مکانیک کوانتومی

بخش اول: درس نامه

* با **مدل اتمی دالتون** (اتم تجزیه ناپذیری)، **مدل اتمی تامسون** (لوله پرتوکاتدی و کشف الکترون) و **مدل اتمی رادرفورد** (اتم هسته دار) در شیمی عمومی آشنا شدید. در مدل اتمی رادرفورد باید الکترون با نشر امواج الکترومغناطیسی روی هسته سقوط کند (اما در واقعیت چنین نیست).

* **بونزن** یا لطیف نشری خطی اتم ها به ویژه هیدروژن باعث شد تا بسیاری از دانشمندان برای توجیه انرژی و طول موج این خطوط طیفی رابطه هایی ارائه دهند، مانند: (سری) بالمر، پاشن، ... اما نمی توانستند آن را به شکل علمی تفسیر کنند.

* **پلانک** با توجه به تابش جسم سیاه، مبادله ی انرژی میان نور و ذره های نوسان کننده ی دیوار جسم سیاه را کوانتیده دانست و اینیشتن در **پدیده ی فوتو الکتریک** ($h\nu = \frac{1}{2}m_e v_e^2 + W$) با به کار بردن نظریه ی پلانک، کوانتوم نور را **فوتون** نامید و انرژی آنها را $E = h\nu = hc\lambda^{-1}$ می دانست.

(h: ثابت پلانک برابر $6/62\times10^{-34} J.s$).

* پدیده های کوانتومی، توجیه طیف نشری خطی هیدروژن و نارسایی مدل اتمی رادرفور، **بور** را بر آن داشت تا یک مدل اتمی بر پایه ی فرض های زیر ارائه کند.

۱. اتم (هیدروژن) حالت های ایستایی دارد که در آنها، الکترون هنگام گردش به دور هسته، پرتویی نشر نمی کند (مدارهای دایره ای یا ترازهای انرژی پیرامون هسته).

۲. جابه جایی الکترون از یک حالت به حالت دیگر با جذب یا نشر نور همراه است ($\Delta E = h\nu$).

۳. اندازه حرکت زاویه ای الکترون ($L = r \times p = mvr$) هنگام گردش به دور هسته مضرب صحیحی از $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$ است ($mvr = n\bar{h}$).

از این رو دو نیروی کولنی و جانب به مرکز برای الکترون در حالت ایستا را برابر دانست و توانست نشان دهد:

$$r = a_o \frac{n^2}{Z} \quad , \quad E = (-13/6eV)\frac{Z^2}{n^2}$$

r: شعاع مدار یا تراز انرژی، E: انرژی الکترون روی مدار n ام، $a_o = 0/529\,\mathring{A}$: شعاع بور است.

در این مدل اتمی رفتن الکترون $n = \infty$ به معنای یونش است و تفاوت انرژی دو تراز برابر است با:

$$\Delta E = h\nu = hc\lambda^{-1} = hc\bar{\nu} = -(13/6eV)Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

www.ShimiPedia.ir

* مدل **اتمی بور** تنها برای توجیه رفتار **اتم هیدروژن و گونه های تک الکترونی**، مانند He^{+}، Li^{2+}، ... به کار می رود.

* **دوبروی** با توجه به ویژگی یا رفتار دوگانه ی فوتون (موجی- ذره ای)، آن را برای الکترون نیز به کار برد، بر این اساس $p \times \lambda = h$ (p : اندازه حرکت خطی و λ طول موج و h ثابت پلانک) است.

* **اصل عدم قطعیت هایزنبرگ** نشان می دهد که تعیین هم زمان مکان و اندازه حرکت یک ذره (مانند الکترون به ویژه در دقت نتیجه) با محدودیت همراه است:

$$\Delta p_x.\Delta x \geq \frac{h}{2} \quad \text{یا} \quad \Delta E.\Delta t \geq \frac{h}{2}$$

از این رو هرچه مکان ذره را دقیق تر به دست آوریم، خطا در به دست آوردن اندازه حرکت ذره در همان لحظه بیش تر است.

