

Molecular electronic structure التركيب الإلكتروني الجزيئي

لماذا التركيب الإلكتروني؟

التركيب الإلكتروني يمثل دراسة الطريقة التي ترتبط بها الذرات لتكوين النظام الجزيئي في الفراغ (مثل الصبغات Dyes و البروتينات Proteins و البوليمرات Polymers و التراكيب النانوية Carbon Nanotubes والأدوية Drugs والجزيئات الحيوية Biomolecules... الخ). لاحظ الشكل (1)، وكذلك النظام الصلب البلوري Crystal solid. ويعطي التركيب الإلكتروني الجزيئي وصف دقيق للخواص الفيزيائية للمادة. بالإضافة إلى إمكانية بناء أو تصميم نماذج افتراضية والتأثيرات المتبادلة بينها. هناك نظريتين لوصف التركيب الإلكتروني الجزيئي وهما نظرية أصرة التكاثر Valence bond theory ونظرية المدار الجزيئي Molecular orbital theory. فلأي نظام متعدد الجسيمات Many-body system الإلكترونيات والذرات، يمكن أن يعطي المؤثر الكمي بالشكل التالي:

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

حيث أن T_i تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات Electronic kinetic energy و T_N تمثل الطاقة الحركية لانبوية الذرات و V_{eN} يمثل التجاذب الكولومي Coulombic attraction بين الإلكترونات وانبوية الذرات و V_{ee} يمثل التنافر الكولومي Coulombic repulsion بين الإلكترونات والحد الأخير V_{NN} فيمثل التنافر الكولومي بين انبوية الذرات. وهذه الحدود تعرف كما يلي:

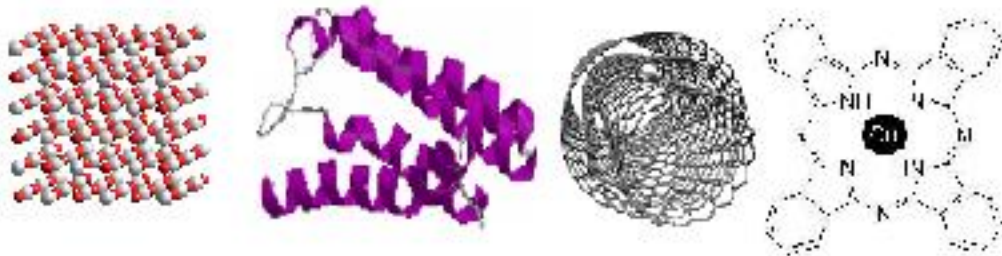
$$T_i = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$T_N = \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2$$

$$V_{eN} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|r_j - R_A|}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|}$$

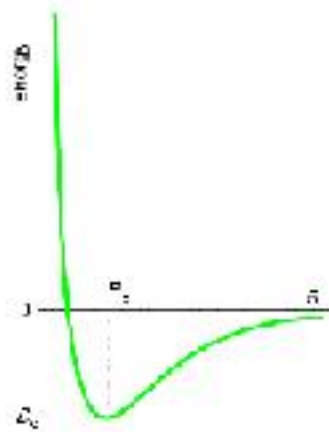


الشكل (1)

ولغرض التقدم خطوة نحو حل هذه المعادلة الكمية المعقدة استخدم تقريب بورن أوبنهايمر Born–Oppenheimer approximation, والذي يفترض بأن سرعة حركة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة حركة أنوية الذرات. لذلك يتم فصل حركة الإلكترونات عن حركة أنوية الذرات، واعتبار كان النوية الذرات ثابتة في الفضاء الجزيئي. بذلك يمكن تقديم افتراض أولي لمواقع الذرات، فرض أطوال الأواصر، ومن ثم حساب الطاقة الكلية للنظام الكمي

$$E = \frac{\langle \psi(r_1, r_2) H(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) \rangle}{\langle \psi(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) \rangle}$$

ومن ثم تغير أطوال الأواصر وإعادة عملية حساب الطاقة مرة أخرى وصولاً إلى الحصول على أوطى طاقة للنظام الجزيئي وكما موضح في الشكل (2). حيث أقل طاقة D_r تتمثل طاقة تفكك النظام الكمي الجزيئي والتي ستقابل أقل مسافة R_e . بين اللزتين المتناصرتين. وفقاً لتقريب بورن أوبنهايمر فإن الحدان T_N و V_{NN} سيحذفان.



