كيمياء الكم

QUANTUM CHEMISTRY

Lecture 1

القوانين الكلاسيكيه

اصبحت القوانين الكلاسيكيه قاصرة في تفسير بعض الظواهر المتعلقة بظواهر صغيرة كروية اي ذلك الى ظهور علم الكم (الكوانتم)

القوانين الكمية حاولت تفسير بعض الظواهر التي عجزت عنها الكلاسيكية

INTRODUCTION:

– Quantum mechanics

ميكانيكا الكم

is the foundation of all modern fields of sciences, including chemistry, biology, and material sciences; it is the ONLY way to TRULY understand

يعتمد على فروع من العلم يتم تفسيرها من خلال الكم

- Structures and properties of matters
- Nature of atoms, chemical bonds, and molecules
- Intermolecular forces (hydrogen bonds and van der Waals forces)
- Enzymology, protein omics, and genomics
- Nanoscience and material science
- Property of electromagnetic radiation (such as light)
- Matter interaction with external electromagnetic fields

ميكانيكا الكم

هو أساس جميع مجالات العلوم الحديثة، بما في ذلك الكيمياء والأحياء وعلوم المواد؛ وهوالطريقة الوحيدة للفهم الصحيح ل

- هياكل وخصائص المواد
- طبيعة الذرات والروابط الكيميائية والجزيئات
- القوى بين الجزيئية (الروابط الهيدروجينية وقوى فان دير فالس)
- علم الإنزيمات، وأوميات البروتين، وعلم الجينوم
- علم النانو وعلوم المواد
- خاصية الإشعاع الكهرومغناطيسي (مثل الضوء)
- تفاعل المادة مع المجالات الكهرومغناطيسية الخارجية

- **Laws of classical mechanics**: Relative to the macroscopic behaviour of chemical substances
- Experimental evidence accumulated showing the classical mechanism failed when it was applied to very small particles.
- A new concept was discovered to describe the small particles (microscopic) called quantum mechanics

- **Quantum mechanics:** describe the system which contains atoms and molecules / or the mechanics of atoms and of their combination in molecules

كيمياء الكم

Quantum chemistry is built up on the principles of quantum mechanics, and provides further the molecular understanding on the structures and properties of chemical compounds, materials, and biological processes.

It is clear that there is a relation between the atoms and the quantum chemistry, therefore we start to study the Atomic Models.

قوانين الميكانيكا الكلاسيكية: المتعلقة بالسلوك العياني للمواد الكيميائية

- أظهرت الأدلة التجريبية المتراكمة أن الآلية الكلاسيكية فشلت عندما تم تطبيقها على جزيئات صغيرة جدًا.
- تم اكتشاف مفهوم جديد لوصف الجسيمات الصغيرة (المجهرية) يسمى ميكانيكا الكم

ميكانيكا الكم: تصف النظام الذي يحتوي على الذرات والجزيئات / أو ميكانيكا الذرات ودمجها في الجزيئات

- تم بناء كيمياء الكم على مبادئ ميكانيكا الكم، وتوفر المزيد من الفهم الجزيئي لهياكل وخصائص المركبات الكيميائية والمواد والعمليات البيولوجية.
- ومن الواضح أن هناك علاقة بين الذرات وكيمياء الكم، ولذلك نبدأ بدراسة النماذج الذرية.

In 1897 **JJ Thompson** place a positively charges plate on one side of the tube and a negatively charged plate on the other side of the tube.

- The beam was deflected away from the negative plate toward the positive plate.
- Thompson realized that the particles that made up the beam must be negatively charged, since like charges repel and opposite charges attract.
- By balancing the deflections made by the magnet with that made by the electrical field, Thompson was able to calculate the **ratio of the charge to mass of an electron as 1.7584×10^{11}** C/Kg
- These particles were later named **electrons**.

