



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الفerdوسية - كلية العلوم

قسم علوم الكيمياء

التركيب الالكتروني للجزيئات ثنائية الذرة

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم علوم الكيمياء

وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم

الكيمياء

من قبل الطالبة

رواء جاسم جواد

باشراف

أ.م.د حميد جبار حزيان الجبوري

2018م

1440 هـ

| الصفحة | الموضوع | ت |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2 | (introduction المقدمة) | .1 |
| 4-3 | Potential Energy منحني الطاقة الجزيئة الهيدروجين Parabola for Hydrogen Molecule | .2 |
| 14-6 | Bonnds in. (التأصر في الجزيئات الثنائية الذرة. (diatomic molecules | .3 |
| 16-14 | 2-2- الزخم الزاوي. الالكتروني للجزيئات ثنائية الذرة (تصنيف Electronic angular Momentum in (الحالات الالكترونية) Diatomic Molecules | .4 |
| 17 | Molecular (الفصل الثالث (1-3- نظرية الاوربتال الجزيئي (Orbital theory | .5 |
| 17 | Born - Oppenheimer تقريب بورن - أوبنهايمر: Approximation | .6 |
| 21-18 | Electromic energy 3-3 مستويات الطاقة الالكترونية levels | .7 |
| 22-21 | Molecular Orbit and: (3-4 الاوربتال الجزيئي وطريقة التغير: Variation Method | .8 |
| 23 | المصادر | .9 |

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Qadisiyah - Faculty of
Science
Department of Chemistry



Electronic structure of two - atom molecules

**RESEARCH SUBMITTED TO THE COUNCIL OF
THE FACULTY OF SCIENCE DEPARTMENT OF
CHEMISTRY**

**HE IS PART OF THE REQUIREMENTS FOR A
BACHELOR'S DEGREE IN CHEMISTRY**

By the student

Rawa Jassim Jawad

Supervised by

Dr. Hamid Jabbar June Jubouri

1440 AH

2019 AD

الآية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ (10) يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا اذْكُرُوا نِعْمَتَ اللَّهِ عَلَيْكُمْ إِذْ هُمْ قَوْمٌ أَنْ يَبْسُطُوا
إِلَيْكُمْ أَيْدِيَهُمْ فَكَفَّ أَيْدِيَهُمْ عَنْكُمْ ۖ وَاتَّقُوا اللَّهَ ۗ وَعَلَى اللَّهِ فَلْيَتَوَكَّلِ
الْمُؤْمِنُونَ ﴾ (11)

صدق الله العلي العظيم

المائدة 11 .

الاهداء

الى الرسول الاعظم محمد صل الله عليه واله وسلم

الى اهل بيت النبوة ومعدن العلم وموضع الرسالة ومختلف الملائكة

الى والدي العزيز ..ووالدتي العزيزة ...حبا واحتراما

الى اخوتي ' واخواتي ... فخرا واعتزازا

الى طلبة العلم ... نهدى هذا الجهد المتواضع

شكر وتقدير

الحمد لله والشكر له بما من علينا به من نعمة والصلاة والسلام على خير خلقه الامين محمد وآله

الاطهار واصحابه الغر الميامين

انقدم بحزبل الشكر والتقدير والامتنان الى

استاذي (أ.م.د. حميد جبار حزيان الجبوري) على ما بذله من جهد

ووقت لغرض الاشراف على بحثي ومتابعته لبأرائه القيمة وافكاره الجميلة، فجزاه الله خير الجزاء

كما اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى جميع الاساتذة المحترمين مني لكلية العلوم / قسم علوم الكيمياء

جامعة القادسية واخيراً أشكر جميع اصدقائي الذين لم يخلوا علي بجهد او

الفصل الأول

المقدمة

introduction

المقدمة

ان لكل جزيئة تركيب الكتروني خاص بها حيث ان الجزيئة ناتجة من تجمع ذرتين او اكثر بارتباطها بقوة كيميائية او ما تعرف باسم الرابطة الكيميائية وقد تحتوي الجزيئة عاداتاً من ذرات لنفس العنصر او ذرات لعنصر اخرى مختلفة عن تجتمع مع بعضها بنسبة ثابتة .

1-1- انواع الجزيئات

النوع الاول: احادية الذرة لانها تتكون من تلك الغازات خامله (النيبله) اي لا تدخل في التفاعلات ويكون غلافها الخارجي مكتمل ولا تميل التفاعلات حتى مع نفسها ولا مع العناصر الاخرى .

والنوع الثاني : وهو ثنائي الذرة الذي يتكون من ذرتين فقط ويكون الجزيئات ثنائيه الذرة مثل O_2 و N_2 والهالوجينات و CO

والنوع الثالث: ثلاثية الذرة حيث يتكون من ثلاث ذرات فقط مثل O_3 و H_2O و NH_3

1-2- تصنيف قوى التاصر بين الذرات لتكوين الجزيئات وهي :

1. قوى التجاذب بين الالكترونات والنويه

2. قوى التنافر بين ازواج الالكترونات

3. قوى التنافر بين ازواج النويات .

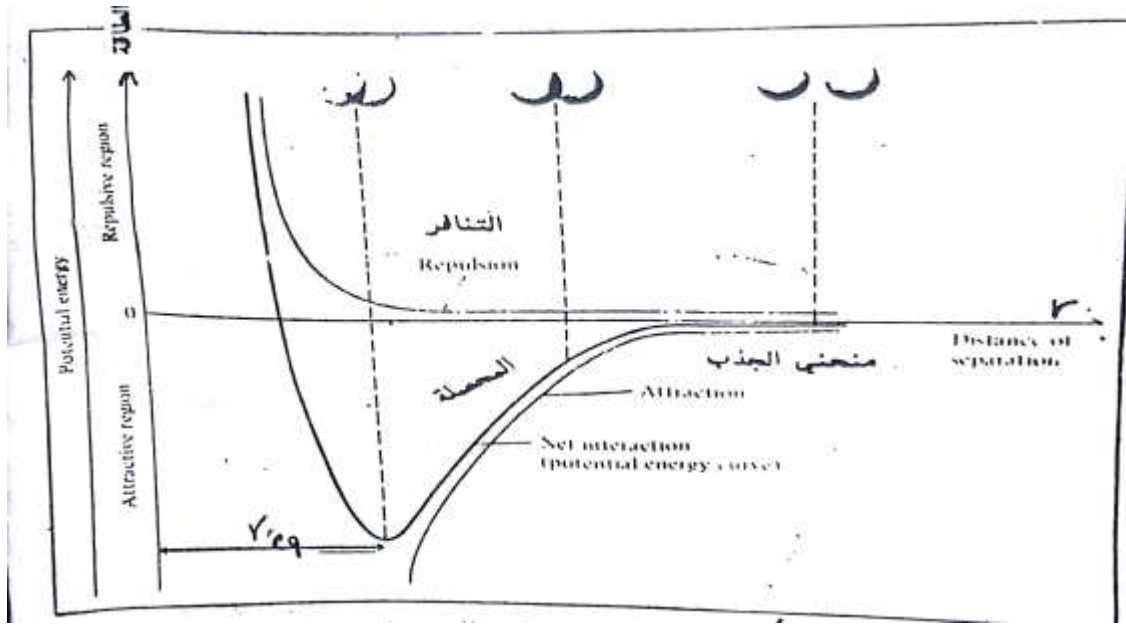
عندما تصل هذه القوى الى حاله توازن دقيق , تتاصر الذرات لتكوين جزيئه مستقرة وذات تركيب جزيئي محدد.

ولذلك فان التركيب الجزيئي يمثل حاله توازن حقيقيه بين قوى التجاذب والتنافر.

