الباب الأول

مقدمة تاريخيه عن كيمياء الكم

التمثيل التنائي الأبعاد والثلاثية الأبعاد لدالة الموجه الكمية ونظرية ميكانيكا الكم الأساسية الفيزيائية ما هي إلا تعديل لنظرية نيوتن الكلاسيكية والتي تطبق علي المادة ذات الأجسام في الميكانيكا وهو ما هو خاص بالجسيم الذري أو ما دونه.

وأما الوصف لميكانيكا الكم فهي المطبقة لوصف اصغر ما دون تلك الكميات السابقة الذكر والي كميات الطاقة المحددة والتي تنبعث سواء أكانت مستمرة أو متقطعة. وعموما يمكن إستخدام مرادف أخر وهو فيزياء الكم أو ميكانيكا الكم غير النسبي.

فما هي إذا ميكانيكا الكم ؟

لتوضيح تلك النظرة عن مبادئ ميكانيكا الكم :

لنفترض أن جسيم له خاصية ويمكن قياسه أو تحديده في مكانين بقيمتين أحدهما في مكان جسيم للمكان (أ) وللمكان (ب) وهذه الخاصية القياسية نلاحظ أن المكان (أ) أو المكان (ب) هو المتوقع كلاسيكياً.

ولكن نظرية الكم تنص عكس ذلك بأن الجسيم يمكن أن يتواجد في المكانين معا وهذا ما لا نستطيع تخيل هذا التصور بواسطة النظريات الكلاسيكية. وهذا الغرابة للشخص العادي عن أهمية الكم حيث إننا نتصور أن عقل أينشتاين شئ ونحن شئ أخر. ولكن أنه نفسه لم يتأمل بان نظرية الكم صحيحة. وعموما عندما نبدأ بالقياس لحالة الجسيم لسوف يتغير من مكانه وليكن المكان أ. وهذا يعني إن تغيرت عملية القياس لحالة الجسيم لنراه في احد المكانين. وإذا لم نحاول التصرف لحالة القياس لظل علي حالته قبل القياس وهما المكانين معا. انظر إلي ما في حولك من أشياء. لنفرض انك بعيد عن موقف معين ولك أن تتخيل موقف أو مكان لشخص ما في أي مكان وفي أي اتجاه ولك

أن تتخيله في أي مكان وزمان معا. ولكن التأكد للمكان والزمان معا ربما يكون منعدم. وذلك ربما نصف أو تتخيل لشخص أخر معك له مكان الشخص الأخر الذي لا يعرفه هو ولكن هو نوع من التصور. ولكن بناءا علي نظرية ميكانيكا الكم فهذا لا يجدي. فإذا حاولت تصور وقياس المكان فلسوف أغير الموقف وهذا غير معقول. حيث لربما يكون المكان تتغير في كذا اتجاه للشخص الأخر الموصوف.

لذا فان ميكانيكا الكم لتصف مثل تلك الأمور بإحداثيات كثيرة وليست من بعدا واحد فقط لذا تلك التخيلات ربما تكون أعدادا تخيلية أو ربما تربيع تلك الأعداد التي تؤدي في لحظة قياسية لوجود المكان. وهذا يعني إن الاحتمالات كثيرة ولربما تصف المكان بأكثر من إحداثي وهذا ما نريد أن تصفه لأحد الأشخاص مثلا لزيارة منزلك وهو لا يعرفه بل تقول له أمامك خلفك علي جانبك كذا وكذا. وهو ما يكون مربع القياس وهذا فعلا ميكانيكا الكم. تلك الإحداثيات كثيرا ما تعرف بالدالة الموجية للجسيم.

التطور التاريخي لميكانيكا الكم :

بدأ هذا التاريخ من عام 1900 لبحث قدم بواسطة ماكس بلانك عن الطيف الضوئي الصادر عن الجسم الأسود الساخن حتى حالة التوهج، حيث وصفها بالطاقة الصادرة هذه الطاقة إنما تصدر علي هيئة وحدات- لكميات محددة وعرفت بالكوانتا quanta كمه وذلك في عام 1900.

بينما في 1905 بحث اينشتاين عن الظاهرة الكهرومغناطيسية التي تنص "علي أن الأشعة الكهرومغناطيسية تنتقل في الجو علي هيئة صفائح لكتل عرفت بالفوتونات Photons ".

ثم في عام 1913 اصدر بوهر (فيلر بوهر) تجربته عن الذرة التي نص "أن الالكترونات تدور في أفلاك تلك الالكترونات ثابتة الطاقة ما لم

تتغير من مكانها لفقد تلك الطاقة أو اكتسابها، وسميت أيضا فوتونات".

كما بين لويس في 1923 بإقتراح "أن الالكترونات وغيرها من الجسيمات المتناهية علي حد الاقتراح تسلك مسلكا تشبه الموجات المستقرة". ثم قدم باولي أطروحوه وهي مبدأ عدم التأكد والذي ينص علي أنه لا يمكن لأي جسيمين لهما نفس الحالة الكمية أن يتواجدا في المستوي الطاقي الكمي نفسه ومن ناحية أخري قدم شرودنجر عالم الرياضيات وصفا رياضيا لمعادلة ميكانيكا الكم وذلك في عام1926 وفي عام1927 تناول هيزنبرج اقتراحا وهو مبدأ عدم التأكد ثم طور مع ماكس بورن وبسكال جوردان صياغة ربما تكون مكافئه لمعادلة شرودنجر.

وفي عام 1928 بدأ التقدم والوصف لمعادلة ميكانيكا الكم والإكتشافات حيث قدم بول ديراك تلك المعادلة التي تأخذ النسبية وسيمت بمعادلة الإلكترون مع الأخذ في الاعتبار قيمة الدوران أو اللف وفي عام1932 تم اكتشاف الإلكترون المضاد ولنا أن نتخيل أن النواة والتي كان من المفترض أنها تحتوي علي بروتون ونيوترون فقط بل ظهر فيها لأكثر من ٣٠ جسيما أخر (الكيمياء النووية والإشعاعية- دار الرشد للمؤلف) ثم في عام 1947 (ظهرت نظرية المجال الكمية) بواسطة فاين مان وآخرين من العلماء، والتي بها تم حساب التفاعلات بين الفوتونات والالكترونات بصورة دقيقة. ثم بدأت نظرية أخري والتي تعرف بنظرية الكوارك بواسطة موراي جيلمان 1964 لتفسير البناء الداخلي للذرة. ثم ظهرت نظرية التوحد بين القوة الكهرومغناطيسية والقوة النووية الطيفية في عام 1969 بواسطة عبد السلام وفينبرج. وأخيرا في 22 ابريل 1994 تم اكتشاف أخر للكوارك والذي من المفترض وجوده في بناء الذرة (كوارك القمة) بل وصلت فيما بعد إلي

سبعمائة جسيم أخر. حسب النموذج المعياري لذرة. فبينما نتأمل إشكالية الجسيم الأسود، وهو جسيم يمتص الإشعاع الساقط عليه كاملا ليعيد مرة أخري الإشعاع علي هيئة طاقة وهذه الطاقة فشلت كل المحاولات المستندة علي الميكانيكا الكلاسيك في توصيف هذا الإشعاع عند الترددات العالية، حيث وجد انحرافا كبيرا عن المتوقع وهذا ما عرف بعد ذلك باسم الكارثة البنفسجية الفوقية.

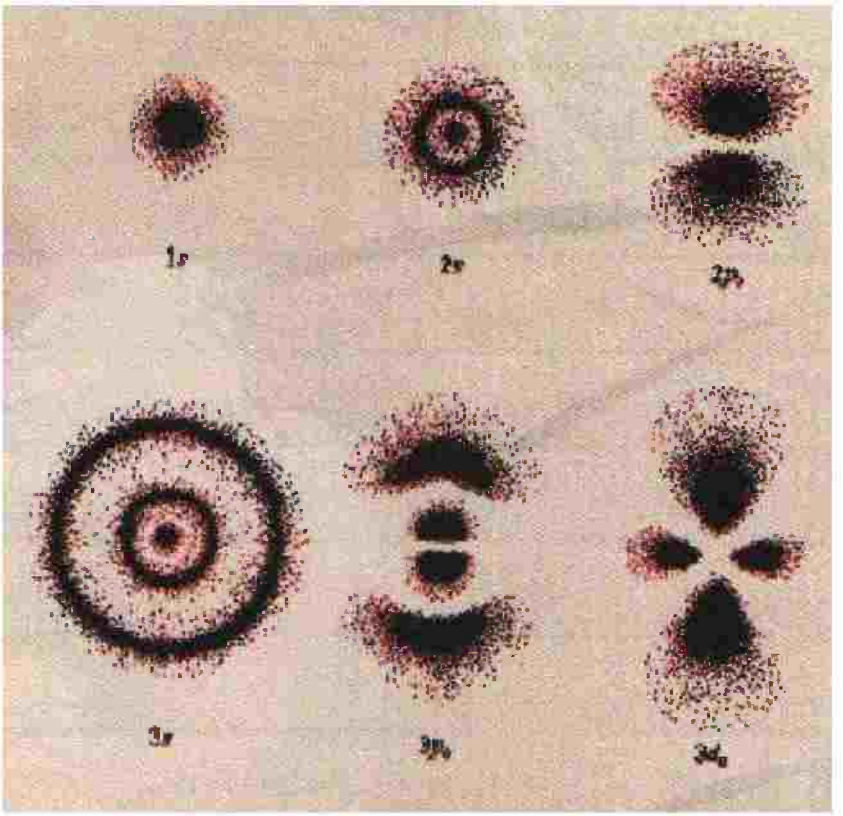
لذا نجد أن ماكس افترض فكرة التنبؤ بتناقص الدورات العالية التردد لإشعاع الجسم الأسود، وهذا الافتراض ينص " علي إن الاهتزازات الكهرومغناطيسية إنما تصدر علي هيئة كموم، وبالنص القانوني أي أن $E=h\nu$ ، حيث E طاقة الكم، h ثابت بلانك، ν تعبر عن التردد.

وحين يؤكد نيوتن أن طبيعة الضوء جسيم بمعني أنه مؤلف من جسيمات صغيرة، وأيدته العديد من التجارب ونجد من ناحية أخري يانج Young يؤكد إن الضوء ذو طبيعة موجية من ناحية التداخل الضوئي. ثم لويس مرة أخري الذي ينظر إلي جسيمات المادة يمكن أن تسلك الشكل الموجي في بعض الأحيان واقترح معادلة هو الآخر والتي تشبه معادلة بلانك $\lambda=\frac{h}{p}$ حيث p العزم، λ الطول الموجي.

