

The Molecular Orbital Theory

نظرية الاوربتالات الجزيئية

تختلف نظرية الاوربتال الجزيئي (M.O.T) لهوند ومليكان (Hund and Muliken) اختلاف جذري عن نظرية اصرة التكافؤ حيث تفترض ان حركة الالكترونات التي توجد في الانظمة الجزيئية تقع تحت تأثير مجموعة النوى العائدة الى ذرات مختلفة.

ومن الطرق المختلفة لإعطاء شكل تقريبي مبسط للاوربتالات الجزيئية طريقة تعتمد على الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية (Linear Combination of atomic orbital) ويرمز لها (LCAO) وتفترض هذه الطريقة امكانية دمج الاوربتالات الذرية للذرات المتحدة المكونة للجزيئة لإعطاء الاوربتالات الجزيئية . والتعليل هنا هو ان الالكترونات تبقى معظم الوقت قرب احد النواتين التي تسيطر عليها .

وكما هو الحال في نظرية اصرة التكافؤ تنشأ المشكلة في تحديد الصورة المضبوطة لدوال الموجه للاوربتالات الجزيئية فعندما يكون الالكترون اكثر عائديه لنواة معينة يمكن وصفه بدالة موجه اقرب ما تكون لاوربتال ذري . اما دالة الموجه للاوربتال الجزيئي فتتكون بالاتحاد الخطي لدالتي الموجه للاوربتالين الذريين المنفصلين وهكذا يمكن ان يتولد اوربتالين جزيئيين جديدين ببساطة وذلك بواسطة جمع او طرح الاوربتالات الذرية المناسبة Ψ_A , Ψ_B ويمكن تمثيل هذا الاتحاد كما يأتي

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \dots\dots\dots(5)$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \dots\dots\dots(6)$$

ويرمز Ψ_b الى الاوربتال الجزيئي الناصري (bonding molecular orbital) في حين يمثل Ψ_a الى الاوربتال الجزيئي غير الناصري (مضاد للتاصر) (antibonding molecular orbital) وتمتلك Ψ_b عادتاً طاقة اعلى من Ψ_a . كما ويجب ان تكون الاوربتالات الجزيئية المتكونة قريبة جداً من الاوربتالات الذرية . ولما كانت الذرة تمتلك اوربتالات في الاغلفة الثانوية من نوع s , p , d , f ----- الخ والتي تعين حسب مجموعات مختلفة من اعداد الكم ، فان الجزيئة تمتلك اوربتالات من نوع σ , π , γ التي تعين بأعداد الكم ايضا . لذا يجب ان نتوقع هنا خضوع الاوربتالات الجزيئية لمبدأ باولي للاستثناء ومبدأ هوند للتعدد الاعظم .

فاذا سمح بإدخال الكترون واحد في الاوربتال الجزيئي الترابطي كما في حالة الايون (H_2^+) مثلاً تكون دالة الموجه للجزيئة كما يلي

$$\Psi = \Psi_b (1) = \Psi_A (1) + \Psi_B (1) \dots\dots\dots (7)$$

قبل ان ندخل في تفسير جزيئة الهيدروجين وغيرها من الجزيئات حسب هذه النظرية من المهم ان نتذكر لتركيب الذري والذي ينص على وجود مجموعة من الاوربيتالات الذرية حول النواة ، وان تركيب الالكتروني للذرة يبني على اساس وضع عدد مناسب من الالكترونات في هذه المجموعة من الاوربيتالات الذرية بحيث

- ١- لا يتم ملئ اوربيتال واحد بأكثر من الكترونين
- ٢- يوضع الالكترون في الاوربيتال ذو الطاقة الادنى
- ٣- الالكترونات ذات الغزل غير المزدوج تتوزع على اوربيتالات لها نفس الطاقة .

تتبع نظرية الاوربيتال الجزيئي نفس الاسلوب السابق الى حد كبير فتبعا لهذه النظرية تحتوي الجزيئة على ترتيب معين من النوى الذرية وتنتشر فوق هذه النوى مجموعة من الاوربيتالات الجزيئية ، ويتم الحصول على الترتيب الالكتروني الجزيئي بوضع العدد المناسب من الالكترونات في الاوربيتالات الجزيئية باتباع نفس القواعد السابقة الذكر .

