الجمهورية الجزائرية الديموقراطية 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 وطاقة

من إعداد: قمو وهيبة

الطرق العددية الأساسية في حساب مستويات طاقة إهتزاز الجزيئات بإستعمال تقريب WKB

نوقشت يوم: 2024/06/23
أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د. رحال عاشور	أستاذ محاضر أ	رئيس
د. إحميم رشيد	أستاذ محاضر ب	مناقش
د. نصيرة بديدة	أستاذ محاضر أ	مؤطر

الموسم الجامعي: 2024/2023

الفهرس

شكر وعرفان **iii**

إهداء **iv**

قائمة الأشكال **vi**

قائمة الجداول **vii**

مقدمة عامة **1**

1 لمحة حول الروابط الكيميائية **3**

1.1 الجدول الدوري 3

1.1.1 الذرة 3

2.1.1 مكونات الذرة 4

3.1.1 الدقائق الأساسية في الذرة 4

4.1.1 التصنيف الدوري للعناصر 6

5.1.1 الجدول الدوري الحديث 7

2.1 الروابط الكيميائية 9

1.2.1 تعريف الرابطة الكيميائية 9

2.2.1 خواص الرابطة الكيميائية 10

3.2.1 أنواع الروابط الكيميائية 11

2 الطرق العددية في حساب الجذور و التكاملات **20**

1.2 جذور المعادلات 20

1.1.2 طريقة نيوتن-رافسون 21

2.1.2 طريقة التنصيف 23

2.2 التكامل العددي 25

1.2.2 طريقة شبه المنحرف 25
2.2.2 طريقة سمبسون 27

3 حساب مستويات طاقة اهتزاز جزيء بإستعمال طريقة WKB 29
1.3 التقريب الشبه الكلاسيكي WKB 29
1.1.3 شرط تطبيق WKB 30
2.1.3 حل التقريب الشبه الكلاسيكي WKB 30
3.1.3 الحالات المقيدة 32
2.3 كمون لينارد جونز LJ 34
3.3 الحساب العددي 35
4.3 نتائج ومقارنة 36

خلاصة عامة 44

المراجع 45

شكر وعرفان

قال الله تعالى في كتابه الكريم: "ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه"، فأولا وقبل كل شيء أشكر الله عزّ وجلّ الذي وفقني لإتمام هذه المذكرة.

ثانيا أتوجه بخالص الشكر والامتنان إلى مشرفتنا الأستاذة **بديدة نصيرة** حفظهما الله، التي منحتنا الكثير من وقتها ومدت لنا يد العون لتكون هذه المذكرة بالشكل الذي ظهرت عليه، كما نشكرها على كامل توجيهاتها ونصائحها التي لم تبخل بها علينا.

والشكر موصول لأعضاء لجنة المناقشة الكرام الدكتور **رحال عاشور** والدكتور **إحميم رشيد** على تفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة.

ولا أنسى أن أشكر جميع زملائي وزميلاتي و جميع أساتذه قسم الفيزياء بجامعة الوادي.

إهداء

إلى التي جعل الله الجنة تحت قدميها وإلى من رعتني وأنا طفلة ولم تبخل على بحبها وعطفها إلى

أمي الغالية

و أدعو الله لها بالشفاء، شفاء لا يغادر سقما.

إلى إبنتي العزيزة **رزان** وإلى إخوتي أدامهم الله لي ذخرا.

إلى أقاربي وأحبائي

إلى كل من يعرفني من قريب أو من بعيد

وهيبة

قائمة الأشكال

1.1 جهار طومسون لقياس e/m للالكترونات [5]. 5
2.1 النسخة القديمة للجدول الدوري [5]. 6
3.1 الجدول الدوري الحديث [7]. 7
4.1 مخطط تشكيل مركب كلوريد الصوديوم [9]. 11
5.1 يمثل الشكل رابطة مشتركة بسيطة بين ذرتي الكلور [10] 13
6.1 يمثل الشكل رابطة مزدوجة أو مضاعفة بين ذرتي الأكسجين [9]. . 13
7.1 يمثل الشكل رابطة متشكلة من ثلاثة إلكترونات بين ذرتي النتروجين [10] 13
8.1 يمثل الشكل رابطة تساهمية متجانسة الأقطاب بين ذرتي الهيدروجين [9] 14
9.1 يمثل الشكل رابطة تساهمية غير متجانسة الأقطاب بين ذرتي الكلور والهيدروجين [10] 15
10.1 يمثل الشكل رابطة تناسقية أو تساندية [11] 15
11.1 يمثل الشكل رابطة معدنية [12] 16
12.1 يمثل الشكل رابطة الهيدروجينية [7]. 17
13.1 يمثل تجاذبات قوى فاندر فالز [14] 18
14.1 استقطاب الذرة الأولى p_1 يولد استقطابا في الذرة الثانية p_2 [13]. . 19

1.2 مخطط طريقة نيوتن-رافسون [16] 21
2.2 مخطط طريقة التنصيف [17] 23
3.2 مخطط طريقة شبه المنحرف [15] 25
4.2 مخطط طريقة سمبسون [15] 27

1.3 يوضح كمون الحالات المقيدة مع x_1 و x_2 هما نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. 32
2.3 يمثل الشكل كمون لينارد جونز لبعض الغازات الخاملة. 35

3.3 يمثل طاقات جزيء Ar_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. 37
4.3 يمثل طاقات جزيء Kr_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. 37
5.3 يمثل طاقات جزيء Ne_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. 38
6.3 يمثل طاقات جزيء Xe_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين. 38
7.3 يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Xe_2 بإستخدام WKB و TISE. . 41
8.3 يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Ne_2 بإستخدام WKB و TISE. . 41
9.3 يمثل مقارنة بين ج طاقة إهتزاز زيء Ar_2 بإستخدام WKB و TISE. 42
10.3 يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Kr_2 بإستخدام WKB و TISE. . 42
11.3 يمثل مقارنة بين نتائج WKB و TISE لطاقات الإهتزاز بدلالة العدد الكمي رئيسي. 43

قائمة الجداول

1.3 جدول وسائط كمون لينارد جونز لبعض الغازات الخاملة 35
2.3 جدول قيم γ للغازات الخاملة 36
3.3 قيم طاقات لجزيء Ar_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n 39
4.3 قيم طاقات لجزيء Kr_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n 39
5.3 قيم طاقات لجزيء Ne_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n 40
6.3 قيم طاقات لجزيء Xe_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n 40

مقدمة عامة

تعد دراسة مستويات طاقة اهتزاز الجزيء مهمة في مجال المطيافية الجزيئية، حيث توفر لنا معلومات جوهرية حول التفاعلات الكيميائية، البنية الجزيئية، والخصائص الحرارية للمواد.

يتميز الجزيء بالقدرة على الاهتزاز ضمن نطاق واسع من الترددات التي تعكس طاقات اهتزازية محددة. هذه الطاقات، والتي يمكن قياسها باستخدام تقنيات التحليل الطيفي مثل الأشعة تحت الحمراء (IR) وتحليل رامان، تتيح للعلماء الكشف عن تفاصيل دقيقة حول بنية الجزيء، نوع الروابط الكيميائية، وطبيعة التفاعلات التي يمكن أن يخوضها [1].

عند دراسة طاقات الاهتزاز، يمكن تحديد مواقع الانتقالات الطيفية وتحليلها لفهم المزيد حول الخصائص الفيزيائية للجزيء. بالإضافة إلى ذلك، تساهم هذه المعلومات في تحديد السعة الحرارية للجزيئات، الإنتروبي، والإنتالبية، والتي تلعب دورًا حيويًا في تفسير سلوك الجزيئات في التفاعلات الكيميائية المختلفة [2].

هناك العديد من النماذج التي تصف التفاعل بين الذرات ومن اهم هذه النماذج هو نموذج كمون لينارد جونز، يعتبر هذا الأخير من النماذج الأساسية المستخدمة في الكيمياء و الفيزياء الجزيئية لدراسة التفاعلات بين الذرات. يصف هذا الكمون القوة بين زوج من الذرات على أساس مسافة الفصل بينهما، مما يتيح فهم الخصائص الديناميكية للمادة في الحالات المختلفة [3].

إن إيجاد مستويات طاقة إهتزاز الجزيء ليس بالأمر سهل حسابيا فمثلا كمون مورس يمكن حله تحليليا عن طريق حل معادلة شرودنغر. ولكن في حالة كمون لينارد جونز يصبح الأمر معقدا ولا يمكن حله تحليليا وبالتالي يحتم علينا اللجوء إلى الطرق العددية. لأجل حساب هذه الطاقات قمنا بإختيار طريقة شبه كلاسيكية تدعى WKB نسبة إلى مبتكريها وهي طريقة تستخدم لإيجاد حلول تقريبية للمعادلات التفاضلية الخطية عندما تكون المعاملات المكانية تغير ببطئ [4].

تم تقسيم هذا العمل الى ثلاثة فصول وهي:

الفصل الأول والذي خصص للتعريف بالذرة و مكوناتها ثم تطرقنا الى الجدول الدوري و كيفية تصنيف عناصره بعد ذلك تطرقنا الى الروابط الكيميائية حيث رزكنا على قوى فالدرفالس نظرا لكونها تصف قوى التجاذب بين الذرات.

بينما تطرق الفصل الثاني الى اهم الطرق العددية الأساسية التي يعتمد عليها حلنا العددي، وهي طرق حل جذور المعادلات وطرق حساب التكاملات.

أما الفصل الأخير تطرق إلى تعريف لتقريب WKB وخطوات الحساب العددي مع نتائج ومقارنة مع الحل العددي لمعادلة شرودنغر غير متعلقة بالزمن.

الفصل 1

لمحة حول الروابط الكيميائية

الروابط الكيميائية هي عبارة عن قوى تربط الذرات معًا في الجزيئات والمركبات.
هناك أنواع من الروابط الكيميائية وتشمل الروابط التساهمية، الروابط الأيونية، والروابط الهيدروجينية، وكل نوع منها يتميز بخصائص فريدة تحدد سلوك المادة وتركيبتها. 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 دورًا مهمًا 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 الجدول الدوري

1.1.1 الذرة

لقد كان الفلاسفة اليونان القدامى اول من فكر بان المادة غير مستمرة و انها تتألف من دقائق صغيرة جدا غير قابلة لتقسيمها الى ما هو اصغر منها. و قد اطلقوا على كل من هذه الدقائق اسم ذرة Atom المأخوذة من كلمة Atoms و التي تعني (الذي لا يتجزأ) و لكن هده الفكرة لم تكن في ذلك الوقت سوى رأي فلسفي فقط و ليس هنالك ما يدعمها تجريبيا.

و قد تطورت هذه الفكرة الفلسفية على يد العالم الإنجليزي جون دالتون سنة 1805 م ، واستطاع بواسطتها ان يفسر الكثير من الملاحظات التجريبية مثل قانون انخفاض المادة و قانون النسبة المعينة ويعود الفضل اليه أيضا في استنتاج قانون النسب المضاعفة الذي لم يكن معروفا قبل ذلك. و الذي يعتبر دعما قويا للنظرية الذرية. حيث ان دالتون افترض في نظريته مايلي [5]

- الذرة اصغر جزء من أي عنصر يمكن وجوده.
- تختلف الذرة باختلاف العنصر.
- ذرات العنصر الواحد متماثلة من جميع الوجوه.
- في تفاعل كيميائي ما تتحد ذرات العناصر المختلفة مع بعضها البعض أو تنفصل عن بعضها البعض. و لا يمكن طبعا التسليم بأية نظرية الا اذا استطعنا بواسطتها تفسير الحوادث التجريبية.

2.1.1 مكونات الذرة

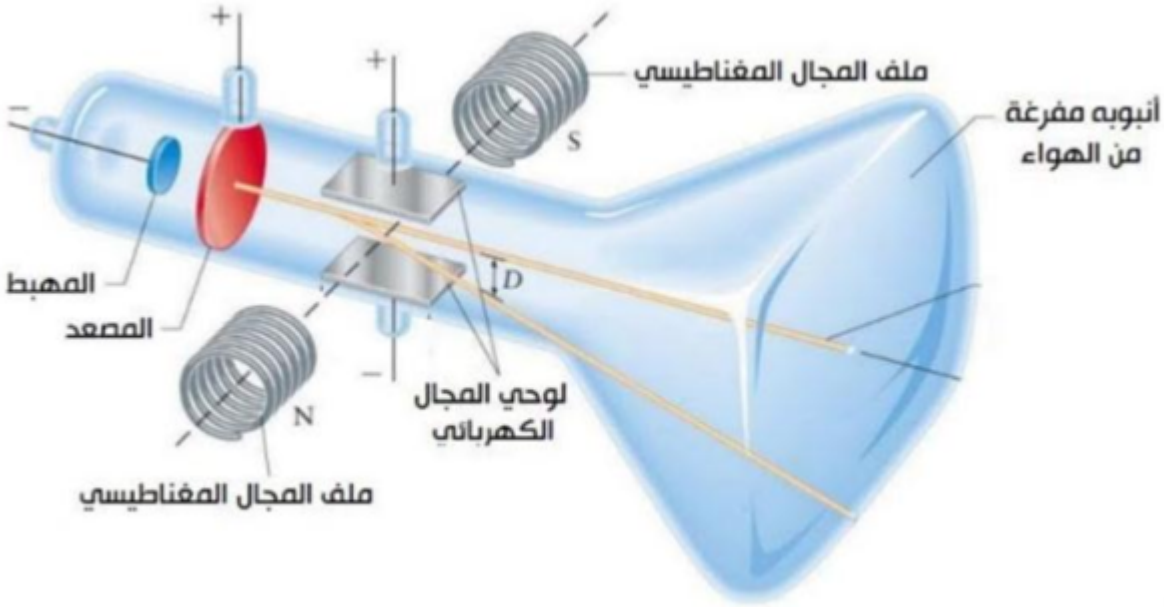
تتكون الذرة من نواة مركزية ثقيلة ذات شحنة كهربائية موجبة ومن الكترونات اخف بكثير من النواة المشحونة بشحنة سالبة تساوي الى شحنة النواة بالقيمة المطلقة بحيث يكون مجموع هذه الشحنات معتدلا في الذرة. تدور الالكترونات حول النواة مشكلة الطبقات الالكترونية للذرة. و يساوي قطر الذرة قطر طبقتها الالكترونية الخارجية وهو من رتبة 10^{-8} سم تقريبا [5].

