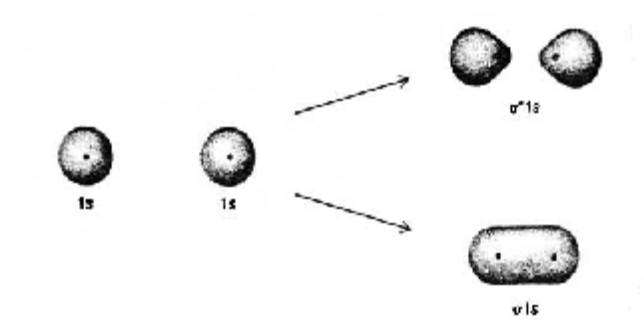
دیاگرام اوربیتال مولکولی و مرتبه پیوند

از همپوشانی سازنده و تخریبی دو اوربیتال اتمی، دو اوربیتال مولکول تحت عناوین پیوندی و ضدپیوندی به‌وجود می‌آیند که به ترتیب انرژی‌شان کمتر و بیشتر از انرژی اوربیتال‌های اتمی خواهد بود.

برای مثال همپوشانی دو اوربیتال $1s$ در 2 اتم هیدروژن، مطابق زیر است.



شکل: تشکیل اوربیتال‌های مولکولی s^*, s از اوربیتال‌های اتمی $1s$

بیاییم برای رسیدن به این مفهوم، مولکول H_2^+ را بررسی کنیم.

ثبات مولکول یون H_2^+ نتیجه اشتراک یک الکترون در اوربیتال پیوندی می‌باشد. مع‌ذلک تشکیل پیوندهای کوالانس با شرکت دو الکترون با اسپین‌های مخالف انجام می‌گیرد و در واقع جفت شدن دو الکترون برای بوجود آوردن پیوند کووالانس، یکی از فرضیه‌های تئوری ظرفیتهاست. چرا باید اسپین الکترونهایی که در پیوند شرکت می‌کنند متفاوت باشد؟ برای جواب به این سوال باید پیوند مولکول H_2 را بر طبق اصل طرد پولی مطالعه نماییم.

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

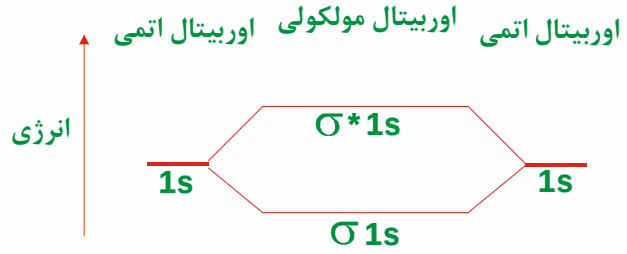
طبق این اصل در یک اتم دو الکترون نمی‌توانند اعداد کوانتائی کاملاً مشابه داشته باشند. در مبحث ساختمان الکترونی اتم، گفتیم که دو الکترون موقعی می‌توانند اربیتالی را اشغال کنند که اسپینهای آنها مخالف باشد. در اینجا نیز تاکید می‌کنیم که اصل طرد پولی در مورد یک اربیتال مولکولی صادق است، یعنی در حقیقت یک اربیتال مولکولی متشکل از دو الکترون با اسپینهای مخالف است.

عیناً شبیه ساختمان الکترونی اتم که از اربیتال‌های اتم هیدروژن اقتباس می‌شد.

در اینجا نیز می‌توان اربیتال مولکولی H_2^+ را مبدا قرار داده و سایر اربیتال‌های مولکولی را نسبت به آن توجیه نمود. بنابراین می‌توان مولکول H_2 را به کمک آرایش اربیتال مولکولی H_2^+ تشریح نمود. بدین ترتیب که الکترون را در اربیتال‌های مولکولی قابل دسترس مولکول یون H_2^+ قرار می‌دهیم. در مورد H_2^+ دو اوربیتال مولکولی شناخته شد، اربیتال مولکولی پیوندی *bonding* و دیگر اربیتال ضدپیوندی *antibonding* با انرژی بیشتر.

