جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 1

اعداد الدكتور حسن صبيح

« بسم الله الرحمن الرحيم »

الكم

Quantum Chemistry

Referance ⇒

Quantum chemistry and molecular spectruscopy

① كيمياء الكم والمطيافية الجزيئية.

د. قيس عبد الكريم 1988.

Dr. Kais A.K Ibrahim 1988

② كيمياء الكم — Quantum Chemistry

د. محمد صالح — mohammed saleh · 1982

1982

③ P.W. AtKins 1988

④ principle of Quantum mechanic

Dr. salem . m 1982

⑤ fundamental of quantum chemistry and spectrum

Dr. Essam . A 1990

الكم

ندرس : we studying in the course ~~studying~~

① أسس رياضية وفيزيائية :
② منشأ نظرية الكم . ⑤ [illegible]
③ فرضيات نظرية الكم : ⑥ مسائل الكم
④ حلول معادلة شرودنكر :

Chapter one
الفصل الاول

اسس رياضية وفيزيائية .

① mathematical and physical foundation

General Introduction مقدمة عامة

الغرض من المبادئ الاساسية في الرياضيات وفيزياء الكم هو لمعرفة (الدالة وانواعها ، التفاضل والتكامل ، الاحداثيات وانواعها ، المؤثرات ، الجبر الخطي ، الدالة الذاتية والقيم الذاتية)

في ميكانيك الكم نحتاج الى ثلاث امور

(الدالة، المؤثرة، القيم الذاتية)

Eigen value   operators   function

Function

① الدالة

تعبير رياضي يحتوي على متغير أو أكثر وقيمة تعتمد على قيمة المتغيرات المستقلة مثلا

① $2x+1$ دالة تعتمد على متغير واحد هو x

② x^2+2y تعتمد على متغيرين x, y

لذا يجب ملاحظة

$y=2x+1$

وبذلك الدالة تعتمد على متغيرين مستقل وغير مستقل

$\therefore y = f(x)$

لذا y هي دالة لـ x

[illegible]

مثلاً // اذا كانت الطاقة دالة للضغط ودرجة الحرارة.

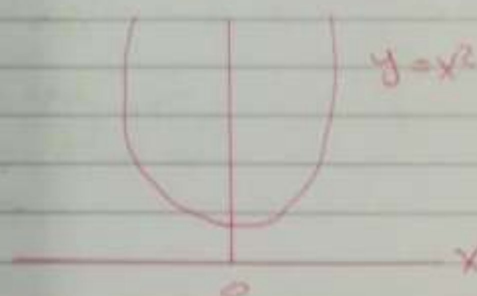
$E = f(P, T)$

انواع الدالة :-

① دالة مستمرة Continuous function

$y = x^2$

$\frac{dy}{dx} = \text{finit}$ محدد

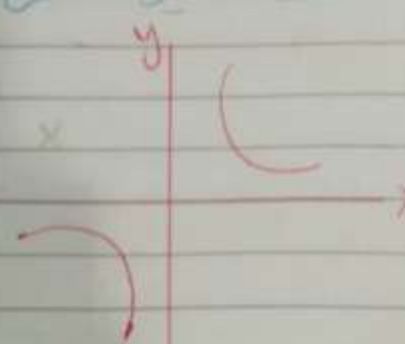


dis-

② دالة غير مستمرة $\boxed{\text{Non}}$ continuous function

$y = \frac{1}{x}$

$\frac{dy}{dx} = \infty$



(٣) دالــة دورية مستمرة

Periodic and Continuous function

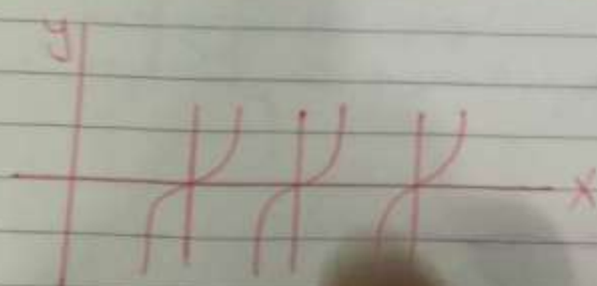
تكون دورية مستمرة
داخل جيب الزاويـــه
ومحددة.

$$y = \sin x$$

$$\frac{dy}{dx} = \text{finite}$$

(٤) دالــة دورية غير مستمرة

Periodic and dis Continuous function



$$y = \tan x$$

ظـا (س)

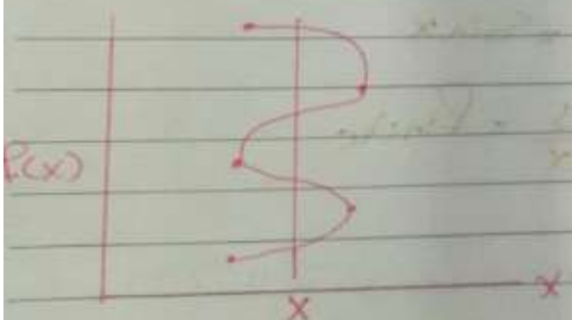
الكم

أنيت بول

③ الدالة المقبولة acceptable function

هي دالة تتفق مع الواقع الفيزيائي يجب ان تنطبق عليها الشروط الاتية

١) ان تكون احادية القيمة عند أي نقطة بمعنى ذلك الدالة لا تنحني على نفسها كما في الرسم الاتي

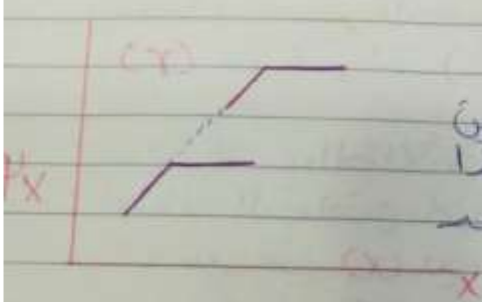


دالة غير مقبولة لأنه لا يمكن ان تتواجد بأكثر من مكان وكونها تنحني على نفسها وبالتالي لها اكثر من قيمة عند نفس الموقع (X)

الكـــم

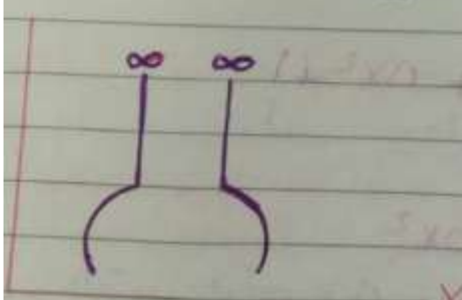
slop

٢) ان تكون الدالة مستمرة وكذلك ميلها اي المشتقة الثانية مستمرة كما في



القطع بسبب حصول قفزتين في منطقة واحدة لذا هذه الدالة غير مقبولة فيزيائياً

٣) ان لا تكون مالانهاية وان يكون لها مربع قابل للتكامل كما في



الدالة غير مقبولة لانها تنتهي الى ∞ مالانهاية

الكـم

التفاضل Differential

يمثل معدل التغير وخصائص كميات الكم
معدل تغير الكثافة الالكترونية مع البعد
(r) عن النواة $\left(\frac{dp}{dr}\right)$ مثلاً

مثلاً للدالة الآتية $y = x^2+1$ يمكننا
ايجاد التفاضل الأول والتفاضل الثاني حيث
التغير في (x) يعطى $x+\Delta x$

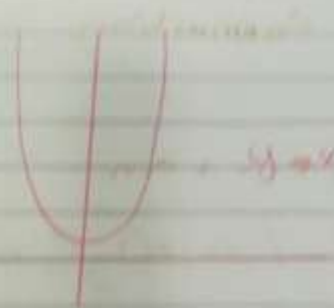
التغير في $x \longrightarrow x+\Delta x$
التغير في $y \longrightarrow y+\Delta y$

بالتعويض

$$y+\Delta y = (x+\Delta x)^2+1$$
$$y+\Delta y = \underbrace{x^2 + 2x * \Delta x + \Delta x^2 + 1}_{y}$$

$$y+\Delta y = y + 2x\Delta x + \Delta x^2$$
بالقسمة على Δx
$$\Delta y = 2x\Delta x + \Delta x^2$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x + \Delta x \longleftarrow$$ صغيرة جداً يمكن اهمالها



Differential

Partical Differential

التفاضل الجزئي // في هذه الحالة يمثل التفاضل
الجزئي لمتغيرين او اكثر (اي عندما تحتوي الدالة
على اكثر من متغير) مثلاً الطاقة دالة للضغط
ودرجة الحرارة ولايجاد التفاضل الجزئي لها

$$E = f(P, T)$$

$$dE = \left(\frac{dE}{dP}\right)_T dP + \left(\frac{dE}{dT}\right)_P dT$$

product and summation symbols

(٧) رموز الجمع ~~[illegible]~~ والضرب

في رموز الجمع والضرب تستخدم لتبسيط كتابة عمليات الجمع والضرب وهي كالاتي

(أ) Sigma $\sum$ Summmtion

ج: $X = a_1 + a_2 + a_3 + \cdots + a_n$

$$X = \sum_{i=1}^{n} a$$

ex) $X = \sum_{i=3}^{6} a$

$$= \sum_{i=3}^{6} = a_3 + a_4 + a_5 + a_6$$

من اهم خواص رمز الجمع مايلي :-

a) $\sum_{i=1}^{n} C a_i$ $\qquad C = \text{Constant}$

ثابت

$X = C \sum_{i=1}^{n} a_i$

* اذا عندنا ثابت يطلع خارج حدود الجمع

b)

$$\sum_{i=1}^{n} (a_i + b_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i$$

$$\sum_{i=1}^{n} (a_i - b_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i - \sum_{i=1}^{n} b_i$$

الـــــــــــــــدرس

(π) product ٥) رمز الضرب

يرمزله (π)

$y = a_1 * a_2 * a_3 \ldots a_n$

$y = \prod_{i=1}^{n} a$

ex) $y = \prod_{i=1}^{3} i^2$ محدود من ا الى 3

$y = \prod_{i=1}^{3} (1)^2 * (2)^2 * (3)^2$

Q/ find function for $y = \prod_{i=2}^{6} \frac{i}{i+1}$

٤) الاعداد المركبة Complex number

هو العدد الذي يحتوي على $(\sqrt{-1})$ يرمز له (i)
يتكون العدد المركب من جزئين جزء حقيقي
وجزء خيالي هو الذي يحتوي على $(\sqrt{-1})$
لذا

$C = A + iB$

العدد المركب — A → realpart جزء حقيقي

iB → immajencay part جزء خيالي

If $iB \neq 0$ then C Complex number

If $iB = 0$ then C real part

ex) $2.1 + i3$

$2.1 + 3\sqrt{-1}$

Complex Conjucat المرافق التركيبي

لكل عدد مركب مثل (C) هناك مرافق تركيبي يرمز
يرمز لهُ (C^*) وينتج من تعويض كل (i)
بالعدد المركب بواسطة $(-i)$

ex)

$C = A + iB$ عدد مركب نريد تحويله إلى
مرافق تركيبي كالاتي

$C^* = A - iB$ مرافق تركيبي

حيث حاصل ضرب العدد المركب بالمرافق التركيبي
يمثل عدد حقيقي موجب

$CC^* =$ positive real no.

① الجبر الخطي linear algebra

② الفضاء الخطي linear space

نأخذ مجموعة من العناصر a, b, c ..... التي تخضع لعمليه الجمع والضرب فيمكن أن تحقق القواعد الآتية وهي:

① $A+B = B+A$

② $(A+B)+C = A+(B+C)$

③ $a(A+B) = aA + aB$

③ المؤثرات أو العوامل Operators (op)

هو رمز يشير الى عمليه رياضيه تجرى على الدالة التي تأتي بعد المؤثر لتغيرها الى داله جديده تختلف عنها بالصيغة ومن الامثله على المؤثرات

$\left(x\frac{d}{dx} ,\ \frac{d}{dx} ,\ \sqrt{\ } \right)$

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 2

اعداد الدكتور حسن صبيح

الحد

$\frac{d}{dx}$ المؤثر التفاضلي   differention op

يرمز له بالرمز $\hat{Q}$ or $\hat{P}$ head قبعة أو ...

* قد يأتي المؤثر رمزه فراغ

ويوجد نوعين من المؤثرات //

① المؤثرات الخطية   linear op

تستخدم المؤثرات الخطية التفاضلية في ميكانيك الكم وهي المؤثرات التي تتصف بالخاصيتين

1- $\frac{d}{dx}(f+g) = \frac{d}{dx}f + \frac{d}{dx}g$

2- $\frac{d}{dx}af = a\frac{d}{dx}f$ where a is Constant

الــــــــه

⑥ المؤثرات غير الخطية non-linear op

ex)

$$\sqrt{f+g} \neq \sqrt{f} + \sqrt{g}$$

من اهم مؤثرات ميكانيك الكـــم ~~المعروفة~~ المشهوره
مؤثر يدعى لابلاس

$$\nabla^2 = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] f$$

del Sequare

ترتيب المؤثرات // op Arrangement

لا تخضع المؤثرات لقانون التبادل يجب الانتباه
عند ترتيبها الى وجود اكثر من مؤثر وهناك
نوعين من المؤثرات حسب التبادل هي.

① المؤثرات المتبادلة Commute op

الكم

في هذا النوع من المؤثرات نحصل على نفس القيمة لذا الفرق بينهما = ٠
أي أن اذا كان

$$\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P}$$

المؤثرات لها خاصية الاستبدال (Commute) اذا كان الفرق بينهما يساوي صفر

$$\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P} = 0$$

② المؤثرات غير المتبادلة not commute op

في هذا النوع من المؤثرات نحصل على قيم مختلفة وبذلك الفرق بينهما لا يساوي صفر، لذا

$$\hat{P}\hat{Q} \neq \hat{Q}\hat{P}$$

وبذلك لا تمتلك المؤثرات خاصية الاستبدال (not Commute) كان

$$\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P} \neq 0$$

الحل

ex) اذا كانت if $\hat{P} = 5+$, $\hat{Q} = c$

$f(x) = a$

اوجد التبادلية Explain the function commute

whether the function is commut or not

Sol) Find the

$\hat{Q}\hat{P} f(x) - \hat{P}\hat{Q} f(x)$

الطرف الاول $\hat{Q}\hat{P} f(x) = a$

$c(5+a) = 5c + ac$ ——— ①

الطرف الثاني $\hat{P}\hat{Q} f(x) = a$

$(5+c)a = 5a + ac$ ——— ②

$\therefore \hat{Q}\hat{P} f(x) \neq \hat{P}\hat{Q} f(x)$

اذا $\hat{Q}\hat{P}(x) - \hat{P}\hat{Q}(x) \neq 0$

اذن الدالة غير متبادلة not Commute

Since the function not Commute

الكم

معادلة القيمة الذاتية Eigen Value equation

في ميكانيك الكم بعض الكميات الفيزيائية لايمكن ان تمتلك قيم معينة اي ان هناك قيم مسموحة. كما تدل التجارب لذا تدعى بالقيم الذاتية (Eigen Value)

المسألة الرياضية اللازمة لايجاد القيم الذاتية معينة وتدعى مسألة القيمة الذاتية وهي تصاغ بشكل معادلة تدعى معادلة القيمة الذاتية وتكتب بالشكل الآتي

$$\hat{P} f = a f$$

حيث

a - قيمة ذاتية

$\hat{P}$ - مؤثر تفاضلي

f - دالة

وتتميز هذه المعادلة باحتوائها على نفس الدالة لكلا طرفي (f) ويمكن لمجموعة من الدوال الذاتية تمتلك نفس القيمة الذاتية مثلاً الدوال الآتية

الحل

$$\hat{P} f_1 = \boxed{a}\, f_1$$
$$\hat{P} f_2 = \boxed{a}\, f_2$$
$$\hat{P} f_3 = \boxed{a}\, f_3$$

تدعى هذه القيم الذاتية بأنها منحلة degenerate
وفي حالة عدد من الدوال الذاتية تسمى درجة
الانحلال degree degenerate ~~في~~ (هو عدد
من الدوال المختلفة التي اذا اثرنا عليها بنفس
المؤثر تعطي طاقات ~~نفس~~ (كبير) مثل او متساوية
(P) المتساوية بالطاقة

لذا تستنتج الدالة الذاتية عندما يؤثر مؤثر
رياضي على دالة معينة فانه غالبا
ما تؤدي الى انتاج دالة جديدة مثلا

① $\frac{d}{dx} \sin\theta = \cos\theta$

$\frac{d}{dx}$ للعامل ليست ذاتية $\sin\theta$ اذن دالة

الحكم

② $\frac{d}{dx} \cos x = -\sin x$

∴ الدالة $\cos x$ ليس ذاتية للعامل $\frac{d}{dx}$

لكن في حالات اخرى يكون ناتج التفاضل هو نفس الدالة مضروباً بالثابت مثل هذه الدالة تدعى دالة ذاتية للمؤثر اي ان اي دالة مثل f تكون دالة ذاتية للمؤثر مثل $\hat{P}$ اذا كانت تحقق معادلة بالشكل الاتي

A subjective function of the opeartors

$\hat{P} f = af$

مثال

Q/ prove that the function e^{ax} ~~eigen~~ eigen value for $\frac{d}{dx}$

Sol) $\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax}$

تعتبر دالة ذاتية للعامل $\frac{d}{dx}$ لانه تم الحصول على نفس القيمة الذاتية

الحلو

Coordinat

Coordinat Systems   انظمة الاحداثيات

تعبير يصف نقطة او منحنى او سطح في ابعاد (فراغ) وهي تستخدم لتبسيط المعادلات الرياضية وتوجد بأنواع.

① احداثيات ديكارتية   Cartesin Coordinate

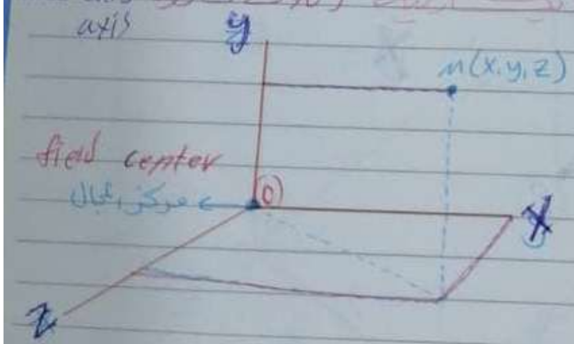
② احداثيات قطبية كروية   Spherical polar Coordinate

③ احداثيات اسطوانية   Cylindrical Coordinate

④ الاحداثيات الاهليجية منحنية الوجه   Eliptical Coordinate (بيضوية)

Cartesin coordinat

① احداثيات ديكارتية (ثلاثة محاور)   Three ~~exis~~ axis



الحالة

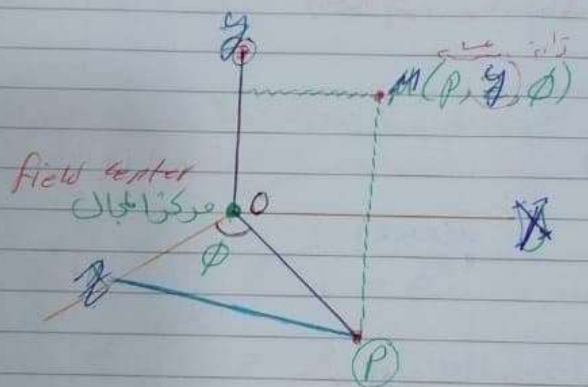
يتم من خلالها وصف نقطة مثل M بواسطة مسافات تقع باتجاه ثلاثة محاور متعامدة هي X,Y,Z حيث تمثل النقطة M (X,Y,Z) ابعاد النقطة عن مركز احداثيات (O) باتجاه المحاور الثلاثة (X,Y,Z)

zero

~~[illegible]~~ sylindrical coordinet

الاحداثيات الاسطوانية

two dimentional and one angle



الحل

اي نقطة مثل M تم تعيينها بواسطة مسافتين هما (ρ, y) وزاوية (ϕ) محصورة بين محور Z ومسقط خط $\rho\,(op)$ في المستوي zy

اما العلاقة بين الاحداثيات الديكارتية والاسطوانية هي

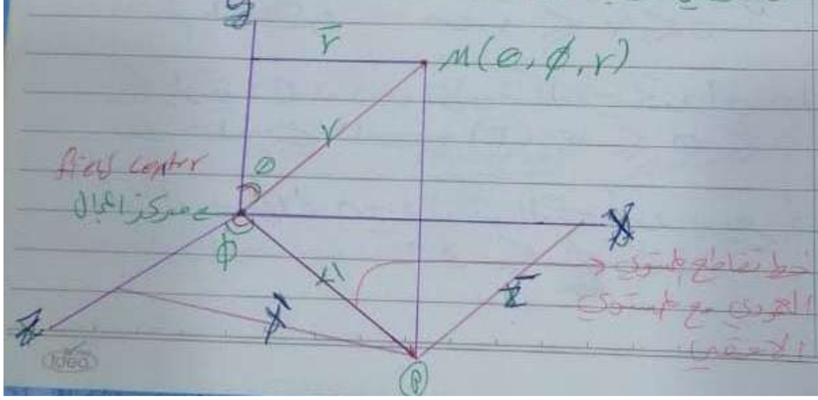
$$Z = \rho \cos \phi$$
$$X = \rho \sin \phi$$
$$y = y$$

spherical polar coordinat

③ الاحداثيات الكروية القطبية

two ~~dim~~ angle and one dimentional

زاويتين وبعد واحد



الكرة

هو عملية وصف نقطة باستخدام مسافة وزاويتين . احدى الزوايا وهي θ محصورة بين محور Z والمحور op أما الزاوية الاخرى فترتبط بالاحداثيات الثلاثة X, Y, Z

حيث الخط op المرسوم من نقطة الاصل الى P، حيث تسمى الزاوية θ بالزاوية القطبية polar angle وتسمى الزاوية ϕ بالزاوية السمتية azimuthal (أزيموثي)

حيث تنحصر هذه الزاوية بين المحور Z ومسقط op في المستوى XZ . لذا يجب ملاحظة ايجاد المتغيرات الثلاثة

① r :- تمثل نصف قطر الكرة ومن خلالها يحدد حجم الكرة
$0 \leq r \leq +\infty$

② زاوية θ :- هي الزاوية التي تحدد اي حلقة من حلقات الكرة
$0 \leq \theta \leq 180\,(\pi)$

③ زاوية ϕ :- هي الزاوية التي تحدد موقع الجسم على الحلقة
$0 \leq \phi \leq 2\pi$

الكرة

وبذلك يمكن تحويل (Convert) الإحداثيات الديكارتية الى احداثيات كروية بدلالة المعادلات الآتية

$$\left.\begin{aligned} &(a)\ \cancel{z} = r\sin\theta\cos\phi \\ &(b)\ \cancel{x} = r\sin\theta\ \cancel{\cos}\sin\phi \\ &(c)\ y = r\cos\theta \end{aligned}\right\}$$ واجب

$$\cancel{z} = r\sin\theta\cos\phi$$

$\boxed{\text{Prove that}}$

$\cos\phi = \dfrac{\text{المجاور}}{\text{الوتر}}$ $\dfrac{\text{adjacent}}{\text{Tendon}}$ $\dfrac{\text{أجاسنت}}{\text{تن دون}}$

$$\cos\phi = \frac{\cancel{z}}{r'}$$

$$\therefore \cancel{z} = \bar{r}\cos\phi \quad \text{———} (1)$$

$\sin\theta = \dfrac{\text{المقابل}}{\text{الوتر}}$ $\dfrac{\text{interviewer}}{\text{Tendon}}$ انترفوير

$$\sin\theta = \frac{r'}{r} \Rightarrow \bar{r} = r\sin\theta \quad \text{———} (2)$$

نعوض a في b

$$\boxed{Z = r \sin\theta \cos\phi}$$

Chapter two

الفصل الثاني

الميكانيك Mechanic

هو ذلك العلم الذي يدرس حركة الأجسام والقوة المؤثرة فيما بينهما.

