

الجزيئات ثنائية الذرة المتشابهة في الدورة الثانية

Second – Row Homonuclear Diatomic Molecules

سنناقش في هذا الموضوع الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك اوربيتالات ذرية تكافؤية في المستويات الثانوية 2s و 2p . لتكوين الاوربيتالات الجزيئية يتطلب منا معرفة خاصيتان اساسيتان حتى نحصل على اوربيتالات جزيئية اكثر استقرارا من الاوربيتالات الذرية المكونة لها .

الاولى : يجب ان يكون التداخل بين الاوربيتالات الذرية موجبا .

الثانية : لحدوث تداخل فعال بين الاوربيتالات الذرية للذرات المشاركة في التداخل يجب ان تكون طاقتي الاوربيتاليين الذريين متساوية تقريبا .

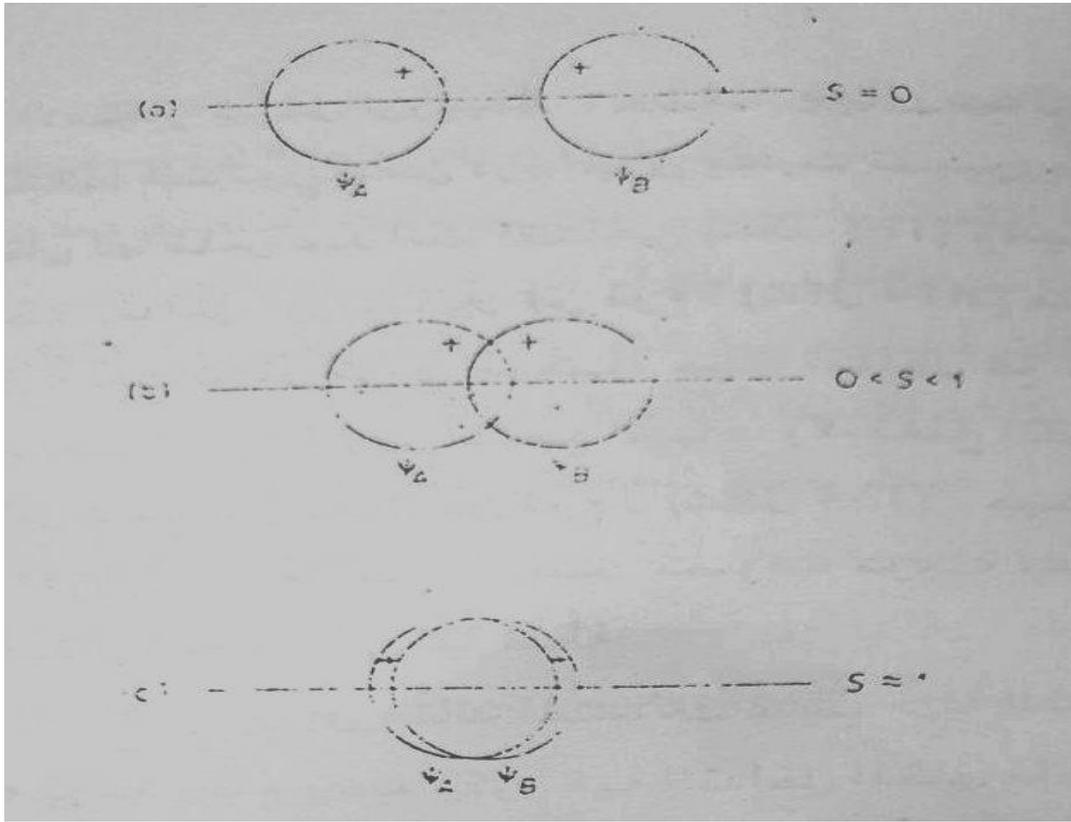
ولفهم ذلك بشكل جيد يجب توضيح فكرة التداخل وعلاقتها بقوة الاصرة

