بدر
بسم الله الرحمن الرحيم

أسس كيمياء الكم

(الجزء الثاني)

د. عادل بن عباس الأزهري

أستاذ الكيمياء غير العضوية

د. عبد الله بن علي القحطاني

أستاذ مشارك الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم - قسم الكيمياء

جامعة الملك سعود

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص.ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية

ح جامعة الملك سعود، ١٤٢٨هـ (٢٠٠٧م)

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

الأزهري، عادل عباس

أسس كيمياء الكم. / عادل عباس الأزهري ؛ عبدالله علي القحطاني - الرياض ، ١٤٢٨هـ

٢٣٦ص ؛ ١٧سم × ٢٤سم

ردمك : ٠-٧٨٣-٣٧-٩٩٦٠ مجموعة

٤-٧٩٥-٣٧-٩٩٦٠(ج٢)

١- كيمياء الكم أ- القحطاني، عبدالله علي (مؤلف مشارك) ب - العنوان

ديوي ، ٥٤١,٢٨ ١٤٢٥/٧٤٣٢

رقم الإيداع : ١٤٢٥/٧٤٣٢

ردمك : ٠-٧٨٣-٣٧-٩٩٦٠ مجموعة

٤-٧٩٥-٣٧-٩٩٦٠(ج٢)

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة، شكلها المجلس العلمي بالجامعة، وقد وافق المجلس العلمي على نشره - بعد اطلاعه على تقارير المحكمين - في اجتماعه الخامس للعام الدراسي ١٤٢٧/١٤٢٨هـ، الذي عقد بتاريخ ١٤٢٧/١٠/٣٠هـ، الموافق٢٠٠٦/١١/٢١م.

النشر العلمي والمطابع ١٤٢٨هـ

المقدمة

الحمد لله نحمده ونستعينه ونستهديه ونستغفره ونعوذ به من شرور أنفسنا ومن سيئات أعمالنا من يهده الله فهو المهتد ومن يضلل عنه فلن تجد له ولياً مرشداً. والصلاة والسلام على خير عباده من خلقه سيدنا محمد صلى الله عليه وعلى آله وصحبه وسلم. وبعد؛ فقد حثَّنا الإسلام على تعلم العلوم وتعليمها، حيث قال الله سبحانه وتعالى في كتابه العزيز﴿ ٱقْرَأْ بِٱسْمِ رَبِّكَ ٱلَّذِى خَلَقَ ۝١ خَلَقَ ٱلْإِنسَـٰنَ مِنْ عَلَقٍ ۝٢ ٱقْرَأْ وَرَبُّكَ ٱلْأَكْرَمُ ۝٣ ٱلَّذِى عَلَّمَ بِٱلْقَلَمِ ۝٤ عَلَّمَ ٱلْإِنسَـٰنَ مَا لَمْ يَعْلَمْ ۝٥ ﴾ (العلق ١-٥)

وفي الحديث "اطلبوا العلم ولو في الصين".

لقد بدأ للعيان مؤخرًا الاهتمام الجاد لدى العديد من علماء الأمة في سائر المجالات في تفعيل اللغة العربية كلغة علمية إيمانًا منهم بمدى أهمية دور اللغة الأم في النهوض بمستوى التحصيل المعرفي. وقد كان للعلماء الكيميائيين دورهم وأصبحت المكتبة العربية وبحمد الله تحوي العديد من الكتب المؤلفة والمترجمة في سائر فروع الكيمياء. ولكن كيمياء الكم لم تحظى حتى الآن إلا بالعدد القليل جدًا من هذه الجهود. وبلا شك فإن مادة كيمياء الكم من المناهج التي تحتاج إلى اهتمام خاص لما قد يراه الدارس من بعض الصعوبة في فهمها. وقد رأينا حاجة المكتبة العربية إلى عرض هذه المادة بطريقة سهلة ومبسطة ووضعنا خبرتنا الدراسية والتدريسية في هذا الكتاب مما سيكون له الفائدة الكبيرة بإذن الله في مساعدة الطلاب لفهم هذا المنهج. وتعتبر كيمياء الكم لدى الكثيرين من المناهج التي تحتاج إلى مجهود في دراستها ويعود ذلك إلى ما

