Κβαντομηχανική και κβαντικοί αριθμοί

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτού αυτής της ενότητας είναι να εμβαθύνουμε στην κατανόηση της ατομικής δομής στηριζόμενοι πάνω σε ένα πιο εξελιγμένο, από τις ιδέες του Bohr, θεωρητικό υπόβαθρο. Αυτό περιλαμβάνει αρχικά

1. Την κβαντομηχανική και

2. Τους κβαντικούς αριθμούς και τα ατομικά τροχιακά

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖**Διατυπώνετε την εξίσωση του de Broglie.**
- ❖**Υπολογίζετε το μήκος κύματος κινουμένου σωματιδίου.**
- ❖**Ορίζετε την κβαντομηχανική.**
- ❖**Διατυπώνετε την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg.**
- ❖**Συσχετίζετε την κυματική συνάρτηση ηλεκτρονίου με την πιθανότητα εύρεσής του σε μια θέση στον χώρο.**
- ❖**Ορίζετε το ατομικό τροχιακό.**
- ❖**Ορίζετε τους κβαντικούς αριθμούς και να εξηγείτε τη σημασία τους.**
- ❖**Εφαρμόζετε τους κανόνες για τους κβαντικούς αριθμούς.**

Έννοιες κλειδιά

- Αρχή αβεβαιότητας
- Ατομικό τροχιακό
- Εξίσωση του de Broglie
- Κβαντικός αριθμός του spin
- Κβαντομηχανική (κυματομηχανική)
- Κύριος κβαντικός αριθμός
- Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

Ebbing – Gammon (Ενότητες)

7.4 Κβαντομηχανική

7.5 Κβαντικοί αριθμοί και ατομικά τροχιακά

7.4 Κβαντομηχανική: (α) Η εξίσωση του de Broglie

Τι δεν μπορεί να εξηγήσει η θεωρία του Bohr;

1. Τα φάσματα πολυηλεκτρονικών ατόμων

2. Γιατί τα ηλεκτρόνια περιορίζονται σε κυκλικές τροχιές

3. Γιατί η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη;

Louis de Broglie (1892-1987)
Νομπέλ Φυσικής 1929

Η βαθύτερη κατανόηση της ατομικής δομής χρειαζόταν ένα άλλο θεωρητικό υπόβαθρο ⇒ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ

Πρώτο βήμα: Η εξίσωση του de Broglie

Louis de Broglie: Αν τα κύματα του φωτός μπορούν να συμπεριφέρονται ως υλικά σωματίδια (Einstein), μήπως και κάποια υλικά σωματίδια, όπως τα ηλεκτρόνια, μπορούν να συμπεριφέρονται ως κύματα;

Εξίσωση του de Broglie για το υλικό κύμα:

$$\lambda = \frac{h}{m\upsilon}$$

λ υποδηλώνει κύμα
m υποδηλώνει ύλη

Παράδειγμα 7.6

Υπολογισμός του μήκους κύματος κινουμένου σωματιδίου (Εφαρμογή της εξίσωσης του de Broglie)

Με πόση ταχύτητα πρέπει να κινείται ένα ηλεκτρόνιο για να έχει μήκος κύματος 10,0 pm;

Απάντηση

Εξίσωση του de Broglie για το υλικό κύμα:

$$\lambda = \frac{h}{m\upsilon}$$

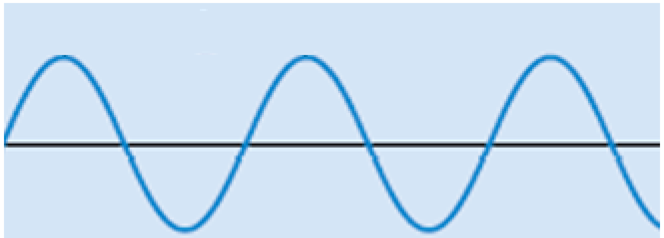
10,0 pm = 1,00 × 10^{-11} m

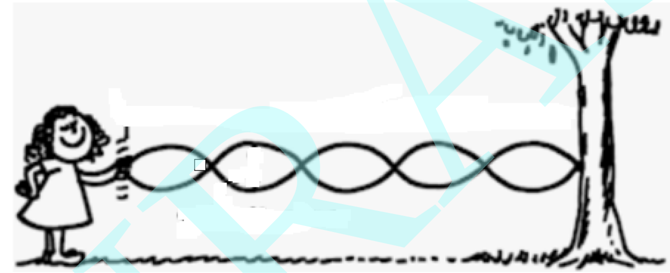
$$\Rightarrow \quad \upsilon = \frac{h}{m\lambda} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2/\text{s}}{(9{,}11 \times 10^{-31}\,\text{kg}) \times (1{,}00 \times 10^{-11}\ \text{m})} = 7{,}27 \times 10^{7}\ \text{m/s}$$

!!! Οι κυματικές ιδιότητες είναι παρατηρήσιμες μόνο για υποατομικά σωματίδια

Στάσιμα κύματα

Τι ονομάζουμε στάσιμο κύμα; Σε τι διαφέρει από ένα τρέχον κύμα;





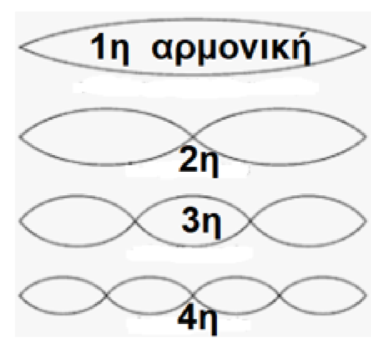
Τρέχον κύμα: ένα κύμα που διαδίδεται μέσω του χώρου

Στάσιμο κύμα: κύμα που δεν προχωρεί, αλλά διατηρεί σταθερή θέση.

Στάσιμα κύματα (σ.κ.) παράγονται π.χ. κτυπώντας μια χορδή κιθάρας: η χορδή πάλλεται πάνω-κάτω, ενώ τα άκρα της παραμένουν ακίνητα, δηλ. η χορδή δημιουργεί στάσιμα κύματα.

Κόμβοι = τα σημεία μηδενικού πλάτους. Η θέση των κόμβων είναι σταθερή. Στο στάσιμο κύμα, οι κορυφές και οι κόμβοι δεν αλλάζουν θέση. Η δόνηση με τη μικρότερη ενέργεια (1η αρμονική) έχει 0 κόμβους, η $2^η$ αρμονική 1 κόμβο, η 3η αρμονική 2 κόμβους κ.ο.κ.