الشكل (2)

نظرية تقريب المدار Orbital approximation theory

معادلة شرودينجر لنظام متعدد الجسيمات تعتبر معقد جداً بسبب أن جميع الإلكترونات تتفاعل فيما بينها. لذا يتم تقريب الدالة الموجية الكلية Total wave function للنظام $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ بحيث كل إلكترون يمتلك مدار خاص به وعلى النحو التالي

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\psi(r_N) = \prod_{i=1}^N \psi(r_i)$$

المؤثر الهاملتوني لنظام مكون من N إلكترون سيمثل المجموع للمساهمات الخاصة بكل إلكترون. إذا افترضنا نظام إلكترونين فإن المؤثر سيأخذ الصيغة التالية

$$H(1,2) = H(1) + H(2)$$

وبذلك يكون

$$\begin{aligned} H(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) &= (H(r_1) + H(r_2))\psi(r_1)\psi(r_2) \\ H(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) &= \{H(r_1)\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{H(r_2)\psi(r_2)\} \\ H(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) &= \{E(r_1)\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{E(r_2)\psi(r_2)\} \\ H(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) &= (E(r_1) + E(r_2))\psi(r_1)\psi(r_2) \\ H(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) &= E(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) \end{aligned}$$

أي أن الطاقة الكلية ستكون على شكل الجمع الخطي لطاقة كل إلكترون على حدة $E = \sum_{i=1}^N E(r_i)$. أما في حالة إدخال التفاعل بين الإلكترونات $H(r_{12})$ فإن العلاقة أعلاه تحتاج إلى تصحيح.

نظرية أصرة التكافؤ (Valence bond theory (VB)

ترتكز هذه النظرية في حساب التركيب الإلكتروني للأنظمة الجزيئية على الإلكترونات التي تساهم فقط في بناء أو تكوين الأواصر بين الذرات التي تتكون منها الجزيئة. ففي حالة جزيئة الهيدروجين التي تتكون من ذرتي هيدروجين مرتبطتين بأصرة واحد. فإن كل ذرة تساهم بالإلكترونات الخارجية، والذي يسمى بالإلكترون التكافؤ والممثل بمدار نوع S (الكروي الشكل). ليقترن مع إلكترون ذرة الهيدروجين الأخرى لتتشكل أصرة بين الذرتين وتبعاً لذلك جزيئة H_2 . الدالة الموجية التي تمثل الإلكترونين تعرف بالشكل التالي $\psi(1,2) = \psi_{s1}^A(1)\psi_{s1}^B(2)$ لاحظ الشكل (3). حيث اعتمدنا على نظرية تقريب المدار بحيث أن لكل إلكترون دالة موجية مستقلة. للحرف A يشير إلى إحدى ذرتي الهيدروجين و B إلى ذرة الهيدروجين الأخرى وإن الرموز فقط للتمييز بين الذرتين المتشابهتين. هنالك عدة صيغ لترميز الدوال الموجية الجزيئية.

$$\psi(1,2) = \psi_{s1}^A(1)\psi_{s1}^B(2) = A(1)B(2)$$

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_{s1}^A(r_1)\psi_{s1}^B(r_2) = A(r_1)B(r_2)$$

إن الإلكترون الأول قد مثل ضمن الدالة الموجية بمدار ذرة الهيدروجين A والإلكترون الثاني مثل ضمن مدار الذرة الأخرى. من المفترض وبعد نشوء الأصرة أن يكون كلا الإلكترونين ينتميان ويلفص الاحتمال لكلا الذرتين بحيث لاحظ الشكل (3) $\psi(1,2) = \psi_{s1}^A(2)\psi_{s1}^B(1)$. إذا هنالك احتمالين في تشكيل الدالة الموجية الكلية. لذلك فإن الحل العام يكون عن طريق أخذ كلا الحالتين بنظر الاعتبار بحيث تكون الدالة الموجية الجزيئية وفق الصيغة

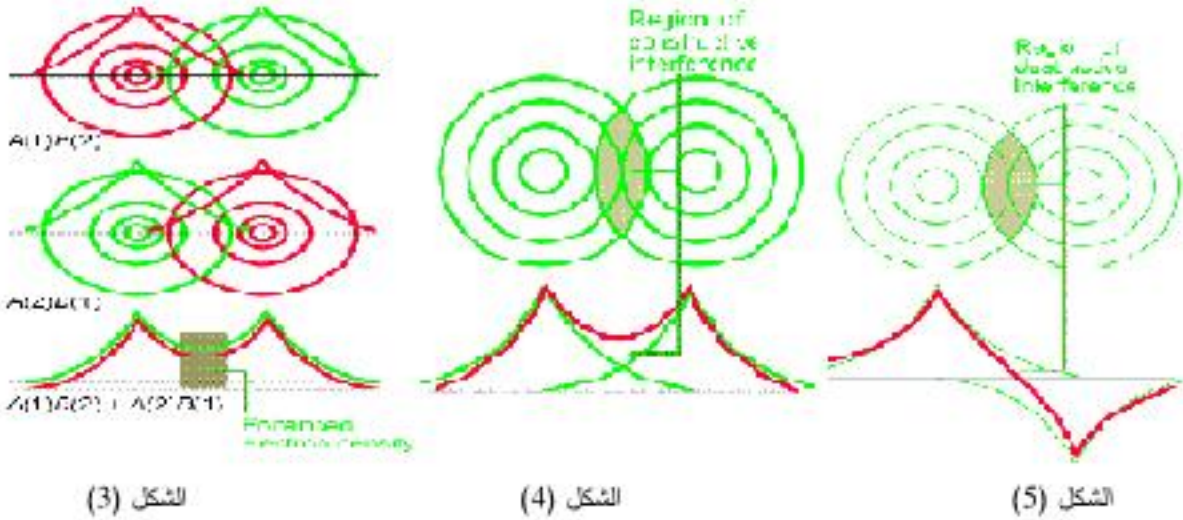
$$\psi(1,2) = \psi_{s1}^A(1)\psi_{s1}^B(2) \pm \psi_{s1}^A(2)\psi_{s1}^B(1)$$

