

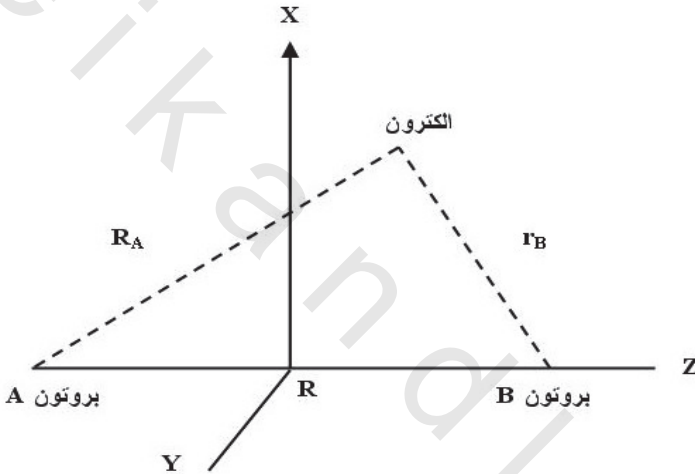
الباب السابع

طرق المدار الجزيئي في كيمياء الكم

(أ) أيون جزيء الهيدروجين : H_2^+ .

وهو أبسط جزيء ويحتوي على بروتونين وإلكترون واحد ، كما هو

موضح في الشكل التالي :



مخطط يوضح المسافات المستخدمة في مسألة أيون جزيء الهيدروجين

إن هذا الأيون قد اكتشفه لومبسون Thompson في الأشعة الكاثودية ووجد أنه يمتلك مسافة نووية بينية (عند التوازن) تساوي 1.060 \AA وطاقة ربط مقدارها هو 2.791 eV .

وفي المعالجة المهمة لهذه المسألة ندون الخطوات التي غالبًا ما تستخدم :

١- نختار دالات موجية مناسبة (قد تتضمن بعضا من عوامل التغيير) .

٢- نختار قيمة للمسافة النووية البينية (أي المسافة بين النواتين) .

٣- نحل معادلة شرودنكر لإيجاد الطاقة .

٤- إذا أدخلنا في الدالة عوامل تغير ، فإنه ينبغي تخفيض الطاقة إلى

الحد الأدنى نسبة إلى هذه العوامل باستخدام طريقة التغير .

٥- نعيد ما ذكر أعلاه ولكن مع مسافات نووية بينية أخرى من أجل

الحصول على مخطط لـ E مقابل المسافة النووية البينية .

والآن لنكتب المؤثر الهاملتوني لهذا الجزيء كما يلي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2 - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \quad \dots (177)$$

وباستخدام تقريب بورن - أوبنهايمر . فإنه يمكننا فصل الحركات

النووية عن الحركات الإلكترونية لمسافة نووية بينية معلومة . وهكذا فإن

المسألة التي تهمننا (أي الحركات الإلكترونية) ستختزل المؤثر الهاملتوني

إلى الصيغة التالية :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \left\{ -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right\} \quad \dots (178)$$

وعندئذ فالمعادلة المراد حلها ($\hat{H}\psi = E\psi$) تكتب كالاتي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \psi + \left\{ -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right\} \psi = E\psi \quad \dots (179)$$

وكافتراض مقبول نتصور أن الدالة الموجية (الأوربيتال

الجزئي) لأيون جزيء الهيدروجين تتركب من أوربيتالين ذرتين من

نوع $1s$ ، نرمز لهما $1s_A$, $1s_B$ (إن كلا منهما يمثل أوربيتال

ذرة الهيدروجين وهو :

$$\left(1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a} \right) \right)$$

ويعرف هذا التركيب بالاتحاد الخطي للمدارات

الذرية (Linear Combination of atomic Orbitals (LCAO) وهكذا

نكتب ψ كما يلي :

$$\psi = \frac{1}{N} (1s_A + 1s_B) \quad \dots (180)$$

(حيث N هو ثابت التناسق) .

أما الطاقة فيمكن حسابها (كما مر سابقاً) من :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\ &= \frac{\frac{1}{N^2} \int (1s_A^* \hat{H} 1s_A^* \hat{H} 1s_B + 1s_B^* \hat{H} 1s_A + 1s_B^* \hat{H} 1s_B) d\tau}{\frac{1}{N^2} \int (1s_A + 1s_A^* 1s_B + 1s_B^* 1s_A + 1s_B^* 1s_B) d\tau} \\ &= \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{S_{AA} + S_{AB} + S_{BA} + S_{BB}} \quad \dots (181) \end{aligned}$$

$$S_{ij} = \int 1s_i^* 1s_j d\tau, H_{ij} = \int 1s_i^* \hat{H} 1s_j d\tau \quad \text{حيث إن :}$$

ويسبب تماثل (أو تناظر) أيون جزئى الهيدروجين في

كلتا النواتين كما هو واضح من الشكل السابق وكذلك

لكون $1s_B, 1s_A$ متناسقة لذا نكتب :

$$H_{AA} = H_{BB}, H_{AB} = H_{BA}, S_{AB} = S_{BA}, S_{AA} = S_{BB} = 1$$

يسمى S_{AB} بتكامل التراكيب **overlap integral** . وإن قيمته تعود إلى تراكيب أو منطقة المشاركة في الفراغ بين الذرتين **A , B** . وهكذا تصبح معادلة (181) كالآتي :

$$E = \frac{2H_{AA} + 2H_{AB}}{2 + 2S_{AB}} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad \dots (182)$$

