

نظرية الأوربيتال الجزيئي (Molecular Orbital Theory MOT) :-

هذه النظرية (MOT) تختلف جوهرياً عن نظرية آصرة التكافؤ (VBT) في كونها تعتبر جميع إلكترونات الذرات المتحدة عائدة للجزيئة ككل وموزعة على مجموعة من الأوربيتالات الجزيئية العائدة لعدة نوى. ولأعطاء تصور حول هذه النظرية سوف نفترض أن بالأمكان تعيين مواقع نوى الذرات في الجزيئة الواحدة نسبة لبعضها البعض في حالة التوازن (وهذا ممكن عملياً من خلال قياس حيود الأشعة السينية للبلورة المنفردة لأي مادة). عند اضافة أول إلكترون للمنظومة المكونة من النوى المحددة المواقع سيكون هذا الإلكترون واقع تحت تأثير قوى جذب جميع النوى الجزيئية ويمكن اعتماد معادلة شرودنكر لدالة الموجة لوصف هذه الحالة. ومن المنطقي أن يزداد التعقيد بزيادة عدد الإلكترونات المضافة إلى هذا النظام. وسوف نعتمد طريقة الاتحاد الخطي للأوربيتالات الذرية (LCAO) في حل هذا النظام.

في البداية نفترض ان جميع الالكترونات عائدة معظم الوقت لهذه الذرة أو تلك في جزيئة ثنائية الذرة وعندئذ يكون الأوربيتال الجزيئي مقارباً جداً للأوربيتال الذري وبهذه الحالة فأن اتحاد أوربيتالان ذريين سوف ينتج توليد أوربيتالان جزيئيان يكون لأحدهما طاقة أعلى من طاقة الآخر ويمكن تمثيل عملية الاتحاد هذه باتالي:-

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B \dots\dots\dots(6)$$

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B \dots\dots\dots(7)$$

حيث ان ψ_b تمثل أوربيتال جزيئي ارتباطي (bonding molecular orbital)

و ψ_a تمثل أوربيتال جزيئي مضاد للارتباط (antibonding molecular orbital)

عند اضافة الكترون واحد في الاوربيتال الجزيئي الارتباطي (كما في حالة الجزيئة H_2^+) تكون دالة الموجة للجزيئة كالاتي:-

$$\psi = \psi_b(1) = \psi_A(1) + \psi_B(1) \dots\dots\dots(8)$$

المحاضرة الحادية عشرة

وفي حالة اضافة الكترون ثاني (كما في حالة جزيئة الهيدروجين H_2) تكون محصلة دالة الموجة مساوية لحاصل ضرب دالة الموجة لكل الكترون أي ان المعادلة تكون:-

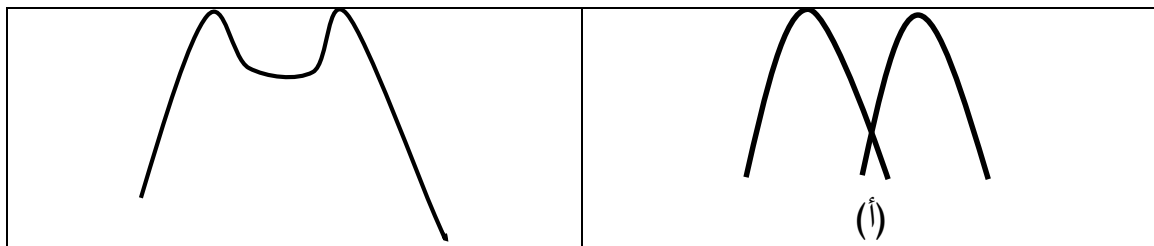
$$\psi = \psi_b(1).\psi_b(2) = [\psi_A(1) + \psi_B(1)].[\psi_A(2) + \psi_B(2)].\dots\dots(9)$$

