الفصل الخامس

تطبيقات نموذج الجامع البعد

Applications of One Dimensional Models

بعض المفاهيم والتى قد تناولت فى الفصلين السابقين، يمكن المساعدة بها كنموذج بسيط للأنظمة الجزينية الحقيقية لبعض البراهين. والتقريبات قد تكون فى بعض الأحيان غير صريحة ولكن هى تشترط بعض (أو تحتاج بعض التأمل)، ففى الشكل البسيط جداً لأقرب الطرق فى مفهوم ميكانيكا الكم يمكن أن يعطى مفهوم للسلوك الجزينى.

الأنظمة المقابلة (التزاوجية أو التبادلية) Conjugated systems

بالنسبة للجزينات ذات الأنظمة التزاوجية للرابطة الثنائية (مثل المركبات عديدة الرابطة الثنائية (polyenes) مع ذرات الكربون ذات العدد الزوجى)، فمن المعروف مستوى الإمتصاص فى الطيف الإلكترونى يلجأ إلى الطول الموجى الطويل مع زيادة عدد ذرات الكربون. ففى الحقيقة، الأنظمة الطويلة السلسلة غالباً ما تكون ملونة مبينة على أن مستوى الإمتصاص فى المنطقة المرئية للطيف. والحسابات التقريبية لطول الموجه الأطول، والتى يكون حدوثها عند أعلى إمتصاص ويمكن عملها باستخدام نموذج من صندوق أحادى المحور أو البعد بالنسبة لثنائى الإلكترون (π) فى الأنظمة التزاوجية.

وفى سداسى ثلاثى الرابطة الثنائية (هكساترايين) (hexatriene) كمثال. حيث يوجد ستة (π) إلكترون. على إعتبار روابط (π) تكون مزالة تماماً، والإلكترونات تعتبر حرة وتتحرك على طول الجزىء. هذا الوضع متشابه تماما للجسيم فى أحد محاور الصندوق، حيث يكون الجسيم محدد له طريق فى محور واحد من خلال نهايات محددة. فبالنسبة للإلكترونات (π) فى المركب المذكور آنفاً (أو أى مركب آخر شبيه) فإن طول الصندوق ليس من السهل تعيينه. ومن الطبيعى نفترض أن الإلكترونات الثنائية (π) تكون حرة للتحرك حول نصف طول الرابطة فوق نهاية كل ذرة كربون، وأن طول الجزىء قد يقاس مباشرة بين نهايتى ذرات الكربون مفضلاً ذلك عن المركبات ذات الخط المتعرج (أو الملتوية) لكل أشكال الحالات

الأخرى. فمع تلك الإفتراضات، وإهمال التنافر الحادث بين الإلكترونات الثنائية، بأطول طول موجي عند أكثر إمتصاص فى الطيف الذرى يمكن حسابه (هذا الطول الموجى) حيث يقابله من ناحية أخرى دخول لطاقة إمتصاص فى تاسيس الإلكترون (π) من أعلى مستوى مملوء إلى أقل مستوى غير مملوء.

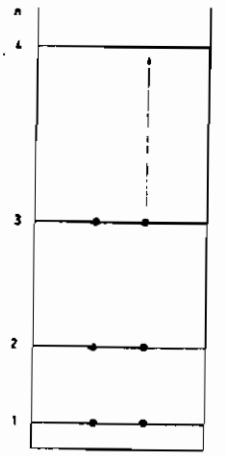


Fig. (1): Box model for hexatriene

وكل مستوى طاقة يلائمه إثنين من الإلكترونات (لمختلفى الدوران المغزلى)، ولهذا فالمستويات الثلاثة الأقل، وهى n=1، وحتى n=3، للصندوق كما هو مبين فى الشكل (1) الطول الموجى الأطول للإمتصاص سوف يقابله إلى إنشاء إلكترون (π) من المستوى حيث n=3 إلى المستوى n=4. والطاقات للمستويات المختلفة للصندوق أحادى البعد، والتى قد تعين بواسطة المعادلة (7) فى الفصل الثالث، التى يمكن أن تكتب كما يلى:-

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad -1$$

والطاقة اللازمة لإنشاء إلكترون (Π) من مستوى n=3 إلى المستوى n=4 يساوى الفرق فى الطاقة ΔE الكائنة بين المستويين. إذا :

$$\Delta E = \frac{16h^2}{8ma^2} - \frac{9h^2}{8ma^2} = \frac{7h^2}{8ma^2} \qquad -5$$

obeikandl.com

التردد (γ) لمستوى الإمتصاص له علاقة (بفرق الطاقة) (ΔE) بواسطة المعادلة (2) فى الفصل الأول وهى : -

$$\gamma = \Delta E / h$$

بينما من المعادلة (2) والتعويض :

$$\gamma = \frac{7\,h}{8m\,a^2} \qquad -3$$

وطول الموجه (λ) للإمتصاص أيضاً متعلق بالتردد بواسطة المعادلة (3) فى الفصل الأول :-

$$\lambda = C/\gamma \qquad -4$$

حيث أن (C) سرعة الضوء. وبالإستبدال من المعادلة (3) إلى المعادلة (4)

$$\lambda = \frac{8m\,a^2}{7\,h} \qquad -5$$

وعليه بالنسبة للمركب الذى نحن بصدده فى هذا الفصل، حيث المسافة بين الإلكترونات (π) والتى تكون حرة للتحرك كما هو محسوب هى 0.72nm، ولهذا فمن المعادلة 5. فإن $a=0.72$ أو $a=7.2x10^{-10}$. والكتلة الداخلة هى الكتلة للإلكترونات وهذه مع الكميات الأخرى فى المعادلة (5) وتعين بواسطة: المعلومات الآتية

$$m = 9.1x10^{-31}\ kg,\ C=3.0x10^{8}\ m\ s^{-1},\ h=6.63x10^{-34}\ j.s$$

بوضع هذه البيانات على أساس الوحدات القياسية العالمية SI units (متر، كيلوجرام، جول، ثانية) وبالإستبدال فى المعادلة (5)

$$\lambda = \frac{8 \times 9.1x10^{-31} (7.2)^2 x10^{-20} \times 3 \times 10^{8}}{7 \times 6.63x10^{-34}}\ m$$

$$= 2.44 \times 10^{-7}\ m = 244\ nm$$

عملياً، مستوى الإمتصاص الملحوظ والخاصة بمركب hexatriene يكون ممركز 268nm، ولهذا فى المنظر البسيط للنموذج المطابقة بين القيم المحسوبة والمرئية تعتبر جيدة.

