

الباب السادس

الطرق التقريبية في ميكانيكا الكم

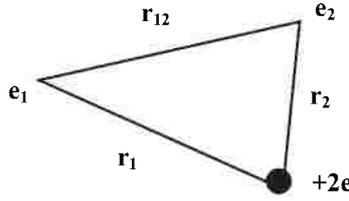
لقد بينا سابقاً كيفية حل معادلات شرودنجر لأنظمة سهلة جداً بيد أنها ذات أهمية كيميائية . أما في الأنظمة الأكثر تعقيداً أي الأنظمة المتعددة الإلكترونات مثلاً فبإمكاننا أن نبني معادلات شرودنجر لها ولكن لا يمكننا عادة حل هذه المعادلات بصورة مضبوطة وذلك لوجود حدود التناظر في طاقة الجهد ولهذا فنحن مضطرون في الرجوع إلى طرق تقريبية .

وهناك طريقتان رئيسيتان للتقريب تستخدمان لهذا الغرض أن إحدى هاتين الطريقتين هي تلك التي تستخدم نظرية التغيير **variation theory** أساساً لها وتسمى طريقة التغيير . أما الثانية فتسمى طريقة الاضطراب **Perturbation theory** .

طريقة الاضطراب :

تعتبر هذه الطريقة مفيدة لإيجاد دالات تقريبية لأنظمة ما عندما تكون على معرفة مضبوطة للدالات الموجية لأنظمة مشابهة .

فهناك العديد من الحالات التي فيها تكون المعادلات لنظام ما (ما عدا بعض الحدود القليلة) مشابهة لتلك الممكن حلها بصورة مضبوطة وكمثال على ذلك نأخذ ذرة الهيليوم، إن طاقة الجهد V لهذا النظام هي :



نموذج ذرة الهيدروجين

$$V = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

وتصبح معادلة شرودنجر كالاتي :

$$\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \psi + \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \psi + \left[E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi = 0 \quad \dots (131)$$

وبعدم وجود الحد $\frac{e^2}{r_{12}}$ يمكننا كتابة المعادلة (131) كما يلي :

$$\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \psi + V_1 \psi = E_1 \psi_1$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \psi + V_2 \psi = E_2 \psi_2$$

... (132)

وهنا تكون :

$$E = E_1 + E_2 \quad , \quad \psi = \psi_1 \psi_2$$

ولكننا لا نستطيع عمل هذا بسبب وجود الحد $\frac{e^2}{r_{12}}$ لذا ظهرت الحاجة

إلى طريقة مختلفة تعالج مثل هذه المسائل ، وطريقة الاضطراب هي إحدى الطرق المستخدمة لهذا الغرض . ووفقاً لهذه الطريقة نكتب المؤثر الهاملتوني

للنظام كالاتي :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 = \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots \quad \dots (133)$$

حيث \hat{H}^0 هو المؤثر الهاملتوني للحالة التي يمكن إيجاد الحل لها بصورة مضبوطة (\hat{H}^0 هو مؤثر ذرة الهيدروجين الهاملتوني لحل مسألة ذرة الهليوم) بواسطة المعادلة التالية :

$$\hat{H}_n^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad \dots (134)$$

حيث E_n^0 هي المستويات الطاقية غير المضطربة وإن ψ_n^0 تمثل الدالات الموجية غير المضطربة المناظرة أما \hat{H}' , \hat{H}'' فهي حدود التصحيح في حين λ تمثل عاملا متغيرا (باراميترا) يتغير من صفر إلى واحد وذلك بالاعتماد على مقدار الاضطراب ونكتب الطاقة E_n كالآتي :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^0 + \lambda^2 E_n^0 + \dots \quad \dots (135)$$

حيث E_n' , E_n'' هي حدود تصحيح الطاقة ، وكذلك نكتب الدالات الموجية بالشكل التالي :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^0 + \lambda^2 \psi_n^0 + \dots \quad \dots (136)$$