نمودار تراز انرژی تشکیل اوربیتالهای مولکولی $s\ ^*1s, s\ 1s$ از اوربیتالهای اتمی $1s$ دو اتم، در شکل نشان داده شده است. انرژی اوربیتال پیوندی s از انرژی هر یک از اوربیتال‌های اتمی که آن را به وجود آورده‌اند کمتر است، در حالی که انرژی اوربیتال ضدپیوندی $s\ ^*$ بالاتر است. وقتی دو اوربیتال اتمی ترکیب می‌شوند، اوربیتال مولکولی پیوندی نشان‌دهنده کاهش انرژی سیستم و اوربیتال مولکولی ضدپیوندی نشان‌دهنده همانقدر افزایش انرژی سیستم است.

www.ShimiPedia.ir



شکل نمودار تراز انرژی تشکیل اوربیتال‌های مولکولی s * از اوربیتالهای $1s$ دو اتم.

جهت تشکیل مولکول H_2 اولین الکترون مسلماً اوربیتال مولکولی پیوندی را اشغال می‌کند، ولی دومین الکترون اگر اسپینش شبیه اولین الکترون باشد بنابر اصل طرد پولی نمی‌تواند در اربیتال پیوندی مستقر شود، لذا بناچار باید اربیتال ضدپیوندی را اشغال نماید. همانطور که قبلاً گفته شد اربیتال ضدپیوندی حال تحریکی مولکول را داشته و ناپایدار بوده و سبب تجزیه مولکول می‌شود.

ولی برعکس اگر اسپین دومین الکترون متفاوت از اولی باشد این الکترون نیز اربیتال پیوندی را اشغال می کند و در نتیجه مولکول پایدار H_2 حاصل می‌شود. در این حالات اولاً اصل طرد پولی رعایت شده و در ثانی دو الکترون هر یک به نوبه خود سعی به استحکام پیوند را دارند و دلیل واضح این امر انرژی و طول پیوند در مولکول H_2 است، زیرا برای تفکیک مولکول H_2 باید **104** کیلوکالری بر مول انرژی صرف نماییم و حال آنکه در مورد H_2^+ جهت تفکیک مولکول نصف این مقدار است و نیز فاصله بین هسته‌ها یا طول پیوند در مولکول H_2 برابر با **0/74** آنگستروم در صورتی که در مورد مولکول یون H_2^+ برابر با **1/07** آنگستروم است. بنابراین، متوجه می‌شویم که در مولکول H_2 پیوند محکمتر و در واقع دو الکترون می‌توانند بخوبی دافعه هسته‌ای مولکول را خنثی کرده و حتی این دو هسته را بهم نزدیک نمایند. بعلاوه به این ترتیب متوجه اشتراک دو الکترونی دو اتم سدیم.

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

پس تا کنون آموختیم که دو اوربیتال اتمی با یکدیگر ترکیب شده و دو اوربیتال مولکولی به وجود می‌آورند که یکی از آنها (اوربیتال مولکولی پیوندی) پایدارتر از اوربیتال‌های اتمی و دیگری (اوربیتال مولکولی ضدپیوندی) به همان میزان ناپایدارتر است.

همچنین فرایند بناکردن ساختمان الکترونی یک مولکول، همانند بنا کردن ساختمان الکترونی اتم‌هاست. برای این کار، هسته‌ها را در فاصله مناسبی از یکدیگر قرار می‌دهیم، سپس اوربیتال‌های مولکولی را از ترکیب اوربیتال‌های اتمی به دست می‌آوریم و بالاخره الکترون‌ها را در این اوربیتال‌ها به ترتیب افزایش انرژی جای می‌دهیم. اوربیتال‌های مولکولی نیز مانند اوربیتال‌های اتمی، نمی‌توانند بیشتر از دو الکترون را در خود جای دهند، و در صورت وجود اوربیتال‌های مولکولی هم انرژی، الکترون‌ها به طور منفرد و با اسپین موازی آن‌ها را اشغال می‌کنند. توجه داشته باشیم که تعداد اوربیتال‌های مولکولی (پیوندی و ضدپیوندی) همیشه برابر با تعداد اوربیتال‌های اتمی شرکت‌کننده در ساختمان آنهاست.

حال با استفاده از نمودارهای تراز انرژی می‌توانیم ساختمان الکترونی مولکول‌های مختلف را بررسی کنیم.

