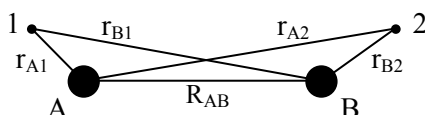


Valence Bond (VB) Theory

שיטת ה-VB עבור מולקולת H₂

תאוריית VB אשר נוסחה בשנות ה-30 ע"י ליאונס פאולינג מבוססת על הרעיון לפיו קשר כימי נוצר כתוצאה מחפיפה של אורביטלים **אטומיים** ע"ג המרכזים האטומיים השונים בקשר. כל אורביטל אטומי מכיל אלקטרון לא מזווג ובעת יצירת הקשר הכימי נוצר זוג אלקטרונים מזווג עם ספינים הפוכים.

הדוגמא הפשוטה ביותר לשיטה הינה מולקולת המימן H₂.



ההמילטוניאן האלקטרוני של מולקולה זו הינו:

$$\hat{H}^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}$$

כאשר המרחק הבין-גרעיני שואף לאינסוף ההמילטוניאן מתפרק לסכום המילטוניאנים של שני אטומי מימן מבודדים:

$$\hat{H}^{el} \xrightarrow{R_{AB} \rightarrow \infty} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \right)$$

פונקציית הגל המרחבית של המערכת במצב היסוד עבור המילטוניאן זה הינה מכפלה של פונקציית הגל של כל אחד מן האטומים:

$$\psi_{spacial}^{(0)}(1,2) = 1S_A(1) \cdot 1S_B(2)$$

כיוון שיכולנו לבחור את אלקטרון 2 על גבי גרעין A ואת אלקטרון 1 על גבי גרעין B אנו נדרשים לקחת גם את הפונקציה $\psi_{spacial}^{(0)}(1,2) = 1S_A(2) \cdot 1S_B(1)$ בחשבון ועל-כן החלק המרחבי של פונקציית הגל של מצב הייסוד של המערכת (עד כדי נירמול) יהיה:

$$\boxed{\psi_{spacial}^{(0)}(1,2) = 1S_A(1) \cdot 1S_B(2) + 1S_A(2) \cdot 1S_B(1)}$$

כיוון שפונקציה זו הנה סימטרית היא תהיה מוכפלת בסינגלט ספיני אנטי סימטרי על מנת לקיים את עקרון האנטי-סימטריה של פונקציית הגל הכוללת.

שיטת ה-VB משתמשת בפונקציית גל דו-אלקטרונית זו כנקודת המוצא לחישובי וריאציה או חישובי תורת הפרעות במרחק בין-גרעיני סופי.

השוואה ל – MO עבור H₂

נשווה לפונקציות הגל בה השתמשנו בשיטת ה-LCAO-MO. בשיטה זו בנינו תחילה קומבינציה לינארית של אורביטלים אטומיים לתת אורביטלים מולקולאריים ולאחר מכן אכלסנו בהם את האלקטרונים לפי עיקרון aufbau בו האלקטרונים מאוכלסים מן האורביטל המולקולארי בעל האנרגיה הנמוכה ביותר ומעלה לפי הסדר האנרגטי. הקומבינציה הלינארית בה בחרנו התקבלה מתוך בחינת המולקולה H₂⁺ בגבול בו המרחק בין הגרעינים הולך לאינסוף והמולקולה מתפרקת לפרוטון ואטום מימן:

$$\sigma_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$$

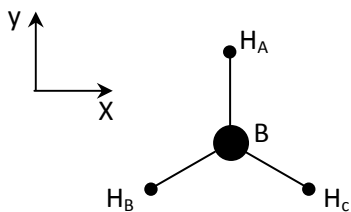
והחלק המרחבי של פונקציות הגל הדו-אלקטרונית היה המכפלה $\psi_{spacial}^{(0)}(1,2) = \sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}(2)$.

כעת ניתן לרשום זאת במפורש ע"י האורביטלים האטומיים באופן הבאה:

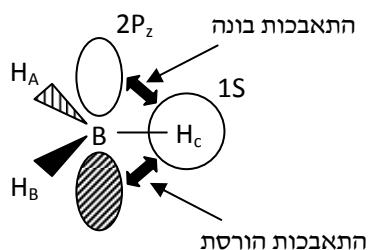
$$\begin{aligned} \psi_{spacial}^{(0)}(1,2) &= \sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}(2) \sim (1s_A(1) + 1s_B(1)) \cdot (1s_A(2) + 1s_B(2)) = \\ &= [1s_A(1) \cdot 1s_B(2) + 1s_B(1) \cdot 1s_A(2)] + [1s_A(1) \cdot 1s_A(2) + 1s_B(1) \cdot 1s_B(2)] \end{aligned}$$

שני האיברים הראשונים מתארים פירוק קוולנטי בעוד שני האיברים האחרונים מתארים פירוק יוני. כפי שניתן לראות פונקציות הגל בתאוריית ה-VB לוקחת בחשבון רק את האיברים הקוולנטיים ומזניחה את האיברים היוניים. על כן, ניתן לראות כי שיטת ה-VB הינה שיטה טובה לתיאור קישור קוולנטי אך היא אינה טובה לתיאור קישור יוני או לשבירת קשרים קוולנטיים. דרך הביניים אשר מאפשרת עירוב שקול בין האיברים הקוולנטיים והיוניים באמצעות עיקרון הווריאציה נותנת תוצאות טובות אך קשה ליישמה למערכות גדולות.

מולקולת BH₃ והיברידיזציה (הכלאה) של אורביטלים אטומיים

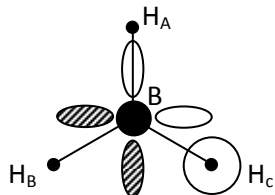


בשיטת ה-VB עלינו לדעת מראש את המבנה הגיאומטרי של המולקולה בכדי שנוכל לבצע היברידיזציה מתאימה של האורביטלים האטומיים. למולקולת BH₃ מבנה מישורי משולש. הקונפיגורציה האלקטרונית של האטום הנה 1s²2s²2p¹ וזו של אטום המימן הינה 1s¹. כיוון שבשיטת ה-VB רק אלקטרוני הערכיות (valence electrons) יוצרים את הקשר הכימי, אנו נדרשים לחפוף בין האורביטלים האטומיים של 1s של אטומי המימן לבין אורביטלי ה-2s וה-2p של אטום הבוהר. העובדה שאנו מערבים גם את אלקטרוני ה-2s למרות שהם נמוכי באנרגיה נקראת קידום (promotion) של האלקטרונים לרמת הערכיות. אנו משלמים אנרגיה על כך שאנו "מוציאים" אותם מרמת ה-2s האטומית הנמוכה ומרוויחים אנרגיה חזרה ביצירת הקשר.