عند اعتماد الإشارة الموجية في الدالة الموجية والموضحة في الشكل (4)

$$\psi_+(1,2) = \psi_{s1}^A(1)\psi_{s1}^B(2) + \psi_{s1}^A(2)\psi_{s1}^B(1)$$

فإن الطاقة تكون أقل من مجموع طاقتي ذرتي الهيدروجين قبل التناصر. وإن هذا المدار الجزيئي المتكون لهذه الجزيئة سيكون مدار متاصر Bonding orbital بحيث أن $E_{H_2}^{(1,2)} < (E_H^A(1) + E_H^B(2))$. أما إذا اعتمدنا الإشارة السالبة في الدالة الموجية الكلية والموضحة في الشكل (5)

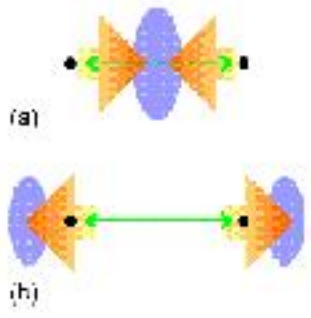
$$\psi_-(1,2) = \psi_{s1}^A(1)\psi_{s1}^B(2) - \psi_{s1}^A(2)\psi_{s1}^B(1)$$



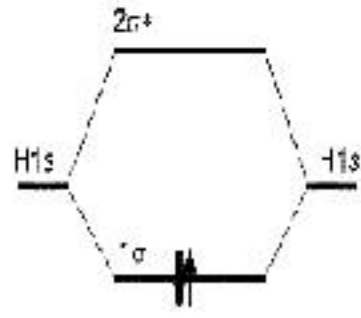
فإن الطاقة تكون أكبر من مجموع طاقتي ذرتي الهيدروجين كلا على حدة، لاحظ الشكل (6). وأن هذا المدار الجزيئي المتكون يكون مدار غير متآصر orbital Anti-bonding (ويستخدم الرمز * لتمثيل عدم التآصر) بحيث أن $E_{\sigma^*}^{H_2}(1,2) > (E_{1s}^H(1) + E_{1s}^H(2))$ ، لاحظ الشكل (6). كلا الدالتين الموجبتين $\psi_+(1,2)$ و $\psi_-(1,2)$ تمثل تزاوج مدارين كرويين بحيث أن كل منهما سيكون متناظر حول محور التآصر وبذلك يضاف رمز σ للدالة الموجية الجزيئية نسبة لهذا التناظر. وبذلك تكون الدالة الموجية للحالة المتآصرة والغير متآصرة على النحو التالي:

$$\psi_+(1,2) \rightarrow \psi_{\sigma}(1,2) : \psi_-(1,2) \rightarrow \psi_{\sigma^*}(1,2)$$

والدالة الموجية الكلية التي تصف الزوج الإلكتروني وفق نظرية أصرة التكافؤ ستكون $\psi^{(2)}(1,2) = \psi_{\sigma}(1,2)\psi_{\sigma^*}(1,2)$. الشكل (6) يوضح مستويات الطاقة وفق نظرية أصرة التكافؤ. وجود الإلكترون في مدار جزيئي متآصر يعزز الترابط والمبين في الشكل (7) (a)، بينما وجود الإلكترون في مدار جزيئي غير متآصر يقلل التآصر بين الذرتين، لاحظ الشكل (7) (b).



الشكل (7)



الشكل (6)

مثال:

جزيئة الماء التي تتكون من ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين واحدة. التركيب الإلكتروني للأكسجين هو $1s^2 2s^2 2p^4$ حيث يوجد إلكتروني تآصر في مدار نوع $2p$. سيتداخل إلكترون من ذرة الهيدروجين الأولى A والموجود في المدار S مع احد

الالكترونات ذرة الأوكسجين الموجود في المدار $2P_y$. لنحصل على مدار متماصر وآخر غير متماصر ومتناظرين حول محور الأصرة. لاحظ الشكل (8).