3.1.1 الدقائق الأساسية في الذرة

الإلكترون

ان اول من افترض وجود دقائق كهربائية صغيرة في المادة العالم الإنجليزي ستوني. وقد سمى تلك الدقائق بالإلكترونات و لكن الفضل في اكتشاف الالكترون تجريبيا و تعيين نسبة شحنته الى كتلته يعود للعالم الإنجليزي طومسون حيث كشفت تجربته ان الاشعة المهبطية متماثلة بغض النظر عن نوع معدن المهبط المستعمل في أنبوب الإفراغ او الغاز

الموجود في الانبوب. و هكذا اثبت ان جميع أنواع المادة تحوي دقائق كهربائية متماثلة هي الالكترونات [5]



شكل 1.1: جهار طومسون لقياس e/m للالكترونات [5].

البروتون

إن أول من لاحظ وجود دقائق مشحونة إيجابا في أنبوب الانفراغ هو غولدشتاين 1886. و من قياس قيمة النسبة e/m الخاصة بهذه الدقائق تبين بأنها أصغر بكثير من القيمة الخاصة بالإلكترون، و ذلك بسبب كتلتها الكبيرة بالنسبة لكتلة الالكترون. كما تبين أيضا ان هذه القيمة تتوقف على نوع الغاز الموجود في الانبوب. تنتج هذه الدقائق الموجبة عن اصطدام الاشعة المهبطية بذرات الغاز مما يؤدي الى اقتلاع الالكترونات من بعضها [5].

النيترون

وهو عبارة عن دقيقة معتدلة أي غير مشحونة كهربائيا، اكتشف وجودها العالم الإنجليزي شادويك عام 1932م. و قد امكن بسهولة فهم فكرة النظائر بعد هذا الاكتشاف. كما أن اكتشاف هذه الدقيقة قد جاء متأخرا نسبيا لأنها غير مشحونة كهربائيا فلا يمكن الاستدلال على وجودها بسهولة. و التجربة التي استدل شادويك على وجودها هي قذف نواة البريليوم

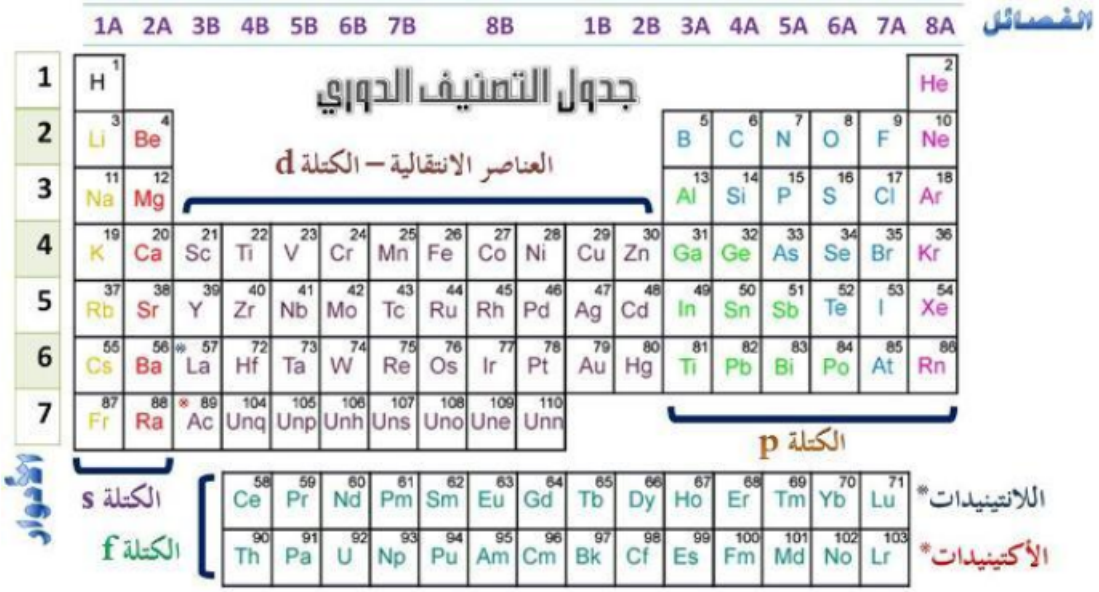
باشعة الفا.

و يمكن للذرة ان تحتوي دقائق أخرى غير الدقائق الرئيسية السابقة مثل الميزونات و البوزيترونات و غيرها [5].

4.1.1 التصنيف الدوري للعناصر

يعتبر الجدول الدوري احد الاعمدة الأساسية التي تقوم عليها الكيمياء فلولاه لكانت دراسة العناصر عملية مضنية. و يكفي القول ان نظرة واحدة للجدول الدوري لمعرفة موقع العنصر تكفي للاستدلال على معظم صفاته الفيزيائية والكيميائية الهامة. لقد قامت في الكيمياء عدة محاولات لتصنيف العناصر الكيميائية الى صفوف و زمر حسب القوانين العامة في المنطق. و كان من ابرزها اعمال لافوزيهيه، برزيليوس، دوبراينر، نيوندز و مايز. ثم انتهت هذه المحاولات باكتشاف الجدول الدوري على يد العالم مندلييف عام 1869م [5]. يوضح الشكل (2.1) الجدول دوري لمندلييف و الذي يضم كل العناصر المعروفة الان و المصنفة حسب تصنيف مندلييف.

وجود الدورية في الخواص الكيميائية للعناصر المرتبة حسب تزايد اوزانها الذرية



شكل 2.1: النسخة القديمة للجدول الدوري [5].

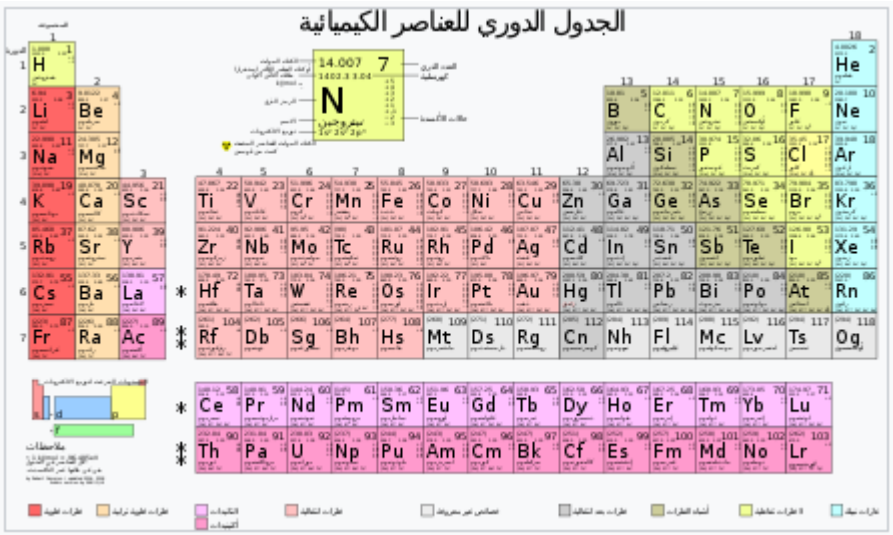
H He Li Be B C N O F Ne Na Mg

تزايد الوزن الذري

وتصبح هذه الدورية اكثر وضوحا بترتيب العناصر المتشابهة الخواص في أعمدة ويسمى الخط الافقي في هذا الترتيب بالدور. و قد دعي جدول العناصر الذي يضم هذا التصنيف بالجدول الدوري . و على هذا هو ليس مجرد صورة مبسطة و مصنفة للعناصر حسب خواصها فقط، بل هو تعبير عن قانون طبيعي ذي قيمة أساسية. وقد نص القانون الدوري الذي وضعه مندلييف على ان خواص العناصر تابع دوري لأوزانها الذرية. ثم تبين فيما بعد ان خواص العناصر تتغير بشكل دوري حسب العدد الذري. لذا فقد صيغ القانون الدوري على الشكل التالي: (ان خواص العناصر تابع دوري لأعدادها الذرية)

5.1.1 الجدول الدوري الحديث

تم ترتيب العناصر في الجدول الدوري دائما حسب القانون الدوري و الذي ينص على أنه اذا تم ترتيب العناصر ترتيبا تصاعديا حسب العدد الذي فانه يلاحظ تدرج في الخواص الكيميائية و الفيزيائية. يتكون الجدول الدوري من 18عمودا رأسي تسمى بالمجموعات. و 7 صفوف افقية تسمى بالدورات [6].



شكل 3.1: الجدول الدوري الحديث [7].

المجموعات

المجموعات هي الصفوف العمودية في الجدول حيث أنه تتفق عناصر المجموعة الواحدة في عدد الكترونات التكافؤ وهي عدد الالكترونات الموجودة في المستوي الرئيسي الخارجي كما توجد في الجدول الدوري نوعان من المجموعات هما مجموعات A و مجموعات B.

تحتوي المجموعة A على ثمانية مجموعات رئيسية وهي :

A1 عناصر الاقلاء
A2 عناصر القلويات
A3 مجموعة البورون
A4 مجموعة الكربون
A5 مجموعة النيتروجين
A6 مجموعة الأكسجين
A7 مجموعة الفلور
A8 مجموعة الغازات الخاملة

كما توجد مجموعات فرعية تسمى عناصر هذه المجموعات بالعناصر الانتقالية او عناصر المجموعات B و عدد هذه المجموعات هو ثمانية.

الأدوار

الأدوار هي الصفوف الافقية في الجدول وعددها سبعة أدوار، حيث تتفق عناصر كل دور مع رقم المستوى الرئيسي و يعبر عن رقم الدور مثلا $K_{19} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ و $Ca_{20} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

يجدر الإشارة إلى أن جميع عناصر الجدول الدوري تتأثر بالعوامل التالية [6]

1. عدد مستويات الطاقة و تأثير الحجب للإلكترونات الخارجية بالنسبة للمجموعات
2. شحنة النواة بالنسبة للدورات
3. طاقة التأين و هي الطاقة الازمة لنزع الكترون من الذرة المفردة في الحالة الغازية و تتدرج طاقة التاين في الجدول حسب الاتي

(ا) تزداد طاقة التأين في الدورة الواحدة كلما انتقلنا من اليسار الى اليمين، و ذلك بسبب صغر نصف القطر الذري فيزداد جذب النواة للإلكترون فيصعب نزعه

(ب) تقل طاقة التاين في الدورة الواحدة كلما انتقلنا الى اسفل المجموعة و ذلك بسبب زيادة نصف القطر الذري فيقل جذب النواة للإلكترون فيسهل نزع الالكترون

بينما في العناصر الخاملة تملك اكبر طاقة تأين و ذلك بسبب استقرارها فيصعب نزع الالكترون من الذرة

4. الميل الالكتروني و هي الطاقة المنطلقة او الممتصة عند إضافة الكترون لذرة متعادلة

5. السالبية الكهربائية: وهي قدرة ذرة العنصر على جذب الالكترونات المشتركة نحوها عندما ترتبط مع ذرة عنصر اخر حيث تتدرج طاقة التأين في الجدول حسب الاتي :

(ا) تزداد السالبية الكهربائية في الدور الواحد كلما انتقلنا من اليسار الى اليمين ماعدا الغازات الخاملة ساليبيتها صفر و ذلك بسبب نقص نصف القطر الذري فيزداد جذب النواة للإلكترون فيسهل جذبه

(ب) تقل السالبية الكهربائية في المجموعة الواحدة كلما انتقلنا الى اسفل المجموعة ،و ذلك بسبب زيادة نصف القطر الذري فيقل جذب النواة للإلكترون فيصعب جذبه. يعتبر عنصر الفلورF أكبر سالبية كهربائية .

مميزات الجدول الدوري

ان من مميزات الجدول الدوري مايلي [5]:

- سهولة دراسة العناصر، حيث ان دراسة خواص عنصر واحد من أي مجموعة، تساعد في استنتاج خواص عناصر المجموعة جميعها تقريبا.
- تقدير الكتلة الذرية لبعض العناصر بمعرفة اوزانها المكافئة و التنبؤ بتكافؤها الحقيقي.
- التنبؤ بوجود عناصر لم تكتشف بعد.
- تصحيح الاوزان الذرية فلقد تم مراجعة جميع الاوزان الذرية في 1939 م فانعكس وضع الكثير من العناصر.

2.1 الروابط الكيميائية

1.2.1 تعريف الرابطة الكيميائية

هي تفاعل دائم بين عدة ذرات او ايونات او جزيئات ،على مسافة تسمح، بتشكيل العنصر الكيميائي تنجذب الالكترونات السالبة الشحنة حول نواة مكونة من بروتونات موجبة

الشحنة، بجذب الجسيمات بعضها البعض بسبب القوة الكهروستاتيكية التي تعمل بين الالكترونات و البروتونات ، و هكذا فان الالكترون الموضوع بين نواتين سوف ينجذب بواسطة الجسمين الموجبي الشحنة . وسوف تجذب النوى بواسطة الالكترون هذا الجذب هو الذي يشكل الرابطة الكيميائية. تتشكل هذه الرابطة عموما عن طريق ارتباط الكترونين متواجدين على الطبقة الخارجية للذرات (أي طبقة التكافؤ)، كما يمكن ان تتشكل بفعل التفاعلات الكهروستاتيكية أي التجاذب الالكتروني. تصنف الروابط الكيميائية الى فئتين هما الروابط القوية بين الذرات و الروابط الضعيفة بين الجزيئات [8].

2.2.1 خواص الرابطة الكيميائية

طاقة الرابطة

تعرف طاقة الرابطة بانها الطاقة الناتجة عن تحرر الطاقة الكامنة اثناء اقتراب ذرتين من بعضهما ليشكلا رابطة

طول الرابطة

يعرف طول الرابطة بانها المسافة بين نواتين تنشا بين ذرتيهما رابطة لتشكيل جزيء في حالة ثابتة، يكون فيها تعادل لقوى التجاذب مع قوى التنافر معطية طاقة كامنة أصغرية .تؤخذ عادة المسافة الوسطية بين نواتين شكلتا جزيء كدليل على طول الرابطة. عندما تتشكل الرابطة تقترب المسافة بين الذرتين المتحدتين و تزداد قوى التجاذب بينهما ليزداد انخفاض الطاقة و لكن عندما تصبح المسافة بين الذرتين عند حد معين تزداد قوى التدافع مؤدية الى ازدياد الطاقة، و توافق المسافة التي تحدد اخفض قيمة للطاقة الكلية بطول الرابطة المتوازية.

