الفصل الأول

المدخل لكيمياء الكم

An Introduction For Quantum Chemistry

قد تناول معظم الباحثين الكيميائيين الوصف الكيفى أو الشبه الكمى لناتج ميكانيكا الكم فى المراحل المتقدمة فى مقرراتهم كمدخل للتركيب الذرى والجزيئى. وعملية حساب كيمياء الكم التى فيما بعد يصادفها الدارس والتى فيما بعد من الضرورى تحتوى على درجة من الرياضيات التى تعتبر إلى حد ما صعبة أو تحتوى على أشكال رياضية متعددة. وبغرض أن نعطى أو نغطى بشىء من التفكير ربما يكون أكثر إتساعاً وعمقاً فى عرض شرح لهذا الموضوع خلال ملاقاتنا لفصول هذا الكتاب. وما علينا إلا أن نقرب بعض الإعتبارات أو الرموز أو المفاهيم لبعض الأمثلة التى تخدم الشرح أو التفسير الذى يؤدى إلى عدم قبول الطالب لهذا الموضوع الذى لم يكن عنده خلفية عالية فى الفيزياء أو الرياضة الحسابية.

وميكانيكا الكم هو ذلك العلم الذى يبحث فى الطاقة والقوى وهذه الطاقة (طاقة الكم) أصغر مقدار فى الطاقة يمكن أن يوجد مستقلاً باعتباره الوحدة. كما يسعى هذا الكتاب لهؤلاء الطلاب إدراك الرياضيات والفيزياء التى لم تكن مطلوبة للإطلاع فى كيمياء الكم مثلما تكون فى الدراسة التخصصية، والمقصود من هذه الدراسة تقليل الفجوة بين الوصف الكيفى الأولى أو الشبه الكمى لكيمياء الكم وبين المعالجة الأكثر تخصصية الموجودة فى الكتب المتناولة على وجه الخصوص وبصورة دقيقة للتركيب الذرى والجزيئى ونظرية التكافؤ وأيضاً علوم الطيف.

ومن المفترض مبدئياً أن القارىء لديه المعرفة ونو بصورة عن كيفية التركيب الذرى أو الجزيئى معاً ومع فكرة مبدئية لحساب التكامل أو التفاضل لبعض المساحات المتطقة للموجات فى علم الفيزياء والتى قد تكون ضرورية لإظهار إدراك خواص معادلات الموجة.

وللمساعدة فيما أبعد من ذلك. العلاقات المتطقة بعلم حساب المثلثات وأشكال التفاضل والتكامل والتى تكون مطلوبة فى الكتاب كمرجع ومنها تعتبر موجودة فى الذاكرة للإسترجاع فى أى لحظة وللتجديد كمرجعية أخرى فى تذييلة الكتاب وهى أيضاً ضرورية ولكن محددة القيمة للمطومة عن الأعداد المعقدة.

والتقريب التفصيلى المستخدم فى هذا الكتاب هى كمية اللوازم التى تعطى والمشكلة الوحيدة المتواجدة هى حلول ميكانيكا الكم التامة. ولحساب الطرق التقريبية لميكانيكا الكم المتواجدة فى الكتاب، فلا نحاول برهنة شاملة فى أساس ميكانيكا الكم، ولكن فقط نعطى للقارىء نافذة على ميكانيكا الكم ونضعه فى مكان لنعده لأن يكون مفسراً متخصصاً بدون الترويع بالأشكال الرياضية المعقدة. وهذا الكتاب يقصد من الدرجة الأولى إلى برهنة الأساس المبدئى لدراسة كيمياء الكم.

obeikandl.com

Introduction مقدمة :

