

الباب الخامس عشر

المعالجة الكيفية لجزيئات ثنائية الذرية متجانسة الانوية

Qualitative treatment of homonuclear diatomic molecules

هنا نريد اشتقاق معلومات عالية حول التركيب الإلكتروني لعدد الذرات من نتائج الميكانيكية الكمية لذرة الإيدروجين عمليا السلوك الزاوي للالكترونات لذرات عديدة الإلكترون تأخذ نفس دالة الموجه لذرة الإيدروجين. إضافة لذلك نحن نحتاج لعمل تحسين بسيط لعمل واحد فقط لإيجاد مستوي الطاقة وذلك لإدخال نموذج كفي لاشتقاق التركيب الإلكتروني لذرة أو أغلبية عدة ذرات. ومن هذه المعلومات البسيطة نستطيع بعد ذلك معرفة سلوك الدورة للعناصر. وكذلك أيضا نعمل تركيب رموز تركيبية الذرات الأرضية. ومن خلال تلك المعرفة يمكن إيجاد الطاقة لذرات عديدة الإلكترون علي طول مع تصور الأغلفة للأربطة الرابطة والارابطة الجزيئية. ومن هذا يمكن اشتقاق عدة صفات للجزيئات المتجانسة وأيضا تركيب رموز الجزيئات البسيطة

أغلفة الجزيئات الرابطة والارابطة :

لنتناول الآن مرة أخرى الطاقة الكلية للجزيء الحامل لإلكترون مفرد أما الرابط (ξ) أو اللارابط (ξ^-) واحد إلكترون - لغلاف جزيئي ناشئ عن ارتباط خطي لمدارين من ذرتين لناخذ :

$$\xi_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (15 - 1)$$

$$\xi_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (15 - 2)$$

ومن المعادلة (14-2) :

$$a \left[H_{AA} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 - S_{AB}} \right) \right] + b \left[H_{AA} - \left(\frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) S_{AB} \right] \quad (15 - 3)$$

نجد أن H_{AA} تشتمل E_A الطاقة للذرة المعزولة والمقدار $\langle 1S_A | -1/r_B | 1S_A \rangle$. التكامل الأخير وقيمته هو الرتبة للحد $1/R_{AB}$ حيث R_{AB} - مدي الربط. وبالنسبة للطاقة الكلية إذا :

$$\xi_+ \sim \frac{E_A + H_{AB}}{1 - S} \quad (15 - 3)$$

$$\xi_- \sim \frac{E_A - H_{AB}}{1 - S} \quad (15 - 4)$$

وعند فصل نهائي، كلا من تلك تؤول إلي E_A والتغير في الطاقة علي ربط الذرات من فصل نهائي إلي نقطة مسافة الربط هي، إذا لحالة الربط ξ_+ .

$$\begin{aligned} \xi_+ - E_A &\cong \frac{E_A + H_{AB}}{1 + S} - E_A \\ &= \frac{H_{AB} - E_A S}{1 + S} \end{aligned} \quad (15 - 5)$$

وبالنسبة لحالة اللارابط فالطاقة ξ_- هي :

$$\begin{aligned} \xi_- - E_A &\cong \frac{H_{AB} - E_A S}{1 - S} - E_A \\ &= \frac{H_{AB} - E_A S}{1 - S} \end{aligned} \quad (15 - 6)$$

وتكامل التكامل S . دائما يأخذ القيمة ما بين Zen , $+1$ لو الأغلفة مصطفة في السطح (علي السطح) مع بعضها البعض. وبالتتابع يكون وضع اللارابط يكون بعض الشيء أكثر لا رابطا عن الربط. في هذا الحد كلما إعتبرتا الطاقة وكلاهما يعتمد مباشرة علي قيمة H_{AB} والآن نعتبر جزئ يحمل إلكترونين فكل مدار جزئيي يكن حاملا لاثين من الإلكترون ناشئا عن الذرتين وكل منهما يساهم بالإلكترون مفرد كلا الإلكترونين في ربط الغلاف الجزئيي وهذا يؤدي إلي

مساعدة ثبات الجزيء كما في He مثلا، حيث يملك أربعة من الالكترونات في جزيء ثنائي الذرية، اثنين منهم يمكن في غلاف الربط الجزيئي ولكن اثنين آخرين يأخذا لارابط غلاف جزيئي. وبناء علي هذا النموذج سيؤدي إلي عدم ثبات أو اقل ثباتا عن الذرتين المنفصلتين بين هذين النموذجين. ايون جزيء الهليوم He_2^+ حاملا لثلاث من الالكترونات اثنين منهم رابط والثالث لا رابط وهذا هو حاصل تأثير الربط. وعنصر He_2^+ تماما ثابت مع الإحتفاظ للنموذج $He-He_2^+$ بالرغم من انه علي طول الخط نشط .

