الباب السابع

أيون جزئ – الإيدروجين

The hydrogen- molecule ion

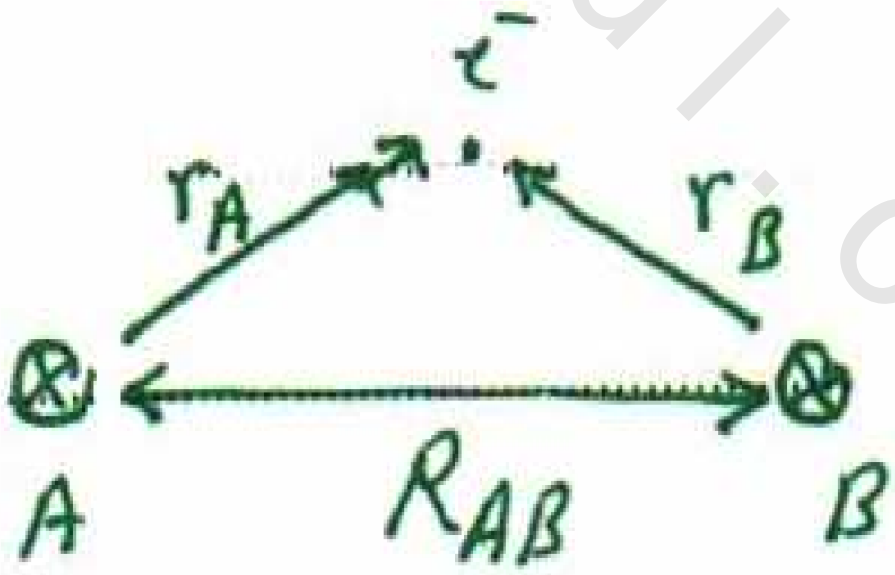
مقدمة عامة :

أبسط أنظمة الجزئ الممكنة هو تطلب اثنين من الانوية " ليكونا جزيئا" مع واحد إلكترون. ولبرهنه ربط مثل هذا النظام البسيط هو أخذ ايون جزئ الإيدروجين H_2^+ – والذي يتكون من اثنين لانوية وواحد إلكترون ويكون كتابة الهاميلتونبان له علي هذا النحو

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{m_e}{2m}\nabla_A^2 - \frac{m_e}{2m}\nabla_B^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \qquad (7-1)$$

حيث (١) يدل علي إلكترون واحد وB, A الانوية. r_A, r_B– المسافة للانوية للإلكترون R_{AB} – التبادل بين الانويتين انظر الشكل (١) –

m_e الكتلة الاليكترونية $\frac{m_e}{M}$ تمثل الطاقة الحركية النووية The nuclear kinetic energy ، M – كتلة النواة .



شكل (7-1) يمثل ايون جزئ الإيدروجين

obeikandl.com

ولهذا الفرض سوف تستعمل تقريب اوبن هايمر. وهو بالتقريب أن النواة والحركة الالكترونية يمكن معالجتهما علي انفراد. وتوضح المناقشة علي حقيقة أن الكتلة النووية اكبر بكثير من الكتلة الالكترونية ولهذا فإن الإلكترون سوف يتحرك اكبر من النواة. والبرهان استخدام سلاتر الكترونية هاميلتونيان، من حيث الوضع الثابت النووي كحدود لتعيين طاقة E_B- اوبن هايمر- بورن-Born Opponheimer كدالة لإحداثيات النواة ودالة الموجه الالكترونية ψ_{el} . وباستخدام طاقة E_{Bo} لتعيين الطاقة الكلية ودالة الموجه النووية ψ_{nec} . ونستطيع أن نري أن مجموع دالة الموجه تقرب بواسطة الناتج البسيط ($\psi_{el}\psi_{nuc}$) وهي تماثل معادلة شرودنجر للنظام التام. وعموما الخطأ في هذا التقريب هو رتبة الأس لكتلة الإلكترون إلي كتلة النواة ولذا فالنواة. الثقيلة هي الأفضل في التقريب .

ومن خلال تقريب بورن- اوين هايمر يكون هاميلتونيان الاليكتروني هو :

$$\hat{H}_{el} \quad \frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \qquad (7-٢)$$

حيث لاحظ عدم وجود ما يشير لرمز الإلكترون، والطاقة الالكترونية هي قيمة ذاتية لمعادلة شرودنجر الالكترونية وان طاقة بورن – اوبن هايمر الكلية هي :

$$E_{Bo} = E_{el} + \frac{1}{R_{AB}} \qquad (7-٣)$$

ومسألة ايون الإيدروجين سهلة بقدر كاف، ويمكن حلها عدديا وبدقة كما هو مطلوب مع أو بدون تقريب بورن اوبن هايمر فمع تقريب اوبن هايمر – فقيمة الطاقة المحسوبة الكلية في الحالة المستقرة هي " -0.6026342 هارتري $a.u$ " عند فصل اتزان 2.0 بوهر $a.u$ وعند

عملية التفكك ليعطي ذرة إيدروجين وايون إيدروجين. فايون الإيدروجين عبارة عن بارا بروتون. فمع طاقة التحول تلك الطاقة بصفر المقابلة لفصل الجسيمات عند فصل لا نهائي. وعند هذه الحالة من الفصل فان الطاقة au 0.5 هارتري فان طاقة التفكك هي $u.a$0.10263- هارتري. هذه الطاقة ترمز لها بالرمز D_e ووطاقة الفصل عند الصفر D_oهي $u.a$0.09669 هارتري. والفرق بين القيمتين تقريبا 0.8% وحوالي 0.5 كيلو سعر حراري لكل كيلو مول. كلا من هذين القيمتين دقيقة جدا عن القيمة العملية .