1-3- منحني الطاقة الجزيئة الهيدروجين Potential Energy

Parabola for Hydrogen Molecule

تعتبر جزيئة الهيدروجين ابسط جزيئة ، مثلما تعتبر ذرة الهيدروجين ابسط ذرة تتكون جزيئة الهيدروجين من ذرتين فعندما تكون هاتين الذرتين بعيدين عن بعضها لا يوجد أي تأثير من احدهما على الاخرى وكلما قلت المسافة بين الذرتين فأن الالكترون في كل اوربتال يبدأ بالتأثر بقوة الجذب من قبل النواة الأخرى. وفي الوقت نفسه يبدأ كل من الالكترونين والنواتين بالتنافر بعضها عن الأخرى . وقيمة هذه الطاقات ليست ثابتة وانما تتغير مع المسافة (r) بين نوى الذرات. إن شكل المنحني الذي يمثل علاقة الطاقة الكامنة كدالة للمسافة بين النوى (r) هو أحد المميزات المهمة في حقل التركيب: الجزيئي. حيث تصبح قوى التجاذب اكثر تأثيرا من. قوى التنافر في المسافات البعيدة ؛ بينما تصبح قوة التنافر أكثر أهمية عند اقتراب الذرتين من بعضها .



شكل رقم(1-1) يوضح منحني الطاقة الجزيئة الهيدروجين

إن وجود الجزيئة مستمرة منوط حقيقة كون هاتين القوتين تأخذ قيمة دنيا عند النقطة R_{eq} حيث أن R_{eq} تدعى بطول اصرة التوازن . وتكون الطاقة الكامنة تساوي صفر عندما تكون المسافة بين الذرتين تساوي ما لا نهاية. وفوق الخط الذي يمثل الطاقة الصفرية تكون طاقة النظام موجبة وتمثل حالة عدم الاستقرار. اما اسفل هذا الخط

فأن الطاقة الكامنة تكون سالبة وتبدأ بالنقصان حتى تصل القيمة (أي $r = R_{eq}$). في هذه النقطة تكون الطاقة اقل ما يمكن والجزئية اكثر استقراراً طاقة التفكك للجزئية فتحسب من الفرق بين القيمة الطاقة الدنيا وقيمتها عندما يكون (r) ما لانهاية وهذا الفرق يسمى بطاقة الترابط الالكتروني D اذن يتبين من المناقشة ان منحنى الطاقة يمثل المحصلة او الفرق بين قوى التنافر بين الالكترونيين والنواتين وقوى التجاذب بين الالكترونيين والنواتين

ومعادلة منحنى الطاقة

$$PE = mgh$$

$$M = \text{Mass}$$

$$G = \text{Accectation } 9.8m/S^2$$

$$H = \text{Height}$$

الفصل الثاني

التأصر في

الجزئيات

1-2- التآصر في الجزيئات الثنائية الذرة . Bonds in diatomic molecules

يمكن استخدام فكرة الأوربتالات الإلكترونية لي الذرات لدراسة الترتيب الإلكتروني للجزيئات الثنائية الذرة. حيث لا حضنا بأن الإلكترونات في الذرات لا تحتل الحيز بشكل اعتباطي أو تملك اطلاقات اعتباطية وانما يتم توزيع هذه الإلكترونات وطاقتها بواسطة قوانين ميكانيك الكم والتعبير عنها بواسطة دوال موجبة ذات ثلاثة ابعاد. والتي تعتمد على مجموعة من أعداد الكم (n, m_l, m_s) كما ان هنالك قواعد محددة لاستنتاج أي من الأوربتالات مستقرة وأي من الانتقالات الإلكترونية تكون مسموحة .

يمكن التوسع في هذه الدراسة لتشمل دالة الجزيئات الثنائية الذرة . إن أفضل فكرة لصياغة شكل الأوربتال الجزيئي يعتمد على إعتبار أن الأوربتالات الجزيئية تتكون من مجموع أو فرق الأوربتالات الذرية المكونة للجزيئة المعينة . وهذا ما يدعو بطريقة الجمع الخطي للأوربتالات الذرية (LCAO) والذي يعطينا صورة وصفية للتركيب الإلكتروني للجزيئات .

فعندما تتحد ذرتان لتكوين جزيئة فإن أرقام اعداد الكم هذه الذرات يجب أن ترتبط بمجموعة جديدة من أرقام الكم الى تميز مستويات العلاقة الإلكترونية للجزيئة. ففي الذرة الواحدة يزدوج كلا من عدد الكم الأوربتالي $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ لإعطاء L وكذلك عدد الكم المغزلي S_1, S_2, S_3, \dots ليعطي محصلة عدد الكم المغزلي الإلكتروني S لذلك تكون محصلة الزخم الزاوي الأوربتالي للإلكترون في الذرة رقم واحد تساوي

$$\sqrt{S_1(S_1 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ ومحصلة الزخم الزاوي المغزلي تساوي } \sqrt{L_2(L_2 + 1)} \frac{h}{2\pi}$$

وعندما تتحد هذه الذرة مع ذرة أخرى محصلة زخم أوربتالي $\sqrt{L_2(L_2 + 1)} \frac{h}{2\pi}$ ومحصلة زخم زاوي مغزلي $\sqrt{S_2(S_2 + 1)} \frac{h}{2\pi}$ فأن القيم الممكنة لعدد الكم الأوربتالي L والمغزلي S للجزيئة تساوي

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1 \dots L_1 - L_2$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1 \dots S_1 - S_2$$

ولما كان للجزيئة ذات الذرتين مجالاً كهربائياً قوياً على طول المحور البيني بين النواتين وعلى شكل اسطواني متمائل القوى ناتج من المجال الكهروستاتيكي للنواتين.

فإن محصلة الزخم الزاوي الأوربتالي تأخذ بالدوران وترسم مخروطاً في الفضاء مسقطه على المحور البيني يساوي $ML \frac{h}{2\pi}$ را حيث أن M_L تأخذ القيم $-L, 0, +L$ لذلك يظهر أن المستويات التي لها قيم مختلفة M_L فقط هي التي تمتلك طاقات مختلفة ويرمز لهذا المستويات المختلفة في الطاقة بعدد كم يرمز له بـ λ ان القيمة الحقيقية لـ λ تعتبر مقياساً لعدد وحدات الزخم الزاوي (بدلالة وحدات $\frac{h}{2\pi}$) الناتجة من مسقط الزخم الزاوي الأوربتالي للإلكترون على طول المحور البيني. إن (التي تصف الأوربتالات الجزيئية) يمكنها أن

$$\lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$$

وتمثل هذه الأوربتالات الجزيئية δ, π, σ على التوالي. ويكافئ هذا التصنيف المستخدم في الذرات عندما: $L = 0, 1, 2, 3$. فأنها تمثل بـ الأوربتالات F, D, P, S وعلى التوالي. ولما كان عدد الكم M_L الذرة المتحدة يأخذ القيم $-L \leq M_L \leq L$ فإن تسمية الأوربتالات الجزيئية تعتمد الصيغ

$$1s \sigma, 2s \sigma, 2p \pi, 2p \sigma, 3s \sigma, 3p \sigma, 3d \sigma, 3d \pi, 3d \delta \dots \text{الخ.}$$