لنا علاقة الكيمياء بالميكانيك؟ (مثلاً نأخذ ذرة الهيدروجين)

نلاحظ

1) حركة الكترون.

2) الكترون يملك شحنة سالبة والنواة شحنة موجبة لنا هو قوة تجاذبية وبذلك في النظام الذي حركة وقوة والذي يدرسه هو النظام الميكانيكي.

الكـــو

هو مجموع الطاقات العائدة للمنظومة (الطاقة الحركية والطاقة الكامنة) سواء كانت المنظومة متكونة من ذرات او كرات او اجسام كبيرة لذا

$$E_T = E_{kin} + E_{pot}$$

كلي   حركية   كامنة

الغرض حساب هذه الطاقات نحتاج الى ما يسمى بالمسألة الحركية التي هي موضوع معالجة الصفات الحركية بدقة لذا يتم الحصول على دوال لجميع المتغيرات وكما يأتي

potential energy

الطاقة الكامنة: هي الطاقة المخزونة في جميع انواع الاجسام وجميع انواع الوقود

kinetic energy

الطاقة الحركية: هي الطاقة التي تشمل جميع الاجسام المتحركة مثل حركة السيارات والطائرات والقطارات والاشعاع

مثلا تتحول الطاقة الكامنة في المادة الى حركية عند [illegible]

([illegible])

من الغذاء [illegible] ([illegible])

م ٣/٢

الكم

المتغيرات الحركية لأي منظومة

① Dynamic raviable

هناك عدد من المتغيرات هي:

① الإحداثيات Coordinate

كل جزء من المنظومة له احداثيات كأن تكون

$x_i(t)$, $y_i(t)$, $z_i(t)$

في علم الميكانيك يرمز لهذه الاحداثيات $q_i(t)$

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 3

اعداد الدكتور حسن صبيح

الحــــم

م (٣)

② Velocity

السرعة

في اي جسم المنظومة وفي اتجاه واحد من الاحداثيات الثلاثة يتحرك وهي متغير دالة الزمن ويرمز له في علم الميكانيك بصورة عامة $\dot{q}(t)$ المشتقة الاولى للاحداثيات مع الزمن وكما يلي .

$$\dot{q}(t) = \frac{\partial q}{\partial t}$$

ويمكن ان تدل (q) هي (x, y, z) او ممكن تكون (r, θ, φ)

③ Acceleration

التعجيل

هو المشتقة الثانية للاحداثيات وهي متغير دالة بالوقت ايضا يرمز له $\ddot{q}_i$ حسب ما يلي بالنسبة الزمن

المشتقة الثانية

$$\ddot{q}_{i(t)} = \frac{d^2 q}{dt^2} = \frac{d\dot{q}}{dt}$$

(4) الزخم (P) Momentum

هو حركة معينة هو نواتج ضرب الكتلة في السرعة

وفي الاحداثيات نستنتج

$$px_i = m * X_i(t)$$
$$py_i = m * y_i(t)$$
$$pz_i = m * z_i(t)$$

الصورة عامة

$$P_{q(t)} = M_i * \dot{q}$$

---

(5) الطاقة الحركية Kinetic energy

الزمن
تستنتج من كل وهي ايضاً داله بمتغير الوقت
قانونها ثابت في جميع الانظمة كما يأتي

$$E_K = \frac{1}{2} M_i X_i^2(t)$$
$$E_K = \frac{1}{2} M_i y_i^2(t)$$
$$E_K = \frac{1}{2} M_i z_i^2(t)$$

دالة

لذا نعتبر الطاقة الحركية للسرعة والزمن

$$E_K = f(\dot{q}, t)$$

$$EK_T = E_{x}K(t) + E_{y}K(t) + E_{z}K(t)$$

6 الطاقة الكامنة Potential energy

لا يمكننا كتابة قانون موحد للطاقة الكامنة لذا تسمى الطاقة الكامنة ثم وصفها حسب الطبيعة الفيزيائية في النظام وطبيعة الجهد (V) المؤثر على الجسم لذا سيمكن أن نوضح

P طاقة التجاذب او التنافر في نقطة ذات الطبيعة الكهربائية (-efX)

$$E_{pot} = (-efX)$$

$$E_p = -efX$$

e شحنة الالكترون

f قوة

X ازاحة

كتلة الالكترون 9.11×10^{-34} Kg

للاجسام الكبيرة او تساوي Ze^2/r الطاقة
الصغيرة جداً.

Z العدد الذري

e^2 شحنة الالكترون 1.6×10^{-19} J

r نصف القطر

(2) طاقة جهد متذبذب المتحرك في الانظمة التي لها قوة جهد مركزية مثل الهزاز التوافقي لذا نحسب الطاقة الكامنة حسب العلاقة الاتية

$$\boxed{E_{pot} = \frac{1}{2} C X^2}$$

C = ثابت القوة

X = الازاحة

وبذلك نفسر الطاقة الكامنة دالة للاحداثي والزمن
اي

$$E_{pot} = f(q, t)$$

حيث تمثل الطاقة الكامنة مجموع جهود لكل احداثي اي ان الطاقة الكامنة

$$\boxed{E_{pot} = V_{x(t)} + U_{y(t)} + V_{z(t)}}$$

وبذلك الطاقة الكلية هي مجموع الطاقات الحركية والطاقات الكامنة اي أن

$$E_T = E_K + E_{pot}$$

$$= (\dot{q}, t) + (q, t)$$

[2] (types of system)

(1) Conservative System - النظام الاحتفاظي

هو النظام الذي لا يتغير طاقته الكلية مع الزمن حيث الطاقة تساوي

$$E_T = T + U$$

كامنة حركية

تسمى الانظمة المحافظة بذلك لأنه عند شروط محددة فإن كمية محددة من الطاقة لا تتغير مع الوقت والنظام المحافظ هو الذي لا تتغير طاقته الكلية (حركية + كامنة) مع الوقت وتكون القوة فيه مساوية الى السالب التدرج لدالة الجهد ويجب ان يساوي الشغل المنجز لتأثير قوة معينة حول طريق مغلق صفرا

35

فيقال ان القوه محافظه (اي ان النظام الاحتكاك او التشتت في الطاقة) وبذلك لا تقع تحت تأثيرات خارجية

8 النظام اللا احتفاظي

non - Conservative

هو نظام يعتمد على الزمن لانه نظام تتغير طاقته مع الزمن

mechanical systems

المنظومات الميكانيكية // هي التي تقع تحت تأثير قوى خارجية كأن تكون حرارية او كهربائية او ميكانيكية والتي تتغير جميعها مع الوقت

Degree of Freedom // درجات الحرية

تعرف درجة الحرية للنظام هي العدد للمتغيرات اللازمة لتحديد موقع النظام

من خلال ذلك يمكن معرفة معادلات اساسية قانونية قابلة للتطبيق على اي منظومة ضمن الميكانيك الكلاسيكي هو مايلي ،

classical quantum

① معادلات نيوتن للحركة Newton equation

تخص الاجسام المادية فقط (محدود التطبيق)

② معادلة لاكرانج Lagrange equation

تخص الاجسام العمومية

③ معادلات هاملتون Hamilton equation

تخص الاجسام العمومية بدلالة الزخوم

أولاً: الاجسام تتحرك تحت تأثير القوى

① معادلات نيوتن للحركة

من خلال قانون نيوتن والذي يفيد ~~بشكل~~ في القوة المؤثرة على جسم وباتجاه احدى احداثيات المجال الهندسي (x) يساوي حاصل ضرب التعجيل الناتج من هذه القوة $(\ddot{x})$

[illegible]

37

$\boxed{F = ma}$

... كتلة الجسم اي ان

$$F_{(x)} = X_i = M_i * \ddot{X}$$

[illegible]

حيث تكون (M_i) كتلة الجسم (i) وتكون $(\ddot{X})$ التعجيل

$$\ddot{X} = \frac{d^2x}{dt^2}$$

كذلك تكون القوة باتجاه الاحداثي الهندسي.

$$Y_i = M_i * \ddot{y}$$

$$Z_i = M_i * \ddot{Z}$$

كذلك تعرف الطاقة الحركية للجسم (i) حسب العلاقة الاتية

$$T_i = \frac{1}{2} M_i (\dot{X}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{Z}_i^2)$$

حيث تكون $(\dot{X}_i)$ السرعة باتجاه الاحداثي X وتحسب من العلاقة

$$(\dot{X}_i) = \frac{dx}{dt}$$

اما الطاقة الكامنة (V_i) لنفس الجسم توصف
حسب طبيعة النظام الفيزيائي ونوعية
الجهود المؤثر لهذا الجسم فمثلا توصف بطاقة
تجاذب او التنافر بين الاشحنة ذات الشحنة
الكهربائية او طاقة مرن ميكانيكية
في النظم ذات قوة مرن ميكانيكية
مثل المهتز التوافقي Harmonic oscillator
~~[illegible]~~

وعند اعتبار النظام محافظ اي نظام معزول
عن التأثيرات الخارجية عند ذلك نعرف
القوة المؤثرة على الكتلة والمسببة لحركتها
~~[illegible]~~ كمشتقات اولى تجاه الازاحة
الهندسية لهذه الحركة وكما يلي

$$X_i = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

وهذه القوة حسب الاتجاه الاخر

طاقة كامنة $V = \frac{1}{2} c x^2$

الاشارة السالبة لان القوة
تعاكس

$$y_i = -\frac{\partial V}{\partial y}$$

$$Z_i = -\frac{\partial V}{\partial z}$$

حيث X_i تساوي

$$X_i = f_x = -KX$$ Hock law

كما يمكننا وضع نفس القوة لدلالة الطاقة الحركية ~~تحسب~~ للجسم باتجاه الاحداثي X

$$\frac{d}{dt}\frac{dT}{d\dot{x}_i} = X_i$$ [illegible]

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = X_i$$

ومن طرح الوسطين المتلفين لنفس القوة (X_i) مع الترتيب والاختصار نحصل على العلاقة الاتية

$$X_i - X_i = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0$$

$$y_i - y_i = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0$$

$$z_i - z_i = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} + \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

معادلات نيوتن الحركية

Newton Dynamic equation

or

Cartesin "

"

معادلات الاحداثيات الديكارتية

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 4

اعداد الدكتور حسن صبيح

الكم Quantuom

معادلات لكرانج الحركية

تستعمل معادلات لاكرانج الحركية بالتطبيق على اي سواء كانت الحركة خطية او دائرية او اسطوانية ولفهم هذه المعادلات نعرف الدالة (L) المسماة بدالة لكرانج

$$L = L(x_1 y_1 z_1 + x_2 y_2 z_2\} \cdots + x_n y_n z_n) \quad (1)$$

وهي دالة لجميع الاحداثيات الهندسية (X_i) وسرع الحركة $(\dot{X}_i)$ للاجسام الموجودة في النظام وتساوي هذه الدالة الفرق بين دالتي الطاقة الكامنة والطاقة الحركية للنظام اي ان

اي الطاقة الزائدة الحركية ... تسمى الحركية T

$$L = T - V \quad (2)$$

صيغ دالة لكرانج هي دالة متغيرين (السرعة الاحداثية ، الوقت) وكما يلي

$$\boxed{L(\dot{q}, q, t) = T(\dot{q}, q, t) - V(q, t)}$$

معادلة لكرانج للانظمة غير الاصطناعية.

اما المعادلة الاتية

$$L(\dot{q}, q) = T(\dot{q}, q) - V(q)$$

معادلة لكرانج للانظمة الاصطناعية.

الحـــــل

بما أن الطاقة الحركية هي داله للسرع فقط :-

$$T = f(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) \quad (٣)$$

والطاقة الكامنة داله للاحداثيات فقط

$$V = f(x_i, y_i, z_i) \quad (٤)$$

لذا نحصل من خلال التعويض بدلالة لاكرانج في معادلات نيوتن للحركه (معادلات الحركه الديكارتية) على مجموعة من المعادلات تسمى معادلات لاكرانج الحركية

Lagrange dynamic equation

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\frac{dL}{d\dot{x}} - \frac{dL}{dx} = 0$$

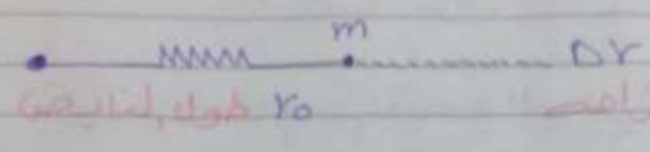
$$\frac{d}{dt}\frac{dL}{d\dot{y}} - \frac{dL}{dy} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\frac{dL}{d\dot{z}} - \frac{dL}{dz} = 0$$

دالة لاكرانج لحركة أجسام
دقيقة بحجم واحد
ويتعامل مع الاحداثيات العمودية
ويحدد بدلالات حركة أجسام
... الدالة
... أجسام

الحل

من اهم تطبيقات معادلة لاكرانج هو
المهتز التوافقي Harmonic oscillator



يتكون هنا النظام من كتلة (m) منجذبة
نحو المركز بقوة شد ميكانيكية (نابض
عديم الاحتكاك) وتعرف قوة الجذب (R)
او القوة الارجاعية Restor force

قوة الجذب (R) هنه يتناسب طرديا مع ثابت
(ثابت القوة) في الازاحة الهندسية عن
موضع الكتلة عن حالتها المستقرة (r_0)
لذا :

$$\boxed{R = C * \Delta r}$$

لو يمكننا ان نعوض عن Δr بـ r لذا تصبح العلاقة

$$\boxed{R = C * r} \quad \text{——} \quad (1)$$

الحل

كذلك تعرف طاقة الجهد المناظرة من هذه العلاقة

$$\boxed{V = \frac{1}{2} c r^2} \text{ ——— } (٢)$$

وعند استعمال المجال الإحداثيات الديكارتية هو اخذ الاتجاهات الثلاثة بنظر الاعتبار يصبح بشكل التالي (الكامنة والحركية هي ما يلي)

كامنة $V = \frac{1}{2} c (x^2 + y^2 + z^2)$

حركية $T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ ——— (٣)

وعليه توصف دالة لاكرانج لهذه المنظومة ما يلي :-

$$\therefore L = T - V$$

$$\therefore L = \left[\frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)\right] - \left\{\frac{1}{2} c (x^2 + y^2 + z^2)\right\} \text{ ——— } (٤)$$

الحلـــو

بتعويضها بمعادلة (٤) في معادلة لاكرانج الرئيسية مع الترتيب والاختصار نحصل على مجموعة من المعادلات التفاضلية الآتية

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} + cx &= 0 \\ m\ddot{y} + cy &= 0 \\ m\ddot{z} + cz &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ — } (5)$$

الثلاث عند ابتداء تجربة القياس لاهتزازات الهزاز التوافقي لغرض وصف التغير في موضع الكتلة بدلالة الوقت ومن خلال وصف تغير الاهتزازات الديكارتية الثلاثة للمجال نعوض عن ثابت القوة بالعلاقة المعروفة بالفيزياء وهي

$$c = 4\underset{3.14}{\pi^2}\, m\, \nu_0^2$$

ثابت القوة
force constant

التردد الاهتزازي
Vibration frquency

الحل

م (٤)

3_ Hamilton equation

١- هو من المعادلات الهامة.
٢- تتضمن دالة هاملتون وهي H التي تمثل الطاقة الكلية للنظام وتساوي

طاقة كلية $H = T + V$ كامنة حركية

كما تتضمن دالة هاملتون دالة لاكرانج

٣- ان دالة هاملتون هي دالة للزخوم والسرع العامة

$H = p_i \dot{q}_i - L$ p_i = الزخم العام generalized momentum

وفي حالة وجود جسيمات متعددة تصبح دالة هاملتون كالاتي

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L$$

$N = x, y, z$

اي ان الدالة السابقة تعتمد على الزخم ولا تعتمد على L

٤) من معادلة هاملتون

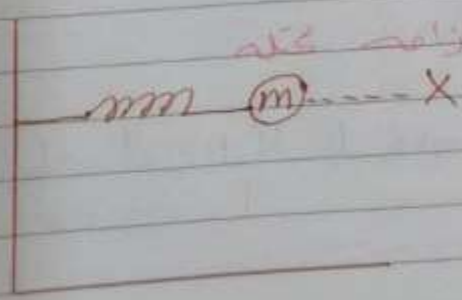
٣) نشتق بالنسبة الى الزخم فيكون

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

٥) نشتق الى الحركة (هي نفس دالة لاكرانج ولكن بقيمة سالبة)

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial L}{\partial q} = -\dot{P}_i$$

مثلاً// نأخذ جسم كنابض حلزوني تثبت احد طرفيه (النابض) كتلة لجسم (m) عند تسليط قوة على الجسم وسحبه باتجاه المحور X فان هذه القوة يعاكس بقوة اخرى تدعى القوة الارجاعية Restore force تساويها بالمقدار وتعاكسها بالاتجاه



وبذلك يمكننا وصف الحركة حسب معادلة نيوتن

تعجيل

قوة $F = m a$ Newton law

$F = -Kx$ [illegible] Hock law

ثابت

بالمساواة نحصل على

$$\boxed{ma = -Kx}$$

يمكن اشتقاق ذلك حسب معادلة لاكرانج

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial q} \quad \text{——} \; (1)$$

ويمكن التعبير عن دالة لاكرانج لنظام الاهتزازي

$$L_{(\dot{q},q)} = T_{(\dot{q},q)} - U_{(q)} \quad \text{——} \; (2)$$

where :- $q = x$

$\dot{q} = \dot{x}$

$a = \ddot{x}$

$$\therefore L_{(\dot{x},x)} = T_{(\dot{x},x)} - U_{(x)} \quad \text{——} \; (3)$$

$$\therefore T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad \text{—— (4)}$$

$$V = \frac{1}{2} K x^2 \quad \text{—— (5)}$$

نعوض (4) , (5) في معادلة (3) نستنتج

$$L(\dot{x}, x) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} K x^2 \quad \text{—— (6)}$$

نعوض (2) في معادلة لاكرانج معادلة رقم (1) نستنتج

xx'

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\partial L(\dot{x}, x)}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L(\dot{x}, x)}{\partial q} \quad \text{—— (7)}$$

نعوض معادلة (6) في (7)

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\partial (\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} K x^2)}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial (\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} K x^2)}{\partial x} \quad \text{—— (8)}$$

ترتيب المعادلة

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} K x^2 \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} K x^2 \right\} \quad \text{(9)}$$

صفر   صفر

لانه لا يعتمد على الزمن   لانه لا يعتمد على الازاحة

$$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

الحل

$$\frac{k x^2}{x} = kx$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[m\dot{x} - Zero\right] = \left[Zero - Kx\right]$$

$$\frac{m\dot{x}^2}{\dot{x}} = m\dot{x}$$

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial t} = \ddot{x}$$

$$m\ddot{x} = -Kx$$

$$\boxed{ma = -Kx}$$

Ex// prove that function Hamilton re presentation total energy in ConServative $H = T + V$

اثبت داله هاملتون تمثل الطاقة الكلية في النظام الاحتفاظي

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L \quad \text{——} \quad (1)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - (T + V) \quad \text{——} \quad (2)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - T + V \qquad (3)$$

$$\because \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = p_i \qquad (4)$$

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - T + V \qquad (5)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial (T-V)}{\partial \dot{q}_i} - T + V \qquad (6)$$

في النظام الاحتفاظي يكون التعامل مع الطاقة الحركية T لذا $\left(\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} = 0\right)$ وبذلك تصبح

$$= \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - T + V \qquad (7)$$

$$\because T = \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 \qquad (8)$$

$$2T = m \dot{q}_i^2 \qquad (9)$$

نشتق الطاقة الحركية نسبة الى السرعة

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i \quad \text{——} \quad (10)$$

نعوض معادلة (10) في معادلة (7)

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i \, m\dot{q}_i - T + U \quad \text{——} \quad (11)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} m\dot{q}_i^2 - T + U \quad \text{——} \quad (12)$$

نعوض معادلة (9) في (12)

$$H = \sum_{i=1}^{3N} 2T - T + U \quad \text{——} \quad (13)$$

$$\boxed{H = \sum_{i=1}^{3N} T + U} \quad \text{——} \quad (14)$$

Hamilton function for the with diagram

EX // Write ~~function Hamilton~~ for with diagram

① H_2

② He

Sol)

$(+e) \xrightarrow{r} e^-$

$H = T + U$

$(e^-$ لل$)\; T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{P^2}{2m}$ لالكترون

[illegible]

$V = \frac{\text{مربع الشحنة}}{\text{المسافة}} \quad \frac{\text{charge square}}{\text{distance}}$

$= \frac{+e\,-e}{r} = \frac{-e^2}{r}$

$$\left[\begin{aligned} H &= T + U \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \end{aligned}\right]$$

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 5

اعداد الدكتور حسن صبيح

الفصل الثالث - منشأ نظرية الكم

« The origin Quantum theory »

علاقة الطاقة التي تشعها المواد تعتبر احد المسائل التي اهتم بها العلماء
حيث في نهاية القرن التاسع عشر تمكن العلماء نظرية نيوتن
((تغير اللون المرئي ، ومنه يشير احد المكونات لحسابات مرتبة))

وتلك في مطلع القرن السابع عشر قدم نيوتن مفسرة عن النظرية الموضع
وفي نهاية القرن اكتشف شرودنجر اشعة X ثم ظاهرة النشاط الإشعاعي
من قبل بيركل ثم اكتشاف الالكترون من قبل تومسن هنا ظهور
نتائج الاشعة الكهرومغناطيسية من قبل ماكسويل وبذلك اصبح
واضحاً للعلماء ان القوانين عامة للطبيعة تتمثل

① قوانين نيوتن في الميكانيك
② قوانين النظرية الكهرومغناطيسية لماكسويل

ستفاد من قوانين نيوتن لحساب حركة الاجرام السماوية وكذلك حركة
الالات اما ماكسويل طور نظرية رياضية عامة لمعالجة الاشعاع
الكهرومغناطيسي بعد اكتشافات العلماء (فاراداي ، امبير ، فولت
، كولوم)) لذا يتم التطرق بايجاز الى بعض التجارب والظواهر التي
ادت الى نشوء نظرية الكم وهي

① اشعاع الجسم الاسود black-body radiation

② التأثير الكهروضوئي photo electric effect

③ الاطياف الذرية Atomic Sp ectra

① اشعاع الجسم الاسود black-body radiation

هو نظام مثالي يمتص جميع الاشعة الساقطة عليه (وهو ايضاً مشع مثالي عندما يكون مصدر للاشعاع)) ومثال عليه عمليا بقعة ظلام داخل جوف Cavity او جسم مجوف.