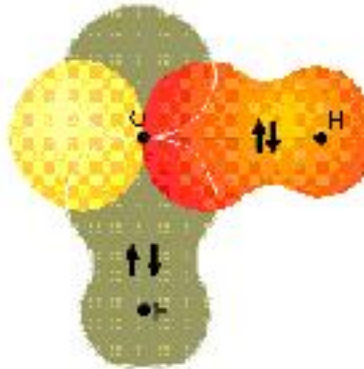
$$\psi_{\sigma}(1,2) = \psi_{1s}^A(1)\psi_{2p_y}(2) + \psi_{1s}^B(2)\psi_{2p_y}(1)$$

$$\psi_{\sigma}^*(1,2) = \psi_{1s}^A(1)\psi_{2p_y}(2) - \psi_{1s}^B(2)\psi_{2p_y}(1)$$

ثم سيتداخل إلكترون من ذرة الهيدروجين الثانية B والموجود في المدار S مع احد الالكترونات ذرة الأوكسجين الموجود في المدار $2P_z$. لنحصل على مدار متماصر وآخر غير متماصر ومتناظرين حول محور الأصرة لاحظ الشكل (8).

$$\psi_{\sigma}(3,4) = \psi_{1s}^A(3)\psi_{2p_z}(4) + \psi_{1s}^B(4)\psi_{2p_z}(3)$$

$$\psi_{\sigma}^*(3,4) = \psi_{1s}^A(3)\psi_{2p_z}(4) - \psi_{1s}^B(4)\psi_{2p_z}(3)$$



الشكل (8)

أما الدالة الموجية الكلية فستأخذ الشكل $\psi(1, \dots, 4) = \psi_{\sigma}(1,2)\psi_{\sigma}^*(1,2)\psi_{\sigma}(3,4)\psi_{\sigma}^*(3,4)$. الوضع الفراغي لجزيئة H_2O فسيمثل ببعدين بحيث أن الزاوية بين الاصريين تساوي 90° . أما النتيجة العملية فتظهر بأن الزاوية بين الاصريين هي 104° . لماذا؟

مثال:

جزيئة النتروجين التي تتكون من ذرتي نتروجين. التركيب الالكتروني للنتروجين هو $1S^2 2S^2 2P^3$ حيث يوجد ثلاث الكترونات تآصر في مدار نوع $2P$. سيتداخل إلكترون من ذرة النتروجين الأولى A، وليكن إلكترون $2P_x$ مع احد الكترونات ذرة النتروجين الثانية B والموجود في المدار $2P_x$. من المهم أن نراعي كون أن المدارات يجب أن تتداخل مع مثيلاتها. وبذلك نحصل على مدار جزئي متماصر وآخر غير متماصر ومتناظرين حول محور الأصرة. لاحظ الشكل (9).

$$\psi_{\sigma}(1,2) = \psi_{2p_x}^A(1)\psi_{2p_x}^B(2) + \psi_{2p_x}^A(2)\psi_{2p_x}^B(1)$$

$$\psi_{\sigma}^*(1,2) = \psi_{2p_x}^A(1)\psi_{2p_x}^B(2) - \psi_{2p_x}^A(2)\psi_{2p_x}^B(1)$$

ثم سيتداخل إلكترون من ذرة النتروجين الأولى A وليكن إلكترون $2P_y$ (الذي يكون عمودي على محور التآصر) مع احد الكترونات ذرة النتروجين الثانية B والموجود في المدار $2P_y$. وبذلك نحصل على مدار جزئي متماصر وآخر غير متماصر وغيرمتناظرين حول محور الأصرة. لاحظ الشكل (10).

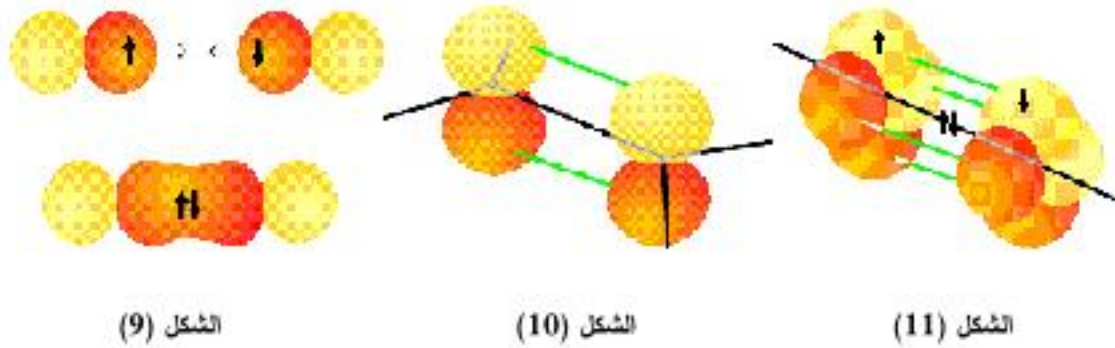
$$\psi_z(3,4) = \psi_{2p_z}^A(3)\psi_{2p_z}^B(4) + \psi_{2p_z}^A(4)\psi_{2p_z}^B(3)$$

$$\psi_z^*(3,4) = \psi_{2p_z}^A(3)\psi_{2p_z}^B(4) - \psi_{2p_z}^A(4)\psi_{2p_z}^B(3)$$

