



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي  
كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب:  
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة  
ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة  
فرع: الفيزياء  
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة  
من إعداد: تريكي صليحة  
الموضوع:

الحلول العددية لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن TISE

نوقشت يوم: 2024/06/23

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس  
مناقش  
مؤطر

أستاذ محاضر أ  
أستاذ مساعد أ  
أستاذ محاضر أ

الموسم الجامعي: 2024/2023

باقي محمد  
شرين سوداني  
نصيرة بديدة

# الفهرس

iv	قائمة الأشكال
v	قائمة الجداول
vi	شكر وعر فان
vii	إهداء
1	مقدمة عامة
3	1 ملحة حول الروابط الكيمائية
3	1.1 الذرة
4	1.1.1 تصور بور للذرة
4	2.1.1 البناء الإلكتروني للذرة
5	2.1 الجدول الدوري
6	3.1 أنواع العناصر
6	1.3.1 العناصر النبيلة (الغازات الخاملة)
6	2.3.1 العناصر المثالية
7	3.3.1 العناصر الانتقالية
7	4.1 أهمية العناصر الانتقالية
7	5.1 أهمية الجدول الدوري
8	6.1 هيكلية وخصائص الجدول الدوري
9	1.6.1 تدرج صفات العناصر في الجدول الدوري
10	7.1 الروابط الكيمائية
11	1.7.1 الرابطة الأيونية
11	2.7.1 الرابطة التساهمية

13	.....	3.7.1	الرابطه التناسقيه
13	.....	4.7.1	الرابطه الهيدروجينيه
14	.....	5.7.1	الرابطه المعدنيه
15	.....	6.7.1	قوى فاندرفالز
<b>18</b>			<b>2 الطرق العددية الأساسية</b>
18	.....	1.2	جذور المعادلات
18	.....	1.1.2	طريقة نيوتن - رافسون
20	.....	2.1.2	طريقة التنصيف
22	.....	2.2	التكامل العددي
22	.....	1.2.2	قاعدة شبه المنحرف
23	.....	2.2.2	قاعدة سمبسون البسيطة
24	.....	3.2	الفروقات المنتهية
24	.....	1.3.2	الفروق الأمامية
24	.....	2.3.2	الفروق الخلفية
25	.....	3.3.2	الفروق المركزية
26	.....	4.2	المعادلات التفاضلية
26	.....	1.4.2	طريقة شتومر فرلي
26	.....	2.4.2	طريقة نيمروف
<b>28</b>			<b>3 الحل العددي ل TISE في حساب مستويات طاقة اهتزاز جزيء</b>
28	.....	1.3	معادلة شرودنغر
29	.....	2.3	الحلول المضبوطة ل TISE
29	.....	1.2.3	حالة جسيم حر في بعد واحد
29	.....	2.2.3	بئر كموني لا نهائي
31	.....	3.2.3	الهزاز التوافقي في بعد واحد
32	.....	3.3	كمون لينارد جوتز LJ
33	.....	4.3	الحل العددي TISE لأجل كمون لينارد جوتز (LJ)
35	.....	5.3	نتائج ومقارنة
<b>40</b>			<b>خلاصة عامة</b>
<b>42</b>			<b>المراجع</b>

# قائمة الأشكال

5	الجدول الدوري الحديث	1.1
6	يوضح الفئات الأربعة في الجدول الدوري	2.1
12	مخطط تشكيل مركب كلوريد الصوديوم	3.1
12	الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والكربون في جزيء الميثان [6].	4.1
13	الرابطة التناسقية في أيون الأمونيوم [6].	5.1
14	يمثل الشكل رابطة الهيدروجينية.	6.1
15	يمثل الشكل رابطة معدنية.	7.1
16	يمثل تجاذبات قوى فاندرفالز.	8.1
16	استقطاب الذرة الأولى $p_1$ يولد استقطاباً في الذرة الثانية $p_2$ .	9.1
19	المماس المتغير الاتجاه طريقة نيوتن رافسون.	1.2
19	طريقة نيوتن رافسون في إيجاد الجذور.	2.2
21	طريقة التنصيف في إيجاد الجذور.	3.2
23	قاعدة شبه المنحرف.	4.2
23	قاعدة سمبسون.	5.2
30	بئر كموني لا نهائي	1.3
	يمثل الشكل a دوال الموجة و b كثافة الإحتمال في حالة بئر كموني لا نهائي.	2.3
31	بئر كموني نهائي	3.3
	يمثل الشكل a دوال الموجة و b كثافة الإحتمال في حالة هزاز توافقي في بعد واحد.	3.3
32	في بعد واحد.	
33	يمثل الشكل كمون لينارد جونز لبعض الغازات الحاملة.	4.3
37	مقارنة بين TISE و WKB لأجل الأرغون.	5.3
38	مقارنة بين TISE و WKB لأجل النيون.	6.3
38	مقارنة بين TISE و WKB لأجل الزينون.	7.3

- 8.3 مقارنة بين TISE و WKB لأجل الكريبتون. . . . . 39
- 9.3 الفرق في حساب الطاقة بين TISE و WKB كدالة للعدد الكمي الرئيسي. 39
-

# قائمة الجداول

33	.....	جدول وسائط كمون لينارد جونز لبعض الغازات الحاملة	1.3
36	.....	قيم الطاقات للأرغون	2.3
36	.....	قيم الطاقات للنيون	3.3
36	.....	قيم الطاقات للزينون	4.3
37	.....	قيم الطاقات لكريبتون	5.3

# شكر و عرفان

الحمد لله عز وجل الذي ألهمنا الصبر والثبات وأمدنا بالقوة والعزم على مواصلة مشوارنا الدراسي وتوفيقه لنا في إنجاز هذا العمل.

ثم أتقدم بجزيل الشكر و التقدير و الامتنان إلى :الأستاذة الفاضلة بديدة نصيرة على تأطيرها لهاته المذكرة وعلى رحابة صدرها وتوجيهاتها القيمة التي كانت عوناً لنا في إتمام هذا البحث على أكمل وجه.

كما نشكر الأستاذة شرين سوداني والأستاذ باقي محمد على قبولهما مناقشة هذه المذكرة.

وفي الأخير لا يفوتني أن أتقدم بعبارات الشكر والعرفان إلى جميع أساتذة قسم الفيزياء وإلى زملائي وزميلاتي في دفعة جوان 2024 وإلى كل من ساعدني في إتمام هذا العمل من قريب أو بعيد ولو بكلمه طيبة أو ابتسامه صادقة.

إيكم خالص التشكرات  
صليحة

# إهداء

إلى أسمى آيات العطاء البشريّ .. إلى من سعيت دوماً لنيل رضاهم دوناً عن الناس إلى  
من يؤمنون بي حين يخذلني الجميع إلى من ساندوا خطاي المتعثرة إلى رمزي العطاء والمحبة  
أمي وأبي وزوجي العزيز على صبره عسى أن نكون مصدر نخرا لهما.

إلى أصحاب كلماتهم سارت بي نحو النجاح .. إلى الذين على خطاهم أسير وبعلمهم أقتدي  
إلى أساتذتي الأفاضل الــــى رفقائي وإلي كل من مد لي يد  
العون والمساعدة في إخراج هذه المذكرة على أكل وجه

أهدي لهم ثمرة جهدي عسى أن يكون صدقة جارية  
عني وعنكم.

صليحة

## مقدمة عامة

يُعد حساب مستويات طاقة اهتزاز الجزيئات أمراً بالغ الأهمية في فهم الخصائص الديناميكية والبنوية للجزيئات، لذا يلعب هذا الموضوع دوراً جوهرياً في مجالات الكيمياء والفيزياء الجزيئية، حيث يمكن من خلاله تفسير وتحليل العديد من الظواهر الكيميائية والفيزيائية. يتم التعبير عن الطاقة الاهتزازية للجزيء من خلال ترددات الاهتزاز التي يمكن قياسها بواسطة تقنيات التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR) كمطيافية رامان، مما يوفر معلومات قيمة حول البنية الجزيئية والروابط الكيميائية [1,2].

هناك عدة نماذج تصف التفاعلات بين الذرات ومن أهم هذه النماذج هو نموذج كيون لينارد جونز. يُعتبر كيون لينارد جونز من النماذج الأساسية المستخدمة في الكيمياء والفيزياء الجزيئية لدراسة التفاعلات بين الذرات أو الجزيئات، حيث يصف هذا الكيون القوة الناشئة بين كل زوج من الذرات على أساس المسافة الفاصلة بينهما، مما يُتيح فهم الخصائص الديناميكية للمادة في الحالات المختلفة [3].

إن إيجاد مستويات طاقة إهتزاز الجزيء ليس بالأمر الهين، فمثلاً كيون مورس Morse يمكن حله تحليلياً عن طريق حل معادلة شرودنغر، ولكن في حالة كيون لينارد جونز يصبح حل معادلة شرودنغر أمراً معقداً ولا يمكن حلها تحليلياً وبالتالي نلجأ إلى الطرق العددية. لغرض تقديم الموضوع قمنا بتقسيم هذا العمل إلى ثلاث فصول وهي:

خصصنا الفصل الأول للتعريف بالذرة ومكوناتها ثم تطرقنا إلى الجدول الدوري وكيفية تصنيف عناصره، بعد ذلك تطرقنا إلى الروابط الكيميائية حيث ركزنا على قوى فالدرفالز نظراً لكونها تصف قوى التجاذب بين الذرات.

يتطرق الفصل الثاني إلى أهم الطرق العددية الأساسية التي يعتمد عليها حلنا العددي، وهي طرق حل جذور المعادلات وطرق حساب التكاملات والفروق المنتهية وطرق حل

المعادلات التفاضلية التي تحتوي فقط المشتق من الدرجة الثانية.

يتطرق الفصل الثالث إلى معادلة شرودنغر وبعض المسائل التي تحل بشكل مضبوط مثل حالة جسيم حر وجسيم في بئر كموني لا نهائي وكذا الهزاز التوافقي في بعد واحد، ثم قدمنا تعريف بكمون لينارد-جونز والحل العددي لمعادلة شرودنغر لأجل هذا الكمون حيث تحصلنا على دوال الموجة والطاقات، وأخيرا عرضنا النتائج ثم قمنا بمقارنة مع الحل العددي لتقريب الشبه كلاسيكي WKB .

# الفصل 1

## لمحة حول الروابط الكيميائية

الروابط الكيميائية هي عبارة عن قوى تربط الذرات معاً في الجزيئات والمركبات. هناك أنواع من الروابط الكيميائية وتشمل الروابط التساهمية، الروابط الأيونية، والروابط الهيدروجينية، وكل نوع منها يتميز بخصائص فريدة تحدد سلوك المادة وتركيبها. نهتم في هذا الفصل برابطة قوى فاندرفالز وهي نوع من القوى الضعيفة التي تنشأ بين الذرات والجزيئات غير القطبية. على الرغم من ضعفها مقارنة بالروابط التساهمية والأيونية، إلا أنها تلعب دوراً مهماً في تحديد الخواص الفيزيائية للمواد، مثل نقطة الانصهار والغليان، والذوبان. إن فهم روابط فاندرفالز يساعد على تفسير سلوك المواد في حالاتها المختلفة وكيفية تفاعل الجزيئات مع بعضها البعض في السوائل والمواد الصلبة. قبل التطرق إلى الروابط الكيميائية نستذكر أولاً تصنيف العناصر في الجدول الدوري وبعض خصائص المرتبطة بها.

