



اصل موضوعه ای از شیمی کوانتومی

بیان اصل عدم قطعیت هایزنبرگ و معادله موجی شرودینگر

اصل موضوعه ای از شیمی کوانتومی

✓ عدم قطعیت هایزنبرگ

تعیین مکان و اندازه حرکت یک توپ به طور دقیق امکان پذیر است، اما در مورد الکترون ها در مداری فرضی چگونه است؟؟

برای تعیین موقعیت الکترون باید از فوتونی با طول موج حدود طول موج است. ولی طبق $\Delta x = \pm \lambda$ الکترون یا کمتر استفاده شود. پس میزان خطا حدود اصل بقای اندازه حرکت (مومنتوم) فوتون میتواند تمام یا بخشی از اندازه حرکت خود را به الکترون منتقل کند. پس عدم قطعیت در اندازه گیری اندازه حرکت

$$\text{محاسبه خواهد شد؛ } \Delta P = \pm \frac{h}{\lambda} \text{ بصورت}$$

استفاده کنیم، تا با دقت بسیار بالایی $\lambda \rightarrow 0$ اگر بخواهیم از موجی که موقعیت الکترون را تعیین کنیم آن گاه موجب عدم قطعیت بزرگی در $\Delta X \rightarrow 0$ پس امکان پذیر نیست که با $\Delta P \rightarrow \infty$ تعیین اندازه حرکت الکترون شده ایم! دقت بسیار بالایی همزمان موقعیت و اندازه حرکت ذره ای مثل الکترون را تعیین کرد، این اصل بصورت زیر بیان میشود:

$$\frac{h}{4\pi} \leq \Delta P \cdot \Delta X$$

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ یک محدودیت بنیادی جهت اندازه گیری هم زمان مکان و اندازه حرکت ذرات میکروسکوپی ایجاد میکند، پس در مدل اتمی بور اندازه شعاع یا انرژی که ارایه میشود نمیتواند مقادیر واقعی باشند، بلکه آنها مقادیر متوسط هستند یکی از نواقص نظریه بور عدم تبعیت از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است.

متر بر ثانیه را محاسبه کنید. $\Delta V = 0.1$ (مثال) عدم قطعیت در تعیین مکان الکترونی با

$$\frac{h}{4\pi} \leq \Delta p \cdot \Delta x$$

$$5.27 \times 10^{-35} = \Delta x \cdot \Delta V \cdot m \rightarrow 5.27 \times 10^{-35} = \Delta x \cdot 0.1 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\Delta x = 0.000578 \text{ m} = 0.578 \text{ mm}$$

معادله موجی شرودینگر ✓

فیزیک کلاسیک توجیه رفتار ذرات ماکروسکوپی را با استفاده از چند اصل (معادلات نیوتون) بررسی میکند، و در مکانیک کوانتومی و یا مکانیک موجی با ارایه چندین اصل و فرضیه (معادلات شرودینگر) رفتار ذرات میکروسکوپی توجیه میشود. این معادلات همانند اصول فیزیک کلاسیک از نظر ریاضی منشا اثبات ندارند بلکه بر پایه یک واقعیت استوارند و بعبارتی معادله شرودینگر بر اساس چندین پذیره ارایه شده است.

تمام خواصی که در دنیای ماکروسکوپی برای اجسام قائل هستیم، مانند مکان، سرعت و اندازه حرکت، معادل آنها در دنیای میکروسکوپی نیز برای ذرات وجود دارد. در حالی که مکانیک کلاسیک هیچ محدودیتی در احتمال تعیین مکان و سرعت یک ذره ندارد، مکانیک کوانتومی بر پایه نظریه آمار و احتمالات استوار است. اساس مکانیک کوانتومی بر معادله موجی شرودینگر استوار است که در برگیرنده هر دو خاصیت موجی و ذره ای ذرات میکروسکوپی مثل الکترون است. در سال ۱۹۲۷ شرودینگر با توجه به نظریه های دو بروی و هایزنبرگ معادلات اساسی مکانیک کوانتومی را ارائه کرد.

شرودینگر پیشنهاد نمود که ذرات میکروسکوپی مثل الکترون ها که خاصیت موجی دارند را میتوان همانند توابع Ψ امواج الکترومغناطیسی در فیزیک کلاسیک بوسیله توابع موج مربوط به آنها بررسی کرد. این توابع موج با نماد دامنه موج در نقطه ای از فضای تعریف شده در مختصات $\Psi(x, y, z)$ (سای) نمایش داده میشود. به طوری که میباشد. یک تابع موج شبیه امواج الکترومغناطیسی دارای مقادیر مثبت و در بعضی از نواحی و (x, y, z) دکارتی مقادیر منفی در نواحی دیگر است. از این نظر هم فاز بودن توابع موج در تشکیل پیوند بسیار مهم است. انرژی از معادله شرودینگر بدست میاید. Ψ_j الکترون با تابع موج

$$H\Psi_j = E_j\Psi_j$$

میباشد. این معادله جواب های زیادی دارد، Ψ_j مقدار ویژه انرژی با تابع موج E_j عملگر انرژی و H در این معادله H را تابع ویژه عملگر Ψ_j میباشد. E_j مربوط می شود و انرژی هر حالت j که در هر حالت به مقدار خاصی از مینامند.

