



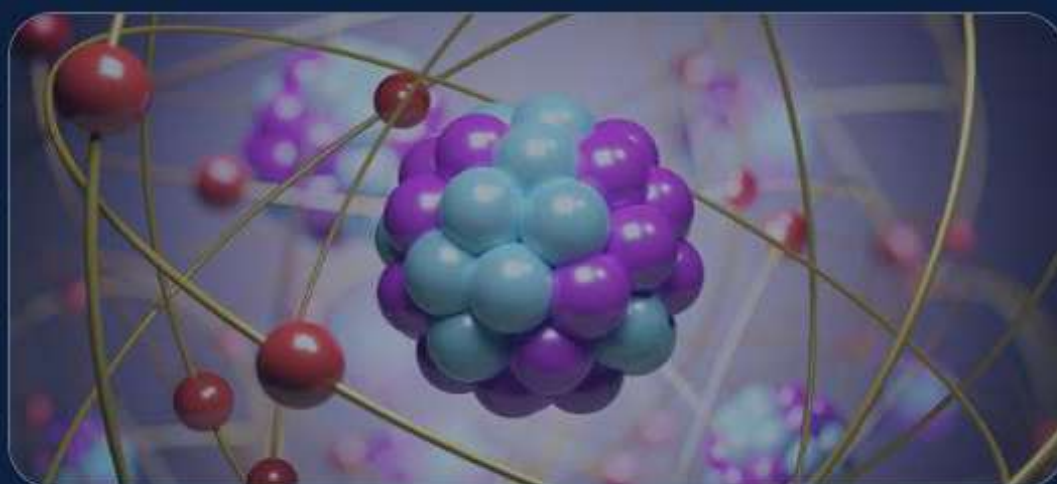
دار السعيد للطباعة والنشر SPPH



جامعة السعيد

كيمياء الكم

QUANTUM CHEMISTRY



إعداد وتأليف:

نيازي عبد المولى سلام العريقي

Niyazi A. S. Al-Areqi

كلمة دار السعيد للطباعة والنشر

بسم الله الرحمن الرحيم

يسر دار السعيد للطباعة والنشر بجامعة السعيد أن تقدم إلى القراء والباحثين وطلبة الجامعات هذا الكتاب العلمي الموسوم **بكيمياء الكم**، من تأليف الأستاذ الدكتور نيازي عبد المولى سلام العريقي، بوصفه إضافة علمية وأكاديمية تسهم في إثراء المكتبة العربية، وتدعم مسيرة التعليم الجامعي والبحث العلمي في مجال الكيمياء الفيزيائية والكيمياء الكمية.

يأتي نشر هذا الكتاب انطلاقاً من رسالة دار السعيد للطباعة والنشر في تشجيع التأليف العلمي الرصين، ونشر المعرفة المتخصصة باللغة العربية، وتوفير مراجع أكاديمية تجمع بين أصالة المحتوى، ووضوح العرض، ودقة المعالجة العلمية. ويعالج الكتاب موضوعات كيمياء الكم في بناء متدرج يبدأ من حدود الميكانيكا الكلاسيكية وتأسيس ميكانيكا الكم، ثم ينتقل إلى المؤثرات والدالة الموجية ومعادلة شرودنجر، ونموذج الجسيم في صندوق، والمتذبذب التوافقي والدوار الجزيئي، وذرة الهيدروجين والأنظمة متعددة الإلكترونات، وصولاً إلى نظرية المدارات الجزيئية، وطريقتي هارترتي وفوك ونظرية دالة الكثافة، ثم التطبيقات العملية في الكيمياء الحاسوبية. كما يتضمن الكتاب تمارين محلولة، وملخصات علمية، وبنكاً للتمارين غير المحلولة، وتطبيقات باستخدام برامج الكيمياء الحاسوبية.

وتكمن أهمية هذا الكتاب في الجمع بين الأساس الرياضي والتفسير الفيزيائي والتطبيق الكيميائي، مع تقديم المفاهيم في سياق تعليمي يساعد الطالب على الانتقال من المبادئ النظرية المجردة إلى فهم تطبيقاتها في تفسير البنية الذرية والجزيئية، والأطياف، والروابط الكيميائية، والحسابات الكمومية الحديثة.

إن دار السعيد للطباعة والنشر، وهي تضع هذا العمل بين أيدي القراء، لتقدر الجهد العلمي الذي بذله المؤلف في إعداد مادته وتنظيمها وتقديمها بصورة تخدم الطلبة والباحثين وأعضاء هيئة التدريس. كما تأمل أن يكون الكتاب مرجعاً نافعاً في برامج الكيمياء والكيمياء الفيزيائية والكيمياء الحاسوبية، وأن يسهم في تعزيز المحتوى العلمي العربي وتطوير الممارسات التعليمية والبحثية في الجامعات.

وإذ تتشرف الدار بنشر هذا الكتاب، فإنها تؤكد استمرارها في دعم الإنتاج العلمي والمعرفي الذي يحقق رسالة جامعة السعيد في خدمة التعليم والبحث العلمي والمجتمع.

والله ولي التوفيق.

دار السعيد للطباعة والنشر
جامعة السعيد
تعز - الجمهورية اليمنية
2026م

كلمة المؤلف

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين، الذي علم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على سيدنا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين.

يسعدني أن أقدم هذا الكتاب في **كيمياء الكم** إلى أبنائي وبناتي من طلبة الكيمياء، وإلى الباحثين وأعضاء هيئة التدريس، وكل المهتمين بفهم الأسس الكمية التي تقوم عليها البنية الذرية والجزيئية والروابط الكيميائية والأطياف والتفاعلات والحسابات الكيميائية الحديثة.

تعد كيمياء الكم من أكثر فروع الكيمياء عمقاً وأهمية، إذ تمثل الجسر الذي يربط بين المبادئ الفيزيائية والرياضية من جهة، وبين الظواهر الكيميائية القابلة للرصد والتفسير من جهة أخرى. ومع ذلك، كثيراً ما يواجه الطلبة صعوبة في دراستها بسبب طبيعتها الرياضية وتجريد مفاهيمها، إضافة إلى محدودية المراجع العربية التي تجمع بين الاشتقاق المنهجي، والتفسير الفيزيائي، والتطبيق الكيميائي، والتدريب العملي.

ومن هذا المنطلق، جاء إعداد هذا الكتاب بهدف تقديم كيمياء الكم بأسلوب علمي متدرج، يبدأ من المفاهيم الأساسية وينتقل بالطالب خطوة بعد خطوة نحو الموضوعات الأكثر تقدماً. وقد حرصت على ألا تكون المعادلات غاية في ذاتها، بل وسيلة لفهم المعنى الفيزيائي والكيميائي الكامن وراءها، وعلى ربط كل نموذج كمي بتطبيقاته في الذرات والجزيئات والأطياف والكيمياء الحاسوبية.

يتكون الكتاب من عشرة فصول مترابطة، تبدأ بمناقشة انهيار الوصف الكلاسيكي على المستوى الذري، ومبادئ الازدواجية الموجية والجسيمية وعدم اليقين، ثم تتناول المؤثرات والدالة الموجية ومعادلة شرودنجر، ونموذج الجسيم في صندوق، والمتذبذب التوافقي والدوار الجزيئي، وذرة الهيدروجين، وطرق التقريب للأنظمة متعددة الإلكترونات، ورموز الحدود الذرية، ونظرية المدارات الجزيئية وطريقة هوكل، ونظريتي هار تري وفوك ودالة الكثافة، وتختتم بالتطبيقات العملية في الكيمياء الحاسوبية باستخدام أدوات وبرامج متخصصة.

وقد دعمت موضوعات الكتاب بأمثلة واشتقاقات وتمارين محلولة وجداول تلخيصية وأشكال توضيحية، إلى جانب بنك شامل للتمارين غير المحلولة، بما يساعد الطالب على اختبار فهمه وتنمية قدرته على التحليل الرياضي والتفسير العلمي وحل المشكلات. كما روعي الربط بين الجانب النظري والتطبيقات الحاسوبية الحديثة، ولا سيما تحسين الهندسة الجزيئية، وتحليل الترددات الاهتزازية، ودراسة المدارات الحدودية، وخرائط الجهد الكهروستاتيكي.

ولا أدعي أن هذا العمل يخلو من النقص أو السهو، فالكمال لله وحده. لذلك أرحب بكل ملاحظة علمية أو لغوية أو تعليمية تسهم في تحسينه وتطويره في الطبعة القادمة. وسيظل هذا الكتاب عملاً مفتوحاً للتقويم والإثراء، يستمد قيمته الحقيقية من مدى استفادة الطلبة والباحثين منه.

وإني إذ أضع هذا الجهد بين أيدي القراء، أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى جامعة السعيد، وإلى دار السعيد للطباعة والنشر، على اهتمامهما بنشر المعرفة الأكاديمية ودعم التأليف العلمي. كما أتوجه بالشكر إلى كل من أسهم برأي أو ملاحظة أو تشجيع في إنجاز هذا العمل.

أسأل الله تعالى أن يجعل هذا الكتاب علماً نافعاً، وأن يسهم في خدمة طلبة العلم، وتعزيز المحتوى العلمي العربي، ودعم مسيرة التعليم الجامعي والبحث العلمي.

والله من وراء القصد، وهو ولي التوفيق.

المؤلف

أ.د. نيازي عبد المولى سلام العريفي

تعز - الجمهورية اليمنية

2026م

كيمياء الكم (Quantum Chemistry)

الفصل	الموضوع الرئيسي	المفاهيم الأساسية المستهدفة
1	حتمية الكلاسيكية ومولد ميكانيكا الكم	الميكانيكا النيوتنوية، إشعاع الجسم الأسود، الطبيعة المزدوجة، مبدأ عدم اليقين
2	المؤثرات، الدالة الموجية، ومعادلة شرودنجر	الجبر الخطي للمؤثرات، قيم التوقع، التطبيع، صياغة معادلة شرودنجر
3	الجسيم في صندوق أحادي البعد وتطبيقاته	تكميم الطاقة، طاقة نقطة الصفر، نموذج الإلكترون الحر للبوليينات وصبغات السيانين
4	المتذبذب التوافقي والدوار الجسئي	قانون هوك، كثيرات حدود هيرميت، اللاتوافقية، جهد مورس، مطيافية الاهتزاز
5	ذرة الهيدروجين والمدارات الذرية	الإحداثيات الكروية، التوافقيات الكروية، أعداد الكم، العقد القطرية والزاوية
6	طرق التقريب (التغاير والاضطراب)	معضلة التنافر الإلكتروني، نظرية التغاير، الشحنة النووية الفعالة، تطبيق ذرة الهيليوم
7	الذرات المتعددة ورموز الحدود الذرية	مبدأ باولي، قاعدة هوند، ازدواج راسل-ساوندز، الحالات الصغرى (Microstates)
8	نظرية المدارات الجزيئية وطريقة هوكل	تقريب LCAO، المحدد العلماني، الإيثيلين، البيوتاديين، البنزين، والأروماتية
9	التركيب الإلكتروني المتقدم (HF) و(DFT)	محدد سلاتر، المجال المتسق ذاتياً، طاقة الارتباط، نظرية الكثافة الوظيفية
10	الكيمياء الحاسوبية والتطبيقات العملية	استخدام Avogadro و ORCA و Gaussian، تحسين الهندسة، تحليل المدارات

الفصل الأول: انهيار الميكانيكا الكلاسيكية وتأسيس ميكانيكا الكم

القسم الأول: الميكانيكا الكلاسيكية وحدود المعرفة الحتمية

في البداية يجب أن نميز بين الأنظمة الكلاسيكية أو التقليدية (Classical systems) التي يتم دراستها بالميكانيكا التقليدية (الميكانيكا النيوتنية)، والأنظمة الكمية (Quantum systems) في العالم الكلاسيكي (مثل حركة سيارة أو رمي كرة مضرب)، يمكننا الإجابة بدقة عن أسئلة حتمية مثل: أين يقع الجسم؟ وأين سيقع في وقت معين من الآن؟ وما مدى سرعة حركته؟

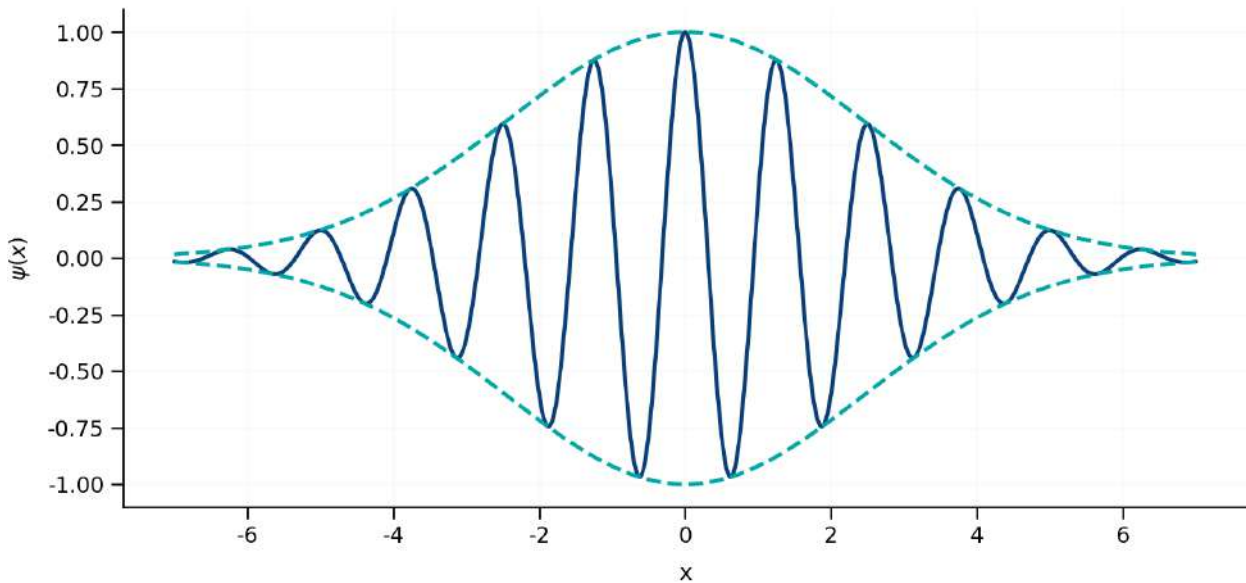
تعتمد الميكانيكا الكلاسيكية على حساب العجلة (a) والسرعة (v) كدوال تفاضلية في المسافة (x):

$$a = \frac{dv}{dt}, \quad v = \frac{dx}{dt}$$

ويُحسب العزم أو الزخم الخطي (p) كحاصل ضرب الكتلة (m) في السرعة (v): $p = mv$. بينما تمثل القوة (F) الكتلة مضروبة في العجلة ($F = ma$). باستخدام هذه المعادلات، يمكن التنبؤ بالموقع الدقيق وسرعة حركة هذا الجسم الكلاسيكي عند أي ظروف ابتدائية معطاة. عملياً، يمكننا استخدام "كاميرا عادية" لالتقاط مسار الجسم وحساب سرعته وموقعه بدقة.

لكن عند الغوص في العالم المجهرى للجسيمات الكمومية (التي تقدر بأقل من الذرة) كالإلكترونات، تنهار هذه القواعد الحتمية، إذ لا توجد لدينا "كاميرا كمومية" أو أي وسيلة قياس تقليدية لتحديد موقع وسرعة الإلكترون بدقة في لحظة زمنية معينة.

حزمة موجية موضعية: تمثيل الازدواجية الموجية والجسيمية



شكل 1. حزمة موجية.

القسم الثاني: مبدأ عدم اليقين والطبيعة المزدوجة

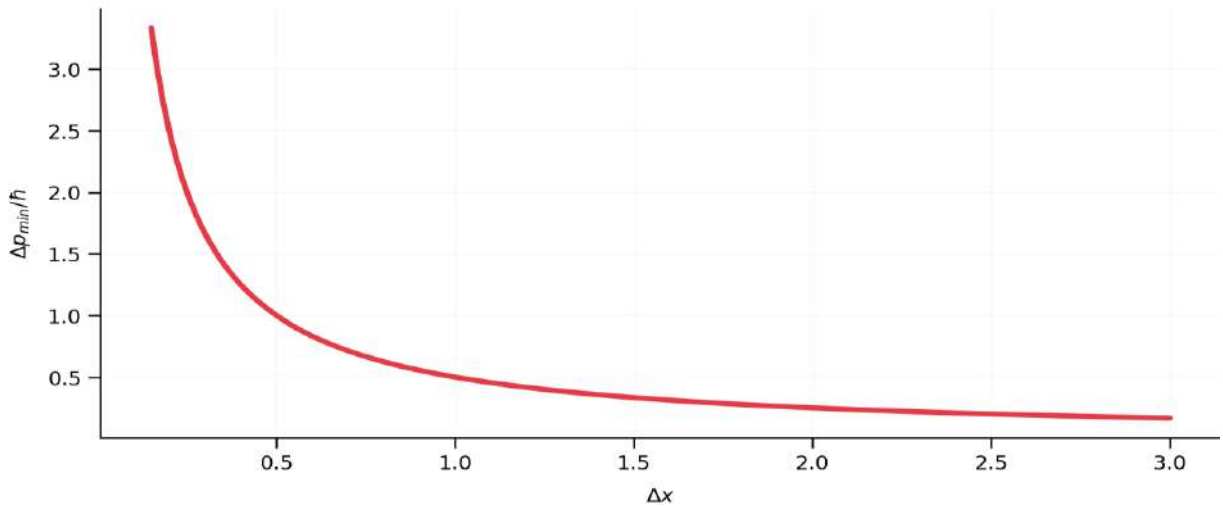
عوضاً عن الحتمية الكلاسيكية، يحكم العالم المجهرى "مبدأ عدم اليقين لهيزنبرج (Heisenberg Uncertainty Principle)". يعبر هذا المبدأ رياضياً عن التغيير في المسافة والعزم بالعلاقة التالية:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

حيث Δx يمثل عدم اليقين في الموقع، و Δp هو عدم اليقين في العزم، و $\hbar$ هو ثابت بلانك المُخَفَض ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) يمكن كتابة العلاقة أيضاً بصيغة:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

الحد الأدنى لعدم اليقين في الزخم



شكل 2. مبدأ عدم اليقين.

هذه العلاقة تعني أنه لا يمكن معرفة كل من الموقع والعزم بدقة بوجه متزامن؛ فإذا كانت قيمة أحد المتغيرين مؤكدة تماماً، فإنه لا تأكيد في قيمة المتغير الآخر. السبب الفيزيائي لذلك يعود إلى الازدواجية الثنائية الجسيمية والموجية (Wave-particle duality؛ فالإلكترون يسلك في حركته كجسيم وفي نفس الوقت كموجة).

بسبب هذه الازدواجية، نستبدل القيم الكلاسيكية في ميكانيكا الكم بـ "مؤثرات" (Operators). "المؤثر هو عملية رياضية تُجرى على دالة لتنتج دالة أخرى، ويجب أن تتصف بالخطية ولا تؤثر على الثوابت:

$$\hat{A}[af(x)] = a\hat{A}f(x)$$

$$\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$$

القسم الثالث: الدالة الموجية والأعداد المعقدة وتفسير الاحتمالية

لوصف هذه الجسيمات الكمومية التي لا تمتلك مواقع محددة بالضبط، نستخدم الدالة الموجية (Wavefunction) ويُرمز لها بالرمز ψ . تعطينا هذه الدالة تراكبات (Superposition) حول المواقع المحتملة للجسيم.

غالباً ما تكون الدالة الموجية دالة رياضية معقدة (Complex function) تتضمن أعداداً تخيلية. الرقم المعقد (Z) يتكون من جزء حقيقي (a) وجزء تخيلي: (b)

$$Z = a + bi$$

حيث $i = \sqrt{-1}$. وللحصول على واقع مادي حقيقي من هذه الدالة، نضرب الرقم المعقد في مرافقه المركب (Complex Conjugate) والذي يُرمز له بـ Z^* ويمثل نفس التغيير ولكن بإشارة مخالفة للجزء التخيلي:

$$Z^* = a - bi$$

$$Z \times Z^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 - iba + iba - i^2 b^2 = a^2 + b^2$$

وبما أن $i^2 = -1$ ، فإن النتيجة هي قيمة حقيقية موجبة. ($a^2 + b^2$) نطبق هذا المبدأ الجوهري في ميكانيكا الكم للحصول على "دالة الكثافة الاحتمالية (Probability Density Function) بضرب الدالة الموجية بمرافقتها:

$$P(x) = \psi^*(x)\psi(x) = |\psi(x)|^2$$

تخبرنا دالة الكثافة الاحتمالية عن احتمالية تواجد الإلكترون في حيز مكاني معين حول النواة.

القسم الرابع: الاشتقاقات الرياضية ومبدأ التراكب

1. اشتقاق علاقة دي بروجلي رياضياً عبر المؤثرات: مؤثر الزخم الخطي في اتجاه x يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

لنعتبر جسماً يُوصف كـ موجة مستوية (Plane wave) دالتها الموجية كالتالي:

$$\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

حيث $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (المتجه الموجي)، و $\omega = 2\pi\nu$ (التردد الزاوي). (سنقوم الآن بإجراء عملية مؤثر الزخم على هذه الدالة الموجية:

$$\hat{p}_x \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (e^{i(kx - \omega t)})$$

بإجراء التفاضل الجزئي بالنسبة لـ x ، نجد أن مشتقة الأس هي ik :

$$\hat{p}_x \psi(x, t) = -i\hbar (ik) e^{i(kx - \omega t)}$$

وبما أن $i \times i = i^2 = -1$:

$$\hat{p}_x \psi(x, t) = -(-1)\hbar k e^{i(kx - \omega t)} = \hbar k \psi(x, t)$$

من معادلة القيمة الذاتية، نرى أن القيمة الذاتية للزخم هي $p = \hbar k$. نقوم الآن بتعويض قيم k و $\hbar$:

$$p = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) = \frac{h}{\lambda}$$

بإعادة الترتيب، نحصل على علاقة دي بروجلي الشهيرة:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

وهذا الاشتقاق يثبت التوافق التام بين المؤثرات الكمومية والمبادئ الفيزيائية.

