

حسابات كمومية لشاردة اليورانيل في إطار نظرية هارترلي - فوك

نبيل فضل الله جودية*

الملخص

طبقت طريقة هارترلي - فوك لدراسة كيفية ارتباط شظية اليورانيل بعدد من جزيئات الماء H_2O ، وجرى تحديد البنية الفراغية والطاقة النسبية وأنماط وتواترات الاهتزاز للمركبات المتشكلة. أظهرت نتائج حسابات هارترلي- فوك أن هندسة البنى المستقرة تتعلق بكيفية ارتباط جزيئات الماء بشظية اليورانيل حيث تفضل جزيئات الماء أن تكون في مستوي شظية اليورانيل؛ فضلاً عن ذلك جرى حساب قيم تواترات اهتزاز البنى المستقرة وأنماطها على سطح الطاقة الكامنة، وكذلك طاقتي تساند وتفكك هذه المركبات. بينت نتائج هذا العمل أنه ليس بالإمكان الحصول على بنية مستقرة للمركب $UO_2(H_2O)_6^{2+}$ لأنه على ما يبدو تفضل جزيئة الماء السادسة أن تكون في الطبقة الثانية المحيطة بشظية اليورانيل.

الكلمات المفتاحية: ميكانيك الكم الجزيئي، فيزياء كيميائية، طريقة هارترلي - فوك، مركبات اليورانيل.

* المدرس في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

Quantum Mechanical calculations of the ion uranyl in the framework of Hartree-Fock Theory

Nabil Fadl allah Joudieh*

Abstract

In this work, the method of Hartree - Fock was applied in order to study how the uranyl fragment is associated with H₂O molecules. The structure, the relative energy, the vibration modes, and frequencies of vibration of the compounds formed were determined. Results obtained using Hartree- Fock calculations show the structures geometry in equilibrium state is dependent on the way of how molecules of H₂O were linked-up with shrapnel uranyl, which preferably take place at the level of uranyl fragment. Values and patterns of the vibration frequencies of structures in equilibrium state were calculated on the potential energy surface. In addition, coordination and dissociation energy were calculated. As results of this work, stable structure of the compound UO₂ (H₂O)₆²⁺ was not possible to obtain. This is due to the fact that the sixth water molecule tendency is to be in the second layer the uranyl fragment.

Keywords: molecular quantum mechanics, Chemical Physics, Hartree – Fock method , uranyl compounds.

*Department of Physics- Faculty of Science- Damascus University

المقدمة:

بعد اكتشاف عنصر اليورانيوم عام 1841 من قبل بيلغوت Peligot، اقترح اسم اليورانيل

على الشظية UO_2^{2+} [1]. منذ ذلك الوقت امتلكت شظية اليورانيل أهمية كبيرة في العلوم النووية، حيث يشتق قرابة نصف عدد مركبات اليورانيوم منها [2]. كذلك يعود الاهتمام بدراسة مركبات اليورانيوم إلى استخدامها في المفاعلات النووية لأغراض توليد الطاقة الكهربائية، وهذا ما يقود إلى إنتاج كميات كبيرة من النفايات النووية، تتطلب بدورها معالجات خاصة ومكلفة [3].

وهذا ما يطرح مشاكل كبيرة في عمليات فصل المركبات والتحكم بالنفايات ومعالجتها. تدخل شظية اليورانيل UO_2^{2+} في مراحل حلقة اليورانيوم جميعاً، حيث تتشكل في طور التنقية مركبات من مثل $UO_2(H_2O)_6^{2+}$ و $UO_2(OH)_2$ وغيرها، في حين تعطي في طور التخصيب أكاسيد اليورانيوم UO_3 ، U_3O_8 أو مركباته مع الفلور من مثل UO_2F_2 . إن المعطيات التجريبية المتوفرة في المراجع العلمية عن كيمياء الأكتينيدات قليلة جداً، وعلى وجه الخصوص في الطور الغازي. أما الدراسات النظرية للأكتينيدات، فإنها تصادف مشاكل عديدة تكمن في عدد إلكتروناتها الكبير الذي يساوي 89 للأكتينيوم و 102 للنوبيليوم. لحل مشكلة الدراسات النظرية تستخدم طريقة الطاقة الكامنة الزائفة pseudopotential التي تختزل عدد الإلكترونات إلى 29 أو 24، وتبقى الإلكترونات الأخرى في الطبقات الداخلية [4]. على خلاف اللانثينيدات، تمتلك الأكتينيدات طبقات مفتوحة من النوع؛ مما يجعلها فاعلة في عملية تشكيل الروابط الكيميائية. بينت الدراسات المرجعية لانحلالية الأكتينيدات أن عدد جزيئات الماء المحيطة بشظية اليورانيل يتغير من 4 إلى 6 في الطبقة الأولى من المحل. استخدم فريق ماديك Madic [5] التجاوب النووي المغناطيسي NMR لتحديد عدد جزيئات الماء المحيطة بشوارد اليورانيل، وتوصلوا إلى أن عدد جزيئات الماء التي تحيط بشظية اليورانيل في وسط من حمض البيروكلوريد هي 5 جزيئات $UO_2(H_2O)_5^{2+}$. بينما في

الحموض الأخرى، فإن عدد جزيئات الماء يتراوح من 3.2 إلى 3.7 عندما تكون الشظية المعاكسة CF_3SO_3 و BF_4 على الترتيب. بالمقابل عدد جزيئات الماء حول نبتونيوم 4.8 بوجود حمض بيروكلوريد. بينما للبلوتونيوم لم يتم التمكن من تحديدها.

استخدمت في العمل [6] مطيافية تحت الأحمر IR ومطيافية رامان Raman في دراسة مركبات اليورانيل الناتجة عن شظية الهيدروكسيد أو الأسيئات في وسط مائي عند قيم مختلفة لحموضة الوسط. بينت نتائج هذا العمل أن شظية اليورانيل تمتلك تواتر اهتزاز عقدي (ثوابت قوة سالبة) يساوي 823 cm^{-1} ناجماً عن استتالة متناظرة. درس فريق Wotghren [7] بعض المتماكبات في أوساط حمضية متغيرة، وقرنوا نتائجهم مع النتائج التجريبية التي حصلوا عليها. قارن Spencer [8] النتائج النظرية لشوارد اليورانيل والبلوتونيوم في الطور الغازي مع الشوارد نفسها في الطور السائل من أجل معرفة الفرق بينهما. نشر فريق Grenthe في العمل [9] نتائج EXAFS المتعلقة بالشظية $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ ؛ إذ تبين أن البعد U-O في شظية اليورانيل يساوي 1.70 \AA في الوسط الحمضي، في حين يبلغ المقدار 1.78 \AA في الوسط القاعدي، أما البعد $U-O_{H_2O}$ هو 2.42 \AA في الوسط الحمضي، ويساوي 2.41 \AA في الوسط القاعدي في الشروط نفسها.