جزيئة الهيدروجين في مفهوم نظرية الاوربيتال الجزيئي :

استطاعت نظرية الاوربيتال الجزيئي اعطاء وصف دقيق لعملية تكوين الاوربيتال الجزيئي في نظام يتضمن الكترونين كما في جزيئة الهيدروجين ، ابتداء من ذرتي هيدروجين تفصلهما عن بعض مسافات كبيرة نسبيا (١٠ انكستروم) او اكثر ، حيث لا تتأثر السحابة الالكترونية لأي من هاتين الذرتين بشكل ملموس بوجود الذرة الاخرى لكن بمجرد ان تقترب الذرتان من بعضهما فان الكثافة الالكترونية بين النواتين سوف تزداد نتيجة تداخل اوربتالاتهما مع بعض

وعندما تصل المسافة بين الذرتين الى البعد الذي يمثل حالة الاستقرار للذرتين يتكون الاوربيتال الجزيئي حيث تتوزع الكثافة الالكترونية على كل من الذرتين وتكون الكثافة العظمى للالكترونات بين النواتين ويدعى الاوربيتال الجزيئي المتكون بالاوربيتال التاصري ويكون مستقر بحيث يسبب خفض طاقة النظام (استقرار الجزيئة)

من الافضل ان نصف الاوربيتال الجزيئي المتكون على انه اندماج خطي لدوال اوربتالي الذرتين $H_A^{(1)}$ $H_B^{(2)}$ ولما كان (2,1) يمثلان الالكترونين على الذرتين A , B على التوالي لذلك فان الدالة الموجية الكلية سوف يكون مساويا الى حاصل ضرب الدالتين الموجيتين لكلا الالكترونين

$$\Psi_{\text{molecule}} = \Psi^{(1)} \Psi^{(2)} \text{-----}(8)$$

تؤكد هذه المعادلة على عدم امكانية التميز بين الالكترونات ومن المهم ان ذلك يؤدي الى دالة تجريبية افضل

$$\Psi_{\text{molecule}} = [\Psi^{(1)}_A + \Psi^{(1)}_B] [\Psi^{(2)}_A + \Psi^{(2)}_B] \text{-----}(9)$$

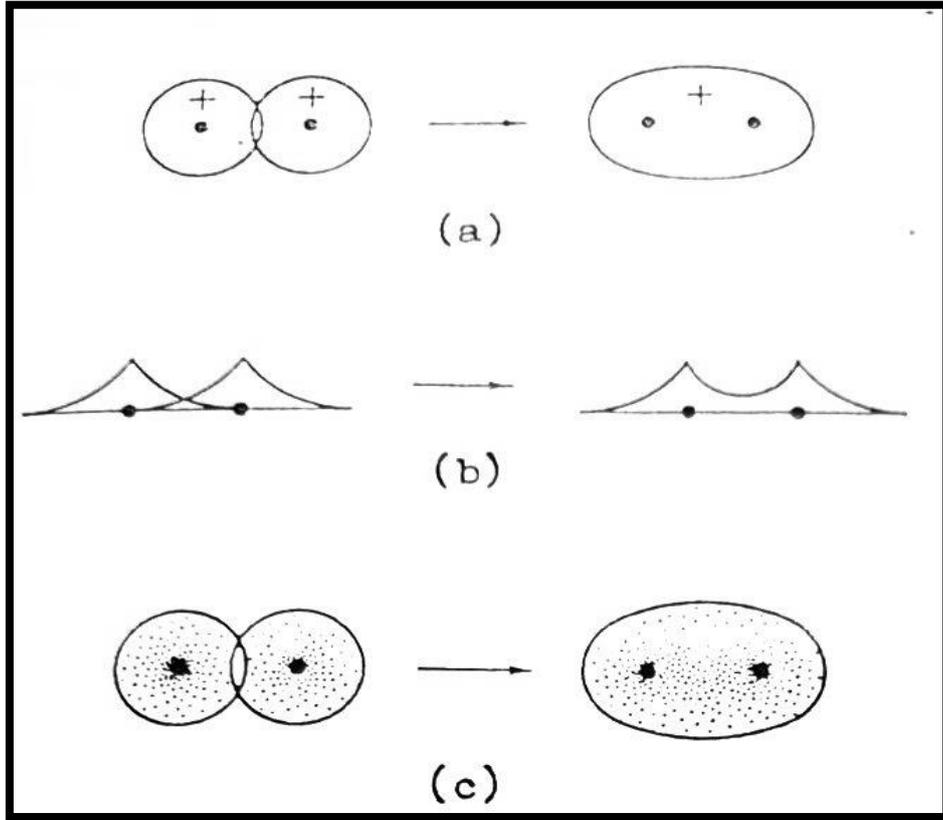
$$\Psi_{\text{molecule}} = \Psi^{(1)}_A \Psi^{(2)}_A + \Psi^{(1)}_B \Psi^{(2)}_B - \Psi^{(1)}_A \Psi^{(2)}_B + \Psi^{(2)}_A \Psi^{(1)}_B \text{-----}(10)$$