L = μήκος χορδής



$L = \lambda/2$

$L = 2\lambda/2$

$L = 3\lambda/2$

$L = 4\lambda/2$

Η συνθήκη για στάσιμα κύματα στη χορδή είναι $L = n\lambda/2$

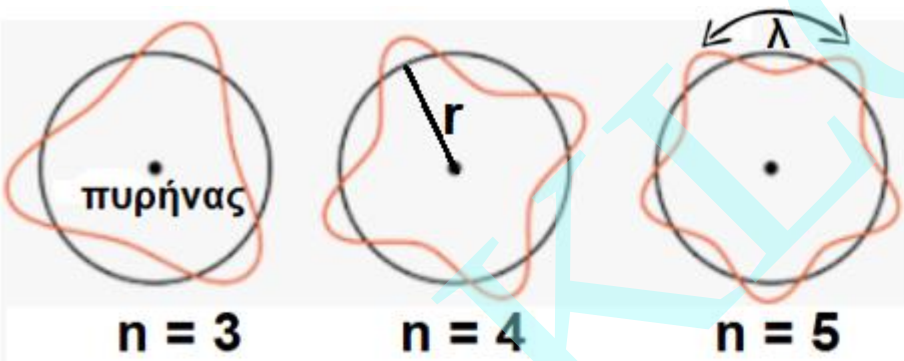
de Broglie και στάσιμα κύματα

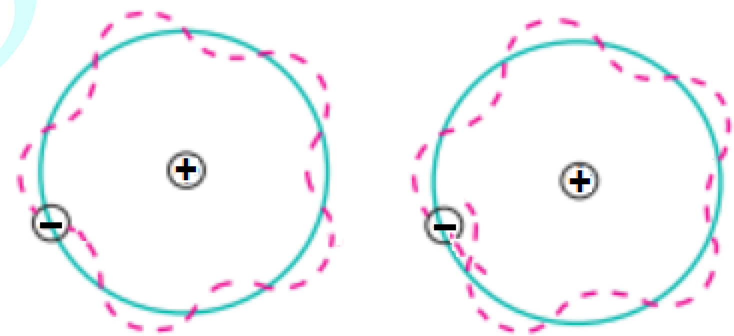
Τι είναι τα ηλεκτρονικά κύματα κατά τον de Broglie;

Κατά τον de Broglie, τα ηλεκτρόνια ως υλικά σωματίδια, μπορούν να συμπεριφέρονται ως κύματα. Σε κάθε άτομο υπάρχουν ηλεκτρόνια, άρα σε κάθε άτομο πρέπει να υπάρχουν και ηλεκτρονικά κύματα.

Ποια συνθήκη πρέπει να ικανοποιεί το ηλεκτρονικό κύμα, ώστε το ηλεκτρόνιο να βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση;

Πρέπει να είναι στάσιμο, διότι διαφορετικά θα καταστρεφόταν δια <u>συμβολής</u>. Για να είναι στάσιμο πρέπει να ισχύει η συνθήκη $2\pi r = n\lambda$ (r = ακτίνα της τροχιάς του Bohr, n = 1, 2, 3, 4, …)





n = 5 επιτρεπτή τροχιά

n = μη ακέραιος μη επιτρεπτή τροχιά

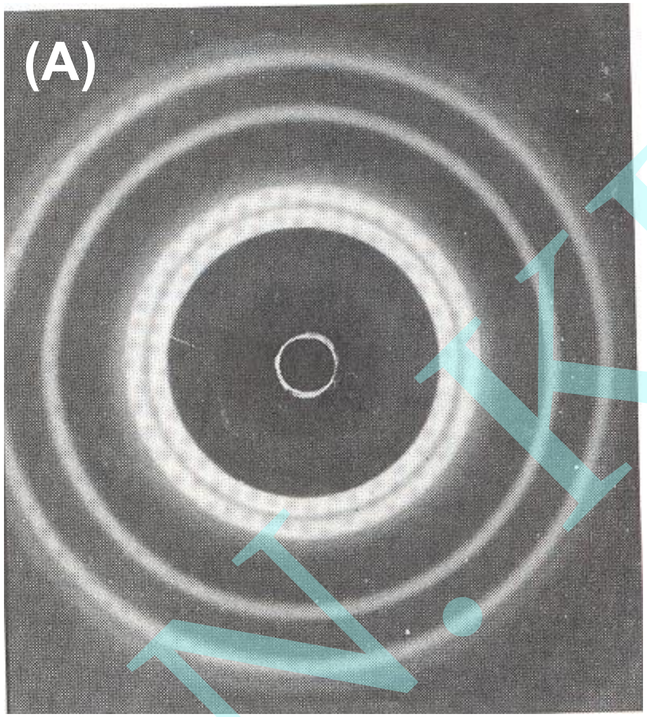
Πώς αποδεικνύεται η αυθαίρετη συνθήκη του Bohr $m\upsilon r = nh/2\pi$

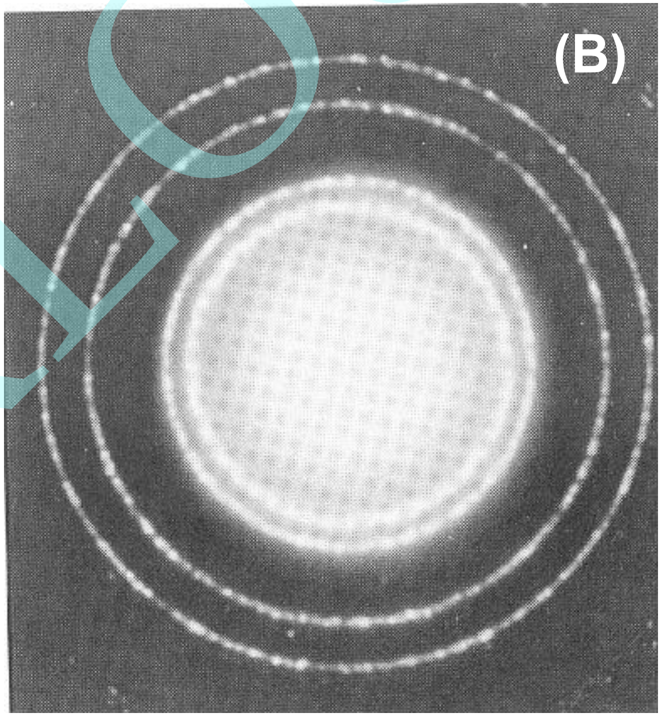
Στην εξίσωση στασίμου κύματος $2\pi r = n\lambda$, αντικαθιστούμε το λ από την εξίσωση του de Broglie $\lambda = h/m\upsilon \Rightarrow m\upsilon r = nh/2\pi$

Πώς αποδεικνύεται ότι το ηλεκτρόνιο έχει κυματικές ιδιότητες;

Πείραμα Davisson-Germer (περίθλαση *e* σε κρυστάλλους)

Κατευθύνοντας μια δέσμη ηλεκτρονίων (τα οποία είναι σωματίδια) προς έναν κρύσταλλο νικελίου παρατήρησαν στην οθόνη ένα σύνολο ομοκεντρικών δακτυλίων, όμοιο με αυτό που έδιναν οι ακτίνες Χ, οι οποίες είναι κύματα.