السبب فى هذا الإنحراف إلى الطول الموجى الأطول للإمتصاص بناءاً على عدد زيادة الروابط الثنائية مثلما هو مبين من المعادلة (5)، وكلما كان طول الجزىء يزداد. فإن قيم a، وكذلك λ تزداد.

الطاقة الإهتزازية لجزىء ثنائى الذرية:

The vibrational energy of diatomic molecule:

عندما يهتز جزىء ثنائى الذرية بطاقة جهد معينة (الوضع) فى تلك الحالة يعتمد الإهتزاز على وضع الذرات وعلاقتها مع الذرة الأخرى، وعليه فإن طاقة الوضع تعتبر متعلقة بطول الرابطة، والعلاقة الآتية لمنحنى مورس كما هو مبين بالشكل (2) (Morse curve).

تقاوم الروابط الكيميانية بشدة للضغوط كما هو مبين للمواد الصلبة الغير قابلة للإنضغاط، كما أن طاقة الوضع ترتفع بشدة وأن المسافة الفعلية للتفاعل الداخلى تقل. وكلما تزداد المسافة للتفاعل الداخلى فإن الرابطة الكيميانية فى آخر الأمر تتكسر، بمعنى أن الجزيئات تتفكك وطاقة الوضع تؤول إلى قيمة ثابتة ثم بعد ذلك تعطى ذرات منفصلة.

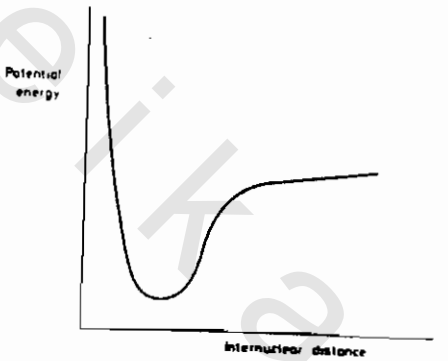


Fig. (2): Morse curve for a diatomic molecule

ودالة الجهد لمورس للشكل (2)، يمكن أن تكون مقربة لدالة جهد بسيطة مثل ما هو موضح فى الشكل (3)، حيث أن طاقة الوضع تأخذ قيمة ثابتة صفر بين x=0، x=a. فعند القيم السالبة للحد (x) تكون طاقة الوضع ما لا نهاية، وعند القيم للحد x>a، فإن طاقة الوضع تأخذ قيمة جهد نهائية للجهد (U). وبالتالى يوجد منطقتين، واحدة حيث طاقة الوضع بصفر والأخرى حيث طاقة الجهد تكون محددة (نهائية). ولنرمز لدوال الموجه لتلك المنطقتين بالرموز ψ_1, ψ_2 على التوالى، إذاً : -

$$\psi_1 = C_1 e^{ik_1 x} + D_1 e^{ik_1 x} \qquad -6$$

حيث

$$k_1 = 2\pi (2 m E)^{1/2} \qquad -7$$

بكتابة الشقوق الأسية كدوال مثلثية :-

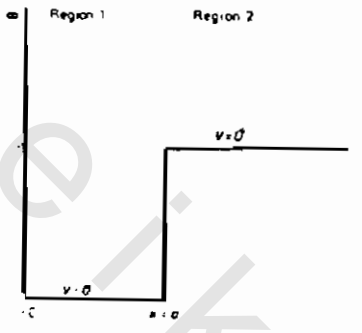
$$\psi_1 = C_1 (\cos k_1 x + i \sin k_1 x) + D_1 (\cos k_1 x - i \sin k_1 x)$$

من حيث

$$\Psi_1 = i\,(C_1 - D_1)\sin k_1 x + (C_1 + D_1)\cos k_1 x \qquad - 8$$

لان طاقة الوضع ترتفع إلى ما لا نهاية عند $x=0$، ودالة الموجه يجب أن تكون بصفر عند هذه النقطة. اذا عند $x=0$، $\Psi_1=0$. وباستبدال تلك القيم في المعادلة (8) ستؤدى الى استنتاج وهو ان $(C_1+D_1) =0$ ثم نسوى هذا الإستبدال وهو $D_1=-C_1$ في المعادلة (5) لتعطى :-

Fig. (3): Potential well approximation to a Morse curve



$$\Psi_1 = 2\,iC\ \sin k_1 x \qquad - 9$$

ودالة الموجه Ψ_1 يمكن أن تكتب : -

$$\Psi_2 = C_2\ e^{-ik_2x} + D_2\, e^{-ik_2x} \qquad - 10$$

حيث $k_2 = 2^{\pi}\,[2\,m\,(E - U)]^{1/2}/h \qquad - 11$

في هذه الحالة (k_2) ربما تكون قيمة حقيقية أو تخيلية، معتمدة على ما إذا كانت $E > U$ او $E < U$ على التوالى :-

ولنعتبر الحالة الأولى حيث $E<U$. تحت تلك الظروف (k_2) سوف تعتبر كمية تخيلية ولكن (ik_2) تكون كمية حقيقية. وبوضع $ik_2 = k_2'$، حيث:

$$k_{2'} = 2^{\pi}\,[2\,m\,(U - E)]^{1/2}/h \qquad - 12$$

والمعادلة (10) يمكن ان تكتب على تلك الصورة :

$$\Psi_2 = C_2\ e^{k_2'x} + D_2\, e^{-k_2'x} \qquad - 13$$

ومع اعتبار كل شق في المعادلة (13)، فإننا سوف نرى أنه مثلما

$$x \longrightarrow \infty\ ,\ C_2\, e^{k_2'x} \longrightarrow \text{and}\quad D_2\, e^{-k_2'x} \longrightarrow 0$$

