الباب الرابع

٤ التركيب الإلكتروني لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+

Molecular Electronic Structure of The Hydrogen Molecule – Ion

■ معادلة شرودنجر الجزيئية ■ تقريب بورن – أوبنهيمر ■ أيون جزيء الهيدروجين ■ الحلول التقريبية لأيون جزيء الهيدروجين ■ تمارين

سنقدم في هذا الباب معالجة كمة دقيقة للرابطة الكيميائية. وفـي الحقيقـة فإنـه وبدون نظرية الكم ما كان لنا أن نفهم لماذا تجتمـع ذرتـين أو اكثـر لتكـوين جزيء، ولا يمكننا أيضا تمييز القوى المختلفة المسببة للربط بين هذه الـذرات بعضها البعض. وذلك لأن **عدم تميز الإلكترونات** و **قاعـدة بـاولي** و **مبـدأ التطابق** كلها قواعد كمة ليس لها مثيل كلاسيكي. وهي التي تمثل حجر الزاوية في نظرية الروابط الكيميائية. إننا وفي هذا الباب نقدم وبحق قلب الكيمياء. فـإذا تفهمنا لماذا تتحد الذرات لتكوين الجزيئات، فإننا سنبدأ أيضا وبسرعة في تفهـم الظروف التي تتغير فيها الأوضاع والتراكيب الذرية من حالة إلى أخرى. أي أن تفهم التركيب الإلكتروني للجزيئات ضرورة حتى نتفهم من خلالـه ميكانيكيـة التغير الكيميائي. إن الهدف الرئيسي من هذا الباب هو تقديم المعالم الرئيسية - من الوجهة الكمة- لنظرية التكافؤ Valence Theory أي نظريـة التركيـب الإلكتروني للجزيئات. إن هذا المجال قد اصبح هو عـصب الكيميـاء الحديثـة وخاصة بعد التوسع الهائل في استخدام الحاسبات والتـي تـضاعفت قـدراتها بصورة مذهلة.

وسوف نقدم دراستنا في هذا الباب عن المفاهيم الرئيسية للقـوى المختلفـة المسببة لتكون الرابطة الكيميائية مستخدمين أبسط جزيء ممكن التعامل معه ألا وهو أيون جزئ الهيدروجين H_2^+. وهذا الجزيء المحتوي على إلكترون واحد يلعب دورا في نظرية التركيب الإلكتروني للجزيئات مشابه تماما للـدور الـذي تلعبه ذرة الهيدروجين في نظرية التركيب الإلكتروني للـذرات. ونأمـل مـن دراستنا على هذا الجزيء البسيط أن نوضح المفاهيم والأسس وأن نشتق القواعد والنظريات بيسر وسهولة تمكننا من تجميع الهيكل الرئيسي لنظرية متكاملة نأمل أن نكون قادرين في الأبواب القادمة من تطبيقها على الجزيئات الأكبر والأكثـر تعقيدا.

٤-١ معادلة شرودنجر الجزيئية
Molecular Schrodinger Equation

إن الحل الكمي لأي نظام يتمركز أساسا حول إيجاد المجموعة الكاملة من الدوال الموجية القادرة على وصف وشرح حالات النظام المختلفة. وتتوقف دقة الخواص المعينة لهذا النظام وبالدرجة الأولى على مدى جودة الدالة الموجية المختارة له. والخطوة الأولى لإيجاد الدالة الموجية لأي نظام هي بناء معادلة شرودنجر استعدادا لحلها. والصورة العامة لهذه المعادلة هي:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \qquad (٤ - ١)$$

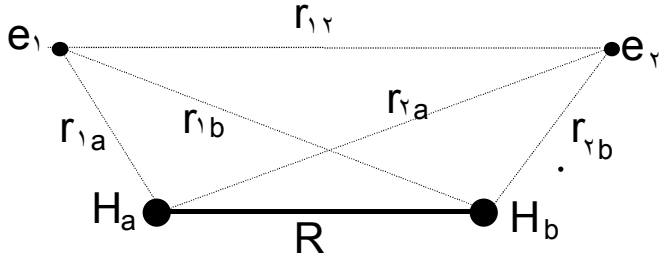
والمطلوب في هذه المعادلة تعيين الدوال الموجية Ψ_i والطاقات المصاحبة لها E_i . أي أن المعلوم الوحيد في هذه المعادلة هو $\hat{H}$ مؤثر الهملتونين. وهذا المؤثر بالنسبة لجزيء مكون من عدد N من الأنوية وعدد n من الإلكترونات لابد وأن يتكون من مجموعتين من الحدود. المجموعة الأولى وتعبر عن طاقة الحركة لجميع الجسيمات المتحركة وهذه المجموعة لابد وأن تحتوي على عدد من الحدود يساوي $N + n$. والمجموعة الثانية من الحدود تعبر عن التجاذب بين الأنوية والإلكترونات، وتنافر الإلكترونات مع بعضها البعض، وتنافر الأنوية مع بعضها البعض. ويمكن كتابة هذا المؤثر في صورة عامة بالتعبير الآتي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{b=1}^{N}\frac{1}{M_b}\nabla_b^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2 + \sum_{b<a}\sum_a\frac{Z_bZ_ae^2}{r_{ab}} - \sum_b\sum_i\frac{Z_be^2}{r_{bi}} + \sum_{i>}\sum_j\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (٤ - ٢)$$

حيث ترمز a , b للأنوية بينما ترمز j , i للإلكترونات. ويعبر الحد الأول في المعادلة (٢ - ٤) عن مؤثر طاقة الحركة للأنوية $\hat{T}_N$ ، و الحد الثاني مؤثر طاقة الحركة للإلكترونات $\hat{T}_e$ ، والحد الثالث يعبر عن طاقة التنافر بين الأنوية $\hat{V}_{NN}$ حيث المسافة بين النواتين b , a هي r_{ab} وشحنتها هي Z_a , Z_b على الترتيب. والحد الرابع يعبر عن التجاذب بين الأنوية والإلكترونات $\hat{V}_{Ne}$. أما الحد الأخير فانه يعبر عن التنافر الإلكتروني $\hat{V}_{ee}$ حيث المسافة بين الإلكترونين j , i هي r_{ij} و يمكن إعادة كتابة المعادلة (٢ - ٤) بصورة موجزة كالآتي :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad (٤ - ٣)$$

وكمثال على بناء مؤثر الهملتونين للجزيئات دعنا نشتق مؤثر الهملتونين لجزيء الهيدروجين H_2 . ويوضح الشكل رقم (٤-١) التوزيع الفراغي والمسافات البينية للجزيء.



شكل (٤-١) : نظام لجزيء H_2 .

ونفرض أن M تعبر عن كتلة النواة (البروتون في هذه الحالة) و m تعبر عن كتلة الإلكترون فإن :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_b^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad (٤ - ٤)$$

هذا المؤثر معقد وصعب بالشكل الذي يلقي الرعب في قلب أي متخصص في الرياضيات. حيث يعتمد هذا المؤثر على إحداثيات الأنوية والإلكترونات (اثنا عشر إحداثي مكاني فقط) ولا يمكن فصل هذا المؤثر، وبالتالي فإن معادلة شرودنجر (١ - ٤) المستخدم فيها مثل هذا المؤثر لا يمكن حلها حلا تحليليا.

٤-٢ تقريب بورن - أوبنهيمر
Born - Oppenheimer Approximation

المصدر الرئيسي للصعوبة في تعبير المؤثر (٣ - ٤) هو وجود الحد $\hat{T}_N$ والازدواج القائم بين حركة الأنوية وحركة الإلكترونات مما يجعل فصل هذا التعبير إلى عدة معادلات كل منها في متغير واحد أمرا مستحيلا. ولقد افترض العالمان بورن و أوبنهيمر أنه يمكن فصل الحركة النووية عن الحركة الإلكترونية بدون فقد الدقة المطلوبة. وقد بني هذا الفرض على أساس أن النواة أثقل بكثير من الإلكترون، وبالتالي فإنها تتحرك بسرعة أبطأ جدا من تلك التي يتحرك بها الإلكترون. وعلى ذلك فإن الإلكترونات تستطيع أن تعدل من وضعها الفراغي وبسرعة شبه لحظية لكل تغير يحدث في وضع الأنوية في الجزيء، وهذا يعني أنه وبالنسبة للإلكترون السريع جدا فإن النواة تعتبر ثابتة لا تتحرك.

وحتى نستوعب معنى تقريب بورن-أوبنهيمر دعنا نفترض وجود كاميرا فيديو قادرة على تصوير الحركة الحقيقية للإلكترونات الأنوية. ولنأخذ فيلما يظهر الحركة الاهتزازية و الدورانية للأنوية و الحركة الثابتة والمستمرة

للإلكترونات لإعادة انضباط توزيع كثافة الشحنة وفي نفس الوقت تتجنب بعضها البعض. سنلاحظ في هذا الفيلم كيف أن الأنوية (لكونها أثقل بكثير من الإلكترونات فهي تتحرك ببطء شديد) تسمح للإلكترونات بالانضباط وإعادة التوزيع اللحظي لكل وضع نووي جديد. أي أن النظام ككل يكاد يكون دائما في حالة اتزان.

ولنفترض الآن أننا لا نملك كاميرا للفيديو بل كاميرا تصوير عادية. وبدأنا في اخذ صور متتالية للحركة النووية والإلكترونية لتكوين فيلم يضاهي الفيلم المتحرك السابق الذكر. وذلك باتباع الخطوات التالية. عند زمن معين t نجمد حركة الأنوية ونسمح للإلكترونات بالوصول إلى حالة الاتزان. وبعد أن نلتقط الصورة نفك تجمد الأنوية لحظيا ثم نعيد تجميدها ونسمح للإلكترونات بالاتزان. ثم نلتقط صورة، وهكذا حتى تتجمع لنا سلسلة من الصور نستطيع وصل بعضها البعض في صورة فيلم متكامل. وإذا أعيد عرض هذه الصور بسرعة عرض مناسبة فإننا سوف نحصل على فيلم متحرك والسؤال الآن هو ما هو الفرق بين هذا الفيلم المصنع من صور مجمعة مع بعضها البعض وبين الفيلم الذي صورناه بكاميرا الفيديو ؟ والإجابة على هذا السؤال هو أنه لا يوجد أي فرق بين الفيلمين إلا أن هذا الفيلم الأخير يظهر معلومة إضافية، وهي إعادة الانضباط للإلكترونات في حين أن الفيلم المصنع من الصور الثابتة يظهر دائما حالة اتزان.

وهذه الأفلام التخيلية التي قدمناها تمثل المغزى وراء تقريب بورن-أوبنهيمر والطريقة المثلى للتغلب على استحالة حل مؤثر الطاقة (٣ - ٤). فحيث إننا لا نستطيع تصوير فيلم فيديو متحرك مرة واحدة فإننا لو طبقنا تقريب بورن-أوبنهيمر (بافتراض تجميد الأنوية وتتبع الحركة الإلكترونية فقط) نستطيع أن نصل إلى نفس النتيجة. وبتكرار هذه العملية عند أوضاع فراغية نووية مختلفة يمكننا في النهاية تجميع الفيلم المطلوب.