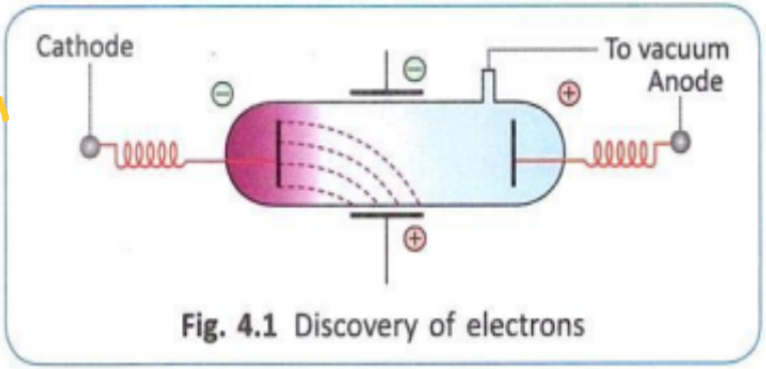


Fig. 4.1 Discovery of electrons

تجربة طومسون لاكتشاف الالكترون

- في عام 1897، وضع العالم طومسون لوحة ذات شحنة موجبة على أحد جانبي الأنبوب ولوحة ذات شحنة سالبة على الجانب الآخر من الأنبوب.
- انحرف الشعاع بعيدًا عن اللوحة السالبة باتجاه اللوحة الإيجابية
- .أدرك طومسون أن الجسيمات التي تشكل الشعاع يجب أن تكون مشحونة بشحنة سالبة، لأن الشحنات المتشابهة تتنافر والشحنات المعاكسة تتجاذب.
- من خلال موازنة الانحرافات التي يحدثها المغناطيس مع تلك التي يحدثها المجال الكهربائي، تمكن طومسون من حساب نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته بـ 1.7584×10^{11} C/Kg
- وقد سُميت هذه الجسيمات فيما بعد بالإلكترونات.

Ratio of e/m of electron

- Thomson subjected an electron beam to a magnetic and an electric fields.
- Under a magnetic force: *Beu* (*B= magnetic field strength*, *e = electron charge & u = electron velocity*), an electron will start revolving in a circular path of radius *r.*
- *The centrifugal force arising from this motion* mu^2/r is balanced by the magnetic force.
- $Beu = mu^2/r \rightarrow \boldsymbol{e/m = u/rB}$ **(1)**

- An applied electric field E will induce an electric force Ee.
- The magnetic and electric fields are equal
- $Beu = Ee \rightarrow u = E/B$ (2)
- From 1 & 2: $\underline{e/m = E/rB^2}$

- **$e/m = 1.75875 \times 10^{11}$ C.kg^{-1}**

$\frac{e}{m}$ = $\frac{\text{الشحنه}}{\text{الكتله}}$

النسبه بين الشحنه والكتله
التى حسبها العالم توماسون

B: المجال المغناطيسي

e: شحنة الالكترون

u: سرعة الالكترون

E: مجال كهربائي

القوة المغناطيسية = القوة الكهربائية

electric force = magnetic force

$$Ee = Beu$$

$$u = \frac{E}{B}$$

القوة المركزية = القوة المغناطيسية

$$\frac{mu^2}{r} = Beu$$

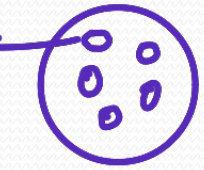
$$\frac{e}{m} = \frac{u}{rB} = \frac{E}{rB^2}$$