2. مبدأ التراكب (Superposition Principle) ينص هذا المبدأ على أنه يمكن وصف الأنظمة الكمومية من خلال مترابكات أو مجموعات من الدوال الموجية. أفضل مثال هو "تجربة الشق المزدوج (Double-slit experiment)". عندما يمر جسيم كمي عبر شقين في نفس الوقت، يتم وصف حالته الكمومية كتراكب لوجوده في الشق الأيسر (L) والأيمن (R):

$$\psi = a_L \phi_L + a_R \phi_R$$

حيث يمثل الثابتان a_L و a_R احتمالية تواجد الجسيم في كل شق. وإذا أضفنا المزيد من الشقوق، تتوسع الدالة لتصبح مزيجاً خطياً شاملاً $\psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + a_4 \phi_4$ ، مما يخبرنا أن الجسيم يمكن أن يتواجد في أكثر من موضع عند نفس اللحظة.

تمارين محلولة:

التمرين الأول (الطبيعة المزدوجة): احسب الطول الموجي لدي بروجلي لحالتين: (أ) إلكترون كتلته 9.11×10^{-31} كجم يتحرك بسرعة 1.0×10^6 م/ث. (ب) كرة مضرب كتلتها 0.15 كجم تتحرك بسرعة 40 م/ث. ماذا تستنتج؟ الحل: (أ) للإلكترون:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-31} \times 1.0 \times 10^6} = 7.27 \times 10^{-10} \text{ m}$$

أي ما يعادل 0.727 نانومتر، وهذا الطول الموجي مقارب لأبعاد الروابط الذرية، لذا السلوك الموجي ملحوظ. (ب) لكرة المضرب:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{0.15 \times 40} = 1.1 \times 10^{-34} \text{ m}$$

هذا الرقم متناهية الصغر لدرجة يستحيل رصد الخصائص الموجية للكرة عملياً، مما يفسر سبب عدم خضوع الأجسام الكبيرة لميكانيكا الكم في حياتنا اليومية.

التمرين الثاني (الدالة الموجية والاحتمالية): إذا كانت الدالة الموجية لنظام ما تُعطى بالصيغة $\psi(x) = Ae^{ikx}$ ، أثبت أن كثافة الاحتمالية $P(x)$ لهذا الجسيم ثابتة ولا تعتمد على الموقع x . **الحل:** نوجد أولاً المرافق المركب للدالة الموجية كما تعلمنا سابقاً بتغيير إشارة الجزء التخيلي:

$$\psi^*(x) = A^* e^{-ikx}$$

نحسب كثافة الاحتمالية بضرب الدالة في مرافقتها:

$$P(x) = \psi^*(x)\psi(x) = (A^* e^{-ikx})(A e^{ikx}) = |A|^2 e^{ikx-ikx} = |A|^2 e^0 = |A|^2$$

النتيجة هي مقدار ثابت ($|A|^2$) ، مما يثبت أن احتمالية العثور على الجسيم متساوية في جميع نقاط الفراغ، وهو ما يميز موجة الجسيم الحر ذات الزخم المحدد بدقة.

جدول 1. ملخص علمي.

المفهوم	كلاسيكي	كمي
الحالة	موضع وزخم في النموذج	حالة توصف بدالة موجية
الطاقة	قد تكون متصلة	قد تكون كممة
التنبؤ	مسار حتمي	توزيع احتمالي
عدم اليقين	محدودية قياس	$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ حد جوهري

الفصل الثاني: المؤثرات، الدالة الموجية، ومعادلة شرودنجر

القسم الأول: المؤثرات والجبر الخطي الكمي (Operators & Quantum Linear Algebra)

بما أننا لا نستطيع تخصيص قيم حتمية دقيقة لخصائص الجسيمات الكمية (كالموقع والزخم)، قمنا باستبدالها في ميكانيكا الكم بـ "مؤثرات رياضية". (Operators) "المؤثر $\hat{A}$ يُجري عملية على دالة موجية لينتج دالة أخرى:

$$\hat{A}\psi(x) = \phi(x)$$

يجب أن تفي المؤثرات الكمية بخاصية الخطية (Linearity)، بمعنى أن المؤثر لا يتأثر بالثوابت، ويتوزع على الجمع:

$$\hat{A}[c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)] = c_1\hat{A}\psi_1(x) + c_2\hat{A}\psi_2(x)$$

علاوة على ذلك، المؤثرات التي تمثل "مشاهدات فيزيائية" (Observables) "كالطاقة أو الزخم يجب أن تكون مؤثرات هيرميتية. (Hermitian Operators) رياضياً، هذا يعني أن المؤثر يساوي مرافقه المنقول $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. هذه الخاصية تضمن أن تكون القيم الذاتية (Eigenvalues) للمؤثر هي دائماً أرقام حقيقية قابلة للقياس المعلمي وليست خيالية.

علاقات الإبدال (Commutators) واشتقاق مبدأ هيزنبرج رياضياً: ليست كل المؤثرات قابلة للتبديل. يُعرّف المُبدل

$$\text{للمؤثرين } \hat{A} \text{ و } \hat{B} \text{ بالعلاقة } [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \text{ دعونا نحسب المُبدل لمؤثر الموقع } \hat{x} = x \text{ ومؤثر الزخم } \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \text{ عند تطبيقهما على دالة موجية تجريبية } \psi(x):$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = \hat{x}(\hat{p}_x\psi) - \hat{p}_x(\hat{x}\psi)$$

بتعويض المؤثرات:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (x\psi)$$

بتطبيق قاعدة مشتقة حاصل الضرب (Product Rule) للحد الثاني:

$$\begin{aligned} &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \left(\psi \frac{\partial x}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \psi (1) + i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned}$$

الحد الأول يلغي الحد الأخير، ويتبقى لدينا:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = i\hbar \psi \Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

بما أن الناتج لا يساوي صفراً ($i\hbar \neq 0$)، فإن الموقع والزخم لا يتبادلان. هذا الإثبات الرياضي هو المصدر الأساسي والبرهان الرياضي القطعي لعلاقة عدم اليقين لهيزنبرج.

القسم الثاني: فضاء هيلبرت، ترميز ديراك، وشرط التطبيع

فضاء هيلبرت (Hilbert Space): يمكن وصف النظام الكمي بمجموعة من الدوال الموجية $(\psi_1, \psi_2, \dots)$. هذه الدوال لا تعيش في الفضاء الإحداثي العادي ثلاثي الأبعاد، بل تشكل فضاءً متجهياً ذا أبعاد لا نهائية يُدعى "فضاء هيلبرت". كما أن المحاور الكارتيذية (x, y, z) متعامدة ومستقلة، فإن الدوال الموجية الأساسية في هذا الفضاء متعامدة (Orthogonal) ومستقلة خطياً.

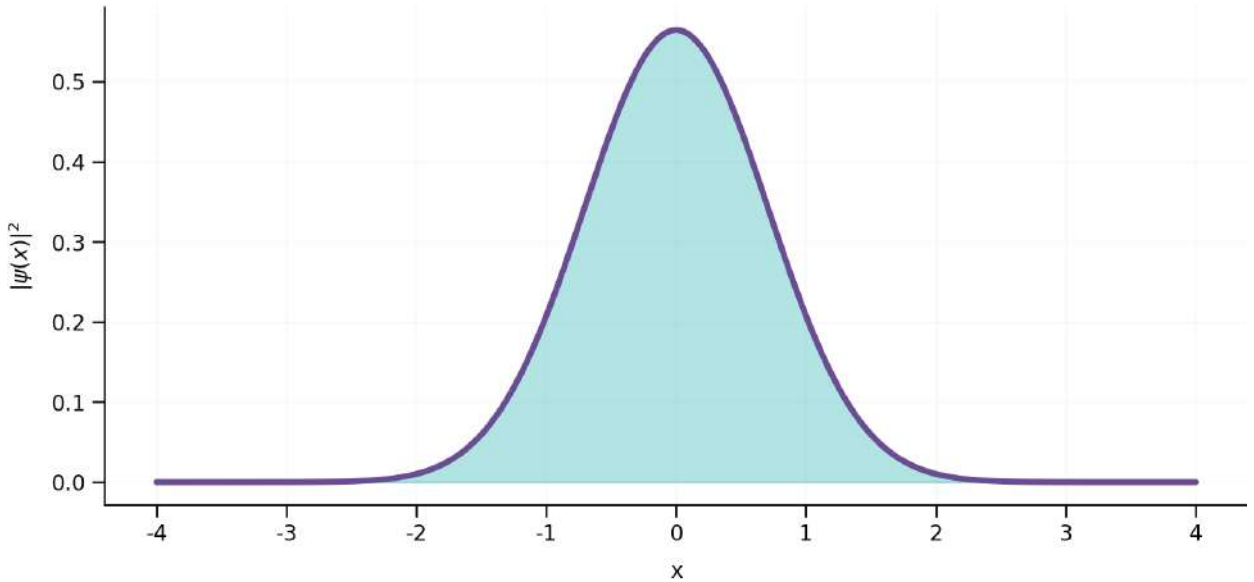
ترميز ديراك (Dirac Bra-Ket Notation): لتسهيل التعامل مع هذه المتجهات، قدم بول ديراك ترميز الأقواس (Bra-Ket). الـ $\langle \psi |$ (Ket) يمثل متجهاً عمودياً للدالة الموجية. الـ $|\psi\rangle$ (Bra) يمثل متجهاً صفياً للدالة الموجية المقترنة ψ^* . يُكتب الحاصل الداخلي (Inner Product) لأي دالتين موجيتين بالتكامل التالي:

$$\langle \psi_M | \psi_N \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_M^* \psi_N dx$$

إذا كانت الدوال متعامدة، فإن $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$. وإذا أُجري الحاصل الداخلي للدالة مع نفسها، يجب أن يُعطينا 1، وهو ما يُعرف بشرط التطبيع (Normalization):

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

كثافة احتمال مطبوعة: المساحة الكلية تساوي واحدا



شكل 3. التطبيع.

معادلة القيمة الذاتية للمؤثر



شكل 4. معادلة القيمة الذاتية.

القسم الثالث: قيم التوقع (Expectation Values)

في الميكانيكا الكمية، بدلاً من التنبؤ بموقع واحد حتمي، نحسب "القيمة المتوقعة" (Expectation Value) وهي المتوسط المرجح لجميع القياسات الممكنة مضروبة في احتمالاتها. تُعطى قيمة التوقع لأي مشاهدة فيزيائية تمثلها العملية $\hat{A}$ بالعلاقة:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx$$

تطبيق على الطاقة الحركية (Kinetic Energy): في الفيزياء الكلاسيكية، الطاقة الحركية $T = \frac{1}{2}mv^2$

بضرب البسط والمقام في m ، نحصل على

$$T = \frac{p^2}{2m}$$

لتحويل هذه المعادلة الكلاسيكية إلى معادلة كمية، نستبدل الزخم الخطي p بمؤثره $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

وبما أن $i^2 = -1$:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

وعليه، تُحسب القيمة المتوقعة للطاقة الحركية كالتالي:

$$\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x) dx$$

القسم الرابع: اشتقاق معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن

تعتبر معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن بمثابة "قانون نيوتن الثاني" للأنظمة الكمية. تُكتب على الصورة:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t)$$

حيث $\hat{H}$ هو مؤثر هاميلتوني (Hamiltonian Operator) الذي يمثل مجموع طاقتي الحركة والوضع:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x)$$

بما أننا في الكيمياء غالباً ما نهتم بالحالات المستقرة (Stationary states) حيث لا تتغير طاقة الوضع الجزيئية مع الزمن، نلجأ لفصل المتغيرات (Separation of Variables). نفترض أن الدالة الكلية هي حاصل ضرب دالة مكانية $\phi(x)$ ودالة زمنية $\xi(t)$:

$$\psi(x, t) = \phi(x) \xi(t)$$

بالتعويض في معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن:

$$i\hbar \phi(x) \frac{d\xi(t)}{dt} = \xi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right] \phi(x)$$

بقسمة الطرفين على $\phi(x) \xi(t)$ ، نحصل على:

$$i\hbar \frac{1}{\xi(t)} \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right] \phi(x)$$

الطرف الأيسر يعتمد على الزمن فقط (t) ، والطرف الأيمن يعتمد على المكان فقط (x) . لكي يتساويا رياضياً، يجب أن يساوي كل منهما ثابتاً مستقلاً. هذا الثابت هو الطاقة الكلية للنظام (E) . لحل الجزء الزمني:

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt \Rightarrow \xi(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

أما الجزء المكاني، فيعطينا معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن (Time-Independent Schrödinger Equation):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right] \phi(x) = E \phi(x)$$

وُتكتب اختصاراً بصيغة معادلة القيمة الذاتية:

$$\hat{H} \phi(x) = E \phi(x)$$

تمارين محلولة:

التمرين الأول (ثابت التطبيع): لدينا الدالة الموجية غير المطبوعة للجسيم الحر في مساحة معينة $\psi(x) = Ne^{-ax^2}$ دالة جاوس. أوجد ثابت التطبيع N

الحل:

بتطبيق شرط التطبيع $\langle \psi | \psi \rangle = 1$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (Ne^{-ax^2})^2 dx = 1 \Rightarrow N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = 1$$

باستخدام تكاملات جاوس المعروفة حيث

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{c}}$$

هنا لدينا $c = 2a$

إذن:

$$N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1 \Rightarrow N = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$$

التمرين الثاني (القيم الذاتية للمؤثرات): أثبت أن الدالة الموجية $\psi(x) = Ae^{ikx}$ هي دالة ذاتية لمؤثر الزخم الخطي $\hat{p}_x$ ، وما هي قيمتها الذاتية؟

الحل:

مؤثر الزخم

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

لتحديد ما إذا كانت الدالة ذاتية، يجب أن نطبق المؤثر عليها ونرى إن كانت النتيجة هي الدالة نفسها مضروبة في ثابت:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi(x) &= -i\hbar \frac{d}{dx} (Ae^{ikx}) \\ &= -i\hbar(ik)Ae^{ikx} = -i^2 \hbar k (Ae^{ikx}) \end{aligned}$$

بما أن $i^2 = -1$:

$$\hat{p}_x \psi(x) = \hbar k \psi(x)$$

النتيجة هي الدالة الأصلية مضروبة في الثابت ($\hbar k$)

إذن الدالة هي دالة ذاتية، والقيمة الذاتية لها (Eigenvalue) هي $\hbar k$ (وهي تطابق الزخم $p = \frac{h}{\lambda}$ كما رأينا في علاقة دي بروجلي).

التمرين الثالث (قيم التوقع): احسب القيمة المتوقعة للزخم $\langle p_x \rangle$ لنفس الدالة الموجية $\psi(x) = A e^{ikx}$ إذا افترضنا أنها مطبوعة.

الحل: من تعريف قيمة التوقع:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx$$

بتعويض المؤثر والدالة ومرافقها المركب $\psi^*(x) = A^* e^{-ikx}$:

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (A^* e^{-ikx}) (\hbar k) (A e^{ikx}) dx \\ &= \hbar k \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 e^{-ikx} e^{ikx} dx = \hbar k \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx \end{aligned}$$

وبما أن الدالة مطبوعة، فإن التكامل الأخير يساوي 1:

$$\langle p_x \rangle = \hbar k$$

هذا يعني أنه بالنسبة لجسيم ذي موجة مستوية، فإن القيمة المتوقعة للزخم هي قيمة محددة وثابتة، تتوافق تماماً مع قيمتها الذاتية.

جدول 2. ملخص علمي.

الكمية	المؤثر في بعد واحد	ملاحظة
الموضع	x	x مضاعفة في
الزخم	$-i\hbar d/dx$	هيرميتي بشروط مناسبة
الحركة	$-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$	طاقة حركية
الهاملتوني	T+V	طاقات ذاتية حقيقية

الفصل الثالث: الجسيم في صندوق أحادي البعد وتطبيقاته في البوليينات

يعتبر نموذج "الجسيم في صندوق (Particle in a 1D Box)" النموذج التأسيسي الأهم في كيمياء الكم. فعلى الرغم من بساطته، إلا أنه يبرهن رياضياً على فكرة "تكميم الطاقة (Energy Quantization)" التي تنشأ تلقائياً عند فرض قيود حدودية على حركة الجسيم. تم تصميم هذه المحاضرة لتمتد لثلاث ساعات، تغطي الاشتقاق الرياضي، وتفسير الخصائص الكمية، وصولاً إلى التطبيق الكيميائي العملي.

القسم الأول: صياغة معادلة شرودنجر والحل الرياضي

لنفترض إلكترونًا كتلته m يتحرك بحرية عبر مسار أحادي البعد طوله L (من $x = 0$ إلى $x = L$). نعرّف طاقة الوضع $V(x)$ للنظام كالتالي:

- داخل الصندوق: $0 < x < L$ (الجسيم حر تماماً، لذا $V(x) = 0$).
- خارج الصندوق: $x \leq 0$ أو $x \geq L$ (الجدار صلب لا يمكن اختراقه، لذا $V(x) = \infty$).

بسبب الجهد اللانهائي خارج الصندوق، يستحيل تواجد الجسيم هناك، مما يفرض شروطاً حدودية (Boundary Conditions) تنعدم عندها الدالة الموجية:

$$\psi(0) = 0 \quad \text{و} \quad \psi(L) = 0$$

نبدأ بمعادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن داخل الصندوق حيث $V = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

بإعادة ترتيب المعادلة:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi = 0$$

لتسهيل الحل، نعرّف الثابت $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$.

تصبح المعادلة التفاضلية من الرتبة الثانية:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

الحل الرياضي العام لهذه المعادلة هو تركيبة خطية من الدوال الجيبية:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

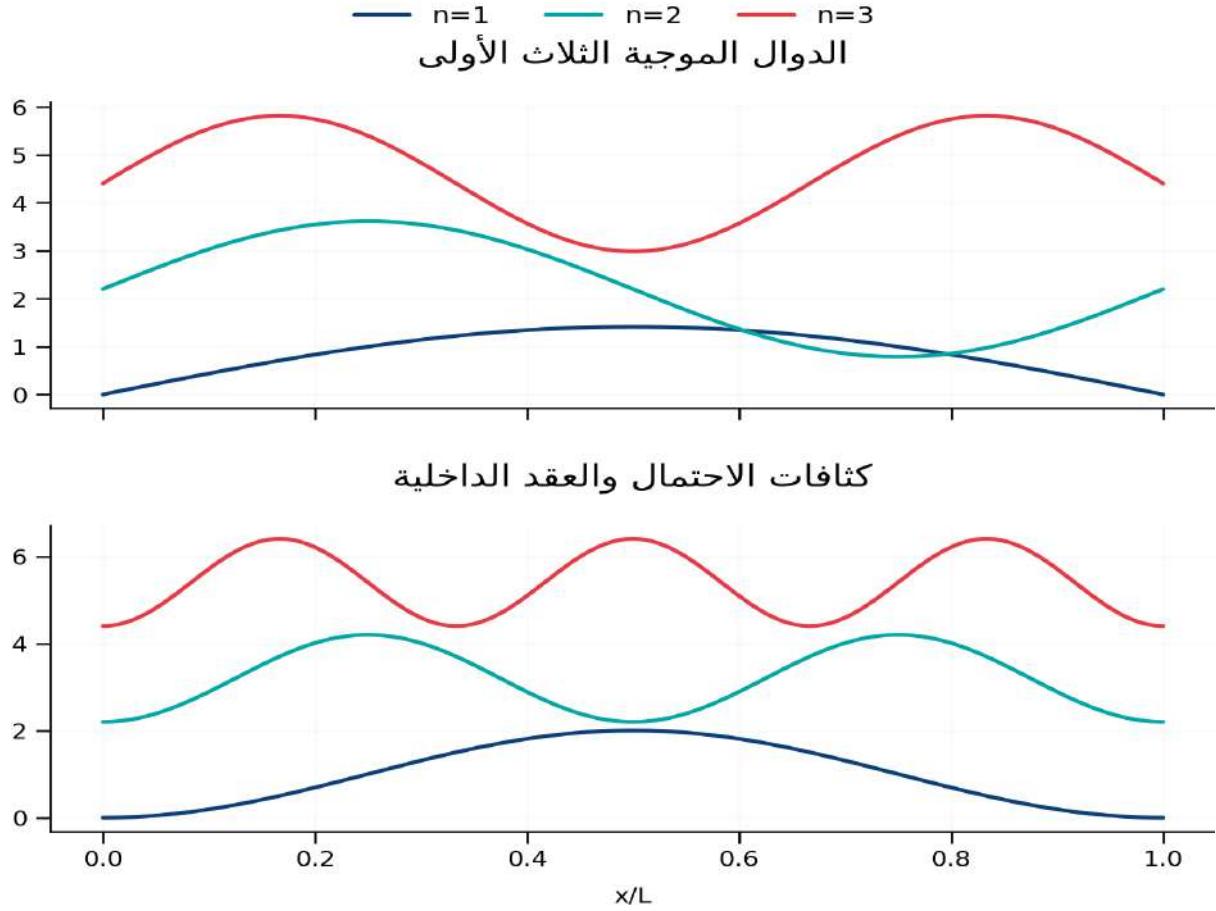
حيث A و B ثوابت التكامل.