ويمكن وضع هذه الصورة التخيلية لتقريب بورن-أوبنهيمر في صورة رياضية. فمعادلة شرودنجر الكاملة للجزيء يمكن كتابتها في الصورة :

$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \qquad (٤ - ٥)$$

حيث E هي الطاقة الكلية للجزيء و $\Psi(r,R)$ هي الدالة الموجية للجزيء وتعتمد على الإحداثيات الإلكترونية (r) والإحداثيات النووية (R) ولنفترض أن هذه الدالة الموجية يمكن فصلها كالآتي :

$$\Psi(r,R) = \Psi_R(r)\,\phi(R) \qquad (٤ - ٦)$$

حيث $\Psi_R(r)$ هي دالة موجية إلكترونية electronic wave function تشرح الحركة الإلكترونية في مجال ثابت (مجمد) من الإحداثيات النووية R و $\phi(R)$ هي دالة موجية نووية nuclear wave function تشرح الحركة النووية (اهتزازية و دورانية) في بحر من الإلكترونات أي أن الإحداثيات النووية R تدخل الدالة الموجية الإلكترونية في صورة معاملات ثابتة وليست متغيرة. وإذا كتبنا مؤثر الهملتونين (٣ - ٤) في الصورة :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_{ee} \qquad (٤ - ٧)$$

حيث $\hat{H}_{ee}$ هو مؤثر يحتوي على جميع الحدود الخاصة بالإلكترونات. وباستخدام هذا المؤثر والدالة (٦ - ٤) فإن معادلة شرودنجر تصبح :

$$\hat{T}_N\Psi_R(r)\phi(R) + \hat{V}_{NN}\Psi_R(r)\phi(R) + \hat{H}_{ee}\Psi_R(r)\phi(R) = E\Psi_R(r)\phi(R) \qquad (٤ - ٨)$$

والآن إذا تجمدت الأنوية في وضع ثابت دون أن يسمح لها بالحركة فإن $\hat{V}_{NN}$ تعتبر ثابت ويمكن كتابة التعبيرين الآتيين :

$$\hat{V}_{NN}\Psi_R(r)\phi(R) = \Psi_R(r)\phi(R)\hat{V}_{NN}$$

و

$$\hat{T}_N\Psi_R(r)\phi(R) = \Psi_R(r)\hat{T}_N\phi(R)$$

أي أننا عاملنا $\hat{T}_N$ وكأنها لا تؤثر على $\Psi_R(r)$ وبذلك تصبح المعادلة (٨ - ٤) لها الصورة :

$$\Psi_R(r)\hat{T}_N\phi(R) + \Psi_R(r)\phi(R)\hat{V}_{NN} + \phi(R)\hat{H}_{ee}\Psi_R(r) = E^{\setminus}\Psi_R(r)\phi(R) \quad (٤\text{-}٩)$$

حيث $E^{\setminus}$ هي الطاقة التقريبية للجزيء وبقسمة طرفي المعادلة على $\Psi_R(r)\phi(R)$ فان :

$$\frac{\hat{T}_N\phi(R)}{\phi(R)} + \hat{V}_{NN} + \frac{\hat{H}_{ee}\Psi_R(r)}{\Psi_R(r)} = E^{\setminus} \qquad (٤ - ١٠)$$

وبالتعويض عن الحد الثالث في الطرف الأيسر من المعادلة (١٠ - ٤) بالصورة:

$$\frac{\hat{H}_{ee}\Psi_R(r)}{\Psi_R(r)} = \varepsilon \qquad (٤ - ١١)$$

حيث ε هي الطاقة الإلكترونية electronic energy عند مجموعة ثابتة من الإحداثيات النووية فإذن المعادلة (١٠ - ٤) تصبح

$$\frac{\hat{T}_N\phi(R)}{\phi(R)} + \hat{V}_{NN} + \varepsilon = E^{\setminus} \qquad (٤ - ١٢)$$

وفي المعادلة (١٢ - ٤) فإن الكمية

$$\varepsilon + \hat{V}_{NN} = E(R) \qquad (٤ - ١٣)$$

تعبر عن الطاقة الكلية للجزيء عند وضع فراغي معين (إحداثيات ثابتة) للأنوية في الجزيء. وبذلك فإن (١٠ - ٤) يمكن كتابتها بالصورة :

$$\frac{\hat{T}_N \phi(R)}{\phi(R)} + E(R) = E' \qquad (٤ - ١٤a)$$

أو في صورة معادلة القيمة المميزة :

$$\left[\hat{T}_N + E(R)\right]\phi(R) = E'\phi(R) \qquad (٤ - ١٤b)$$

وهذه المعادلة الأخيرة هي معادلة شرودنجر النووية Nuclear Schrodinger equation. وحلها (بمجرد معرفة E(R) بعد حل (١٢ - ٤) في سلسلة من الأوضاع النووية المختلفة) يعطي وصفا كاملا للحركة النووية (اهتزازية و دورانية) في بحر من الإلكترونات.

ولتلخيص ما تقدم نقول أن حل معادلة شرودنجر الجزيئية يتم على جزئين. الجزء الأول ويشتمل على حل معادلة شرودنجر الإلكترونية (١١ - ٤) لمجموعة من الأوضاع الفراغية(الإحداثيات) الثابتة للأنوية أي نحل المعادلة:

$$\left(\hat{H}_{ee} + \hat{V}_{NN}\right)\Psi_R(r) = E(R)\Psi_R(r) \qquad (٤ - ١٥)$$

ثم وبعد معرفة E(R) كداله للمسافة البينية R فإننا نبدأ في حل معادلة شرودنجر النووية(١٤a - ٤) للوصول إلى الصورة المتكاملة للحركة الإلكترونية الجزيئية molecular electronic motion . لاحظ في المعادلة (١٥ - ٤) أن الكمية $\hat{V}_{NN}$ هي كمية ثابتة حيث إن حل هذه المعادلة يتم عند وضع فراغي ثابت للأنوية. وبالتالي فإن $\hat{V}_{NN}$ يمكن أن تهمل في هذه المعادلة ثم تضاف فيما بعد على الطاقة المعينة. أي أن تتابع المعادلتين (١١ - ٤) و (١٣ - ٤) هو صورة

مرآة للمعادلة (١٥ - ٤) . والأمثلة التالية توضح الأبعاد المختلفة لتقريب بورن-أوبنهيمر .

مثال ٤-١ :

افترض نظاما مكونا من بروتون وإلكترون (مثل ذرة الهيدروجين). و افترض أن كل جسيم له درجة حرية واحدة فقط. عين طاقة الحركة النسبية لهما.

الحـــل :

إذا كان الجسيمان مرتبطين فإن عزم حركة الإلكترون لابد وأن يكون مساويا تماما لعزم حركة البروتون ولكن له الاتجاه المعاكس أي أن :

$$P_e = P_p$$

$$m_e v_e = -m_p v_p$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{v_e}{v_p} = -\frac{m_p}{m_e} \qquad \text{أو} \qquad \frac{v_e^2}{v_p^2} = \frac{m_p^2}{m_e^2}$$

وبالضرب في $\frac{\frac{1}{2}m_e}{\frac{1}{2}m_p}$ فإن :

$$\frac{\frac{1}{2}m_e v_e^2}{\frac{1}{2}m_p v_p^2} = \frac{\frac{1}{2}m_e m_p^2}{\frac{1}{2}m_p m_e^2}$$

$$\frac{T_e}{T_p} = \frac{m_p}{m_e} \approx ١٨٤٠$$

إن هذا المثال يقدم تبريرا رياضيا لتقريب بورن-أوبنهيمر . فكما هو واضح فإن طاقة حركة الإلكترون تفوق طاقة حركة البروتون حوالي ٢٠٠٠ مرة. مما يبرر اعتبار أن البروتون في حالة سكون لحظي بالنسبة للإلكترون.

مثال ٤-٢ :

افترض أنه من الممكن كتابة مؤثر الهملتونين لجزيء في صورة مجموع المؤثرين الإلكتروني والنووي كالآتي : $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N$. ما هي الظروف التي تكون عندها الدالة الموجية:

$$\Psi(r,R) = \Psi_R(r)\phi(R) \qquad (٤ - ٦)$$

داله مميزة لهذا المؤثر ؟

الحـــل :

بالتأثير على الدالة الموجية بمؤثر الهملتونين فإننا نحصل على:

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_N\right)\Psi_R(r)\phi(R) = \phi(R)\hat{H}_e\Psi_R(r) + \phi(R)\hat{H}_N\Psi_R(r) + \Psi_R(r)\hat{H}_e\phi(R) + \Psi_R(r)\hat{H}_N\phi(R)$$

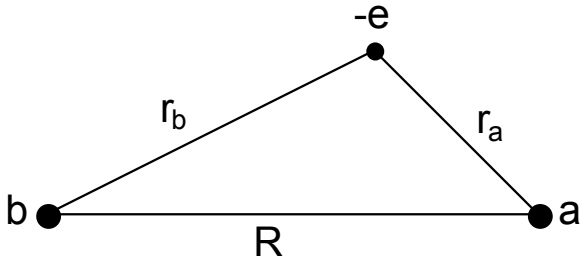
الحد الثالث في الطرف الأيمن للمعادلة يتلاشى (مساويا للصفر) حيث إن الدالة $\phi(R)$ لا تحتوي ولا تعتمد على إحداثيات الإلكترون. أما الحد الثاني فلا يتلاشى أتوماتيكيا لان $\Psi_R(r)$ تحتوي على الإحداثيات النووية كمعامل. ولكن إذا كانت $\Psi_R(r)$ لا تتأثر بصورة محسوسة بتغير الإحداثيات النووية R (وذلك هو الحال عند الوصول إلى نقطة الاتزان أي عند $R = R_e$ حيث R_e هو إحداثيات الاتزان). فإنه وفي هذه الحالة فقط يكون الحد الثاني مساويا للصفر. وعلى ذلك فإننا يمكن أن نكتب المعادلة السابقة في الصورة :

$$\begin{aligned}\left(\hat{H}_e + \hat{H}_N\right)\Psi_R(r)\phi(R) &= \phi(R)\hat{H}_e\Psi_R(r) + \Psi_R(r)\hat{H}_N\phi(R)\\ &= \varepsilon\Psi_R(r)\phi(R) + \hat{V}_{NN}\Psi_R(r)\phi(R)\\ &= \left(\varepsilon + \hat{V}_{NN}\right)\Psi_R(r)\phi(R)\end{aligned}$$

٤-٣ أيون جزيء الهيدروجين

The Hydrogen molecule ion H_2^+

إن ابسط جزيء أمكن التعرف عليه هو أيون جزيء الهيدروجين ويتكون من إلكترون واحد يتحرك في مجال بروتونين (وقد اكتشف العالم توم سون J. J Thomson وجود هذا الجزيء في أشعة المهبط). وكما كان الحال مع ذرة الهيدروجين والتي قدمت الأساس لدراسة التركيب الإلكتروني للذرات عديدة الإلكترونات. فإن أيون جزيء الهيدروجين يلعب نفس الدور بالنسبة للجزيئات ويقدم لنا المفاهيم الرئيسية التي سوف نستخدمها في فهم التركيب الإلكتروني للجزيئات الأكبر. وفي الحقيقة فإن معادلة شرودنجر لأيون جزيء الهيدروجين هي المعادلة الجزيئية الوحيدة التي يمكن حلها حلا دقيقا. ومن هذا المنطلق تنعكس الأهمية المركزية لدراسة هذا الجزيء الأيوني.