تقريب بورن اوبنهايمر :

لقد افترض كل منهما أن النواة ثابتة لا تتحرك واخذ بنظرة الإعتبار حركة الالكترونات. وبصورة منفصلة عند حساب الجزيئات إعتبرا أن الإلكترون كتلته صغيرة جدا عند المقارنة مع كتلة النواة والتي تقدر بحوالي1836 مرة اكبر عن الإلكترون. وعليه تكون الحركة للنواة بطيئة جدا وان حركة الإلكترون سريعة. وبهذه الفرضية تمت دراسة حركة الالكترونات وحركة النواة كل علي انفراد وهذا يعني أن عامل هاميلتونيان $\hat{H}$ يكتب علي النحو الأتي:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{Nuc}$$

$\hat{H}_{elec}$ عامل هاميلتونيان للإلكترون

$\hat{H}_{Nuc}$ عامل هاميلتونيان للنواة

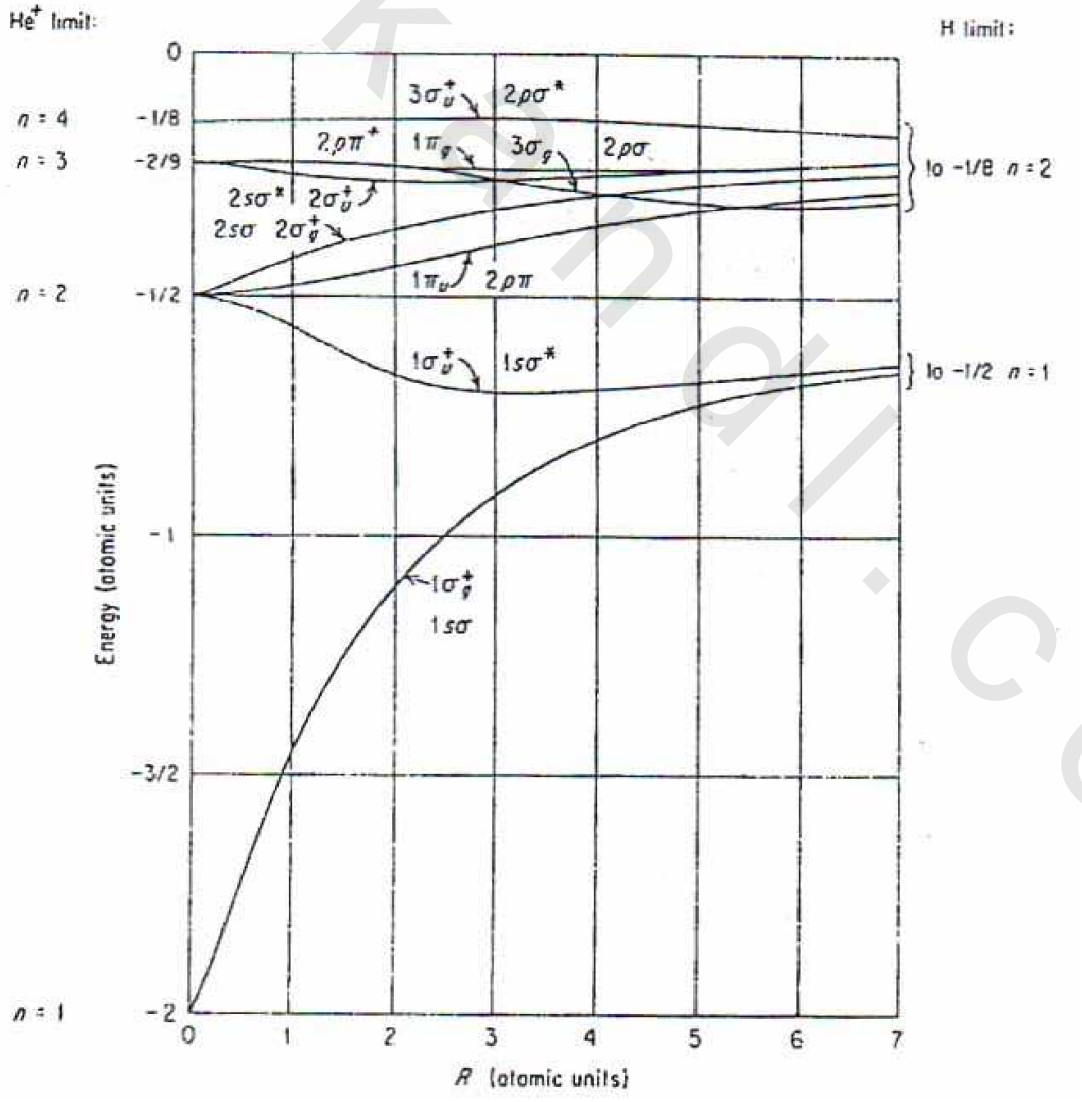
حدود اتحاد وفصل النواة :

أحد الأمور اللطيفة حول التخمين الكيميائي هو انه كيف يفكر الكيميائي إجراء الأمور بالتقدير المقابل بالتصديق في أي وقت عمليا.

وكمثال في حسابات بورن اوبن هايمر أمكن إجراؤه علي ايون الإيدروجين H_2^+ لإيجاد الطاقة الالكترونية كدالة لفصل الانوية R_{AB} وان تلك الحسابات أمكن أخذها بصفر للفصل وهذا بالطبع لا يمكن إجراؤه عمليا أو غالبا تحسب مع هاميلتونيان كاملا.

لذا فان الطاقة موجبة لانهائية كلما تقترب الانوية ببعضها أو بلا حدود. فلو اثنين من الانوية حاملين لشحنة موجبة كل منها يميل للاتحاد فالناتج يعتبر نقطة أحادية الشحنة ولكن بمقدار وحدة الشحنتين معا.