وسنهتم هنا بتصحيحات الرتبة الأولى ، أي أن جميع الحدود التي تتضمن λ^2 وما بعدها (أي حدود λ^3 و λ^4) سنهملها .
أي أن المعادلة المراد حلها هي :

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \dots (137)$$

وعند إدخال معادلات (133) و (135) و (136) في معادلة (137) ومن ثم نرتب الحدود نحصل على :

$$(\hat{H} \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0) + \lambda (\hat{H} \psi_n^0 + \hat{H} \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0) + \lambda^2 (\dots) \quad \dots (138)$$

وكما ذكرنا أعلاه نهمل λ^2 وما بعدها . ومن ثم نجعل معاملات λ^0 (أن $\lambda^0 = 1$) مساوية لصفر فإننا سنحصل على الحلين التاليين :

$$\hat{H} \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

$$\hat{H} \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0 = (E_n - \hat{H}) \psi_n^0 \quad \dots (139)$$

إن المعادلة الأولى في (139) هي بوضوح تعود إلى الحالة اللامضطربة .

كما أن المعادلة الثانية هي (139) هي حد اضطراب الرتبة الأولى

والمطلوب هنا هو إيجاد ψ_n' و E_n' حيث المفروض أننا نعرف ψ_n^0 و E_n^0 و \hat{H}^0 و \hat{H}' . ولإنجاز هذا نفترض أن ψ_n' يمكن كتابتها بشكل اتحاد خطي لدالات ذرة الهيدروجين الموجية اللامضطربة ، أي :

$$\psi_n' = \sum_j a_{jn} \psi_j^0 \quad \dots (140)$$

حيث إن a_{jn} ثوابت .

وعند الاستعانة بمعادلة (134) يمكننا كتابة التعبير التالي :

$$\hat{H}^0 \psi_n' = \sum_j a_{jn} [\hat{H}^0 \psi_j^0] = \sum_j a_{jn} E_j^0 \psi_j^0 \quad \dots (141)$$

والآن نعوض معادلة (141) في المعادلة الثانية من (139) لنحصل على :

$$\sum_j a_{jn} [E_j^0 - E_n^0] \psi_j^0 = (E_n' - \hat{H}') \psi_n^0 \quad \dots (142)$$

نضرب هذه المعادلة بالدالة ψ_n^{0*} ونجري التكامل لها ،

ومن ثم نحصل على :

$$\sum_j a_{jn} [E_j^0 - E_n^0] \int \psi_n^{0*} \psi_j^0 d\tau = E_n' \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d\tau - \int \psi_n^{0*} \hat{H}' \psi_n^0 d\tau \quad \dots (143)$$

وباستخدام خاصية التعامدية - التناسقية لدالات الحالة اللامضطربة ، أي :

$$\int \psi_n^{0*} \psi_j^0 d\tau = \begin{cases} 0 & \text{if } n \neq j \\ 1 & \text{in } n = j \end{cases} \quad \dots (144)$$

فإن المعادلة (143) ستختزل إلى الصيغة التالية :

$$E_n' = \int \psi_n^{0*} \hat{H}' \psi_n^0 d\tau = H_{nn}' \quad \dots (145)$$

وهذه هي طاقة اضطراب الرتبة الأولى وينبغي أن نضربها بالعامل المتغير λ ولأجل الحصول على ψ'_n يجب حساب الثوابت a_{jn} في معادلة (142) ولإنجاز هذا نضرب هذه المعادلة بـ ψ_i^0 ومن ثم نجري التكامل ونستخدم الشرط الوارد في معادلة (144) لنحصل على :

$$a_{in} (E_i^0 - E_n^0) = - \int \psi_i^0 \hat{H}' \psi_n^0 d\tau$$

أو :

$$a_{in} \frac{- \int \psi_i^0 \hat{H}' \psi_n^0 d\tau}{(E_i^0 - E_n^0)} = \frac{H'_{in}}{E_n^0 - E_i^0} \text{ (for } i \neq n \text{)} \quad \dots (146)$$

إن هذه المعادلة تعين جميع قيم a_{in} وهي تسمى بمعاملات الامتزاج **mixing coefficients** . ما عدا تلك التي لـ a_{nn} حيث لا يمكن تعيينها بهذه الطريقة .