وبتطبيق هذه القيم من التجربة نتج ان

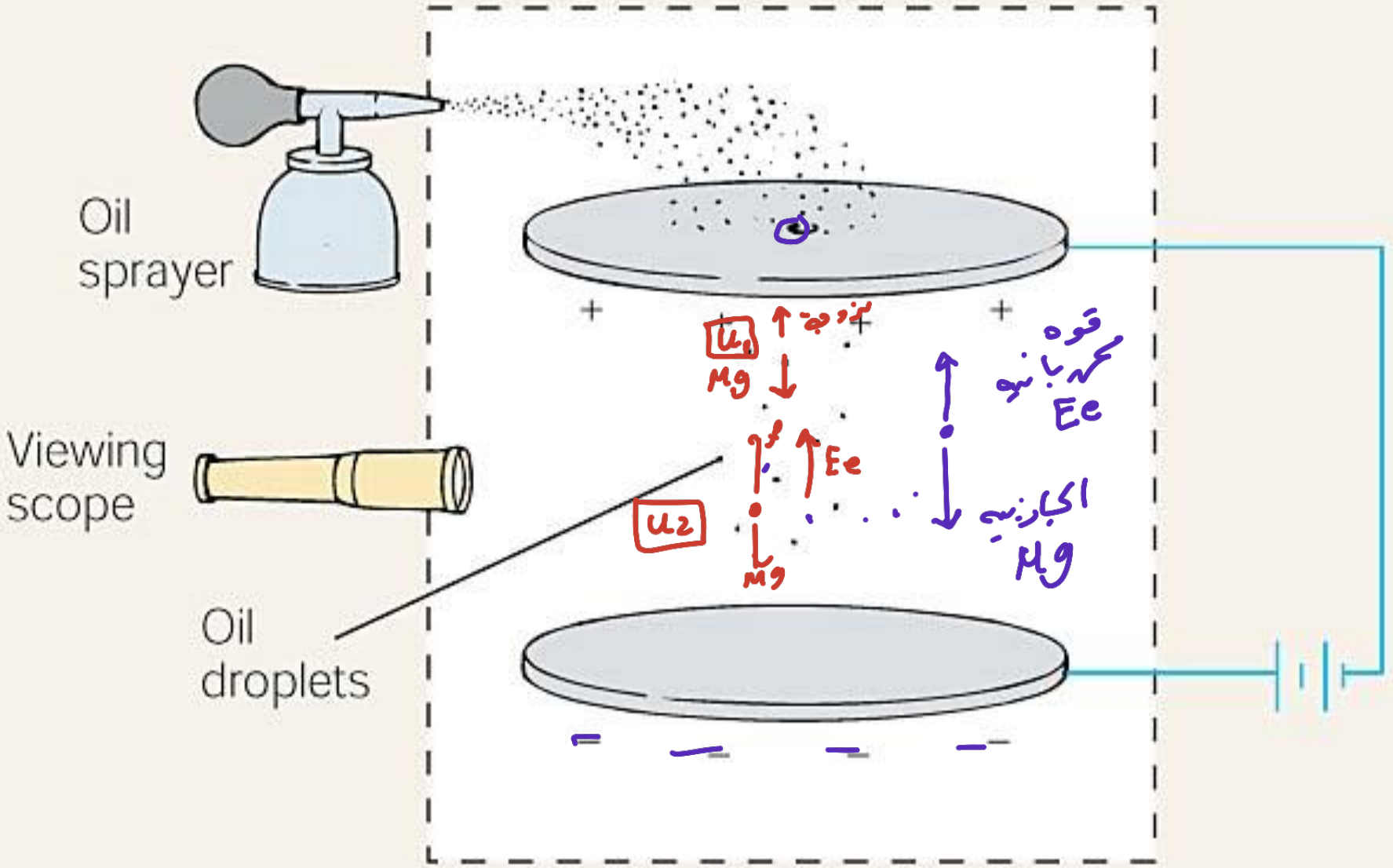
$$\frac{e}{m} = 1.7587 \times 10^{11}$$

C/kg

- **Millikan in 1906 measured the charge of an electron by balancing the pull of gravity on oil droplets with an upward electrical force.**
  - **Knowing the charge-to-mass ratio that Thomson had calculated, Millikan was able to calculate the charge on each droplet.**
  - **He found that all droplets had a charge of 1.60×10^{-19} coulombs or multiples of that charge.**
  - **The conclusion was that this had to be the charge of an electron**
  - **Knowing Thompson's work of charge to mass ratio and the charge on an individual electron, it was possible to calculate the mass of the electron as 9.11×10^{-31} kg.**
  - **Thompson proposed that an atom was a blob of positively charged matter in which electrons were stuck like raisins in plum pudding.**



- قام ميليكان في عام 1906 بقياس شحنة الإلكترون عن طريق موازنة سحب الجاذبية على قطرات الزيت مع القوة الكهربائية الصاعدة.
- وبمعرفة نسبة الشحنة إلى الكتلة التي حسبها طومسون، تمكن ميليكان من حساب الشحنة على كل قطرة.
- ووجد أن جميع القطرات تحمل شحنة تبلغ 1.60×10^{-19} كولوم أو مضاعفات تلك الشحنة.وكان الاستنتاج هو أن هذه لا بد أن تكون شحنة الإلكترون
- وبمعرفة عمل طومسون لنسبة الشحنة إلى الكتلة وشحنة الإلكترون الفردي، كان من الممكن حساب كتلة الإلكترون بـ 9.11×10^{-31} كجم.
- اقترح طومسون أن الذرة عبارة عن كتلة من مادة موجبة الشحنة عالقة فيها الإلكترونات مثل الزبيب في حلوى البرقوق.


Oil sprayer
Viewing scope
Oil droplets
+
+
+
u_1
Mg
u_2
Ee
Mg
Ee
Mg
قوة كهربائية
الجاذبية

Electron charge calculations

- The air is ionized by an X-ray and the electron produced due to that will attach to the oil droplet.
- The charged droplet will fall due to gravity and attains a constant velocity u_1 when the force of gravity (**Mg**) is balanced by the viscous resistance of the air.
- The charged droplet will enter a region between two electric plates, where a charge E will be applied. Thus the force acting on the droplet will be (Mg – Ee) and its velocity will become u_2