التداخل: Overlap

ان التعرف على التداخل بين الاوربيتالات المتحدة مهم جدا رغم ان التداخل بحد ذاته لا يعد خاصية كافية لتكوين الاصرة . سوف نرمز للتداخل بالرمز S ونعبر عنه حسابيا بدلالة التكامل التالي

$$S = \int \Psi_A \Psi_B dt$$

ويعرف بتكامل التداخل ويظهر هذا التكامل عادة عند حساب طاقة ارتباط ذرتين A و B حيث تعد قيمة مقياسا للمدى الذي تتداخل فيه دالة الموجة لأحدى الذرتين مع دالة الموجة للذرة الاخرى . وعندما تكون المسافة بين الذرتين ما لانهاية فان قيمة المقدار $[\Psi_A \Psi_B]$ يساوي صفر (الشكل a) فاذا كان للدالة Ψ_A قيمة معينة تكون قيمة الدالة Ψ_B صفرا والعكس بالعكس . وعلى النقيض اذا اندمجت نواتا الذرتين ، اي عندما تصبح المسافة بين النواتين صفرا فان Ψ_A و Ψ_B لابد ان تساوي الواحد الصحيح عند اكتمال التداخل (الشكل c) لذلك فان قيمة المقدار السابق يكون وسطا بين الصفر والواحد الصحيح (الشكل b) عندما تكون المسافة بين النواتين وسط بين القيمتين السابقتين اي بين الصفر و الما لانهاية . ومن هنا يتضح انه يمكن للمقدار S ان يكون موجبا ، حيث يمثل حالة التاصر (تكوين الاصرة) بسبب تمركز الالكترونين بين النواتين . او ان يكون سالبا ، حيث يمثل الحالة المضادة للتاصر بسبب التنافر بين الالكترونين وابتعادهما عن بعضهما وعن نواتي الذرتين . حيث يشار الى حالة (S=0) على انها غير تاصرية non-bonding وحينها لا توجد اي قوة بين الذرتين سواء اكانت قوة تجاذب او تنافر .



شكل يوضح مقدار التداخل بين دالتي الموجة الذريتين ، وقد استخدمت دالات ذرية من نوع s

ان مدى تداخل دوال الموجة الذرية يمكن اعتباره مقياسا لقوة الاصرة بين الذرتين ، حيث تشير قيمة المقدار S ان اقوى الاواصر تتكون عند حدوث اعلى تداخل . من المعروف ان افضل طريقة لتقدير قوة الاصرة المتكونة بين ذرتين هو حساب مقدار الطاقة المتحررة عند تكوين الاصرة ، الا ان ذلك في الغالب عملية صعبة ومعقد حتى بالنسبة لايست الجزيئات وهي الهيدروجين كما سبق توضيحه لذا لا بد من اللجوء الى اسلوب اخر لتقدير قوة الاصرة فقد اقترح بولنك طريقة سهله ومفيدة تعتمد على التداخل بين الاوربيتالات الذريين المولدين للاصرة ، ولكي نستطيع تطبيق هذه الطريقة بصورة صحيحة علينا اولا معرفة قيمة المقدار S اذا كان موجبا او سالبا لتعيين تكون او عدم تكون الاصرة ، فعندما يكون المقدار موجبا يتوجب معرفة مقدارة ليتسنى لنا تقدير قوة الاصرة المتكونة .

ان مقدار التداخل بين الاوربيتالات الذرية يعتمد على عدة عوامل منها

- ١- الطاقة النسبية للاوربيتالات المتداخلة
- ٢- سعة التداخل (حجوم الاوربيتالات)
- ٣- المسافة بين النواتين
- ٤- تماثل الاوربيتالات المتحددة (اشارة الفصوص المتحددة)