إن حساب كل حد في المعادلة (182) يتطلب معالجة رياضية واسعة . وسنعرض بإيجاز لبعضها هنا . فمثلاً :

$$H_{AA} = \int 1s_A^* \hat{H} 1s_A \, d\tau$$

نعوض فيها عن \hat{H} من معادلة (178) لنحصل على :

$$\begin{aligned} H_{AA} &= 1s_A^* \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_c^2 \frac{e^2}{r_A} \right] 1s_A \, d\tau + \int 1s_A^* \left[-\frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right] 1s_A \, d\tau \\ &= E_{1s} + \int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A \, d\tau + \int 1s_A^* \left(\frac{e^2}{R} \right) 1s_A \, d\tau \\ &= E_{1s} + J + \frac{e^2}{R} \int 1s_A^* 1s_A \, d\tau \\ &= E_{1s} + J + \frac{e^2}{R} \quad \dots (183) \end{aligned}$$

حيث إن **J** أو $\left(\int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A \, d\tau \right)$ يمثل طاقة جذب الإلكترون من قبل البروتون **B** .

وإذا اقترب البروتون وذرة الهيدروجين من بعضهما فسوف يميل H_{AA} إلى جعل النظام مستقرًا مادام الحد القاني في (183) سيصبح أكثر سلبية كلما نقصت المسافة **R** وعلى أية حال . هذه الاستقرارية تلغي من قبل التنافر بين النوى .

أما H_{AB} فيمكن حسابه بطريقة مشابهة لما ذكر أعلاه ، وقد وجد أنه يساوي :

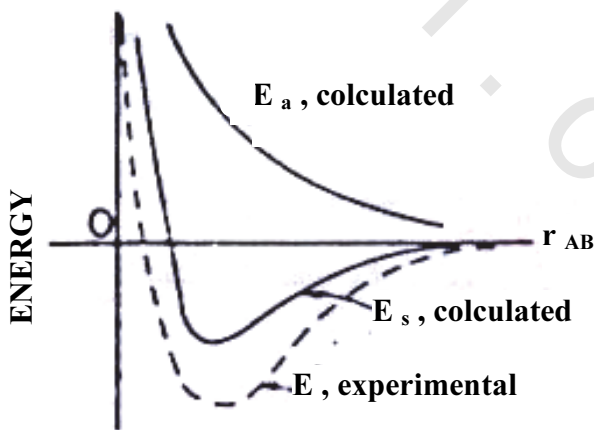
$$H_{AB} = E_{1s} S_{AB} + K + \frac{e^2}{R} S_{AB} \quad \dots (184)$$

حيث إن K أو $\left(\int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_A} \right) 1s_B d\tau \right)$ يسمى بتكامل

التبادل **exchange integral** لأنه يتضمن حركة الإلكترون حول النواتين .
والآن سيكون التعبير النهائي للطاقة (بدلالة J و K ، S_{AB} الذي يمكن حسابهم) بعد تعويض معادلتني (183) ، (184) ، (182) كالاتي :

$$E = E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \frac{J + K}{1 + S_{AB}} \quad \dots (185)$$

ولقد وجد أن تكامل التداخل K يكون سالبًا في حين يكون J موجبًا
وعند حل معادلة (185) لعدد من قيم R (المسافة النووية البينية) فإننا
سنحصل على قيم مناظرة للطاقة . ويمكن رسم هذه القيم تخطيطيًا مقابل r_{AB}
لنحصل على الشكل التخطيطي التالي :



منحنيات طاقة الجهد النظرية والعملية لأيون H_2^+

حيث E_s تعود للطاقة المعطاة في معادلة (185) أعلاه . وكما هو واضح ظهر عندنا جزيئة مستقرة لبعض من قيم R .

والآن عندما نختار دالة موجية أخرى (انظر معادلة (180)) مثل :

$$\psi = \frac{1}{N} (1s_A - 1s_B) \quad \dots (186)$$

فإننا وبطريقة مشابهة لما ذكر أعلاه سنحصل على :

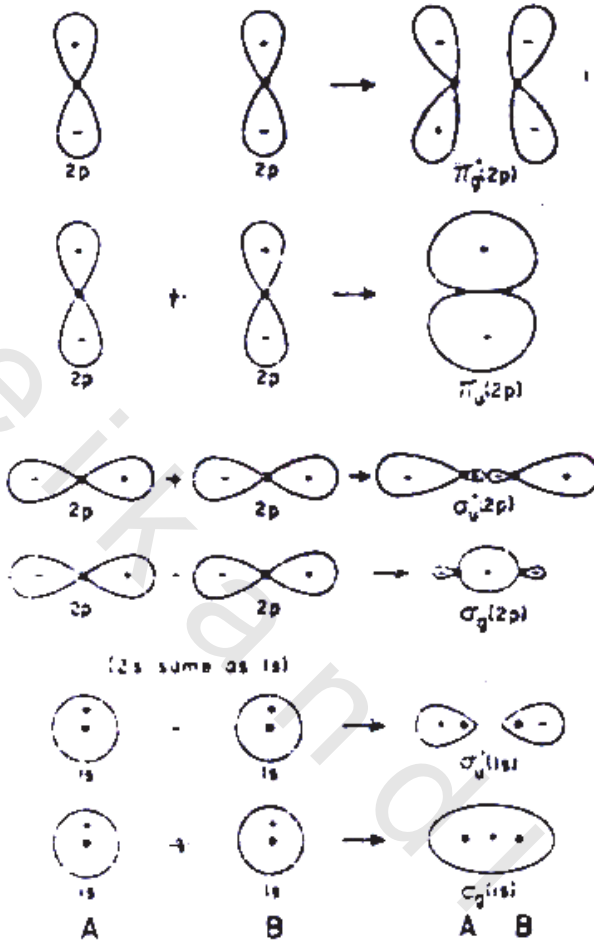
$$E_a = E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \frac{J + K}{1 - S_{AB}} \quad \dots (187)$$