فالدالة الذاتية (ايجن) يجب أن تكون محددة لأى قيمة للحد x، إذا بالنسبة Ψ_2 لكى تمتثل لهذه الظروف. C_2 يجب أن تكون بصفر، وبمعنى آخر Ψ_2 يمكن أن تكون ما لا نهاية عند x بصفر. وبالنسبة $E < U$ بعد ذلك Ψ_2 تعطى بواسطة العلاقة :

$$\Psi_2 = D_2\, e^{-k_2'x} \qquad - 14$$

obeikandi.com

فعند $x=a$ ، $\psi_1 = \psi_2$ وبتطبيق هذه الظروف للمعادلة (9) والمعادلة (14). نجد أن:

$$2\,iC_1 \sin k_1 a = D_2 k'_2 e^{k'_2 a} \qquad -15$$

علاوة على ذلك عن $x=a$ ، $d\psi_1/dx = d\psi_2/dx$ حيث تلك الظروف تؤدى إلى

$$2\,i\,C_1 k_1 \cos k_1 a = -D_2 k'_2 e^{k'_2 a} \qquad -16$$

وبقسمة المعادلة (15) بالمعادلة (16):

$$\frac{1}{k_1} \tan k_1 a = -\frac{1}{k'_2}$$

أو

$$\tan k_1 a = \frac{k_1}{k'_2} \qquad -17$$

بالإستبدال للقيمة k_1، k'_2 من المعادلات (7 , 12):

$$\tan\left[\frac{2\pi a}{h}(2m\,E)^{\frac{1}{2}}\right] = \frac{2\pi(2mE)^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot \frac{h}{2\pi[2m(U-E)]^{\frac{1}{2}}}$$

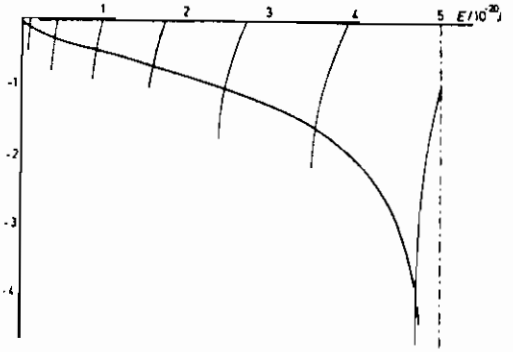
$$\text{or} \qquad \tan\left[\frac{2\pi a}{h}(2m\,E)^{\frac{1}{2}}\right] = -\frac{E^{\frac{1}{2}}}{(U-E)^{\frac{1}{2}}} \qquad -18$$

حيث الطاقة (E) تفى المعادلة (18) وربما تشتق بالرسم وذلك برسم الجانب الأيسر من المعادلة للطاقة مقابل (E) ثم برسم الجانب الأيمن من المعادلة مقابل E.

وعليه فإن كلا الرسمين سيتقابلان عند نقطة (سيتقاطعان في نقطة) للنقطة (E) حيث المعادلة (18) تفى بهذا الغرض. والمعادلة (18) ستعطى مماس، ولكن كلما تزداد (E) فسوف يزداد الفراغ لرسم المماس، لأنها تصبح رسم لدالة المماس والتى تضمن الجذر التربيعى للطاقة E. والجانب الأيمن من المعادلة (18) يعطى منحنى وهذا المنحنى يعطى قيمة بصفر عندما (E) بصفر، ويميل بما لا نهاية سالبة كلما $E \to U$.

والرسم الخاص $U = 5 \times 10^{-20}$ ، $a = 10^{-10}$ m ، $m = 5 \times 10^{-27}$ kg، قد يبين في الشكل (4).

القيمة الوحيدة للطاقة (E) التى تجيز لهم التقابل لنقاط التقاطع للمنحنى فى الشكل (4). وأنها إذا سوف تتحقق عندما E > U، فإن الطاقة الإهتزازية للنظام تصبح مكمه.



ومن المهم جداً عند هذه النقطة الإشارة إلى المعادلة (18) للحالة من أين طاقة الوضع عند x=0 ترتفع إلى ما لا نهاية: تحت هذه الظروف :-

Fig. (4): Graphical solution of equation (18)

$$U = \infty \text{ and } \frac{E^{\frac{1}{2}}}{(U-E)^{\frac{1}{2}}} = 0$$

إذاً الجانب الأيمن من المعادلة (18) يجب أيضاً مساوياً للصفر: -

$$\tan\left[\frac{2\pi a}{h}(2mE)^{\frac{1}{2}}\right] = 0 \qquad -19$$

وزاوية المماس بصفر عندما تكون الزاوية عدد صحيح مضروبة في π- الزاوية نصف القطرية وإذاً فإن ظروف المعادلة (19) تكون حقيقية، إذاً

$$\frac{2\pi a}{h}(2mE)^{\frac{1}{2}} = n\pi \qquad -20$$

حيث (n) عبارة عن عدد صحيح والمعادلة 20 تؤول إلى :

$$\frac{4a^2}{h^2}.\,2mE = n^2$$

او

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

حيث هذا التعبير يعطى الطاقة للجسيم في مكان ضيق لأحد المحاور للصندوق بحائط ما لا نهاية في الإرتفاع (أنظر المعادلة 1).

وإنـه من الضرورى أن نعتبر الوضع عندما $E > U$ للمسألة المرسومة بالشكل (3).

