الباب الثامن

جزئ الإيدروجين

The hydrogen molecule

مقدمة :

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

$$\hat{H} \quad \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} \quad \frac{1}{r_{B1}} \quad \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\frac{me}{2m}\nabla_A^2 \quad \frac{me}{2m}\nabla_B^2 + \frac{1}{R_{AB}} \qquad (١-٨)$$

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

$$\hat{H}_{el} \quad \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \quad \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \qquad (2-٨)$$

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 :

$$\hat{H}_{el} = 2\hat{H}_{H_2^+} \frac{1}{r_{12}} \qquad (٣-٨)$$

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

هذه الطريقة ليست عملية حيث $\left\langle \psi_i^o \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \psi_i^o \right\rangle$ تعتبر صعبه للتقييم في الأنظمة المغلقة هنا عن ما هي في مسألة الهيليوم. حسابات عددية مباشرة

obeikandi.com

طوعت لدقة عالية لجزئ الإيدروجين H_2 وعلي أي حال، تلك الطريقة معقدة علي طول الخط ولا تستخدم للأنظمة الكبيرة جدا. ونحن هنا تدخل بإهتمام طريقة يمكن تطبيقها للجزيئات 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 تقريبها لمسألة 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 :

$$\psi_{MO} = 1S\sigma(1)\ 1S\sigma(2) \qquad (٤)-٨$$

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

$$\psi_{MO} = [N1_AS(1) + 1_BS(1)][1_AS(2) + 1_BS(2)] \qquad (٥-٨)$$

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

$$\langle \psi_{MO}|\psi_{MO}\rangle = N^2\langle 1_AS(1)\ 1_AS(2) + 1_AS(1)\ 1_BS(2) + 1_BS(1)\ 1_AS(2) + 1_BS(1)\ 1_BS(2) + 1_AS(1)\ 1_AS(2) + 1_AS(1)\ 1_BS(2) + 1_BS(1)\ 1_AS(2) + 1_BS(1)\ 1_BS(2)\rangle$$

$$= N^2\langle 1 + 0.5 + 0.5 + 1\rangle = 4N^2(1+S)$$

أو :

$$N = \frac{1}{2(1+S)} \qquad (٦-٨)$$

ويمكن تقييم طاقة مدار الجزيئي الالكترونية بالشكل :

$$E_{MO}=\langle \psi_{MO}|\hat{H}|\psi_{MO}\rangle$$

$$=2E_H+\frac{(aa|aa)+(aa|bb)+2(aa|ba)+4(ab|ab)}{2(1+S)^2}$$

$$=\frac{2(Ba|a)+2(Aa|b)}{1+S} \qquad (٨-٧)$$

ملاحظة سوف نستخدم تلك الرموز المختصرة للتبسيط :

$$\langle aa|aa\rangle=\left\langle 1S_A(1)\,1S_A(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_A(1)\,1S_A(2)\right\rangle$$

$$\langle aa|bb\rangle=\left\langle 1S_A(1)\,1S_B(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_A(1)\;1S_B(2)\right\rangle$$

$$\langle aa|ab\rangle=\left\langle 1S_A(1)\,1S_A(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_B(1)\;1S_B(2)\right\rangle$$

$$\langle aa|ab\rangle=\left\langle 1S_A(1)\,1S_A(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_A(1)\;1S_B(2)\right\rangle \qquad (٨-٨)$$