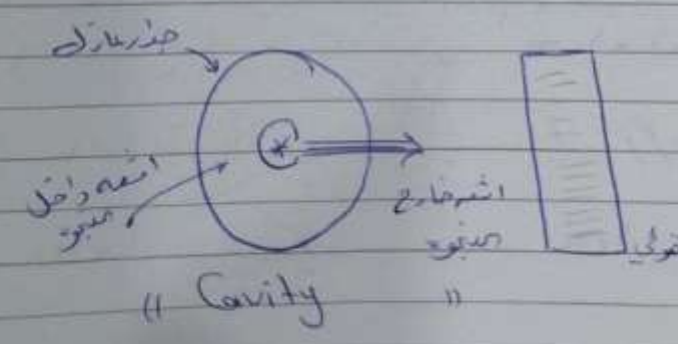
لذا عند تسخين جسم معين بان طيف الاشعاع الناتج يكون له مدى واسع من الترددات أي عند الاجسام الساخنة تبعث اشعاع باطوال موجية مختلفة مثل

(أ) الغازات الساخنة تبعث اطياف خطية

(ب) المواد الصلبة الساخنة تبعث اطياف مستمرة

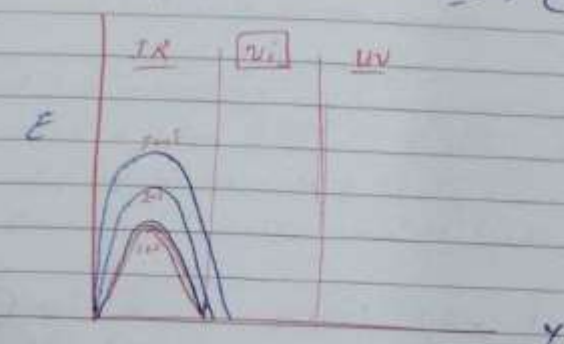
(ج) الجزيئات المتهيجة تبعث حزم بشكل طيف الحزمة

لذا نحتاج هذه الدراسات الى جسم أسود يمتص جميع الاشعة الساقطة عليه ولا يوجد جسم اسود مثالي هو نظري.
لذا تم استخدام جوف Cavity لها جدار عازل في المحيط والتي تحتوي على ثقب صغير كما في الشكل



((Cavity))

تكتسب طاقة خارجية من الشعب مثلا لذا سيغير معطاة داخل الجسم وبذلك
يصدر اشعاع حيث الاشعاع مزيج من الترددات المختلفة وتختلف
الاجسام في امتصاصها للاشعة وهذا ناتج من اختلاف الترددات ويتم ذلك
باختلاف درجات الحرارة، يمكن ملاحظتها من خلال تغير اللون لذا
يختلف لون الاشعاع نتيجة لاختلاف التردد وبذلك نستطيع الحصول على
طاقة لكل تردد من الترددات
وبذلك يمكن رسم منحنى التوزيع الطيفي لطاقة اشعاع الجسم الأسود
كما يلي



* لذا عند 100 نظهر المنحنى قيمة فيها الاشعاع الحراري لان الطاقة غير
موزعة بالتساوي على جميع الترددات.

• يمثل المنحنى اعلى قمة عند 200 ونظهر منحنى له قمة تعطي اعلى طاقة
نحو ترددات اعلى كذلك نلاحظ كبر القمة وتزايد اللون بوضوح عند
300

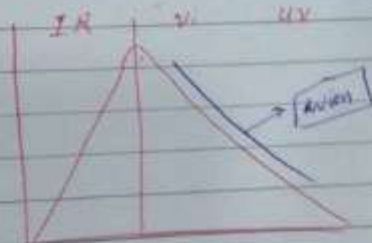
٢/ معادلات تفسير ظاهرة إشعاع الجسم الأسود

① فرضية او مبدأ التقسيم المتساوي بالطاقة
principle of equipration energy

طاقة ... KT
k = ثابت بولتزمان = 1.38×10^{-23}
T = درجة حرارة المطلقة

لذا هذه الفرضية تفترض طاقة تتوزع بالتساوي وتعتبر KT طاقة حركية وتعتبر KT هي طاقة الكامنة لذا اعتبر تطبيقها على شكل ... لا تحتوي على التردد والتعتبر ... طاقة مقابل التردد لذا هذا المبدأ فاشل.

② معادلة Wien (فين)
لاحظ فين أن طاقة المنبعثة من جسم حار تتكون من طيف مستمر Spectra Continuous حيث تتغير الاطوال الموجية بتغير درجة حرارة كما في الشكل:-



$$\varepsilon_{(\lambda)}\, d\lambda = \frac{8\pi KT}{\lambda^4}\, d\lambda$$

لذا عند الدرجات الحرارة المنخفضة يكون الإشعاع ذو طاقة واطئة ((طول موجي عالي)) في المنطقة تحت الحمراء.

وتكون تزداد طاقة الإشعاع (يزداد التردد) بارتفاع درجة حرارة

أي تزاح ترددات الأشعة المنبعثة إلى قيم أعلى بازدياد درجة الحرارة لذا سمي قانون فين للإزاحة Wein displacement law

$$\lambda_{max} T = Constant = 2.9\ nm$$

كما يتضح من تغير لون قطعة من الحديد عند رفع درجة الحرارة من اللون الأحمر ثم البرتقالي ثم الأصفر ثم اللون الأبيض.

لذا استنتج علاقة فين للإزاحة بتعبير الطاقة لكل من الترددات هي ما يلي

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi k \beta \nu^3}{c^3} \cdot e^{-\beta\nu/T}\ d\nu$$

k ثابت بولتزمان
β ثابت فين
$\beta = \frac{h}{k}$

$$\frac{6.63 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23}} = 4.8 \times 10^{-11} \Leftarrow$$

لذا استطاع العالم فين من اشتقاق التوزيع الطيفي لطاقة الجسم الأسود وكانت هذه المعادلة تتفق مع الترددات العالية وفشلت في منطقة الترددات الواطئة

③ معادلة ستيفان 1879 " stefan

اشتق ستيفان معادلة من خلال تجاربه وسميت معادلة ستيفان حيث وجد علاقة بين الطاقة والأس الرابع لدرجة الحرارة عند ... كمية ثابتة تسمى ثابت ستيفان $\sigma = 5.6 \times 10^{-8}$

$J\ m^{2}\ T^{-4}\ s^{-1}$

وينص هذا القانون :-

* ((تعطي اشعاعات طاقة من جسم حار تتناسب طردياً مع الاس الرابع للدرجة الحرارية المطلقة)) * *

$$E = \sigma T^4$$

لم تستطع هذه المحاولة تفسير الطاقة الواطئة عند الترددات العالية وبذلك فشلت في تفسير التوزيع الطيفي للاشعاع

(4) محاولة رالي - جينز Rayleigh - Jeans

قام العالم رالي وجينز بدمج قانون الازاحة وقانون ستيفان في قانون واحد ((تتناسب شدة الاشعاع الحراري من جسم ساخن طردياً مع كل من الاس الرابع للدرجة الحرارية المطلقة وكذلك مع تردد الاشعة المنبعثة)) .

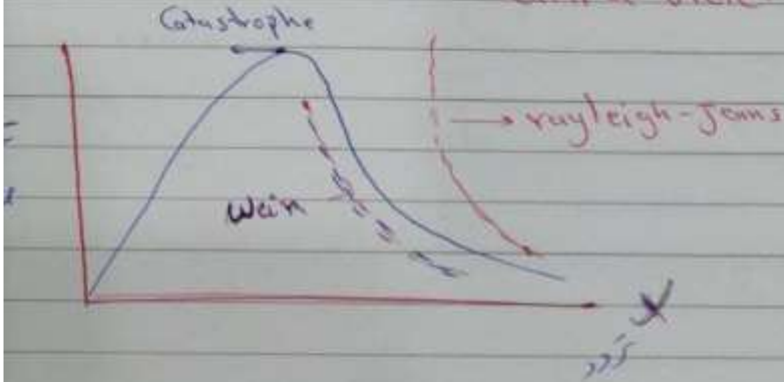
ان الاشعاع الكهرومغناطيسي عبارة عن متذبذبات كهربائية وان كل متذبذب يمكن ان يأخذ اي قيمة من الطاقة وهذه المتذبذبات تثار جميعها عند نفس الوقت عند تزويدها بالطاقة مثل الترددات العالية يمكن ان تثار بالطاقة قليلة وحسب العلاقة الاتية

$$E_\nu \, d\nu = \frac{8\pi K T \nu^2}{c^3} d\nu$$

عند معدل معين للتردد

لكن تطبيق هذا وجد انها تقع عند الترددات ~~[illegible]~~ الواطئة (الاطوال الموجية العالية) وهي منطقة IR

وكلما اقتربنا من منطقة UV فإن الطاقة المحسوبة تأخذ بالازدياد
وتقترب الى مالانهاية (تقترب من منطقة الخطر) فلا يوجد
جسم يمتلك طاقة مالانهائية.
هذه المعادلة تطابق النتائج في الترددات الواطئة (IR) وحسب
هذه الصيغة فإن الطاقة تزداد مع الاقتراب نحو الترددات العالية
حتى تصل الى مالانهاية. مفسر منطقة UV . وهذا غير صحيح
عمليا نحصل على ما يسمى بالكارثة فوق البنفسجية
Ultra Violet Catastroph



⑤ قانون بلانك للتوزيع plank distribution law

افترض بلانك إن المتذبذبات التوافقية harmonic oscillator لا تبعث او تمتص طاقة بصورة مستمرة وانما بكميات محددة تدعى الكمات quantum أي إن طاقته ① $E = h\nu$

لمعرفة عدد الانماط في وحدة الحجم لمدى من الترددات $(\nu + d\nu)$ لذلك نمط مدى الترددات حسب علاقة بلانك هو

$$N_A = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu \quad ②$$

وحسب قانون بولتزمان

$$N_A = N_o e^{-E/KT} \quad ③$$

N_A :- عدد المتذبذبات التي طاقتها $E = h\nu$

N_o :- عدد المتذبذبات في حالة الطاقة الدنيا

وبذلك يكون العدد الكلي للمتذبذبات

$$N = N_o + N_1 + N_2 + \ldots \quad ④$$

ويمكن كتابة معادلة ④ بدلالة بولتزمان

$$N = N_o + N_o e^{-h\nu/KT} + N_o e^{-2h\nu/KT} + \ldots \quad ⑤$$

وتكتب اختصاراً

$$N = N_o \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nh\nu/KT} \quad ⑥$$

وبذلك يمكن حساب الطاقة الكلية E_ν للطاقة المتذبذبات من حاصل جمع مفردات الطاقة في عدد المتذبذبات وحسب العلاقة التالية

$$E_\nu = \sum_{n=0}^{n=\infty} N_A \, E_n \quad \text{—— (7)}$$

$$\left.\begin{aligned} \therefore N_A &= \frac{8\pi \nu^2}{c^3}\, d\nu \\ \therefore E_n &= \frac{h\nu\, e^{-h\nu/KT}}{1-e^{-h\nu/KT}} \end{aligned}\right\} \quad \text{—— (8)}$$

$$E_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{e^{-h\nu/KT}}{1-e^{-h\nu/KT}}$$

قانون بلانك للتوزيع

قانون بلانك للتوزيع الطيفي والذي يتطابق مع نتائج الإشعاع الجسم الأسود في الترددات الواطئة والعالية.

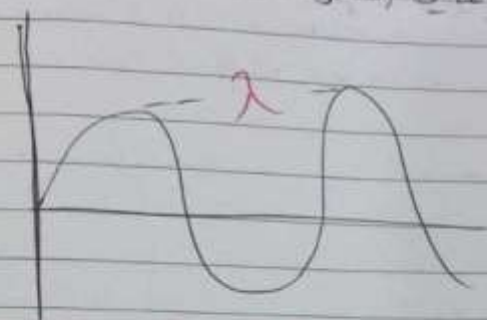
ولكن اثبت بلانك أن طاقة المتذبذب مكماة أي غير مستمرة حيث طاقة المتذبذب تتناسب مع التردد $E = h\nu$
هي مضاعفات هذا المقدار أي أن الطاقة تساوي $E = nh\nu$

$n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Electro magnatic

حيث أن الأشعة الكهرومغناطيسية هي احد صور الطاقة أي وسيلة لانتقال الطاقة في الفراغ ولا تحتاج إلى وسط للانتقال وبذلك تكون من موجة كهربائية ومغناطيسية

في حالة تعامد تتغير بصورة دورية ويسيران باتجاه يعني
اتجاه ~~ال~~ اشعة الموجية كما في الشكل



لذا يجب ان يمتلك الاشعاع الكهرومغناطيسي كل صفات الموجة

① التردد :- ν Frequency — وهو عدد الموجات في ثانية الواحدة

تردد $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$

② الطول الموجي Wavelength :- هو المسافة اللازمة لموجة واحدة
ويعبر عنه (Å , nm)

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

③ العدد الموجي Wave number :- عدد الموجات في Cm الواحد

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

وبذلك يمكن حساب طاقة الاشعاع من العلاقة
« اشتقاق »

$$E = hc\bar{\nu}$$

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة - 6

اعداد الدكتور حسن صبيح

معدل طاقة المتذبذب $\bar{E}$ Oscillator energy varage

حسب ميكانيك الكم يمكن حساب معدل طاقة المتذبذب من خلال فرضية بلانك وقانون بولتزمان كما يلي

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad \text{.........} (1)$$

ولكن في الدرجات الحرارية العالية وحيث معدل طاقة يساوي KT وذلك بسبب :-

$$e^{h\nu/KT} \simeq 1 + e^{h\nu/KT}$$

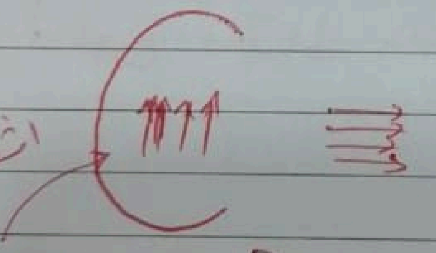
حيث $KT \ggg h\nu$

اكبر بكثير

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\cancel{1} + e^{h\nu/KT} - \cancel{1}} \Rightarrow \bar{E} = KT$$

طاقة المتذبذب

٢/ كثافة الطاقة ((Energy density $\overset{d}{\rho}$))



اشعة داخل الجسم

اشعة منبعثة

وهي الطاقة في وحدة الحجم يرمز لها ρ_ν بدلالة التردد
و ρ_λ بدلالة الطول الموجي , $\rho_{\bar{\nu}}$ بدلالة
العدد الموجي , المقدار ($\rho_\nu + \rho_{\bar{\nu}}$) يمثل الطاقة
لوحدة الحجم عند التردد ν ضمن مدى من الترددات
$d\nu$.

لذا كثافة طاقة داخل الفجوة للأشعة تعطى في معادلة الأشعة
((التي تم اشتقاقها على أساس معدل طاقة التذبذب وعدد
الأمواج المستقرة داخل الفجوة لذا تسمى الطاقة بدلالة التردد))

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

ويمكن التعبير عنها بدلالة الطول الموجي

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda KT} - 1}$$

• بدلالة العدد الموجي تصبح

$$\rho_{\bar{\nu}} = 8\pi hc\,\bar{\nu}^3 \cdot \frac{1}{e^{hc\bar{\nu}/KT} - 1}$$

تسمى بالطاقة المنبعثة من الفجوة أكبر من الكثافة داخل
الفجوة وتدعى بالطاقة المنبعثة

التركيز الطيفي للاشعاع (M) ونرمز لها M_ν بدلالة التردد و $M_{\bar{\nu}}$ بدلالة العدد الموجي و M_λ بدلالة الطول الموجي

وبذلك يتم الحصول على كثافة طاقة المنبعثة او المتحررة ((يتم ذلك بضرب كثافة الطاقة داخل التجويف في مقدار ربع سرعة الضوء $\left(\frac{c}{4}\right)$)) لذا نستنتج العلاقات التالية

$$M_\nu = \frac{c}{4} * \rho_\nu = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

$$M_\lambda = \frac{c}{4} * \rho_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda KT} - 1}$$

$$M_{\bar{\nu}} = \frac{c}{4} * \rho_{\bar{\nu}} = 2\pi hc^2 \bar{\nu}^3 \cdot \frac{1}{e^{hc\bar{\nu}/KT} - 1}$$

تطبيقات اشعاع الجسم الأسود
Application of black-body radiation

Heat of Capicities for Solid الحرارية للمواد الصلبة

(1) نظرية دولنج وبتيت Dulong and Petit theory

لإيجاد السعة الحرارية الذرية حسب هذه النظرية للعناصر في الحالة الصلبة والتي تساوي قيمة ثابتة 6.2 Cal deg^{-1} g. Atom^{-1}

ولكن بثبوت الحجم $\simeq 5.9$. إن هذه الطريقة مبنية بمعرفة متغيرين اساسيين هما كمية الحرارة q quantity heat
والتغير في درجات الحرارة Change of temperature

$$\Delta T = T_f - T_i$$

حيث

$$q \propto \Delta T$$

السعة

$$q = C\,\Delta T \qquad C:- \text{ Capacity}$$

وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية S_p Specific heat بالعلاقة

$$C = S_p \times m$$

لذلك عملياً يمكن إيجاد كمية الحرارة في الصعر

$$q = S_p \cdot m \cdot \Delta T$$

وتكون عند ثبوت الضغط فإن $q = \Delta H$

وبذلك وجد العالمان دولنغ وبتيت إن هذه الطريقة مفيدة لتعيين الاوزان الذرية التقريبية لبعض العناصر الفلزية الصلبة وتعتبر طريقة جديدة لتعيين الوزن الذري حيث تعتمد على ان الحرارة الذرية للفلزات تكون متقاربة وان معدلها = 6.2 في درجات حرارة 20-100 سليزية لذا الحرارة الذرية للفلز (هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من العنصر درجة سليزية واحدة) وتساوي حاصل ضرب الحرارة النوعية للفلز في الوزن الذري التقريبي اي

$$6.2 = S_p * AwA \text{ (Atomic Weight Approximatly)}$$

حرارة ذرية للفلز — وزن ذري تقريبي

$$\therefore M = \frac{Aw\ A}{eq.w}$$

تكافؤ

E = Equivalent Weight

eq:- equivelant Weight

$$Aw\ x = M * eq.w \text{ (Atomic weight exactly)}$$

لذلك تكون السعة الحرارية ثابتة للعناصر الصلبة وحسب قوانين الـ[illegible] متقليدية.

فتكون المادة من مستويات اي ذرات تتذبذب حول مواضع اتزانها وهي بالاتجاهات الثلاثة بصورة متساوية وتعطي لكل ذرة ثلاث درجات من الحرية

اي هناك $3N$ من درجات الحرية للحركة التذبذبية وحسب مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة وبذلك لكل حركة تذبذبية طاقة مقدارها KT حيث هذه الحركة تتكون من حركتين حركية وكامنة ولكل منهما مقدار طاقة نصف KT اي ان

$$\underset{\text{حركية}}{\frac{1}{2}KT} + \underset{\text{كامنة}}{\frac{1}{2}KT} = KT$$

لذلك تكون القيمة ثابتة وعليه الطاقة الكلية لـ N_A من الذرات يمثل عدد افوكادرو وبذلك يمكن تمثيل العلاقة اعلاه

$$E = 3NKT = 3RT$$

لذلك يمكن ايجاد السعة الحرارية المولارية بثبوت الحجم بالعلاقة الاتية

$$C_v = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_v = 3R$$

هذه العلاقة تبين ان السعة الحرارية لا تعتمد على درجة الحرارة وقيمتها ثابتة تساوي $= 6.2$ اي ان قانون دولنج وبتيت يمكن استخدامه في تعيين الوزن الذري التقريبي اذا كانت الحرارة النوعية معلومة.