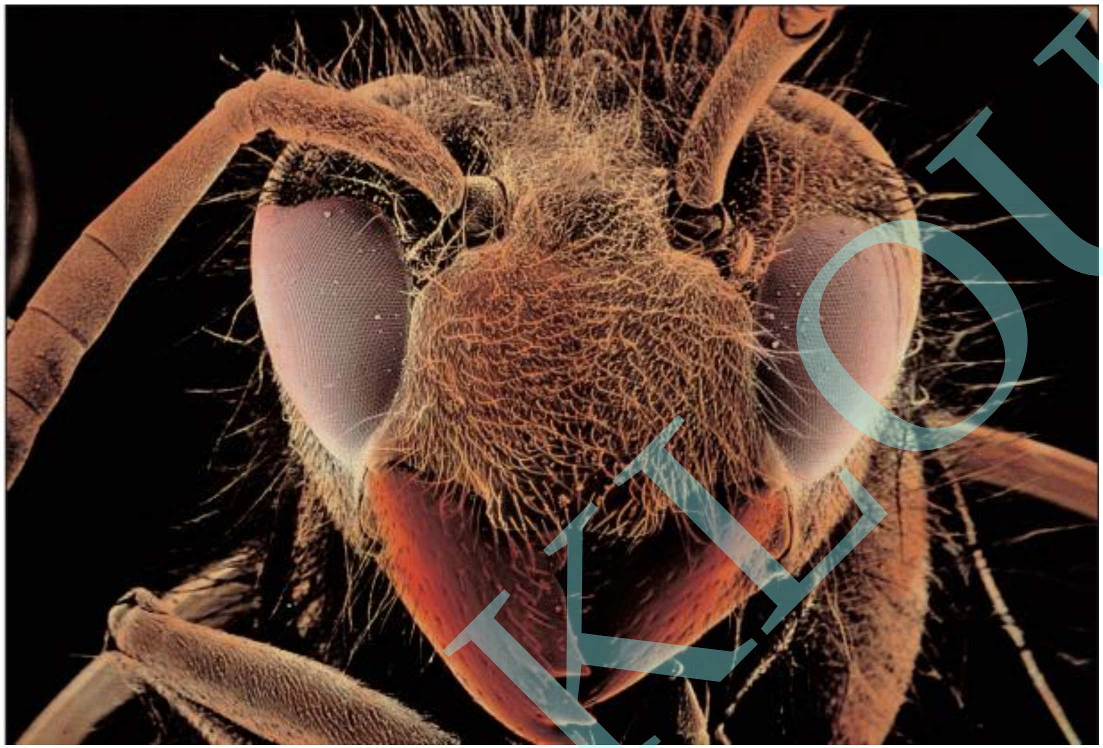




(Α) Περίγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σε φύλλο Al

(Β) Περίγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων σε φύλλο Al

Εφαρμογή της περίθλασης των ηλεκτρονίων στην κατασκευή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου



Το κεφάλι μιας σφήκας

Απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγάλης διακριτικής ικανότητας (διάκριση λεπτομερειών)

(β) Η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg

Ερωτήματα για το ηλεκτρόνιο ως κύμα.
Πώς μπορεί να είναι ορισμένη η «θέση» ενός κύματος; Μπορούμε να καθορίσουμε την ακριβή θέση ενός κύματος, αφού ένα κύμα απλώνεται στον χώρο;

Κύμα από "ένα βότσαλο στη λίμνη"

Πού ακριβώς βρίσκεται το κύμα;

Werner Heisenberg (1901-1976) Νομπέλ Φυσικής 1932

Τι λέει η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg ;
(κάνε κλικ για περισσότερα…)

Είναι αδύνατο να γνωρίζουμε ταυτόχρονα και με ακρίβεια τη θέση *x* και την ορμή *p* (= *mυ*) ενός τόσο μικρού σωματιδίου, όπως είναι το ηλεκτρόνιο.

Πώς διατυπώνεται η αρχή της αβεβαιότητας μαθηματικά;

$$(\Delta x)(m\Delta \upsilon) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δ*x* = αβεβαιότητα ως προς τη θέση και Δ*υ* = αβεβαιότητα ως προς την ταχύτητα

Παράδειγμα 7.7
Εφαρμογή της αρχής της αβεβαιότητας

Ένα ηλεκτρόνιο κινούμενο στην περιοχή κάποιου ατομικού πυρήνα έχει ταχύτητα 6×10^6 με αβεβαιότητα ± 1% m/s. Πόση είναι η αβεβαιότητα ως προς τη θέση του; ($m_e = 9{,}11 \times 10^{-31}$ kg)

Απάντηση

$$\Delta \upsilon = (6 \times 10^6 \text{ m/s})(0{,}01) = 6 \times 10^4 \text{ m/s}$$

$$(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi m \Delta \upsilon} \geq \frac{6{,}626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2/\text{s}}{(4 \times 3{,}14)(9{,}11 \times 10^{-31} \text{ kg})(6 \times 10^4 \text{ m/s})} \geq 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Δ*x* ηλεκτρονίου ~ 10 φορές μεγαλύτερη (!!!) από τη διάμετρο ενός ατόμου (10^{-10} m) ⇒ πώς μπορούμε να γνωρίζουμε πού ακριβώς βρίσκεται το *e*;

Συγκρίνετε: Το Δ*x* μπάλας του μπέιζμπολ (*m* = 0,146 kg) που κινείται με ταχύτητα 44,7 ± 1,00% m/s είναι $8{,}08 \times 10^{-31}$ m ⇒

Δ*x* μηδαμινό (!) Άρα, μεγάλη <u>βεβαιότητα</u> ως προς τη θέση: αυτό ισχύει για όλα τα αντικείμενα του μακρόκοσμου

(γ) Η εξίσωση του Schrödinger

Το 1926, ο Erwin Schrödinger, χρησιμοποίησε την κυματική παραδοχή του de Broglie και διατύπωσε μια πολύπλοκη διαφορική εξίσωση που ενσωματώνει τον σωματιδιακό χαρακτήρα, μέσω της μάζας *m*, και τον κυματικό χαρακτήρα του ηλεκτρονίου, μέσω της κυματικής συνάρτησης *Ψ*