ومن هنا بدأت الأمور تتكشف لملامح صورة جديدة للكون تتداخل فيه الجسيمات والوسط المهتز، بحيث يصعب التعرف والتمييز بينهما، حيث إن تلك الأمور مهدت الطريق لظهور ميكانيكا الكم بنظرية نيلز بوهر الشهيرة الذرية والتي لا تسمح للاندفاع الزاوي بأخذ قيم سوي المضاعفات الصحيحة للقيمة بالقانون $L=n.h=n\frac{h}{2\pi}$ حيث L قيم الإندفاع الزاوي، n عدد صحيح، وعليه فقد ظهرت مستويات الطاقة أو الأفلاك علماً بان $p=m.v$ العزم. ثم بعد ذلك بدأت الأمور تعطي

انطباعاً آخر عندما قدم هينزيبنرج – ميكانيكا المصفوفات Matrix Mechanics وتوجد نظريات عديدة انتهت بنظرية التحويل Theory Transformation

وإذا كانت الصورة الموجودة في الأذهان عن الذرة ما هي إلا أفلاك حاملة بمجموعة من الالكترونات تدور حول نواه موجبه الشحنة، فهذه الصورة قد تلاشت من عام 1970 حيث بدأت هذه الفكرة تتلاشي لتظهر صورة أخري للاماكن الأكثر احتمالا لوجود الإلكترون مثلا في ذرة (H) حيث تكون النواة في مركز الشكل، لكل مخطط مثلاً. شكل (1)



شكل (١) شكل الذرة العام

إذا ما أهمية ميكانيكا الكم ؟

توجد بعض الأمور تستطيع ميكانيكا الكم إن تصفها، بينما النظرية الكلاسيكية الفيزيائية لا تستطيع وصفها ومن بين تلك الأمور هي:

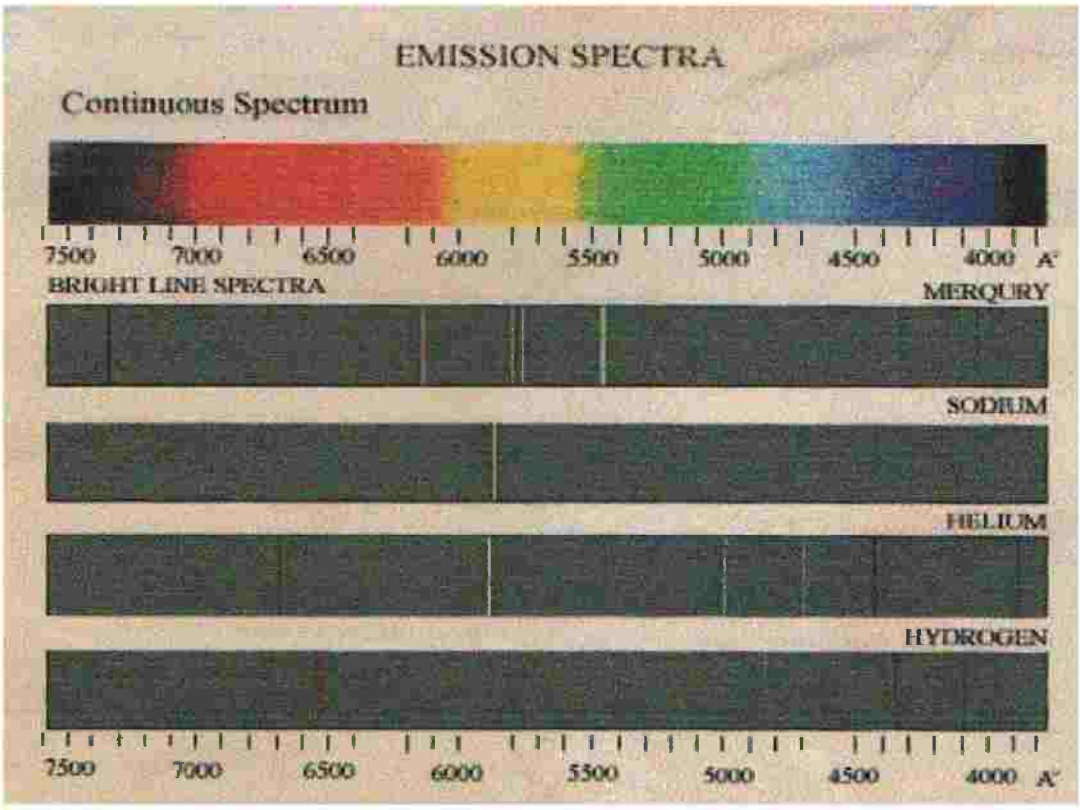
١- عدم اتصال الطاقة.
٢- الازدواجية الموجية والجسمية للضوء والمادة.
٣- النفق الكمي.
٤- مبدأ الشك لهيزينبرج.
٥- الغزل.

أولاً: عدم اتصال الطاقة :

من البديهيات بالنظر إلي طيف صادر من لمبة صوديوم لضوء اصفر - برتقالي أو لضوء ابيض مزرق - بخار الزئبق. بشرط عملية النظر حصرها في فتحة ضيقة بالعين وليست بفتحة العين كاملة نلاحظ وجود الضوء الصادر مكون من خطوط مفرده الألوان ومختلفة. هذه الخطوط منفصلة وهذا يمثل مستويات لطاقة الالكترونات لتلك الذرات المختلفة المثارة..

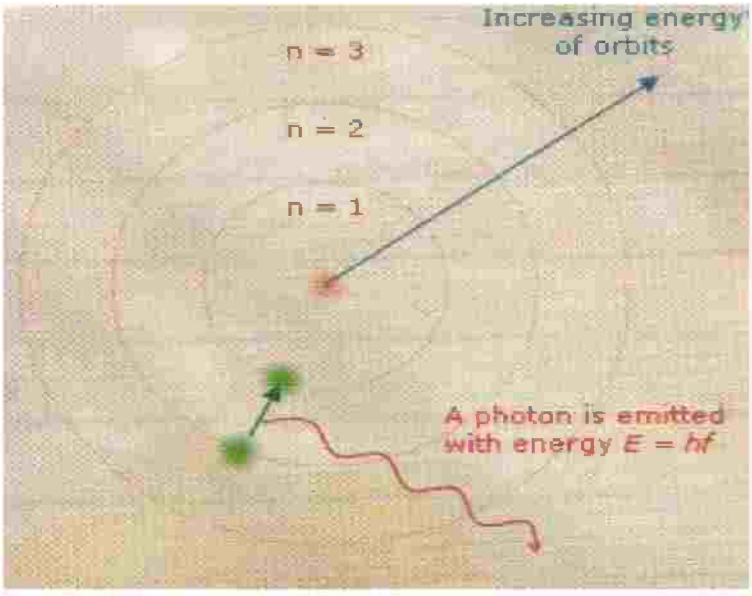
وهذا يدل علي أن الإلكترون عندما ينتقل من مدار إلي مدار أعلي فعليه إكتساب لطاقة، وعندما ينتقل من مدار إلي مدار أعلي فعلية إكتساب لطاقة وعندما ينتقل من مدار إلي مدار ادني فانه يفقد تلك الطاقة علي هيئة إشعاعات فوتونية مطابقة للفرق بين هذين المستويين. وكلما كان الفرق في الطاقة كبيرا كلما كان الضوء (الفوتونات) نشط واقترب لونه من النهاية البنفسجية من الطيف.

وإذا كانت الفوتونات مقيده في مستويات طاقة منفصلة، فان طيف الذرة المثارة ستعطي ألواناً متصلة من الأحمر إلي البنفسجي بلا خطوط مفردة. فالمصباح ذو الدرجة4401751115 واط له أن يعطي هذه القيم فقط، وعندما تنتقل من وضع إلي وضع آخر يليه، فان القدرة تنقل إلي الوضع الآخر مباشرة بدون اللجوء للانتقال التدريجي شكل (2)، شكل (3).



شكل (2)

يبين مستويات الطاقة واكتسابه لكمية من الطاقة وانبعاث الإشعاعات عند العودة



شكل (3)

يظهر مدي انتقال الإلكترون من مدار واكتسابه لكمية الطاقة وانبعاث الإشعاعات عند العودة

ثانياً: الازدواجية :

ففي عام 1690 توجد نظرية وهي أن الضوء مؤلف من موجات بواسطة كريستان هايجنز، ولكن نيوتن في عام1704 وضح أن الضوء مؤلف من جسيمات صغيرة. وكلا النظريتين مدعمتا بالتجارب. ولكن كلاهما لم يفسرا الظواهر المرتبطة بالضوء. ومن هنا بدأت فكرة الإرتباط بينهما، ففي عام1923 افترض لويس دي برولي إن الجسيم المادي يمكن إن يظهر له خصائص موجية، كما انه في1927 ظهرت نظرية بواسطة دينيسون وجيرمر إن الالكترونات تتصرف بحق مثل تلك الموجه ولكن عند ظروف معينه.

وهذا ما نلاحظ لجسيم ما إن يكون ماديا أو موجه في نفس اللحظة ولكن متى يكون ذلك؟

فلنا أن نقول ليس من المعتقد أن الضوء عبارة عن سيل من الجسيمات تتحرك في أي اتجاه بطريقة موجية، ولكن ربما في الحقيقة أن الضوء والمادة عبارة عن جسيمات، وما يكون موجياً هو إحتمال أن يكون جسيماً.

ثالثاً: الانفاق الكمية :

وهذه الظاهرة التي يمكن أن تتضح من ميكانيكا الكم وبدون هذه الظاهرة ما كانت لرقائق الكومبيوتر في الظهور، وربما كان الكمبيوتر الشخصي مثلا بحجم غرفة مثلا، وعموما من المحتمل فالموجه ربما تعين الجسيم. وعندما يتلاقي هذا الاحتمال أي حاجز لطاقة فان معظم الموجه سوف يرتد منعكسا تاركا فجوه سوداء، ولكن جزء صغير سوف يخترق خلال الحاجز معتمدا علي سمك الحاجز، حتى ولو كان الجسيم يمتلك لطاقة كافية لإجتياز الحاجز، إذا ستكون هناك احتماليه إن يخترق نفقيا من خلال الحاجز. ولنا أن نتخيل وجود كره من أي مادة وتقذف بسرعة معتدلة علي حائط فإنها لا تمكث أن ترتد

ولكن إذا تصورت كرة من الطين لازب وقذفت بسرعة عالية فإنها لا تمكث أن تختزن الحائط حادثة فجوه بدون التأثير علي الحائط وما شأنك في إلكترون الذي يسير بسرعة ضخمة وهائلة فان النفق حادث لا محالة.

