

الباب الثامن

جزئ الأيدروجين

The hydrogen molecule

مقدمة :

أبسط الجزيئات المتعادلة علي الإطلاق ألا وهو جزئ الأيدروجين، علاقة هاميلتونيان غير التامة هي :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \\ \frac{me}{2m} \nabla_A^2 + \frac{me}{2m} \nabla_B^2 + \frac{1}{R_{AB}} \quad (1-1)$$

خلال تقريب بورن- اوين هايمر والذي تستخدم علي هاميلتونيان الالكترونية هو :

$$\hat{H}_{el} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1-2)$$

الطاقة الكلية عند أي فصل نووي بيني هو يمثل مجموع الطاقة الالكترونية والتنافر النووي البيني. لاحظ أن هاميلتونيان النووي يحتوي هاميلتونيان لمسألة أيون الأيدروجين H_2^+ لإلكترون واحد وواحد بالنسبة لعدد (2) إلكترون وجزء التنافر الالكتروني البيني هو :

$$\hat{H}_{el} = 2\hat{H}_{H_2^+} \frac{1}{r_{12}} \quad (1-3)$$

ومن الواضح نفس العلاقة لمسألة أيون الأيدروجين مسألة الهليوم وذرة الأيدروجين، وأحد التقريب لحل مسألة الأيدروجين H_2 هو استخدام نظرية التشويش مع دالة الموجه الصحيحة لأيون الأيدروجين H_2^+ .

هذه الطريقة ليست عملية حيث $\left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i^0 \right\rangle$ تعتبر صعبه للتقييم في

الأنظمة المغلقة هنا عن ما هي في مسألة الهليوم. حسابات عددية مباشرة

طوعت لدقة عالية لجزئ الإيدروجين H_2 وعلى أي حال، تلك الطريقة معقدة علي طول الخط ولا تستخدم للأنظمة الكبيرة جدا. ونحن هنا تدخل بإهتمام طريقة يمكن تطبيقها للجزئيات الكبيرة في الارتباط الخطي L.C.A.O لايون جزئ الإيدروجين H_2^+ التي كانت بسيطة وتؤدي إلي نتائج دقيقة. ومن خلال ذلك يمكن طبيعيا تقريبا مسألة جزئ الإيدروجين H_2 .

يوجد تقريبيين مختلفين لدالة الموجه الجزيئية وهما: الأولي تؤدي إلي "نظرية المدارات الجزيئية" والثانية مفادها "نظرية رباط التكافؤ".

أولاً: طريقة المدار الجزيئي The molecular orbital theory

هنا نستطيع كتابة مجموع دالة موجه المدار الجزيئي للحالة المستقرة لجزئ الإيدروجين كحاصل لاثنين بواحد إلكترون في المدار الجزيئي $1s\sigma$ علي هذا النحو:

$$\psi_{MO} = 1s\sigma(1) 1s\sigma(2) \quad (4-1)$$

ولو استبدلنا في الارتباط الخطي LMCO للمدار الجزيئي $1s\sigma$ وهنا قد تعتبر دالة خاصة:

$$\psi_{MO} = [N(1s_A(1) + 1s_B(1))][1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (5-1)$$

وتبادل الثابت (N) الذي يمكن إيجاده مباشرة علي هذا النحو:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{MO} | \psi_{MO} \rangle &= N^2 [1s_A(1) + 1s_B(1) + 1s_B(2) + 1s_A(2)] \\ &\quad [1s_A(1) + 1s_B(1) + 1s_A(2) + 1s_B(2)] \\ &= N^2 \langle 4 + 8S + 4S^2 = 4N^2(1+S) \end{aligned}$$