מטעמי סימטריה החפיפה בין האורביטל ה-2p_z של אטום הבור לבין אורביטלי ה-1s הספריים סימטריים של אטומי המימן, הנמצאים במישור בצומת של אורביטל ה-2p_z על אטום הבור, מתאפסת עקב ביטול של התאבכות בונה למעלה והורסת למעטה (ראו איור משמאל). על כן עלינו להתייחס רק

לחפיפות שבין אורביטלי $1S$ של אטומי המימן לבין אורביטלי $2P_x$ ו- $2P_y$ של אטום הבוהר הממוקמים במישור המולקולה. ניתן לראות כי בעוד האטום H_A ממוקם אל מול האורביטל $2P_y$ של האטום B האטומים H_B ו- H_C אינם ממוקמים אל מול אורביטלי ה- $2P$ הרלוונטיים. כיוון ששיטת ה- VB מבוססת על חפיפה מקסימאלית בין אורביטאלים אטומיים עלינו ליצור קומבינציה לינארית (היברידיזציה) של האורביטלים האטומיים של אטום הבור לתת אורביטליים אקוויולנטיים בעלי כיוונויות נכונה שתניב חפיפה מרבית בין האורביטאלים האטומיים של המימנים ושל אטום הבור. יש לזכור כי בהזנחת האינטראקציה בין האלקטרונים האורביטלים $2S$ ו- $2P$ הינם מנוונים ועל-כן קומבינציה לינארית שלהם מהווה גם היא פתרון של משוואת שרדינגר (בהזנחת האינטראקציה הבין-אלקטרונית).



אם כן, אנו יוצרים אורביטלים אטומיים חדשים באופן הבא:

$$\begin{cases} SP^2(A) = C_{2S}^A \cdot 2S + C_{2P_x}^A \cdot 2P_x + C_{2P_y}^A \cdot 2P_y \\ SP^2(B) = C_{2S}^B \cdot 2S + C_{2P_x}^B \cdot 2P_x + C_{2P_y}^B \cdot 2P_y \\ SP^2(C) = C_{2S}^C \cdot 2S + C_{2P_x}^C \cdot 2P_x + C_{2P_y}^C \cdot 2P_y \end{cases}$$

כאשר SP^2 מייצג עירוב של אורביטל מסוג S עם שני אורביטלים מסוג P כך ששלושת האורביטלים החדשים יהיו מוכוונים כל אחד בכיוון אחד מאטומי המימן וזהים אחד לשני באופיים. בכדי למצוא את המקדמים עלינו להפעיל מספר שיקולים:

סימטריה של האורביטל $2S$ על אטום הבור

כיוון שהאורביטלים האטומיים החדשים ע"ג אטום הבור אותם אנו בונים יהיו אקוויולנטיים, עד כדי כיוונויותם במרחב, התרומה של אורביטל ה- $2S$ הספרי-סימטרי חייבת להיות זהה לשלושתם – כלומר

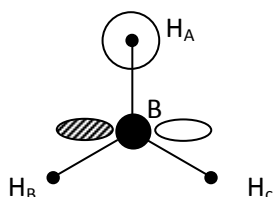
$$C_{2S}^A = C_{2S}^B = C_{2S}^C$$

תרומת יחידה לכל אורביטל

אנו צריכים להשתמש ב"כל" האורביטל $2S$ בעת יצירת האורביטלים ההיברידיים, ולכן סכום ההסתברויות למצוא אלקטרון שהיה במקור באורביטל $2S$ בשלושת האורביטלים ההיברידיים הינה 1 כלומר

$$|C_{2S}^A|^2 + |C_{2S}^B|^2 + |C_{2S}^C|^2 = 1$$

משתי הדרישות אלו נובע כי $C_{2S}^A = C_{2S}^B = C_{2S}^C = \frac{1}{\sqrt{3}}$ כאשר הנחנו כי המקדמים ממשיים.



כאשר נתבונן על $SP^2(A)$, האורביטל $1S_A$ הספרי סימטרי נמצא לא רק במישור הצומת של $2P_z$ של אטום הבור אלא גם במישור הצומת של $2P_x$ ועל כן נוכל לאפס את המקדם $C_{2P_x}^A = 0$ ללא הגבלת הכלליות.

מכאן שהנוסחה עבור $SP^2(A)$ ניתנת על ידי: $SP^2(A) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2S + C_{2P_y}^A \cdot 2P_y$ בכדי לקבוע את $C_{2P_y}^A$ נדרוש

תנאי נוסף.

נרמול

מטעמי נרמול חייב להתקיים כי:

$$\begin{cases} |C_{2S}^A|^2 + |C_{2P_x}^A|^2 + |C_{2P_y}^A|^2 = 1 \\ |C_{2S}^B|^2 + |C_{2P_x}^B|^2 + |C_{2P_y}^B|^2 = 1 \\ |C_{2S}^C|^2 + |C_{2P_x}^C|^2 + |C_{2P_y}^C|^2 = 1 \end{cases}$$

שכן

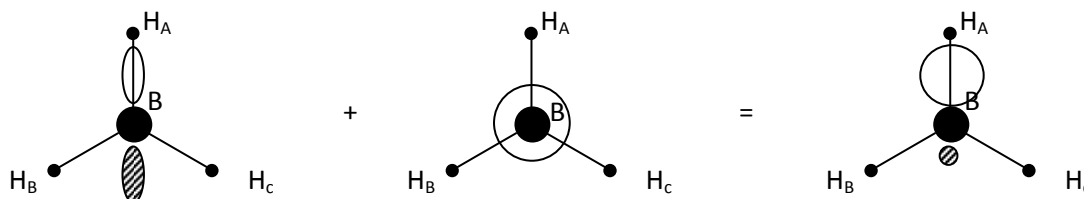
$$\begin{aligned} \langle SP^2(A) | SP^2(A) \rangle &= \langle C_{2S}^A \cdot 2S + C_{2P_x}^A \cdot 2P_x + C_{2P_y}^A \cdot 2P_y | C_{2S}^A \cdot 2S + C_{2P_x}^A \cdot 2P_x + C_{2P_y}^A \cdot 2P_y \rangle = \\ &= |C_{2S}^A|^2 \langle 2S | 2S \rangle + |C_{2P_x}^A|^2 \langle 2P_x | 2P_x \rangle + |C_{2P_y}^A|^2 \langle 2P_y | 2P_y \rangle + C_{2S}^A C_{2P_x}^A \langle 2S | 2P_x \rangle + C_{2S}^A C_{2P_y}^A \langle 2S | 2P_y \rangle + \\ &+ C_{2P_x}^A C_{2S}^A \langle 2P_x | 2S \rangle + C_{2P_x}^A C_{2P_y}^A \langle 2P_x | 2P_y \rangle + C_{2P_y}^A C_{2S}^A \langle 2P_y | 2S \rangle + C_{2P_y}^A C_{2P_x}^A \langle 2P_y | 2P_x \rangle = \\ &= |C_{2S}^A|^2 + |C_{2P_x}^A|^2 + |C_{2P_y}^A|^2 \end{aligned}$$

כאשר השתמשנו בעובדה האורביטלים אטומיים ע"ג אותו המרכז האטומי מהווים סט אורתונורמאלי שלם כך ש $\langle 2S | 2S \rangle = \langle 2P_x | 2P_x \rangle = \langle 2P_y | 2P_y \rangle = 1$ ו- $\langle 2S | 2P_x \rangle = \langle 2S | 2P_y \rangle = \langle 2P_x | 2S \rangle = \langle 2P_x | 2P_y \rangle = \langle 2P_y | 2S \rangle = \langle 2P_y | 2P_x \rangle = 0$

ולכן נוכל לרשום כי $|C_{2P_y}^A|^2 + |C_{2S}^A|^2 = 1$ או $C_{2P_y}^A = \pm \sqrt{\frac{2}{3}}$ על כן האורביטל $SP^2(A)$ ניתן על-ידי

$$SP^2(A) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2S + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 2P_y$$

באופן ציורי נראה האורביטל ההיברידי $SP^2(A)$ באופן הבא:



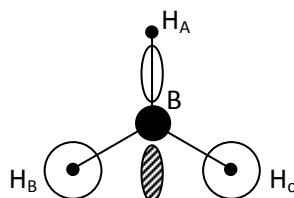
כאשר ביצענו התאבכות בונה עם החלק החיובי של אורביטל ה- $2P_y$ והתאבכות הורסת עם חלקו בשלילי. ניתן לראות שעלינו לבחור את המקדם החיובי על מנת שהאורביטל ההיברידי יפנה לכיוון האטום H_A . זו פריצת הדרך שעשה פאולינג עת שהבין כי ניתן לערבב את האורביטלים האטומיים של האטום המרכזי בכדי לקבל אורביטלים היברידיים בעלי כיווניות מתאימה לחפיפה מקסימאלית עם האורביטלים המתאימים על האטומים ההיקפיים הקשורים לאטום המרכזי.