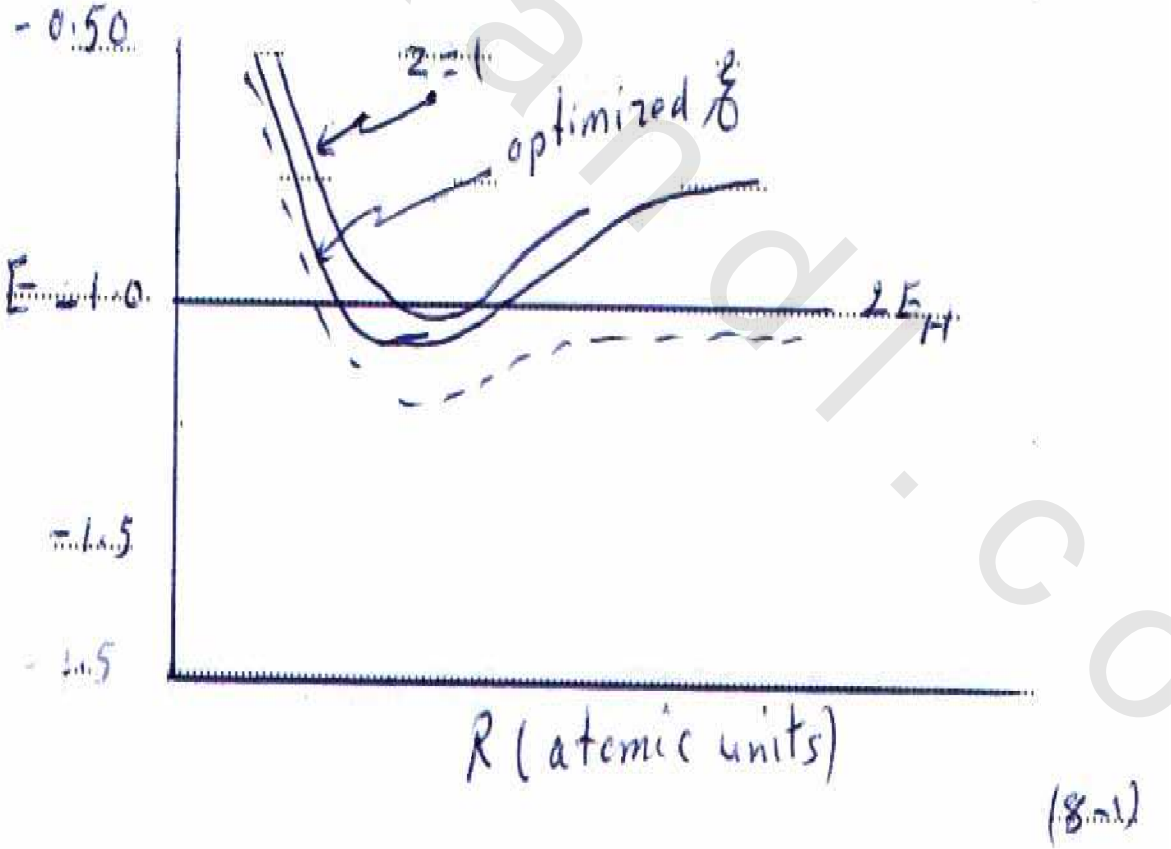
$$\langle Ba|a\rangle=\left\langle 1S_A(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_A(1)\right\rangle$$

$$\langle Aa|b\rangle=\left\langle 1S_A(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1S_B(1)\right\rangle$$

ولو أجرينا حسابات عند قيم مختلفة للحد R_{AB} ولمدار هيدروجين 1S "مدار ذري ولوحدة شحنة نووية" فأدني قيمة وجدت للطاقة الكلية عند قيمةR= 1.59 بوهر والطاقة الكلية عند تلك القيمة لفصل ذري وجدت1.0974- هارتري وطاقة الفصل لذرتي الإيدروجين هي1.5- هارتري. وقيمة التفكك المتوقعة للطاقة هي0.0974 هارتري ومسافة