- يتأين الهواء بواسطة الأشعة السينية ويرتبط الإلكترون الناتج عن ذلك بقطرة الزيت.
- سوف تسقط القطرة المشحونة بسبب الجاذبية وتصل إلى سرعة ثابتة u1 عندما تكون قوة الجاذبية (Mg) متوازنة مع المقاومة اللزجة للهواء.
- ستدخل القطرة المشحونة إلى المنطقة الواقعة بين لوحين كهربائيين القوة المؤثرة على القطرة ستكون (Mg – Ee) وستصبح سرعتها u2

$Mg \Rightarrow u_1$

$Mg - Ee \Rightarrow u_2$

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{Mg}{Mg - Ee}$$

نحسب من قانون لزوجة u_1

$$u_1 = \frac{2 g r^2 \rho}{9 \eta} \quad \ldots (2)$$

$$M_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad \ldots (3)$$

نحسب كتلة من معادلة (2) ، نعوض في معادلة (3)

لحساب التعويض نحل على كتلة (M) ، نعوض الكتلة في معادلة الموازنة للقوى نبقي مجهول 1 وهو e

$e = 1.6022 \times 10^{-19} C$

وباستخدام نسبة تومسون

$\frac{e}{m} = 1.75875 \times 10^{11}$

نحسب كتلة m

$m = 9.109 \times 10^{-31} kg$

- Therefore: $u_1/u_2 = Mg/(Mg - Ee)$ ..... (1)
- Falling under the acting of gravity only, the droplet velocity will be given by Stokes law:

$u_1 = 2gr^2\rho/9\eta$ ..... (2)

[r = radius of droplet, ρ = density of droplet & η = viscosity coefficient of air]

- Assuming spherical droplet,

$M = (4/3)\pi r^3\rho$ ..... (3)

r can be obtained from (2), if u_1 and u_2 are measured by a travelling microscope. Then M can be calculated. Substituting into (1) for different values of E, the electron charge e was found to be: 1.6022×10^{-19} C.

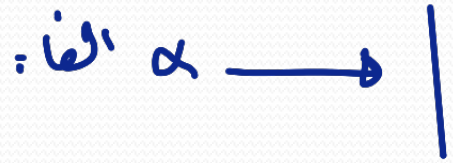
Using the e/m = 1.75875×10^{11} C.kg $^{-1}$, the mass of electron was 9.109×10^{-31} kg

Rutherford Model:

Rutherford-Geiger-Marsden experiment (1909)

Rutherford going to put the Thompson model to the test. We're going to see if this model makes sense or not. So he's got a gold foil- now they used different elements, but ultimately they used gold, because gold, first of all, is noble and it doesn't oxide. So it's pure, even in atmospheric oxygen. And secondly, we've known since antiquity we can physically deform gold and make it into something sub-paper thin.

تجربة رذرفورد- (1909) رذرفورد سوف يضع نموذج طومسون على المحك. سنرى ما إذا كان هذا النموذج منطقيًا أم لا. لقد حصل على رقائق الذهب - الآن استخدموا عناصر مختلفة، لكنهم في النهاية استخدموا الذهب، لأن الذهب، أولاً وقبل كل شيء، هو نبيل ولا يتأكسد. لذا فهو نقي، حتى في الأكسجين الموجود في الغلاف الجوي. وثانيًا، لقد عرفنا منذ العصور القديمة أننا نستطيع تشويه الذهب فيزيائيًا وتحويله إلى شيء رقيق جدًا.