ولكن من خلال البيانات العملية (data experiment) في الواقع ان السعة الحرارية تعتمد على درجة الحرارة حسب القياسات العملية وانما تصل الى اعلى قيمة لها $3R$ ويمكن ان تصل هذه القيمة الى الصفر عند الاقتراب من الصفر المطلق

اما الان كذلك هناك عناصر كثيرة تكون قيمة السعة الحرارية اقل من $3R$ ولتفسير هذه الحقائق قدم اينشتين نظرية عام 1907 مستند على نظرية الكم لبلانك

② نظرية اينشتين . Einstien Theory

أفترض اينشتين كل الذرات يتم ذبذبتها بنفس التذبذب للعمق
ولكن بأزمات مختلفة (الترددات) لذا عند درجات الحرارة
المنخفضة معظم الذرات لها طاقة قليلة او قريبة من الصفر ويزداد
ما هو ما لدرجة الحرارة معينة . ولكن الدرجات المرتفعة تزداد
طاقة التذبذب فتزداد السعة الحرارية ويمكن ان اتصل الى
3R ويمكن حساب طاقة التذبذب اعتمادا على علاقة بلانك

$$E = nh\nu \quad \text{——} \quad (1)$$

وتكون معدل طاقة التذبذب حسب ميكانيك الكم

$$\bar{E} = \frac{h\nu c}{e^{h\nu c/KT} - 1} \quad \text{——} \quad (2)$$

ولكن لمول واحد من المادة اي لـ N من الذرات حيث لكل ذرة لها
ثلاث درجات من الحرية التذبذبية (x, y, z) فنحصل على
$3N$ من درجات الحرية التذبذبية وحسب العلاقة

$$E = 3N\bar{E} \quad \text{——} \quad (3)$$

بتعويض ② في ③

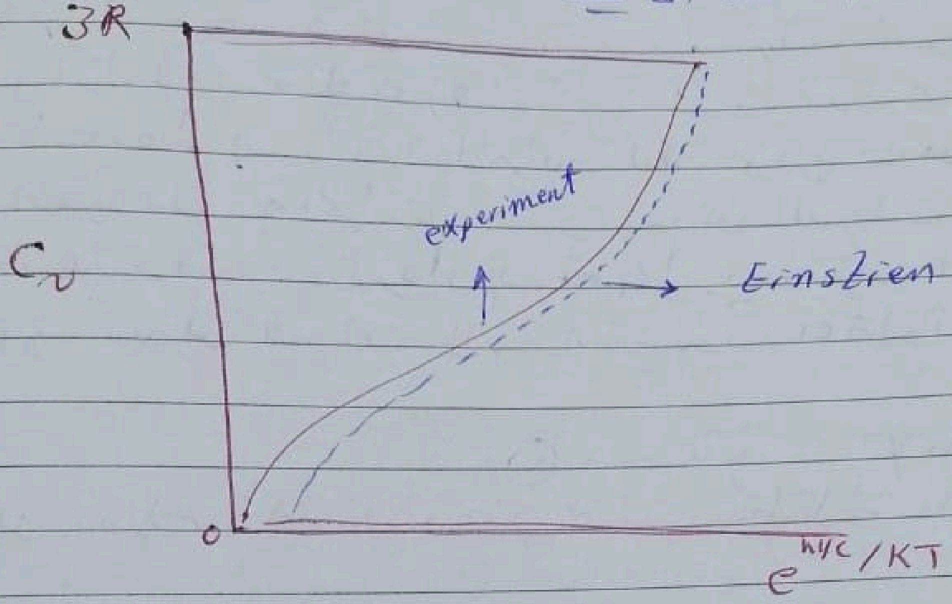
$$E = 3N \times \frac{h\nu c}{e^{h\nu c/KT} - 1} \quad \text{——} \quad (4)$$

نفرض

$$y = \frac{h\nu c}{e^{h\nu c/KT} - 1} \quad , \quad R = NK$$

$$C_v = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_v = 3R\, e^{y} \cdot y^2 \left(e^{y} - 1\right) \quad \text{——} \quad (5)$$

واضح من معادلة 5 - اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة وعكس توضيح ذلك من المخطط الآتي



معادلة انشتاين تعطي نتائج جيدة كما هو واضح من الشكل ولكن اقل من القيم العملية

③ نظرية ديباي Debey Theory

افترض ديباي ان تردد ذرات العنصر غير ثابتة (ليس جميع ذرات العنصر نفس التردد) وانما تختلف ذرات العنصر بالتردد وتأخذ قيم من الصفر الى اعلى قيمة تعتمد على طبيعة المادة العلية اي تردد ذرات العنصر بين من ($\nu_0 - \nu_{max}$)

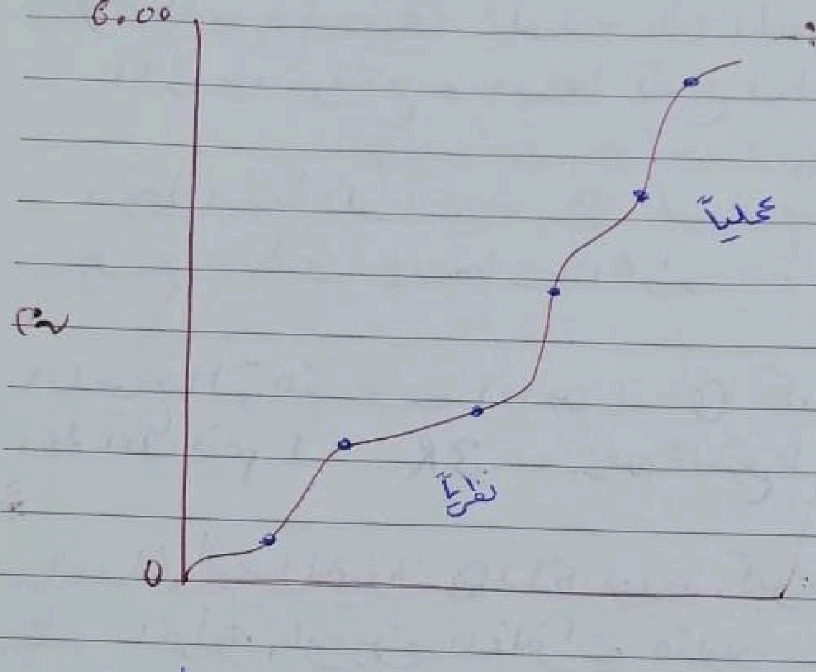
وعلى هذا الاساس اشتق ديباي معادلة تبين اعتماد السعة الحرارية الذرية بثبوت الحجم على درجة الحرارة وتفسير اهم الاستنتاج لمعادلة ديباي ((السعة الحرارية لعنصر عند درجة الحرارة تعتبر دالة لكمية معينة تسمى الدرجة الحرارية المميزة) Charichtiri Zation Temp.

Θ :

$$\Theta = \frac{h\nu_{max}}{K}$$

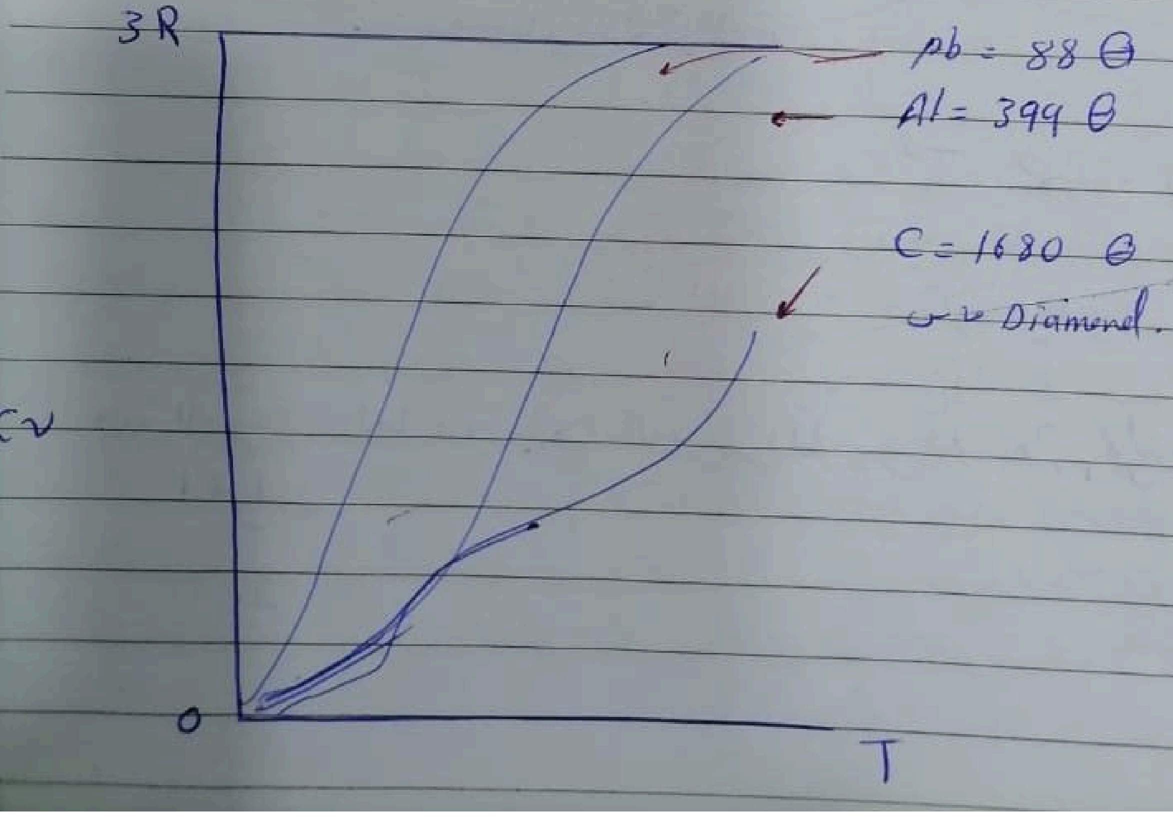
ويمكن توضيح ذلك بالشكل الآتي :

pb , Al , C



لذا حسب معادلة ديباي تتفق نتائج ~~المنحني~~ المنحني للحرارة النوعية مع درجة الحرارة والشكل اعلاه يوضح الحرارة النوعية لمواد صلبة مختلفة لتفسير حالة الدرجة الحرارية المميزة

كذلك من الشكل الآتي وحسب معادلة ديباي يوضح تفسير الحرارة النوعية الذرية للعناصر مع درجة الحرارة .. كما في المخطط



نلاحظ من المنحنى تكون Θ المعدن pb منخفضة فتكون قيمة السعة الحرارية ترتفع وبعدها تصبح بطيئة

بينما عندما تكون قيمة Θ كبيرة نسبياً Al فإن منحنى السعة الحرارية ترتفع ببطئ مع درجات الحرارة حتى يصل الى اعلى قيمة عند 3R

اما في حالة الكاربون (الماس) Θ كبيرة وبذلك السعة الحرارية لا تصل الى اعلى قيم لـ 3R وبذلك نستنتج ما يلي

1- الحرارة المميزة Θ للكاربون اكبر من الرصاص

2- الحرارة المميزة للفلزات القلوية Alkali تكون كبيرة 3R

وبذلك يمكن اختزال معادلة ديباي الى شكل مبسط هو

$$C_v = 464.5\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \ \text{Cal. deg}^{-1}\,\text{g}^{-1}\,\text{Atom}^{-1}$$

معادلة ديباي المختزلة

$$C_v = \alpha T^3$$

α ثابت ديباي

وبذلك نفسر لنا ديباي التغير الكبير للسعة الحرارية مع درجات الحرارة

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة -7

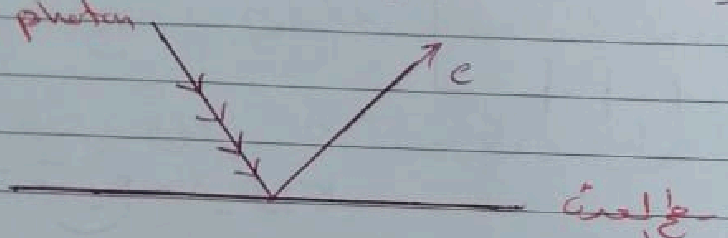
اعداد الدكتور حسن صبيح

تجربة ②

photo electric effect

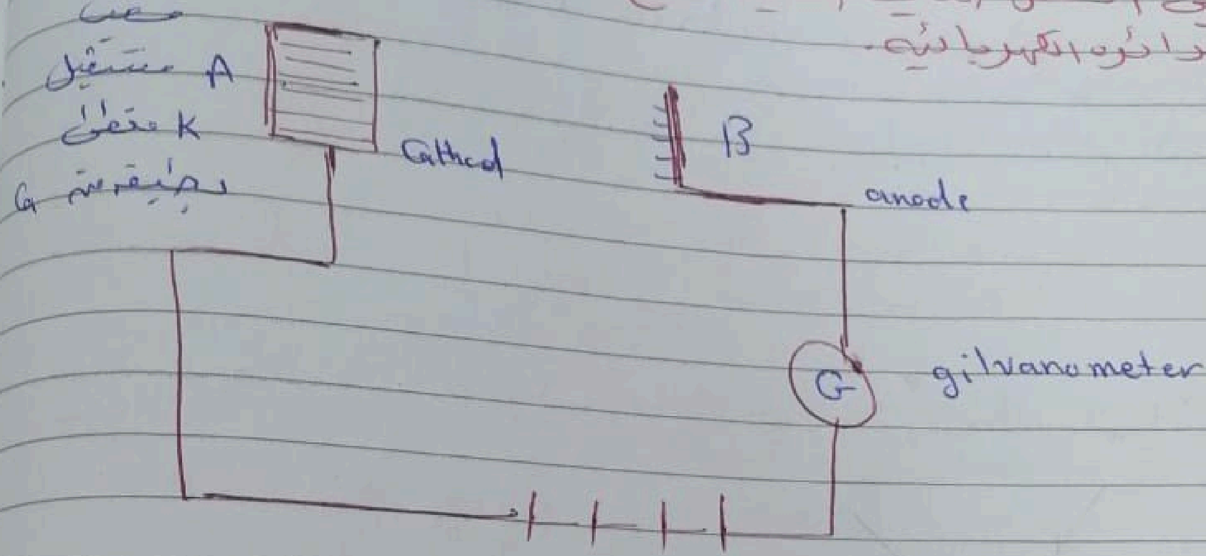
تناول التطبيقات لنظريات كيمياء الكم هو تفسير التأثير الكهروضوئي من قبل العالم اينشتاين (1905). التأثير الكهروضوئي ((انبعاث الالكترونات من سطح بعض العناصر بواسطة الضوء وهذا التأثير هو القاعدة الأساسية في عمل الخلية الكهروضوئية التي تكون حساسة في الكشف وقياس الأشعة الكهرومغناطيسية))

التأثير وسيلة لتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية كما في الشكل



وضع هيرتز Hertz 1887 ظاهرة التأثير الكهروضوئي في تجربته. تتكون الجهاز من اسطوانة مفرغة من الهواء (لماذا)؟ وتحتوي على قطبين احدهما موجب (B) والاخر سالب (A) والقطب A يغطى بفلز نشط او مركب لفلز نشط او سبيكة لذلك الفلز النشط مع عناصر قبل التنشيط والمكسر، وتم اختيار السيزيوم في صنع الخلايا الكهروضوئية. ثم قام بتسليط الاشعة الكهرومغناطيسية (اشعة فوق البنفسجية) على سطح الفلز فان الالكترونات تنتقل من A → B اي عندما يتعرض القطب السالب الى ضوء بتردد معين تنبعث الالكترونات من قطب الكاثود الى الانود وتكمل الدائرة. حيث تيار المار بالكلفانومتر يتناسب مباشرة مع عدد الالكترونات المنبعثة بالثانية الواحدة.

وعليه يتناسب عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح وتعمل على تحرير الالكترونات الضوئية و
كما في الشكل التالي الذي يوضح الخلية الكهروضوئية.



نستنتج مايلي:

1 استخدام ترددات وشدات مختلفة:
فقد اتخذ تردد معين لا يحصل انبعاث ولكن
اتخذ تردد اخر يحصل انبعاث لذلك لابد من وجود تردد
معين يسمى تردد الحد (تردد العتبة) ther shold frequency.
وهو اقل تردد للضوء لازم لانبعاث الكترونات لذلك
اذا كان التردد اقل من تردد الحد لايحصل انبعاث.

2 تتناسب قيمة التيار الكهروضوئي (عدد الالكترونات المنبعثة)
مع طاقة الاشعاع الساقط.

3 تتناسب طاقة الحركة للالكترونات المنبعثة مع تردد الشعاع
الساقط طردياً ولا تعتمد على شدة الضوء الساقط.

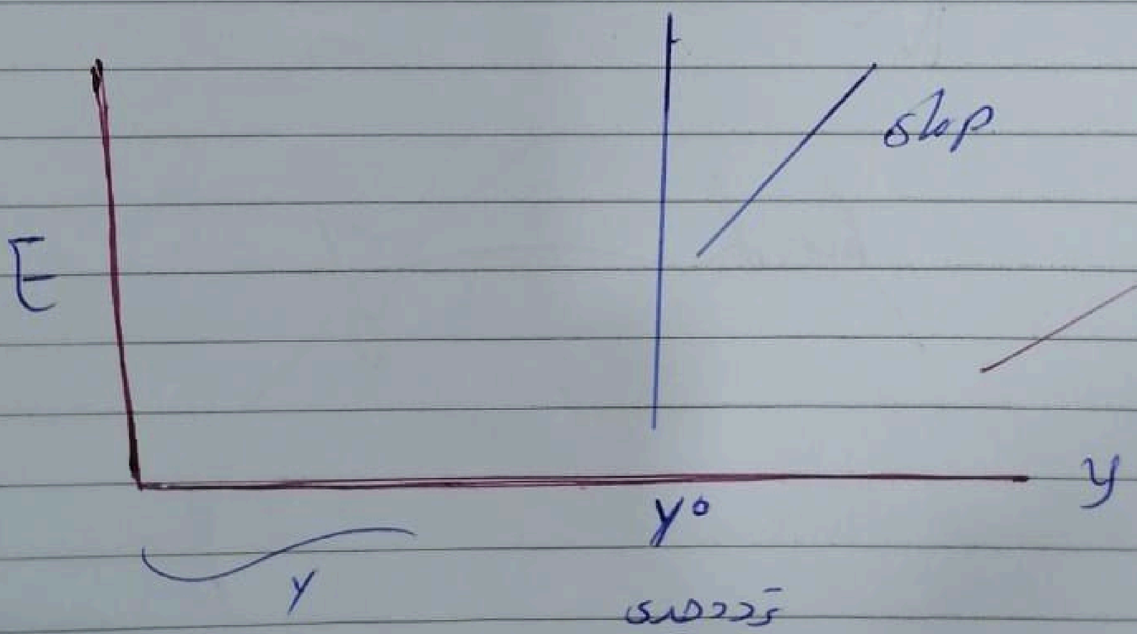
تفسير ظاهرة التأثير الكهروضوئي

عند اصطدام الفوتونات بالالكترونات الموجودة على سطح المعدن يؤدي الى انتقال طاقتها الى الالكترونات حيث ستمتلك جزء من الطاقة للتغلب على قوة الجذب للسطح والباقي تظهر كطاقة حركية للالكترونات وتزداد هذه الطاقة مع زيادة التردد.
اي عندما تصطدم الفلز الفوتونات الطاقة الكلية للفوتون hv تعطى للالكترون الواحد من الفلز.

فإن كانت هذه الطاقة كافية تمكن الالكترون ان يخترق حاجز الجهد potential barrire لسطح الفلز

ويخرج ليكتسب طاقة حركية ويمكن توضيح ذلك من خلال الشكل الاتي.

تمثل علاقة بين الطاقة كدالة للتردد الاشعاع وكما يلي



y

تردد عند كاف لتحرير الالكترونات

محاضرة - 10 -

العلاقة بين طاقة الفوتون والطاقة الحركية للالكترونات

$$E_{kin} = h\nu \quad \text{--- (1)}$$

$$= h(\nu - \nu_0) \quad \text{--- (2)}$$

Critical Frequency ν_0 :- التردد اللازم لتحرير الالكترونات فقط دون اعطاءه طاقة حركية
التردد الحرج

$$\therefore E = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0) \quad \text{--- (3)}$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0 \quad \text{--- (4)}$$

لذا فإن كمية من الطاقة اللازمة لانتزاع الالكترونات هي ($h\nu_0$) وهو ثابت يعرف بدالة الشغل Work function (W_0)

لذا اصبح العلاقة :-

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - W_0 \quad \text{--- (5)}$$

لذلك :-

أ) اذا كانت $W_0 = h\nu$ فإن الطاقة مساوية صفر

ب) اذا كانت التردد الحرج أكبر من تردد الاشعاع الساقط لا يحصل انبعاث الكترون

لذلك نستنتج من معادلة (5)

تكون الطاقة التي تنبعث بها الالكترون اقل من طاقة الفوتون الساقط مقداراً ($h\nu_0$) ويسمى بدالة الشغل للفلز

حيث $E_{max} = T_{max} = \frac{1}{2} m v^2$

(اذا كان المطلوب تردد الحد او الطول الموجي فإن $T_{max} = 0$)

لذا ينتج $h\nu = W_0$ —— (6)

وبذلك يمكن ايجاد عدد الفوتونات الكلية من العلاقة الآتية :

$$\text{No of photon} = \frac{E_{total}}{E_{photon}}$$

$$= \frac{\text{watt} * \frac{\text{J. sec}}{\text{watt}} * t}{h\nu}$$

$1\,PM = 10^{-12}\ m$

$1\,A^\circ = 10^{-10}\ m$

$1\,nm = 10^{-9}\ m$

$1\,\mu = 10^{-6}\ m$

$1\,eV = 1.6 * 10^{-19}\ J = 1.6 * 10^{-12}\ erg$

تحويلات مهمة

Application for photo electric effect

1- Einstein principle (dualting light)
2- Compton effect
3- debroglie principle (dualting matter)
4- Hisenbrag Uncertainty principle

اولاً :- Einstein principle (dualting light)
مبدأ اينشتين (مبدأ الازدواجية)

ازدواجية الضوء :- موجية ودقائقية Wave - particle

في الفيزياء التقليدية تفسر بعض الظواهر الخواص الموجية والخواص الدقائقية حيث تم اكتشاف الخواص الدقائقية او الخواص شبه الدقائقية للاشعة الكهرومغناطيسية من خلال تأثير الكهروضوئي وكذلك تأثير كومبتن لذلك وضع اينشتاين واعتماداً لفرضية بلانك مايلي

① $E = h\nu$ plank theory —— ①

② $E = mc^2$ Einstien theory —— ②

$$h\nu = mc^2$$

$$h\nu = \underbrace{mc}\, c$$

$$h\nu = p\, c$$

$$p = \frac{h\nu}{c} \qquad \because \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