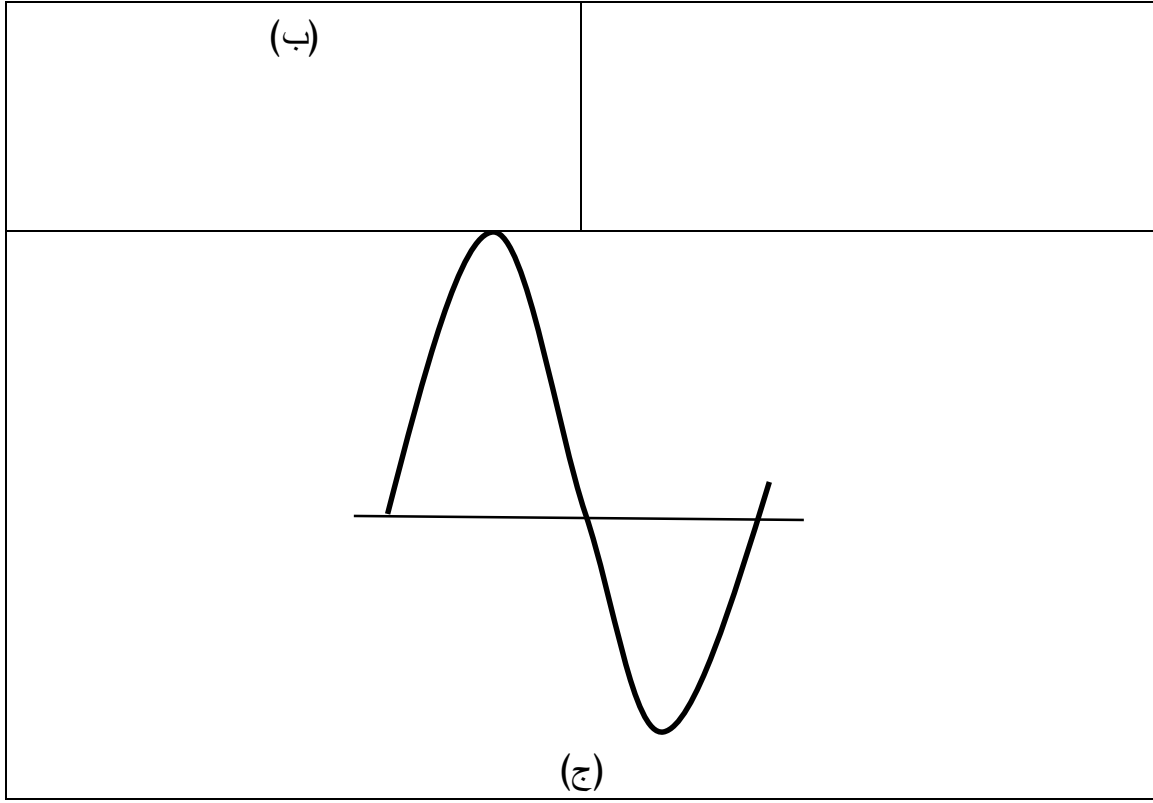
$$\psi = \psi_A(1).\psi_A(2) + \psi_B(1).\psi_B(2) + \psi_A(1).\psi_B(2) + \psi_A(2).\psi_B(1).\dots\dots(10)$$

والمعادلة الأخيرة رقم (10) تتألف من مجموع الصيغة الأيونية والصيغة التساهمية ولكي نعطي الحل صورة أكثر واقعية وشمولية يجب أن نضيف عدة تأثيرات مثل تأثير الحجب الألكتروني و التنافر بين الألكترونات والجدول التالي يبين بعض الحلول لجزيئة الهيدروجين:-

نوع دالة الموجة	طاقة الأصرة (الكترن فولت)	طول الأصرة (انكستروم)
$\psi = \psi_A + \psi_B$	2.70	0.85
اضافة تأثير الحجب الالكتروني	3.49	0.73
اضافة تأثير التنافر بين الالكترونات	4.11	0.71
القيم التجريبية	4.747	0.741

في الاوربييتال الجزيئي الترابطي ψ_b تتداخل دالتي الموجة للذرتين (شكل أ) مع بعضهما في المنطقة المحصورة بين نواتي الذرتين فتقوي إحداهما الأخرى (شكل ب) ، أما في في الاوربييتال الجزيئي مضاد للارتباط ψ_a تتداخل دالتي الموجة للذرتين مع بعضهما في المنطقة المحصورة بين نواتي الذرتين ففي هذه الحالة تمحي دالة الموجة لاحدى الذرتين دالة الموجة للذرة الأخرى في المنطقة المحصورة بين النواتين (شكل ج):-





والمهم جداً هو توزيع الكثافة الألكترونية في جزيئة الهيدروجين لذلك فيجب أن نجد مربع دالة الموجة:-