رابعاً: مبدأ الشك لهيسنبرج :

من المعلوم القياسات العينية شئ مألوف أي التي تري بالعين. فمثلاً بناءاً معينا يمكن للقياس أن يقيس هذا المبني بشئ من الدقة طولاً وعرضاً وارتفاعاً. ومهما يكن المقياس الذري لميكانيكا الكم، عملية القياس حساسة جدا ولنفترض معرفة مكان الإلكترون في مداره ولمعرفة ذلك يجب أن تكون السرعة اكبر من الحد المسموح لسرعة الإلكترون أو أنك تحضر شيئا ما ذات قدرة عالية لمعرفة مكان الإلكترون وليكن ميكروسكوبا عملاقا. وآيا كانت الوسيلة فان عملية البحث سوف تعتمد علي الضوء الساقط والذي هو مكون من فوتونات، وهي تمتلك قدرا كافيا من كمية التحرك الزخم ما إن تلاقيه ستغير مساره. فكان هيزنبرج أول من أدرك أن بعض الأزواج من القياسات تحوي في جوهرها شكا (لا حقيقة حتمية) تشترك معها. لأننا لو كان لدينا شيئا ما معلوما الموقع لدرجة معينه، فستكون لديك فكرة غير مؤكدة عن مدي تلك السرعة، وأننا لا نلاحظ ذلك في حياتنا العملية العادية لذا فان ميكانيكا الكم تنص علي "انه من المستحيل الحصول علي تلك القياسات تماماً" وان مبدأ الشك لهيزنبرج هو حقيقة طبيعية حيث في ضوء تلك المفاهيم من المستحيل بناء أداه قياس تصل إلي الدقة المطلوبة.

خامساً: غزل الجسيم (الدوران المغزلي للجسيم) :

أدت تجربة أجريت بواسطة اوتوستيرن ووالترجيرلاك عام1922 إلي نتائج لا تفسر بالطريقة التقليدية الفيزيائية وتدل علي أن الجسيمات

الذرية لها كمية حركة زاوية، وتلك الحركة لها طاقة كمية، وتأخذ قيما منفصلة معينه فقط. فمن المهم أن نعلم أن غزلية الجسيم الذري ليست القياس لكيفية الغزل وخصوصاً لجسيم صغير في صغر الإلكترون والذي يدور حول المحور أم ساكن.

فالتصوير بواسطة الرنين المغناطيسي تستلهم حقيقة أنه تحت شروط معينه فان غزل نويات مثلاً الإيدروجين يمكن أن تنقلب من حالة إلي حالة أخري. وبالتالي يمكن لنا قياس تكوين صورة لموقع الإيدروجين في الجسم كجزء أساسي من الماء.

نظرية الكم لبلانك :

افترض بلانك أن متوسط الطاقة الكلية للموجه الموقوفة تعتمد علي تردد الموجه، وان الطاقة الكلية للموجه الموقوفة لها أن تأخذ قيما منفصلة وليست قيما متصلة" (Discrete) (Continuous) كما تفرضه الفيزياء الكلاسيكية.

وقد افترض بلانك أن قيم الطاقة الممكنة تأخذ صورا منفصلة ومنتظمة لنأخذ الشكل التالي:

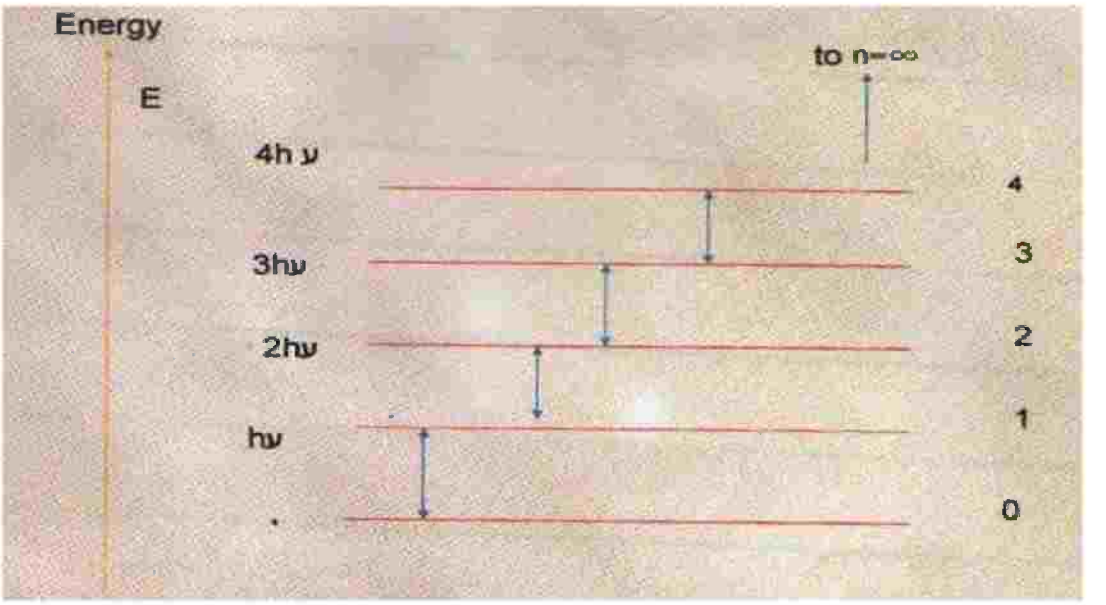
$$E = O, \Delta E, 2\Delta E, 3\Delta E, 4\Delta E, \ldots\ldots$$

و ΔE تمثل الفرق في الطاقة بين القيم المتتالية المسموحه والفرض كالتالي:

$$\Delta E = h\nu \qquad 1- \quad (1)$$

h ثابت بلانك مساويا المقدار $6.63 \times 10^{-34}\ JS$ وتصبح قيم الطاقة المنفصلة للأمواج الموقوفة علي الصورة التالية شكل (4)

$$E = O, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu, \ldots\ldots$$



شكل (4)

قيمة الطاقة من مدار إلي مدار أخر

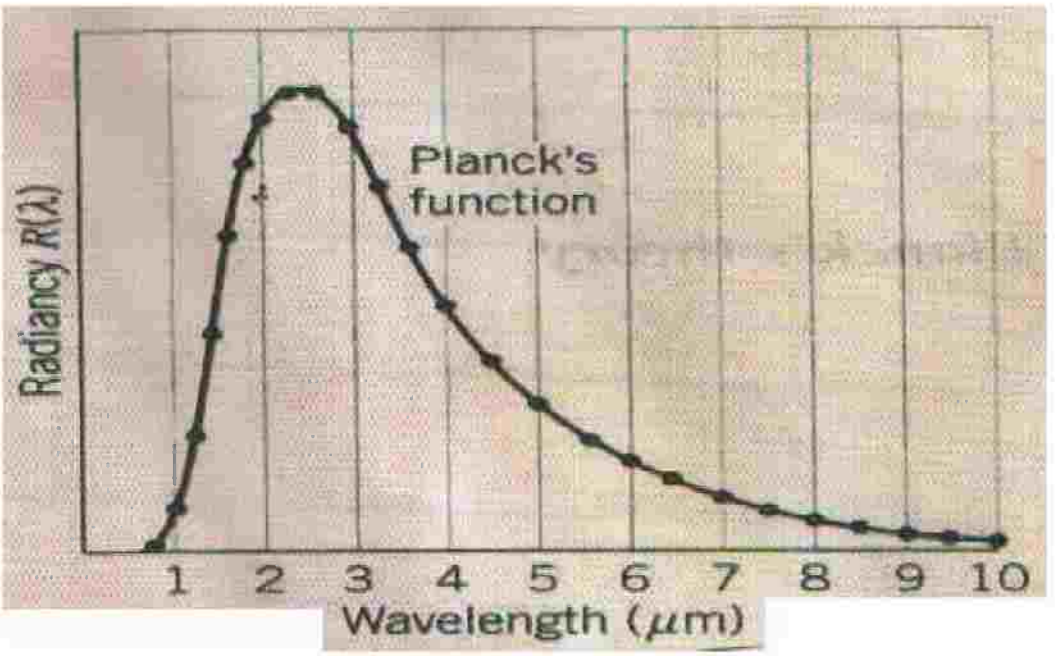
كما يمكن لتلك الاهتزازات التوافقية أن تصور أشعة كهرومغناطيسية محددة القيمة، بناءا علي عملية الانتقال من مدار إلي مدار أخر للاكتساب وللفقد بناءا عل شكل الانتقال من أدني إلي أعلي اكتساب والعكس من ادني إشعاع لطاقة. وبناءاً علي ذلك فان (n) تعني مستويات الأفلاك..... 1, 2, 3, 4, وهو عدد صحيح لمستوي الطاقة ويعرف بفرض الكم لبلانك Plank's quantum theory ومن العلاقة إذا:

$$E_n = nhv \qquad 1-\ (2)$$

فمثلا إذا حدث الانتقال من 1 وحتى 5 فان الفرق إذا هو 4 بمعني $4hv$ وبالتالي توصل بلانك إلي قانون لتوزيع كثافة الطاقة للجسيم الأسود كدالة في طول الموجه الصادر علي هيئة إشعاعات كهرومغناطيسية علي النحو :

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}.\frac{1}{hc/\lambda kT - 1}d\lambda \qquad 1-\ (3)$$

وكما هو ملاحظ انتقال تطبيق القانون مع نتائج القياسات المعملية لطيف الجسم الأسود شكل (5)



شكل (5) يبين ثوابت بلانك المطابقة للنتائج الملاحظة تماماً

مقدمة في كيمياء الكم :

الأشعة الكهرومغناطيسية lectromagnetic Radiation

الدراسة عن الكهربية المغناطيسية الإشعاعية، فصفاتها وتفاعلاتها مع المادة مدخلا مهما لكيمياء الكم، فدراسة بلانك تعتبر الأساس لطاقة الكم، والتحليل الطيفي الذري من ناحية إكتساب طاقة أو فقد تلك الطاقة علي هيئة إشعاع لدراسة تقدمت بواسطة نيلز بوهر ونظريته مقبولة عن ذرة الهيدروجين والتي أدت إلي معلومات تفسيريه حول التركيب الذري والجزيئات بناءا علي الكهربية الإشعاعية المغناطيسية.

فالمعلومات المجردة والتي كلها تقريبا معلومة لدينا مثل موجات الراديو، الطاقة التي تصلنا من الشمس إنما تصل لجميع الكواكب الاخري علي شكل إشعاع.

وعندما نناقش الإشعاع الكهرومغناطيسي من ناحية الموجة وعندنا الكثير من نوعية الموجات وحركة الموجه علي شاطئ البحر، انخضاع خيوط الكمان، النغمات الواصلة إلينا عن طريق الموجات الصوتية كل تلك الموجات متضمنة لحركة واحدة وهي حركة الذبذبة وتتميز بواسطة السعة (التردد) طول الموجه، حركة الموجات خلال الفراغ، سرعة التعاقب كل تلك الذبذبات متعلقة بصيغه لمعادلة.

$$C = \lambda v \qquad 1- \quad (4)$$

حيث λ طول الموجة (المسافة الفراغية بين المواضع علي الموجات المتعاقبة)، γ التردد (عدد الأطوال الموجية التي تمر علي المرقب (المنظار- العداد) لكل دورة زمنيه، C سرعة الموجات المتعاقبة.