لكن هذه النتائج التجريبية لم تسمح بالحكم على التوضع الفراغي لجزيئات الماء حول شظية اليورانيل. استخدم Wahlgren [7] برنامج مولكاس MOLCAS لتحديد بنية المركبات نظرياً بحسب طريقة هارترى-فوك وأتبعه بحساب من نوع MP2 على هندسة التوازن وقورنت بالنتائج التجريبية. استخدم في الحسابات النظرية نموذج الطاقة الكامنة الزائفة على اليورانيوم حيث عدد الإلكترونات الفاعلة المتبقية 32 إلكترونات، وقاعدة لكل من إلكترونات الأكسجين والهيدروجين. حددت هندسة المركبات $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O^{2+}$ و $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ وقورنت بالنتائج التجريبية EXAFS لفريق Grenthe. درس في العمل [7] المعقد $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ الذي يتمتع بالتناظر D_{5h} ووجد بحسب هارترى-فوك أن البعد U-O يبلغ 1.67 \AA والبعد $U-O_{H_2O}$ 2.57 \AA . من ناحية أخرى بينت دراسة عدد من البنى الهندسية للمركب $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ المتعلقة بالدوران 90° لجزيئات الماء 1، 2

و 5 بالنسبة للتناظر D_{5h} أن كل جزيء ماء يعود للمستوي الذي يحوي شظية يورانيل. أما الفرق بين الهندسة D_{5h} و الهندسة C_{5v} ، فهو 22 kcal/mol (مايعادل 22 kJ/mol) (92) و هو لصالح تلك الهندسة التي يكون من أجلها جزيء ماء في مستوي شظية يورانيل . جرى في العمل [10] تحديد البنية الهندسية وتواتر الاهتزاز بحسب هارترى-فوك للمركبات UO_2^{2+} ، $UO_2(H_2O)_6^{2+}$ ، $UO_2L_n^{2+}$ حيث $L= OH, F^-, Cl^-$. أجريت هذه الحسابات باستخدام برنامج Mulliken 2.0 وطاقة كامنة زانفة ب 14 إلكترونات في الطبقة الخارجية؛ فضلاً عن قاعدة من نوع 6-31G للذرات الأخرى. بينت نتائج هذا العمل من أجل شظية اليورانيل المميهة مع ستة جزيئات ماء $UO_2(H_2O)_6^{2+}$ أن البعد U-O يساوي 1.696 \AA والبعد U-O_{H2O} يساوي 2.586 \AA . أما تواترات الاهتزاز، فهي: 1058 cm^{-1} و 1140 cm^{-1} من أجل استطالة متناظرة ومضادة للتناظر لشظية اليورانيل على الترتيب. سوف نهتم في هذا العمل بدراسة كمومية لشظية اليورانيل المحاطة بعدد من جزيئات الماء يتراوح من 1 إلى 6 ($n=1 - 6$) في الطور الغازي؛ بهدف تحديد العدد الأعظمي لجزيئات الماء التي يمكن أن ترتبط بشظية اليورانيل في الطبقة الأولى. تقتضي معرفة العدد الأعظمي لجزيئات الماء تحديد البنية الفراغية المستقرة، وكذلك الاستقرار الطاقى على سطح الطاقة الكامنة

2- طرائق الحساب:

I - نظرية روتان وهارترى-فوك Hartree-Fock و Roothaan

1- مقدمة: يعتمد ميكانيك الكم الجزيئي على تطبيق ميكانيك الكم على المنظومات الذرية والجزيئية [11-18]. المحاولة الأولى في هذا الاتجاه قام بها في عام 1927 الفيزيائي هارترى [16، 19-20] الذي اقترح طريقة لحساب التوابع الموجية والطاقات التقريبية للشوارد والذرات. تدعى طريقة هارترى بطريقة الحقل المنسجم ذاتياً (Self-Consistent). فيما بعد قام الفيزيائي سلاتر [19، 20] بتعديل طريقة هارترى لجعلها ممكنة التطبيق بشكل مباشر من خلال نشر التابع الموجي على شكل جداء توابع موجية أحادية الإلكترون. في عام 1930 استخدم الفيزيائيون سلاتر وفوك [19، 20، 21]

مبدأ التناظر المضاد للتابع الموجي المُطَوَّر من قبل باولي Pauli، في طريقة هارترى. من بين التوابع الرياضية التي تخضع لمبدأ الاستبعاد لباولي والمستخدم في حسابات الحقل ذاتي الترابط يُعدُّ محدد سلاتر الأكثر شيوعاً على الإطلاق. بالرغم من أهمية الحل التقريبي المقترح من قبل هارترى، لم تستخدم طريقة هارترى-فوك بشكل فعلي إلا في نهاية الخمسينيات تزامناً مع اكتشاف الحواسيب الإلكترونية التي سمحت بالإمكانية الفعلية لإجراء هذه الحسابات التي بدأت تُطبق تدريجياً على ذرات وجزيئات متزايدة التعقيد؛ بهدف حساب البنية الإلكترونية والخصائص الفيزيائية لها.

2- معادلة شرودنجر Schrodinger:

توصف الجملة الفيزيائية في ميكانيك الكم وصفاً تاماً في أية لحظة زمنية من خلال التابع الموجي الذي يحقق معادلة شرودنجر بشكلها المستقل والتابع للزمن [22]:

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}, t) \quad \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = \mathcal{E} \cdot \psi(\vec{r})$$

تدل على طاقة الحالة المستقرة للجملة و \vec{r} يمثل مجموعة إحداثيات الجسيمات المكونة للجملة. أما مؤثر هاملتون \hat{H} من أجل جملة جزيئية مكون من M نواة و N إلكترونات، فيُكتب بالوحدات الذرية على النحو الآتي:

$$\hat{H} = + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \cdot \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2 \cdot M_A} \cdot \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}$$

تعبّر \vec{r}_i و \vec{R}_A عن أشعة الموضع للنواة A والإلكترون i .

3- تقريب بورن أوبنهايمر (B.O) Born-Oppenheimer

اقترح بورن وأوبنهايمر أنه بالإمكان فصل الحركات النسبية للنوى والإلكترونات على نحو تقريبي؛ لأن القيمة الوسطية لسرع الإلكترونات أكبر بكثير منها للنوى، وهذا يؤدي إلى دراسة سلوك الإلكترونات، وحركتها في الحقل الناجم عن النوى ثابتة [14]. يؤدي ذلك إلى إهمال مؤثر الطاقة الحركية للنوى وعدّ التأثيرات نواة - نواة ثابتة. تُشكل الحدود المتبقية في $\hat{\mathcal{H}}$ ما يدعى بمؤثر هاملتون الإلكتروني الذي يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \cdot \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$$

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

وفقاً للوارد أعلاه تُكتب معادلة شرودنغر الإلكترونية على النحو الآتي:

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_A\}) \cdot \Psi_{elec}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_A\}) = \mathcal{E}_{elec}(\{\vec{R}_A\}) \cdot \Psi_{elec}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_A\})$$

تُعرف الطاقة الكلية للجذبة للجزيئية في إطار تقريب بورن أوبنهايمر بالعلاقة:

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}$$

ضمن إطار تقريب (B.O) يُعرّف مؤثر Hamilton للنوى الذي يصف الحركات الانتقالية والدورانية والاهتزازية ومعادلة Schrodinger للنوى بالعلاقات الآتية:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{nucl} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2.M_A} \Delta_A + \langle \widehat{\mathcal{H}}_{elec} \rangle_{\Psi_{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) \cdot \Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) = \mathcal{E} \cdot \Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})$$

تعبّر، ضمن إطار تقريب B.O ، عن الطاقة الكلية والتي تضم الطاقة الإلكترونية، والاهتزازية، والدورانية والانتقالية للجملة، بينما يعطى التابع الموجي الكلي بالمعادلة:

$$\Psi(\{\vec{r}_\nu, \vec{R}_A\}) = \Psi_{elec}(\{\vec{r}_\nu, \vec{R}_A\}) \cdot \Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})$$