### 1.1 الذرة

تتكون المادة من الكتلونات ونواة، وتحتوي النواة على البروتونات والنيوترونات بينما تملأ الإلكترونات الفراغ حول النواة. عدد البروتونات في النواة يُشار إليه بالعدد الذري للذرة  $Z$  وعدد البروتونات يساوي عدد الإلكترونات التي يجب أن تمتلكها الذرة حتى تكون متعادلة كهربائياً. عدد كتلة الذرة يساوي مجموع عدد البروتونات والنيوترونات [4].

$$\begin{aligned} \text{عدد البروتونات} &= \text{العدد الذري} \\ \text{عدد الإلكترونات} &= \text{عدد البروتونات} \\ \text{عدد البروتونات} + \text{عدد النيوترونات} &= \text{عدد الكتلة} \end{aligned}$$

### 1.1.1 تصور بور للذرة

يمكن إيجاز هذا التصور للذرة في النقاط التالية:

- للذرة نواة موجبة الشحنة ذات كثافة عالية.
- إلكترونات سالبة الشحنة توجد في مدارات دائرية محددة حول النواة وتسمى هذه المدارات بالمستويات الطاقوية.
- تترتب هذه المدارات أو المستويات الطاقوية حول النواة بشكل تتركب فيه جميعها بمركز واحد.
- استخدمت الحروف K, L, M, N, O, P للإشارة إلى هذه المستويات أو المدارات، المستوى K هو أقرب المستويات إلى النواة، في الوقت الحاضر تستخدم الأرقام 1, 2, 3, 4, 5, 6، وهكذا للإشارة إلى هذه المدارات، علما بأن المدار 1 هو أقرب المدارات إلى النواة [5].
- يحتاج الإلكترون إلى طاقة من أجل أن ينتقل من مستوى طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى.
- يتسع المستوى الطاقي المعين إلى عدد أقصى من الإلكترونات يساوي  $2n^2$  حيث  $n$  تمثل رقم المستوى الطاقي (المدار).

### 2.1.1 البناء الإلكتروني للذرة

يتضح مما تقدم أن الأغلفة الرئيسية التي أشار إليها بور في نظريته الذرية تتكون من أغلفة ثانوية متنوعة من حيث الشكل والطاقة والسعة الإلكترونية. هذه الأغلفة بدورها تتشكل من مدارات متساوية الطاقة ذات اتجاهات فضائية متنوعة [5].

## 2.1 الجدول الدوري

الجدول الدوري، أو جدول مندليف، يضم العناصر الكيميائية التي تم اكتشافها، حيث تم ترتيب هذه العناصر وفق الزيادة في أعدادها الذرية، كما تم ترتيب العناصر المتشابهة في الخصائص في نفس الصف أو العمود.

**الجدول الدوري للعناصر**

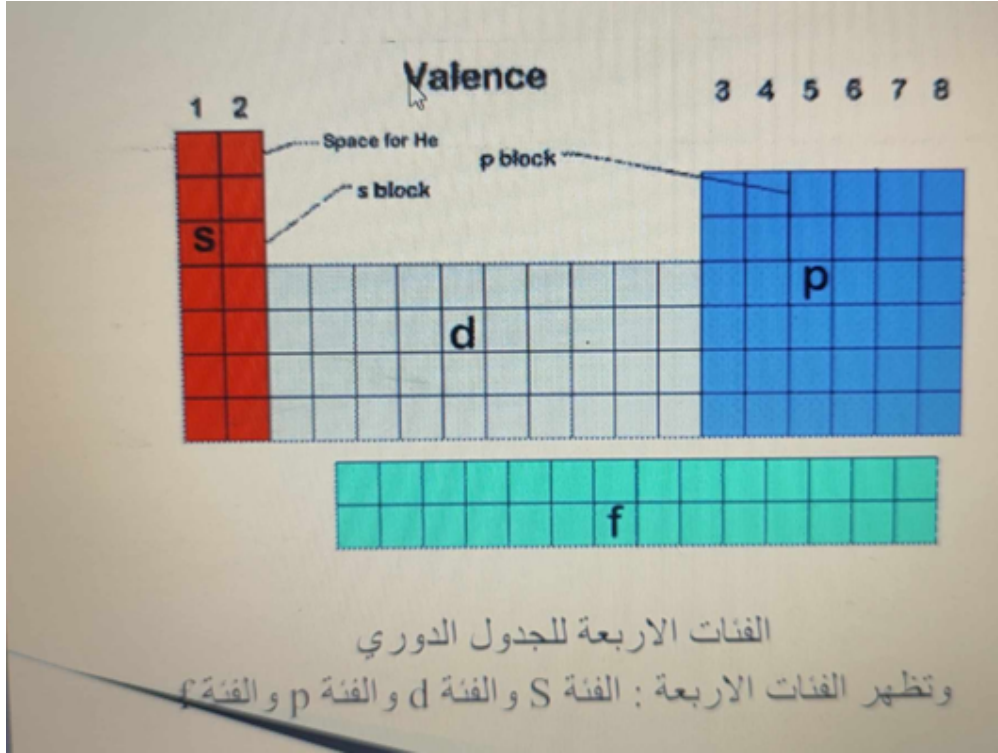
The table displays elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og). It is organized into groups (1-18) and periods (1-7). A legend indicates element types: Solid (C), Liquid (Br), Gas (H), Metal (green), Non-metal (orange), and Metalloid (purple). A separate section at the bottom shows the lanthanide and actinide series with their atomic numbers and names.

شكل 1.1: الجدول الدوري الحديث

يتكون الجدول الدوري من سبع صفوف أفقية و18 صفًا عموديًا، تدعى بالدورات والزمرة على التوالي. وتقسّم عناصر الجدول الدوري إلى أربع فئات:

- عناصر الفئة **S**: تحتوي على العناصر التي تقع إلكتروناتها الخارجية في المستوى الفرعي **s**. تشمل المجموعتين **A1** و **A2**.
- عناصر الفئة **P**: تحتوي على العناصر التي تقع إلكتروناتها الخارجية في المستوى الفرعي **p**. تشمل المجموعات الستة أقصى يمين الجدول الدوري.
- عناصر الفئة **d**: تشمل المنطقة الوسطى في الجدول وتشمل العناصر الانتقالية.

• عناصر الفئة f : تقع أسفل الجدول وتشمل سلسلي اللانثانيدات والأكتينيدات.



شكل 2.1: يوضح الفئات الأربعة في الجدول الدوري

## 3.1 أنواع العناصر

### 1.3.1 العناصر النبيلة (الغازات الخاملة)

هي عناصر المجموعة صفر، وهي مجموعة من العناصر الغازية أحادية الذرات التي تتكون منها المجموعة 8 في الجدول الدوري. تشمل الهيليوم  $He$ ، النيون  $Ne$ ، الأرجون  $Ar$ ، الكريبتون  $Kr$ ، الزينون  $Xe$ ، والرادون  $Rn$ .

### 2.3.1 العناصر المثالية

هي عناصر الفئتين S و P ماعدا الغازات الخاملة.

### 3.3.1 العناصر الانتقالية

• العناصر الانتقالية الرئيسية: وهي عناصر الفئة  $d$  وتنقسم إلى:

- السلسلة الانتقالية الأولى.
- السلسلة الانتقالية الثانية.
- السلسلة الانتقالية الثالثة.

• العناصر الانتقالية الداخلية: وهي عناصر الفئة  $f$  وتنقسم إلى:

- اللانثانيدات.
- الأكتينيدات.

## 4.1 أهمية العناصر الانتقالية

تعزى أهميتها لقدرتها على تكوين معقدات، وذلك بسبب:

- نصف قطرها الصغير.
- شحنتها الموجبة العالية.
- لها مدارات فارغة ذات طاقة مناسبة لاستقبال أزواج الإلكترونات من المجموعات التناسقية.

## 5.1 أهمية الجدول الدوري

- تحديد موقع العنصر في الدورة أو المجموعة.
- معرفة البنية الإلكترونية لذرة العنصر.
- معرفة سلوك العنصر الكيميائي.
- التنبؤ بالتفاعلات الكيميائية التي يمكن أن يدخل فيها العنصر.

## 6.1 هيكلة وخصائص الجدول الدوري

1. يحتوي الجدول الدوري على 118 عنصراً، ولا يزال البحث قائماً عن ابتكار وإيجاد عناصر جديدة.
2. يحتوي على سبع دورات أفقية و18 مجموعة رأسية.
3. تصنف العناصر في الجدول الدوري إلى فلزات ولا فلزات، يفصل بينهما أشباه الفلزات.
4. يحتوي على 18 مجموعة (الأعمدة الرأسية) تسمى صفوف الجدول عادةً بالدورات وتسمى الأعمدة بالمجموعات.
5. معظم العناصر في الجدول الدوري عبارة عن معادن، وهي المعادن القلوية، والمعادن القلوية الترابية، والمعادن الأساسية، والمعادن الانتقالية.
6. عناصر المجموعة الواحدة متشابهة في الخصائص، ولها نفس ترتيب إلكترونات المدار الأخير.
7. عناصر المجموعة الأولى والثانية والثالثة، تميل لفقد الإلكترونات، وتصبح أكثر كهروإيجابية.
8. عناصر المجموعة الرابعة والخامسة والسادسة، تميل لكسب الإلكترونات، وتصبح أكثر كهروسلبية.
9. تنتهي كل دورة في الجدول الدوري، بعنصر حامل (نبيل)، يتميز بأن إلكترونات مداره الأخير ممتلئة.
10. إلكترونات التكافؤ، أو إلكترونات المدار الأخير للعنصر، تحدد رقم الدورة التي ينتمي إليها.
11. تقع في أسفل الجدول الدوري سلسلتان طويلتان من العناصر، تسمى السلسلة الأولى لاثانيدات والسلسلة الثانية أكتينيدات، وتحتوي كل سلسلة على 14 عنصراً، وتنتمي هذه السلاسل إلى مجموعة العناصر الانتقالية، وقد وضعت في أسفل الجدول الدوري، لتوفير الحيز.

## 1.6.1 تدرج صفات العناصر في الجدول الدوري

تشمل صفات العناصر في الجدول الدوري نصف القطر، جهد التأين، الميل الإلكتروني، السالبة الكهربائية، الصفة الفلزية واللافلزية، الصفة الحمضية والصفة القاعدية.

### نصف قطر الذرة

لا يمكن قياس نصف قطر الذرة فيزيائياً، لأن النظرية الموجية أظهرت أنه لا يمكن تحديد موقع الإلكترون حول النواة بدقة.

### طول الرابطة

هو المسافة بين نواتي ذرتين متحدين في الرابطة التساهمية أو هو المسافة بين مركزي الأيونين في الرابطة الأيونية، ويسمى نصف القطر الأيوني.

تدرج صفة نصف القطر في الجدول:

- في الدورات الأفقية يقل نصف القطر كلما زاد العدد الذري. (كلما اتجهنا يمينا).
- في المجموعات الرأسية يزداد نصف قطر الذرة كلما زاد العدد الذري.

### جهد التأين

هو مقدار الطاقة اللازمة لإزالة أو فصل أقل الإلكترونات ارتباطاً بالذرة المفردة وهي في الحالة الغازية، يعين جهد التأين بالقياس الطيفي.

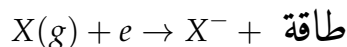


تدرج خاصية جهد التأين في الجدول الدوري:

- في الدورات الأفقية: تزداد قيم جهد التأين بزيادة العدد الذري.
- في المجموعات الرأسية: يقل جهد التأين بزيادة العدد الذري.

## الميل الإلكتروني

الميل الإلكتروني لذرة هو الطاقة المنطلقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة متعادلة الشحنة في الحالة الغازية لتكوين أيون سالب، لكل مول من الذرات



تدرج خاصية الميل الإلكتروني في الجدول الدوري:

- في الدورات الأفقية : يزيد الميل الإلكتروني بزيادة العدد الذري.
- في المجموعات الرأسية : يقل الميل الإلكتروني بزيادة العدد الذري (كلها اتجهنا لأسفل)

## السالبية الكهربية

وهي متوسط الميل الإلكتروني وجهد التأين للذرة، وتعرف السالبية الكهربية بأنها " قدرة الذرة على جذب إلكترونات الرابطة الكيميائية إليها " وتلعب السالبية الكهربية دوراً في:

- تحديد نوع الرابطة بين ذرتين .
- تحدد عدد التأكسد في الدورات الأفقية : تزداد السالبية الكهربية بزيادة العدد الذري.
- في المجموعات الرأسية : تقل السالبية الكهربية بزيادة العدد الذري.