الرباط العملية هي1.40 بوهر بينما طاقة التفكك العملية هي1.74 هارتري والنتائج الحسابية دقيقة. ولكن القيم العددية ليست دقيقة مثلما مع ايون جزئ الإيدروجين. والناتج أو الحاصل العددي لجزئ الإيدروجين يمكن تطويره بإدخال شحنه النواة المؤثرة ζ كدالة متغيره لحساب الطاقة بالاحتفاظ للحد ζ عند كل انفصال ذري فإننا نحصل علي ادني طاقة فصل لمسافة1.38 بوهر لطاقة كلية1.128- هارتري وطاقة تفكك1.28 هارتري. وان قيمة ζ عند حساب الفصل المتزن هي 1.197 والمحسوبة لفصل الأنوية داخليا هي فقط0.02 بوهر من القيمة الدقيقة علي أي حال طاقة التفكك هي0.046 هارتري والتي تكافئ حوالي29 كيلو سعر حراري لكل مول .

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



شكل (1-8) يبين مجموع الطاقات المدار الجزيئي لجزئ الإيدروجين 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 البيني

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 الإيدروجين نحصل :

$$\psi_{VB} = N[1S_A(1)\,1S_B(2) + 1S_B(1)\,1S_A(2)] \qquad (٨-٩)$$

وبتقييم ثابت المعايرة نجد :

$$\langle \psi_{VB}|\psi_{VB}\rangle = N^2\langle 1S_A(1)\,1S_B(2) + 1S_B(1)\,1S_A(2)\,|\,1S_A(1)\,1S_B(2) + 1S_B(1)\,1S_A(2)\rangle$$

$$= N^2[\langle 1S_A(1)\,1S_B(2)|1S_A(1)\,1S_B(2)\rangle + \langle 1S_B(1)\,1S_A(2)|1S_B(1)\,1S_A(2)\rangle + 2\langle 1S_A(1)\,1S_B(2)|1S_B(1)\,1S_A(2)\rangle]$$

$$= 2N^2(1+S^2) \qquad (٨-10)$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \qquad (٨-11)$$

كما يمكن تقييم طاقة رباط التكافؤ ليعطي :

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

والتكاملات المختلفة كما في المعادلة (8-8) ولو حسبت الطاقة الكلية كدالة للمسافة R_{AB} مستخدما مدارات IS للإيدروجين الذري بوحدة للشحنة النووية، فقيمة ادني طاقة عند مسافة (R) هي 1.51 بوهر والطاقة الكلية عند تلك المسافة1.1105- هارتري ولطاقة تفكك0.1161 هارتري. والنتيجة تعتبر أفضل نسبيا عن قيم المدار الجزيئي البسيط ولكن ليست كافية لمثل التي حسبت بصورة جيدة عن طريق المدار الجزيئي مع الاهتزاز ع. ويمكن تحسين النتيجة عن طريق تأثير الشحنة النووية ليكون تعيين المتغير عن كل طول رباط، وبعد