أما الإلكترون الثالث في ذرة النيتروجين الأولى A، إلكترون $2p_z$ (الذي يكون أيضا عمودي على محور التماس)، فسيتداخل مع إلكترون ذرة النيتروجين الثانية B والموجود في المدار $2p_z$. وبذلك نحصل على مدار جزيئي متماصر وآخر غير متماصر وغير متماظرين حول محور الأصرة، لاحظ الشكل (11).

$$\psi_z(5,6) = \psi_{2p_z}^A(5)\psi_{2p_z}^B(6) + \psi_{2p_z}^A(6)\psi_{2p_z}^B(5)$$

$$\psi_z^*(5,6) = \psi_{2p_z}^A(5)\psi_{2p_z}^B(6) - \psi_{2p_z}^A(6)\psi_{2p_z}^B(5)$$



لما الدالة الموجية الكلية لجزيئة النيتروجين فستأخذ الصيغة التالية

$$\psi(1, \dots, 6) = \psi_\sigma(1,2)\psi_\sigma^*(1,2)\psi_z(3,4)\psi_z^*(3,4)\psi_z(5,6)\psi_z^*(5,6)$$

وبالنسبة للوضع الفراغي لجزيئة N_2 فيتمثل على شكل جزيئة خطية ببعدين $N = N$.

تمرين: ما هو التركيب الإلكتروني والدوال الموجية الجزيئية والوضع الفراغي لكل من الجزيئات التالية H_2O_2 و O_2 و C_2H_2 و CO .

نظرية المدار الجزيئي (MO) Molecular orbital theory

تعتمد هذه النظرية على فكرة عدم الاهتمام على الإلكترونات التكافؤ في حساب التركيب الإلكتروني، بل انه تأخذ الإلكترونات القشرة الخارجية ضمن الحسابات الكمية. وفي بعض الحالات قد تضاف مدارات القشرة الفارغة ضمن الحسابات لتعطي نتائج أكثر دقة. وفقا لنظرية المدار الجزيئي فان كل إلكترون سيكون مشترك بين جميع الذرات ويعنى آخر سينتشر على كل الجزيئة.

ايون جزيئة الهيدروجين (H_2^+)

لتوضيح فكرة المدار الجزيئي سنأخذ أبسط جزيئة وهي ايون جزيئة الهيدروجين. حين أن المؤثر الهاملتوني للإلكترون المفرد في ايون جزيئة الهيدروجين يتمثل بالشكل التالي

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

حيث أن r_{B1} و r_{A1} يمثل المسافات بين الإلكترون والنواتين. الدوال الموجية للإلكترون المنفرد التي نحصل عليها من حل معادلة شرودنجر $H\psi = E\psi$ مستعوف بالمدارات الجزيئية (MO) Molecular orbitals. معادلة شرودنجر من الممكن حلها لجزيئة H_2^+ وضمن تقريب بورن-أوبنهايمر ولكن ستكون الدوال الموجية معقدة جدا وغير من الممكن إيجادها لأنظمة الذرات المتعددة.

الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO-MO)

إذا كان الإلكترون يتواجد في مدار الذرة A وكذلك في مدار الذرة B. لذا تكون الدالة الموجية على شكل جمع خطي Superposition للمدارين

$$\psi_{\pm}(1) = N(\psi_{1s}^{H_A}(1) \pm \psi_{1s}^{H_B}(1)) = N(A(1) \pm B(1))$$

حيث أن N يمثل ثابت المعايرة.

إذا كان هناك M من الذرات فان الدالة الموجية للإلكترون المنفرد ستأخذ الشكل التالي

$$\psi_{\pm}(1) = N(\psi_{1s}^{H_A}(1) \pm \psi_{1s}^{H_B}(1) \pm \psi_{1s}^{H_C}(1) \dots \dots \pm \psi_{1s}^{H_M}(1))$$

أما إذا كان النظام الكمي يحوي على K من الإلكترونات فان الدوال الموجية الجزيئية ستؤول إلى الشكل التالي

$$\psi_{\pm}(1) = N(1)(\psi_{1s}^{H_A}(1) \pm \psi_{1s}^{H_B}(1) \pm \psi_{1s}^{H_C}(1) \dots \dots \pm \psi_{1s}^{H_M}(1))$$

$$\psi_{\pm}(2) = N(2)(\psi_{1s}^{H_A}(2) \pm \psi_{1s}^{H_B}(2) \pm \psi_{1s}^{H_C}(2) \dots \dots \pm \psi_{1s}^{H_M}(2))$$

.....