يستخدم σ الرمز لوصف الأوربتال الجزيئي المتكون من اتحاد أوربتالين ذريين من نوع (S). وتجدر الإشارة هنا أن الأوربتالات من نوع π أو δ فتكون ثنائية الانحلالية إذ أن λ في هذه الحالات تأخذ القيم $\pm 1, \pm 2$ على التوالي في حال الجزيئة الثنائية يمكن ان نتصور تكوين الأوربتال الجزيئي على اساس الجمع او الفرق بين الأوربتالين الذريين على الشكل التالي

$$\psi_{M1} = \psi_1 + \psi_2 \text{ (bonding) } \dots \dots \dots (2 - 1)$$

$$\psi_{ML} = \psi_1 - \psi_2 \text{ (anti bonding)}$$

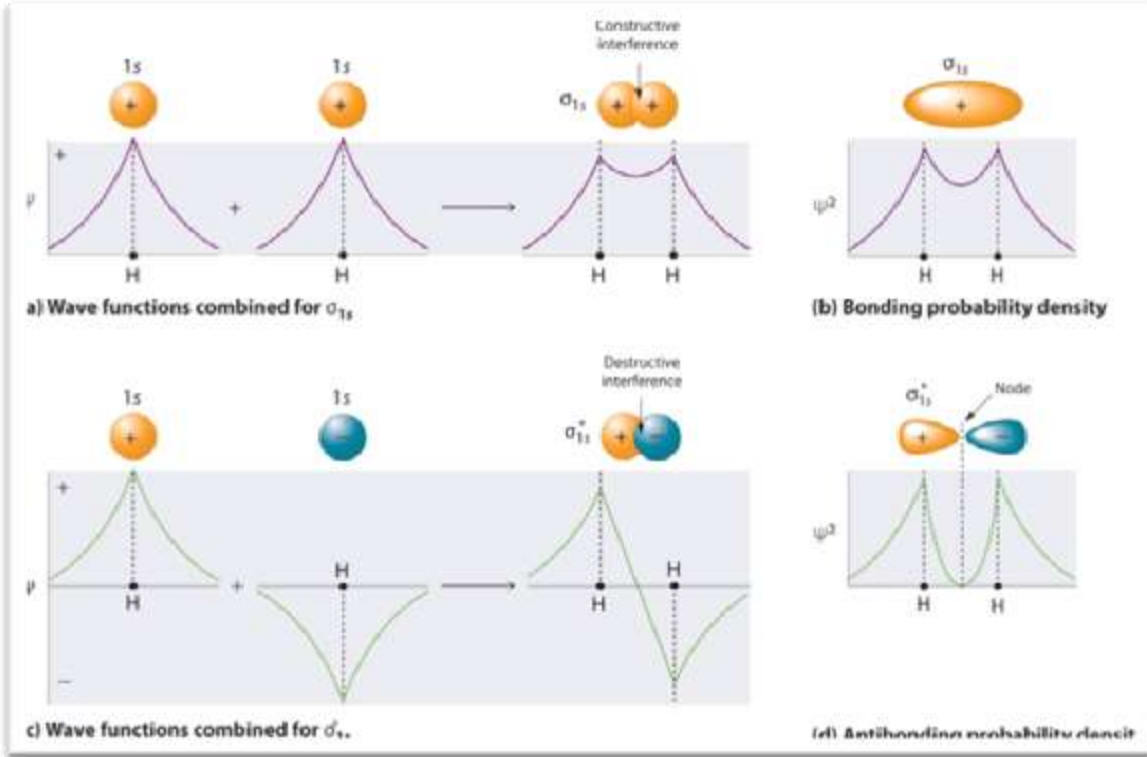
حيث أن ψ تمثل دالة الموجة للأوربتال الجزيئي و ψ_1, ψ_2 تمثلان الدوال الموجية لأوربتال الذرتين (1 و 2) المكونة للجزيئة. وكذلك فإن ψ_{mol} تمثل إحتالية وجود الإلكترون في الحيز المعين. فلو اخذنا جزيئة الهيدروجين على سبيل المثال لوجدنا أن الأوربتالات الذرية هي من نوع S في كل ذرة وأن مجموع الأوربتالين هو.

$$(2-5) \psi_{H2} = \psi_{1S} + \psi_{1S} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

ψ_{H2} تمثل دالة الموجة للاوربيتال الجزيئي. فاذا كانت ψ_{IS} موجبة فإن اتحاد الاوربتالين الذريين يجعل قيمة ψ_{H2} تزداد فيتكون اوربتال جزيئي ببيضوي الشكل ومتناظر

$$\psi_{H2} = \psi_{IS} + \psi_{IS} \dots \dots (2 - 3)$$

ويرمز له بالرمز σ_{1s}



شكل رقم (2-1) يوضح تكوين الاوربيتالات الجزيئية بالجمع الخطي للمدارات الذرية

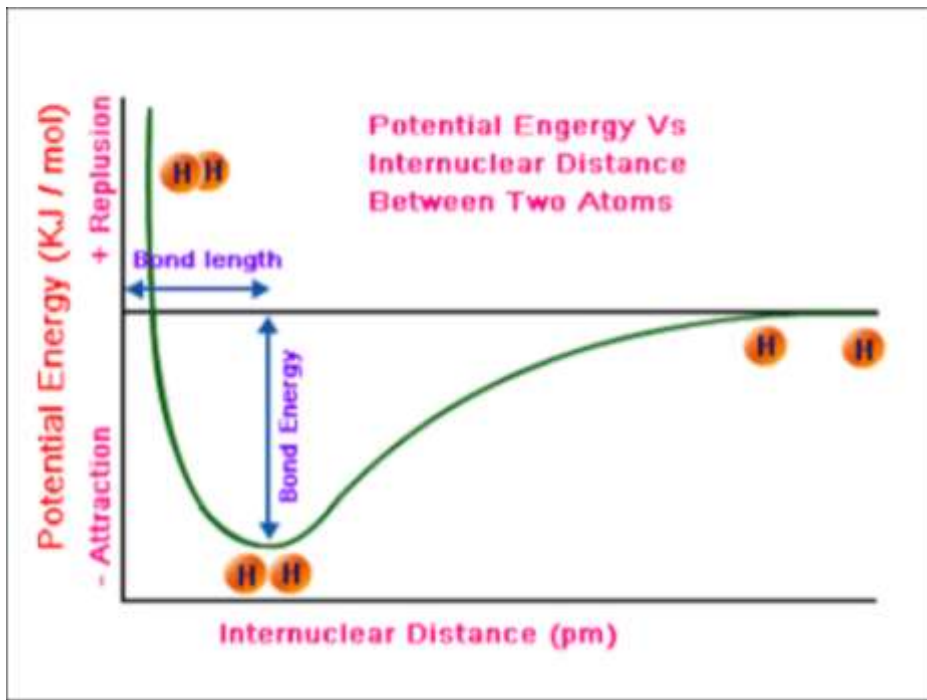
والمدار يوصف بأنه غير متآصر (مضاد التآصر) وفي هذا الحالة تكون طاقة الجزيئة أعلى من طاقة الذرتين المفصولتين. الاشارة (σ) تمثل اعل طاقة

وتكون خاصية تماثل الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة هامة لامتلاكها مركز انقلاب فاذا كانت الدالة الموجبة متماثلة تحت تأثير الانقلاب في الجزيئة الثنائية المتشابهة الذرتين فإن مركز التناظر يقع في النقطة الوسطية للأصبر بين الذرتين.

يستخدم الرمز (g) للدلالة على الاوربتال الذي يكون متماثل تحت تأثير الانقلاب والرمز (g) مشتق من الكلمة الالمانية (gerade) أو (متماثل). والرمز الكامل لهذا الاوربتال هو σ_{1s}

ويستعمل الرمز (u) مشتق من الكلمة الألمانية Ungerade للاوربتال غير المتماثل بالنسبة للعكس من خلال المركز. لذلك فإن $is\sigma^*$ يرمز له $is\sigma^* \frac{*}{u}$ اي غير متماثل وفي حالة اوربتال جزيئة الهيدروجين فإن الاوربتال التاصري هر من نوع متماثل « والاوربتال اللاتاصري يكون. غير متماثل . انا في حالة الجزيئة الثنائية غير متشابهة الذرات مثل (HI,CO) بواجب لما تناخار 'ركزي. لذلك لا يوجد تصنيف (متماثل او غير متماثل) لأوربتالاتها.