لنعتبر الآن إمكانية المدارات $2S, 1S$ من كل ذرة تساعد في الربط وناتج L.C.A.O المدار الجزيئي ليأخذ الشكل :

$$\psi = c_1 \phi_A + c_2 \phi_B + c_3 \phi_A + c_4 \phi_B \quad (6-15)$$

حيث c_i عبارة عن معامل عددي معينه متغيره فلو رمزنا المدارات الذرية بنفس العدد كالعامل في المعادلة (6) ويكون الناتج المعين :

$$0 = \begin{vmatrix} H_{11} - \xi & H_{12} - \xi & S_{12} & H_{13} - \xi & S_{13} & H_{14} - \xi & S_{14} \\ H_{12} - \xi & H_{22} - \xi & S_{22} & H_{23} - \xi & S_{23} & H_{24} - \xi & S_{24} \\ H_{13} - \xi & H_{23} - \xi & S_{23} & H_{33} - \xi & S_{33} & H_{34} - \xi & S_{34} \\ H_{14} - \xi & H_{24} - \xi & S_{24} & H_{34} - \xi & S_{34} & H_{44} - \xi & S_{44} \end{vmatrix} \quad (7-15)$$

حيث H_{11} مساوية H_{14} ، H_{12} مساوية H_{13} ، H_{22} مساوية H_{23} ، H_{33} مساوية H_{34} ، H_{44} مساوية H_{44} وهكذا والطرح يشمل علي تكامل التداخل. فالتداخل وتكامل هاميلتونيان داخل المدارات $2S, 1S$ علي نفس الذرة المنتهية. إضافة لذلك كل الأجزاء الداخلة لكلا المدارين $2S, 1S$ تكون صغيرة مقارنة بمثل تلك الداخلة فقط $1S$ أو الغلاف $2S$ ولهذا المعادلة (7) يمكن أن تكتب:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\xi & H_{12}-\xi S_{12} & 0 & 0 \\ H_{12}-\xi S_{13} & H_{22}-\xi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33}-\xi & H_{34}-\xi S_{34} \\ 0 & 0 & H_{34}-\xi S_{34} & H_{44}-\xi \end{vmatrix} = 0 \quad (15-8)$$

والمعادلة (8) تقسم إلى اثنين 2×2 معين. واحد داخل المدارات الذرية $1s_A$, $1s_B$ والأخر داخل المدارات الذرية $2s_A$, $2s_B$ والطاقة المقربة هي:

$$\xi_{15}^+ \cong \frac{H_{1s_A 1s_A} + H_{1s_A 1s_B}}{1 + S} \quad (15-9)$$

$$\xi_{15}^- \cong \frac{H_{1s_A 1s_A} - H_{1s_A 1s_B}}{1 - S} \quad (15-10)$$

$$\xi_{25}^+ \cong \frac{H_{2s_A 2s_A} + H_{2s_A 2s_B}}{1 - S_{2s_A 2s_B}} \quad (15-11)$$

$$\xi_{25}^- \cong \frac{H_{2s_A 2s_B} - H_{2s_A 2s_B}}{1 - S_{2s_A 2s_B}} \quad (15-12)$$

حيث نملك استخدام واضح للمدار الذري المبين تحت الحرف. والمعادلة 9 هو الربط مع احتفاظ التفكك للمدارات الذرية $1s$ بينما بالنسبة للمعادلة (10) ألا وهو اللارابط كذلك المعادلة (11) والمعادلة الرابط والارابط في المدار $2s$.

لمثل هذا التقريب يمكن إجراء هذا الشكل للمدارات الذرية الرابطة والارابط والمستخدم في تكوين المدارات الجزيئية للجزيئات المكونة من ذرتين متجانستين الانوية. وكل مدار رابط يأخذ الشكل التالي :

$$\xi_+ \cong \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (15-13)$$

وبالنسبة للارابط يأخذ الشكل التالي :

$$S_{-} \cong \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (14 - 15)$$

ينشأ ارتباط عند تدخل مدارات ذرية عديمة الطاقة degenerate أو
لنأخذ المثال لمجموعة المدارات الذرية 2P وبسبب إنها غير دائرية (لا
دائرية) الشكل (1-15) .