Ο κλάδος της φυσικής που περιγράφει μαθηματικά τις κυματικές ιδιότητες στοιχειωδών σωματιδίων, όπως το ηλεκτρόνιο, ονομάζεται **Κβαντομηχανική ή Κυματομηχανική;**

Ποια μορφή έχει η εξίσωση του Schrödinger;

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi}_{E_{κιν}} + \underbrace{V\Psi}_{E_{δυν}} = \underbrace{E\Psi}_{E_{ολική}}$$

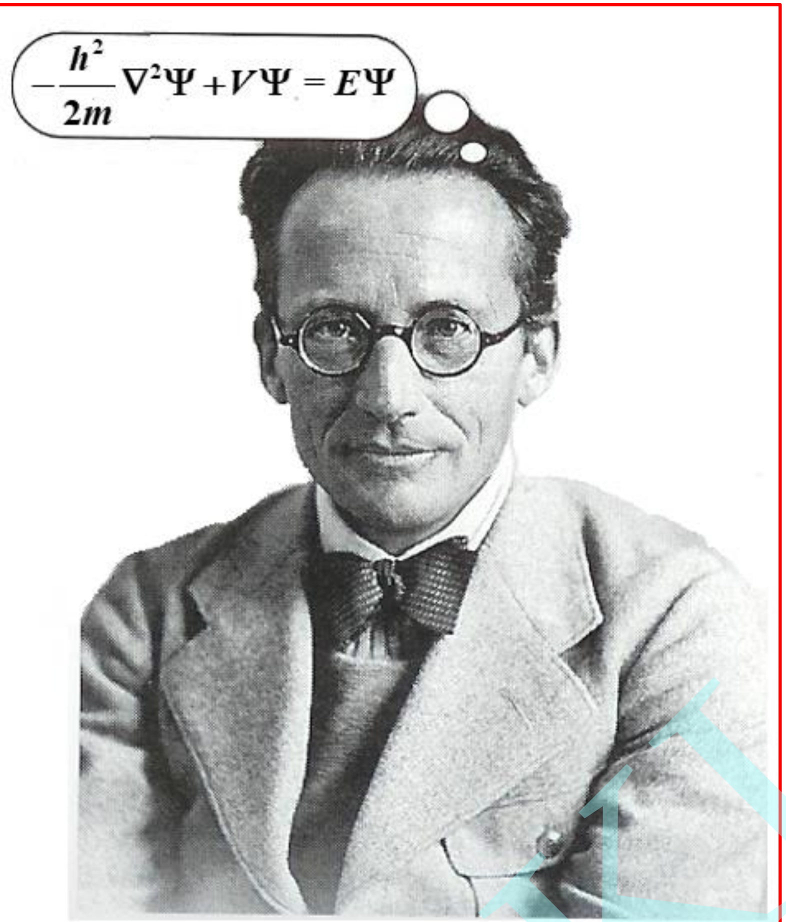
∇ = τελεστής Laplace
Ψ = κυματική συνάρτηση
V = δυναμική ενέργεια *e*

Γνωστά μεγέθη: *m* και *V* του *e*
Άγνωστα μεγέθη που μπορούν να προσδιορισθούν: *Ψ* και $E_{ολική}$

Από τις άπειρες λύσεις *Ψ*, μόνο μερικές έχουν φυσική σημασία και θεωρούνται παραδεκτές $\Rightarrow$ ορισμένες οι τιμές της $E_{ολική}$ $\Rightarrow$ η $E_{ολική}$ είναι κβαντισμένη!

Ακριβείς λύσεις μόνο για το Η και τα υδρογονοειδή ιόντα !!!

Κυματικές συναρτήσεις ή κυματοσυναρτήσεις



Erwin Schrödinger (1887-1961)
Αυστριακός Φυσικός
Βραβείο Νομπέλ Φυσικής 1933

Κυματικές συναρτήσεις *Ψ* ή αλλιώς <u>ατομικά τροχιακά</u> ονομάζονται οι αποδεκτές λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger

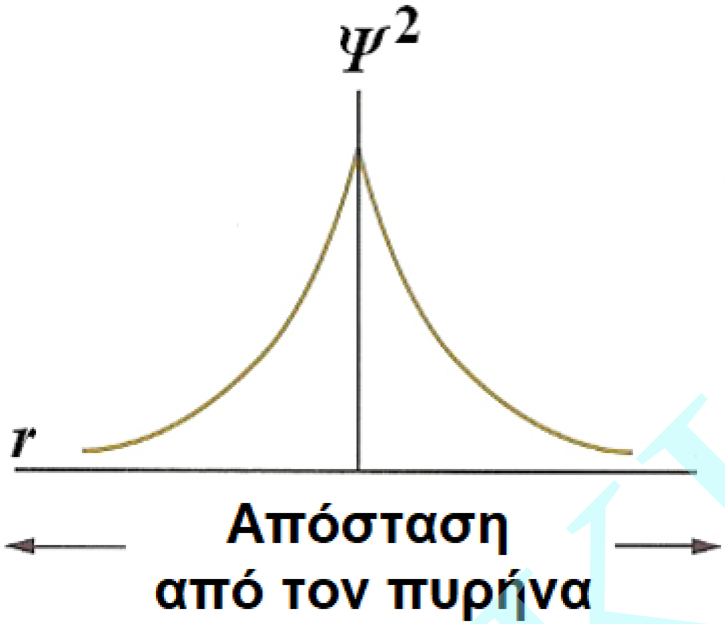
Η κυματική συνάρτηση *Ψ* δεν έχει καμία φυσική σημασία!
Όμως, το Ψ^2 έχει ιδιαίτερη φυσική σημασία για το ηλεκτρόνιο:

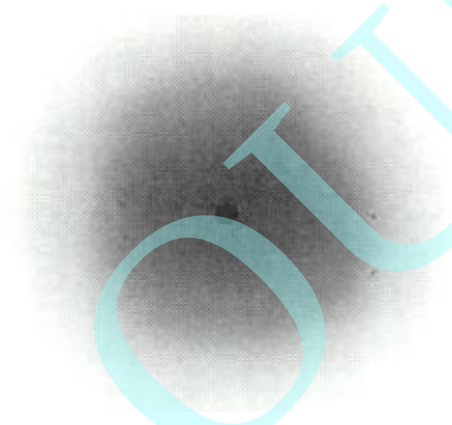
(α) Θεωρώντας το *e* ως σωματίδιο: το Ψ^2 εκφράζει την <u>πιθανότητα εύρεσης του *e*</u> σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο του ατόμου.