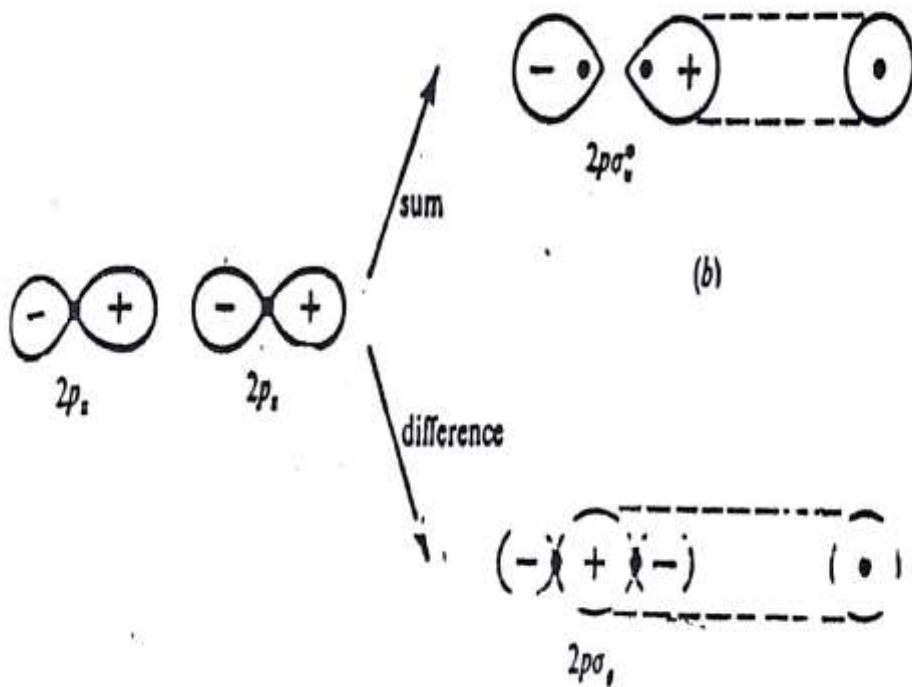
يوضح الشكل (2-2) كيف أن طاقة المدارين $is\sigma^*$ و $is\sigma^* \frac{*}{u}$ تتغير مع المسافة بين النواتين ان المدار , بتغير حسب منحنى مورس لي الجزيئة الثنائية وإن قاعدة المتخفيض في المنحى يبين بأن الأمرة قد تكونت بين الذرتين.



شكل رقم (2-2) يوضح تغير الطاقة في جزيئة الهيدروجين مع المسافة بين الذرتين

لقد راينا سابقاً اتحاد اوربتالين ذريين من نوع 15 يعطينا اوربتالين جزيئيين هما $is\sigma^*$ و $is\sigma^* \frac{*}{u}$ غير أن اتحاد اوربتالات ذرية اخرى من نوع 2S فانها تكون $is\sigma^* \frac{*}{u}$ وتتشابه بالشكل مع (ولكنه اكبر وبطلقة اعلى من) الاوربتال $is\sigma^* \frac{*}{u}$ أما الاوربتالات الجزيئة المتكونة من اتحاد اوربتالات ذرية من نوع (P) فانها تتداخل بطريقتين مختلفتين

حالة الاوربتالات الذرية من نوع (P) التي تقع على طول المحور الجزيئي (نفرض ان محور المسافة بين النواتين هو باتجاه Z) كن أن تتحد لتكوين اوربتالين جزيئيين كما موضح بالمخططات المبينة في الشكل (2-2). فاذا كانت اشارة الدالتين الموجبتين للاوربتالين الذريين متشابهة ؛ فان الاوربتال الجزيئي الناتج يؤدي الى زيادة الكثافة الالكترونية بين النواتين الشكل (2-3) والاوربتال هو متأصر ومن النوع σ_g متمائل أي ليس له عقدة متعامدة مع المحور الجزيئي كما ان المنظر الخلفي له موضح في الجانب الامن من الشكل يشبه الاوربتال s الذري



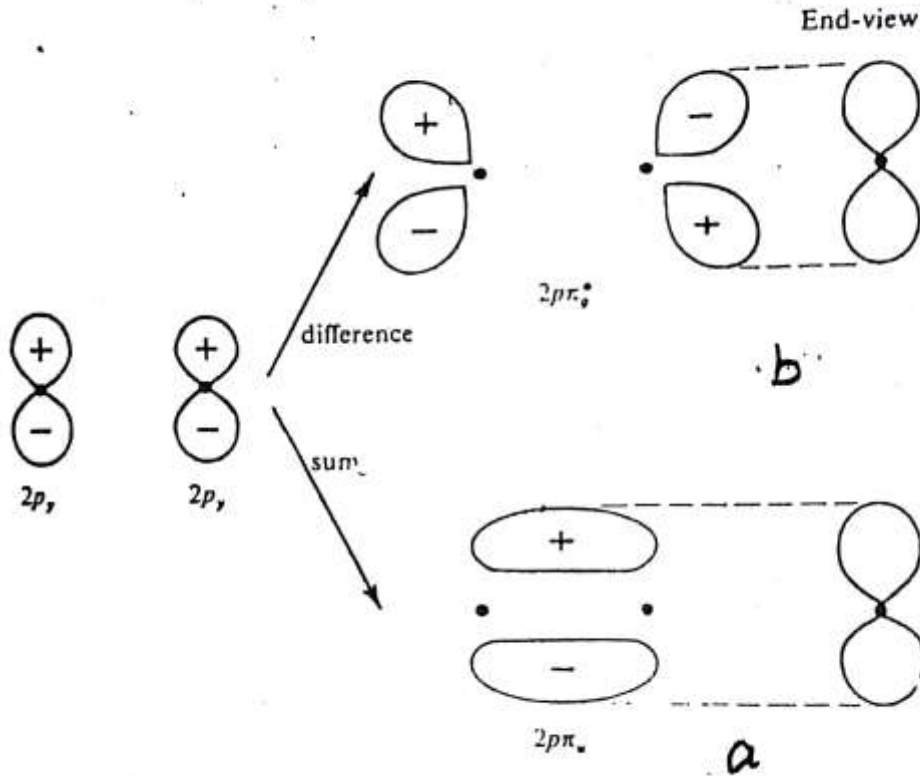
شكل رقم (2-3) يوضح تكوين الاوربيتالات الجزيئية من نوع (a) متأصر $2p\sigma$ و

(b) غير متأصر $2p\sigma$ نتيجة لجمع الاوربتالين ذريين من نوع $2p$

وبنفس الطريقة ايضاً وبسبب اختلاف في اشارة الدالتين فإن الاوربتال الجزيئي بالناتج (شكل) يؤدي الى نقصان الكثافة الالكترونية بين النواتين (تساوي صفر). والاوربتال الجزيئي الناتج هو من نوع σ_u^* (غير متمائل في خواصه . ويرمز للاوربتال المتأصر ب $2p\sigma$ وغير متأصر σ_u^*

أما التداخل بين الاوربتالين $2p_y$ ذات الاسقاط العمودي على احور الجزيئي ؛ فأنها تؤدي الى تكوين اوربتالات جزيئية على النحو المبين في الشكل ().

جمع الاوربتالين من النوع المبين في الشكل (5-58) يؤدي الى اوربتال جزيئي تأصري يتكون من جزئين احدهما فوق النواتين والآخر أسفل النواتين. والمنظر الخلفي لها الاوربتال موضح أي الجانب الايمن منه وهو يشبه اوربتال (p) الذري لذلك تم تسميته بأوربتال π إن هذا الاوربتال غير متماثل ويذلك يكون رمزه النهائي $2p\pi_m$.



