الباب السادس

الطرق التقريبية في كيمياء الكم

Approximation Methods in Quantum Chemistry

مقدمة :

النظام الإيدروجيني (عبارة عن ذرة إيدروجين حاملة لإلكترون واحد) هذا النظام الكيميائي الوحيد لتلك الحقيقة له شكل مغلق وحل ميكانيكا الكم له معلوم. والطريقة الواضحة المستخدمة لأبعد الحدود، هي الطريقة المباشرة الحل من معادلة شرودنجر بواسطة التقنية العددية. كما أن العديد من العاملين في هذا المجال اهتموا واخذوا وقتا كبيرا ومجهود للوصول إلي هذا التقريب. والطرق الشائعة المستخدمة في كيمياء الكم موضوعة علي نظريتين هما نظرية التشويش ونظرية التغيير.

١- نظرية التغيير: Variation theory

نفترض معادلة شرودنجر تصف بعض الأنظمة .

$$\hat{H}\psi = E_i\psi_i \qquad (٦-١)$$

حيث (i) إشارة تشير الحالة للنظام كما يوجد تدوين تام للطاقة قيم ذاتية eign values (تعرف بطيف قيمه ذاتية) والقيم المقابلة للدوال الذاتية. وهنا ربما لا نستطيع حساب أو غالبا نقدر تلك الحلول.

مثال: يوجد عدد لا نهائي لحالات مثبته لذرة الإيدروجين حيث $1 \le n \le \infty$ بالإضافة وكأنها سلسلة متصلة. وعلي أي حال لو أن معادلة شرودنجر تأخذ أي دلالة فيجب بقاؤها والحل للدلالة ψ_i في المعادلة (1) تعتبر مستقلة خطيا إذا :

$$\int \psi^*\psi_j \, dv = \delta_{ij} \qquad (٦-٢)$$

openkanal.com

حيث $i.j$ تشير إلي الحالات وبالتكامل علي كل الفراغات $-\delta_{ij}$ تعرف بدالة دلتا لكرونكر Kroncker delta function هذه الدالة تساوي الوحدة عندما $j = I$ ، وصفر عندما لا يتساويان (orthogonal and normalized) أي هذه الدالة تامة (orthonormal) وتعرف في هذه الحالة فراغ هيلبرت (Hilbert space) وأيه دوال أخري مثلا (U) في نفس الفراغ يمكن تركيبها علي النحو:

$$U=\sum_i a_j \psi_i \qquad (٦-٣)$$

يتطلب تعادل الدالة (U) أن :

$$\sum_i a_i^* a_i = 1 \qquad (٦-٤)$$

نعتبر قيمة متوقعة لها ميلتونيان $\langle H \rangle$ مع الاحتفاظ بالدالة (U)

$$\begin{aligned}\langle H\rangle &= \int V^A \hat{H} U dv \\ &= \sum_i \sum_j \int a^A \psi_i^* \hat{H} a \psi_i dv \\ &= \sum_\xi \sum_j a^A a \int \psi_i^A \hat{H} \psi_i dv \end{aligned} \qquad (٦-٥)$$

وبسبب علاقة شرودنجر بالمعادلة (٦-١) $\hat{H}\psi_i$ مساوية $H_j \psi_i$ معطية :

$$\begin{aligned}\langle H\rangle &= \sum_i \sum_j a^A a E_j \int \psi_i^A \psi_i dv \\ &= \sum_i \sum_j a^A a E_j \delta_{ji} \\ &= \sum_i a^A a E_i \end{aligned} \qquad (٦-٦)$$

وبطرح ادني طاقة (E) من كلا الجانبين للمعادلة (6-6) لنحصل :

$$\langle H\rangle - E_o = \sum_i a^A a (E_j - E_o) \qquad (٦-٧)$$

obeikandi.com

كل من $a_i^A a_i$ ليست سالبة، كما $(E_i - E_o)$ إذا :

$$\langle H \rangle - E_o \geq 0 \qquad (٦ - ٨)$$

هذه المعادلة مهمة جدا تدلنا علي أن القيمة المتوقعة لهاميلتونيان مع الاحتفاظ لأي دالة مقدره، $\int U^* \hat{H} U dv$ دائما فوق الطاقة الأرضية للنظام .

هذا الاستنتاج يعطينا السبيل لاستنباط دوال لموجه تقريبية. لو دالة موجه تقريبية أنشئت مع الاحتفاظ لبعض الدوال الاهتزازية ولتكن λ_o فعلي ذلك مجموعة المعادلات الاهتزازية .

$$\frac{\partial \langle H(\lambda_k) \rangle}{\partial \lambda_k} = 0 \qquad (٦ - ٩)$$

وهذه هي قاعدة التغيير أو نظرية التغيير .

معالجة نظرية التغيير لذرة الهليوم- المستقرة :

لكي نبدأ في استخدام نظرية التغيير، سوف نطبقها للحالة المستقرة لذرة الهليوم. ولكي نتفادى حمل عدد كبير من الوحدات فإننا نمتلك في مسألة ذرة الإيدروجين، دعنا نعين مجموعة وحدات جديدة هنا- كتلة إلكترون ساكنة m_e، لو شحنة e'، وطول هو قطر ذرة بوهر، a وعزمه الزاوي ثابت بلانك مستويا علي 2π ، h فمع تلك الوحدات تعرف بوحدات الذرة ووحدة الطاقة هي وحدة طاقة هارتري Hartree energy units وان طاقة الوضع لذرة الإيدروجين في الحالة المستقرة (الأرضية) هي (-2 or $-27.21473159 eV$) (بقسمة الجول علي شحنة الإلكترون تعطي القيمة بالإلكترون فولت) باستخدام تلك الوحدات معامل الطاقة الحركية لميكانيكا الكم للإلكترون لتصبح $-\frac{1}{2}\nabla^2$ ، بينما التجاذب النووي هو $-Z/r$ (لاحظ أن تلك الوحدات المستخدمة تتضمن استخدام وحدات الإلكترون) غير الكتل المختزلة للطاقة الحركية وللحسابات الدقيقة سوف تجري بعض التعديلات عليها.

ويحتوي هاميلتون لذرة الهليوم علي الطاقة الحركية لكل إلكترون $-\frac{1}{2}\nabla^2$ ، طاقة التجاذب الوضعية النووية لكل إلكترون $-\frac{Z}{r_1}$ ، وطاقة الوضع للتنافر الداخلي $\frac{1}{r_{12}}$ ، إذا :

$$\hat{H} \quad \frac{1}{2}\nabla_1^2 \frac{Z}{r_1} \quad \frac{1}{2}\nabla_2^2 \frac{Z}{r_1} + \frac{1}{r_{12}} \qquad (٦ - ١٠)$$

ولو لم يوجد جزء التنافر بين الإلكترون داخليا فانه يمكن فصل المتغيرين، والمسألة يمكن حلها في إطار مغلق وبالتالي معامل هاميلتونيان عبارة عن مجموع لإثنين هيدروجين.

والدالة الموجبة هي حاصل لاثنين لدالة موجية هيدروجينية هذا الاقتراح يعتبر محاولة مناسبة واشتقاقها من حاصل دالتين هيدروجين، لكن مع إضافة بعض الدوال الاخري بإنشاء دالة موجه عديدة الجسيم كحاصل لكمية دوال واحد إلكترون لتستخدم في تقريب الجسيم- المستقل لدالة الموجه. كما أن دالة موجه الجسيم المستقل للهيليوم بأخذ هذا الشكل.

$$\psi\ (1,2) = x(1)\,x(2) \qquad (٦ - ١١)$$

حيث العدد يدلنا إلي أين يتحرك الإلكترون، الذي يصور بواسطة الدالة وبالتالي سوف يستخدم هاميلتوينان ويكون صحيح للمعادلة (6-10) .