ودالة الموجه ψ_2 تعطى بالمعادلة 10 كما يلى : -

$$\psi_2 = C_2\ e^{\ ikx} + D_2\ e^{-ikx} \qquad -10$$

أو من ناحية شق الدالة المثلثية : -

$$\psi_2 = i\,(C_2 - D_2)\ \sin k_2 x\ + (C_2 + D_2)\ \cos k_2 x \qquad -21$$

وباختيار قيمة مناسبة لبعض الثوابت، وبعض الزوايا، α. ومعامل المعادلة 21 ربما يعبر عنها كما يلى :

$$i\,(C_2 - D_2) = R \cos \alpha \text{ and } (C_2 + D_2) = R \sin \alpha$$

وربما تكتب المعادلة (18) على هذا الشكل :-

$$\psi_2 = R \sin k_2 x \cos \alpha\ +\ R \cos k_2 x \sin \alpha$$

أو $$\psi_2 = R \sin (k_2 x + \alpha) \qquad -22$$

كما أن دالة الموجة ψ_1 ، يمكن تعيينها بالمعادلة (9) مثل :

$$\psi_1 = 2\,iC_1\ \sin k_1 x \qquad -9$$

وبتطبيق الظروف بمعنى أنه عند $x = a$ ستعطى :-

$$\psi_1 = \psi_2 \quad \text{and} \quad d\psi_1 / dx\ =\ d\psi_2 / dx$$

إذاً : من المعادلة (9) والمعادلة (22) :

$$2\,iC_1 \sin k_1 a\ =\ R \sin (k_2 a + \alpha) \qquad -23$$

$$2\,iC_1\ k_1 \cos k_1 a\ =\ R\ k_2 \cos (k_2 a + \alpha) \qquad -24$$

وبقسمة المعادلة (23) بالمعادلة (24) تنتج : -

$$\frac{1}{k_1} \tan k_1 a = \frac{1}{k_2} \tan (k_2 a + \alpha) \qquad -25$$

وربما لهذه المعادلة قد تفى لأى قيمة من k_1 ، k_2 وذلك بعمل إختيارات تقريبية للحد α. ولنا أن نتذكر أن (α) تكون متعلقة على كل من C_2، D_2 حيث أنهما ثوابت محددة، وأنهما يمكن أن يأخذا أى قيمة ولهذا α) يمكن أن تأخذ أى قيمة. بالنسبة لأى قيمة لكل من k_1 ، k_2 أى فمن الممكن أن تكيف القيمة لـ α) ولهذا فإن المعادلة (25) تصبح مأهولة وممتثلة.

مثلما k_1 ، k_2 تشمل (E) طاقة النظام، والنتيجة السابقة تدل على أن (E) يمكن أن تأخذ أى قيمة. وعندما E >U، ولهذا يمكن (E) أن تأخذ قيمة بمدى مستمر، وطاقة النظام في تلك الحالة ليست مكمه.

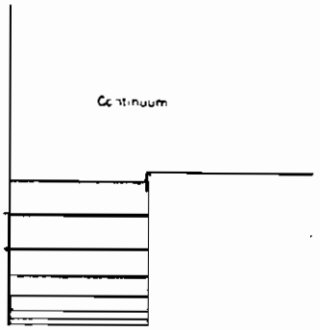


Fig. (5): Allowed energy level

وعلاقة الوضع ككل للشكل (5) وهو أنه عندما E < U تكون مكمه، وأن الطاقة يمكن أن تأخذ مدى من القيم المستمرة، كما هو موضح في الشكل 5 لقيم الرموز الآتية m, a, U المعينة مسبقاً.

معتبراً الشكل (5) كمنحنى تقريبى لمورس للجزىء ثنائى الذرية لشكل (2)، وأنها ستساهم في أن الطاقات الإهتزازية لجزىء ثنائى الذرية، حيث أنها أقل من طاقة التفكك وفى هذه الحالة تعتبر مكمه.

الطاقة الإلكترونية لجزى ثنائى الذرية :

The electronic energy of a diatomic molecule

قبل الإعتبار لجزىء ثنائى الذرية، فإننا سوف ننتهز فرصة لإعتبار وهى كيف تكون طاقة الوضع لإلكترون في ذرة تمثل بنموذج بسيط. ففى أبسط الحالات للأيدروجين يعتمد على المسافة من النواه. ويكون مساوياً للشغل المبذول لترك الإلكترون لوضعه (مكانه) إلى ما لا نهاية. وطاقة الوضع V لأى جسيم يمكن إيجاده بواسطة التعبير التالى : -

$$\frac{dV}{dX} = - F \qquad - 26$$

حيث (F) القوة المؤثرة على الجسيم. وإيجاد قيمة طاقة الوضع عند أى نقطة محددة، فالمعادلة (26) يجب تكاملها. وللحالة الموصوفة بعاليه، القوة المؤثرة على الإلكترون سوف تعطى بواسطة قانون كولوم، وكذلك بالنسبة للنواه ذات الشحنة (+Ze) والشحنة الإلكترونية (e -) كما يلى : -

$$F = - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 x^2}$$

حيث (ε_0) معامل نفاذية الفراغ و(x) مسافة الإلكترون من النواه. وبالإستبدال في المعادلة (26) وبالتكامل نجد أن : -

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 x^2} . dX$$

أو

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 x^2} + \text{constant}$$

وقد يقيم ثابت التكامل كالتالى وذلك بوضع طاقة الوضع بصفر. وفى هذه الحالة فإننا نعتبر أن الإلكترون له طاقة وضع بصفر، عندما يكون عند ما لا نهاية فى المسافة، بعيداً جداً عن النواه. وهذا يعنى أن $V=0$ عند $x=\infty$. وبالتالى فإن ثابت التكامل بصفر، وأن:-

$$V = \frac{- Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 x^2} \qquad - 27$$

وترينا المعادلة (27) أن تغير طاقة الوضع مع المسافة المحددة تأخذ شكل القطع الزائد كما هو مبين فى الشكل (6) (hyperbola).