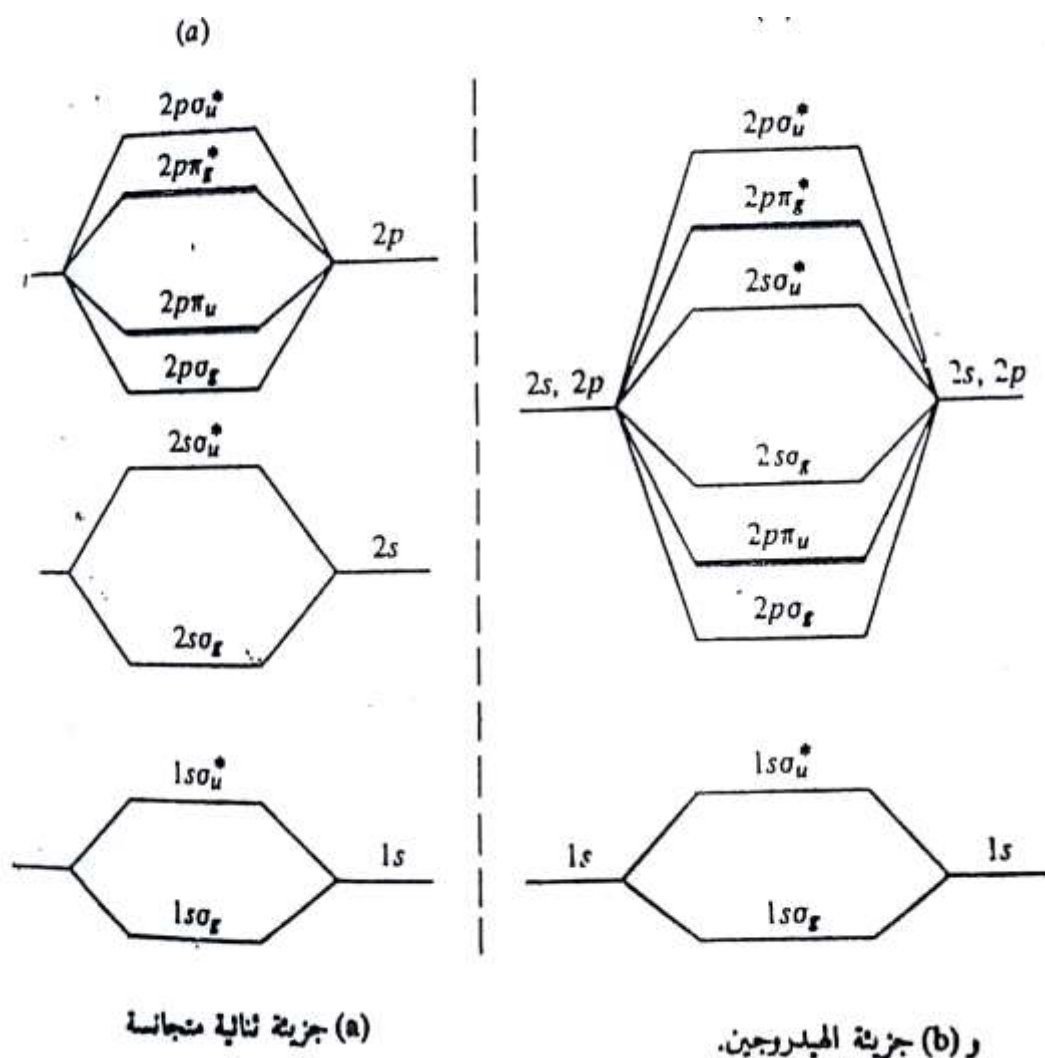
شكل (2-4) يوضح تكوين اوربيتالات جزيئية من نوع π اتحاد اوربتالات من نوع ($2p_y$)

وعند جمع الاوربتالين من أنواع المبين في الشكل (2-4) فإن الاوربتال الجزيئي الناتج يكون مشابه للاوربتال من حيث المظهر الخلفي لكنه من نوع متماثل وغير متأصر ويرمز له بالرمز $2p\pi_g^*$

أما الاوربتالات الجزيئية مثل δ ϕ الخ والتي تنشأ من اتحاد الاوربتالات الذرية f,d الخ فهي اكثر تعقيدا ولكننا سوف لن نتناولها هنا بل سنتناول الاوربتالات الجزيئية البسيطة مثل σ π ومعرفة ترتيبها وطاقة كل منها نسبة الى الأخر. : داخل الجزيئية. تعتمد طاقة الاوربتالات الجزيئية المتكونة من الجمع الخطي للاوربتالات :

الذرية على عاملين اساسيين هما نوع الاوربتالات الذرية للذرات المكونة للجزيئات ونوع التداخل بين هذا الاوربتالات الذرية.

إن الاختلاف بين المخططين لمستويات الطاقة في الشكل (2-5) يرجع الى الاختلاف في طاقة الاوربتالات الذرية. فلو أخذنا ذرة الهيدروجين على سبيل امثال لوجدنا ان الاوربتالات الذرية $2p, 2s$ تكون متساوية في الطاقة وذلك لكون طاقة الاوربتالات الذرية للهيدروجين تعتمد على عدد الكم n فقط ولا تعتمد على عدد الكم l اما بالنسبة للذرات الاخرى فإن طاقة الاوربتالات الذرية تعتمد على كل من n, l لذلك فإن الاوربتال الجزيئي بأخذ مرتبته المبينة في الشكل (2-5)



الشكل (2-5) يوضح مستويات الطاقة الاوربيتالات الجزيئية

إن بناء التركيب الالكتروني في الجزيئات البسيطة يشبه الى حد ما طريقة ايجاد التركيب الالكتروني للذرات. حيث تتوزع الالكترونات على الاوربتالات ابتداء من

الاوربتالات ذات الطاقة الواطئة وحسب قاعدة باولي للاستثناء. ومن الجدير بالذكر أن

الاوربتالات الزيتية من نوع σ ($\lambda = 0$) تتشعب بالكترونين متعاكسين الحركة المغزلية. في حين تتشعب الاوربتالات الجزئية من نوع π ($\lambda = 1$) بأربعة الكترونات. فعلى سبيل المثال لو اخذنا جزيئة الهيدروجين نجد أنه في الحالة المستقرة يتواجد الكترونين من الاوربتالين الذريين $1s$ (الكترون واحد من كل ذرة) ويشغلان الاوربتال الجزئي $1s\sigma_g$ وبشرط تعاكس الحركة المغزلية. وطاقة الالكترونات في هذه الحالة. وكما ملاحظ من الشكلين تكون أوطأ من حالة الذرتين المفصولة لذلك فان الجزيئة مستقرة. ويمكن كتابة تركيبها الالكتروني مثل تكون

$$1s\sigma_u^*$$

أما جزيئة الهليوم فتحتوي لأوربتالاتها على اربعة الكترونات (الكترونين من كل ذرة). الكترونين يشغلان الاوربتال $1s\sigma$ والالكترونين الأخرين تمثل الاوربتال ولكن من الممكن ان نرى من الشكل (5-2) ان معظم العلاقة قد تمتص من قبل الاوربتال $1s\sigma_u^*$ بدلا من انطلاقها من الاوربتال لذلك فان الجزيئة تكون غير مستقرة نسبة الى الذرات المكونة لهذه الجزيئة.