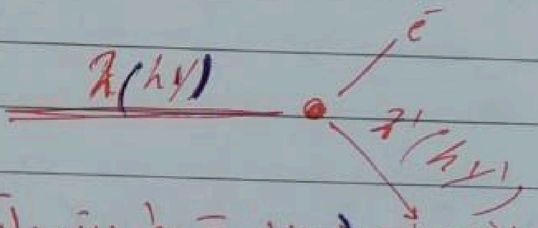
$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{or} \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad —— ③$$

المعادلة الاولى اعتمدت على التردد وهي من صفات الموجة والمعادلة الثانية اعتمدت على كتلة الجسم وهي من الصفات الدقائقية (الجسيمية) لذا تم الربط بين التردد والجسيم من خلال معادلة اينشتاين ودي برولي

س/ ما الفرق بين فكرة اينشتاين وفكرة ماكس بلانك في تفسير ظاهرة الاشعاع الكهرومغناطيسي

ثانيا: تأثير كومبتن Compton effect

عند تسليط اشعة سينية احادية الطول الموجي على كاربون لوحظ ان الاشعة المنكسرة تتضمن اطوال موجية اطول من الاشعة المسلطة، فسرت هذه الظاهرة على اساس الانكسار Diffraction. يعود الى تصادم بين فوتونات الاشعة السينية والالكترونات المفردة في الهدف كما في المخطط الآتي



وبذلك من خلال ظاهرة كومبتن تم وضع اشتقاق (معادلة تربط بين التغير بالطول الموجي ($\Delta\lambda$) في الفوتون وزاوية التشتت Scattering angle $\varnothing$) توضح العلاقة الآتية

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_{\text{للالكترون}}\, c} \sin^2 \varnothing$$

١- ازاحة بالطول ٢- الموجي

هذه العلاقة توضح علاقة زاوية الانكسار مع طاقة الفوتون الساقط

56

ازدواج المادة

ثالثاً :- ازدواجية دي بروكلي debroglie principle

مبدأ رئيسي

(كل جسم في حالة حركة تصاحبه حركة موجية تتناسب عكسياً مع زخمه)

افترض دي بروكلي ان الطول الموجي والمتعاقب للاشعة (اينشتين) ستطبق كذلك على المادة عندما تكون المادة بالابعاد صغيرة

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

λ : تمثل صفة الموجة

p :- تمثل صفة الجسم

وبذلك تكون الالكترون والنيترون والجسيمات الاخرى تظهر هذه الصفة وتكون الاطوال الموجية الخاصة لها بحدود المسافات البينية بين الذرات للمواد الصلبة لذلك تصبح العلاقة

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

نستنتج كلما كان الزخم صغير فان الطول الموجي كبير والعكس صحيح لذلك تم تحقيق فرضية دي بروكلي من خلال علاقة انكسار حزمة من الالكترونات بواسطة مادة بلورية حيث يحدث الحيود عندما تكون الاطوال الموجية تطابق الابعاد بين المستويات البلورية وبذلك نستنتج

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

رابعاً: مبدأ اللادقة لهايزنبرك Hisenberg Uncertainty principle

وضع هايزنبرك مبدأ الذي ينص على انه (لا ي زوج من المتغيرات المعينة لا يمكن تحديد قيمتها في ان واحد بدقة عالية) وحسب ميكانيك الكم:

1) possition and momentum

2) energy and Time

بمعنى بسيط لا يمكن تعيين موقع الالكترون وزخمه في نفس الوقت بدقة عالية. وهناك حدود للدقة اذا تم تحديد الموقع (الازاحة) تزداد عدم الدقة في قيمة الزخم، واذا تم تعيين الزمن للعالم الجزيئي أو الذري بدقة تزداد اللادقة في تعيين طاقة الحالة.

لذا التفسير الرياضي لمبدأ اللادقة لهايزنبرك يمكن اشتقاقه على اساس علاقة دي بروي وعلاقة اينشتين

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{—— (1)}$$

$$E = h\gamma \quad \text{—— (2)}$$

بالنسبة لحركة الموجة تعطى حسب معادلة الموجة وهي

$$\Psi(x,t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \gamma t \right) \quad \text{—— (3)}$$

$\Psi_{(x,t)}$ — يمثل الدالة الموجية

A — سعة الموجة

x — الازاحة (الاحداثي او الموقع)

γ — تردد

t — زمن

$K = \frac{1}{\lambda}$ ويمكن ان نكتب اختصاراً حيث ثابت

لذا نضع العلاقة

$$\Psi_{(x,t)} = A \sin 2\pi (Kx - \nu t) \quad (4)$$

وبواسطة تكامل فورير مع الترتيب والاختصار نحصل على حركة الموجة لمبدأ الحالات الآتية

$$(1) \quad \Delta x \cdot \Delta k = \Delta x \cdot \frac{1}{\lambda} \geq \frac{1}{4\pi} \quad (5)$$

$$(2) \quad \Delta t \cdot \Delta \nu \geq \frac{1}{4\pi} \quad (6)$$

ΔK ← تحول مقلوب الطول الموجي

$\Delta \nu$ ← التغير بالتردد

Δt ← الزمن اللازم لمرور الموجة

Δx ← مدى انتشار جيب الموجة في الفضاء (الزمن)

لذلك يمكن ايجاد علاقة هايزنبرك كما يلي

(أ) علاقة هايزنبرك للموقع والزخم

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h} \quad (2)$$

بالتعويض في العلاقة اعلاه ينتج

$$\Delta x \cdot \Delta p / h \geq \frac{1}{4\pi}$$

$$\therefore \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

اي ثابت يقسم على 2π دائما

وعند التعويض بالعلاقة العلاقة

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

اي حاصل عدم الدقة في الزخم * عدم الدقة في الموقع يساوي او اكبر من

$\frac{\hbar}{2\pi}$ فاذا زادت الدقة في قياس الموقع يزداد عدم الدقة بالزخم

ب- علاقة هايزنبرك الطاقة مع الزمن

من خلال العلاقات الاتية

$$E = h\nu \quad \text{——— (1)}$$

لذا التغير بالطاقة

$$\Delta E = h\,\Delta\nu \quad \text{——— (2)}$$

بالتعويض في علاقة التردد مع الزمن نستنتج

$$\Delta t \cdot \Delta E / h \geq \frac{1}{4\pi}$$

$$\because \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\therefore \Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

هذا يعني كلما كان العمر الزمني للحالة المثارة قصير يزداد عدم الدقة في مستوى الطاقة لذلك تكون الدقة الجزيئية في الحالة الارضية مستقرة اي عدديا

ان عمرها الزمني طويل لذا يكون عدم الدقة في المستوى قليل اي مستوى الطاقة اكثر تحديداً.

ان معادلات هايزنبرك ليست اخطاء تجريبية التي تعتمد على اجهزة قياس وانما شيء موروث في ميكانيك الكم وبسبب عدم دقة هذه النتائج تكون حسابات ميكانيك الكم يعبر عنها بدلالة الاحتمالية

Q: What is Uncertainty for momentum, if You know the uncertainty for position is 100 pm

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 8

اعداد الدكتور حسن صبيح

~~[illegible]~~ أشنيق

محاضرة - ١١ -

تجربة

(3) الطيف الذري Atomic Spectra

في حالة اثارة الذرات تبعث اشعاعاً وهنا الاشعاع يوفر معلومات تمثل طبيعة التركيب الالكتروني للذرات وذلك التجارب العملية على أن اطياف الامتصاص Apsorption او الانبعاث Emission للذرات لا تكون مستمرة وانما تتكون من عدد من خطوط طيفية ذات الترددات المحددة.

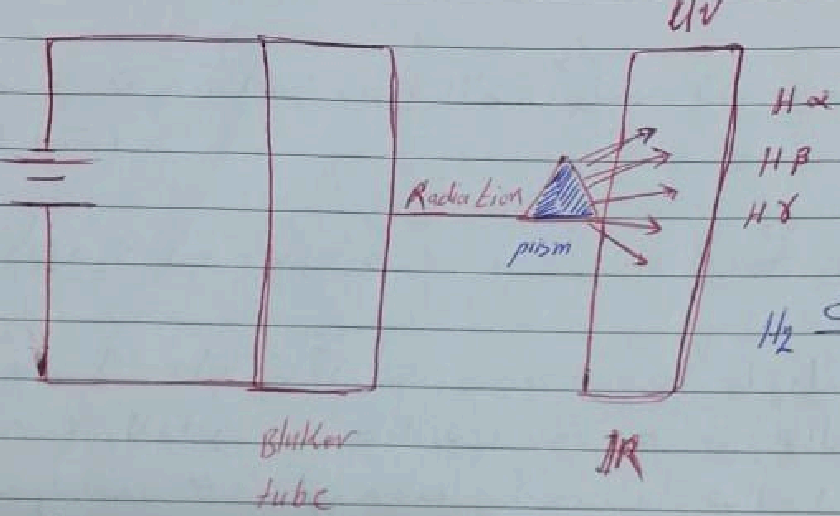
اول عالم وضع الاطياف الذرية هو نيوتن حيث تم امرار ضوء الشمس خلال موشور زجاجي ووجد انه يتحلل الى مجموعة الوان من البنفسجي الى الاحمر ولعدم وجود مناطق منفصلة بين لون وآخر سمي هذا الطيف بالطيف المستمر واطلق على طيف الانبعاث المستمر Continuose emission Spect.

((هو مجموعة الالوان المتحللة لضوء الشمس والتي تبدأ من اللون البنفسجي وتنتهي باللون الاحمر وتكون متصلة اي مستمرة مع بعضها))

يوجد طيف اخر يسمى طيف الانبعاث الخطي Line emission Spectrum

((هو مجموعة الالوان المتحللة لذرات عنصر تقع في مجال البنفسجي وتكون الوانه منفصلة اي ينفصل كل لون عن الاخر مسافات معتمة وكبيرة نسبياً ويكون لكل عنصر طيف خطي مميز عن غيره من العناصر))

من التعادل الاصري للطيف الذري هو عند وضع الهيدروجين في انبوبة مفرغة كهربائياً تحت ضغط واطئ وفولطية عالية تسمى هذه الانبوبة انبوبة بلوكر Bluker tube ينبعث منها فوتونات عند تحليله بالموشور حيث تتكون الطيف من خطوط طيفية منتظمة يعني هذا الطيف (طيف غاز الهيدروجين الذري ناتج من تفكك جزيئات الغاز وهذه الخطوط تسمى خطوط الطيف ((line Spectra .



$$H_2 \xrightarrow{\text{تفكك}} 2H^{(\cdot)} \xrightarrow{\text{اثارة}} 2H^{(\cdot)}$$

تفكك غاز الهيدروجين الى ذرات الطاقة تؤدي الى اثارة الذرات المتفككة الى ذرات الهيدروجين المثارة وبذلك يمكن حساب ((التردد ، الطول الموجي ، العدد الموجي)) وحسب العلاقات الاتية.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}\right) \quad (1)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad (2)$$

n : اشارة الى مستويات طاقة تكون 1 2

$((n_j < n_i))$ $((n_1 < n_2))$

لذلك عبّر عنها بالعلاقة الآتية

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R_H = Rydberg Constant ثابت ريدبيرج

$= 109677.6\ cm^{-1}$

لتفسير هذه الظاهرة تعود الى التركيب الذري وهناك محاولات (نظريات)

① نظرية رذرفورد Rutherford

افترض ان الذرة عبارة نواة موجبة يحيط بها الشحنات في حالة حركة ، الالكترونات عبارة عن شحنة في حالة حركة مستمرة حسب النظرية الكهرودينامكية لذا حركة اي جسم مشحون يصاحبها انبعاث اشعاع كهرومغناطيسي بصورة مستمرة وبذلك الطاقة ستقل وتقل وسيسقط الالكترون داخل النواة

نستنتج ان فكرة رذرفورد للتركيب الذري (غير مستقرة) حيث عندما يتحرك الالكترون حركة حلزونية (Spril) فان الاطياف الناشئة تكون مستمرة وليس خطية وهذا غير صحيح لان الاطياف يجب ان تكون خطية

ب) نظرية بور Buhr theory

• وضع عالم الفيزياء الدنماركي بور بأن الالكترونات موجودة ضمن مستويات للطاقة لذلك وضع مجموعة فرضيات للتركيب الذري

① طاقة الذرة محددة او مكماة وهناك حالات معينة للطاقة تدعى بالحالات المستقرة

② الذرة في حالتها المستقرة لا تشع اشعاعاً كهرومغناطيسياً عند انتقال الذرة من حالة الى اخرى يجب ان تمتص طاقة او تبعث طاقة

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

③ يكون الالكترون في حالة حركة دائرية

④ يتحرك الالكترون بمدارات دائرية حول النواة ويخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكية

$$E_T = T + V$$

الناتجة عن قوة تجاذب الكهروستاتيكي بين الالكترون والنواة وبذلك تمتص طاقة على اشكال فوتونات وتكون الطاقة مكماة لذا يجب ان تكون المدارات محددة فقط

⑤ ان الالكترون في مداراته يمتلك زخم زاوي لذا نستنتج من فرضيات بور

⑥ ان الذرات لا تشع ب) انبعاث الضوء من الذرات بترددات معينة (لذا فهي ذات طاقة محددة معينة)

• وبذلك علينا حساب الزخم الزاوي Angular moment "L"

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad \text{—— (1)}$$

$$L = n\hbar \quad \text{—— (2)}$$

$$\because L = mvr \quad \text{—— (3)}$$

بالتساوي

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad \text{———} \quad (4)$$

ومن هذه المعادلة تمكن من حساب نصف القطر والزخم حيث تمكن بور من خلال فرضياته من حساب اعداد نصف اقطار الاغلفة المسموح بها وكذلك طاقات الحالات المستقرة من خلال العلاقة الآتية

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z}$$

Z : العدد الذري

m : كتلة الإلكترون 9.11×10^{-31}

e : شحنة الإلكترون 1.6×10^{-19} Colum

بالنسبة الى ذرة الهيدروجين فان Z = 1 واذا كانت مستقرة n = 1 وبذلك يمكن ان نحسب نصف قطر ذرة الهيدروجين في الحالة المستقرة (نصف قطر بور a_0)

$$r_H = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z}$$

$n, Z = 1$

$$r_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

$$= 0.529 \times 10^{-8} \ cm^{-1} = 0.529 \ \mathring{A}$$

وبذلك يمكن اشتقاق معادلة خطوط الطيف الذري وكما يلي

$$\underline{\underline{E_n}} = \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{——} \quad (1)$$

طاقة مدار n

الإشارة سالبة حيث يتحرك الإلكترون بعكس الاتجاه

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{(1)^2} \\ E_2 &= \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{(2)^2} \end{aligned}\right] \quad \text{——} \quad (2)$$

$$\because \Delta E = h\nu \longrightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{——} \quad (3)$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$ emission انبعاث

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$$ Absorption امتصاص

لذلك التردد

$$\nu = \frac{E_i - E_j}{h} = \frac{1}{h}\left(E_i - E_j\right) \quad \text{——} \quad (4)$$

نعوض "2" في "4"

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_j} - \frac{1}{n_i}\right) \quad \text{——} \quad (5)$$

$$\therefore \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{ch^3}\left(\frac{1}{n_j} - \frac{1}{n_i}\right) \text{ —— } (6)$$

$$\text{wher } R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore \bar{\nu} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{ —— } (7)$$

معادلة خطوط الطيف الذري

واضح من المعادلة الاخيرة ان طاقة الالكترون مكماة (غير مستمرة) تعتمد على عدد الكم "n" $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

وبذلك طاقة ذرة الهيدروجين تتناسب مع مربع n

اي ان الطاقة

$$E = -\frac{Z^2 R}{n^2}$$

$$E \propto -\frac{1}{n^2}$$

الاشارة السالبة تعني الالكترون منجذب نحو النواة لذا كلما زادت قيمة n تزداد الطاقة وعندما $n = \infty$ فان

$E =$ صفر وهي حالة التأين

من قيمة Rh على اعتبار إن النواة ثابتة والالكترون في حالة حركة كذلك تم اهمال كتلة الالكترون مثلا ولكن اتضح فيما بعد إن النواة ليست مستقرة (ثابتة) اي إن النظام المكون من نواة والكترونات في حالة حركة لذا يجب اخذ كتلة النواة لذا نستبدل كتلة الالكترون بالكتلة المختزلة

$$\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}$$

الجدول الآتي يوضح سلاسل الانتقالات الالكترونية

Series	n_1	n_2	Radiation
① Lyman	1	2,3,4	UV
② Blmer	2	3,4,5 —	visbile
③ Baschen	3	4,5,6 —	IR
④ prackkt	4	5,6,7 —	IR
⑤ pfond	5	6,7,8 ...	IR

Ex: What is the wave length for lyman series for atomic H_2

Ionization energy طاقة التأين /٣

هي الطاقة اللازمة لإزالة الالكترون من مكان الارضي للذرة لتكوين ايون موجب والكترون حر.

يعبر عنها بوحدات الكترون فولت eV او erg
وهناك طاقة تأين وطاقة تأين ثانيه وهكذا

مثلاً لذرة متعادلة تتأين $A \longrightarrow A^+ + e^-$

$A^+ \longrightarrow A^{++} + e^-$

حيث الطاقة في ذرة H تعتمد على n فقط وإن اعلى طاقة $(n=\infty)$ لذلك تكون طاقة التأين من $n_1 = 1 \longrightarrow n_2 = \infty$
وعند التعويض في علاقة الطيف الذري

$$\acute{\nu} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$= R_H Z^2 \left(\frac{1}{(1)^2} - \underbrace{\frac{1}{\infty}}_{(0)} \right)$$

$\acute{\nu} = R_H Z^2$

وعند التحويل الى e.v يجب ان نحول الطاقة من
erg → e.v

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة - 9

اعداد الدكتور حسن صبيح

$E = \gamma' = R_H Z^2 C \quad X \, ev$

Chapter four الفصل الرابع 12 - خامسة

Quantum mechanic ميكانيك الكم

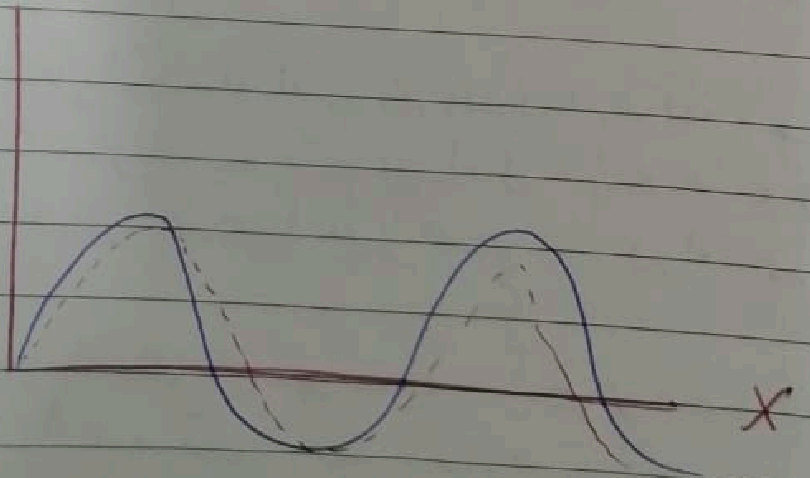
اصبح واضحاً أن حركة الجسيمات لا تخضع الى قوانين الميكانيك الكلاسيكية لذلك يجب صياغة ميكانيك كلي يعتمد على نظرية الكم حيث :-

1- وضع العالم الالماني هايزنبرك اول محاولة لصياغة ميكانيك كلي عام 1925 يعتمد على وحدات رياضية تدعى المصفوفات Matrix واطلق عليها ميكانيك المصفوفات.

2- اكتشف الفيزيائي النمساوي شرودنكر معادلة تخص الموجة التي سميت ميكانيك الموجة عام 1926 Schrodinger equation.

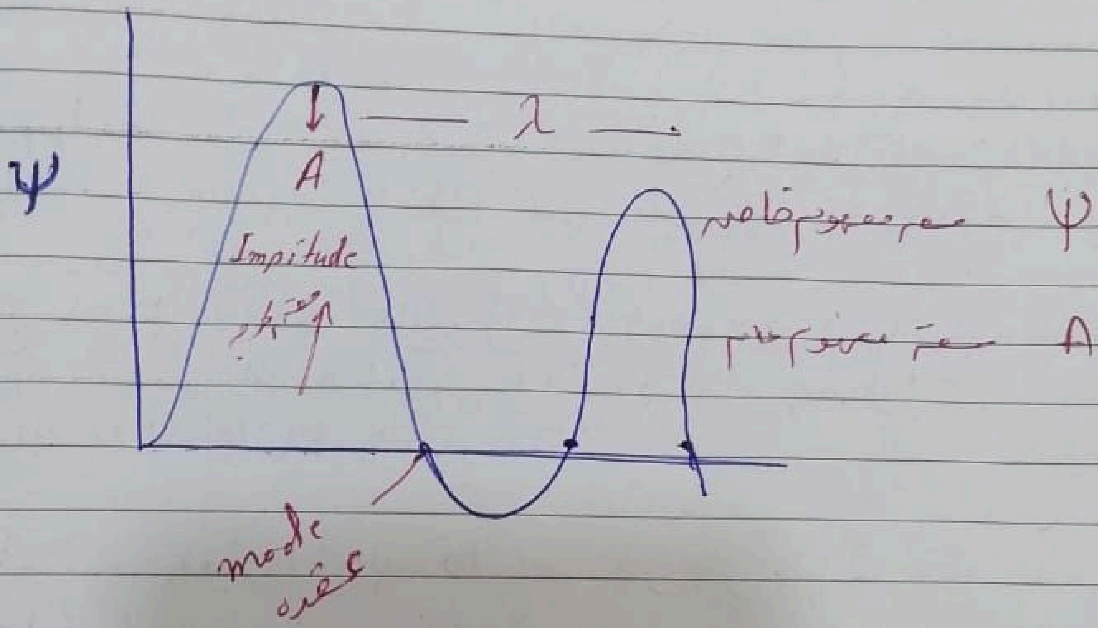
كما هو معلوم يوجد نوعين من الموجات

① الموجات المنتشرة diffusion wave



الموجة المستقرة مشابهة للموجات الناتجة عن حركة حبل حيث تكون
القعور غير ثابتة وتتغير مع الزمن

2- الموجة الواقفة Standing wave



الموجة الواقفة مشابهة لموجات الوتر لا تتغير فيها مواقع القمم و القعور وبذلك تحتوي على نقاط ثابتة الموقع (سعة الموجة = صفر)

وتسمى العقدة هي تلك النقاط التي تكون فيها سعة الموجة = صفر ،

لذا عندما يتحرك الالكترون الذي له حركة موجية عندما نفترض الموجة مستقرة يحدث تداخل اتلافي (هدام) اي الطاقة تساوي صفر وهذا غير صحيح . لذا استخدم الموجات الساكنة

ان للجسيمات صفات موجية عالية ومعها معادلة موجية لسلك مهتز. لذا اشتقت معادلة شرودنجر على معادلة الموجة المثلية وبذلك استخدم الموجات الساكنة التي تعنى بوجود نقاط ثابتة اي سعة الموجة تساوي صفر

اي ان الموجة ليس دالة الزمنية . وبذلك وجد شرودنجر
معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x,t)}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi_{(x,t)}}{\partial t^2} \qquad (1)$$

سرعة الموجة

وبذلك يمكن حساب سعة الموجة من خلال الحل العام للمعادلة
الآتية

$$\Psi_{(x,t)} = A e^{-i 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)} \qquad (2)$$

السعة ذات المفهوم الخاص (Ψ) تمثل ارتفاع الموجة من
المحور وتختلف مع اختلاف المسافة (الاحداثي والزمن) وخلال
قياس هذا الارتفاع يمثل طول مستقيم في الوسط لذا يسمى هذا
الخط بالسعة العظمى ويرمز لها (A) .