وعملية تكوين أيون جزىء الأيدروجين، يمكن إعتباره كما يوضع شيء بجانب آخر لنواتى ذرتى الأيدروجين (H_2^+) حيث أنهما يشتركا فى إلكترون واحد وأما طاقة الوضع لكل نواه يمكن أن نراها فى الشكل (6) لإثنين من الأنوية متقاربين لبعضهما، وكل واحد يماثل دالة الوضع للآخر. والتكيف لدالة الوضع مع تقارب الأنوية قد يوضح فى الشكل (7).

ودالة الوضع الموجودة فى شكل (7) يمكن أن تكون مقربة لدالة شكل الصندوق الموضح فى شكل (8)، حيث أن خارج الحائط قد يكون إعتبارياً للإرتفاع إلى ما لا نهاية على سبيل التسهيل.

والشكل يبين ثلاث مناطق لتلك المسألة، أولها، $-b<x<-a$ عندما $V=0$، الثانية $-a<x<+a$ ، عندما $V=U$ ، والثالثة $+a<x<+b$ حيث $V=0$.

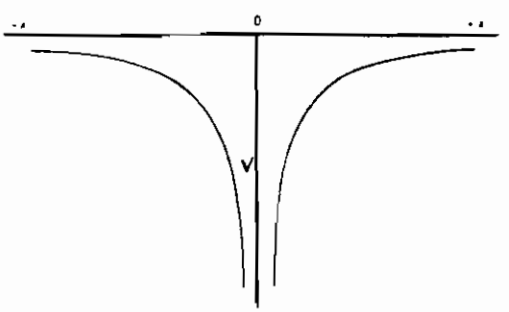


Fig. (6): Potential energy of an electron in the hydrogen like atom

والدوال الوضعية لتلك المناطق الثلاثة سنرمز لهم بالرموز الآتية ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 على التوالى. وهذه الدوال الثلاث يمكن التعبير عنهم كما يلى :-

$$\psi_1 = C_1 e^{ik_1x} + D_1 e^{ik_1x} \quad - 28$$

$$k_1 = 2\pi (2\pi E)^{1/2} / h \quad - 29$$

$$\psi_2 = C_2 e^{ik_2x} + D_2 e^{-ik_2x} \quad - 30$$

$$k_2 = 2\pi [(2m (E - U)]^{1/2} / h \quad - 31$$

$$\psi_3 = C_3 e^{ik_3x} + D_3 e^{-ik_3x} \quad - 32$$

و ψ_1 يمكن تمثيلها على أنها دالة مثلثية كما يلى :-

$$\psi_1 = C_1 (\cos k_1 x + i \sin k_1 x) + D_1 (\cos k_1 x - i \sin k_1 x)$$

أو

$$\psi_1 = i (C_1 - D_1) \sin k_1 x + (C_1 + D_1) \cos k_1 x \quad - 33$$

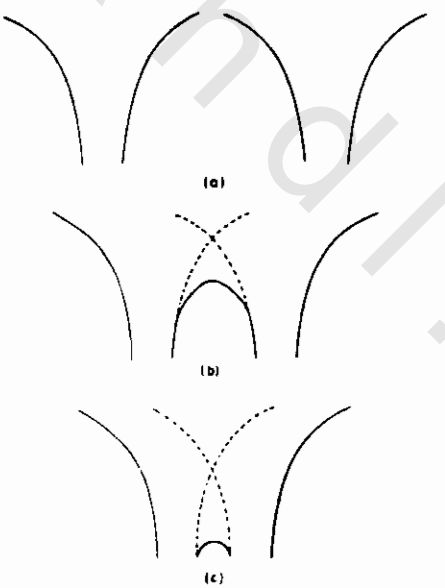


Fig. (7): Formation of the hydrogen molecule ion

obeikandl.com

والتقدير لكل من (A) (α) يمكن أن تختار كما يلى :

$$i\,(C_1 - D_1) = A \cos k_1 \propto \text{ and } \quad (C_1 + D_1) = A_1 \sin k_1 \propto$$

بالإستبدال فى المعادلة (33):

$$\psi_1 = A_1 \sin k_1 x \cos k_1 \alpha + A_1 \cos k_1 x \sin k_1 \alpha$$

$$\text{or} \qquad \psi_1 = A_1 \sin k_1 (x + \alpha) \qquad - 34$$

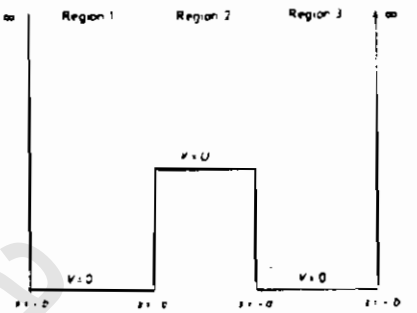


Fig. (8): Double well model

وطاقة الوضع عندb- =x ترتفع إلى ما لا نهاية ولهذا فإن ψ_1 يجب أن تكون بصفر عند تلك النقطة. إذاً قيمة (α) يجب أن تكون b+ والمعادلة (34) يمكن أن تكتب

$$\psi_1 = A_1 \sin k_1 (x + b) \qquad - 35$$

وبنفس الطريقة وبالمثل يمكن إتباع السبيل للدالة $\psi_3=0$ عند x=+b، ψ_1 يمكن إيجادها بواسطة

$$\psi_3 = A_3 \sin k_1 (x - b) \qquad - 36$$

فعند الحدود بين المناطق الثلاث، نجد أن دالة الموجه للمناطق عند كل جانب من الحدود متساوية، كما هو مبين لأول إشتقاق لدالة الموجه. إذاً فعند x=-a، $\psi_1 = \psi_2$ وكذلك $d\psi_1/dx = d\psi_2/dx$. وبتطبيق هذه العوامل للمعادلة (35) والمعادلة (30)،نحصل على :-

$$A_1 \sin k_1 (b-a) = C_2 e^{-ik_2 a} + D_2 e^{ik_2 a} \qquad - 37$$

وكذلك $$A_1 k_1 \cos k_1 (b - a) = i k_2 (C_2 e^{-ik_2a} - D_2 e^{ik_2a}) \qquad -38$$