## الصفة الفلزية واللافلزية

في الدورات الأفقية بزيادة العدد الذري تقل الصفة الفلزية وتزداد الصفة اللافلزية . في المجموعة الرأسية كلها هبطنا للأسفل تزداد الصفة الفلزية وتقل الصفة اللافلزية.

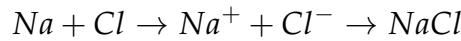
## 7.1 الروابط الكيميائية

عدد كبير من ذرات العناصر تميل إلى الاتحاد مع ذرة أخرى أو أكثر من نفس العنصر أو من عناصر أخرى للوصول إلى حالة استقرار أكبر. تقسم الروابط الكيميائية إلى الأنواع التالية:

- الرابطة الأيونية
- الرابطة التساهمية
- الرابطة المعدنية

### 1.7.1 الرابطة الأيونية

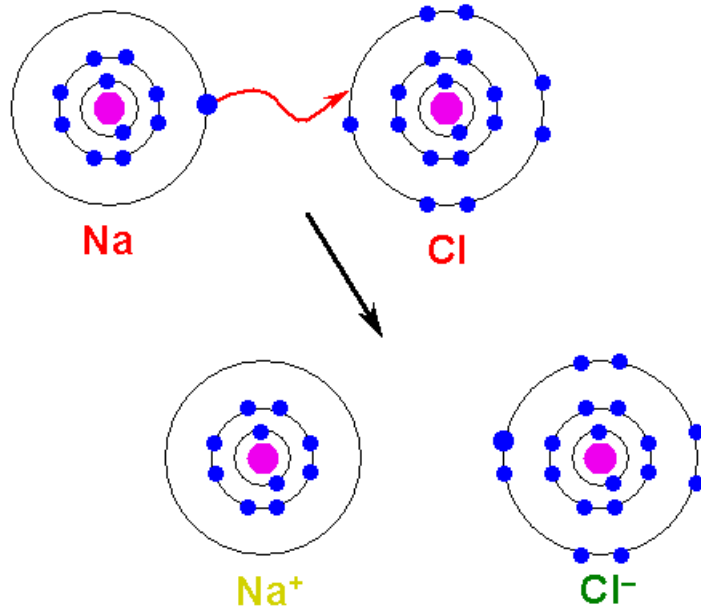
هي قوة جذب كهربائي بين ذرتين مختلفتين أو أكثر. يتكون هذا الرابط نتيجة لانتقال إلكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة إلى غلاف تكافؤ ذرة مختلفة أخرى بعد الانتقال يسمى ما ينتج عن الذرة الفاقدة للإلكترون أو أكثر بالأيون الموجب. يحمل كل من الأيون الموجب والأيون السالب شحنة كهربائية مساوية لعدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة. تسمى المركبات الناتجة عن هذا النوع من الروابط بالمركبات الأيونية ولفهم كيفية تكون الرابط الأيوني بين الذرات المختلفة فسوف نستعين بالترتيب الإلكتروني للذرات المتحدة لتفسير ذلك. فلو أخذنا على سبيل المثال كلوريد الصوديوم  $NaCl$  أين يرتبط أيون الصوديوم  $Na^+$  بأيون الكلور  $Cl^-$  في مركب كلوريد الصوديوم برابطة أيونية.



فعنصر الصوديوم يفقد إلكترون واحد من مستوى تكافؤه ليصبح أيون موجب أحادي ذو توزيع الإلكترونات مشابه للتوزيع الإلكتروني للغاز الخامل الذي قبله وهو النيون. وعنصر الكلور يكتسب إلكترون واحد في مستوى تكافؤه ليصبح أيون سالب ذو تركيب إلكتروني مشابه لتركيب الغاز الخامل الذي بعده وهو الأرجون. نتوضع بعدها الشوارد السالبة والشوارد الموجبة في ترتيب فراغي معين لتعطي المركب الشاردي كلوريد الصوديوم [6] كما هو موضح في الشكل (3.1) :

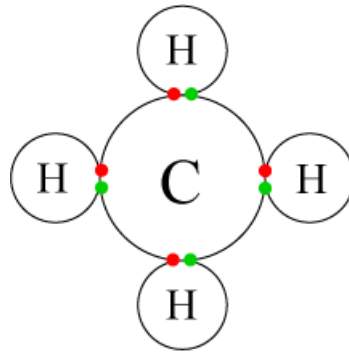
### 2.7.1 الرابطة التساهمية

تعرف الرابطة التساهمية على أنها قوة الجذب الناشئة عن إشتراك ذرتين أو أكثر بزواج أو أكثر من الإلكترونات . من الحقائق المعروفة أن وجود واستمرار النظام الذري يعزى إلى قوة الجذب بين نواة الذرة والإلكترونات السابحة حول النواة , لذا فإن الرابطة التساهمية



شكل 3.1: مخطط تشكيل مركب كلوريد الصوديوم

يعمل على جمع نظامين أو ذرتين في نظام جديد يدعى الجزيئة له خواص مميزة تختلف عن خواص الذرات المكونة له.



● إلكترون من ذرة الكربون  
● إلكترون من ذرة الهيدروجين

شكل 4.1: الرابطة التساهمية بين الهيدروجين والكربون في جزيء الميثان [6].

الرابطة التساهمية المستقطبة و غير المستقطبة

1. الرابطة التساهمية غير المستقطبة

تصف رابطة كيميائية في جزيء ذو ذرتين متماثلتين أو لا يوجد بينهما فرق كبير في

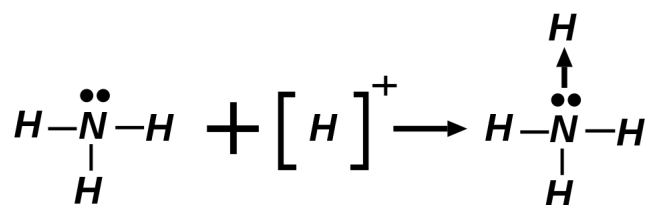
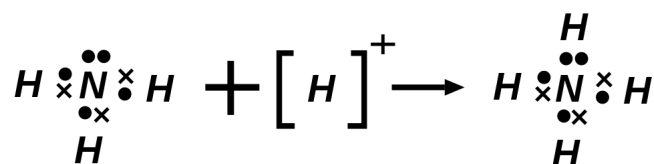
الكهروسالبية مثل :  $O_2, N_2$ .

## 2. الرابطة التساهمية المستقطبة

توصف رابطة كيميائية بين الذرتين بينهما فرق كبير في الكهروسالبية مثل:  $H_2O$  و  $ClH$

## 3.7.1 الرابطة التناسقية

تعتبر هذه الرابطة التناسقية حالة خاصة من الرابطة التساهمية المتكونة من مساهمة كل ذرة بإلكترون في المزدوج الإلكتروني الرابط، تختلف الرابطة التناسقية عن التساهمية في كون الزوج الإلكتروني الرابط قادم من إحدى الذرتين، وتسمى الذرة التي تهب أو تمنح الزوج الرابط بالذرة المانحة بينما الذرة التي تستلم أو تستقبل الزوج الرابط بالذرة المستلمة.

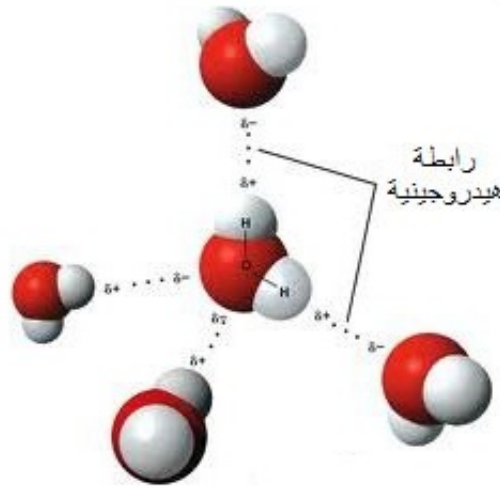


شكل 5.1: الرابطة التناسقية في أيون الأمونيوم [6].

## 4.7.1 الرابطة الهيدروجينية

يعزى نشوء الرابطة الهيدروجينية إلى صغر ذرة الهيدروجين وقدرتها على التغلغل عميقاً في الغلاف الإلكتروني للذرة المجاورة الأكثر كهروسلبية X بشرط أن تكون ذرة الهيدروجين مرتبطة بالأصل برابطة مشتركة مع ذرة عالية الكهروسلبية Z في الجزيء الذي يحويها مثل ذرة الفلور والأكسجين والازوت ويفسر نشوء هذه الرابطة بأنه عندما ترتبط ذرة الهيدروجين برابطة مشتركة مع الذرة Z مثلاً فإن الغمامة الإلكترونية لذرة الهيدروجين تنزاح نحو الذرة Z ذات الكهروسلبية العالية وينتج عن ذلك ثنائي قطب قطبه السالب هو الذرة Z وقطبه الموجب هو ذرة الهيدروجين H التي ينشأ بينها وبين الذرة العالية الكهروسلبية X في الجزيء المجاور تجاذب كهرساكن يؤدي إلى تكوين رابطة هيدروجينية. تكون هذه

الرابعة أقوى بكثير من قوى التجاذب بين الجزيئات القطبية نتيجة لذلك تمتلك الجزيئات التي تنشأ بينها روابط هيدروجينية قوى تجاذب أكثر بكثير من قوى التجاذب الأخرى التي تنشأ بين الجزيئات الأخرى المتشابهة لها في الحجم والكتلة فدرجة غليان الماء مثلاً تساوي  $100^{\circ}\text{C}$  وهي أعلى من درجة غليان كبريتات الهيدروجين  $\text{H}_2\text{S}$  و تساوي  $61^{\circ}\text{C}$  الترابط الهيدروجيني يكون مهماً في حالة  $\text{H}_2\text{O}$  و غير مهم في حالة  $\text{H}_2\text{S}$  لان ذرة الاكسجين ذات حجم صغير جداً و كهروسلبية عالية كما ان هذا الترابط هو الذي يجعل الماء سائلاً في الظروف العادية بين الشكل الاتي الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء في الحالة السائلة جزيء الماء قطبي جداً ينتج الترابط الهيدروجيني تجاذبات قوية بين جزيئات الماء

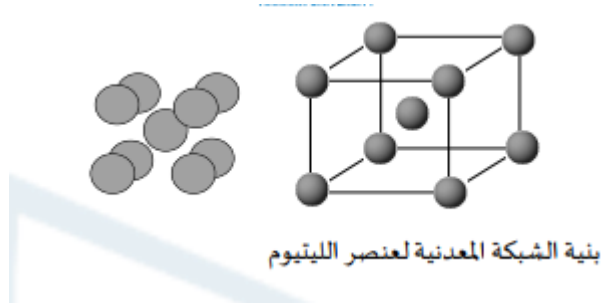


شكل 6.1: يمثل الشكل رابطة الهيدروجينية.

