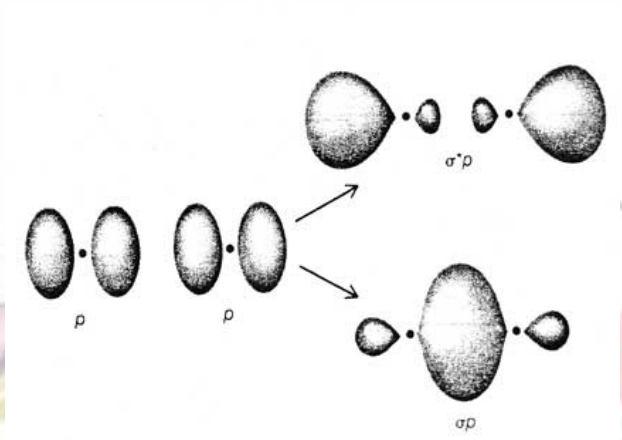
چگونگی تشکیل اوربیتالهای مولکولی از اوربیتالهای اتمی p

اگر در یک مولکول دو اتمی، محوری را که از هسته دو اتم می‌گذرد محور z بنامیم، اوربیتال‌های اتمی p_Z دو اتم می‌توانند با هم ترکیب شوند و اوربیتال‌های مولکولی شبیه به آنچه که توسط اوربیتال‌های اتمی s به وجود آمد، تشکیل دهند. در این مورد نیز مانند اوربیتال‌های s ، دو اوربیتال p_z که بر روی دو اتم A و B قرار دارند، می‌توانند با هم ترکیب شوند و دو اوربیتال مولکولی را تشکیل دهند دانسیته الکترونی، در اوربیتال مولکولی پیوندی (که نتیجه همپوشانی مثبت دو اوربیتال اتمی p_Z است) در ناحیه بین دو هسته تمرکز می‌یابد و در نتیجه این اوربیتال "پیوندی" است. در اوربیتال مولکولی ضدپیوندی یک صفحه گرهی بین دو هسته وجود دارد که در آن دانسیته الکترونی صفر است. در این مورد دانسیته الکترونی در نواحی دور از ناحیه بین دو هسته متمرکز است و در ناحیه بین دو هسته این دانسیته به صفر میل می‌کند و در نتیجه این اوربیتال ضدپیوندی است.



شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

اوربیتالهای مولکولی است که از ترکیب اوربیتال‌های اتمی s به وجود می‌آیند و اوربیتال‌های مولکولی‌ای که از ترکیب اوربیتالهای اتمی p_z به وجود می‌آیند، حول محور اصلی مولکول متقارن هستند و به همین دلیل اوربیتالهای مولکولی سیگما (s) نامیده می‌شوند. برای نامگذاری سیستماتیک، اندیس‌هایی را که نشان دهنده نوع اوربیتال‌های اتمی شرکت‌کننده در تشکیل اوربیتال مولکولی است، در زیر نام اوربیتال مولکولی می‌گذاریم، مانند s_p, s_s در این سیستم نامگذاری، اوربیتالهای مولکولی ضدپیوندی را با یک ستاره مشخص می‌کنیم، مانند $s_p{}^*, s_s{}^*$.

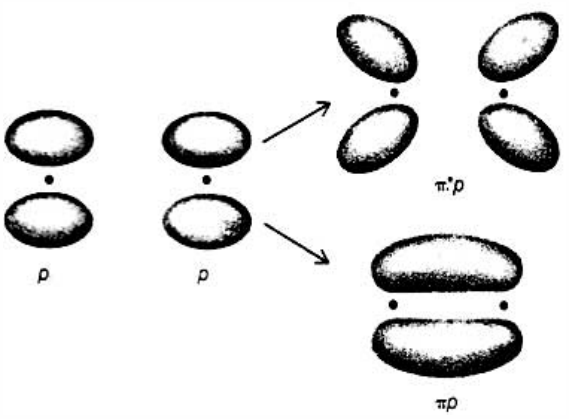
تشکیل اوربیتال‌های مولکولی سیگما، (s)، تنها محدود به ترکیب اوربیتال‌های اتمی مشابه نیست. تنها شرط لازم برای آن که اوربیتال‌های اتمی بتوانند با هم ترکیب شوند و اوربیتال‌های مولکولی s ایجاد کنند این است که این اوربیتال‌ها، حول محور پیوند از نظر علامت جبری متقارن باشند.