3- جداء هارترى

إن معادلة شرودنغر الإلكترونية غير قابلة للحل على نحو دقيق من أجل جملة متعددة الإلكترونات، لكن الحل التقريبي الأكثر بساطة يعتمد على عدّ حركات الإلكترونات غير مترابطة؛ أي إن كل إلكترون يتحرك مستقلاً تماماً عن الإلكترونات الأخرى. تؤدي هذه الفرضية إلى كتابة المؤثر $\widehat{\mathcal{H}}_{elec}$ على صيغة مجموع مؤثرات:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{elec} = \sum_{i=1}^N \widehat{h}_i$$

عندئذ يتكون التابع الموجي الإلكتروني الخاص بالمؤثر السابق \widehat{h} من جداء هارترى [23, 24]:

$$\Psi^{HP}(\{\vec{x}_i\}) = |\phi_i(\vec{x}_1) \cdot \phi_j(\vec{x}_2) \dots \phi_k(\vec{x}_A) \rangle \quad \phi_i(\vec{x}_j) = \varphi_i(\vec{r}_j) \cdot X_i(\sigma_j)$$

4- محدد سلاتر Slater Determinant

يُعدّ جداء هارترى حلاً تقريبياً مقبولاً رياضياً، ولكنه مرفوض فيزيائياً. في الحقيقة حتى يكون التابع الموجي لجملة الإلكترونات مقبولاً فيزيائياً يجب أن يكون مضاداً

للتناظر حتى يحقق مبدأ التباعد لباولي؛ فضلاً عن ذلك يجب أن يحترم التابع الموجي خاصة عدم تمايز الإلكترونات. يكتب التابع الموجي الذي يحقق هاتين الخاصتين على شكل تركيب خطي لجداءات هارترتي، ويدعى بمعين سلاتر الذي يكتب على الشكل [16,17, 23]:

$$\Psi^S(\{\vec{x}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{q=1}^{n!} (-1)^{P_q} \widehat{P}_q \{ \phi_i(\vec{x}_1) \cdot \phi_j(\vec{x}_2) \dots \phi_k(\vec{x}_n) \} , \langle \Psi^S | \Psi^S \rangle = 1$$

يُعبّر عن مؤثر التبديل و P_q عن عدد التبديلات commutations اللازمة للحصول على التبديل و $(-1)^{P_q}$ عن توقيع التبديل.

4- نظرية هارترتي-فوك بطريقة مضاريب لاغرانج Lagrange

تعتمد نظرية هارترتي-فوك على تقريب هارترتي-فوك الذي يفترض استقلالية حركة أحد إلكترونات الجملة الذي يؤخذ كإلكترون المرجعي عن حركة باقي إلكترونات الجملة البالغ (N-1)؛ وفقاً لذلك يهمل الترابط الإلكتروني الديناميكي الناجم عن تأثير حركة هذه الإلكترونات عن الإلكترون المرجعي. وتؤول المسألة إلى دراسة حركة الإلكترون المرجعي في حقل القوة الناجم عن M نواة و (N-1) إلكترون. بهذا يسمح تقريب هارترتي-فوك من كتابة التابع الموجي على شكل معين سلاتر عندئذ تُكتب طاقة الحالة الأساسية للجملة على النحو الآتي:

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | \widehat{\mathcal{H}}_{elec} | \Psi^{HF} \rangle$$

يمكن استخدام عبارة مؤثر هاملتون الإلكتروني وقواعد سلاتر-كوندون Slater-Condon [21,25] في كتابة الطاقة على النحو الآتي:

$$h_{ij} = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle = \sum_{\sigma_1} \int d^3 \vec{r}_1 \cdot \phi_i^*(\vec{x}_1) \cdot \hat{h} \cdot \phi_j(\vec{x}_1) ; J_{ij} = \langle \phi_i \cdot \phi_j | \phi_i \cdot \phi_j \rangle$$

$$\langle \phi_i \cdot \phi_j | \phi_k \cdot \phi_l \rangle = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int_{\mathbb{R}_1} d^3 \vec{r}_1 \cdot \int_{\mathbb{R}_2} d^3 \vec{r}_2 \cdot \phi_i^*(\vec{x}_1) \cdot \phi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{x}_1) \cdot \phi_l(\vec{x}_2)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i \cdot \phi_j | \phi_j \cdot \phi_i \rangle = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int_{\mathbb{R}_1} d^3 \vec{r}_1 \cdot \int_{\mathbb{R}_2} d^3 \vec{r}_2 \cdot \phi_i^*(\vec{x}_1) \cdot \phi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_1) \cdot \phi_i(\vec{x}_2)$$

تُدعى التكاملات J_{ij} و K_{ij} بتكاملات كولومب وتكاملات التبادل على الترتيب. من جهة أخرى، من الممكن إدخال كل من مؤثر كولومب الكلي $\hat{J}(\vec{x}_1)$ ومؤثر كولومب السبين - المداري $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$ و مؤثر التبادل الكلي $\mathbf{K}(\vec{x}_1)$ ومؤثر التبادل السبين - مداري $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ التي تعطى بالعلاقات الآتية:

$$\hat{J}|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N \hat{J}_j |\psi\rangle$$

$$\hat{K}|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N K_j |\psi\rangle$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) \cdot \psi(\vec{x}_1) = \sum_{\sigma_2} \int_{\mathbb{R}_2} d^3 \vec{r}_2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \phi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \phi_j(\vec{x}_2) \cdot \psi(\vec{x}_1)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \cdot |\psi(\vec{x}_1)\rangle = \sum_{\sigma_2} \int_{\mathbb{R}_2} d^3 \vec{r}_2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \phi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \psi(\vec{x}_2) \cdot |\phi_j(\vec{x}_1)\rangle$$

يسمح هذا بكتابة طاقة الجملّة ذات الطبقات الإلكترونية المغلقة على الشكل:

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^{N/2} 2 \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} [2 \langle \phi_j | \hat{J}_j | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_j | \phi_j \rangle]$$

يعبر مؤثر كولومب عن القيمة الوسطية لكمون التدافع الذي يطبقه الإلكترون الذي يقع في المدار ϕ_i على الإلكترون رقم (1)، بينما ينتج مؤثر التبادل عن الطبيعة المضادة للتناظر للتابع الموجي وليس له مقابل كلاسيكي. إن فعل مؤثر التبادل السبيني

- المداري على التابع $\Phi_j(\vec{x}_1)$ يؤدي لتبديل الإلكترون 1 بالإلكترون 2. من جهة أخرى، باعتماد التقريب غير النسبوي الذي يسمح لنا بفصل التابع المداري عن السبيني، بالإمكان الحصول على التابع الموجي والطاقة في آن معاً عن طريق قبول الفرضية الطبيعية بأن طاقة الجملة في سويتها الأساسية هي الطاقة الأخفض كتابع للمدارات $\{\Phi_j(\vec{x}_k) = \Phi_j(\vec{r}_k)X_j(\sigma_k)\}$ وبهذا يمكن استخدام مبدأ التحولات.