شكل (٤-٢) : نظام الإحداثيات لأيون جزيء الهيدروجين.

يوضح الشكل رقم (٤-٢) الإحداثيات المستخدمة لوصف أيون جزيء الهيدروجين. ويمكن كتابة مؤثر الهملتونين الكامل بالوحدات الذرية بالصورة :

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2M}\nabla_a^2 - \frac{1}{2M}\nabla_b^2 \right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \qquad (٤-١٦)$$

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

وباستخدام تقريب بورن-أوبنهيمر واعتبار النواتين a , b في حالة سكون فـإن المؤثر (١٦ - ٤) يختزل إلى :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{١}{٢}\nabla^{٢}_{el} - \frac{١}{r_a} - \frac{١}{r_b} + \frac{١}{R} \qquad (٤ - ١٧)$$

وحيث إن R المسافة بين النواتين ثابتة فإننا يمكن أن نهملها الآن مـن مـؤثر الطاقة ونضيفها فيما بعد على الطاقة الإلكترونية أي أن :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{١}{٢}\nabla^{٢}_{el} - \frac{١}{r_a} - \frac{١}{r_b} \qquad (٤ - ١٨)$$

ومعادلة شرودنجر الإلكترونية لا يمكن فصلها إلا في الإحـداثيات البيـضاوية متحدة المركز Confocal elliptical Coordinate (μ,ν,ϕ) . فالزاوية ϕ هي زاوية دوران الإلكترون حول المحور الواصل بين النـواتين أمـا (μ,ν) فيمكن تعريفهما كالآتي :

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \qquad , \qquad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}$$

ومجال هذه الإحداثيات هو:

$$-١ \le \nu \le +١ \quad , \quad ١ \le \mu \le \infty \quad , \quad ٠ \le \phi \le ٢\pi$$

وقد قدمنا لهذه الإحداثيات في الباب الثاني من الجزء الأول من هذا الكتـاب. والآن وحتى نستطيع أن نفصل معادلة شرودنجر لأيون جزيء الهيدروجين فإننا نفترض شكلا عاما للدالة الموجية هو :

$$\Psi(\mu,\nu,\phi) = M(\mu)N(\nu)F(\phi) \qquad (٤ - ١٩)$$

وباستخدام هذه الدالة الموجية يمكن الوصول إلى فصل كامل لمعادلة شرودنجر إلى ثلاث معادلات كل منها في متغير واحد فقط وهذه المعادلات هي:

$$\left\{\frac{d}{d\mu}\left[\left(\mu^{2}-1\right)\frac{d}{d\mu}\right]+\varepsilon\mu^{2}+2R_{\mu}-\frac{\lambda^{2}}{\mu^{2}-1}+k\right\}M(\mu)=0$$

$$\left\{\frac{d}{d\nu}\left[\left(1-\nu^{2}\right)\frac{d}{d\nu}\right]+\varepsilon\nu^{2}+\frac{\lambda^{2}}{1-\nu^{2}}-k\right\}N(\nu)=0 \qquad (٤-٢٠)$$

$$\left(\frac{d^{2}}{d\phi^{2}}+\lambda^{2}\right)F(\phi)=0$$

والمعاملان λ , k في المعادلات (٢٠ - ٤) هما معاملات الفصل Separation Parameters ويمكن تعريف المعامل ε كالآتي :

$$\varepsilon=-\frac{R^{2}E_{el}}{2} \qquad (٤ - ٢١)$$

والمعادلات (٢٠ - ٤) يكون لها حل مقبول فقط فيما إذا كانت المعاملات ε , k , λ لها قيم محددة وأكيدة، أي أن هذه المعاملات ما هي إلا أرقام كم. والمعادلة في المتغير ϕ مثلا لها نفس الشكل الذي تعرضنا له من قبل في الحركة الدورانية وبالتالي فإنه من السهل إثبات أنه يمكن الحصول على حلول مقبولة للدالة F (ϕ) في حالة أن يكون لرقم الكم λ قيما صحيحة فقط ($\lambda = 0 \pm 1 , \pm 2 , \pm 3$.....) أي أن رقم الكم λ هو رقم كم مصاحب لمركبة عزم الحركة الزاوي في اتجاه المحور الواصل بين النواتين (z) . وحالة $\lambda = 0$ تعني عدم وجود دوران حول المحور z إطلاقا. أما في الحالات $\lambda \neq 0$ فإن هناك دائما وأبدا احتمالية للدوران أما مع حركة عقارب الساعة أو ضد عقارب الساعة (مختلفين فقط في الإشارة). وحيث إننا لا يمكن أن نميز بين اتجاهات الدوران فإن كل حالة $\lambda \neq 0$ تعني تطابقا ثنائيا double degeneracy . أما المعادلتان في المتغيرين μ,ν فلابد من حلهما حلا عدديا. وكما هو واضح فهما يحتويان على معامل الطاقة ε والذي يعتمد بدوره على رقم الكم λ^{2} وبالتالي فإن القيمة المطلقة $|\lambda|$ هي التي تؤثر على قيم الطاقة.

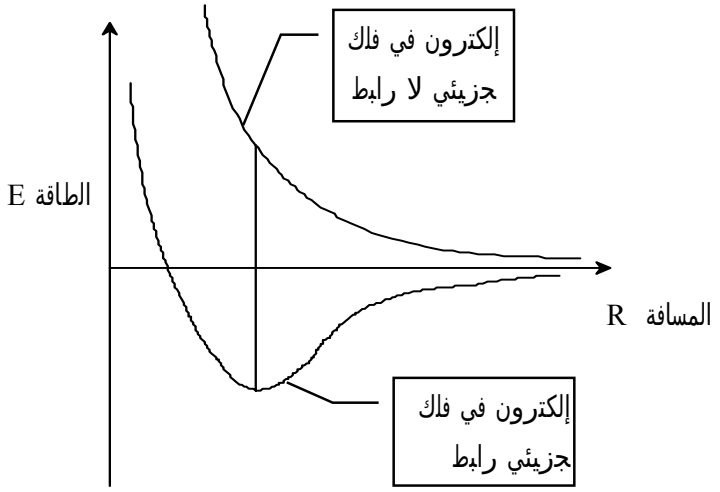
وبالتالي فإنه لجميع الحالات $\lambda \neq 0$ ستكون مستويات الطاقة ثنائية التطابق. وللأسف الشديد فإنه ليس هناك تعبير جبري للطاقة E_{el} وإنما هي تعين بالحل الحسابي لكل قيمة من قيم R ولكل حالة.

و الآن هيا بنا ندرس سلوك هذا النظام في حالتيه القصوى أي عند مسافة بينيه $R = \infty$ ثم عند مسافة بينيه $R = ٠$ حيث الاندماج الكامل. عند $R = \infty$ فإن الحالة المستقرة لجزيء H_2^+ تتحلل إلى بروتون وذرة هيدروجين في حالتها المستقرة. وبالتالي فإن $E_\infty = -١/٢$ (hartree). وعند $R = ٠$ فإن البروتونين يندمجان ليكونا نواة ذرة هيليوم يدور حولها إلكترون واحد أي He^+ بطاقة حالة مستقرة قدرها H $E_{(٠)} = -١/٢ (٢)^٢ = -٢$. وإضافة $١/R$ إلى الطاقة الإلكترونية E_{el} في كل حالة يعطى الطاقة الكلية أو طاقة الربط أو ما يعرف بمنحنى طاقة الوضع $E_{(R)}$ (المعادلة (١٣ - ٤)).ويوضح الشكل (٤-٣) منحنى طاقة الوضع $E_{(R)}$ والطاقة الإلكترونية E_{el} للحالة المستقرة لأيون جزيء الهيدروجين. ويلاحظ أن منحنى طاقة الوضع يظهر نهاية صغرى عند $R_e = ٢a_. = ١,٠٦$ Å مما يدل على أن الحالة الإلكترونية الأرضية ground electronic state لأيون جزيء الهيدروجين هي حالة ثابتة ومقيدة bound state وقيمة الطاقة الإلكترونية المحسوبة في هذه الحالة هي $E_{el} = -١,١٠٣٣$ H . وبإضافة الحد المعبر عن التنافر$(١/R)$ تصبح القيمة $E_{(R)} = - ٠,٦٠٢٦$ H . وعلى ذلك فإن طاقة الربط Binding energy في الحالة المستقرة لأيون جزيء الهيدروجين هي :

$$D_e = E_{(R)} - E_{(\infty)} = -٠.٦٠٢٦ - (-٠.٥) = -٠.١٠٢٦ \text{ H} = -٢.٧٩ \text{ eV}$$

مما يدل على أن الإلكترون الوحيد في هذا الجزيء قادر على أن يسبب الارتباط بين النواتين. ومع هذا لاحظ أن طاقة الربط لا تتعدى % ١٧ من الطاقة الكلية

عند الاتزان مما يدل على أن أي خطأ طفيف في تعيين الطاقـة الكليـة يـؤدي وبالضرورة إلى خطأ جسيم في حساب طاقة الربط. ويزداد الأمر خطورة فـي الجزيئات الأكبر حيث إن طاقة الربط الكيميائية هي في هذه الحدود الثابتة ~ (١٠٠ k cal / mole) لأغلب الجزيئات ثنائية الذرات. أما الطاقة الكلية فإنهـا تزيد للجزيئات الأثـقل .



شكل (٤-٣) : منحنيات طاقة الوضع للحالتين الدنيا لأيون جزيء الهيدروجين.