شكل (1-15) التفاعل البيني للمدارات الذرية التي لها قيمة اعلي من الصفر
وكلما كانت قيمة λ صغيرة كان التفاعل البيني اكبر
ويعتمد التفاعل البيني علي توجيه المدارات. والتماثل الموضعي لطاقة
الوضع العملية بواسطة الذرة في الجزئ الثنائي الذرية هو $C_{\infty v}$.
تعين قيمة الحد (m) القيمة λ للتمثيل من مجموعة نقطة $D_{\infty v}$
للجزئ من المدارات التي تمتلك قيمة L. فالربط لمدار هو الربط السائد
واللارابط بعد ذلك وهكذا وكل σ متوقعه فقد مضاعف للطاقة
مضاعفة (ومخطط مستوي الكلي العام الناشئ من 2P, 2S, 1S علي
أساس هذا السبب الذي يري في الشكل (2-15) .

Atomic orbitals on A	Molecular orbital	Atomic orbitals on B
	$2P\sigma^* \text{ --- } 3\sigma_g^+$	
	$2P\pi^* \text{ --- } 1\pi_g$	
$2P \text{ --- } \text{ --- } \text{ ---}$		$\text{ --- } \text{ --- } \text{ --- } 2P$
	$2P\pi \text{ --- } 1\pi_u$	
	$2P\sigma \text{ --- } 3\sigma_g^+$	
	$2S\sigma^* \text{ --- } 2\sigma_u^+$	
$2S \text{ ---}$		$\text{ --- } 2S$
	$2P\sigma \text{ --- } 1\sigma_v^+$	
$1S \text{ ---}$		$\text{ --- } 1S$
	$1S\sigma \text{ --- } 1\sigma_g^+$	

شكل (2-15) مخطط مستوي طاقة المدار لوحد الكتروني لجزيئ ثنائي الذرية متجانس النووية مستخدم $1S, 2S, 2P$ - مدارات ذرية

لاحظ وجود اثنين من الملاحظات. اليسار يبين المدارات الذرية حيث يستمد المدارات الجزيئية. وقيمة λ مثل σ, π والرابط واللا رابط (الموضوع عليها نجمة) والملاحظة علي اليمين مستخدمة للرمز المنظم من مجموعة نقطة $D_{\infty v}$ مع إجراء علاقة لنشير لرتبة وجود المدار للأنواع المنظمة. كما يوجد استثناءات لهذا الترتيب موجود تماما كما الترتيب $(n+1)$ للمدارات الذرية .

التركيب الالكتروني :

الشكل (2-15) يمكن استخدامه لإيجاد التركيب الالكتروني لمعظم جزيئات ثنائية الذرية المتجانسة الناشئة من الذرات إلي العدد

الذري 10. والقاعدة كما هو ملاحظ كما في شكل الأساس aufbau للذرات. فكل مدار $nondegenerite$ يمكن له أن يجمع لاثنين من الالكترونات والمدارات المضاعفة الأنحلا $degonosagte$ ويمكن تراكم كلي لأربع. كل ذرة تساهم لكل الالكترونات للجزئ .

إذا كمثال Li_2 فكل ذرة ليثيوم تساهم بثلاث الالكترونات لتعطي المجموع (6) فاثنين من الالكترونات تكونان في الموضع للمدارات $2S, 1S^A, 2S\sigma$ والتركييب يكتب علي $(2S\sigma)^2, (1S^2), (1S)^2$ وتأثير الالرابط $1S\sigma^*$ يهمل بينما $1S\sigma$ يرتبط مع الاحتفاظ للمدار الذري $2S$ وتترك اثنين من الالكترونات الرباط الكيميائي وبالتالي نجد أن الجزئ في حالة مستقرة .

وفي جزئ النتروجين N_2 : كل ذرة نتروجين تشارك بسبعة الالكترونات ليكون المجموع 14 ويكون التركييب إذا:
 $(2P\sigma)^2, (2P\pi)^4, (2S\sigma)^2, (2S)^2, (1S^*)^2, (1S)^2$ وتأثير الربط للمدارات $2S, 1S\sigma$ قد يهمل بواسطة :

جدول (3): مخطط مستوي الطاقة لذرة الليثيوم

جدول (15-1) التركيب الإلكتروني لأول عشرة جزيئات ثنائية الذرية متجانسة النواة كما هو متوقع من الشكل (15-2) مع طاقة التفكك للرابطة العملية التأثير للارابط للمدارات $1s^*$, $2s^*$ وعموما يوجد ومازال ستة إلكترونات في المدارات $2p\sigma$, $2p\pi$ رابطة بالاحتفاظ بالمدار الذري $2p$ المعزول. وبالتالي إلكترونات مدارات التكافؤ في N_2 يمكن تقسيمها لرابط باثنين ناشئ من المدارات الذرية 25 وستة روابط من المدار $2p$ لمحصلة الرابطة ثلاثية في الجزيء .