ليكن Ψ_0 التابع الموجي الدقيق للسوية الطاقية الأساسية و E_0 الطاقة المرافقة؛ وفقاً لمبدأ التحولات يجب على أي تابع موجي $\Psi\{\Phi_j(\vec{x}_k)\}$ منظم و مختلف عن Ψ_0 أن يحقق المتراحة الآتية:

$$\langle \Psi | \widehat{H}_e | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \widehat{H}_e | \Psi_0 \rangle \Rightarrow E(\{\Phi_j(\vec{x}_k)\}) \geq E_0$$

بعبارة أخرى، إن الطاقة الموافقة لأي تابع موجي تقريبي تكون دائماً أكبر من طاقة السوية الأساسية. ينتج عن هذا أنه كلما نقصت قيمة الطاقة المرافقة لتابع موجي تقريبي كانت أقرب ما يمكن للطاقة الحقيقية الدقيقة؛ لهذا يجب البحث عن التابع الموجي الذي يعطي للطاقة نهاية حدية صغرى باستخدام طريقة مضاريب لاغرانج Lagrange. في البداية يكتب تابع لاغرانج التحولي على النحو الآتي:

$$\mathbb{L} = \mathbb{L}(\{\Phi_j(\vec{x}_k)\}) = \langle \Psi(\{\Phi_j\}) | \widehat{H}_e | \Psi(\{\Phi_j\}) \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ij} [\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{ij}]$$

لكن بالإمكان كتابة \mathbb{L} أيضاً باستخدام عبارة الطاقة E^{HF} على النحو الآتي:

$$\mathbb{L}(\{\Phi_j(\vec{x}_h)\}) = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \hat{h} | \Phi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [\langle \Phi_i | \hat{J}_j | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i | \hat{K}_j | \Phi_i \rangle] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ij} [\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{ij}]$$

إن البحث عن النهاية الحدية الصغرى للطاقة يؤول إلى حل المعادلة $d\mathbb{L}(\{\Phi_j\}) = 0$. من أجل الحصول على $d\mathbb{L}$ ، يجب إخضاع $\{\Phi_j\}$ لتغيرات لا متناهية في الصغر على النحو الآتي:

$$\{\Phi_i\} \rightarrow \{\Phi_i + \delta\Phi_i\}$$

يقود هذا بعد إجراء بعض العمليات الرياضية للمعادلة الآتية:

$$d\mathbb{L}(\{\phi_j\}) = \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \left\{ [\hat{h} + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i)] |\phi_i\rangle - \sum_{j=1}^N L_{ij} |\phi_j\rangle \right\}$$

لكن مؤثر فوك أحادي الإلكترون يعرف بالعلاقة الآتية:

$$\hat{F}(\bar{x}_1) = \hat{h}(\bar{x}_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\bar{x}_1) - \hat{K}_j(\bar{x}_1)]$$

يسمح إدخال مؤثر فوك هذا وخاصة تكافؤ الدليلين \mathbf{J} وعدم تمايز الإلكترونات؛

فضلاً عن العلاقة، والعلاقة $d\mathbb{L} = 0$ إلى الوصول إلى العلاقة الآتية:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1} \int_{\mathbb{R}_1} d^3\bar{r}_1 \cdot \delta\phi_i^*(\bar{x}_1) \cdot \left[\hat{F}(\bar{x}_1) \cdot \phi_i(\bar{x}_1) - \sum_{j=1}^N L_{ij} \phi_j(\bar{x}_1) \right] = 0$$

إن هذه المعادلة مطابقة للصفر من أجل أي تحول اعتباري $\{\phi_i\}$ للتتابع $\{\phi_i\}$ وهذا

محقق إذا كان:

$$\hat{F}(\bar{x}_1) \cdot \phi_i(\bar{x}_1) = \sum_{j=1}^N L_{ij} \phi_j(\bar{x}_1)$$

من الضروري الإشارة إلى أن المعادلة السابقة ليست معادلة قيم وتوابع خاصة لمؤثر

فوك، لكن بالإمكان البرهان بإيجاز شديد على أنه يمكن جعلها معادلة قيم وتوابع

خاصة. من أجل ذلك، يجب إخضاع الكميات الرياضية المختلفة لتحول مُعبر عنه

بالمصفوفة A وهذا يقود إلى الآتي:

$$\{\phi_i\} \xrightarrow{A} \{\phi'_i\} \mid \bar{\phi}' = A \cdot \bar{\phi} \quad \Psi(\{\phi_i\}) \xrightarrow{A} \Psi'(\{\phi'_i\}) \mid \Psi' = \det(A) \cdot \Psi$$

يمكن البرهان باستخدام المعادلة السابقة أن المصفوفة A لا تؤثر على القيمة

الوسطية لمؤثر

$$\langle \hat{H}_e \rangle_{\Psi} = \langle \hat{H} \rangle_{\Psi'} \quad : \text{Hamilton}$$

ولكن يؤدي التحول إلى فقدان تنظيم التابع الموجي. من أجل حلّ هذه المسألة، يجب اختيار المصفوفة A مساوية لمصفوفة واحدة وهذا ما يجعل مؤثرات كولومب، التبادل و فوك مستقلة عن التحول الواحد Invariants ؛ وبالتالي الحصول على معادلات هارترى-فوك والتي تُكتب من أجل التوابع السبينية-المدارية على الشكل:

$$\hat{F}(\vec{x}_1) \cdot |\phi_i(\vec{x}_1)\rangle = \epsilon_i \cdot |\phi_i(\vec{x}_1)\rangle \quad \langle \phi_i(\vec{x}_i) | \phi_j(\vec{x}_j) \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

يمكن أيضاً البرهان أن $\{\epsilon_i\}$ تمثل الطاقة المرافقة للتوابع سبينية - مدارية $\{\phi_i\}$ والتي تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^N [\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle]$$

أما فيما يتعلق بالطاقة المرافقة للتابع الموجي Ψ (معين Slater)، فإنها تُعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = E^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

تقود الصياغة الرياضية السابقة لمعادلات HF بالتطلع لنوعين من الحسابات [14-26]، هما:

Restricted Hartree - Fock :RHF و Unrestricted HF :UHF. من أجل الحسابات RHF المستخدمة في هذا العمل نكتب التابع السبيني - المدار على الشكل:

$$\phi_i(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \quad \phi_i(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma)$$

وهذا يعني أن التابع الفضائي للمدار الجزيئي ذي السبين من النوع α ، هو نفسه المدار الجزيئي ذي السبين من النوع β . لما كانت حسابات هارترى-فوك المحدودة

تطبق بحالة كون العدد الكلي لإلكترونات زوجياً، فإن التابع الموجي يكتب في هذه الحالة على النحو الآتي:

$$\Psi = \left| \phi_1 \cdot \overline{\phi_1} \cdot \phi_2 \cdot \overline{\phi_2} \dots \phi_{N/2} \cdot \overline{\phi_{N/2}} \right\rangle$$

في هذه الحالة تأخذ كل من الطاقة الكلية وطاقة السبين - مدار الشكل:

$$E^{RHF} = \sum_{i=1}^{N/2} 2 \cdot h_{ij} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2 \cdot J_{ij} - K_{ij}) \quad \epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} 2(J_{ij} - K_{ij})$$