لنأخذ أنواعا معلومة لدينا مثل موجات الراديو، الضوء المرئي، أشعة اكس علي أساس لهم نفس الظواهر ولكن مختلفة فقط في طول الموجة أو التردد وذلك للكشف عن الإشعاع الكهرومغناطيسي. والسرعة إنما تؤخذ علي أنها حالة ثابتة أو من الثوابت الأساسية في الطبيعة وتؤخذ علي مقياس سرعة الضوء في الفراغ وهي :

$$C = 2997822509 \times 10^{8} \ mSec^{-1}$$

$$\approx 3 \times 10^{10} \ CmSec^{-1}$$

انظر الجدول (1)

يبين الطيف الكهرومغناطيسي يقابله التردد والطول الموجي.

المدى	التردد	الطول الموجي
١- الراديو	$\gamma = 1\times10^{5}\ H$	$\lambda = 3\times10^{3}\ m$
٢- موجة كهرومغناطيسية صغيرة	$\gamma = 3\times10^{9}\ H$	$\lambda \approx 1m$
٣- تحت الحمراء	$\gamma = 3\times10^{13}\ H$	$\lambda \approx 1\times 10_{-5}\ m$
٤- الضوء المرئي	$\gamma = 3.75\times10^{14}\ H$	$\lambda = 8\times10^{-7}\ m$
	$\gamma = 7.5\times10^{14}\ H$	$\lambda = 4\times10^{-7}\ m$
٥- فوق البنفسجية	$\gamma = 1.5\times10^{15}\ H$	$\lambda = 2\times10^{-7}\ m$
٦- فوق البنفسجية الفراغي	$\gamma = 3\times10^{15}\ H$	$\lambda = 1\times10^{-7}\ m$
٧- أشعة اكس	$\gamma = 3\times10^{18}\ H$	$\lambda = 1\times10^{-10}\ m$
٨- أشعة جاما	$\gamma = 3\times10^{20}\ H$	$\lambda = 1\times 10^{-7}\ m$

أشعة الجسم الأسود Black body radiation

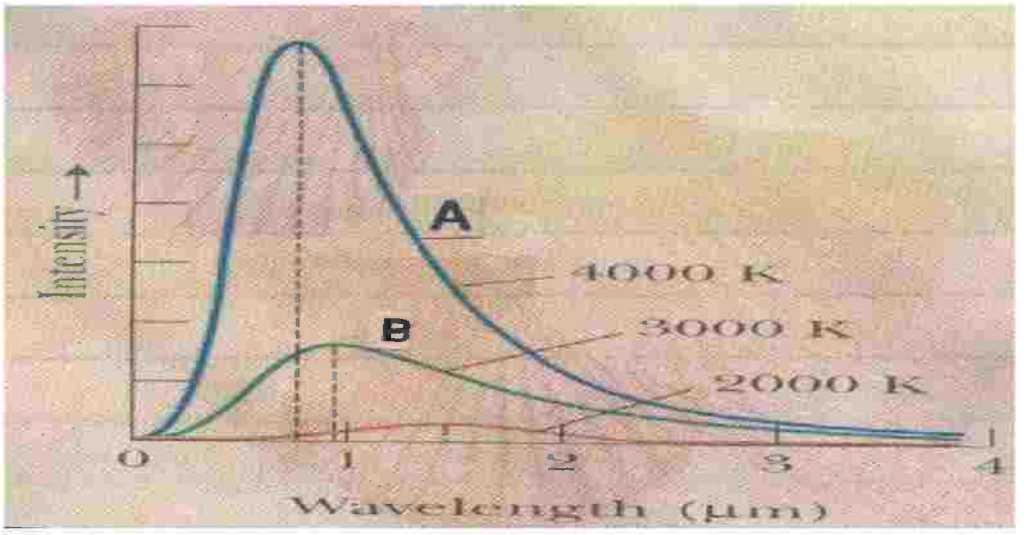
من المعلوم بان الجسم الأسود هو الذي يمتص أو يشع كل الترددات الكهرومغناطيسية فالانبعاث الحراري الناتج يمكن التعرف عليه بواسطة فرن مغلق. وقد تجري تلك التجارب عن الانبعاث الحراري بواسطة فتحة ضيقة من الفرن. ونفترض كمية طاقة مستمدة من دراسة كثافة الطاقة المنبعثة من الجسم الأسود، عند درجة حرارة معينه كدالة للتردد أو الطول الموجي للإشعاع، وعليه يمكن تعيين الكثافة لتلك الطاقة بواسطة العلاقة الآتية:

$$\rho = \frac{4}{C} E \qquad 1-\ (5)$$

E قوة الطاقة المنبعثة، C سرعة الضوء. وحدات الطاقة (الطاقة لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمن) ρ كثافة الطاقة، من العلاقة الآتية

$$\rho_v = \frac{4\Pi}{C} \beta_v \qquad 1-\ (6)$$

حيث β قوة الانطلاق (الانبعاث) لكل وحدة تردد (Hz) وهي تساوي دورة لكل ثانية لتردد (v) لكل متر لكل تدريج (زاوية قائمة) لكل ثانية في الاتجاه العمودي علي سطح الجسم الأسود والقيم E, β_V, ρ وكذلك ρ_V دوال للحرارة، ρ مساوية للتكامل $\left(\int \rho_v d_v\right)$ انظر الشكل (6) وخلال الفترة الأخيرة من القرن التاسع عشر، تناول مجموعة لتفسير شدة الطاقة نظرياً، منهم استيفان- بولتزمان Stephan- Boltzmann حيث نصا علي أن مجموع الطاقة المنبعثة من الجسم الأسود تتناسب طرديا للأس الرابع لدرجة الحرارة المطلقة بالقانون:



شكل (6)

يبين Pv مقابل v عند A ، B لدرجات حرارة عالية الاخري منخفضة مثلا

$$E=\sigma T^4 \qquad 1-(7)$$

وأن σ – ثابت التناسب. وهذا يعطي مساحة المنحني وفيما بعد أدت معالجة ناجحة جزئيا عن التردد بواسطة وين Wien – 1896، معرفا تماثليه الشكل ρ_V بمنحين توزيع سرعات جزئ الغاز وافترض القانون

$$\rho_v=\alpha v^3 e^{-Bv/T} \qquad 1-(8)$$

كما نص أن كثافة الطاقة تكون اكبر ما يمكن عند اعلي درجة حرارة للجسم الأسود ووضع علاقة تجريبية.

$$T.\lambda_{max}=b \qquad 1-(9)$$

حيث b مقدار ثابت بقيمة : $b=2898\times10^{-3}\,mK$

ويعرف هذا القانون "بقانون الإزاحة" Displacement law وأما ثابت ستيفان- بولتزمان علي النحو: $\sigma=5.67\times10^{-8}\ W/m^2K^4$

ومن الملاحظ من الشكل (7) (β,α) ثوابت المتوافقة للثوابت (σ,b).

ثم تناول ريلبغ لتعريف بعض الأخطاء في قانون وين، ثم اجري جي. اتش جينز تصحيحات أخري إلي نتائج ريليغ بالعلاقة :

Lord Ray leigh & J. H- jeans

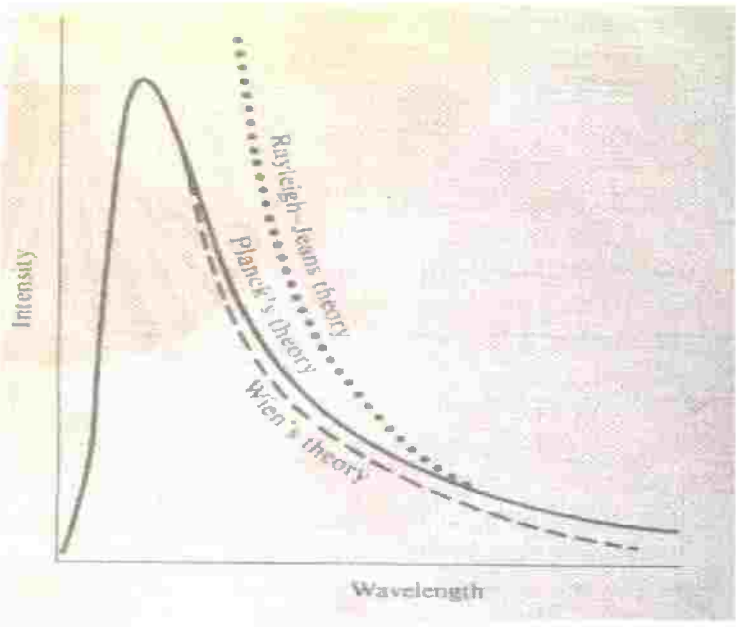
$$\rho_v=\frac{8\pi\upsilon^2 KT}{C^3} \qquad 1-(10)$$

قانون ريليغ – جينز ثم انظر الشكل الذي يبين التطابق

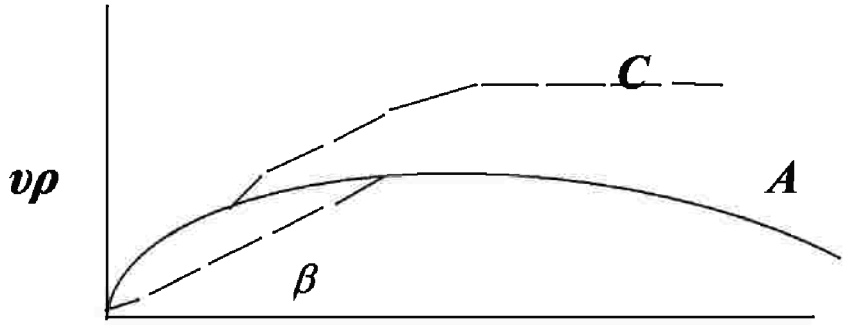
حيث K ثابت بولتزمان والصيغة الأخيرة أعطت تطابقا ممتازا عند ترددات منخفضة (طول موجه طويلة) ولكن دون المستوي عند ترددات عالية، لتزداد باستمرار مع زيادة التردد انظر شكل (8) .