تحتاجه كيمياء الكم من إلمام بمادة الرياضيات وكذلك لما تحتويه من بعض الأسس والمفاهيم التي قد تبدو غريبة أو جديدة للكثير من الطلاب. وقد راعينا عند كتابة هذا الكتاب استخدام أسهل الطرق في إثبات الكثير من المعادلات للوصول إلى النتائج المنشودة. وكذلك استخدمنا اسهل وأوضح الطرق لتوضيح الكثير من مفاهيم هذا العلم. وهذا الكتاب مواصلة لما تم مناقشته في كتاب أسس كيمياء الكم- الجزء الأول، وتتضمن مناقشة كيمياء الكم للأنظمة الكيميائية البسيطة متعددة الإلكترونات حيث يتعذر حلُّ معادلة شرودنجر لها حلاً تامًا ولا بد من اللجوء إلى التقريب. لذا فقد بدأ الكتاب بمناقشة أشهر طريقتي تقريب وهما نظرية التغيير ونظرية التشويش، في الفصلين الثامن والتاسع على التوالي. وقد حاولنا في هذين الفصلين تحاشي العديد من الاشتقاقات الرياضية والاكتفاء في أكثر من موضع بإعطاء العلاقات الرياضية دون إثبات حيث إن الهدف من هذا المقرر التعرف على المفاهيم الأساسية لهذا العلم بأقلَّ قدرٍ من التفاصيل الرياضية التي قد تؤدي إلى غياب عنصر التشويق. ويناقش الكتاب في بقية فصوله كيفية تطبيق هاتين النظريتين على الأنظمة الكيميائية البسيطة المحتوية على أكثر من إلكترون، كما يناقش الأمور التي يجب أخذها في الاعتبار عند اختيار الدالة الموجية التي تصف النظام تحت الدراسة مثل العزم الزاوي ومبدأ باولي وتداخل العزم الزاوي والمداري ورموز الحالات.

وفي الختام نود أن نتوجه بالشكر الجزيل للزملاء من جامعة الملك سعود ومن خارجها اللذين إطلعوا على الجزء الأول من هذا الكتاب وكان لتعليقاتهم ومقترحاتهم دور كبير في خروج الكتاب بالصورة الجيدة التي لاحظناها من ثناء العديد ممن قرأ الكتاب من أبنائنا الطلاب والزملاء. ونأمل منهم جميعا ألا يبخلوا علينا بمقترحاتهم وآرائهم حول هذا الكتاب.

نسأل الله العلي القدير أن ينفعنا بما علمنا ويتقبل منا صالح أعمالنا والحمد لله رب العالمين.

المؤلفان

المحتويات

الموضوع　　الجزء الأول　　الصفحة

المقدمة ..... هـ

قائمة الجداول ..... م

قائمة الأشكال ..... س

الفصل الأول : مقدمة تاريخية ١

١,١ : الطيف الذري للهيدروجين ٣

١,٢ : الإشعاع المنبعث من جسم تام السواد ٥

١,٣ : التأثير الكهروضوئي ٨

١,٤ : نظرية بوهر ١٢

١,٥ : طيف زرة الهيدروجين ومعادلة ريدبرج ١٨

١,٦ : فرضية دي بروجيليه ٢١

١,٧ : مبدأ الشك لهيزنبرج ٢٤

١,٨ : تمارين ٢٥

الفصل الثاني: مراجعة لبعض المبادئ الرياضية ٣١

٢,١ : التفاضل ٣٢

٢,٢ : التكامل ٣٣
٢,٣ : نظم الاحداثيات ٣٥
٢,٤ : الأعداد المركبة ٤١
٢,٥ : المصفوفات ٤٦
٢,٦ : المحددات ٥١
٢,٧ : المتجهات ٥٣
٢,٨ : المؤثرات (أو العوامل) ٥٩
٢,٩ : الدوال المميزة ٦٢
٢,١٠ : الدوال الفردية والزوجية ٦٤
٢,١١ : المعادلات التفاضلية ٦٧
٢,١٢ : تمارين ٦٩