والتركيب المبين لأول عشرة جزيئات ثنائي الذرية في الجدول (15-1) ويشتمل الجدول أيضا طاقة تكسير الرباط للجزيء ويشير الجدول أيضا أن الجزيئات الثابتة ثابتة والآخرى غير الثابتة غير ثابتة .

تقدير الطيف الإلكتروني لبعض العناصر :

أولا : الليثيوم :

الشكل (15-4) يبين مخطط مستوي الطاقة لاحظ فقط عديد عزل وقيم L مبينه للحالات لاحظ الخطوط متصلة للحالات المقابلة لعملية الانتقالات الملاحظة للادمصاص المباشر أو الانبعاث للأشعة المغناطيسية الكهربائية .

وكل الحالات المبينة فوق حالة الاستقرار تقابل التركيبية من حيث أن إلكترون مفرد $2s$ سوف ينتقل إلي مستوي أعلي. وبالتالي كل هذه الحالات من التغير المقابل لعملية الانتقال ومن والي سيقابلها غزل واحد فقط، التضاعف يمكن حدوثه. انظر إلي الانتقالات نري أنه في الحالة

الأرضية (2S) يحدث انتقالات فقط من والي حالات 2P . تماثل حالة الطاقة هي حالة 2P . انتقالات من هذه الحالة إلي أو من حالة 2S ، 2D . أمكن ملاحظتها ولكن ليست للحالة 2P . وهذا يبين حالة الاختيار لعملية التغير في L . وقاعدة الاختيار L الظاهرية هي $\Delta L = \pm 1$. وفي هذه الحالة اكترون واحد فقط هو الوحيد في غلاف التكافؤ.

شكل (15-4) الانتقالات من الحالة الأرضية $^2S_{1/2}$ لعنصر الليثيوم إلي أول حالة انتقال نشطة 2P

جدول (15-2) القيم المختلفة بين $J = L - \frac{1}{2}$ ، $J = L + \frac{1}{2}$ بالسم⁻¹

لبعض الأجزاء المختلفة في الطيف للمعادن القلوية

شكل (15-5) مخطط مستوي الطاقة لذرة الكربون مع الإشارة للانتقالات الملحوظة

ΔL أيضا مساوية ± 1 . وفي الحقيقة ΔL لماذا تكون تعين ΔL عدد الكم الأساسي لإلكترون التكافؤ n يعتبر مناسباً مستخدماً لإشارة التركيب الكمي المختلف.

ولو تمت دراسة الليثيوم تحت تباين عالي الكفاءة سنرى العديد من المستويات في الشكل (15-3) ونجد قفز لاثنين من المستويات. وهذا يقابل قيمة ممكنة لاثنين من l التي تنشأ من الحالة المضاعفة. متى تكون L لا تساوي صفر؟ والانتقالات من الحالة الأرضية لأول حالة $2P$ يمكن مشاهدتها تخطيط في الشكل (15-4) حيث الانتقالات من والي كلا من $^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ يمكن مشاهدتها. إذا ΔL الظاهرية يمكن أن تكون 0 أو ± 1 كما رأينا فيما بعد هذا هي القيم الوحيدة المسموح بها $\Delta J = \pm 1$ لواحد إلكترون فقط للتحرك.

وتمتلك طاقة الانشطار بين المستويين ما بين S , L ولكن بقيم مختلفة في J ويتأتي من تفاعل غزل المدار البيني والانشطار بين المستويات ذات القيم المختلفة في $S1$ و L تعتبر في الطبيعة كهربية ساكنة والمستويات بالحد L ليست مساوية للصفر وتتشطر بتفاعل غزل المدار البيني. وقيم الانشطار لعدة مستويات يمكن النظر في الجدول (2-15) والذي يبين الزيادة علي زيادة العدد الذري .