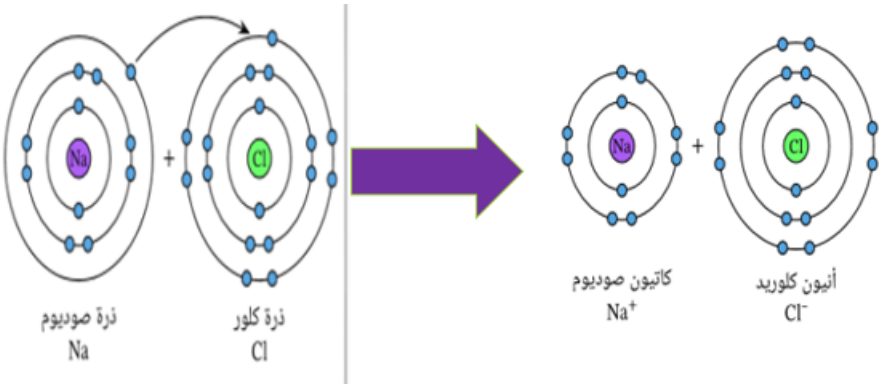
الزوايا بين الروابط

تعرف زاوية الرابطة بانها الزاوية الناشئة بين رابطتين متصلتين بذرة مركزية. تنشأ زاوية الربط عندما يكون جزيء مؤلف من ثلاث او أربع أو أكثر. كما تتوضع الجزيئات وفق بنية فراغية (بنية هندسية) محددة تحقق لها وضعا أكثر استقرارا.

3.2.1 أنواع الروابط الكيميائية

الرابطة الشاردية

تعتبر الذرة جسما معتدلا كهربائيا لا يحمل اية شحنة كهربائية في الحالة المستقرة، و عند تفاعل ذرتين معتدلتين مع بعضهما لتحقيق الترتيب الالكتروني الثابت في طبقاتهما الخارجية و حدوث انتقال حقيقي بين الكترونات هاتين الذرتين فانه ستتشكل شاردتان كهربائيتان. فالذرة التي أعطت الكترونات ستحمل الشحنة الموجبة (وهي الذرة الفقيرة بالإلكترونات) و الذرة التي اخذت الالكترونات ستحمل الشحنة السالبة (وهي الذرة الغنية بالإلكترونات)، و نتيجة ذلك وجود شحنتين مختلفتين ستؤثران على بعضهما بقوى تجاذبية لتؤلف رابطة كيميائية بين الذرتين تدعى بالرابطة الشاردية. و تدعى المركبات الناتجة بالمركبات الشاردية. تعرف الرابطة الشاردية بانها الرابطة التي تم فيها انتقال إلكتروني كامل بين ذرة احد العناصر الى ذرة أخرى مولدة بذلك شوارد تخضع فيما بينها لقوى كهربائية ساكنة. مثال لنتعرف على عملية تشكل الرابطة الشاردية عن طريق تشكل مركب شاردي مثل كلوريد الصوديوم $NaCl$. يعرف الصوديوم انه من العناصر القلوية المتصفة بالكهروجابية عالية و تحتوي ذرته في مداراتها على احدى عشر الكترونا، بحيث يتوضع في المدار الأخير الكترون واحد مركب كلوريد الصوديوم الى شاردة موجبة Na^+ بعد ان تفقد الكترونها المتواجد في المدار الأخير تلتقط ذرة عنصر الكلور Cl هذا الالكترون من الصوديوم و تتحول الى شاردة سالبة Cl^- تتوضع بعدها الشوارد السالبة والشوارد الموجبة في ترتيب فراغي معين لتعطي المركب الشاردي كلوريد الصوديوم حسب المخطط التالي :

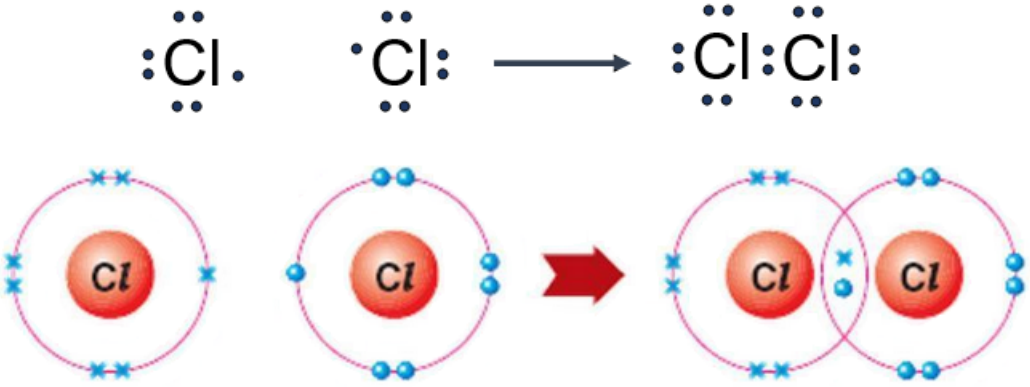


شكل 4.1: مخطط تشكيل مركب كلوريد الصوديوم [9].

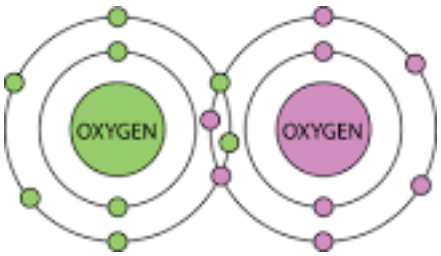
الرابطة التساهمية

أدت المعلومات المتواجدة حول بنية الذرة و حول الترتيب الالكتروني الثابت الى صياغة مفهوم نشوء الرابطة التساهمية التي وضعها العالم لويس عام 1916 التي تعتمد على النص التالي: "ترتبط ذرتان مع بعضهما البعض بعد ان تشتركا بعدد من الالكترونات و تصبح هذه الالكترونات المشتركة تابعة لكلا الذرتين في ان واحد فتغدو كل ذرة محاطة في طبقتها الخارجية ثمانية الكترونات، و يكون الجزيء فيها في وضع طاقي اصغري مستقر". تسمح هذه المشاركة بالإلكترونات للوصول بالذرات الى ترتيب الكتروني ثابت ناتج عن وجود ثمانية الكترونات على الطبقة الخارجية للذرة ،أي بوضع مماثل للغازات الخاملة . لذلك يلاحظ انه اثناء تشكل الرابطة المشتركة يتم توزيع الالكترونات بشكل متناظر و متساو بين الذرتين مؤديا بذلك الى ثبات الجزيء . وعندما تتفاعل ذرة ما لتشكيل رابطة كيميائية ، فان الالكترونات المشاركة بتشكيل الرابطة ، هي من الالكترونات الموجودة في الطبقة الأخيرة المشغولة بالإلكترونات تعرف باسم الكترونات التكافؤ . و لمتابعة الكترونات التكافؤ بعد التفاعل الكيميائي، و للتأكد من ان العدد الكلي للإلكترونات لم يتغير، اقترح الكيميائي لويس نظاما يعرف باسمه (رموز النقاط للويس) حيث يرمز للعنصر، و حوله نقاط و كل نقطة تمثل الكترونا واحدا ،واما الرابطة المشتركة بين ذرتين و الناتجة عن زوج الكتروني تمثل بنقطتين [8].

مثال: تتألف ذرة عنصر الكلور من سبعة عشرة الكترونا، حيث توجد في الطبقة الخارجية منه سبعة الكترونات فاذا قدمت كل ذرة لعنصر الكلور الكترونا واحدا الى الذرة الأخرى فانه تتشكل رابطة مشتركة، و يصبح الزوج الالكتروني لهذه الرابطة المشتركة تابعا للذرتين في ان واحد و تصبح كل ذرة محاطة بثمانية الكترونات و هو الترتيب الثابت و المعبر عنه كما يلي: يوجد أيضا ذرات يمكن أن تقدم أكثر من إلكترون لتشكل عدة روابط مشتركة، يمكن توضيحها كما يلي: عندما تقدم ذرة عنصر ما إلكترونين إلى الذرة الأخرى فانه تتشكل رابطتان مشتركتان مؤلفتان من أربعة الكترونات تابعتان للذرتين في ان واحد والمعبر عنهما كما يلي: وعندما تقدم ذرة عنصر ما ثلاثة الكترونات الى الذرة الأخرى فإنه تتشكل ثلاثة روابط مشتركة مؤلفة من ستة الكترونات تابعة للذرتين في ان واحد والمعبر عنهما كما يلي: تنقسم الرابطة التساهمية إلى قسمين رئيسيين هما:



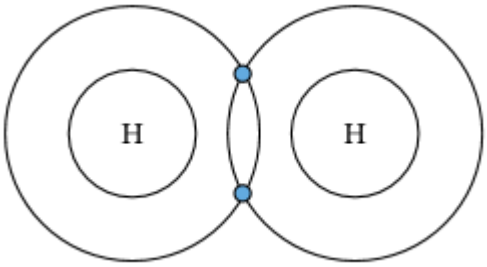
شكل 5.1: يمثل الشكل رابطة مشتركة بسيطة بين ذرتي الكلور [10] .



شكل 6.1: يمثل الشكل رابطة مزدوجة أو مضاعفة بين ذرتي الأكسجين [9].

شكل 7.1: يمثل الشكل رابطة متشكلة من ثلاثة إلكترونات بين ذرتي النتروجين [10] .

الرابطة التساهمية المتجانسة الأقطاب تتشكل الرابطة المشتركة بين ذرتين لعنصر واحد (متماثلتين) لهما نفس الكهروسلبية، مثل الكلور $Cl - Cl$ ، الهيدروجين $H - H$ فان الغمامة الالكترونية المشكلة للمدار الجزيئي الناتج عن الزوج الالكتروني للرابطة التساهمية تتوزع في الفراغ بشكل متناظر بالنسبة لنواتي الذرتين في آن واحد مشكلة بذلك تناظرا كهربائيا، تكون فيه مراكز الشحنات متطابقة. وتدعى الرابطة الناتجة رابطة مشتركة غير قطبية، أو متجانسة الأقطاب.

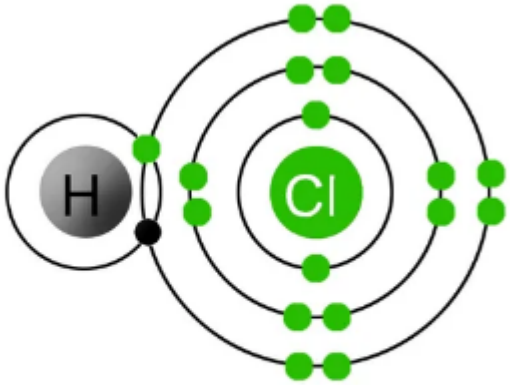


شكل 8.1: يمثل الشكل رابطة تساهمية متجانسة الأقطاب بين ذرتي الهيدروجين [9] .

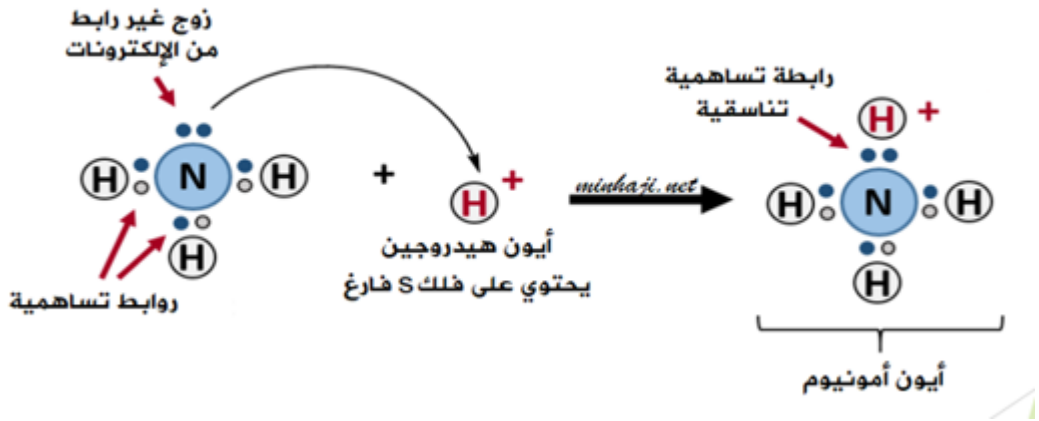
الرابطة التساهمية غير المتجانسة الأقطاب تنشأ هذه الرابطة بين ذرتين مختلفتين لهما كهرو سالبية متفاوتة. لنوضح ذلك بالاعتماد على الرابطة المتشكلة بين الهيدروجين و الكلور في الجزيء .HCl يلاحظ ان الغمامة الالكترونية المشكلة للمدار الجزيئي الناتج عن الزوج الالكتروني للرابطة المشتركة لا يملك صفة التوزع المتناظر الفراغي بالنسبة لنواتي الذرتين، ذلك لان ذرة الكلور تحتوي على صفة كهرو سالبية اكبر من ذرة الهيدروجين، ولذلك ينشا عدم التناظر الكهربائي بين نواتي الذرتين وتكون مراكز ثقل الشحنات غير متطابقة فيه مؤدية الى تواجد اقطاب مختلفة الشحنات الكهربائية. و تدعى الرابطة الناتجة بالرابطة المشتركة القطبية و تمثل بواسطة وضع إشارة تواجد الشحنات الموجبة و السالبة بالشكل التالي: $\delta+$ $\delta-$ على الذرات الموافقة ليصبح شكل جزيء كلور الهيدروجين $H-Cl$ كالتالي: يتصف الجزيء المختلف الأقطاب بعزم كهربائي يدعى عزم ثنائي القطب.