نحن الآن نهتم بالحالة المستقرة (الأرضية) لذرة الهليوم وبالتالي دعنا نبدأ بدوال المحاولة لشكل مدار (S) لذرة الإيدروجين لكي نمتلك حدود الاهتزاز، ثم نستبدل الشحنة النووية في الدالة مع تأثير شحنة النواة ξ- حيث تعتبر حدود الاهتزاز باستخدام $F_o(\phi)$ معادلة في الباب الثالث، $T_{oo}(\theta)$ ، $R_{10}(r)$ في جدول (١) في الباب الخامس وهو علي التوالي :

$$R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2}\, e^{-\rho/2} \ ، \quad T_{oo}\frac{\sqrt{2}}{2} \quad ، \quad F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{\pm iM\phi}$$

علي التوالي والوحدات الذرية .

فأول محاولة لجسيم واحد يأخذ شكل الدالة :

$$\chi_{12}(i) = \left(\frac{\xi_i^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi i r i} \qquad (١٢ - ٦)$$

جدول (1-6) بعض الأرقام العددية المصاحبة لجيندري (المعادلة للوحدة)

J	M	$T_{JM}(\theta)$
0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$
1	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2	0	$\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
2	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
1	0	$\frac{3\sqrt{14}}{4}\sin^2\theta$

obeikandl.com

3	± 1	$\frac{\sqrt{42}}{8}(5\cos^2\theta - \cos\theta)$
3	± 2	$\frac{\sqrt{105}}{4}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$
3	± 3	$\frac{\sqrt{70}}{8}\sin^3\theta$

والمعادلة (12- ٦)- دالة ذاتية لهاميلتونيان هيدروجين بشحنه نووية ζ_i (جزئيا محجبة) والقيمة الذاتية هي $-\zeta^2/2$ فبالنسبة لذرة الهليوم في الحالة المستقرة، سوف نفترض أن الإلكترونين في نفس المدار 1S إذا كلا من ζ_{ij} متساويان، وبالتالي نستطيع إزالة الرمز ونستطيع حقيقة دالة المحاولة الهيدروجينية في شكل لننجز بعض العمل علي حسابات القيمة المتوقعة لهاميلتونيان.

وبطرح وإضافة ζ/r_1 ، ζ/r_2 إلي المعادلة (6-10) هاميلنوينان وتعدل لتعطي الشكل

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\zeta}{r_1}\right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\zeta}{r_2}\right] + (\zeta - Z)\left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] + \frac{1}{r_{12}} \qquad (١٣ - ٦)$$

استبدل ZJ(2) فأول محددين هما عبارة هامبلتونيان هيدروجين من حيث أن المعادلة (6-12) تعتبر دالة ذاتية بقيمة ذاتية هي $-\zeta^2/2$ هذه تجنبنا في الحقيقة الامتلاك لتقييم التكامل الداخلي لمعامل الطاقة الحركية لأي عوامل أخري.

ولإيجاد القيمة المتوقعة لهاميلتونيان مع احتفاظ دالة المحاولة فتكون دالة المحاولة المعادلة 6-12 مع المعادلة (١٣- ٦) مستبدلة لأجل الحد x_2^1 وسوف نختصرها كما يلي :

$$\psi(1,2) = 1S(1)\,1S(2) \qquad (١٤- ٦)$$

أحداث استخدام القيم الذاتية للدالة الايدروجينية سوف تعين قيمة متوقعه لهاميلتونيان هي (بالتكامل علي فراغ كلا من إلكترون واحد والإلكترون 2) .

$$\iint 1\hat{S}(1)1\hat{S}(2)\,\hat{H}\,IS(1)\,IS(2)\,dv_1\,dv_2$$

$$= \left[-\frac{\xi^2}{2}\right]\int 1^A S(1)1\hat{S}(1)\,dv_1 \int 1\hat{S}(2)1S(2)\,\partial v + (\xi - z)\left[1S^A(1)\frac{1}{r_1}IS(1)\right.$$

$$\left. dv_1 \int 1\hat{S}(2)1S(2)\,dv_2 + \int 1S^A(2)\frac{1}{r_1}1\hat{S}(2)\,dv_1 \int 1\hat{S}(1)1S(1)\partial v_1\right]$$

$$\iint 1S^A(1)1S^A(2)\frac{1}{r_{12}}\,IS(1)\,IS(2)\,dv_1\,dv_2 \qquad (١٥- ٦)$$

لاحظ أن كل الثوابت تستطيع تحليلها للتكامل لو لم يوجد عامل يؤهل كلا الإلكترونين وانه يمكن فصل التكامل علي واحد إلكترون فقط .

وزيادة علي ذلك يستخدم التكامل لدالة واحدة فقط، ولا معامل يعدل تلك التكاملات وعليه فانه يساوي الوحدة أيضا الجزء $1/r_1$ يكون مماثل ما عدا الرموز وأيضا التكامل أيضا له مساو وبالتالي القيمة المتوقعة لهاميلتونيان :

$$\langle H \rangle = -\xi^2 + 2(\xi - 2)\int 1S^A(1)\frac{1}{r_1}1S^A\,dv_1$$

$$+ \iint 1\hat{S}(1)1S^A(2)\frac{1}{r_{12}}\,IS(1)\,IS(2)\,dv_1\,dv_2 \qquad (١٦- ٦)$$

openkanar.com

تمتلك دالة محاولة لدائرة متماثلة. وبتكامل عناصر الحجم الدائري $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ علي متغيرات الزاوية نحصل علي :

$$dv_1 = 4\pi r_i^2 \, dr_i \qquad (٦ - ١٧)$$

فأول تكامل للمعادلة (6-16) من السهل تقييمها :

$$\int 1S^*(1)\frac{1}{r_1}1S(1)dv_1 = \frac{\xi^3}{\pi}4\pi\int_0^\infty e^{-\xi r_1}\frac{1}{r_1}e^{-\xi r_1^2}dr_1$$

$$4\xi^3\int_0^\infty r_1 e^{-2\xi r_1}dr_1$$

$$= \frac{4\xi^3}{4\xi^2} = \xi \qquad (٦ - ١٨)$$

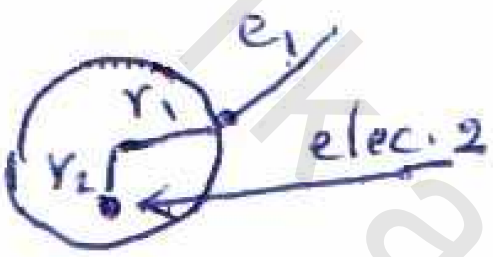
والمتبقي من التكامل يعتبر أكثر صعوبة وعموما يمكن تقييم ذلك بأسلوب واضح، وهو إجراء التكامل علي محاور إلكترونين ثم بعد ذلك علي إلكترون واحد. فلو اعتبرنا (r) لإلكترون واحد وثابت عند قيمة (r_1). ونتصور تأثير الشحنة الالكترونية موزعة علي الجسم الكروي بالتساوي علي نصف قطر (r_1). والمعني الفيزيائي للحالة هو اعتبار شحنه دائرية لنصف قطر (r_1) وتبدو العلاقات التقليدية للجهد من النقطة المشحونة (في هذه الحالة الالكترون٢) بتفاعله مع المدار المشحون (للإلكترون واحد) وهذا معلوم فلو النقطة المشحونة (إلكترون 2) خارج الغلاف فالجهد هو نفسه كما لو الشحنة علي الغلاف موضوعة علي مركز المدار ولو أن النقطة المشحونة في أي مكان داخل الغلاف فان الجهد سيأخذ قيمة ثابتة والقيمة ذاتها سوف تأخذ لو أنها علي السطح .