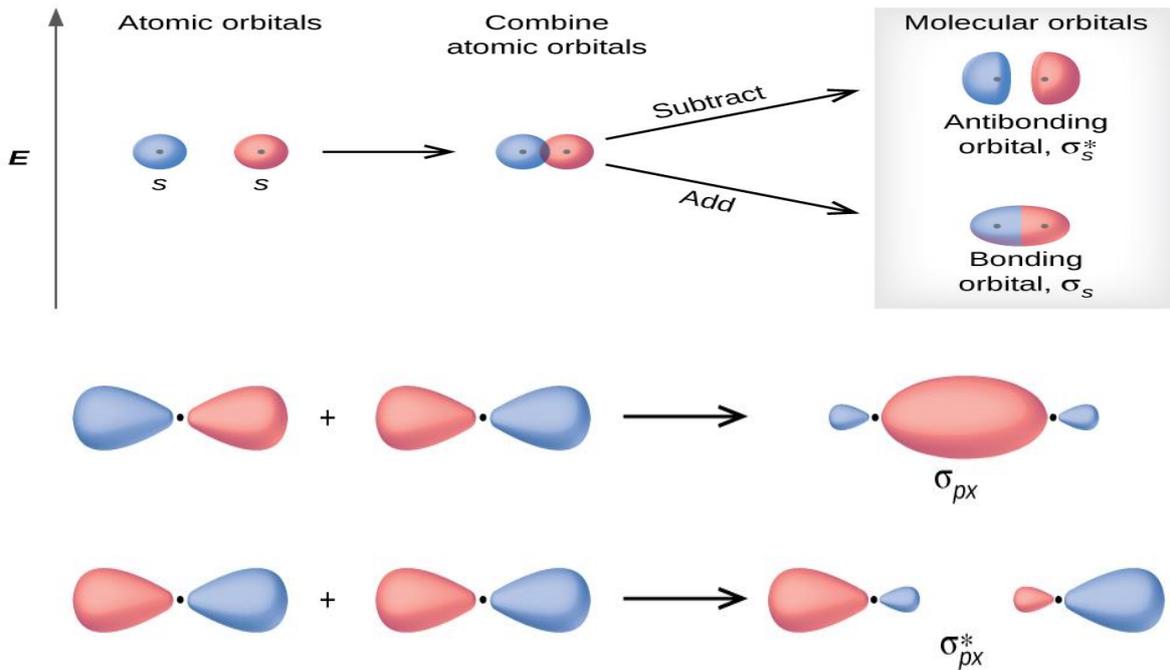
لنأخذ في الاعتبار تداخل اوربيتال s من ذرة مع اوربيتال s او احد اوربيتالات الغلاف الثانوي p من ذرة اخرى بحيث تتميز جميع هذه الاوربيتالات بان لها نفس عدد الكم الاساسي ، حيث يتضح وجود حالة واحدة لتداخل اوربيتال من نوع s (الشكل a السابق) على اعتبار ان اوربيتالات s ذات تماثل كروي موجب ، حيث تتداخل مع غيرها من الاوربيتالات بنفس الدرجة ومن جميع الجهات ولا يتضح ذلك في حالة تداخل اوربيتال s مع اوربيتال من نوع p كما في الشكل التالي حيث يجب ان نتذكر هنا ان الاوربيتال من نوع p يمتلك فصوص موجبة وسالبة في حين ان اوربيتال s يكون موجبا في اي نقطة .