هذه الطاقة قد رسمت أيضاً في المخطط السابق وإن الرموز a, s الموجودة أسفل رمز الطاقة الكلية (أي E_a, E_s) تشيران إلى التماثل (أو التناظر) **symmetric** ومضاد التماثل **antisymmetric** .

فالمعادلة (180) هي متناظرة نسبة إلى تبديل A, B في حين معادلة (186) يحدث تغير في الإشارة عند إجراء نفس التبديل ولذا فهي مضادة للتماثل . وقد حسبت E_s عند $R = 1.32A^0$ (النهاية الدنيا في المنحني) وكانت تساوي $1.76 \text{ eV} -$. بينما كانت النتيجة العملية تساوي $2.79 \text{ eV} -$ عند $R = 1.06 R$ وكما هو واضح فإن نتيجتنا ليست جيدة .

ويمكن إجراء بعض التحسينات على الدالة المختارة وذلك بإدخال عامل التغيير Z في هذه الدالة وبإنجاز هذا فقد تم الحصول على $E_s = -2.25 \text{ eV}$ عند $R = 1.06A^0$ لقيمة $Z' = 1.228$.

ويمكن معالجة الحالات المتهيجة وهي العالية الطاقة لأيون جزيء الهيدروجين بطريقة مشابهة لما ذكرناه سابقاً في حساب طاقاتها والتوزيع الإلكتروني لكل حالة . وتدون النتائج في الشكل التالي :



الأوربيتالات الجزيئية (المتكونة من الاتحاد الخطي للأوربيتالات الذرية) والتوزيعات
الاحتمالية الإلكترونية لأيون H_2^+

ومما يجدر ملاحظته هو أن جميع هذه الحلول هي تقريبية . وفي هذا الشكل ظهرت رموز على المدارات الجزيئية ، فالمدار الجزيئي σ يعود إلى التركيب المباشر لمدارين في ذرتين .

بينما المدار الجزيئي π فيتكون عندما يقترب مداران ذريان من نوع P ، ويكون محوري المدارين متوازيين لبعضهما البعض وعموديين على محور الرابطة A - B .

أما الرمز * (أو علامة النجمة) فنشير إلى المدار المضاد الارتباط وهو المدار غير المستقر لجميع قيم وكذلك يظهر الرمزين g و u وهما يشيران إلى نوع التماثل للأوربيتال نسبة إلى الانقلاب خلال النقطة الوسطى بين النواتين .

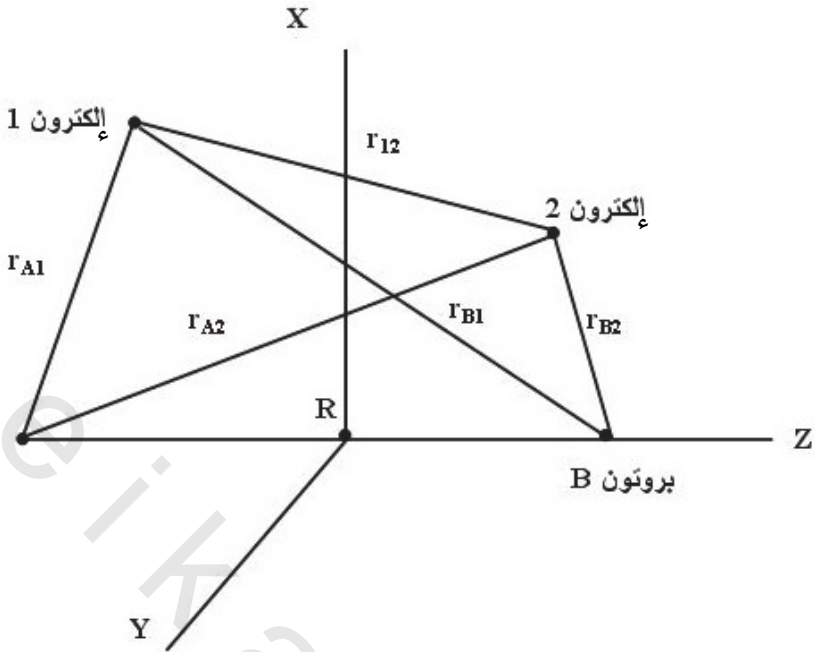
فالرمز g يشير إلى أن دالة المدار لا تتغير عندما ننجز عملية الانقلاب أي أن المدار يكون متماثلاً أما الرمز u فيدل على أن دالة المدار تغير الإشارة عندما ننجز عملية الانقلاب، أي أن المدار هو مضاد التماثل .

ب) جزيء الهيدروجين H_2 :

إن توسيع المعالجة السابقة (مع أيون H_2^+) لتشمل جزيء الهيدروجين أمر واضح المعالم ولكن الحسابات تزداد تعقيداً .