ويوضح الشكل (٤-٣) منحنى طاقة الوضع E(R) للحالتين الإلكتـرونيتين الأدنى لأيون H_2^+ كما تم حسابها من حل معادلة شرودنجر. وكل حالـة مـن حالات H_2^+ مميزه بقيمه معينة من قيم أرقام الكم λ . وحيث إن الدالة الموجية تعتمد على ثلاث متغيرات فإن رقم كم واحد غير كاف للوصف الكامل للحالـة وإنما لابد من معرفة رقمي الكم الآخرين k , ε. ولكننا لن نتعرض لهما في هذا المناقشة وسنكتفي بتوضيح اعتماد الحالة الإلكترونية على رقم الكم λ. وحيـث إن الطاقة تعتمد على λ^2 فإننا نهتم في هذا المقام بقيم $|\lambda|$ حيث تعطى حروفا

رمزية مقابل كل قيمة من قيم $|\lambda|$ كما سبق وفعلنا مع رقم الكم ℓ لذرة الهيدروجين وهذه الشفرة الحرفية هي :

λ	٠	١	٢	٣	٤
الشفرة الحرفية	σ	π	δ	ϕ	γ

وعلى ذلك فإن الحالة المستقرة الدنيا لأيون جزيء الهيدروجين هي الحالة σ وبالإضافة إلى ذلك فإن الحالات تقسم أيضا حسب تماثلها بالنسبة للانعكاس خلال مركز التماثل. فالحالات المتماثلة تميز بالرمز g (من الكلمة الألمانية gerade وتعني زوجيا أو متماثلا) أما الحالات غير المتماثلة فتميز بالرمز u (من كلمة ungerade وتعني فرديا أو غير متماثلا). وبالتالي فإن الحالتين المبينتين في الشكل (٤-٣) هما σ_g , σ_u على الترتيب. وأخيرا فإنه تصنف حالات أيون جزيء الهيدروجين على أساس حالة ذرة الهيدروجين التي نتحصل عليها عند تفكك H_2^+ . وفي الحالتين الموضحتين في الشكل (٤-٣) فإن جزيء H_2^+ يتفكك إلى ذرة هيدروجين في الحالة 1s وعلى ذلك فإن الرمز الكودي الكامل لهاتين الحالتين هو $\sigma_u^*(1s), \sigma_g(1s)$.

٤-٤ الحلول التقريبية لأيون جزيء الهيدروجين

Approximate Solutions for H_2^+

بالرغم من أننا تمكنا في الفصل السابق من حل معادلة شرودنجر لأيون جزيء الهيدروجين حلا كاملا واستطعنا الحصول على الدوال الموجية لحالات H_2^+ المختلفة، إلا أن هناك بعض الملاحظات التي يجب ذكرها في هذا المقام. أولا أن صعوبة الحل وعدم وجود تعبير جبري مباشر للطاقة حد من قدرتنا على تخيل الدوال الموجية والعلاقات القائمة بينها. ثانيا ومع تطبيق تقريب بورن-

أوبنهيمر فإن معادلة شرودنجر الجزيئية لا يمكن وللأسف الشديد حلها حلا دقيقا كاملا إلا لأيون جزيء الهيدروجين. ويصبح هذا الحل مستحيلا للجزيئات الأكبر والأكثر تعقيدا. وبالتالي فإن الحل الذي توصلنا إليه في حالة H^{+}_{2} من الصعوبة الاستفادة منه وتطبيقه على الجزيئات الأكبر. ومن هذا المنطلق اصبح لزاما على العلماء استنباط طرق تقريبية تمكننا من حل معادلة شرودنجر الجزيئية بصورة تيسر استنباط نظرية عامة للتركيب الإلكتروني للجزيئات.

وفي هذا الفصل سوف نقدم منهج متكامل لحل معادلة شرودنجر الجزيئية ويعرف هذا المنهج باسم " **نظرية الأفلاك الجزيئية** " **Molecule Orbital theory** ويجب أن نتذكر عند دراستنا لأي نظرية تقريبية للتركيب الإلكتروني إن جودة ودقة ومدى تقبل العلماء لأي نظرية يعتمد أساسا على :

أ) مدى التقريب المستخدم في هذه النظرية وإمكانية التعليل النظري لهذا التقريب.

ب) تطابق النتائج المتحصل عليها من هذه النظرية مع النتائج العملية أو تلك المعينة بطرق أكثر دقة.

نظرية الأفلاك الجزيئية
The Molecular Orbital Theory

تنطلق هذه النظرية أساسا من دراسة الخواص الإلكترونية للجزيء من وجهة نظر التأثير المتبادل بين ذراته وارتباط هذا التأثير بالمسافة بين الذرات. فالهدف في حالة أي جزيء هو حل معادلة شرودنجر $\hat{H}\Psi = E\Psi$ والمطلوب لهذا الحل هو مؤثر الهملتونين والدالة الموجية. و بالنسبة لمؤثر الهملتونين فإنه قد استقر الرأي على استخدام تقريب بورن-أوبنهيمر وكتابة المؤثر الجزيئي في صورة مجموع لمؤثرات كل منها يعبر عن إلكترون واحد فقط :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i \prec j} \sum \frac{١}{r_{ij}}$$

ويتبقى إذا إيجاد صورة مناسبة للدالة الموجية الكلية Ψ للجزيء تمكننا من التعبير عن كل إلكترون باستقلالية تامة. واستطرادا لهذا المنطق الرياضي فإنه إذا أمكننا أن نكتب Ψ في الصورة :

$$\Psi = \prod_i \psi_i \qquad (٤ - ٢٢)$$

فإن هذا يعني أن كل دالة ψ_i تعبر عن الإلكترون i وأنه يمكن أن نفصل معادلة شرودنجر الجزيئية إلى عدة معادلات كل منها في إلكترون واحد فقط. وإذا راجعنا الباب الثاني عشر من هذا الكتاب سنلاحظ التماثل القائم بين هذا المنطق وبين طريقة هارتري وفوك لتحديد المجال ذاتي التناسق. والآن يتبادر إلى ذهننا هذا السؤال من أين نحصل على الدالة الموجية المناسبة (٢٢ - ٤) ؟ وهنا تحاول نظرية الأفلاك الجزيئية الاستفادة ولأقصى درجة من كمية المعلومات والخبرات المتراكمة من دراسة التركيب الإلكتروني للذرات. فالإلكترونات في أي ذرة تتواجد في صورة أفلاك ذرية Atomic Orbitals (A. O) متمركزة حول النواة وأي منها له شكله الفراغي وطاقته وبعده الأمثل عن النواة. وبالمثل فإن الإلكترونات في الجزيئات يجب أيضا أن تتواجد في أفلاك جزيئية molecular orbitals تتبع الجزيء ككل. أي أن الدالة الموجية للجزيء المكون من عدد N إلكترونات يمكن كتابتها بالصورة :

$$\Psi = \prod_i^N \psi_i$$

حيث ψ_i هي أفلاك جزيئية تعبر كل منها عن إلكترون واحد فقط وهي عبارة عن تجميع خطي للأفلاك الذرية حيث :

$$\psi_i = \sum_u C_{iu} \phi_u \qquad (٤ - ٢٣)$$

حيث C_{iu} يمثل وزن الفلك الذري ϕ_u في الفلك الجزيئي ψ_i وتصبح مهمتنا هي إيجاد أفضل قيم للمعاملات C_{iu} والتي تجعل الدالة (٢٣ - ٤) تعطي أقل طاقة ممكنة في تعبير التغير :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \qquad (٤ - ٢٤)$$

وتسمى هذه الطريقة بطريقة التجميع الخطي للأفلاك الذرية لتكوين الأفلاك الجزيئية Linear Combination of Atomic orbitals - molecular orbital method . وسوف نوضح الخطوات والمفاهيم الرئيسية لهذه الطريقة بتطبيقها على أيون جزيء الهيدروجين.

والسؤال المطروح بادئ ذي بدء هو ما مدى ملاءمة الدالة (٢٣ - ٤) لوصف الجزيئات؟ وهل هناك تعليل علمي لاختيار مثل هذه الدالة؟ وهذان السؤالان في الحقيقة موجهان إلى جوهر طريقة الأفلاك الجزيئية. حيث يثيران التساؤل عن مدى صحة التعبير عن إلكترونات الجزيء في صورة أفلاك جزيئية. وللإجابة على هذا السؤال دعنا ندرس شكل الدالة الموجية لأيون جزيء الهيدروجين عندما تكون المسافة البينية R كبيرة جدا. فعندما يكون الإلكترون بالقرب من النواة a والنواة b بعيدة جدا، فإن النظام في هذه الحالة ما هو إلا ذرة هيدروجين متمركزة عند a . وبالتالي فإن الدالة الموجية في هذه الحالة تماثل دالة الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين أي داله فلك "١s" . ويمكن كتابتها في الوحدات الذرية بصورة تفصيلية (راجع الباب السابع من الجزء الأول) كالآتي:

$$\phi_a = \pi^{-\frac{١}{٢}} e^{-r_a} \qquad (٤ - ٢٥)$$

ومن نفس المنطلق إذا حدث أن الإلكترون اقترب من النواة b فإن الدالة الموجية يمكن كتابتها بالصورة :

$$\phi_b = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-r_b} \qquad (٤ - ٢٦)$$

وحيث إن النواتين a , b متماثلتان فإن احتمالية وجود الإلكترون حول a تساوي تماما احتمالية وجوده حول b . وعلى ذلك فإن داله تجميع خطي بين (٢٥ - ٤) و(٢٦ - ٤) تعبر أفضل ما يمكن عن النظام عند مسافات بينية كبيرة. أي أن:

$$\Psi = C_1\left(\pi^{\frac{-1}{2}} e^{-r_a}\right) + C_2\left(\pi^{\frac{-1}{2}} e^{-r_b}\right) \qquad (٤ - ٢٧)$$

حيث C_2 , C_1 هما معاملا التغير variation parameters . ومن الشكل (٤-٢) يتضح أنه عند $R \to 0$ فإن $r_a = r_b \to r$ وفي هذه الحالة فإن الدالة (٢٧ - ٤) تصبح:

$$\Psi = (C_1 + C_2)\pi^{\frac{-1}{2}} e^{-r} \qquad (٤ - ٢٨)$$

وقبل أن نبدأ في استخدام دالة التغير (٢٧ - ٤) لإيجاد طاقة H_2^+ فإنه يمكننا أن نضفي عليها بعض التحسينات بأن ندرس الدالة الموجية لأيون جزيء الهيدروجين عندما تكون R صغيرة جدا وتقترب من الصفر. في هذه الحالة وعندما تقترب النواتان a , b من بعضهما البعض فإنهما (نظريا بالطبع) يندمجان ليكونان نواة شحنتها (2e) يدور حولها إلكترون واحد. أي أننا ننتهي بأيون ذرة الهيليوم He^+ وحيث إن هذا الأيون مشابه لذرة الهيدروجين من كونه

يحتوي على إلكترون واحد فقط. فإن الدالة الموجية له يمكن كتابتهـا (يجـوز التعويض عن $Z = ٢$) بالصورة :

$$\Psi = z^{\frac{٣}{٢}} \pi^{\frac{-١}{٢}} e^{-٢r} \qquad (٤ - ٢٩)$$

وبمقارنة (٢٨ - ٤) و (٢٩ - ٤) يتضح أن دالة التغير (٢٨ - ٤) لهـا سـلوك خاطئ عند $R \to ٠$ حيث إنها يجب أن تتحول إلى $e^{-٢r}$ ولـيس e^{-r} . ويمكـن تدارك هذا السلوك الخاطئ باستحداث معامل تغير جديد k على أن يكون متغيراً في المسافة البينية R ($k = k(r)$) بحيث:

$$k(٠) = ٢ \qquad , \qquad k(\infty) = ١$$

ويمكن إلصاق معنى فيزيائيا بالمتغير k على أنه نوع مـن الـشحنة النوويـة المؤثرة effective nuclear charge والتي تزداد قيمتها كلما اقتربت الأنوية من بعضها البعض. وعلى ذلك فإن الصورة التفصيلية النهائية للدالـة (٢٨ - ٤) يمكن الآن كتابتها بالآتي :

$$\Psi = C_١\left(k^{٣/٢}\pi^{-١/٢}e^{-kr_a}\right) + C_٢\left(k^{٣/٢}\pi^{-١/٢}e^{-kr_b}\right) \qquad (٤ - ٣٠)$$

والمعامل $k^{٣/٢}$ هو ثابت معايرة للدالة. ويمكن هـذه الدالـة كتابتهـا بالـصورة المختزلة :

$$\Psi = C_١\left(١s_a\right) + C_٢\left(١s_b\right) \qquad (٤ - ٣١)$$

وهذه هي دالة التجميع الخطي للأفلاك الذرية لتكوين الأفلاك الجزيئية. ويرمـز لها بـالرمز LCAO - MO (الحـرف الأول مـن كـل كلمـة إنجليزيـة) Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital wavefunction.