1. الشرط الأول: عند $x = 0$ ، $\psi(0) = 0$.

$$0 = A \sin(0) + B \cos(0) \Rightarrow 0 = 0 + B(1) \Rightarrow B = 0$$

بما أن $B = 0$ ، تنقلص الدالة الموجية لتصبح:

$$\psi(x) = A \sin(kx)$$



شكل 5. الدوال الموجية والكثافات.

الشكل 5 الأول يوضح الدوال الموجية الجيبية المترابطة داخل الصندوق (ψ_n) يلاحظ ظهور "العقد (Nodes)" وهي النقاط التي تعبر فيها الدالة الصفر (حيث احتمالية تواجد الجسيم = 0). عدد العقد يساوي $n - 1$. الشكل الثاني يوضح دوال الكثافة الاحتمالية (ψ_n^2) والتي تظهر كقمم موجية حصراً، مظهرة أن الإلكترون في المستوى الأرضي $n = 1$ يميل للتواجد في منتصف الصندوق، بينما في المستوى المثار $n = 2$ تنعدم احتمالية تواجده في المنتصف.

2. الشرط الثاني: عند $x = L$ ، $\psi(L) = 0$.

$$0 = A \sin(kL)$$

بما أن A لا يمكن أن يكون صفراً (وإلا انعدم وجود الجسيم تماماً وهذا يتنافى مع الواقع)، يجب أن تكون $\sin(kL) = 0$.

الدالة الجيبية تساوي صفراً عندما تكون الزاوية من مضاعفات π . إذن:

$$kL = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}$$

حيث $n = 1, 2, 3, \dots$ وهو عدد الكم الرئيسي. لا يمكن أن يكون $n = 0$ لأن ذلك سيجعل $k = 0$ وبالتالي $\psi = 0$ في كل مكان، مما يعني عدم وجود الجسيم.

القسم الثاني: مستويات الطاقة، طاقة نقطة الصفر، والتطبيع

1. **تكميم الطاقة (Energy Quantization):** بما أننا عرّفنا $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ، واستنتجنا أن $k = \frac{n\pi}{L}$ ، يمكننا مساواة التعبيرين :

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

بتعويض $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ وترتيب المعادلة لحساب E :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

هذه هي معادلة مستويات الطاقة المسموحة للجسيم. نستنتج أن الطاقة مكممة (تعتمد على n^2) ولا تتخذ قيماً متصلة.

مستويات الطاقة: تزداد وفق مربع العدد الكمي



شكل 6. تكميم الطاقة.

2. **طاقة نقطة الصفر (Zero-Point Energy):** أقل طاقة مسموحة للنظام تحدث عندما يكون $n = 1$ (الحالة الأرضية).

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

هذه الطاقة لا تساوي صفراً! تُعرف بـ "طاقة نقطة الصفر"، وتعد تجسيدا كبيرا لمبدأ عدم اليقين. لو كانت طاقة الجسيم صفراً، لكان الجسيم ساكناً تماماً. ($p = 0 \Rightarrow \Delta p = 0$) وبما أننا نعرف أنه داخل الصندوق، فإن موقعه محدد نسبياً ($\Delta x \leq L$). التحديد الدقيق لكل من الزخم والموقع المتزامن يتنافى كلياً مع مبدأ عدم اليقين لهيزنبرج.

3. **التطبيع (Normalization) والعقد:** لإيجاد قيمة الثابت A ، نطبق شرط التطبيع (احتمالية وجود الجسيم داخل الصندوق تساوي 1):

$$\int_0^L \psi^2(x) dx = 1 \Rightarrow A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

باستخدام المتطابقة المثلثية $\sin^2(\theta) = \frac{1 - \cos(2\theta)}{2}$:

$$A^2 \int_0^L \frac{1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{2} dx = A^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{L}{4n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]_0^L = 1$$

بتعويض الحدود، الحد الجيبى ينعدم، ويتبقى:

$$A^2 \left(\frac{L}{2} - 0 \right) = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

القسم الثالث: نموذج الإلكترون الحر وتطبيقاته على البوليينات

تتألق كيمياء الكم حين توظف النماذج المجردة في حساب الخصائص التجريبية الحقيقية. تُعالج إلكترونات باي (π) غير المتمركزة في جزيئات البوليينات المقترنة خطياً، مثل جزيء 1,3-بيوتاديين (Butadiene-1,3) أو البيتا-كاروتين، وكأنها غاز إلكتروني حر يتحرك داخل صندوق أحادي البعد على طول السلسلة الكربونية المترافقة. هذا النموذج يُعرف بـ نموذج الإلكترون الحر لكوهن (Kuhn Free Electron Model).

حساب الطيف المرئي للبيوتاديين: يحتوي البيوتاديين على 4 ذرات كربون مترافقة، ويساهم كل كربون بإلكترون واحد في نظام π ، ليصبح الإجمالي 4 إلكترونات π غير متمركزة. حسب مبدأ باولي للاستبعاد، يستوعب كل مستوى طاقة كمي إلكترونين فقط متعاكسي الغزل (Spin). يتم ملء المستويات كالتالي:

- المستوى $n=1$: إلكترونان.
- المستوى $n=2$: إلكترونان. (هذا هو أعلى مدار جزيئي مشغول أو HOMO).
- المستوى $n=3$: فارغ. (هذا هو أدنى مدار جزيئي غير مشغول أو LUMO).

عندما يمتص الجزيء فوتوناً من الضوء، ينتقل إلكترون من الـ HOMO إلى الـ LUMO. الطاقة اللازمة لهذا الانتقال تُحسب بالفرق:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{3^2 h^2}{8mL^2} - \frac{2^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(9-4)h^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

يربط هذه الفجوة الطاقية بمعادلة بلانك لطاقة الفوتون ($\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$)، يمكن حساب الطول الموجي للامتصاص (λ_{max}):

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{5h^2}{8mL^2} \Rightarrow \lambda = \frac{8mcL^2}{5h}$$

وبإجراء الحسابات (كما سيوضح في التمارين)، نجد أن القيمة المحسوبة قريبة جداً من الطول الموجي التجريبي للبيوتاديين والبالغ 217 نانومتر.

يوضح النموذج كميًا أنه مع زيادة طول السلسلة المقترنة L (زيادة عدد ذرات الكربون والروابط المزدوجة المتناوبة)، يزداد المقام $8mL^2$ وتنقل الفجوة الطاقية (ΔE)، مما يؤدي إلى انزياح الطول الموجي للامتصاص نحو الأطوال الأكبر، أي نحو اللون الأحمر. (Bathochromic shift) هذا هو المبدأ الجوهري الكامن وراء ألوان المركبات العضوية كأصباغ الجزر (البيتا كاروتين) والطماطم (اللايكوبين) وغيرها.

القسم الرابع: القيود والتطبيقات المتقدمة (صبغات السيانين)

على الرغم من النجاح التعليمي لنموذج الصندوق في البوليينات، سرعان ما يلاحظ الكيميائيون قصوراً فيه عند تطبيقه على سلاسل البوليينات الطويلة جداً. السبب يكمن في "تناوب طول الرابطة (Bond-length alternation)" في البوليينات الفعلية، الروابط المزدوجة أقصر من الروابط الأحادية، مما يخلق تبايناً وتموجاً في جهد الصندوق (انحرافاً عن $V = 0$ المنتظم)، وهذه الظاهرة (المرتبطة بتشوهر بيرلز) تجعل الفجوة الطاقية لا تتناقص إلى الصفر أبداً مهما طال الجزيء.

أما **صبغات السيانين - (Cyanine dyes)** وهي صبغات عضوية مترافقة مشحونة - فتعتبر حالة استثنائية ينجح معها النموذج بشكل مذهل. بسبب الرنين المتمثل تماماً في السيانينات، تتساوى أطوال الروابط الكربونية عبر السلسلة، ويكون جهد الصندوق الداخلي مسطحاً ومنتظماً ($V \approx 0$)، فيتطابق النظام الفيزيائي الحقيقي بشكل مبهٍر مع التجريد الرياضي للجسيم في صندوق.

تمارين رياضية محلولة:

التمرين الأول (حساب طول صندوق البيوتاديين وطول موجة الامتصاص): باعتبار جزيء 1,3-بيوتاديين يحتوي على 4 ذرات كربون مترافقة، بمتوسط مسافة للرابطة (C-C) يبلغ حوالي 0.14 نانومتر. يُقدر طول الصندوق الفعال L بإضافة نصف طول رابطة من كل طرف، أي يعادل تقريباً 4 روابط C-C.

1. احسب طول الصندوق L بالمتر.

2. احسب طاقة الانتقال ΔE من HOMO إلى LUMO.

3. احسب الطول الموجي للامتصاص λ بالنانومتر، وقارنه بالقيمة التجريبية 217 نانومتر.

ثوابت: كتلة الإلكترون $m = 9.11 \times 10^{-31}$ كجم، ثابت بلانك $h = 6.626 \times 10^{-34}$ جول ثانية، سرعة الضوء $c = 3.0 \times 10^8$ م/ث

الحل:

1. حساب طول الصندوق:

$$L = 4 \times 0.14 \times 10^{-9} = 0.56 \times 10^{-9} \text{ m}$$

2. حساب ΔE : يحتوي النظام على 4 إلكترونات، الـ HOMO هو $n = 2$ والـ LUMO هو $n = 3$.

$$\Delta E = \frac{(3^2 - 2^2)h^2}{8mL^2} = \frac{5 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (0.56 \times 10^{-9})^2}$$

$$\Delta E = \frac{5 \times 43.9 \times 10^{-68}}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 0.3136 \times 10^{-18}} \approx \frac{219.5 \times 10^{-68}}{22.85 \times 10^{-49}} \approx 9.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

3. حساب الطول الموجي:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{9.6 \times 10^{-19}} = \frac{19.878 \times 10^{-26}}{9.6 \times 10^{-19}} \approx 2.07 \times 10^{-7} \text{ m}$$

النتيجة 207 نانومتر، وهي قريبة جداً من القيمة التجريبية 217 نانومتر. التوافق المذهل يثبت فاعلية هذا النموذج البسيط في تفسير الأطياف.

التمرين الثاني (تأثير طول السلسلة): إذا كان لدينا جزيء 1,3,5-هكساترايين (1,3,5-hexatriene)، الذي يحتوي على 6 ذرات كربون و 6 إلكترونات π . استنتج صيغة حساب ΔE لهذا الجزيء وهل سيمتص طولاً موجياً أطول أم أقصر من البيوتاديين؟

الحل: بما أن عدد إلكترونات π هو 6، فإن مستويات الطاقة ستمتلئ كالتالي ($n=1, n=2, n=3$). أعلى مدار مشغول (HOMO) هو $n=3$. أدنى مدار غير مشغول (LUMO) هو $n=4$. إذن:

$$\Delta E = E_4 - E_3 = \frac{(4^2 - 3^2)h^2}{8mL^2} = \frac{7h^2}{8mL^2}$$

على الرغم من أن العامل العددي (7 بدلاً من 5) زاد، إلا أن طول الصندوق L سيزداد بشكل ملحوظ (من 4 روابط إلى 6 روابط). نظراً لأن L^2 تقع في المقام وتأثيرها تربيعي، فإن الزيادة في L ستتغلب على الزيادة في البسط، مما يؤدي إلى انخفاض القيمة الكلية لـ ΔE . انخفاض الطاقة يعني طولاً موجياً أطول (Bathochromic shift)، وهو متوافق مع القاعدة العامة لزيادة طول السلسلة المترافقة.

جدول 3. ملخص علمي.

الكثافة	E_n/E_1	العقد الداخلية	n
قمة واحدة	1	0	1
قمتان	4	1	2
ثلاث قمم	9	2	3
أربع قمم	16	3	4

الفصل الرابع: المتذبذب التوافقي، الجهد المورسي، والدوار الجسي

بينما يعالج نموذج "الجسيم في صندوق" حركة الإلكترونات الانتقالية، نحتاج لفهم الأطياف الجزيئية الكيميائية التجريبية، كأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) والميكروويف، إلى نماذج جديدة تصف اهتزاز الروابط ودوران الجزيئات في الفراغ. تهدف هذه المحاضرة الممتدة لثلاث ساعات إلى الاشتقاق الرياضي المفصل لنماذج الاهتزاز التوافقي واللاتوافقي والدوران الجزيئي.

القسم الأول: المتذبذب التوافقي الكمي (Quantum Harmonic Oscillator)

عندما تهتز الذرات في جزيء ثنائي الذرة (Diatomic molecule) مثل HCl، وتتمدد الروابط وتنكمش حول مسافة الاتزان (r_e)، تبرز قوى استرجاعية توصف تقليدياً بقانون هوك (Hooke's Law). في هذا النموذج المثالي، تمثل طاقة الوضع (V) قطعاً مكافئاً (Parabola) يتناسب مع مربع الإزاحة ($x = r - r_e$):

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

حيث k هو ثابت القوة للرابطة (Force constant) ويعبر عن مدى صلابتها. لبناء المؤثر الهاملتوني لهذا النظام، نستخدم الكتلة المختزلة ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$) بدلاً من الكتلة الفردية لتسهيل معالجة حركة الذرتين معاً. معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن تصبح:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

حل هذه المعادلة التفاضلية معقد رياضياً ويتطلب استخدام متسلسلات القوى، وتكون الدوال الموجية الناتجة عبارة عن حاصل ضرب دوال جاوسية (Gaussian functions) في "كثيرات حدود هيرميت (Hermite polynomials)" (H_v). مستويات الطاقة الاهتزازية تأتي كمكمة وفق العلاقة التالية:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

حيث v هو عدد الكم الاهتزازي، و $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ وهو التردد الاهتزازي الأساسي الكلاسيكي.

النتائج الفيزيائية لنموذج المتذبذب التوافقي:

1. **المسافات المتساوية:** مستويات الطاقة الاهتزازية متساوية التباعد بشكل تام، حيث أن الفرق بين أي مستويين متتاليين هو قيمة ثابتة $\Delta E = h\nu_0$.
2. **طاقة نقطة الصفر (ZPE):** عند أدنى مستوى طاقة ممكن ($v = 0$)، الطاقة لا تساوي صفراً، بل تبلغ $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$. هذا يعني أن الجزيئات لا تتوقف أبداً عن الاهتزاز، حتى عند درجة الصفر المطلق (0 كلفن)، وهو انتصار آخر لمبدأ عدم اليقين.

3. قواعد الانتقاء الطيفي: يسمح هذا النموذج بانتقالات طيفية محددة فقط، حيث $\Delta v = \pm 1$. لذا، يُتوقع ظهور قمة امتصاص واحدة فقط في طيف ال IR الأساسي.

القسم الثاني: اللاتوافقية وجهد مورس (Anharmonicity and Morse Potential)

بالرغم من الدقة النظرية للمتذبذب التوافقي عند المستويات المنخفضة للإزاحة ($x \approx 0$)، إلا أنه يفشل تماماً عند الامتدادات الكبيرة للرابطة. القطع المكافئ لقانون هوك يفترض أن طاقة الوضع تزداد إلى ما لا نهاية مهما تباعدت الذرات. في الواقع المادي، إذا استمرت الذرات في التباعد، فإن الرابطة ستتكرر وتحدث ظاهرة التفكك الجزيئي (Dissociation)، وتصبح طاقة الوضع ثابتة.

هنا قدم الفيزيائي فيليب مورس (Philip Morse) عام 1929 نموذجاً أدق بكثير، وهو "جهد مورس (Morse Potential)" الذي يُدخل تأثيرات اللاتوافقية (Anharmonicity) وقابلية الروابط للكسر. يُعطى الجهد بالمعادلة:

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

حيث:

- D_e : عمق بئر الجهد، ويمثل طاقة التفكك انطلاقاً من قاع البئر (موضع الاتزان r_e).
- r_e : طول الرابطة عند الاتزان.
- a : ثابت يتحكم في "عرض" بئر الجهد، ويرتبط بثابت القوة k بالعلاقة $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$.

إذا قمنا بنشر معادلة مورس باستخدام متسلسلة تايلور حول نقطة الاتزان ($r - r_e \approx 0$)، سنجد أن الحد الثاني هو $\frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ ، مما يثبت أن جهد مورس يؤول إلى المتذبذب التوافقي في الإزاحات الصغيرة جداً.

مستويات الطاقة الاهتزازية لجهد مورس: عند استخدام جهد مورس في معادلة شرودنجر، تصبح مستويات الطاقة (مُعبر عنها بوحدات العدد الموجي $G(v)$ بـ cm^{-1} كالتالي:

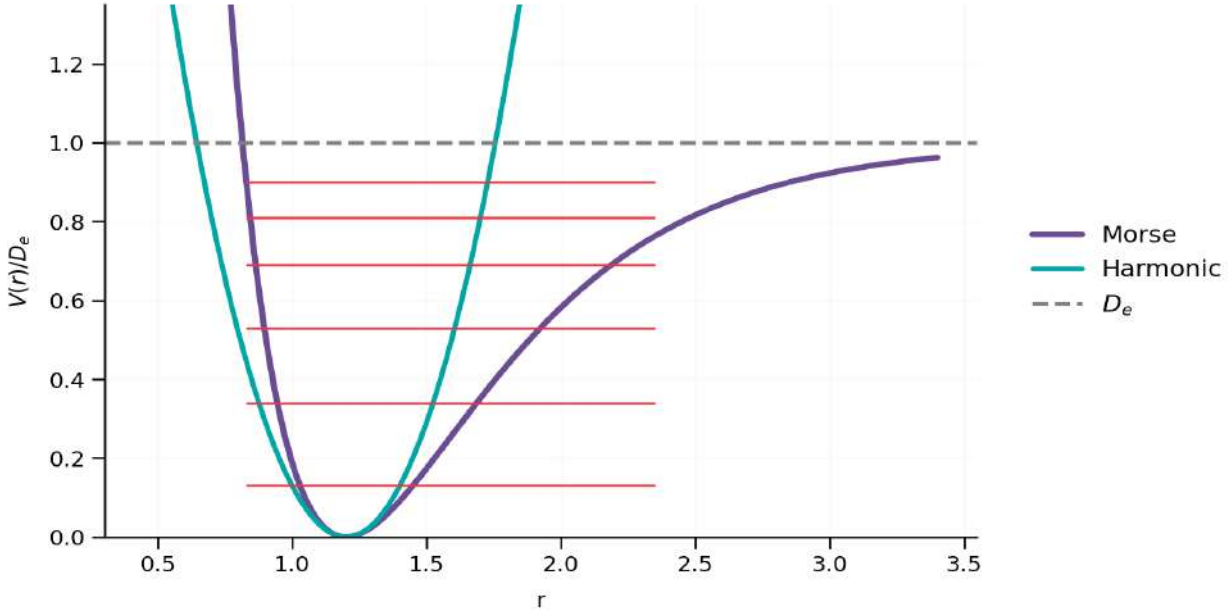
$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

حيث ω_e هو التردد التوافقي المكافئ، و $\omega_e x_e$ هو "ثابت اللاتوافقية". الحدث الأبرز في هذا النموذج هو ظهور الحد التربيعي السالب، والذي يعني أن المسافة بين مستويات الطاقة الاهتزازية المجاورة تتناقص خطياً كلما زادت قيمة v ، حتى تتقارب تماماً ويتلاشى الفرق عند حد التفكك الجزيئي.

كما يُحسب التفكك الحقيقي للجزيء (D_0) انطلاقاً من الحالة الأرضية ($v = 0$) وليس من قاع البئر:

$$D_0 = D_e - \text{Zero Point Energy}$$

جهد مورس مقارنة بالجهد التوافقي



شكل 7. جهد مورس.

يفسر هذا النموذج اللاتوافقي ظهور "أطياف التوافقيات (Overtones) "في IR ، وهي انتقالات مثل $\Delta v = +2$ (التوافقية الأولى) أو $\Delta v = +3$ ، والتي كانت ممنوعة تماماً في المتذبذب التوافقي البسيط.

القسم الثالث: الدوار الجسئ والطيف الدوراني (Rigid Rotor Model)

بعد فهم الاهتزاز، ننتقل لدوران الجزيء حول مركز كتلته. أبسط نموذج هو "الدوار الجسئ (Rigid Rotor)"، والذي يفترض جزيئاً ثنائي الذرة ككتلتين نقطيتين متصلتين بمسافة ثابتة r .