يلاحظ من المعادلة اعلاه (10) ان هناك حدين احدهما تساهمي وهو متمثل بالحدين $[\Psi^{(2)}_A \Psi^{(1)}_B]$ و $[\Psi^{(1)}_A \Psi^{(2)}_B]$ والأخر ايوني وهو متمثل بالحدين $[\Psi^{(1)}_A \Psi^{(2)}_A]$ و $[\Psi^{(1)}_B \Psi^{(2)}_B]$ وهذا ما يؤكد تشابه نتائج استخدام نظرية (M .O .T) مع نتائج استخدام نظرية (V.B.T) لكن يلاحظ ان نظرية الاوربيتال الجزيئي تؤكد كثيرا على الحدود الايونية فتجعلها مساوية في الوزن للحدود التساهمية وهذا طبيعي لأننا لم نأخذ في الحسبان وجود تنافر بين الالكترونات عند اشتقاق المعادلة رقم (10) لذلك يمكن القول ان الاوربيتالات الجزيئية التي تم الحصول عليها بطريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية (LCAO) تميل الى المبالغة في ايونية الجزيئات وبذلك فأنها لا تستطيع ان تعطي نتائج مقاربة للقيم العملية لطاقة الاصرة والمسافة بين الذرتين . وعلية يجب اجراء تعديل على هذه الطريقة لجعل النتائج اكثر قربا من النتائج العملية . ويتم ذلك من خلال إضافة حدود لتصحيح المعادلة (10) في حالة نظرية اصرة التكافؤ وبيبين الجدول ادناه الطاقات ومسافات الاتزان لدوال الاوربيتالات الجزيئية

جدول يبين الطاقات ومسافات الاتزان لدوال الاوربيبتالات الجزيئية

المسافة (انكستروم)	الطاقة (الكترون فولت)	نوع الدالة الموجية
0.85	270	تغير مصححة $\psi = \psi_A + \psi_B$
0.73	3.49	اضافة الحجب
0.71	4.11	اضافة التنافر بين الالكترونات
0.741	4.747	القيم العملية

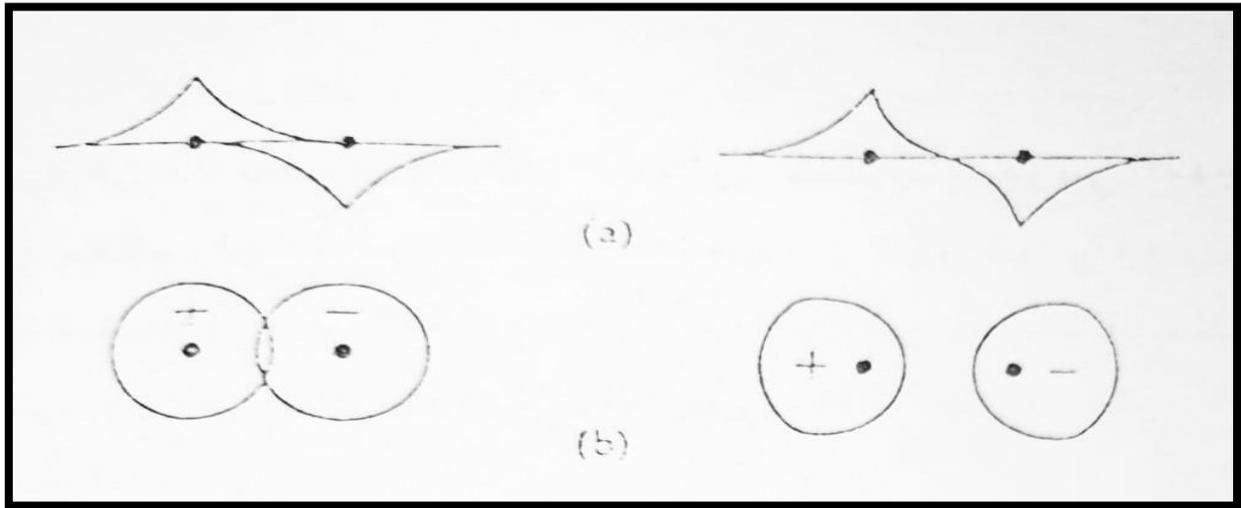
تحدد الصورة الحدودية الفضائية للاوربيبتال الجزيئي الذي يشبه الاوربيبتال الذري الحجم الذي يحتوي معظم الكثافة الالكترونية وبالتالي فان لها شكل مأخوذ من الدالة الموجية الجزيئية . يوضح الشكل (a) ادناه تخطيط الاوربيبتال الجزيئي التاصري في جزيئة الهيدروجين والذي يتكون نتيجة جمع اوربيبتالين ذريين من نوع 1S مع بعضهما ، كما يوضح الشكل (b) تداخل دالتي الموجة للذرتين مع بعضهما في المنطقة المحصورة بين نواتين ، كذلك يوضح الشكل (c) الاوربيبتالين الذريين المتداخلين في المنطقة ذات الظل الكثيف بين النواتين ومنطقة التداخل هذه هي التي تتأثر بواسطة جمع او طرح الاوربيبتالات الذرية لغرض تكوين الاوربيبتالات الجزيئية . يسمى الاوربيبتال الجزيئي المتكون باوربيبتال سيكما (σ) ولما كان الاوربيبتال الناتج تا صريا لذلك يرمز له (σ^b)



