الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

website : http:// jsci.utq.edu.iq Email: utjsci@utq.edu.iq

حساب دالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد والقيم المتوقعة للقشرة $K(1_S)$ لذرات He و Li باستعمال دالة مترابطة

علياء عبد المحسن حسن
كلية العلوم–جامعة ذي قار

خليل هادي البياتي
كلية العلوم للبنات–جامعة بغداد

الخلاصة

يعتبر الترابط الالكتروني من المؤثرات المهمة في الفيزياء ويكمن تأثيرها على النتائج الفيزيائية خصوصا التي تتعلق بالفعاليات الذرية .يدرس الترابط الالكتروني عن طريق دوال الترابط الالكتروني وهي تقريبات تحاول الحصول على نتائج تتضمن تأثير الترابط الالكتروني ،في هذا البحث كانت الدالة المستعملة هي دالة ستيوارت و ماتسون والتي اجري تعديلات على الصيغة الأصلية للدالة وهي عبارة عن دالة لتراكب الهيئات لمجموعة من الاوربيتالات الافتراضية .استخدمت الدالة في البحث لدراسة أنظمة بالكترونين حيث تضمن البحث حساب دالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد D(r1) ،والقيمة المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ لذرات He و Li .

Calculation of One- particle redial distribution function and One- particle expectation value for $K(1_S)$ shell of He and Li atoms by Using Correlated function

Aliaa'a Abd-Mohsson Hassan
Thi-Qar University-Science College

Khalil H. Al-Bayati
University of Baghdad-College of science for women

Abstract

The electronic correlation effect is the most important effectiveness in physics, which make changed in many physical result specially with that of atomic activeness. The approximation ,which study the electronic correlation is called "correlated function" .Sample of the correlated has been used in this study ,that function is the J.D. Stuart- F.A .Matson function by make change on the original formula .That function is of configuration interaction of virtual orbitals. That was for two electrons for study some of atomic propertes the one particle radial distribution function $D(r_1)$ and one particle expectation value $\langle r_1^n \rangle$ for $K(1_S)$ shell of He and Li atoms .The results wear successful for giving the results that refer to an acceptable correlated function.

Keyword: Correlated wave function, One-particle radial distribution function, Atomic properties, atoms K shell,

١- المقدمة

تتصف دالة هارتري – فوك ١٩٣٠ بكونها استطاعت إجراء تعديلات على دالة هارتري (التقريب الذي وضع وكان أول تقريب يعالج مشكلة حل دالة الموجة للذرات والجزيئات متعددة الالكترونات) [1] والتي كانت تحتوي على مشاكل منها إهمال مبدأ عدم التمييز ولا يمكن تحقيق مبدأ باولي) [2] ، دالة هارتري لمجموعة الكترونات سوف تساوي ناتج الضرب لدوال الموجة لكل إلكترون منفرد (لكل مدار) ، شكل الدالة يكون كالتالي [3]:

$$\psi(1,2,3,\ldots\ldots,N)=\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\ldots\ldots\ldots\phi_N(N) \quad \ldots\ldots(1)$$

حيث $\phi_i(i)$ تمثل دالة إحداثيات الموقع للإلكترون i بينما N يمثل عدد الالكترونات في الذرة. التعديلات التي ادخلها فوك جاءت باستعمال فكرة الحركة المغزلية على دالة هارتري وبهذا فان هذا الإجراء تمكن من التغلب على ما كان يعتري دالة هارتري من صعوبات (عدم الخضوع لمبدا باولي) .كان التعبير عن الدالة الموجية بمحدد سليتر [1] تكون الدالة بالشكل الأتي [4] :

$$\psi(1,2,3,\cdots\cdots N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N)\\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N)\end{vmatrix}$$

...(٢)

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ يمثل ثابت العيارية و $\phi_i(i)$ يمثل المدار المغزلي [5] دالة البرم المغزلية لهارتري – فوك لأي ذرة أو ايون يمكن أن تكتب بالشكل الأتي [6]:

$$\phi_{HF} = \sum_{i-1}^{j} c_i \chi_i \quad \ldots\ldots(٣)$$

حيث Ci ثابت constant ناتج عن طريقة المجال المقوم لذاته self consisted field (SCF) و xi دوال أساسية من نوع مدارات سليتر العيارية Slater Type Orbitals (STO's) تعطى كما في المعادلة الآتية:

$$\chi_{nlm_i}(r,\theta,\phi)=R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_i}(\theta,\phi) \quad \ldots\ldots(٤)$$