الفصل الثالث: جسيم في صندوق وفروض ميكانيكا الكم ٧٥
٣,١ : اشتقاق معادلة شرودينجر ٧٥
٣,٢ : تفسير دالة الموجة ψ ٧٩
٣,٣ : جسيم في صندوق ذي بعد واحد ٨٠
٣,٤ : معادلة دالة الموجة ٨٥
٣,٥ : التعامد (أو التضاد) ٨٧
٣,٦ : الطاقة ودالة الموجة لجسيم في صندوق ٨٨
٣,٧ : مبدأ التطابق ٩٣
٣,٨ : فروض نظرية الكم ٩٤

٣,٩ : تطبيقات على فروض نظرية الكم ١٠٠
٣,١٠ : جسيم في صندوق ثلاثي الأبعاد ١٠٤
٣,١١ : التناظر ١١٠
٣,١٢ : جسيم في حلقة ١١١
٣,١٣ : تمارين ١١٩

الفصل الرابع :الحركة التوافقية البسيطة..... ١٢٥
٤,١ : الحركة التوافقية البسيطة من واقع الميكانيكا الكلاسيكية ١٢٦
٤,٢ : الحركة التوافقية البسيطة من واقع ميكانيكا الكم ١٣٠
٤,٣ : بعض العلاقات الرياضية الخاصة بدالة الموجة ψ_v للحركة التوافقية البسيطة. ١٣٨
٤,٤ : الطاقة الاهتزازية ١٤٢
٤,٥ : المهتز الغير توافقي ١٤٦
٤,٦ : تمارين ١٤٩

الفصل الخامس: الدوار غير الصلد ١٥٣
٥,١ : حل معادلة شرودينجر للدوار الصلد ١٥٤
٥,٢ : مستويات الطاقة للدوار الصلد ١٦٢
٥,٣ : طاقة الانتقال الدورانية ١٦٣
٥,٤ : الدوار غير الصلد ١٦٥

الفصل السادس :طريقة هُوكل للمدارات الجزيئية..... ١٦٩
٦,١ : حل معادلة شرودينجر للذرات الشبيهة بذرة الهيدروجين..... ١٧٠
٦,٢ : دوال الموجة للذرات الشبيهة بذرة الهيدروجين ١٧٩

٦,٣ : الدوال الحقيقية للذرات الشبيهة بذرة الهيدروجين ١٩١
٦,٤ : مستويات الطاقة ١٩٥
٦,٥ : تمارين ١٩٧

الفصل السابع :العزم الزاوي ٢٠١
٧,١ : نظرية الفيزياء الكلاسيكية للعزم الزاوي ٢٠٢
٧,٢ : التبادل وقياس عدة خواص في نفس الوقت ٢٠٥
٧,٣ : التبادل والعزم الزاوي ٢٠٩
٧,٤ : الدوال المميزة والقيم المميزة للعزم الزاوي ٢١٢
٧,٥ : تمثيل العزم الزاوي المداري ٢١٥
٧,٦ : العوامل السلمية ٢١٧
٧,٧ : تمارين ٢٢٣
المراجع ٢٢٧
الملاحق ٢٢٩
ملحق رقم (١) : الثوابت الفيزيائية ٢٣١
ملحق رقم (٢) : عوام تحويل الطاقة ٢٣٣
ملحق رقم (٣) : الحروف اللاتينية ٢٣٥
ملحق رقم (٤) : بعض رموز بادئات الأرقام ٢٣٧
ملحق رقم (٥) : بعض التكاملات الهامة ٢٣٩
ملحق رقم (٦) : بعض العلاقات الرياضية الهامة ٢٤٣
الكشاف وثبت المصطلحات ٢٤٥
أولاً : عربي - إنجليزي ٢٤٥
ثانيًا : إنجليزي — عربي ٢٥٨