المشكلة الرئيسية التى واجهت العلماء فى نهاية القرن التاسع عشر هى إفتراض التركيب الذرى الذى يدخل لوصف المشاهدة الطبيعية للطيف الذرى والجزيئى، والذى يعطى بعض المفاهيم عن كيفية الرباط الذرى لتكوين الجزيئات. وأول لغز عن التركيب الذرى والذى برهن بواسطة طومسون (J. J. Thomson 1897) عندما شاهد أن الشحنات السالبة الإلكترونية تعتبر أساس لمكونات كل المواد. وبناءاً على هذه الملاحظة إفترض فى عام (1904) أن الذرى تتكون من جسيم كروى الشكل موجب الكهربية محاط (مطوق) بإلكترونات ومنغمسة فيه، كما أن هذا الجسيم يكون متعادل الشحنة فى النهاية. فى نفس الوقت وتقريباً فى (1903) إقترح لينارد Lennard أن الذرات تتكون من حيز فراغى وأن الجزء المادى يتألف من زوج متعادل. ومن المحتمل تتكون من جسيمات موجبة وإلكترونات سالبة الشحنة. وفى تلك المسألة كانت توجد صعوبات عديدة مصاحبة لهذه المجسمات. ولكن من المهم فقط كنقطة بداية لتطوير النظريات الحديثة للتركيب الذرى.

وأفضل صورة للتركيب الذرى المستمدة من تجربة كل من جيجر ومارسدن (Geiger and Marsden - 1909) وهى عملية تشتيت (تفريق) لجسيمات α بواسطة تعرضها لشريحة فيلم معدنى. وكان ناتج هذا التحليل الذى أتى به رازرفورد (Rutherford 1911) والذى أوضح أن الشحنة الموجبة للذرة متمركزة فى المركز الكتلى. وقد إقترح رازر فورد أن الجسيم عبارة عن مجسم كوكبى كحركة الكواكب السيارة للذرة، من حيث أن النواة صغيرة جداً ويحاط بمسافات كبيرة نسبية بعدد من الكترونات مناسبة لتعطى فى النهاية ذرة متعادلة. ولفهم هذه الحقيقة، أن مثل هذه الإلكترونات لا يمكن أن تقع فى قلب النواة، وبناءاً على ناتج التجاذب الإلكتروإستاتيكى. وكان من إفتراضه أيضاً أن تلك الإلكترونات تسير بسرعة عالية حول النواة المركزية الموجبة.

وكما أشير سابقاً على أى حال أن مثل هذا النظام غير ثابت. بمعنى أن عملية تحرك الإلكترون فى مدار دائرى بعزم زاوى، وثابت سرعة تحت تأثير عجلة الجاذبية الأرضية تجاه مركز الدائرة. والنظرية الإلكترومغناطيسية التقليدية (الكلاسيكية) تفترض أن طاقة المجال الإلكترومغناطيسى المصاحبة لجسيمات مشحونة بعجلة سوف تتغير باستمرار وبانتظام، وطبقاً لهذه النظرية الكلاسيكية أن على الإلكترون أن يشع وباستمرار كمية من الطاقة، وبناءاً عليه فإن نصف قطر المدار يجب أن يتناقص حتى يصل المدار الحلزونى إلى قلب الذرة (النواة).

هذه الصعوبة، نتجت عن تطبيق مفهوم الفيزياء الكلاسيكية وهى إحدى الأفكار التى ظهرت فى بداية القرن العشرين. والنظريات الكلاسيكية الفيزيائية يمكن القول بأنها بدأت مع نيوتن Newton وهو أول من إشتغل بقوانين الميكانيكا، وأيضاً قانونه عن الجاذبية، والتى ظلت فعاله لمدى عدد من السنين. والأساس الميكانيكى قد طبق على البصريات فى موضوع نظريات الضوء، والنظرية الميكانيكية فيما بعد فقدت أهميتها وإستبدلت بالنظرية الموجية للضوء فى بداية القرن التاسع عشر (1864) ماكسويل Maxwell. والذى وضع نظريته الإلكترومغناطيسية والتى تنص على أن الضوء عبارة عن إشعاعات إلكترومغناطيسية. كما أن عديد من الظواهر الفيزيائية أعطت توضيح فى مصطلح أو تعبير الميكانيكية لنيوتن او النظرية الموجية الإلكترومغناطيسية لماكسويل لأى من الأمرين، الطاقة لأى نظام بإستمرار متغيره وتأخذ أى قيمة. وكما أشير سابقاً، على أى حال، أن تطبيق تصور هذه الكلاسيكية يؤدى إلى إبطال جسيم رازرفورد الدانرى للذرة.