أو بمعني لو أن الإلكترون (2) خارج الدائرة للسطح المشحون من تأثير الإلكترون واحد وعليه سيكون تجاذب ما بين النواة باستقلالية مع الإلكترون معتمدة علي قدر المسافة بين الإلكترون (٢) والنواة وسيوجد تنافر بين الإلكترونين. ومن هنا نتخيل مقدار التجاذب

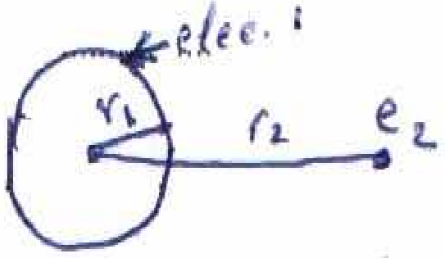
سيكون ضعيفا عن ما هو إذا كان مفردا مع النواة بمعني قدر المسافة بينهما ونجد ملاحظة أن الإلكترون واحد قد اخذ جزءا من هذا التجاذب. وهذا يعني أن الإلكترون حجب بجزء من شحنة النواة .

ولنبدأ بالتكامل علي نصف القطر (r_2) في منطقتين وهما $0 \le r_2 \le r_1$, $r_1 \le r_2 \le \infty$ انظر الشكل (6-10,b) لنحصل علي تكاملين :

$$\int_{21}^{\infty} 1S^A(2)\frac{1}{r_2}(1S)(2)r_2^2\,dr_2 = 4\xi^3\int_{21}^{\infty} r_2 e^{-2\xi r_2}\,dr_2 \qquad (٦-١٩)$$



شكل (A)



شكل (A)

شكل (1-6) يبين التداخل للإلكترون (2) مع الإلكترون (1) الثابت عند قيمة لمسافة ثابتة A, r_1 خارج الغلاف لشحنة e_2, e_1 داخل غلاف الشحنة للإلكترون e_1

وبإجراء تكاملات مستفيضة ومضنيه حيث يتم التكامل السابق ثم تكامل علي r_2 وتقييمها ثم قسمة الناتج علي (r_1) لنحصل في النهاية إلي المعادلة: لنصل إلي الطاقة وهو الأهم علي الصورة :

$$-4\xi^3\left(\frac{1}{4\xi^2}\ \frac{2\xi}{64\xi^2}-\frac{1}{16\xi^2}\right)=\frac{5}{8}\xi \qquad (٦-٢٠)$$

وباستبدال الناتج $E(\xi)$ من المعادلة (6-18) في المعادلة (6-20) سوف نحصل لتقريب للطاقة $E(\xi)$ كذلك للحد (ξ) :

$$\frac{dE(\xi)}{dt} \quad \langle H \rangle = \xi^2 + 2(\xi - 2)\xi + \frac{5}{8}\xi$$

$$= \xi^2 - \frac{27}{8}\xi \qquad (٦ - ٢١)$$

(الطاقة الاهتزازية)

وبأخذ المشتق $E(\xi)$ مع الاحتفاظ للحد (ξ) ثم وضع الناتج مساويا للصفر لأدني قيمة لنحصل :

$$\frac{dE(\xi)}{dt} = 2\xi + \frac{27}{8} = Zero \qquad (٦ - ٢٢)$$

$$\therefore \xi = \frac{27}{16} = 106875 \quad Hartree \qquad (٦ - ٢٣)$$

وبالتعويض لنحصل علي الطاقة الاهتزازية إذا من المعادلة (6-21) :

$$E = \left(\frac{27}{16}\right)^2 \quad \frac{27}{8} \times \frac{27}{16} = 2.84766 \quad Hartree$$

$$= -\ 77.48943 ev$$

ملحوظة :

للتحويل بالضرب في المقدار 27.211

كما أن الطاقة الالكترونية لذرة الهليوم المستقرة في الحالة الأرضية $-79.02 ev$ – نلاحظ نسبة الخطأ حوالي 1.9% هذه القيمة تعتبر عالية في نظم الكيمياء. وهذه القيمة حوالي 35 كيلو سعر حراري لكل مول وأفضل طريقة يمكن تعيينها باستخدام معالجة الدالة بحدود مختلفة. وأفضل طريقة هو استخدام دالة موجه الجسيم المستقل. والطاقة في هذه الحالة بقيمة 26 k سعر حراري لكل مول. وهي أيضا نسبة خطأ عالية مثل طاقة الارتباط المعلومة وهذا يتأتي لان دالة الموجه لا تسمح لارتباط حركة الإلكترون وللحصول علي طاقة تامة بواسطة معالجة الاهتزاز يجب استخدام الدالة المحتوية للحد r_{12} في بعض الظروف. وهذا يعني إدخال حد التنافر بين الإلكترونين .

معلومة إضافية : أخري تتضمن أو تشمل تكامل الإلكترونين في مسألة ذرة الهليوم وهذا يعتبر تفسيراً جيداً فمن المعادلة: $= \left[\frac{e^{-2\xi r_1}}{2\xi} r_1 + \frac{e^{-2\xi r_1}}{4\xi^2} \right]$ والتي تنشأ من التوزيع الالكتروني في الشكل (A) أو من المعادلة :

في الشكل (B) $\left[r_1^2 \frac{e^{-2\xi r_1}}{2\xi} - r_1 \frac{e^{-2\xi r_1}}{2\xi^2} - \frac{e^{-2\xi r_1}}{2\xi^3} \frac{e^{-2\xi r_1}}{4\xi^3} + \frac{1}{4\xi^3} \right]$

المستخدم فقط في المعادلة :

$$= 16\xi^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2\xi r_1} \left[\int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2\xi r_2} dr_2 + \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^3 e^{-2r_2\xi} dr_2 \right] \qquad (٦ - ٢٤)$$

ثم نبدأ التكامل علي المسافة r_1 نجد أننا حصلنا علي القيمة $\frac{5}{16}\xi$.

تقنية أخري لحساب تكامل الإلكترون باعتبار الإلكترون (1) داخلي والإلكترون (2) خارجي ثم حساب قيمة التنافر بينهما. وعموما هو نفس النتيجة وهذا من حيث أن الإلكترونين مماثلين لبعضهما وان الإشارة علي أي منهما لا تفيد.

مبدأ نظرية الاضطراب (التشويش) The Principle of perturbation

نظرية التشويش في تقريب هاميلتونيان لمعادلة شرودنجر التي يمكن حلها تماما لتأخذ :

$$\hat{H} = \hat{H}^o + \hat{H} \qquad (٦ - ٢٥)$$

حيث يعتبر $\hat{H}^o$ – نظام هاميلتونيان غير المضطرب، $\hat{H}$ – النظام المشوش فبالنسبة لذرة الهليوم كمثال $\hat{H}^o$ – يمكن لنا اختيارها كمجموع لاثنين من الإيدروجين، $\hat{H}$ – يمثل الجزء $\frac{1}{r_{12}}$ وهو جزء حد

التنافر بينهما .