(β) Θεωρώντας το *e* ως κύμα: το Ψ^2 δίνει την <u>ηλεκτρονική</u> ή <u>ηλεκτρονιακή πυκνότητα</u> στα διάφορα σημεία γύρω από τον πυρήνα του ατόμου.

Το ηλεκτρόνιο ως κύμα

Τρεις τρόποι παρουσίασης του ψ^2 για το απλούστερο τροχιακό, γνωστό ως 1*s*





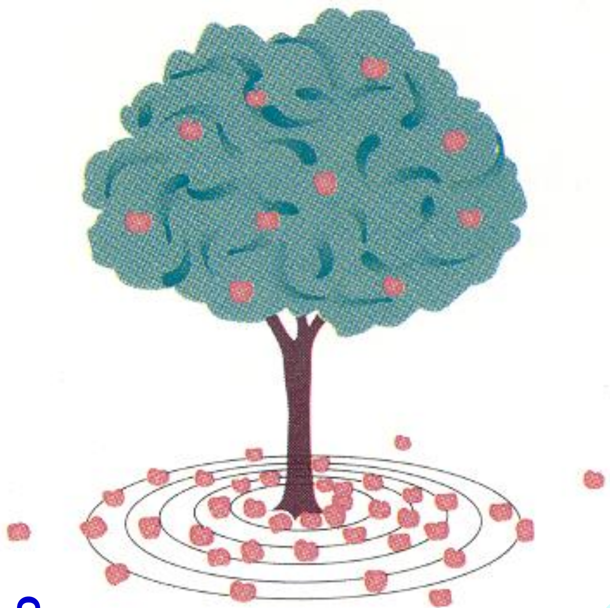
Η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι μέγιστη σε σημεία πλησίον του πυρήνα.

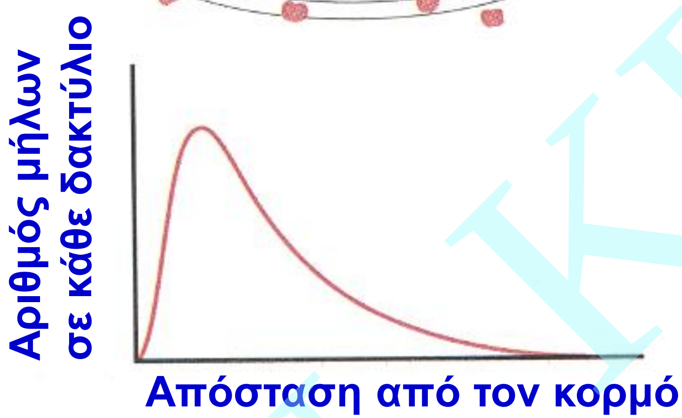
Το ηλεκτρονικό νέφος είναι πολύ πυκνό κοντά στον πυρήνα και αραιό μακριά από αυτόν.

Στον χώρο που περικλείεται από μια οριακή επιφάνεια, η πιθανότητα εύρεσης του *e* είναι > 90%.

Η ηλεκτρονική πυκνότητα για το 1s τροχιακό είναι μέγιστη στον πυρήνα

…. Αυτό σημαίνει ότι πιθανόν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται **πάνω** στον ίδιο τον πυρήνα;

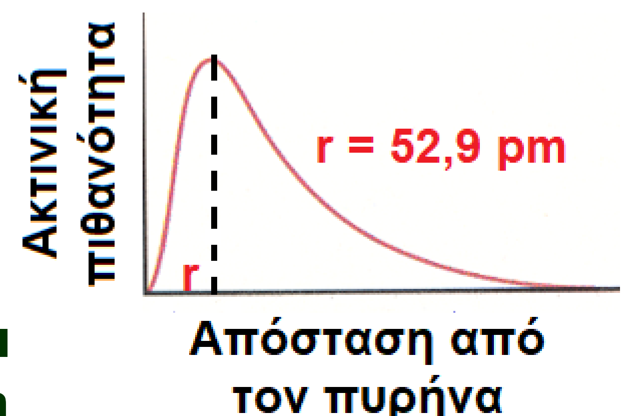




Αναλογία: Η μηλιά και τα πεσμένα μήλα…

Η πυκνότητα των μήλων είναι μεν μέγιστη στον πρώτο δακτύλιο, όμως το εμβαδόν του δεύτερου <u>δακτυλίου</u> είναι μεγαλύτερο και έτσι αυτός περιέχει συνολικά περισσότερα μήλα.

Σε αναλογία, το ηλεκτρονικό νέφος μπορεί να είναι πυκνότερο στον πυρήνα, όμως το μεγαλύτερο μέρος του νέφους βρίσκεται σε κάποια απόσταση από αυτόν.



7.5 Κβαντικοί αριθμοί και ατομικά τροχιακά

(α) Κβαντικοί αριθμοί

Τι ονομάζουμε κβαντικούς αριθμούς;

Για την παραγωγή αποδεκτών κυματικών συναρτήσεων *Ψ*, η μαθηματική επεξεργασία της εξίσωσης του Schrödinger απαιτεί τη χρησιμοποίηση τριών ακέραιων παραμέτρων n, ℓ και m_ℓ, οι οποίες παράμετροι ονομάζονται κβαντικοί αριθμοί.

Ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός (ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin, m_s) αναφέρεται σε μια μαγνητική ιδιότητα των ηλεκτρονίων που λέγεται spin, με επιτρεπτές τιμές +1/2 και –1/2 (Ο m_s θα συζητηθεί στο επόμενο κεφάλαιο).

Πώς χαρακτηρίζονται οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί;

Κύριος κβαντικός αριθμός (n)

Δευτερεύων (ή αζιμουθιακός) κβαντικός αριθμός (ℓ)

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ

Ποια είναι η σημασία των κβαντικών αριθμών;

1. Κύριος κβαντικός αριθμός (*n*)

Επιτρεπτές τιμές: 1, 2, 3,… έως ∞

Καθορίζει την ενέργεια του *e* και το μέγεθος του τροχιακού.

Τροχιακά με τον ίδιο *n* ανήκουν στον ίδιο <u>φλοιό</u> (~~στιβάδα~~)

2. Δευτερεύων (ή αζιμουθιακός) κβαντικός αριθμός (ℓ)

Επιτρεπτές τιμές: 0, 1, 2,… έως (*n* – 1)

Καθορίζει το σχήμα του τροχιακού.

Τροχιακά με τον ίδιο ℓ ανήκουν στον ίδιο <u>υποφλοιό</u> (~~υποστιβάδα~~)

Χαρακτηρισμός υποφλοιών:

τιμή του ℓ	**0,**	**1,**	**2,**	**3,**	**4,**	**5, …**
χαρακτηρισμός υποφλοιού	***s*,**	***p*,**	***d*,**	***f*,**	***g*,**	***h*, …**

3. Μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ

Επιτρεπτές τιμές: από –ℓ έως +ℓ

Καθορίζει τον προσανατολισμό του τροχιακού στον χώρο.