ولكن يمكن الحصول عليها من تطبيق شرط التناسق والنتيجة هي أن a_{nn} تساوي صفرًا . وهكذا يمكننا كتابة النتائج النهائية لـ E_n و ψ_n الصحيحة للمرتبة الأولى كما يلي :

$$E_n = E_n^0 + \lambda H'_{nn} + \lambda^2 (\dots p4) + \dots \quad \dots (147)$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum_i \frac{H'_{in}}{E_n^0 - E_i^0} \psi_i^0 + \lambda^2 (\dots) + \dots \quad \dots (148)$$

وقد وضعنا فاصلة على علامة الجمع (أي Σ') لنشير إلى أن الحد $i = n$ قد أهمل وننظر الآن كيف تكون الطاقة لمسألة ذرة الهليوم : فإذا أهملنا

التنافر الإلكتروني $\frac{e^2}{r_{12}}$ ، فإن كل إلكترون سيساهم بـ

$$: \text{وبذا فإن } E_n^0(1) = E_n^0(2) = Z^2 E_H = 4E_H$$

$$E_n = E_n^0(1) + E_n^0(2) = 2(4E_H) = 8E_H = -108.8 \text{ eV}$$

حيث ($E_H = -13.6 \text{ eV}$) انظر معادلة (113) .

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad \text{بـ } \hat{H}' \text{ المضطرابي}$$

وإذا استخدمنا المستوى 1s لذرة الهيدروجين لدالتنا ψ_n فإننا سنكتب

المعادلة (145) كالآتي :

$$\hat{H}'_n = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{1s,1s}^2 d\tau \quad \dots(149)$$

(إن كتابة 1s مرتين في الدالة يعني أن كلا من الإلكترونين موجود

في 1s) كما أن حل هذه المعادلة يعطي :

$$E'_n = -\frac{5}{4} Z E_H = -\frac{5}{2} E_H = 34.0 \text{ eV}$$

وهكذا فإن :

$$E_n = E_n^0 + E'_n = -108.8 + 34.0 = -74.8 \text{ eV}$$

والتي هي قريبة من القيمة الحقيقية (-78.99 eV) .

وهذه الطريقة تستخدم للعديد من أنواع الاضطراب مثل تأثير البرم

الإلكتروني على المستويات الطاقية الإلكترونية . وأيضًا تأثير البرم النووي

على الدوران الجزيئي .

طريقة التغيير :

وهي أكثر الطرق التقريبية استخدامًا ، وسنطبقها

لاحقًا مع الجزيئات وبأخص عندما نريد حساب طاقات

الرنين للمركبات العضوية . أما الآن فسوف تقتصر معالجتنا على الذرات فقط .

والخطوة التي نقوم بها أن نضرب معادلة (137) بـ ψ_n^* ومن ثم نجري التكامل على كامل الفراغ لنحصل على :

$$\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau \quad \dots (150)$$

حيث E_n تمثل الطاقة المحصل عليها من دالة موجية غير مضبوطة (تقريبية) أما \hat{H} فهو الهاملتوني الكلي للنظام .

ونكتب المعادلة أعلاه بعد ترتيبها كالتالي :

$$E_n = \frac{\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n d\tau} \quad \dots (151)$$

هذه المعادلة ستعطي القيمة الحقيقية (المضبوطة) للطاقة إذا كانت الدالة المستخدمة هي دالة موجية مضبوطة (الفرضية الثالثة) ولكن مع ذلك إذا كانت ψ_n هي دالة تقريبية فإن قيمة E_n لن تمثل القيمة الحقيقية .