الرابطة التساندية

تتميز الرابطة التساندية أو النتاسقية بكونها رابطة مشتركة ناتجة عن تقديم الزوج الالكتروني الرابط بين الذرتين من قبل احدى الذرتين فقط .تدعى الذرة التي قدمت الزوج الالكتروني لتشكيل الرابطة المشتركة التساندية بالذرة المانحة، بينما تدعى الذرة التي استقبلت هذا الزوج الالكتروني بالذرة الاخذة. للتوضيح نأخذ المثال التالي : تشكل شاردة الأمونيوم NH^{+4} ، تتشكل هذه الشاردة نتيجة لاتحاد شاردة الهيدروجين H^+ مع جزيء النشادر NH_3 نلاحظ ان شاردة الهيدروجين تحتوي على مدار ذري فارغ ،بينما يحتوي جزيء النشادر على زوج الكتروني حر ناتج عن ترتيب الالكترونات قد تبن ان جزئ النشادر يمنح هذا الزوج الالكتروني الحر الى شاردة الهيدروجين لتؤلف رابطة مشتركة تساندية. اذا قدم جزيء النشادر الزوج الالكتروني الحر اذا فهو المانح بينما قدمت شاردة الهيدروجين مدارا فارغا



شكل 9.1: يمثل الشكل رابطة تساهمية غير متجانسة الأقطاب بين ذرتي الكلور والهيدروجين [10] .



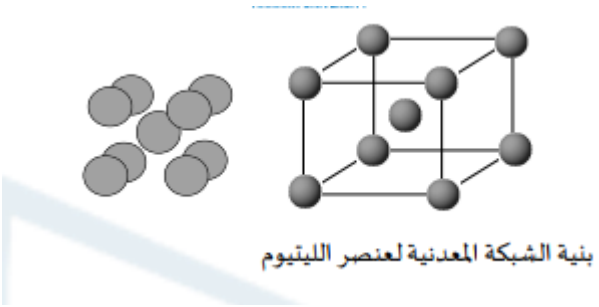
شكل 10.1: يمثل الشكل رابطة تناسقية أو تساندية [11] .

و استقبلت هذا الزوج الالكتروني فهي اذا جسيم اخذ.

الرابطة المعدنية

يطلق اسم الروابط المعدنية، للتعريف ، على أن الرابطة الكيميائية المتشكلة ناتجة عن ارتباط ذرات المعادن في الحالة الصلبة [8]. تتصف المعادن بانها

1. تختلف عن غيرها من المركبات بناقلية عالية للكهرباء والحرارة



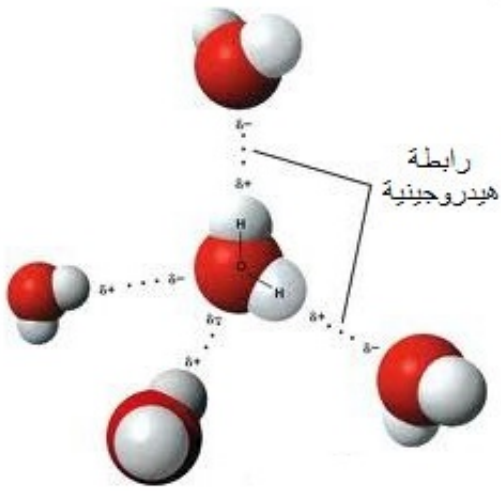
شكل 11.1: يمثل الشكل رابطة معدنية [12] .

2. تعتبر في الشروط العادية مركبات بلورية (بإستثناء 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 بزوج الكتروني لان عدد الالكترونات التكافؤية في الذرة لا يكفي لتشكيل روابط متشابهة مع الذرات المتجاورة جميعها.

الرابطة الهيدروجينية

يعزى نشوء الرابطة الهيدروجينية الى صغر ذرة الهيدروجين و قدرتها على التغلغل عميقا في الغلاف الالكتروني للذرة المجاورة الأكثر كهروسلبية X بشرط ان تكون ذرة الهيدروجين مرتبطة بالأصل برابطة مشتركة مع ذرة عالية الكهروسلبية Z . في الجزيء الذي يحويها مثل ذرة الفلور و الاكسجين و الازوت، ويفسر نشوء هذه الرابطة بأنه عندما ترتبط ذرة الهيدروجين برابطة مشتركة مع الذرة Z مثلا فان الغمامة الالكترونية لذرة الهيدروجين تنزاح نحو الذرة Z ذات الكهروسلبية العالية و ينتج عن ذلك ثنائي قطب قطبه السالب هو الذرة Z و قطبه الموجب هو ذرة الهيدروجين H التي ينشأ بينها و بين الذرة العالية الكهروسلبية X. في الجزيء المجاور تجاذب كهرساكن يؤدي إلى تكوين رابطة هيدروجينية. تكون هذه الرابطة 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 مثلا تساوي 100C° و هي أعلى من درجة غليان كبريتات الهيدروجين H_2S و تساوي 61C° الترابط الهيدروجيني يكون مهما في حالة H_2O و غير مهم في حالة H_2S لان ذرة الاكسجين ذات حجم صغير جدا و كهروسلبية عالية كما ان هذا الترابط هو الذي يجعل الماء سائلا في الظروف

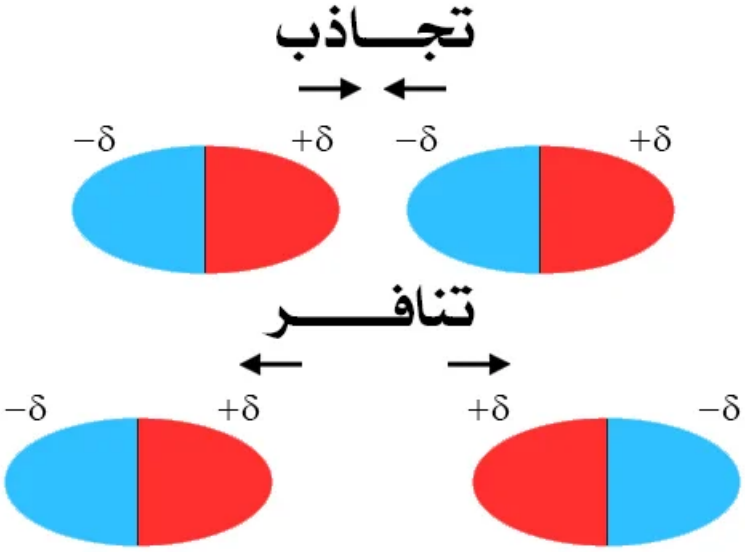
العادية يبن الشكل الاتي الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء في الحالة السائلة جزيء الماء قطبي جدا ينتج الترابط الهيدروجيني تجاذبات قوية بين جزيئات الماء



شكل 12.1: يمثل الشكل رابطة الهيدروجينية [7].

قوى فاندر فالز

عندما تبتعد ذرتان او جزيئان كثيرا من بعضهما بعض فان هناك قوى تجذبهما و تدعى قوى فاندر فالز 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 و لكن 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 طاقتهما 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 الخاملة مثل He ، Ne ، Kr ، Ar ، 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 [13]. لنعتبر 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



شكل 13.1: يمثل تجاذبات قوى فاندر فالز [14] .

على جانب النواة سيكون اكثر من الجانب الاخر و عليه يمكن ان نكتب

$$\vec{p} = \chi \vec{E} \tag{1.1}$$

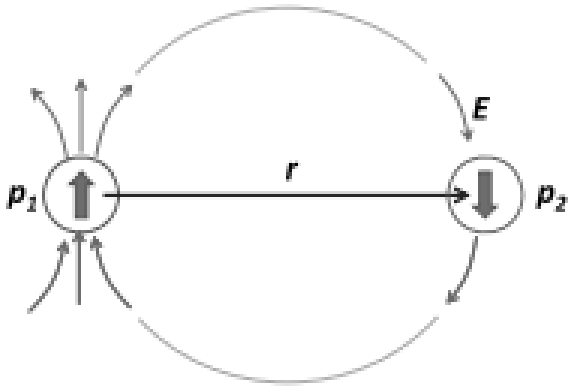
حيث χ تدعى بالاستقطابية أو قابلية الاستقطاب الكهربائي.
الان سوف نعتبر ذرتين من هذا القبيل بحيث تفصلهما مسافة r في الاتجاه $\vec{e}_x$ أنظر الشكل (14.1) . نعتبر الذرة الأولى لها ثنائي عزم قطب لحظي $\vec{p}_1$ في الاتجاه $\vec{e}_z$ و بالتالي سوف تشعر الذرة الثانية بحقل كهربائي

$$E = \frac{p_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \tag{2.1}$$

في الاتجاه السالب لـ $\vec{e}_z$ و بسبب قابلية الاستقطاب سوف ينشا في الذرة الثانية عزم ثنائي قطب $p_2 = \chi E$ و الذي يجذب نحوه الذرة الأولى حيث الطاقة الكامنة بين ثنائي القطب كمايلي

$$U = \frac{-|p_1||p_2|}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{-p_1 \chi E}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{-|p_1|^2 \chi}{(4\pi\varepsilon_0 r^3)^2} \tag{3.1}$$

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 و لكن كمتوسط هو معدوم غير انه في العلاقة (3.1) لدينا $|p_1|^2$ و الذي قيمته المتوسطة ليست صفرا و هذا بالضبط ما نجده اذا حسبنا القيمة المتوسطة $\langle x \rangle$ الالكترون في ذرة الهيدروجين سنجده صفرا و لكن $\langle x^2 \rangle$



شكل 14.1: استقطاب الذرة الأولى p_1 يولد استقطابا في الذرة الثانية p_2 [13].

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 [13].

الفصل 2

الطرق العددية في حساب الجذور و التكاملات

التحليل العددي هو علم يتناول اشتقاق ووصف وتحليل طرق للحصول على حلول عددية لمسائل رياضية يصعب حلها بالطرق الجبرية التقليدية. في العديد من المسائل، لا يمكن إيجاد الحلول المضبوطة باستخدام الطرق التحليلية المعتادة. لذلك، يتم البحث عن خوارزميات تحول المعطيات إلى حلول عددية تقريبية. عند وجود أكثر من خوارزمية، يتم المقارنة بينها لاختيار الأفضل بناءً على عوامل السرعة والدقة. السرعة تشير إلى زمن التقارب إلى الحل المطلوب، وكلما كان الزمن أقل كانت الطريقة أفضل. أما الدقة فتتعلق بالفارق بين الحل العددي والحل المضبوط، وكلما كان الفارق أصغر كانت الطريقة أدق وأفضل [15] .

1.2 جذور المعادلات

نقول في التحليل العددي أن العدد a هو جذر للمعادلة $f(x) = 0$ إذا كان $|f(a)| < \varepsilon$ حيث ε هو التفاوت (tolerance) المسموح به والمعطى مسبقًا.

لإيجاد جذور المعادلة، نلجأ إلى بعض الطرق العددية التي تسمى بالطرق التكرارية لحل المعادلات والتي لها تطبيقات واسعة. تؤدي هذه الطرق عادةً إلى إيجاد جذور قريبة جدًا من الجذور الحقيقية.

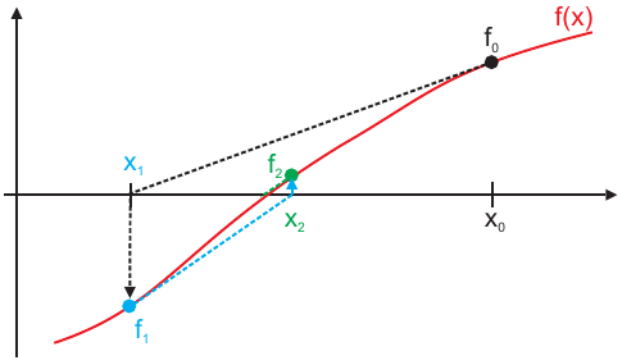
تفترض هذه الطرق التكرارية معرفة قيمة تقريبية ابتدائية x_0 للجذر الحقيقي للمعادلة، ثم يتم تكرار استخدام صيغة تكرارية عدة مرات إلى أن نصل إلى قيمة مقبولة. تعتمد هذه

الطرق على تحديد شروط خاصة على الدالة f وعلى القيم التقريبية الابتدائية.

إذا مثلنا الدالة $y = f(x)$ بيانيًا، يمكن صياغة المسألة على أننا نبحث عن تقاطع المنحنى مع المحور x. الفكرة الأساسية في هذه الطرق هي استبدال المنحنى بخط مستقيم مناسب بحيث يسهل حساب نقطة تقاطعه مع المحور x. يمر هذا الخط المستقيم بالنقطتين (x_n, y_n) التي تمثل آخر تقريب وصلنا إليه، ويمكن اختيار اتجاه المستقيم بطرق عديدة مختلفة [15].

1.1.2 طريقة نيوتن-رافسون

تحتاج هذه الطريقة إلى الدالة f والمشتقة f' بالإضافة إلى قيمة تقريبية ابتدائية x_0 بالقرب من الجذر الصحيح x^*. كأن نجد مثلاً قيمتين $x = a, x = b$ تتغير إشارة الدالة f عندهما من الموجب إلى السالب أو العكس، وبفرض أن الدالة f مستمرة، فيكون الجذر x^* واقعًا بين $x = a$ و$x = b$. لذلك نختار x_0 أي نقطة من المجال $[a, b]$، ثم نوجد التقريبات المتتالية $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n, x_{n+1}$ كما هو موضح في الشكل (2.2).