$\boxed{\text{Αριθμός τροχιακών ενός υποφλοιού} = 2\ell + 1}$

Επιτρεπτές τιμές κβαντικών αριθμών και ατομικά τροχιακά

n	*ℓ*	Υποφλοιός	m_ℓ	Αριθμός τροχιακών σε έναν υποφλοιό	Συνολικός αριθμός τροχιακών σε έναν φλοιό
1	0	1*s*	0	1	1
2	0	2*s*	0	1	
2	1	2*p*	–1, 0, +1	3	4
3	0	3*s*	0	1	
3	1	3*p*	–1, 0, +1	3	
3	2	3*d*	–2, –1, 0, +1, +2	5	9
4	0	4*s*	0	1	
4	1	4*p*	–1, 0, +1	3	
4	2	4*d*	–2, –1, 0, +1, +2	5	
4	3	4*f*	–3, –2, –1, 0, +1, +2, +3	7	16

Παράδειγμα 7.8
Σχέση μεταξύ των τιμών των κβαντικών αριθμών

Εξακριβώστε ποιες από τις παρακάτω τριάδες κβαντικών αριθμών θα ήταν επιτρεπτές και ποιες όχι για ένα ηλεκτρόνιο ατόμου.

(α) $n = 0, \ell = 0, m_\ell = 0$ **(β)** $n = 1, \ell = 1, m_\ell = 0$

(γ) $n = 1, \ell = 0, m_\ell = 0$ **(δ)** $n = 2, \ell = 1, m_\ell = -1$

Απάντηση

(α) Μη επιτρεπτή (ο *n* δεν παίρνει ποτέ την τιμή 0)

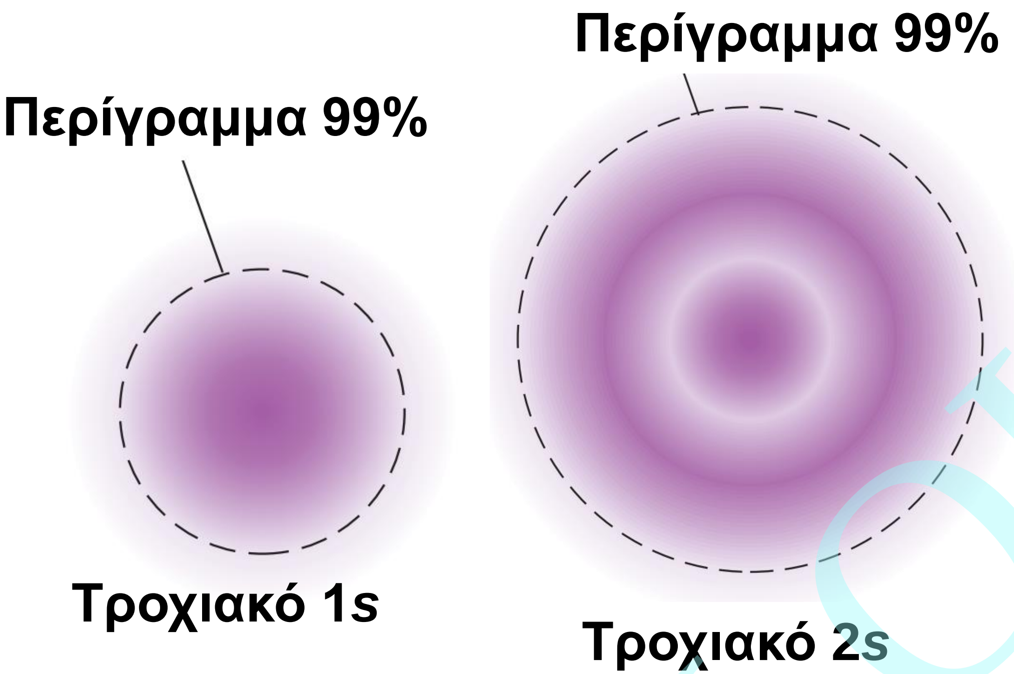
(β) Μη επιτρεπτή (ο ℓ δεν γίνεται ποτέ ίσος με τον *n*)