المحتويات

الموضوع | الجزء الثاني | الصفحة

المقدمة ..... هـ

قائمة الجداول ..... س

قائمة الأشكال ..... ف

الفصل الثامن : طريقة التغيير ٢٧١

٨,١ : مبدأ التغيير ٢٧٢

٨,٢ : توسيع طريقة التغيير لتشمل الحالات المثارة ٢٧٦

٨,٣ : دوال التغيير الخطية ٢٨٣

مسائل ٢٨٨

الفصل التاسع: نظرية الاضطراب ٢٩٩

٩,١ : نظرية الاضطراب للحالات الغير متناظرة ٢٩٩

٩,٢ : معالجة نظرية الاضطراب للحالة المستقره لذرة الهليوم..... ٣١٢

٩,٣ : معالجة طريقة التغيير للحالة المستقره لذرة الهليوم ٣١٨

مسائل ٣٢٢

الفصل العاشر: المغزل الإلكتروني ومبدأ باولي ٣٣٣

١٠,١ : المغزل الإلكتروني ٣٣٣

١٠,٢ : مبدأ باولي ٣٣٦

١٠,٣ : ذرة هليوم ٣٣٨

١٠,٤ : ذرة الليثيوم ٣٤١

١٠,٥ : محددة سلاتر ٣٤٥

١٠,٦ : المؤتمر السلّمي للغزل الإلكتروني ٣٤٦

مسائل ٣٤٩

الفصل الحادي عشر: العزم الزاوي للذرات متعددة الإلكترونات ٣٥٧

١١,١ : المؤثر الهاملتوني للذرات متعددة الإلكترونات ٣٥٧

١١,٢ : العزم الزاوي الإلكتروني الكلي ٣٥٨

١١,٣ : العزم الزاوي للذرات متعددة الألكترونات ٣٦١

١١,٣,١ : جمع المساهمة المدارية ٣٦٢

١١,٣,٢ : جمع المساهمة المغزلية ٣٦٣

١١,٣,٣ : العزم الزاوي الكلي ٣٦٤

١١,٤ : رمز الحالة ٣٦٥

١١,٥ : الإلكترونات المكافئة والإلكترونات الغير مكافئة ٣٦٦

١١,٦ : التركيب الدقيق للطيف الإلكتروني لذرة الهيدروجين ٣٧٥

١١,٧ : الطيف الإلكتروني لذرة الهيليوم ٣٧٩

مسائل ٣٨٢

الفصل الثاني عشر: التركيب الإلكتروني للجزيئات..... ٣٩١

١٢,١ : المؤثر الهاميلتوني للجزيئات متعددة الإلكترونات..... ٣٩١

١٢,٢ : تقريب بورن — او بنهايمر ٣٩٣

١٢,٣ : الوحدات الذرية ٣٩٤

١٢,٤ : أيون جزيء الهيدروجين H^+_2 ..... ٣٩٦

١٢,٥ : طريقة المدارات الجزيئية لأيون جزيء الهيدروجين ٣٩٦

١٢,٦ : طريقة المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة ٤٠٢

١٢,٧ : التوزيعات الإلكترونية للمدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة ٤٠٦

١٢,٨ : رموز الحالات للجزيئات ٤١١

مسائل ٤١٥

الفصل الثالث عشر :طريقة هُوكل للمدارات الجزيئية ٤٢٥

١٣,١ : طريقة هُوكل للمدارات الجزيئية ٤٢٧

١٣,٢ : تطبيق طريقة هُوكل للمدارات الجزيئية على المركبات الهيدروكربونية ذات الروابط الثنائية المتوالية ٤٢٩

١٣,٣ : تطبيق طريقة هُوكل للمدارات الجزيئية على الجزيئات الهيدروكربونية أحادية الحلقة ذات الروابط الثنائية المتوالية ٤٣٤