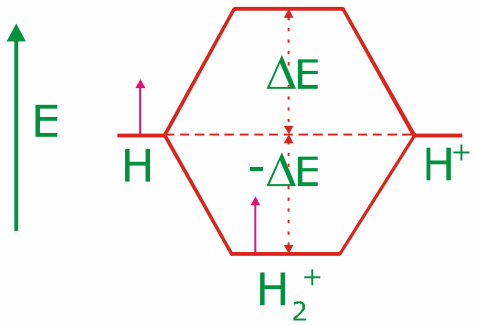
مولکول هیدروژن، H_2، دارای دو الکترون است. این دو الکترون با اسپین‌های زوج شده در یک اوربیتال مولکولی پیوندی قرار می‌گیرند. در این مورد مولکول نسبت به اتم‌های مجزا به اندازه $2\Delta E$ پایدارتر می‌شود و این انرژی معادل انرژی پیوند یگانه H-H در مولکول H_2 است. به همین جهت پیوند یون مولکول H_2^+ که دارای نصف این انرژی است به عنوان نیمه پیوند در نظر گرفته می‌شود. تجربه هم این موضوع را تایید می‌کند و انرژی پیوندی H_2^+ (که به شکل ذرات ناپایدار در تخلیه الکتریکی به وجود می‌آید) تقریباً نصف انرژی پیوند مولکول H_2 است. انرژی پیوندی H_2^+ از مطالعه طیف آن به

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

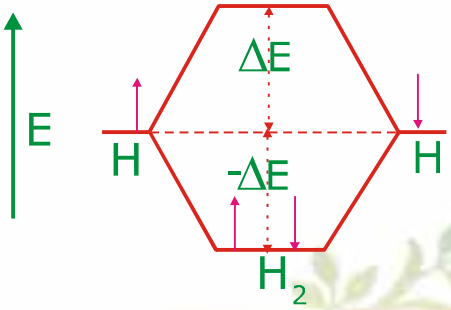
دست آمده است. تعداد پیوندها را که "درجه پیوند" یا مرتبه پیوند نیز نامیده می‌شود، می‌توان با استفاده از رابطه زیر به دست آورد.

$$\text{درجه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترونهای ضدپیوندی} - \text{تعداد الکترونهای پیوندی}}{2}$$

با استفاده از این رابطه درجه پیوند یون مولکول هیدروژن 0/5 و درجه پیوند مولکول هیدروژن 1 می‌شود.



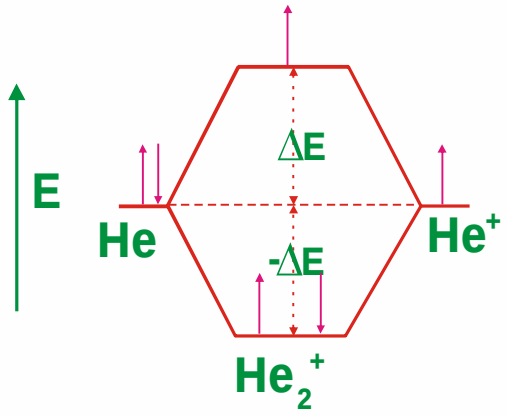
شکل ساختمان الکترونی H_2^+



شکل ساختمان الکترونی H_2

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

مولکول مورد مطالعه بعدی یک مولکول سه الکترونی مانند یـون مولکـول هلـیم He_2^+ اسـت. نمودار تراز انرژی این یون در شکل زیر نشان داده شده است. در این مورد چون اوربیتـال پیونـدی بـه وسیله دو الکترون پر می‌شود، سومین الکترون باید در اوربیتال مولکولی ضدپیوندی قرار گیرد. بنابراین انرژی تشکیل He_2^+ برابر $(2\Delta E - \Delta E = \Delta E)$ می‌شود. به این ترتیب برآیند انرژی پایداری مولکـول He_2^+ که از دو هسته هلیم و سه الکترون تشکیل شده برابر ΔE خواهد بود که مربوط به یـک "نیمـه پیوند" است. (لازم به تذکر است که انرژی اوربیتال‌های اتمی و اوربیتال‌های مولکولی هلیم به ترتیـب بـا انرژی اوربیتال‌های اتمی و اوربیتال‌های مولکولی هیدروژن تفاوت دارد و دلیل آن، تفاوت بـار هـسته‌ای این دو اتم است. اما بهرحال اختلاف بین انرژی‌ها یعنی ΔE در هر دو مورد تقریباً برابر است.)