$$\psi_{\pm}(K) = N(K)(\psi_{1s}^{H_A}(K) \pm \psi_{1s}^{H_B}(K) \pm \psi_{1s}^{H_C}(K) \dots \dots \pm \psi_{1s}^{H_M}(K))$$

أما ثابت المعايرة لنظام الإلكترونين بحسب وفقا لما يلي:

$$\int \psi_{\pm}^* \psi_{\pm} d\tau = 1$$

$$\int N(\psi_{1s}^{H_A} \pm \psi_{1s}^{H_B}) N(\psi_{1s}^{H_A} \pm \psi_{1s}^{H_B}) d\tau \Rightarrow N^2 \int \left\{ (\psi_{1s}^{H_A})^2 + (\psi_{1s}^{H_B})^2 \pm 2\psi_{1s}^{H_A} \psi_{1s}^{H_B} \right\} d\tau$$

$$\therefore \int (\psi_{1s}^{H_A})^2 d\tau = \int (\psi_{1s}^{H_B})^2 d\tau = 1, \quad \text{and} \quad \int \psi_{1s}^{H_A} \psi_{1s}^{H_B} d\tau = S$$

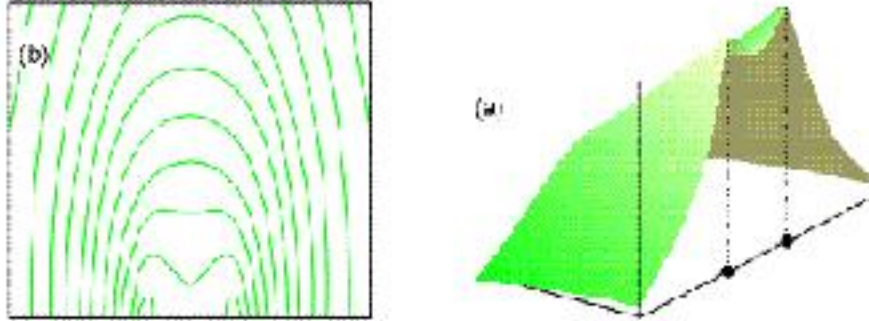
حيث أن S يمثل التداخل بين المدارين

$$N^2 \{1 + 1 \pm 2S\} = 1, \quad \therefore N = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

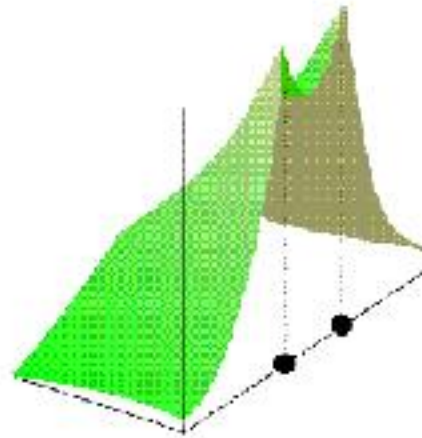
تصريح: ما هو ثابت المعايرة لإلكترون منفرد دالته الموجية الجزيئية على النحو التالي $\psi_{\pm} = N(A \pm B \pm C)$ ؟ ملاحظة: افترض أن الدوال الثلاث A,B,C معايرة أصلا.

المدار المتأصل Bonding orbital

إن الإشارة الموجبة للدالة الموجية، $\psi_+(1) = N(A(1) + B(1))$ ، تمثل التداخل البناء Constructive interference بين المدارين والموضح في الشكل (12) والمدار الجزيئي المتكون منهما يعرف بالمدار المتأصل. والمسؤال كيف ينشأ المدار الجزيئي التأصل؟ إن كثافة الاحتمال لوجود الإلكترون في جزيئة H_2^+ تتناسب مع مربع الدالة الموجية $|\psi_+|^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB)$ في الشكل (13).



الشكل (12)



الشكل (13)

حيث أن A^2 تمثل الاحتمالية لتواجد الإلكترون في المدار الذري للذرة A و B^2 تمثل الاحتمالية لتواجد الإلكترون في المدار الذري للذرة B . أما الحد $2AB$ فيمثل كثافة التداخل أو احتمالية تواجد الإلكترون بين الذرتين، أي هو يمثل مقياس الترابط بين الذرتين. وجود الإلكترون في المدار المتأصل يعمل على ربط الذرتين أو زيادة قوة الأصرة بينهما. لحساب طاقة المدار المتأصل يجب حساب القيمة المتوقعة للمؤثر الهاملتوني وذلك بالاعتماد على نظرية أصرة التكافؤ. حيث هنالك فقط إلكترون واحد ولا يوجد حد للتناثر الإلكتروني. الطاقة ستكون ولكلا الحالتين \pm وفق الصيغة التالية

$$E_{\pm} = E_{H1S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j \pm k}{1 \pm S}$$