أو:

$$N = \frac{1}{2(1+S)} \quad (1-1)$$

ويمكن تقييم طاقة مدار الجزيئي الالكترونية بالشكل:

$$\begin{aligned}
E_{MO} &= \langle \psi_{MO} | \hat{H} | \psi_{MO} \rangle \\
&= 2E_H \frac{(\langle a|a\rangle)^2 + (\langle a|b\rangle)^2 + 2(\langle a|b\rangle) + 4(\langle a|b\rangle)}{2(1+S)^2} \\
&= \frac{2(\langle B|a\rangle) + 2(\langle A|b\rangle)}{1+S} \quad (8-7)
\end{aligned}$$

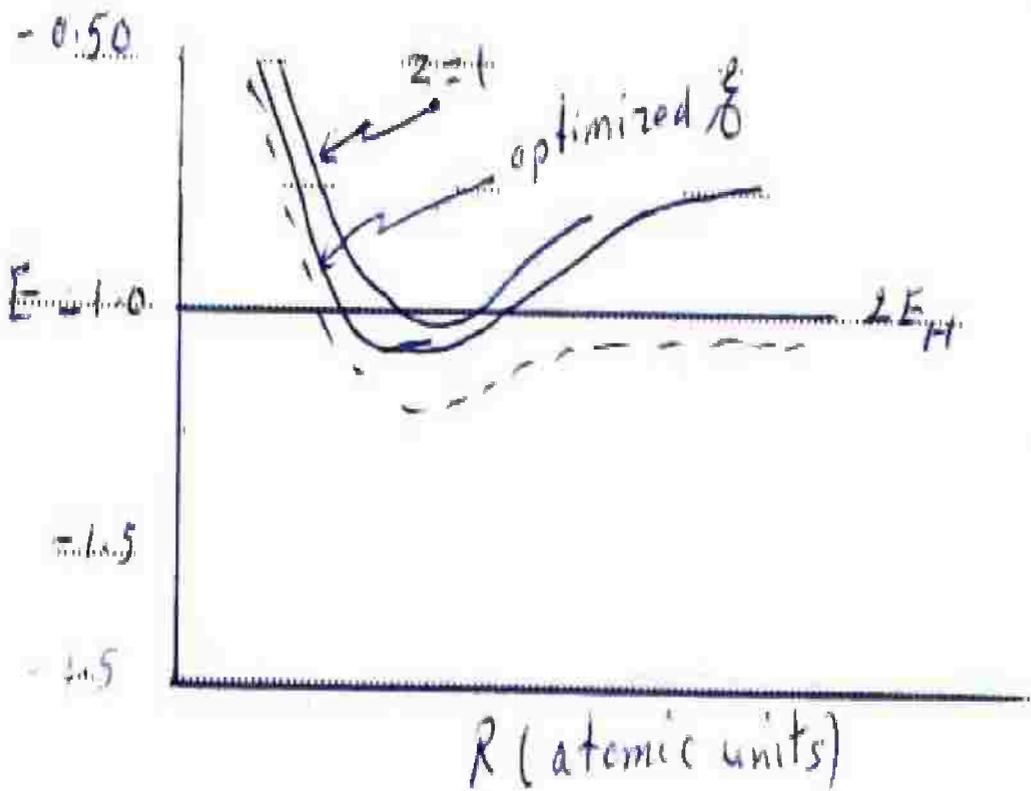
ملاحظة سوف نستخدم تلك الرموز المختصرة للتبسيط :

$$\begin{aligned}
\langle a|a\rangle &= \left\langle 1S_A(1) 1S_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A(1) 1S_A(2) \right\rangle \\
\langle a|b\rangle &= \left\langle 1S_A(1) 1S_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A(1) 1S_B(2) \right\rangle \\
\langle a|ab\rangle &= \left\langle 1S_A(1) 1S_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_B(1) 1S_B(2) \right\rangle \\
\langle a|aab\rangle &= \left\langle 1S_A(1) 1S_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A(1) 1S_B(2) \right\rangle \quad (8-8) \\
\langle B|a\rangle &= \left\langle 1S_A(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A(1) \right\rangle \\
\langle A|b\rangle &= \left\langle 1S_A(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_B(1) \right\rangle
\end{aligned}$$