دعنا نعوض بهذه الدالة في التعبير (٢٤ - ٤) :

$$\langle E\rangle = \frac{\left\langle (C_1 1s_a + C_2 1s_b)\middle|\hat{H}\middle|(C_1 1s_a + C_2 1s_b)\right\rangle}{C_1^2\langle 1s_a|1s_a\rangle + 2C_1C_2\langle 1s_a|1s_b\rangle + C_2^2\langle 1s_b|1s_b\rangle}$$
$$= \frac{C_1^2\langle 1s_a|\hat{H}|1s_a\rangle + 2C_1C_2\langle 1s_a|\hat{H}|1s_b\rangle + C_2^2\langle 1s_b|\hat{H}|1s_b\rangle}{C_1^2\langle 1s_a|1s_a\rangle + 2C_1C_2\langle 1s_a|1s_b\rangle + C_2^2\langle 1s_b|1s_b\rangle}$$

والآن يمكننا أن نعرف بعض التكاملات في هذا التعبير الأخير:

$$\langle 1s_a|\hat{H}|1s_a\rangle = H_{aa} \quad ; \quad \langle 1s_b|\hat{H}|1s_b\rangle = H_{bb} \qquad (٤ - ٣٢)$$

ويسمى هذا التكامل **تكامل كولوم Coulomb integral** و يعبر عن طاقة الفلك الذري $1s$ في المجال الجزيئي الكلي (لاحظ في هذا التكامل أن $\hat{H}$ هو مؤثر الهملتونين الكلي للجزيء(١٨ - ٤)) وحيث إنه في حالتنا هذه $1s_a$, $1s_b$ متطابقين فإن $H_{bb} = H_{aa}$ (هذه المساواة لا تنطبق في حالة الجزيئات غير متشابهة الذرات heteronuclear diatomics)

$$\langle 1s_a|\hat{H}|1s_b\rangle = H_{ab} \qquad (٤ - ٣٣)$$

هذا التكامل يسمى **تكامل الرنين Resonance integral** وهو مقياس لطاقة التأثير المتبادل بين الفلكين الذريين $1s_b$, $1s_a$ وأخيرا التكامل :

$$\langle 1s_a|1s_b\rangle = S_{ab}$$

ويسمى **تكامل التداخل Overlap integral** ويعبر عن مقدار التداخل بين الفلكين الذريين $1s_b$, $1s_a$ وبالتعويض بالرموز المختزلة لهذه التكاملات في

تعبير الطاقة ومراعاة أن كل من $1s_b$, $1s_a$ هي دالة معايرة للواحد الصحيح فإن القيمة المتوقعة هي :

$$\langle E \rangle = \frac{C_1^2 H_{aa} + 2 C_1 C_2 H_{ab} + C_2^2 H_{bb}}{C_1^2 + 2 C_1 C_2 S_{ab} + C_2^2}$$

ويمكن تحوير هذا التعبير الأخير إلى معادلة خطية لها الصورة :

$$C_1^2 E + 2 C_1 C_2 S_{ab} E + C_2^2 E = C_1^2 H_{aa} + 2 C_1 C_2 H_{ab} + C_2^2 H_{bb} \quad (٤-٣٤)$$

والآن فإننا نرغب في تعيين قيم معاملات التغير C_1 , C_2 والتي تعطى أقل طاقة ممكنة. أي أننا نريد الطاقة كنهاية صغرى للمتغيرات C_1 , C_2

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_1}\right)_{C_2} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial C_2}\right)_{C_1} = 0 \qquad (٤ - ٣٥)$$

وبتفاضل (٣٤ - ٤) بالنسبة للمتغير C_1 (بفرض ثبوت C_2) وتطبيق الفرض (٣٥ - ٤) وبالمثل بالنسبة للمتغير C_2 وبعد عمليات جبرية مباشرة فإننا نحصل على المعادلتين :

$$\begin{aligned} C_1(H_{aa} - E) + C_2(H_{ab} - S_{ab}E) &= 0 \\ C_1(H_{ab} - S_{ab}E) + C_2(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \qquad (٤ - ٣٦)$$

وهاتان المعادلتان تسميان المعادلات الأزلية Secular equation ولحل مثل هاتين المعادلتين فإننا نستغل الحقيقة الرياضية بأنه لحل مجموعة من المعادلات الخطية الآنية وبدون حدود ثابتة فإن محددة المعاملات determinant of the coefficients لابد وأن تتلاشى. وعلى ذلك فإن المعادلات (٣٦ - ٤) لها الحل:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & H_{ab}-S_{ab}E \\ H_{ab}-S_{ab}E & H_{bb}-E \end{vmatrix} = ٠ \qquad (٤ - ٣٧)$$

وحيث إن $H_{bb} = H_{aa}$ فإن حل هذه المحددة هو :

$$H_{aa}-E = \pm(H_{ab}-S_{ab}E) \qquad (٤ - ٣٨)$$

وبالتالي فإن الطاقة تعطى بالتعبير :

$$E_{+} = \frac{H_{aa}+H_{ab}}{١+S_{ab}} \quad ; \quad E_{-} = \frac{H_{aa}-H_{ab}}{١-S_{ab}} \qquad (٤ - ٣٩)$$

وهذان الجذران يمثلان الحد الأعلى للطاقة لكل من الحالة المستقرة والحالة المثارة الأولى لأيون جزيء الهيدروجين. ويمكن الآن إيجاد قيم $C_١$, $C_٢$ بالتعويض في المعادلة (٣٤ - ٤) مرة بقيمة E_+ ومرة أخرى بقيمة E_- ونتيجة هذه العملية هي أنه عند التعويض بقيمة E_+ فإن :

$$C_١ = C_٢$$

وبالتالي فإن الدالة الموجية (٣١ - ٤) يصبح لها الشكل :

$$\Psi_{+} = C_١(١s_a + ١s_b) \qquad (٤ - ٤٠)$$

وعند التعويض بقيمة E_- فإن $C_١ = - C_٢$. و تصبح الدالة الموجية لها الشكل :

$$\Psi_{-} = C_١(١s_a - ١s_b) \qquad (٤ - ٤١)$$

وحتى تتكامل الصورة فإنه يجب أن نعين قيمة ثابت المعايرة $C_١$ في كل حالة. أي أنه في حالة الدالة (٤٠ - ٤)

$$\int \Psi_+^* \Psi_+ d\tau = ١$$
$$C_١^٢ \int \left[{}_١s_a^٢ + {}_١s_b^٢ + ٢\, {}_١s_a . {}_١s_b \right] d\tau = ١$$
$$C_١^٢ \left[٢ + ٢S_{ab} \right] = ١$$
$$C_١ = \frac{١}{\sqrt{٢ + ٢S_{ab}}}$$

وبالمثل بالنسبة للدالة (٤١ - ٤) فإن $C_١ = \frac{١}{\sqrt{٢ - ٢S_{ab}}}$ وعلى ذلك فـإن الحـل النهائي لأيون جزيء الهيدروجين يمكن تلخيصه في الآتي :

$$\Psi_+ = \frac{١}{\sqrt{٢ + ٢S_{ab}}} \left({}_١s_a + {}_١s_b \right) \quad ; \quad E_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{١ + S_{ab}}$$
$$\Psi_- = \frac{١}{\sqrt{٢ - ٢S_{ab}}} \left({}_١s_a - {}_١s_b \right) \quad ; \quad E_- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{١ - S_{ab}} \qquad (٤٢ - ٤)$$

وحتى تكتمل الصورة يجب أن نعين قيمة كل من التكاملات الثلاث H_{ab} , H_{aa} , S_{ab} في المحاور البيضاوية. وحل هذه التكاملات مباشر رغم طوله ونقدم موجز للخطوط العريضة لطريقة حل هذه التكاملات في ملحق رقم (٢) من هذا الكتاب ونحيل الطالب المهتم بالحل الكامل إلى كتاب ايرنج* . و نتيجة هذا الحل هي :

* H. Eyring, J. Walter and G.E. Kimball, "Quantum Chemistry", Wiley, New York, ١٩٤٤.

$$S_{ab} = e^{-kR}\left[١ + kR + \frac{١}{٣}k^{٢}R^{٢} \right]$$

$$H_{aa} = \frac{١}{٢}k^{٢} - k - \frac{١}{R} + e^{-٢kR}\left(k + \frac{١}{R} \right) \qquad (٤ - ٤٣)$$

$$H_{ab} = -\frac{١}{٢}k^{٢}S_{ab} + k(k-٢)(١+kR)e^{-kR}$$

و إذا افترضنا أن شحنة النواة المؤثرة هي $k = ١$ (أي لم نسمح بأي تغير في قيمة k) فإنه وعند $R = R_e = ٢,٤٩\ a_o$ يمكن حساب قيمة التكاملات الثلاث بالوحدات الذرية لتصبح :

$$S_{ab} = ٠,٤٦ \ ; \ H_{aa} = -٠,٨٩٢ \ ; \ H_{ab} = -٠,٥١٩$$

وبالتعويض بهذه القيم في التعبير(٤٢ - ٤) فإن الطاقة الإلكترونية للحالة المستقرة لأيون جزيء الهيدروجين $E_+ = -٠,٩٦٧\ H$. ولحساب الطاقة الكلية يجب إضافة الحد المعبر عن التنافر النووي أي $١ / R$ فإن الطاقة الكلية للحالة المستقرة هي $E_+ = -٠,٥٦٥\ H$ وذلك يعطي طاقة ربط D_e binding energy كالآتي :

$$D_e = -٠,٥ - (-٠,٥٦٥) = ٠,٠٦٥\ H = ١,٧٧\ eV$$

وبمقارنة هذه القيمة بقيمة طاقة الربط الحقيقية لأيون جزيء الهيدروجين (٢,٧٩ eV) يتضح أن هناك نسبة خطأ تزيد عن ٣٦ % وهذا يستوجب منا محاولة تحسين هذه النتيجة. ولعلنا نتذكر الآن المعامل k والذي يمثل الشحنة النووية المؤثرة وقد أدخلنا هذا المعامل في الدالة الموجية (٣٠ - ٤) كمعامل تغير والمطلوب الآن أن نوجد قيمة k والتي تعطي الحد الأدنى من الطاقة. أي أن المطلوب إيجاد قيمة k والتي تحقق الشرط :

$$\left(\frac{\partial E_+}{\partial k} \right) = ٠ \qquad ; \qquad \left(\frac{\partial E_-}{\partial k} \right) = ٠ \qquad (٤ - ٤٤)$$