يؤدي حل معادلات هارترلي فوك إلى الحصول على مجموعة التوابع السبينية - المدارية وطاقتها الموافقة $\{\phi_i, \epsilon_i\}$ وطاقة الجملة E^{RHF} . ولكن مؤثر فوك تابع لمجموعة الحلول $\{\phi_i\}$ التي يجري البحث عنها. بالإمكان حل هذه المسألة عن طريق نشر التوابع السبينية - المدارية على هيئة قاعدة مؤلفة من التوابع الموجية الذرية المعروفة التي تدل على المدارات الذرية، وهي:

$$\phi_i(\vec{x}) = \sum_{r=1}^K C_{ri} x_r(\vec{x})$$

يؤدي النشر السابق بعد إجراء بعض العمليات الرياضية إلى ما يدعى بمعادلات القيمة الذاتية المعممة روتان-هول Roothaan-Hall [14] التي تُكتب باستخدام المصفوفات على النحو الآتي:

$$F \cdot c = s \cdot c \cdot \mathcal{E} \quad ; \quad F \cdot C_h = e_k \cdot s \cdot C_k \quad ; \quad |F - e_k \cdot s| = 0 \quad ; \quad C_j^+ \cdot s \cdot C_k = \delta_{jk}$$

$$F_{rs} = \langle x_r | \hat{F} | x_s \rangle \quad S_{rs} = \langle x_r | x_s \rangle \quad F_{rs} = h_{rs} + G_{rs} \quad h_{rs} = \langle x_r | \hat{h} | x_s \rangle$$

$$G_{rs} = \sum_{t=1}^{N/2} \sum_{u=1}^{N/2} P_{tu} \left[\langle x_r x_s \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_t x_u \rangle - \frac{1}{2} \langle x_r x_t \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_u x_s \rangle \right]$$

$$E^{RHF} = \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K P_{rs} \cdot h_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K \sum_{t=1}^K \sum_{u=1}^K \left[P_{rs} \cdot P_{tu} - \frac{1}{2} P_{ru} \cdot P_{ts} \right] \cdot \langle x_r \cdot x_t \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_s x_u \rangle$$

$$P_{tu} = \sum_{k=1}^{N/2} 2 \cdot c_{tk}^* \cdot c_{uk}$$

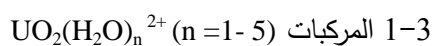
تدل P و S مصفوفات التغطية والكثافة على الترتيب. يتم حساب التكاملات السابقة باستخدام قاعدة $\{x_r\}$ مناسبة. أجريت الحسابات باستخدام برنامج NWChem [27] الذي يعتمد في حل معادلات هارترلي- فوك RHF على خوارزمية تكرارية تتمثل بتوصيف هندسة الجزيء من خلال إدخال الإحداثيات الديكارتية أو الداخلية للذرات، وتحديد عدد الإلكترونات وطبيعة القاعدة المستخدمة للحسابات، وحساب جميع التكاملات المكونة لمصفوفتي التغطية وفوك، وتحديد أول مصفوفة كثافة تسمح بحساب مصفوفة فوك وجعلها قطرية، تحسب من جديد مصفوفة الكثافة باستخدام القيم الخاصة والتوابع الخاصة لمصفوفة فوك السابقة، والتأكد من تقارب عملية الحساب، يتم انتهاء الحساب عند تحقق التقارب العددي والحصول على البنية الفراغية النهائية الموافقة للطاقة الدنيا على سطح الطاقة الكامنة وإلا تتم إعادة حساب مصفوفة الكثافة وتكرار العمليات السابقة حتى الوصول للتقارب العددي. واستعيض عن طاقة الإلكترونات الداخلية لليورانيوم والأكسجين بكمون زائف [28]، [29]. وصف الهيدروجين بالقاعدة من نوع [DZ][29]. حسبت طاقة التساند E_c من العلاقة:

$$E_{\text{coordination}} = E_{\text{UO}_2^{2+}} + n E_{\text{H}_2\text{X}} - E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{X})_n^{2+}}$$

بينما حسبت طاقة التفكك من العلاقة:

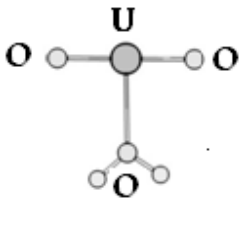
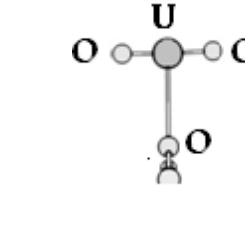
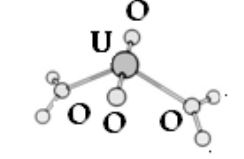
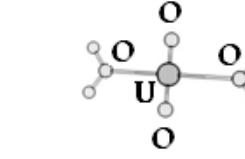
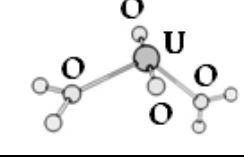
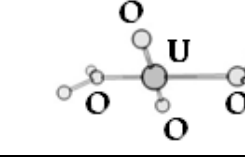
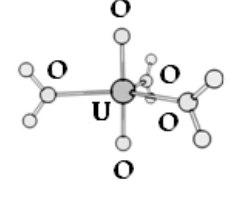
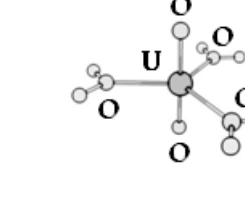
$$E_{\text{dissociation}} = E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{X})_n^{2+}} + E_{\text{H}_2\text{X}} - E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{X})_{n+1}^{2+}}$$

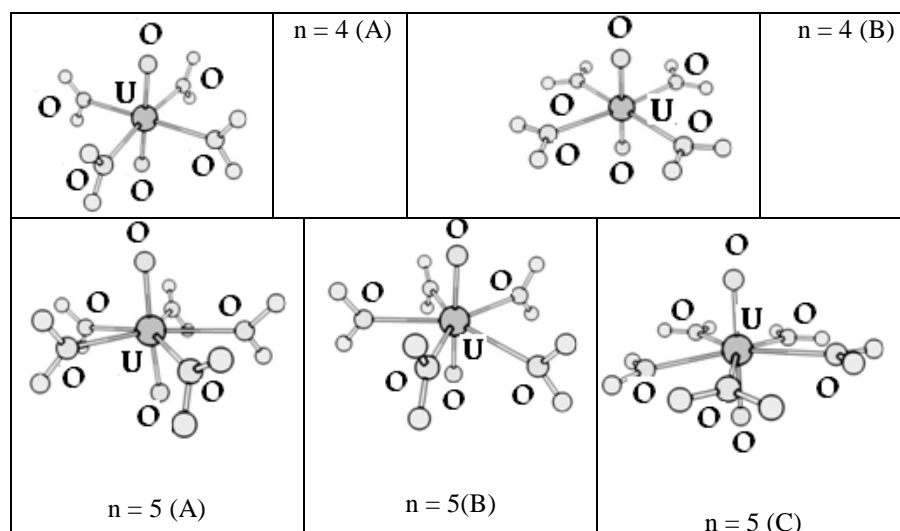
3- النتائج والمناقشة:



جرى في هذا العمل دراسة المتماكبات جميعها الممكنة لانتظام جزيئات ماء على الشظية UO_2^{2+} . يبين الشكل (1) البنية الفراغية للمتماكبات جميعها الناتجة تبعاً لعدد

جزيئات الماء:

	n = 1 (A)		n = 1 (B)
	n = 2 (A)		n = 2 (B)
	n = 2 (C)		n = 2 (D)
	n = 3 (A)		n = 3 (B)



الشكل (1): البنية الفراغية لجميع متماكبات السلسلة $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ ($n=1-5$)

1-1-3 البنية الفراغية لهندسة التوازن في $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ ($n=1-5$)

تبين دراسة هذه المركبات أن المتماكبات المستقرة على سطح الطاقة الكامنة هي التي تمتلك البنية الفراغية الموافقة لهندسات التوازن الآتية: $n=1$ (A)، $n=2$ (A)، $n=3$ (A)، $n=4$ (A)، $n=5$ (A). نبين في الجدول (1) أطوال الروابط وتواترات الاهتزاز وطاقة التساند والتفكك لهندسة التوازن للسلسلة $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ ($n=1-5$).