شكل 1.2: مخطط طريقة نيوتن-رافسون [16]

بأخذ نشر تايلور لدالة $f(x)$ بجوار x_n:

$$f(x) = f(x_n) + f'(x_n)(x - x_n) + \frac{1}{2!}f''(x_n)\,(x - x_n)^2 + \cdots \qquad (1.2)$$

ونقرب الدالة إلى غاية الحد الأول فقط:

$$f(x) \approx f(x_n) + f'(x_n)(x - x_n) = 0 \qquad (2.2)$$

بوضع الحد في الطرف الأيمن يساوي صفر وحل المعادلة لأجل x يؤدي إلى تحسين الجذر x_{n+1}. نكتب الصيغة التكرارية لنيوتن-رافسون كما يلي:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \tag{3.2}$$

تقدير الخطأ والتقارب

لتقدير نسبة الخطأ في طريقة نيوتن-رافسون ننطلق من الخطأ ذو التكرار ($n+1$) [16]

$$\varepsilon_{n+1} = x_{n+1} - x^* \tag{4.2}$$

وبإدراج الصيغة التكرارية نحصل على:

$$\varepsilon_{n+1} = \underbrace{x_n - x^*}_{\varepsilon_n} - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} = \varepsilon_n - \frac{f(x^* + \varepsilon_n)}{f'(x^* + \varepsilon_n)} \tag{5.2}$$

ثم نأخذ نشر تايلور لكل من f و f' بجوار x^* إلى غاية الرتبة الثانية نجد

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n - \frac{f(x^*) + f'(x^*)\varepsilon_n + \frac{f''(x^*)}{2}\varepsilon_n^2 + O(\varepsilon_n^3)}{f'(x^*) + f''(x^*)\varepsilon_n + O(\varepsilon_n^2)} \tag{6.2}$$

وباستخدام $f(x^*) = 0$ نحصل على:

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n \left(\frac{\frac{f''(x^*)}{2}\varepsilon_n + O(\varepsilon_n^2)}{f'(x^*) + f''(x^*)\varepsilon_n + O(\varepsilon_n^2)} \right) = \frac{\frac{f''(x^*)}{f(x^*)}\frac{\varepsilon_n^2}{2} + O(\varepsilon_n^3)}{1 + \frac{f''(x^*)}{f(x^*)}\varepsilon_n + O(\varepsilon_n^2)} \tag{7.2}$$

بأخذ التقريب $1/(1+x) = 1 - x + O(x^2)$ نحصل على عامل تقليل الخطأ لطريقة نيوتن-رافسون:

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n^2 \alpha + O(\varepsilon_n^3) \tag{8.2}$$

حيث $\alpha = \frac{f''(x^*)}{2f'(x^*)}$.

إذا أهملنا الرتب العليا مع العلم أن $\varepsilon_1 = \varepsilon_0^2 \alpha$ فإننا نلاحظ أن الخطأ يتبع العلاقة التالية [16]

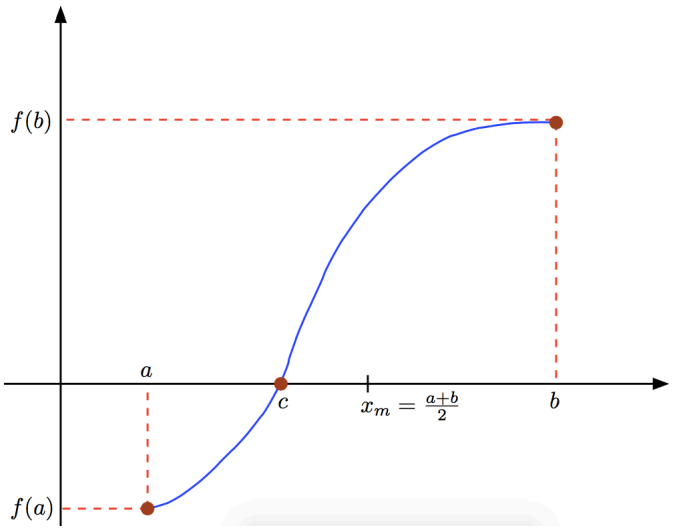
$$\varepsilon_n = \frac{1}{\alpha}(\varepsilon_0 \alpha)^{2^n} \tag{9.2}$$

- يتطلب التقارب $\left|\frac{\varepsilon_0 f''(x^*)}{2f'(x^*)}\right| < 1$ (ليس مضمونا دائما - لذلك قمنا بإهمال الرتب العليا).

- إحدى المشاكل الرئيسية في طريقة نيوتن-رافسون هي إذا كانت المشتقة الأولى $f'(x_n)$ صغيرة جدًا أو تساوي صفرًا، فقد يؤدي ذلك إلى تقارب بطيء أو عدم تقارب على الإطلاق. كذلك، إذا كانت القيمة الابتدائية x_0 بعيدة عن الجذر الحقيقي، فقد يؤدي ذلك إلى نتائج غير دقيقة أو إلى عدم تقارب الطريقة.

2.1.2 طريقة التنصيف

إذا كانت المشتقة الأولى غير متوفرة أو صعبة الحساب فإننا نلجأ إلى طريقة التنصيف، حيث نفرض أن دالة f مستمرة ومعرفة على المجال $[a,b]$. فإذا كانت الدالة تغير إشارتها بين نقطتين a و b، فإن هناك على الأقل جذرًا واحدًا بين هاتين النقطتين [16].



شكل 2.2: مخطط طريقة التنصيف [17] .

تعتمد طريقة التنصيف على التنصيف المتكرر للمجالات الجزئية للمجال $[a,b]$. فيما يلي شرح للطريقة مع خطواتها:

خطوات طريقة التنصيف

1. **اختيار نقطتين ابتدائيتين** a و b:
   - يجب أن تكون الدالة $f(x)$ مستمرة في المجال $[a,b]$.
   - يجب أن تحقق الشرط $f(a) \cdot f(b) < 0$، مما يعني أن الدالة تغير إشارتها بين a و b.

2. **حساب نقطة المنتصف** x_m:

$$x_m = \frac{a+b}{2}$$

3. **تقييم الدالة عند نقطة المنتصف** x_m:

$$f(x_m) = 0$$

4. **تحديث المجال** $[a,b]$:

- إذا كان $f(a) \cdot f(x_m) < 0$، فإن الجذر يقع في المجال $[a,x_m]$، لذا اجعل $b = x_m$.
- إذا كان $f(x_m) \cdot f(b) < 0$، فإن الجذر يقع في المجال $[x_m,b]$، لذا اجعل $a = x_m$.

5. **تحقق من شرط التوقف**:

- استمر في تكرار الخطوات من 2 إلى 4 حتى يكون الفاصل $[a,b]$ صغيرًا بدرجة كافية، أو حتى تكون $f(x_m)$ صغيرة بما فيه الكفاية بحيث تعتبر الجذر المطلوب.

تقدير الخطأ والتقارب

نكتب الخطأ الصحيح كمايلي:

$$\varepsilon_n = x_n - x^* \tag{10.2}$$

يقدر التقارب في طريقة التنصيف بالعبارة التالية [16]

$$|\varepsilon_n| = \frac{|\varepsilon_0|}{2^n} \tag{11.2}$$

على الرغم من أن طريقة التنصيف فعالة ومضمونة التقارب إذا كانت الشروط الأولية محققة، فإنها تعاني من بعض العيوب:

- تعتبر طريقة التنصيف بطيئة نسبيًا بالمقارنة مع طريقة نيوتن-رافسون، حيث تحتاج إلى عدد كبير من التكرارات للوصول إلى الجذر بدقة عالية.
- إذا كانت الدالة تحتوي على أكثر من جذر في المجال $[a,b]$، فإن طريقة التنصيف قد لا تتمكن من تحديد جميع الجذور بشكل فعال.
- إذا لم تكن النقاط الابتدائية a وb مختارة بشكل جيد بحيث تحقق شرط تغيير الإشارة، فإن الطريقة قد لا تجد أي جذر.

2.2 التكامل العددي

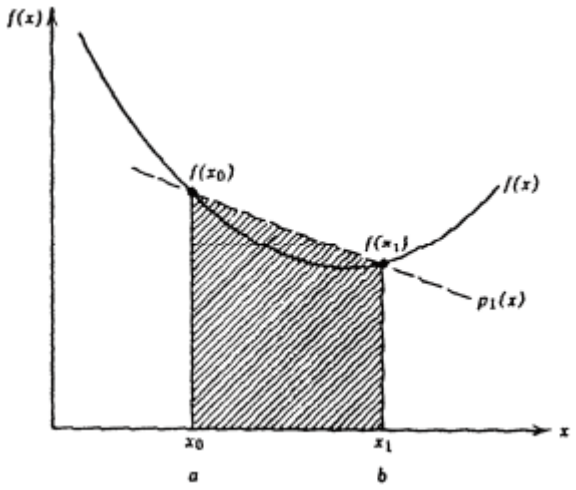
من المواضيع الهامة في الطرق العددية إيجاد قيمة تقريبية لتكامل دالة يصعب تكاملها بالطرق الرياضية المعروفة في مادة الاشتقاق و التكامل فمثلا التكامل :

$$\int_0^1 \sin(x^2)dx \qquad (12.2)$$

لا تجدي معه الطرق الرياضية المعروفة و يضطر لايجاد قيمة تقريبية له بالطرق العددية. ولكن بإمكان جعل هذا التقريب قريبا من الحل الصحيح قربا كافيا لأغراض العملية [15] . من بين اهم الطرق العددية و التي يمكن اعتمادها:

1.2.2 طريقة شبه المنحرف

قاعدة أو طريقة شبه المنحرف هي إحدى الطرق العددية المستخدمة لحساب التكامل التقريبي لدالة معينة. 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، حيث $x_0 = a$ و $x_1 = b$ (انظر الشكل 3.2). أي بين النقطتين $(x_0, f(x_0))$ و$(x_1, f(x_1))$. أي أن الدالة $f(x)$ تقرب هنا بحدودية استكمالية من الدرجة الأولى $p_1(x)$ (أي خط مستقيم).



شكل 3.2: مخطط طريقة شبه المنحرف [15]

بتطبيق قانون مساحة شبه المنحرف نحصل على:

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \frac{b-a}{2}\,[f(a)+f(b)]$$

هذه هي صيغة الطريقة عندما يتم استخدام شريط واحد (تقريب بسيط). لتحسين الدقة، يمكن تقسيم المجال $[a,b]$ إلى n شريط، وتكون الصيغة كالتالي:

1. **تقسيم المجال $[a,b]$ إلى n مجالات صغيرة:**

$$\Delta x = \frac{b-a}{n}$$

2. **حساب النقاط x_i:**

$$x_i = a + i\Delta x \quad \text{لـ} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n$$

3. **حساب التكامل التقريبي باستخدام صيغة شبه المنحرف:**

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \frac{\Delta x}{2}\left[f(x_0) + 2\sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n)\right]$$

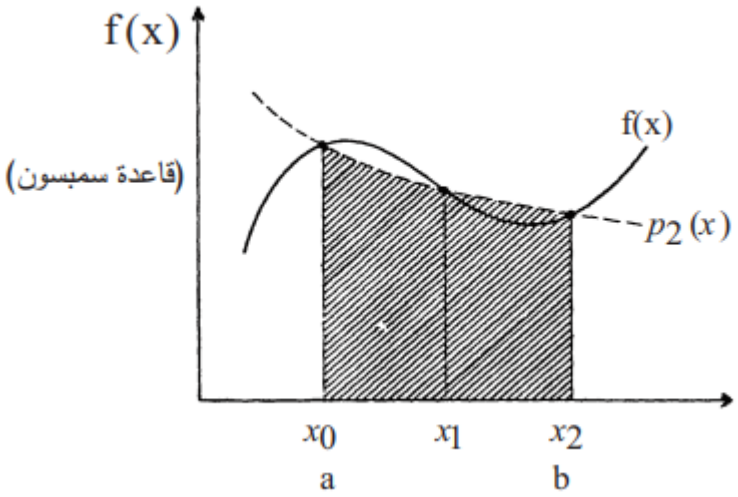
الخطأ في طريقة شبه المنحرف

تعاني طريقة شبه المنحرف من خطأ تقريبي يمكن تحديده باستخدام مشتقات الدالة. إذا كانت $f(x)$ دالة مستمرة وقابلة للاشتقاق مرتين، فإن الخطأ في تقريب شبه المنحرف يمكن تقديره بواسطة الصيغة التالية:

$$E_T = -\frac{(b-a)^3}{12n^2} f''(\xi)$$

حيث ξ هي نقطة ما في المجال $[a,b]$. من هذه الصيغة، يمكن ملاحظة أن:

- **الخطأ يتناسب عكسياً مع n^2**: بزيادة عدد الشرائط n، يقل الخطأ بشكل كبير.
- **الخطأ يعتمد على المشتقة الثانية للدالة**: إذا كانت المشتقة الثانية كبيرة، فإن الخطأ سيكون أكبر.



شكل 4.2: مخطط طريقة سمبسون [15]

2.2.2 طريقة سمبسون

تعتمد هذه الطريقة على تقسيم المجال إلى مجالات متساوية، واستخدام قطع مكافئ (parabolas) للاقتراب من شكل الدالة بين النقاط المقطوعة. لنفرض أن:

$$x_0 = a,\ x_2 = b,\ x_1 = \frac{a+b}{2}$$

أي أن:

$$x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = h$$

(أنظر الشكل 4.2). نفترض أن القيم $f(x_0), f(x_1), f(x_2)$ كلها معلومة. تقوم قاعدة سمبسون على أساس تقريب المساحة المطلوبة تحت منحنى الدالة $f(x)$ بالمساحة تحت منحنى حدودية من الدرجة الثانية $p_2(x)$ تمر بالنقاط الثلاثة $(x_0, f(x_0)), (x_1, f(x_1)), (x_2, f(x_2))$ بحيث تكون المساحة محصورة بين الخطين $x_0 = a,\ x_2 = b$.

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \int_{x_0}^{x_2} p_2(x)\,dx \qquad (13.2)$$

حيث نعوض قيم النقاط الثلاثة السابقة لتحديد قيم الثوابت c_0, c_1, c_2 في الصيغة العامة:

$$p_2(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2$$

لنحصل على الصيغة التحليلية لقاعدة سمبسون 1/3:

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \frac{h}{3}\Big[f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)\Big] \qquad (14.2)$$

إذا كان المجال $[a,b]$ مقسمًا إلى n مجال صغير، فإن التكامل يمكن حسابه باستخدام الصيغة المركبة لقاعدة سمبسون:

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx \frac{h}{3}\left[f(x_0) + 4\sum_{i=1}^{n/2} f(x_{2i-1}) + 2\sum_{i=1}^{n/2-1} f(x_{2i}) + f(x_n)\right] \qquad (15.2)$$

حيث $h = \frac{b-a}{n}$.

الخطأ في طريقة سمبسون

تعاني طريقة سمبسون من خطأ تقريبي يمكن تقديره باستخدام مشتقات الدالة. إذا كانت $f(x)$ دالة مستمرة وقابلة للاشتقاق أربع مرات، فإن الخطأ في تقريب سمبسون يمكن تقديره بواسطة الصيغة التالية:

$$E_S = -\frac{(b-a)^5}{2880n^4} f^{(4)}(\xi)$$

حيث ξ هي نقطة ما في المجال $[a,b]$. من هذه الصيغة، يمكن ملاحظة أن:

- **الخطأ يتناسب عكسياً مع n^4**: بزيادة عدد الشرائط n، يقل الخطأ بشكل كبير.
- **الخطأ يعتمد على المشتقة الرابعة للدالة**: إذا كانت المشتقة الرابعة كبيرة، فإن الخطأ سيكون أكبر.