وبالتعويض بالتعبير(٤٤ - ٤) في معادلات الطاقة E_+ , E_- مع استخدام (٤٣ - ٤) نحصل على التعبير العام:

$$E_{\pm} = -\frac{1}{2}k^2 + \frac{k^2 - k - R^{-1} + R^{-1}(1+kR)e^{-2kR} \pm k(k-2)(1+kR)e^{-kR}}{1 \pm e^{-kR}\left(1 + kR + k^2R^2/3\right)} \qquad (٤-٤٥)$$

وبتفاضل التعبير (٤٥ - ٤) آخذين في الاعتبار الشرط (٤٤ - ٤) فإن النتائج* تدل على أنه بالنسبة للدالة Ψ_+ فإن المعامل k يزداد بانتظام من ١ إلى ٢ عندما تقل R من ∞ إلى الصفر. في حين أنه وبالنسبة للدالة Ψ_- فإن k يقل تقريبا بانتظام من ١ إلى ٠,٤ عندما تقل R من ∞ إلى الصفر.

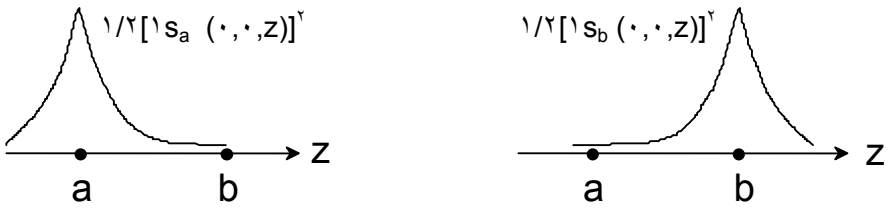
وبالنسبة للحالة المستقرة لأيون جزيء الهيدروجين Ψ_+ فإن قيمة $k\,(R_e) = ١,٢٤$ وبالتعويض بهذه القيمة في التعبير E_+ وإضافة الحد المعبر عند التنافر النووي (١ / R) فإننا نحصل على منحنى طاقة الوضع الذي يظهر نهاية صغرى للطاقة عند $R_e = ٢,٠٢\ a_o$ (هذه القيمة متوافقة لدرجة كبيرة مع القيمة $٢,٠٠\ a_o$ المعينة عمليا). وعند هذه المسافة البينية فإن الطاقة الكلية تكون ١٥,٩٦- eV وبالتالي فإن طاقة الربط تكون ٢,٣٦ eV . وهذه القيمة أفضل بكثير من تلك التي عيناها من قبل حيث تظهر نسبة خطأ لا تتعدى ١٦ % .

---

* تعتمد الطريقة المستخدم (لاحظ أن هناك متغيرين هما R, k) على أن التعبير (٤٥- ٤) يمكن كتابته بالصورة : $E_+ = k^2\,F(t) + k\,G(t)$ حيث $t = kR$ ، G, F هما دالتان في المتغير t . ثم بتطبيق الشرط (٤٤ - ٤) فإنه يمكن الوصول إلى التعبير التالي :

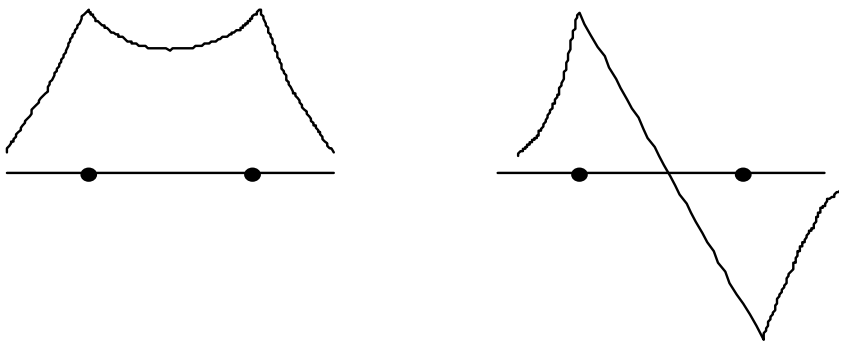
$$k = -\frac{G(t) + tG'(t)}{2F(t) + tF'(t)}$$

حيث F` , G` هما المشتق الأول لكل من F , G وباستخدام هذا التعبير يمكننا تعيين k لقيمه معينة للمتغير t وباستخدام العلاقة $k = t/R$ يمكننا تعيين R المقابلة لقيمة k .



شكل (٤-٤) : توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية للأفلاك الذرية $1s_a$ المتمركز على الذرة a و$1s_b$ المتمركز على الذرة b .

وقبل أن ننتقل إلى محاولة تحسين هذه النتيجة سوف ندرس تفاصيل الحل الـذي توصلنا إليه لأيون جزيء الهيدروجين. يوضح الـشكل (٤-٤) توزيـع كثافـة الشحنة الإلكترونية في الأفلاك الذرية $1s_a$, $1s_b$ بدون أي تأثير متبادل بينهما. وكما هو واضح فإن هذا التوزيع متماثل حول النواة ويظهر السنم الـذي سـبق وعللنـا ظهـوره. والآن يوضـح الـشكل (٤-٥) رسـم الـدالتين $(1s_a + 1s_b)$, $(1s_a - 1s_b)$ لجزيء H_2^+ بفرض المـسافة البينيـة بـين الذرتين هي R_e .



شكل (٤-٥): التداخل بين كثافة الشحنة الإلكترونية $1s_a$, $1s_b$

(a) في نفس الطور $(1s_a + 1s_b)$ (b) خارج الطور $(1s_a - 1s_b)$

وعند رسم الشكل (٤-٥) افترضنا أنه ليس هناك أي تأثير متبادل بين الأفـلاك الذرية. ومن هذا الرسم يتضح أن تداخل الفلكين $1s_b$, $1s_a$ في نفـس الطـور يؤدي إلى بناء للكثافة الإلكترونية في المنطقة الواقعة بين النواتين في حـين أن تداخلهما خارج الطور يؤدي إلى تكوين عقدة بين النـواتين. ويوضـح الـشكل (٤-٦) رسما لكثافة الشحنة الإلكترونية للدالة Ψ_+^2 والفرق بـين هـذه الكثافـة الإلكترونية وكثافة الإلكترونين للأفلاك $1s_b$, $1s_a$ منفصلين ومتمركزين حـول النواتين a , b على الترتيب. وكما هو واضح من الرسم فإن Ψ_+^2 تركز كثافـة الشحنة في المنطقة الواقعة بين النواتين مما يؤدي إلى :

(أ) حجب النواتين بعضهما عن بعض وبالتالي إلى ضعف التنافر بينهما.

(ب) تتجاذب كل نواة مع الشحنة السالبة المتمركزة في المنطقة الواقعـة بـين النواتين وبالتالي فإن هذه الشحنة تؤدي إلى ربط النـواتين بعـضهما مـع بعض.

وما تقدم ما هو إلا الوصف الكمي للرابطة الكيميائية quantum description of the chemical bond . إن كثافة الاحتمالية الإلكترونية في الفلك الـذري $1s_a$ هي $(1s_a)^2$ (شحنة الإلكتـرون = au ١-). وإذا مـا أضـفنا كثافـة الاحتمالية الإلكترونية لنصف إلكترون في الفلك الذري $1s_a$ إلى كثافة الاحتمالية الإلكترونية لنصف إلكترون في الفلك الذري $1s_b$ فإن الاحتمالية تعطى بالتعبير:

$$-\frac{1}{2}\left[1s_a^2 + 1s_b^2\right] \qquad (٤ - ٤٧)$$

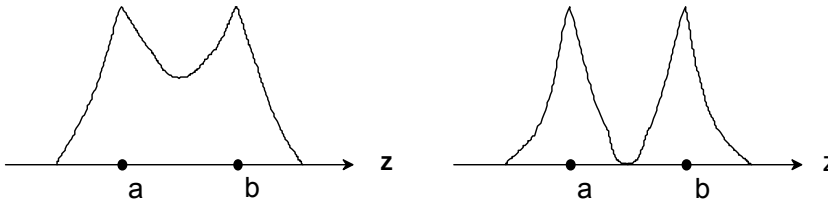
ولكن لجزيء H_2^+ فإن كثافة الاحتمالية الإلكترونية تعطى بمربع الدالة Ψ_+ أي:

$$\Psi_+^2 = -\frac{1}{2(1+S_{ab})}\left[1s_a^2 + 1s_b^2 + 2\,1s_a\,1s_b\right] \qquad (٤ - ٤٨)$$

والفرق بين (٤٨ - ٤) و (٤٧ - ٤) هو :

$$-\frac{١}{٢(١+S_{ab})}\left[٢.{}_{١}s_a\,{}_{١}s_b - S_{ab}\left({}_{١}s_a^{٢} + {}_{١}s_b^{٢}\right)\right] \qquad (٤ - ٤٩)$$

هو مقدار كثافة الاحتمالية الإلكترونية والتي على أساسها يمكن تكوين أو عـدم تكوين رابطة كيميائية. و بالتالي جزيء ثابت و يتوقف ذلك على المنطقة التـي تتجمع فيها هذه الكثافة الإلكترونية. ولتفهم ذلك نحلل الحـدود المختلفـة فـي المعادلة (٤٩ - ٤) عند نقاط مختلفة على المحور الواصل بين النـواتين. فـإلى يسار النواة a فإن الدالة ${}_{١}s_b$ تكون صغيرة جدا. وبالمثل على يمين النواة b فإن ${}_{١}s_a$ تكون صغيره جدا. وبذلك فإنه في جميع المناطق خارج حدود النواتين فإن الحد الأول في المعادلة (٤٩ - ٤) صغير جدا والحد الثاني هو الغالب. ويـؤدي هذا إلى نقص كثافة الاحتمالية الإلكترونية في المناطق الواقعة خـارج حـدود النواتين إذا ما قورنت بالحالة (٤٧ - ٤).