حيث $R_{n\ell}(r)$ يمثل الجزء القطري للدالة الموجية و $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ يمثل الجزء الزاوي. إن دالة هارتري أهملت الحركة الترابطية للالكترونات أثناء حركتها حول النواة وهي من المشكلات في هذا التقريب .إن دالة هارتري – فوك تسمح ببعض الترابط المكاني بين الالكترونات ذات البرم المتوازي (التي لها نفس البرم) الذي يعطي ما يسمى بفجوة فيرمي Fermi – hole . ذلك الترابط يجعل من الطاقة الناتجة عن تقريب هارتري – فوك اقل من الطاقة الناتجة عن تقريب هارتري [1]. الترابط وقيمته يمكن إيجاده كما عرفة Löwdin بأنها الفرق بين القيمة الذاتية المضبوطة للمؤثر الهاملتوني وقيمته المتوقعة في تقريب هارتري – فوك للحالة موضع الاهتمام [7]، أو تكون بشكل دالة مترابطة حيث إن حساب وإيجاد دالة الموجة الدقيقة لأي نظام يتطلب السماح بترابط الكتروني ،إن إدراك تأثير الترابط يكمن في فهم التفاعل بين الالكترونات [8] . هناك نوعان من الترابط الالكتروني :النوع الأول تكون فيه الالكترونات متوازية البرم هنا مبدأ باولي يحفظ الالكترونات منفصلة عن بعضها وهذا يقود إلى فجوة فيرمي (أيضا توفره دالة هارتري – فوك)،أما النوع الثاني:يتضمن الالكترونات ذات البروم المختلفة (المتعاكسة البرم) حيث يكون التأثير هنا وفقا للتنافر الكولومبي وهو ما يسمى بفجوة كولوم [9] .لمزيد من المعلومات عن عن فجوة فيرمي وفجوة كولوم راجع المصدر [10].

٢- مبدأ تراكب الهيئات

إن مبدأ تراكب الحالات (Configuration Interaction) هو مبدأ عام في الفيزياء يشمل جميع الظواهر الخطية أما الظواهر غير الخطية فإنها لا تخضع لهذا المبدأ مطلقا. وهو استعمال مجموعة واسعة من دوال الأساس التي تودي إلى تحسين كبير في قيمة الطاقة المحسوبة وذلك بسبب إدخال تأثير الترابط ،إن دالة موجة تراكب الهيئات هي عبارة عن الجمع الخطي لمجموعة من دوال الأساس لعدد N من الالكترونات ،ان الطاقة الناتجة عن دالة موجة تراكب الهيئات هي اعلي من الطاقة الحقيقة غير النسبية [11]. نفرض أنّ لدينا مجموعة من الدوال Ψ١ ، Ψ٢ ، Ψ٣..... تصف حالات النظام، فهذه الدوال تدعى بالدوال المسموحة. فعندئذ يمكن كتابة الدالة الجديدة Ψ التي تمثل المجموع الخطي للدالات المسموحة بالشكل الآتي:

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3\cdots C_n\psi_n = \sum_{S=1}^{n} C_S\psi_S \quad \ldots(5)$$

ولما كانت معادلة شرويدنكر معادلة تفاضلية خطية لذا حلولها تخضع إلى مبدأ التراكب. فإذا كانت هناك دالتان Ψ١ و Ψ٢ فالجمع الخطي لها يعطى بالعلاقة :

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \quad \ldots.(6)$$

علما إن الدالة Ψ سوف تصف نفس شروط الدالة المقبولة التي تخضع لها Ψ١ و Ψ٢ مع إن الدالة Ψ تمثل حالة معينة للنظام ،إلا إنها ليست الحالة المسموحة للنظام [12] .

٣- النظرية

استخدمت في هذا البحث دالة مترابطة مكونه من مجموعة من الحدود تمثل الحدود اوربيتالات افتراضية تمثل دالة ماتسون وستيوارت[13] التي استعملت كدالة مترابطة على هيئه مجموعة من الاوربيتالات الافتراضية بطريقة تراكب الهيئات لذره او غلاف بإلكترونين (استعملت لذرة الهليوم He ذات الإلكترونين في الغلاف K(1S) ،تم في هذا البحث استعمال الدالة بإجراء إضافات تمثل حدود مضافة (حدود تمثل اوربيتالات افتراضية) وأصبحت متكونة من ست حدود ، سميت الدالة المترابطة المعدلة او المطورة ،استعملت هنا لحساب دالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد D(r1) وكذلك القيمة المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ للقشرة K(1S) لذرات He و Li .الدالة المترابطة تكون بالشكل التالي:

$$\psi_{CI}(1,2)=\begin{bmatrix} c_1(1s(1)1s(2))+c_2(1s(1)2s'(2))+c_3(2s'(1)1s(2))+c_3(2s'(1)2s'(2)) \\ +c_4(1s(1)1s'(2))+c_4(1s'(1)1s(2)) \end{bmatrix} \quad \ldots. (7)$$