وفي عام 1900 توصل ماكس بلانك لمعادلة مطبقة تماما علي المنحني بالعلاقة :

$$P_v=\frac{8\pi\upsilon^3}{C^3}\,\frac{h}{\exp^{(hv/kT-1)}} \qquad 1-(11)$$



شكل (7) يبين المقارنة بين وين وجينز، لبلانك والتي تتبع التجربة



شكل (7) A انبعاث حرارة الجسم الأسود المعملي
مقارنة مع قانون إزاحة وين (β) وقانون جينز (C)

وهذه المعادلة اشتقت لملائمة المنحني، حيث قاس بلانك في دراسته عند تغير المنحني أي عند ترددات عالية ومنخفضة، والمشكلة هنا كيف يكون الربط بينهما. حيث ادخل ثابت أخر بـ h – ثابت بلانك بالقيمة 6.55×10^{-27} ارج ثانية، والمشتقة من جداول الجسم الأسود وهو قريب للقيمة الحديثة 6.626×10^{-27} ارج ثانية أو 6.626×10^{-34} جول ثانية.. وأفضل ميزه للنتيجة ليست في المعادلة ذاتها، لكن الحقيقة إن هذا الاشتقاق يتطلب أن v- التردد لا يكون مستمراً، وعلي الأصح يكون منفصلا وهذا فرض أو بقيمة مكممة. وعليه فان hv تأخذ وحدات طاقة مكممة، كما إن العديد من العلماء بينوا اشتمال ثابت بلانك ما

هو إلا صناعة حسابية أخذت الخطأ والصواب trial and error بدون معني فيزيائي. وعلي أي حال في 1905 تناول اينشتاين تأثير الضوء الكهربي، كما تناول دبياي السعة الحرارية للأصلاب وتغلبت علي معظم الشكوك. وظهرت هذين الظاهرتين ليستا مرتبطة لمشكلة إشعاع الجسم الأسود، وفوق ذلك كلاهما فسرتا إدخال الطاقة الكمية (المكممه) للنظريات. احد المنحنيات يطابق الطاقة المكممه التي تظهر ربما صناعية. علي أي حال هو التفسير النظري للظواهر الثلاثة (بلانك، اينشتاين، دبياي) يتطلب التكمم، التي يجب امتلاكها لمعني فيزيائي. ولنا الآن التصور للكمية للطاقة بالمعادلة (1) الآتية كما يلي:

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

وهذه المعادلة حقيقية راسخة في العلوم الحديثة ففي ضوء المعادلة الأخيرة، تعتبر الترددات المطابقة لبعض وحدات الطاقة والشائعة.

$1ev/molecule = 2.41805 \times 10^{14} Hz = 8.06573 \times 10^{3} Cm^{-1}$

$1erg/molecule = 1.50931 \times 10^{26} Hz = 5.03451 \times 10^{15} Cm^{-1}$

$1J/molecule = 1.50931 \times 10^{33} Hz = 5.03451 \times 10^{22} Cm^{-1}$

$1Kcal/molecule = 1.04855 \times 10^{13} Hz = 3.49758 \times 10^{2} Cm^{-1}$

ففي المعادل (1) نستخدم وحدة سم$^{-1}$ مثل Hz- هرتز هذه الإعداد تطابق الطاقات المعبرة في أعداد الموجه، والتردد مساوياً C/λ - سهم للكيميائيين، العدد الموجي $\bar{\upsilon}$-الذي يعين بالعلاقة $1/\lambda$ ووحداته سم$^{-1}$

مثال : احسب كمية الطاقة المنطلقة من داخل فتحة حجمها اسم^{3} له الطول الموجي الأتي:

١- ضوء أصفر 550- 575 nm

٢- دون الحمراء 1000- 1025 nm

الحل

١- متوسط الطول الموجي $\lambda = 25nm,5625$ - $d\lambda$ الفرق بينهما. بالتعويض في معادلة بلانك لقانون التوزيع :

$$U(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hd\lambda kT}-1}d\lambda$$

والتي يمكن كتابتها في الصورة :

$$= \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{e^{-hd\lambda kT}}{1-e^{-hd\lambda kT}}$$

وبالتعويض بالقيم :

$$\pi = 22/7,\ h = 6626\times10^{-34}\ JS\ ،\ C = 2998\times10^{8}\ ms$$

$$\lambda = (5625\times10^{-9}\ m)^5\ ،\ TK = 1500K = 138\times10^{-23}$$ بولتزمان

$$, d\lambda = 25\times10^{-9}$$

وعند2- نجد متوسط الطول الموجي $d\lambda = 25nm, 10125nm$ وبمقارنة القيم الخارجة من الناتج الحسابي نجد إن (٢) اكبر من (١) بالمقدار 10^3 المصاحبة في الضوء الأصفر.

نظرية بوهر (بور): Boher theory

أبسط الذرات علي الإطلاق ألا وهي ذرة الايدورجين. ولطيف تلك الذرة تقريبا ما يكون شبيها للذرات الاخري، مكونه خطوط طيف حادة واضحة، مبينة الإمتصاص أو الانبعاث للإشعاع الكهرومغناطيسي من إنتقال الإلكترون المفرد وتحركه بين المدارات السبعة عند ترددات محدده حيث يوجد فقط أربعه خطوط في المنطقة المرئية، وهي:

$$6.17\times10^{14}Hz - 2.06\times10^{4}Cm^{-1}\ ،\ 4.57\times10^{14}\ Hz - 1.52\times10^{4}\ Cm^{-1}$$

$$7.32\times10^{14}Hz - 2.44\times10^{4}Cm^{-1}\ ،\ 6.91\times10^{14}\ Hz - 2.30\times10^{4}\ Cm^{-1}$$

وهذه السلسلة التي تعرف بسلسلة بالمر Balmer Series وتطبق بالعلاقة :

$$\bar{v} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2^2}\right) \qquad (١٢) - ١$$

حيث (n) تمثل رقم الأغلفة والتي تكون اكبر من (٢) وهي قيم صحيحة ثابتة ٤، ٣ وهكذا، R- ثابت ريدبيرج RydbergConstant

تلك السلسلة تعرف بسلسلة باشنBaschen Series والتي تقع في منطقة دون الحمراء والأشعة الحمراء، وتطبق علي النحو:

$$\bar{v} = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (١٣) - ١$$

n أكبر من الغلاف رقم ٣ لمثل تلك الأطياف فسرت بواسطة النظرية البسيطة، وقد صدرت معادلة بواسطة نيلز بوهر في عام ١٩١٣. (أتم رسالته في ١٩١١ ثم ذهب إلي كمبردج للعمل مع طوسون J. J.Tomson وعارض طوسون في النموذج الخاص به عن الذرة ثم ترك كمبردج للعمل مع رازرفورد في مانشستر Ratherford– Manchester حيث إن الأخير يري الذرة مكونة من كتلة صغيرة نسبيا لنواه شحنه موجبة محاطة بأجسام أخري سالبة وضعيفة جداً وسماها الإلكترون.

وقد اقترح رازر بأن الذرة عبارة عن مدارات لنموذج مسطح من حيث إن تلك الالكترونات تدور حول النواة لمدارات محدده، بما يشبه الكواكب حول الشمس. وتلك الحركة افترضها مثل قوة الطرد المركزية في حركة دوران الإلكترون والمتزنة بواسطة التجارب الكهراستاتيكي فيما بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة. (لمؤلف كتاب أساسيات الكيمياء الفيزيائيه).

$$\text{Negative of electrostatic force} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

حيث Z- شحنة النواة، e- شحنة الإلكترون، r- نصف قطر المدار، m- كتلة الإلكترون، V- سرعة الدوران. وبما إن قوة الطرد المركزية = قوة التجاذب الكهرواستايكي أي أن:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

ونحن نعلم أن الطاقة يمكن التعبير عنها بالمجموع للطاقة الحركية (طاقة الوضع- T) و(الطاقة الحركية بالمقدار - $\frac{1}{2}mv^2$) وبالنسبة لإلكترون واحد فان طاقة الوضع هي $\frac{Ze^2}{r^2}$ لنحصل علي :

$$E=T+V=\frac{1}{2}mv^2-\frac{Ze^2}{r} \qquad ١ - (١٤)$$

ونعلم أن :

$$\frac{Ze^2}{r}=mv^2$$

وبالتعويض لنحصل :

$$E=-\frac{1}{2}mv^2=-\frac{Ze^2}{2r} \qquad ١ - (١٥)$$

لنجد:

$$E=-T=\frac{1}{2}v \qquad ١ - (١٦)$$

وتعرف بالمعادلة للميكانيكا الكلاسيكية. تلك البراهين تعتبر تطبيقها للكواكب الشمسية مع قوة الجاذبية الأرضية جيدة.

ولكن مع التطبيق علي انويه والكترونات صغيرة الحجم بالإضافة إلي الشخصيات الموجبة والسالبة يوجد خطأ. كما أن الديناميكا الكهربية تقودنا علي أن حركة الشحنات المتواجدة في مدار دائري تشع طاقة، لذا ففي نموذج رازر، فان الإلكترون سوف يفقد جزء من الطاقة أثناء الدوران وبطريقة مستمرة، الأمر الذي يجعله يقل تدريجيا وفي النهاية يصل إلي قلب الذرة- النواة. وبالنسبة لذره الأيدروجين، الدوران لها بالقيمة 10^{-8} Sec. وهذا مضاد للحقيقة أن الذرة ثابتة وموجودة.

بعد تلك الفترة عاد إلي الوطن الدنمارك Denmark واصدر بوهر الجزء المفقود إلي نظريته لذره الأيدروجين وهذا الافتراض هو العزم الزاوي $\overline{P}\phi$.

$$P\phi = mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad ١ - (١٧)$$

حيث n– عدد صحيح والمعادلة الأخيرة ستحل لنصف القطر (r) لتعطي :

$$r = \frac{nh}{2\pi\, mv} \qquad ١ - (١٨)$$

وبالتعويض في المعادلة عند قيمة (r) لنحصل علي :

$$mv^2 = \frac{2\pi\ ze^2 mv}{nh} \qquad ١ - (١٩)$$

من المعادلة : $\frac{ze^2}{r} = mv^2$

$$v = \frac{2\pi\, ze^2}{nh} \qquad ١ - (٢٠)$$

وبحل المعادلة (v) للمعادلة عن قيمة (r) السابقة لنحصل علي الثوابت الأساسية والعدد الصحيح (n)

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2\ ze^2 m} \qquad ١ - (٢١)$$

وهذا يدل علي أن المدارات تمتلك قيما عديدة لأنصاف الأقطار وبالتالي لا يوجد فقد في الطاقة بناءا علي الدوران أو التلاشي في النهاية.