يُعطى عزم القصور الذاتي (I , Moment of Inertia) بالعلاقة:

$$I = \mu r^2$$

وبما أن المسافة r ثابتة، فإن طاقة الوضع $V = 0$. المعادلة الموجية تعتمد فقط على الزوايا (θ, ϕ) في الإحداثيات الكروية، وتعرف حلولها بـ "التوافقيات الكروية (Spherical Harmonics, Y_{J,M_J})". تُكَمِّم مستويات الطاقة الدورانية وفق عدد الكم الدوراني (J) حيث $J = 0, 1, 2, \dots$ (بالعلاقة:

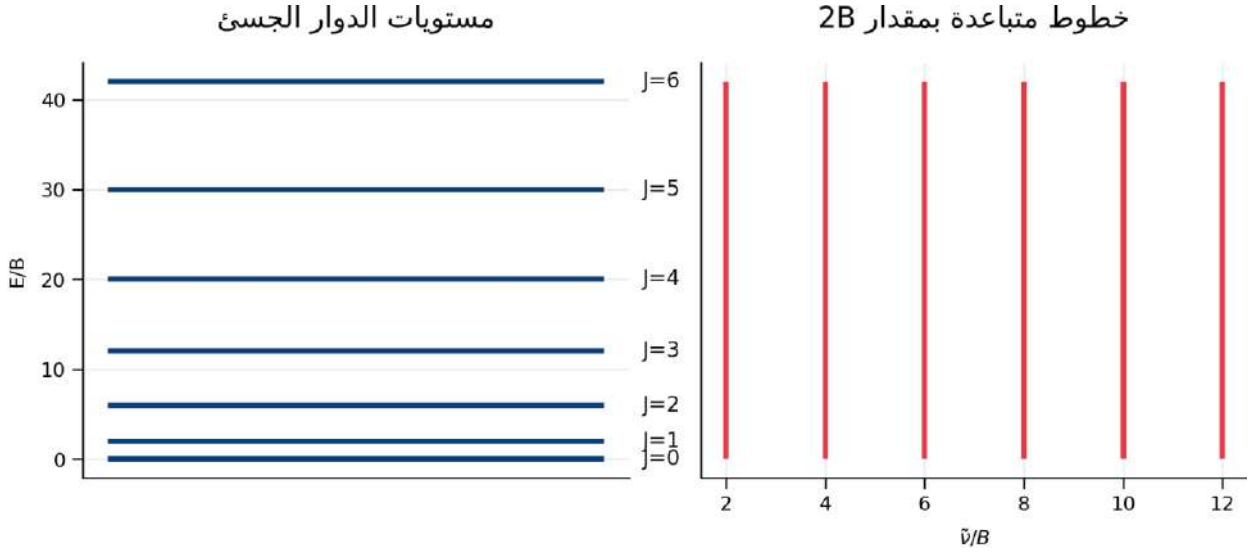
$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

ولأن علماء الأطياف يفضلون استخدام وحدات العدد الموجي (cm^{-1})، تُكتب الطاقة كالتالي:

$$F(J) = BJ(J + 1)$$

حيث $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ وهو يُعرف بـ الثابت الدوراني (Rotational Constant)

يمثل طيف المايكروويف (Microwave spectroscopy) انتقالات بين هذه المستويات. ($\Delta J = +1$) وبقياس التباعد بين خطوط الطيف (والذي يساوي $2B$)، يمكن حساب عزم القصور الذاتي I ومنه يُستنتج طول الرابطة الدقيق r بين الذرتين.



شكل 8. خطوط ومستويات الدوار الجسيئ .

الخطوط الأفقية تمثل مستويات الطاقة. في القطع المكافئ، تكون المسافات بين الخطوط متساوية باستمرار. أما في جهد مورس، فتتقارب الخطوط الأفقية من بعضها البعض كلما صعدنا للأعلى (بسبب اللاتوافقية) حتى تصل إلى النهاية عند تفكك الرابطة. كما يتم توضيح الفرق البصري بين D_e (عمق البئر الكلي) و D_0 (طاقة التفكك انطلاقاً من خط $v = 0$).

القسم الرابع: التمارين المحلولة والتطبيقات العملية

التمرين الأول (المتذبذب التوافقي وطاقة نقطة الصفر):

جزيء كلوريد الهيدروجين ($^1H^{35}Cl$) يمتلك ثابت قوة رابطة $k = 481 \text{ N/m}$.

1. احسب التردد الاهتزازي الأساسي ν_0 بالهرتز.

2. احسب طاقة نقطة الصفر (ZPE) بالجول.

($1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ، 34.97 amu ، نواة الكلور 1.008 amu $\approx$ كتلة نواة الهيدروجين)

الحل:

1. نحسب أولاً الكتلة المختزلة μ :

$$\mu = \frac{(1.008)(34.97)}{1.008 + 34.97} \text{ amu} = \frac{35.249}{35.978} = 0.979 \text{ amu}$$

نحول الكتلة المختزلة للكيلوجرام:

$$\mu = 0.979 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.626 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

نحسب التردد ν_0 :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3.14} \sqrt{\frac{481}{1.626 \times 10^{-27}}} = 0.159 \sqrt{2.95 \times 10^{29}} \\ &= 0.159 \times 5.43 \times 10^{14} \approx 8.65 \times 10^{13} \text{ Hz} \end{aligned}$$

2. حساب طاقة نقطة الصفر E_0 :

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 = 0.5 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (8.65 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}) \approx 2.86 \times 10^{-20} \text{ J}$$

التمرين الثاني (جهد مورس والانتقالات الطيفية):

$$\omega_e x_e = \text{ثابت اللاتوافقية} \quad \omega_e = 2990 \text{ cm}^{-1} \quad \text{لجزء معين، وُجد أن التردد الاهتزازي التوافقي المكافئ} \quad 52 \text{ cm}^{-1}$$

1. احسب طاقة المستوى الأرضي $v = 0$ والمستوى المثار الأول $v = 1$ والمستوى $v = 2$ بوحدة cm^{-1} .

2. ما هي طاقة الانتقال الأساسي ($\text{Fundamental transition}, v = 0 \rightarrow 1$) وطاقة الانتقال التوافقي الأول

؟(First overtone, $v = 0 \rightarrow 2$)

الحل:

1. نستخدم معادلة القيم الطاقية لجهد مورس $G(v) = \omega_e(v + 0.5) - \omega_e x_e(v + 0.5)^2$

للمستوى $v = 0$:

$$G(0) = 2990(0.5) - 52(0.5)^2 = 1495 - 52(0.25) = 1495 - 13 = 1482 \text{ cm}^{-1}$$

للمستوى $v = 1$:

$$G(1) = 2990(1.5) - 52(1.5)^2 = 4485 - 52(2.25) = 4485 - 117 = 4368 \text{ cm}^{-1}$$

للمستوى $v = 2$:

$$G(2) = 2990(2.5) - 52(2.5)^2 = 7475 - 52(6.25) = 7475 - 325 = 7150 \text{ cm}^{-1}$$

2. طاقة الانتقال الأساسي:

$$\Delta G_{0 \rightarrow 1} = G(1) - G(0) = 4368 - 1482 = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

طاقة الانتقال التوافقي الأول:

$$\Delta G_{0 \rightarrow 2} = G(2) - G(0) = 7150 - 1482 = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

(نلاحظ هنا أن الانتقال التوافقي الأول 5668 cm^{-1} أقل من ضعف الانتقال الأساسي 2×2886)

5772 cm^{-1} بسبب تأثير اللاتوافقية وتقارب المستويات في جهد مورس).

جدول 4. ملخص علمي.

النموذج	الطاقة	متساو	قاعدة الانتقاء
توافقي	$(v+1/2)h\nu$	متساو	$\Delta v = \pm 1$
مورس	يتضمن اللاتوافقية	يتناقص قرب التفكك	تظهر التوافقيات
دوار جسي	$BJ(J+1)$	B الخطوط الطيفية 2	$\Delta J = \pm 1$

الفصل الخامس: ذرة الهيدروجين والمدارات الذرية والوصف الكروي ثلاثي

الأبعاد

تعتبر دراسة ذرة الهيدروجين تنوياً لتطبيقات ميكانيكا الكم التحليلية، فهي النظام الكيميائي الواقعي الوحيد الذي يمكن حل معادلة شرودنجر له بدقة مطلقة (نظام ذو جسيمين: إلكترون وبروتون). هذا الحل يمثل الأساس النظري لكافة مفاهيم المدارات الذرية (Orbitals) والتوزيع الإلكتروني التي يبنى عليها علم الكيمياء.

القسم الأول: المؤثر الهاملتوني والإحداثيات الكروية

الجهد الكهربائي المستخدم لذرة الهيدروجين هو جهد الجذب الكولومي المركزي، والذي يعتمد حصرياً على المسافة الشعاعية r بين النواة والإلكترون:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

نظراً للتماثل الكروي (Spherical symmetry) لهذا الجهد، فإن استخدام الإحداثيات الديكارتية (x, y, z) يؤدي إلى معادلات تفاضلية شديدة التعقيد. لذلك، يتم تحويل المؤثر الهاملتوني $\hat{H}$ إلى الإحداثيات الكروية القطبية (r, θ, ϕ) ، حيث:

- r : المسافة القطرية من النواة.

- θ : زاوية السم (Zenith angle) وتتراوح من 0 إلى π .

- ϕ : الزاوية السمتية الاستوائية (Azimuthal angle) وتتراوح من 0 إلى 2π .

يأخذ مؤثر الطاقة الحركية في هذه الإحداثيات شكل مؤثر "لابلاسيان" (∇^2) المعقد. ولحل معادلة شرودنجر $\hat{H}\psi = E\psi$ ، نلجأ إلى تقنية رياضية حيوية تُدعى **فصل المتغيرات (Separation of Variables)**. نفترض أن الدالة الموجية الكلية $\psi(r, \theta, \phi)$ هي حاصل ضرب دالتين مستقلتين:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi)$$

عند التعويض، تنفصل المعادلة التفاضلية الجزئية الكبرى إلى معادلتين:

1. معادلة قطرية (Radial Equation) تعتمد على r فقط.

2. معادلة زاوية (Angular Equation) تعتمد على θ, ϕ فقط.

القسم الثاني: الدالة الزاوية والتوافقيات الكروية

الجزء الزاوي $Y(\theta, \phi)$ يُعرف بـ **التوافقيات الكروية (Spherical Harmonics)**. هذا الجزء مسؤول حصرياً عن تحديد الشكل الفراغي للمدار الذري واتجاهه في الفراغ. ينبثق من حل هذه المعادلة الزاوية عدنان كمّيان طبيعيين كشروط للحلول المقبولة رياضياً:

1. **عدد الكم الزاوي (l):** يحدد الزخم الزاوي المداري الفعلي للإلكترون، ويأخذ قيمة صحيحة ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$).

2. **عدد الكم المغناطيسي (m):** يحدد شكل المدار.

○ $l = 0$ مدار s (كروي الشكل، ليس له اعتماد زاوي).

○ $l = 1$ مدار p (على شكل فصين متقابلين).

○ $l = 2$ مدار d (أشكال معقدة غالباً بأربعة فصوص).

2. **عدد الكم المغناطيسي (m_l):** يحدد التوجيه الفراغي للمدار بالنسبة لمحور مرجعي (عادة z) في وجود مجال مغناطيسي. يأخذ القيم من $-l$ إلى $+l$. على سبيل المثال، لمدار p ($l = 1$)، لدينا ثلاث قيم: $-1, 0, +1$ ، والتي تقابل المدارات المتعامدة p_x, p_y, p_z .

القسم الثالث: الدالة القطرية ودالة التوزيع القطري

الجزء القطري $R_{n,l}(r)$ مبني رياضياً على ما يُعرف بـ "دوال لاجير المرتبطة" (Associated Laguerre polynomials) مضروبة في دالة أسية متناقصة $e^{-\rho}$. هذا الجزء يتحكم بحجم المدار وامتداد الكثافة الإلكترونية قطرياً. ينبثق منه العدد الكمي الأهم: **عدد الكم الرئيسي (n)**: يأخذ أرقاماً صحيحة موجبة ($n = 1, 2, 3, \dots$). وهو الذي يحدد طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين وفق العلاقة التي تتطابق بشكل ساحر مع نموذج بور القديم:

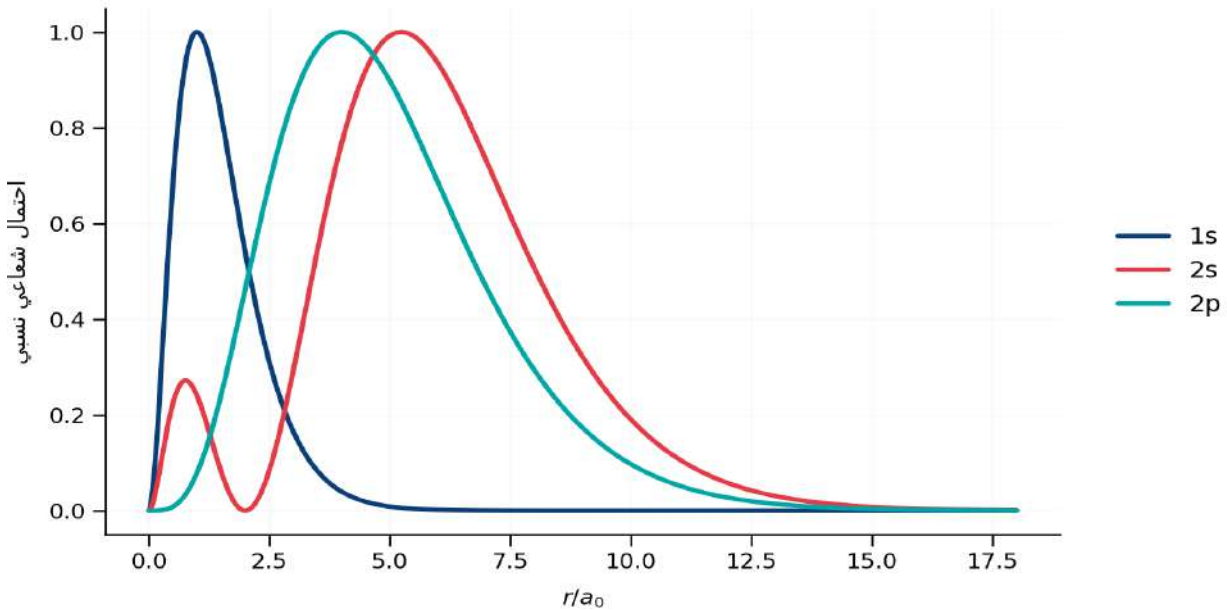
$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

لتبسيط المفاهيم البصرية، يفضل الكيميائيون دراسة دالة التوزيع القطري للاحتمالية (Radial Distribution Function) بدلاً من الكثافة الاحتمالية المجردة. تُعطى دالة التوزيع الشعاعي بالعلاقة:

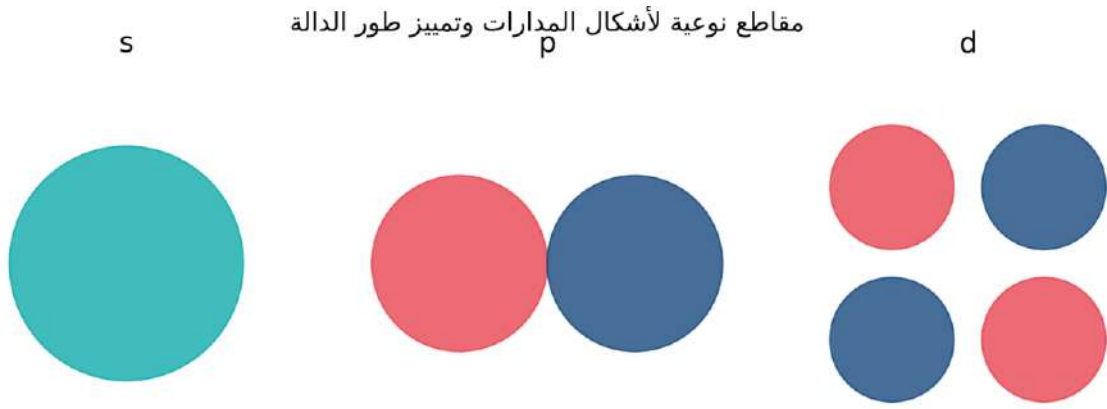
$$P(r) = 4\pi r^2 [R(r)]^2$$

تخبرنا هذه الدالة عن احتمالية تواجد الإلكترون عند أي نقطة على قشرة كروية كاملة نصف قطرها r وسُمكها dr . بالنسبة لمدار $1s$ ، تبدأ هذه الدالة من الصفر (عند النواة، لأن $r^2 = 0$)، ثم تصل إلى قمة عظمى، وتتناقص.

توزيعات الاحتمال الشعاعي لمدارات الهيدروجين



شكل 9. التوزيع الشعاعي.



شكل 10. أشكال المدارات.

العقد (Nodes) في المدارات: العقدة هي سطح تكون فيه الكثافة الاحتمالية صفراً.

- إجمالي العقد لأي مدار يُعطى رياضياً ويساوي $n - 1$.
- العقد الزاوية (الأسطح المستوية والمخروطية) تساوي l .
- العقد القطرية (القشور الكروية الفارغة) تساوي $n - l - 1$.

القسم الرابع: التمارين المحلولة

التمرين الأول (حساب القيمة العظمى لمدار 1s): الدالة القطرية لمدار 1s لذرة الهيدروجين تُعطى بالعلاقة:

$$R_{1s}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

حيث a_0 هو نصف قطر بور. باستخدام التفاضل، أثبت أن المسافة الأكثر احتمالية (القيمة العظمى لدالة التوزيع القطري) لتواجد الإلكترون في هذا المدار هي بالضبط نصف قطر بور a_0 .

الحل:

1. نكتب دالة التوزيع القطري $P(r)$:

$$P(r) = 4\pi r^2 [R_{1s}(r)]^2 = 4\pi r^2 \left[2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \right]^2 = C r^2 e^{-2r/a_0}$$

(حيث C ثابت يجمع كافة الثوابت).

2. لإيجاد القيمة العظمى، نفاضل $P(r)$ بالنسبة لـ r ونساوي الناتج بالصفر:

$$\frac{dP}{dr} = C \left[2r e^{-2r/a_0} + r^2 \left(-\frac{2}{a_0} \right) e^{-2r/a_0} \right] = 0$$

3. نقسم على $C e^{-2r/a_0}$ (بما أنه لا يساوي صفراً):

$$2r - \frac{2r^2}{a_0} = 0$$

4. بما أن $r \neq 0$ للقيمة العظمى، نقسم على $2r$:

$$1 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow r = a_0$$

وهذا يثبت أن المسافة الأكثر احتمالية للإلكترون في ميكانيكا الكم لمدار s1 تتطابق مع المدار الثابت في نظرية بور القديمة!

التمرين الثاني (العقد في المدارات): احسب عدد العقد الإجمالية، والعقد الزاوية، والعقد القطرية للمدارات التالية: 3p، 4d، 5s.

الحل:

نستخدم القواعد: الإجمالي = $n - 1$ ، الزاوية = l ، القطرية = $n - l - 1$.

1. المدار 3p: ($n = 3, l = 1$)

- الإجمالي = $3 - 1 = 2$.
- العقد الزاوية = 1 (مستوى واحد يقطع الفصين).
- العقد القطرية = $3 - 1 - 1 = 1$ (قشرة كروية واحدة فارغة).

2. المدار 4d: ($n = 4, l = 2$)

- الإجمالي = $4 - 1 = 3$.
- العقد الزاوية = 2.
- العقد القطرية = $4 - 2 - 1 = 1$.

3. المدار 5s: ($n = 5, l = 0$)

- الإجمالي = $5 - 1 = 4$.
- العقد الزاوية = 0.
- العقد القطرية = $5 - 0 - 1 = 4$ (أربع قشور كروية متداخلة فارغة).

جدول 5. ملخص علمي.

المدار	n	l	العقد الكلية	الزاوية	الشعاعية
1s	1	0	0	0	0
2s	2	0	1	0	1
2p	2	1	1	1	0
4d	4	2	3	2	1

الفصل السادس: الأنظمة متعددة الإلكترونات وطرق التقريب الرياضية

تمثل ذرة الهيليوم الانعطاف الأبرز في كيمياء الكم؛ فبمجرد إضافة إلكترون ثانٍ لنواة ذرة الهيدروجين، تصبح معادلة شرودنجر مستحيلة الحل تحليلياً. تم تكريس هذه المحاضرة لفهم سبب هذا العجز الرياضي والتدرب المكثف على "طرق التقريب" (Approximation Methods) التي تعتبر حجر الزاوية الذي بنيت عليه الكيمياء الحاسوبية الحديثة.

القسم الأول: معضلة الجسم الثلاثي في ذرة الهيليوم

نظام ذرة الهيليوم يحتوي على نواة بشحنة $Z = 2$ وإلكترونين. المؤثر الهاملتوني يتكون من طاقة حركية لكل إلكترون، وطاقة جذب كولومي لكل إلكترون نحو النواة، وطاقة التنافر بين الإلكترونين:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

يُمكن إعادة كتابة المعادلة كالتالي:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

حيث $\hat{H}_1$ و $\hat{H}_2$ هما هاملتونيان هيدروجينيان متطابقان للإلكترونين. المشكلة الرياضية العظمى تكمن في الحد الأخير (التنافر الإلكتروني $1/r_{12}$). وجود المسافة البينية r_{12} يربط بين إحداثيات الإلكترونين بشكل يستحيل معه استخدام طريقة "فصل المتغيرات" التي نجحت في ذرة الهيدروجين.

لتجاوز ذلك، يجب استخدام "طرق التقريب". إذا تجاهلنا حد التنافر تماماً (كمحاولة مبذوبة الصفرية)، ستكون الدالة الموجية مجرد حاصل ضرب دالتي هيدروجين $1s$:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0}$$

بحساب متوقع الطاقة باستخدام هذه الدالة التقريبية وإدخال حد التنافر كطاقة إضافية، نجد أن الطاقة المحسوبة للأساس الذري هي -74.8 eV ، مقارنة بالقيمة التجريبية البالغة -79.02 eV . الخطأ هنا كبير جداً والسبب فيزيائي: استخدمنا الشحنة النووية الكاملة $Z = 2$ ، متجاهلين ظاهرة "الحجب" (Shielding) حيث يحجب كل إلكترون جزءاً من الشحنة النووية عن الإلكترون الآخر.