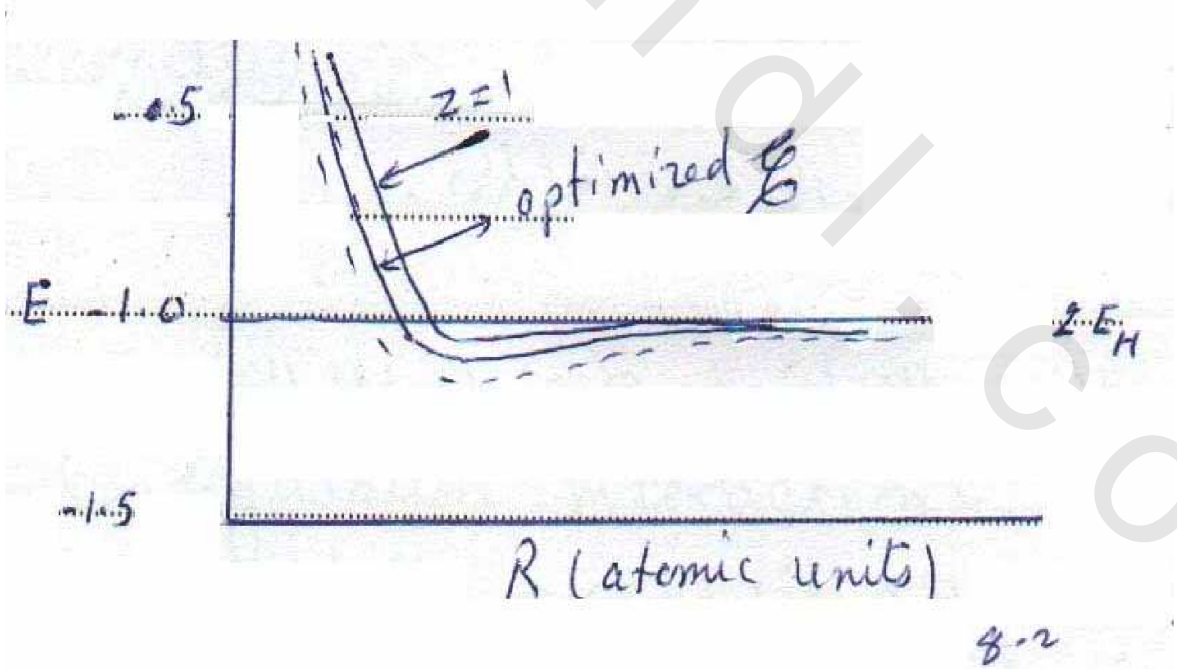
oheikangi.com

الوصول تبين ادني طاقة عند 1.44R بوهر كانت1.1389 – هارتري طاقة رباط0.1389 هارتري وقيمة ζ الاهتزازية1.166 ، والطاقة تعتبر أفضل نسبيا عن طاقة المدار الجزيئي مع الاهتزازية ζ. لكن طول الرباط المتنبأ ليس بالجيد. وبرسم 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 لهارتري1.5- .

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

$$,(S\ aa\ b),(ab\ ab),(aa\ ab),(B\ aa)\ and\ (A\ ab)$$

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



شكل (2-8) يبين حالة الطاقة المستقرة لجزئ الإيدروجين بطريقة تكافؤ الرباط (المنحني الأعلي) وشحنة نواه وحدة ثابتة تأثير الشحنة النووية (الوسط) والمقتطع التام.

opelkandil.com

$$E_{MO} \rightarrow 2 E_H + \frac{1}{2} (aa|aa) \quad R = \infty \qquad (\text{٨- ١٣})$$

$$E_{VB} \rightarrow 2E_H \qquad R=\infty \qquad (\text{٨- }14)$$

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

$$\psi_{VB} = \left[N 1S_A (1)\ 1S_B (2) + 1S_B (1)\ 1S_A (2)\right] \qquad (\text{٨- }9)$$

وبتحديد المعادلة (5) فإننا نحصل علي :

$$\psi_{MO} = \left[N 1S_A (1)\ 1S_B (2) + 1S_B (1)\ 1S_A (2) \right.$$
$$\left. 1S_A (1)\ 1S_A (2) + 1S_B (1)\ 1S_B (2)\right] \qquad (\text{٨- ١٥})$$

الجزء الأول من المعادلة 15 (جزء التكافؤ) هما الجزئيين اللذان ظهرا في دالة رباط الموجه، الأجزاء الأخيرة تفاعل الإلكترونين الموجودان علي نفس الذرة في نفس الوقت. بينما وربما يكونا مناسبا 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 $1S\sigma^b$ - مدار لايون جزئ الإيدروجين L.C.A.O لنحصل :

$$\psi'_{MO} = \frac{1}{2(1-S)} \left[1S_A (1) - 1S_B (1)\right]\left[1S_A (2) - 1S_B (2)\right]$$

$$=\frac{1}{2(1-S)}\left[\ 1_A S(1)\ 1_A S(2) + 1_B S(1)\ 1_B S(1) - 1S_A(1)\ 1S_B(2) - 1S_B(1)\ 1S_A(2)\ \right] \qquad \text{(١٦-٨)}$$