ولو استبدلنا المعادلة $v = \frac{4\pi\, ze^2}{nh}$ في المعادلة $\left(E = -\frac{1}{2}mv^2 = \frac{ze^2}{2r} \right)$

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 = \frac{-2\pi^2\, mz^2e^4}{n^2h^2} \qquad ١ - (٢٢)$$

وهذا يدل أن المعادلة (E) دالة للعدد الصحيح (n) ولو أضفنا علاقة للطاقة (E) لتدل علي العدد الصحيح (n) لسوف يمكننا التعبير عن التغير المصاحب للانتقال الطبيعي حيث بوهر عرفها بالمقدار hv كما يلي :

$$\Delta E_{ji} = E_j - E_i \qquad (٢٣) - ١$$

أو بجزئية التردد

$$v_{ji} = \frac{1}{h}(E_j - E_i) \qquad (٢٤) - ١$$

فلو أن E_j هي الحالة النهائية، E_i- الحالة الابتدائية. إذا قيمة ΔE موجبة تدل علي الامتصاص لكمية من الطاقة، وإذا كانت سالبة، لتدل علي فقد كمية من الطاقة علي هيئة إشعاع لضوء والمعادلات السابقة تدلنا علي أن الإلكترون يدور في مدار ثابت حول النواة، وكل مدار له طاقة محدده ولا ينتقل إلي مدار اعلي إلا إذا اكتسب كمية من الطاقة، وإذا فقد تلك الطاقة عاد إلي المدار الأدنى علي هيئة إشعاع. ولو أن (n) مساوية لصفر فهذا يعني أن الذرة تمتلك طاقة سالبة عالية لا نهائية. ملاحظة، النظرية لا تعطي كيف للشحنة الالكترونية يمكن أن تتحرك في حركة دائرية ولا تفقد كمية من الطاقة.

ولننظر مرة أخري لتردد الطيف في المعادلة الأخيرة وهي :

$$rv_{ji} = \frac{1}{h}(E_j - E_i) \qquad (٢٥) - ١$$

لو عوضنا في المعادلة $E = -\frac{1}{2}mv^2$ لنحصل علي :

$$v_{ji} = \frac{2\pi^2 mz^2 e^4}{h^3}\left[\frac{1}{n_j^2} - \left(-\frac{1}{n_i^2}\right)\right] \qquad (٢٦) - ١$$

$$v_{ji} = \frac{2\pi^2 mz^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad (٢٧) - ١$$

أو

$$\bar{v}_{ji} = \frac{2\pi^2 mz^2 e^4 -}{h^3 C}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right) \qquad (٢٨) - ١$$

فلو أخذنا $z=1$ لذرة الأيدروجين. تأخذ سلسلة بالمر فتكون $n=1$ ولسلسلة باشن $n_i=3$ ولتقييم التردد الأول للقيمة $n_i=1$ ، $n_i=2$ نجد إمكانية حدوثه في المنطقة فوق البنفسجية عند $823\times10^4\ Cm^{-1}$ والسلسلة الاخري ستحدث عند ترددات عالية.

ولقد أشارت نظرية بوهر لطيف ذره الأيدروجين، وأيضا لأي إلكترون احادي ولو أن z تغيرت إلي قيمة مناسبة في غياب أي تأثير خارجي كهربي أو مجال مغناطيسي فسوف تحدث بعض التعديلات للنظام الذري احادي الإلكترون في وجود المؤثر الخارجي.

ثم أدخلت إلي نظرية الكم الحديثة بعض التعديلات للتغلب علي تلك الصعوبات منها ميكانيكية المصفوفات لهيسنبرج (1925) W-Heisenberg وميكانيكية الموجه عام ١٩٢٦- شرودنجر E-Schrödinger ولأول وهلة مختلفة بناءا علي الفروق في الشكل الرياضي الداخل حيث وضعت نظرية هيسنبرج علي الرياضة الجبرية للمصفوفات بينما شرودنجر استخدم معادلات مختلفة كما أن شرودنجر اوجد الشكل التقريبي لمكافئين غالبا الاثنين مرتبطين في التطبيقات الحديثة لنظرية الكم، ومع الشرح الكيفي فعديد من الأشخاص يميل بالارتياح مع إظهار شرودنجر.

وقبل أن ننهي مناقشتنا لنظرية بوهر سوف نضع وحدات الطاقة ووحدات المسافة من نظرية بوهر المستخدمة في الميكانيكا الذرية، والميكانيكا الجزيئية الكمية، فوحدة الطاقة الشائعة تعتبر ضعف قيمة الطاقة لذرة الأيدروجين في الحالة الأرضية (الساكنة) وهذا يعني قيمة طاقة الوضع لذرة الأيدروجين والتي تعرف بوحدة الطاقة الذرية لهارتري (Hartree atomic energy unit) .

$$1\ Hartree = mv^2 = \frac{Ze^2}{r} = \frac{2\pi^2 mz^2 e^4}{h^2} = 27211652ev$$

١ - (٢٩)

ووحدات المسافة في نصف قطر ذرة بوهر في الحالة الأرضية لذرة الأيدروجين

$$1\ Boher = \frac{h^2}{2\pi^2 mz^2 e^4} = 05291771 5A^o = a_o \quad ١ - (٣٠)$$

وهما مساوية أو مكافئة للوضع $\frac{h}{2\pi}$ ، m- مساوية للوحدة .

ميكانيكية المصفوفات لهيسنبرج :

الصفة المنطقية لمداخلة هيسنبرج لميكانيكا الكم البسيطة تقريبا حيث افترض وجود مصفوفات تقابل لكل نظام، وقواعد الكم تشتق من مصفوفات جبرية والاهم موضوعة علي الصفات والتعويضات للمصفوفات.

فإذا كان المقدار (AB) للمصفوفة B, A فيمكن إيجادها كما يلي

$$[AB] = [ABBA] \quad ١ - (٣١)$$

والمعادلة تلك ليست بالضرورة مساوية للصفر حيث B, A هي المصفوفة ولنفترض (اثنين × اثنين) لمصفوفة كما يلي :

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \alpha \quad B = \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \quad ١ - (٣٢)$$

فيكون المعكوس هو :

$$[A, B] = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = Zero \quad ١ - (٣٣)$$

وكما هو واضح من حاصل الضرب الأقواس تؤول للصفر في حالات مقيده وفي هذه الحالة يمكن القول أن المصفوفة تغيرت عندما المعكوس (آداه العاكس) مساويا للصفر. وتنشأ قواعد الكم عند افتراض لاثنين من الخواص معاكسين احدهما معاكس لأي ملاحظة مع الطاقة

(مـصفوفة تعـبر عـن الطاقـة والـتي تعـرف بمـصفوفة هاميلتونيـان Hamiltonian matrix- H) لتعطي التغير في الزمن الملحوظ مضروبة بالمقدار $(i = \sqrt{-1})$ وكذلك بواسطة ثابت بلانك مقسوما بالمقدار 2π (h تعين كما في $h/2\pi$) .

$$A.H = ih\frac{dA}{dt} \equiv ihA \qquad (٣٤) - ١$$

لـو A– التعـويض مـع (H) فـان العـاكس Commutator بـصفر الـصفات، ذلـك التعـويض مـع (H)- هاميلتونيـان لا يـتغير مـع الـزمن وبالتالي يعرفا بثوابت الحركة. الافتراض الثاني للعلاقة وهو الأساس من مبدأ عدم التأكد لهسنبرج. الشائع وهو :

$$\Delta A.\Delta B = \frac{1}{2}[A,B] \qquad (٣٥) - ١$$

حيث $\Delta B.\Delta A$ هي اقل قيمة في عدم التأكد في ملاحظات A, B والتعبير الشائع هو $\Delta E.\Delta T$ مساويا للمقدار $h/2$ ولسوف نحاول تثبيت نظرية هسنبرج هنا.

افتراضات دي بروجلي وميكانيكا الموجه لشرودنجر :

تتطلب معالجة أينشتاين للتأثير الضوئي الكهربي طاقة كم إشعاع كهرومغناطيسية والتي تعرف بالفوتون – وحدة الكم الضوئي تمتلك أو تسلك الجسيم المتحرك. ففي رسالة الدكتوراه في عام ١٩٢٥ – باريس أكد لويس دي بروجلي انه تحت ظروف خاصة الإشعاع الكهرومغناطيسي يأخذ مسلك الجسيم بدلا من الموجه، بينما تحت ظروف محددة يأخذ شل الجسيم. فمن نظرية اينشتاين النسبية:

$$E = mc^2 \qquad (٣٦) - ١$$

ومن علاقة بلانك :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad 1 - (٣٧)$$

وبمساواة المعادلتين والقسمة علي (C) نحصل علي :

$$mc = \frac{h}{c} \qquad 1 - (٣٨)$$

هذا يتضمن انه بالنسبة للجسيم، ربما تكتب :

$$mv = \frac{h}{\lambda} \qquad 1 - (٣٩)$$

أو :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad 1 - (٤٠)$$

حيث m– كثافة الجسيم عند سرعة mv,v كمية التحرك الخطي – العزم p وطبيعة الموجه للموجه حققت بواسطة وافيسون وجيرمر (Davisson and Germer) حيث وجدا أن ضوء أو شعاع الإلكترون ينحرف بواسطة الفراغ المنتظم في البللورة مثل الضوء عندما يحيد بواسطة الفراغ المنتظم للخطوط في الانحراف الشبكي.

وظروف الكم لبوهر للعزم الزاوي يمكن أن يشتق من علاقة دي بروجلي، فلو أن الإلكترون في مدار بوهر يمتلك سلوك الموجه يجب أن يكون المدار مثل الموجه النائمة المتلونة. بمعني حدود المدار الذي يجب أن يكون عدد صحيح مضروبا في طول الموجه بمعني:

$$2\pi r = n\lambda \qquad 1 - (٤١)$$

أو :

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

ومن علاقة بروجلي :

$$mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi r} \qquad 1 - (٤٢)$$

وبإعادة التعديل سوف نحصل علي ظروف الكم لبوهر :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

كما ادخل دي بروجلي ميكانيكا الموجه بأخذ معادلات الموجه للإشعاع الكلاسيكي الكهرومغناطيسي واستبدلت علاقة دي بروجلي معادلة ماكسويل لتوالد تعاقب الموجه لأحد الأبعاد وهي :

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{v^2} = \frac{\partial^2\psi}{dt^2} \qquad ١ - (٤٣)$$

حيث ψ - دالة نصف الموجة

x – اتجاه التعاقب، v- سرعة التعاقب، t- الزمن، والحل العام لمعادلة تفاضلية ثنائية الرتبة للمعادلة السابقة:

$$\psi(x,t) = a\ \tau \exp\left[2\pi i\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)\right] \qquad ١ - (٤٤)$$

حيث a- السعة ويوجد حلين آخرين ومقولين وهما :

$$\psi\ (x,t) = a\sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \qquad ١ - (٤٥)$$

$$\psi\ (x,t) = a\cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \qquad ١ - (٤٦)$$

ولنعتبر الشكل الآسي لحل معادلة الموجه والتي يمكن كتابتها علي النحو :

$$\psi = ae^{2\ ikx/\lambda}e^{-2\pi ivt} \qquad ١ - (٤٧)$$

ولنا أن نوضح :

$$a\ \exp^{2\ ikx/\lambda}\ as\psi(x) \qquad ١ - (٤٨)$$

لنحصل علي :

$$\psi = \psi(x)e^{-2\pi ivt} \qquad ١ - (٤٩)$$

وبالتفاضل مرتين مع الاحتفاظ للحد (x) نحصل علي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{dx^2} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-2\pi i v t} \qquad (٥٠) - ١$$