حيث j يمثل مقياس التفاعل بين النواة والكثافة الإلكترونية المتمركزة على الذرة الأخرى. أما k فيمثل مقياس التفاعل بين النواة والاحتمالية المتوفرة بين الذرتين والتي تنشأ من التداخل بين مداراتهما. بالنسبة للحالة + الخاصة بالمدار المتناسر فإن الطاقة ستكون

$$E_{+} = E_{H1S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j+k}{1+S}$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{A^2}{r_B} d\tau$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{AB}{r_A} d\tau$$

$$S = \int AB d\tau$$

المدار الغير متناسر Anti bonding orbital

إن الإشارة السالبة للدالة الموجية، $\psi_{-}(1) = N(A(1) - B(1))$ ، تمثل التداخل الإتلافي Destructive interference بين المدارين والموضح في الشكل (14) والمدار الجزيئي المتكون بينهما يعرف بالمدار الغير متناسر. والسؤال كيف ينشأ المدار الغير متناسر؟ إن كثافة الاحتمال لوجود الإلكترون في جزيئة H_2^+ تتناسب مع مربع الدالة الموجية $|\psi_{-}|^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB)$ (الشكل (15)). زيادة $2AB$ تعمل على تقليل احتمالية تواجد الإلكترون بين الذرتين، أي هو يمثل مقياس لتقليل الترابط. وجود الإلكترون في المدار الغير متناسر يعمل على توهين ربط الذرتين أو خفض في قوة الأصرة بينهما. يرمز للمدار الغير متناسر ب*، حساب طاقة المدار الغير متناسر ووفق القيمة المتوقعة للمؤثر الهاملتوني وذلك بالاعتماد على نظرية أصرة التكافؤ، وعند اعتماد الإشارة - فإن طاقة المدار الغير متناسر ستكون

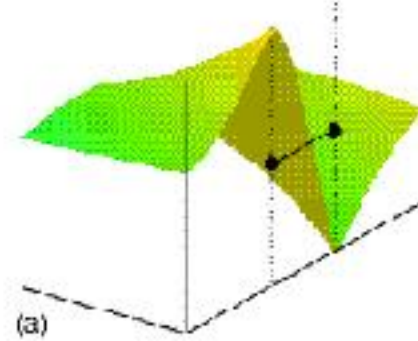
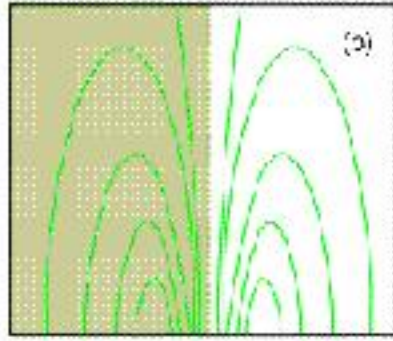
$$E_{-} = E_{H1S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j-k}{1-S}$$

ويمكن ملاحظة أن

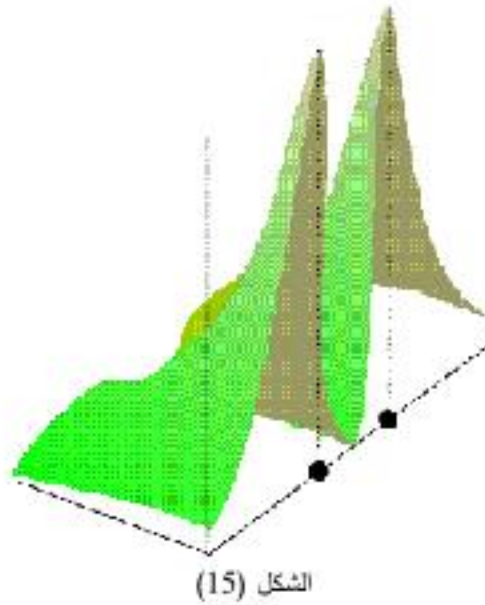
$$|E_{-} - E_{H1S}| > |E_{+} - E_{H1S}|$$

$$\left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j-k}{1-S} \right| > \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j+k}{1+S} \right|$$

حيث أن المدار الغير متناسر أكثر عدم ناسر من المدار المتناسر. ويمكن أن نلاحظ إن حد التناثر بين الاثوية يعمل على رفع طاقة كل من المدارات الجزيئية.



الشكل (14)



الشكل (15)