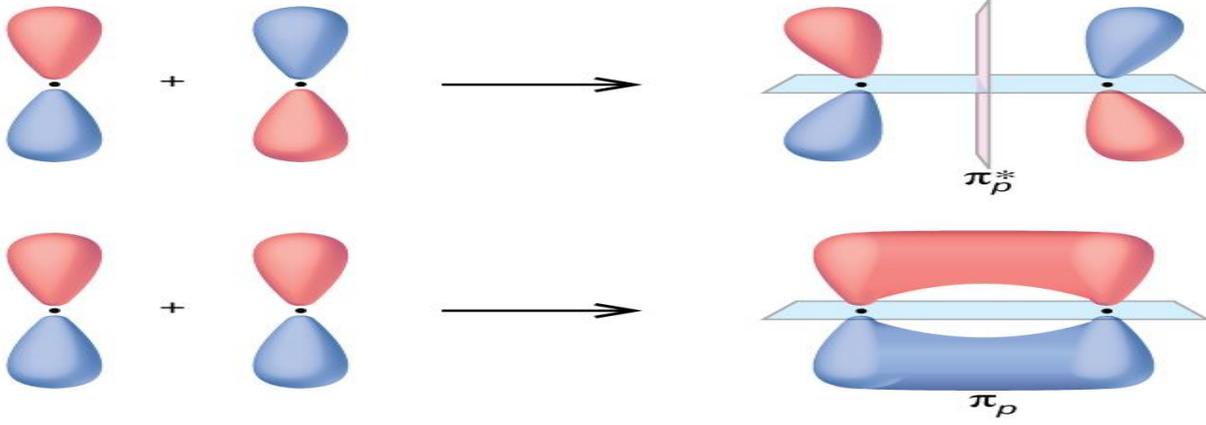
يؤدي اتحاد اوربيتالين ذريين من نوع $(ns_A + ns_B)s$ الى تركيز الكثافة الالكترونية بين النواتين مكونا الاوربيتال التاصري المتمائل σ_s^b . وينتج من $(ns_A + ns_B)$ المتحدان اوربيتال بطاقة اعلى نسبيا من طاقة الاوربيتالات الذرية وله مستوى عقدي لا توجد فيه اية احتمالية لوجود الالكترون ، حيث تدفع الكثافة الالكترونية خارج منطقة التاصر فيتكون الاوربيتال نقيض التاصر المتمائل σ_s^* ويوضح الشكل (a , b) هذين الاوربيتالين كذلك تتكون اوربيتالات σ الجزيئية المتمائلة نتيجة الاتحاد الخطي الاوربيتالين من نوع p_x ، $(p_{x_a} + p_{x_b})$ المتراسة على طول المحور x بين النواتين بحيث يتداخل فسان لهما نفس الاشارة وتكون الكثافة الالكترونية في منطقة التلاحم عالية مما يعني ان الاوربيتال المتكون تاصري ويرمز له σ_{px}^b للتمييز بينه وبين σ_s^b . اما الاتحاد الخطي الاخر للوربيتال p_x ، فانه الاتحاد الناقض للتاصر $(p_{x_a} + p_{x_b})$ والذي يختزل الكثافة الالكترونية في منطقة التلاحم للاوربيتال الجزيئي غير الناتج σ_p^* يوضح الشكل (d , c) الاوربيتالين σ_{px}^b و σ_{px}^* المتمائلين حيث يتوضح المستوى العقدي في منتصف المسافة بين النواتين في الاوربيتال σ_{px}^* . وعلية يمكن تعريف الاوربيتال سيكما على انه اوربيتال جزيئي ذو تماثل اسطواني حول المحور الجزيئي بين النواتين .

Pi Orbitals

اوربيتالات باي (π)

يؤدي اتحاد اوربيتالات p_y او p_z الذرية الى اوربيتالات جزيئية لها خصائص فضائية تختلف عن اوربيتال σ كما في الشكل التالي يسمى هذا النوع من الاوربيتالات الجزيئية الناتجة من تداخل اوربيتالات من نوع p المتوازية مع بعضها ينتج منها تداخل اعلى واسفل الخط الواصل بين النواتين باوربيتالات باي (π) وتتكون الاصرة π_{pz}^b كنتيجة لتركيز الاوربيتالات $(p_{z_a} + p_{z_b})$ للكثافة الالكترونية في منطقة التاصر ويجب ان يكون واضحا لنا وجود اوربيتال جزيئي اخر مكافئ للوربيتال π_{pz} من حيث الشكل والطاقة والاتجاه الفضائي هو π_{py}^b . وتكون دالة الموجة الجزيئية للاوربيتال الرابط ذات اشارة مضادة على جانبي المحور الجزيئي وتتوزع الكثافة الالكترونية بالتساوي في جهتين متضادتين يفصل بينهما مستوي عقدي يحتوي الخط الواصل بين النواتين وعلية فاذا ما ادركنا الاوربيتال الجزيئي $(p_{z_a} + p_{z_b})$ زاوية 180° تتغير اشارته وبذلك يصبح $(p_{z_a} + p_{z_b})$ كما في الشكل





اما اتحاد $(p_{yA} + p_{yB})$ و $(p_{zA} + p_{zB})$ اللذان لهما مستوى عقدي يحتوي على محور بين النواتين فينشأ منه اوربيتالات π نقيضا التاصر π^* حيث تختزل الكثافة الالكترونية بين النواتين الشكل (f) وبما ان التداخل يكون اكبر في حالة اواصر σ فاننا نتوقع ان تكون اقوى من اواصر π وبذلك يكون اوربيتال σ_p اكثر ثباتا (اقل طاقة) من اوربيتالات π_p وبالعكس يكون σ_p^* اعلى طاقة من π_p^*