ولكن لو أخذنا جزيئة النيتروجين والتي تحتوي على 14 الكترون (سبعة الكترونات في كل ذرة نيتروجين) موزعة على شكل $2p^3 2p^2 2s^2 1s^2$ فان تركيبها الالكتروني هو

$$1s\sigma_g^2 \quad 1s\sigma_u^{*2} \quad 2s\sigma_g^2 \quad 2s\sigma_u^{*2} \quad 2p\sigma_g^2 \quad 2p\sigma_u^4$$

وكتقريب جيد يمكن أن نفرض ان تأثير التآصر وغير التآصر للاوربتالين $1s\sigma_u^{*2}$ و $1s\sigma_g^2$ يلغي بعضها الآخر وكذلك مع الاوربتالين $2s\sigma_g^2$ و $2s\sigma_u^{*2}$ يبقى عندنا ثلاثة أزواج من الالكترونات اوربتالين تاصريين $2p\sigma_g^2$ و $2p\sigma_u^4$

لذلك نستنتج أن لجزيئة النيتروجين ثلاثة أواصر تساهمية واحد من نوع σ واثنين من نوع u ان إيجاد الترتيب الالكتروني للجزيئات بطريقة نظرية الاوربتال الجزئي يمكننا من حساب رتبة الأصرة باستعمال العلاقة الاتية

رتبة الاصرة $\frac{1}{2}$ عدد الالكترونات في الاوربتالات التاصرية - عدد الالكترونات في الاوربتالات غير المتاصرة

فلو أخذنا على سبيل المثال جزيئة الهيدروجين لاحظنا وجود الكترونين فقط في الاوربتال التاصري $1s\sigma$ ولا يوجد الكترونات: في الاوربتالات غير المتأصر لذلك فإن رتبه الاصرة $\frac{1}{2} (2) = 1$ وبذلك تكون هناك أصرة تساهمية واحدة الجزيئة الهيدروجين .

2-2- الزخم الزاوي. الالكتروني للجزيئات ثنائية الذرة (تصنيف

Electronic angular Momentum in (الحالات الالكترونية)

Diatomic Molecules

لقد اوضحنا خلال دراستنا للتركيب الالكتروني للذرات كيفية تصنيف الحالات الالكترونية للذرات بدلالة الزخم الزاوية للالكترونات. يمكننا أيضاً تصنيف حالات الالكترونية للجزيئات الثنائية الذرة والجزيئات الخطية بدلالة الزخم الزاوية فقد رأينا عند دراسته التاصر في جزيئة الهيدروجين أن الاوربتالات الجزيئية تصنف حسب مركبة الزخم الزاوي الاوربتالي الجزيئي λ حيث أن λ تأخذ قيم صحيحة موجبة أو صفر. وبذلك يمكن حساب عدد الكم للزخم الزاوي الاوربتالي الكلي λ باتجاه محور الاصرة لجميع قيم $|\lambda|$ للالكترونات المكونة للجزيئة كالاتي :

$$\lambda = |\sum \lambda_i|$$

وبذلك يمكن تصنيف الحالات الالكترونية للجزيئات الثنائية الذرة والجزيئات الخطية بدلالة عددكم الزخم الزاوي الاوربتالي الكلي λ باتجاه محور الاصرة بدلالة الرموز ' الاتية

كما يجب الاخذ في الحسبان عند استعمال المعادلة بأن قيم يمكن λ_1 يمكن ان تكون بالاتجاه نفسه أو بالاتجاه المعاكس . ولكن قيم λ الموجبة فقط تأخذ بعين الاعتبار فمثلا لالكترون π , و δ ($\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2$) فإن قيم λ تساوي 1 أو 3 (وليس -1) أي تمثل الحالة π او Φ على التوالي

من ناحية أخرى يمكن -حساب عدد الكم للزخم الزاوي المغزلي S , بنفس الطريقة التي استخدمت في حالة الذرات الزخم المغزلي الكل S يساوي $5\sqrt{S(S+1)}$ بينما عدد الكم المغزلي الكلي S يساوي

$$S = \Sigma S, \Sigma S, -1 \Sigma S 1 -2 \dots \frac{1}{2}$$

أما في التعددية للامالة الالكترونية للجزيئة كما في حالة الذرات تساوي , $(2S+1)$ وهذه تؤشر عادة في أعلى رمز الخالة الالكترونية. لذلك. فإن الحالة Π و Φ والتي نوقشت في الفقرة السابقة يمكن أن تكتب $^3\Pi$ أو $^3\Phi$ إذا كانت الحركة المغزلية للإلكترون π أو δ متوازيين $2S + 1 = 3$ ($2S + 1 = 3$) أو $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ أو تكتب $^1\Pi$ أو $^1\Phi$ إذا كانت الحركة المغزلية متعاكسة.

أما المركبة المحورية للزخم الزاوي المغزلي فتمثل عادة بالرمز σ لإلكترون واحد Σ لعدة الكترونات وهذا مشابه في حالة الذرات على التوالي في هذه الحالة تكون قيم التعددية $(2\Sigma + 1)$ يجب هنا عدم الالتباس مع Σ التي تمثل المستوى $\Lambda=0$ وأخيرا فإن محصلة الزخم الزاوي الالكتروني الكلي باتجاه المسافة البيئية (Ω) يمكن الحصول عليها سر ازدواج Λ, Σ ,

ولكن يجب أن نتذكر بان Λ, Σ يمكن أن تكون باتجاه واحد أو باتجاهين متعاكسين على طول المسافة لذلك فإن للحالة 3Π تكون $\Lambda=1, \Sigma=1$ تساوي 1 فقط رمز هذا الحالة تؤشر بكتابة قيم Ω في اسفل الجهة المعني من رمز الحالة اي $3\Pi_2, 3\Pi_0, 3\Pi_1$ وعلى التوالي

فلو أخذنا على سبيل المثال جزيئة الهيدروجين والتي تحتوي على الكترونيين فإن للحالة المستقرة $(S_g)^2$ تكون قيم $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0$ ولذلك يمكن إيجاد رمز الحالة الالكترونية المستقرة كالآتي

$$\Lambda = |\Sigma\Lambda_1| = \Lambda_1 + \Lambda_2 = 0 + 0 = 0$$

$$\Sigma = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$\therefore 2\Sigma + 1 = \frac{1}{2}$$

الفصل الثالث

نظرية الأوربتال

الجزئي

1-3- نظرية الأوربتال الجزيئي Molecular Orbital theory

مقدمة :-

رأينا سابقا أن الذرات تتأصل لتكوين جزيئة مستقرة عن طريق تكوين الأوربتالات الجزيئية . لذا فان كل تركيب جزيئي على حالة توازن حقيقية بين قوى التجاذب والتنافر. وهذا لا يعني أن التركيب الجزيئي المستقر يجعل مواقع النوى في جزيئة ما ثابتة لا تتغير إذ أن ذلك يتنافى مع مبدأ اللاتحديد لهايزنبرك ولكن يمكن الافتراض كتقريب جيد إن مواقع النويات في الجزيئة لا تتغير كثيرا بالمقارنة مع حركة الالكترونات (أو انتقالها) وذلك يرجع الى الفارق الكبير بين كتلة الالكترونات وكتلة النويات . إن هذا التقريب يعرف بتقريب بورن - أوبنهايمز.

2-3- تقريب بورن - أوبنهايمز: Born - Oppenheimer

Approximation

يمكن تبسيط نظرية الأوربتال الجزيئي باستعمال الطريقة التقريبية التي افترضها مرة كل من بورن و أوبنهايمز والتي تعتمد على افتراض أن النويات تتحرك ابطاء كثيراً من الالكترونات وبذلك يمكننا دراسة حركة الإلكترونات نسبة لمواقع النويات كل على انفراد .