عنصر الكربون :

مخطط مستوي طاقة الكربون مع الانتقال الملاحظ انظر الشكل (5-15) وبسبب وجود الكترونين في المدار الخارجي المغلق كل تركيبه لشكل تؤدي إلي حالات أحادية وثلاثية ونري انتقالات مسموحه بين الحالات الثلاثية المختلفة أو بين الحالات الأحادية .

والانتقالات من حالة واحدة تكون ثلاثية والأخر تكون أحادية وليست مبينه. إذا قاعدة الاختيار الغزل إذا مساوية بصفر. والتغيرات في العزم الزاوي المغزلي الكلي ΔL ، إما أن تكون بصفر أو ± 1 . بينما التغير في العزم الزاوي لواحد إلكترون ΔL مرة أخرى يساوي فقط ± 1 . والمستويات التي بقيمة L ليست مساوية للصفر وتتشطر تحت ثبات عال. ومستوي الانتقالات المشتملة الحالة الأرضية 3P وأول حالة انتقال 3D ΔJ ربما تأخذ ± 1 أو صفر انظر الشكل (6-15) .

شكل (6-15) الانتقالات من الحالة الأرضية للكربون إلي أو حالة إثارة 3D

شكل (7-15) مخطط مستوي الطاقة لذرة البريليوم الانتقالات العادية (القياسية) وغير القياسية كالقياسية الانتقالات المفردة والثلاثية مرسومة ناحية اليسار وغير القياسية ناحية اليمين

عنصر البريليوم : مخطط مستوي الطاقة لعنصر البريليوم مع حالات الانتقالات كما في الشكل (7-15) فالتركيب للحالة الأرضية بغير غلاف فعلي وهو $1S^2, 2S^2$ وبالتالي يوجد فقط الجزء $1S_0^1$ ولكن فقط واحد جديد يبين بغير شك مظهر حالات ناشئة من تركيبية العنصر من حيث اثنين الككترونات يحدث لها انتقال من تركيبه الحالة الأرضية . وهذه تبين لحالات عديدة مشابهة له وبين العناصر العالية. هذه الحالة المشابهة تلاحظ فقط للعناصر الأرضية القلوية (المجموعة 11) للجدول الدوري. وللعناصر الثقيلة الشائعة حيث تحتاج لكمية طاقة قليلة لتأين العناصر حيث حدوث انتقال الككترونين من مدار الحالة الأرضية إلي الحالة الاخرى الاعلي من الغلاف. ولو أن عملية الانتقالات تتبع مخطط روسيل - ساوندز - إذا فكل إلكترون ينتقل يجب أن يخضع للحد

± 1 قاعدة الاختيار لإلكترون واحد Δl . إذا مجموع L المركبة من واحد إلكترون LS هذا يعني أن Δl يجب أن تكون ± 2 عندما كل تغير سيغير بواسطة ± 1 و Δl صفر يمكن ملاحظتها لو واحد Δ تتغير بواسطة ± 1 فالآخر بواسطة (-1)

الزئبق : انظر الشكل (8-15) الذي يبين مخطط مستوي الطاقة بالإضافة مع الانتقالات والصورة الجديدة للزئبق هو حقيقة أن الانتقالات أحادية - ثلاثية الظاهرة. هذا ولماذا في الكيمياء الضوئية يتخذ الزئبق كمؤشر حساس للحالات. والانتقالات الثلاثية للجزيئات العضوية. وتحقيق ΔS قاعدة الاختيار وهذا بسبب العائد إلى القيمة العالية في جزئية غزل الغلاف وبتفسير بعناية للشكل (8-15) الذي يبين أن ΔJ قاعدة الإختيار للقيمة ± 1 (حيث J - تعتبر واحد إلكترون عزم زاوي كلي) وان قاعدة ΔJ للقيمة صفر أو ± 1 هي المسئولة .

شكل (8-15) مخطط مستوي الطاقة لذرة الزئبق بالانتقالات الملاحظة
فالخطوط المنقطة تبين الانتقالات بين الحالات المفردة والثلاثية

مسائل وأسئلة علي الكتاب

أسئلة علي الباب الأول :

- ١ - احسب الطاقة الحركية والطول الموجي لدي بروجلي لما يلي :
 - كرة كتلتها ٠,٥ جرام تتحرك بسرعة قدرها 500 متر/ ثانية .
 - تحرك سلحفاة وزنها واحد كيلو جرام بسرعة 1 سم/ثانية .
 - رجل وزنه 90 كيلو جرام يتحرك بسرعة 2 متر/ ثانية .
 - طائرة كتلتها 5000 كيلوجرام تطير بسرعة 100 متر/ثانية .
 - إلكترون يدور بسرعة قدرها 7×10^6 سم/ ثانية عند درجة حرارة 325k