لنأخذ بدلا من $\hat{H}$ بالحد $\lambda\bar{V}$

$$\hat{H}=\lambda\bar{V} \qquad (٦-٢٦)$$

حيث سنعتبر الحد λ اقل من الوحدة ودالة الموجه والطاقة لأي حالة (N) يمكن امتدادها لأس λ علي النحو :

$$\psi_N = \psi_N^{(0)} + \lambda\psi_N^{(1)} + \lambda^2\psi_N^{(2)} + \ldots\ldots\ldots \qquad (٦-٢٧)$$

$$E_N = E_N^{(0)} + \lambda E_N^{(1)} + \lambda^2 E_N^{(2)} + \ldots\ldots\ldots \qquad (٦-٢٨)$$

حيث تدل الكميات أو الحدود المرمزه ($_{(0)}$) تقريب الرتبة الأولي (الناتج عن $\hat{H}^{(0)}$) وتشير الكميات الرمزية تصحيحات الرتبة العالية للكميات علي التوالي. ومن المعادلة (6-25) وحتى (6-28) يبدو أن :

$$\hat{H}\psi_N = E_N\psi_N$$

$$(\hat{H}^{(0)} + \bar{V})(\psi_N^{(0)} + \lambda\psi_N^{(1)} + \lambda^2\psi_N^{(2)} + \ldots\ldots\ldots$$

$$= (E_N^{(0)} + E_N^{(1)} + \lambda E_N^{(2)} + \lambda\ldots\ldots)(\psi_N^{(0)} + \lambda\psi_N^{(1)} + \lambda^2\psi_N^{(2)} + \ldots\ldots) \qquad (٦-٢٩)$$

من مفكوك هذا نجمع الشبيه (λ) نجد أن :

$$(\hat{H}^{(0)}\psi_N^{(0)} - E_N^{(0)}\psi_N^{(0)}) + (\hat{H}^{(0)}\psi_N^{(1)} + \bar{V}\psi_N^{(0)} - E_N^{(0)}\psi_N^{(1)} - E_N^{(1)}\psi_N^{(0)})\lambda$$

$$+ (\hat{H}^{(0)}\psi_N^{(2)} + \bar{V}\psi_N^{(1)} - E_N^{(0)}\psi_N^{(2)} - E_N^{(1)}\psi_N^{(1)} - E_N^{(2)}\psi_N^{(0)})\lambda^2 +$$

$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \qquad (٦-٣٠)$$

حيث λ – يعتبر حد فرضيا الأيسر من المعادلة (6-30) دائما مساويا للصفر. وعندما يكون الأس للحد λ مساويا للصفر نجد لدينا بالنسبة للأجزاء لأس صفر ما يلي :

$$\hat{H}^{(0)}\psi_N^{(0)} = E_N^{(0)}\psi_N^{(0)} \qquad (٦-٣١)$$

حيث أن معادلة شرودنجر تحل تماما لتقريب هاميلتونيان لأول آس للحد λ ونحصل علي :

$$\bar{H}^{o}\ \psi'_{N}+\bar{V}\ \psi^{o}_{N}=E^{o}_{N}\ \psi'_{N}+E_{N}\psi^{o}_{N} \qquad (٦ - ٣٢)$$

وهذا يقودنا لماذا تعرف بنظرية التشويش الرتبة الأولي First- order perturbation theory وبالنسبة للحد λ^2 نحصل علي :

$$\bar{H}^{o}\ \psi''_{N}+\bar{V}\ \psi'_{N}=E^{o}_{N}\ \psi''_{N}+E_{N}\ \psi'_{N}+E'_{N}\psi^{o}_{N} \qquad (٦ - ٣٣)$$

والذي يقود إلي نظرية التشويش الرتبة الثانية برغم انه يمكن الاستمرارية إلي رتبة أخري إلا أن الرتبة الثانية هي المطوعة عادة لدينا.

وهنا ستدخل ملاحظة أخري للتكامل ملاحظة " ديراك" تدوين ديراك أساساً هو عامل تدوين بنفس الفكرة : مثل $\int \psi \hat{O} \psi_i\, dv$ وهنا التكامل إذا علي كل الفراغ .

ودعنا نضرب المعادلة (32) بالحد ψ^{o*}_{N} ثم التكامل الكلي وبأخذ تدوين ديراك نحصل علي :

$$\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\bar{H}^{o}\middle|\psi'_{N}\right\rangle+\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\bar{V}\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle=E^{o}_{N}\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\psi'_{N}\right\rangle+E'\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle \qquad (٦ - ٣٤)$$

وعامل هاميلتونيان هو عامل هيرميتيان وهذا يعني أن :

$$\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\hat{H}^{o}\middle|\psi'_{N}\right\rangle=\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\bar{H}^{o}\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle$$
$$=E^{o}_{N}\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle$$
$$=E^{o}_{N}\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\psi^{-}_{N}\right\rangle \qquad (٦ - ٣٥)$$

وإضافة لذلك لو أن دالة الموجه الصفرية المرتبة تعادلت normalized فان أخر تكامل من المعادلة (6-34) مساويا الوحدة ليعطي :

$$E'_{N}=\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\bar{V}\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle \qquad (٦ - ٣٦)$$

أو :

$$E'_{N}=\left\langle \psi^{o}_{N}\middle|\hat{H}'\middle|\psi^{o}_{N}\right\rangle \qquad (٦ - ٣٧)$$

وتصبح الرتبة الأولي للطاقة هي القيمة المتوقعة لعامل التشويش مع

الاحتفاظ لدالة موجه الرتبة الصفرية. بالنسبة للرتبة الأولي فالطاقة هي :

$$E_N = E_N^o + \left\langle \psi_N^o \middle| \bar{H}' \middle| \psi_N^o \right\rangle \qquad (٦ - ٣٨)$$

ولكي تحصل علي تصحيح الرتبة الأولي لدالة الموجه سوف نمد الدالة ψ'_N كخط مرتبط لدوال الرتبة الصفرية :

$$\psi'_N = \sum_K C_{KN} \psi_N^o \qquad (٦ - ٣٩)$$

ويمكن تعديل المعادلة (6-32) لتعطي :

$$(\bar{H}^o - E_N^o)\psi'_N = (E'_N - \bar{V})\psi_N^o \qquad (٦ - ٤٠)$$

بالاستبدال في المعادلة (6-32) لنحصل :

$$\sum_K C_{KN}(\hat{H}^o - E_K^o)\psi_K^o = (E'_N - \bar{V})\psi_N^o \qquad (٦ - ٤١)$$

لو ضربنا المعادلة في الحد ψ_M^o حيث M– قيمة ذاتية خاصة واحدة ثم بالتكامل نحصل :

$$\sum_K C_{KN} \left\langle \psi_M^o \middle| \hat{H}^o - E_N^o \middle| \psi_K^o \right\rangle = \left\langle \psi_M^o \middle| E'_N - \bar{V} \middle| \psi_N^o \right\rangle \qquad (٦ - ٤٢)$$