الجدول (1): أطوال الروابط، و تواتر الاهتزاز، وطاقة التساند والتفكك لهندسة التوازن للسلسلة

$UO_2(H_2O)_n^{2+}$ ($n=1-5$) بحسب هارثري - فوك:

n (عدد جزيئات H_2O)	5	4	3	2	1	
d(U-O) (Å)	1.695	1.692	1.684	1.675	1.664	
d(U-O _{H2O}) (Å)	2.532	2.474	2.435	2.407	2.378	
d(O-H) _{H2O} (Å)	0.960	0.962	0.965	0.967	0.975	
H-O-H (°)	106.7	106.5	106.5	106.4	106.3	
v_{sym} cm^{-1}	1111	1120	1140	1165	1192	
v_{asym} cm^{-1}	1176	1186	1210	1235	1265	
E_c kcal/mol	-241.39	-215.31	-173.68	-121.77	-64.35	
E_d kcal/mol	25.83	41.63	51.91	57.66	63.88	

2-1-3 الطاقة النسبية لجميع متماكبات السلسلة $^{2+}UO_2(H_2O)_n$ ($n=1-5$) يبين الجدول (2) فروق الطاقة مقدرة بواحدات (kcal/mol) بين متماكبات السلسلة التي ترتبط بالعدد نفسه من جزيئات الماء $^{2+}UO_2(H_2O)_n$ ($n = 1 - 5$) بحسب طريقة هارترى- فوك.

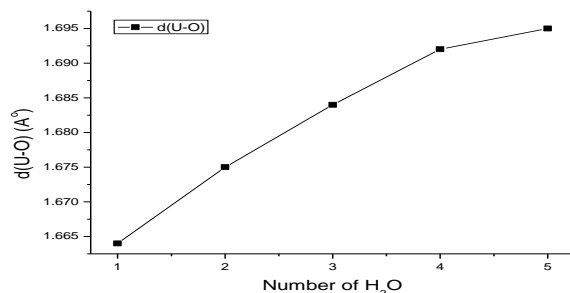
الجدول (2): الطاقة النسبية (kcal/mol) لمتماكبات السلسلة $^{2+}UO_2(H_2O)_n$ ($n = 1 - 5$)

الطاقة النسبية	التماكب	n(عدد جزيئات H ₂ O)
0.00	A	1
8.13	B	
0.00	A	2
1.67	B	
6.22	C	
16.51	D	
0.00	A	3
17.70	B	4
0.00	A	
22.01	B	5
0.00	A	
0.72	B	
25.84	C	

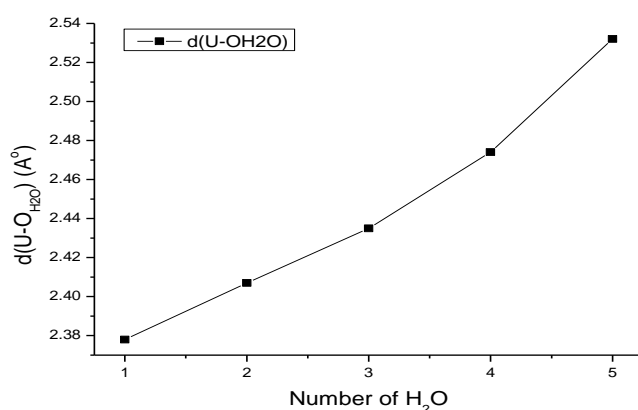
تمتلك شظية اليورانيل $^{2+}UO_2$ المرتبطة بجزيئة ماء واحدة ($n=1$) التناظر C_{2v} . درس المتماكب الأول (A) $n = 1$ ، الذي يكون فيه جزيء الماء في مستوي الشظية $^{2+}UO_2$ والمتماكب الآخر (B) $n = 1$ حيث يقع جزيء الماء في المستوي العمودي على مستوي الشظية $^{2+}UO_2$. بينت حسابات هارترى-فوك أن المتماكب (B) $n = 1$ أعلى طاقياً من الأول بمقدار 8.13 kcal/mol. يمكن أن يُعزى إلى أن الزوج الإلكتروني اللا رابط على ذرة الأكسجين جزيء الماء يفضل أن يكون عمودياً على مستوى شظية اليورانيل. أما في حالة ارتباط شظية اليورانيل بجزيئتي ماء ($n=2$)، فيمكن لجزيئي الماء أن يكونا في مستوي شظية اليورانيل، ونحصل بذلك على متماكبين أحدهما خطي والآخر زاوٍ. للمتماكب الخطي (B) $n=2$ التناظر D_{2h} ، بينما للمتماكب الزاوي $n=2$ (A) التناظر C_{2v} وتبلغ قيمة الزاوية H_2O-U-H_2O 120° . إن فرق الطاقة بين المتماكب الزاوي (A) $n=2$ ونظيره الخطي (B) $n=2$ يساوي فقط 1.67 kcal/mol.

درست كذلك البنية الهندسية الموافقة لدوران جزيئي الماء بحيث يكونا عموديين على مستوى شظية اليورانيل، ولكن هذه البنية غير مفضلة وهي أعلى طاقياً على الأقل بمقدار 6.22 kcal/mol من طاقة المتماكب الزاوي (A) $n = 2$. يمكن أن نلاحظ أن كل جزيء ماء يبقى مستوى شظية اليورانيل. تمتلك المركبات (A) $n = 3$ و (A) $n = 4$ التناظرات الممكنة D_{3h} و D_{4h} على الترتيب وتقع جزيئات الماء في المستوي الذي يحوي شظية اليورانيل UO_2^{2+} . أما الهندسات الموافقة لوجود جزيئات الماء في المستوي العمودي على مستوى شظية اليورانيل (B) $n = 3$ و (B) $n = 4$ فتبدي تواترات اهتزاز عقدية يقتضي انحلالاً (decay)، ولهذا السبب فهي ليست نقاطاً مستقرة على سطح الطاقة الكامنة، وهذه الهندسة أقل استقراراً بمقدار 17.70 و 22.01 kcal/mol على الترتيب من هندسة التوازن. لدى دراسة المتماكبات المختلفة للمركب $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ تبين أن البنية الهندسية الأكثر استقراراً ليست اعتيادية؛ لأن جزيئات الماء لا تقع في مستوى شظية اليورانيل أو في المستوي المعامد لها. يمتلك المتماكب الأكثر استقراراً (A) $n = 5$ التناظر D_5 ، وتشكل المستويات التي تحتوي على جزيئات الماء زاوية سطحية تساوي قرابة 21° مع المستوي الذي يحوي شظية اليورانيل. يمكن أن يعزى دوران جزيئات الماء في المركب $n = 5$ لتناظر أزواج الإلكترونات الحرة للماء. إن البنية (B) $n = 5$ تمتلك التناظر D_{5h} تقع فيها جزيئات الماء في مستوى شظية اليورانيل وهي أقل استقراراً بمقدار 0.72 kcal/mol. أما البنية التي تكون فيها جزيئات الماء جميعها عمودية على مستوى شظية اليورانيل (C) $n = 5$ فهي أقل استقراراً من هندسة التوازن للمتماكب (A) $n = 5$ بمقدار 25.84 kcal/mol. يظهر المتماكب (B) $n = 5$ وكذلك (C) $n = 5$ تواترت اهتزاز عقدية. تجدر الإشارة إلى أن مؤلفي العملين [29] و [30] لم يتمكنوا من الحصول على هذه البنية؛ كونها بنى غير اعتيادية من جهة، ومن جهة أخرى لم يتبعوا تواترات الاهتزاز العقدية التي تقود إلى البنية المستقرة. تدل النتائج المتعلقة بالمعقد $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ أنها على توافق جيد مع نتائج EXAFS التي أجراها Grenthe [29] و [31]. يُظهر الشكل (2) والشكل (3) تغير الأبعاد (U-O) d