القسم الثاني: طريقة التباير (Variational Method)

تعتبر نظرية التباير أداة رياضية جبارة لإيجاد طاقة الحالة الأرضية. تُبنى على "مبدأ التباير" الذي ينص رياضياً على أنه لأي نظام هاملتوني $\hat{H}$ له طاقة حالة أرضية حقيقية غير معروفة E_0 ، فإن استخدام أي دالة موجية تجريبية مقبولة (Trial function, ψ_{trial}) لحساب قيمة التوقع للطاقة سيُنتج دائماً طاقة أعلى من أو تساوي الطاقة الحقيقية:

$$E_{trial} = \frac{\int \psi_{trial}^* \hat{H} \psi_{trial} d\tau}{\int \psi_{trial}^* \psi_{trial} d\tau} \geq E_0$$

التكتيك العملي:

1. نبتكر دالة تجريبية ψ_{trial} تحتوي على بارامتر متغير واحد أو أكثر (مثل α, β, ζ).
2. نحسب متوقع الطاقة كدالة في هذا البارامتر $E(\zeta)$.
3. لإيجاد أفضل تقريب، نبحث عن أدنى قيمة للطاقة بتقليلها رياضياً (التفاضل والمساواة بالصفر):

$$\frac{dE}{d\zeta} = 0$$
4. نحصل على البارامتر الأمثل، ونعوضه مرة أخرى في الدالة للحصول على أفضل دالة وأقرب طاقة للواقع.

القسم الثالث: التطبيق على الهيليوم والشحنة النووية الفعالة

نوظف طريقة التباير على ذرة الهيليوم بإدخال المفهوم الكيميائي "الشحنة النووية الفعالة" (Effective Nuclear Charge, ζ) كبارامتر تبايري في الدالة التجريبية:

$$\psi_{trial} = \frac{\zeta^3}{\pi a_0^3} e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0}$$

عندما نضع هذه الدالة في معادلة متوقع الطاقة ونجري تكاملات معقدة لحساب الطاقة الحركية، طاقة الجذب، وطاقة التنافر الإلكتروني، نصل إلى معادلة الطاقة بوحدات الهارتري (hartrees) كدالة في ζ :

$$E(\zeta) = \zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta$$

لتقليل الطاقة لأدنى حد ممكن لتقترب من القيمة الحقيقية، نفاضل المعادلة بالنسبة للبارامتر ζ ونساوي الناتج بالصفر:

$$\frac{dE}{d\zeta} = 2\zeta - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

بحل المعادلة البسيطة لإيجاد ζ :

$$2\zeta = 2Z - \frac{5}{8} \Rightarrow \zeta = Z - \frac{5}{16}$$

للـهيليوم ($Z = 2$):

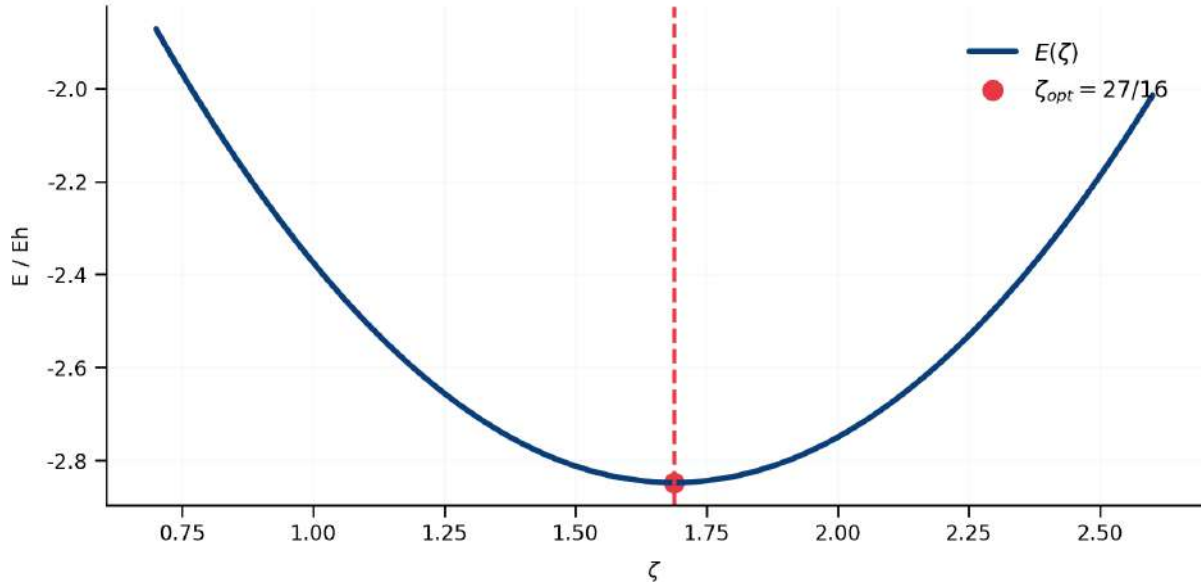
$$\zeta = 2 - 0.3125 = 1.6875$$

هذا الرقم 1.6875 يمثل الشحنة النووية الفعالة. وهو برهان رياضي رائع على أن قوة الجذب النووي قد انخفضت من 2 إلى 1.68 بسبب ظاهرة التنافر الإلكتروني (الحجب). بتعويض هذه القيمة في معادلة الطاقة:

$$E(1.6875) = (1.6875)^2 - 2(2)(1.6875) + \frac{5}{8}(1.6875) = -2.847 \text{ hartrees} \approx -77.48 \text{ eV}$$

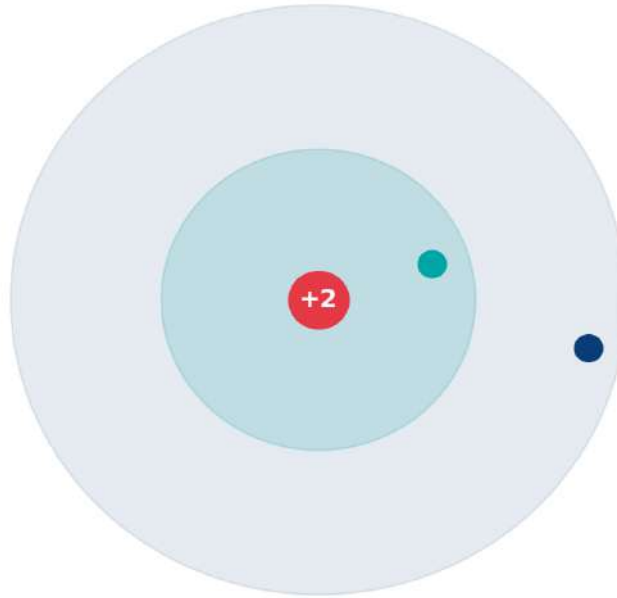
هذه القيمة قريبة جداً من القيمة التجريبية (-79.02 eV)، بنسبة خطأ تقارب 2% فقط، مما يبرهن على الفاعلية الهائلة لطريقة التغير.

تقليل طاقة الهيليوم بطريقة التغير



شكل 11. الطاقة التغيرية.

تصور نوعي للحجب الإلكتروني



شكل 12. الحجب الإلكتروني.

في هذا المظهر يوضح كيف يقوم الإلكترون الداخلي بعمل "حجب" (Shielding) لخطوط المجال الكهربائي، بحيث لا يرى الإلكترون الثاني الشحنة النووية الكاملة +2 بل يرى شحنة "فعالة" تعادل +1.68. هذا الرسم يربط المفاهيم الرياضية المعقدة لتكامل التنافر الكولومي بالمفهوم الكيميائي البسيط.

القسم الرابع: التمارين المحلولة ونظرية الاضطراب

بالإضافة للتغاير، تُستخدم نظرية الاضطراب (Perturbation Theory). تعتمد على تقسيم الهاملتوني إلى جزء معروف الحل $\hat{H}^0$ وجزء مضطرب صغير $\hat{H}'$ (مثل التناظر الكولومي r12/1). وتُحسب التصحيحات كمتسلسلة:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \dots$$

التمرين الأول (تطبيق مبدأ التغاير على المتذبذب التوافقي): لنفترض أننا لا نعرف الحل الدقيق للمتذبذب التوافقي D1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

اقترحنا دالة تجريبية مطبوعة من النوع الجاوسي:

$$\psi_{trial} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2}$$

حيث α بارامتر تغايري. بإجراء التكاملات، وُجد أن متوقع الطاقة يُعطى بالمعادلة:

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{k}{8\alpha}$$

استخدم طريقة التغاير لإيجاد القيمة المثلى لـ α ، ثم احسب طاقة الحالة الأرضية، وقارنها بالحل الدقيق.

الحل:

1. لإيجاد القيمة المثلى، نفاضل E بالنسبة لـ α ونساوي بالصففر:

$$\frac{dE}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{k}{8\alpha^2} = 0$$

2. نحل المعادلة لإيجاد α :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{k}{8\alpha^2} \Rightarrow \alpha^2 = \frac{km}{4\hbar^2} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}$$

3. نعوض البارامتر الأمثل α في معادلة الطاقة:

$$E_{min} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt{km}}{2\hbar}\right) + \frac{k}{8} \left(\frac{2\hbar}{\sqrt{km}}\right) = \frac{\hbar\sqrt{k}}{4\sqrt{m}} + \frac{\hbar k}{4\sqrt{km}}$$

بالتبسيط (بما أن $\frac{k}{\sqrt{km}} = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{m}}$):

$$E_{min} = \frac{\hbar\sqrt{k}}{4\sqrt{m}} + \frac{\hbar k}{4\sqrt{km}} = \frac{\hbar}{4}\sqrt{\frac{k}{m}} + \frac{\hbar}{4}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

وبما أن التردد الزاوي $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ ، فإن:

$$E_{min} = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\nu$$

النتيجة هي تماماً طاقة نقطة الصفر الدقيقة للمتذبذب التوافقي! الدالة الجاوسية لم تكن مجرد تقريب، بل هي الحل الدقيق الفعلي للحالة الأرضية.

جدول 6. ملخص علمي.

الطريقة	المبدأ	النتيجة	القيود
التغاير	تقليل قيمة توقع الطاقة	حد علوي لطاقة الأساس	تعتمد الدقة على الدالة التجريبية
الاضطراب	$H=H_0+\lambda H'$	تصححات مرتبة	يلزم اضطراب مناسب
مجال متوسط	تفاعل مع متوسط بقية الإلكترونات	معادلات أحادية الإلكترون	يهمل جزءاً من الارتباط

الفصل السابع: التركيب الإلكتروني الدقيق ورموز الحدود الذرية (Term Symbols)

توزيع الإلكترونات المعتاد الذي يدرسه الطلاب (مثل $1s^2 2s^2 2p^2$ للكربون) هو مجرد تقريب إجمالي. في الواقع، بسبب تداخلات الحركات المغزلية للإلكترونات وحركاتها المدارية (Spin-Orbit Coupling)، والتنافر الكولومي المعقد بينها، ينقسم هذا التكوين الإلكتروني الواحد إلى مستويات طاقة فرعية تُدعى "الحالات الدقيقة" (Microstates) والتي تُجمَع في مستويات طاقة تُدعى "الحدود الطاقية" (Energy Terms)، ويُرمز لها بـ رموز الحدود (Term Symbols). تمتد هذه المحاضرة لثلاث ساعات لتدريب الطلاب على استنتاج هذه الرموز.

القسم الأول: ازدواج راسل-ساوندز (Russell-Saunders L-S Coupling)

في الذرات الخفيفة (كالتالي في الدورات الأولى والثانية)، يكون التفاعل الكهروستاتيكي بين الإلكترونات أقوى بكثير من التفاعل المغناطيسي المغزلي المداري. لذا نستخدم نظام (L-S Coupling):

1. تتزوج الزخوم الزاوية المدارية (l_i) لجميع الإلكترونات لتنتج الزخم المداري الكلي (L):

$$L = \sum m_l$$

2. تتزوج الزخوم المغزلية (s_i) لجميع الإلكترونات لتنتج الزخم المغزلي الكلي (S):

$$S = \sum m_s$$

3. يتفاعل الزخم L مع S (Spin-Orbit coupling) لإنتاج الزخم الزاوي الكلي للذرة (J)، والذي يأخذ قيمةً متدرجة من $|L - S|$ إلى $|L + S|$.

الشكل القياسي لرمز الحد هو:

$$2S+1 L_J$$

حيث:

- القيمة $(2S + 1)$ تسمى التعددية المغزلية (Spin Multiplicity) (أحادي، ثنائي، ثلاثي...).
- الحرف L يُكتب كحرف أبجدي كبير بناءً على قيمة الزخم المداري الكلي:

$(L = 0 \rightarrow S), (L = 1 \rightarrow P), (L = 2 \rightarrow D), (L = 3 \rightarrow F)$ ، وهكذا.

القسم الثاني: الحالات الصغرى (Microstates) وتوليد الحدود لذرة الكربون

ذرة الكربون ($1s^2 2s^2 2p^2$):

المدارات الممتلئة ($1s, 2s$) لا تساهم في الزخم الكلي (مجموعها صفر). التركيز يكون على إلكترونين p^2 . غلاف p يحتوي على 3 أوربيتالات ($m_l = +1, 0, -1$). يمكن لكل أوربيتال استيعاب إلكترونين بغزلين متعاكسين ($\pm 1/2$). إذن لدينا 6 "غرف" (Spin-orbitals) متاحة لنوزع فيها إلكترونين. نحسب إجمالي الحالات الصغرى (Microstates) بقانون التوافيق:

$$N = \frac{G!}{e! (G - e)!} = \frac{6!}{2! 4!} = 15 \text{ microstates}$$

يتم بناء جدول لهذه الحالات الـ 15 بتحديد قيمة M_L (مجموع m_l) و M_S (مجموع m_s) لكل حالة. بتجميع هذه الحالات واستخراج الحدود الممكنة:

1. الحد ^1D : أعلى قيمة M_L ممكنة هي +2 مع $M_S = 0$ (إلكترونان في أوربيتال $m_l = +1$ بغزل متعاكس). هذا يعني أن $L = 2$ (إذن الحرف D) و $S = 0$ (إذن التعددية 1). هذا الحد ^1D يحتوي على 5 حالات صغرى (لأن $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 1 = 5$).
2. الحد ^3P : بعد استبعاد حالات ^1D ، أعلى M_L متبقي هو +1 مع أعلى M_S يساوي +1 هذا يعني $L = 1$ (الحرف P) و $S = 1$ (التعددية 3). هذا الحد يحتوي على $3 \times 3 = 9$ حالات صغرى. وبما أن $L = 1$ و $S = 1$ ، فإن قيم J الممكنة هي $2, 1, 0$. إذن الحد يتشعب إلى: $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$.
3. الحد ^1S : تبقى حالة واحدة بـ $M_L = 0$ و $M_S = 0$. إذن $L = 0$ و $S = 0$.

المجموع: $15 = 5 + 9 + 1$ حالة صغرى، وهو ما يطابق الحساب الأولي تماماً.

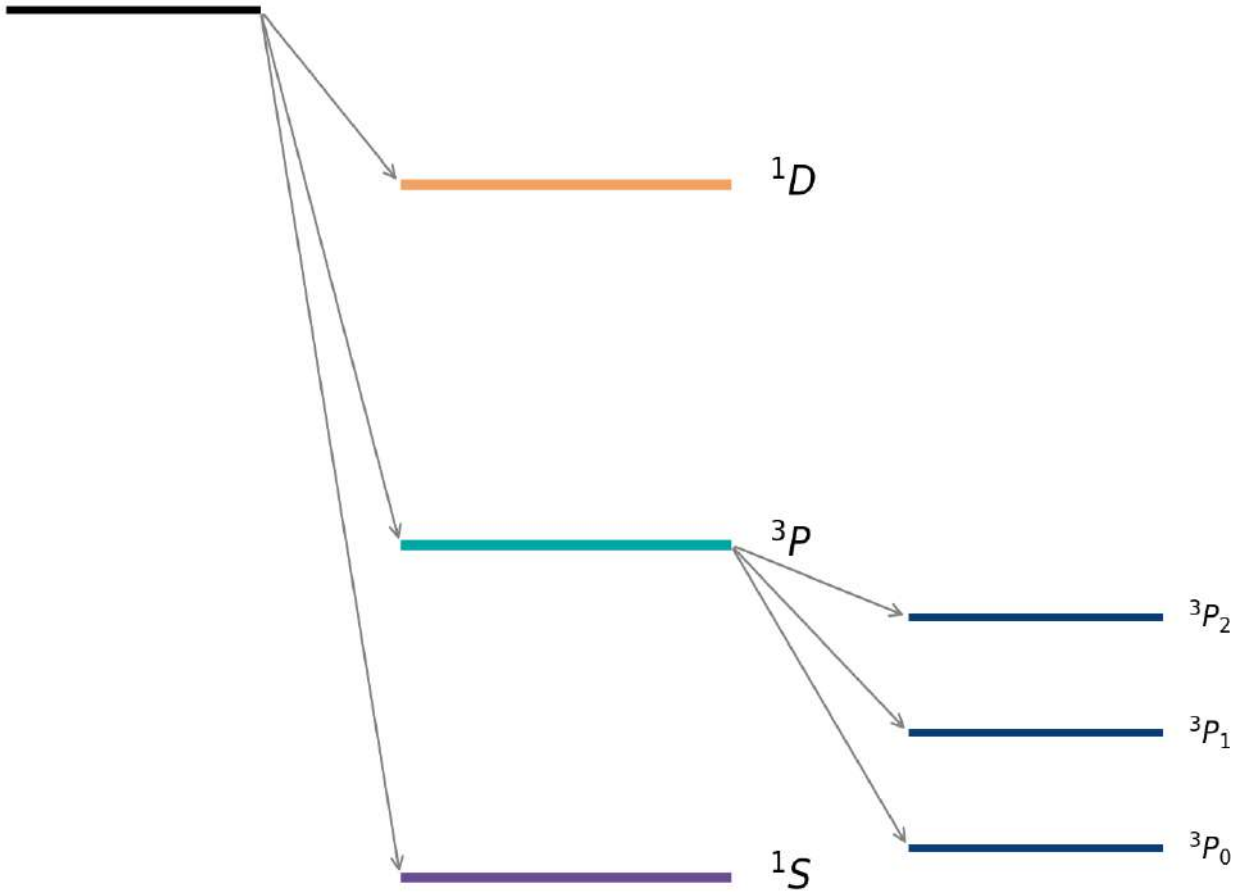
القسم الثالث: قواعد هوند (Hund's Rules) وتحديد الحالة الأرضية

لتحديد أيٍّ من هذه الحدود ($^1D, ^3P, ^1S$) هو الأكثر استقراراً (الحالة الأرضية - Ground State)، نطبق قواعد هوند بالترتيب الصارم:

1. القاعدة الأولى (أقصى تعددية): الحد ذو التعددية المغزلية العليا (أكبر قيمة لـ S) هو الأكثر استقراراً. في حالتنا، التعددية الأعلى هي 3. إذن الحد الفائز كحالة أرضية هو ^3P . السبب الفيزيائي: الإلكترونات ذات الغزل المتوازي تتباعد عن بعضها مكانياً (بسبب مبدأ باولي)، مما يقلل من طاقة التنافر الكولومي بينها بشكل كبير (طاقة التبادل).
2. القاعدة الثانية (أقصى زخم مداري): إذا تساوت التعددية المغزلية، فالحالة الأرضية هي ذات القيمة الأكبر لـ L . (غير مطلوبة للكربون هنا لأن ^3P هو الوحيد الثلاثي).
3. القاعدة الثالثة (تحديد J): لاختيار مستوى J الأقل طاقة:
 - إذا كان الغلاف الفرعي ممتلئاً بـ أقل من النصف، فالحالة الأرضية هي الأقل قيمة لـ $(|L - S|)J$.
 - إذا كان ممتلئاً بـ أكثر من النصف، فالأكثر استقراراً هو ذو أكبر قيمة لـ $(L + S)J$.

- بما أن غلاف p للكربون به إلكترونان (وهو أقل من النصف الذي هو 3)، نختار أقل قيمة $J = 0$.
إذن، الحالة الأرضية المطلقة لذرة الكربون هي الحد الذري: $^3P_0$.