בכדי לחשב את יתרת המקדמים עלינו להשתמש ביתרת האורביטל $2P_y$ לבניית האורביטלים $SP^2(B)$ ו- $SP^2(C)$.

יתרת ה- $2P_y$

בדומה לנאמר מעלה לפי תרומת יחידה לאורביטל $2P_y$ נדרוש כי יתקיים $|C_{2p_y}^A|^2 + |C_{2p_y}^B|^2 + |C_{2p_y}^C|^2 = 1$

נזכור כי $|C_{2p_y}^A|^2 = \frac{2}{3}$. בכדי לחשב את $C_{2p_y}^B$ ואת $C_{2p_y}^C$ נתבונן שוב בסימטריה של הבעיה:



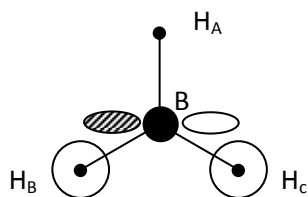
ניתן לראות כי המיקומים של $1S_B$ ושל $1S_C$ הינם תמונות ראי אחד של השנייה ביחס לציר המרכזי של $B2P_y$. לכן מטעמי סימטריה נובע כי $C_{2p_y}^B = C_{2p_y}^C$. ונקבל כי $\frac{2}{3} + 2|C_{2p_y}^B|^2 = 1$ כלומר

$C_{2p_y}^B = C_{2p_y}^C = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}$. את הסימן נקבע מן הכיוון הנדרש להיברידיזציה – כיוון שהקשר עם $1S_B$ ועם $1S_C$

נדרש להיות מכוון כלי מטה, הסימן של המקדם של $B2P_y$ נדרש להיות שלילי כך שההיברידיזציה עם

$$B2S \text{ תהיה בונה כלפי מטה. ועל כן - } \boxed{C_{2p_y}^B = C_{2p_y}^C = -\frac{1}{\sqrt{6}}}$$

מציאת המקדמים הנותרים $C_{2p_x}^C$ ו- $C_{2p_x}^B$



מקדמים אלו מתייחסים לאורביטל $B2P_x$ וקישורו עם $1S_B$ ועם $1S_C$. כיוון שהקשר עם $1S_B$ צריך לפנות לכיוון ציר X השלילי והקשר עם $1S_C$ יפנה לכיוון ציר X החיובי נדרש כי התרומה של $B2P_x$ לשני האורביטלים ההיברידיים המתאימים תהיה הפוכה בסימנה ושווה בגודלה (מטעמי סימטריה) $C_{2p_x}^B = -C_{2p_x}^C$.

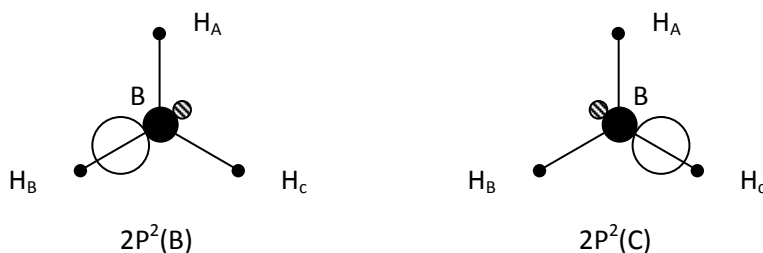
כאשר נוסף זאת לדרישת תרומת יחידה לאורביטל - $|C_{2p_x}^A|^2 + |C_{2p_x}^B|^2 + |C_{2p_x}^C|^2 = 1$

ולעובדה כי $C_{2p_x}^A = 0$ ניתן לראות כי מתקבל: $C_{2p_x}^C = -C_{2p_x}^B = \frac{1}{\sqrt{2}}$ כאשר הסימנים נבחרו כך שהאורביטל ההיברידי הרלוונטי פונה לכיוון הנכון.

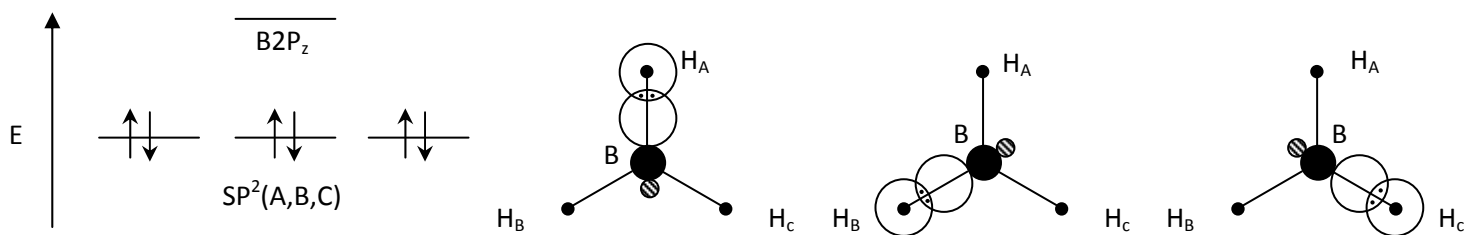
ובסה"כ נקבל כי:

$$\begin{cases} SP^2(A) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2S + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 2P_y \\ SP^2(B) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2S - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2P_x - \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 2P_y \\ SP^2(C) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2S + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2P_x - \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 2P_y \end{cases}$$

כלומר חוקי המכאניקה הקוונטית אפשרו לנו לערבב את האורביטלים האטומיים ליצירת אורביטלים היברידיים בעלי הסימטריה המתאימה. ניתן כעת לצייר את האורביטלים ההיברידיים הנוצרים:



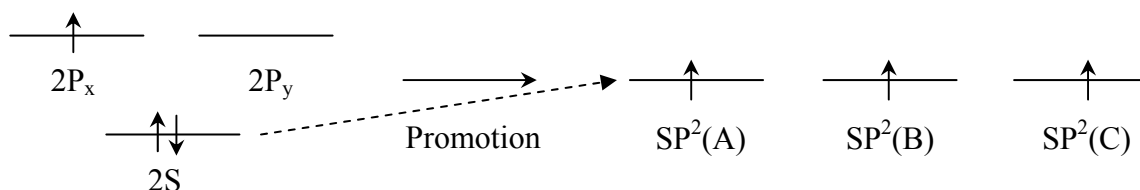
מבחינה אנרגטית נוכל כעת לאכלס את האלקטרונים בשלושת האורביטלים ההיברידיים:



האורביטל $B2P_z$ הינו ריק ונותן למערכת את אופי חומצת לוואיס – המערכת לא מקיימת את כלל האוקטט, חסרים לה 2 אלקטרונים באורביטל $B2P_z$ ועל כן אם נוקלאופיל או בסיס לוואיס (מקור זוג אלקטרונים) יתקרב למולקולה המישורית הוא יעשה זאת מכיוון ציר Z (חיובי או שלילי) כיוון האונות של האורביטל $B2P_z$.