(γ) Επιτρεπτή

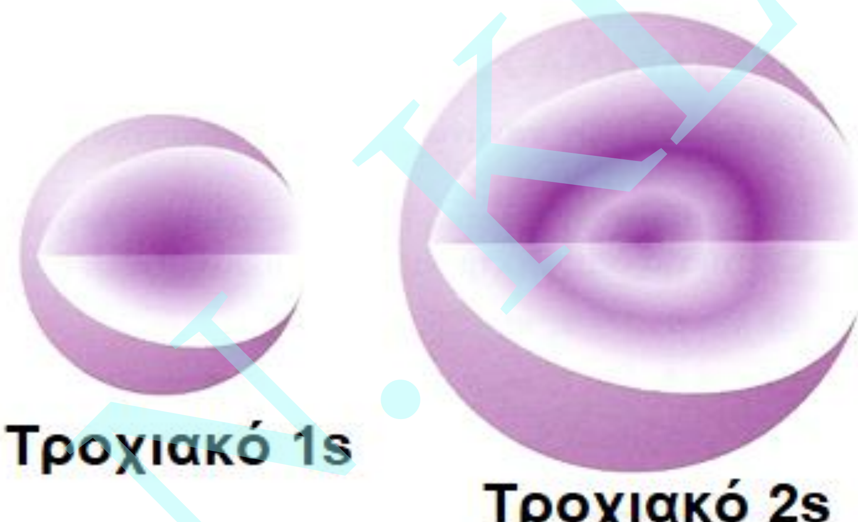
(δ) Επιτρεπτή

(β) Σχήματα ατομικών τροχιακών

Τα σχήματα των *s* τροχιακών

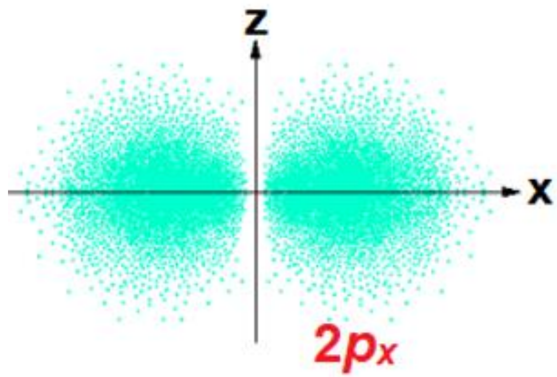


Διατομές της κατανομής ηλεκτρονικής πιθανότητας για s τροχιακά



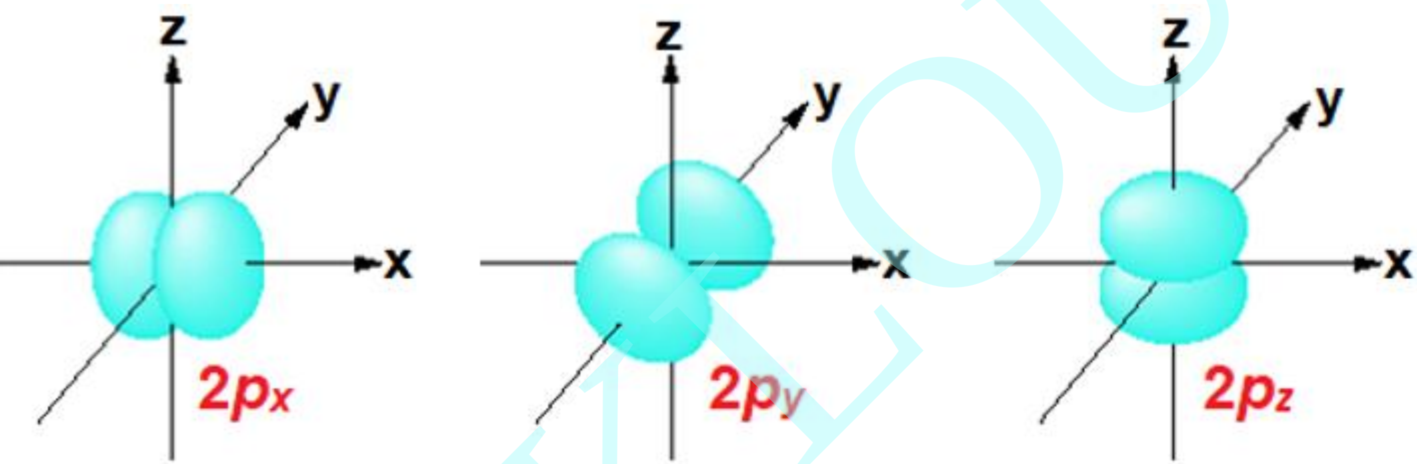
Διαγράμματα αποκοπής που δείχνουν το σφαιρικό σχήμα των τροχιακών *s*

Τα σχήματα των τριών *p* ατομικών τροχιακών



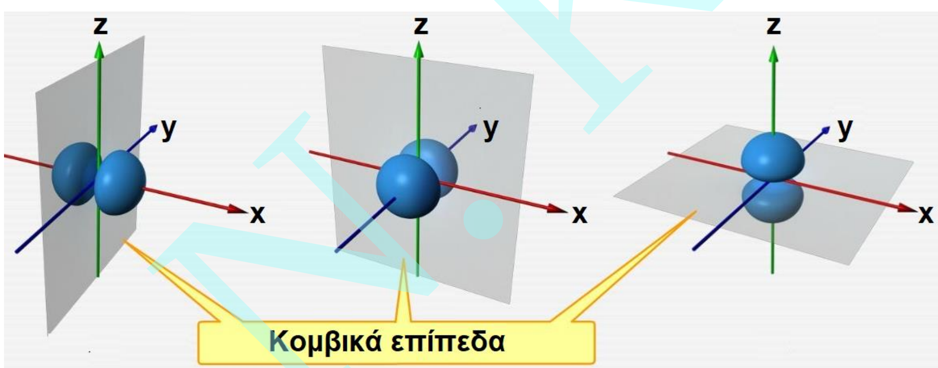
(*A*) Ηλεκτρονική κατανομή στο τροχιακό $2p_x$

Η κατανομή αυτή αποτελείται από δύο λοβούς <u>προσανατολισμένους κατά μήκος του άξονα *x*</u>.



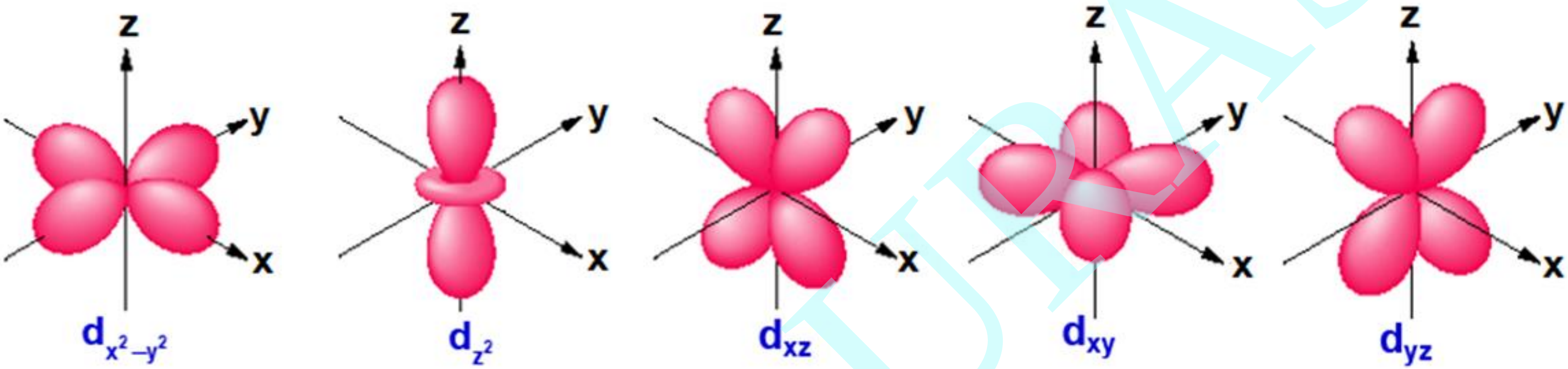
(*B*)

Τα σχήματα αυτά δίνουν τη γενική εικόνα και τον προσανατολισμό των τροχιακών, όχι όμως τη λεπτομερή ηλεκτρονική κατανομή που δίνει το (*A*).



Κομβικά επίπεδα: περιοχές όπου η πιθανότητα εύρεσης του e = 0
Αριθμός κομβικών επιπέδων = μαγνητικό κβαντικό αριθμό ℓ

Οριακές επιφάνειες και προσανατολισμοί των πέντε 3*d* ατομικών τροχιακών

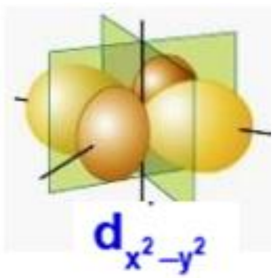


Οι δείκτες *xy*, *xz*, yz κ.λπ. των *d* τροχιακών σχετίζονται με τις τιμές του κβαντικού αριθμού m_ℓ.