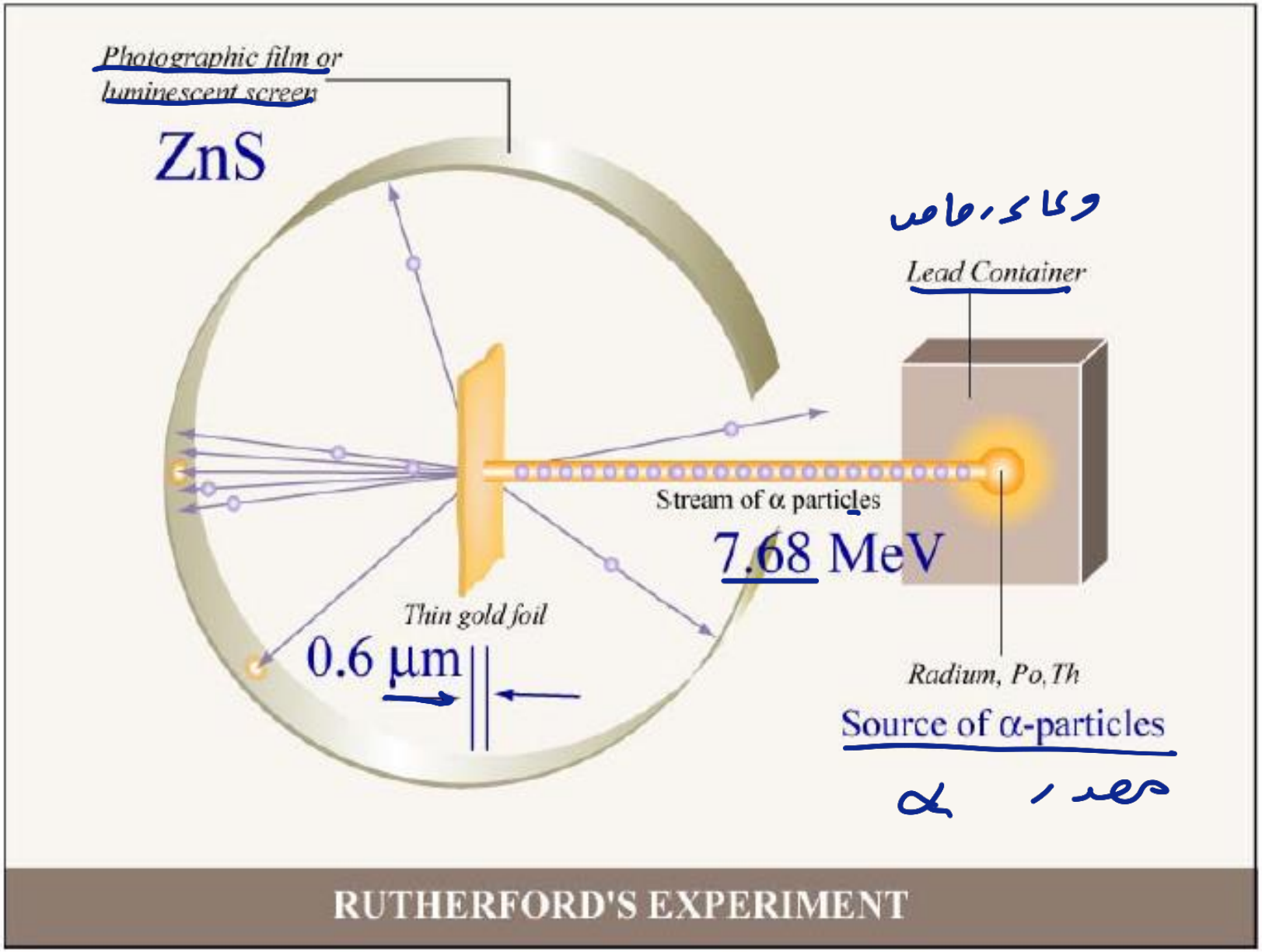


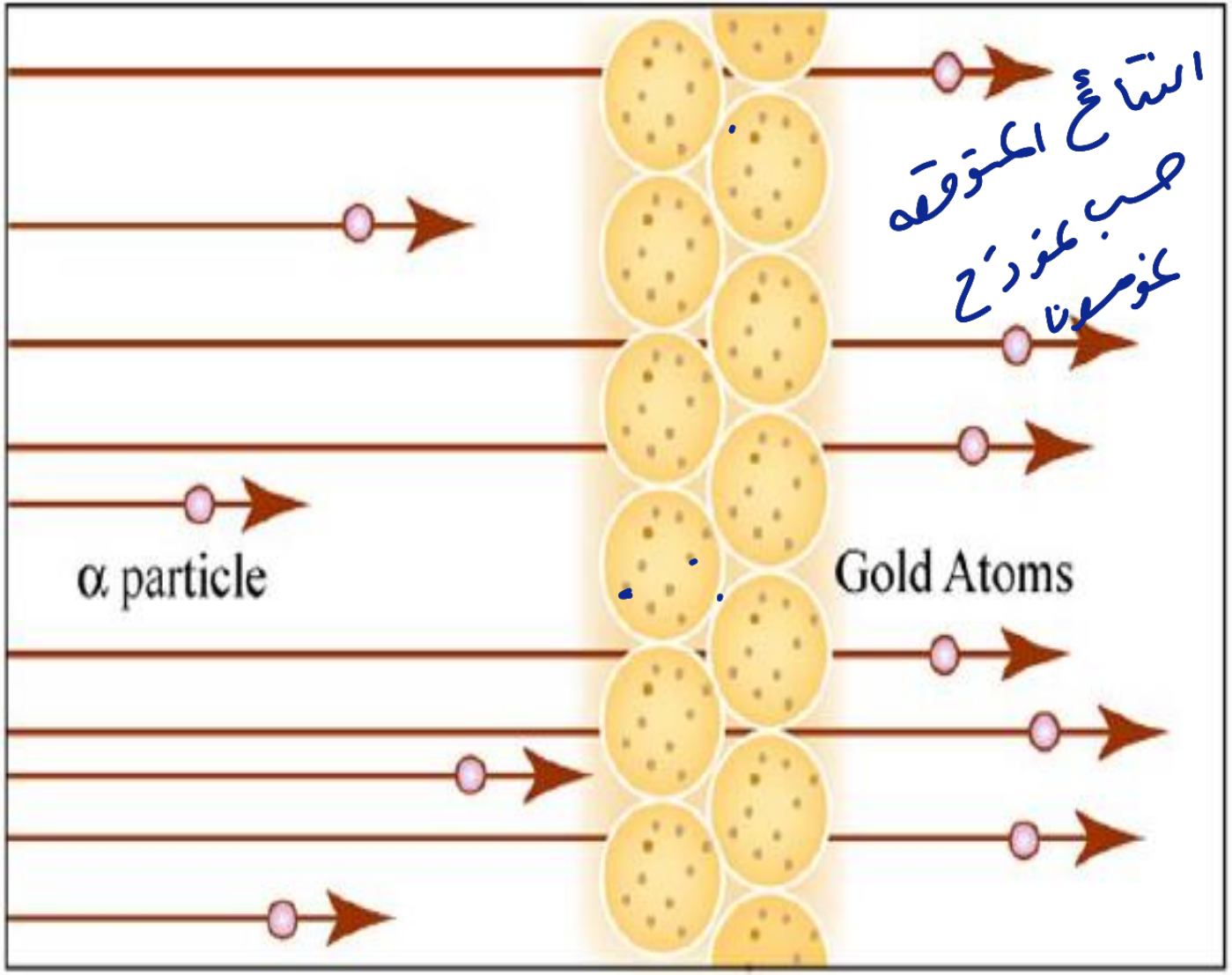
He

نواة ذرة الهيليوم

What do you know about alpha particles?

Rutherford-Geiger-Marsden experiment

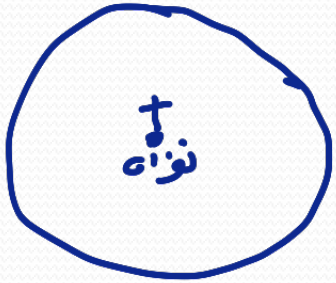




(B) What Rutherford expected if Thomoson's model were correct

Observations

- **Most of the alpha particles pass straight through the gold foil.**
- **Some of the alpha particles get deflected by very small amounts.**
- **A very few get deflected greatly.**
- **Even fewer get bounced of the foil and back to the left.**



Conclusions

- **The atom is 99.99% empty space.**
- **The nucleus contains a positive charge and most of the mass of the atom.**
- **The nucleus is approximately 10,000 times smaller than the atom.**

الملاحظات

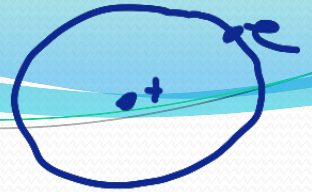
- تمر معظم جسيمات ألفا مباشرة عبر رقائق الذهب
- تنحرف بعض جسيمات ألفا بكميات صغيرة جدًا.
- عدد قليل جدًا من الناس ينحرفون بشكل كبير.
- حتى أن عددًا أقل من الأشخاص يرتدون من الرقاقة ويعودون إلى اليسار

الاستنتاجات

- الذرة عبارة عن 99.99% منها مساحة فارغة.
- تحتوي النواة على شحنة موجبة ومعظم كتلة الذرة.
- النواة أصغر بحوالي 10000 مرة من الذرة.

The Nucleus

النواة



- **Ernst Rutherford determined that there was a positively charge nucleus associated with the atom, that was surrounded by electrons.**
  - **Rutherford calculated that the radius of the nucleus to be about 10^{-13} cm and the radius of the atom to be about 10^{-8} cm.**
  - **Electrons therefore took up about 100,000 times the radius of the nucleus.**

النواة

حدد رذرفورد أن هناك نواة موجبة الشحنة مرتبطة بالذرة، ومحاطة بالإلكترونات.

حسب رذرفورد أن نصف قطر النواة يبلغ حوالي 10^{-13} سم ونصف قطر الذرة يبلغ حوالي 10^{-8} سم.

وبالتالي فإن الإلكترونات تشغل حوالي 100000 مرة نصف قطر النواة.

Bohr Model of the atom

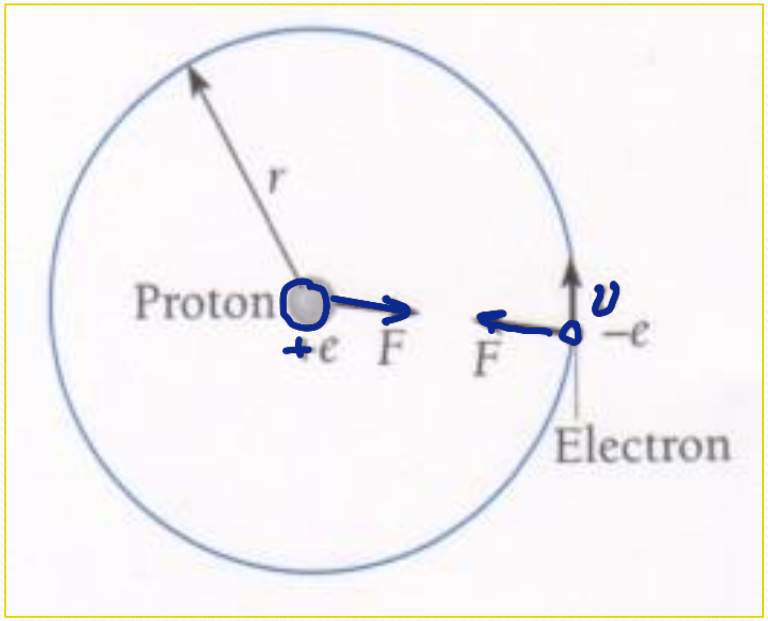
نموذج بور

Bohr Model

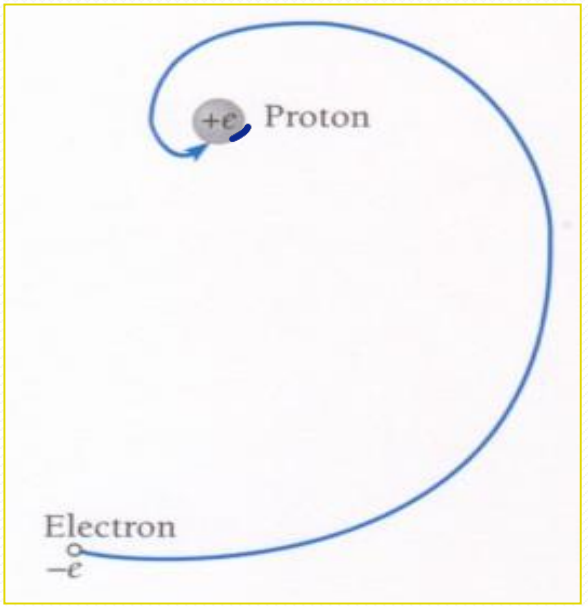
While the **Rutherford model** focused on describing the **nucleus**, **Niels Bohr** turned his **attention to describing the electron**. Prior to the Bohr Model, the accepted model was one which depicted the electron **as an orbiting planet**. The flaw with the planet-like model is that an electron particle moving in a circular path would be accelerating. An accelerating electron creates a changing magnetic field. This changing magnetic field would carry energy away from the electron, eventually slowing it down and allowing it to be "captured" by the nucleus.

وبينما ركز نموذج رذرفورد على وصف النواة، حول نيلز بور انتباهه إلى وصف الإلكترون. قبل نموذج بور، كان النموذج المقبول هو الذي يصور الإلكترون ككوكب يدور. العيب في النموذج الشبيه بالكوكب هو أن جسيم الإلكترون الذي يتحرك في مسار دائري سوف يتسارع. يخلق الإلكترون المتسارع مجالًا مغناطيسيًا متغيرًا. هذا المجال المغناطيسي المتغير سوف يحمل الطاقة بعيدًا عن الإلكترون، مما يؤدي في النهاية إلى إبطائها والسماح للنواة "بالالتقاطها".

Classical physics: atoms should collapse!



This means an electron should fall into the nucleus.



Classical Electrodynamics: charged particles radiate EM energy (photons) when their velocity vector changes (e.g. they accelerate).

New mechanics is needed!

Bohr theory

1) Quantization of angular momentum: For electrons, only those orbits, or energy state that have certain values of angular momentum are allowed.

Allowed orbits: angular momentum = n h / 2 π (n = 1, 2, 3, ..)

2) As long as an electron stays in an allowed orbit it does not absorb or emit energy

3) Emission or absorption occurs only during transitions between allowed orbits. The emission and absorption are observed in spectra.