כעת, בדומה לטיפול במולקולת המימן, ניתן להשתמש במכפלה של האורביטלים ההיברידיים ע"ג אטום הבור ואורביטלי $1s$ של המימנים בכדי לרשום פונקציית גל מולקולארית מרחבית מקורבת שתשמש לביצוע חשבונות אלקטרוניים עבור המערכת.

נסביר את עיקרון הקידום (promotion) שהזכרנו במהלך הפיתוח: בתחילת הדיון הזכרנו ששיטת ה-VB מתבססת על חפיפה מקסימלית של אורביטלים אטומיים הממורכזים סביב מרכזים אטומיים שונים ושכל אחד מהם מכיל אלקטרון בלתי מזווג יחיד. במולקולת BH_3 עלינו ליצור שלושה אורביטלים אטומיים ע"ג אטום ה-B אשר מכוונים לכיוון אורביטלי ה-1S של המימנים ומכילים כל אחד אלקטרון בלתי מזווג. אורביטל $2P_z$ נפסל מטעמי סימטריה ועל כן נדרש היה לבצע היברידיזציה של אורביטלי $2S$, $2P_x$, ו- $2P_y$ - שלושה אורביטלים אטומיים שייצרו שלושה אורביטלים אטומיים חדשים בעלי כיוונות נכונה. עבור האורביטלים המקוריים הסידור האלקטרוני היה מהצורה $2S^2 2P_x^1$ כאשר $2S$ נמוכה באנרגיה מ- $2P_x$. עבור האורביטלים ההיברידיים הקונפיגורציה האלקטרונית הינה $SP^2(A)^1 SP^2(B)^1 SP^2(C)^1$ כאשר שלושת האורביטלים זהים באנרגיה. כלומר קידמנו שני אלקטרונים מאורביטל $2S$ הנמוך באנרגיה ואלקטרון יחיד מאורביטל $2P_x$ הגבוה יותר באנרגיה לאורביטלי SP^2 כך שהאורביטלים החדשים מנוונים באנרגיה, זהים באופיים, מכוונים כנדרש במרחב כלפי אורביטלי 1S של אטומי המימן, ומכילים כל אחד אלקטרון בלתי מזווג שיכול להזדווג עם האלקטרונים הבלתי מזווגים של אורביטלי 1S של אטומי המימן. באופן ציורי ניתן לתאר זאת כך:



ההפסד האנרגטי שנובע מקידום זה מפוצה בעת יצירת הקשר הכימי.

שיטת MO-LCAO ושיטת VB מהוות שתי נקודות מבט שונות על הקשר הכימי:

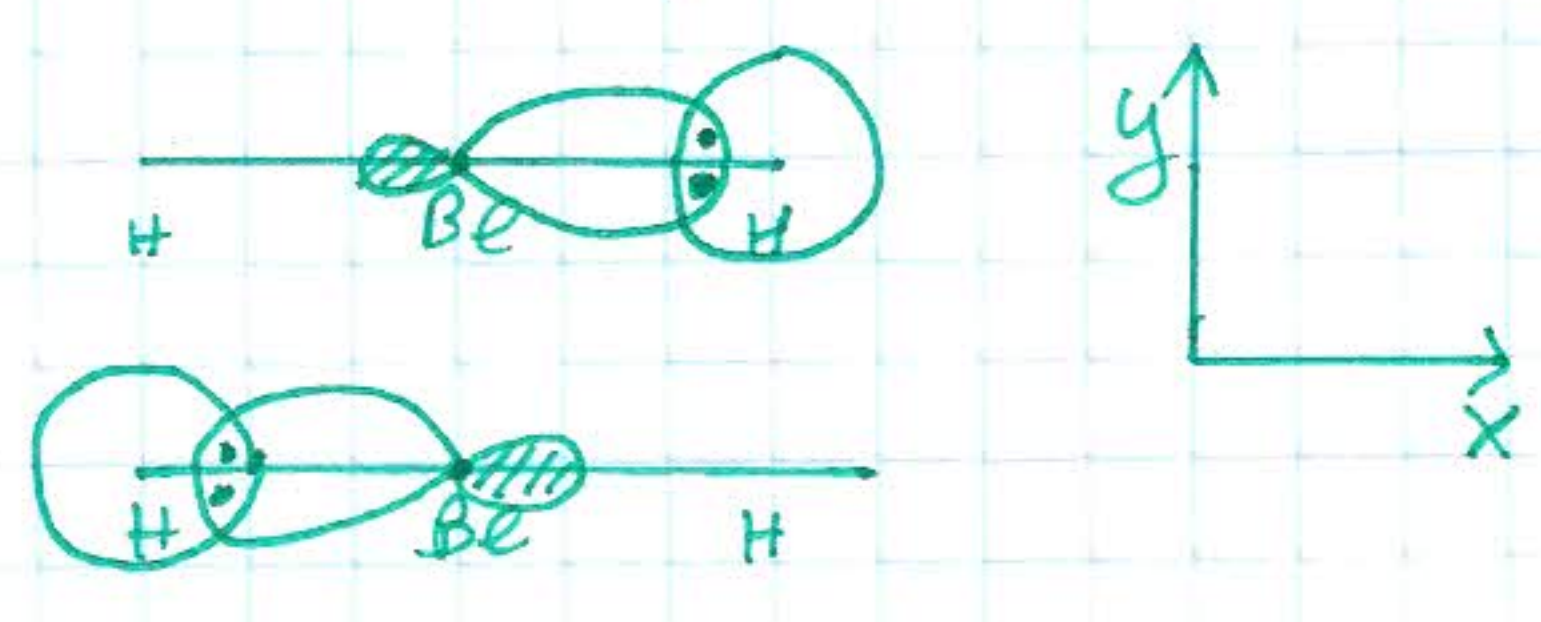
VB	LCAO-MO
זוגות אלקטרונים ממוקמים (Localized) לאורך הקשר הכימי הרלוונטי.	זוגות אלקטרונים לא ממוקמים (delocalized) - יכולים להיות באורביטל הפרוס ע"פ כל המולקולה.
היברידיזציה של אורביטלים אטומיים.	אין היברידיזציה של אורביטלים אטומיים.
לא טוב למצבים מעוררים.	יותר טוב למצבים מעוררים.
לא טוב תיאור קשר יוני.	מתאר קשר יוני בקירוב.
לא טוב לתיאור פירוק קשרים.	תיאור חלקי לפירוק קשרים ע"י שימוש בחשבון מסוג unrestricted.
דורש מידע מוקדם על המבנה המרחבי של המולקולה.	אינו דורש מידע מדויק מוקדם על המבנה הגיאומטרי של המולקולה.

ואכן סכמת רמות האנרגיה שונה בין שתי השיטות.