ولو أجرينا حسابات عند قيم مختلفة للحد R_{AB} و لمدار هيدروجين $1S$ "مدار ذري ولوحدة شحنة نووية" فأدني قيمة وجدت للطاقة الكلية عند قيمة $R=1.59$ بوهر والطاقة الكلية عند تلك القيمة لفصل ذري وجدت -1.0974 هارتري وطاقة الفصل لذرتي الإيدروجين هي -1.5 هارتري. وقيمة التفكك المتوقعة للطاقة هي 0.0974 هارتري ومسافة

الرباط العملية هي 1.40 بوهر بينما طاقة التفكك العملية هي 1.74 هارترى والنتائج الحسابية دقيقة. ولكن القيم العددية ليست دقيقة مثلما مع ايون جزئ الأيدروجين. والنتاج أو الحاصل العددي لجزئ الأيدروجين يمكن تطويره بإدخال شحنة النواة المؤثرة Z كدالة متغيره لحساب الطاقة بالاحتفاظ للحد Z عند كل انفصال ذري فإننا نحصل علي ادني طاقة فصل لمسافة 1.38 بوهر لطاقة كلية 1.128- هارترى وطاقة تفكك 1.28 هارترى. وان قيمة Z عند حساب الفصل المتزن هي 1.197 والمحسوبة لفصل الأنوية داخليا هي فقط 0.02 بوهر من القيمة الدقيقة علي أي حال طاقة التفكك هي 0.046 هارترى والتي تكافئ حوالي 29 كيلو سعر حراري لكل مول .

وبرسم مجموع طاقة المدار الجزيئي انظر الشكل (8-1)



(8.1)

شكل (8-1) يبين مجموع الطاقات المدار الجزيئي لجزئ الأيدروجين كما هو محسوب من طريقة المدار الجزيئي، المنحني لأعلي شحنة نواه ثابتة للوحدة المنحني الوسط قبل تأثير الشحنة النووية والمنحني المتقطع - التام مقابل دالة الفصل النووي البيئي

ثانياً: طريقة رابطة التكافؤ The valence-band theory

طريقة رابطة التكافؤ بعض الأحيان تعرف بطريقة هيتلر- لندن وبدأت مع ناتج المدارات الذرية. فبالنسبة للحالة المستقرة لجزئ الأيدروجين نحصل :

$$\psi_{VB} = [N(1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2))] \quad (9-1)$$

وبتقييم ثابت المعايرة نجد :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{VB} | \psi_{VB} \rangle &= N^2 \langle 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) | 1s_A(1) 1s_B(2) \\ &\quad + 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle \\ &= N^2 \langle 1s_A(1) 1s_B(2) | 1s_A(1) 1s_B(2) \rangle \\ &\quad + \langle 1s_B(1) 1s_A(2) | 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle \\ &= 2N^2 \langle 1s_A(1) 1s_B(2) | 1s_B(1) 1s_A(2) \rangle] \\ &= 2N^2(1 + S^2) \end{aligned} \quad (10-1)$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}} \quad (11-1)$$

كما يمكن تقييم طاقة رباط التكافؤ ليعطي :

$$\langle \psi_{VB} | \hat{H} | \psi_{VB} \rangle = 2E_H + \frac{(aa|bb) + 2(Ba)a - (ab|ab) - 2S(A|ab)}{1 + S^2}$$