إن هذا الافتراض يجعلنا قادرين على تجزئة الدالة الموجية الواحدة الى حاصل ضرب دالة موجية الكرتونية ودالة موجية نووية, وتعتمد الدالة الموجية الالكترونية على موضع القوى فقط وليس على حالتها الحركية . أما الدالة الموجية النووية فإنها تعتمد على التقريب الالكتروني الكلي

وكمثال على هذا التقريب فإنه يمكن صياغة مؤثر هاملتون بصورة عامة لجزيئة تتألف من عدد N من الذرات وعدد n من الالكترونات كالاتي

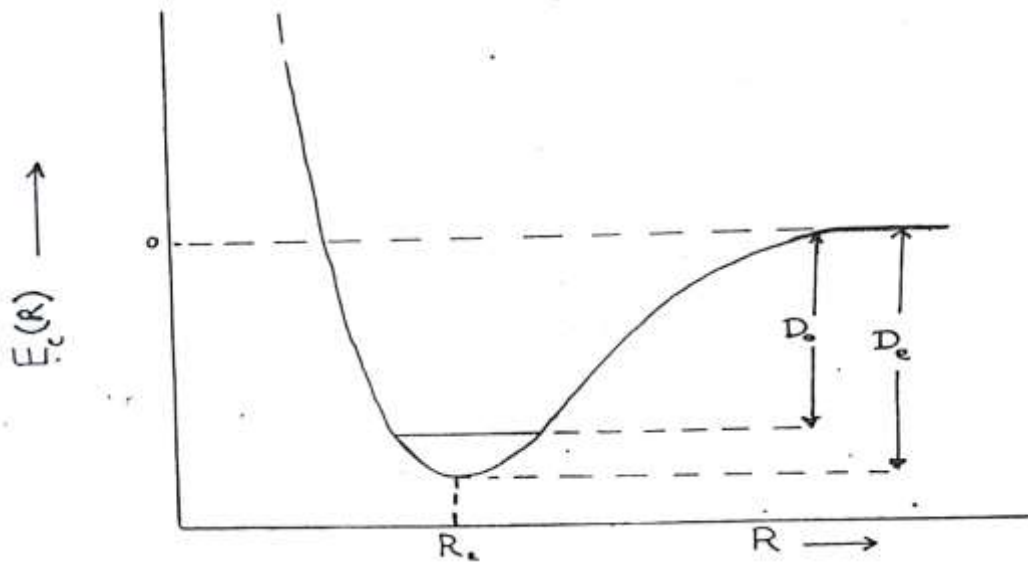
$$H = \frac{-h^2}{2} \sum_A^n \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{h^2}{2m} \sum_1^n \nabla_A^2 - \sum_A^n \sum_1^n \frac{Z_a e^2}{r_{A1}} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \sum_1 \sum_1 \frac{e^2}{r} \quad (3 - 2)$$

كما يمكن كتابة المعادلة و بالشكل التالي

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}$$

حيث ان T_N تمثل مؤثرات الحركة للنويات والالكترونات على التوالي وان M و e هي كتلة وشحنة الالكترون على التوالي وان $Z_A e, M_A, \nabla_A^2$ هي كتلة وشحنة ومؤثر لابلاس Laplacian operator لنواة الذرة A

يمثل الحد V_{eN} مؤثر الطاقة الكامنة لتجاذب الالكترونات والنويات وان r^{A1} تمثل بعد الالكترون i عن نواة الذرة A كما ان V_{NN} تمثل مؤثر الطاقة الكامنة لتنافر ازواج من النويات وان R_{AB} تمثل المسافة بين النواتين A, B اما الحد الاخير V_{ee} فيمثل مؤثر الطاقة لتنافر ازواج من الالكترونات وان r تمثل المسافة بين الالكترونين i و j



الشكل (3-1) يوضح مخطط لمنحنى الطاقة الالكترونية لجزيئة ثنائية الذرة مع المسافة بين النواتين R و D فإنها تمثل مسافة الاسقرار وطاقة الترابط الالكترونية D طاقة التفكك الجزيئية التجريبية

3-3- مستويات الطاقة الالكترونية Electromic energy levels

كما ذكر سابقا فإن الطاقة الالكترونية لا تتضمن الطاقة الحركية والكامنة. للإلكترونات فحسبه وانما الطاقة الكامنة للنواة أيضا. كما أن مستويات الطاقة الالكترونية تختلف عن مستويات الطاقة التي مرت بها لحد الآن لأنها ليست ثابتة وانما تتغير مع المسافة بين نوات الذرات .

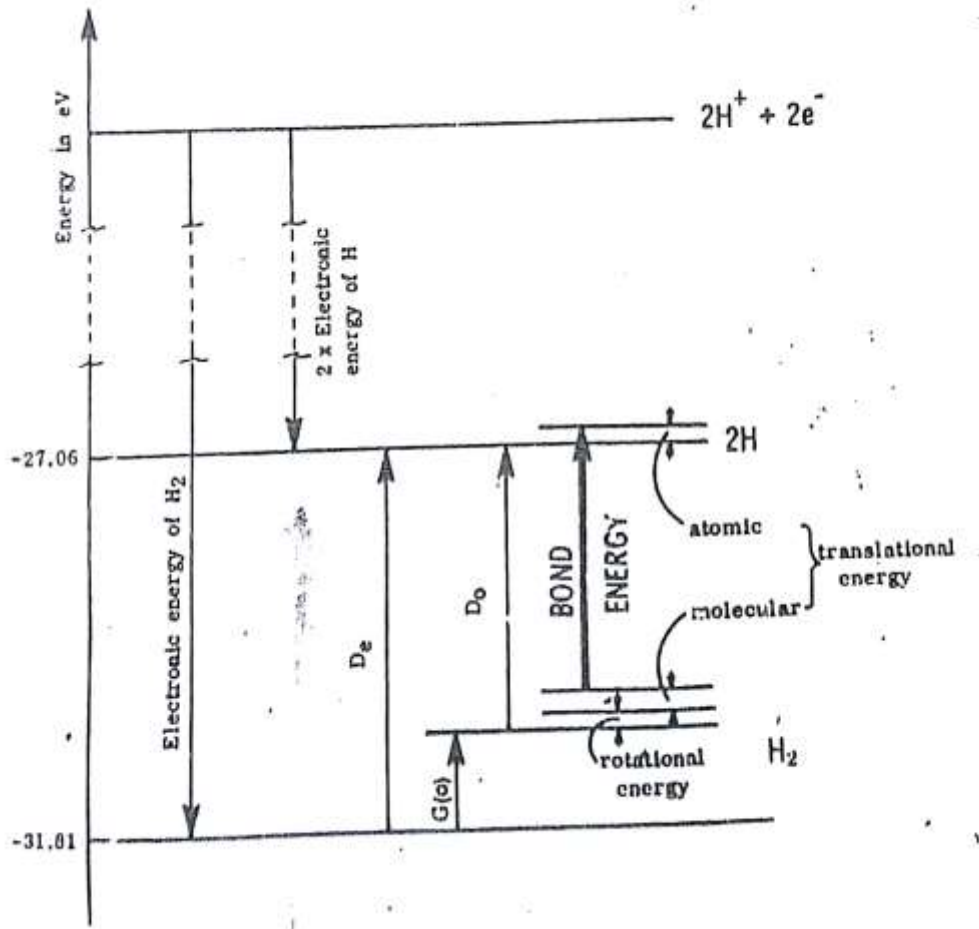
لنتاول على سبيل المثال جزيئة ثنائية الذرة المسافة بين نواتي ذرتيها R ولكل قيمة للمسافة R يوجد سلسلة من مستويات الطاقة وتتغير مع R بصورة مستمرة . لذلك

يمكن تمثيلها في الشكل إن شكل المنحني الذي يعطي الطاقة الإلكترونية كذلك للمسافة بين النواة هو أحد المميزات المهمة في حقل التركيب الجزيئي .