رسم تخطيطي يوضح (a) الاوربيبتال الجزيئي التاصري لجزيئة الهيدروجين (b) منحنى الاوربيبتال الجزيئي المتكون من تلاحم الاوربيبتالات الذرية (c) الكثافة الالكترونية للاوربيبتالات الذرية والجزيئية

من الشكل اعلاه نلاحظ ان الكتروني ذرتي الهيدروجين سيقضيان معظم وقتهما في منطقة التداخل بين النواتين H_b & H_a وهذا يجعل قوة التجاذب بين الالكترونين والنواتين في حددهما الاعظم لذلك فان الالكترونين في هذا الاوربيتال الجزيئي تكون اكثر استقرارا منه في الاوربيتالين $1s$

اما اذا افترضنا ان الاوربيتالات الجزيئية تحتوي على اكثر من الكترونين كما يحدث ذلك عند اقتراب ذرتان من الهيليوم من بعضهما حيث تحتوي كل منهما على الكترونين سوف يشغلان الاوربيتال الجزيئي σ^b في حين يحتل الالكترونين الاخرين الاوربيتال الجزيئي ذو الطاقة العالية والذي يدعى بالاوربيتال غير التاصري ويرمز له عادة بالرمز σ^* (تقرا سيكما ستار) (sigma star) ويوضح الشكل التالي عملية تكوين الاوربيتال الجزيئي غير التاصري (non bonding molecular orbital) حيث يمكن اعتبار عملية التكوين هذه على انها نوع من انواع طرح الاوربيتالات الذرية التكافؤية $1s$ ($\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$) وعلى العكس من الاوربيتال الجزيئي الترابطي الذي تزداد فيه الكثافة الالكترونية في المنطقة المحصورة بين النواتين فان الاوربيتال غير التاصري تقل فيه الكثافة الالكترونية كثيرا في منطقة التداخل .حيث تدفع بالالكترونات بعيدا عن المنطقة الواقعة بين النواتين كما وتكون الكثافة الالكترونية على اقلها (تساوي صفرا) في مستوى يسمى بالمستوى العقدي (Nodal plane) بين النواتين والذي يكون عموديا على الخط الواصل بينهما . لهذا فان اي الكترون في الاوربيتال الجزيئي غير التاصري سوف لن يتسنى وجوده بين النواتين وبدلا عن ذلك سوف يكون محصورا في المساحة الفضائية خارج منطقة التداخل وان اي الكترون في الاوربيتال الجزيئي غير التاصري هو اقل استقرارا مما عليه في الاوربيتال الذري المنفصل ولهذا يدعى بالاوربيتال غير التاصري (نقيض التاصر) (anti bonding)



شكل يوضح (a) يوضح رسم تخطيطي لتكوين الاوربيتال غير التاصري في جزيئة الهيدروجين

(b) يمثل الاوربيتال الناتج من الطرح