بمعني أخر في مسألة نواه هيليوم بإلكترون مفرد H_e^+ . والحل لتلك المسألة في المتناول. فلو أن النواة أخذت في فصل لا نهائي فإننا نحصل كما ذكرنا سابقا عن ذرة هيدروجين وايون إيدروجين ومستوي الطاقة الالكترونية متاح لمثل ذرة الإيدروجين وحسابات كل مراحل خطوات الوسط ليحدث سلسلة من المنحنيات لمستويات الطاقة كما هو في الشكل (2-7) والحدين هما حد الذرة – المتحد وحد الذرة المنفصل وعلي جوانب الرسم يمكن إيجاد إعداد الكم الرئيسية لمستويات الطاقة المقيدة.



شكل (2-7) عدة مستويات منخفضة لايون جزئ الإيدروجين كدالة لمسافة التفاعل الداخلي

وكل منحني في الشكل (2) يبين مستوي طاقة المدار وعلي الجانبين المدارات الذرية وفي منطقة الوسط تقابل المدارات الجزيئية رمزين علي كل منحني الأول $1\sigma_u^+$, $1\sigma_g^+$ باستخدام التمثيل الرمزي من $D_{\infty h}$ – نقطة مجموعة (والتي تصف التماثلية لايون الإيدروجين H_2^+, أو أي جزئ ثنائي الذرية متجانس النواة أخر أو جزئ خطي تماثل معكوس، وبإجراء العدد، وهو عدد كم كاذب $C_{\infty h}$ – تبين رموز لجزيئات ثنائية الجزيئية غير متجانسة الانوية أو جزيئات خطية بدون التماثل الرموز الادني المستخدمة هنا تقريبا للمدارات. وبالتالي تكون دوال واحد إلكترون. وإعداد الرموز لنشير أن المدار المبين هو واحد، اثنين وثلاثة وهكذا تحوز المدارات تماثل الإشارة، والمجموعة الثانية في الشكل (٢- ٧) موضوعة علي وصف (L. C. A.O) للمدارات الجزيئية.

وبرسم $\psi(z)$ مقابل Z علي طول المحور Z للمدارات $1\sigma_g^+$ $1\sigma_u^+$ لعدة مسافات داخلية انظر الشكل (7-3). لنعتبر أولا المدار $1\sigma_g^+$ عند فصل 8 بوهر فالمدار، كما تري هو مجموع لذرتين هيدروجين (1S – مدار) واحد علي كل نواة .

$$1\sigma_g^+ \sim 1S_A(H) + 1S_B(H) \quad (for\ Larg\ R) \qquad (7-٤)$$

وعندما R كبيرة تصبح تقريبا تقاربيه حتى يكون الفصل اللانهائي تاما. ولأجل فصل نووي داخلي بصفر تصبح الرابطة للمدار لايون الهليوم He^+

$$1\sigma_g^+ = 1S(He^+) \qquad (R=0) \qquad (7-٥)$$

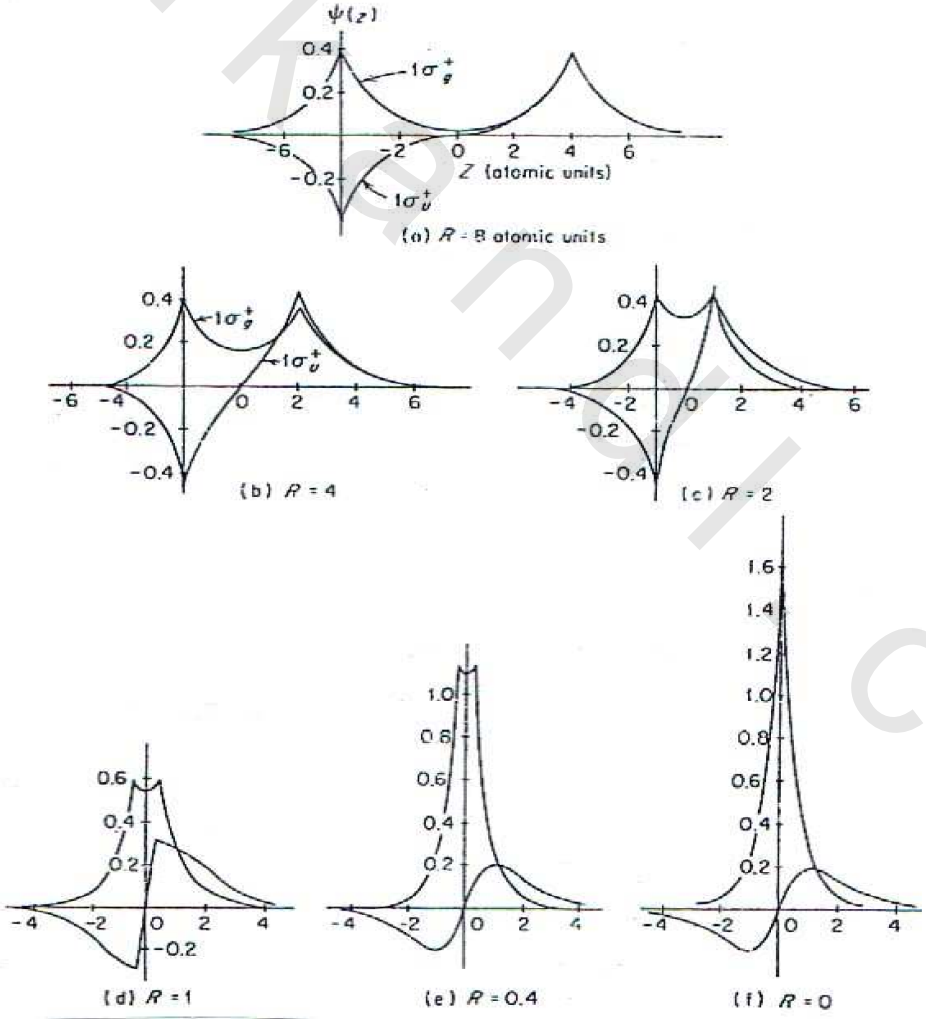
عند فصل متوسط، تكون الدالة ممهدة من واحد لأخر. وعند فصل متسع كبير فالمدار $1\sigma_u^+$ يسلك كالفرق لاثنين هيدروجين لمدار 1S علي النحو :

$$1\sigma_v^+ \sim 1S_A(H) - 1S_B(H) \quad (R-Larg \qquad (7-6)$$

حيث A– ذرة موجبة علي المحور (Z) عند فصل صفر، علي أي حال تصبح لمدار $2P_0$ لايون الهليوم He^+ (علي طول خط المحور) .