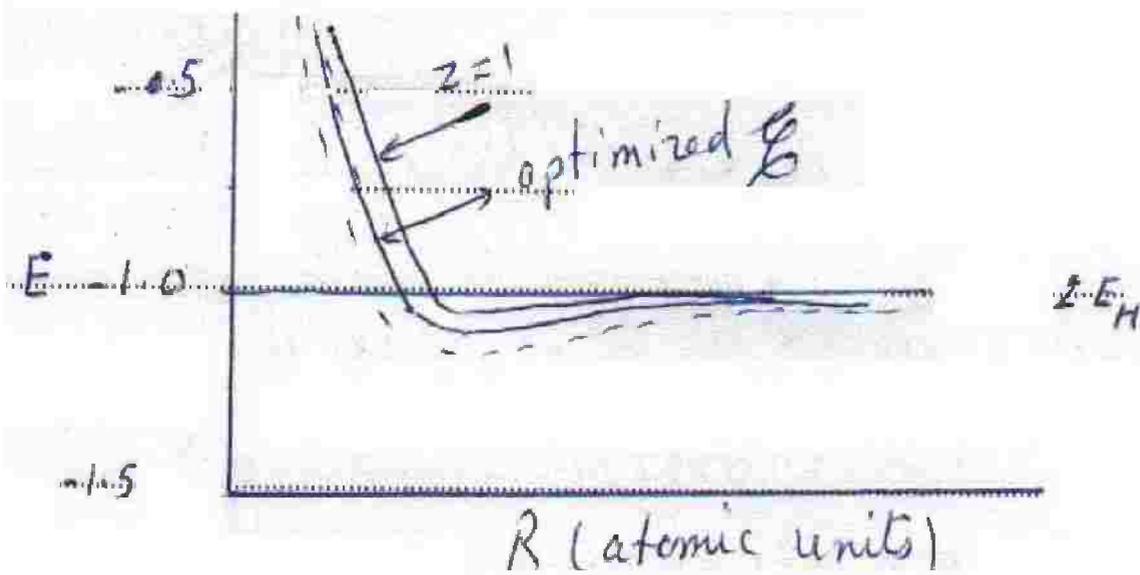
والتكاملات المختلفة كما في المعادلة (8-8) ولو حسبت الطاقة الكلية كدالة للمسافة R_{AB} مستخدماً مدارات $1s$ للأيدروجين الذري بوحدة للشحنة النووية، فقيمة أدنى طاقة عند مسافة R هي 1.51 بوهر والطاقة الكلية عند تلك المسافة 1.1105 - هارتري ولطاقة تفكك 0.1161 هارتري. والنتيجة تعتبر أفضل نسبياً عن قيم المدار الجزيئي البسيط ولكن ليست كافية لمثل التي حسبت بصورة جيدة عن طريق المدار الجزيئي مع الاهتزاز \bar{v} . ويمكن تحسين النتيجة عن طريق تأثير الشحنة النووية ليكون تعيين المتغير عن كل طول رباط، وبعد

الوصول تبين ادني طاقة عند $1.44R$ بوهر كانت 1.1389 - هارترى
 طاقة رباط 0.1389 هارترى وقيمة ξ الاهتزازية 1.166 ، والطاقة
 تعتبر أفضل نسبيا عن طاقة المدار الجزيئي مع الاهتزازية ξ . لكن طول
 الرباط المتبأ ليس بالجيد. ويرسم تكافؤ طاقة الرباط الكلية كدالة
 للفصل النووي البيئي، فإننا نحصل علي الشكل (2) والفرق واضح بين
 الشكلين (1, 2) ألا وهو أن طاقة رباط التكافؤ تؤدي إلي طاقة الفصل
 الذري الصحيح المحدد لهارترى -1.5 .

ولكي تعين الفرق بين طريقتي المدار الجزيئي وطاقات تكافؤ
 الرباط عند حدود الفصل الذري خذ المعادلة (7) و (12) والأجزاء .

$$(S \text{ } a a \text{ } b b \text{ } a b \text{ } a b \text{ } a a \text{ } a b) (B \text{ } a a \text{ } \text{ and } (A \text{ } a b))$$

وتؤول إلي الصفر كلما $-R$ تؤول إلي ما لا نهاية والمعادلة (8) تعتبر
 إذا رباط تكافؤ صحيحة لكن حدود المدار الجزيئي أيضا عالية
 بواسطة $\frac{1}{2}(a a \text{ } a a)$.