الانظمة التي تدرس هي انظمة اضمحلالية لذلك يجب التخلص
من الزمن ولذلك نقوم بعملية التجزئة بطريقة فصل المتغيرات
وكما يلي

$$\Psi_{(x,t)} = \Psi_{(x)} \cdot f(t) \qquad (3)$$

$$\Psi(x,t) = A e^{i 2\pi (x/\lambda - \nu t)} \qquad (4)$$

$$\Psi(x,t) = A e^{i 2\pi \frac{x}{\lambda}} \cdot e^{-i 2\pi \nu t} \qquad (5)$$

$$\Psi(x,t) = \Psi_{(x)} \cdot e^{-i 2\pi \nu t} \qquad (6)$$

نعوض 6 في 1

Ψ سعة مفهوم عام

A سعة مفهوم خاص

$i = \sqrt{-1}$

ν = تردد

λ = طول موجة

x = محور (احداثي)

$$\frac{\partial^2 \psi_{(x)} f(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi_{(x)} \cdot f(t)}{\partial t^2} \quad \text{——— (7)}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_{(x)} e^{-i2\pi y t}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi_{(x)} e^{-i2\pi y t}}{\partial t^2} \quad \text{— (8)}$$

تفاضل مرتين للزمن

$$\frac{\partial^2 \psi_{(x)} e^{-i2\pi y t}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \psi_x \frac{-i2\pi y \, e^{-i2\pi y t}}{\partial t} \quad \text{— (9)}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_{(x)} e^{-i2\pi y t}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \psi_{(x)} \cdot i^2 4\pi^2 y^2 \cdot \cancel{e^{-i2\pi y t}} \quad \text{— (10)}$$

$$= \frac{1}{v^2} \psi_{(x)} - 4\pi^2 y^2 \quad \text{——— (11)}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{-4\pi^2 y^2}{v^2} \psi(x) \quad \text{——— (12)}$$

$$\because \lambda = \frac{v}{y}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) = 0 \quad \text{——— (13)}$$

$$\because \lambda = \frac{h}{p}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi(x) = 0 \quad \text{— (14)}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad \text{——— (15)}$$

معادلة 12, 15 معادلة تفاضلية لا تعتمد على الزمن لذا تعتبر موجة ساكنة

$$E_T = T + V$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V$$

$$E = \frac{m^2 v^2}{2m} + V$$

$$E = \frac{P^2}{2m} + V$$

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

$$P^2 = 2m(E - V) \quad \text{—— (16)}$$

نعوض (16) في (15)

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi(x) = 0 \quad \text{—— (17)}$$

معادلة شرودنجر لا تعتمد على الزمن للإحداثي الواحد (x)

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial \Psi(x,y,z)}{\partial z^2}$$

$$+ \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi(x) = 0 \quad \text{—— (18)}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi(x) = 0$$

$$\nabla^2 \Psi(x,y,z) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi(x) = 0 \quad \text{—— (19)}$$

معادلة شرودنجر

الاثنين/

محاضرة - 13 -

1- Convert schrodinger to Eigen Valu equation

2- Exposition function

3- Pastulate for quantum mechanices

* تحويل معادلة شرودنجر الى معادلة قيم ذاتية (ثقلها الاشتقاق)

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi(x) = 0 \quad \text{——} \quad (1)$$

بالضرب * $\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - (E-V)\psi(x) = 0 \quad \text{——} \quad (2)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - E\psi(x) + V\psi(x) = 0 \quad \text{——} \quad (3)$$

$$\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V\psi(x)}_{Hamilton} = E\psi(x) \quad \text{——} \quad (4)$$

يمكن تحويل هذه المعادلة الى شكل قيمه ذاتيه

$$A\psi = E\psi \quad \text{——} \quad (5)$$

$$H\psi = E\psi \quad \text{——} \quad (6)$$

Exposition function — تفسير (تأويل الدالة)

Shrondinger exposition — التفسير الأول - تفسير شرودنجر

إن الدالة (ψ) تمثل سعة الموجة المصاحبة لحركة نظام متسلسل
دالة السعة وافترض ان دالة الموجة تمثل تغيرات الابعاد
وبذلك تفسير شرودنجر لا ينطبق على جميع
(الظواهر الموقعية)

تفسير ثاني Max born exposition ماكس بورن

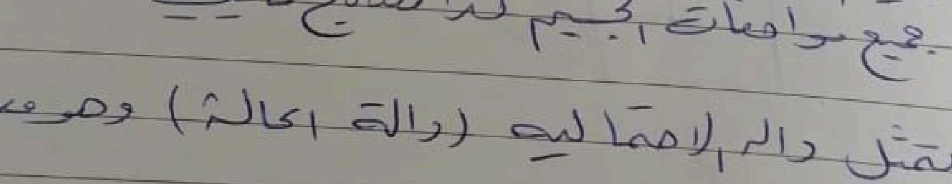
إن الدالة (ψ) هي دالة الاحتمالية
وفي عالم الاشياء الفيزيائية الاحتمالية لذلك الاعتبار
probablity بينما (ψ^2) تمثل كثافة الاحتمالية
جسم في موقع معين في الفضاء وهي تساوي مربع سعة الدالة الاحتمالية
لذا عند كتابة (ψ^2) تمثل دالة حقيقية او دالة مركبة Complex
وتكتب عند كتابة ($\psi^* \psi$) اما ان تكون حقيقية او
خيالية.

بالنسبة الى جسم واحد يتحرك باتجاه المحور (X) يجب معرفة الدالة
لانها تحوي جميع مواصفات الجسم لذا نستنتج ما يلي

(1) ψ_r تمثل دالة الاحتمالية (دالة الحالة) وهو مفهوم عام للدالة

(2) ψ_r^2 تمثل كثافة الاحتمالية وهو مفهوم خاص للدالة

لذا لتحديد موقع الجسم



3- $\psi_x^2\, dx$ تمثل احتمالية وجود الجسم ضمن جزء من المحور "x" ويمكن كتابتها بالشكل الآتي :-

$$(\psi_x^* \, \psi_x \, dx)$$

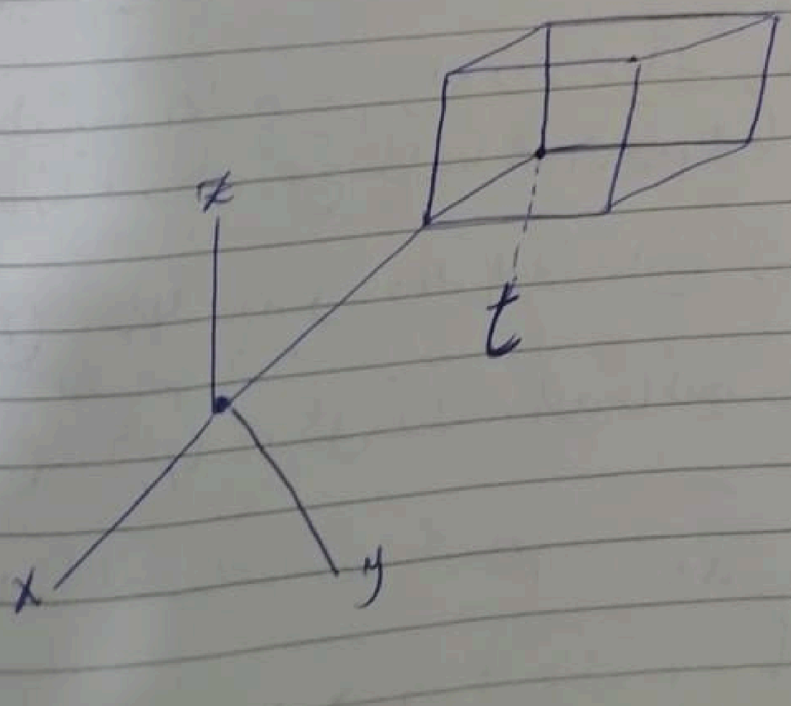
فائدة ψ^2 : هي عبارة عن دالة التثبيت بدلاً من أن تكتب بالشكل $\psi\,\psi$ يمكن أن تكتبها بالشكل الآتي

$$\psi^* . \psi$$

(4) $\psi^2\ x, y, z$ تمثل احتمالية وجود الجسم في حيز من الفضاء محدد (dx , dy , dz) لذا تكتب بالشكل الآتي

$$(\psi^2 \cancel{dx, dy, dz} \quad dx, dy, dz)$$

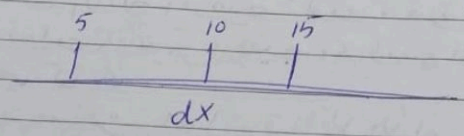
لذا عند وجود المحاور (x, y, z) متعامدة على بعضها ستكون متوازي مستطيلات (مكعب) وبالشكل الآتي



تاو

لذا يرمز للمحاور dx, dy, dz (t) وبذلك
يمكن كتابه الدالة بالشكل الآتي t $\psi^2_{x,y,z}$

وكلما يزداد عدد الحالة تزداد الاحتمالية كما في الشكل



لذلك يلجئ تأخذ التكامل.

وبذلك نستنتج الاحتمالية الكلية لوجود الجسيم ضمن المحور X هو كالآتي

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2_{x}\, dx = 1$$

وكذلك في حالة وجود الجسيم في كل الفضاء

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2_{x,y,z}\, dt = 1$$

احيانا الدالة لا تساوي واحد لذلك يجب ان تضرب
في مقدار لجعلها تساوي واحد.
اذا كانت هذه الدالة تساوي واحد يقال عنها دالة سوية
normalized function

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 10

اعداد الدكتور حسن صبيح

الحل

اذا كانت قيمة الدالة تساوي (١) فان الدالة يقال عنها بأنها دالة سوية او معايرة
Normalized function

لذا عندما تحقق الدالة الشرط يقال عنها معايرة او سوية والمعادلة الجديدة تدعى شرط السواء

خواص الدالة الموجية
properties for wave function

تكون متغيرة عن واقع فيزيائي لابد ان تتميز ببعض الخصائص اي دالة مقبولة (تراجع) وهي
acceptable function

① ان تكون مستوية اي ان التفاضل الاول والثاني يجب ان يكون مستمرين (دالة لها تفاضل)

② الدالة احادية القيمة .

③ للدالة قيمة محددة اي لا تأخذ قيمة ∞ .

④ لا نهائية الكلية في الفضاء
في هذه الحالة تدعى الدالة سوية Normalized function

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

وهذا يعني Ψ^2 تمثل كثافة الاحتمالية لوجود الجسيم لذلك التكامل الكلي في الفضاء يجب أن يساوي (1) لأن الجسيم موجود

٥) أن تكون الدالة قابلة للتكامل (أي يكون للدالة مربع قابل للتكامل) أي أن

$$\int \Psi^2 dx = 1 \quad \text{——— ①}$$

لذلك اذا كانت الدالة لا تساوي (1) يجب اجراء معايرة لهذه الدالة لذا نتبع الخطوات الآتية

1) اذا كانت الدالة لا تساوي (1)

$$\int \Psi \Psi \, d\tau \neq 1 \quad \text{——— ②}$$

2) نفرض هنا مقدار يساوي K

$$\int \Psi \Psi \, d\tau = K \quad \text{——— ③}$$

3) نضرب الدالة بثابت معايرة ($\tilde{N}$) حتى تصبح الدالة معايرة نضرب بثابت المعايرة وكما يلي

$$\int N\psi \, N\psi \, d\tau = 1 \quad \text{———} \quad (4)$$

بترتيب هذه المعادلة

$$N^2 \int \underbrace{\psi\psi \, d\tau}_{K} = 1 \quad \text{———} \quad (5)$$

$$N^2 K = 1$$

$$N = \sqrt{\frac{1}{K}} \quad \text{———} \quad (6)$$

نعوض في معادلة (4)

$$\int \sqrt{\frac{1}{K}}\,\psi \cdot \sqrt{\frac{1}{K}}\,\psi \, d\tau = 1 \quad \text{———} \quad (7)$$

$$\boxed{\frac{1}{K} \int \psi^2 \, d\tau = 1}$$

لذلك لتناسب او معايرة اي دالة يجب ان تحقق شرط السواء

postulates of Quantum Mechanics

فرضيات ميكانيك الكم

بالتسلسل

postulate 1 الفرضية الاولى

① هذه الفرضية تمثل اي حالة من حالات النظام الديناميكي المتكون من N من الجسيمات بواسطة الدالة (ψ) والتي يطلق عليها بالدالة الحالة او الدالة الموجية للنظام فاذا كانت لدينا الجسيمات $n_1, n_2, n_3, \ldots$ ومواقعها $r_1, r_2, r_3, \ldots$ لكي يكون شامل $(n_n \ldots r_n)$ توصف بدلالة الدالة (ψ) لذا يمكن كتابتها بالشكل الاتي

$$\psi(r_1, r_2, r_3 \ldots r_n t)$$

موقع — زمن

اي ان الدالة تحوي جميع المعلومات التي يمكن الحصول عليها تجريبياً من النظام.

لذلك لدراسة اي نظام يجب

① ان نضع معادلة ديناميكية لحركة جسيماتها.

② حل المعادلة للحصول على الدالة التي تمثل النظام

//

③ ايجاد وسيله لاستخلاص المعلومات من الداله

تميز الداله (التي تعبر او رمال في الكيمياء) لذلك تشمل مجموعه من اعداد الكم تعتمد عليها الداله نرمز لها (n, m, l) حيث اعداد الكم تصف حاله من حالات النظام الديناميكي حيث كذب

n // عدد الكم الرئيسي (الطاقه)
M // عدد الكم المغناطيسي (برم الالكترونات)
l // عدد الكم السمتي (شكل الطاقه)

لذلك يمكن توضيح الداله حسب تمثيل شرودنكر
(P) Schrodinger represantion
(~~[illegible]~~)

$$\int \Psi^*_{n,m,l}\,\Psi_{n,m,l}\, dx = 1$$

(ب) تمثيل ديراك   Dirac represantion

$$\text{bra}\ \langle n,l,m \mid n,l,M \rangle\ \text{ket}$$

$$\langle n,l,m \mid n,l,M \rangle = 1$$

كيت ket
رمزها $|i\rangle$
حيث i تمثل حالة معينه للنظام الذري
برا bra
رمزها $\langle i|$

1) ان احتمالية تواجد الجسيم الذي تصفه دالة الحالة مثل $\psi_{n(r)}$ في موقع r هو $\psi^*_{n(r)}\psi_{n(r)}dr$

اما العالم بورن اعطى ~~احتمال~~ وصف اخر لاحتمال تواجد الجسيم تحت الحجم $d\tau$

$$\psi^*_{n(r)}\psi_{n(r)}\,d\tau$$

2) احتمالية تواجد الجسيم تحت جميع الفضاء هو

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*_{n(r)}\psi_{n(r)}\,d\tau=1$$

عند التعبير عن هذه المعادلة بصيغة ديراك

$$\langle n|n\rangle=1$$

م 11

Second
postulate 2

الفرضية الثانية

observable // ملحوظة (wicked)

خاصية فيزيائية يمكن ملاحظتها عملياً مثل (الزخم، درجة حرارة ... الخ) تمثل الكميات الملحوظة بدلالة المؤثرات ومن صفاتها

linear

① خطية // هذه الصفة تشير التأثير على النظام بأكمله هي نفسها اذا كان التأثير انفرادي على المكونات وعند جمع النتائج.

hermetian

② هرمتية // تدرس في هذه الصفة الخواص الهرمتية بصورة عامة.

~~لذلك هذه المؤثرات تصاغ حسب قواعد عامة يتم فيها استخلاص المعلومات التي تحويها دالة الحالة لذلك الدالة (ψ) تحوي معلومات فيزيائية (الطاقة، الموقع، الزخم) لذلك يمكننا ايجاد العلاقة بين المتغير التقليدي ومؤثر ميكانيك الكم كما في الجدول.~~

11

13

الحـــو

الخاصية	التعبير الكلاسيكي	مؤثر ميكانيك الكم
الطاقة energy	E	$i\hbar = \frac{\partial}{\partial t}$ or $\because i\hbar = \frac{\hbar}{i}$ $\therefore E = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial t}$
الزمن time	t	t يمثل حاصل ضرب وبذلك لا ينتج شيء جديد
الموقع position	x, y, z	(x,y,z) عملية حاصل ضرب لذا لا تؤثر على الدالة التي تليها.
الزخم Momentum	P_x, P_y, P_z	$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}$ $\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial y}$ $\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial z}$

14

[illegible]

لذلك يمكننا تحويل قوانين الفيزياء الكلاسيكية الى قوانين ميكانيك الكم وذلك من خلال صياغة المؤثرات الكمية كما يأتي :-

① وضع المؤثر التفاضلي الخاص بالدالة لاحداثيات والزخوم الخطية فقط

② التعويض عن الاحداثيات والزخوم بما يقابلها في ميكانيك الكم (الجدول السابق).

properties of Hermetian qualities

صفات المؤثر الهيرميتي

يقال المؤثر هيرميتي للدالة اي دالة اذا (ψ_m, ψ_n) تحقق ما يلي

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, d\tau = \int (\hat{A} \psi_m)^* \psi_n \, d\tau$$

$$= \int (\psi_n^* \hat{A} \psi_m)^*$$

$$= \int \psi_n \hat{A}^* \psi_m^*$$

where $(\psi^*)^* = \psi^*$

$(\psi_n^*)^* = \psi_n$

$\downarrow$

شرودنكر

Schrodinger

$$\langle m | \hat{A} | n \rangle = \langle n | \hat{A} | m \rangle$$ Dirac

الكم

لذلك يجب ملاحظة الدوال الاتية

① الدالة المسوية normalizad function

اذا كانت لدينا دالتان (ψ_n, ψ_m) بشكل عام حيث $(n=m)$ او اذا كانت لدينا الدوال (ψ_n, ψ_n) لتحقيق صفة التسواء يجب ان تحقق الشرط الاتي

$$\int \psi_n \psi_n \, \partial t = 1 \quad \text{or}$$

$$\int \psi_m \psi_n \, \partial t = 1 .$$

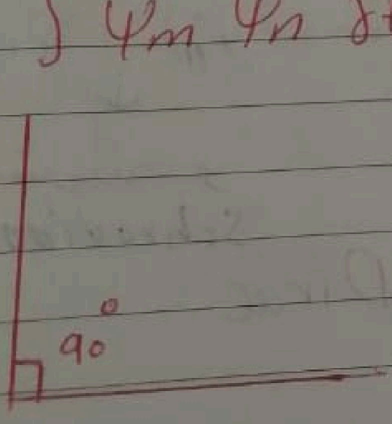
$$\langle n | n \rangle = 1$$

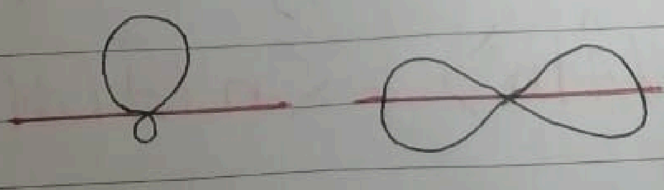
② الدوال المتعامدة orthogonal orthogonality

اذا كانت لدينا الدالتين (ψ_m, ψ_n) حيث $(n \neq m)$ فان الدالتين متعامدتين اذا تحقق الشرط الاتي

$$\int \psi_m \psi_n \, \partial t = 0$$

شرط لا يحصل تهجين


90°



normalized orthogonality function

الدالة بالتعامد والسوية (المتعامدة السوية)

kronecker delta δ_{mn}

اذا كانت الدالة متعامدة ومتناسقة تعرف بدالة التعامد التناسبي وتعطى بـ δ_{mn} كرونكر

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = \delta_{mn} \begin{cases} m = n & \int \psi_m \psi_n \, d\tau = 1 \Rightarrow \delta_{mn} = 1 \\ m \neq n & \int \psi_m \psi_n \, d\tau = 0 \Rightarrow \delta_{mn} = 0 \end{cases}$$

prove that position (op) by x the Hermetion (op)

مثال// اثبت ان مؤثر الموقع (الاحداثي) بدلالة x مؤثر هيرميتي

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, d\tau \qquad \text{where } \hat{A} = \hat{X}$$

$$\int \psi_m^* \hat{X} \psi_n \, d\tau = \int (\psi_n^* \hat{X} \psi_m)^* = \int \psi_n \hat{X}^* \psi_m^* \, d\tau$$

since $\hat{X}^* = \hat{X}$; X حقيقية

فإن $\hat{X}$ حقيقي . actual

واجب

Q/ prove that linear momentum (op) by dX the Hermetion (op)

جامعة المثنى- كلية العلوم

قسم الكيمياء- المرحلة الرابعة

مادة الكم-المحاضرة 11

اعداد الدكتور حسن صبيح

$$= \int \psi_m^* \hat{P}_x \psi_n \, d\tau$$

وبذلك تم تحقيق الصفة الهيرمتية للمؤثر بدلالة الزخم $\hat{P}$

خواص المؤثرات الهيرمتية ع
Hermetion (op) properties

① تكون القيم الذاتية للمؤثرات الهيرمتية حقيقية دائماً وهذا التعبير يتم باستخدام المؤثرات لتمثيل الكميات الملحوظة لان قيم هذه الخواص فيزيائية لذا تعتبر كميات حقيقية