### 5.7.1 الرابطة المعدنية

يطلق اسم الروابط المعدنية، للتعريف ، على أن الرابطة الكيميائية المتشكلة ناتجة عن ارتباط ذرات المعادن في الحالة الصلبة [7]. تتصف المعادن بأنها

1. تختلف عن غيرها من المركبات بناقلية عالية للكهرباء والحرارة
2. تعتبر في الشروط العادية مركبات بلورية (باستثناء الزئبق) كما تمتاز بنيتها بتناسق كبير، و ينتج من الشرط الأول ان جزء من الالكترونات يتحرك في جميع حجم المعدن و ينتج من البنية البلورية للمعدن ان الذرات لا ترتبط ببعضها البعض بزواج الكتروني لان



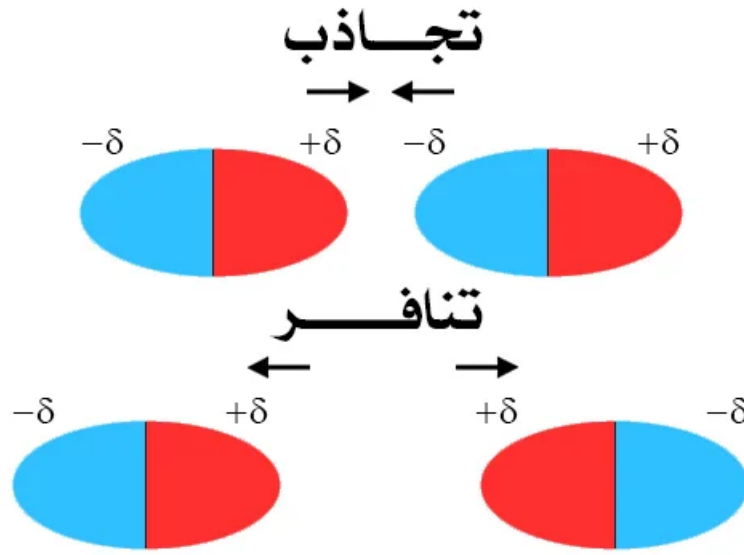
شكل 7.1: يمثل الشكل رابطة معدنية.

عدد الالكترونات التكافؤية في الذرة لا يكفي لتشكيل روابط متشابهة مع الذرات المتجاورة جميعها.

### 6.7.1 قوى فاندرفالز

عندما تبعد ذرتان او جزيئان كثيرا من بعضهما بعض فان هناك قوى تجذبهما و تدعى قوى فاندرفالز أو تسمى أحيانا بقوى تأرجحات ثنائي القطب او الرابطة الجزيئية يمكننا ان نوضح ذلك كما يلي اذا كان لدينا ذرتين لهما ثنائي قطب بحيث يكون معدوم كمتوسط ولكن هنالك تأرجحات لحظية لثنائي القطب فان حصلت الذرة الأولى على ثنائي قطب لحظي فان الذرة الثانية سوف تستقطب لتحصل على ثنائي قطب و ذلك بخفض طاقتها و كنتيجة لذلك فان الذرتان او ثنائيات الأقطاب اللحظية سوف تنجذبان الى بعضهما البعض انظر الشكل هذا النوع من الترابط بين الذرات هو جد نموذجي للذرات الحاملة مثل He ، Ne ، Ar ، Kr ، Xe حيث تكون الطبقة الأخيرة مملوءة بالإلكترونات بحيث لا تشارك في الروابط التساهمية و الشاردية تعد هذه الرابطة ضعيفة مقارنة بالرابطة التساهمية و الشاردية لكن تأثيرها طويل المدى لان الالكترونات لا تحتاج ان تقفز بين الذرات [8]. نعتبر الآن الكترونا يدو حول نواة (ولنعتبر فقط بروتونا) فإذا اعتبرنا ان الالكترون عند موضع ثابت فان هناك عزم ثنائي قطب  $\vec{p} = e\vec{r}$  حيث  $\vec{r}$  هو شعاع من الالكترون إلى البروتون. مع دوران الالكترون فان المتوسط على عزم ثنائي القطب يكون صفرا لكن اذا تم تطبيق حقل كهربائي على الذرة فإنها سوف تستقطب بمعنى احتمال وجود الالكترون في جهة على جانب النواة سيكون اكثر من الجانب الاخر و عليه يمكن ان نكتب

$$\vec{p} = \chi \vec{E} \quad (1.1)$$

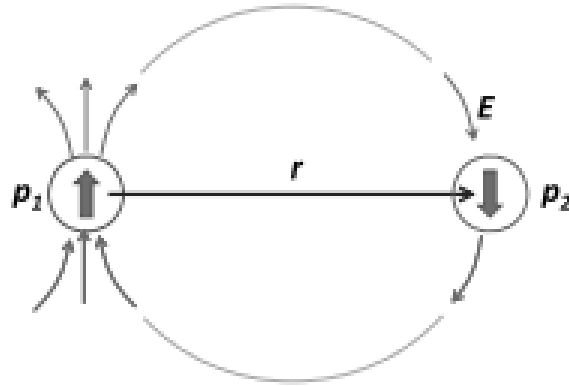


شكل 8.1: يمثل تجاذبات قوى فاندرفالز.

حيث  $\chi$  تدعى بالاستقطابية أو قابلية الاستقطاب. الان سوف نعتبر ذرتين من هذا القبيل بحيث تفصلهما مسافة  $r$  في الاتجاه  $\vec{e}_x$  أنظر الشكل (9.1). نعتبر الذرة الأولى لها ثنائي عزم قطب لحظي  $\vec{p}_1$  في الاتجاه  $\vec{e}_z$  و بالتالي سوف تشعر الذرة الثانية بحقل كهربائي

$$E = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.1)$$

في الاتجاه السالب لـ  $\vec{e}_z$  وبسبب قابلية الاستقطاب سوف ينشأ في الذرة الثانية عزم ثنائي

شكل 9.1: استقطاب الذرة الأولى  $p_1$  يولد استقطابا في الذرة الثانية  $p_2$ .

قطب  $p_2 = \chi E$  والذي يجذب نحوه الذرة الأولى حيث الطاقة الكامنة بين ثنائي القطب

كيلي

$$U = \frac{-|p_1||p_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{-p_1\chi E}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{-|p_1|^2\chi}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \quad (3.1)$$

وبالتالي القوى الناتجة  $-dU/dr$  هي قوى جاذبية و تتناسب مع  $1/r^7$ . لاحظ ان المتوسط على عزم ثنائي القطب للذرة الأولى لا يساوي صفرا ولكن كمتوسط هو معدوم غير انه في العلاقة (3.1) لدينا  $|p_1|^2$  والذي قيمته المتوسطة ليست صفرا وهذا بالضبط ما نجده اذا حسبنا القيمة المتوسطة  $\langle x \rangle$  الالكترن في ذرة الهيدروجين سنجده صفرا ولكن  $\langle x^2 \rangle$  ليس صفرا. بالرغم من أن قوى تأرجحات ثنائي القطب ضعيفة بشكل عام إلا أنها القوى الوحيدة التي تحدث عندما لا يمكن مشاركة او تحويل الكترونات بين الذرات لكن إذا اعتبرنا مجموعة من الذرات فإن محصلة هذه القوى سوف تكون معتبرة [8].

## الفصل 2

# الطرق العددية الأساسية

يعد التحليل العددي علماً يهتم باشتقاق، و وصف، و تحليل الطرق للحصول على حلول عددية لمسائل رياضية يصعب بشكل عام حلها بالطرق التحليلية الجبرية المعتادة. في بعض المسائل، لا يمكننا إيجاد الحلول الدقيقة باستخدام الطرق التحليلية و بالتالي يتعين علينا اللجوء إلى الطرق العددية.

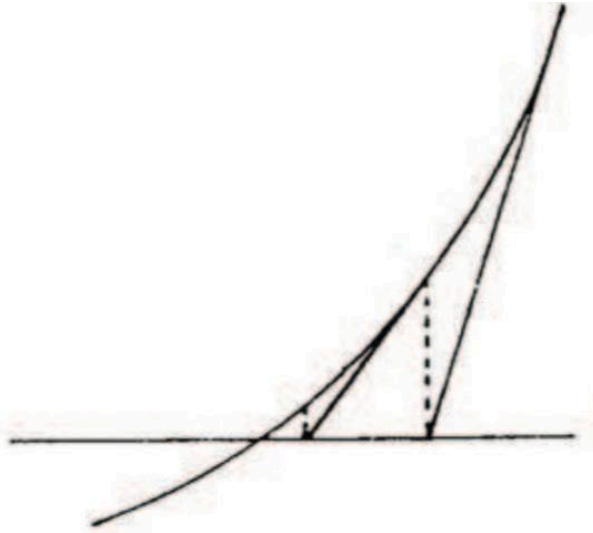
### 1.2 جذور المعادلات

في التحليل العددي، يُقال أن العدد  $a$  هو جذر للمعادلة  $f(x) = 0$  إذا كان  $f(a) < \epsilon$ ، حيث  $\epsilon$  تفاوت مسموح معطى. لإيجاد جذر للمعادلة  $f(x) = 0$  بإحدى الطرق التكريرية، نبدأ بقيمة تقريبية ابتدائية  $x_0$  ثم نبحث عن تقريبات متتالية أفضل.

فإذا مثلنا الدالة  $y = f(x)$  بيانياً فيمكن صياغة المسألة على أننا نبحث عن تقاطع المنحنى مع المحور  $x$  والفكرة الأساسية في هذه الطرق هي أن نستبدل المنحنى بخط مستقيم مناسب بحيث يسهل حساب نقطة تقاطعه مع المحور  $x$  هذا الخط المستقيم يمر من بالنقطتين  $(x_n, y_n)$  التي تمثل آخر تقريب وصلنا إليه و اما اتجاه المستقيم فيمكن اختياره بطرق عديدة مختلفة [9].

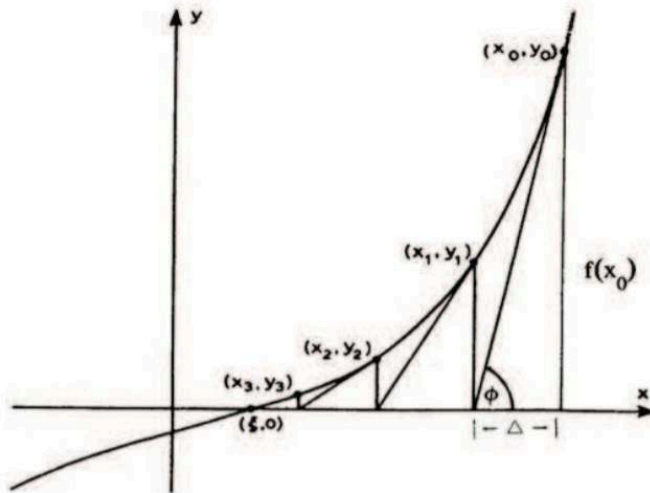
#### 1.1.2 طريقة نيوتن - رافسون

وتعرف هذه الطريقة أيضاً باسم طريقة نيوتن. لحل معادلة باستخدام هذه الطريقة، نضع المعادلة أولاً في الصورة  $f(x) = 0$  ونوجد قيمة تقريبية ابتدائية  $x_0$  بالقرب من الجذر الصحيح



شكل 1.2: المماس المتغير الاتجاه طريقة نيوتن رافسون

$\xi$  (كأن نوجد مثلاً قيمتين  $x = a$  و  $x = b$  نغير عندهما إشارة الدالة  $f$  من موجب إلى سالب أو العكس، وبفرض أن الدالة  $f$  مستمرة فيكون الجذر  $\xi$  واقعاً بين  $x = a$  و  $x = b$ . ولذلك نختار  $x_0$  أي نقطة في المنطقة  $[a, b]$  [9]. ثم نوجد التقريبات المتتالية  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, x_{n+1}, \dots$  كما يلي (انظر الشكل 2.2):



شكل 2.2: طريقة نيوتن رافسون في إيجاد الجذور

$$f'(x_0) = \tan \phi = \frac{f(x_0)}{\Delta} \quad (1.2)$$

$$\therefore \Delta = \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 - \Delta \\ &= x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

وبالمثل فإن:

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (4.2)$$

$$x_3 = x_2 - \frac{f(x_2)}{f'(x_2)} \quad (5.2)$$

⋮

وعموماً فإن:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.2)$$

## 2.1.2 طريقة التنصيف

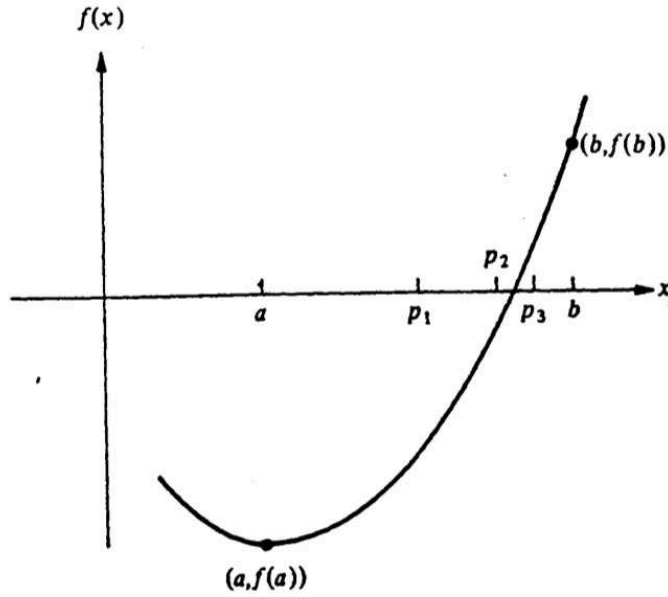
نفرض أننا أعطينا دالة  $f$  مستمرة معرفة في المجال  $[a, b]$ ، ونفرض أن  $f(a)$  و  $f(b)$  لهما إشارتان مختلفتان. فبنظرية القيمة المتوسطة توجد قيمة  $p$  حيث  $a < p < b$  بحيث أن  $f(p) = 0$  والمطلوب إيجاد قيمة هذا الجذر  $p$ . رغم أن طريقة التنصيف التي سنشرحها الآن لإيجاد الجذر  $p$ .