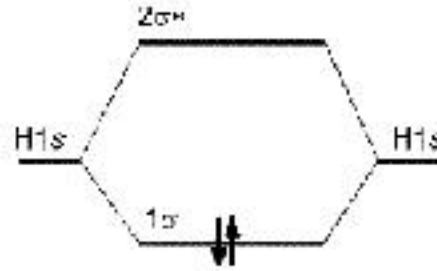
جزيئة الهيدروجين H_2

هي أبسط جزيئة ضمن النظام المتعددة الالكترونات. حيث أن كل ذرة تساهم بمدار 1S لذا ستتكون مدارين جزيئيين متناظرين نوع σ احدهما متاصر والآخر غير متاصر. مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الهيدروجين كما مبين في الشكل (16). أما الدوال الجزيئة فتكون بالشكل التالي

$$\psi_{\sigma}(1) = \psi_{1s}^{H^a}(1) + \psi_{1s}^{H^b}(1)$$

$$\psi_{\sigma}(2) = \psi_{1s}^{H^a}(2) + \psi_{1s}^{H^b}(2)$$

وان التركيب الالكتروني لهذه الجزيئة سيكون $1\sigma^2$. يمكن حساب درجة التاصر وفق العلاقة التالية $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$ حيث تمثل n عدد الالكترونات في المدارات المتاصرة و n^* تمثل عدد الالكترونات في المدارات الغير متاصرة. ففي حالة جزيئة الهيدروجين سيكون التاصر يساوي واحد.

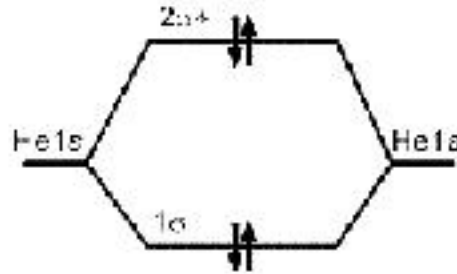


الشكل (16)

تمرين: ناقش الخواص الفيزيائية (الاستقرار والمغناطيسية وطاقة التأين والانتقالات الضوئية) للحالات التالية H_2^+ و H_2^- و H_2^{2+} و H_2^{2-} و H_2^+ و H_2^- .

جزيئة الهليوم He_2

هي جزيئة (هل هي حقيقية؟) ضمن النظام المتعددة الالكترونات. كل ذرة مساهم بالكترونين من مدار 1S لذا ستكون مدارين جزيئيين متناظرين نوع σ احدهما متناصر والآخر غير متناصر. مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الهليوم كما مبين في الشكل (17).



الشكل (17)

لما الدوال الجزيئة المتوقعة فستكون بالشكل التالي

$$\psi_{\sigma}(1) = \psi_{1s}^{He_A}(1) + \psi_{1s}^{He_B}(1)$$

$$\psi_{\sigma}(2) = \psi_{1s}^{He_A}(2) + \psi_{1s}^{He_B}(2)$$

$$\psi_{\sigma}^*(3) = \psi_{1s}^{He_A}(3) - \psi_{1s}^{He_B}(3)$$

$$\psi_{\sigma}^*(4) = \psi_{1s}^{He_A}(4) - \psi_{1s}^{He_B}(4)$$

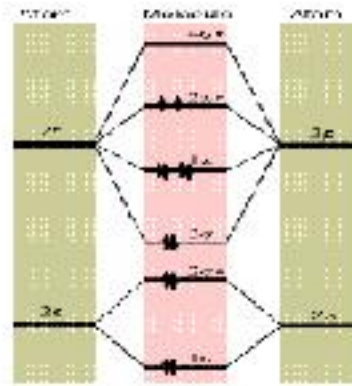
وان التركيب الالكتروني سيكون $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$. يمكن حساب درجة التناصر وفق العلاقة التالية $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$ لجزيئة الهليوم حيث يكون التناصر يساوي صفر. أي انه لا يمكن أن تتكون جزيئة مستقرة.

تمرين: ناقش الخواص الفيزيائية للحالات التالية He_2^+ و He_2^- و He_2^{2+} و He_2^{2-} و He_2^+ و He_2^- .

جزيئة الأوكسجين O₂

هي جزيئة متعددة الإلكترونات تتكون من ذرتين أوكسجين، كل ذرة ستساهم بستة إلكترونات من مدارات القشرة الثانية والمتضمنة 2S و 2P. لذا ستتكون أولا مدارين جزيئيين متماثلين نوع σ ، نتيجة تداخل مداري 2S، احدهما متاخر والأخر غير متاخر. ثانيا ستتكون ستة مدارات جزيئية اثنان متماثلان حول محور التاخر نوع σ ، نتيجة تداخل مداري 2P_x على سبيل المثال، احدهما متاخر و الآخر غير متاخر، واربعة غير متماثلة نوع π ، نتيجة لتداخل مداري نوع 2P_y ونوع 2P_z كلا على حدا، اثنان منهما متاخرين والآخرين غير متاخرين. مخطط مستويات الطاقة لجزيئة الأوكسجين مبينه في الشكل (18).

$$\text{لما التركيب الالكتروني سيكون } 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi_x^2 2\pi_y^2 3\pi_x^1 4\pi_y^1 \text{ يمكن حساب درجة التاخر وفق العلاقة التالية}$$



الشكل (18)

تمرين: ناقش الخواص الفيزيائية للحالات التالية O_2 و O_2^+ و O_2^{2+} و O_2^- و O_2^{2-} و O_2^+ .

تمرين: ما هو التركيب الجزيئي لجزيئة F_2 و N_2 و CO ؟