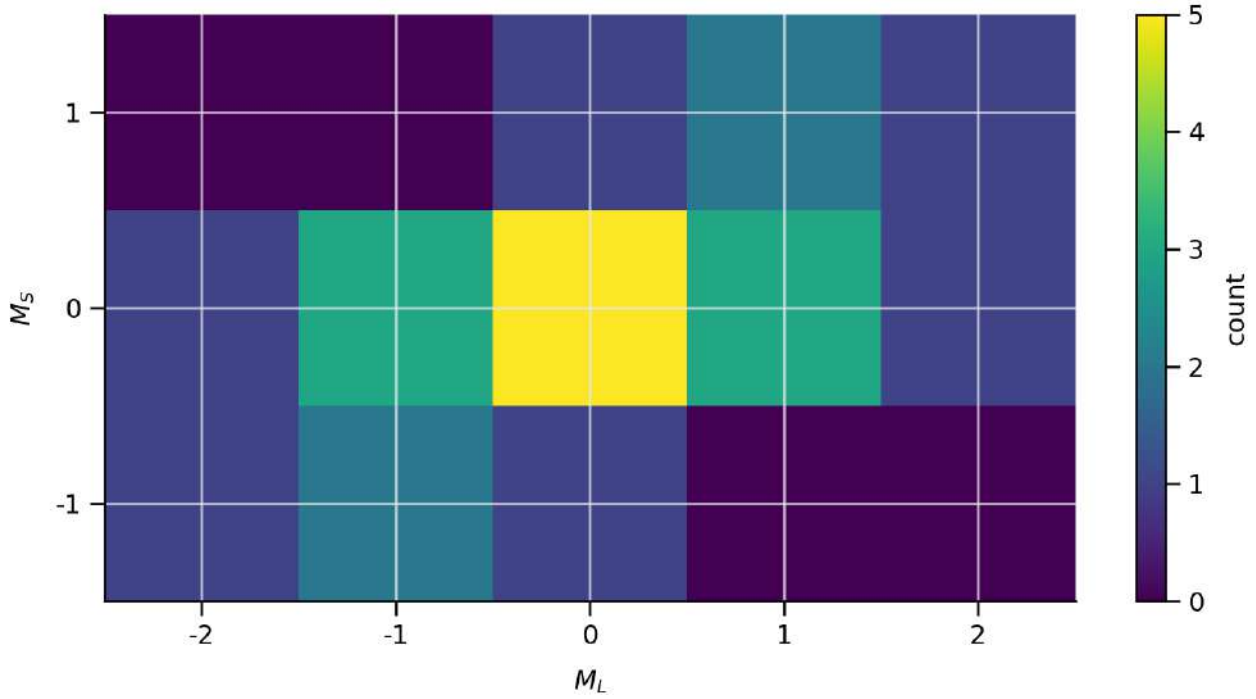
حدود التكوين p^2 والانقسام المغزلي المداري p^2



شكل 13. الحدود الذرية.

الشكل 13 يعطي مخطط طاقة والذي يوضح الانقسام المتسلسل. في اليسار يوضع خط أفقي وحيد لتكوين $1s^2 2s^2 2p^2$. ينقسم هذا الخط إلى ثلاثة مستويات ($1S$ الأعلى، ثم $1D$ ، ثم $3P$ في الأسفل) مبيناً تأثير التنافر الإلكتروني. ثم ينقسم المستوى $3P$ الأقل طاقة إلى ثلاثة مستويات فرعية قريبة جداً ($^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$) مبيناً تأثير الازدواج المغزلي المداري (Spin-Orbit coupling) مع بقاء $^3P_0$ في القاع.

مثال تعليمي لخريطة تجميع الحالات الصغرى



شكل 14. الحالات الصغرى.

القسم الرابع: التمارين المحلولة

التمرين الأول (حساب الحالات الصغرى): احسب عدد الحالات الصغرى للتكوينات الإلكترونية التالية: p^1 (البورون)، d^2 (التيتانيوم)، f^1 (السيريوم).

الحل: نستخدم قانون التوافق $N = \frac{G!}{e!(G-e)!}$ حيث G هو عدد الغرف المغزلية المتاحة للغلاف (للـ $p = 6$, للـ $d = 5$, للـ $f = 7$) و e هو عدد الإلكترونات.

1. تكوين p^1 : $G = 6, e = 1$

$$N = \frac{6!}{1!5!} = 6$$

2. تكوين d^2 : $G = 10, e = 2$

$$N = \frac{10!}{2!8!} = \frac{10 \times 9}{2} = 45$$

3. تكوين f^1 : $G = 14, e = 1$

$$N = \frac{14!}{1!13!} = 14$$

التمرين الثاني (تحديد الحالة الأرضية لذرة الأكسجين): ذرة الأكسجين تمتلك التوزيع الخارجي $2p^4$.

1. هل تتوقع أن تكون حدود الطاقة مشابهة لذرة الكربون p^2 ؟

2. استنتج الحالة الأرضية الكاملة مع تحديد قيمة J .

الحل:

1. نعم، بفضل نظرية "الثقوب" (Hole theory)، فإن الغلاف الممتلئ جزئياً بـ n إلكترون يمتلك نفس الحالات الصغرى ورموز الحدود للغلاف الممتلئ بـ $n - N$ إلكترون. الأكسجين p^4 يمتلك "ثقبين" في غلاف يكتمل بـ 6. لذا فإن رموزه مطابقة تماماً للكربون p^2 وهي: $^1S, ^1D, ^3P$.

2. لتحديد الحالة الأرضية نطبق قواعد هوند:

- القاعدة الأولى: أعلى تعددية هي ^3P (نفس الكربون).
- القاعدة الثالثة لتحديد J : هنا يكمن الفرق! غلاف الأكسجين p^4 ممتلئ بـ أكثر من النصف (أكثر من 3). لذا، الأقل طاقة هو صاحب أكبر قيمة لـ J . من القيم المتاحة (2,1,0)، نختار $J = 2$. إذن الحالة الأرضية للأكسجين هي: $^3P_2$ (وليس $^3P_0$ كما في الكربون).

جدول 7. ملخص علمي.

التكوين	الحالات الصغرى	الحدود	الحالة الأرضية
p^1	6	^2P	$^2P_{1/2}$
p^2	15	$^3P, ^1D, ^1S$	$^3P_0$
p^4	15	$^3P, ^1D, ^1S$	$^3P_2$
p^6	1	^1S	$^1S_0$

الفصل الثامن: المدارات الجزيئية وطريقة هوكل للأنظمة المترافقة (HMO Theory)

تُعتبر نظرية المدارات الجزيئية (Molecular Orbital Theory) التطور الطبيعي لوصف الروابط الكيميائية، حيث تُبنى هذه المدارات بدمج المدارات الذرية عبر تقريب "الاتحاد الخطي للمدارات الذرية" (LCAO). في هذه المحاضرة الممتدة، نغوص في تطبيق هذه النظرية على الجزيئات العضوية من خلال طريقة إريش هوكل (Erich Hückel) للمدارات الجزيئية (HMO) لعام 1930.

القسم الأول: أسس نظرية هوكل وتقريب المحدد العلماني

يتمحور ابتكار هوكل حول افتراض "فصل سيجما-باي" (Sigma-Pi separability) في الجزيئات المترافقة. إلكترونات σ تُشكل هيكلًا صلبًا وثابتًا، بينما إلكترونات π هي وحدها التي تتحرك وتتركز وتحدد الخصائص الطيفية والتفاعلية. في تقريب LCAO، المدار الجزيئي ψ يُعطى كجمع خطي للمدارات الذرية $2p_z(\phi_i)$ المكونة للرابطة π :

$$\psi = \sum c_i \phi_i$$

باستخدام نظرية التغيرات لتقليل الطاقة، ينتج نظام من المعادلات الخطية المتجانسة والتي تقود إلى "المحدد العلماني" (Secular Determinant). لحل هذا المحدد، وضع هوكل افتراضات تبسيطية جذرية:

1. تكامل كولوم (Coulomb integral): $H_{ii} = \alpha$. وهو طاقة الإلكترون في مداره الذري الذاتي. يُعتبر ثابتاً لجميع ذرات الكربون وهو قيمة سالبة.

2. تكامل الرنين (Resonance integral): $H_{ij} = \beta$ للذرات المتجاورة كيميائياً، و $H_{ij} = 0$ للذرات المتباعدة. يُعبر β عن التأثير الطاقوي (انخفاض الطاقة بسبب التشارك) وهو أيضاً قيمة سالبة.

3. تكامل التداخل (Overlap integral): التداخل مهمل (Zero Differential Overlap) $S_{ii} = 1$. لنفس الذرة، و $S_{ij} = 0$ بين أي ذرتين مختلفتين، مما يبسط مصفوفة التداخل إلى مصفوفة الوحدة.

القسم الثاني: تطبيق هوكل على الإيثيلين وجذر الأليل

1. جزيء الإيثيلين (C_2H_4): يتكون النظام من ذرتي كربون متجاورتين يتشاركان إلكترونين π . يُبنى المحدد العلماني (مصفوفة 2×2):

بما أن $x = \pm 1$ ، نعوض لاستخراج الطاقة:

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 1 \Rightarrow E = \alpha \mp \beta$$

لأن β قيمة سالبة، فإن $\alpha + \beta$ هي القيمة الأقل طاقة. المستويات هي:

$$E_1 = \alpha + \beta \text{ (ترابطي، HOMO، يحتوي على إلكترونين)،}$$

و

$$E_2 = \alpha - \beta \text{ (لا ترابطي، LUMO، فارغ)}$$

طاقة إلكترونات π الكلية هي

$$E_1 - E_2 = 2(\alpha + \beta)$$

2. نظام الأليل (Allyl system - C3): كمثال لنظام يحتوي على 3 ذرات كربون، المحدد هو:

بفك المحدد:

$$x(x^2 - 1) - 1(x - 0) = 0 \Rightarrow x^3 - 2x = 0 \Rightarrow x(x^2 - 2) = 0$$

الجنور هي:

$$x = -\sqrt{2}, 0, +\sqrt{2}$$

المستويات الطاقية الناتجة:

$$E_1 = \alpha + 1.414\beta \text{ (ترابطي)}$$

$$E_2 = \alpha \text{ (غير ترابطي Non-bonding)}$$

$$E_3 = \alpha - 1.414\beta \text{ (مضاد للترابط).}$$

في كاتيون الأليل (إلكترونات): يُملأ E_1

في جذر الأليل (3 إلكترونات): يُملأ E_1 بالكامل ويوضع إلكترون مفرد في E_2

في أنيون الأليل (4 إلكترونات): يُملأ كلاهما بالكامل.

هذا يوضح لماذا تتأثر التفاعلية بإضافة الإلكترونات في المستويات غير الترابطية.

القسم الثالث: البيوتاديين، الاستقرار، والأروماتية

1. البيوتاديين-1,3 (Butadiene-1,3): نظام مترافق من 4 ذرات كربون خطية. المحدد 4×4 :

ينتج كثيرة حدود:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

الجنور تقود لـ 4 مستويات طاقة:

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta; E_2 = \alpha + 0.618\beta; E_3 = \alpha - 0.618\beta; E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

الطاقة الكلية للإلكترونات الأربعة الموزعة في المدارين الأدنىين:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

طاقة عدم التمرکز (Delocalization Energy): هي الفرق بين طاقة النظام المترافق وطاقة الروابط الثنائية المعزولة (مثل جزيئي إيثيلين $4\alpha + 4\beta$). $DE = (4\alpha + 4.472\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta$. بما أن β سالبة، فالنظام اكتسب ثباتاً إضافياً، مما يبرهن كمياً سبب استقرار الترافق.

2. البنزين وقاعدة هوكل للأروماتية: للبنزين (حلقة سداسية)، المحدد 6x6 يعكس الارتباط الدوري. حله ينتج 6 مستويات:

$$E_1 = \alpha + 2\beta \text{ أقل مستوى}$$

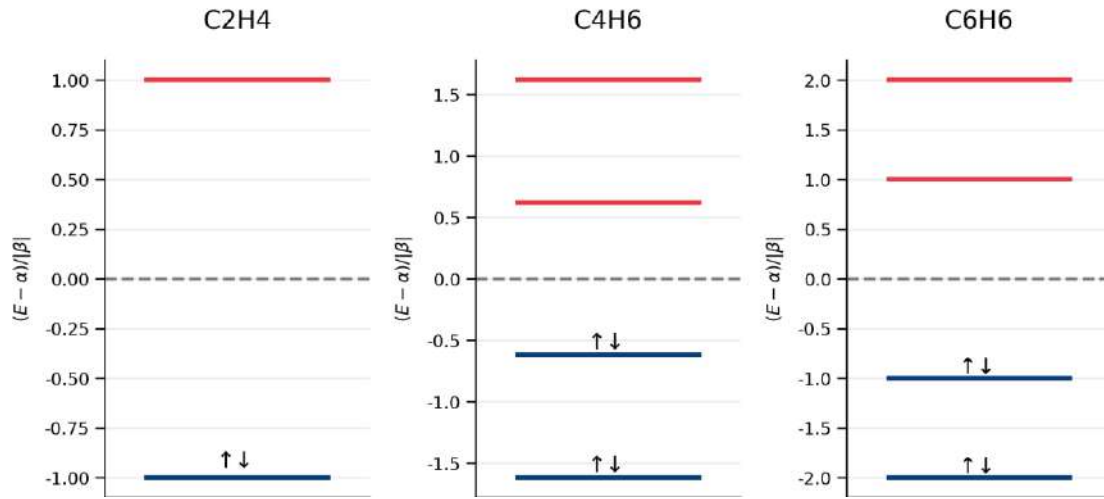
$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta \text{ مستويان متدهوران}$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \text{ مستويان متدهوران مضادان}$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \text{ مستوى أعلى}$$

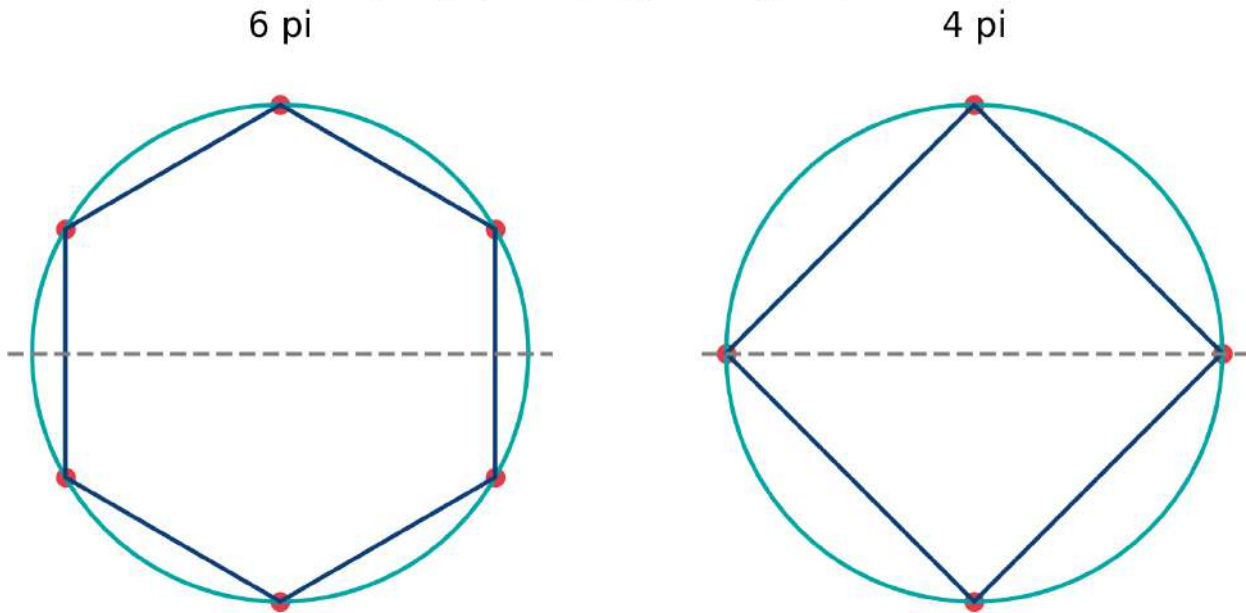
امتلاء المستويات الثلاثة الترابطية بالإلكترونات الستة يشرح الاستقرار الاستثنائي للحلقة الأروماتية. يُفسر هذا النمط المداري "قاعدة هوكل" $(n+24)$ ، حيث يكتمل المدار الأدنى بالإلكترونين، وكل مستوى متدهور أعلى يحتاج 4 إلكترونات ليتملى، مما يقود للمتسلسلة 2، 6، 10.

مستويات هوكل للإيثيلين والبيوتاديين والبنزين



شكل 15. مستويات هوكل.

دائرتا فروست للبنزين والسيكلوبيوتاديين



شكل 16. دائرة فروست.

رسم "دائرة فروست" (Frost Circle). تُرسم دائرة بنصف قطر 2β . يوضع مضلع منتظم (مثلاً سداسي للبنزين) بحيث يكون أحد رؤوسه في الأسفل تماماً يلامس الدائرة. التقاء رؤوس المضلع مع الدائرة يحدد تماماً مواقع مستويات الطاقة (أسفل المركز ترابطي، فوقه مضاد، وعلى المركز غير ترابطي). يتم عرض الدائرة للبنزين وللسيكلوبيوتاديين المربع، حيث تظهر إلكترونات مفردة (جذور حرة ثنائية) في السيكلوبيوتاديين لتفسير مضاد الأروماتية (Anti-aromaticity).

القسم الرابع: التمارين المحلولة

التمرين الأول (حساب طاقة التمرکز والفجوة للبيوتاديين): إذا افترضنا أن قيمة $\beta \approx -75 \text{ kJ/mol}$.

1. احسب طاقة عدم التمرکز (الرنين) للبيوتاديين.
2. احسب فجوة الـ HOMO-LUMO للإيثيلين والبيوتاديين بوحدة kJ/mol وقارن بينهما لتفسير الانزياح الطيفي.

الحل:

1. حساب طاقة الرنين للبيوتاديين:

$$DE = 0.472\beta$$

التعويض:

$$DE = 0.472 \times (-75 \text{ kJ/mol}) = -35.4 \text{ kJ/mol}$$

(النظام أكثر استقراراً بـ 35.4 كيلوجول/مول من الروابط المعزولة).

2. فجوة HOMO-LUMO:

للإيثيلين: الفجوة هي

$$E_{LUMO} - E_{HOMO} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta$$

الطاقة

$$E_3 - E_2 = (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) = -2(-75) = +150 \text{ kJ/mol} =$$

$$-1.236\beta$$

$$-1.236(-75) = +92.7 \text{ kJ/mol} = \text{الطاقة}$$

المقارنة: فجوة البيوتاديين (92.7) أقل بكثير من الإيثيلين (150). ولأن الطاقة تتناسب عكسياً مع الطول الموجي،

سيتمص البيوتاديين ضوءاً بطول موجي أكبر بكثير (Red shift).

جدول 8. ملخص علمي.

الخلاصة	π إلكترونات	π مدارات	النظام
مدار رابط ممثلي	2	2	الإيثيلين
عدم تمرکز وفجوة أصغر	4	4	البيوتاديين
$n+2$ أروماتي وفق 4	6	6	البنزين
مضاد للأروماتية في النموذج المستوي	4	4	سيكلوبيوتاديين

الفصل التاسع: التركيب الإلكتروني المتقدم؛ من هارترى-فوك إلى الكثافة

الوظيفية (DFT & HF)

بالرغم من القوة التعليمية لطريقة هوك، إلا أنها طريقة "نصف تجريبية" (Semi-empirical) تتجاهل إلكترونات سيجما وتعتمد على ثوابت. الكيمياء الحاسوبية الحديثة تعتمد على طرق "المبادئ الأولية" (Ab initio)، التي تحل معضلة المعادلة الموجية لكل إلكترونات النظام. في هذه المحاضرة الممتدة، نغوص في الأسس الرياضية لأشهر نظريتين في هذا المجال.

القسم الأول: نظرية هارترى-فوك (Hartree-Fock Theory) ومحدد سلاتر

تعد نظرية هارترى-فوك (HF) نقطة الانطلاق لكل طرق الـ Ab initio. التحدي الأول هو بناء دالة موجية للذرات والجزيئات المتعددة تلبي مبدأ "مضادة التماثل" (Antisymmetry principle) لباولي: يجب أن تغير الدالة إشارتها إذا تم تبديل موقع إلكترونين. الضرب البسيط للدوال ($\psi = \phi_1(1)\phi_2(2)$) لا يفي بالشرط. الحل العبقري كان وضع المدارات في مصفوفة وحساب محدداتها، والمعروف بـ **محدد سلاتر (Slater Determinant)**:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

من خصائص المحددات، إذا تساوى صفان (إلكترونان لهما نفس أرقام الكم) أو تم التبديل بين صفين، ينعقد المحدد أو تتغير إشارته، مما يلبي شرط باولي الاستبعادي تلقائياً ومضادة التماثل.

القسم الثاني: المجال المتسق ذاتياً ومعضلة الارتباط

يُبنى التقريب الأساسي في HF على مبدأ **المجال المتوسط (Mean-field approximation)**. بدلاً من حساب التنافر اللحظي بين إلكترون وآخر بدقة ميكانيكية، يُفترض أن كل إلكترون يتحرك في مجال كهربائي "متوسط" ناشئ عن سحابة شحنات بقية الإلكترونات.

تتم حلول معادلات HF (معادلات روثنان Roothaan) عبر خوارزمية **المجال المتسق ذاتياً (Self-Consistent Field - SCF)**:

1. نختار شكل المدارات المبدئية (بواسطة دوال أساس Basis sets).
2. نحسب مصفوفة التنافر والمجال المتوسط.
3. نحل المعادلات لإنتاج مدارات جديدة (أكثر دقة).
4. نكرر العملية (الحلقة) حتى تتطابق المدارات الناتجة مع المدخلة، ويستقر إجمالي الطاقة.

القصور الرئيسي (طاقة الارتباط): تفترض HF أن الإلكترونات تتنافر كسحب، لكنها تتجاهل أن الإلكترونات كجسيمات تتجنب بعضها البعض "لحظياً" لتفادي التصادم. هذا التجاهل يُدعى بإهمال طاقة الارتباط الإلكتروني (Electron Correlation Energy). يؤدي هذا الخلل إلى المبالغة في حساب طاقات الجزيئات وفشل HF الذريع في توقع منحنيات تفكك الروابط الكيميائية بدقة، مما يضطرنا لابتكار طرق ما بعد هار تري-فوك (Post-HF).

القسم الثالث: نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

أحدثت DFT ثورة منحت والتر كوهن جائزة نوبل. الفكرة الجوهرية: الدالة الموجية لنظام به N إلكترون تحتوي على $3N$ متغير مكاني. لحساب جزيء به 100 إلكترون، نحتاج دالة معقدة في فضاء من 300 بعد! هذا استنزاف حاسوبي.