ففي جزيء الهيدروجين والمبين في الشكل التالي بالإضافة إلى تجاذبات إلكترون - نواة وتنافر نواة - نواة يوجد تنافر إلكترون - إلكترون .

وفي الحقيقة يعتبر الحصول على حل مضبوط أمر غير ممكن والخطوات التي يمكن اتباعها هنا تشابه تلك المتبعة مع H_2^+ (إلا أنها أكثر صعوبة) والدالات المختارة التي سنستخدمها هنا تشابه تلك المعطاة في معادلة (180) ويوضع كل إلكترون في مدار يرمز له بـ ψ .



المسافات المستعملة في مناقشة مسألة جزيء الهيدروجين

$$\left. \begin{aligned} \psi(1) &= \frac{1}{N} [1s_A(1) + 1s_B(1)] \\ \psi(2) &= \frac{1}{N} [1s_A(2) + 1s_B(2)] \end{aligned} \right\} \dots (188)$$

أما الدالة التي نستخدمها لمعادلة شرودنجر فهي تساوي حاصل ضرب الدالتين $\psi(1)$ و $\psi(2)$ أي أن :

$$\psi_1 = \frac{1}{N} \psi(1)\psi(2) \dots (189)$$

حيث N هو ثابت التناسق .

وعند تعويض معادلة (188) في معادلة (189) ومن ثم

ترتيب الحدود نحصل على :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{N^2} [1s_A (1) 1s_A (2) + 1s_B (1) 1s_B (2)] + \frac{1}{N^2} [1s_A (1) 1s_B (2) \\ &\quad + 1s_A (2) 1s_B (1)] \\ &= \psi_{\text{ionte}} + \psi_{\text{cov}}\end{aligned}$$

حيث **cov.** تشير إلى الخاصية التساهمية و **ionic** إلى الخاصية الأيونية إن أول حدين في المعادلة أعلاه هما حد الأيونية **ionic terms** . وهنا نرى أن كلا الإلكترونين على إحدى النواتين . أما الحدين الأخيرين فهما حدي التساهمية **covalent terms** وهنا يتم المشاركة بالإلكترون .

إن الطاقة المحسوبة من استخدام هذه الدالة غير مرضية ، هذا لا يثير دهشتنا لأن هذه الدالة تتضمن ثقلاً متساوياً من الحدود الأيونية والتساهمية فإذا أهملنا الحدود الأيونية كلياً فإننا سنحصل على قيم جيدة ومنسجمة مع النتيجة العملية .

ويمكن الحصول على نتيجة أكثر جودة عندما نضع عاملاً متغيراً λ في حدود الأيونية، ومن ثم نخفض الطاقة إلى الحد الأدنى بإجراء التفاضل نسبة إلى ذلك المتغير هذه الطريقة تعطي $\lambda = 0.16$.

إن الدالات الموجية التي اخترناها قد أعطت طاقة ربط (أو طاقة جهد) أقل من قيم الطاقة للذرات المنفصلة .
أما الآن فنختار دالة موجية جديدة وكما يلي :

$$\left. \begin{aligned}\psi(1) &= \frac{1}{N} [1s_A (1) - 1s_B (1)] \\ \psi(2) &= \frac{1}{N} [1s_A (2) - 1s_B (2)] \\ \psi_{11} &= \frac{1}{N} \psi(1) \psi(2)\end{aligned}\right\} \dots (190)$$

وكما هو واضح فإن هذه الدالة الموجية (ψ_{II}) تعطي دائماً قيماً
 طاقة أعلى من طاقة الذرات المنفصلة . وبذا فالجزئية تكون غير مستقرة
 عندما تصف بواسطة ψ_{II} ويقال لها أوربيتال مضاد الارتباط في حين تمثل
 ψ_I الأوربيتال الارتباطي .

وصف نظرية رابطة - التكافؤ لجزئية الهيدروجين :

لقد افترضنا أعلاه بأن المدار الجزيئية قد تكونت ثم
 أضيفت الإلكترونات لتكوين الجزئية . وهناك طريقة أخرى تفترض بأن
 كل ذرة ستحتفظ بكيانها عند تكوين الجزئية .

أي يحصل الإلكترون (1) على الذرة A والإلكترون (2) على الذرة
 B أما الدالة الموجية لمثل هذا النوع فتكتب كالاتي :

$$\psi'_I = 1s_A (1) 1s_B (2) \quad \dots (191)$$

لهذه الدالة قد أعطت أقل طاقة مقدارها 0.4 eV - عند
 مسافة $1A^0$ وعند مقارنتها بالنتيجة العملية 4.745 eV - عند $0.74A^0$
 فهو واضح أن النتيجة النظرية أعلاه غير مشجعة .

وقد أجرى تحسيناً لهذه الدالة الموجية بأخذ مبدأ المشاركة الإلكترونية
 بنظر الاعتبار أي :

$$\psi'_{II} = 1s_A (2) 1s_B (1) \quad \dots (192)$$

وعند توحيد ψ'_{II} , ψ'_I نحصل على :

$$\begin{aligned} \psi'_S &= \frac{1}{N} [\psi'_I + \psi'_{II}] \\ &= \frac{1}{N} [1s_A (1) 1s_B (2) + 1s_A (2) 1s_B (1)] \quad \dots (193) \end{aligned}$$

هذه الدالة الموجية (وهي تسمى بدالة هيتلر - لندن أو دالة رابطة التكافؤ) قد أعطت أقل طاقة مقدارها 3.14 eV - عند 0.469 - . وهي نتيجة مقبولة عند مقارنتها بالنتيجة العملية المذكورة أعلاه . ومن عيوب الدالة الموجية ψ'_s أنها تحوي حدودا تساهمية فقط ، وعند إضافة .

$$\psi_{III} = 1s_A (1) 1s_A (2)$$

$$\psi_{II} = 1s_B (1) 1s_B (2)$$

سوف يحسن من النتيجة .