كل الأجزاء في المجموع تتلاشي فيما عدا واحدا فقط عندما M مساوية k. وهذا يعود إلي تعامد الدوال كما تؤثر $\hat{H}^o$ علي الدالة ψ_M^o لتعطي E_M^o عدة مرات من ψ_M^o. كما أن E_N في الجهة اليمني من المعادلة منتهية والدوال تعامدية مع :

$$C_{MN}(E_M^o - E_N^o) = \left\langle \psi_M^o \middle| \bar{V} \middle| \psi_N^o \right\rangle \qquad (٦ - ٤٣)$$

أو :

$$C_{MN} = \frac{\left\langle \psi_M^o \middle| \bar{V} \middle| \psi_N^o \right\rangle}{\left\langle E_M^o - E_N^o \right\rangle} = \frac{A}{B} \qquad (٦ - ٤٤)$$

إذا :

$$\psi'_N = \sum_{M \pm N} \frac{\langle A \rangle}{\langle B \rangle} \psi^o_M \qquad (٦ - ٤٥)$$

والتصحيح الرتبة الأولي لدالة الموجه هو $\lambda\psi'_N$ وتصبح رتبة أولي إذا تناولنا $H'_{MN} = A$.

$$\psi_N \cong \psi^o_N + \sum_{M \pm N} \frac{\hat{H}_{MN}}{E^o_N - E^o_M} \psi^o_M \qquad (٦ - ٤٦)$$

وبالنسبة للرتبة الثانية إذا ضربنا المعادلة (6-33) بالحد ψ^o_N وبالتكامل لنحصل في نهاية الضرب والتكامل هو:

$$E_N \cong E^o_N + H^o_{NN} + \sum_{M \pm N} \frac{\hat{H}'_{NM}\hat{H}'_{NM}}{E^o_N - E^o_M} \psi^o_M \qquad (٦ - ٤٨)$$

وحتى يمكننا الحصول علي الطاقة للحالة المستقرة لنكتب هذه المعادلة الصفرية من الجداول الخاصة بتلك مراجع كيمياء الكم .

$$\psi^o_{1s^2} = \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \left(\frac{Z}{L_o}\right)^{3/2} e^{-ZL_1/L_o} . \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \left(\frac{Z}{L_o}\right)^{3/2} e^{-ZL_1/L} \qquad (6 - 49)$$

وبالتالي فان الطاقة الكلية للرتبة صفر للهليوم علي النحو حيث أن الإلكترونين في مدار واحد وهو (1S) وبالتالي تؤول المعادلة إلي الرتبة الأولي .

$$E^o \left(= \frac{Z^2}{2n_1^2}\right) \left(+ \frac{Z^2}{2n_2}\right) = - \frac{2Z^2}{2_1} = \qquad (٦ - ٥٠)$$

وإذا علمنا بان $n_1 = n_2 = 1$ وفي هذه الحالة $Z=2$ إذا الطاقة E^o

$$H = - 4H = -108.8 \text{ ev (H- Hartree)}$$

وإذا أردنا حساب طاقة التأين لذرة الهليوم (غير المستقرة) فتكون علي النحو :

$$I.E_{He} = E^o_{He^+} - He \qquad (٦ - ٥١)$$

وهذا يعني أن He^+ حامل فقط لإلكترون واحد فقط وحساب

$$H_e^+ = \frac{Z^2}{2n_1^2} = 2H = -54.4\,ev$$

طاقته إذا :

وإذا علمنا بان الطاقة المعينة والطاقة للتأين علي التوالي علي النحو 24. ev -78.98 ev وهذا يعني وجود نسبة خطأ تصل إلي 38% وان نسبه الخطأ في طاقة التأين تصل إلي 100% وهذه الفرضية متوقعه حيث إننا هنا لم نحسب طاقة التنافر بين الإلكترونين. وعلينا مرة أخري تضمن التنافر الحادث. وبفرض أن طاقة التنافر هي $E = \frac{5}{8}Z$ لابد وان تضاف إلي المعادلة السابقة (6-50) علي النحو :

$$E = (-\frac{Z^2}{2n_1^2}) + (-\frac{Z^2}{2n_2^2}) + \frac{5}{8}Z \qquad (٦-٥٢)$$

أو :

$$\lambda E_1 = \frac{5}{8} = 1.25\,Hartree$$

$$= -4 + 1.25 = -2.75\,Hartree$$

أو :

$$E = 4H + \frac{5}{8}H = \frac{11}{4}H = -74.83\,ev$$

وبالتالي فان طاقة التأين لعدد التصحيح وإضافة عنصر التنافر :

$$= -54.4 - (-74.8) = 20.4\,ev$$

وهذه النتيجة أدت إلي أن نسبة خطأ حوالي 5% فقط. وفي طاقة التأين 17% وهذا يعطينا إلي حد ما نسبة معقولة. وأخيرا تقدم عالم لحساب طاقة ذرة الهليوم علي النحو لتصل وهي معادلة من الدرجة الثالثة.

$$E = -108.8 - 34.0 - 4.3 - 0.1 = -79.0\,ev$$

وهذه النتيجة موافقة جيدة مع النتيجة العملية لتصل نسبة الخطأ إلي حوالي 0.02% .

ملحوظة : (H)- هارتري –Hartree

مثال: اوجد الدالة الذاتية التقريبية والقيمة الذاتية لمهتز توافقي في الحالة المستقرة ؟

الحل

يكتب عامل هاميلتونيان لمهتز توافقي علي النحو التالي :

$$\hat{H}=\frac{-\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2}{dx^2}+\frac{k}{8}x^2$$

لإيجاد الدالة الذاتية يجب الاختيار لدالتين بشرط أن يحققا الدالة المقبولة والدالتان هما :

$$\psi_2=e^{-ax^2},\ \psi_i=e^{-ax}$$

ومن المعادلة الفرضية الثالثة وتكاملها نحصل علي المعادلة :

$$E_1=\frac{\hbar^2a^2}{2m}+\frac{k}{4a^2} \qquad -١$$

ومعادلة الفرضية :

$$E_1=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax}\hat{H}e^{-ax^2}dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax}\hat{H}e^{-ax^2}dx} \qquad -٢$$

وبوضع المعادلة (1) لقيمة المشتقة بصفر علي النحو $\frac{\partial E_1}{\partial E}=0$ لنحصل علي المتغير (a_1).

$$a_1=\sqrt{\frac{km}{2\hbar}} \qquad -٣$$

وبوضع المشتقة مساوية صفر لنحصل إلي أدني قيمة للطاقة وبالتعويض عن القيمة (a) في (1) لنحصل عن القيمة الذاتية للطاقة في

obeikandl.com

الحالة المستقرة .

$$E=\frac{\sqrt{2}h}{4}\sqrt{(\frac{k}{m})}=\frac{\sqrt{2}}{2}hv$$

علما بأن المقدار. يمثل تقل التردد التقليدي للمهتز التوافقي (V) يساوي :

$$v=\frac{1}{2\Pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

وبأخذ الدالة الثانية عن ψ_2 لنحصل علي (E_2)

$$E_2=\frac{h^2a}{2m}+\frac{k}{8a}$$

وبالمثل بوضع $\frac{\partial E_2}{da}=$ صفر لنحصل علي قيمة المتغير (a_2)

$$a_2=\frac{1}{2h}\sqrt{km}$$

وبالتعويض عن قيمة (a_2) في المعادلة (1) نحصل علي

$$E_2=\frac{h}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}=\frac{1}{2}\ hv$$

نلاحظ أن E_2 للدالة $\psi_2=e^{-ax^2}$ أعطت قيمة مطابقة للمهتز التوافقي والمطابق لبعثة الطاقة $E=\frac{1}{2}hv$ وهذا يعني أن الاختيار للدالة يعتبر عامل مهم.