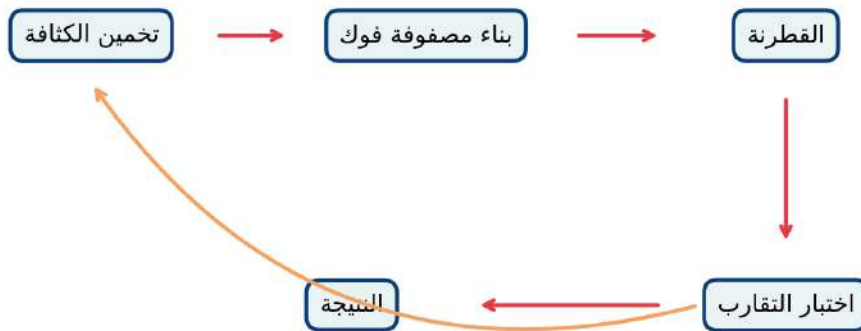
أثبتت مبرهنات (Hohenberg-Kohn) أن الطاقة في الحالة الأرضية وكل الخصائص الجزيئية تعتمد بشكل وحيد ومطلق على الكثافة الإلكترونية الكلية $\rho(r)$. الكثافة تعتمد على 3 إحداثيات مكانية فقط (x, y, z) مهما بلغ حجم الجزيء. المعادلة الأساسية للطاقة (Functional):

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{Coulomb}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

حيث يكمن اللغز كله في الحد الأخير E_{xc} ، وهو دالة الارتباط والتبادل (Exchange-Correlation functional). هذا الحد يضم كل التأثيرات المعقدة (التنافر اللحظي والتصحيح الحركي). تستخدم برامج الكمبيوتر معادلات (Kohn-Sham) لحل النظام بشبكة SCF. تعتبر الدوال الهجينة (Hybrid functionals) مثل B3LYP الأشهر، لأنها تمزج جزءاً من التبادل المحسوب دقيقاً من نظرية هار تري-فوك مع التبادل والارتباط من DFT. هذا المزيج يقدم دقة عالية جداً بتكلفة حاسوبية مقبولة، مما جعل DFT الأداة الأولى عالمياً في أبحاث الصناعة والمحفزات.

القسم الرابع: التمارين المحلولة

دورة المجال المتسق ذاتياً

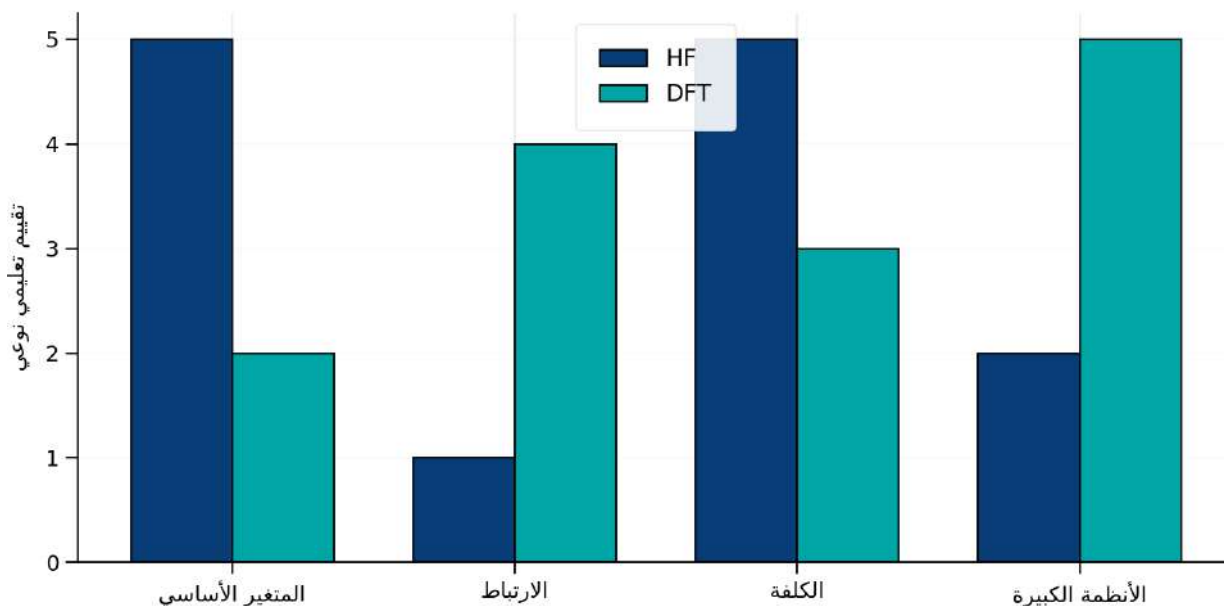


شكل 17. دورة SCF .

الشكل 17 يوضح مخطط انسيابي (Flowchart) لخوارزمية ال-SCF. يبدأ بصندوق "تخمين المدارات"، ثم سهم إلى "حساب مصفوفة فوك"، ثم سهم إلى "القطرنة وإيجاد مدارات جديدة"، ثم سهم إلى شرط "هل فرق الطاقة > حد".

التسامح؟". إذا نعم، ينتهي الحساب. إذا لا، يعود السهم بخط راجع لبدائية دورة الحساب. هذا يعزز الفهم المنطقي لكيفية عمل الكمبيوتر خلف الكواليس.

مقارنة نوعية بين هارترتي فوك ونظرية الكثافة الوظيفية



شكل 18. مقارنة HF و DFT.

التمرين الأول (مقارنة الأبعاد في الدالة الموجية مقابل الكثافة): تخيل أنك تدرس جزيء الكافيين الذي يحتوي على 102 إلكترون.

1. كم عدد الإحداثيات (المتغيرات المكانية) اللازمة لوصف الدالة الموجية الكلية للجزيء في نظرية هارترتي-فوك؟
2. كم عدد الإحداثيات اللازمة لوصف الكثافة الإلكترونية في نظرية DFT؟
3. ما هي الدلالة الحاسوبية لذلك؟ الحل:
4. في HF (أو أي نظرية تعتمد على الدالة الموجية): عدد الإحداثيات $= 3N$. عدد الإحداثيات للكافيين $= 306 = 3 \times 102$ متغير مكاني.
5. في DFT: تعتمد الطاقة على الكثافة $\rho(r)$. والكثافة دالة في فضاء ثلاثي الأبعاد فقط. عدد الإحداثيات $= 3$ فقط (x, y, z) .
6. الدلالة: تبرز الكفاءة الحسابية الهائلة لنظرية DFT. فبدلاً من تحسين دالة رياضية في فضاء معقد بـ 306 أبعاد، يتم تحسين دالة في 3 أبعاد فقط، مما يسمح بحساب جزيئات عضوية ضخمة جداً وأنظمة بيولوجية لم تكن ممكنة الحساب يوماً بطرق HF.

جدول 9. ملخص علمي.

المعيار	HF	Kohn-Sham DFT
المتغير العملي	مدارات ومحدد سلاتر	كثافة ومدارات كون-شام
التبادل	دقيق ضمن محدد واحد	تقريبي ضمن الدالة الوظيفية
الارتباط	القياسي HF غير موجود في	E_{xc} مضمن تقريبياً في
الحل	SCF	SCF

الفصل العاشر: الكيمياء الحاسوبية والتطبيقات العملية المتقدمة

تمثل هذه المحاضرة الختامية ذروة المقرر، حيث يتم تحويل المفاهيم المجردة والنظريات المعقدة (مثل SCF و DFT) إلى واقع تطبيقي من خلال معمل حاسوبي. سيتعلم الطلاب على مدار 3 ساعات استخدام البرمجيات الرائدة التي يعتمد عليها الباحثون الأكاديميون والشركات الدوائية.

القسم الأول: أدوات الكيمياء الحاسوبية وبناء الجزيئات

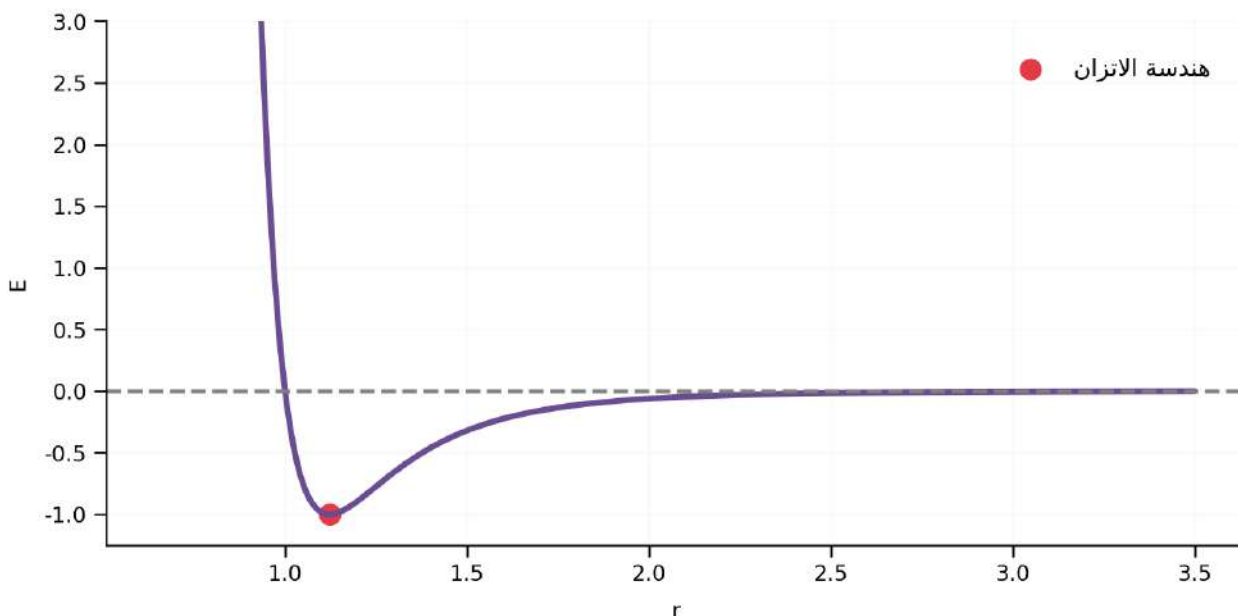
- البرمجيات الكمومية لا تأتي بواجهات رسومية لترسيم الجزيئات، بل تتطلب نصوصاً إحدائية. لذلك نستخدم أولاً برامج الواجهة الرسومية (GUI) مثل **Avogadro** (مفتوح المصدر) أو **GaussView**. **خطوات التدريب:**
1. يقوم الطلاب بفتح برنامج Avogadro ورسم جزيء بسيط، مثل 1,2-ثنائي كلوروايثان (1,2-Dichloroethane).
 2. يستخدم الطلاب أداة التحسين الميكانيكي الأولي (Molecular Mechanics Force Field) لتنظيف الروابط والزوايا مبدئياً.
 3. يقومون بإنشاء "ملف الإدخال" (Input file) الذي يحتوي على نوع الحساب المطلوب، مستوى النظرية (مثلاً DFT، دالة B3LYP أو M06-2X)، ونوع دوال الأساس (Basis sets) مثل 6-31G* أو def2-TZVP.
 4. محرك الحساب سيكون إما **Gaussian** (البرنامج التجاري الأشهر) أو **ORCA** (المدعوم والمجاني للأكاديميين والتميز بكفاءته العالية).

القسم الثاني: تحسين الهندسة (Geometry Optimization) وتحليل الترددات

عند إدخال الملف لبرنامج ORCA أو Gaussian، يقوم البرنامج بمهمتين حاسمتين:

1. **تحسين الهندسة:** يبدأ البرنامج من الإحداثيات التي رسمها الطالب، ويحسب القوى المؤثرة على كل ذرة (عبر مشتقات طاقة وضع السطح PES). يحرك البرنامج الذرات بخطوات دقيقة حتى تنعدم القوى ويصل الجزيء إلى "الحد الأدنى للطاقة" (Minimum Energy Structure). يتعرف الطلاب هنا على مفهوم المتشكلات (Conformers). فجزيء 1,2-ثنائي كلوروايثان قد يستقر في حالة (Anti) أو (Gauche).

مسح سطح طاقة الوضع وتحديد هندسة الاتزان



شكل 19. سطح طاقة الوضع.

2. تحليل الترددات الاهتزازية (Vibrational Frequencies): بمجرد تحسين الشكل، يُطلب من البرنامج حساب

طيف الأشعة تحت الحمراء (IR). الفائدة هنا مزدوجة:

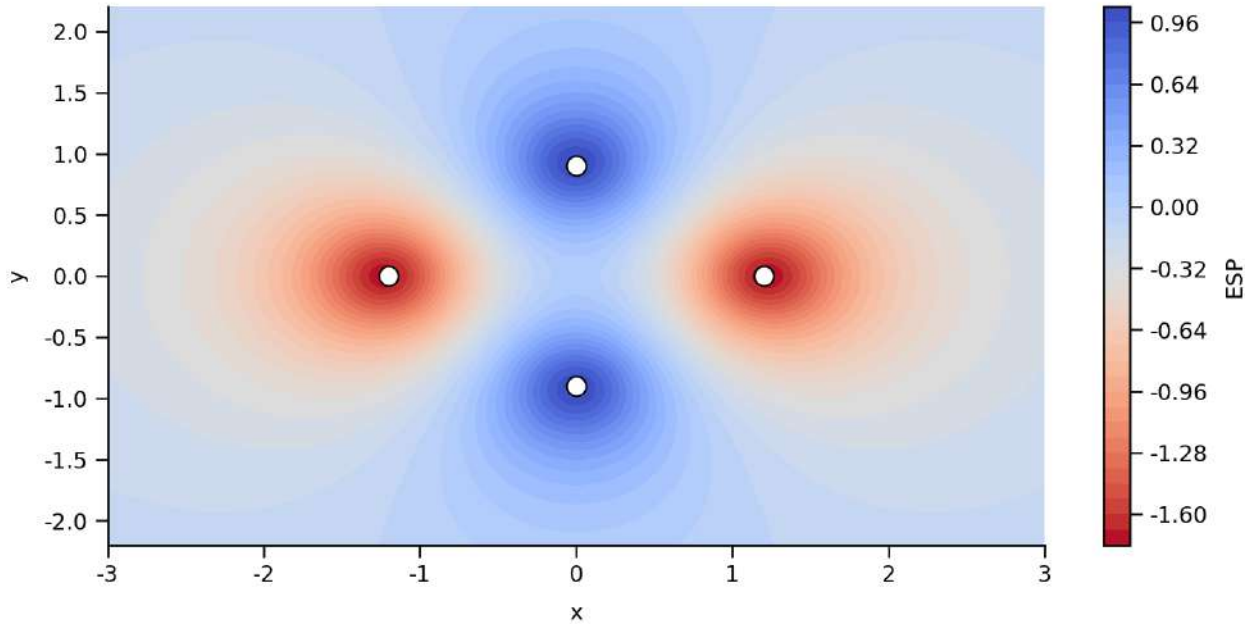
- مقارنة الترددات الطيفية المحسوبة مع البيانات التجريبية.
- التأكد من أن الشكل الهندسي هو فعلاً مستقر (حد أدنى حقيقي) وليس "حالة انتقالية" (Transition State). رياضياً، إذا كان الجزيء في حالة انتقالية (قمة الجبل الطاقوي)، سيظهر للبرنامج تردد تخيلي واحد (Imaginary Frequency) كقيمة سالبة في المخرجات، مما يعني أن الجزيء غير مستقر وسينزلق لتشكيل آخر.

القسم الثالث: تحليل المدارات وخرائط الجهد الكهروستاتيكي

بعد اكتمال الحسابات، يُدخل الطلاب ملفات المخرجات مرة أخرى إلى برامج العرض المرئي (Avogadro).

1. **المدارات الحدودية:** يقوم الطلاب بطلب عرض الأسطح البصرية لـ HOMO و LUMO. يلاحظون أين تتمركز هذه السحب (على الروابط المزدوجة، الذرات الكهروسلبية، الخ)، مما يسمح لهم بتوقع مناطق التفاعل (الـ HOMO هو المانح للإلكترونات النيوكليوفيلي، والـ LUMO هو المستقبل الإلكتروني).
2. **خرائط الجهد الكهروستاتيكي (ESP Maps):** تدمج الكثافة الإلكترونية الكلية مع الشحنة. تظهر خريطة ملونة تكسو الجزيء (الأحمر مناطق غنية بالإلكترونات، والأزرق مناطق فقيرة بالإلكترونات الموجبة). هذه الخرائط توفر تصوراً فورياً مذهلاً حول كيفية توجه الجزيئات للتفاعل وتوجيه المذيبات حولها.
3. **تحليل NBO:** يستخدم للبحث عن انتقالات الإلكترونات المانحة داخل الجزيء نفسه (Hyperconjugation)، واستخراج قيم طاقات التثبيت (Second-order stabilization energies, E2) لتفسير استقرار متشكل (Gauche) غير المتوقع في بعض الهالوجينات نتيجة التبرع من $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

خريطة جهد كهروستاتيكي نموذجية



شكل 20. خريطة ESP.

الشكل 20 يظهر خريطة ESP لجزيء البنزين كمثال، حيث تظهر سحابة حمراء مركزية (أعلى وأسفل الحلقة تمثل إلكترونات باي)، وحافة خارجية زرقاء (تمثل هيدروجينات موجبة الشحنة). هذا الرسم البصري يرسخ سبب تعرض البنزين لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي العطري بكفاءة، ويوضح قوة الكيمياء الحاسوبية في توضيح التفاعلية الميكانيكية بصرياً.

القسم الرابع: التمارين العملية المحلولة

التمرين العملي (مسح طاقة الترابط ومنحنى الجهد): لنفترض أن الطالب طلب من برنامج Gaussian حساب تفاعل جزيئي هيدروجين (H_2). تم إعطاء أمر بإجراء "مسح السطح الطاقوي" (PES Scan) بتقريب ذرتي الهيدروجين من مسافة 5.0 AA إلى مسافة 0.5 AA. وبرسم العلاقة بين المسافة (على المحور السيني) والطاقة الكلية (على المحور الصادي).

1. صف شكل المنحنى الناتج، ولماذا يأخذ هذا الشكل (اربطه بالفصل الرابع).

2. كيف نستخرج "طول الرابطة المتوقع" نظرياً من هذا الرسم البياني؟

الحل:

1. وصف المنحنى: المنحنى سيكون مطابقاً تماماً لمنحنى "جهد مورس" (Morse Potential) الذي تمت دراسته.

عند المسافات البعيدة (5 AA)، تكون الطاقة ثابتة وصفرية تقريباً (ذرتان معزولتان). كلما اقتربتا، تنخفض الطاقة (تشكل استقرار الترابط). تصل الطاقة إلى قعر بئر (الحد الأدنى للطاقة). وإذا تم تقريب الذرتين أكثر من اللازم (أقل من 0.7 AA)، يرتفع المنحنى بشكل عمودي حاد نحو الأعلى بسبب التنافر النووي الشديد بين البروتونين.

2. استخراج طول الرابطة: طول الرابطة المثالي (r_e) هو الإحداثي السيني (المسافة) الذي يقابل تماماً "أدنى نقطة في قاع البئر الطاقى" للمنحنى المطبوع. سيجد الطالب أن هذه القيمة تقع عند مسافة 0.74 AA تقريباً، وهي تتطابق بامتياز مع القياسات التجريبية. هذا التدريب يدمج بنجاح بين النظرية، والفيزياء، والمحاكاة الحاسوبية.

جدول 20: ملخص للإجراءات العملية الحاسوبية المصاحبة للمحاضرة العاشرة والأخيرة، والتي تستهدف ترسيخ المفاهيم الميكانيكية المعقدة بأدوات بصرية فعالة.

نوع النشاط المعمل	الأداة والبرنامج المقترح	المخرجات العلمية المرتقبة للطالب
بناء الجزيئات	Avogadro أو Gauss View	فهم التهجين sp^2 , sp^3 ، وبناء الإحداثيات الديكارتية.
تحسين هندسة وتحديد الـ Conformers	Gaussian / ORCA (DFT) طريقة	التعرف على أقل حالات الطاقة للجزيئات، أسطح طاقة الوضع.
تحديد الطيف الاهتزازي IR	Gaussian / ORCA	التحقق من كون الهياكل حد أدنى حقيقي للطاقة (انعدام الترددات التخيلية).
رسم وتصور خرائط ESP والمدارات	Avogadro أو ChemCraft	التوقع البصري الاستباقي لمواقع تفاعل المركبات ونشاطها.

جدول 10. ملخص علمي.