وبالواقع إن نظرية التغيير تخبرنا بأنه لأية دالة موجية نختارها

$$E_n > E_{true} \quad \text{نحن سيكون :}$$

(حيث E_{true} هي الطاقة الحقيقية) أي أنه مهما اخترنا دالة لتمثيل النظام فإن الطاقة التي نحصل عليها ستكون أكبر أو تساوي الطاقة الحقيقية .

فإذا استطعنا أن نختار دالة موجية لنظام تتضمن عامل تغيير واحد أو أكثر ، فإن القيم التي تعود لأقل طاقة سوف تعطي أحسن دالة لوصف النظام .

والآن نطبق التغيير كما يلي : نختار دالة تقريبية ψ_n يمكن فتحها بدلالة دالات موجية أخرى ϕ_i (مقبولة فيزيائياً) لنحصل على :

$$\psi_n = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots = \sum_{i=1}^n c_i\phi_i \quad \dots (152)$$

(إن الدالة ψ_n هنا هي اتحاد خطي لدالات موجية مستقلة وإن c_1 و c_2 و هي ثوابت) .

فإذا عرضنا هذه الدالة في معادلة (151) ومن ثم خفضنا الطاقة إلى الحد الأدنى (وذلك بإجراء تفاضل نسبة إلى أحد عوامل التغيير وجعل الناتج مساوياً لصفر) فإننا سنحصل على تقريب جيد للطاقة بشرط استخدام المؤثر \hat{H} الصحيح للنظام .

والآن إذا استخدمنا ثلاث دالات موجية مستقلة خطياً في

معادلة (152) فسوف تكتب الدالة بالشكل التالي : $\psi_n = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$ وعند تعويضها في معادلة (151) نحصل على :

$$E_n = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3) \hat{H} (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)^2 d\tau} \quad \dots (153)$$

أي أن :

$$\int [c_1c_1\phi_1 \hat{H}\phi_1 + c_1c_2\phi_1 \hat{H}\phi_2 + c_2c_2\phi_2 \hat{H}\phi_2 + c_2c_1\phi_2 \hat{H}\phi_1 + \dots] d\tau$$

$$\int E [c_1c_1\phi_1\phi_1 + c_1c_2\phi_1\phi_2 + \dots] d\tau \quad \dots (154)$$

ولأجل تبسيط هذه المعادلة وتنظيمها نستخدم التعابير المختصرة بدلاً من التكاملات المنفردة وكما يلي :

$$\int \phi_i \hat{H}\phi_j d\tau \quad \dots (155)$$

$$\int \phi_1 \phi_j d\tau \equiv S_{ij}$$

وبذا نكتب معادلة (154) بالصيغة التالية :

$$\begin{aligned} & [c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} + c_2 c_1 H_{21} + c_1 c_3 H_{13} + c_3 c_1 H_{31} \\ & + c_3 c_2 H_{32} + c_2 c_3 H_{23} + c_3^2 H_{33}] \\ & = E [c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + \dots] \quad \dots (156) \end{aligned}$$

ولأجل تعيين c_1 عند الحد الأدنى نجري تفاضلاً نسبة إلى c_1 .

$$2c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_2 H_{21} + c_3 H_{13} + c_3 H_{31} = \left(\frac{\partial E}{\partial c_1} \right)$$

$$c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + \dots] + E (2c_1 S_{11} + c_2 S_{12} + \dots)$$

وعندما نجعل $\left(\frac{\partial E}{\partial c_1} \right) = 0$ فإن المعادلة أعلاه تصبح كالاتي :

$$C_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} = E (c_1 S_{11} + c_2 S_{12} + c_3 S_{13}) \quad \dots (157)$$

(حيث إن : $S_{ij} = S_{ji}$, $H_{ij} = H_{ji}$) .