نفترض ان الدالة (ψ_n) هي دوال حقيقية للمؤثر الهيرمتي $\hat{A}$ لذلك لتحقيق معادلة القيم الذاتية

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

حيث ان a_n تمثل القيم الذاتية للدالة ψ_n وبذلك يمكن اثبات الصفة الحقيقية للمؤثر الهيرمتي كما يلي ع

① نضرب المعادلة بالدالة المركبة ψ_n^*

$$\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n = a_n \underbrace{\int \psi_n^* \psi_n \, d\tau}_{\text{منتظمة}=1} = a_n \quad ①$$

② وعند تطبيق الصفة الهيرميشية

$$\int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n = \int (\Psi_n^* \underbrace{\hat{A} \Psi_n}_{a_n \Psi_n})^* = a_n^* \int \underbrace{\Psi_n \Psi_n^*}_{=1} d\tau = a_n^*$$

$\boxed{a_n = a_n^*}$ Hermetion actul

اما يأتي اثبت $a_n = a_n^*$ او Hermertion actul

③ ان الدوال الذاتية المقابلة للقيم الذاتية مختلفة بمؤثر هيرميتي تكون متعامدة.
orthogomal

لاثبات ذلك نأخذ دالتين مختلفتين هما ($\Psi_n \Psi_m$)

$$a_m \Psi_m = \hat{A} \Psi_m$$

$$a_n \Psi_n = \hat{A} \Psi_n$$

$$\int \Psi_m^* \underbrace{\hat{A} \Psi_n}_{a_n \Psi_n} = a_n \int \Psi_m^* \Psi_n \, d\tau \quad \text{---} \; ①$$

اذا ان المؤثر $\hat{A}$ يؤثر على الدالة Ψ_n حسب معادلة القيم الذاتية

لما كان المؤثر $\hat{A}$ هو مؤثر هيرميتي لنا يمكن
الصفه بدلالة الصفه الهيرميتيه وهي

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n = \int (\psi_n^* \underbrace{A\psi_m}_{a_m\psi_m})^* d\tau = a_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (1)$$

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau \quad (2)$$

يمكن مساواة المعادلتين لنا نستنتج

$$a_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = a_m \int \cancel{\psi_m^* \psi_n a_m} \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

$$a_n - a_m \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$$ hermetion orthogonal

orthogonality

Commute ③ الصفه التبادلية

ان تبادل المؤثرات $\hat{A}$ ، $\hat{B}$ يكون لهما نفس المجهول
من الدوال الذاتية
هي دالة المؤثر $\hat{A}$ ذاتية ψ_n كما يلي

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

a_n : تمثل القيمة الذاتية للمؤثر $\hat{A}$

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$$

كان A متناسب مع B
لذلك يمكن ان نثبت

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n$$
$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$
$$\hat{B}\psi_n = b_n \psi_n$$

مهم

$$\hat{A}\hat{B}\Psi_n = \hat{B}\hat{A}\Psi_n$$

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$$

$$\hat{B}\Psi_n = b_n\Psi_n$$

$$\hat{A}\hat{B}\Psi_n = \hat{A}(\hat{B}\Psi_n) = b_n\hat{A}\Psi_n = b_n a_n \Psi_n$$

$$\hat{B}\hat{A}\Psi_n = \hat{B}(\hat{A}\Psi_n) = a_n\hat{B}\Psi_n = a_n b_n \Psi_n$$

$$\therefore b_n a_n \Psi_n = a_n b_n \Psi_n$$

∴ المصفوفة hermetion Commute

الكم

المحاضره 12

Postulate $\boxed{3}$
the Third
الفرضيه الثالثه

اذا كانت المؤثر $\hat{A}$ يمثل كميه معينه وله مجموعه من الدوال الذاتيه التي تحقق المعادله الاتيه

$$\hat{A}\,\psi_n = a_n\,\psi_n$$

فاذا اجريت سلسله من القياسات لمعرفة قيمه الكميه فان نتائجها يجب ان تعطي كلها قيمه واحده هي (an) (an)

postulate fourth $\boxed{4}$
expection valua
الفرضيه الرابعه

اذا كان المؤثر $\hat{H}$ يمثل كميه ملحوظه لنظام توصفه الداله (ψ_n) وهي ليست داله ذاتيه للمؤثر $\hat{A}$ فان اجراء سلسله قياسات على الكميه (an) لا تعطي قيمه واحده بل مجموعه من القيم مختلفه موزعه حول متوسط عددي يدعى بالقيمه المتوقعه
expectation values

$$\langle E_{exp}\rangle = \frac{\int \psi^{*}\hat{A}\,\psi\,d\tau}{\int \psi^{*}\psi\,d\tau} = \frac{\langle n|\hat{A}|n\rangle}{\langle n|n\rangle}$$

ملاحظة// اذا كانت الدالة سوية فأن التكامل = 1

ان الفرضية الثالثة حالة خاصة من الفرضية الرابعة
لأن دالة (ψ_n) حصرنا تكون دالة ذاتية الى
المؤثر $\hat{A}$ فأن القيمة المتوقعة هي القيمة الذاتية
A_n

قالي

Ex) Calculate the expectation value for $\frac{d}{dx}$ on $e^{i\alpha x}$ function Knowing $\psi = e^{+i\alpha x}$, $\psi^* = e^{-i\alpha x}$

Sol)

$$\langle E_{exp} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} = \frac{\int \psi^* \frac{d}{dx} \psi \, dx}{\int \psi^* \psi \, dx}$$

$$= \frac{\int e^{-i\alpha x} \frac{d}{dx} e^{+i\alpha x} \, dx}{\int e^{-i\alpha x} \cdot e^{+i\alpha x} \, dx} = \frac{\int e^{-i\alpha x} \, i\alpha \, e^{+i\alpha x} \, dx}{\int e^{0} \, dx}$$

$$= \frac{i\alpha \int e^{-i\alpha x} \cdot e^{+i\alpha x} \, dx}{\int dx} = \frac{i\alpha \int e^{0} \, dx}{\int dx} = \frac{i\alpha \, dx}{dx}$$

$$= \frac{i\alpha x}{x}$$

$$\therefore \langle E_{exp} \rangle = i\alpha$$

fifth postulate الفرضية الخامسة

توجد وسائل كثيرة في ميكانيك الكم والطيف تهتم بظواهر تعتمد على الزمن في هذه الحالة نستخدم معادلة شرودنكر المعتمدة على الزمن. لوصف نظام معين يعتمد على الزمن حسب ميكانيك الكم لابد من استخدام معادلة شرودنكر (تعتبر دالة للزمن) لذلك سميت معادلة شرودنكر الزمنية او البعد الرابع (الزمن) وهي كالاتي

$$\hat{H}\,\Psi(x,t) = -\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1)$$

بصورة عامة من الصعب ايجاد حل لمعادلة شرودنكر معتمدة على الزمن ولكننا يمكن فصل المتغيرات $(\Psi_{x,t})$ وكما يلي

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\,\Psi(x,y,z) = -\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2)$$

يجب فصل المتغيرات

$$\Psi_{(x,t)} = \Psi_{(x)}\cdot f(t) \quad (3)$$

التعويض (٤) (٢) في (١) وقسمة الطرفين على $\psi(x).f(t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{\psi_x}\cdot\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+V(x)=-\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial f(t)}{\partial t}\cdot\frac{1}{f(t)} \quad (٤)$$

بما ان طرفي المعادلة الاخيرة تعتمد على متغيرين مختلفين الطرف الايمن يتضمن t والايسر تعتمد على x لذلك كلاً من الطرفين يساوي ثابت وبذلك تصبح المعادلة بالشكل الاتي

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{\psi_x}\cdot\frac{\partial^2\psi_x}{\partial x^2}+V(x)=E \quad (٥)$$

وهي معادلة شرودنكر غير معتمدة على الزمن لذلك يمكن كتابتها بصورة مختصرة

$$\boxed{\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)}$$

س/ المقارنة بين فرضية الثانية والخامسة.

جامعة المثنى

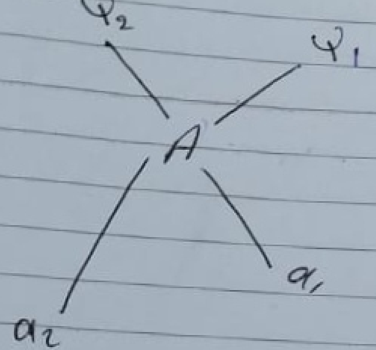
كلية العلوم/ قسم الكيمياء

كيمياء الكم / مرحلة الرابعة

اعداد ا. م. د حسن صبيح

الاتحاد الخطي للدوال
Function linear Combination

اذا كان لدينا دالتين (ψ_1 , ψ_2) مشتركتين متشابهتين خاصيتين ومستقلتين لمؤثر واحد هو $\hat{A}$ ولهما قيمتان خاصيتان مكونتين ($\bar{a}_1$, $\bar{a}_2$)



لذلك يمكن تمثيل الدالتين بدالة واحدة عبارة عن الاتحاد الخطي لهما تكتب بالشكل الاتي

$$\boxed{\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2} \quad (1)$$

c_2 , c_1 معاملات الدالتين للاتحاد الخطي

كيف نبرهن ان الدالة ليست خاصية للمؤثر A -
بحسب ملاحظة ما يلي

١- من معادلة الافتراض للدوال

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad \text{—— (1)}$$

(2) نؤثر على الدالة بالمؤثر $\hat{A}$

$$\hat{A}\psi = \hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \quad \text{—— (2)}$$

(3) حتى تكون الدالة دالة ذاتية للمؤثر $\hat{A}$ يجب ان تحقق الشرط بدلالة القيمة الذاتية a

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \quad \text{—— (3)}$$

(4) حتى تكون الدالتان ذاتيتان يجب تحقق المعادلات الآتية

$$\left.\begin{aligned} \hat{A}\psi_1 &= a_1 \psi_1 \\ \hat{A}\psi_2 &= a_2 \psi_2 \end{aligned}\right\} \quad \text{—— (4)}$$

ولكن عند العودة الى معادلة (3) وفتح الاقواس نلاحظ ما يلي

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2$$

$$= c_1 a \psi_1 + c_2 a \psi_2 \quad \text{—— (5)}$$

من الملاحظ أن ثنائية المعادلة بالشكل الآتي أي
دالة ... ذاتية:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

Exact solution of Schrodinger equation for Som Simple System

الحلول الدقيقة لمعادلة شرودنكر للأنظمة البسيطة

من خلال دراستنا للفصول السابقة يمكن كتابة معادلة شرودنكر لأي نظام فيزيائي تكون معقدة جداً وهناك حل معادلة شرودنكر تقتصر على أنظمة بسيطة وهذه تساعد على فهم العديد من المفاهيم الأساسية للكيمياء الكم ومن هذه الأنظمة تشمل دراسة نظام الجسيم الحر ونظام الجسيم في صندوق ذو بعد واحد ومتعدد الأبعاد ونظام المتذبذب التوافقي

1) الجسيم الحر (Free Particle)
نأخذ جسيماً يتحرك بصورة حرة في الفضاء بحيث تكون الطاقة الكامنة له ثابتة أو مساوية للصفر، إذا كان الجسيم باتجاه واحد فقط (x)

لذلك يمكن كتابة مؤثر هاملتون لهذا الجسيم

$$\hat{H} = T + V \quad , \text{ if } V = 0$$

$$\hat{H} = T$$

$$\because \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{——} \quad ①$$

$$\because \hat{H}\psi = E\psi \quad \text{——} \quad ②$$

نعوض ① في ②

$$\therefore \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi = E\psi \quad \text{——} \quad ③$$

نرتب معادلة (3)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi - E\psi = 0 \quad \text{——} \quad ④$$

نهتم بالحد $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$ لذلك يجب التخلص من الحد $\left(\frac{-\hbar}{2m}\right)$

ولذلك نضرب في $\left(\frac{-2m}{\hbar^2}\right)$ لذلك تصبح المعادلة

بالشكل الآتي

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \quad \text{——} \quad ⑤$$

نفرض ثابت

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{——} \quad ⑥$$

نعوض 6 في 5

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + k^2\psi = 0 \quad \text{——} \quad ⑦$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + k^2\right)\psi = 0 \quad \text{——} \quad ⑧$$

98 50

ونستطيع كتابة معادلة شرودنجر تمثل معادلة موجية بعد التعويض بالثوابت مع الاختصار والترتيب وهي معادلة لجسم يتحرك باتجاه المحور X .

$$\Psi_{(x)} = C e^{\pm ikx}$$

الإشارة + ← تشير الى جسم يتحرك باتجاه محور X الموجب

الإشارة − ← تشير الى جسم يتحرك باتجاه X السالب

الإثنين 25/12/017 محاضرة 16 -

② particle in box جسيم في صندوق

جسيم يتحرك من صفر ← a على المحور x له طاقة حركية فقط a

(الطاقة الكامنة = صفر) لذلك يجب وضع حد حتى لا يتجاوز الموقع a

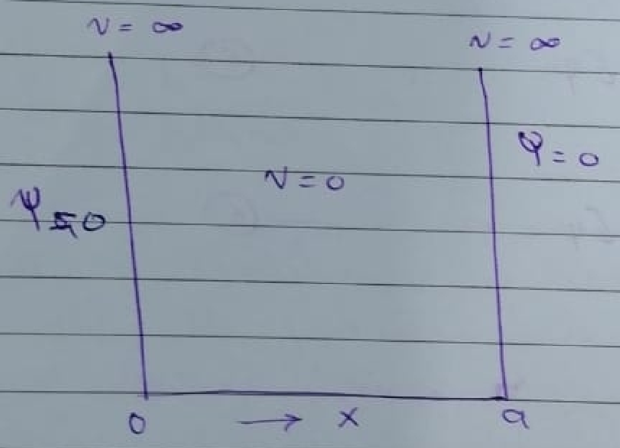
(نضع حاجز ويعبر عن الجسيم بدالة خارج حدود ~~[illegible]~~ الكاينز

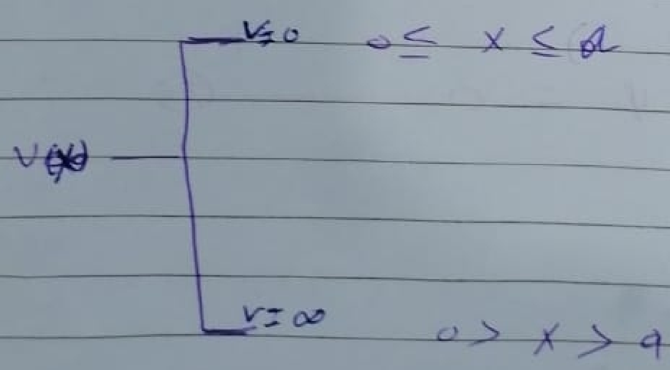
تكون الدالة $\psi=0$ لذا استخدام معادلة شرودنجر في ابسط الانظمة هي .

① حالة جسيمية مقيدة الحركة في صندوق وباتجاه واحد من 0 ← a

② نفرض الطاقة الكامنة داخل الصندوق = صفر وخارجه = ما لا نهاية

③ الخواص المراد تحديدها الطاقة والدالة الذاتية للنظام ويتم ذلك حسب الشروط الآتية





بما يمكن كتابة مؤثر هاملتون لجسيم في صندوق

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad \text{——— (1)}$$

المعادلة شرودنجر

$$\hat{H}\psi_{(x)} = E\psi \quad \text{——— (2)}$$

نعوض (1) في (2)

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x) = E\psi \quad \text{——— (3)}$$

$(V = 0)$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad \text{——— (4)}$$

نضرب في $\frac{-2m}{\hbar^2}$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-2m}{\hbar^2} E\psi \quad \text{——— (5)}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad \text{——— (6)}$$

نفرض

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = K^2$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + K^2 \psi = 0 \quad \text{——— (7)}$$

بعد إجراء العمليات الرياضية اللازمة نحصل على قيمة كل من الطاقة والدالة الموجية

(أ) تعيين دالة الموجة بالعلاقة الآتية

$$\boxed{\psi_{n(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \; \sin \frac{n\pi x}{a}}$$

ب- تعيين الطاقة

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

n: تمثل أوطأ طاقة يمتلكها الجسم موجود بأوطأ مستوى أي الصفر تسمى طاقة نقطة الصفر

Zero point energy

هي الطاقة التي يملكها الجسم عندما يكون في أوطأ مستويات الطاقة أي $n = 0$ لذا

$$E = \frac{h^2}{8 m a^2}$$

لذا نستنتج :-

① حالة الجسم في صندوق تشابه الالكترون في سلك معدني أي جهد الالكترون يبقى ثابت في السلك ولكن عند وصوله لنهاية السلك يزداد جهده بصورة حادة أي أن طاقة الالكترون تحتاج الى طاقة عالية جداً لكي لا يكون ~~ذ~~ إلى ما لا نهاية

② يستخدم النموذج لدراسة الكترونات π في البولي داينات المتعاقبة وحساب الطاقة التي يتحرك بها الالكترون ضمن الاواصر المزدوجة

$$-C = C - C = C - C = C-$$

Conjugat poly enes

③ حالة الجسيم خارج الصندوق احادي البعد
particle out put the box

ان الدالة التي تمثل نظام (Ψ) داخل الصندوق الاحادي البعد هي الطاقة لذلك المؤثر المستخدم وهو مؤثر هاملتون

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad \text{———} \quad ①$$

الدالة الذاتية لحل معادلة شرودنكر تمثل معادلة القيمة الذاتية

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{———} \quad ②$$

نعوض ① في ②

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\, \Psi(x) = E\Psi \quad \text{———} \quad ③$$

$$V = \infty$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \infty\, \Psi(x) = E\Psi \quad \text{———} \quad ④$$

إن الطاقة (E(ψ)) وأن قيمة ... ... (= ψ(x))
لذا تصبح المعادلة

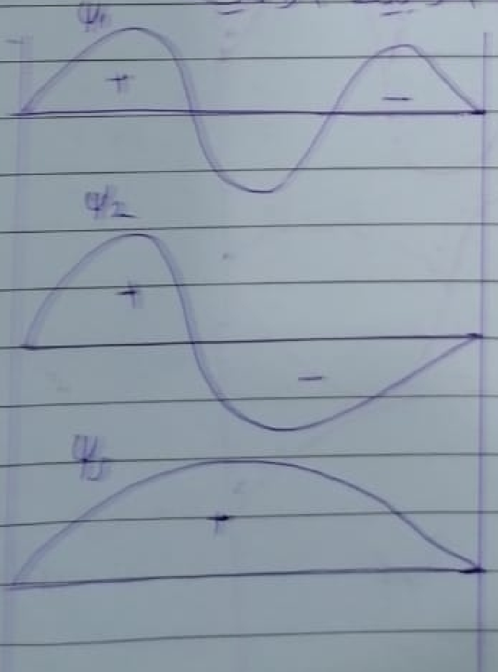
$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \infty\,\psi_{(x)} \quad (5)$$

من معادلة (5) فإن الدالة ... ... لا توجد
نظام طاقة ما لانهاية.

