

الفصل الأول

المصطلح الكيمياء الكم

An Introduction For Quantum Chemistry

قد تناول معظم الباحثين الكيميائيين الوصف الكيفي أو الشبه الكمي لنتائج ميكانيكا الكم في المراحل المتقدمة في مقرراتهم كمدخل للتركيب الذري والجزيئي. وعملية حساب كيمياء الكم التي فيما بعد يصادفها الدارس والتي فيما بعد من الضروري تحتوى على درجة من الرياضيات التي تعتبر إلى حد ما صعبة أو تحتوى على أشكال رياضية متعددة. وبغرض أن نعطي أو نغطي بشيء من التفكير ربما يكون أكثر إتساعاً وعمقاً في عرض شرح لهذا الموضوع خلال ملاقاتنا لفصول هذا الكتاب. وما علينا إلا أن نقرب بعض الإعتبارات أو الرموز أو المفاهيم لبعض الأمثلة التي تخدم الشرح أو التفسير الذي يؤدي إلى عدم قبول الطالب لهذا الموضوع الذي لم يكن عنده خلفية عالية في الفيزياء أو الرياضيات الحسابية.

وميكانيكا الكم هو ذلك العلم الذي يبحث في الطاقة والقوى وهذه الطاقة (طاقة الكم) أصغر مقدار في الطاقة يمكن أن يوجد مستقلاً باعتباره الوحدة. كما يسعى هذا الكتاب لهؤلاء الطلاب إبراك الرياضيات والفيزياء التي لم تكن مطلوبة للإطلاع في كيمياء الكم مثلما تكون في الدراسة التخصصية، والمقصود من هذه الدراسة تقليل الفجوة بين الوصف الكيفي الأولى أو الشبه الكمي لكيمياء الكم وبين المعالجة الأكثر تخصصية الموجودة في الكتب المتناولة على وجه الخصوص وبصورة دقيقة للتركيب الذري والجزيئي ونظرية التفاضل وأيضاً علوم الطيف.

ومن المفترض مبدئياً أن القارئ لديه المعرفة ونحو بصورة عن كيفية التركيب الذري أو الجزيئي معاً ومع فكرة مبدئية لحساب التكامل أو التفاضل لبعض المساحات المتعقدة للموجات في علم الفيزياء والتي قد تكون ضرورية لإظهار إبراك خواص معادلات الموجة.

وللمساعدة فيما أبعد من ذلك. العلاقات المتعقدة بعم حساب المثلاثات وأشكال التفاضل والتكامل والتي تكون مطلوبة في الكتاب كمرجع ومنها تعتبر موجودة في الذاكرة للاسترجاع في أي لحظة وللتجديد كمرجعية أخرى في تذييل الكتاب وهي أيضاً ضرورية ولكن محددة القيمة للمطومة عن الأعداد المعقدة.

والتقريب التفصيلي المستخدم في هذا الكتاب هي كمية اللوازم التي تعطى والمشكلة الوحيدة المتواجدة هي حلول ميكانيكا الكم التامة. ولحساب الطرق التقريبية لميكانيكا الكم المتواجدة في الكتاب، فلا نحاول برهنة شاملة في أساس ميكانيكا الكم، ولكن فقط نعطي للقارئ نافذة على ميكانيكا الكم ونضعه في مكان لنعده لأن يكون مفسراً متخصصاً بدون الترويع بالأشكال الرياضية المعقدة. وهذا الكتاب يقصد من الدرجة الأولى إلى برهنة الأساس المبنى لدراسة كيمياء الكم.

المشكلة الرئيسية التي واجهت العلماء في نهاية القرن التاسع عشر هي افتراض التركيب الذري الذي يدخل لوصف المشاهدة الطبيعية للطيف الذري والجزيني، والذي يعطى بعض المفاهيم عن كيفية الرباط الذري لتكوين الجزيئات. وأول لغز عن التركيب الذري والذي برهن بواسطة طومسون (J. J. Thomson 1897) عندما شاهد أن الشحنات السالبة الإلكترونية تعتبر أساس لمكونات كل المواد. وبناءً على هذه الملاحظة افترض في عام (1904) أن الذري تتكون من جسيم كروي الشكل موجب الكهربية محاط (مطوق) بالكترونات ومنغمسة فيه، كما أن هذا الجسيم يكون متعادل الشحنة في النهاية. في نفس الوقت وتقريباً في (1903) اقترح لينارد Lennard أن الذرات تتكون من حيز فراغي وأن الجزء المادي يتألف من زوج متعادل. ومن المحتمل تتكون من جسيمات موجبة والكترونات سالبة الشحنة. وفي تلك المسألة كانت توجد صعوبات عديدة مصاحبة لهذه المجسمات. ولكن من المهم فقط كنقطة بداية لتطوير النظريات الحديثة للتركيب الذري.