شكل (8-2) يبين حالة الطاقة المستقرة لجزيئ الإيدروجين بطريقة تكافؤ الرباط (المنحني

الأعلي) وشحنة نواه وحدة ثابتة تأثير الشحنة النووية (الوسط) والمقطع التام.

$$E_{MO} \rightarrow 2 E_H + \frac{1}{2} (aa \ a\bar{a}) \quad R = \infty \quad (8-13)$$

$$E_{VB} \rightarrow 2E_H \quad R = \infty \quad (8-14)$$

وتتأخر الإلكترون البيني الناشئ عن إلكترونين علي نفس مركز الذرة ولكي نعرف لماذا يحدث؟ فإننا نقارن دالتي الموجه وتكون إذا دالة موجه رباط التكافؤ :

$$\psi_{VB} = [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2)] \quad (8-9)$$

وبتحديد المعادلة (5) فإننا نحصل علي :

$$\psi_{MO} = [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2) - 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)] \quad (8-10)$$

الجزء الأول من المعادلة 15 (جزء التكافؤ) هما الجزئين اللذان ظهرا في دالة رباط الموجه، الأجزاء الأخيرة تفاعل الإلكترونين الموجودان علي نفس الذرة في نفس الوقت. بينما وربما يكونا مناسباً عندما تقترب مراكز الانوية الذرية من بعضها، وعليه كلما كانت R كبيرة فيعتبر التفاعل غير مناسب. وبوجود تلك الأجزاء والانوية تؤدي طاقة المدار الجزيئي إلي حدود خاطئة.

تفاعل الوضع النسبي للذرات في جزئ (تفاعل التركيب) : configuration interaction

لوجدت بعض الطرق لنزع الجزء الأيوني من دالة المدار الجزيئي حتى تفاعل فصل كبير ربما تحسن طاقة المدار الجزيئي. ولنفترض دالة موجه المدار الجزيئي كونت من حاصل احد الإلكترونين 15^b - مدار لايون جزئ الإيدروجين L.C.A.O لنحصل :

$$\psi'_{MO} = \frac{1}{2(1-S)} [1s_A(1) - 1s_B(1)][1s_A(2) - 1s_B(2)]$$

$$= \frac{1}{2(1-S)} [1_A S(1) 1_A S(2) - 1_B S(1) 1_B S(1) - 1_A S(1) 1_B S(2) - 1_B S(1) 1_A S(2)] \quad (16)$$

أجزاء التكافؤ الأيوني ظهر في هذه الدالة بإشارات معاكسة ولو أن المعادلة (16) طرحت من المعادلة (15) عند قيمة R كبيرة تلاحظ إزالة الجزء الأيوني ولنبدأ تحسين دالة الموجه ψ لتكون ارتباط خطي للمعادلة 15, 16 .

$$\psi = C_1 \psi_{MO} + C_2 \psi'_{MO} \quad (17)$$

ثم نعالج المعاملات علي أنها دوال أهتزازية في المظهر وسوف نخلط التراكيب $(\sigma_g^+)^2$, $(1\sigma_u^+)^2$ وبواسطتهما يتم حساب تفاعل التركيب البيني والمعالجة الاهتزازية تعتبر مماثلة لواحد تستخدم لتعيين دالة L.C.A.O لأيون جزئ الأيدروجين H_2^+ وناتج التعيين هو :

$$0 = \begin{vmatrix} \langle \psi_{MO} | \hat{H} | \psi_{MO} \rangle - E & \langle \psi_{MO} | \hat{H} | \psi'_{MO} \rangle \\ \langle \psi_{MO} | \hat{H} | \psi'_{MO} \rangle & \langle \psi'_{MO} | \hat{H} | \psi'_{MO} \rangle - E \end{vmatrix} \quad (18)$$

حيث لا يوجد تداخل في عناصر - جانبية وبالتالي فإن الدوال $(1\sigma_g^0)$ ، $(1\sigma_u^0)$ نجدها متعامدة .