حسبت الكثافة الكلية بالمعادلة التالية:

$$\rho_{CI}(r_1,r_2)=\psi^{2}(r_1,r_2) \quad \ldots. (8)$$

بذلك تكون D(r1) مساوية إلى :

$$D_{CI}(r_1)=\int_0^{\infty}\rho_{CI}(r_1,r_2)r_1^2r_2^2dr_2 \quad \ldots.(9)$$

ونحصل على القيمة المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ بتكامل قيمة $D(r_1)$ وكالاتي [14]:

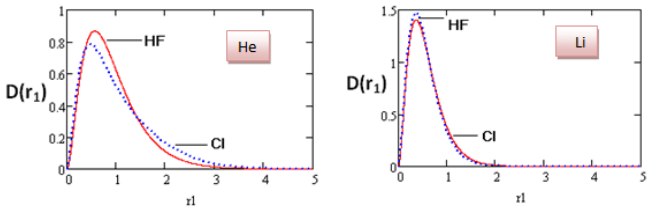
$$\langle r_1^n\rangle_{CI}=\int_0^{\infty}D_{CI}(r_1)r_1^n dr_1 \quad \ldots. (10)$$

٤- النتائج

يحوي الجدول (١) نتائج دالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد D(r1) بتطبيق المعادلة (٩) والمواقع المقابلة لها r1 (إنصاف أقطار بور) للدالة المترابطة (معادلة (٧)). يلاحظ من الجدول إن قيم D(r1) تزداد مع زيادة العدد الذري z ويقابل ذلك نقصان في قيم r1 . عند مقارنة هذه النتائج مع نتائج تم الحصول عليها من استعمال دالة غير مترابطة (دالة هارتري – فوك (HF)) تبين زيادة في قيم D(r1) باستعمال الدالة المترابطة لذرة Li ونقصان لذرة He واقتراب المواقع في الحالتين للذرتين من النواة. كما نلاحظ من الشكل (١) إن منحنيات D(r1) تبدأ بالاضمحلال عندما تبتعد كثيرا عن النواة وتنتهي الى قيمة مساويه للصفر. والسبب في النقصان الحادث في ذرة الهليوم هو التجاذب الكولومبي الذي حسب بدقة اكثر خلال الدالة المترابطة واقل منه في الدالة غير المترابطة . لدالة هارتري – فوك خلال البحث حسبت النتائج بالاستعانة ببيانات [15] .

الجدول (١) القيم العظمى لدالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد $D(r_1)$ والمواقع المقابلة لها لدالة HF و CI المعدلة المترابطة للقشرة $K(1_S)$ لذرات He و Li (وحدة ذرية)

Atom	W.F	Result and comparison	r_1	Max.$D(r_1)$
He	HF	P.W.	0.587	0.8653
	CI	P.W.	0.509	0.7806
	CI	Ref.[16]	0.535	0.9217
Li	HF	P.W.	0.387	1.4001
	CI	P.W.	0.368	1.4707
	CI	Ref.[16]	0.365	1.4059



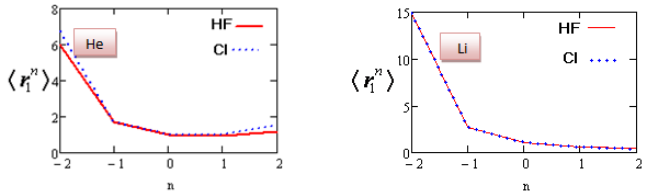
الشكل (1)المواقع والقيم العظمى لدالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد D(r1) لدالة HF غير المترابطة ودالة CI المعدلة المترابطة لذرات He و Li.

الجدول (٢) يحوي القيم المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ الناتجة من تطبيق المعادلة (١٠) للدالة المترابطة ويحوي الجدول أيضا نتائج للدالة غير المترابطة (هارتري – فوك HF) لذرات He و Li على مواقع بعيدة وقريبة ابتداء من الموقع n=-2 الأقرب للنواة وانتهاء بالموقع n=2 .نلاحظ من الجدول (٢) إن متوسط نصف القطر الذي يسمى بالقيمة المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ تزداد في القيم السالبة 1- إلى 2- (لكل ذرة) أي في المواقع القريبة من النواة لزيادة تأثير التجاذب الحاصل بين الالكترونات والنواة كما وتزداد تلك القيم من He إلى Li ،ونلاحظ ارتفاع قيم $\langle r_1^n \rangle$ باستعمال الدالة المترابطة عن استعمال الدالة غير المترابطة وذلك لتأثير الترابط الالكتروني المحسوب ضمن الدالة المترابطة .عند n=0 تكون القيمة المتوقعة لجسيم واحد=١ وهذا يشير إلى أن خاصية العيارية متحقق . أما عند القيم الموجبة لـ n من 1+ إلى 2+ نلاحظ من الجدول(٢) أن قيم $\langle r_1^n \rangle$ تقل حيث تقل احتمالية