الفصل 3

حساب مستويات طاقة اهتزاز جزيء بإستعمال طريقة WKB

نهدف في هذا الفصل إلى حساب طيف الحالات المقيدة لجسيم في كمون (حالات إهتزاز جزيء) بإستخدام طريقة WKB . توفر هذه طريقة حلاً تقريبيا شبه كلاسيكي لمسائل ميكانيك الكم المتعلقة بالزمن والمستقرة، حيث أبتكرت هذه الطريقة من طرف العلماء الثلاثة Wentzel - Kramers - Brillouin [16]. تعد طريقة WKB مكمل لنظرية الإضطرابات غير المتعلقة بالزمن التي عادة ما تصبح أقل دقة لما يزداد n لأن طاقة الكمون لا يمكن تقريبها بشكل جيد عند الإثارات العالية [4]. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في حساب معدلات العبور لتأين الذرات tunnel ionization .

1.3 التقريب الشبه الكلاسيكي WKB

نعتبر طاقة جسيم كلاسيكي

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad \Rightarrow \; p = \pm\sqrt{2m[E - V(x)]} \tag{1.3}$$

حيث $p = p(x)$ هو الدفع الخطي في المنطقة المسموح بها كلاسيكيا. نكتب معادلة شرودنغر المستقرة بدلالة p كما يلي

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \tag{2.3}$$

$$\Rightarrow \psi'' = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \tag{3.3}$$

حيث

$$\psi = \psi(x), \quad V = V(x), \quad p = p(x).$$

لأجل $p = const$ فإن الحل يكتب على نحو التالي

$$\psi(x) = \psi(x_0)e^{\pm i|p|x/\hbar} \tag{4.3}$$

وهي موجة مستوية متحركة نحو اليمين أو اليسار.

1.1.3 شرط تطبيق WKB

لأجل أن تكون هذه الطريقة صالحة للتطبيق فإننا نعتبر أن طاقة الكمون V تتغير ببطء مكانيا وبالتالي فإن طول الموجة λ يتغير ببطء [18,16]

$$\lambda(x) = \frac{h}{p(x)} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V(x))}} \tag{5.3}$$

بمعنى

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right| \ll 1. \tag{6.3}$$

وعندها تتصرف دالة الموجة

$$\psi(x) = \psi(x_0)e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x')dx'}. \tag{7.3}$$

كموجة مستوية محليا. إن حل دالة الموجة WKB (7.3) هو حل غير مضبوط لمعادلة شرودنغر لما $V = V(x)$، غير أنه يُعتبر تقريبا جيدا للحل عند توفر الشرط (6.3).

2.1.3 حل التقريب الشبه الكلاسيكي WKB

الفكرة الأساسية لـ WKB تكمن في تعبير عن دالة الموجة لأجل أي كمون $V(x)$ بدلالة الدفع الخطي الكلاسيكي، نكتب حل WKB على شكل دالة أسية كما يلي [16] :

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}S(x)} \tag{8.3}$$

حيث يجب أن نبحث فقط عن الدالة $S(x)$. نقوم إذن بحساب المشتق الثاني لـ $\psi(x)$

$$\psi'(x) = \frac{i}{\hbar}S'\psi(x) \Rightarrow \psi''(x) = \left(\frac{i}{\hbar}S'' - \frac{1}{\hbar^2}(S')^2\right)\psi(x) \tag{9.3}$$

ثم نعوضه في المعادلة (2.3) فنحصل على معادلة تفاضلية غير خطية ومن الدرجة الثانية،

$$(S')^2 = 2m(E-V) + i\hbar S''. \tag{10.3}$$

قد يبدو في الوهلة الأولى أن الأمر إزداد تعقيدا، ولكن بأخذ $\hbar \to 0$ صغير يمكن أن نكتب $S(x)$ على شكل نشر

$$S(x) = S_0 + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \cdots \tag{11.3}$$

ثم نحسب كل من المشتق الأول والثاني ونعوضهما في المعادلة (10.3)

$$(S_0')^2 + 2\hbar S_0' S_1' + \cdots = 2m(E-V) + i\hbar S_0'' + i\hbar^2 S_1'' + \cdots \tag{12.3}$$

بمطابقة الحدود في كلا طرفي المعادلة الأخيرة على حسب درجة $\hbar$ نجد:

$$\hbar^{(0)}: \quad (S_0')^2 = 2m(E-V) \tag{13.3}$$

$$\hbar^{(1)}: \quad 2S_0' S_1' = iS_0'' \tag{14.3}$$

بالمكاملة نجد أن $S_0(x)$ يساوي

$$S_0'(x) = \pm\sqrt{2m(E-V)} = \pm p(x) \;\; \to S_0(x) = \pm \int_{x_0}^{x} p(x)dx + const. \tag{15.3}$$

و بالنسبة لـ $S_1(x)$ فنجد

$$S_1'(x) = \frac{i}{2}\frac{S_0''}{S_0'(x)} = \frac{i}{2}\frac{p'(x)}{p(x)} \;\; \to S_1(x) = \frac{i}{2}\ln p(x) + const. \tag{16.3}$$

لاحظ أن $S_1(x)$ تقريبا هو ثابت عندما يكون p يتغير ببطئ. نجمع الآن كلا النتيجتين لنحصل على عبارة $S(x)$ كالتالي:

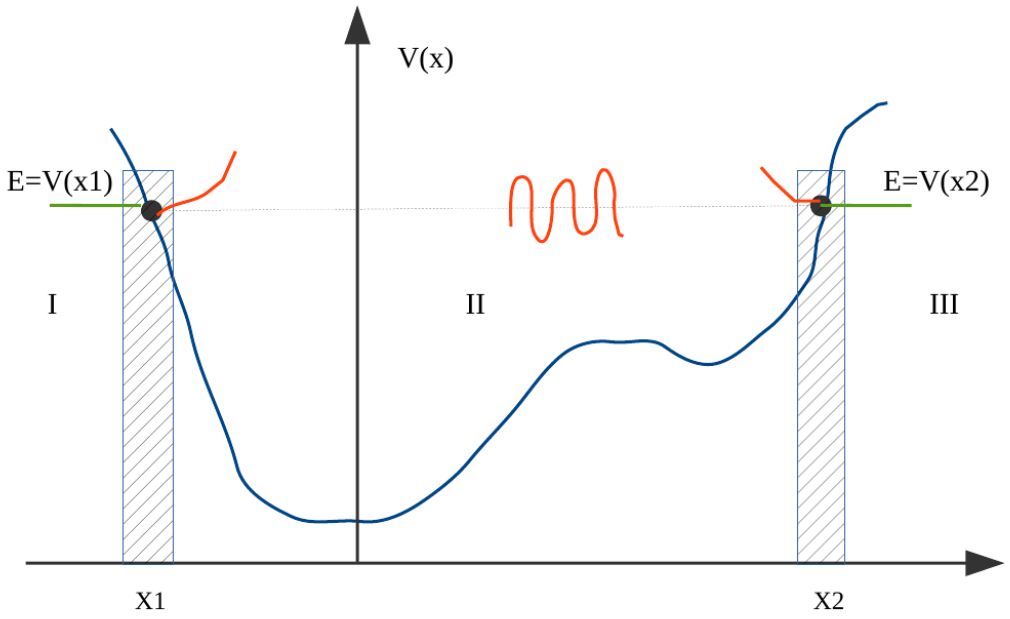
$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) = \pm \int_{x_0}^{x} p(x)dx + \frac{i\hbar}{2}\ln p(x) + const. \tag{17.3}$$

ومنه دالة الموجة لـ WKB

$$\psi(x)_{\text{WKB}} = e^{\frac{i}{\hbar}S(x)} = \frac{const}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx}. \tag{18.3}$$

3.1.3 الحالات المقيدة

نفرض أن لدينا بئرًا كمونيا بشكل ما، ونود إيجاد الحالات المقيدة للطاقة بحيث تكون نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين هما x_1 و x_2. يمكننا تقسيم الكمون إلى ثلاث مناطق كما هو موضح في الشكل أدناه



شكل 1.3: يوضح كمون الحالات المقيدة مع x_1 و x_2 هما نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.

في المنطقة II المسموحة كلاسيكيا، تهتز دالة الموجة ويمكن إختيارها كدالة حقيقية من الشكل:

$$\psi_{II}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int^{x} p(x')dx' + B\right) \qquad (19.3)$$

عند نقطتي الرجوع: ينعدم $p(x)$ ومنه $\lambda \to \infty$ وعليه الشرط $\frac{d\lambda}{dx} \ll 1$ اللازم لتطبيق WKB غير محقق.
طريقة العمل: نحل معادلة شرودنغر بجوار نقطتي الرجوع x_1 و x_2، حيث ننشر طاقة الكمون حتى الحد الخطي كما يلي

$$V(x) \simeq V(x_i) + V'(x_i)(x - x_i) = E + V'(x_i)(x - x_i), \qquad i = 1,2, \qquad (20.3)$$

ثم نصل هذا الحل بحل WKB.

من أجل x_1 نكتب معادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن كالتالي:

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + E\underbrace{-|V'(x_1)|}_{<0}(x-x_1)\right]\psi \tag{21.3}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi = -\frac{2m|V'(x_1)|}{\hbar^2}(x-x_1)\psi. \tag{22.3}$$

نضع

$$y = x - x_1, \qquad c^2 = \frac{2m|V'(x_1)|}{\hbar^2} \tag{23.3}$$

ومنه

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi = -c^2 y\psi. \tag{24.3}$$

يعطى حل المعادلة (24.3) بدلالة دوال أيري *Airy* functions، أي على شكل مزج خطي من

$$\psi_{\pm}(y) = y^{1/2}J_{\pm 1/3}\left(\frac{2c}{3}y^{3/2}\right), \tag{25.3}$$

حيث $J_n(z)$ هي دوال باسل ذات الرتبة n.

نصل الآن الحل (25.3) بحل WKB في المنطقة II المعرف بالعبارة (19.3)، فنجد أن $B = -\frac{\pi}{4}$.

على يسار نقطة الرجوع x_1 نكتب حل WKB كالتالي:

$$\psi_I(x) = \frac{\tilde{A}}{\sqrt{p(x)}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^{x_1}|p(x')|dx'}. \tag{26.3}$$

على يمين نقطة الرجوع x_2 نكتب حل WKB كالتالي:

$$\psi_{III}(x) = \frac{\tilde{B}}{\sqrt{p(x)}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x}|p(x')|dx'}. \tag{27.3}$$

عند وصل (26.3) بالحل (25.3) بجوار x_1 نجد

$$\psi_{II}(x) = \frac{2\tilde{A}}{\sqrt{p(x)}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p(x')dx' - \frac{\pi}{4}\right) \tag{28.3}$$

هذا الربط لا يكون بطبيعة الحال مباشرة عند $x = x_1$ أين المزج الخطي لدوال أيري يعمل بمثابة جسر بين حلي دالة الموجة WKB: $\psi_I(x)$ و $\psi_I(x)$.

على نفس المنوال يمكن وصل حلي دالة الموجة WKB: $\psi_{II}(x)$ و $\psi_{III}(x)$ بوساطة المزج الخطي لدوال أيري فنجد

$$\psi_{II}(x) = \frac{2\tilde{B}}{\sqrt{p(x)}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p(x')dx' + \frac{\pi}{4}\right) \quad (29.3)$$

$$= \frac{2\tilde{B}}{\sqrt{p(x)}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} p(x')dx' - \frac{\pi}{4}\right). \quad (30.3)$$

بمطابقة (28.3) مع (29.3) نجد أن الطويلتين متساويتين

$$|\tilde{A}| = |\tilde{B}|, \quad (31.3)$$

وفرق الطور من مضاعفات π أي

$$\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')dx' - \frac{\pi}{4} - \left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p(x')dx' + \frac{\pi}{4}\right) = n\pi, \qquad n = 0,1,2,\cdots \quad (32.3)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p(x)dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi. \quad (33.3)$$

وهي قاعدة التكميم لبور وسومرفيلد *Bohr-Sommerfeld* quantization rule.

2.3 كمون لينارد جونز LJ

كمون لينارد جونز هو نموذج رياضي بسيط يصف التفاعل بين ذرتين غير مرتبطتين وغير مشحونتين (المعروف باسم تفاعل فان دير فالز). تم اقتراحه لأول مرة في عام 1924 من قبل الفيزيائي البريطاني السير جون إدوارد لينارد جونز. يعطى كمون لينارد جونز بالمعادلة التالية [19,3]

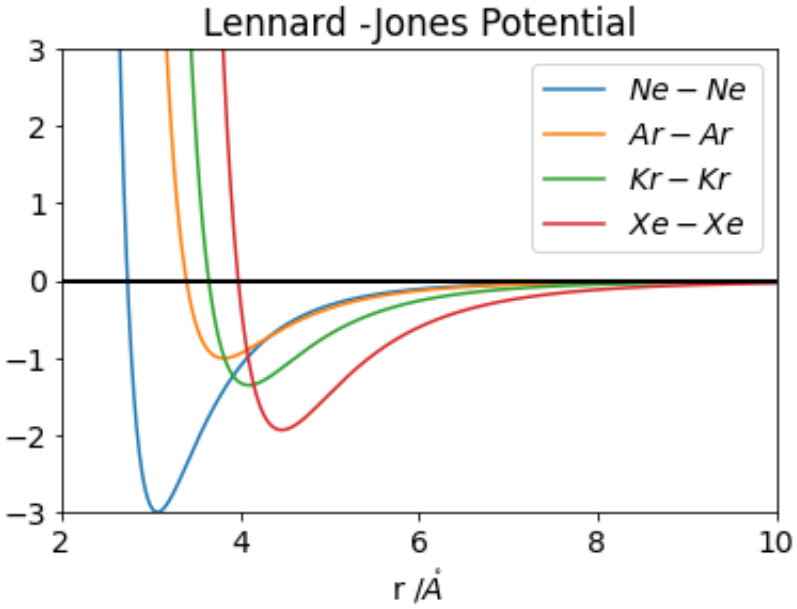
$$V_{\mathrm{LJ}} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (34.3)$$

حيث σ هي المسافة التي ينعدم عندها الكمون بين الذرتين و ε يمثل عمق البئر الكموني وهو مقياس لمدى قوة جذب الجسيمين لبعضهما البعض، r هي المسافة الفاصلة بين مركز الذرتين. يمثل الحد الأول في العبارة (34.3) طاقة قوى التنافر (تنافر باولي في نطاقات قصيرة)

	Xenon	Krypton	Argon	Neon
ε(eV)	0.0200	0.014	0.0104	0.031
σ(A°)	3.98	3.65	3.4	2.74

جدول 1.3: جدول وسائط كمون لينارد جونز لبعض الغازات الخاملة

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 (2.3) كيف يتغير شكل كمون لينارد جونز بدلالة كل من المسافة σ والعمق ε لبعض الغازات الخاملة التي نود حساب مستويات طاقة إهتزازها لاحقا.