للحصول عل جزيئة مستقرة منوط بحقيقة كون العلاقة $E(R)$ تملك قيمة دنا لسببيا . المسافة بين النواتين عند القيمة الدنيا (التوازن) تمثل بقيمة R . لذلك فإن قيمة علاقة التفكك D تحسب من الفرق بين قيمة E عندما يكون R ما لانهاية وقيمتها الدنيا. ويسمى هذا الفرق أيضا. بطاقة الترابط الالكترونية . ولكن من الجدير بالملاحظة أن طاقة الترابط الالكترونية لا تمثل الطاقة الكلية للأصرة حيث أن الاخيرة تساوي الفرق بين الطاقة الكلية للجزيئة مطروحا مها الطاقة الكلية للذرات المنفصلة .

والآن فإن الجزيئة تمتلك طاقة دورانية واهتزازية بالإضافة الى الالكترونية كما ولا من الجزيئة والذرات تمتلك طاقة انتقالية . يمكن اعطاء التوازن النهائي كما يلي :

طاقة التفكك = طاقة الترابط - طاقة الدوران - طاقة الاهتزاز - طاقة الانتقال للجزيئة + طاقة الانتقال للذرات



الشكل رقم (3-2) طاقة الاصرة جزيئة الهيدروجينة D تمثل طاقة الترابط G (0) تمثل طاقة نقطة الصفر الاهتزاز

وكما موضح في الشكل (3-2) مع ملاحظة أن طاقة الترابط الالكترونية تساوي الطاقة الالكترونية الكلية للذرات مطروحا منها الطاقة الكلية للجزيئة . كذلك فإن الطاقة الدورانية عند درجات الحرارة الاعتيادية تكون قريبة جد من طاقة الاهتزاز عند نقطة الصفر G(0) ويكون الفرق G(0) غالباً مساوياً الى D. وتعتمد طاقة الانتقال وطاقة الدوران على درجة الحرارة . كمثال يبين حجم هذه الكميات المختلفة « فإن طاقة الأصرة للجزيئة الهيدروجين , [أ] (عند درجة حرارة 291 K) تساوي :

الطاقة الالكترونية الكلية لذره هيدروجين 6- (الكترون فولت)

جدول رقم (1) يوضح الطاقة الكلية لذرة الهيدروجين

| | |
|-------------------------------------------|-----------------------|
| الطاقة الالكترونية الكلية لذرتي هيدروجين | -27.06 (الكترون فولت) |
| الطاقة الالكترونية الكلية لجزيئي هيدروجين | -31.81 |
| طاقة الترابط الالكترونية | -4.75 |
| - طاقة الاهتزاز عند نقطة الصفر | -0.27 |
| - طاقة الدوران | -0.026 |
| + الفرق بين طاقات الانتقال | +0.039 |
| + PΔV إحراة التفاعل | +0.022 |

طاقة الأصرة نساوي

وفي هذه الحالة ينبغي التأكد من صحة الحلول النظرية للمشكلة للجزيئية وذلك بمقارنتها مع النتائج التمريرية لبعض الثوابت الجزيئية والتي قد تم قياسها بدقة متناهية . وهذه بعض الثوابت جزيئية الهيدروجين H_2

$$R_e = 0.74166 \text{ \AA}$$

$$\omega = 4395.24 \text{ cm}^{-1}$$

$$D = 4.4763 \text{ eV}$$

3-4- الأوربتال الجزيئي وطريقة التغير: Molecular Orbit and

Variation Method

إن الأفكار التي تنطبق على الذرات يمكن استخدامها لوصف الجزيئات. فالارتبال الذري ψ يوصف بدالة الكترون واحد وهو عبارة عن دالة ذاتية لعامل الالكترون الواحد H كما ان المعنى الفيزيائي للدالة الذاتية ψ تمثل احتمالية وجود الكترون $\psi^2 dv$ أو $\psi\psi dv$ إذا كانت معقده وحدة الحجم dv في النقطة التي نحسب عندها ψ

إن هذه الافكار يمكن أن تنطبق على الجزيئات وذلك بتمثيل كل الكترون في الجزيئة بدالة ذاتية ψ وبما أن هذه الدالة تصف الالكترون في الجزيئية لذلك معنت بالاوربتال الجزيئي . وهذه الاوربتالات الجزيئة لها عدة نوى أو عدة مراكز بعكس الاوربتالات الذرية ذات المركز الواحد. كذلك فإن ψ لها قيمة معينة وأن الطاقة الكلية للجزيئة تمثل مجموع طاقات الاوربتالات الجزيئية المشغولة. كما أن عملية وضع الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية مشابهة تماما لطريقة وضع الالكترونات في الاوربتالات الذرية؛ وذلك بوضع الالكترونات في الاوربتالات ذات الطاقة المنخفضة اولا ومن ثم وضع الالكترونات المتبقية في الاوربتالات التي تليها والتي تملك طاقة اعلي مع مراعات قاعدة الاستثناء لباولي.

إن مفهوم الاوربتال الذري الذي حدد لذرة أحادية الالكترون يمكن أن يستخدم لتركيب الاوربتالات الجزيئية عن طريق الجمع الخطي للاوربتالات الذرية (LCAO) وهذه الطريقة يمكن توضيحها باستخدام إحدى الطرق المهمة لإيجاد الحلول التقريبية لعادلات شرودنكر. ومن هذه الطرق هي طريقة التغير والتي تنص على أن اختيار دالة ذاتية لوصف نظام ما في الحالة الاستقرارية فإن الطاقة المحسوبة لهذا النظام تكون أعلى من الطاقة المحسوبة بواسطة الدالة الذاتية الصحيحة للحالة الاستقرارية. وعلى هذا الاساس فإذا كان لدينا عدة دالات ذاتية فالاختيار يكون للدالة الذاتية التي تعطي أقل طاقة ممكنة. فإذا رمزنا الى دالات الاوربتال الذري بالمجموعة φ فيمكن التعبير عن الاوربتال الجزيئي ψ من بالجمع الخطي على النحو الاتي :

$$\psi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3 + \dots + a_i \varphi_i$$

حيث أن a_i تمثل دالة المعامل الخطي المتغير وبذلك نستطيع أن نستعمل ψ كدالة متغيرة أو دالة تخمينية trail function لإيجاد أوطأ قيمة للطاقة وذلك بتغير قيمة a_i وأن قيمة a_i التي تعطي أقل طاقة تمثل أحسن دالة للمعادلة

المصادر

- 1- مدخل نظرية تركيب الجزيئي ، ترجمة عبد المهدي طالب ، دكتور عباس جاسم حمادي ، جامعة بغداد 1982
- 2- كيمياء الكم ، والمطياف الجزيئي ، قبيس عبد الكريم ابراهيم ، جامعة البصرة ، 1988
- 3- كيمياء الفيزياوي ، تأليف دكتور نوري خليفة فياض ، جامعة بغداد ، 1988
- 4- الطيف تأليف ، دكتور ليلى محمد نجيب سليم ، جامعة الموصل ، 1985
- 5- مبادئ كيمياء الكم ، تأليف سالم محمد خليل ، جامعة الموصل ، 1982
- 6- كيمياء الفيزياوية ، تأليف مسلم عبد محمد ، جامعة الموصل ،
- 7- اساسيات ميكانيكية الكم تأليف الدكتور سالم محمد شماع ، امجد عبد الرزاق كرجية ، 1988 . جامعة الموصل
- 8- مفاهيم في الفيزياء الحديثة ، ، ترجمة دكتور منعم مشكور ، وسيد جابر شاكر ، جامعة الموصل ، 1980