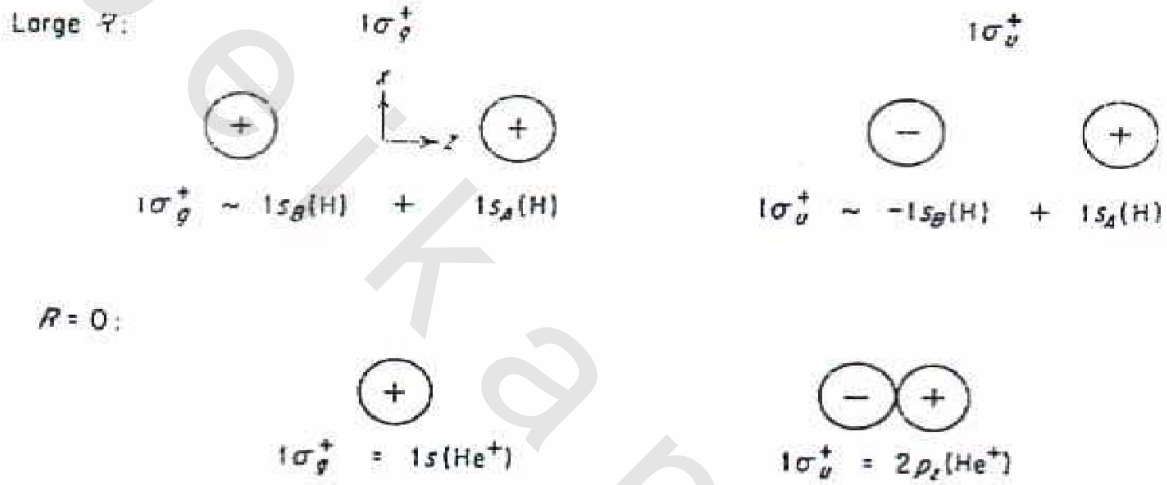
$$1\sigma_u^+ \approx 2P_1(He^+) \quad R \approx 0 \qquad (7-7)$$

هذا ولماذا حدود الذرة المشتركة تماثل لعدد كم رئيسي 2 (تذكر أنه بالنسبة لواحد إلكترون لذرة فالمدارات أو المستويات 2S ، 2P يحدث لها انحلال مع بعضها البعض. وهو نفس الحقيقة بالنسبة للأفلاك (3S، 3P ، 3d وهكذا) فلو رسمنا محورين للمحيط الثابت ψ عند – R كبيرة وعند R– بصفر لنحصل علي الوضع كما في الشكل (7-4) لهذين المدارين .

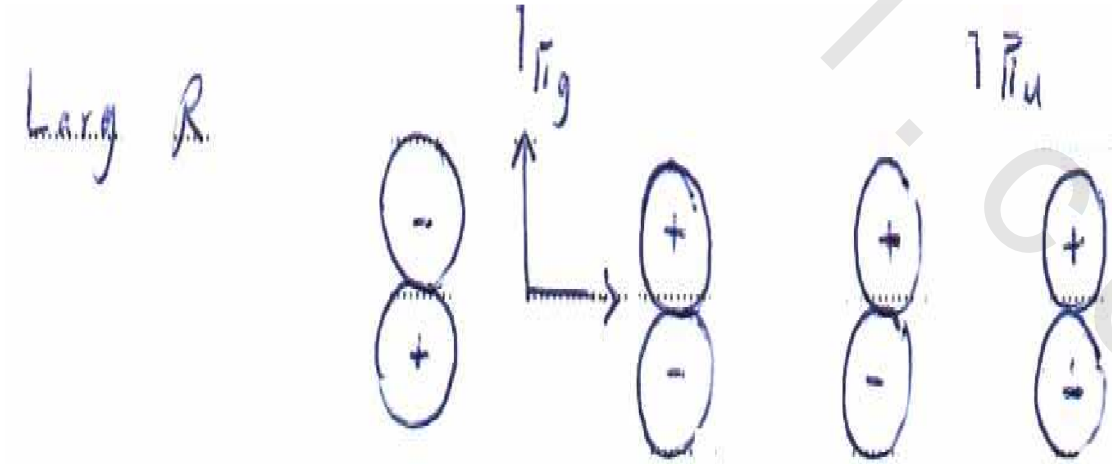


شكل (7-3) تعادل دوال الموجه بالنسبة للحالات $1\sigma_u^+$، $1\sigma_g^+$ لايون ذرة الإيدروجين علي خط محور الانوية البينية لفصل أنويه مختلفة

ولو تم رسم محيطي لبعدين للثابت ψ عند قيم R– كبيرة، صفر فإننا نحصل الشكل (7-4) لاحظ الصفات المتماثلة للمدارات خلال تماثل $D_{\infty h}$ للجزئ يكون موجود من أول حد إلي أخر، نتائج مماثلة لكل المدارات الاخري مثال الشكل (7-5) يبين المدارات $1\pi_g, 1\pi_u$ لاحظ أن الرموز تبين كلا من g, u تغيير الوضع خلال نقطة الأصل (نقطة التقاطع).