بعد التعرف على انواع التداخل والتماثل في الاوربيتالات الذرية والجزيئية يمكن القول ان الاوربيتالات الجزيئية المستقرة تتكون نتيجة اتحاد الاوربيتالات المتماثلة في الذرات [اي اتحاد $(1s_A + 1s_B)$ ، $(2s_A + 2s_B)$.. لـخ] وعلية تكون الاتحادات المناسبة لاوربيتالات الذرتين A و B هي :-

$$\sigma_{1s}^b = 1s_A + 1s_B$$

$$\sigma_{1s}^* = 1s_A - 1s_B$$

$$\sigma_{2s}^b = 2s_A + 2s_B$$

$$\sigma_{2s}^* = 2s_A - 2s_B$$

$$\sigma_{2px}^b = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$

$$\sigma_{2px}^* = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$

$$\pi_{2py}^b = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$

$$\pi_{2pz}^b = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\pi_{2py}^* = 2p_{yA} - 2p_{yB}$$

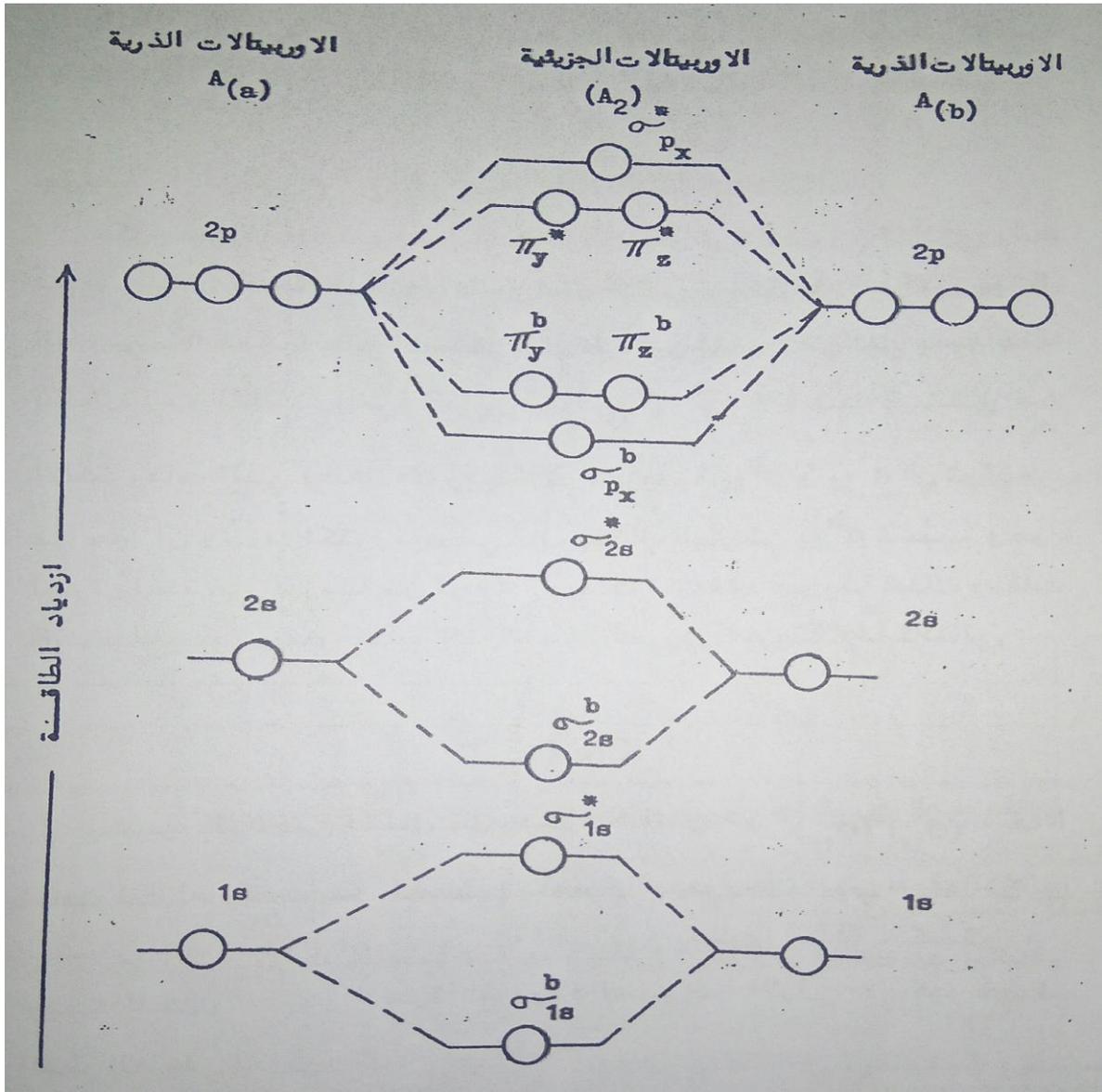
$$\pi_{2pz}^* = 2p_{zA} - 2p_{zB}$$