كما ظهرت مشكلتين أخريين للكلاسيكية الفيزيائية فى صدر القرن العشرين، أحدهما متعلقة بالضوء، تجربة ميشيل- مورلى، Michelson-Morely experima. والتى كانت ليست موضحة ووثيقة الصلة بالموضوع لهذا الكتاب. ويكفى أن نقول أن الصعوبة بددت بواسطة أينشتاين (Einstein) للقاعدة النسبية التى أظهرت قانون نيوتن للجاذبية بأنه يصبح تقريباً متفق للحالة العامة. والمشكلة الأخرى الهامة وهى أنها المصاحبة مع الطاقة الإشعاعية للإلكترومغناطيسية المشعة بواسطة الجسم الأسود المشع. حيث الطاقة المشعة المنبعثة ليست متماثلة ولكن تأخذ قيمة عظمى عند طول موجى محدود حيث أنها تتناسب عكسياً لدرجة الحرارة الثيرموديناميكية. كما ظهرت محاولات لتفسير هذا السلوك وذلك بناءاً على الكلاسيكية الفيزيائية بواسطة وين (Wien 1896) ورايليغ (Rayleigh 1900) وكانت غير ناجحة كلية. وكانت محاولة رايليغ والتى وضعت على إفتراض أن عملية الإشعاع يتم الإنبعاث لها بناءاً على عملية التردد وأن عملية الإشعاع محكومة إستنتاجها من النظرية الكلاسيكية وهى أن التردد قد يأخذ باستمرار مدى للطاقات.

ففى عام ١٩٠٠ بلانك (Planck 1900) بدأ فى حل المشكلة بإتخاذ إقتراح آخر جديد وهو أن الطاقة المرتبطة بعملية التردد ليست متغيره بإستمرار ولكن مرتبطة فقط بعدد صحيح للكم. وتعتمد الطاقة E للكم على التردد (ν) الخاصة بالإشعاع كما يلى:

$$E = h\nu \qquad -1$$

حيث (h)- ثابت بلانك (Planck's constant)، بالإضافة إلى أن بلانك اقترح أن الطاقة يمكن أن تنبعث أو تمتص على هيئة كمات.

وبناءاً على أساس نظرية الكم إستطاع بلانك شرح واف لسلوك الجسم الأسود المشع.

وفى 1905 إستطاع إينشتاين فى تطوير لنظرية الكم لبلانك بتطبيقها على تأثير الضوء الكهربى بدلالة إطلاق الكترونات من سطح معدن فى الفراغ عند تسليط ضوء عليه بتردد محدد. كما لوحظ أن خاصية تأثير الضوء الكهربى تامة على خلافات مع نظرية الموجة الكلاسيكية للضوء ولكن رأى إينشتاين أن مثل هذا السلوك يمكن تفسيره بالإشارة لتردد الضوء (ν) كمكون من سيل للفوتونات ذات طبيعة خاصة. حيث أن كل فوتون له طاقة كم يحددها المقدار (hν). وعلى هذا الأساس إشتق أينشتاين علاقة الطاقة الحركية للإلكترونات المقذوفة إلى التردد الحادث للطاقة الإشعاعية، وهذه المعادلة فيما بعد تأكدت عملياً بواسطة ميليكان Millikan 1916.

بينة أخرى عن خاصية الفوتون الإشعاعية برهنت بطريقة عملية للعالم كومبتون Compton 1923، من حيث أشعة اكس وتعرضها لعدة أجسام مادية. وقد وجد أن أشعة أكس المشتقة تتضمن، بالإضافة إلى تلك الأطوال الموجبة الحادثة، بعض منها له طول موجى طويل. حيث الأطوال المشتقة الناتجة بواسطة الإلكترون عند المعدن المعرض حيث تلك الإلكترونات تعتبر المسئولة لزيادة طول الموجة الإشعاعى. مرة أخرى نعود ونقول أنه يمكن تفسير هذا التأثير باعتبار أن الإشعاع يتكون من فوتونات ذات طاقة كم (hν). كما أن ناتج هذا التفاعل، سوف ترتد الإلكترونات، وربما يمكن حساب طول الموجة المشتت باعتبار الطاقة وأيضاً إتزان كمية التحرك للعملية (العزم).