* **شرودینگر** (پایه گذار مدل کوانتومی و مکانیک موجی) براساس رفتار دوگانه ی الکترون و تأکید بر رفتار موجی آن گفت، می توان ویژگی های الکترون را با یک معادله ی موج (ψ) توصیف نمود (در مدل شرودینگر الکترون نسبیتی نیست و نکته ای از اسپین الکترون دیده نمی شود، بعدها می بینید که اسپین الکترون کاردیراک و نتیجه **اصل طرد پائولی** است). در این مدل به پیشنهاد بورن، احتمال جایگزین قطعیت ها شده است. ψ^2(یا $\psi^* \psi$) برای شرودینگر چگالی ابر الکترونی و برای بورن احتمال یافتن الکترون در بخشی از فضای پیرامون هسته است. معادله ی شرودینگر برای اتم هیدروژن (گونه ها تک الکترونی) کامل حل می شود ولی برای اتم های چندالکترونی به روش های تقریبی (اختلال، واریاسیون، ...) نیاز است.

* معادله ی شرودینگر از تابع موج یک تار مرتعش به صورت زیر به دست می آید: T: انرژی جنبشی، p : اندازه حرکت، V: انرژی پتانسیل، E: انرژی کل).

$$p.\lambda = h \quad , \quad T = E - V \quad , \quad p^2 = 2mT$$

$$y = r \sin wt \rightarrow \psi = A.\sin 2\pi vt = A\sin \frac{2\pi ct}{\lambda} = A\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

اگر دوبار از ψ برحسب x مشتق بگیریم و به جای λ^2 هم ارز آن یعنی:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{p^2} = \frac{h^2}{2mT} = \frac{h^2}{2m(E-V)}$$

را جایگزین کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = -\frac{-8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi \rightarrow \frac{-\bar{h}^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

www.ShimiPedia.ir

اگر جمله ی $\left(\frac{-\bar{h}^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V\right)$ را عملگر هامیلتونی $(\hat{H})$ بدانید، می توان گفت با تأثیر عملگر هامیلتونی بر تابع موج ψ، دوباره تابع موج ψ با یک مقدار ثابت E (انرژی کل) به دست می آید. از این رو در مکانیک کوانتوم باید عملگر هر کمیت فیزیکی را بر ψ اثر داد تا مقدار آن کمیت به دست آید. توجه کنید ψ باید خوش رفتار باشد (تک مقدار، معین، پیوسته، بهنجار، مشتق پذیر).

* عملگرهای پرکاربرد در مکانیک کوانتوم به شرح زیر است:

$$\hat{x}=x\ ,\ \hat{p}_x=-i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}\ ,\ \hat{H}=\frac{-\bar{h}}{2m}\nabla^2+V$$

* **اصل موضوعه (پذیره های) مکانیک کوانتومی** به شرح زیر است:

۱. حالت سیستم دینامیکی با n ذره در لحظه t با ψ مشخص می شود (تابع حالت) و می تواند بر حسب متغیرهای مکانی و زمانی بیان شود.

۲. عبارت $\psi^*\psi$ (ψ^* مزدوج ψ است) متناسب با احتمال یافتن ذره یا سیستم در لحظه ی t در بخشی از فضاست.

۳. برای هر متغیر دینامیکی (مکان، اندازه حرکت، انرژی ...) سیستم یک عملگر (اپراتور) هست، که از ویژگی های ریاضی آن عملگر می توان به خواص فیزیکی آن متغیر دینامیکی رسید.

۴. اگر برای تعیین یک کمیت فیزیکی سیستم روی ψ عمل کند و $\hat{\alpha}\psi=a\psi$ به دست آید به ψ ویژه تابع و به a ویژه عملگر α می گویند.

۵. اگر $\hat{\alpha}$ برای یک خاصیت فیزیکی سیستم و ψ تابع حالت سیستم باشد، با شرط $\hat{\alpha}\psi=a\psi$ همه ی اندازه گیری ها روی این سیستم برای به دست آوردن مقدار a همواره یک جواب ندارد و باید به صورت زیر میانگین گرفته شود:

$$<\alpha>=\frac{\int\psi^*\hat{\alpha}\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}=\frac{<\psi\,|\,\alpha\,|\,\psi>}{<\psi\,|\,\psi>}$$

* **بهنجار (نرمالیزه)** بودن یک تابع به این معنی است که مرجع تابع موج انتگرال پذیر بوده و در $\pm\infty$ به صفر میل می کند، یعنی:

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

* اگر ψ **بهنجار** نباشد می توان آن را در ضریبی به نام **ضریب بهنجار شدگی** ضرب نمود تا نرمال گردد.