تعتمد طريقة التنصيف على التنصيف المتكرر للمجالات الجزئية من المجال  $[a, b]$  وفي كل خطوة تعيين النصف الذي يحتوي على الجذر  $p$  [9].  
في البداية نضع  $a_1 = a$  و  $b_1 = b$ ، ونفرض أن  $p_1$  هي النقطة المتوسطة في المجال  $[a, b]$ ، أي أن:

$$p_1 = \frac{a_1 + b_1}{2} \quad (7.2)$$

فإذا كانت  $f(p_1) = 0$  فإن  $p = p_1$  وإلا فإن إشارة  $f(p_1)$  هي إشارة  $f(a_1)$  أو  $f(b_1)$  نفسها. فإن كان  $f(p_1)$  و  $f(a_1)$  لهما الإشارة نفسها فإن  $p \in (p_1, b_1)$  وحينئذ نضع:

$$a_2 = p_1, \quad b_2 = b_1 \quad (8.2)$$



شكل 3.2: طريقة التنصيف في إيجاد الجذور

وأما إن كانت إشارة  $f(p_1)$  هي إشارة  $f(b_1)$  نفسها فإن  $p \in (a_1, p_1)$ ، وحينئذ نضع:

$$a_2 = a_1, \quad b_2 = p_1 \quad (9.2)$$

ثم نعيد تطبيق هذه العملية على المجال  $[a_2, b_2]$ . ويمكن تلخيص طريقة التنصيف في الخوارزمية التالية: لإيجاد حل للمعادلة  $f(x) = 0$  في المجال  $[a, b]$  حيث  $f(a)$  و  $f(b)$  لهما إشارتان مختلفتان.

نفرض أن  $\epsilon$  هو التسامح (tolerance) المسموح به، وأن  $N$  هو أقصى عدد مسموح به لمرات التكرير.

• ضع  $i = 1$ .

• نفذ الخطوات التالية طالما أن  $i < N$ :

- ضع  $p = \frac{a+b}{2}$

- إذا كان  $f(p) = 0$  أو  $\frac{b-a}{2} < \epsilon$  فاطبع قيمة  $p$  وتوقف.

- ضع  $i = i + 1$ .

- إذا كان  $f(a) \cdot f(p) > 0$  ضع  $a = p$  وإلا فضع  $b = p$ .

• اطبع رسالة تفيد أن الطريقة لم تنجح بعد عدد  $N$  من التكريرات ثم توقف.

يلاحظ أنه يوجد أكثر من شرط يمكن أن يستخدم لإيقاف تنفيذ الطريقة بدلاً من الشرط  $f(p) = 0$  أو  $\frac{b-a}{2} < \epsilon$  (المذكور في الخوارزمية)، وفيما يلي نذكر بعض هذه الشروط:

$$p_n - p_{n-1} < \epsilon \quad (10.2)$$

$$\frac{p_n - p_{n-1}}{p_n} < \epsilon, \quad p_n \neq 0 \quad (11.2)$$

$$f(p_n) < \epsilon \quad (12.2)$$

$$\frac{b_n - a_n}{a_n} < \epsilon, \quad a_n \neq 0 \quad (13.2)$$

وعموماً، بدون أي معلومات إضافية عن  $f$  أو  $p$  فإن متباينة الشرط (11.2) تعد أفضل شرط إيقاف للتطبيق لأنها تختبر الخطأ النسبي .

## 2.2 التكامل العددي

من المواضيع الهامة في الطرق العددية إيجاد قيمة تقريبية لتكامل دالة يصعب تكاملها بالطرق الرياضية المعروفة في مادة الاشتقاق و التكامل فمثلا التكامل :

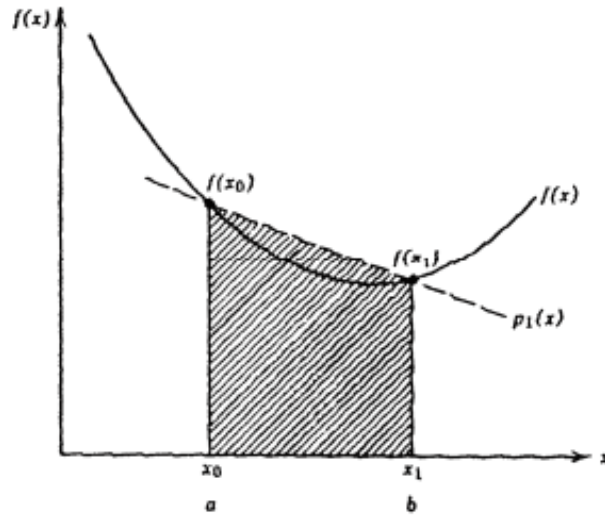
$$\int_0^1 \sin(x^2) dx \quad (14.2)$$

لا تجدي معه الطرق الرياضية المعروفة ويضطر لايجاد قيمة تقريبية له بالطرق العددية. ولكن بإمكان جعل هذا التقريب قريباً من الحل الصحيح قرباً كافياً لأغراض العملية [9] . من بين اهم الطرق العددية والتي يمكن اعتمادها:

### 1.2.2 قاعدة شبه المنحرف

تقوم هذه القاعدة بتقريب المساحة المطلوبة تحت منحنى الدالة  $f(x)$  بالمساحة تحت الخط المستقيم الواصل بين النقطتين على منحنى  $f(x)$  عند طرفي منطقة التكامل، أي بين النقطتين  $x = a$  و  $x = b$ . بتطبيق قانون مساحة شبه المنحرف نحصل على:

$$I \approx \frac{b-a}{2} [f(a) + f(b)] \quad (15.2)$$



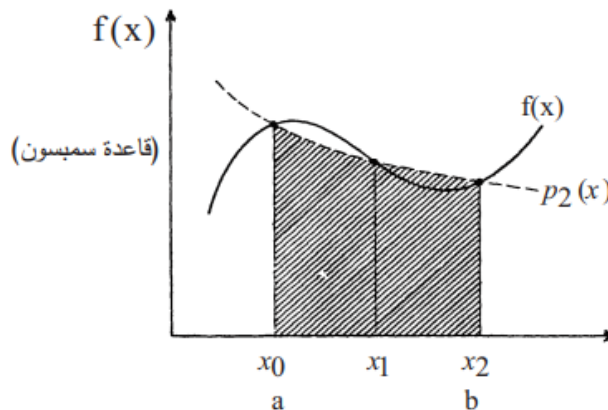
شكل 4.2: قاعدة شبه المنحرف

### 2.2.2 قاعدة سمبسون البسيطة

تعتمد قاعدة سمبسون على تقريب المساحة المطلوبة تحت منحنى الدالة  $f(x)$  بالمساحة تحت منحنى حدودية من الدرجة الثانية تمر بالنقاط الثلاث  $x_0, x_1, x_2$ . الصيغة الأساسية لقاعدة سمبسون هي:

$$I \approx \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)] \quad (16.2)$$

حيث  $h = \frac{b-a}{2}$



شكل 5.2: قاعدة سمبسون

## 3.2 الفروقات المنتهية

تستعمل هذه الطريقة لأجل حل المعادلات التفاضلية مثل معادلات ميكانيك الموائع، الكهرومغناطيسية ... الخ حيث نحتاج أن نحدد مشتق الدالة. نعتبر دالة  $f(x)$  حقيقية و قيمتها معلومة في  $N$  من نقاط بحيث المسافة بين أي نقطتين متتاليتين ثابتة وتساوي  $h$  [10].

$$f(x_n) \text{ مع } x_n = x_0 + nh,$$

حيث  $n = 0, 1, \dots, N$  نكتب مشتق الدالة  $f(x_n)$  على النحو التالي:

$$\frac{\partial^m f(x)}{\partial x^m} \Big|_{x=x_n} = \sum_i f(x_i) \omega_i + \varepsilon(h) = D(h) + \varepsilon(h) \quad (17.2)$$

حيث  $\omega_i$  معاملات و  $D(h)$  يمثل قاعدة الاشتقاق و  $\varepsilon(h)$  هو الخطأ والذي يحدد من نشر تايلور.

نميز ثلاث أنواع من الفروقات المنتهية:

### 1.3.2 الفروق الأمامية

يعطى المشتق الأول عند  $x_n$  باستخدام  $f(x_n)$  و  $f(x_{n+h})$  كما يلي:

$$f'_n = \underbrace{\frac{f_{n+1} - f_n}{h}}_{D^+(h)} + \varepsilon(h) \quad (18.2)$$

حيث:

$$\varepsilon(h) = -\frac{f''(x_n)h}{2} + \dots \quad (19.2)$$

### 2.3.2 الفروق الخلفية

بنفس الطريقة نعرف الفروق الخلفية مع تعويض  $h$  ب  $-h$ :

$$f'_n = \underbrace{\frac{f_n - f_{n-1}}{h}}_{D^-(h)} + \varepsilon(h) \quad (20.2)$$

حيث:

$$\varepsilon(h) = +\frac{f''(x_n)h}{2} + \dots \quad (21.2)$$

بسبب أن الخطأ هو من الرتبة  $O(h)$ ، بالتالي الفروق الأمامية والخلفية هي غير جيدة عددياً.

### 3.3.2 الفروق المركزية

نلاحظ أن إشارة الخطأ في كل من الفروق الأمامية والخلفية متعاكسة وبالتالي يمكن أن نقلل من هذا الخطأ من خلال أخذ المتوسط لهما:

$$\frac{D^+(h) + D^-(h)}{2}$$

والذي يعطي:

$$f' = \underbrace{\frac{f_{n+1} - f_{n-1}}{2h}}_{D^\pm(h)} + \varepsilon(h) \quad (22.2)$$

حيث:

$$\varepsilon(h) = -\frac{f'''(x_n)h^2}{6} + \dots \quad (23.2)$$

الآن أصبح الخطأ من الرتبة  $O(h^2)$ .