مثل هذه المعادلة لا تكون صحيحة رياضياً إلا إذا كانت قيمة
الموجية فيه ($0 = \infty$) ... ... $= \psi_{(x)}$ ...
أي أن الجسيم لا يتواجد خارج الصندوق ... ... الحصول على
علاقة بين شكل دالة الموجة والطاقة ... عدد الكم ...
العلاقة الآتية

$$\psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\sin\frac{n\pi x}{a}$$

لذلك لمعرفة قيمة الدالة الموجية عند أي نقطة ... أي ...
كمي يجب إدخال عدد الكم والمربع في المعادلة رقم (1)
وكما في أشكال الدالة الموجية الآتية



$n=3 \Rightarrow E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2} = \frac{h^2}{ma^2}$

$n=2 \quad E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2}$

$n=1 \quad E_1 = \frac{1h^2}{8ma^2}$

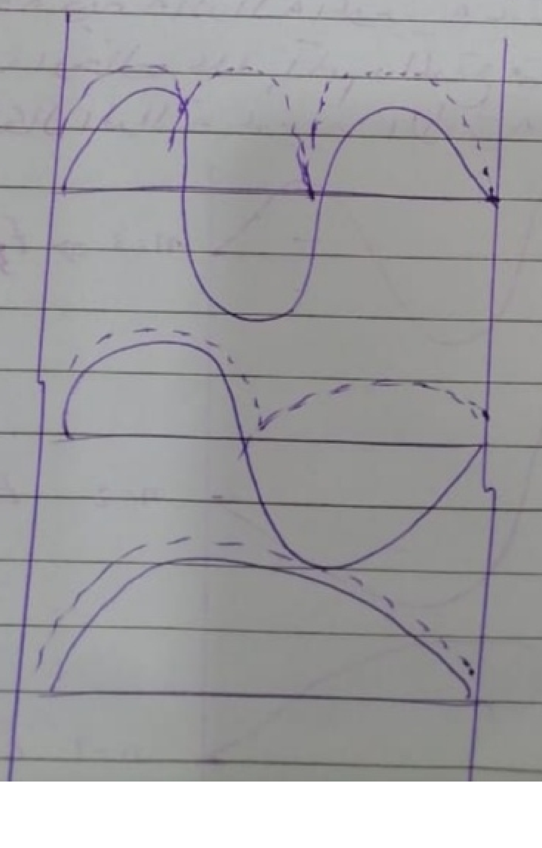
الفرق بين مستويين من الطاقة مثل E_1 , E_2

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$E_{21} = \frac{4\hbar^2}{8ma^2} - \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

$$= \frac{4\hbar^2}{8ma^2}$$

من خلال الرسم الحالة الأولى الخط الذي يمثل الدالة المتولدة.
ولكن في الحالة الثانية جزء من الدالة تحت الخط وهي دالة سالبة (وكل دالة سالبة نهمل) لذا فهي الدالة عندما تكون (ψ^2) لذا يجب أن نربع القيم الموجودة لدينا وبذلك يكون الرسم بالشكل الآتي (وهي الدالة التي تعبر عن النظام (ψ^2))



جامعة المثنى
كلية العلوم / قسم الكيمياء

كيمياء الكم / مرحلة رابعة

اعداد: أ.د حسن صبيح جبر

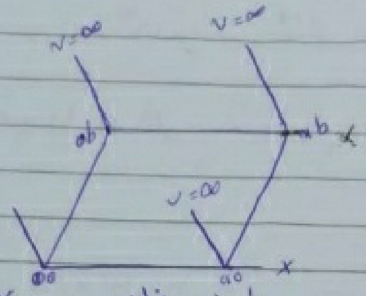
المحاضرة : 13

2021

8:30 AM

جسيم في صندوق ثنائي البعد

Body in a 2D box
two-dimensional



a x = طول الضلع
b x = طول الضلع

في حالة جسيم ثنائي البعد يكون هناك عددين كميين وقع الطاقة لذا نستنتج الطاقة

$$E_{n_1}(x) = \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2} \quad —①$$

$$E_{n_2}(x) = \frac{n_2^2 h^2}{8mb^2} \quad —②$$

$$E_{n_1,n_2}(x_\infty) = \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_2 h^2}{8mb^2}$$

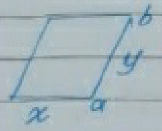
صورة عامة
$$= \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1}{a_2} + \frac{n_2}{b^2}\right) \quad —③$$

$$a = b$$

$$E_{n_1,n_2}(x_\infty) = \frac{h^2}{8m}\left(n_1^2 + n_2^2\right) \quad —④$$
صورة عامة

$$E_{1,2} = \frac{h^2}{8m}(1+4)$$

28/12/2017 الخميس - محاضرة - 17



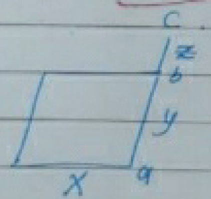
معادلة دالة الموجة لجسم يتحرك باتجاهين

$$\psi_{nx,ny}(x,y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \; \sin\frac{n_x \pi x}{a} \cdot \sin\frac{n_y \pi y}{b}$$

$$E_{nx,ny}(x,y) = E_{nx}(x) + E_{ny}(y)$$

$$\therefore E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

معادلة دالة الموجة لجسم يتحرك بثلاث اتجاهات



$$\psi_{nx,ny,nz}(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \cdot \sqrt{\frac{2}{c}} \; \sin\frac{n_x \pi x}{a} \; \sin\frac{n_y \pi y}{b} \; \sin\frac{n_z \pi z}{c}$$

$a = b = c$ المكعب

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{a}} \; \sin\frac{n_x \pi x}{a} \; \sin\frac{n_y \pi y}{b} \; \sin\frac{n_z \pi z}{c}$$

Degenrat الإنحلالية

نفرض جسم في صندوق ثنائي الابعاد بحيث $a = b$
لذلك علينا ايجاد الطاقة والدالة الموجية كما يلي

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \qquad \text{let } n = 1 , n = 2$$

$$E_{1,2} = \frac{h^2}{8ma^2} \left(n_1^2 + n_2^2 \right) \quad \text{(1)}$$

$$= \frac{h^2}{8ma^2} \cdot (1 + 4) \quad \text{(2)}$$

$$E_{2,1} = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot \left(\cancel{4} n_2^2 + n_1^2 \right) \quad \text{(3)}$$

$$= \frac{h^2}{8ma^2} (4 + 1) \quad \text{(4)}$$

$$E_{2,1} = E_{1,2}$$

اما الدالة الموجية (5)

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n \pi x}{a}$$

$$\psi_{1,2} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{4 \pi x}{a}$$

$$\psi_{2,1} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{4 \pi x}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$$

$$\therefore \psi_{1,2} = \psi_{2,1}$$

جامعة المثنى

كلية العلوم/ قسم الكيمياء

كيمياء الكم/ مرحلة الرابعة

اعداد أ. م. د حسن صبيح

∴ الدالتين مختلفتين $\psi_{1,2}, \psi_{2,1}$ لانهما مختلفتين ومتساويين بالطاقة لذلك انهما دالتين ثنائية الانحلال

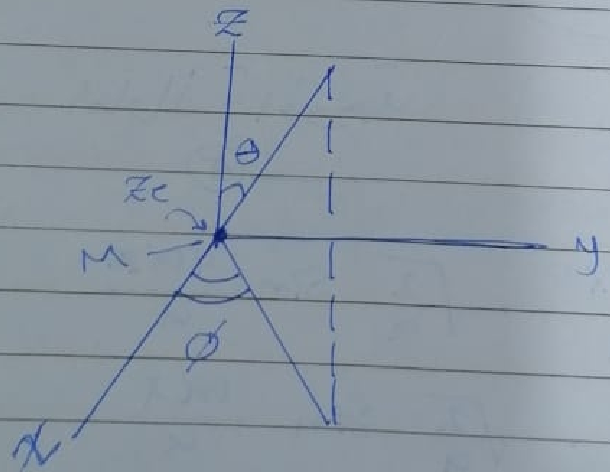
ذرة الهيدروجين والذرات المشابهة للهيدروجين
Hydrogen atom and Sam hydrogen atom

تتماثل ذرة الهيدروجين والايونات الشبيهة بالهيدروجين كمجموعة واحدة (Li , He) لانها تختلف عن بعضها فقط بالشحنة النووية ... تلاحظ الجدول

	النواة	الالكترون
شحنة	Ze (شحنة نووية)	e
كتلة	M	m

كتلة مختزلة = mass reduce

(٢) الاحداثيات Coordinate : لان النواة أثقل من الالكترون وعليه افتراض ان الالكترون في حالة حركة والنواة ثابتة وبذلك سوف تقترب من حالة الجسيم في صندوق



ب- مؤثر هاملتون ① $\hat{H} = T + V$

الطاقة الكامنة هي طاقة تجاذب الالكترون مع النواة حيث

ان

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad ②$$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad ③$$

كتلة البروتون (النواة) اكبر بمقدار 1846 مرة من كتلة الالكترون لذلك يمكن استبدال الكتلة المختزلة بواسطة كتلة الالكترون

أ- مؤثر هاملتون بدلالة الاحداثيات الكروية القطبية

تكون الحالة متماثلة حول المركز فإنه من الافضل استخدام الاحداثيات الكروية القطبية وان التعبير (∇^2) في الاحداثيات الكروية القطبية هو:

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\text{جزء قطري}} + \underbrace{\frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}}_{\text{جزء زاوي}} \quad ①$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \underset{L(op)}{\Lambda^2}\right) \quad ②$$

* الجزء القطري: البعد من النواة الى الالكترون $\bar{e}$
* Λ^2: مؤثر ليجندر Leagendrian operator

لذا عند استخدامه بالتعويض في المعادلة العامة واعادة الترتيب نحصل على ما يلي

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial(r,\theta,\phi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\sin\frac{\partial(r,\theta,\phi)}{\partial\phi}\right)$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\phi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0$$

"معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين" --- (3)

من معادلة (3) وطريقة فصل المتغيرات نحصل على:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{(r)}\cdot\Theta_{\theta}\cdot\Phi_{\phi} \qquad (4)$$

نعوض (4) في (3) (تم الصفحة على (4) مع الترتيب والاختصار

$$\frac{1}{R_{(r)}}\cdot\underbrace{\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R_{(r)}\right)\right\}}_{\text{"R" dependent}}+\underbrace{\left\{\frac{2mr^2}{\hbar}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\right\}}_{\theta\ \text{dependent}}+$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{1}{\Theta_\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta_\theta\right)+\left[\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{1}{\Phi_\phi}\cdot\frac{\partial^2}{\partial^2\phi}\right)\right.\right.$$

=

لذا نستنتج

1 إن الجزء المعتمد على R في معادلة 5 يدعى الجزء القطري ويعطي معلومات عن نصف قطر الالكترون في مختلف الاوربيتالات

$R_{(r)}$ = Redecal part

2 الجزء الزاوي Angular part

$$Y_{\theta,\phi} = \Theta_{\theta} \cdot \Phi_{\phi}$$

يعتمد على متغيرين θ , ϕ . الدالة Θ تحدد شكل اوربيتال في الذرة بدلالة اعداد الكم L, m, n

اما Φ تحدد اتجاه كل اوربيتال في الفضاء وكالآتي

$$\therefore \psi = R_{(n,L)} \cdot \Theta_{(L,m)} \cdot \Phi_m$$

6

$$= \underline{R(n,L \cdot Y(\theta,\phi))}$$

Theories Approx نظريات التقريب

طرق التقريب في كيمياء الكم طريقتان

① نظرية التشويش Perturbation theory.

تستعمل هذه الحالة او النظرية عندما الحالة المراد حلها تشبه حالة اخرى لها حل دقيق. مثلا يمكن حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين في الحالة المستقرة اي يمكن ان نفرض دالتها لذا نظرية التشويش تساعد في معرفة الحالة الزائية للذرة عند تعرضها مثلا لمجال كهربائي مغير (اذا كان كبير يصل تأين)

لو كان لدينا نظام مستقر يمثل المعادلة الآتية

$$H^{\circ}\Psi^{\circ} = E^{\circ}\Psi^{\circ} \quad \text{——— (1)} \quad \text{أصلية}$$

اما اذا كان لدينا نظام مشوش يشابه الأول لكن يختلف عنه الى حد لا يمكن معه حل معادلة شرودنجر له. لذا ...

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{——— (2)} \quad \text{نظام مشوش}$$

$$\because \; H = H^{\circ} + \lambda H' \quad \text{——— (3)}$$

$$\because \; \Psi = \Psi^{\circ} + \lambda \Psi' \quad \text{——— (4)}$$

$$\because \; E = E^{\circ} + \lambda E' \quad \text{——— (5)}$$

نعوض (3) (4) (5) في (2) نستنتج

$$\therefore \; (H^{\circ} + \lambda H')(\Psi^{\circ} + \lambda \Psi') = (E^{\circ} + \lambda E')(\Psi^{\circ} + \lambda \Psi')$$

[11]

② نظرية التغيير Variation theory

[illegible] تغير حالات [illegible]

[illegible]

[illegible] بالتخمين [illegible] وهذه

[illegible]

[illegible] دالة تجريبية قريب

[illegible]

ثم تغير هذه [illegible]

[illegible]

[illegible] دالة هي تلك التي تعطي

[illegible]

[illegible] ذاتية.

جامعة المثنى
كلية العلوم/ قسم الكيمياء
كيمياء الكم/ مرحلة الرابعة
اعداد أ. م. د حسن صبيح

حاصل الكم   Quantum yield

مهم بالمسائل

$$Q_1 = \frac{\text{عدد المولات المواد المتفاعلة (الناتجة) بنفس الوحدة الزمنية بزمن معين}}{\text{عدد الاينشتاينات الممتصة بنفس الزمن}}$$

$$Q_2 = \frac{\text{سرعة التفاعل الكيميائي}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

استنادا" الى القانون الثاني في الكيمياء الضوئية يجب ان تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة الى عدد الفوتونات الممتصة 1:1 اي اختفاء جزيء متفاعل واحد او تكوين جزيء واحد من النواتج لكل فوتون ممتص طبق هذا القانون على عدد من التفاعلات ولكن ظهرت النتائج وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي تؤدي امتصاص الفوتون الواحد منها الى تفاعل جزيء واحد لاعطاء ناتج تفاعل واحد بينما اظهرت نتائج التفاعلات الكيميائية الاخرى صورة تفاعل اكثر من جزيء واحد لكل فوتون ممتص (بسبب سلوك الجزيء المهيج او الجذور الحرة المتكونة)

اما تفاعلات اخرى وحداتها اقل من صفر وذلك لتشكل فوتونات ممتصة بسبب عمليات نزع النشاط والتفاعلات الحرارية التي تعيد قسم من الجزيئات المهيجة الى حالتها الاساس)

في بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تكون عمليات نزع النشاط والتفاعلات الحرارية ضعيفة بحيث تؤدي الى رجوع جميع الجزيئات المهيجة والجذور الحرة المتكونة الى الحالة الاساس اي حالة المواد المتفاعلة

ان كفاءة التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل الى اخر حسب طبيعة المواد المتفاعلة والظروف التي يجري بها التفاعل

لغرض التعبير عن العلاقة بين عدد الجزيئات المتفاعلة (الناتجة) وعدد الفوتونات الممتصة في مدة زمنية معينة اوجد مصطلح حاصل الكم او محصول الكم

$$\Phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة (الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في نفس الزمن}}$$

تتراوح قيمة حاصل الكم من ٥ - ١٠٠٠٠٠٠ في عملية اتحاد غاز الكلور مع غاز الهيدروجين ضوئياً

تكمن اهمية حاصل الكم انه يعطي معلومات عن العمليات التي تعانيها الجزيئات المهيجة ويتعين تعيين الية التفاعل باستخدام المقياس الاكتينومتري فتقاس الشدة الطاقة للضوء المار في محلول مادة او مواد باستعمال خلية كهروضوئية تسمى مقياس الاكتينومتر غير باقي

اما مقياس الاكتينومتر الكيميائي فيعد مقياس الاكثر استخداماً في الكيمياء الضوئية لانه الاكثر دقة.

لتعين محصول الكم لتفاعل كيميائي ضوئي معين يشعع محلول التفاعل و محلول مقياس الاكتينومتر باستخدام نفس الضوء ولنفس الفترة الزمنية

التغير الحاصل في التفاعل الكيميائي لمحلول التفاعل الاكتينومتر ومحصول الكم يقدر عدد الفوتونات الممتصة

من عدد الفوتونات ومقدار التغير الكيميائي تحسب حاصل الكم

الكيمياء الضوئية

[من مقاييس الكيميائية الاكسيدية محلول حامض الاوكزاليك بوجود اوكزالات اليورانيل

العمليات الكيميائية الضوئية

① العمليات الاولية   Primary Process

تشمل عملية الامتصاص التي تؤدي الى الحالة المتهيجة الكترونيا والعمليات التي تخمد هذه الحالة مثل عمليات تبديد طاقة التهيج او عمليات التحول للجزيء المتهيج. وتنتهي باختفاء الجزيء او تحوله الى حالة غير فعالة

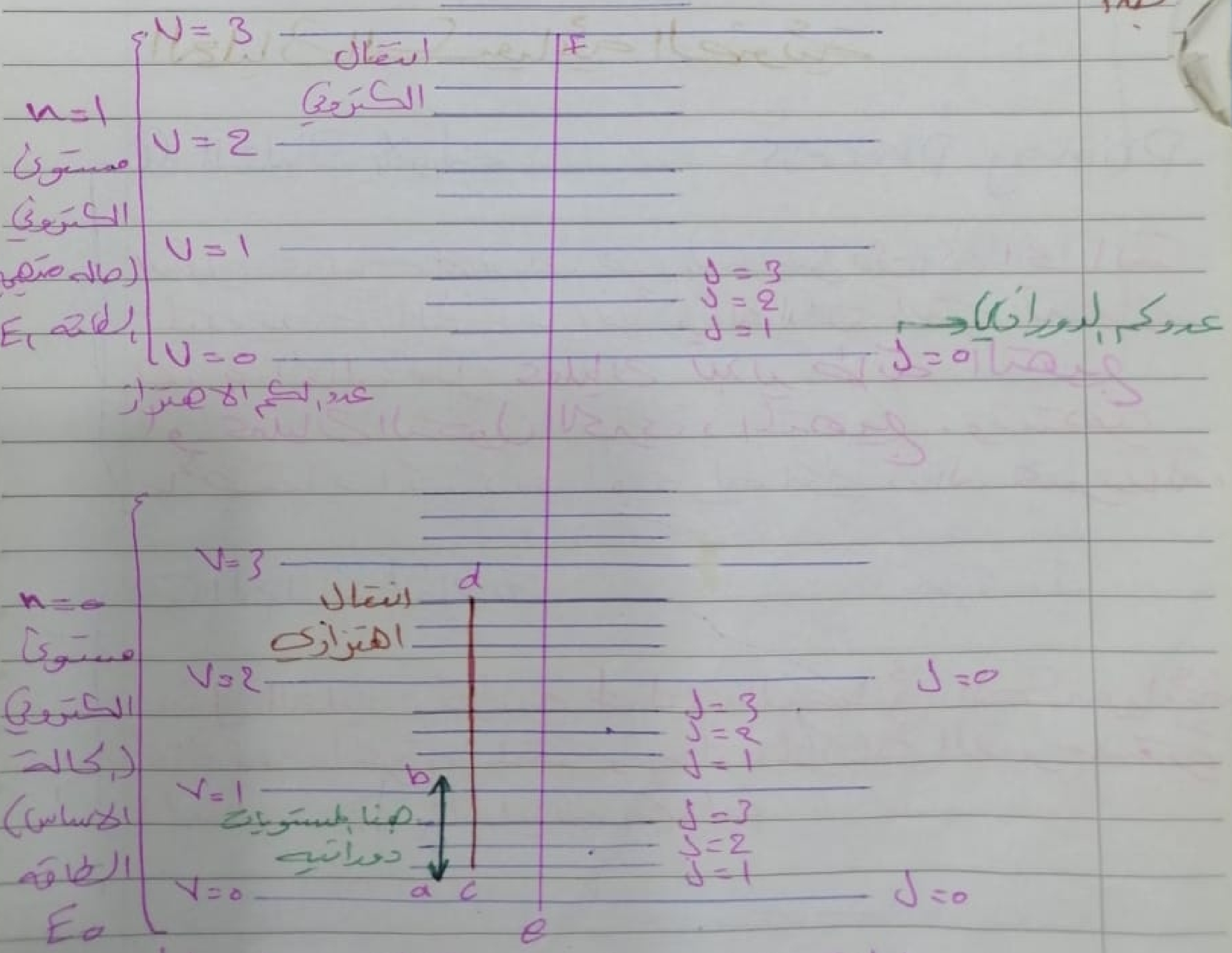
② العمليات الثانوية

تشمل العمليات الحرارية لمختلف الفصائل الكيميائية كالجذور الحرة المتكونة او المركبات الغير مستقرة الناتجة من العمليات الاولية

طرق التهيج

توجد ثلاثة انواع من الانتقالات
① دورانية
② الكترونية
③ اهتزازية

مهم جدا



مستويات الطاقة الالكترونية الاهتزازية والدورانية لجزيء ثنائي الذرة في الحالة الاساسية والحالة المتهيجة.

٣/٢

الكيمياء الضوئية

طاقة التهيج Exciation energy

الجزيء ممكن انها يتواجد في عدة مستويات الطاقة الالكترونيه وكل مستوى طاقة الكتروني مقسم الى عدد من مستويات الطاقة تسمى الطاقة الاهتزازيه ومستوى الطاقة الاهتزازي تقسم بدوره الى مستويات طاقة تعرف مستويات الطاقة الدورانية

n :- يمثل عدد الكم الالكتروني لجزيء ثنائي الذره
V :- عدد كم الاهتزازي .
ل :- عدد كم الدوراني .

ان الطاقة الداخليه او الطاقة الكامنة الكلية = مجموع الطاقة الالكترونيه والطاقة الاهتزازيه والطاقة الدورانيه

س/ ماهي الانتقالات التي تحدث ؟

ج/ $a \rightarrow b$ اذا حدث الانتقال بين مستويين دورانيين فانه يعطي طيفا دورانيا خالصا هذا الانتقال يحتاج الى طاقة قليلة لذلك نستخدم اشعاع في منطقة IR البعيدة والامواج الدقيقة

الكيمياء الضوئية

٥) $c \rightarrow d$ اذا حدث الانتقال بين مستويين اهتزازيين فانه يحدث طيف اهتزاز تصاحبه انتقالات دورانية ويحتاج الى طاقة اعلى من الانتقال الدوراني. تحدث بمنطقة IR القريبة

٣) $e \rightarrow f$ هو بين مستويين الكترونيين ويعرف بالانتقال الالكتروني تحتاج الى طاقة اكبر بكثير من الانتقال الدوراني والانتقال الاهتزازي لذلك تحدث بمنطقة ~~UV~~ مابين UV-Vis
تحدث ضمن هذا الانتقال تغيرات دورانية واهتزازية نوع الطيف هو طيف الكتروني

ملاحظة // ان الطول الواحد من الفوتونات يساوي عدد افكادرو 6.02×10^{23} يطلق على طاقة طول الواحد من الفوتونات بالانيشتاين اي ان الانيشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسبها عدد افكادرو من الجزيئات عند امتصاص كل جزيء فيه لفوتون واحد من الاشعاع

$$E = hcN/\lambda$$

h ثابت بلانك E طاقة انشتاين
c سرعة الضوء λ الطول الموجي

الكيمياء الضوئية

م/ تبديد طاقة التهيج

هناك عدة طرق او منافذ امام الجزيء المهيج مثلا (A^*) يمكن بواسطة اي منها فقدان طاقة التهيج

① عن طريق التفاعل الكيميائي

$$A^* \xrightarrow{\text{تفاعل كيميائي}} \text{ناتج}$$

② انتقال الطاقة

Energy transfer

$$A^* + B \longrightarrow A + B^*$$

تحت شروط معينة وبعملية التصادم فان طاقة التهيج لجزيء A^* ستنتقل الى جزيء اخر غير مهيج B لغرض تكوين الجزيء B^* وبذلك يزول التهيج من الجزيء A^*. الشروط المطلوب هي:

① ان يكون مستوى الطاقة للجزيء المهيج B^* اقل من مستوى الطاقة للجزيء A^*.

② ان تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر A^*.

اذا كان الغرض من عملية انتقال الطاقة هو ازالة طاقة التهيج لجزيء A^* بواسطة الجزيء B يطلق على هذه العملية الاخماد Quenching ويمثل الجزيء B في هذه الحالة المخمد Quencher.

الموضوع :   التاريخ   /   /   ٢٠١

اما اذا كان الغرض توليد جزيء مهيج مثل B^* بطريقة
غير مباشرة (بدون تعريض الجزيء B للاشعاع الضوئي)
فإن العملية يطلق عليها التحسس الضوئي
Sensitization ويطلق على الجزيء A^* الواهب
للطاقة بـ محسس Sensitizer

(ب) العمليات الفيزيائية الضوئية // ان هذه العمليات
لا تؤدي الى التغيير الكيميائي ولكن يمكن بواسطتها
ان يتخلص الجزيء المهيج الكترونياً من طاقته
والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان :-

أ- يصاحبها اشعاع ضوئي ويطلق عليها العمليات الاشعاعية
ب- لا يصاحبها اشعاع ضوئي ويطلق عليها العمليات عديمة الاشعاع