و (U- O_{H2O}) d في المتماكبات الأكثر استقراراً (التوازن)؛ تبعاً لتغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيل بحسب طريقة هارترى- فوك. نلاحظ أن البعد d (U-O) يزداد قليلاً بازدياد عدد جزيئات الماء المرتبطة بالشظية UO₂²⁺، لكن يبقى محصوراً بين 1.67 - 1.70 Å، كما ويزداد البعد d(U-O_{H2O}) أيضاً من 2.378 Å إلى 2.532 Å بازدياد عدد جزيئات الماء من 1 إلى 5. تتوافق بعض الأبعاد المحسوبة في المعقد UO₂(H₂O)₅²⁺ توافقاً جيداً مع نتائج العمل [6] الذي يعطي للبعد d (U-O) المقدار 1.78 Å وللبعد d(U-O_{H2O}) المقدار 2.41 Å. إن القيمة النظرية المحسوبة في هذا العمل للبعد d (U-O) في شظية اليورانيل المرتبطة بخمسة جزيئات ماء تبلغ 1.695 Å وهي قريبة من القيمة التجريبية 1.7 - 1.78 Å حيث تختلف بمقدار 2.5%. كما يلاحظ أنه بازدياد عدد جزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيل يزداد كذلك البعد بين شظية اليورانيوم وذرة الأكسجين العائدة لجزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيل. إن القيمة المحسوبة في هذا العمل للبعد d(U-O_{H2O}) من أجل n=5 تساوي 2.533 Å وهي أكبر من القيمة التي يعطيها العمل [6] وباللغة 2.41- 42. بنحو 4.7%. يمكن تفسير هذا الفرق على أنه عائد لعدم الأخذ بالحسيان فعل الشوارد المحيطة. لم يكن بالإمكان الحصول على متماكب مستقر للشظية UO₂(H₂O)₆²⁺ رغم المحاولات العديدة؛ المتمثلة بدراسة المركبات التي تمتلك التناظرات C₂, C₃, D_{6h}, D_{6h}. لقد أبدت هذه المركبات جميعاً تواترات اهتزاز عقدية، وبالنتيجة ليس بالإمكان مقارنة النتائج الحاصلة مع النتائج المرجعية [8] و [10] التي تنطلق من المتماكب الذي تناظره D_{6h}. نبين في الشكلين (3) و (4) على الترتيب تغير d (U- O) و d (U- O_{H2O}) بتغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيل.



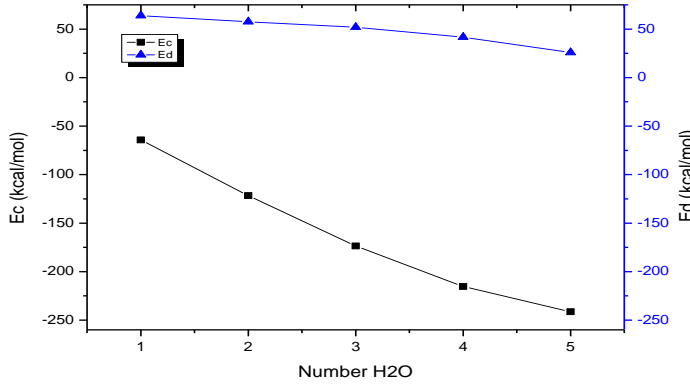
الشكل (2): تغير البعد يورانيوم - أكسجين d (U- O) بتغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيوم بحسب هارترى - فوك.



الشكل (3): تغير البعد يورانيوم - أكسجين جزيء الماء d (U- O_{H2O}) بتغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بشظية اليورانيوم بحسب هارترى - فوك.

يبين الشكل (4) تغيرات كل من طاقة التساند وطاقة التفكك لمتماكبات السلسلة $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ ($n = 1 - 5$). تدل دراسة طاقة التساند في هذه المتماكبات أنها سالبة دوماً، وتتناقص بشدة بازدياد عدد الجزيئات المرتبطة بشظية اليورانيوم UO_2^{2+} . أما دراسة طاقة تفكك هذه المتماكبات، فتبين أنها تتناقص ببطء، وتصبح عملية إضافة

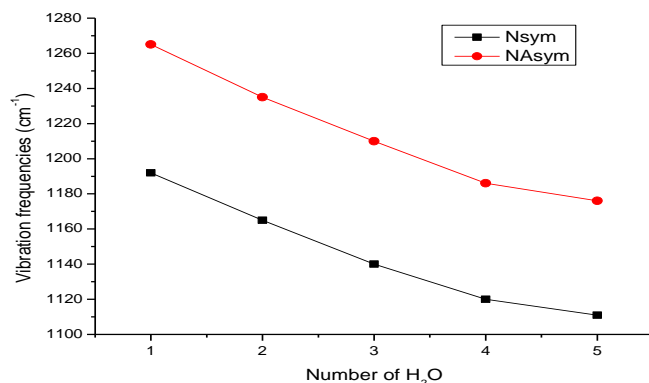
جزيئات الماء أسهل شيئاً فشيئاً من الناحية الطاقية. تشير قيمة طاقة التفكك من أجل $n=5$ إلى أنه بالإمكان إضافة عدد آخر من جزيئات الماء إلا أن عدم القدرة على إيجاد بنية مستقرة طاقياً للمركب $n=6$ منعت مثل هذه الإضافة. يمكن أن يعزى السبب في ذلك إلى محاولة إضافة جزيء ماء سادس في طبقة المحل الأولى فقط، ولم تدرس إمكانية إضافة هذا الجزيء في طبقة المحل الثانية.



الشكل (4): تغيرات طاقتي التساند و التفكك (kcal/mol) في متماكبات السلسلة $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ (n = 1 - 5) بحسب هارترى- فوك.

يبين الشكل (5) تغيرات تواترات الاهتزاز للسلسلة $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ (n = 1 - 5) بازدياد عدد جزيئات الماء، وذلك من أجل استطالة مضادة للتناظر (asymmetric elongation) واستطالة متناظرة. يلاحظ أن تواترات الاهتزاز تتخفض بسرعة لتصل إلى القيمة 1192 cm^{-1} من أجل استطالة مضادة للتناظر، في حين تصل إلى القيمة 1111 cm^{-1} من أجل الاستطالة المتناظرة. من الضروري الإشارة إلى أن القيم المحسوبة في هذا العمل من أجل الاستطالة المتناظرة لشظية اليورانيل أكبر من القيم التجريبية المعطاة في العمل [6] و التي تساوي 823 cm^{-1} في المحلات. من جهة أخرى، لاتتوافق هذه القيم مع نتائج العمل [32] الخاصة بدراسة المعقد $UO_2(ClO_4)$ في محلول مائي حيث بلغت قيم تواترات الاهتزاز 963 cm^{-1} و 874 cm^{-1} من أجل استطالة مضادة

التناظر ومتناظرة على الترتيب. يمكن أن يعزى السبب في هذا الاختلاف إلى وجود الشوارد السالبة في المحلول، والتي لم تؤخذ تأثيراتها بالحسبان في حساباتنا النظرية. كما يمكن أن يعود السبب في ذلك إلى وجود طبقة ثانية من المحل يجب أن تأخذ بالحسبان.