فالنجاح لنظرية الكم وتطبيق المعادلة (١) يؤدى إلى إنعكاس تلك الخطوط الواضحة المعينة للطيف الذرى الذى يجب أن تكون مصاحبة بطاقات محددة. فمع تلك الفكرة المفترضة. إفترض بلانك فكرة وقام بتطبيقها على ذرة الأيدروجين. وفى عام 1913- بوهر (Bohr) إفترض أن حركة الإلكترون فى ذرة الأيدروجين مقيدة فى عدة مدارات دائرية ذات طاقة تردد ثابتة، وحجم المدار يعين بواسطة فروض إستبدادية وهو أن العزم الزاوى (كمية التحرك) للإلكترون حول النواه بطاقة كم لمضروب عدد صحيح للمقدار h/2π. والعزم الزاوى (كمية التحرك) تكون (nh/2π) حيث (n) عبارة عن عدد صحيح والتى تعرف بأعداد الكم وعملية

الإنبعاث الإشعاعى يمكن حدوثها عندما يتحرك إلكترون من مدار ذات طاقة تردد أعلى ولتكن (E_2) إلى مدار بطاقة تردد (E_1)، بينما التردد (ν) للإشعاع يمكن تعيينه بواسطة العلاقة:

$$\nu = (E_2 - E_1) / h \qquad -2$$

فطبقاً لهذا النظام إستطاع بوهر تفسير الطيف الإشعاعى الناتج عن ذرة الأيدروجين بناءاً على قياسات كثيرة وناجحة. وبواسطة مقياس للطيف عال التحليل، وعلى أى حال، وجدت لذلك عدة خطوط لطيف ذرة الأيدروجين غير تلك التى إستطاع بوهر تفسيرها، ولتوضيح ذلك الإختلاف وضع سمر فيلد (Summer feld-1915) ذلك بالمفهوم التالى وهو أنه يمكن للإلكترون أن يتحرك فى قطاع ناقص لأطوار مختلفة. لإيجاد الكم المقيد على العزم الزاوى للإلكترون المتحرك فى المدار الدائرى. فيكون المطلوب إثنين من أعداد الكم وهكذا فقد إفترض أعداد كم إضافية وحتمية. وصعوبة أخرى علاوة على ذلك، وهى وجود الذرة فى مجال مغناطيسى قوى، حيث ستظهر خطوط طيفية أخرى إضافية، هذه الظاهرة ناتجة عن التأثير المغناطيسى والتى إكتشف بواسطة زيمان (Zeeman 1896) حيث إعتبر أن الإلكترون الموجود فى مدار يمكن أن يأخذ عدة إتجاهات بالإحتفاظ للمجال المغناطيسى. ولخصوص هذه الإتجاهات المكملة سيتطلب عدد كم ثالث محدد.

ومع تلك الإضافات المحددة لأعداد الكم الإضافية، ومن ثم فإن نظرية بوهر قد نجحت فى برهنة حساب طيف لإلكترون واحد لذرة الأيدروجين وكذلك أيون الهيليوم والأنظمة الأخرى عديدة الإلكترون. أيضاً توجد إعتراضات أخرى يمين طريق الإلكترون بالطرق الفيزيائية الكلاسيكية (التقليدية) التى فيما بعد قد تهمل فى إفتراض مقدار كمية التحرك (العزم). وتحل قيم عدد الكم المفترضة من سمرفيلد بعيداً حتى تصبح غير صحيحه ولا يوجد سبيل لحساب طاقة الرباط التى ما تكون غالباً فى الجزىء البسيط قبل جزىء الأيدورجين مثلاً. مرة أخرى وباستخدام المدارات المستوية تضمن على الأقل نسبة لذرة الأيدروجين، كذرة مستوية والتى تكون متناقضة للنتائج المعملية.