وعند $\psi_2=\psi_3$,$x=+a$، وكذلك $d\psi_2/dx = d\psi_3/dx$ وكذلك من المعادلة (30) والمعادلة (36) نجد أن :-

$$A_3 \sin k_1 (a - b) = C_2 e^{ik_2a} + D_2 e^{-ik_2a} \qquad -39$$

وكذلك $$A_3 k_1 \cos k_1 (a - b) = i k_2 (C_2 e^{ik_2a} - D_2 e^{-ik_2a}) \qquad -40$$

بقسمة المعادلة (37) على المعادلة (39) نجد أن :-

$$-\frac{A_1}{A_3} = \frac{C_2 e^{-ik_2a} + D_2 e^{ik_2a}}{C_2 e^{ik_2a} + D_2 e^{-ik_2a}} \qquad -41$$

وبقسمة المعادلة (38) على المعادلة 40

$$\frac{A_1}{A_3} = \frac{C_2 e^{-ik_2a} - D_2 e^{ik_2a}}{C_2 e^{ik_2a} - D_2 e^{-ik_2a}} \qquad -42$$

ومن المعادلة (41) والمعادلة (42) نجد أن :-

$$\frac{C_2 e^{-ik_2a} + D_2 e^{ik_2a}}{C_2 e^{ik_2a} + D_2 e^{-ik_2a}} = \frac{-C_2 e^{-ik_2a} + D_2 e^{ik_2a}}{C_2 e^{ik_2a} - D_2 e^{-ik_2a}} \qquad -43$$

وعلى ذلك فإنه يوجد علاقة بين C_2 ,D_2 حيث أنهما بقيا بالمعادلة (43). وأن هؤلاء إما $C_2=D_2$ أو $C_2=-D_2$. وبوضع $C_2=D_2$ للمعادلة (41) فإنها تؤدى إلى $A_1=-A_3$، وأيضاً بوضع $C_2=-D_2$ فى المعادلة (41) فإننا نصل إلى $A_1=A_3$.

وعلى العموم يوجد مجموعتين لدالة الموجه وأول تلك المجموعات المتطابقات وهى $C_2=D_2$، $A_1=A_3$، وبتطبيق هذه النتائج (36, 30, 35) نحصل على:-

$$\psi_1 = A_1 \sin k_1 (x + b) \qquad -44$$

$$\psi_2 = C_2 (e^{ik_2x} + e^{-ik_2x}) \qquad -45$$

$$\psi_3 = -A_1 \sin k_1 (x - b) \qquad -46$$

هذه المجموعة من المعادلات تعتبر غير متماثلة حول $x=0$ وهذا يعنى أن قيمة ψ_1 للقيمة (x) بين (-a) و (-b) مساوية لقيمة ψ_3 لقيمة (x) لنفس المقدار x بين (-a) وصفر (.) وتكون هى نفس قيمتها للقيمة (x) لنفس المقدار بين (0 , +a).

obeikandi.com

والمجموعة الثانية لدالة الموجه التى تقابل ($C_2=-D_2$) و $A_1=A_3$. بوضع هذه النتيجة الى المعادلة (35)، (30)، (36) لتعطى : -

$$\psi_1 = A_1 \sin k_1 (x + b) \quad - 47$$

$$\psi_2 = C_2 (e^{ik_2x} - e^{-ik_2x}) \quad - 48$$

$$\psi_3 = A_1 \sin k_1 (x - b) \quad - 49$$

وهذه المجموعة من المعادلات تعتبر غير متماثلة حول المنطقة. مثلما أن نقول، أن لقيم ψ_1، ψ_2 للقيمة السالبة (x) مساوية لسالب القيم ψ_3، ψ_2 للقيم الموجبة (x) لنفس المقدار.

فمن المناقشة السابقة نتطلع إلى أن المنطقة تكون مركز التماثل فى المسألة تحت المناقشة. وبالنسبة للدالة المتماثلة، التغير فى المحاور من (x+) وحتى (x-) تاركة القيمة الدالة الثابتة، بينما نفس التغير يحدث للمحاور وذلك للدالة الغير متماثلة لتغير القيمة للدالة الى سالب لقيمتها الأصلية. وفى المسألة الحالية، حيث يوجد فقط من المحور وهو المطلوب، ولكن فمع مسألة الثلاث المحاور، حيث يوجد الثلاث أضلاع وهم (z, y, x) ويتغيروا إلى x-، y-، z- على التوالى. وهذه العملية تاركة دالة الموجه. ومثل تلك الدوال والتى تتغير متماثلة لمقلوب المحاور، دائماً نميز لها بالعلامة الموجبة. بينما دالة الموجة والتى هى غير متماثلة لمقلوب المحاور والمميزة بالعلامة بالسالب.

وللوصول لإيجاد الطاقة (E) للنظام فمن الضرورى التعرف على k_1، k_2. فمن سياق الكلام الحاضر، أنه فقط من المهم أن تعتبر الحالة حيث E<U، ولكن الدوال المتماثلة وغير المتماثلة سوف نتناولها فيما بعد على إنفراد.