الشكل (5): تغيرات تواترات الاهتزاز لمتماكبات السلسلة $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ($n = 1 - 5$) بحسب هارترى - فوك.

الخلاصة:

قمنا في هذا العمل باستخدام طريقة هارترى-فوك لدراسة تماكبات المعقدات $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ($n=1-5$)؛ وذلك نظراً لصعوبة الحصول على النتائج التجريبية لهذا النوع من المركبات. لقد تم تركيز اهتمامنا على دراسة مختلف المتماكبات الممكنة وتحديد هندستها وأنماط تواترات اهتزاز شظية اليورانيل وقيمها. كما قمنا أيضاً بدراسة تابعة استقرار المتماكب تبعاً لعدد جزيئات الماء المحيطة بشظية اليورانيل من أجل تحديد العدد الأعظمي لجزيئات الماء المحيطة بشاردة اليورانيل. كنا أول من حصل على قيم لأنماط اهتزاز شظية اليورانيل وتواتراتها مع الماء. لم نجد نظرياً من أجل $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ الهندسة نفسها التي تم اقتراحها في أعمال سابقة. يمكن أن يعزى ذلك لعدم أخذ الشرسبة التي ترتبط مع شظية اليورانيل الموجبة بالحسبان؛ فضلاً عن ذلك

أظهرت دراسة هندسة متماكبات السلسلة عدم استقرار بنية المعقد $UO_2(H_2O)_6^{2+}$. يمكن أن يعزى ذلك لوقوع جزيئة الماء السادسة في الطبقة الثانية لجزيئات الماء الخمسة المحيطة بشظية اليورانيل. من أجل الحصول على قيم تواترات اهتزاز لشظية اليورانيل قابلة للمقارنة مع معطيات مستقبلية تجريبية نوصي بإضافة طبقة ثانية من جزيئات الماء أو معالجة شظية اليورانيل المحاطة بطبقة واحدة من المحل بواسطة طريقة PCM . يتوجب أيضا أخذ الشرسبة التي ترتبط مع شظية اليورانيل الموجبة بالحسبان.

المراجع:

- [1]Péligot, E., 1842, The Chemistry of Uranium, Ann. Chim. Phys.,5, 5
- [2] Christopher, E., 2012, Compounds of Uranium and Fluorine, Published by Research World, 4735/22 Prakashdeep Bldg, Ansari Road, Darya Ganj, Delhi-110002-First edition.
- [3] Silvennoinen, P.,1982, Nuclear Fuel Cycle Optimization. Methods and Modelling Techniques, Pergamon Press.
- [4]Weigel,F., Katz, J.J., Seaborg, G.T. and Morss, L.R., 1986, The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd ed., Eds; Chapman and Hall: London, P169.
- [5]Bardin, N., Rubini, P. and Madic, C., 1998,Hydration of Actinyl (VI), $MO^{2+} 2aq$ (M= U, Np, Pu). An NMR Study, Radiochim. Acta, 83, 189.
- [6] Quites, F. andBurneau, A., 1998, Infrared and Raman spectroscopic study of uranyl complexes: hydroxide and acetate derivatives in aqueous solution, Vibrational Spectroscopy, 18, 61.
- [7] Wahlgren, U., Moll H. , Grenthe, I., Schimmelpfennig, B., Maron, L., Vallet, V. and Groppen, O., 1999, Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined Theoretical and Experimental Investigation, J.Phys. Chem. A, 103, 8257.
- [8] Spencer, S., Gagliardi, L., Handy, N.C., Iounnou, A.G., Skylaris, C.-K., Willets, A. andSimper, A.M., 1999,Hydration of UO_2^{2+} and PuO_2^{2+} ,J.Phys. Chem. A, 103, 1831.
- [9]Aberg, M., Ferri, D., Glaser, J. andGrenthe, I., 1983, Structure of the hydrated dioxouranium(VI) ion in aqueous solution. An x-ray diffraction and proton NMR study, Inorg. Chem., 22, 3986.
- [10]Tsushima, S. and Suzuki, A., 1999,Ab initio effective core potential study of equatorially coordinated uranyl species: effect of hydration to the calculated properties, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 487, 33.
- [11] McWeeny,R., 1992, Methods of Molecular Quantum Mechanics, Academic Press.

- [12] Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 2010, Molecular Quantum Mechanics, OUP Oxford.
- [13] Yamanouchi, K., 2013, Quantum Mechanics of Molecular Structures, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg.
- [14] Christoffersen, R.E., 2010, Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics, Springer-Verlag New York Inc.
- [15] Lewars, E.G., 2010, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer: second edition.
- [16] Slater, J.C., 1960, Quantum Theory of Atomic Structure - Vol 1 and 2, McGraw-Hill.
- [17] Slater, J.C., 1963, Quantum Theory of Molecules and Solids Volume 1 and 2, McGraw-Hill.
- [18] Kumar, M., 2010, Quantum: Einstein, Bohr, and the Great Debate about the Nature of Reality, W. W. Norton & Company.
- [19] Fischer, C.F., 1977, The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach, John Wiley & Sons Inc.
- [20] Hirohiko, A. and Mukoyama, T., 2006, Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science: The DV-X α Method for Design and Characterization of Materials, Springer Series in Materials Science 84, Springer Berlin Heidelberg.
- [21] Fock, V., 1930, The Stability of Matter: From Atoms to Stars, Z. Physik 61, 126.
- [22] Griffiths, D., 2004, Introduction to Quantum Mechanics (2nd Edition), Pearson Prentice Hall.
- [23] Slater, J.C., 1929, The Self Consistent Field and the Structure of Atoms, Phys. Rev., 32, 339.

- [24] Hartree, D. R., 1928, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion, Proc., Cambridge Phil. Soc., 34, 89.
- [25] Slater, J. C., 1929, The Theory of Complex Spectra, Phys. Rev. 34 (10): 1293–1322.
- [26] Condon, E. U., 1930, The Theory of Complex Spectra. Phys.Rev. 36 (7): 1121–1133.
- [27] Valiev, M.; Bylaska, E.J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T.P.; Van Dam, H.J.J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Aprà, E.; Windus, T. L.; De Jong, W. A. (2010). "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations". Computer Physics Communications 181 (9): 1477–1489.
- [28] Kuchle, W., Dolg, M., Stoll, H. and Preuss, H., 1994, Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide, J. Chem. Phys. 100, 7535.
- [29] Bouteiller, Y., Mijoul, C., Nizam, M., Barthelat, J.-C., Daudey, J.-P., Pellissier, M., and Silvi, B., 1988, Extended gaussian-type valence basis sets for calculations involving non-empirical core pseudopotentials: I. PS-31 G basis for Li to Ca and Ga to Kr atoms, Mol. Phys. 65,295.
- [30] Günter, R.T., 1912, The Society of Antiquaries of London, Archaeologia, 63, 99.
- [31] Manley, J.J., 1912, Analysis of green and blue glass from the Posipilan mosaic, Archaeologia, 63, 106.
- [32] Caley, E.R., 1948, The Chemistry of the Actinide and Trans actinide Elements, Isis, 38, 190.
- [33] M.Gal, P.L. and Goggin, J. M., 1992, Vibrational spectroscopic studies of uranyl complexes in aqueous and non-aqueous solutions, Spectrochim. Acta, 48A, 121.