لم يستنتج النظام الاخير من الدراسات النظرية بسبب الصعوبة وتعقد الحسابات لكنه استنتج من القياسات الطيفية المنبعثة والممتصة على ان الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة النوى لعناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري لها الترتيب العام الاتي لمستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية .

$$\sigma_{1s}^b < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s}^b < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px}^b < \pi_{2py}^b = \pi_{2pz}^b < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

كما يبين الرسم التخطيطي التالي ترتيب مستوى الطاقة للاوربيبتالات الجزيئية ثنائية الذرة متجانسة النوى الناتجة من الاتحاد الخطي للاوربيبتالات الذرية لعناصر هذه الدورة

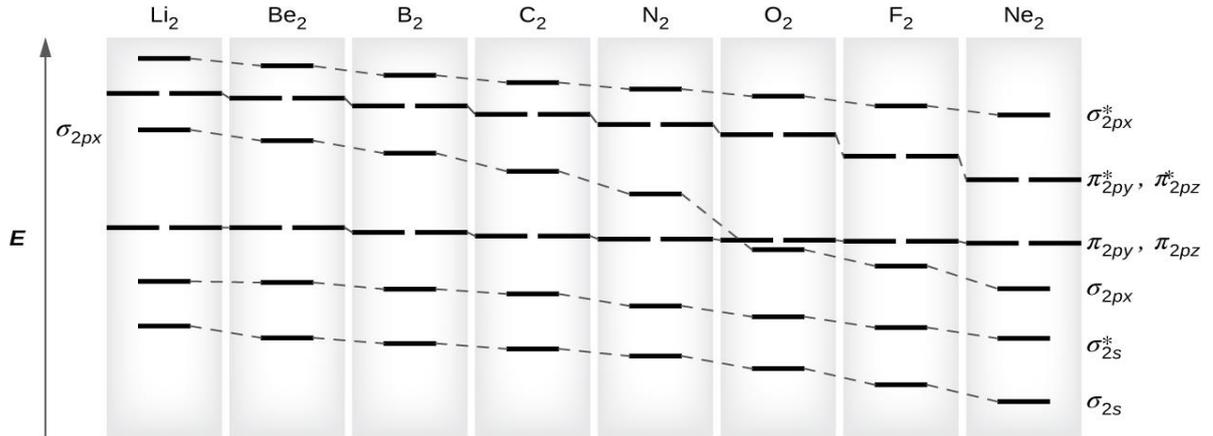
وكما هو الحال عند ملئ الاوربيبتالات الذرية باتباع نظام خاضع لعدد من القواعد التي تعلمناها سابقا فننتوق وجود نظام يتحكم ايضا يتحكم في ملئ الاوربيبتالات الجزيئية ، فمثلا ستة مستويات للطاقة (اذا احتوى كل مستوى على اوربيبتال واحد)يعني استيعاب هذه المستويات الى (١٢) الكترون بواقع الكترونين في كل اوربيبتال يبدأ المليء من اوطئها طاقة .