فبالنسبة لحل المعادلة المتماثلة فالمعادلات (44)، (45)، حيث العلاقة (+) تبين طبيعة التماثل للدالات :-

$$\psi_1^{+} = A_1 \sin k_1 (x + b) \quad - 44$$

$$\psi_2^{+} = C_2 (e^{ik_2x} + e^{-ik_2x}) \quad - 45$$

فعند (E<U)، فإن k_2 ستكون تخيلية و (ik_2) تعتبر حقيقية، ويوضح $ik_2=k_2`$ حيث : -

$$k_{2`} = 2\pi\, [2\, m\, (U-E)]^{1/2} / h \quad - 50$$

والمعادلة (45) يمكن كتابتها كما يلى :-

$$\psi_2^{+} = C_2 (e^{k_2 x} + e^{-k_2 x}) \qquad - 51$$

فعند $x=-a$ ، $\psi_1^{+} = \psi_2^{+}$ وكذلك $d\psi_1^{+}/dx = d\psi_2^{+}/dx$

إذاً فمن المعادلة (44) والمعادلة (51).

$$A_1 \sin k_1 (b-a) = C_2 (e^{ik_2 a} + e^{k_2 a}) \qquad - 52$$

and
$$A_1 k_1 \cos k_1 (b-a) = C_2 k_2 i (e^{-k_2 a} - e^{k_2 a}) \qquad - 53$$

وبقسمة المعادلة (52) على المعادلة (53) تعطى :-

$$\frac{1}{k_2} \tan k_1 (b-a) = \frac{1}{k_2} \frac{e^{-k_2 a} + e^{k_2 a}}{e^{-k_2 a} - e^{k_2 a}} \qquad - 54$$

ولنا أن نعيد الذاكرة من المرجع (1) أن :-

$$\coth \alpha = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}$$

ولهذا المعادلة (54) يمكن كتابتها فى الشكل :-

$$\tan k_1 (b-a) = \frac{k_1}{k_2} \coth (k_2 a) \qquad - 55$$

وباستبدال k_1, k_2 من المعادلة 29 , 50:

$$\tan \left[\frac{2\pi(b-a)}{h} (2m E)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{-E^{\frac{1}{2}}}{(U-E)^{\frac{1}{2}}} \coth \left\{ \frac{2\pi a}{h} [2m(U-E)]^{\frac{1}{2}} \right\} \qquad - 56$$

هذه المعادلة يمكن حلها بواسطة نفس الطريقة مثلما طبق على المعادلة (18) فى الفصل السابق.وكل جانب من المعادلة يمكن رسمه مقابل (E) وقيم E عند أى نقطة تقاطع تنفذ شروط المعادلة (56).

وبالنسبة للحل الغير متماثل فلنعتبر المعادلة (47) والمعادلة (48) حيث العلاقة السالبة (-) ستضع لتبين طبيعة غير التماثل.

$$\psi_1^{-} = A_1 \sin k_1 (x+b) \qquad - 47$$

$$\psi_2^{-} = C_2 (e^{ik_2 x} - e^{-ik_2 x}) \qquad - 48$$

مرة أخرى نعود مع $E < U$، k_2 تعتبر تخيلية والمعادلة (48) يجب أن تكتب كما يلى:

$$A_1 \sin k_1 (b-a) = C_2 (e^{k_2 x} - e^{k_2 x}) \quad - 58$$

وكذلك $$A_1 k_1 \cos k_1 (b-a) = C_2 k_2 (e^{k_2 x} + e^{k_2 x}) \quad - 59$$

وبقسمة المعادلة (58) على المعادلة (59):

$$\frac{1}{k_1} \tan k_1 (b-a) = \frac{1}{k_2} \frac{e^{-k_2 a} - e^{k_2 a}}{e^{-k_2 a} + e^{k_2 a}} \quad - 60$$

والدالة الأسية على الجانب الأيمن من المعادلة، فإنك ترى ذلك أنها مقلوب لتلك الموجودة فى المعادلة (54) وأن :-

$$\tan k_1 (b-a) = \frac{k_1}{k_2} \tan h (k_2 a) \quad - 61$$

مرة أخرى لهذه المعادلة ربما تحل وذلك بواسطة رسم كل جانب مقابل (E) والمعادلات 56 , 61 يكون حلها فى هذا الطريق فى الشكل (9)، حيث سنختار القيم b, a, m, U، ولهذا يوجد تماثلية واحدة وواحدة غير تماثلية لطاقة أسفل مستوى القيمة لـ (U) . وأن هذا سوف يقابل للنموذج المتقارب لأيون جزىء الأيدروجين. والمقابل للدوال الموجبة المتماثلة وغير المتماثلة المرسومة فى الشكل (10)، ومن هذا الشكل فإننا نلاحظ أنه عند x=0، حيث أن تلك النقطة هى منتصف بين نواة الذرة. ودالة الموجه المتماثلة لها قيمة محددة هنا.

بينما دالة الموجه الغير متماثلة تساوى صفر. وقيمة الصفر هنا تعنى أيضاً حاصل ضرب ($\psi\psi^*$) بصفر، حيث أنها تضمن بوجود إحتمالية الصفر لإيجاد الإلكترون بين النواتين. فى هذه الحالة، النواتين دائماً يحدث تنافر بين كل منهما، ولهذا لا يوجد رباط متكون. وفى هذه الحالة المحددة إذا، فدالة الموجه غير متماثلة تؤدى إلى وضع الغير متماثلة.

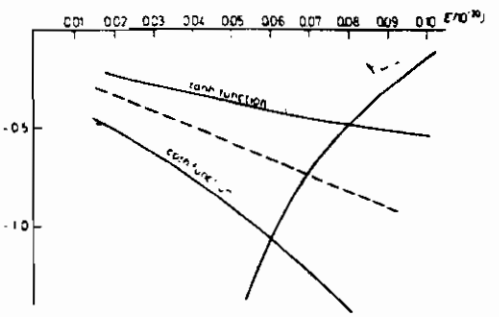


Fig. (9): Graphical solutions of equations 56, 61.

فمــع دالـة الموجـه المتماثلة حيث يوجد إحتمالية محددة لإيجاد الإلكترون بين النواتين والتى سوف تنتج تجاذب وبالتالى تعطى رباط وعليه فإن دالة الموجه المتماثلة ستؤدى إلى وضع الرباط.