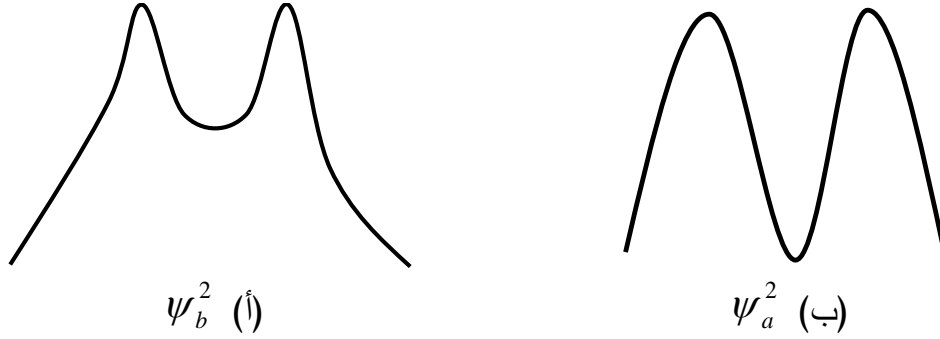
$$\psi_b^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A \cdot \psi_B + \psi_B^2 \dots \dots \dots (11)$$

$$\psi_a^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A \cdot \psi_B + \psi_B^2 \dots \dots \dots (12)$$

ويمثل كل من ψ_a^2 و ψ_b^2 دالة الاحتمالية في كل من الاوربيبتالين الجزيئيين ويختلفان عن بعضهما بمكونة المعادلة $(2\psi_A \cdot \psi_B)$ فقط ، لذا يمثل المقدار $\int \psi_A \cdot \psi_B d\tau$ تكامل التداخل ويرمز له بالرمز (S) وهو مقدار ذو أهمية كبيرة في نظرية الأصرة الجزيئية ففي الاوربيبتال الجزيئي الترابطي يكون تكامل التداخل (S) مقدار موجب وعليه تزداد الكثافة الألكترونية بين النواتين ، أما في حالة

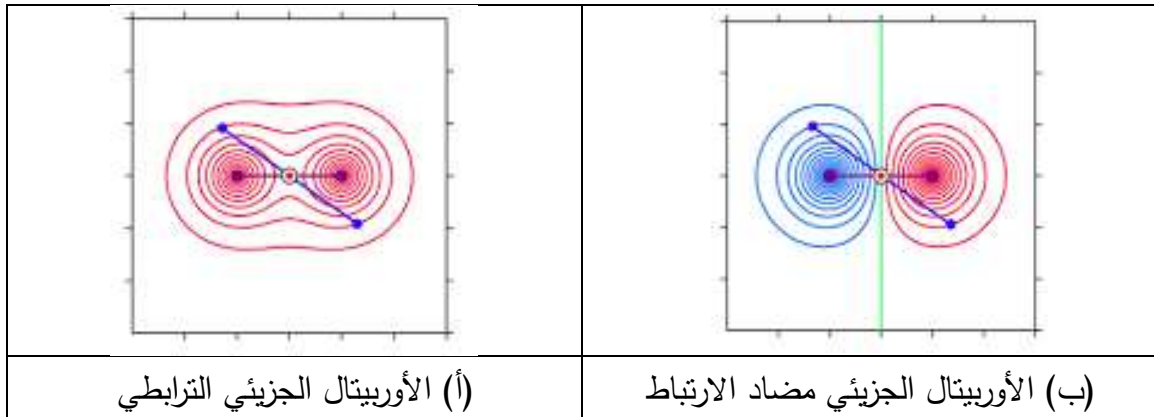
المحاضرة الحادية عشرة

الأوربيتال الجزيئي مضاد للارتباط فيكون تكامل التداخل (S) مقدار سالب وعليه تقل الكثافة الألكترونية بين النواتين كما في الشكل التالي:-



في حالة الاوربيتال الجزيئي الترابطي:- تحجب النواتان عن بعضهما بفعل الألكترونين بينهما وعليه تزداد شدة جذب كل من النواتين للألكترونين مم يسبب إنخفاض في طاقة الجزيئة فتستقر ويقال أن أصرة قد ربطت بين الذرتين.

أما في حالة الاوربيتال الجزيئي مضاد الارتباط:- فلا تحجب النواتان عن بعضهما ويتركز الأكترونان في المناطق من الفضاء التي لا تخضع لجذب كلتا النواتين مسبباً إرتفاع طاقة الجزيئة فلا تستقر ويقال أن الحالة تمثل منعاً لتكوين أصرة بين الذرتين.