وبتفاضل مع الاحتفاظ للزمن (t) نحصل علي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{dt} = \psi(x) 4\pi^2 i^2 v^2 e^{-2\pi i v t} \qquad (٥١) - ١$$

وبالتفاضل مرة أخري :

$$\frac{\partial^2 \psi}{dt^2} = \psi(x) 4\pi^2 i^2 v^2 e^{2\Pi i v t} \qquad (٥٢) - ١$$

وباستبدال المعادلة (٥٠) في المعادلة (٥٢) لنحصل :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{dx^2} e^{2\Pi i v t} = \frac{1}{v^2} \psi(x) 4\pi^2 v^2 e^{2\Pi i v t} \qquad (٥٣) - ١$$

وبإهمال الحد الآسي وبتساوي v^2/v^2 للحد λ^{-2} نحصل علي:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) \qquad (٥٤) - ١$$

ولنستبدل طول الموجة من علاقة دي برجولي في المعادلة $mv = \frac{h}{\lambda}$ لتعطي:

$$\frac{\partial^2 \psi}{dx^2} = \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \qquad (٥٥) - ١$$

ملاحظة: تلك الاشتقاقات ما هي إلا لمتغير واحد فقط للمحور χ المعادلة (٥٥ - ١) لطاقة النظام. والطاقة لمجموع الطاقة الحركية T وطاقة الوضع V إذا:

$$E = T + V = \frac{1}{2} mV^2 + V \qquad (٥٦) - ١$$

والحل بالنسبة للسرعة V^2 نحصل علي :

$$V^2 = \frac{2}{m}(E-V)$$

بالتعويض في المعادلة (٥٥) نجد :

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\Pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi \qquad ١ - (٥٧)$$

وبتعديل المعادلة (٥٧) لنحصل :

$$(\frac{-h^2}{dx^2}\ \frac{d^2}{dx^2}+V)\ \psi = E\psi \qquad ١ - (٥٨)$$

وهنا استخدمت h بالنسبة $h/2\pi$

وتعتبر المعادلة (٥٨) لمعادلة شرودنجر الزمن- المستقل time-independent Schrödinger equation لبعد لواحد المحور (x) فقط.

ويمكننا بعد ذلك أخذ أبعادا أخري ولتكن (y,z) وتكتب علي النحو

$$\hat{H}\ \psi = E\psi \qquad ١ - (٥٩)$$

هذه المعادلة تأخذ شكل معادلة القيمة الذاتية equation eigen value والعامل $\hat{H}$ في هذه الحالة تعمل علي الدالة وتعرف بالدالة الذاتية لتعطي ثابت، وفي هذه الحالة تكون لقيمة طاقة ذاتية (أزمنه الدالة الذاتية) عامل هاميلتوبنان- يمثل الطاقة. لاحظ أن جزئية طاقة الوضع لا تتغير. وطاقة الحركة يمكن التعبير عنها من جزئية العزم p كما $P^2/2m$ مبينا المنطقة إلي المتجه x أي (Px)

$$P^2 x/2m \quad \rightarrow -\frac{-h^2}{2m}\ \frac{d^2}{dx^2} \qquad ١ - (٦٠)$$

ميكانيكا الكم تقليدية كلاسيكية

وعليه :

$$Px \rightarrow \pm(ih\ \frac{d}{dx}) \qquad ١ - (٦١)$$

أو علاقة إشارة السالب في المعادلة (٦١- ١) – اختيار تقليدي (طريق يسار واحد) لوضع معامل الكم الميكانيكي المناسب لأول نظام لمعامل كلاسيكي ثم بعد ذلك استبدل العزم الخطي بالمقدار (-ihd/dx)

وبالنسبة لاعتماد- الزمن في معادلة شرودنجر نفترض مرة أخري الحل العام لمعادلة الموجة time-dependent .

$$\psi(x,t) = a \exp^{2\Pi i}\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \qquad (٦٢) - ١$$

بالتفاضل (٦٢) مع الاحتفاظ للزمن :

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{dt} = -2a\Pi iv \exp^{2\Pi\left(\frac{x}{\lambda}-vt\right)} \qquad (٦٣) - ١$$

بالاستبدال في علاقة بلانك بالنسبة للتردد والطاقة نحصل علي:

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{dt} = -\frac{iE\psi(x,t)}{h} \qquad (٦٤) - ١$$

وباستبدال E بالعامل H وبالتعديل نحصل علي معادلة شرودنجر توقف- الزمن time – dependent Schrödinger equation .

$$\hat{H}\psi = -\frac{ihd\psi}{dt} \qquad (٦٥) - ١$$

لو قورنت المعادلة (٦٥- ١) بالمعادلة (٣٤- ١) من نظرية هيسنبرج نجد أن تغير زمن هيسنبرج الملاحظ ذاته، بينما تحقيق شرودنجبر هو إلي دالة الموجة.

مثال: احسب طاقة حركة إلكترون منبعث من عنصر السيتريوم بضوء له طول موجي 550nm وما هو جهود الإيقاف؟ وما هو عدد الالكترونات الشاردة إذا كانت الطاقة الكلية للعدد الموجي 550nm هي 10×10^{-3} علما بان دالة الشغل لعنصر السيريوم 3.4×10^{-19} J

الحل

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

وبالتعويض :

$$= \frac{6.62\times10^{-34} \times 2.998\times10^{8}}{550\times10^{-19}} = 3.62\times10^{-19} \quad J$$

ولحساب الطاقة المنبعثة نأخذ العلاقة :

$$E = h\nu - h\nu_0 = h\nu - w \quad \text{(دالة الشغل)}$$

$$= 3.62\times10^{-19} - 3.43\times10^{-19}$$

$$= 1.9\times10^{-20} \ J$$

أما جهد التوقف من العلاقة :

$$E = eV \qquad \text{جهد التوقف}$$

$$V = E / e = 1.9\times10^{-20} / 1.602\times10^{-19}$$

أو

$$e = 1.602\times10^{-19} \quad \text{(كتلة الإلكترون)}$$

$$= 0.12 J/C = 0.12 V$$

وبالتالي عدد الالكترونات المنبعثة هي عدد الفوتونات الشاردة :

$$E = nh\nu$$

$$n = \frac{E}{h\nu} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{ثابت بلانك} \times \frac{\text{السرعة}}{\text{الطول الموجي}}}$$

$$= \frac{1.0\times10^{-3} \times 550\times10^{-9}}{6.626\times10^{-34} \times 2.988\times10^{8}} = 2.777\times10^{23}$$

$$= 2.777\times10^{23} \ Photon$$

مثال: احسب الطول الموجي لكل من :

١- كرة تنس كتلتها 65g تتحرك بسرعة قدرها 45m/s

٢- إلكترون له طاقة حركة 205 ev

الحل

١- باستخدام علاقة دي بروجلي :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ JS}{65 \times 10^{-3}\ kg \times 45\ m/s} = 2.2653 \times 10^{-34}\ m$$

٢- طاقة الحرة للالكترونات هي 205 ev بوحدات SI

$$T = 205\ ev \times 1.6 \times 10^{-19}\ J/ev = 3.28 \times 10^{-17}\ J$$

ومن قانون الحركة :

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{P^2}{2m}$$

وبالتعويض عن P- العزم من علاقة دي بروجلي نحصل علي :

$$T = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

ويكون الطول الموجي إذا الخاص بالإلكترون:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{(2 \times 9.1 \times 10^{31} \times 3.28 \times 10^{-17})^{1/2}}$$

$$= 8.57 \times 10^{11}\ m = 0.0857\ nm$$

لاحظ من المثال انه في كرة التنس لها طول موجي مصاحب لحركتها متناه في الصغر، وعليه فان الطبيعة الموجبة لتلك الأجسام الكبيرة الحجم لا يمكن التعرف عليها بواسطة التجارب المعملية، ولكن الطول الموجي للجسيمات المتناهية في الصغر مثل الإلكترون لا يمكن تجاهله. (λ - للإلكترون 0.0857 nm) و(λ - كرة التنس - 2.2653×10^{-25})

جدول (٢) دالة شغل لبعض العناصر

Li	2.90	Rb	2.16
Na	2.75	Cs	2.14
K	2.30	Si	4.85

حيود الالكترونات: Diffraction of Electron

عندما يمر شعاع ضوئي آحادي الطول الموجي علي سطح بلورة فانه ينعكس من خلال وسط مختلف إلي وسط أخر مختلف عنه في الكثافة فإما ينفذ أو ينكسر بزاوية انكسار معينة وتعتمد زاوية الانكسار علي المستويات البينية بينها. ولحساب الطول الموجي للالكترونات فانه يمكن استخدام المعادلة الآتية:

$$n\lambda = 2a\,Sin\,\theta \quad n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots$$

حيث θ – زاوية الانعكاس، a – المسافة بين المستويات في البلورة.

مثال: احسب الطول الموجي المصاحب للالكترونات. إذا علم أن طاقة الإلكترون الساقطة $54.0\ ev$، لزاوية قدرها $65°$ علي سطح بلورة. ثم قارن بين المحسوب نظريا مستخدما علاقة دي بروجلي. إذا علم أن المسافة البينية للمستويات $0.91\ \mathring{A}$

الحل

$$\lambda = 2\,a\,Sin\,\theta = 2 \times 0.091nm \times Sin\,65$$
$$= 0.164948nm \approx 0.165nm$$

وتكون طاقة حركة الإلكترون بالجول تساوي إذا:

$$(electronic\ charge\ (e) = F\ /N\ ) = 1.6 \times 10^{-19}\ column$$
$$F = Faraday,\ N = Avogadro\ number$$
$$= 96500C \qquad = 6.025 \times 1023 mole^{-1}$$
$$\therefore\ T = 54.0ev \times 1.6 \times 10^{19}\ J/ev = 8.64 \times 10^{-18} J$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{6.625\times10^{-34}}{(2\times9.1\times10^{31}\times8.64\times10^{-18})^{1/2}}$$
$$= \frac{6.626\times10^{-34}}{3.965\times10^{-24}} = 1.67095\times10^{-10}$$
$$= 0.167095nm$$

ملاحظة موافقة بين القيمة المعملية والقيم النظرية باستخدام فرضية دي بروجلي.

فروض ميكانيكا الكم: Postulates of Quantum Mechanics

فمع كل استدلال علمي، الشكل المقدم لميكانيكا الكم يوضع علي افتراضات أساسية هذه الافتراضات ليست بديهية بذاتها مثل الافتراضات العلمية. وعلي أي حال تعتبر تلك الافتراضات مقبولة بسبب النظريات الموضوعة بالتوافق مع العملي، وكلها تعتبر حجر الزاوية للنموذج الرياضي للوصف الكيميائي للمستوي الذري والجزيئي.