وأيضـاً مـن الواجـب عـلاوة علـى ذلـك أن نلاحـظ مـن شـكل (9) أن الطاقـة للحالـة المتماثلة، (E^{+}) تكون أقل من الحالـة الغير متماثلة (E^{-}). وميزة هذه النقطة إحتمالها تكون أفضل مـثلما فسرت بواسطة إستخدام النموذج، كمـا فسـر فـى الشـكل (8)، فمـثلما التقريب لتكوين جزىء ثنائى الذرى من عدة ذرات إلكترونية. وفـى هذه الحالـة عمق الجهد سوف يكون أعمق وقد يلائم أكثر عن مستوى طاقة واحد.

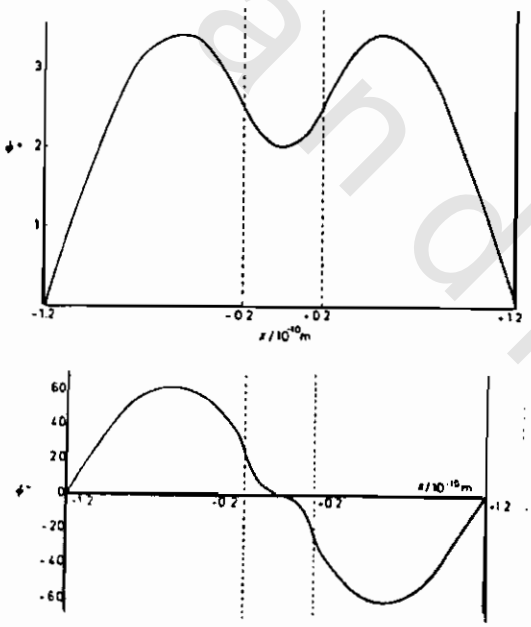


Fig. (10): Symmetric and anti symmetric wave functions for a double bond

opeikandi.com

ويورينا شكل (11) أنه برسم المعادلة (55)، والمعادلة (61) بالنسبة

$(b - a) = 10^{-10}\, m$, $a = 10^{-11} m$, $m = 5 \times 10^{-2}\, kg$, $U = 5 \times 10^{-20}\, J$

فلنا أن نلاحظ من الشكل أن الفرق بين المتماثل والغير متماثل لمستوى الطاقة سوف يصبح أكثر كلما يقترب (E) من (U). ومن المهم أن نلاحظ أن التأثير على مستويات الطاقة لفصل نواة الذرة لنطاق وافر. فصل واسع للنواه يقابله قيمة عظمى للمقدار (a) كما في الشكل (8) وتأثير ذلك على هذه المعادلة 55 والمعادلة 61.

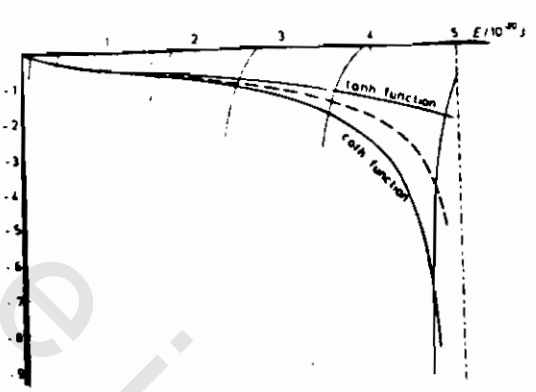


Fig. (11): Graphical solution of equations 55 and 61

$$\tan k_1 (b - a) = \frac{k_1}{k'_2} \coth (k'_2 a) \qquad - 55$$

$$\tan k_1 (b - a) = \frac{k_1}{k'_2} \tanh (k'_2 a) \qquad - 61$$

مثلما $a \to \infty$، $\coth (k'_2 a) \to \tanh (k'_2 a) \to 1$ ولهذا عند قيمة عظمى لـ (a)، فكلا المعادلتين (55) والمعادلة (61) تختصر إلى:

$$\tan k_1 (b - a) = -\frac{k_1}{k'_2} \qquad - 62$$

والرسم لتلك المعادلة سوف تراها كخط منقط في الشكل (11). والحل للمعادلة (62) المقابل لمستوى الطاقة في الذرة عندما ينفصلا تماما والشكل (11) يرينا أن هذه المستويات تقع بين المقابل لمستويات التماثل وغير التماثل في الجزيء. وهذا يوضح أن الإلكترون في مستوى الرباط يفيد الأكثر ثباتاً عنه كما في الذرات المعزولة (المنفصلة).

فمثلاً الإلكترونات الداخلية في الذرة تعتبر محتلة الأقل لمستوى الطاقة شكل (11). حيث أيضاً يشرح أن الإلكترونات الداخلية تأثيرها يكون بسيط جداً بواسطة الربط مع ذرات

obeikandi.com

أخرى لتكوين جزىء. وهذا يعنى أنه من تلك الحقيقة أن مستوى الذرات المعزولة مستوى الجزىء المتماثل وغير المتماثل يعتبران فى أقرب مكان ممكن وتكون الطاقة أقل مستوى.

وأنه فقط كلما قيمة الطاقة تقترب للمقدار (U) وهذا له معنى حدوث فرق فى الإنفصال، المتماثل وغير المتماثل، وأن هذا يمكن ملاحظته بوضوح فى الشكل (12): ومن المعلوم أن الإلكترونات الخارجية للذرة تعتبر ذات طاقة أعلى حيث أنها تثبّت بواسطة تكوين الجزىء كما أنها تتلائم فى مستوى طاقة الرباط ذو الطاقة الأقل غير المستوى المقابل للذرات المنفصلة.

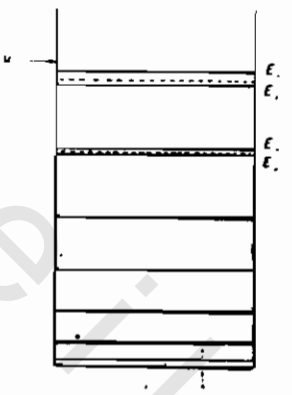


Fig. (12): Symmetric, anti symmetric and isolated energy levels

obeikandl.com