- ٢ - اوجد سرعة إلكترون يدور في مدارات بوهر $n=1, 2, 3$ لايون ذرة اليهليوم ؟

- ٣ - باستخدام المعادلات : $2\pi iX/\lambda - 2\pi ivt$

$$\psi = ae \quad e \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{P}$$

- والطاقة الحركية الكلية T وطاقة الجهد (V) اعد كتابة دالة موجة زمن - المعتمد آحادي المحور في جزئية الطاقة. وما هو سلوك دالة الموجه لو أن جسيم يتحرك في مجال ثابت؟ وحدد الطاقة الأكبر عن E .
- وماذا يحدث لو الجسيم يتحرك في المحور X الحامل لطاقة محوره V اكبر من E؟ وحدد الكثافة ، وما هو الفرق المتوقع من وجهة نظر كلاسيكية ؟

أسئلة علي الباب الثاني :

- ١ - نفترض كرة بنج بونج تتحرك في محور احادي بطول 2.5 متر لطاولة اوجد ما يلي:
 - قيمة الطاقة ودالة الموجه للجسيم في هذا المحور .
 - اوجد عدد الكم التقريبي لو أن الكرة تتحرك بسرعة قدرها 50 كيلومتر/ ساعة .
 - اوجد الفرق في الطاقة بين مستويين مختلفين للكم .
- ٢ - معادلة شرودنجر بعد متغيرات مناسبة تم استبدالها علي الصورة الآتية :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^2} \frac{d^2\psi\phi}{d\phi^2} = (E-V)\psi\phi$$

حيث (r) نصف قطر ثابت ، ϕ - زاوي تغير أوجد مستويات الطاقة ودالة الموجه .

٣- صندوق طوله 10 nm به جسيم يتحرك في محور إحداثي واحد أوجد الإحتمالية الممكنة لهذا الجسيم في المناطق التالية :

- ما بين 496nm & 505nm

- ما بين 195nm & 205nm

- ما بين 995 nm & 10nm

٤- إذا وجد إلكترون في مستوي $n = 5$ ثم فقد جزءا من الطاقة علي هيئة إشعاعات عند مستوي $n = 4$ وكان الطول الموجي 200 nm فما هو طول المسافة بين المدارين ؟

أسئلة علي الباب الثالث :

١- إذا كانت الثوابت (B) لحمض HCl و HBr الدورانية علي

التوالي هي 10.5909Cm^{-1} ، 8.473Cm^{-1} احسب ما يلي :

- عزم القصور الذاتي .

- طول الرباط .

- الكثافة النسبية للمستويات المشتملة $0 \leq J \leq 10$ عند درجة

حرارة 300K مستخدما دالة توزيع بولتزمان علما بان الأوزان

$.Br \ 80 \ Cl=36, H=1$

أسئلة علي الباب الرابع :

١- احسب طاقة ثوابت القوي ونقطة الصفر للجزيئات الاتية :

الجزئ	$\tilde{\nu}_0 \text{ Cm}^{-1}$	الجزئ	$\tilde{\nu}_0 \text{ Cm}^{-1}$
H_2	4401.21	O_2	1580.19

2358.57	N_2	3115.50	2H_2
4138.32	HF^{19}	2546.47	$3H_2$
2990.95	HCl	351.43	Li_2
2648.98	HBr	195.12	Na_2
2309.01	HI	92.02	K_2
		916.64	F_2

٢- احسب كثافة بولتزمان النسبية لمستوي الاهتزاز كلا من $v=1$ & $v=0$ للجزيئات الآتية :



٣- باستخدام علاقة التبادل اوجد التعبير للحد p لو أن هاميلتونيان يأخذ الأشكال الآتية :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{q} \quad \& \quad \hat{H} = \frac{p^2}{2m} + q$$

٤- احسب مستويات طاقة مهتز توافقى لمكعب ثلاثي الأبعاد ؟
أسئلة علي الباب الخامس :

١- اوجد قيمة $\langle r \rangle$ لأقصى احتمالية شدة إلكترون للمدار الهيدروجيني كدالة Z (إذا علم أن $-4\pi r^2$ حجم ذرة دائرية الشكل)

$a=1S$, $b=2S$	$c=2S_0$, $d=2P_{\pm}$
$C=3d_0$	$f=3d_{\pm 1}$	$g=3d_{\pm 2}$	

٢- ما هي العلاقة الظاهرة الموجودة بين l - أقصى احتمالية m ،
للمفترض l, n ؟

٣- جهد التأين الأول للهيليوم هو $0.9035 a$ مفترضاً نموذج الهيليوم
He من حيث اثنين من الإلكترونات مستقلين في المدار $1S$ تماماً

(معتبراً الطاقة $E = -\frac{1}{2}Z^2$) بين ما يلي :

- التأثير الفعال من جهد التأين .
- الطاقة الكلية مستخدماً المؤثر G .
- قيمة l عند أقصى شدة الكترونية لهذا النموذج .