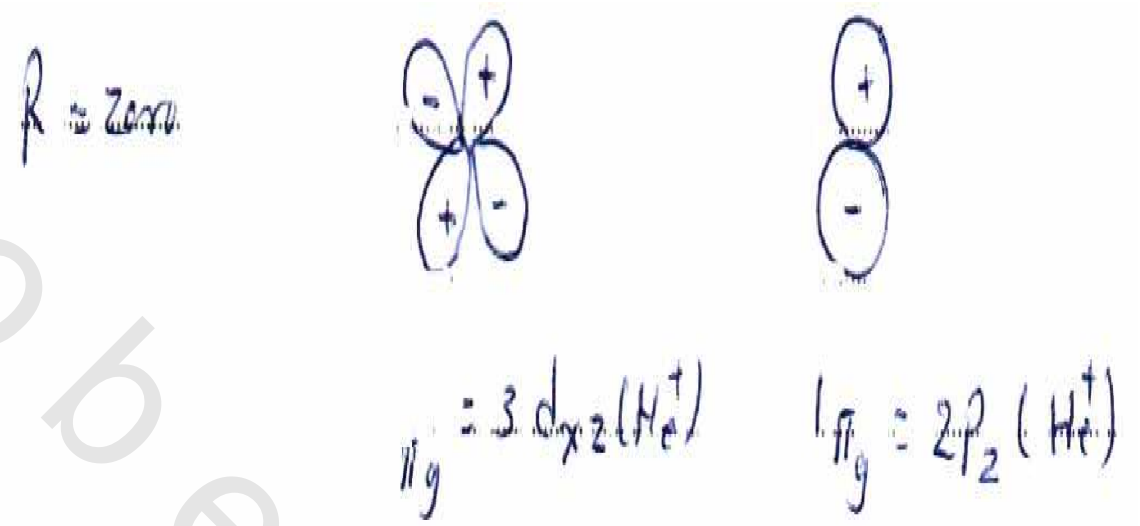


شكل (7-4) حدود إحداثيات للثابت ψ للمدارات $1\sigma_u^-, 1\sigma_h^+$ للإيدروجين عند R– مسافة كبيرة وبصفر



$$\pi g = 2P_{z_B}(H) + 2P_{z_A}(H), 1\pi u - 2P_{z_B}(H) + 2P_{z_A}(H)$$

$$R = Zerc$$

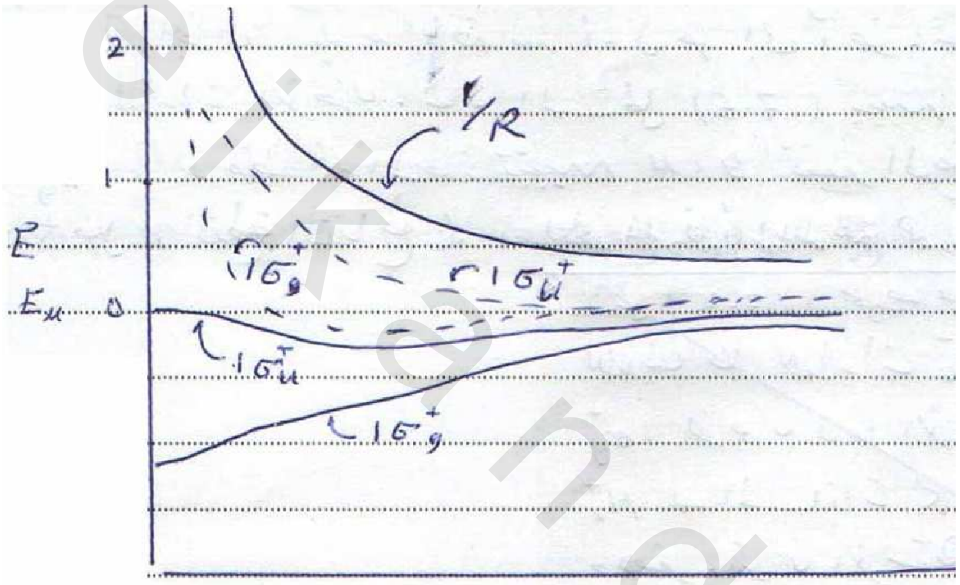


شكل (5-7) محيط بعدين للثابت ψ للمدارات $1\pi_u, 1\pi_g$ لايون ذرة الإيدروجين H_2^+ عند قيم R كبيرة وبصفر الشكل هو المرئي فقط

والطاقة الكلية في تقريب أوبنهايمر هو مجموع للطاقة الالكترونية والطاقة النووية شكل (7-6) الذي يبين طاقة التنافر النووي (والذي يكون لكل الحالات) برفقه الطاقة الالكترونية والطاقة الكلية للحالات $1\sigma_h^+, 1\bar{\sigma}_u$ لايون ذرة الإيدروجين H_2^+ . لاحظ أن الطاقة الكلية فقط للحالة $1\sigma_g^+$ تقع أقل عند حدود الذرة المنفصلة E_u . والحقيقة أن هذه الطاقة هي اقل عن حد الفصل الذي هو منبع الربط. وهذا يعتبر أكثر ثباتا للنظام لبقائه في حالة $1\sigma_g^+$ للايون H_2^+ بطاقة فصل حوالي اثنين لبوهر مثلما $H+H^+$ وحقيقه بالنسبة للحالة $1\sigma_u^+$ هذه الحالة تعتبر اقل ثباتا علي كل مدي الفصل التداخل النووي عن $H+H^+$ والمدار $1\sigma_g^+$ يعرف بانه مدار رابط بينما $1\sigma_u^+$ يعرف بأنه رابط عاكس. (antibonding

وحالة الرابط العاكس لايون H_2^+ هو فعلا حالة تنافر. فلو بطريقة ما، قد تكون، فالجزئ سوف يذهب بعيدا إلي حالة أكثر ثباتا

للشكل H , H^+ . وطاقة الرابط العاكس أو المقاوم سيوجد فوق الطاقة الحركية في تجزئه H^+ , H . وحالة $1\sigma_g^+$ هو فقط الحالة لايون H_2^+ الثابتة مع التحفظ لعملية التفكك إلي حالة ذرة الإيدروجين المستقرة وايون الإيدروجين. كما توجد عدة حالات محددة تعتبر ثابتة مع الاحتفاظ لحالة ذرة الإيدروجين هذه الحالات من حيث المدار يأخذ إشارة موجبه في الذرات المنفصلة. هذه المدارات التي تعرف بالربط المتحد لدوال الذرة المنفصلة. بينما الآخر يعرف بالرابط العكسي أو الرابط العاكس.