Οι λοβοί των δύο πρώτων τροχιακών d_{x2-y2} και d_{z2} βρίσκονται <u>επί</u> των αξόνων *x* - *y* και *z*, αντίστοιχα, ενώ οι λοβοί των τριών υπολοίπων κατά μήκος διαγωνίων των αξόνων (<u>ανάμεσα</u> στους άξονες).

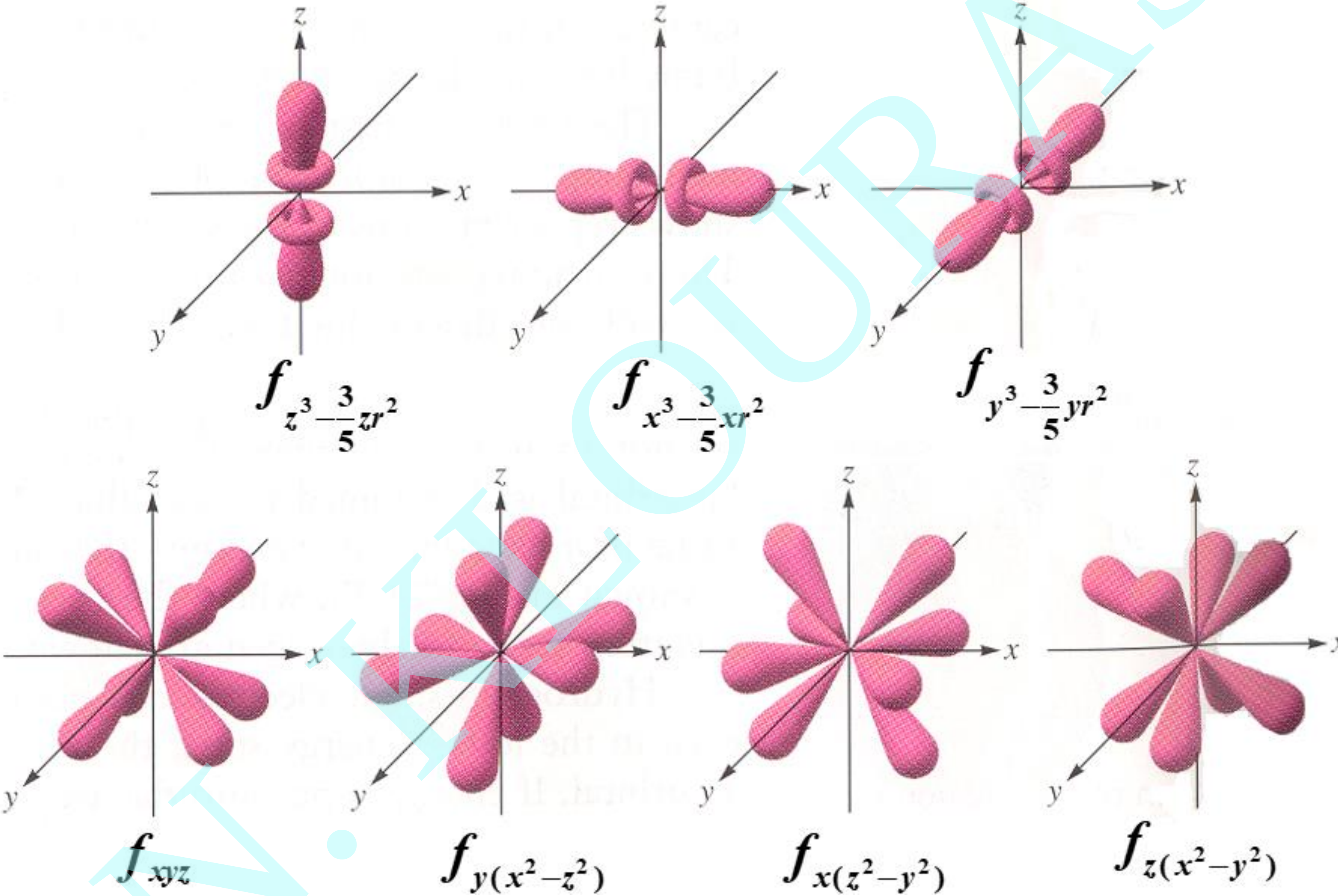
Τα πέντε *d* τροχιακά, εκτός μαγνητικού πεδίου, είναι ενεργειακώς εκφυλισμένα (έχουν την ίδια ενέργεια)

Τα *d* τροχιακά παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία των μεταβατικών μετάλλων.



Κομβικά επίπεδα σε *d* τροχιακά (ℓ = 2)

Οριακές επιφάνειες και προσανατολισμοί των επτά *f* ατομικών τροχιακών



Ρόλος των *f* τροχιακών: σημαντικός στη χημεία των λανθανοειδών-ακτινοειδών

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

7.6 Πόσο είναι το μήκος κύματος de Broglie ενός μορίου O_2 που κινείται με ταχύτητα 521 m/s; Είναι το μήκος κύματος πολύ μικρότερο ή πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρο ενός ατόμου (της τάξης των 100 pm);

7.7 Ποια από τα παρακάτω σημεία της θεωρίας του Bohr έρχονται σε αντίθεση προς τη θεωρία της αβεβαιότητας του Heisenberg και γιατί;
(α) Καθορισμένες στάθμες ενέργειας (β) Απλές κυκλικές τροχιές
(γ) Κβαντικοί αριθμοί (δ) Τροχιακά ηλεκτρονίων (ε) Εκπομπή και απορρόφηση φωτονίων.

7.8 Να υπολογισθεί η αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της ταχύτητας ενός σώματος μάζας 1 g και ενός ηλεκτρονίου, όταν η αβεβαιότητα της θέσεως είναι 10^{-8} cm. Ποιο συμπέρασμα εξάγεται από το αποτέλεσμα; ($m_e = 9{,}11 \times 10^{-31}$ kg)

7.9 Πόσοι υποφλοιοί υπάρχουν στον φλοιό N; Πόσα τροχιακά υπάρχουν στον υποφλοιό g;

7.10 Για τη λήψη εικόνων ατόμων υδρογόνου σε μόρια, χρησιμοποιούνται νετρόνια. Η ενέργεια (σε eV) που πρέπει να μεταδοθεί σε κάθε νετρόνιο μιας δέσμης νετρονίων για να έχουμε μήκος κύματος 10,0 pm, είναι
(α) 6,18 (β) 7,32 (γ) 8,18 (δ) 9,12
(1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J, $m_n = 1{,}675 \times 10^{-27}$ kg, $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ kg·m²/s)