أسئلة علي الباب السادس :

١- مستخدماً نظرية التغيير بين كيف يمكن معالجة ذرة الهيليوم
المستقرة بطاقة اهتزازية $2.84766H$ - (هارتري) أو بطاقة -
 $77.48943 e.v$ ؟

٢- اثبت أن عامل هاميلتونيان هو عامل هيرميتيان :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \lambda E_N$$

٣- اثبت أن الطاقة الكلية للهيليوم في الحالة المستقرة الأرضية (الرتبة
صفر) تساوي المقدار $108.8 e.v$ -- وفي الحالة المتأينة $54.4 e.v$ -
وما هي نسبة الخطأ الحسابية في كليهما والحقيقية ؟

٤- كيف يمكن معالجة ذرة الهيليوم باستخدام نظرية التشويش مع
إيجاد الحالة الأكثر استقراراً بالاستعانة بالرسم ؟

أسئلة علي الباب السابع :

١- ما هو تقريب بورن - اوبن هايمر لميكانيكا الكم الجزيئية ؟
والاستفادة منها ؟ وما هو التقريب القريب للحقيقة ؟

٢- اشرح وبالتفصيل طاقة بورن - اوبنهايمر الكلية وهل يمكن
إيجاد الطاقة عددياً وما هو تقريب تلك الطاقة :

٣- ما هو التغيير في الطاقة الالكترونية لتفكك ايون ذرة الإيدروجين- في الحالة الأرضية H_2^+ إلى $H+H^+$ في الإجراء S_{AB}, H_{AB}, E_H (للتقريب L.C.A.O).

- وماذا عن حالة التآين الأولية ؟

- ما هو التأثير الأكبر لرباط المدار $1s\sigma$ أو عاكس الرباط للمدار $1s\sigma^*$ ؟

- بناءا علي ما سبق هل نتوقع أن He_2 تمتلك حالة ثبات أرضية؟ ولما لا؟ وما هو مفهوم He_2^+ ؟

٤- اشرح ما هي حدود فصل النواة في ايون ذرة الإيدروجين مع الاستعانة بالرسم وبين طاقة التنافر النووية ؟

٥- بواسطة L.C.A.O عين حدود قيمة وحدة وفصل ذرة الإيدروجين وهل يمكن البرهنه علي الطاقة باستخدام دالة الموجه وما هو القانون المستخدم ؟

أسئلة علي الباب الثامن :

- ١- من المعلوم بان جزئ He_2^+ ثابت (بطاقة تفكك قدرها 3.2 eV) اكتب عن دالة موجه - رباط التكافؤ اللا منتظم
- ٢- باستخدام المعالجة الشبه تجريبية الآتية:

$$\psi_{MO} = [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) + 1s_B(2)]$$

وطاقة رباط ذرة الإيدروجين والبيانات الآتية :

- القيمة التجريبية هي 11.37 eV ، طاقة التفكك 4.75 eV ،
- طاقة التآين 15.42 eV .
- استنتج طاقة المدار $(1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u \leftarrow 1s\sigma_g)$ الانتقال الالكتروني لجزئ H_2 .

- ٣- كون دالة موجه رباط التكافؤ لجزئ الإيدروجين مستخدما المدارات الذرية 1S and 2S شاملا فقط جزئية التكافؤ .
- ٤- حاول كتابة الطاقة المأخوذة من دوال موجه في جزئية التكامل للمعادلات ؟

$$\hat{H}_{el} = 2\hat{H}_{H_2^+} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\psi_{MO} = 1s\sigma(1)1s\sigma(2)$$

أسئلة علي الباب التاسع :

- ١- ما هي طريقة المدار الجزيئي لهيكل
- ٢- كيف يمكن تعيين الطاقات لذرة الكربون في مركب البيوتادايين؟
- ٣- مستخدما تقريب هيكل في الحسابات الطيفية لإيجاد المعاملات الخطية لمركب الالكرولين
- ٤- اشرح دالة موجه الارتباط الخطي L.C.A.O وما هي مصفوفة كثافة الرتبة الصفر والأولي؟