ونظرية بوهر قد تصبح مهمة فى تلك التى أدخلت فكرة تقييد الطاقة للتركيب الذرى. ولكن النظرية المقبولة جيداً هى التى وضعت على الإفتراضات الأساسية التى تؤدى لطريق منطقى لتقدير الطاقة، العزم الزاوى (القوة الدافعة الزاوية) وكذلك الصفات الأخرى.

كما قد وضعت طريقتان أخريتان لتلك المسألة، إحدى هذه الطرق هى منشأ الميكانيكية لهيسنبرج (Heisenberg 1926) الذى أدخل عدم نموذج ذرى، فى ملاحظة سلوك

الإلكترونات أو الذرات كما أن الوضع أو السرعة للإلكترونات فى مدار لا يمكن ملاحظتها مباشرة. وفى المعادلة التى تربط هذه الكميات غير مرتبة لتلك الصعوبات الناشئة. فقد أهمل هيسنبرج هذه التفصيلات فى معادلته وطور نظام لحساب فقط للكميات الحادثة الظاهرة. هذه الطريقة تشبه لتلك التقليدية عن الكميات الثيرموديناميكا أى التى يمكن التنبؤ بسلوك نظامها من الكميات الثيرموديناميكية والتى لا تتطلب معلومات للتركيب الذرى. فما سبق معرفته أكد نفس الأساس، ديراك (1928) Dirac الذى طبق أيضا طريقة المصفوفات للتحليل للمشكلة القائمة.

والطريقة الثانية لحل تلك المشاكل هى تلك التى ظهرت من ميكانيكا الموجة لشرودنجر (Schrodinger 1926) ومنذ ذلك الحين تعتبر الفكرة تحت المعالجة والتى أصبحت مهمة فى الكيمياء وهو الغرض من هذا الكتاب لإتخاذ إدراك هذه الطريقة.

والحل الأساسى قد برهن بواسطة بروجلى وعمل أينشتاين على تأثير الكهرباء الضونية ورأى أن الإشعاع الكهرومغناطيسى يمكن أن تشير إليها كما فى الجسيم الكربى. حيث أن تلك الجسيمات تعرف بالفوتونات، وطاقة تلك الفوتونات يمكن إستنباطها بالمعادلة (١). وتلك الإشعاعات يجب أن تأخذ سلوك الموجات مثلما كانت فقط فى نظرية الموجة. تلك هى ظاهرة الإنحراف والتداخل التى يمكن تفسيرها. والآن يكون ناتج طول الموجة λ والتردد ν لأى حركة موجه تساوى سرعة الموجه وبسبب الإشعاع الإلكترومغناطيسى.

$$\nu\lambda = c \qquad -3$$

حيث (c) سرعة الضوء: علاوة على ذلك نظرية أينشتاين للنسبية الذى أدخل تكافؤ كعلاقة بين الطاقة E والكتلة m وهى $E = mc^2$، ومن هذا فالعزم mc للفوتون تعطى بهذه العلاقة ($mc = E/c$). وبكتابة العزم مثل (P) وبالإستدلال بالنسبة E , c من المعادلة (١) والمعادلة (٣) على التوالى نجد أن :

$$p = h/\lambda \qquad -4$$

كذلك العلاقة الموجودة بين العزم للفوتون والطول الموجى للإشعاع. بالمعادلة (4) والتى تصبح عندئذ بمعادلة بروجلى.

والصفات الإشعاعية يمكن إذا وصفها فى جزئية العزم للجسيم وقد إقترح دى بروجلى 1904 أن مثل المعادلة (4) يمكن تطبيقها أيضا للجسيمات مثل الإلكترونات وكذلك ربما يمكن وصف سلوكها فى بعض النقاط بالمعادلة القياسية المصاحبة للموجات.