ولو أن حسابات صورة التفاعل الداخلي اجري كدالة للمسافة R ، ولو اشتملت تأثير شحنة النواة الاهتزازية فإن إتران التداخل النووي هو 1.45- بوهر والطاقة الكلية عند هذا الانفصال هو 1.14777- هارترى وأقصى \bar{K} عند هذا الانفصال هو 1.193 . والطاقة تعتبر أفضل من المدار الجزيئي أو طاقة رباط التكافؤ ويعطي معالجة المدار الجزيئي مع صورة التفاعل الداخلي. وأفضل النتائج عند معالجة تكافؤ الرباط ومعالجة رباط التكافؤ يمكن أن تفيد لو أن بعض الطرق أمكن وجودها لتضاف إلي بعض المساهمات الأيونية ودعنا لنعمل مضاهاة لدالة الموجه علي هذا الشكل .

$$\psi = C_2 \psi_{VB} + C_2 \psi_{VB} \quad (19)$$

حيث :

$$\psi_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \quad (20)$$

فيزيائياً ψ_{AB} - تعني وضع كلا الإلكترونين علي الذرة A وكلاهما علي الذرة B علي التوالي والمعادلة (19) دالة موجه تفاعل - تركيب بيني ψ_{AB} - تقابل تركيب رابطة التكافؤ التساهمي بينهما ψ_{AB} تقابل المجموع لاثنتين مساويا التركيب الأيوني الوزني. وتعاد مرة أخرى تعيين المعاملات المختلفة فيكون الناتج المعين .

$$0 = \begin{vmatrix} \langle \psi_{VB} | \hat{H} | \psi_{VB} \rangle - E & \langle \psi_{VB} | \hat{H} | \psi_{VB} \rangle \\ \langle \psi_{VB} | \hat{H} | \psi_{VB} \rangle & \langle \psi_{VB} | \hat{H} | \psi_{VB} \rangle - E \end{vmatrix} \quad (21)$$

فلو أن حساب ترتيب التفاعل الداخلي لرابطة التكافؤ اجري كدالة للحد R مع اشتغال تأثير الشحنة النووية المتغيرة المعينة. فالناتج يؤدي إلي أن يكون مماثلا لمعالجة المدار الجزيئي مع ترتيب لتفاعل داخلي .

حسابات تامة Exact calculation

لكي نحسن استفلال طاقة الجسيم - المستغل، فانه يجب أن نتضمن r_{12}^{-2} في دالة الموجه لبعض الصور، ففي عام 1933 ادخل كلا من جيمس وكوليدج James & Coolidge دالة الموجه علي هذه الصورة

$$\psi = \frac{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)}{2I} \sum_{m n J K P} C_{m n j k p} (\lambda_1^{m_1} \lambda_2^{n_1} U_1 U_2 P + \lambda_2^{m_2} \lambda_1^{n_2} U_2 U_1 P) \quad (22)$$

حيث الرموز λ, U وصفت مسبقا وأما $-U$ فإنها تعتمد علي فصل الإلكترون الداخلي .

$$\lambda_j = \frac{r_{Ai} + r_{Bi}}{R_{AB}}$$

$$U_i = \frac{r_{Ai} - r_{Bi}}{R_{AB}} \quad (23)$$

$$U = \frac{2r_{12}}{R_{AB}}$$

والرمز α عبارة عن حد شكلي يأخذ الجزء الثالث عشر لهذا الشكل ويعطي طاقة التفكك والتي تقدر 7×10^4 هارترى أو حوالي (46) كيلو سعر لكل مول من القيمة العملية .

كما وجد العديد من العلماء من أسهموا في تقدير تلك القيم وذلك من 1905 وحتى الآن فمنهم كولوز وولنيويز Kolos & wolniewicz . وأكثر الحسابات دقة للبيانات بواسطة هذين العالمين حيث استخدمتا 90 جزئية في شكل المعادلة 22 ولم يستخدمتا تقريبا بورن - اوبنهايمر وكانت الطاقة الكلية -1.1744744 - هارترى بالنسبة لقيمة D القيمة 0.1744744 .