ويمكن كتابة معادلة (157) بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$c_1 (H_{11} - S_{11}E) + c_2 (H_{12} - S_{12}E) + c_3 (H_{13} - S_{13}E) = 0 \quad \dots (158)$$

وبنفس الطريقة نحصل على معادلتين أخريين عندما نجري التفاضل

الجزئي نسبة إلى c_2 , c_3 وهما :

$$c_1 (H_{21} - S_{21}E) + c_2 (H_{22} - S_{22}E) + c_3 (H_{23} - S_{23}E) = 0 \quad \dots (159)$$

$$c_1 (H_{31} - S_{31}E) + c_2 (H_{32} - S_{32}E) + c_3 (H_{33} - S_{33}E) = 0 \quad \dots (160)$$

إن محددة **determinat** العوامل c_i يجب أن تساوي صفراً لهذا

النوع من المعادلات الآتية ، أي أن :

$$\left\{ \begin{array}{l} (H_{11} - S_{11}E) (H_{12} - S_{12}E) (H_{13} - S_{13}E) \\ (H_{21} - S_{21}E) (H_{22} - S_{22}E) (H_{23} - S_{23}E) \\ (H_{31} - S_{31}E) (H_{32} - S_{32}E) (H_{33} - S_{33}E) \end{array} \right\} = 0 \dots (161)$$

والآن نرجع إلى المثال السابق ، ذرة الهليوم : وسنهمل حد التناثر $\frac{e^2}{r_{12}}$ كافتراض أولى، ونتصور أن كل إلكترون يتحرك حول نواة الهليوم ذى الشحنة $Z = +2$. وسيكون المدار ψ_1 الأقل طاقة للهليوم عبارة عن حاصل ضرب مدارين ϕ_1 و ϕ_2 (كل منهما يمثل مدار ذرة هيدروجين) .

$$\psi_1 = \exp\left(-\frac{Zr_1}{a}\right) \exp\left(-\frac{Zr_2}{a}\right) \dots (162)$$

(إن ψ_1 المعطاة هنا هي غير متناسقة) .

وإذا عوضنا هذه الدالة في معادلة (151) فإننا سنجد أن الطاقة تساوي 74.8 - إلكترون فولت . وعند مقارنتها بالقيمة الحقيقية 79.99 eV - فإن نتيجتنا ستكون مقبولة إذا أخذنا بنظر الاعتبار الدالة التقريبية المستخدمة .

والخطوة اللاحقة هي تحسين الدالة الموجية باستخدام بعض عوامل التغيير وسيكون اختيارنا لـ Z عاملاً للتغيير (ولنفترض أن Z غير ثابتة) وسنقوم بتخفيض الطاقة E_1 نسبة إلى Z لإيجاد أحسن طاقة E والقيمة الفعالة effective value .

ويبدو أن هذا الافتراض مقبول لأننا نتوقع أن وجود إلكترون إضافي سيتسبب في حجب شحنة نووية عن الإلكترون الآخر . والآن نكتب الدالة الموجبة التجريبية (والمنتاسقة) كآتي :

$$\psi_1 = \phi_1 \phi_2 = \frac{Z^3}{\pi a^3} \exp\left(-\frac{Zr_1}{a}\right) \exp\left(-\frac{Zr_2}{a}\right) \quad \dots (163)$$

أما المؤثر الهاملتوني لذرة الهليوم فهو :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \frac{e^2}{r_{12}} \quad \dots (164)$$

حيث Z هي الشحنة النووية الحقيقية .

وعندما يؤثر المؤثر \hat{H} على الدالة ψ_1 سنحصل على :

$$\hat{H}\psi_1 = H\phi_1\phi_2 = (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\phi_1\phi_2 - Ze^2 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right]$$

$$\phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1\phi_2$$

أو بالشكل التالي :

$$\hat{H}\psi_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} - (\phi_2\nabla_1^2\phi_1 + \phi_1\nabla_2^2\phi_2) - \frac{Ze^2}{r_1} \phi_1\phi_2 - \frac{Ze^2}{r_2} \phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1\phi_2 \quad \dots(165)$$

إن كلا من ϕ_1 و ϕ_2 هو أوربيتال ذرة الهيدروجين (وقد استبدلنا

فيه Z بـ Z') ويجب أن يحققا معادلة ذرة الهيدروجين .