شكل (6-7) يبين طاقة التنافر النووية (المنحني الاعلي) والطاقة الالكترونية الأسفل أو الطاقة الكلية المنحنيات المتقطعة) $1\bar{\sigma}_u, 1\sigma_h^+$ ***لايون ذرة الإيدروجين***

الارتباط الخطي للمدارات الذرية والجزيئية التقريبي :

Linear Combination of Atomic Orbital, Molecular- Orbital Approximation

نحن نري أن في حدود الذرة المنفصلة مدارات ايون الإيدروجين بتصرف كما المجموع أو الفرق للمدارات الذرية المركزية علي النواتين. ونحن نفترض أن مدار الجزئ عن الانفصال الآخر يمكن التعبير عنه الارتباط الخطي للمدارات الذرية. وهذا إذا الارتباط الخطي للمدارات الذرية- الجزيئية المداريةL. C. A. O. M. O – التقريبي إذا :

$$\psi = a\phi_A + b\phi_B \qquad (7-8)$$

حيث ψ - المدار الجزيئي ϕ_B, ϕ_A المدار الذري علي الانوية للنواة B, A $(b\langle a)$ المعامل الخطي :

وفي مسألة الارتباط الخطي الرموز a, b يعاملا علي أنهما دوال اهتزازية ويعينا بتطبيق مبدأ الاهتزاز. ونحن هنا نحتاج إلي تخفيض القيمة المتوقعة لهاميلتونيان. وبالتالي المدارات الجزيئية يجب معايرتها لو نسمح لمضاعفات لاجرانجين لان يكون سالب لطاقة الارتباط الخطي LCAO . لننظر إلي المعادلة :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_v (J_{uv} - \hat{K}_{uv}) \right] \psi_u(1) = E_u \psi_u(1) \qquad (7-9)$$

لنحصل علي :

$$\left\{ \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \delta\psi | \psi \rangle \right\} = 0 \qquad (7-١٠)$$

والأجزاء ما بين الأقواس يمكن إعادة كتابتها علي النحو :

$$\left\{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \right\} = \langle \psi | H - E | \psi \rangle \qquad (7-١١)$$

فلو استبدلنا في المعادلة (8) لدالة الموجه، نحصل، متذكرين أن الدالة $\langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$ مساوية للدالة $\langle \phi_B | H | \phi_A \rangle$.

$$\langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = a^2 \langle \phi_A | \hat{H} - E | \phi_A \rangle + b^2 \langle \phi_B | H - E | \phi_B \rangle + 2ab \langle \phi_A | \hat{H} - E | \phi_B \rangle$$

$$a^2 (H_{AA} - E) + b^2 (H_{AA} - E) + 2ab (H_{AB} - ES_{AB}) \qquad (7-١٢)$$

لنأخذ هذا التبسيط :

$$H_{AA} = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle$$

$$H_B = \langle \phi_B | \overline{H} | \phi_B \rangle$$

obeikandi.com

$$H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle \qquad (7-١٣)$$
$$S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

نأخذ المعادلة (7-12) مع الاحتفاظ بالرموز (a, b) ثم تضع النتيجة في صورة لمعادلة صفرية لنحصل :

$$\frac{\partial}{\partial a}\langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 2a(H_{AA} - E) + 2b(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \qquad (7-١٤)$$

$$\frac{\partial}{\partial b}\langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 2(H_{AB} - E_{AB}) + 2b(H_{BB} - E) = 0 \qquad (7-١٥)$$

وهنا نجد معادلتين مستقلتين لعاملين "غير معلومين" وهنا يجب أن نجعلها تلقائيا مساوية للصفر لنحصل في النهاية علي :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7-١٦)$$

وبضرب الأطراف لنحصل علي معادلة أيضا صفرية ثم بالتعديل لنحصل علي :

$$E^2(1 - S_{AB}^2) - 2E\left[\frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB}S_{AB}\right] + H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2 = 0 \qquad (7-17)$$

هذه تعتبر معادلة تربيعيه في E, $-E$ قيمها صحيحة ويمكن إيجادها بالمعادلة التربيعية لتعطي :

$$E^2 = \frac{\{A\}}{(1 - S_{AB}^2)_2}\delta \quad E = \sqrt{\frac{\{A\}}{(1 - S_{AB}^2)^2}}0 \qquad (7-١٨)$$

ومن (18) نجد أن الجذرين من المعادلة التربيعية :

$$E_+ = \frac{(H_{AA} + H_{AB})(1 - S_{AB})}{1S_{AB}^2} = \frac{H_{AB} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \qquad (7-١٩)$$

أو :

Obeikandl.com

$$E_{-}=\frac{(H_{AA}-H_{AB})(1+S_{AB})}{1-S_{AB}^{2}}=\frac{H_{AB}-H_{AB}}{1+S_{AB}} \qquad (7\text{-}٢٠)$$

حيث يوجد لدينا طاقات لثلاث تكاملات ولكي تعين دوال الموجه.