באיור המולקולר BH_3 היצור ההיברידי sp^2 . ניתן זכרון שני סוגים נוספים של היברידיזציה של אורביטלים אטומיים.

מולקולר BeH_2 - היברידיזציה מסוג sp .

הקושיעצרה המולקולרית של Be היום $2s^2 2p^2$. העומתה של המולקולר היום ליגורה $H-Be-H$ כך שלים ליצור שני אורביטלים אטומיים sp של Be שהיו מוכוונים לכיוון צפוי אחד האטומי המוח וינהו תופה מקסומלית. לשם כך נסה היברידיזציה בין אורביטל $2s$ - $2p_x$ (א היום צורה המולקולרית):

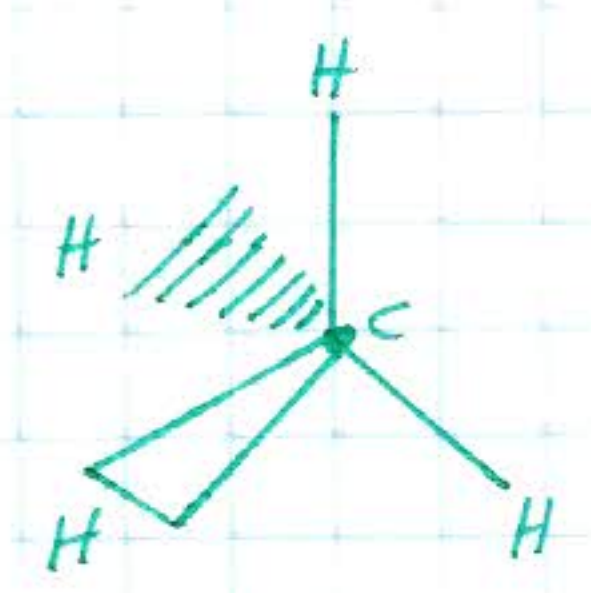


$$sp(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_x)$$

$$sp(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_x)$$

מולקולר CH_4 - היברידיזציה מסוג sp^3

המטרייה של המולקולר הוא sp^3 היברידיזציה של המולקולר של אטום הפחמן היום $2s^2 2p^2$. ליצור קשר הקשר נשתמש באורביטלי $2s$ של אטום הפחמן. ליצור ליצור 4 אורביטלים אטומיים sp^3 , צפוי האופנים, ומכיוון המוח במסודר סטריאהדראלי, ליצור כך נצרכ את ארבעת האורביטלים האטומיים $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. הימית והסקולרית המצטמת היקצנים מבוזרים באותו האופן



$$sp^3(1) = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$sp^3(2) = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$sp^3(3) = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$sp^3(4) = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

שהיצור עבור BH_3 והמשבאק המולקולר היום:

כך שנתק ארבעת האורביטלים האטומיים

$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ קופים ארבעה אורביטלים

אטומיים תכפם אקונוולנטים שמוכונים ארבעה אטומי המוח בטטרהדרר.

מק האורביטלים האטומיים ההיברידיים נתק כעת תכפם, פועצנת של

מולקולרית שמדברת את אורביטלי $1s$ של המוחים בקטנה למהפסות אגה

מולקולרית המוח. כולו נשמש כפול ונתקנה מקורבת ליצור תפועת אלקטרונים עם המדברת.

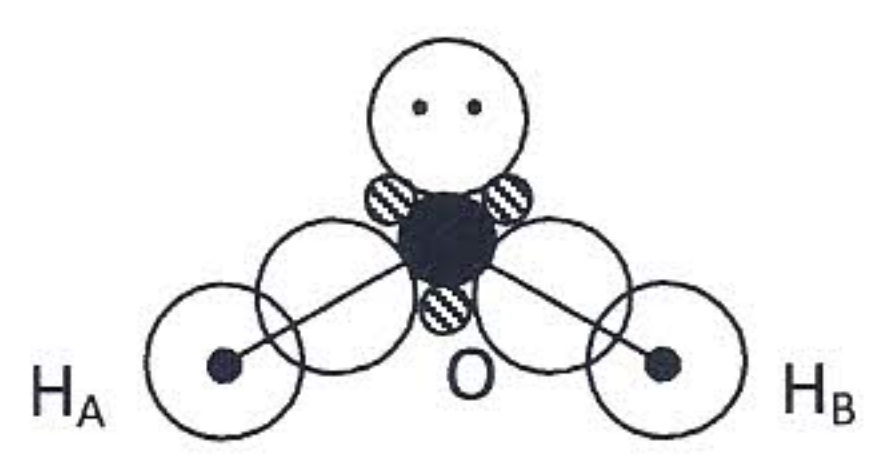
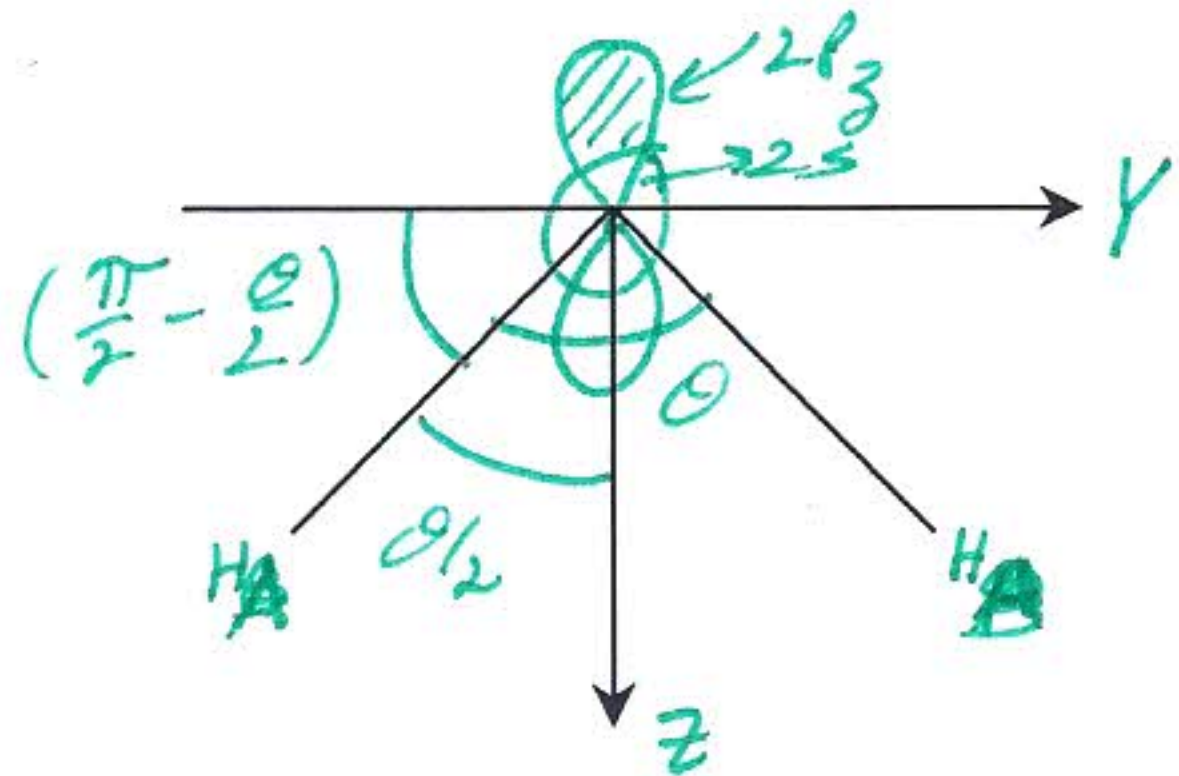
תאוריית VB למולקולת המים