شكل 2.3: يمثل الشكل كمون لينارد جونز لبعض الغازات الخاملة.

3.3 الحساب العددي

قبل البدء في الحساب العددي يتوجب علينا أولا إلغاء الأبعاد لأن هذا يسهل علينا عمليات الحساب ويقلل من التعقيدات كما يتيح لنا التركيز على العلاقات الرياضية الأساسية، بغض النظر عن نظام الوحدات المستخدم. كما يُجنبنا الأخطاء الناتجة عن الوحدات ويساعدنا في

فهم أفضل للمسألة. نستعمل لغة python في كتابة البرنامج حيث يعتمد الحساب العددي في مسألتنا على الخطوات التالية:

1. إعادة كتابة العلاقة (33.3) بدون أبعاد وذلك بتعويض $x = \sigma X$ وقسمة الطاقة على ε فنجد

$$\gamma \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{e_n - v(X)} dX - \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi = 0 \qquad (35.3)$$

حيث $E/\varepsilon \to e_n$ و $V_{LJ}(\sigma x)/\varepsilon \to v(X)$ أما $\gamma = \sqrt{2\mu\varepsilon}\sigma/\hbar$ فيحدد نوع الجزيء و μ هي كتلة الجزيء المختزلة.

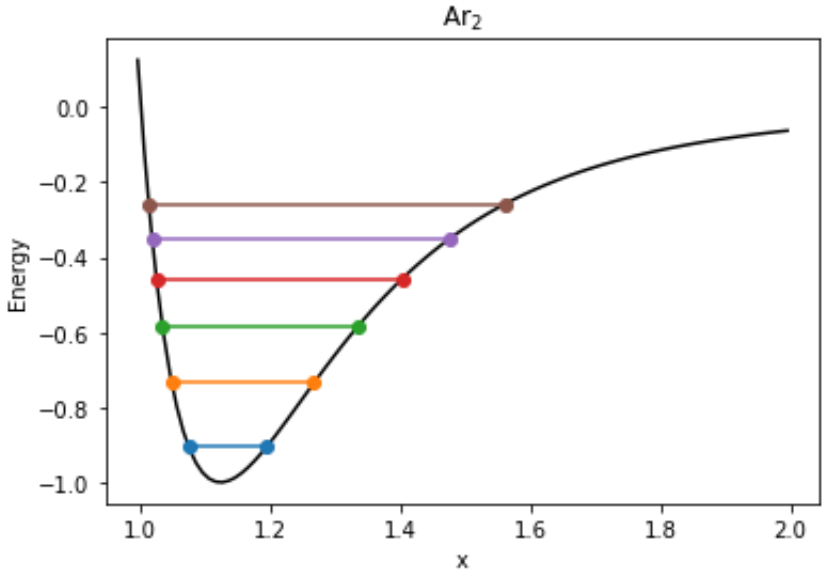
	Xenon	Krypton	Argon	Neon
γ	99.624	79.775	55.050	38.926

جدول 2.3: جدول قيم γ للغازات الخاملة

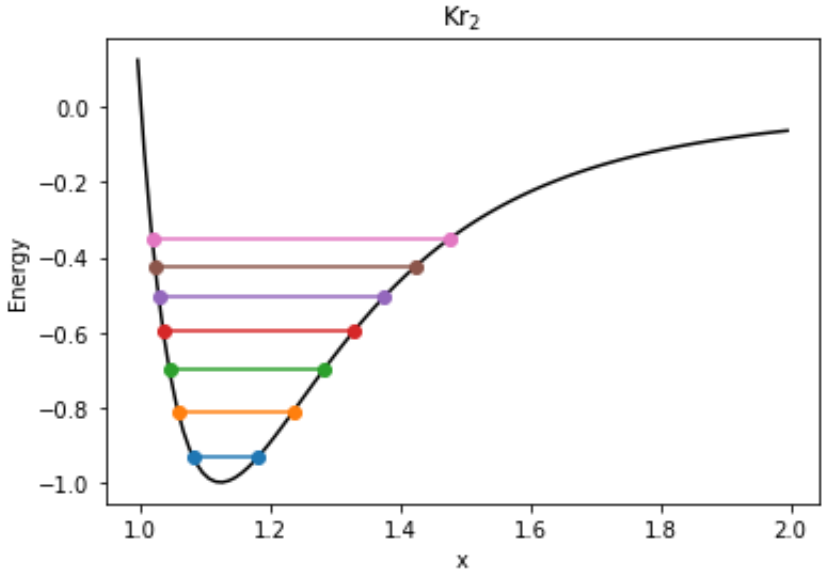
2. نقوم الآن بتحديد نقتي الرجوع الكلاسكيتين x_1 و x_2 اللتين يتحقق عندهما $f(x) = e_n - v(x) = 0$ بإستخدام طريقة التنصيف. حيث المجال المختار هو $a = 10^{-4}$ و $b = 2^{1/6}$.
3. ثم نحسب التكامل على هاتين النقطتين بإستعمال طريقة سيمبسون.
4. أخيرا نستخدم طريقة التنصيف مرة أخرى لتحديد قيم n في العلاقة (35.3) على مجال $[-1.001, 0]$.

4.3 نتائج ومقارنة

تم إجراء الحساب العددي لأجل مجموعة من الغازات الخاملة وهي النيون والأرغون والكريبتون وأخيرا الزينون. توضح الأشكال مستويات طاقة لأجل كل قيمة للعدد الكمي الرئيسي n. وتعرض الجداول قيم الطاقات لأجل الحالة الأساسية والأربع الحالات المثارة الأولى.

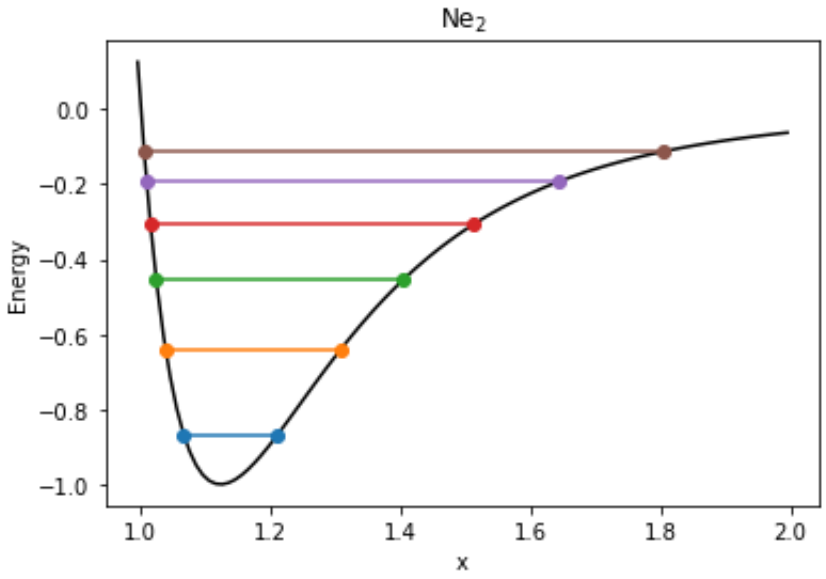


شكل 3.3: يمثل طاقات جزيء Ar_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.

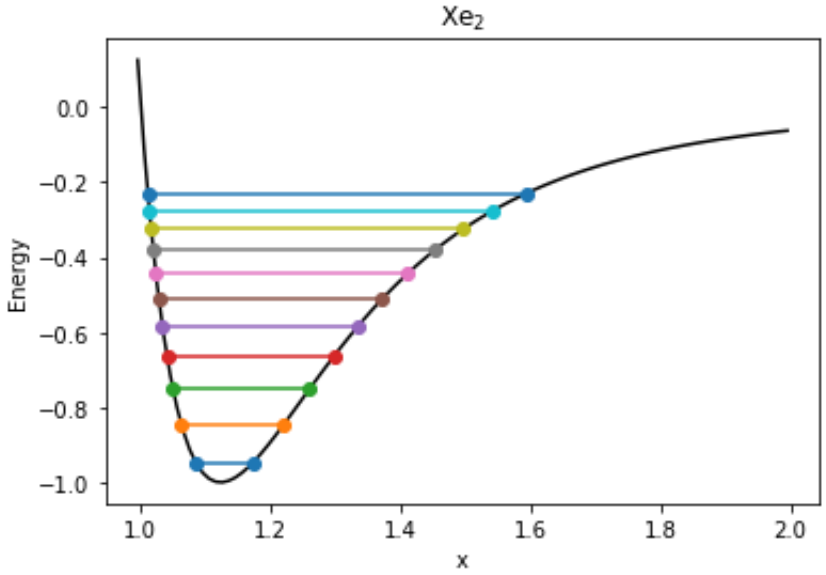


شكل 4.3: يمثل طاقات جزيء Kr_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.

توضح الأشكال من (7.3) إلى (10.3) مقارنة بين طاقة إهتزاز الجزيء بإستخدام طريقة WKB وطريقة شرودنغر حيث توضح العقد الخارجية نقاط إنعدام دالة الموجة أما العقد التي على جدران البئر فتمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.



شكل 5.3: يمثل طاقات جزيء Ne_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.



شكل 6.3: يمثل طاقات جزيء Xe_2 بإستخدام WKB ، حيث العقد • تمثل نقطتي الرجوع الكلاسيكيتين.

لأجل توضيح هذه المقارنة أكثر قمنا برسم الفرق بين الطريقتين كدالة للعدد الكمي الرئيسي (أنظر الشكل 11.3) وذلك بهدف نبين أن الحساب بطريقة WKB يعطى نتائج تتوافق مع حل شرودنغر كلما زاد العدد الكمي n وهذه النتيجة جد منطقية بحكم أن السلوك

العدد الكمي الرئيسي n	الطاقة E_{WKB}
0	- 0.90585446059963 06
1	- 0.73485787533599 56
2	- 0.58592247017393 87
3	- 0.45780296829344 147
4	- 0.34919596904723 893
5	- 0.25873553373710 37

جدول 3.3: قيم طاقات لجزيء Ar_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n

كلاسيكي يظهر عندما تعظم قيم العدد الكمي الرئيسي أي عند الإثارات العالية بعيدا عن الحالة الأساسية.

العدد الكمي الرئيسي n	الطاقة E_{WKB}
0	- 0.93440486414826 83
1	- 0.81153677866480 6
2	- 0.69944193046115 41
3	- 0.59772234102420 47
4	- 0.50596760595506 33
5	- 0.42375422785532 27

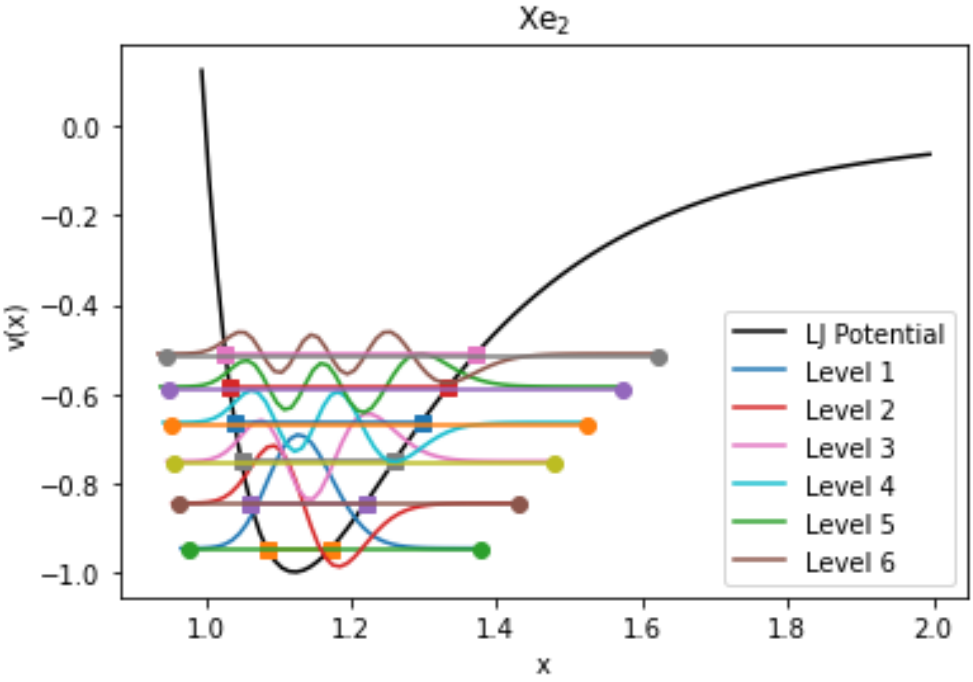
جدول 4.3: قيم طاقات لجزيء Kr_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n

العدد الكمي الرئيسي n	الطاقة E_{WKB}
0	- 0.8685685738507241
1	-0.6398021091405839
2	- 0.4536148354200725
3	- 0.306347640915447 75
4	- 0.19409058507434707
5	- 0.1126579184416 7505