المشتق من الدرجة الثانية:

يعرف المشتق من الدرجة الثانية بالعلاقة التالية:

$$f''_n = \underbrace{\frac{f_{n-1} - 2f_n + f_{n+1}}{h^2}}_{D^{2\pm}(h)} + \varepsilon(h) \quad (24.2)$$

حيث:

$$\varepsilon(h) = -\frac{f^{(4)}(x_n)h^2}{12} + \dots \quad (25.2)$$

نستطيع أن نكتب نموذج ثلاث نقاط (3 - point stencil) على شكل معاملات:

$$D_n^{2\pm}(h) = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_{n-1} \\ \omega_n \\ \omega_{n+1} \end{pmatrix} \quad (26.2)$$

## 4.2 المعادلات التفاضلية

أغلب العمليات في الفيزياء توصف من خلال معادلات تفاضلية. هناك عدة طرق لحل المعادلات التفاضلية عددياً نذكر منها طريقة أولر Euler و طريقة رونج كوتا Runge-Kutta الخ.

بما أننا في هذه المذكرة نهتم بحل معادلة شرودنغر والتي هي عبارة عن معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية فقط فإننا سوف نتطرق إلى أكثر الطرق العددية شيوعاً في حل المعادلات التفاضلية التي تحتوي المشتق الثاني فقط دون وجود المشتق الأول، مثال على ذلك معادلة الحركة ومعادلة شرودنغر:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F(t, x)$$

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

وقبل طرح هاتين الطريقتين دعونا نعتبر:

$$y_n = y(t_n), \quad t_n = n\Delta t, \quad f_n = f(t_n, y_n)$$

### 1.4.2 طريقة شتومر فرلي

تعتمد هذه الطريقة على عبارة المشتق من الرتبة الثانية (24.2) :

$$\frac{y_{n-1} - 2y_n + y_{n+1}}{\Delta t^2} = y_n'' + y_n^{(4)} \frac{\Delta t^2}{12} + \dots \quad (27.2)$$

بوضع  $y_n'' = f_n$  ونقوم بالحل لأجل  $y_{n+1}$  فنجد:

$$y_{n+1} = 2y_n - y_{n-1} + \Delta t^2 f_n + O(\Delta t^4) \quad (28.2)$$

حيث تحتاج إلى نقطتين لأجل البدء.

### 2.4.2 طريقة نيمروف

تستخدم هذه الطريقة في حل المعادلات التفاضلية من الشكل:

$$y''(t) = f(t, y) = g(t)y(t)$$

يعطى منتشر نيروف كما يلي:

$$y_{n+1} = 2y_n - y_{n-1} + \Delta t^2 \left[ \frac{f_{n-1} + 10f_n + f_{n+1}}{12} \right] + O(\Delta t^6)$$

بتعويض  $f_n = g_n y_n$  نجد:

$$y_{n+1} = 2y_n - y_{n-1} + \Delta t^2 \left[ \frac{g_{n-1}y_{n-1} + 10g_n y_n + g_{n+1}y_{n+1}}{12} \right] + O(\Delta t^6)$$

بترتيب الحدود نجد منتشر نيروف كما يلي:

$$y_{n+1} \left( 1 - \frac{g_{n+1}\Delta t^2}{12} \right) = y_n \left( 2 + \frac{5g_n\Delta t^2}{6} \right) - y_{n-1} \left( 1 - \frac{g_{n-1}\Delta t^2}{12} \right)$$

يمكن أن نكتب طريقة نيروف التكرارية بالشكل التالي:

$$y_{n+1} = \frac{ay_n - by_{n-1}}{c}$$

حيث:

$$a = 2 + \frac{5g_n\Delta t^2}{6}$$

$$b = 1 - \frac{g_{n-1}\Delta t^2}{12}$$

$$c = 1 - \frac{g_{n+1}\Delta t^2}{12}$$

تتطلب العملية التكرارية نقطتين للبدء. لأجل طريقة شتومر-فيرلي يمكن أن نستخدم العبارة السابقة بوضع:

$$b = c = 1 \quad \text{و} \quad a = 2 + g_n\Delta t^2$$

## الفصل 3

# الحل العددي لـ TISE في حساب مستويات طاقة اهتزاز جزيء

منذ نشأة ميكانيكا الكم كنظرية متكاملة تصف المادة على المستوى الميكروسكوبي، سعى العالم لويس دي بروي إلى إيجاد معادلة رياضية تصف أمواج المادة من خلال علاقة التبدد للجسيم الحر. في عام 1925، تمكن إرفين شرودنغر من تطوير معادلته الشهيرة استناداً إلى مفهوم ازدواجية موجة-جسيم الذي اقترحه دي بروي.

### 1.3 معادلة شرودنغر

معادلة شرودنغر هي معادلة تفاضلية تصف الطبيعة الموجية للجسيمات وتُكتب في وجود كيون أحادي البعد  $V(x)$  كالتالي:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi. \quad (1.3)$$

نكتب حل معادلة شرودنغر المتعلقة بالزمن كالتالي:

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.3)$$

حيث  $n$  يرمز للعدد الكمي الرئيسي.

تُحقق دوال الموجة  $\phi_n$  معادلة القيم الخاصة:

$$H\phi_n = E_n\phi_n \quad (3.3)$$

وهي تدعى أيضا بمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن، حيث

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{و} \quad H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (4.3)$$

مؤثري الهاملتون والدفع الخطي على التوالي.

## 2.3 الحلول المضبوطة ل TISE

نلخص هنا بعض الحلول المضبوطة لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن حسب ما جاء في [11].

### 1.2.3 حالة جسيم حر في بعد واحد

في غياب الكون  $V = 0$  نكتب معادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن كالتالي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (5.3)$$

أو

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.3)$$

وهي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية وحلها من الشكل التالي:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{2mE}{\hbar} x\right) \quad (7.3)$$

### 2.2.3 بئر كهوني لا نهائي

نعتبر الآن أن الجسيم الحر محصور في بئر كهوني لا نهائي معطى بالعبارة:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{إذا } 0 < x < L \\ \infty & \text{غير ذلك} \end{cases} \quad (8.3)$$

في الحقيقة لقد تحصلنا على الشكل العام لحلول دالة الموجة للجسيم الحر سابقا المعادلة (7.3). عند الموضع  $x = 0$  تنعدم دالة الموجة  $\psi = 0$  والحل هو:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{2mE}{\hbar} x\right) \quad (9.3)$$

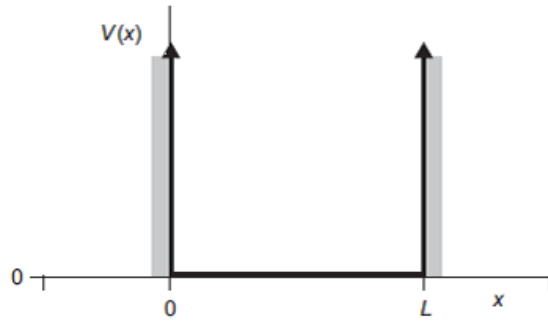
عند الموضع  $x = L$  تنعدم أيضا دالة الموجة  $\psi = 0$ ، وبالتالي:

$$\sin\left(\frac{2mE}{\hbar}L\right) = 0 \quad (10.3)$$

وهذا يوافق فقط لما:

$$\frac{2mE}{\hbar}L = n\pi \quad (11.3)$$

حيث  $n = 1, 2, 3, \dots$ . لاحظ أنه لما  $n = 0$  فإن مبدأ عدم التحديد لهايزنبرغ  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  يسمح



شكل 1.3: بئر كموني لا نهائي

بتواجد الجسم خارج البئر وهو ما يتنافى مع الشروط الحدية للمسألة. إذن عبارة الطاقات المتاحة للجسيم في البئر الكموني اللانهائي هي:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (12.3)$$

ودوال الموجة الموافقة:

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (13.3)$$

وطالما أن الجسم متواجد يقينا في موضع ما داخل البئر ولا يمكن أن يتواجد خارجه فإن:

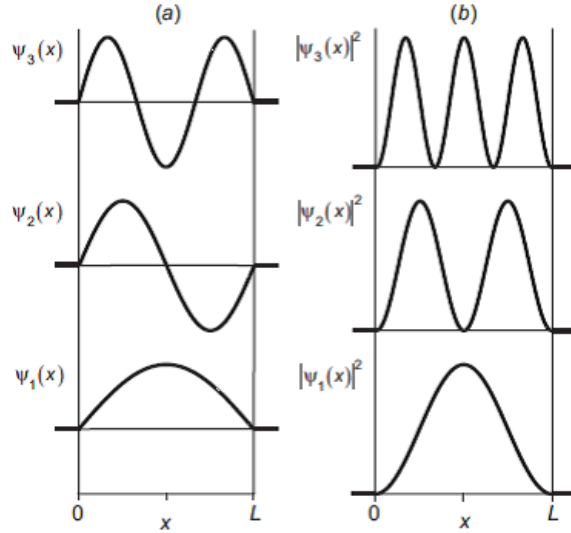
$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (14.3)$$

ومنه يمكن تحديد أن ثابت النظم  $A$  مساو لـ:

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (15.3)$$

في الأخير نتحصل على العبارة النهائية لدوال الموجة المتاحة للجسيم في بئر كموني لانهائي كالتالي:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{حيث } n = 1, 2, 3, \dots \quad (16.3)$$



شكل 2.3: يمثل الشكل a دوال الموجة و b كثافة الإحتمال في حالة بئر كموني لانهائي

### 3.2.3 الهزاز التوافقي في بعد واحد

يعطى كمون هزاز توافقي بالعلاقة التالية:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (17.3)$$

حيث  $\omega = \sqrt{k/m}$  هو التواتر الزاوي للحركة. مؤثر هاملتون النظام هو:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (18.3)$$

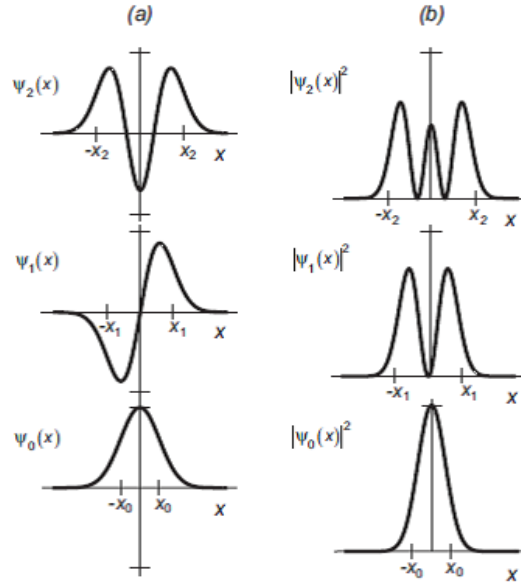
القيم المتاحة للطاقة للهزاز التوافقي هي:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{حيث } n = 0, 1, 2, \dots \quad (19.3)$$

العبرة العامة لدوال موجة الهزاز التوافقي هي:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\beta x) e^{-\frac{\beta^2 x^2}{2}} \quad \text{حيث } \beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (20.3)$$

يسمى  $H_n(x)$  بكثير حدود هرميت.