شکل: ساختمان الکترونی He_2^+

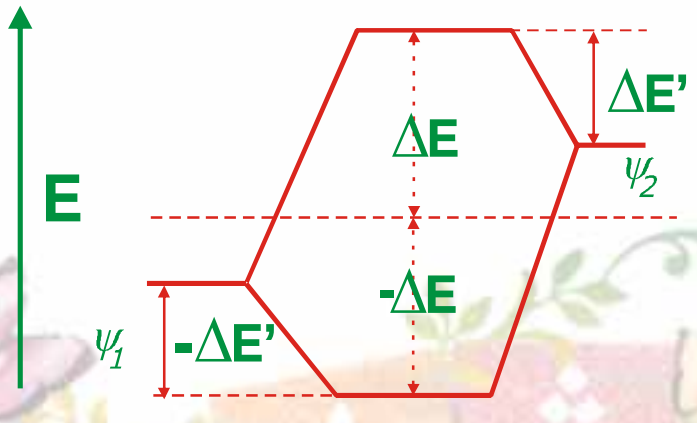
بالاخره در مولکول چهـار الکترونـی He_2 دو الکتـرون در اوربیتـال پیونـدی و دو الکتـرون در اوربیتال ضدپیوندی قرار می‌گیرد. انرژی تشکیل مولکول در این مورد برابر با $2\Delta E - 2\Delta E = 0$ است

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

و در نتیجه هیچ پیوندی در این مولکول به وجود نمی‌آید. به بیان دیگر مولکول هلیم تشکیل نمی‌شود و هلیم به صورت گاز تک اتمی است.

بحث بالا را در مورد دیگر اوربیتال‌های s که مقادیر n بالاتری دارند، نیز می‌توان تعمیم داد. علاوه بر این، در موارد عمومی‌تر مانند مولکول‌های دو اتمی که اتم‌های سازنده مولکول یکسان نیستند نیز، به طریق کاملاً مشابهی می‌توان این بحث را دنبال کرد. در این مورد چون دو اتم متفاوتند، انرژی اوربیتال‌های اتمی شرکت‌کننده در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی نیز متفاوت خواهد بود.

در این مورد، اوربیتال پیوندی به اندازه ΔE، از میانگین انرژی‌های دو اوربیتال اتمی Y_1, Y_2 پایدارتر، و اوربیتال ضدپیوندی به همان میزان (ΔE) ناپایدارتر شده است. حال اگر یک الکترون از اوربیتال اتمی پایدارتر (در این مورد Y_1 که از نظر انرژی پایین‌تر از Y_2 و در نتیجه پایدارتر است) به اوربیتال مولکولی منتقل شود به اندازه ΔE پایدارتر می‌شود. واضح است که هر چه اختلاف انرژی دو اوربیتال اتمی Y_1, Y_2 زیادتر شود مقدار ΔE کوچک‌تر می‌شود و اگر ΔE خیلی کم باشد اصلاً اوربیتال



شکل: نمودار تراز انرژی برای ترکیب اوربیتال‌های s دو اتم غیرمشابه.

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

مولکولی ایجاد نمی‌شود. در نتیجه اوربیتال‌های مولکولی وقتی ایجاد می‌شوند که اوربیتال‌های اتمی تشکیل دهنده آنها، از نظر انرژی با یکدیگر قابل مقایسه باشند. به عنوان مثال در مولکول هیدروژن کلرید، انرژی اوربیتال $1s$ هیدروژن بالاتر از آنست که بتواند با اوربیتال‌های $1s$ یا $2s$ کلر (که ترازهای انرژی آنها نسبت به اوربیتال‌های هیدروژن به دلیل بار موثر هسته‌ای زیاد وارد بر آنها، به میزان قابل توجهی پایدارتر است) ترکیب شود. ضمناً اوربیتال‌های $1s$ هیدروژن پایدارتر از آنست که بتواند با اوربیتال $4s$ یا اوربیتال‌های بالاتر کلر ترکیب شود. اوربیتال $1s$ هیدروژن از نظر انرژی قابل مقایسه با اوربیتال‌های $3s$ یا $3p$ کلر است و می‌تواند با این اوربیتال‌ها ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی تشکیل دهد. بنابراین اوربیتال‌های پوسته‌های ظرفیتی اتم‌ها، در صورتی می‌توانند با هم ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی را ایجاد کنند که انرژی آنها قابل مقایسه با هم باشد.

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