مخططات الترابط : Correlation Diagrams :

لقد استخدمنا سابقاً حل ذرة الهيدروجين في إعطاء الجدول الدوري للعناصر ، وبالرغم من كون التداخلات الإلكترونية في الذرات المتعددة الإلكترونات هي معقدة إلا أن عدد الحالات الإلكترونية هي نفس تلك المحددة لذرة الهيدروجين وأن استخدام طريقة مماثلة مع الجزيئات سيكون ذا فائدة .

فمخططات الترابط تعني عدد الحالات الإلكترونية **electronic states** في الجزيئات الثنائية الذرة مع أعداد الكم المناظرة للأوربيبتالات الجزيئية . إن الأوربيبتالات الجزيئية هذه تكون مرتبطة بالحالات الإلكترونية للذرات المنفصلة والذرات المتحدة .

ويمكننا الحصول على تصور واضح للمستويات الطاقية النسبية للمدارات الجزيئية وذلك باستخدام الذرة المتحدة . فلو تصورنا أننا بدأنا بذرتين هيدروجين ومن ثم سمحنا لهما بالاقتراب حتى الالتحام وتكوين ذرة الهيليوم .

بهذه الطريقة نستطيع ربط **correlate** الأوربيتالات الذرية الأولية في ذرات الهيدروجين مع المدارات الذرية النهائية في ذرة الهيليوم أما المدارات الجزيئية لـ H_2 فإنها تقع في مكان ما على الخط الواصل بين الحالتين الأولية والنهائية عند المسافة النووية البينية الصحيحة لجزء الهيدروجين .

فإذا تصورنا اندماج النواتين في نواة واحدة لها $Z = 2$ وهي تعود إلى أوربيتال He' (أيون الهيليوم) الذري (وما ذكرنا أعلاه هو أننا لا نعني في الحقيقة يمكنها الاندماج لأن هذا غير ممكن بسبب التناظر بين النوى) ومع ذلك يمكننا إهمال هذه التناظرات عندما نريد بناء مخططات الترابط .

وعندها سترى أن أوربيتالي $1s$ في H'_2 سيتحدان لتكوين مدار σ_g الجزيئي . فإذا سمحنا للنواتين بالتراكيب ($R = 0$) فإننا سنحصل على مدار شبيه He' الذري الذي يمتلك خصائص $1s$. وسوف نرمز للمدار الذري المتحد بـ $1s\sigma_g$ ولأوربيتال الذري المنفصل (المستقل) ($1s$) σ_a من أجل توضيح العلاقة بين الاثنين .

وكما هو الحال مع الجدول الدوري للعناصر حيث كان يعطينا التسلسل في ملء المدارات الذرية ، فإن مخططات الترابط تعطينا التسلسل في ملء المدارات الجزيئية .

وعندما نستخدم مبدأ البناء (**Aufbau Principle**) الذي مر ذكره سابقاً حيث نضيف الإلكترونات لأقل مستوى طاقي متوفر مع مراعاة عدم خرق مبدأ باولي للاستثناء (لا يوجد إلكترونين لهما نفس البرم ويحتلان نفس الأوربيتال) والآن لنأخذ المثال التالي :

مثال :

اذكر تسميات الأوربيتال الجزيئي :

١- جزيئة الهليوم He_2 .

٢- جزيئة النتروجين N_2 .

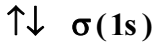
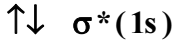
ثم ما هي رتبة الرابطة وكذلك عدد الإلكترونات غير المزدوجة في كل منها .

الحل :

(١) جزيئة الهليوم He_2 :

يمتلك He_2 أربع إلكترونات . ويدخل الإلكترون الأول إلى $\sigma(1s)$ وببرم معلوم (وعادة يشار لاتجاه البرم بسهم كما هو مبين أدناه) :

ويدخل الإلكترون الثاني إلى $\sigma(1s)$ وببرم معاكس لبرم الإلكترون الأول .



إن كل أوربيتال يسع لإلكترونيين فقط لذا فإن الإلكترون الثالث والرابع سيدخلان الأوربيتال اللاحق $\sigma^*(1s)$ وستكون تسمية الأوربيتال الجزيئي بـ He_2 بالشكل $\sigma^*(1s)^2 \sigma(1s)^2$ ولا توجد إلكترونات منفردة .

$$b = \frac{N_B - N_{AB}}{2} \dots (194)$$

حيث N_B عدد الإلكترونات الارتباطية N_{AB} هو عدد الإلكترونات المضادة الارتباط وبالنسبة لـ He_2 تكون رتبة الأصرة :

$$b = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

ولذلك لا يوجد ميل لـ He_2 بتكوين مركب مستقر .