شكل 3.3: يمثل الشكل a دوال الموجة و b كثافة الإحتمال في حالة هزاز توافقي في بعد واحد

### 3.3 كيون لينارد جونز LJ

كيون لينارد جونز هو نموذج فيزيائي بسيط يصف التفاعلات بين الذرات حيث يأخذ في الاعتبار قوى التنافر قصيرة المدى وقوى التجاذب طويلة المدى والذي يعطى بالعبرة التالية: [12,3]

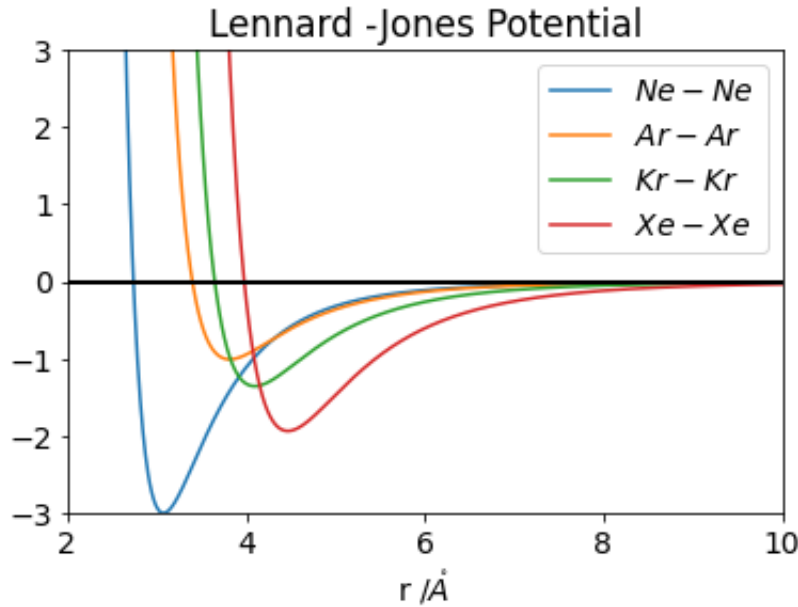
$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (21.3)$$

حيث  $\sigma$  هي المسافة التي ينعدم عندها الكيون بين الذرتين و  $\epsilon$  يمثل عمق البئر الكموني وهو مقياس لمدى قوة جذب الجسيمين لبعضهما البعض،  $r$  هي المسافة الفاصلة بين مركز الذرتين. يمثل الحد الأول في العبرة (21.3) طاقة قوى التنافر (تنافر باولي في نطاقات قصيرة)

	Xenon	Krypton	Argon	Neon
$\epsilon(\text{eV})$	0.0200	0.014	0.0104	0.031
$\sigma(\text{\AA})$	3.98	3.65	3.4	2.74

جدول 1.3: جدول وسائط كمون لينارد جونز لبعض الغازات الحاملة

حيث يحدث تنافر شديد عند  $r < \sigma$  بسبب تداخل مدارات الإلكترونات. أما الحد الثاني فيمثل حد التجاذب على نطاق واسع حيث يصف التجاذب في التفاعلات بعيدة المدى. يوضح الشكل (4.3) كيف يتغير شكل كمون لينارد جونز بدلالة كل من المسافة  $\sigma$  والعمق  $\epsilon$  لبعض الغازات الحاملة التي نود حساب مستويات طاقة إهتزازها لاحقاً.



شكل 4.3: يمثل الشكل كمون لينارد جونز لبعض الغازات الحاملة.

### 4.3 الحل العددي TISE لأجل كمون لينارد جونز (LJ)

تكتب معادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن في وجود كمون (LJ) كما يلي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dr^2} + 4\epsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) \psi = E\psi \quad (22.3)$$

إن التقريب الجيد في دراسة الجزيئات هو بورن - اوبنهايمر الذي ينص على أن الإلكترونات والأنوية تتحرك في سلم زمني مختلف بسبب الفرق الكبير في الكتلة بينهما. وبالتالي نعتبر أن الأنوية ساكنة في مواضعها ودالة الموجة للإلكترونات تتعلق بهذه المواضع كوسائط. لأجل حل معادلة شرودنغر في بعد واحد لجزيء يتكون من ذرتين متماثلتين أمثلة:  $O_2, Ar_2, Ne_2$  ... نكتب:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_k \right] \psi_k(r) = 0 \quad (23.3)$$

حيث  $\mu$  هي الكتلة المختزلة للجزيء و  $k$  هو العدد الكمي الذي يحدد عدد العقد. من أجل كتابة معادلة شرودنغر بدون أبعاد، نقسم الطاقة على  $\epsilon$  ونعوض الموضع بـ  $r = \sigma x$  ومنه تصبح معادلة شرودنغر كما يلي:

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu\epsilon\sigma^2}}_{\frac{1}{\gamma^2}} \frac{d^2\psi_k(\sigma x)}{dx^2} + \left[ \underbrace{\frac{V(\sigma x)}{\epsilon}}_{v(x)} - \underbrace{\frac{E_k}{\epsilon}}_{e_k} \right] \psi_k(\sigma x) = 0 \quad (24.3)$$

نعوض الآن:

$$\psi(\sigma x) \rightarrow \Phi(x), \quad V(\sigma x)/\epsilon \rightarrow v(x), \quad \text{و} \quad E_k/\epsilon \rightarrow e_k \quad (25.3)$$

ومنه نعبر عن معادلة TISE كالتالي:

$$\Phi_k''(x) = \underbrace{\gamma^2(v(x) - e_k)}_{g(x)} \Phi_k(x) \quad (26.3)$$

حيث:

$$v(x) = 4 \left( \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right) \quad (27.3)$$

و:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2\mu\epsilon\sigma^2}{\hbar^2}} \quad (28.3)$$

لأجل إيجاد الحل العددي نتبع طريقة الرمي ل Fox-Goodwin التي تعتمد على ما يلي:

1. تحديد الطاقات  $e_k$  باستخدام طريقة التصنيف بناء على معرفة عدد العقد. فمثلاً الحالة الأساسية ليس لها عقدة أي  $k = 0$  والحالة المثارة الأولى  $k = 1$  وهكذا.

2. مكاملة دالة الموجة الموافقة  $\Phi_k(x)$  يتطلب تحديد حدود التكامل  $x_s$  و  $x_e$ ، حيث تنعدم دالة الموجة. وإيجاد  $x_s$  و  $x_e$  يتطلب استخدام طريقة التنصيف كذلك على المعادلتين التاليتين:

$$\ln \alpha - g(x_s)(x_a - x_s) = 0 \quad (29.3)$$

و

$$\ln \alpha - g(x_e)(x_b - x_e) = 0 \quad (30.3)$$

حيث  $x_a$  و  $x_b$  هما نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين، أما  $\alpha = 10^6$  وهو معامل التضخيم وضع ليضمن استقرار الحلول.

3. تكامل معادلة شرودنغر غير متعلقة بالزمن باستعمال نيروف أو شتومر-فرلي لحل المعادلة التالية:

$$\Phi_{n+1} = \frac{a\Phi_n - b\Phi_{n-1}}{c} \quad (31.3)$$

حيث  $a$  و  $b$  و  $c$  ثوابت تم ذكرها في الفصل الثاني. في الأخير نتحصل على دوال الموجة مرفوقة بقيم الطاقات.

## 5.3 نتائج ومقارنة

تم إجراء الحساب العددي لأجل مجموعة من الغازات الحاملة وهي النيون والأرغون والكربيتون وأخيراً الزينون. توضح الجداول التالية قيم الطاقات لأجل الحالة الأساسية والأربع الحالات المثارة الأولى.

الطاقة $E_{tise}$	العدد الكمي الرئيسي
0.9056331028051341-	$n = 0$
0.7346536527601559-	$n = 1$
0.5857382041166241-	$n = 2$
0.4576404889349943-	$n = 3$
0.3490553903203564-	$n = 4$
0.25861542204971233-	$n = 5$

جدول 2.3: قيم الطاقات للأرغون

الطاقة $E_{tise}$	العدد الكمي الرئيسي
0.8681309020288497-	$n = 0$
0.639407222555648-	$n = 1$
0.45326496547234374-	$n = 2$
0.30604390330935427-	$n = 3$
0.19383301364126826-	$n = 4$
0.11244598568281372-	$n = 5$

جدول 3.3: قيم الطاقات للنيون

الطاقة $E_{tise}$	العدد الكمي الرئيسي
0.9471823484291315-	$n = 0$
0.8470512077870849-	$n = 1$
0.7539112490027398-	$n = 2$
0.6675618794494733-	$n = 3$
0.587795161229713-	$n = 4$
0.5143965337249776-	$n = 5$

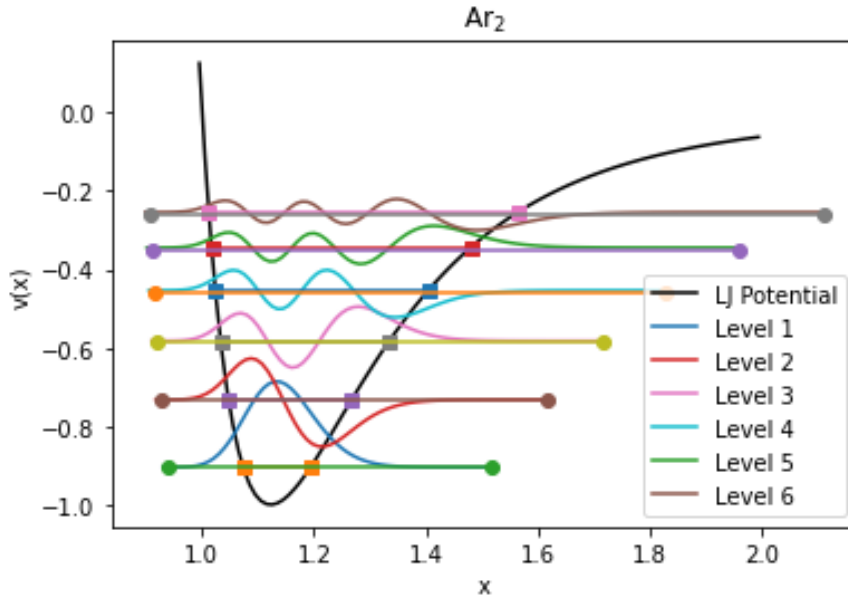
جدول 4.3: قيم الطاقات للزينون

توضيح الأشكال مقارنة بين الحساب باستخدام الحل العددي لمعادلة شرودنغر والحل

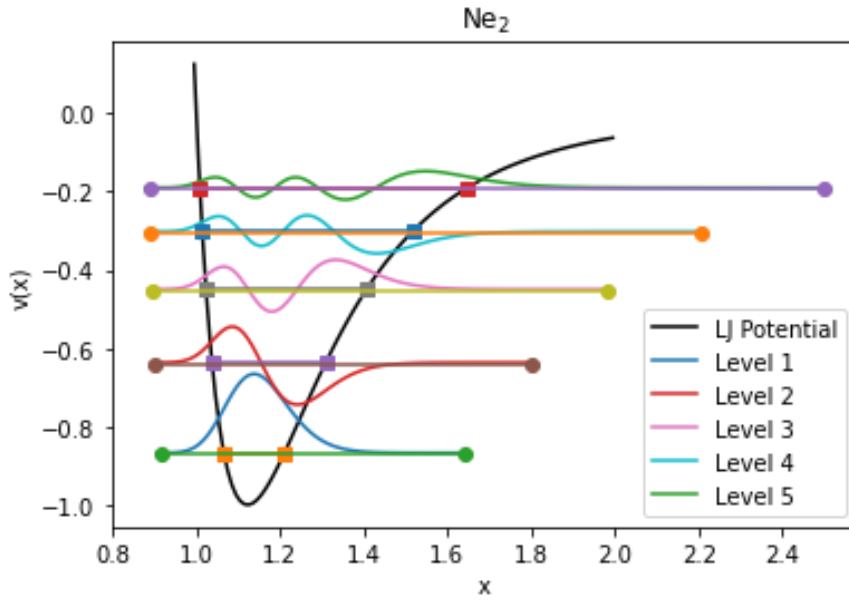
الطاقة $E_{tise}$	العدد الكمي الرئيسي
0.934299060220444-	$n = 0$
0.8114401175564963-	$n = 1$
0.6993600021069968-	$n = 2$
0.5976607684806767-	$n = 3$
0.5059302773602772-	$n = 4$
0.4237425175102958-	$n = 5$

جدول 5.3: قيم الطاقات لكريبتون

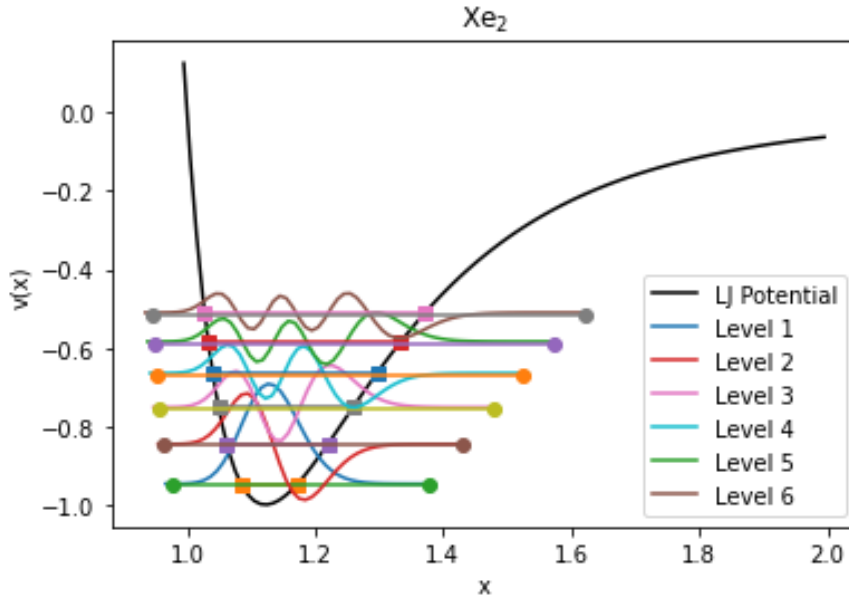
باستخدام طريقة التقريب الشبه كلاسيكي، حيث تمثل العقد الخارجية النقاط التي تنعدم عندها دالة الموجة، أما العقد الداخلية عند جدران البئر الكموني فتمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. يوفر لنا الحل العددي لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن شكل دوال الموجة بالإضافة إلى قيم الطاقات، في حين أن طريقة التقريب الشبه كلاسيكي تقدم لنا فقط قيم الطاقات.