وبما أن إحتمالية إيجاد الألكترون في الفضاء لابد أن تكون مساوية إلى واحد أي أن:-

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

ولكي يكون الطرف الأيسر مساوي إلى الواحد الصحيح لابد أن نضربه في معامل التصحيح (N) وبذلك تصبح المعادلة رقم (11) كالتالي:-

$$N_b^2 \int \psi_b^2 d\tau = N_b^2 \left(\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2 \int \psi_A \psi_B d\tau \right) = 1 \quad \dots\dots(13)$$

وإذا استعضنا عن $\int \psi_A \psi_B d\tau$ بما يساويه أي بالمقدار (S) تصبح المعادلة (13) كالتالي:-

$$\int \psi_b^2 d\tau = \left(\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2S \right) \quad \dots\dots(14)$$

وبما أن :-

$$\int \psi_A^2 d\tau = \int \psi_B^2 d\tau = 1$$

ويحل المعادلة نحصل على :-

$$N_b^2 = \frac{1}{2 + 2S}$$

$$N_b = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \quad \dots\dots(15)$$

وبنفس الطريقة نحل المعادلة رقم (12) ونحصل على :-

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} \quad \dots\dots(16)$$

فكرة التداخل وقوة الأصرة:-

المحاضرة الحادية عشرة

من الأمور البديهية في الكيمياء إن أفضل طريقة لحساب قوة أي أصرة متكونة بين ذرتين بواسطة مزدوج إلكتروني هي من خلال حساب مقدار الطاقة المتحررة عند تكوين هذه الأصرة إلا إن هذه العملية تعتبر صعبة ومعقدة لذلك لا بد من اللجوء إلى أسلوب آخر لتقدير قوة الأصرة. فقد اقترح بولنك ومليكان طريقة سهلة تعطي نتائج صحيحة نوعاً ما وتعطي أحياناً نتائج شبه كمية وتعتمد هذه الطريقة على التداخل بين الأوربيتالين الذريين المولدين للأصرة:-

$$S = \int \psi_A \cdot \psi_B d\tau$$

و (S) يمثل التداخل ويمكن أن يأخذ ثلاث قيم مختلفة وهي:-

1- قيمة موجبة:- في هذه الحالة فإن الألكترونيين يكونان متمركزين بين نواتي الذرتين فتتكوّن الأصرة.

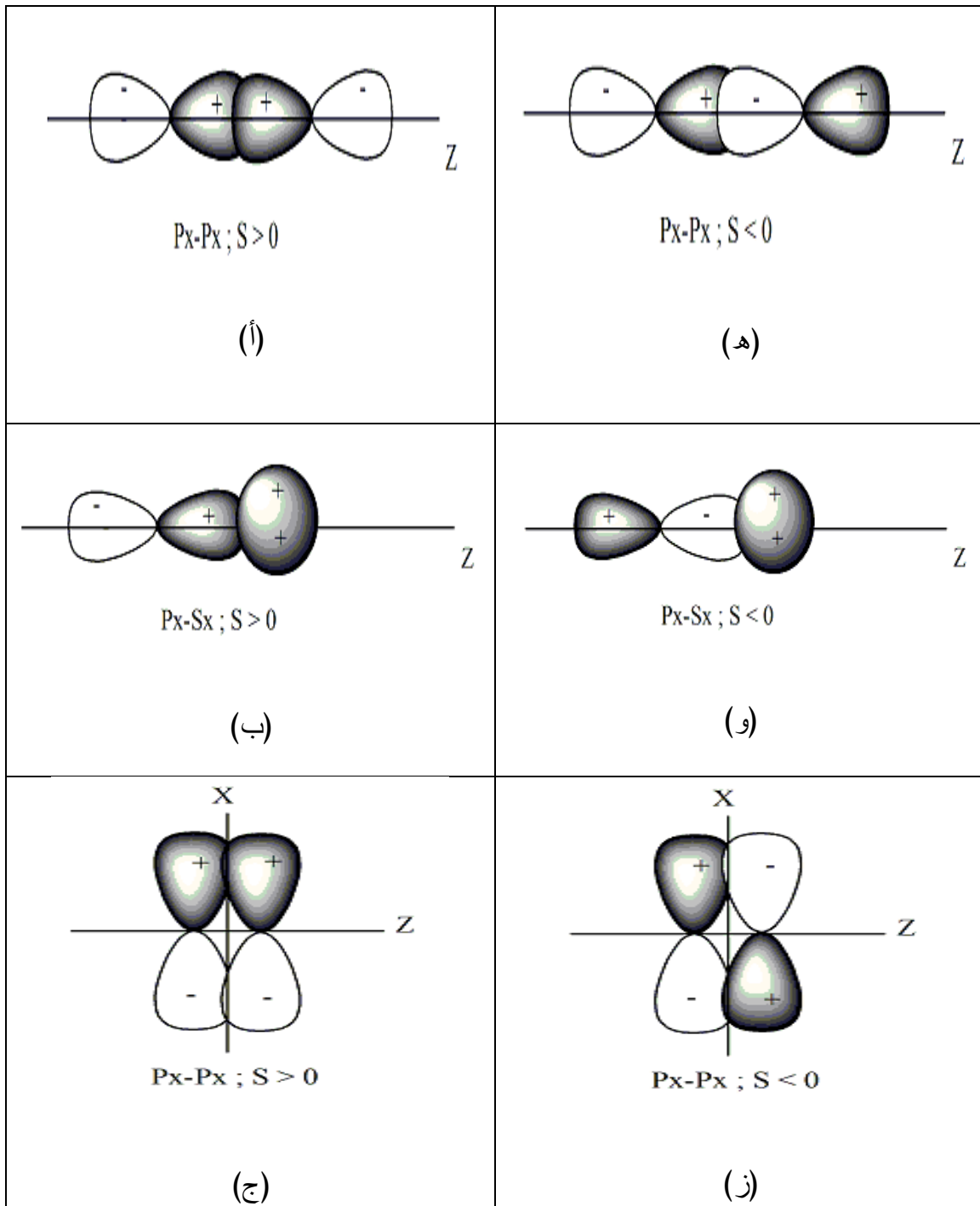
2- قيمة سالبة:- حيث يمثل نقصان في الكثافة الألكترونية بين النواتين ويمثل حالة منع تكوّن الأصرة.