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2\phi_1 - \frac{Z'e^2}{r_1} \phi_1 &= Z'^2 E_H \phi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2\phi_2 - \frac{Z'e^2}{r_2} \phi_2 &= Z'^2 E_H \phi_2 \end{aligned} \right\} \quad \dots(166)$$

وعند تعويض (166) في معادلة (165) ومن ثم نرتب

الحدود لنحصل على :

$$\hat{H}\psi_1 = 2Z'^2 E_H \phi_1\phi_2 + (Z' - Z)e^2 \left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right] \phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1\phi_2$$

$$= 2Z'E_H\psi_1 + (Z' - Z)e^2 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \psi_1 + \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1 \quad \dots (167)$$

والآن نضرب هذه المعادلة بـ ψ_1^* ومن ثم نجري تكاملاً على كامل الفراغ لإيجاد E_1 من معادلة (151) ، وسنهمل المقام لأنه يساوي واحداً على اعتبار أن الدالات متناسقة :

$$\begin{aligned} E_1 &= \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau \\ &= \int \psi_1^* (2Z'^2 E_H) \psi_1 d\tau + (Z' - Z)e^2 \int \psi_1^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \\ &\quad \psi_1 d\tau + \int \psi_1^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1 d\tau \quad \dots (168) \end{aligned}$$

إن الحد الأول يمكن إيجاده بسهولة لأن $2Z'^2 E_H$ هي كمية ثابتة ، أي أن :

$$\int \psi_1^* (2Z'^2 E_H) \psi_1 d\tau = 2Z'^2 E_H \int \psi_1^* \psi_1 = 2Z'^2 E_H \quad \dots (169)$$

أما الحد الثاني فيعطي :

$$\begin{aligned} (Z' - Z)e^2 \int \psi_1^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_1 d\tau &= (Z' - Z)e^2 \int \phi_1 \phi_2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \phi_1 \phi_2 d\tau \\ &= (Z' - Z)e^2 \int \phi_1 \phi_2 \left(\frac{1}{r_1} \right) \phi_1 \phi_2 d\tau + (Z' - Z)e^2 \int \phi_1 \phi_2 \left(\frac{1}{r_2} \right) \phi_1 \phi_2 d\tau \\ &= (Z' - Z)e^2 \int \phi_1 \left(\frac{1}{r_1} \right) \phi_1 d\tau + (Z' - Z)e^2 \int \phi_2 \left(\frac{1}{r_2} \right) \phi_2 d\tau \quad \dots (170) \end{aligned}$$

حيث إنه في حد r_1 يكون $\int \phi_2 \phi_2 d\tau = 1$ وفي حد r_2

يكون $\int \phi_1 \phi_1 d\tau = 1$ (أيضاً) .

إن الحدين في معادلة (170) هما متماثلان ، لذا نكتب :

$$\begin{aligned}
(Z'-Z)e^2 \int \psi_1^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_1 d\tau &= 2(Z'-Z)e^2 \int \phi_1 \left(\frac{1}{r_1} \right) \phi_1 d\tau \\
&= 2(Z'-Z)e^2 \int \frac{\phi_1^2}{r_1} d\tau \\
&= -4(Z'-Z)Z'E_H \quad \dots (171)
\end{aligned}$$

أما الحد الأخير في معادلة (168) فقد تم حسابه عندما تطرقنا لطريقة الاضطراب .

$$\int \psi_1^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1 d\tau = -\frac{5}{4} Z'E_H \quad \dots (172)$$

والآن ندخل المعادلات (169) و (171) و (172) في معادلة (168) لينتج لنا :

$$= -2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4} Z' | E_H \quad \dots (173)$$