فأول افتراض:

هو أن أي نظام يمكن أن يتواجد في حالات محددة (حالات ذاتية eigen state) وكل حالة مميزة بدالة موجة (دالة ذاتية eigen function) "وفي تطوير شرودنجر أو حالة القوة الموجهة(المتجه الذاتي eigen vector) علي الرغم من تفكير الكيميائيين المبدئي في عموم جزئية الطاقة"، فالحالة ربما يتم تعيينها لأي كمية ملحوظة. وفي الحقيقة الوصف العام للحالة يتطلب وصف لكل الرموز المشتركة. وعمليا من الأفضل الإشارة إلي الحالات اللادقه تماما للنظام كما لو إنها حالات حقيقية. هذا المنطق الوثيق الصلة الملحوظ يعتبر محدد تحت الاعتبار للعملي، كما في التجارب المطيافية عندما الحالات تكون محددة للطاقة فقط ويجب أن ψ تخضع لشروط معينة وهي أن تكون دالة مقبولة.

الفرض الثاني:

يجب عمل الفرضية مع الملاحظة. ففي أي نظام ما لعامل أيا كان العامل مثل العامل الهيرميني، في تمثيل شرودنجر أو القوالب في تمثيل هيسنبرج. فلو أن العوامل أو اشتراك الأقواس، دالة الموجه أو متجه الحالة يمكن التركيب ليكونا معا دالة ذاتية أو متجه ذاتي للتعديل الجديد الملاحظ. فلإيجاد العامل لأي كمية ملحوظة" نستخدم الطريقة التقليدية أولا ولتعريف الملحوظة وهي الإحداثيات والعزم نبقي الإحداثيات ونعوض عنها بالعزم" وهذا الفرض يقدم أمور الحصول علي تلك المؤثرات.

١- نكتب أولا الصيغ بالطريقة الكلاسيكية (بقوانين نيوتن والفيزياء) وبمعرفة الإحداثيات وعزم الحركة والزمن. ثم نجري بعد ذلك تعديلات عزم الحركة Pq مثلا، يتم استبداله $-ih=\frac{d}{dq}$ حيث $h=\frac{h}{2\pi}$ ، $-q$ إحداثيات حركة في الاتجاهات. لنأخذ التمثيل التالي لطاقة الحركة لجسيم (m) وتكتب الشق الكلاسيكي في المحور (x) .

$$Tx=\frac{1}{2}mv^2 \qquad ١ - (٦٦)$$

ثم نبدأ في التعديل علي النحو :

$$Tx=\frac{m^2v^2}{2m}=\frac{Px^2}{2m} \qquad ١ - (٦٧)$$

نستبدل Px^2 بالمؤثر الكمي $-h=\frac{d}{dx}$ فيكون الحاصل :

$$T_x^0 \equiv\frac{1}{2m}\left(-ih\frac{d}{dx}\right)\left(-ih\frac{d}{dx}\right) \qquad ١ - (٦٨)$$

ليصبح الناتج :

$$T_x =\frac{h^2}{2m}=\frac{d^2}{dx^2} \qquad ١ - (٦٩)$$

نلاحظ وجود اختلاف بين التقليدي والتعبير الكمي. حيث في التقليدي نعوض عن الكتلة (m) وبالسرعة (v) ليعطي مباشرة القيمة العددية لطاقة الحركة. ولكن في التعبير الكمي إنما يعطي عملية رياضية للتفاضل. كما يمكن أيضا عملية أخري مماثلة في المحور y أو z وبالجمع الكلي في الاتجاهات الثلاثة لنحصل علي:

$$T = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{dz^2}\right) \qquad (٧٠ - ١)$$

أو :

$$T \quad \frac{h^2}{2m}(\quad \nabla)(dll \quad \nabla) \qquad (٧١ - ١)$$

والتعبير الكلاسيكي للطاقة الكلية- هاميلتونيان

$$E = T + V \qquad (٧٢ - ١)$$

T- طاقة الحركة، V- طاقة الوضع

لنأخذ $\hat{H}$ بدلا من E علي النحو والتعديل والاستبدال نحصل علي:

$$\hat{H} \quad \frac{h^2}{2m}\nabla^2 + \overline{V} \qquad (٧٣ - ١)$$

الفرض الثالث:

يتعلق بالتأويل المحتمل لميكانيكا الكم، فلو أن ψ_j – دالة موجه أو ψ_j – حالة متجه للنظام في الحالة (J) ، P – عامل شرودنجر أو P – قوالب هيسنبرج أو الأقواس matrix تبين بعض الملاحظات. إذا القيمة المتوقعة وهو متوسط ميكانيكا الكم أو المتوسط المتوقع $\langle P \rangle_j$ الملاحظ في تلك الحالة هو:

$$\langle P \rangle_j = \frac{\int \hat{\psi} \overline{P} \psi_j \, d\tau}{\int \hat{\psi} \psi_j \, d\tau} \qquad (٧٤ - ١)$$

حيث $d\tau$ – حجم العنصر علي كل المتغيرات، والتكامل يكون علي قيم المتغيرات أو :

$$\langle P \rangle_j = \frac{\hat{\psi}_j^A P \psi_j}{\hat{\psi}_j^A \psi_j} \qquad (٧٥) - ١$$

عموما دوال الموجة أو حالة المتجهات تعتبر معلومة لذا:

$$\int \hat{\psi}^A \psi_j \, d\tau = 1$$

$$\psi_j^A \psi_j = 1 \qquad (٧٦) - ١$$

في وصف الموجه للقيمة $\hat{\psi}_j^A \psi_j$

إذا المعادلة ما قبل الأخيرة تكون تقريبا تلك الحالة هنا احتمالية الوحدة لإيجاد النظام في مكان ما في الفراغ المعين بواسطة المتغيرات .

الفرض الرابع:

القيم المطلقة الملحوظة Absolute values of observable

لأي نظام معين له " قيم تمت قياسها "، تلك القيم، ما " هي إلا من خصائص هذا النظام " فمثلا المعادلة

$$\overline{\alpha}\psi = a_i \psi_i \qquad (٧٧) - ١$$

حيث ψ_i – دالة حالة للنظام (i)، $\overline{\alpha}$ – المؤثر الكمي المقابل لخاصية هذا النظام المقيسه. فلو أردنا تعيين قيمة لخاصية آيا كانت تلك الخاصية للنظام فانه لابد من الحصول مبدئيا علي هذا المؤثر الكمي $\overline{\alpha}$ ثم نطبق العملية الرياضية للمؤثر $\overline{\alpha}$ علي دالة النظام ψ_i فإذا أردنا مثلا تعيين قيمة الطاقة الكلية لأي نظام فسوف تتناول المعادلة (1-77) والخاصة للمؤثر الكمي للطاقة (هاميلتونيان) علي هذا النحو:

$$\overline{H}\ \psi = E\psi \qquad (٧٨) - ١$$

ويكون المطلوب إذا هو تعيين القيمة الخاصية للمؤثر $\hat{H}$ ولنأخذ معادلة الجسيم الواحد وهي:

$$\left(\frac{h}{2m}\nabla^2+\bar{V}\right)\psi=E\psi \qquad (٧٩) - ١$$

وكما سبق أن تلك المعادلة هي معادلة شرودنجر (58) وهذه المعادلة تفسر المعادلة الرئيسية في نظرية الكم. ولكي نتأكد من القيم العددية قيما ثابتة ودقيقة عند القياس فلابد من قياسها علي عدة أنظمة بشرط التماثل. وبمعني أنها تكون قيمة واحدة في كل مرة وتتكرر فقط في القياس. تلك العينة هي القيمة اللازمة للمعادلة (٧٧- ١) فمثلا إذا أخذنا بالقياس عدة أرقام حسابية ثابتة فيكون التوزيع بها ثابت مهما يكن من عملية التوزيع ويكون المتوسط قيمة ثابتة في الوقت لو أخذنا عدة أرقام متتالية فيكون المتوسط الحسابي لها هو عملية توزيع حسابي لنأخذ المثال:

٣ ٣ ٣		٤ ٣ ٢
٣	المتوسط الحسابي	٣
٩ = ٢٧	متوسط المربع الحسابي	٩,٦٦ = ٢٩

وهذا ما نجده في تطبيق الفرض الثالث .

توجد فروضا أخري وسوف يتم التناول والانتباه عنها فيما بعد مع شرح ميكانيكا الكم أو الرجوع إلي المراجع .

مثال: وضح هل يمكن أن تكون الدالة ψ دالة مؤثرة للحدين الكميين α', β' أم لا؟ ولماذا؟

الحل

لنأخذ المعادلة الفرضية الرابعة ولتكن علي الصورة :

$$\bar{\alpha}\psi=a\psi \qquad (a)$$

$$\bar{\beta}\psi=b\psi \qquad (b)$$

ثم نأخذ العملية المتبادلة وهي بضرب المعادلة (أ) في $\overline{\beta}$ وضرب المعادلة (ب) في $\overline{\alpha}$ ثم نأخذ الترتيب بعملية توحيد بسيطة ثم بالطرح من بعضها البعض نجد أن:

$$(\overline{\alpha}\overline{\beta} - \overline{\beta}\overline{\alpha})\psi = (ab - ba)\psi = zero$$

لذا نلاحظ أن ψ دالة مميزة للمؤثرين حيث أن هذين المؤثرين متبادلين مع بعضهما البعض.

مثال: احسب معكوس التبادل (Commutator- alternate) $[y, P_y]$

الحل

لنأخذ فرضا الدالة f(y) كمتغير في y علي هذا النحو :

$$\left[\overline{y}\overline{P}_y\right] f(y) = y\left[-i\,\hbar \frac{}{dy}\right] f(y)$$

$$= -i\hbar y\, f'(y)$$

حيث أن $f'(y)$ تعتبر المشتقة الأولي للدالة $f(y)$

$$\left[\overline{P}_y y\right] f(y) = -ih\frac{d}{dy} y(fy)$$

$$= -ih[y\, f'(y) + f(y)]$$

$$\left[\overline{Y}\,\overline{P}_y\right] f(y) = (\overline{y}\hbar \times f(y) + (ihy\, f'(y) + ih\, f(y)$$

$$= -ih\, f(y)$$

وبالتالي :

$$\overline{x}\left[\overline{Y}, \overline{P}_y\right] = ih$$

ومن العلاقة :

$$\left[\overline{Y}, \overline{P}_y\right] f(y) = ihf(y)$$

نجد أن المؤثرين الكميين لعزم حركة المكان وللمكان لا يتبادلان وهذا يعني لا يمكن لنا قياس كلا منهما في وقت واحد.

***