حال اگر این شرط موجود باشد و انرژی این اوربیتال‌ها نیز قابل مقایسه باشد، می‌توانند با هم ترکیب شوند و اوربیتال‌های مولکولی به وجود آورند. به عنوان مثال اوربیتال s می‌تواند با اوربیتال p_z ترکیب شده و یک اوربیتال مولکولی پیوندی $s_{s,p}$ که در شکل نشان داده شده است و همچنین یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی $s_{s,p*}$ به وجود آورد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

شکل ترکیب اوربیتال‌های اتمی s و p_z و تشکیل اوربیتال پیوندی $s_{s,p}$. اوربیتال پیوندی حاصل ($s_{s,p}$)حول محور بین‌هسته‌ای، متقارن بوده و دانسیته الکترونی آن بیشتر بین دو هسته متمرکز است. با روشی مشابه با آنچه که بحث شد، اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی مربوط نیز تشکیل می‌شود.

اگر چه اوربیتال‌های p_x , p_y به علت نامتقارن بودن (تغییر علامت) حول محور مولکول (z) در تشکیل پیوند s شرکت نمی‌کنند، ولی می‌توانند در تشکیل پیوندی از نوع دیگر که از همپوشانی جانبی اوربیتالهای اتمی حاصل می‌شود،شرکت کنند. شکل این نوع ترکیب را نشان می‌دهد.



این نوع اوربیتال‌های مولکولی را که دارای یک صفحه گرهی در برگیرنده محور پیوند هستند، اوربیتال‌های مولکولی پای (p) می‌نامند.

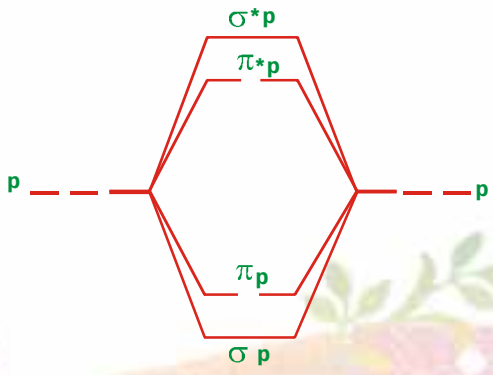
در قسمت پایین شکل مشاهده می‌کنیم که از ترکیب اوربیتال‌های اتمی، یک اوربیتال مولکولی حاصل می‌شود که در آن دانسیته الکترونی در ناحیه بین دو هسته متمرکز است، در نتیجه این اوربیتال یک اوربیتال مولکولی پیوندی است که دارای یک صفحه گرهی در برگیرنده محور مولکولی است. دومین

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

طریق ترکیب اوربیتال‌های اتمی p (قسمت بالای شکل)، یک اوربیتال مولکولی به وجود می‌آورد که دارای یک صفحه گرهی در برگیرنده محور پیوند مولکولی و یک صفحه گرهی عمود بر آن است. این اوربیتال ضدپیوندی است و همانطور که از شکل پیداست، در این مورد دانسیته الکترونی در فضای بین دو هسته به صفر میل می‌کند. این اوربیتال پیوندی و ضدپیوندی به ترتیب p_p, p_p^* نامیده می‌شوند.

انرژی اوربیتال‌های مولکولی پیوندی p_p، کمتر از انرژی اوربیتال‌های اتمی p شرکت کننده در پیوند است، در حالی که انرژی اوربیتال ضدپیوندی p_p^* به همان مقدار از انرژی اوربیتالهای اتمی شرکت‌کننده بیشتر است.

به علت وجود صفحه گرهی در برگیرنده هسته‌ها در اوربیتال p_p این اوربیتال در مقایسه با اوربیتال s_p دارای دانسیته الکترونی کمتری بین دو هسته است. به همین دلیل اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی در مورد پیوندهای p کمتر از اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی s است.



شکل: نمودار ترازهای انرژی برای ترکیب اوربیتال‌های p. از آنجا که اثر متقابل p (پیوند p) ضعیف‌تر از اثر متقابل s (پیوند s) است، ترازهای انرژی اوربیتال‌های p و p^* بین ترازهای انرژی اوربیتال‌های s و s^* قرار می‌گیرد.