والآن ومن أجل إيجاد أحسن قيمة للنظافة نقوم بتخفيض E_1 إلى الحد الأدنى وذلك بإجراء تفاضل نسبة إلى Z' أي :

$$\frac{\partial E_1}{\partial Z'} = 0 = \left[-4Z' + 4Z - \frac{5}{4} \right] E_H$$

ومنها نحصل على :

$$Z' - Z - \frac{5}{16} \quad \dots (174)$$

إن هذه القيمة لـ Z' تعطي أحسن طاقة ممكنة مناظرة للدالة الموجية المختارة وعند تعويض Z' في معادلة (173) نحصل على :

$$E_1 = \left[-2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 + 4Z \left(Z - \frac{5}{16} \right) - \frac{5}{4} \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right] E_H = -77.5 \text{ eV}$$

وهي قريبة من القيمة الحقيقية 78.99 eV - وأحسن من القيمة التي حصلنا عليها من طريقة الاضطراب (وقد كانت 74.8 eV -) .

التركيب الجزيئي : Molecular structure :

فيما سبق لم نتطرق إلى الذرات ، والآن نستطيع الشرح ووصف كيفية اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات . يوجد نوعان (متطرفان) في الترابط :

روابط نقية أيونية وأخرى نقية تساهمية فالرابطة الأيونية النقية تتطلب أن تفقد ذرة كلياً لإلكتروناتها (أو أكثر) ونقله (أو نقلها) لذرة أو ذرات أخرى مكونة أيونات . ومن المحتمل أنه لا يوجد ترابط أيوني نقي ولكن مع ذلك يوجد العديد من المركبات الأيونية (تلك المركبات تمتلك خاصية أيونية عالية) .

أما الترابط التساهمي النقي فيتطلب أن تشارك ذرتان لإلكترونيهما (أو أكثر) بالتساوي ، وهذا الترابط ممكن في مركبات تسمى الجزيئات الثنائية الذرة المتجانسة مثل O_2 , Cl_2 , N_2 . ولا يوجد سبب هنا للاعتقاد بأن إحدى الذرتين تمتلك قابلية جذب الإلكترونات نحوها أكبر مما للأخرى .

وتقع معظم المركبات بين هذين الحدين المتطرفين للترابط يسمى المعامل الذي يرتبط بدرجة جذب ذرة في مركب لإلكترون الترابط نحوها بالسالبية الكهربائية **electronegativity** وقد تمكن ميليكان **Muliken** من إيجاد علاقة لحساب السالبية الكهربائية (z) من جهود التأين (I) والآلفة الإلكترونية (i) .

$$z = \frac{1 + A}{5.6} \quad \dots (175)$$

وقد استطاع باولنك **Pauling** أيضاً حساب قيم السالبية الكهربائية وقد استخدم الفرق الطاقى (Δ) بين طاقة الرابطة الحقيقي وطاقة الألفة التساهمية ، وجعل الفرق الطاقى مقياساً لفرق السالبية الكهربائية بين ذرتي الرابطة (مثل $A - B$) وهكذا فمعادلة باولنك هي :

$$\sqrt{\Delta} = z_B - z_A \quad \dots (176)$$

وتساعدنا قيم السالبية الكهربائية على معرفة الخاصية الأيونية في الرابطة . وكلما كان الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتي المركب كلما كان المركب أكثر أيونية ، (وبالتالي أكثر قطبية) .

كما أن المعالجة الصحيحة والكاملة للجزيئات يجب أن تستند على ميكانيك الكم وأنه من غير الممكن إدراك ثباتية الرابطة التساهمية (وكما هو الحال في H_2) من دون ميكانيك الكم .

وبسبب الصعوبات الرياضية الناشئة من تطبيق ميكانيك الكم للجزيئات ، حاول الكيميائيون استخدام العديد من الطرق والمفاهيم التجريبية لوصف الترابط وأن الطريقة التقريبية الأكثر استخداماً في وصف التركيب الإلكتروني الجزيئي هي طريقة المدار الجزيئي .

* * *