1) تكميم الزخم الزاوي: بالنسبة للإلكترونات، يُسمح فقط بالمدارات أو حالة الطاقة التي لها قيم معينة من الزخم الزاوي.

المدارات المسموح بها: الزخم الزاوي = n h / 2 π (n = 1, 2, 3, ..)2)

1) طالما بقي الإلكترون في مدار مسموح به فإنه لا يمتص أو ينبعث طاقة

2) يحدث الانبعاث أو الامتصاص فقط أثناء التحولات بين المدارات المسموح بها. ويلاحظ الانبعاث والامتصاص في الأطياف.

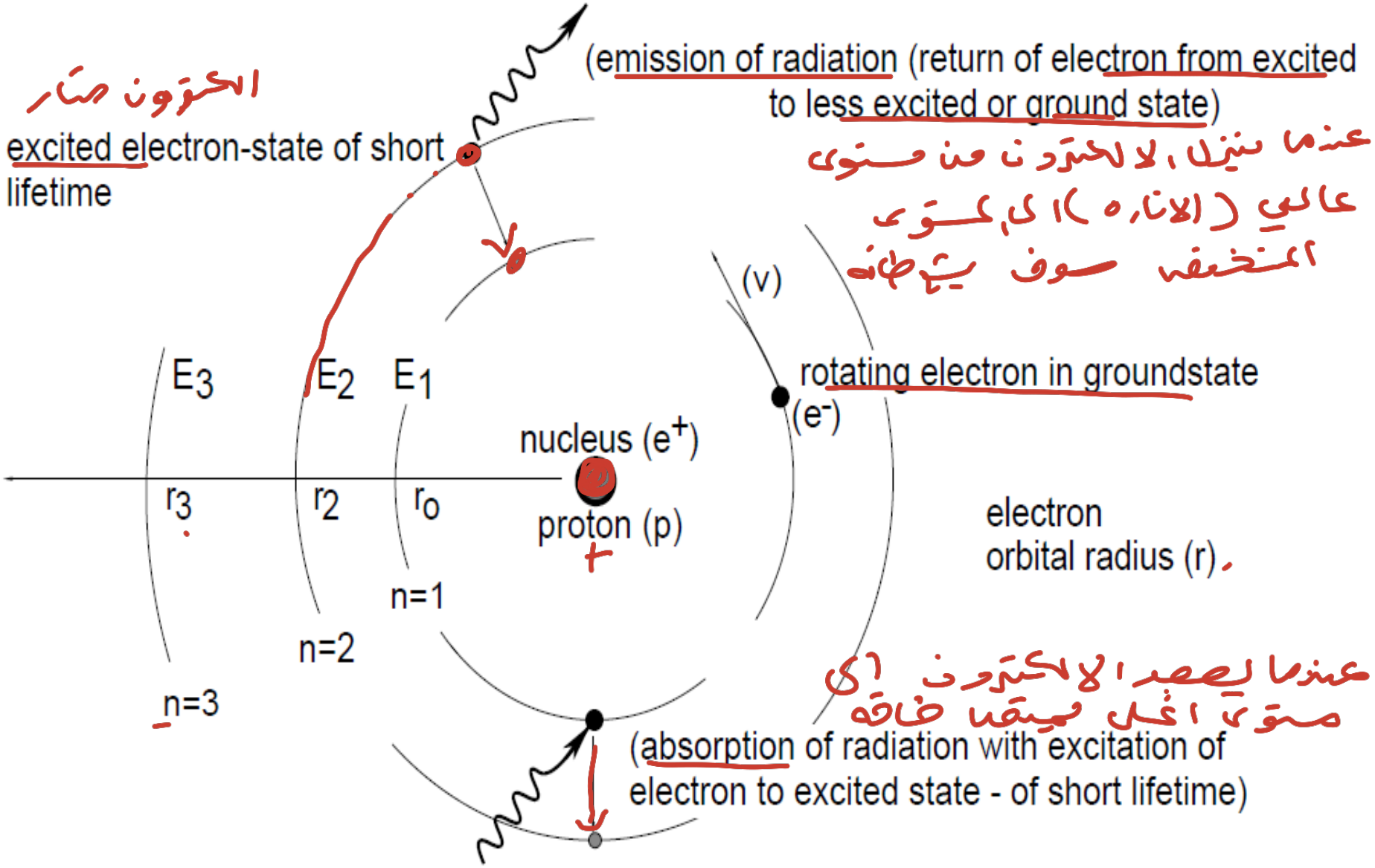


Figure 1 The Hydrogen Atom According to Bohr.