מולקולת המים מורקבת מאטום חמצן יחיד ושני אטומי מימן (H₂O). הקונפיגורציה האלקטרונית של אטום החמצן במצב הייסוד הנה טריפליתית 1S²2S²2P_x²2P_y¹2P_z¹, והקונפיגורציה של אטומי המימן הנה 1S¹. האלקטרונים הבלתי מזווגים באורביטלים 2P_y¹2P_z¹ זמינים ליצור קשר כימי תוך זיווג עם האלקטרונים הבלתי מזווגים של אטומי המימן. אם נתעלם מהאלקטרונים 1S²2S²2P_x² של החמצן פונקצית הגל על-פי תיאוריית VB למערכת הנה:

$$\psi = [1S_{H_a}(1)2P_{yO}(2) + 1S_{H_a}(2)2P_{yO}(1)] \cdot [1S_{H_b}(3)2P_{zO}(4) + 1S_{H_b}(4)2P_{zO}(3)]$$

כיוון 15° מן האורך
טאטי סנטימטר 110
סנטימטר 110
4 3 2 1
3 2 1
4 3 2 1

זאת בדומה לפונקצית המכפלה שנבחרה עבור H₂. יש לבצע אנטי-סימטריזציה של פונקציה זו ולנרמלה. ניתן לראות בבירור כי מודל זה אינו מספק שכן הוא צופה קשר כימי בעל זווית ישרה (הזווית בין האורביטלים האטומיים 2P_y ו-2P_z הינה 90°) בעוד שהניסיון מראה כי זווית הקשר הנה 104.5°.



בכדי לתקן זאת נשאיר, בשלב הראשון, את זוג אלקטרונים באורביטל 2P_x במקומו ונבצע היברידיזציה של האורביטלים 2S, 2P_y ו-2P_z:

$$\begin{cases} \phi_a = N \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot 2P_z + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot 2P_y + \gamma \cdot 2S \right] \\ \phi_b = N \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot 2P_z - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot 2P_y + \gamma \cdot 2S \right] \end{cases}$$

אנליקס תנש ע-ה - 2P_x
ניכנסו זאשור זקק מונדוק
אנתם. זלזות גזות-2S
תספוד מחדות עם בקישור
זקתנדוב אנתם
התיבה בקישור
ניסול תיכיועש ב- 2S יזנתואת טילוסקיקר
זקתנדוב אנתם
התיבה בקישור
האקוויוולנטיים φ_a ו- φ_b.

כאשר הנחנו, מטעמי סימטריה, תרומה שווה של האורביטל הספרי סימטרי 2S לאורביטלים ההיברידיים האקוויוולנטיים φ_a ו- φ_b.

סומן (-) כיוון סימטריה תנובה למעון H_A בקצו
זקתנדוב אנתם
תספוד מחדות
זקתנדוב אנתם
H Se 1S
1Se
0 Se

את μ נקבע שמע צדדים האנטימטריות בין ϕ_a ו- ϕ_b :

בזמן שהמדידות האנטימטריות 25, $2\beta_y$ ו- $2\beta_z$ הן אנטימטריות, נקבע שמע

צדדים האנטימטריות כן:

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = N^2 \left[\underbrace{\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}_{\cos(\theta)} + \mu^2 \right] = 0$$

$$\Rightarrow \cos(\theta) + \mu^2 = 0 \Rightarrow \boxed{\mu = \pm 0.5}$$

$$\theta = 104.5^\circ$$

בכדי לקבל התאבדות האנטימטריות, וכוונן שבתורם את 25 כחוקה לבחור את

התבונן התוצאה $\mu = 0.5$ והסת"ב הסופרניות ϕ_a ו- ϕ_b יהיו:

$$\left\{ \begin{aligned} \phi_a &= N [0.61 \cdot 2\beta_z + 0.79 \cdot 2\beta_y + 0.5 \cdot 25] \\ \phi_b &= N [0.61 \cdot 2\beta_z - 0.79 \cdot 2\beta_y + 0.5 \cdot 25] \end{aligned} \right.$$

$$\langle \phi_a | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | \phi_b \rangle = 1 \quad N \text{ "נקבע" מתנאי הנורמליות}$$

$$N^2 (0.61^2 + 0.79^2 + 0.5^2) = 1 \Rightarrow \boxed{N = \frac{1}{\sqrt{1.25}}}$$

נלוטם:

והסת"ב נקבע כן:

$$\left\{ \begin{aligned} \phi_a &= 0.55 \cdot 2\beta_z + 0.71 \cdot 2\beta_y + 0.45 \cdot 25 \\ \phi_b &= 0.55 \cdot 2\beta_z - 0.71 \cdot 2\beta_y + 0.45 \cdot 25 \end{aligned} \right.$$

ישני אנטימטריות, אלו עליהם להוסיף אנטימטריות שלישו עבור ה- $2\beta_x$ pair

עם שני אנטימטריות שמע 4 האנטימטריות הכוללות של פחות או יותר 3

האנטימטריות של אלווה המועד עוקבות הקשרים הקוולטאים בזוג עם

האנטימטריות שבתוכם עם המועד יותר כן - $2\beta_x$ pair נוסף לזוג - $2\beta_x$

שמע
25, 28, 28
נקבע 3
אנטימטריות
אנטימטריות
הקשר
 ϕ_a, ϕ_b
 ϕ_a

$$\phi_{ep} = c_1 2\beta_z + c_2 2\beta_y + c_3 25$$

את המיקציות נקבע הקוים לסיפול ה- BH_3 .

המורה נסתם התבונן ונראה לנרמולת כק שבתור 25 והקוים כן:

$$2 \cdot 0.45^2 + c_3^2 = 1 \Rightarrow c_3 = \pm 0.77$$

כיוון שהמשקל של c_3 ממש. את סימנו של c_3 נקבע מצד השני, מסימנים
גרמתי נרצה ש-25 יהיה חיובי כפי שנתפס. לכן גרמתי חיובי

ז- קל היית מן הקשרים הקוולטים כך ש- $c_3 = +0.77$

$$\frac{2 \cdot 0.77^2}{1} + c_2^2 = 1 \Rightarrow c_2 = 0$$

צבור c_2 נשאר:
חיובי וחיובי צבור $2p_z$:

את c_1 נקבע מנימוק (אמנרומי וחיובי צבור $2p_z$):

$$c_1^2 + 0.77^2 = 1 \Rightarrow c_1 = \pm 0.64$$

כיוון ש- c_1 הוא חיובי של $2p_z$ ואת החיוביים להקדם את ה- c_1 חיובי

היית מן הקשרים הקוולטים - $c_1 = -0.64$

והאורבטל גשילי הוא:

$$\phi_{sp} = -0.64 \cdot 2p_z + 0.77 \cdot 2s$$

נבין שזו מהו החיובי, האנרגיה, של כל אחד מן האורבטלים היסודיים
התקורים לאורבטלים החיוביים השונים.