وأفضل صورة للتركيب الذري المستمدة من تجربة كل من جيجر ومارسدن (Geiger and Marsden - 1909) وهي عملية تشتيت (تفريق) لجسيمات α بواسطة تعرضها لشريحة فيلم معدني. وكان ناتج هذا التحليل الذي أتى به رازرفورد (Rutherford 1911) والذي أوضح أن الشحنة الموجبة للذرة متمركزة في المركز الكتلي. وقد اقترح رازر فورد أن الجسيم عبارة عن مجسم كوكبي كحركة الكواكب السيارة للذرة، من حيث أن النواة صغيرة جداً ويحاط بمسافات كبيرة نسبية بعدد من الكترونات مناسبة لتعطي في النهاية ذرة متعادلة. ولفهم هذه الحقيقة، أن مثل هذه الإلكترونات لا يمكن أن تقع في قلب النواة، وبناءً على ناتج التجاذب الإلكتروني استاتيكي. وكان من افتراضه أيضاً أن تلك الإلكترونات تسير بسرعة عالية حول النواة المركزية الموجبة.

وكما أشير سابقاً على أي حال أن مثل هذا النظام غير ثابت. بمعنى أن عملية تحرك الإلكترون في مدار دائري بعزم زاوي، وثابت سرعة تحت تأثير عجلة الجاذبية الأرضية تجاه مركز الدائرة. والنظرية الإلكترونية مغناطيسية التقليدية (الكلاسيكية) تفترض أن طاقة المجال الإلكتروني مغناطيسي المصاحبة لجسيمات مشحونة بعجلة سوف تتغير باستمرار وياتنظام، وطبقاً لهذه النظرية الكلاسيكية أن على الإلكترون أن يشع ويستمر كمية من الطاقة، وبناءً عليه فإن نصف قطر المدار يجب أن يتناقص حتى يصل المدار الحلزوني إلى قلب الذرة (النواة).

هذه الصعوبة، نتجت عن تطبيق مفهوم الفيزياء الكلاسيكية وهي إحدى الأفكار التي ظهرت في بداية القرن العشرين. والنظريات الكلاسيكية الفيزيائية يمكن القول بأنها بدأت مع نيوتن Newton وهو أول من اشتغل بقوانين الميكانيكا، وأيضاً قانونه عن الجاذبية، والتي ظلت فعالة لمدى عدد من السنين. والأساس الميكانيكي قد طبق على البصريات في موضوع نظريات الضوء، والنظرية الميكانيكية فيما بعد فقدت أهميتها واستبدلت بالنظرية الموجية للضوء في بداية القرن التاسع عشر (1864) ماكسويل Maxwell. والذي وضع نظريته الإلكترونية ومغناطيسية والتي تنص على أن الضوء عبارة عن إشعاعات إلكترومغناطيسية. كما أن عديد من الظواهر الفيزيائية أعطت توضيح في مصطلح أو تعبير الميكانيكية لنيوتن أو النظرية الموجية الإلكترونية لمكسويل لأي من الأمرين، الطاقة لأي نظام باستمرار متغيره وتأخذ أي قيمة. وكما أشير سابقاً، على أي حال، أن تطبيق تصور هذه الكلاسيكية يؤدي إلى إبطال جسيم رازرفورد الدائري للذرة.

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

في عام ١٩٠٠ بلانك (Planck 1900) بدأ في حل المشكلة بآخذ إقتراح آخر جديد وهو أن الطاقة المرتبطة بعملية التردد ليست متغيره باستمرار ولكن مرتبطة فقط بعدد صحيح للكم. وتعتمد الطاقة E للكم على التردد (v) الخاصة بالإشعاع كما يلي:

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

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

وبناءً على أساس نظرية الكم استطاع بلانك شرح واف لسلوك الجسم الأسود المشع.

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

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

فالنجاح لنظرية الكم وتطبيق المعادلة (1) يودى إلى انعكاس تلك الخطوط الواضحة المعينة للطيف الذرى الذى يجب أن تكون مصاحبة بطاقات محددة. فمع تلك الفكرة المفترضة. افترض بلانك فكرة وقام بتطبيقها على نرة الأيدروجين. وفي عام 1913- بوهر (Bohr) افترض أن حركة الإلكترون فى نرة 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 $h/2\pi$. والعزم الزاوى (كمية التحرك) تكون $(nh/2\pi)$ حيث (n) عبارة عن عدد صحيح والتي تعرف بأعداد الكم وعملية

الإشعاع الإشعاعي 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:

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

فطبقاً لهذا النظام استطاع بوهر تفسير الطيف الإشعاعي الناتج عن ذرة الأيدروجين بناءً على قياسات كثيرة وناجحة. وبواسطة مقياس للطيف عال التحليل، وعلى أى حال، وجدت لذلك عدة خطوط لطيف ذرة الأيدروجين غير تلك التى استطاع بوهر تفسيرها، ولتوضيح ذلك الاختلاف 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 إثبات من أعداد الكم وهكذا فقد افترض 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 اكتشف بواسطة زيمان (Zeeman 1896) حيث اعتبر أن الإلكترون الموجود فى مدار يمكن أن يأخذ عدة إتجاهات بالإحتفاظ للمجال المغناطيسى. ولخصوص هذه الإتجاهات المكاملة سيتطلب عدد كم ثالث محدد.