معيار التحقق	المخرج	المهمة
تقارب الطاقة والقوى	نقطة ساكنة	تحسين الهندسة
صفر تردد تخيلي للحد الأدنى	قيم ذاتية للهسيان	الترددات
تردد تخيلي واحد	نقطة سرج من الرتبة الأولى	الحالة الانتقالية
ذكر المنهج ومجموعة الأساس ومقياس السطح	وخرائط جهد HOMO/LUMO	ESP والمدارات و

بنك التمارين غير المحلولة في كيمياء الكم

الثوابت المقترحة عند الحاجة

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} ; \quad \hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} ; \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} ; \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg} ; \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$a_0 = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m} ; \quad R_\infty = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

تمارين الفصل الأول: انهيار الميكانيكا الكلاسيكية وتأسيس ميكانيكا الكم

التمرين 1: الأطوال الموجية لدي برولي

- احسب الطول الموجي لدي برولي لكل من: إلكترون سرعته $2.50 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ؛ بروتون بالسعة نفسها؛ جزيء O_2 كتلته 32.00 amu وسرعته 500 m s^{-1} ؛ وكرة كتلتها 50.0 g وسرعته 20.0 m s^{-1} .
- قارن النتائج، وحدد الأجسام التي يُتوقع أن يظهر لها سلوك موجي قابل للرصد.

$$\lambda = h / p$$

$$p = mv$$

التمرين 2: مبدأ عدم اليقين

- حدد موضع إلكترون ضمن $\Delta x = 5.0 \times 10^{-11} \text{ m}$. احسب أقل عدم يقين ممكن في زخمه ثم في سرعته.
- ناقش إمكان وصف مسار الإلكترون بمسار كلاسيكي دقيق.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$$

$$\Delta p_x = m_e \Delta v_x$$

التمرين 3: حيود الإلكترونات

- سُلّطت حزمة إلكترونات على بلورة ذات مسافة بينية 0.215 nm ، وظهر حيود من الرتبة الأولى عند زاوية براج 25.0° .
- احسب الطول الموجي والزخم والسرعة والطاقة الحركية للإلكترونات.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\lambda = h / p$$

$$E_k = p^2 / 2m_e$$

التمرين 4: طاقة الفوتون

- احسب طاقة فوتون واحد، بالجول والإلكترون فولت، لكل من: موجات دقيقة $\lambda = 1.50 \text{ cm}$ ؛ أشعة تحت حمراء $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ؛ ضوء مرئي $\lambda = 450 \text{ nm}$ ؛ وأشعة فوق بنفسجية $\lambda = 200 \text{ nm}$.
- رتب الإشعاعات تصاعديًا بحسب الطاقة، واربط كل منطقة بنوع الانتقال الجزيئي المتوقع.

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

$$E = hc\tilde{\nu}$$

التمرين 5: الدالة الموجية وكثافة الاحتمال

- لدالة موجية مستوية، اكتب المرافق المركب وأوجد كثافة الاحتمال.
- ناقش اعتماد الكثافة على الموضع والزمن، وإمكان تطبيع الدالة على المجال كله، واقترح تمثيلاً قابلاً للتطبيع لجسيم حر.

$$\psi(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$$

$$|\psi|^2 = \psi * \psi$$

تمارين الفصل الثاني: المؤثرات والدالة الموجية ومعادلة شرودنجر

التمرين 1: اختبار صلاحية دالة موجية

- افحص صلاحية الدوال الآتية على مجالاتها من حيث الاستمرارية والأحادية والمحدودية وإمكان التطبيع: Ae^{-ax} على $(-\infty, 0]$ ، A/x على $[1, 1-]$ ، $A \sin(\pi x/L)$ على $[L, 0]$ وصفر خارجها، Ae^{ax^2} على المجال كله، و $|A|x$ على $[1, 1-]$.

التمرين 2: تطبيع دالة أسية

- لجسيم على نصف المحور الموجب، $\psi(x) = Axe^{-ax}$ عندما $x \geq 0$ وصفر فيما عدا ذلك. أوجد A و $\langle x \rangle$ و $\langle x^2 \rangle$ و Δx والموضع الأكثر احتمالاً.

$$\int_0^\infty |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$\Delta x = \sqrt{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)}$$

التمرين 3: المؤثرات والقيم الذاتية

- وأوجد $d^2/dx^2 + k^2$ اختبر كونها دالة ذاتية لمؤثرات الزخم والطاقة الحركية والموضع والمؤثر $\psi(x) = Ae^{ikx}$ للدالة القيمة الذاتية حيثما وجدت.

$$\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$$

$$\hat{T} = -(\hbar^2/2m) d^2/dx^2$$

التمرين 4: علاقات الإبدال

- احسب المبدلات $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ و $[\hat{x}^2, \hat{p}_x]$ و $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ و $[\hat{x}^2, \hat{p}_x^2]$ عند تطبيقها على دالة اختبار عامة.
- حدد المشاهدات التي يمكن قياسها معاً بدقة، واستنتج صيغة $[f(\hat{x}), \hat{p}_x]$.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

التمرين 5: قيم التوقع

- لدالة مطبوعة على $-L/2 \leq x \leq L/2$ ، $\psi(x) = A \cos(\pi x/L)$ ، أوجد A و $\langle x \rangle$ و $\langle x^2 \rangle$ و $\langle p_x \rangle$ و $\langle p_x^2 \rangle$ ، ثم تحقق من مبدأ عدم اليقين.

$$\langle A \rangle = \int \psi * \hat{A} \psi dx$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$$

تمارين الفصل الثالث: الجسيم في صندوق أحادي البعد وتطبيقاته

التمرين 1: مستويات الطاقة

- إلكترون مقيد داخل صندوق طوله 0.750 nm. احسب طاقات $n=1,2,3,4$ بالجول و eV، وطاقة وطول موجة الانتقال $2 \rightarrow 1$ ، وطاقة الانتقال $4 \rightarrow 2$ ، والنسبة E_4/E_1 .

$$E_n = n^2 h^2 / 8m_e L^2$$

$$\lambda = hc / \Delta E$$

التمرين 2: الاحتمال في جزء من الصندوق

- للحالتين $n=1$ و $n=2$ ، احسب احتمال وجود الجسيم في المجالات $[L/4, 0]$ و $[L/4, 3L/4]$ و $[L/2, 0]$. قارن نصفي الصندوق وفسر النتيجة بالتناظر.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{L}\right)} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\psi_n|^2 dx$$

التمرين 3: العقد وقيم التوقع

- للحالات $n=1,2,3,4$ ، ارسم الدوال موجيًا، وحدد عدد العقد الداخلية ومواضعها، واحسب $\langle x \rangle$ ، وبيّن تغير العقد والطاقة مع n .

$$x_j = jL/n ; j = 1, \dots, n-1$$

التمرين 4: إلكترونات π في البيوتاديين

- عامل إلكترونات π الأربعة في 1,3-بيوتاديين كجسيمات في صندوق طوله 0.580 nm. وزع الإلكترونات، وحدد HOMO و LUMO، واحسب فرق الطاقة وطول موجة الامتصاص، واذكر أسباب الاختلاف عن التجربة.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

التمرين 5: تأثير طول الترافق

- قارن نظامًا A يحوي 4 إلكترونات π وطول صندوقه 0.56 nm بنظام B يحوي 6 إلكترونات π وطوله 0.84 nm. حدد المستويات المشغولة و HOMO و LUMO واحسب فجوة الطاقة وطول موجة الامتصاص لكل نظام.

تمارين الفصل الرابع: المهتز التوافقي والجهد المورسي والدوار الجزيئي

التمرين 1: اهتزاز التمرين CO

- لجزيء أول أكسيد الكربون ، $m_C=12.00$ amu و $m_O=16.00$ amu وثابت القوة $k=1900$ N m⁻¹. احسب الكتلة المختزلة والتردد الزاوي والتردد والعدد الموجي وطاقة نقطة الصفر لكل جزيء ولكل مول.

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$\omega = \sqrt{k/\mu}$$

$$\nu = \omega/2\pi$$

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$

التمرين 2: مستويات المهتز

- لمهتز تردده $10^{13} \times 8.00$ s⁻¹، احسب طاقات $v=0,1,2,3$ والفروق المتتالية وطول موجة الانتقال $1 \rightarrow 0$. ناقش الانتقالات المسموحة والانتقال $2 \rightarrow 0$.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$$

$$\Delta v = \pm 1$$

التمرين 3: جهد مورس واللاتوافقية

- إذا كان $\omega_e = 2350$ cm⁻¹ و $\omega_e x_e = 45.0$ cm⁻¹، احسب $G(0)$ إلى $G(3)$ ، وانتقالات $1 \rightarrow 0$ و $2 \rightarrow 1$ و $3 \rightarrow 2$ و $2 \rightarrow 0$ ، ومقدار الانحراف عن ضعف الانتقال الأساسي.

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$$

التمرين 4: الطيف الدوراني لـ HCl

- لـ HCl: $r=1.274 \times 10^{-10}$ m، $m_H=1.008$ amu، $m_{Cl}=34.97$ amu. احسب μ و I و B بوحدة cm⁻¹ ومواضع أول أربعة خطوط، والمسافة بين الخطوط.

$$I = \mu r^2$$

$$B = h/(8\pi^2 I c)$$

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2B(J+1)$$

التمرين 5: الاستبدال النظائري

- قارن HCl و DCl بافتراض ثبات طول الرابطة وثابت القوة. احسب الكتلة المختزلة ونسبة الترددات ونسبة الثابتين الدورانيين، وحدد اتجاه إزاحة طيف IR وتقارب الخطوط الدورانية.

$$\nu \propto 1/\sqrt{\mu}$$

$$B \propto 1/\mu$$

تمارين الفصل الخامس: ذرة الهيدروجين والمدارات الذرية

التمرين 1: طاقات الأنواع الهيدروجينية

- احسب طاقات $n=1,2,3,4$ لكل من H و He^+ و Li^{2+} ، وقارن طاقة تأين الحالة الأرضية واعتماد الطاقة على Z .

$$E_n = -13.6 Z^2/n^2 \text{ eV}$$

التمرين 2: انتقالات الهيدروجين

- احسب العدد الموجي والتردد والطول الموجي للانتقالات $2 \rightarrow 3$ و $2 \rightarrow 4$ و $2 \rightarrow 5$ و $1 \rightarrow 4$ ، وصنف كل انتقال طيفيًا.

$$\tilde{\nu} = R\infty(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$$

$$\nu = c\tilde{\nu}$$

التمرين 3: أعداد الكم

- افحص المجموعات: $2, -3, 2$ ؛ $2, 2, 0$ ؛ $4, 3, 4$ ؛ $1, 0, 0$ ؛ $1, -5, 1$. (صحح غير المقبول واكتب اسم المدار لكل مجموعة مقبولة).

$$n = 1, 2, \dots ; l = 0, \dots, n-1 ; m_l = -l, \dots, +l$$

التمرين 4: العقد في المدارات

- حدد العقد الكلية والقطرية والزاوية للمدارات s^2 و p^3 و d^3 و s^4 و f^4 و d^5

$$N_{\text{total}} = n - 1$$

$$N_{\text{angular}} = l$$

$$N_{\text{radial}} = n - l - 1$$

التمرين 5: التوزيع الشعاعي لـ $s1$

- إذا كان $P(r) = Cr^2 e^{-2r/a_0}$ ، أوجد r عند أقصى احتمال، وأثبت $P(0)=0$ ، وناقش الفرق بين الكثافة الإلكترونية والتوزيع الشعاعي عند النواة، واستنتج النتيجة لـ He^+ وأثر Z في الحجم.

تمارين الفصل السادس: الأنظمة متعددة الإلكترونات وطرق التقريب

التمرين 1: التغير لذرّة الهيليوم

- لطاقة $E(\zeta) = \zeta^2 - 2Z\zeta + (5/8)\zeta$ بوحدة الهارترى، أوجد ζ المثلى بدلالة Z ، ثم للهيليوم، واحسب الطاقة الدنيا بالهارترى و eV وفسر معنى الشحنة الفعالة.

$$dE/d\zeta = 0$$

التمرين 2: مقارنة دوال تجريبية

- لدوال أعطت -2.15 و -2.64 و -2.81 و -2.76 E_h ، والطاقة الدقيقة -2.90 E_h ، رتب الدوال واحسب الخطأ المطلق والمنوي وناقش حد التغير ودقة الخواص الأخرى.

$$E_{\text{trial}} \geq E_0$$

التمرين 3: بارامتر تغايري

- للطاقة $E(\alpha) = A\alpha^2 - B/\alpha$ حيث $A, B > 0$ ، أوجد نقاط السكون وافحصها بالمشتقة الثانية، وناقش الاستقرار واقترح تعديلاً فيزيائياً للصيغة وارسم السلوك نوعياً.

التمرين 4: اضطراب الرتبة الأولى

- إذا كانت $E_n^{(0)} = n^2 E_0$ و $\langle n | H' | n \rangle = \lambda E_0 / n$ ، احسب التصحيحات والطاقات للحالات $n=1, 2, 3$ ، وأثر إشارة λ في الفجوات، وشروط صلاحية التقريب.

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

التمرين 5: اضطراب جسيم في صندوق

- لإلكترون في صندوق $0 \leq x \leq L$ أضيف $H'(x) = V_0 x/L$. اكتب واحسب تصحيح الرتبة الأولى، واختبر اعتماده على n ، وناقش أثره في الفواصل والتناظر.

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \psi_n^* H' \psi_n dx$$

تمارين الفصل السابع: الذرات متعددة الإلكترونات ورموز الحدود

التمرين 1: عدد الحالات الصغرى

- احسب عدد الحالات الصغرى للتكوينات p^1 و p^2 و p^3 و d^2 و d^5 و f^2 .

$$N = \frac{G!}{[e! (G - e)!]}$$

$$G = 2(2l + 1)$$

التمرين 2: رموز الحدود لتكوين p^2

- أنشئ جدول الحالات الصغرى، وحدد قيم M_L و M_S ، واستخرج الحدود الطيفية، وتحقق من الانحلال الكلي، وحدد الحد الأرضي بقواعد هوند.

التمرين 3: الحالة الأرضية لعناصر مختارة

- استنتج رمز الحد الأرضي للبرون p^1 والكربون p^2 والنيتروجين p^3 والأكسجين p^4 والفلور p^5 مع L و S والتعددية وقيم J .

$$\text{Term symbol} = {}^{2s+1}L_J$$

التمرين 4: قاعدة هوند الثالثة

- لحد F^3 ، أوجد S و L وجميع قيم J . حدد J الأقل طاقة لغلاف أقل من النصف ثم أكثر من النصف، وشرح اختلاف الترتيب.

$$J = |L - S|, \dots, L + S$$

التمرين 5: الإلكترونات والثقوب

- قارن p^1 مع p^5 ، و p^2 مع p^4 ، و d^2 مع d^8 من حيث الحالات الصغرى والحدود و J الأرضية، واستنتج مبدأ عامًا لتكوين الثقوب.

تمارين الفصل الثامن: المدارات الجزيئية وطريقة هوكل

التمرين 1: مدارا H_2^+

- باستخدام $\psi_{\pm} = N_{\pm}(\phi_A \pm \phi_B)$ ، أوجد ثابتي التطبيع بدلالة S، وحدد المدار الرابط والعقدة والكثافة بين النواتين وصلتها بالاستقرار.

$$N_{\pm} = [2(1 \pm S)]^{-1/2}$$

التمرين 2: هوكل للإيثيلين

- اكتب وحل المحدد العلماني للإيثيلين، وأوجد طاقتي المدارين ومعاملاتهما المطبوعة، ووزع إلكترون π ، واحسب طاقة π الكلية ورتبة رابطة π .

$$|\alpha - E \quad \beta; \beta \quad \alpha - E| = 0$$

التمرين 3: نظام الأليل

- اكتب مصفوفة هوكل 3×3 ، وأوجد مستويات الطاقة وصنفها، ووزع الإلكترونات في كاتيون وجذر وأنيون الأليل، واحسب رتبة الرابطة وتوزيع الشحنة.

التمرين 4: البيوتاديين وعدم التمرکز

- للطاقات $\alpha + 1.618\beta$ ، $\alpha + 0.618\beta$ ، $\alpha - 0.618\beta$ ، $\alpha - 1.618\beta$ ومع $\beta = -75.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، احسب طاقة π الكلية وطاقة رابطتي إيثيلين وطاقة عدم التمرکز وفجوة HOMO-LUMO وطول موجة تقريبًا.

التمرين 5: قاعدة هوكل والأروماتية

- صنف كاتيون السيكلوبروبينيل، والسيكلوبيوتاديين، وأنيون السيكلوبنتادينيل، والبنزين، وكاتيون التروبيليوم، والسيكلوأوكتاتينرايين إلى عطرية أو مضادة للعطرية أو غير عطرية، وارسم دائرة فروست للأنظمة المستوية.

$$\text{Number of } \pi \text{ electrons} = 4n + 2$$

تمارين الفصل التاسع: هارثري-فوك ونظرية دالة الكثافة

التمرين 1: محدد سلاتر

- لنظام من ثلاثة إلكترونات في χ_1 و χ_2 و χ_3 ، اكتب محدد سلاتر المطبّع، ووضّح أثر تبديل إلكترونين وتساوي مدارين، واربط النتيجة ببولي وقارن بحاصل الضرب البسيط.

$$\Psi = (1/\sqrt{N!}) \det[\chi_i(j)]$$

التمرين 2: طاقة الارتباط

- إذا كان $E_{\text{HF}} = -75.9500 \text{ Eh}$ و $E_{\text{exact}} = -76.1200 \text{ Eh}$ ، احسب طاقة الارتباط بالهارثري و eV و kJ mol^{-1} ، ونسبة ما تستعيده طريقة أعطت -76.0850 Eh ، وفسر إشارة الخطأ.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

التمرين 3: تقارب SCF

- لطاقات الدورات: -74.100000 ، -74.825000 ، -74.962000 ، -74.985800 ، -74.989650 ، -74.989980 ، احسب فروق الطاقة وحدد التقارب عند 10^{-4} ثم 10^{-6} Eh ، وارسم الطاقة وناقش تقارب الكثافة.

$$\Delta E_i = E_i - E_{i-1}$$

التمرين 4: مقارنة DFT و HF

- قارن HF و DFT في المتغير الأساسي، والتبادل، والارتباط، والكلفة، ودوال الأساس، ونقاط القوة والقيود، وأنواع المسائل المناسبة.

التمرين 5: اختيار مستوى النظرية

- اقترح الطريقة ومجموعة الأساس والتحقق المناسب لدراسة: هندسة جزيء عضوي متوسط، تفكك رابطة متعدد المرجع، طاقة تأين ذرة صغيرة دقيقة، فحص مئة جزيء، وتأثيرات تشتت بين جزيئين عطريين.

تمارين الفصل العاشر: الكيمياء الحاسوبية والتطبيقات العملية

التمرين 1: تصميم بروتوكول حسابي

- صمم بروتوكولاً للإيثانول يشمل البناء والتحسين الأولي واختيار الطريقة ومجموعة الأساس والتحسين الكمي والترددات والتحقق واستخراج HOMO و LUMO والعزم ثنائي القطب والتوثيق.

التمرين 2: تحليل تقارب هندسي

- القيم: أكبر قوة 0.00031 وحدها 0.00045؛ RMS القوى 0.00022 وحدها 0.00030؛ أكبر إزاحة 0.00210 وحدها 0.00180؛ RMS الإزاحة 0.00105 وحدها 0.00120. حدد المعايير المتحققة، وقرار التقارب والخطوة التالية.

التمرين 3: الترددات التخيلية

- حل ثلاث بنى: A بلا ترددات تخيلية، B بتردد $i420 \text{ cm}^{-1}$ واحد، C بثلاثة ترددات تخيلية. صنف النقاط الساكنة، وحدد الإجراء التالي وعدد قيم هسيان السالبة.

التمرين 4: المشكلات

- لـ 1,2-ثنائي كلوروايثان: $E_{\text{gauche}} = -999.2478 \text{ Eh}$ و $E_{\text{anti}} = -999.2500 \text{ Eh}$. احسب فرق الطاقة ودرجة الاستقرار ونسبة السكان عند K 298. أعد المقارنة بعد ZPE: 0.0850 و E_h 0.0825، وناقش تصحيحات غيبس.

$$N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/RT)$$

التمرين 5: مشروع حسابي تكاملي

- اختر جزيئاً صغيراً، وأنشئ بنيتين، وحسّن الهندسة بمستويين، وقارن الهندسة، وأجر تحليل ترددات، واحسب العزم و HOMO و LUMO والفجوة وخريطة ESP، وحدد مواضع التفاعل، واكتب تقريراً كاملاً عن الحساب

- [1] Atkins, P., de Paula, J., & Keeler, J. (2018). *Atkins' physical chemistry: Quantum chemistry, spectroscopy, and statistical thermodynamics* (11th ed., Vol. 2). Oxford University Press.
- [2] Atkins, P., de Paula, J., & Friedman, R. (2009). *Quanta, matter, and change: A molecular approach to physical chemistry*. Oxford University Press.
- [3] Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry: Theories and models* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- [4] Engel, T. (2013). *Quantum chemistry and spectroscopy* (3rd ed.). Pearson.
- [5] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy* (4th ed.). John Wiley & Sons.
- [6] Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [7] Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A chemist's guide to density functional theory* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- [8] Levine, I. N. (2014). *Quantum chemistry* (7th ed.). Pearson.
- [9] McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum chemistry* (2nd ed.). University Science Books.
- [10] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications.



نبذة عن الكتاب

تكمّن أهمية هذا الكتاب في الجمع بين الأساس الرياضي والتفسير الفيزيائي والتطبيق الكيميائي، مع تقديم المفاهيم في سياق تعليمي يساعد الطالب على الانتقال من المبادئ النظرية المجردة إلى فهم تطبيقاتها في تفسير البنية الذرية والجزيئية، والأطياف، والروابط الكيميائية، والحسابات الكمومية الحديثة.

About the Book

The significance of this book lies in its integration of mathematical foundations, physical interpretation, and chemical application, while presenting concepts within an educational framework that helps students transition from abstract theoretical principles to an understanding of their applications in interpreting atomic and molecular structure, spectra, chemical bonding, and modern quantum calculations.

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر – جامعة السعيد، تعز – اليمن.

Copyrights Preserved at Al-Saeed Printing & Publishing House, Al-Saeed University, Taiz – Yemen



978-9923-1-1872-10

سلسلة الكتب والمناهج الأكاديمية