تواجد الالكترونات بعيداً عن النواة فيما عدا ذرة الهليوم (لابتعاد القشرة K(1S) وهذا الحال متطابق الحصول في الدالة المترابطة المطورة وغير المترابطة

الجدول (2) مقارنة القيم المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ للدوال HF و CI المعدلة للقشرة K(1S) (وحدة ذرية)

Atom	W.F	Result and comparison	n=-2	n=-1	n=0	n=+1	n=+2
He	HF	P.W.	5.99411	1.68729	1	0.92733	1.185269
	CI	P.W.	6.762222	1.61002	1	1.02734	1.505179
	CI	Ref.[16]	6.5788	1.7706	1	0.9045	1.1717
Li	HF	P.W.	14.88317	2.68386	1	0.57361	0.4483
	CI	P.W.	14.926064	2.726848	1	0.552142	0.408022
	CI	Ref.[17]	15.01862	2.65324	1	0.59029	0.47964



الشكل (2) القيم المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ لدالة HF و CI المعدلة لذرات He و Li

٥- الاستنتاج

١- دالة توزيع الكثافة القطرية لجسيم واحد D(r1) تزداد وتقترب مواقعها من النواة بزيادة العدد الذري باستعمال الدالة المترابطة.

٢ – القيمة المتوقعة لجسيم واحد $\langle r_1^n \rangle$ باستعمال الدالة المترابطة تزداد عند القيم السالبة لقيم n وتزداد بزيادة العدد الذري z وتكون قيمها اكبر من قيمها عند الابتعاد عن النواة وذلك لا يحصل في ذرة الهليوم

٣- أعطت الدالة المترابطة قيما جيدة للخصائص قيد البحث وأعطت توافقا جيدا مع نتائج العمل مع دالة هارتري – فوك.

٤ – كدالة مترابطة تم العمل بها نجحت الدالة في أداء وضيفتها كدالة تقريبية استعملت كدالة موجة لإلكترونين في الغلاف K(1S) لذرة He و Li وأعطت عيارية توضحت في نتائج القيم المتوقعة لجسيم واحد.

٦- المصادر References

[1] Al-Bayati, K.H. 1984.Ph.D Thesis,"Electron Correlation In The $(1s^2 2s^2)^2 s$ and $(1s^2 2p)^2 p$ States of The Lithium Isoelectronic Sequnce In Position and Momentum Space " Leicester University, England.

[2] Johnson, W. R. 2002"Lecture on Atomic Physics ", Department of Physics University of Notredam, Notredum, Indiana, USA.

[3] Slater, J. C. "Quantum Theory of Atomic Structure " , Vol. 1,by the (McGraw–Hill Book company) , York , (1960) A.

[4] "مقدمة في ميكانيك الكم" تأليف د.هاشم عبود قاسم و د.ضياء احمد حسين المختار/كلية العلوم/ جامعة البصرة (١٩٨٧).

[5] S. M. Khalil, "Principles of Quantum Chemistry" ,Firsts Edition, University of Mosul, (1982).

[6] S. M. Blinder,"Basic concepts of Self-Consistent-Field Theory" American Journal of Physics,Vol.33, No.6 ,P.431 (1965).

[7] C. David Sherrill," An Introduction to Hartree - Fock Molecular Orbital Theory", School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, June (2000).

[8] K. E. Banyard & Youngman. J. Phys. B: At Mole, opt. Phys, Vol.15, (1982) 853.

[9] C. A. Coulson and A. H. Neilson,"Electron Correlation in Ground State of Helium" Proc. Phys. Soc. ,Vol.78 ,P.831 (1961) .

[10] http: // Zeus . uwwindsor . ca / comchem / 340 /Lecture 13. pdf.

[11]C. David Sherrill, "Analytic Gradient of Configuration Interaction Energies" School of chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology (2009).

[12]" أساسيات ميكانيك الكم " تأليف د.سالم حسن الشماع ود. امجد عبد الرزاق كرجية / كلية التربية / جامعة الموصل (١٩٨٤).

[13] J.D. Stuart and F.A. Mattson ,J.Chem.Phys.41, (1964) 1649.

[14] K .H. Al-Bayati, J of Um Salama for Science, 1 (2) 2004.

[15] A. Sara ,F.J. Gálvez and E. Buendia ,Atomic Data and Nuclear, Vol.88, Issue 1, (2004) 163-202.

[16] M.N. Naji, Ph.D Thesis "Evaluation of X-ray Scattering factor for closed shell atoms using Hartree Fock and correlated wavefunction" College of Education (Ibn-AL-Haitham) Baghdad University, Baghdad ,Iraq(2004).

[17] S.M. Aman Alla, Ph.D Thesis, "Electron Correlation for Many Atomic and Ionic Systems" Baghdad University (Ibn-Al Haitham), Baghdad, Iraq (2007).