نظرية التشويش زمن توقف وكثافة الطيف :

العديد من الكيميائيين تستخدم عمليات زمن توقف مثل ذلك الجزء من الكيمياء الحركية، ظاهرة التشتت، كثافة الطيف ومعادلة شرودنجر لزمن توقف هي:

$$E\psi=ih\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

(٥٣- ٦)

obeikandl.com

وتلك مسألة حلها يناسب لمثل تلك العملية. والحل لتلك المعادلة سبق وان تعرضنا لها كناتج جزئية زمن – المستقل $\psi(x)$ وزمن – توقف (غير مستقل). (توقف)

$$\psi(x,t)=\psi(x)\exp^{-2\pi ivt}$$

$$=\psi(x)\exp-\frac{iEt}{h} \qquad (٦-٥٤)$$

والحل المباشر للدالة الزمن- توقف يمكن إجراؤها فقط لحالات محدودة والمعتاد في نظرية التشويش زمن- التوقف نستخدم لحل المسألة.

فلو اعتبرنا أن حالة النظام حالة ساكنة، فمعادلة شرودنجر زمن- التوقف تتخذ لمثل تلك الحالة علي هذا النحو :

$$\hat{H}^o\ \psi=E_i^o\psi_i \qquad (٦-٥٥)$$

حيث H_i^o زمن المستقل هاميلتونان ψ_i^o عبارة عن زمن- المستقل دالة التوقف، E_i^o - طاقة الحالة الساكنة المتصلة مع الحالات. ووضع هاميلتونيان للزمن- توقف يمكن أن يعبر بها في أجزاء زمن- المستقل، زمن – التوقف $(\hat{H}^o)$ و $(\hat{H}')$ علي التوالي :

$$\hat{H}=\hat{H}^o+\hat{H}^1 \qquad (٦-٥٦)$$

وكذلك يمكن امتداد زمن – توقف دالة الموجه كمجموع للأجزاء في الشكل للمعادلة (6-54) بواسطة استخدام دالة زمن- المستقل لحل المعادلة (6-55) .

$$\psi_i=\sum_i C_j\psi_i^o(x)\exp^{(-\frac{iE_j^o t}{h})} \qquad (٦-٥٧)$$

لو استبدلنا المعادلة (6-56) والمعادلة (6-57) في المعادلة (6-53) فيكون الناتج لمعادلة شرودنجر الزمن- المستقل هو :

$$(\hat{H}^o + \hat{H}')\sum_j C_j\psi_j^o \exp(\frac{-iE_j^o t}{n}) = ih\frac{\partial}{dt}\sum_i C_j\psi_j^o \exp\frac{(-iE_j t)}{h}$$

$$= ih\sum_i (\frac{\partial C_j}{dt} - \frac{iE_j^o}{h} C_i)\psi_j^o(x)\exp^{(\frac{iE_j^o t}{h})} \qquad (٦ - ٥٨)$$

لو ضربنا المعادلة (6-58) من الطرف اليسار بدالة تقريبية متراكبة لدالة موجة زمن- مستقل خاصة مثل الدالة ψ_m^o ثم بالتكامل لنحصل علي معادلات وبعد عمليات تكامل أخري عليها نحصل في النهاية علي:

$$= \sum_i C_i \exp^{(2\pi ivmjt)} Hmj \qquad (٦ - ٥٩)$$

هذه المعادلة (6-56) تعطي زمن- التوقف بمساندة الدالة ψ_m^o لمجموع دالة الموجه فلو أن الحالة الساكنة للنظام هي بداية ونهاية العملية، فالمعادلة (6-56) تكون المتعلقة للمعدل للمرور من إلي الحالة بشرط أن Hm_j لا تساوي الصفر.

ففي ١٩١٧ اينشتاينEinstein بين أن نسبة إنتقال الطيف بين حالتي 2, 1 مثلا في وجود تشويش وليكن N_2, N_1 في وجود مجال مغناطيسي مفترضا أن N_1– ذو طاقة ادني علي النحو :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = N_1\beta\rho_v - N_2(A + \beta\rho_v) \qquad (٦ - ٦٠)$$

حيث P_v – كثافة الطاقة دلالة علي التردد، β – معامل اينشتاين عن الامتصاص أو الانبعاث، A – معامل الانبعاث المستمر. فلو فرضنا عينه في مجال لمكان ما علي طول الخط حتى ولحالة الاتزان- أو الوصول إلي حالة الاتزان ثم للوصول إلي النهاية فإننا نجد:

$$\frac{dN_1}{dt} = o$$

أو :

$$\frac{N_2}{N_1}=\frac{\beta P_v}{A+\beta P} \qquad (٦-٦١)$$

ومن إحصائيات بولتزمان Boltzman statistics بالنسبة لحالتين مختلفتي الطاقة فان الفرق هو ΔE علي النحو :

$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\frac{-\Delta E}{RT}=\exp^{h\nu/h\tau} \qquad (٦-٦٢)$$

ومن معادلة بلانك بالنسبة لشدة الطاقة نري أن :

$$\frac{A}{B}=\frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \qquad (٦-٦٣)$$

ويمكن اشتقاق المعامل B من نظرية التشويش لزمن – التوقف ولو احتجنا A – فانه يمكن اشتقاق A بعد معرفة B من المعادلة (6-63) فأي ذرة أو جزئ حامل لشحنة في حالة حركتها تلك الشحنة الجسيميه تتفاعل وهي في المجال الكهربي مع المجال. فلو أن الشحنة (Z) في المجال فتكون الطاقة التقليدية هي حاصل ضرب عامل متجه الجهد في السرعة للجسيم مضروبة في Z .

$$E_{field}=-Z(A\,V) \qquad (٦-٦٤)$$

عموما : حقيقة هاميلتونيان لنظام في مجال كهربي يمكن اشتقاقه باستخدام معادلتي لاجرانجين وهاميلنونيان للحركة والناتج هو Lagrangian and Hamiltanian equations

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(\hat{P}-ZA)^2+V \\ &= \frac{1}{2m}(\hat{P}^2-Z(\bar{P}A-\bar{P}A)+Z^2A^2)+V \\ &= \hat{H}^o+\hat{H}^1 \end{aligned} \qquad (٦-٦٥)$$

حيث (V)- ثابت التفاعلات كولومبين فقط. والتفاعلات مع المجال الكهربي عموما تأثيرها ضعيف نسبيا. وفي معظم التطبيقات – A^2 تهمل .