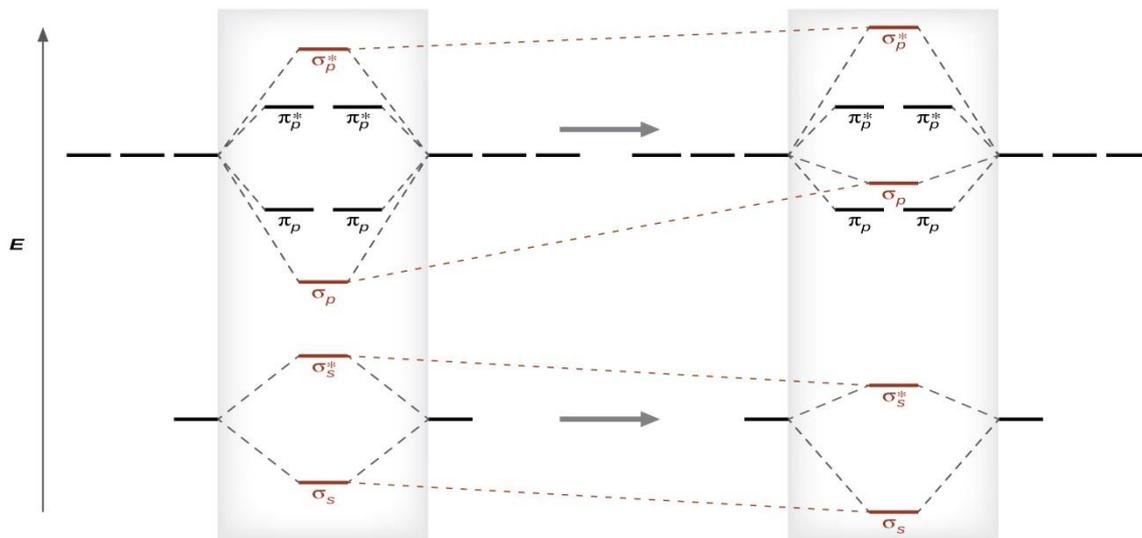
مخطط لمستويات الطاقة للاوربيبتالات الجزيئية المتكونة من تداخل الاوربيبتالات الذرية من نوعي S ,P

بقي ان نذكر الملاحظة التالية بالنسبة لترتيب الاوربيبتالات الجزيئية فكما رأينا في نظرية اصرة التكافؤ ، فإن الاواصر في الجزيئات تكون عموماً أكثر استقراراً من الاواصر المتكونة من الاوربيبتالات الذرية المتكونة منها وبالمثل ، في النظرية الاوربيبتالات الجزيئية ، تكون الاوربيبتالات الجزيئية عادةً أكثر استقراراً من الاوربيبتالات الذرية . ومع ذلك ، هذا ليس هو الحال دائماً. يوضح الشكل التالي تسلسل الاوربيبتالات التكافؤية حسب (MO) لعناصر الدورة الثانية. وبالنظر إلى الاوربيبتالات الجزيئية Ne₂ ، نرى أن الترتيب يتسق مع المخطط العام الموضح سابقاً . ومع ذلك ، بالنسبة للذرات التي تحتوي على ثلاثة أو أقل من الإلكترونات في اوربيبتالات p (Li to N) ،

نلاحظ نمطًا مختلفًا ، يكون فيه المدار σ_p أعلى في الطاقة من مجموعة π_p . كما في المخطط المداري الجزيئي لأيون ثنائي الذرة التالي



يحدث هذا التبدل في الترتيب المداري بسبب ظاهرة تسمى الاختلاط s-p. الاختلاط s-p لا يخلق مدارات جديدة ؛ بل هو يؤثر فقط على طاقات الاوربيبتالات الجزيئية الموجودة. تتحد دالة الموجة (σ s) رياضياً مع دالة الموجة σ_p ، مما يؤدي إلى أن يصبح الاوربيبتال (σ s) أكثر استقرارًا ، ويصبح الاوربيبتال σ_p أقل استقرارًا (الشكل ادناه). وبالمثل ، فإن الاوربيبتال antibonding تخضع أيضاً لخلط s-p ، حيث تصبح σ_s^* أكثر استقرارًا وتصبح σ_p^* أقل استقرارًا



يحدث الاختلاط s-p عندما تكون الاوربيبتالات s و p لها طاقات مماثلة. عندما يحتوي الاوربيبتال الواحد p على زوج من الإلكترونات ، فإن فعل المزاوجة بين الإلكترونات يثير طاقة المدار. وبالتالي فإن الاوربيبتالات $2p$ لـ O و F و Ne أعلى في الطاقة من الاوربيبتالات $2p$ لـ Li و Be و B و C و N. ولهذا السبب ، فإن O_2 و F_2 و N_2 لا تملك سوى خلط s-p (لا يكفي لـ تغيير ترتيب الطاقة) ، ومخططاتها MO تتبع النمط الطبيعي ، كما هو مبين في الشكل السابق. جميع الجزيئات ثنائية الذرة في الدورة لديها خلط sp ، الأمر الذي يؤدي إلى نمط حيث يتم رفع المدار σ_p فوق مجموعة π_p .