3- قيمة صفر:- في هذه الحالة لا توجد أية قوة بين الذرتين سواء كانت تجاذب أو تنافر.

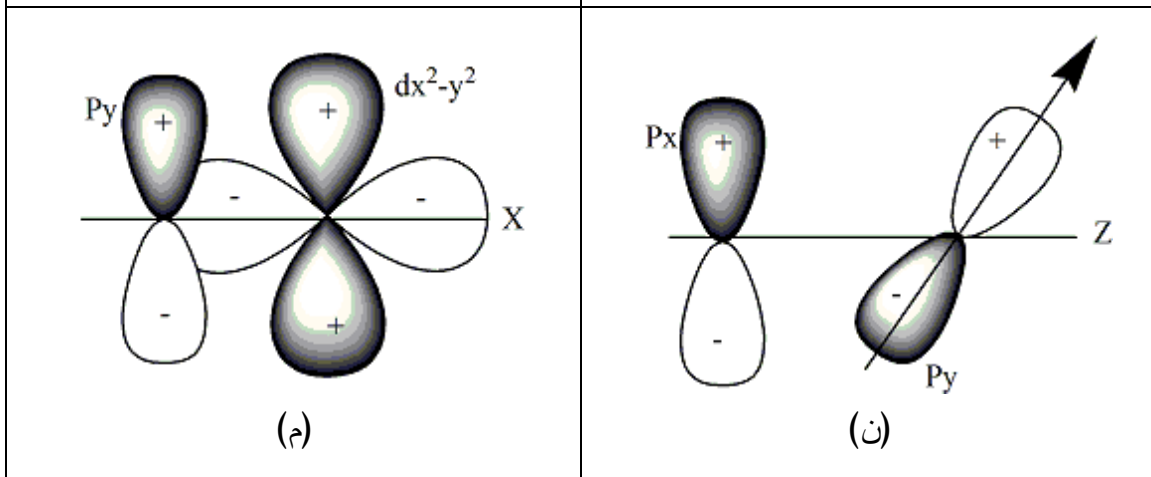
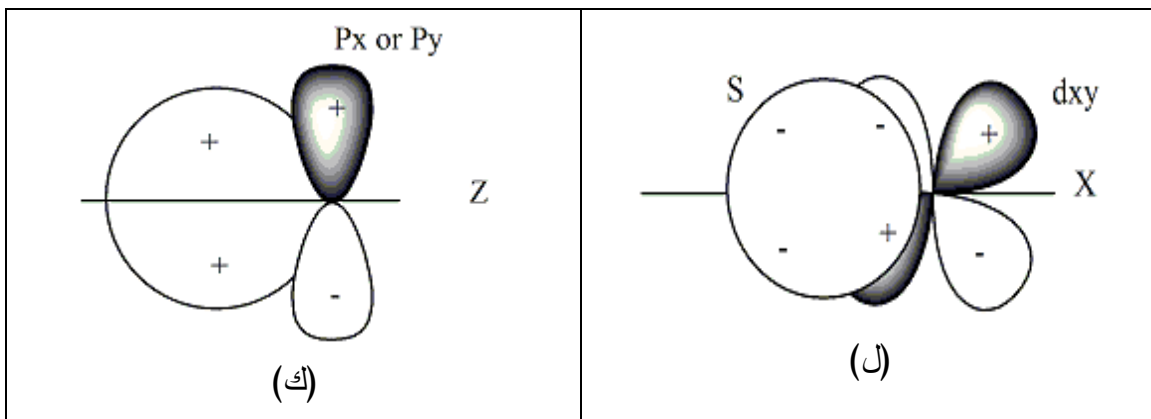
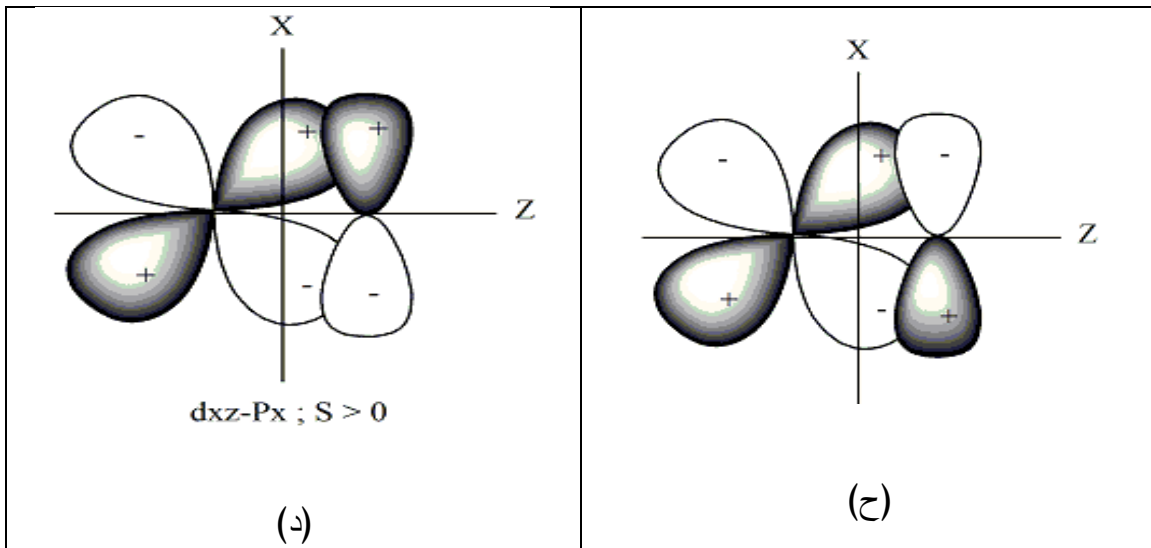
ومن الجدير بالذكر إن قوة الأصرة المتكونة ممكن تقديرها من خلال مقدار القيمة الموجبة للتداخل (S) فكلما زادت القيمة كلما زادت قوة الأصرة.

كما يمكن تقدير نوع التداخل من دراسة الأشكال البسيطة للأوربيتالات المتداخلة كما يتضح بالشكل التالي حيث تكون الحالات (أ ، ب ، ج ، د ، و) يظهر التداخل فيها موجباً ، أما الحالات (هـ ، و ، ز ، ح) فيكون التداخل فيها سالباً ، والحالات (ك ، ل ، م ، ن) يكون التداخل فيها صفراً.

المحاضرة الحادية عشرة



المحاضرة الحادية عشرة



المحاضرة الحادية عشرة

ولابد من التأكيد على أن مقدار التداخل في أي من هذه الحالات يعتمد على المسافة بين النواتين وعلى حجمي الأوربيبتالين المتداخلين. يتضح من هذه الأشكال إنه لما كانت أوربيبتالات (S) ذات تماثل كروي فهي تتداخل مع غيرها من الأوربيبتالات بنفس الدرجة ومن جميع الاتجاهات ، أما أوربيبتالات (P) والتي تتكون من فصوص (Lobes) ذات إتجاه فراغي محدد وإشارات قد تكون موجبة أو سالبة فأن قوة الأواصر التي تشترك فيها هذه الأوربيبتالات تتأثر بعاملتي الإتجاه الفراغي وإشارة الفص المتداخل ولذا لابد من أن نتذكر إشارة كل فص و شكل كل وأوربيبتال أيضاً.