٢) جزيئة النتروجين N_2 :

إن عدد الإلكترونات الموجودة في الجزيئة هي 14 . وستملأ الإلكترونات الثمانية الأولى الأوربيتالات التالية :

$$\sigma (1s)^2 \sigma^* (1s)^2 \sigma (2s) \sigma^* (2s)^2$$

وهذا سيترك ستة إلكترونات التي بدورها ستدخل الأوربيتالات الجزيئة المتكونة من أوربيتالات p . فالإلكترون التاسع سيدخل في إحدى أوربيتالي $(2p)$ π ويدخل الإلكترون العاشر في الآخر كما هو مبين أدناه :

$$\text{-----} \sigma^* (2p)$$

$$\text{-----} \pi^* (2p)$$

$$\text{-----} \sigma (2p)$$

$$\text{----} \uparrow \text{----} \uparrow \text{---} \pi (2p)$$

ويدخل الإلكترون الحادي عشر والثاني عشر إلى أوربيتالي $(2p)$ π

ويعبر معاكس ولم يبق سوى إلكترونين سيملأن $(2p)$ σ أي :

$$\text{-----} \sigma^* (2p)$$

$$\text{-----} \pi^* (p)$$

$$\text{-----} \uparrow \downarrow \text{-----} \sigma (2p)$$

$$\text{----} \uparrow \downarrow \text{----} \uparrow \downarrow \text{---} \pi (2p)$$

ولا توجد هنا إلكترونات منفردة ، أما رتبة الرابطة b فهي :

$$b = \frac{N_p - N_{AB}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

وتكون تسمية الأوربيتال الجزيئي كالاتي :

$$\sigma (1s)^2 \sigma^* (1s)^2 \sigma (2s)^2 \sigma^* (2s)^2 \pi (2p) \pi^* (2p)^2 \sigma (2p)^2$$

أما الآن فنضيف بعض الشيء عن أشكال المدارات المتكونة :

إن أبسط طريقة لتصوير هذه المدارات الجزيئية هو تقريب مدارات من بعضها البعض للتداخل ويمكن عمل هذا تخطيطياً من دون صعوبات . ولكن بنفس الوقت توجد نقطة مهمة يجب إنجازها قبل كل شيء . هذه النقطة تتعلق بالتماثل **symmetry** .

إن الدالات المكونة للأوربيتالات الذرية والجزيئية تكون متماثلة **symmetrical** ومضادة التماثل **antisymmetrical** نسبة إلى التغير في إشارة جميع الإحداثيات .

فإذا كانت الدالة تمتلك خاصية التماثل (أي أن : $f(x,y,z) = f(-x,-y,-z)$) يعطي لها الرمز السفلي **g** (وهو مشتق من **gerade**) أما في حالة الدالة $f(x,y,z) = -f(-x,-y,-z)$ فهي مضادة التماثل ويعطي لها الرمز السفلي **u** (وهي من **ungerade**) .

إن الدالة **s** هي دائماً موجبة ، أما دالة **p** فهي موجبة لقيم الإحداثي الموجبة وتكون سالبة لقيم الإحداثي السالبة .

وإذا جعلنا أوربيتالين يتداخلان فإننا ينبغي أن نأخذ إشارة الدالة بنظر الاعتبار كما هو مبين في الشكل نفسه . ومما نلاحظه من الشكل أن الأوربيتالات الجزيئية الارتباطية تحتوي على كثافة إلكترونية متمركزة بين النواتين .

وهذه الحالة في حالة ارتباطية لأن الإلكترون الموجود في النواتين يكون مجذباً لكليهما . أما في حالة الأوربيتالات المضادة الارتباط ، تقع الكثافة الإلكترونية خارج الحيز الموجود بين النواتين وبالتالي فهي لا تساهم بالترابط .

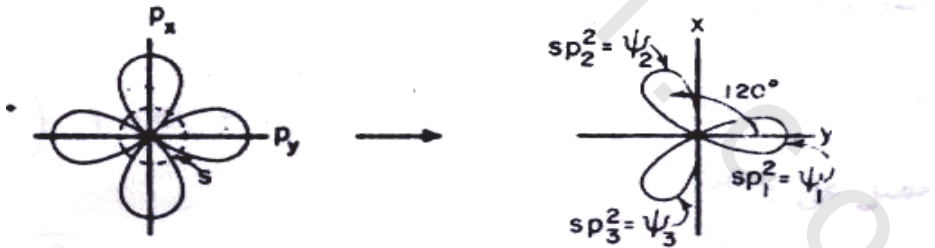
التهجين : Hybridization :

إن امتلاك الجزيئات لأشكال محددة يعني وجود خاصية اتجاهية للروابط المتكونة حول ذرة ما . ومن الطرق التي تعالج هذه المسألة الطريقة الهندسية **geometrical approach** . وهنا ينبغي الإقرار بإمكانية الروابط التساهمية بامتلاكها خاصية اتجاهية .

وسنحاول تكوين مدارات هجينية تلائم هذه الاتجاهات . وكثيراً ما تصادق في الدراسات الكيميائية التهجين sp و sp^2 و sp^3 و وهذه الحدود تعني أننا أخذنا دالة وجعلناها تتحد (أو تتداخل) مع واحدة من دالات p أو اثنين أو ثلاثة منها لتعطي أوربيتالين أو ثلاثة أو أربعة مهجنة .

ولنفترض أننا نريد أوربيتالات sp^2 المتكونة والتي تمتلك التوجيه المحدد الآتي :

وهنا يظهر لنا أنه توجد دالة p لم تشترك وهي العمودية على المستوى xy . وإن القواعد العامة الممكن اتباعها هي :



(١) نستخدم طريقة **LCAO - MO** (طريقة الاتحاد الخطي

للمدارات الذرية **LCAO** من أجل تكوين مدارات الجزيئية

$$(MO) : \psi = \sum c_{ji} \phi_i \text{ (الأوربيتال الهجين) } \psi$$

٢) تكون المدارات الهجينية متناسقة :

$$= \sum_j c_{ij}^2 = 1 \quad , \quad \sum_i c_{ji}^2 = 1$$

٣) تكون مساهمة ϕ_x (مدار s) إلى جميع المدارات الهجينية هي متساوية .

٤) إن المدار الذري العمود على تلك المختارة للمدار الهجين سوف لا يساهم في المدار الهجين .

ولنفترض أننا استعملنا دالات $2p$, $2s$ (ملاحظة سنهمل الرقم 2)

ومن أجل تبسيط الرموز نجعل :

$$\phi_{p_x} = \phi_x$$

$$\phi_{p_y} = \phi_y$$

$$\phi_{p_z} = \phi_z$$

والآن نطبق القاعدة الأولى :

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= C_{1s} \phi_s + C_{1x} \phi_x + C_{1y} \phi_y + C_{1z} \phi_z \\ \phi_2 &= C_{2s} \phi_s + C_{2x} \phi_x + C_{2y} \phi_y + C_{2z} \phi_z \\ \phi_3 &= C_{3s} \phi_s + C_{3x} \phi_x + C_{3y} \phi_y + C_{3z} \phi_z \\ \phi_4 &= C_{4s} \phi_s + C_{4x} \phi_x + C_{4y} \phi_y + C_{4z} \phi_z \end{aligned} \right\} \dots (195)$$

ولقد بينا أعلاه أن ϕ_4 هي ϕ_z (وهو يمثل دالة p غير المساهمة في المدار الهجين لذا فإن $C_{4s} = C_{4x} = C_{4y} = 0$ وكذلك وفقاً للقاعدة (4) يكون :

$$C_{1z} = C_{2z} = C_{3z} = 0$$

وهكذا تختزل مجموعة المدارات الموجودة في معادلة (195) إلى :

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_1 &= C_{1s} \phi_s + C_{1x} \phi_x + C_{1y} \phi_y \\
 \phi_2 &= C_{2s} \phi_s + C_{2x} \phi_x + C_{2y} \phi_y \\
 \phi_3 &= C_{3s} \phi_s + C_{3x} \phi_x + C_{3y} \phi_y \\
 \phi_4 &= \phi_z
 \end{aligned} \right\} \dots (196)$$

وعند استخدام قاعدتي (3) و (2) نكتب الآتي :

$$C_{1s} = C_{2s} = C_{3s} \quad (\text{وفقاً لقاعدة (3)}) \quad \dots (197)$$

$$C_{1s}^2 + C_{2s}^2 + C_{3s}^2 = 1 \quad (\text{وفقاً لقاعدة (2)}) \quad \dots (198)$$

وعند حل معادلتني (197) و (198) نحصل على :

$$C_{1s} = C_{2s} = C_{3s} = 1 / \sqrt{3}$$

وعندئذ :

$$\left. \begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{1x} \phi_x + C_{1y} \phi_y \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{2x} \phi_x + C_{2y} \phi_y \\
 \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{3x} \phi_x + C_{3y} \phi_y \\
 \psi_4 &= \phi_z
 \end{aligned} \right\} \dots (199)$$

وكما هو واضح ψ_1 تكون عمودية على x (لاحظ الشكل أعلاه) واعتماداً على قاعدة (4) فإن P_x سوف لا تساهم للأوربيتال ψ_1 عندئذ يكون :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{1y} \phi_y \quad \dots (200)$$

وباستخدام قاعدة (2) نكتب :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^2 + (C_{1y})^2 = 1 \quad \dots (201)$$

ومنها نحصل على :

$$C_{1y} = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \dots (202)$$

وعندئذ نكتب :

$$\left. \begin{aligned} \psi_{1y} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_y \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{2x} \phi_x + C_{2y} \phi_y \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + C_{3x} \phi_x + C_{3y} \phi_y \\ \psi_4 &= \phi_s \end{aligned} \right\} \dots (203)$$

ومما نلاحظه أيضاً أن ψ_2 و ψ_3 كلاهما يقعان بزواوية 60° من المحور y وهذا يعني أن مسطوي ψ_2 , ψ_3 على المحور يكونان متساويين أي أن : $C_{2y} = C_{3y}$ والآن نطبق القاعدة (2) على ثوابت y في المعادلة (203) .

$$\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^2 + C_{2y}^2 + C_{3y}^2 = \frac{2}{3} + 2C_{2y}^2 = 1$$

$$C_{2y} = C_{3y} = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_y \quad \text{وستكون الأوربيتالات كما يلي :}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_z + C_{2x}\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y \quad \dots (204)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_z + C_{3x}\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y$$

$$\psi_3 = \phi_z$$

ملاحظة :

كما هو واضح كما سبق تكون ($C_{2y} = C_{3y} = -\frac{1}{\sqrt{6}}$) أما

لإيجاد C_{2x} , C_{3x} فيمكن إيجادها وفقاً لقاعدة (2) حيث يكون : $C_{2x}^2 + C_{3x}^2 = 1$. وبما أن ψ_2 و ψ_3 تقعان بزواوية 30° من المحور x فإن المسقطين سيكونان متساويين ما عدا اختلافهما بالإشارة على هذا الأساس فإن :

$$C_{2\infty} = \frac{1}{\sqrt{2}} , C_{3\infty} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