شكل (٤-٦): توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية (a) $\Psi_{+}^{٢}$

(b) $\Psi_{-}^{٢}$

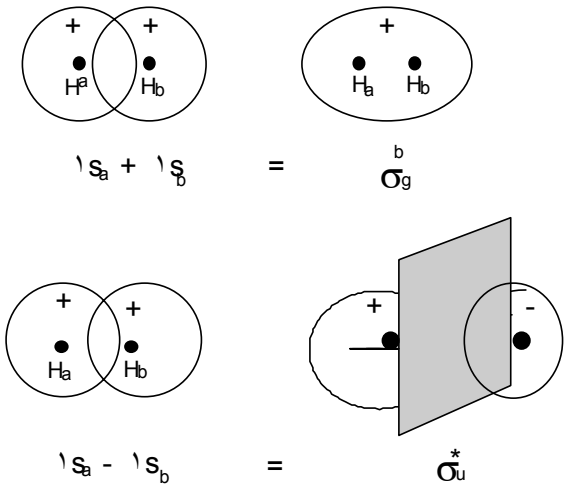
و إذا ما انتقلنا إلى المنطقة الواقعة بين النواتين وعلى المحور الواصل بينهما في نقطة منتصف المسافة تماما فإن ${}_{١}s_a = {}_{١}s_b$ وتصبح (٤٩ - ٤) لهـا الـشكل العام:

$$\frac{١}{٢(١+s_{ab})}\left[٢(١s_a)^{٢} - ٠.٩٢(١s_a)^{٢}\right] = \frac{-١}{٢(١+s_{ab})}(١s_a)^{٢}$$

أي أننا نحصل على بناء لكثافة الاحتمالية الإلكترونية بين النواتين مقارنة بمجموع الكثافة للذرات المستقلة (٤٧ - ٤). هذا التجمع للكثافة الإلكترونية يسمح للإلكترون بالتمتع بتجاذب النواتين في نفس الوقت مما يؤدي إلى انخفاض طاقة الوضع وزيادة الثبات النسبي للنظام. وكلما زاد مقدار التداخل بين الأفلاك الذرية المكونة للرابطة الكيميائية كلما ازداد تجمع كثافة الاحتمالية بين النواتين وبالتالي ازدادت قوة الرابطة الكيميائية وازداد الثبات النسبي للجزيء وتسمى هذه القاعدة بقاعدة تعظيم التداخل Principle of maximum overlap .

والآن ننتقل إلى الدالة الموجية Ψ_- ونحاول أن ندرس المعنى الفيزيائي المرتبط بها. فأولا ومن ناحية الطاقة فإن E_- أعلى (أقل ثباتا) من E_+ (لاحظ أن كلا من H_{aa} و H_{ab} هي كميات سالبة) وبالتالي فإن Ψ_- تمثل أحد الحالات المثارة لأيون جزيء الهيدروجين. ويجب ملاحظة أن كثافة الاحتمالية الإلكترونية للدالة Ψ_- تتناسب مع مربع $(١s_a - ١s_b)$ أي مع $(e^{-r_a} - e^{-r_b})^{٢}$. وفي مستوى عمودي على الخط الواصل بين النواتين عند نقطة منتصف المسافة تماما بين a و b فإن $r_a = r_b$. وبالتالي فإن الاحتمالية تساوي الصفر. وهذا المستوى يسمى المستوى العقدي Nodal plane وبالتالي لا يمكن أن تتجمع أي كثافة للاحتمالية الإلكترونية بين النواتين مما يؤدي إلى تنافر بينهما وتنتقل كثافة الشحنة إلى المناطق الخارجية عن يسار وعن يمين النواتين a , b على الترتيب. ويوضح الشكل (٤-٥ ب) أن تكوين الجزيء في الحالة المعبر عنها بالدالة Ψ_- أدى إلى تنافر بين النواتين وبالتالي إلى عدم ثبات نسبي أكبر من حالة النواتين المنفصلتين.

ويمكن أن نلخص ما تقدم في أن عملية الخلط أو التجميع الخطـي لفلكـين ذريين $1s_b$, $1s_a$ أدى إلى تكوين فلكين جزيئين أحدهما Ψ_+ أقل فـي الطاقـة (أكثر ثباتا) من الحالة الذرية المنفصلة. ويؤدي وجود الإلكترون في هذا الفلك إلى تجميع لكثافة الاحتمالية الإلكترونية في المنطقة الواقعة بين النواتين وبالتالي يؤدي إلى تكون رابطة كيميائية أي تكوين جزيء ثابت. ويطلق على هذه الحالة "**حالة تجاذب**" attractive state . ويسمى Ψ_+ باسـم فلـك جزيئـي رابـط Bonding molecular orbital . في حين أن نتيجة التجميع الخطي الثانيـة هي تكوين Ψ_- وهي حالة أعلى في الطاقة (أقل ثباتـا) مـن الحالـة الذريـة المنفصلة وتؤدي إلى زيادة التنافر بين نواتي الذرتين وهي بالتالي "**حالة تنـافر**" repulsive state ويطلق على Ψ_- اسم فلك جزيئي ضد الربط antibonding molecular orbital . ويوضح الشكل (٤-٧ أ و ب) الصور الفراغية لتكوين كل من Ψ_+ و Ψ_- من $1s_a$ و $1s_b$.



شكل (٤-٧): تمثيل فراغي لتكوين الأفلاك الجزيئية من الأفلاك الذرية $1s_a$, $1s_b$:

σ_g (a) σ^*_u (b)

ويمكن تقسيم الأفلاك الجزيئية على أساس الشكل والتماثل كما سبق وقدمنا بالنسبة للأفلاك الذرية. فأول خاصية تماثل تعنينا في هذا المقام هي خاصية الدوران حول المحور الواصل بين النواتين، فالفلك الذري المتماثل حول هذا المحور يرمز له بالرمز σ . وفي الشكل(٤-٧) فإن الفلكين الجزيئين Ψ_+ وΨ_- متماثلان في عملية الدوران حول هذا المحور وعلى ذلك فكلاهما من النوع σ . والخاصية الثانية هي خاصية الانعكاس خلال مركز التماثل. وفي حالة جزيء H_2^+ فإن مركز التماثل Center of symmetry هو نقطة منتصف المسافة بين الذرتين H-H . وبالنسبة للفلك Ψ_+ فإن انعكاس أي نقطة خلال مركز التماثل لا يؤدي إلى أدنى تغير في إشارة الدالة الموجية وبالتالي يرمز له بالرمز g (متماثل). وحيث إن Ψ_+ هو فلك ربط bonding ومتماثل حول محور النواتين ومتماثل أيضا في عملية الانعكاس فهو فلك σ_g . ومن ناحية أخرى فإن الفلك الجزيئي Ψ_- غير متماثل بالنسبة لعملية الانعكاس خلال مركز التماثل وبالتالي فهو فلك من النوع u (فردي ungerade) وحيث أنه فلك ضد الربط فهو σ_u^* .

تطوير دالة الأفلاك الجزيئية لجزيء H_2^+

Improvement of the MO wave function for H_2^+

تحتاج قيم الطاقة التي توصلنا إليها في هذا الفصل إلى مجهود أكبر لتحسينها حتى تتقارب مع النتائج العملية. ولو تذكرنا أن الدالة الموجية التي ابتدأنا بها الحسابات هي دالة رتبة الصفر Zero - order wave function فيجب أن نفكر في تطوير هذه الدالة بصورة تؤدي إلى النتائج المرجوة. أن دالة الأفلاك الجزيئية (٢٣ - ٤)

$$\Psi_i = \sum_u C_{iu}\phi_u \qquad (٤ - ٢٣)$$

تفترض أن كل فلك جزيئي مكون من تجميع خطي موزون من الأفلاك الذرية. هذه المجموعة من الأفلاك الذرية تسمى قاعـدة المجموعـة basis set وفـي الحسابات التي أجريناها في الفصل السابق على جزيء H_2^+ فإن هذا التجميـع كان مكونا من فلكين ذريين فقط هما $1s_a$ (متمركـز علـى الـذرة a) و $1s_b$ (متمركز على الذرة b) وهذا أقل عدد من الأفلاك الذرية قادر على التعبير عن جزيء H_2^+ من خلال دالة الفلك الجزيئي (٢٣ - ٤) . يسمى هذا العدد الأدنـى من الأفلاك الذرية بـ **"الحد الأدنى لقاعدة المجموعة"** minimal basis set . ويجب أن نتذكر في هذا المقام أن هذه الأفلاك الذرية هي تقريبية لوصف تكوين الأفلاك الجزيئية ويمكن تحسين هذا الوصف باستخدام دوال أخرى أو عدد اكبر من الدوال الموجية. وكلما ازدادت قدرة الدالة (٢٣ - ٤) على وصـف حركـة الإلكترون في الجزيء ازدادت الطاقة الكلية ثباتا واقترابا مـن القـيم الحقيقيـة العملية. وربما نستطيع تحسين هذا الوصف بإدخال عدد أكبر من الأفلاك الذرية في التعبير (٢٣ - ٤) فمثلا استخدم العالم ديكسون* دالة موجية مكونـة مـن أربعة أفلاك ذرية ($1s$, $2p_o$ حول نواة هيدروجين) أي :

$$\Psi = [1s_a + C(2p_o)_a] + [1s_b + C(2p_o)_b] \qquad (٤ - ٥٠)$$

حيث C هو معامل تغير، والدالتان $1s$, $2p_o$ هما دالتان موجيتـان مـتشابهتان لدوال ذرة الهيدروجين ولكن لشحنة مؤثرة k (لفلك $1s$) و Z (لفلـك $2p_o$) تعامل أيضا كمتغير. وهذه الدالة المتمركزة على النواة a مثلا ما هي إلا هجين من الأفلاك الذرية يؤدي إلى زيادة قدرتها واتساع مجالها. وفي الحقيقة ونتيجـة للصفة المتجهة directional character المتمتع بها فلك $2p$ فإن وجود $2p_o$

* لدراسة مستفيضة لجميع الحسابات الكمة التي تمت على جزيء الهيدروجين والمذكورة في هذا الفصل والفصول التالية راجع
A. D. Mclear, A. Weiss and M. Yoshimime, Rev. Mod. Phys. ٣٢, ٢١١ (١٩٦٠)

في الدالة يؤدي إلى زيادة كثافة الشحنة الإلكترونية في المنطقة الواقعة بين النواتين كما يؤدي إلى زيادة الاستقطاب في كثافة الاحتمالية الكلية. والطاقة الكلية المحسوبة باستخدام الدالة (٥٠ - ٤) تظهر نهاية صغرى عند R_e = ٢,٠١ au . وعند هذه المسافة فإن طاقة الربط تكون ٢,٧٣ eV أي بها نسبة خطأ لا تتعدى % ٢ . أي بثمن بسيط إضافي في الحسابات أمكننا الوصول إلى هذه المقابلة المرضية بين القيمة المحسوبة وتلك المعملية لطاقة جزيء H_2^+ .