צבור ה- Bonding Hybrids ה- P-character שלהם הוא:

$$[0.55^2 + 0.77^2] \approx 0.8 \rightarrow 80\%$$

\uparrow התצפית $2p_z$
 \uparrow התצפית $2p_z$

ה- S-character הוא: $0.45^2 \approx 0.2 \rightarrow 20\%$

כלומר לאורבטלים הקוולטים יש 20% אופי P-1. 20% אופי S.

הסיבה שאם מתייחסים לאופי זה היום שהתקצנים של $2p_z$ ו- $2p_y$ הם

הכל תלויים בהתחלת מדרגת הפרדת אוק סכום החיוביים היםאנרגטיים

לסיבות מדרגת הפרדת סהה ציה ה- אהעצם c_1 החיובי.

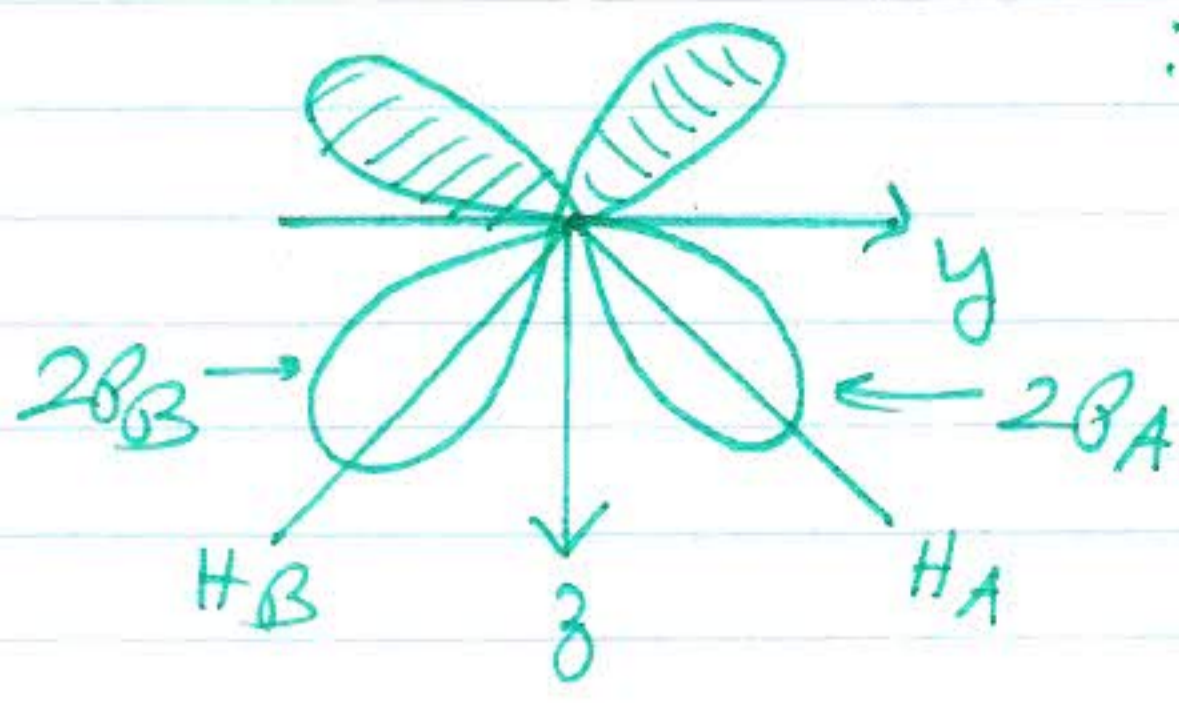
עם זאת לישם גולן ללא זה האורבטלים החיוביים כך.

$$\left\{ \begin{aligned} \phi_a &= \sqrt{0.8} \cdot 2p_A + \sqrt{0.2} \cdot 2s \\ \phi_b &= \sqrt{0.8} \cdot 2p_B + \sqrt{0.2} \cdot 2s \end{aligned} \right.$$

באופן זה $2\beta_A$ ו- $2\beta_B$ נקבעים מעקב בתווך אחדים הצורות והתנה

סלפנט:

$$\begin{cases} \sqrt{0.8} 2\beta_A = 0.55 2\beta_3 + 0.71 2\beta_4 \\ \sqrt{0.8} 2\beta_B = 0.55 2\beta_3 - 0.71 2\beta_4 \end{cases}$$



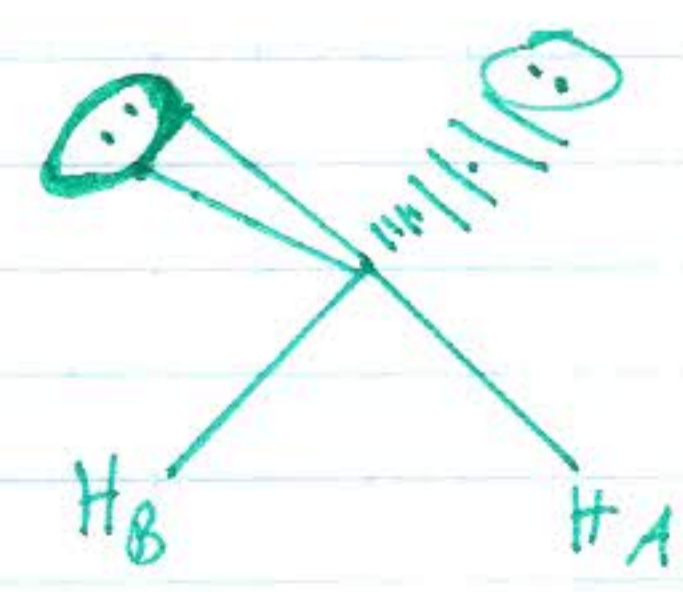
באופן זה Φ_{sp} : $\Phi_{sp} = \sqrt{0.4} 2\beta_{sp} + \sqrt{0.6} 2s$
 כאן Φ_{sp} מכון עם האורך התוקב של Φ_{sp} .

קובלם אשכך 2 זוגות lone pair, החדף ה- $2\beta_x$ והשני ה- Φ_{sp} .
 האנליס Φ_{sp} הוא 40% p ו- 60% s. בזוג שהאופיסל ה- lone-pair ה- $2\beta_x$ הוא 100% p ולא תרומת s כלל. לזוג של התרומת של זוגות ה- lone-pair האנליס צפה בזוג s- Φ_{sp} ו- Φ_{sp} שהתורמת לקשר. התרומתים הם בעלי אנליס צפה בהם לכוונתם שלם בהסתב. נכזה, אשכך, עבמת מ- Φ_{sp} ומ- $2\beta_x$ של אנליסלם אטומים חדשים סומכונם שובילו כל אחד במחציתו 70% אנליס p ו- 30% אנליס s. נבה אשכך באופן הבא:

$$\begin{cases} \Phi_{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{sp} + 2\beta_x) \\ \Phi_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{sp} - 2\beta_x) \end{cases}$$

שני אנליסלם אטומים היתר צפם Φ_{sp} ו- Φ_{sp} וצפם מחן סלפנט הצר צפם צפונת

אשכך הצונות:



לשאלת השאלה אנליסלם שיתאונם הוא הנשן של השמטת- Φ_{B_1} , Φ_{B_2} או צפ השמטת ה- $2\beta_x$ וה- Φ_{sp} עמאר ה- lone-pair? התשובות אנליסלם אשכך התשובות של אשכך מן האנליס