شكل 5.3: مقارنة بين TISE و WKB لأجل الأروغون.

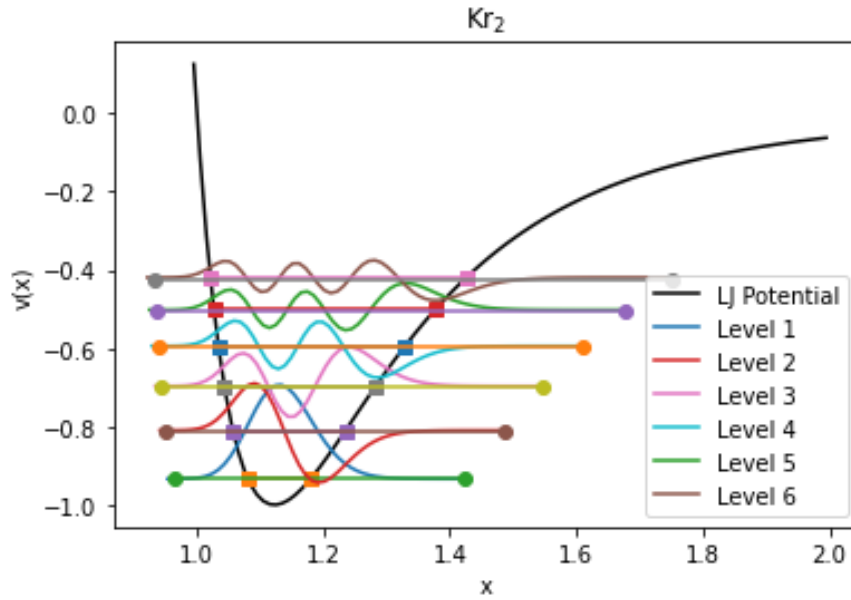


شكل 6.3: مقارنة بين TISE و WKB لأجل النيون.



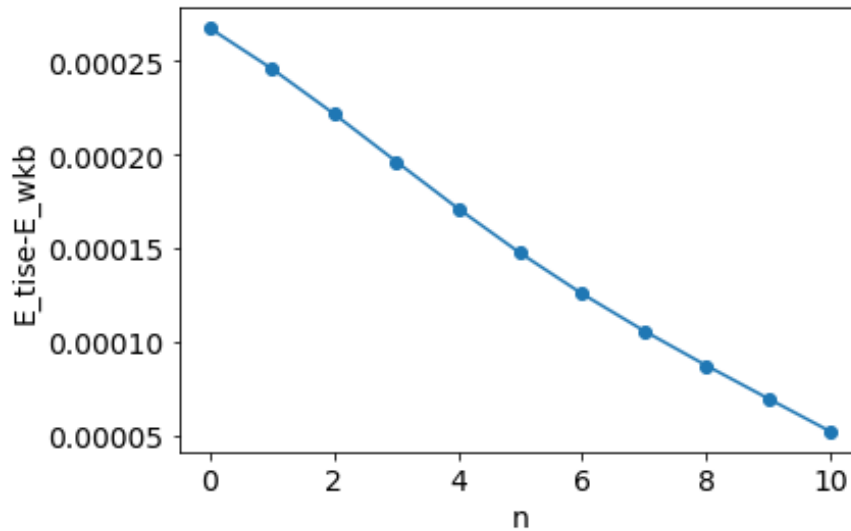
شكل 7.3: مقارنة بين TISE و WKB لأجل الزينون.

لأجل أن نوضح مدى دقة الحل العددي لمعادلة شرودنغر، قنا بحساب الفرق بين الطريقتين، حيث يوضح الشكل (9.3) الفرق بين نتيجتي الطاقة باستعمال شرودنغر وتقريب شبه كلاسيكي بدلالة العدد الكمي. حيث يتضح أن الحل الكمي هو أكثر دقة في حالة الأعداد الكمية الصغيرة، ولكن عند زيادة العدد الكمي يصبح حتى التقريب شبه كلاسيكي



شكل 8.3: مقارنة بين TISE و WKB لأجل الكريبتون.

يقدم نتائج مقارنة لحل شرودنغر لأنه من المعروف أنه كلما زاد العدد الكمي يقترب النظام من الحالة الكلاسيكية.



شكل 9.3: الفرق في حساب الطاقة بين TISE و WKB كدالة للعدد الكمي الرئيسي.

## خلاصة عامة

إن تحديد مستويات طاقة اهتزاز الجزيئات هو شيء مهم جدا في فهم العديد من الظواهر الكيميائية والفيزيائية كتحديد معدلات التفاعلات الكيميائية وتحديد الخصائص الحرارية للمواد مما يؤدي إلى تصنيع مواد ذات خصائص مستحدثة تؤدي بدورها إلى التطور التكنولوجي، كما أن لهذا الموضوع أهمية بالغة في التطبيقات الطبية من خلال التحليل الطيفي الذي يستخدم في تشخيص الأمراض وفي دراسة المركبات البيولوجية والتي تعطى للأطباء معلومات عن حالة للخلايا والأنسجة [13].

لأجل القيام بحساب مستويات طاقة الإهتزاز لجزيئات بعض الغازات الخاملة عبرنا عن التفاعل البيني للذرات بنموذج كمون لينارد-جونز. هذا الأخير لا يمكن حله بالحساب التحليلي المعتاد وإنما يتطلب حسابا عدديا. هناك عدة طرق عديدة يمكن إستخدامها للحصول على هذه الطاقات ولقد قمنا بإختيار الحساب العددي الكمي من خلال حل معادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن.

تمهيدا للعمل قمنا بتقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول، الفصل الأول تطرقنا فيه إلى نظرة عامة حول بعض المفاهيم المتعلقة بالروابط الكيميائية بشكل عام وركزنا في الأخير على الرابطة الناشئة بفعل قوى فاندرفالز.

تحدثنا في الفصل الثاني عن الطرق العددية الأساسية التي يعتمد عليها الحساب العددي وهي حل الجذور وحساب التكاملات وحل المعادلات التفاضلية من الدرجة الثانية فقط كمعادلة شرودنغر.

عرفنا في الفصل الثالث معادلة شرودنغر وعرضنا بعض الحلول التحليلية المظبوطة لها، ثم عرفنا كمون لينارد جونز ممهيدين بذلك الطريق لحل معادلة شرودنغر عدديا من أجل هذا الكمون. إتبعنا في الحل العددي طريقة الرمي ل Fox-Goodwin التي تعتمد على إقتراح

قيمة للطاقة  $e_k$  ثم مكاملة دالة الموجة  $\varphi(x)$  باستعمال نيروف أو شتومر فرلي بداية من  $x_s$  وصولاً إلى  $x_e$  وعد العقد في كل مرة بإستعمال طريقة التصنيف، ثم إجراء الحساب العددي لأجل بعض الغازات الحاملة وهي النيون والأرغون والكريتيون وأخيراً الزينون. قنا في الأخير بمقارنة نتائج الطاقات المتحصل عليها مع الحل العددي بإستعمال طريقة أخرى تُدعى بطريقة التقريب شبه الكلاسيكي WKB. يُتيح الحل العددي لمعادلة شرودنغر أشكال دوال الموجة بالإضافة للطاقات. بينت هذه المقارنة أن الحل الكمي هو الأكثر دقة في حالة الأعداد الكمية الصغيرة ولكن عند زيادة العدد الكمي يصبح حتى التقريب شبه الكلاسيكي يقدم نتائج مقاربة لحل معادلة شرودنغر وهذا منطقي بحكم أن النظام يقترب من الحالة الكلاسيكية مع زيادة العدد الكمي .

# المراجع

- [1] G. M. Barrow. Introduction to Molecular Spectroscopy, New York, McGraw-Hill, (1962).
- [2] C. N. Banwell and E. M. McCash. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Publishing Company Limited, (1966).
- [3] W. Ebeling ,V. E Forton and V.Filinov. Quantum statistics of dense gases and nonideal plasmas. Springer, pages 7-8, (2017).
- [4] ص . م صالح مصطفى زكرياء. محاضرات في الكيمياء، جامعة الموصل . ص 1 - 9.
- [5] أحمد بن عبد العزيز العويس و آخرون. الكيمياء العامة، دار الخريجي للنشر و التوزيع ط. 2. 1417 هـ. ص 7 - 60.
- [6] <https://ar.wikipedia.org/wiki>. date:03-03-2024.
- [7] <https://arabian-chemistry.com>.date:03-03-2024.
- [8] S. A. Simon. The Oxford solid state basics. Oxford University Press .Pages 39-59, (2013).
- [9] أبوبكر أحمد السيد الطرق العددية والتحليل العددي .الفصل 2 و6. مكتبة الفلاح- الكويت (2014).
- [10] T. Fennel and D. Bauer. Computational quantum and many particle physics. lecture notes, Rostock University (2018).
- [11] أ. د. ضيف الله مصباح محاضرات في ميكانيك الكم 2. جامعة الوادي (2022).
- [12] J,P, Hansen and I,R, McDonald ,Theory of simple liquids. Academic Press pages 3-6, (2013).
- [13] S. K. Pirutin et al. int. J. Mol. Sci. 24(8), 6947, (2023).

## Abstract:

The aim of this work is to determine the energy levels of molecular vibrations. This was achieved via solving numerically the time-independent Schrödinger equation for the Lennard-Jones potential. These calculations are performed for some noble gases to obtain the corresponding wave functions and energy eigenvalues. Moreover, we compared our results with an approximate semi-classical method namely WKB. The time-independent Schrödinger equation provides more accurate solutions than the WKB method for lower principal quantum number values, while a good agreement between both methods is observed as the principal quantum number increases.

## ملخص :

يهدف هذا العمل إلى تحديد مستويات طاقة اهتزاز الجزيئات. تم إنجاز ذلك باستخدام الحل العددي لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن من أجل كمون لينارد جونز. قمنا بإجراء الحساب لأجل بعض الغازات الحاملة حيث تحصلنا على دوال الموجة وقيم الطاقات الموافقة لها، ثم قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع الحساب العددي باستخدام طريقة التقريب الشبه كلاسيكي. أعطت معادلة شرودنغر حلولاً أكثر دقة من التقريب الشبه الكلاسيكي عند القيم الصغيرة للعدد الكمي الرئيسي، بينما أظهرت النتائج توافقاً جيداً بين الطريقتين عند زيادة قيم العدد الكمي الرئيسي.