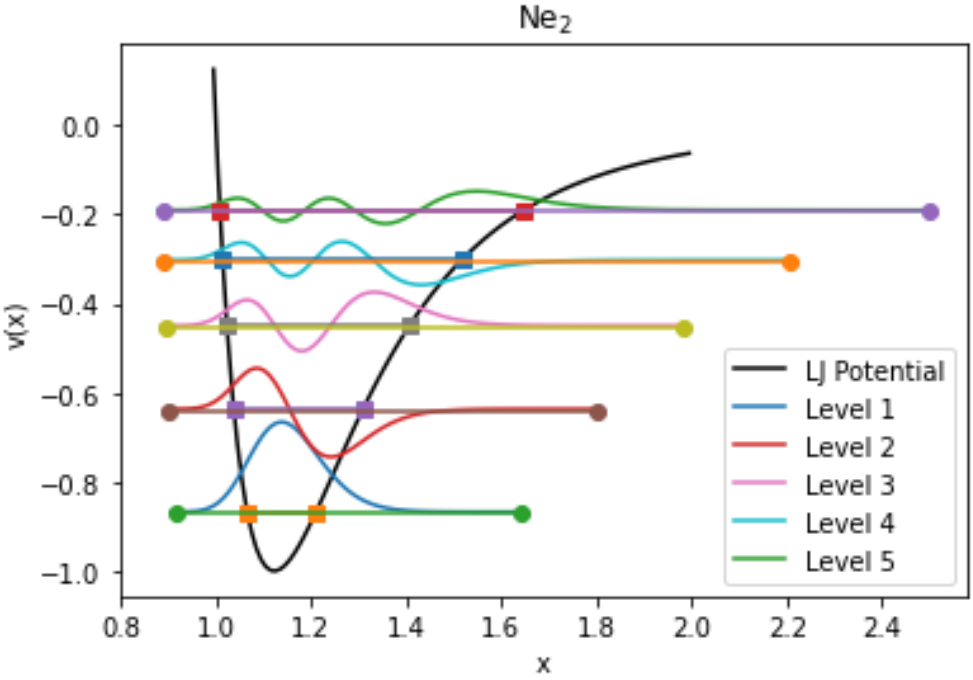
جدول 5.3: قيم طاقات لجزيء Ne_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n

العدد الكمي الرئيسي n	الطاقة E_{WKB}
0	- 0.94724990215766 79
1	-0.8471105123008213
2	- 0.7539541192039159
3	- 0.6675788402181715
4	- 0.5877778171874601
5	- 0.5143390015128284

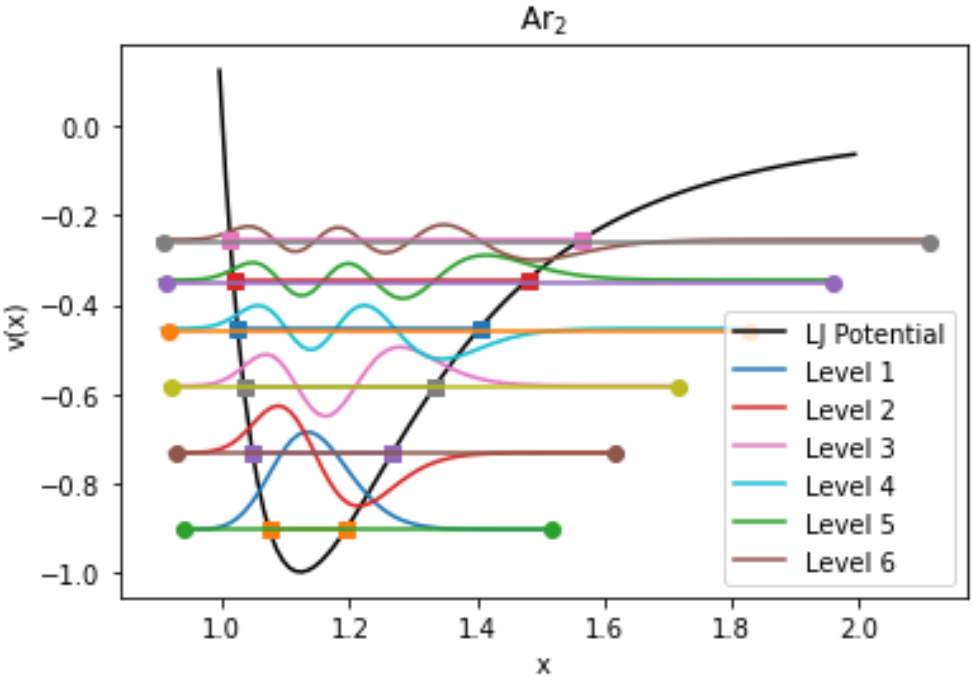
جدول 6.3: قيم طاقات لجزيء Xe_2 بدلالة العدد الكمي الرئيسي n



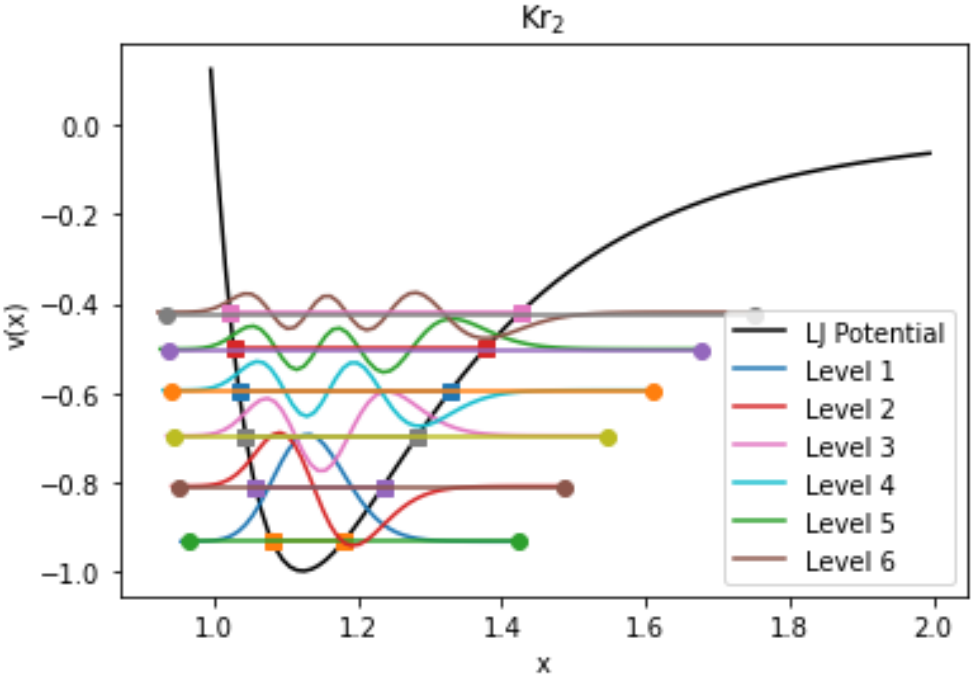
شكل 7.3: يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Xe_2 بإستخدام WKB و TISE.



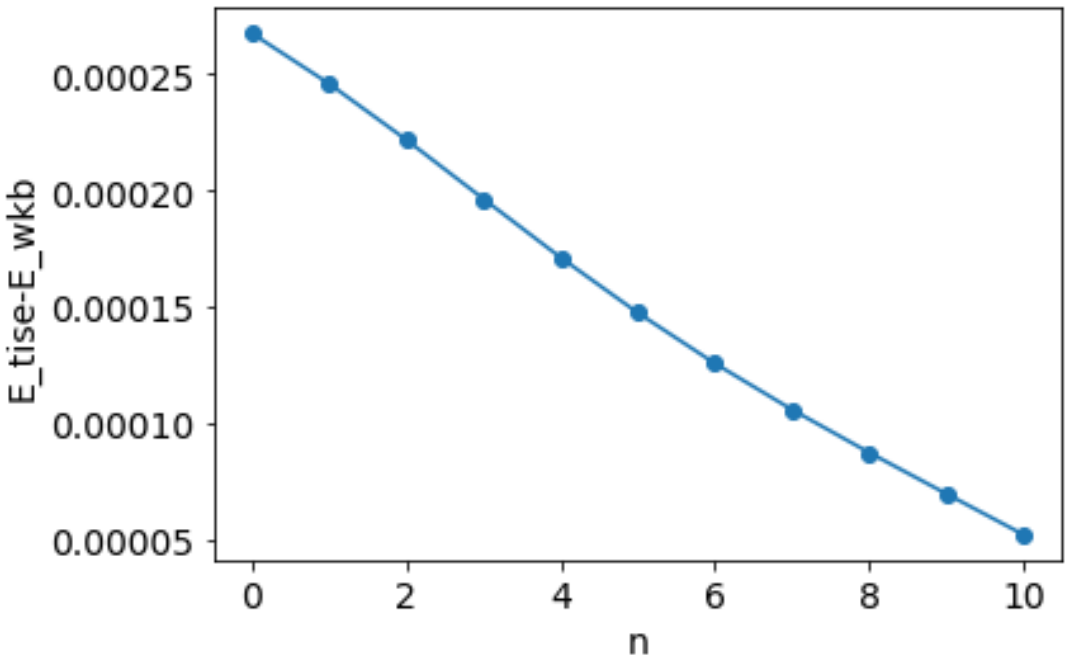
شكل 8.3: يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Ne_2 بإستخدام WKB و TISE.



شكل 9.3: يمثل مقارنة بين ج طاقة إهتزاز زيء Ar_2 بإستخدام WKB و TISE.



شكل 10.3: يمثل مقارنة بين طاقة إهتزاز جزيء Kr_2 بإستخدام WKB و TISE.



شكل 11.3: يمثل مقارنة بين نتائج WKB و TISE لطاقات الإهتزاز بدلالة العدد الكمي رئيسي.

خلاصة عامة

يمثل حساب مستويات طاقة اهتزاز الجزيء أداة لا غنى عنها في الكيمياء والفيزياء الجزيئية. من خلال هذه الحسابات، يتمكن العلماء من معرفة الخصائص الميكروسكوبية للمواد والتي تساعد في تحديد الخصائص الماكروسكوبية مما يدفع بالعلوم والتكنولوجيا إلى آفاق جديدة.

في هذا العمل المتواضع قمنا بحساب مستويات طاقة إهتزاز جزيئات الغازات الخاملة، حيث عبرنا عن تفاعل البيني بنموذج كمون لينارد جونز. هذا الأخير لا يمكن حله بالحساب التحليلي المعتاد وإنما يتطلب حسابا عدديا. هناك عدة طرق عددية يمكن إستخدامها للحصول على هذه الطاقات ولقد قمنا بإختيار الحساب العددي بالإستخدام التقريب الشبه كلاسيكي WKB.

لأجل التمهيد لذلك قمنا بتقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول، حيث تطرقنا في الفصل الأول إلى لمحة حول مانحتاج أن نعرفه عن الروابط الكميائية بشكل عام وركزنا في الأخير على الرابطة ناشئة بفعل قوى فاندر فالز.

الفصل الثاني إخترنا أن نعرض فيه الطرق العددية التي يعتمد عليها الحساب العددي وهي حل الجدور وحساب التكاملات.

أما الفصل الأخير فعرضنا فيه شرحا رياضيا لطريقة WKB ثم إنتقلنا لعرض الحالات المقيدة حيث وضحنا كيفية الحصول على علاقة بور-سومرفلد لحساب الطاقات وذلك إنطلاقا من إعتبارات كلاسيكية بعد ذلك قمنا بإستخدام هذه العلاقة في الحساب العددي لأجل كمون لينارد جونز. أخيرا قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع النتائج المتحصل عليها بالحساب العددي لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن وذلك لأجل الغازات الخاملة التالية: Ar_2 و Ne_2 و Xe_2 و Kr_2 حيث تحصلنا على توافق جيد بين نتائجنا ونتائج حل معادلة شرودنغر وذلك عندما تزداد قيم العدد الكمي الرئيسي n وهذا مكان متوقعا.

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] D. Bohm. Quantum Theory, Dover Publications (1989).

[5] علي الأريك غوتوق وباسل أحمد إبراهيم وباسلة أحمد إبراهيم. الكيمياء العامة. دار الزهراء الرياض (2008).

[6] www.du.edu.eg.Date:03-03-2024.

[7] https://ar.wikipedia.org/wiki. Date 25-06-2024.

[8] https://arabian-chemistry.com.Date:03-03-2024.

[9] https://www.nagwa.com/ar/explainers/364136406942/. Date 25-06-2024.

[10] https://iqqrae.com. Date 25-06-2024.

[11] https://www.minhaji.net/printlesson/9624. Date 24-05-2024.

[12] ص . م صالح مصطفى زكرياء. محاضرات في الكيمياء، جامعة الموصل .ص 1-9.

[13] S. A. Simon. The Oxford solid state basics. Oxford University Press .Pages 39-59, (2013).

[14] https://chemistrysources.com.Date:21-05-2024.

[15] أبوبكر أحمد السيد الطرق العددية والتحليل العددي .الفصل 2 و6. مكتبة الفلاح-الكويت (2014).

[16] T. Fennel and D. Bauer. Computational quantum and many particle physics. lecture notes, Rostock University (2018).

[17] https://orionquest.github.io/Numacom/bisection.html. Date: 24-05-2024

[18] أ. د. ضيف الله مصباح محاضرات في ميكانيك الكم 2. جامعة الوادي (2022).

[19] J,P, Hansen and I,R, McDonald ,Theory of simple liquids. Academic Press pages 3-6, (2013).

Abstract

The aim of this work is to determine the energy levels of molecular vibrations using the Lennard-Jones potential model. This can be achieved by employing the numerical calculation of the semi-classical WKB approximation method. We compared our results with numerical results obtained from the time-independent Schrödinger equation. Calculations were performed for some noble gases. The results show good agreement as the principal quantum number n increases as expected.

Keywords:

Van der Waals forces - Lennard-Jones potential - energy levels of molecular vibration - semi classical WKB approximation

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحديد مستويات طاقة اهتزاز الجزيء باستخدام نموذج كمون لينارد جونز. تم إنجاز ذلك من خلال الحساب العددي بطريقة التقريب الشبه كلاسيكي ثم قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع الحساب العددي لمعادلة شرودنغر غير المتعلقة بالزمن. قمنا بإجراء الحساب لأجل بعض الغازات الخاملة وأظهرت النتائج توافقا جيدا كلما زادت قيم العدد الكمي الرئيسي وهذا مكان متوقعا.

الكلمات المفتاحية:

قوى فاندرفالز - كمون لينارد جونز - مستويات طاقة إهتزاز الجزيء - تقريب شبه كلاسيكي WKB