בתורה הראשון קיבלנו 2 אטומי הליום ϕ_{1s} ו $2p_x$ וכיוון שהאטומים הם
 ממשושים בצפיפות גבוהה, קונות גבוהה

$$\rho = \phi_{1s}^2 + 2p_x^2$$

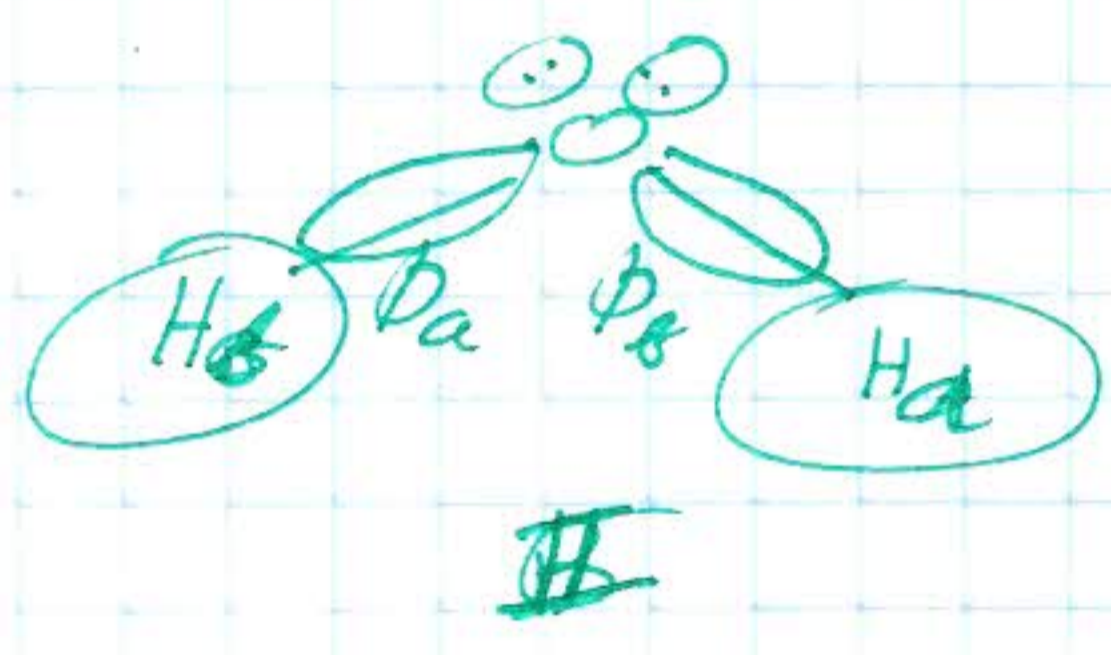
בתורה השני הצפיפות האלקטרונית גבוהה:

$$\rho = \phi_{1s,1}^2 + \phi_{1s,2}^2 = \frac{1}{2} (\phi_{1s}^2 + 2p_x^2 + 2 \cdot \phi_{1s} p_x) + \frac{1}{2} (\phi_{1s}^2 + 2p_x^2 - 2 \phi_{1s} p_x) = \phi_{1s}^2 + 2p_x^2$$

כלומר בשני התאורים הצפיפות האלקטרונית זהה וישנה התאורה, אולם, היום

היום אלקטרוניאלים ותקופים באותה המידה. משמחו סוגים אחרים, אולם להגיש
 עיבודים בתאור הסוגים, אך התאור ϕ_{1s} , $2p_x$ הוא תקף גם הוא ואלקטרוניאלים
 עתלואים לתאור הסוגים עם ϕ_{1s} ו ϕ_{2p} .

בתנאים אלה פני העל המולקולרית אשר באמצעותה ניתן לתאר את
 קורבנים עברו אנשים אצל היוסוד של המצפית:



תכלית אייך שני רשפים
 עיבודים:

$$\Psi_I^{(0)} = | 1s_0 \bar{1s}_0 \phi_{p_x} \bar{\phi}_{p_x} \phi_{p_x} \bar{\phi}_{p_x} \phi_{1s_a} \phi_{1s_b} | = \frac{\text{עבור התנאים הנקראים:}}{\dots}$$

$$= | \dots \phi_a \bar{1s}_{H_a} \phi_b \bar{1s}_{H_b} | - | \dots \bar{\phi}_a \bar{1s}_{H_a} \phi_b \bar{1s}_{H_b} | - | \dots \phi_a \bar{1s}_{H_a} \bar{\phi}_b \bar{1s}_{H_b} | + | \dots \bar{\phi}_a \bar{1s}_{H_a} \bar{\phi}_b \bar{1s}_{H_b} |$$

לפי המודל סוגים וצורתם - כל המודלים של $1s$ ו $2p_x$ הם
 סומים, יי אחרים.

עכשיו
 נניחם

באופן צורה צורה II:

$$\Psi_{II}^{(0)} = | \dots \phi_a \bar{1s}_{H_a} \phi_b \bar{1s}_{H_b} | = | \dots \phi_a \bar{1s}_{H_a} \phi_b \bar{1s}_{H_b} | - | \bar{\phi}_a \bar{1s}_{H_a} \phi_b \bar{1s}_{H_b} | - | \phi_a \bar{1s}_{H_a} \bar{\phi}_b \bar{1s}_{H_b} | + | \bar{\phi}_a \bar{1s}_{H_a} \bar{\phi}_b \bar{1s}_{H_b} |$$

עכשיו
 נניחם

ובכן Ψ_I ו Ψ_{II} שניהם מתארים רשפים תקופים המצפית ופני העל
 הכוללת הקורבן VB ורשפים:

$$\Psi_{VB,1s,2p}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I^{(0)} + \Psi_{II}^{(0)})$$

כיוון ש $\Psi_I^{(0)}$ ו $\Psi_{II}^{(0)}$ שניהם אטומים סוגים עם פני העל הכוללת היום אטומים סוגים

תחת התאמת זוג אלקטרונים.

פונקציות לבו תאמת זוגות קורונתם עבור אנטיגיות משם היוסו 3 של

המדרכת, פונקציה זו שונה לעומת מהפונקציה המקובלת שיש לה בקירוב MO-LCAO .

בקירוב MO-LCAO הפונקציה נבנת כצירימנטל סלילי של אורביטלים מולקולריים

בצורה VB היא בנויה כצירימנטל סלילי של אורביטלים אטומיים (תאמת

הובדוקו).
ה- MO-LCAO קוצם במט אורביטלים מולקולריים ע"י קומבינציה ליניארית של

אורביטלים אטומיים ואת "אולפס" אותם האלקטרונים ה- VB טוג תקופים

בין מרכיבי האטומיים שונים במולקולה

אורביטלים אטומיים המאולפס ע"י אלקטרון הוצדל באשר בשל מקדם

מתן לבצע הבחירות של אורביטלים אטומיים בכפי לקבל אורביטלים אטומיים

ומאולפס האלקטרון ה-33

תבטט המוכוונת המתקבלת שיתווצר תפופה מקסומלית בינס לבין אורביטלים

אטומיים ע"י מרכיבים אטומיים אתרים במולקולה אשר עם הם מאולפס האלקטרון

בין אורביטלים אטומיים המאולפס ע"י בתי ממוצע ומתקופים ע"י אטומיים שונים

בלתי מצוץ. התפופה לציון האלקטרונים הם האתרונים לזכות הקשר בתגית

ה- VB