أسئلة علي الباب العاشر :

- ١- بين التركيب الالكتروني الحالة الأرضية للعناصر الآتية :
V, Cl, Ti, Se, Ni, Si, O, N, C
35, 81, 34, 28, 14, 8, 7, 6, 23 علي الترتيب
- ٢- بين التركيب الالكتروني لايونات العناصر :



- ٣- لو لم يوجد تحكم تشويش علي دالة موجه عديدة الإلكترون فما هي الأجزاء المتوقعة التي تنشأ من المدارات المفتوحة للعناصر ؟ C.N.O. and V

٤- مستخدما المجموعة المنتظمة لمحاولة ملائمة لثلاث الكترونات منتظمة للغلاف 1S (أي حاول الملائمة Do إلى (L3) أو إلى (2,1) بدون التعرض لمبدأ باولي.

٥- حاول مرة أخرى مناقشة وحل المعادلات الداخلية عدة مرات مع المسائل الموجودة في الباب للتعرف أكثر وأكثر عن كيفية المجموعات ونوعيتها.

٦- اوجد الحالات المسموحة لباولي للأنظمة العامة ؟

٧- بما تفسر أن طاقة التآين في العناصر الثمانية عالية ؟

٨- مستخدما طريقة سلاتر اوجد دالة موجه ذرة الهيليوم والليثيوم

٩- ما هو مفهوم طاقة الأفلاك الفيزيائي ؟

١٠- احسب قيمة الطاقة الكلية للحالة الأرضية لذرة الليثيوم ؟

أسئلة علي الباب العادي عشر :

١- ما هي أنواع الأربطة المختلفة ثم اوجد بطريقة الرسم طاقة التأثير

المتبادل بين ايوني لعنصر كدالة للمسافة R ؟

٢- ما هو مفهوم تجاذب فاندرفال وما هي قيمته إن وجدت بالتقريب ؟

ووجوده في أي العناصر ؟

أسئلة علي الباب الثاني عشر :

١- ما هو مفهوم كلمة مجموعة ؟

عرف ما يلي بالأمثلة :

- التماثل، عنصر التماثل، الدوران حول محور التماثل، عملية

الدوران والانعكاس، مركز التماثل، عملية التطابق.

- ما هي الأنظمة المحددة للمجموعات.

- عرف عمليات التماثل المتتالية .

٢- اشرح الأنواع الأربعة في عمليات التماثل .

٣- اشرح خواص وتمثيل المجموعات وما هي مجموعات نقاط التماثل ؟

٤- اكتب عن جدول الخواص الكامل للمجموعة بالأمثلة .

٥- ما هي التكاملات المتلاشية وغير المتلاشية ؟

أسئلة علي الباب الثالث عشر :

١- بين كيف يمكن تطبيق نظرية هيكل علي جزئ البيوتادايين ؟

٢- بين كيف يمكن تطبيق نظرية هيكل علي جزئ الأكرولين ؟

أسئلة علي الباب الرابع عشر :

١- فسر أي من المدارات الجزيئية لها $D_{\infty h}$ المنتظم للجزيئات الثنائية الذرية المتجانسة النووية :

a) σ_g^+ ; b) σ_u^+ ; c) Π_g ; d) Π_u ; e) σ_g^+ ; f) σ_u^+ ; g) ϕ ; h) ϕ_u

٢- بين التركيب الالكتروني الحالة الأرضية للجزيئات V2, P2, Cl2 علي أساس مخطط المدار الجزيئي البسيط ؟

٣- بين ما هي عدد الخطوط الطيفية التي يمكن ملاحظتها لكل من الليثيوم والزنك ؟ (مستخدما الأشكال) ؟

المراجع

- R.Chang, Basic Principles of Spectroscopy, McGraw – Hill, New York – 1971.
- H.D. Harmony; Introduction to Molecular Energies and Spectra, Holt, Rinehart and Winston, New York – 1972.
- J.D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance, McGraw – Hill, New York – 1957.
- D.A. Brown, Quantum Chemistry, Penguin Harmond. York – 1972.
- J. Barrell, Introduction to Atomic and Molecular Structure, Willey, London – 1978.
- R.L. Flurry. Jr. An Introduction to Quantum Chemistry, Printed in United State of America – 1983.