لذا التشويش هو :

$$\hat{H}^1 = -\frac{Z}{2m}(\bar{P}A + A\bar{P})$$

$$= -\frac{Z}{2}(\bar{v}A + A\bar{v}) \qquad (٦-٦٦)$$

ومن المعلوم بان العزم (P) مساويا mv ، بفرض أن $-\hat{H}^1$ مساوية للمقدار $z/2(vA + Av)$ – ولكن الناتج هو ذاته ولهذا فإننا يمكن كتابة لناتج :

$$\hat{H}' = -ZA\bar{v} \qquad (٦-٦٧)$$

ولكي نقيم القيم المتوقعة بين حالتي التشويش، ففي بعض الأحيان نستخدم عامل السرعة لحساب احتماليات الترحال أيضا وخصوصا من المعادلة $-[AH] = ih\frac{dA}{dt} = ih\bar{A}$ - المتعلقة باشتقاق الزمن مع هاميلتونيان. وبإعادة هذه العلاقة في جزئية العوامل ومستخدما زمن – المستقل هاميلتونيان لنحصل :

$$\left[q, \hat{H}^o\right] = -ihq \qquad (6\text{-}67a)$$

$$q = v_q = -\frac{i}{h}(q, \hat{H}^o)$$

$$= -\frac{i}{h}(q\hat{H}^o - \hat{H}^o q) \qquad (6\text{-}67b)$$

وبالنسبة للسرعة :

$$\bar{v} = -\frac{i}{h}(r\hat{H}^o - \hat{H}^o r) \qquad (6\text{-}67c)$$

ويصبح تشويش زمن – التوقف بالنسبة لجسيم مفرد (أحادي)

$$\hat{H}^1 = -\frac{Z}{h}A\,(r\hat{H}^o - \hat{H}^o r) \qquad (6\text{-}68)$$

وبالنسبة لعديد جسيمات :

$$\hat{H}^1 = \sum_U i\frac{Zu}{h} A(ru\hat{H}^o - \hat{H}^o ru) \qquad (6\text{-}69)$$

لـو فرضـنا أن A مـستقلة عـن ألمـدي للـذرات والجزيئـات تحـت التخصيص فإن $\hat{H}_{mj}$ - تصبح:

$$\hat{H}_{mj} = \sum_U \frac{Zu}{h} A\int \psi_m^o (ru(ru\hat{H}^o - \hat{H}^o ru)\psi_j^o\, dv$$

$$= 2\pi\nu_{mj} A\int \psi_m^o (\sum_U Z_u r_u)\psi_j^o\, dv \qquad (6\text{-}70)$$

لاحظ أن $h\nu_{mj}$ استخدمت للفرق بين (E_m-E_j) ولاحظ أن العامل في التكامل الأخير هو عامل عزم ثنائي القطبية وهو المتوسط بين (n, m) علي النحو U_{mj} ويمكن إعادة المعادلة (6-70) مرة أخري :

$$H_{mj} = i2\pi\nu_{mj} A\, U_{mj} \qquad (6\text{-}71)$$

وبإعادة المعادلة (6-56) علي النحو :

$$h\frac{dCm}{dt} = -\sum_j C_j 4\pi^2 \nu_{mj} A.Um \exp^{2\Pi ivmjt} \qquad (6\text{-}72)$$

من هذه المعادلة وبعد عمليات لتكاملات مضنيه فإننا نكتفي هنا بالخلاصة النهائية لإيجاد معامل اينشتاين للامتصاص والانبعاث المستمر علي النحو :

$$B = \frac{8\pi^2}{3h^2} U_{mn}^2 \qquad (6\text{-}73)$$

ميكانيكية أخري لحركة النظام مابين حالات ساكنة يمكن معالجتها بالمماثلة وكلها تعتمد علي القيمة المتوقعة لـزمن- التوقف التشويش بين الحالات الخاضعة .

معالجة ايون ذرة الهليوم :

من المعلوم بان ذرة الهليوم تحتوي علي إثنين من الإلكترونات للفلك (S) وهذا يؤدي إلي ثباتية الذرة حيث أن العزم الزاوي لتلك الذرة مساويا

للصفر والغزل هنا يعني $-\frac{1}{2}$ ، $+\frac{1}{2}$ ويكون الغزل الكلي $S=0$.

ولإيجاد قيمة العزم الكلي (S) فانه يؤخذ كل القيم من $L+S$ وحتى $L-S$ وإذا علم أن $L=S=0$ وفان الحالة المقررة للرمز J القيمة بصفر. والشكل العام لرمز الهيليوم في الحالة المستقرة هو $^1S_0$ والرمز m_l L إعدادكم يمكن أن تعين كل مدار لكل إلكترون والأنسب قيمة (n) نعين كل إلكترون. وعلي أي حال، الدورة الكيمائية للعناصر تتضمن أن (n) تعتبر تقريب جيد لعدد الكم. لذا فان جميع ذرات العناصر الأرضية القلوية والايونات التي لها التركيب الالكتروني العام ns^2 تتمتع كلها بحالة مستقرة لها لهذا الحد التعبيري .

وعلي ذلك فانه يمكن كتابة التوزيع الالكتروني لأول حالة مثارة لذرة الهليوم هو من 1S والي 2P . حيث إننا قد وضحنا مسبقا أن الانتقال من S إلي S غير مسموح. وبذلك تصبح الإثارة الالكترونية من $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$. وفي هذه الحالة تكون مغزلية الإلكترونين وهما في الحالة المثارة $S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$ وعليه فان التكرارية إذا $2S+1=3$ أي أن الحالة المثارة triplet state وإذا أردنا كتابة الدالة الموجه فتكون علي النحو في الحالة المثارة دالة الموجه لإلكترون في المدار (S) وإلكترون أخر في المدار (P) المسموح به.

$$\psi = \psi_S(1)\psi_P(z)\frac{Zu}{h}A(ru\hat{H}^o - \hat{H}^o ru) \qquad (6٧٤)$$

ويكون الاحتمال الكلي المقابل للمعادلة (61) هو :

بتربيع الدالة :

$$P(1,2) = \psi_S^2(1)\,\psi_P^2(2) = \psi^2 \qquad (6٧٥)$$

أو إذا فرضنا وجود الإلكترون في حيز ما علي المدار لأي منها فتأخذ الشكل :

$$P(1,2) = \psi_S^2(1)\psi_P^2(2)\,dv_1\,dv_2 = \psi^2$$

وإذا استطعنا أخذ أحد الالكترونات وأردنا معرفه وجوده في الحيز وليكن dv بغض النظر عن وجود الإلكترون (2) فبالتالي احتمالية وجود واحد باستقلالية عن الآخر تتأتي من العلاقة :

$$P_{(1)} = \psi_S^2(1)\int \psi_2^2\,p\,dv_2 = \psi_S^2(1) \qquad (6\text{-}٧٦)$$

وبالتالي بتكامل المنطقة في المدار (S) علي اعتبار أن (2P) ثابت أي بالاحتفاظ لـ(P) فإننا نحصل علي :

$$P_{(2)} = \psi_S^2 P(2) \qquad (6\text{-}٧٧)$$

يلاحظ أن الدالة (61) غير مقبولة وهذا يعود إلي الوصول لنتيجة لمكانين مختلفين للإلكترونين وبالتالي يجب البحث عن دالة أخري تصبح مقبولة :

$$\psi_{(+)} = \psi_{1S}(1)\psi_{2P}(2) + \psi_{1S}(2)\psi_{2P}(1) \qquad (6\text{-}٧٨)$$

$$\psi_{-} = \psi_{1S}(1)\psi_{2P}(2) - \psi_{1S}(2)\psi_{2P}(1) \qquad (6\text{-}٧٩)$$

لذا نلاحظ أن الدوال تعطي احتمالات واحدة لكلا الإلكترونين معا وبالسياق عن الدالتين (65 ، 66) أيهما المقبولة وتعبر عن الحالة غير المستقرة لايون الهليوم. يدلنا باولي عن دوال الموجه يجب أن تكون غير متماثلة.