* متعامد یا ارتوگونال بودن دو تابع موج به این معنی است که $\int\psi_1\psi_2 d\tau=0$ باشد (این انتگرال را **انتگرال همپوشانی** می نامند).

* اگر ψ_1 و ψ_2 بهنجار (نرمال) و متعامد (ارتوگونال) باشد، آنها را بهنجار- متعامد یا ارتونرمال می نامند یعنی:

www.ShimiPedia.ir

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \begin{cases} \xrightarrow[i=j]{} = 1 \\ \xrightarrow[i\neq j]{} = 0 \end{cases}$$

* **عملگری خطی** است که برای آن داشته باشیم:

$$\hat{A}[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \quad , \quad \hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x)$$

* **عملگری هرمیتی** است که $\int \psi_i^* \hat{\alpha} \psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{\alpha}\psi_i)^* d\tau$ باشد (ویژه مقدار عملگرهای هرمیتی روی تابع خوش رفتار، حقیقی است).

* **جابه جا دو عملگر** $\hat{A}$ و $\hat{B}$ به صورت زیر بیان می شود:

$$[\hat{A} \text{ و } \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

اگر حاصل این جابه جا گر صفر باشد، این دو عملگر جابه جا پذیرند و کمیت های فیزیکی وابسته به این دو عملگر را هم زمان با دقت زیاد می توان اندازه گیری نمود و یا این که این دو عملگر ویژه توابع مشترک دارند. اگر حاصل جابه جا گر صفر نشد، هیچ یک از این ویژگی ها را ندارند.

* مهم ترین خواص عملگرها به صورت زیر است:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$$
$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0$$
$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$
$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$
$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$$

* **معادله ی وابسته به زمان شرودینگر** به صورت زیر است:

$$\hat{H}\psi = i\bar{h}\frac{\partial \psi}{\partial t}$$

* **حالت ایستا** حالتی است که در آن چگالی احتمال با زمان تغییر نمی کند یعنی:

$$|\psi_{(x,t)}|^2 = |\psi_{(x)}|^2$$

* احتمال یافتن ذره در $a \le x \le b$ برابر با $\int_a^b |\psi_{(x)}|^2 \, dx$ است.

* در معادله شرودینگر، وجود جمله ی انرژی پتانسیل حل آن دشوار می سازد، از این رو با درک ذره در جعبه، آن را بررسی می کنیم. ذره ای را در نظر بگیرید که تنها در راستای x در جعبه ای به طول l رفت و آمد می کند. این جعبه دیوارهایی با انرژی پتانسیل بی نهایت دارد، که از فرار ذره جلوگیری می کند، در حالی که انرژی پتانسیل درون جعبه ثابت (صفر) است.

www.ShimiPedia.ir

اگر حرکت موجی ذره، سینوسی باشد (مانند امواج ایجاد شده در یک رشته سیم به طول l): در $x=0$ و l، دامنه ی این موج ها صفر است (گره)، توجه دارید که $\sin\theta$ در $\theta=0,\pi,2\pi,...,n\pi$ برابر صفر است.

$$\theta=n\pi\ ,\ l=\frac{n\lambda}{2}\rightarrow\frac{n\pi}{l}=\frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\psi_n=A.\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)=A.\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

اگر از ψ_n دوبار نسبت به x مشتق بگیریم و در معادله ی شرودینگر جای دهیم، $E=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$ به دست می آید.

* رابطه ی $E=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$ نشان می دهد که با افزایش طول جعبه (l) فاصله میان ترازهای انرژی به تدریج کاهش می یابد و در $l=\infty$ تغییر انرژی پیوسته می شود (رفتار کلاسیک). انرژی حالت پایه $(n=1)$ یعنی E_1 صفر نیست و برابر با $\frac{h^2}{8ml^2}$ است (حتی در صفر کلوین) که به آن **انرژی نقطه ی صفر** می گویند (با اصل عدم قطعیت توجیه می شود).