نستبدل مرة أخري في المعادلات التفاصيلية بالإحتفاظ بالرموز (b,a) المعادلات (15, 14).

$$a\left[H_{AA}-\left(\frac{H_{AA}-H_{AB}}{1+S_{AB}}\right)\right]+b\left[H_{AB}-\left(\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}\right)S_{AB}\right]=0 \qquad (7\text{-}٢١)$$

وكذلك :

$$a\left[H_{AB}-\left(\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}\right)S_{AB}\right]+b\left[H_{AA}-\left(\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}\right)\right]=0 \qquad (7\text{-}22)$$

بربط (22, 21) لإيجاد الثوابت b,a حيث ψ_{+} يمكن كتابتها علي النحو :

$$\psi_{+}=a(\phi_{A}+\phi_{B}) \qquad (7\text{-}٢٣)$$

يلاحظ أن الثابت ببساطة هو ثابت المعايرة ويمكن تقييمه باستخدام متطلب المعايرة أو التعادل :

$$\langle\psi_{+}|\psi_{+}\rangle=1=a^{2}\left[\langle\phi_{A}|\phi_{A}\rangle+\langle\phi_{B}|\phi_{B}\rangle+2\langle\phi_{A}|\phi_{B}\rangle\right]$$
$$=a^{2}(2+2S_{AB})=1 \qquad (7\text{-}٢٤)$$

أو :

$$a=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} \qquad (7\text{-}٢٥)$$

معطية :

$$\psi_{+}=\frac{(\phi_{A}+\phi_{B})}{\sqrt{2+2S_{AB}}} \qquad (7\text{-}٢٦)$$

وبالمثل يمكن إيجاد ψ_{-} علي النحو :

openkanal.com

$$\psi_{-} = \frac{(\phi_A - \phi_B)}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} \qquad (7\text{-}27)$$

وتكون معالجة الارتباط الخطي لايون جزئ الإيدروجين H_2^+

دعنا نحاول الإنتباه إلي الحالة للمدار $1S_g^+$ ثم احسب طاقة الحالة المستقرة. وهذا يتطلب الطاقة الالكترونية من خلال تقريب بورن- اوبن هايمر ثم نضيف طاقة التنافر النووية. نحن نحتاج الطاقة الالكترونية ثم نحتاج لثلاث تكاملات كما في المعادلة (E_+) أو E_- (19 ,20) المدار الذري هو IS وان – اليكترونية هاميلتونيان كما في المعادلة (2) هي:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \qquad (7\text{-}28)$$

ويمكن كتابة H_{AA} علي النحو :

$$H_{AA} = \langle 1S_A | \hat{H} | 1S_A \rangle$$

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right| 1S_A \right\rangle - \left\langle 1S_A \left| \frac{1}{r_B} \right| 1S_A \right\rangle \qquad (7\text{-}٢٩)$$

الجزئية الأولي علي الجانب الأيمن عبارة عن طاقة المدار الأول للإيدروجين علي الذرة A .E_H والجزء الثاني يمكن تقييمه علي النحو :

$$= \left\langle 1S_A \left| \frac{1}{r_B} \right| 1S_A \right\rangle = N^2 \int e^{-2rA} \frac{1}{r_B} dv \qquad (7\text{-}٣٠)$$

هو نفس الشكل للجزء الداخلي للتفاعل. ونحن نستخدم للتقييم جزء التنافر الداخلي الالكتروني في مسألة ذرة الهليوم المعادلة (20) وبتقييمها بين نهايتي صفر ومالا نهاية لتعطي :

obeikandl.com

$$\left\langle 1S_A \left| \frac{1}{r_B} \right| 1S_A \right\rangle = \frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] \qquad (7-31)$$

حيث R– ترمز للفصل الداخلي للانوية إذا :

$$H_{AB} = E_H - \frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] \qquad (7-٣٢)$$

ويمكن كتابة H_{AB} علي النحو :

$$H_{AB} = \left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right| 1S_B \right\rangle - \left\langle 1S_A \left| \frac{1}{r_A} \right| 1S_B \right\rangle \qquad (7-٣٣)$$

والعامل في الجزء الأول الكترونية هاميلتونيان الهيدروجيني للذرة B، الدالة $1S_B$ – دالة ذاتية E_H– قيمة ذاتية. إذا الجزء الصحيح الأول مساويا E_HS_{AB}. والجزء الثاني (S_{AB}) من السهل تقييمه باستخدام الإحداثيات الكروية الشكل والإحداثيات هي : ϕ, u, λ حيث :

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \; U = \frac{r_A - r_B}{R} \qquad (7-٣٤)$$

وأما ϕ تدل علي الدوران حول المحور النووي الداخلي وحجم المعدل في الإحداثيات الكروية هو :

$$dv = \frac{R^3}{8}(\lambda^2 - U^2)\, d\lambda\, du\, d\phi \qquad (7-٣٥)$$

وبالنسبة للمدار الهيدروجيني مع الشحنة النووية واحد والتداخل الصحيح هو :

$$S_{AB} = \frac{1}{\Pi}\int e^{-r_A} e^{-r_B}\, dv = \frac{1}{\Pi}\int e^{-(r_A+r_B)}\, dv$$

obeikandl.com

وبعد إجراء التكاملات لنصل إلي :

$$S_{AB}=\frac{R^3}{2}(1+R+\frac{1}{3}R^2) \qquad (7-36)$$

وبالمثل :

$$\left\langle 1S_A\left|\frac{1}{r_A}\right|1S_B\right\rangle=\frac{1}{\Pi}\int\frac{1}{r_A}e^{-(r_A+r_B)}\,dv$$

لتعطي في نهاية إجراء التكاملات إلي :

$$=\frac{R^2}{4\Pi}\left[4\Pi\frac{e^{-R}}{R^2}(1+R)\right]=e^{-R}(1+R) \qquad (7-37)$$