يمكن أن تستمر عملية تطوير الدالة الموجية (٢٣ - ٤) بنفس الصورة. فمثلا يمكن وصف ذرة الهيدروجين بأفلاك (١s , ٢p. , ٣d.) وفي هذه الحالة فإن قدرة هذه الدالة الجديدة على الانتشار بتوزيع كثافة الشحنة تزداد مما يؤدي إلى وصف أفضل وبالتالي طاقة أفضل. وعملية إضافة أفلاك ذرية (دوال موجية) جديدة لقاعدة المجموعة الأصلية يمكن أن تستمر مما يؤدي إلى طاقة أفضل في كل مرة تزداد فيها قاعدة المجموعة ولكن هذه العملية ليست لانهائية. فهناك حد معين يؤدي إلى أقل طاقة، ممكنة ومهما زادت عدد الأفلاك الذرية في قاعدة المجموعة بعد ذلك الحد فإن الطاقة الكلية لا تتأثر. يسمى هذا الحد "**حد هارتري - فوك**" Hartree - Fock Limit ويطلق على الطاقة الدنيا التي توصلنا إليها عند هذا الحد طاقة "هارتري - وفوك " Hartree - Fock energy وهي أقل طاقة يمكن الوصول إليها في الإطار الذي قدمناه حتى الآن لنظرية الأفلاك الجزيئية. ويجب أن نعرف هنا أن أي قاعدة مجموعة اكبر من " الحد الأدنى لقاعدة المجموعة " كالدالة (٥٠- ٤) مثلا يطلق عليها اسم " **قاعدة المجموعة الممتدة** " Extended basis set .

ونختتم مناقشتنا هنا لطريقة الأفلاك الجزيئية بأن نقيم التقريب الذي أدخلناه ومدى تأثيره على دقة النتائج النهائية، ففي جميع الأحوال فإننا نستخدم مؤثر هملتونين مبسطا من خلال تقريب بورن - أوبنهيمر $\left(\hat{H}_{B.O}\right)$. وهذا التقريب

يمكن التغلب عليه تماما والوصول إلى نفس النتائج فيما لو استخدمنا المؤثر الكامل للطاقة. وذلك باتباع ما يطلق عليه عملية " الوصول إلى الشكل الهندسي الأمثل " Geometry optimization وهو حساب الطاقة الإلكترونية E_{el} (باستخدام مؤثر الهملتونين $(\hat{H}_{B.O})$) عند أوضاع فراغية مختلفة للأنوية وفي كل مرة تضاف قيمة طاقة التنافر النووية إلى E_{el} وتحسب الطاقة الكلية $E_{(R\ )}$. وتغير $E_{(\ R\ )}$ مع R (R تمثل المتغيرات الفراغية المختلفة وفي حالة الجزيئات ثنائية الذرات فإن R ما هي إلا طول المسافة بين الذرتين) يؤدي بنا إلى الحد الأدنى من الطاقة والتوزيع الهندسي الأمثل للجزيء.

ويوضح الشكل (٤-٣) هذه العلاقة لأيون جزيء الهيدروجين. والتقريب الثاني الذي استخدمناه في طريقة الأفلاك الجزيئية هو اختيارنا للدوال الموجية (٢٢ - ٤) و(٢٣ - ٤). فافترضنا أن الجزيء يمكن وصفه بمجموعة من الأفلاك الجزيئية كل منها عبارة عن تجميع خطي موزون لدوال موجية ذرية. ويمكن التغلب على هذا التقريب أيضا بصورة نسبية تامة فيما إذا استخدمنا "قاعدة مجموعة" لكل ذرة لتصل بنا إلى حد "هارتري - فوك" . وفي هذه الحالة فإن الطاقة المحسوبة تتقارب بدرجة كبيرة جدا من تلك المعينة عمليا. وفي الحقيقة فإنه لا يمكن الوصول إلى طاقة أقل من طاقة هارتري - فوك إلا لو أدخلنا عمليات حسابية أخرى إضافية لتقدير طاقة التلازم الإلكتروني Correlation energy . وقد ناقشنا في الباب الثاني هذا الموضوع وأوضحنا أن هذه الطاقة لها منشأ نسبي ولها طرق معروفة للتقدير.

مصدر طاقة الرابطة الكيميائية

Origin of the Chemical Bond Energy

ويهمنا قبل أن نختتم معالجتنا هذه لأيون جزيء الهيدروجين أن نحدد وبـصورة قاطعة مصدر طاقة الربط في هذا الجزيء وحيث إن الطاقة الإلكترونيـة E_+ , E_- تتحدد أساسا بقيم التكاملات H_{aa} , H_{ab} فإنه يجب أن نتفحص هذه التكاملات بصورة أكثر عمقا ودقة. ويمكن كتابة H_{aa} بالصورة :

$$H_{aa} = \left\langle \phi_a \left(-\frac{١}{٢}\nabla^{٢} - \frac{١}{r_a} - \frac{١}{r_b} \right) \phi_a \right\rangle$$

$$= E_{١s}(H) - \left\langle \phi_a \left| \frac{١}{r_b} \right| \phi_a \right\rangle \qquad (٤ - ٥١)$$

وتوضح المعادلة (٥١ - ٤) أن تكامل كولوم ما هو إلا طاقة إلكترون في الفلك ١s لذرة هيدروجين بالإضافة إلى طاقة التجاذب الناتجـة عـن وجـود النـواة الموجبة الأخرى (نواة b في حالتنا هذه). لاحظ أن الحد ١/R يجب إضافته إلى قيمة التكامل بعد تعيينه. وكلما اقتربت النواتين a , b من بعضهما الـبعض زادت قيمة الحد الثاني في التعبير (٥١ - ٤) وبالتالي ازدادت سـالبية الطاقـة الإلكترونية مما يؤدي إلى زيادة ثبات الجزيء. ولكن لا يجب أن نتخيل أن هذا الثبات هو مصدر طاقة الربط في الجزيء. حيث إن الحد ١/R اكبر بكثير مـن هذا الثبات والنتيجة الكلية $(H_{aa} + ١/R)$ تعبر عن حالة عامة من التنافر. وفـي الحقيقية فإن رسم $(H_{aa} + ١/R)$ مقابل R يعطى منحنى له قيمة تـساوي ١/٢- عند $R = \infty$ وتزداد قيمته بصورة مطردة حتى تصل إلى ∞ عنـد $R = ٠$. أي أن هذا الحد لا يساهم في ثبات الجزيء ولا طاقة الربط فيه.

والآن ننتقل إلى التكامل الثاني H_{ab} ويمكن كتابته بالصورة :

$$H_{ab} = \left\langle \phi_a \left(\frac{-١}{٢}\nabla^{٢} - \frac{١}{r_a} - \frac{١}{r_b} \right) \phi_b \right\rangle$$

$$= E_{١s}(H) S_{ab} - \left\langle \phi_a \left| \frac{١}{r_a} \right| \phi_b \right\rangle \qquad (٤ - ٥٢)$$

ويأخذ هذا التكامل في اعتباره حقيقة كون الإلكترون غير مقيد إلى فلك ١s حول النواة a أو فلك ١s حول النواة b ولكن الإلكترون يتبادل الأماكن exchange بسهولة ويسر حول النواتين. وتكامل الرنين (٥٢ - ٤) يساوي الصفر عند $R = \infty$ حيث يكون تكامل التداخل $S_{ab} = ٠$ وكذلك الحد الثاني في (٥٢ - ٤) يصبح أيضا مساويا للصفر. وكلما صغرت قيمة R كلما ازدادت سالبية التكامل (٥٢ - ٤) وبذلك يصبح المقدار $[H_{ab} - S_{ab}(١/R)]$ اكثر سالبية. وفي الحقيقة فإن رسم $[H_{ab} - S_{ab}(١/R)]$ مقابل R يعطي منحنى يمر بنهاية صغرى تدل على أن التكامل H_{ab} هو مصدر الربط في جزيء $H_{٢}^{+}$ ويقدم التمرين رقم (5) دراسة رقمية توضح تغير كل من التكاملات (٥٢ - ٤) , (٥١ - ٤) مع المسافة البينية R.

تمارين

١) افترض قيمة الشحنة المؤثرة $k = ١$ وأوجد قيمة التكاملات (٤٣ - ٤) عند المسافات البينية الآتية $R = ١,٠ , ٢,٠ , ٢,٥ , ٣,٠ , ٥,٠ , ٧,٠$ au . عين قيمة E_+ و E_- وارسم علاقة توضح تغير كل منهما مع R. علق على هذه المنحنيات.

٢) إذا علمت أن طاقة التفكك لجزيء الهيدروجين هي $D_o = ٤,٤٧٨$ eV في حين أن طاقة التفكك لأيون جزيء الهيدروجين هي $D_o = ٢,٦٥١$ eV. استخدم هذه المعلومات لتعيين طاقة التأين الأولى لجزيء الهيدروجين.

٣) إن طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لجزيء $^{١}H\ ^{٣٥}Cl$ يظهر أقوى امتصاص له عند $٨,٦٥ \times ١٠^{١٣}$ Hz . وبالنسبة لهذا الجزيء فإن $D_o = ٤,٤٣$ eV. أوجد :

أ) D_e لجزيء $^{١}H\ ^{٣٥}Cl$ ب) D_o لجزيء $^{٢}H\ ^{٣٥}Cl$

٤) بالنسبة لداله التغير(Ψ_-) والتي تمثل إحدى الحالات المثارة لأيون جزيء الهيدروجين. أوجد سلوك هذه الدالة عند $R \rightarrow 0$. قارن النتيجة مع دالة الحالة $٢p_z$ لذرة الهيدروجين.

٥) احسب الطاقة عند $R = ٢,٠٠$ au لأيون جزيء الهيدروجين مفترضاً الدالة e^{-kr}. احسب نسبة الخطأ في كل من : أ) الطاقة الكلية.

ب) الطاقة الإلكترونية.

ج) طاقة التفكك.

٦) استخدم قيم التكاملات المعينة في التمرين رقم (١) وارسم علاقة بين كل من:

(أ) $(H_{aa} + ١/R)$ مقابل R (ب) $(H_{ab} + S_{ab} (١/R)$ مقابل R .

ما هي القيم المثلى للمسافة R ؟ ما هي طاقة الربط في الجزيء وما مصدر هذه الطاقة ؟

٧) احسب قيمة الطاقة E_+ و E_- عند $R = ٢,٠٠$ au مفترضا الشحنة المؤثرة $k = ١,٢٤$. وأثبت أن مقدار عزم الثبات في E_- يفوق مقدار الثبات في E_+ طالما كان $S > 0$.