١٣,٤ : طاقة عدم التمركز ٤٣٩

١٣,٥ : كثافة الشحنة ورتبة الرابطة ٤٤٢

مسائل ٤٤٤

الملاحق ٤٤٧

قائمة المراجع..... ٤٥٧

ثبت المصطلحات **٤٥٩**

أولاً: عربي - إنجليزي ٤٥٩

ثانيًا: إنجليزي – عربي ٤٧٧

كشاف الموضوعات **٤٩٥**

قائمة الجداول

جدول (١١,١): قيم M_{L_1} و M_{L_2} و M_{S_1} و M_{S_2} المختلفة للإلكترونين المكافئين $2p^2$ ٣٦٩

جدول (١١,٢): رموز الحالات لبعض التوزيعات الإلكترونية ٣٧٢

جدول (١٢,١): التوزيع الإلكتروني للحالة المستقرة والخواص الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة لعناصر الدورتين الأولى والثانية ٤٠٦

جدول (١٢,٢): التوزيع الإلكتروني ورموز الحالات للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة لعناصر الدورتين الأولى والثانية ٤١٢

قائمة الأشكال

شكل ٩,١ : المسافات الداخلية ما بين الجسيمات في ذرة الهليوم ٣١٤

شكل (١١,١): الطيف ثنائية المركب الناتج من الانتقال بين المستويين ^2P و ^2D في ذرة الهيدروجين ٣٧٨

شكل (١١,٢). المدارات الذرية لذرة الهيدروجين ورموز الحالة المقابلة لها وبعض الانتقالات الطيفية المسموحة ٣٧٩

شكل (١١,٣): المدارات الذرية لذرة الهيليوم في الحالة الأحادية والثلاثية ورموز الحالة المقابلة لها وبعض الانتقالات الطيفية المسموحة ٣٨٢

شكل (١٢,١): المسافات الداخلية الفاصلة ما بين الجسيمات في أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ ٣٩٧

شكل (١٢,٢): احتمال كثافة الشحنة للمدارين $1s_a$ و $1s_b$. لاحظ النتوء عند النواة.... ٤٠٠

شكل (١٢,٣): المداران الجزيئيان φ_1 و φ_2 الناتجان عن الاتحاد الخطي للمدارين الذريين $1s_a$ و $1s_b$ واحتمال كثافة الشحنة لهما ٤٠١

شكل (١٢,٤): المداران الجزيئيان $\sigma_g 1s$ و $\sigma_u^* 1s$ الناتجان عن الاتحاد الخطي للمدارين الذريين $1s$ ٤٠٣

شكل (١٢,٥): المداران الجزيئيان $\sigma_g 2p_z$ و $\sigma_u^* 2p_z$ الناتجانان عن الاتحاد الخطي لمدارين ذريين من النوع $2p_z$ ٤٠٥

ص

شكل (١٢,٦): المداران الجزيئيان $\pi_u 2p_x$ و $\pi_g^* 2p_x$ الناتجانان عن الاتحاد الخطي لمدارين ذريين من النوع $2p_x$ ٤٠٥
شكل (١٢,٧): مستويات الطاقة للجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة ٤٠٧
شكل (١٣,١): تمثيل المدارات الجزيئية وطاقة المدارات الجزيئية لجزيء البيوتادايئين طبقاً لطريقة هُوكل للمدارات الجزيئية ٤٣٢
شكل (١٣,٢): تمثيل المدارات الجزيئية وطاقة المدارات الجزيئية لجزيء البنزين طبقاً لطريقة هُوكل للمدارات الجزيئية ٤٣٨
شكل (١٣,٣): تمثيل مستويات الطاقة للمركبات الحلقية ذات الروابط المزدوجة cyclic polyenes ٤٣٩
شكل(١٣,٤): تمثيل المدارات الجزيئية وطاقة المدارات الجزيئية لجزيء الإيثيلين طبقاً لطريقة هُوكل للمدارات الجزيئية ٤٤٠
شكل (١٣,٥): تمثيل الشحنة الكلية ورتبة الرابطة للإلكترونات من النوع π لجزيء البيوتادايئين ٤٤٤