ومع تلك الإضافات المحددة لأعداد الكم الإضافية، ومن ثم فإن نظرية بوهر قد نجحت فى برهنة حساب طيف إلكترون واحد لذرة الأيدروجين وكذلك أيون الهيليوم والأنظمة الأخرى عديدة الإلكترون. أيضاً توجد إعتراضات أخرى يعين طريق الإلكترون بالطرق الفيزيائية الكلاسيكية (التقليدية) التى فيما بعد قد تهمل فى إفتراض مقدار كمية التحرك (العزم). وتحل قيم عدد الكم المفترضة من سمر فيلد بعيداً حتى تصبح غير صحيحه ولا يوجد سبيل لحساب طاقة الرباط التى ما تكون غالباً فى الجزىء البسيط قبل جزىء الأيدروجين 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 منطقي 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 نرى، فى ملاحظة سلوك

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

والطريقة الثانية لحل تلك المشاكل هي تلك التي ظهرت من ميكانيكا الموجة لشروندجر (Schrodinger 1926) ومنذ ذلك الحين تعتبر الفكرة تحت المعالجة والتي أصبحت مهمة في الكيمياء وهو الغرض من هذا الكتاب لإتخاذ إيراك هذه الطريقة.

والحل الأساسي قد برهن بواسطة بروجلي وعمل أينشتاين على تأثير الكهرباء الضوئية ورأى أن الإشعاع الكهرومغناطيسي يمكن أن تشير إليها كما في الجسم الكري. حيث أن تلك الجسيمات تعرف بالفوتونات، وطاقة تلك الفوتونات يمكن إستنباطها بالمعادلة (1). وتلك الإشعاعات يجب أن تأخذ سلوك الموجات مثلما كانت فقط في نظرية الموجة. تلك هي ظاهرة الإحراف والتداخل التي يمكن تفسيرها. والآن يكون ناتج طول الموجة λ والتردد ν لأي حركة موجه تساوى سرعة الموجه وبسبب الإشعاع الإلكتروني ومغناطيسي.

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

حيث (c) سرعة الضوء: علاوة على ذلك نظرية أينشتاين للنسبية الذي أدخل تكافؤ كعلاقة بين الطاقة E والكتلة m وهي $E = mc^2$ ، ومن هذا فالعزم mc للفوتون تعطى بهذه العلاقة ($mc = E/c$). ويكتابة العزم مثل (P) وبالإستدلال بالنسبة E، c من المعادلة (1) والمعادلة (2) على التوالي نجد أن :

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

كذلك العلاقة الموجودة بين العزم للفوتون والطول الموجي للإشعاع. بالمعادلة (4) والتي تصبح عنئذ بمعادلة بروجلي.

والصفات الإشعاعية يمكن إذا وصفها في جزئية العزم للجسيم وقد إقترح دي بروجلي 1904 أن مثل المعادلة (4) يمكن تطبيقها أيضاً للجسيمات مثل الإلكترونات وكذلك ربما يمكن وصف سلوكها في 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 البلورة 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 الضوئية 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: إقتراح دى بروجلى وشروندجر (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 لبلاتك وأن تلك المتطلبات يجب أن تتفاعل بأعداد كم محددة.

وقد تناول شروندجر 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 إستغل هاميلتون عملاً رياضياً على المشكلة الخاصة بفرضية ميثالية وذلك بكتابة الحالة الرياضية عن التردد لمكان عميق منتظم على سطح الأرض، وحقق شروندجر ذلك بحل المعادلات لمثل هذا النموذج بالمعادلات الموجية القائمة وأن هذه المعادلات يمكن أن تشير للإلكترون فى الذرة. إذا معادلة شروندجر 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 وهي أن خطوط الطيف العديدة في الواقع مضاعفة تتكون من اثنين أو أكثر من خطوط الطيف ومتقاربة مع بعضها. وقد اقترح كل من جودسميت وألين بيك (Goudsmit and Uhlenbeck 1925) أن الإلكترون يأخذ عزم زاوى محدد أو مغزلى قد يسهم في مجموع العزم الزاوى وهذه المداخلة المفترضة لتؤكد أعداد الكم الأربع المطلوبة. وعلى الرغم من أن هذه الأعداد الكم قد لا تحدث في 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 في معالجة شرودنجر أنها حالة خاصة كما هو متبع بنفس طريقة ميكانيكية نيوتونيان Newtonian وكحالة خاصة للنظرية النسبية لأينشتاين.