ولذا فإننا نلاحظ أن المعادلة (٧٩) هي المقبولة والتي تعبر عن الحالة غير المستقرة. وعليه وإذا كان ولابد من اخذ المعادلة (٧٩) فانه يلزم إدخال جزء أخر وهو الكم المغزلي لكي يكتمل الشكل المرغوب في كون حركة الإلكترون في الفراغ. لذا يلزم ضرب المعادلة في دالات أخري مغزلية لتأخذ الرموز

$$\alpha(1)\alpha(2)\beta(1)\beta(2);\alpha(1)\beta(2);\alpha(1)\beta(2);$$

وبضرب تلك الرموز في الأجزاء الاخري للدالة علي هذا النحو :

بطريقة التباديل :

$$\psi_1 = \sqrt{1/2}\,[\,1S(1)2P(2) + 1S(2)2P(1)]\sqrt{\frac{1}{2}}\,[\alpha(1)B(2) - B(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_2 = \sqrt{1/2}\,[\,1S(1)2P(2) - 1S(2)2P(1)]\sqrt{\frac{1}{2}}\,[\alpha(1)B(2) + B(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_3 = \sqrt{1/2}\,[\,1S(1)2P(2) - 1S(2)2P(1)]\,\alpha(2)\alpha(2)$$

$$\psi_4 = \sqrt{1/2}\,[\,1S(1)2P(2) - 1S(2)2P(1)]B(1)B(2) \qquad (6\text{-}80)$$

حيث $\sqrt{1/2}$ ثابت المعايرة .

نلاحظ من الدوال الأربع أن الدالة (1) دالة مفردة Singlet وبالنسبة للدوال (2, 3, 4) هي دوال متطابقة degenerate .

حيث أن الطاقة الكلية تعتمد علي الجزء الفراغي للدالة. لذا نلاحظ أن الدالة المغزلية مختلفة، ولهذا تصبح مغزلية ثلاثية triplet spin وتكون في هذه الحالة antidegenerate .

وإذا أهملنا حد التنافر من الهملتونين، لذا فان الطاقة الكلية لأي من هذه الدوال تصبح $E_o = E_{1S} + E_{2P}$ وبالتالي تصبح طاقة معدله للرتبة صفر .

وعموما لابد من الأخذ في الاعتبار حد التنافر وهو جزء الاضطراب المؤثر علي النظام وتختلف الطاقات الثلاثة عن الحالة الفردية في (ψ_1) وتصبح ψ^3 أكثر ثابتا بالمقدار 0.76 ev> .

إذا فما هو الجزء المؤثر في حسابات الطاقة للدالة الفردية؟ إذا علمنا أن الإلكترونين يشغلا حيزا واحدا في الفراغ وتكون الإحداثيات في هذه الحالة إذا متساوية .

$$\psi_{1,1} = \sqrt{1/2}[\ 1S(1)2P(1) + 1S(1)2P(1)]$$

$$\psi_h = \sqrt{2}[\ 1S(1)2P(1)] \qquad (6\text{-}81)$$

وبالنسبة للدوال الاخري الثلاثة :

$$^3\psi_1^3 = \sqrt{1/2}[\ 1S(1)2P(1) - 1S(1)2P(1)] = 0 \qquad (6\text{-}٨٢)$$

ومنها يتضح أن الإلكترونين عملية احتمالية اقترابهما صغيرة عن الحالة الفردية وان حد التنافر أيضا اصغر. وهذا مما يدل علي أن أي إلكترون يتحاشى الاقتراب من الآخر. لذا فان المعادلة (69) طاقة التنافر تختزل بين الإلكترونين .

ولحساب طاقة التنافر في الحالة الفردية معدله للدرجة الأولي علي النحو التالي :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \left\langle \psi_{1,2} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{12} \right\rangle \qquad (6\text{-}٨٣)$$

وبعد عدة تكاملات عديدة نحصل في النهاية علي :

$$^1E = J + K = \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \qquad (6\text{-}٨٤)$$

وبالتالي فان الطاقة الكلية للحالة الفردية ψ^1 هي :

$$^1E = E_0 + J + K \qquad (6\text{-}٨٥)$$

علماً بأن $E_{1S} + E_{2P} = E_0$ – طاقة رتبه صفر. ويمكن تتبع الطاقة الكلية ψ^3 بنفس الطريقة علي النحو :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \left\langle {}^3\psi_{1,2} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| {}^3\psi_{1,2} \right\rangle \qquad (6\text{-}٨٦)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}} \langle [\ iS(1)2R(1) - 1S(1)sR(1)] \rangle$$

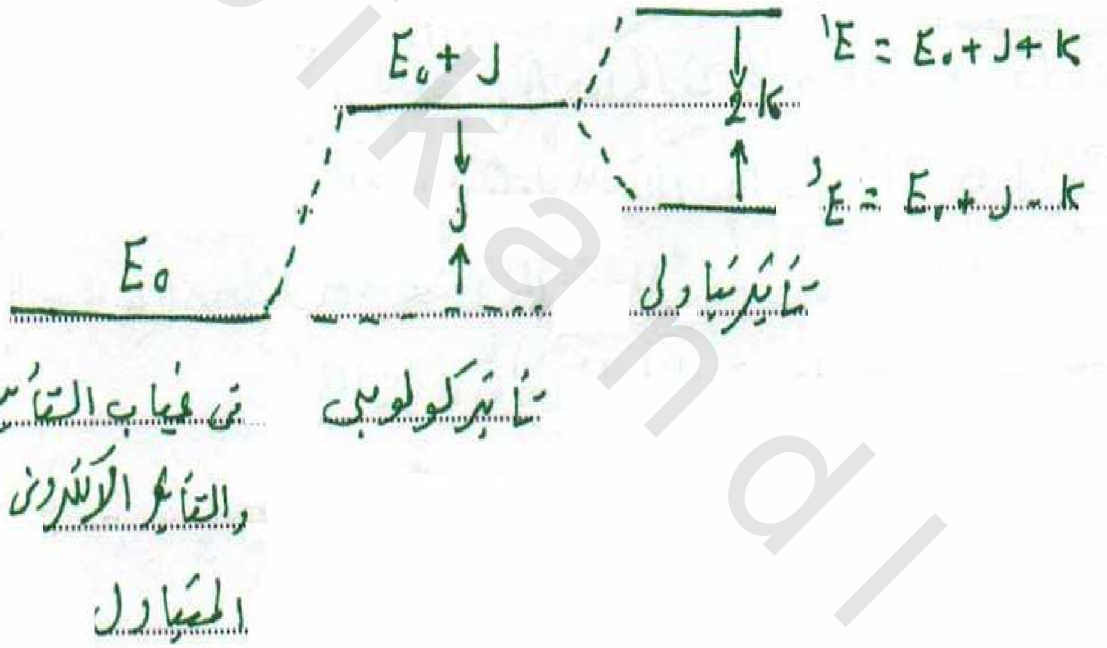
obeikandl.com

لنحصل في النهاية علي :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = J - K,$$

$$^3E = E_0 + J - K \qquad (6\text{-}87)$$

ويطلق علي التكامل K بتكامل التبادل exchange integral وعموما أن الحالة الثلاثية هي الأكثر ثباتا من الحالة الفردية وأيضا $^1\psi$, $^3\psi$ ينفصلا عن بعضها بمقدار 2k . انظر الشكل (6-1)



شكل (١) يبين حالة الانفصال الفردية والثلاثية لذرة الهيليوم المثارة

***