* حل معادله ی شرودینگر برای ذره در جعبه ی سه بعدی به ابعاد a و b و c، انرژی را به صورت $E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$ به دست می دهد.

* تفاوت انرژی برای جابه جایی ذره از یک حالت کوانتومی به حالت دیگر برابر است با:

$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{(2n+1)h^2}{8ml^2}$$

* ترازهای انرژی در جعبه ی مکعبی به ضلع $E_n=(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\frac{h^2}{8ml^2}$ بیان می شوند، که برخی از انرژی های مجاز آن در جدول زیر آمده است:

n_x,n_y,n_z	۱۱۱	۲۱۱	۱۲۱	۱۱۲	۲۲۱	۱۲۲	۲۱۲	۱۳۱	۳۱۱	۱۱۳	۲۲۲
$\left(\times\frac{h^2}{8ml^2}\right)$	۳	۶	۶	۶	۹	۹	۹	۱۱	۱۱	۱۱	۱۲

* در این جدول برخی حالت ها با اعداد کوانتومی گوناگون دارای انرژی یکسانی هستند، مانند حالت های ۱۲۱ و ۱۱۲ و ۲۱۱ (سه دسته تابع موج مستقل و گوناگون) که حالت های گوناگون یک سیستم به شمار می روند.

شمار تابع موج های گوناگون و مستقل (خطی) با ویژه مقدار یکسان، **چندگانگی یا تبهگنی** آن تراز انرژی نام دارد.

www.ShimiPedia.ir

* **انرژی جنبشی های چرخشی کوانتیده اند**. ذره ی به جرم m که پیرامون نقطه ی ثابتی به فاصله r از آن می چرخد (و در هر ثانیه v دور می زند) سرعت زاویه ای و خطی آن برابر است با:

$$\omega = 2\pi\upsilon \ , \ v = r\omega$$

در بررسی چرخش یک سیستم چند ذره ای (صلب)، ω کمیت مهمی است، زیرا برای همه ی ذره های این سیستم ω یکسان است در حالی که v آنها با توجه به تفاوت در r، متفاوت است.

انرژی جنبشی کلاسیک این سیستم برابر است با:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

($L = I\omega$: اندازه حرکت زاویه ای، $I = \sum m_i r_i^2$: عزم جبری یا گشتاور اینرسی) در دیدگاه کوانتومی داریم:

$$L = I\omega = \sqrt{J(J+1)}\bar{h} \ , \ J = 0,1,2,...$$

$$E_{rot} = J(J+1)\frac{\bar{h}^2}{2I}$$

* تفاوت انرژی میان ترازهای انرژی چرخشی با $\Delta E_{rot} = E_{J+1} - E_J = \frac{(J+1)\bar{h}^2}{I}$ مشخص می شود.

* قاعده انتخاب در طیف سنجی چرخشی، $\Delta J = \pm 1$ است.

* **انرژی جنبش های ارتعاشی نیز کوانتیده هستند**، $E_{v\ i} = (v+\frac{1}{2})h\upsilon_o$ و $v = 0,1,2,...$ و $\upsilon_o = (2\pi)^{-1}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ است.

* **انرژی نقطه ی صفر** $E_{vib} = \frac{1}{2}h\upsilon_o$ و قاعده ی انتخاب در طیف سنجی ارتعاشی $\Delta v = \pm 1$ است.

* **اندازه حرکت زاویه ای** کمیتی برداری $(\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p})$ و برابر است با:

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \underbrace{(yp_z - zp_y)\vec{i}}_{L_x} + \underbrace{(zp_x - xp_z)\vec{j}}_{L_y} + \underbrace{(xp_y - yp_x)\vec{k}}_{L_z}$$

در نگاه کوانتومی $L_x = -i\bar{h}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ و $L_y = -i\bar{h}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$ و $L_z = -i\bar{h}\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$ و $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ است.