وفى الآونة الأخيرة هذه الفكرة التى طرأت من دى بروجلى أكدت عملياً لتلك الإلكترونات ذات الطاقة القليلة وكذلك أيضاً بواسطة دافيسون وجيرمر (Davisson and Germer 1927) حيث أنهما إستخدما نموذج لإنحراف الإلكترونات المنعكسة من بللورة ثم بعد ذلك تناول كل من طومسون وريد (G.P. Thomson and Reid 1928) عملية نموذج إنحراف من إلكترونات عالية الطاقة التى تخترق شريحة لفيلم من معدن. ثم أخذ النموذج على شاشة فلورسنت مثل الموجودة فى المراكز اللامعة المتحدة المركز ذات الكثافة العالية، وكما يلاحظ من هذا النموذج الشدة الضونية الفلورنسية على الأجزاء الأخرى البعيدة عن المركز التى تكون ضعيفة. كما أن هذا التصور يطبق أيضاً على الذرة، مثلما قد تناول كل من إستيرن وراب كل على إنفراد (Stern 1930 and Rupp 1932) شعاع كل من ذرة الأيدروجين والهيليوم حيث لاحظا حدوث نماذج مختلفة.

وخلال كمية التحرك: إقترح دى بروجلى وشرودنجر (Schrodinger 1928) وصف جديد للذرة فى جزئية الموجة مفضلاً ذلك عن الجسيمات المادية لنموذج بوهر.وهذا الوضع قد روى بطريقة مطيافية لتلك الخطوط الواضحة المميزة للطيف الذرى. كما أكد بوهر وآخرين أى نموذج واف للذرة يجسد فكرة الكم لبلانك وأن تلك المتطلبات يجب أن تتفاعل بأعداد كم محددة.

وقد تناول شرودنجر مغزى إقتراح دى بروجلى حول الطبيعة الموجية الإلكترونية، مؤكداً أن تلك الموجات العمودية المصاحبة لتردد سلك وموضع آخر رياضياً معبر عنها بمعادلة من حيث مجموعة أعداد صحيحة ضرورية وتبدو طبيعية.كما أنه إحتاج فقط لإيجاد التذبذب العمودى المحسوس كنموذج والموجات العمودية لهذا الإحساس يجب أن تحتوى معادلة بمجموعة أعداد صحيحة. والمعادلة بعد ذلك تبين الإلكترون فى الذرة والأعداد الصحيحة تعبر عن أعداد الكم.

وقد إشتغل هاميليتون عملاً رياضياً على المشكلة الخاصة بفرضية ميثالية وذلك بكتابة الحالة الرياضية عن التردد لمكان عميق منتظم على سطح الأرض، وحقق شرودنجر ذلك بحل المعادلات لمثل هذا النموذج بالمعادلات الموجية القائمة وأن هذه المعادلات يمكن أن تشير للإلكترون فى الذرة. إذاً معادلة شرودنجر قد أشارت إلى الذرة بمفهوم رياضى بحت بدون متطلبات لأى نموذج محدد كأساس للحسابات وذلك بإضافة أعداد كم مضاعفة مثلما أشير إليها سابقاً.

كما يوجد بالطبع أعداد كم أربع لتحديد حالة الإلكترون وتنشأ ضرورة أعداد الكم الأربعة من الحقيقة وهى أن خطوط الطيف العديدة فى الواقع مضاعفة تتكون من إثنين أو أكثر من خطوط الطيف ومتقاربة مع بعضها. وقد إقترح كل من جودسميت وآلين بيك (Goudsmit and Uhlenbeck 1925) أن الإلكترون يأخذ عزم زاوى محدد أو مغزلى قد يسهم فى مجموع العزم الزاوى وهذه المداخلة المفترضة لتؤكد أعداد الكم الأربع المطلوبة. وعلى الرغم من أن هذه الأعداد الكم قد لا تحدث فى معالجة شرودنجر ويمكن توزيعها بنفس السلوك المشابه المستخدم لعدد الكم المغناطيسى التى تأتى من ميكانيكية الموجة لشرودنجر كما أنها ليست صعبة هنا.

وكما ذكر آنفاً من ميكانيكية الكم لديراك حيث ربما تعتبر إستحداث طبيعى لأعداد الكم الأربع وأنه قد رأى فى معالجة شرودنجر أنها حالة خاصة كما هو متبع بنفس طريقة ميكانيكية نيوتونيان Newtonian وكحالة خاصة للنظرية النسبية لأينشتاين.