وهكذا نكتب الأوربيتالات النهائية كالتالي :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_y$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_\infty - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y \quad \dots (205)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y$$

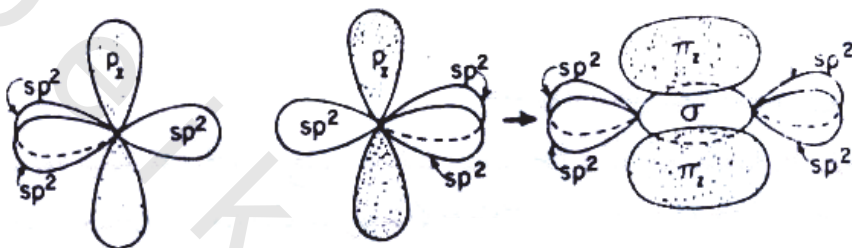
$$\psi_4 = \phi_z$$

وقبل النظر في أشكال الأوربيتالات الهجينية يمكنك التمرين على تركيب أوربيتالات هجينية أخرى .

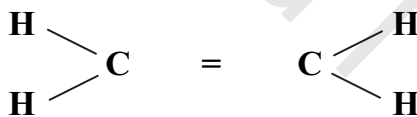
والآن نرجع لننظر في أشكال المدارات الهجينية ولنأخذ أولاً :

١- النوع sp^2 :

إن أشكال المدارات التي غالباً ما نراها في دروس الكيمياء العضوية يمكن الحصول عليها بسهولة من المدارات الهجينية .
 فمثلاً إذا كان عندنا ذرتان فما تهجين من نوع sp^2 وبعد تداخل هاتين الذرتين فإننا سنحصل على الصورة الجانبية التالية :



إن تراكب أوربيتالي sp^2 يعطي رابطة σ أما التداخل الجانبي لأوربيتالي p_2 . العمودية على sp^2 سيعطي رابطة π وكلا التداخلين سيعطي رابطة مزدوجة وأبسط مثال على ذلك هو الأثيلين :

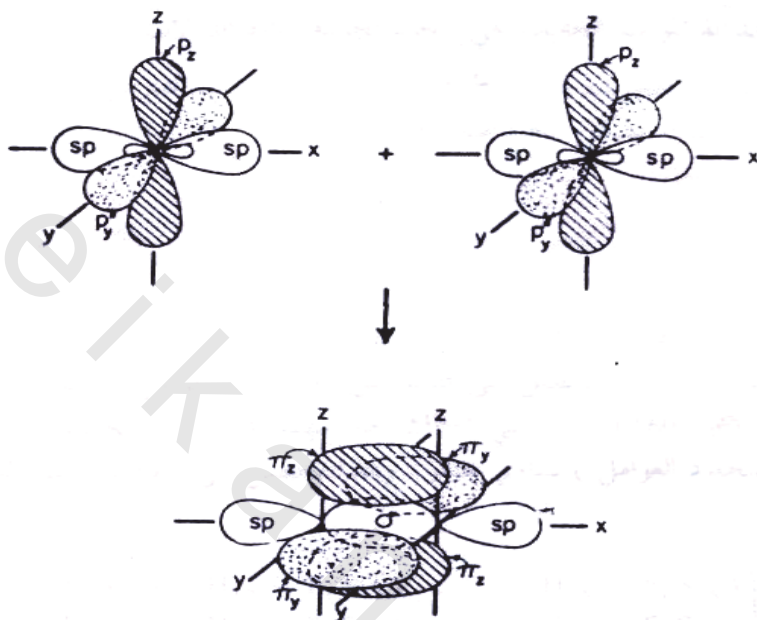


أما ذرات الهيدروجين فترتبط بالكربون وذلك عن طريق تراكب مدار الهيدروجين s مع مدار الكربون الهجين sp^2 .

٢- النوع sp :

إن اقتراب ذرتين مهجنة من نوع sp يوضح بالشكل التالي ،
 إن أوربيتالي p_z يتداخلان لتكوين π_2 ذي فص فوق المستوى xy وآخر تحته .

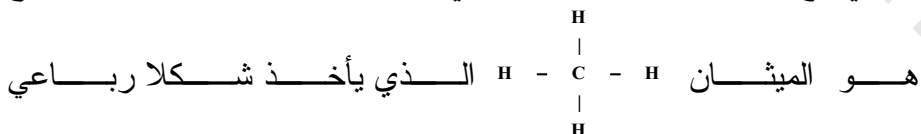
ونفس الشيء يحدث لمداري p_y وتكوين مدار π_y فوق وتحت المستوى xz . أما مداري sp المقابلة لبعضها البعض سوف تتداخل فيما بينها لتكوين رابطة σ .



والنتيجة هي تكون رابطة ثلاثية بين الذرتين ، كما هو الحال في الأستيلين $H - C \equiv C - H$ أما ذرتا الهيدروجين فتتداخل عن طريق مدار s لكل منها مع مداري sp الهجين المتبقي لكل ذرة كربون .

٣- النوع sp^3 :

إذا استخدمت جميع أوربيبتالات p الثلاثة لتكوين أوربيبتال هجين مع أوربيبتالات s فإن النتيجة هي sp^3 وأبسط مثال على هذا النوع



السطوح tetrahedral shape .