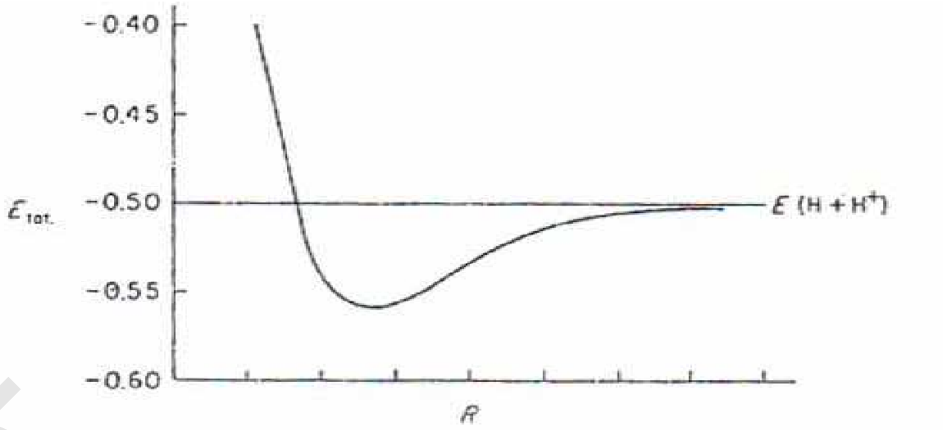
ومجموع النتائج للحد H_{AB} هو :

$$H_{AB}=e^{-R}(1+R+\frac{1}{3}R^2)E_M-e^{-R}(1+R) \qquad (7-38)$$

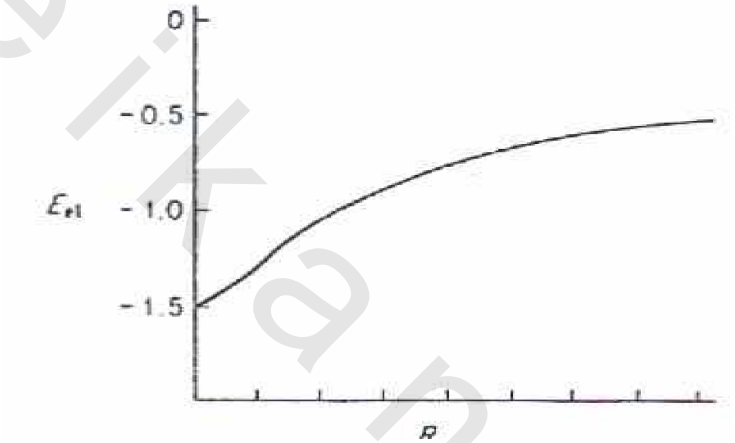
وبربط المعادلات 36, 37, 38 تبعا للمعادلة (20) فإننا نحصل علي النتائج في الشكل (7) للطاقة الالكترونية وشكل (8) .

وبدراسة الأشكال (8,7) نري أن الناتج بسيط لمعادلة الربط والطاقة الالكترونية، الطاقة الكلية تؤدي لفصل محدد صحيح للذرة. وعلي أي حال الطاقة الالكترونية لا تستطيع أن تؤدي إلي اتحاد صحيح وتكون بنسبة 25% .

وتتنبأ الطاقة الكلية علي الربط لقيمة 0.065 De هارتري حوالي 65% لطاقة حقيقية بقيمة 0.105 هارتري .



شكل (7) الطاقة الكلية للاتحاد الخطي للمدار الذري والمدار الجزئي البسيط لايون $16^A_g, H_2^+$ وحدة نووية



شكل(8) الطاقة الكلية للاتحاد الخطي للمدار الذري والجزيئي والحالة H_2^+ طاقة وحدة نووية

والنموذج البسيط للاتحاد الخطي للمدار الذري والجزيئي لايون الإيدروجين H_2^+ يمكن تعديله بواسطة إدخال تأثير الشحنة النووية مثل حدود الاهتزاز في الشكل المشابه لمعالجة الاهتزازية لذرة الهيليوم He هذا التعديل يعتبر معقول لعمل الشحنة النووية باثنين في حدود الوحدة الفردية. وواحد في حدود فصل الذرة والفصل البيني تأثير الشحنة النووية يقع بين تلك القيم مشتملا تأثير الشحنة النووية ξ والأجزاء المختلفة التي تدخل في الحسابات هي :

$$H_H = \frac{\xi^1}{2} \qquad (٧٩)$$

$$S_{AB} = e^{-\xi R}\left(1 + \xi R + \frac{1}{3}\xi^2 R^2\right) \qquad (7\text{-}40)$$

$$\left\langle \frac{1}{r_A}\middle|\frac{1}{r_B}\middle|1S_A\right\rangle = \frac{1}{\xi^2 R}\left[1 - e^{-2\xi R}(1+\xi R)\right] \qquad (7\text{-}41)$$

$$\left\langle \frac{1}{S_A}\middle|\frac{1}{r_B}\middle|1S_A\right\rangle = \frac{e^{-\xi R}}{\xi^2}(1+\xi R) \qquad (7\text{-}42)$$

تعين ξ عند كل قيمة (R)- لتعطي وحدة الذرة الصحيحة. وحدود فصل الذرة E_{el}- أيضا تؤدي إلي الحدود الصحيحة. إضافة لذلك أدني قيمة في E_{tot} تحدث عند الفصل الصحيح داخل الانوية عند هذا الفصل 2- بوهر، ξ تأخذ قيمة1.293 الطاقة الكلية هو0.5865- هارتري والقيمة الحقيقية هي0.60263- هارتري0.08651–De+ هارتري والقيمة الصحيحة هو0.10263 هارتري.

برهنة إضافية بسيطة في الطاقة وذلك بعمل أكثر مرونة في دالة الموجه. وكمثال، المسألة يمكن أن تحل لأي درجة مطلوبة في الإحداثيات الكروية الصحيحة بواسطة اختيار دالة موجه داخله لسلسلة آس في λ, U للشكل :

$$\psi = e^{-\alpha\lambda}\sum_m\sum_n C_{mn}\lambda^m U^n \qquad (7\text{-}43)$$

بواسطة معالجة C_s , α كدوال اهتزازية.

* * *