* چون $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ است، پس $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ ویژه ی توابع مشترک دارند، حال اگر ψ ویژه تابع $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ باشد:

$$\hat{L}_z\psi = m_l\bar{h}\psi \ , \ \hat{L}^2\psi = l(l+1)\bar{h}^2\psi$$

* m_l تصویر l را روی محور z می دهد از این رو: $\cos\theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$

*

www.ShimiPedia.ir

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\bar{h}\hat{L}_z\ ,[\hat{L}_y,\hat{L}_z]=i\bar{h}\hat{L}_x\ ,\ [\hat{L}_z,\hat{L}_x]=i\bar{h}\hat{L}_y$$

$$[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=[\hat{L}^2,\hat{L}_y]=[\hat{L}^2,\hat{L}_x]=0$$

* از حل معادله ی شرودینگر برای اتم هیدروژن سه عدد کوانتومی n و l و m_l به دست می آید که اندازه، شکل و جهت گیری اوربیتال ها را در فضا مشخص می کنند.

* n: **عدد کوانتومی اصلی** است که شماره ی لایه ی الکترونی، شماره زیرلایه ها در آن لایه و اندازه اوربیتال را نشان می دهد.

$$n=1,2,...,7,\infty$$

* l: **عدد کوانتومی سمتی یا اوربیتالی** است که اندازه ی حرکت زاویه ای کل اتم و نوع زیرلایه را نشان می دهد (شمار اوربیتال های موجود در یک لایه زیرلایه برابر با $2l+1$ است).

$$l=\underset{s}{0}\ \underset{p}{1}\ \underset{d}{2}\ ,...,n-1$$

* m_l: **عدد کوانتومی مغناطیسی** است که توصیف کننده ی مؤلفه ی z اندازه حرکت زاویه ای و مشخص کننده جهت گیری اوربیتال در فضاست.

$$m_l=-1,-1+1,...,0,...,+1$$

* معادله ی شرودینگر برای اتم هیدروژن و گونه های تک الکترونی مانند He^+ و Li^{2+} و ... کامل حل می شود، در حالی که برای گونه های چند الکترونی حل دقیقی نداشته و به ناچار روش های تقریبی را به کار می بریم.

* در اتم هلیم، جمله ی پتانسیل دفعه ی دو الکترون **عامل اختلال** است، از این رو انرژی اتم هلیم را دو برابر اتم هیدروژن با یک جمله اضافی (E': انرژی اختلال) در نظر می گیریم.

$$E^o_{He}=2E_H+E'$$

سپس E' را از روی $<E'>=\dfrac{\int\psi^{o*}\dfrac{e^2}{r_{12}}\psi^{o*}d\tau}{\int\psi^o\psi^o d\tau}$ به دست می آوریم.

* **در روش واریاسیون**، یک تابع موج (ψ) از روی شرایط مرزی حدس می زنیم، سپس میانگین انرژی آن را از روی $<E>=\dfrac{\int\phi^*\hat{H}\phi d\tau}{\int\phi^*\phi d\tau}$ به دست می آوریم. $<E>$ به دست آمده حتماً از انرژی واقعی بیش تر است، زیرا سیستم همیشه در $E_{\min}$ است. با مینیمم کردن انرژی (مشتق E نسبت به متغیر مستقل و برابر صفر قرار دادن) نتیجه بهینه می شود.

www.ShimiPedia.ir

* **اسپین** گشتاور زاویه ای ذاتی الکترون است، **دیراک** پایه گذار مکانیک کوانتوم نسبیتی الکترون، توانست اسپین الکترون را به دست آورد. $\hat{S}_z\psi = m_s\bar{h}\psi$ و $[\hat{S}^2,\hat{S}_x]=0$ و ویژه مقدار $\hat{S}^2$ برابر $s(s+1)\bar{h}^2$ است $(s=0,\frac{1}{2},1,...)$ و $m_s=-s,...,+s$ است.

* **پائولی** بیان کرد توابع حاصل از اسپین و اوربیتال برای یک مجموعه الکترونی باید پاد متقارن (فرد) باشد از این رو هیچ دو الکترونی در اتم نیست که هر چهار عدد کوانتومی آنها برابر باشد.

www.ShimiPedia.ir