أجزاء التكافؤ والأيوني 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 للمعادلة15 ,16 .

$$\psi = C_2\psi_{MO} + C_2\psi'_{MO} \qquad \text{(١٧-٨)}$$

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 الإيدروجين H_2^+ وناتج التعيين هو :

$$o=\begin{vmatrix} \langle \psi_{MO}|\hat{H}|\psi_{MO}\rangle - E & \langle \psi_{MO}|\hat{H}|\psi_{MO}\rangle \\ \langle \psi_{MO}|\hat{H}|\psi'_{MO}\rangle & \langle \psi_{MO}|\hat{H}|\psi_{MO}\rangle - E \end{vmatrix} \qquad \text{(١٨-٨)}$$

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 الإهتزازية فإن إتزان التداخل النووي هو1.45- بوهر والطاقة الكلية عند هذا الإنفصال هو1.14777- هارتري وأقصي ع عند هذا الانفصال هو1.193 . 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 .

$$\psi = C_2\psi_{VB} + C_2\psi_{VB} \qquad (٨-١٩)$$

حيث :

$$\psi_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\left[\,1S_A(1)1S_A(2) + 1S_B(1)1S_B(2)\right] \qquad (٨-٢٠)$$

فيزيائيـا ψ''_{AB} - تعـني وضـع كـلا الإلكترونـين علـي الـذرة A وكلاهما علي الذرة B علي التوالي والمعادلة (19) دالة موجه تفاعل - تركيـب بـيني ψ_{AB} - تقابـل تركيـب رابطـة التكـافؤ التـساهمي بينهما ψ'_{AB} تقابل المجموع لاثنين مساويا التركيب الأيوني الوزني. وتعاد مرة أخري تعيين المعاملات المختلفة فيكون الناتج المعين .

$$o = \begin{vmatrix} \langle \psi_{VB}|\hat{H}|\psi_{VB}\rangle - E & \langle \psi_{VB}|\hat{H}|\psi_{VB}\rangle \\ \langle \psi_{VB}|\hat{H}|\psi_{VB}\rangle & \langle \psi_{VB}|\hat{H}|\psi_{VB}\rangle - E \end{vmatrix} \qquad (٨-21)$$

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

حسابات تامة Exact calculation

لكـي نحـسن اسـتغلال طاقـة الجـسيم- المـستغل، فانـه يجـب أن نتضمن r_{12} - في دالة الموجه لبعض الصور، ففي عام1933 ادخل كلا من جيمس وكوليدج James& Coolidge دالة الموجه علي هذه الصورة

$$\psi = \frac{-\alpha(\lambda_1+\lambda_2)}{2\Pi}\sum_m\sum_n\sum_J\sum_K\sum_P C_{mnjkp}\left(\lambda_1^m\lambda_2^n\mu_1^j\mu_2^k U^P + \lambda_1^n\lambda_2^m\mu_1^k\mu_2^j U^P\right) \qquad (٨-٢٢)$$

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

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

obeikandi.com

$$U_i = \frac{r_{Al} - r_{Bi}}{R_{AB}} \qquad (٢٣-٨)$$

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

والرمز α عبارة عن حد شكلي يأخذ الجزء الثالث عشر لهذا الشكل وليعطي طاقة التفكك والتي تقدر 7×10^{-4} هارتري أو حوالي (46) كيلو سعر لكل مول من القيمة المعملية .

كما وجد العديد من العلماء من أسهموا في تقدير تلك القيم وذلك من1905 وحتى الآن فمنهم كولوز وولنيويزKolos & wolniewicz .

وأكثر الحسابات دقة للبيانات بواسطة هذين العالمين حيث استخدما 90 جزئية في شكل المعادلة 22 ولم يستخدما تقريبا بورن- اوبنهايمر وكانت الطاقة الكلية1.1744744- هارتري بالنسبة لقيمة D القيمة 0.1744744 .

***