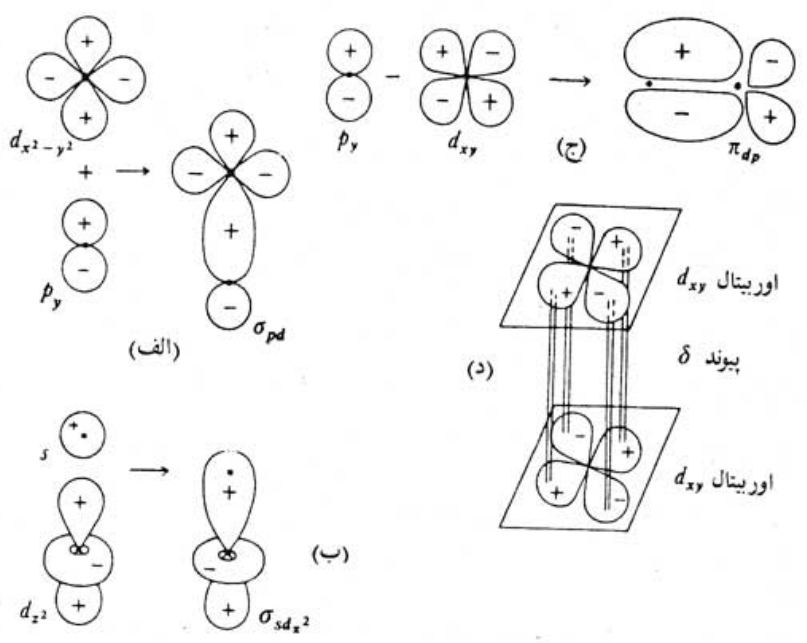
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

از آنجا که هر دو اوربیتال اتمی p_x , p_y عمود بر محور مولکولی بوده و به استثنای جهت گیریشان در فضا (یکی روی محور x و دیگری در جهت محور y)، کاملاً به یکدیگر شبیه هستند، هر دوی آنها به طریق کاملاً مشابهی در تشکیل اوربیتال‌های p شرکت و اوربیتال‌های مولکولی مشابهی تولید می‌کنند که بر هم عمود هستند (p_{px} عمود بر p_{py}). در نتیجه از نظر مقدار انرژی p_{px} مساوی p_{py} و p_{px} * مساوی p_{py} * است.

به این ترتیب، ترکیب کلیه اوربیتال های اتمی $p\left(p_x , p_y , p_z\right)$ دو اتم را، برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی یک مولکول دو اتمی، می‌توان در یک نمودار تراز انرژی کلی نشان داد.

بحث فوق به آسانی می‌توان در مورد ترکیب اوربیتال‌های d نیز تعمیم داد. این اوربیتال‌ها می‌توانند با یکدیگر و با اوربیتال‌های s یا p ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی s یا p را تشکیل دهند. همچنین این امکان وجود دارد که در چهار قسمت برآمده دو اوربیتال d همپوشانی صورت گیرد و اوربیتال‌های مولکولی با دو صفحه گرهی که شامل محور پیوند بوده و بر هم عمود هستند، به وجود آید. این اوربیتال مولکولی را d (دلتا) می‌نامند. البته این نوع اوربیتال خیلی نادر است. شکل زیر چند نوع اوربیتال مولکولی را که با شرکت اوربیتال‌های اتمی d و اوربیتال‌های دیگر به وجود آمده است، نشان می‌دهد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir



آنچه را که درباره چگونگی تشکیل پیوندکووالانسی بین یک زوج اتم گفته شد می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد:

الف. دو اوربیتال اتمی ممکن است با یکدیگر ترکیب شده و دو اوربیتال مولکولی که بر روی هر دو هسته متمرکز شده‌اند، تشکیل دهند. یکی از این اوربیتال‌ها دانسیته الکترونی را در ناحیه بین دو هسته متمرکز می‌کند (اوربیتال پیوندی) و دیگری دانسیته الکترونی را از بین دو هسته دور می‌کند (اوربیتال ضدپیوندی).

ب. فقط آن دسته اوربیتال‌های اتمی که دارای انرژی متناسب بوده و نیز از نقطه نظر تقارن نسبت به محور مولکولی مشابه باشند [مانند دو اوربیتال p_z و s که هر دو نسبت به محور مولکولی متقارن هستند و دو اوربیتال $p_{y\,A}$ ، $p_{y\,B}$ که هر دو نسبت به محور پیوند نامتقارن هستند] می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی به وجود آورند.

www.ShimiPedia.ir

ج. **اوربیتال‌های اتمی که نسبت به محور پیوند تقارن دارند، می‌توانند با هم ترکیب شـوند و اوربیتال مولکولی s به وجود آورند.**

د. **اوربیتال‌های اتمی که تنها نسبت به صفحه عمود بر محور پیوند، متقارن باشند می‌توانند با هم ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی p را تشکیل دهند.**

حال با داشتن این اطلاعات می‌توان ساختمان الکترونی مولکول‌های دو اتمی را بررسی کرد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir