيدروجين، بينما في حالة HF، فإن للفلور مدارين ذريين أقل طاقة، والنتيجة هي استقطاب الرابطة تجاه الفلور الذي لمداريه الذريين الطاقة الأقل؛ ونتيجة لذلك تُستقطب الرابطة تجاه الفلور.

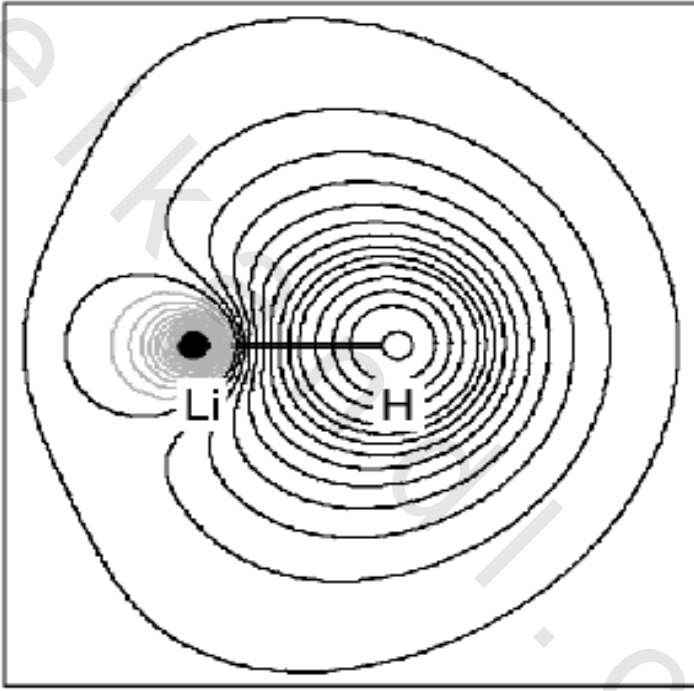
مدارات التكافؤ في حالة LiH ، هي  $2s$  على الليثيوم و  $1s$  على الهيدروجين. رأينا في القسم ٤,٨ أن طاقة مدار  $1s$  في الهيدروجين تعتبر أقل من طاقة المدار  $2s$  في الليثيوم ؛ لذا يجب أخذ ذلك بعين الاعتبار عند بناء مخطط المدار الجزيئي. يوضح (الشكل رقم ٥,٢٣) مخطط مدار جزيئي تقريبي لـ LiH ؛ هناك فقط إلكترونات تكافؤ، وهما يشغلان المدار الرابط  $\sigma$  ، الذي يُعلم  $1\sigma$ . لاحظ أنه على الرغم من أننا نستطيع تصنيف هذا المدار كمدار  $\sigma$  ( حسب القواعد الموضحة في الصفحة ٥٠٠) إلا أننا لا نستطيع استخدام العلامات  $g$  و  $u$  حيث إن الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة النواة ليس لها مركز انقلاب.



الشكل رقم (٥,٢٣). مخطط المدار الجزيئي لـ LiH؛ لاحظوا أن المدار  $1s$  على H أقل في الطاقة من المدار  $2s$  على Li ( انظروا الشكل ٤,٣٤ ). هناك إلكترونات تكافؤ يشغلان المدار الرابط  $1s$ ؛ والنتيجة هي تكون رابطة أحادية مستقطبة تجاه الهيدروجين.

بناء على هذا المخطط ، نتوقع أن يكون الجزيء مستقراً بالنسبة لتفككه إلى ذرتي ليثيوم وهيدروجين ، وأن له رابطة أحادية  $\sigma$  ، وهي مستقطبة تجاه الهيدروجين. يوضح

(الشكل رقم ٥،٢٤)، رسماً بيانياً مخططاً للمدار الجزيئي لهذا الجزيء. نستطيع أن نرى بوضوح من هذا الرسم أن معظم الكثافة الإلكترونية هي على الهيدروجين، وهذا متوقع لأن المدار الذري  $1s$  للهيدروجين أقل في الطاقة من المدار  $2s$  للليثيوم.

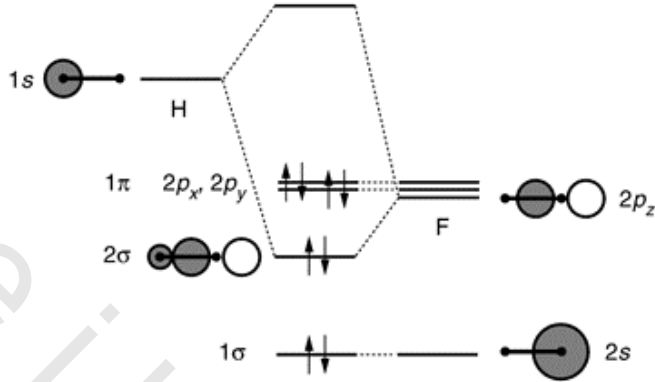


الشكل رقم (٥،٢٤). رسم بيانى مخطط معمول بالكمبيوتر للمدار الجزيئي الرابط  $\sigma$  في  $\text{LiH}$  والسدي يقابل المدار الجزيئي  $2s$  الموضح بالمخطط في (الشكل رقم ٥،٢٣). الرسمان المخططان الموجب والسالب موضحان بالأسود والرمادي على التوالي؛ موضح أيضاً الذرتان والرابطة  $\text{Li} - \text{H}$ . المدار الذري للهيليوم المتضمن في هذا المدار هو  $2s$ ، والذي له عقدة نصف قطرية قريبة من النواة؛ يمكن مشاهدة ذلك بوضوح بواسطة تغير اللون للمنحنيات المخططة حول ذرة الليثيوم. كما هو متوقع، تكون الكثافة الإلكترونية لهذا المدار الجزيئي بشكل أساسي على الهيدروجين، بسبب أن المدار الذري للهيدروجين أقل طاقة.

في حالة HF ينقلب وضع المدارات : المداران الذريان للفلور أقل في الطاقة من تلك التي للهيدروجين ( انظروا الشكل رقم ٤,٣٤ ). نعلم أيضاً أن المدار  $2s$  يقع عند طاقة أقل مما للمدار  $2p$  ؛ لذا للتقريب سنتجاهل المدار  $2s$  ونفترض فقط أن التراكب الوحيد هو بين المدار  $2p$  على الفلور والمدار  $1s$  على الهيدروجين.

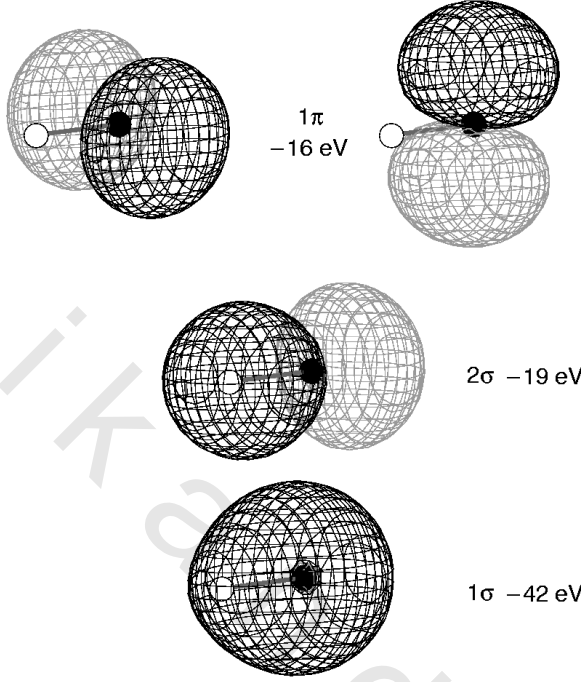
هناك ، بالطبع ، ثلاثة مدارات  $2p$  ، ولكن ، كما رأينا في (الشكل رقم ٥,١٠) ، أن المدار  $2p_z$  (المدار الذي يشير عبر الرابطة ) له التناظر الصحيح ليتراكب مع المدار  $s$  ليعطي المدار الجزيئي  $\sigma$ . تأتي المساهمة الرئيسية في المدار الجزيئي الرابطة  $\sigma$  (المعلم  $2\sigma$ ) من مدار الفلور  $2p_z$  لأنه الأقرب إليه في الطاقة. ليس للمدارين الآخرين  $2p$  تداخل مع  $1s$  ؛ ولذا يبقيان غير رابطتين. نتيجة تقريب مخطط المدار الجزيئي موضحة في (الشكل رقم ٥,٢٥).

هناك ثمانية إلكترونات تكافؤ لفلوريد الهيدروجين : اثنان موجودان في مدار الفلور  $2s$  (المعلم  $1\sigma$  في (الشكل رقم ٥,٢٥) والباقي يشغل المدار الجزيئي الرابطة  $2\sigma$  ومداري الفلور الذريين غير الرابطين  $2p_x$  و  $2p_y$ . لذا ؛ فإننا نتوقع أن تكون هناك رابطة أحادية  $\sigma$  بين ذرتي الهيدروجين والفلور ، وأن هناك تركيزاً للكثافة الإلكترونية باتجاه الفلور في هذه الرابطة. هذا ، بالإضافة لوجود إلكترونات أخرى في المدارات الذرية للفلور في  $2s$  ،  $2p_x$  و  $2p_y$ . لهذا ؛ فإن الكثافة الإلكترونية في هذا الجزيء تميل باتجاه الفلور. نستطيع أن نرجع عدم التوازن هذا إلى حقيقة أن مدارات الفلور الذرية أقل في الطاقة مما للهيدروجين ، وأن هناك ثلاثة أزواج إلكترونات غير رابطة على الفلور.



الشكل رقم (٥, ٢٥). مخطط تقريبي للمدار الجزيئي لفلوريد الهيدروجين، بافتراض أن مدار الفلور الذري  $2p$  ومدار الهيدروجين الذري  $1s$  هما فقط المشتركان في الربط. المدارات الذرية للفلور أقل في الطاقة من المدار الذري للهيدروجين  $1s$  ( انظروا الشكل رقم ٤, ٣٤ ). للمدار  $2p_z$  فقط تناظر صحيح ليتراكب مع مدار الهيدروجين  $1s$  لتكوين المدار  $2\sigma$  والذي يستقطب باتجاه الفلور. يفترض أن يكون مدار الفلور  $2s$  ذا طاقة قليلة جداً ليتراكب مع مدار الهيدروجين  $1s$  ؛ لذا يبقى غير رابط. المدارين الجزيئيين المعلمين  $1\sigma$  و  $1\pi$  ، هما في الحقيقة مدارات الفلور الذرية  $2s$  ،  $2p_x$  و  $2p_y$  ، ولكن العلامات مدرجة لتسهيل المقارنة مع (الشكل رقم ٥, ٢٦).

من المهم مقارنة رسوماتنا للمدارات الجزيئية مع حسابات الكومبيوتر للمدارات الجزيئية الموضحة في (الشكل رقم ٥, ٢٦). في هذا الشكل ، نعرف المدار الجزيئي المعلم  $1\sigma$  أنه نتاج تراكب المدار  $2s$  من الفلور مع  $1s$  من الهيدروجين. أثناء رسم المخطط البسيط للمدار الجزيئي ، أسقطنا من حسابنا هذا التداخل على خلفية الفارق الكبير في الطاقة بين هذين المدارين الذريين. ولكن تبين الحسابات الأتم أن هناك بعض التداخل. لاحظوا كم هو صغر طاقة المدار الجزيئي  $1\sigma$  عن بقية المدارات الجزيئية ؛ يعكس هذا انخفاض طاقة المدار  $2s$  للفلور.



الشكل رقم (٢٦، ٥). رسم بياني سطحي للمدارات الجزيئية الأربعة الأعلى في الطاقة والمشغولة لفلوريد الهيدروجين؛ حسب المدارات الجزيئية باستخدام برنامج كمبيوتر. الرسم البياني السطحي موضح "كمحصلة"؛ لذا يمكننا من خلالها رؤية الكرات التي تمثل الذرات؛ رُسم الخط بينها للمساعدة على التعرف على الرابطة. الفلور موضح باللون الأسود، والهيدروجين والذي يواجهنا، باللون الأبيض. ومعطى أيضا طاقة كل مدار جزيئي. يجب أن تقارن هذه المدارات الجزيئية مع الصورة التقريبية الموضحة في (الشكل رقم ٢٥، ٥).

المدار الجزيئي التالي الأعلى في الطاقة،  $2\sigma$ ، هو بالضبط كما نتوقع؛ أنه يتكون من تراكب المدار  $2p$  للفلور مع المدار  $1s$  للهيدروجين. يقع المداران الجزيئان المنحلان،  $1\pi$ ، في موقع أعلى قليلا في الطاقة، والذاتان يمكن بوضوح تعريفهما أنهما المداران  $2p$  من الفلور والذاتان يبقيان غير رابطتين.



### المضي قدماً Moving on

استخدمنا حتى الآن، نهج المدار الجزيئي لوصف الربط في الجزيئات ثنائية الذرة - سنوسع ذلك في الفصل التالي لجزيئات أكثر تعقيداً. سوف نرى أيضاً كيف يسهل كثيراً استخدام المدارات الذرية المهجنة وصف الربط في هذه الجزيئات الأكبر، ويمكننا من إلقاء الضوء على الأجزاء المهمة عندما يحتاج الأمر التفكير حول التفاعلات.