بطور کلی در مکانیک موجی، برای هر کمیت مانند انرژی جنبشی، اندازه حرکت، انرژی پتانسیل و غیره یک عملگر خاص وجود دارد، که با عمل کردن آن روی تابع موج، خود تابع موج ضربدر مقدار ثابتی بدست می آید، که مقدار که هامیلتونی نامیده شده، بصورت معادله H ثابت همان خاصیت فیزیکی مربوط به عملگر میباشد. عملگر انرژی زیر تعریف میشود:

$$H = T + V$$

به ترتیب عملگر های انرژی جنبشی و پتانسیل میباشد، در سیستم مختصاتی دکارتی هامیلتونی V و T که در آن به صورت معادله زیر قابل تعریف است:

$$H = \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right]$$

جرم الکترون است. برای این که بتوانیم انرژی الکترون را از طریق معادله شرودینگر m ثابت پلانک و h و در آن بدست آوریم، باید تابع موج الکترون مشخص باشد. برای بدست آوردن تابع موج الکترون باید معادله دیفرانسیلی درجه دوم که از معادلات قبل حاصل شده است را حل کرد.

$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi = E \psi$$

ذره در جعبه یک بعدی

از حل معادله شرودینگر میتوان توابع موج و انرژی آنها را بدست آورد. ساده ترین حالت معادله شرودینگر هنگامی مجاز به حرکت باشد و ضمناً هیچ گونه پتانسیلی در محدوده a در مسافت x است، که ذره فقط در یک بعد (به عبارتی برای این ذره از جعبه یک بعدی خارج نشود، باید $V(x) = 0$ به آن اعمال نشود یعنی $0 \leq x \leq a$. $V(x) = \infty$ پتانسیل خارج از آن محدوده بی نهایت باشد بنابراین در این حالت معادله شرودینگر بصورت زیر میشود:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

معادله اخیر را بصورت معادله زیر نیز میتوان نوشت:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi(x)$$

باید از توابعی باشد، که اگر از آن دو بار مشتق گرفته شود، خود تابع را در مقدار ثابتی ایجاد $\psi(x)$ طبق معادله فوق، کند. از جمله این نوع توابع سینوسی، کسینوسی و نمایی هستند. معادله اخیر یک معادله دیفرانسیلی درجه دو حل کنیم، جواب زیر حاصل میشود: $\psi(x)$ است که اگر آن را برای بدست آوردن $y'' + ay = 0$ "همگن از نوع

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

است بنابراین الزاما باید $\cos 0 = 1$ است، بنابراین باید دو عبارت معادله فوق صفر باشد. چون $\psi(x)$ در $X=0$ باشد. چون در صورتی که صفر شود در تمام نقاط محدوده $A \neq 0$ است، بنابراین باید $\sin 0 = 0$ از طرفی چون $B = 0$ برابر با صفر می شود! که این حالت از لحاظ فیزیکی نامفهوم است. چون بهر حال الکترون در $\psi(x)$ تابع $0 \leq x \leq a$ جعبه یک بعدی قرار دارد. بنابراین تابع موج الکترون در جعبه یک بعدی بصورت زیر در می آید:

$$\psi(x) = A \sin kx$$

پس: $\psi(x) = 0$ ، $x = 0$ مانند نقطه $x = a$ چون در نقطه ی

$$\psi(a) = A \sin ka = 0$$

باشند، برابر با صفر است: π سینوس زوایایی که مضرب صحیحی

$$ka = n\pi \quad n=1, 2, 3, \dots$$

در نتیجه:

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

نمیتواند در $\psi(x)$ قابل قبول نیست، زیرا همان طور که قبلا ذکر شد تابع $n=0$ توجه کنید که در معادله فوق، تمام نقاط صفر باشد.

از معادلات اخیر معادله موج الکترون، در جعبه یک بعدی بصورت زیر بیان می شود:

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

از احتمال یافتن الکترون در جعبه استفاده میکنیم، که طبقاً باید این احتمال برای کل A برای محاسبه مقدار برابر با یک باشد. اصطلاحاً در این حالت گفته میشود، **تابع نرمالیزه** شده است. شکل ریاضی $0 < x < a$ محدوده احتمال حضور الکترون در کل جعبه و یا نرمالیزه شدن تابع موج بصورت زیر است:

$$\int_0^a \psi_n^2(x) dx = 1$$

با استفاده از دو معادله اخیر میتوان نوشت:

$$A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1$$

از حل معادله انتگرالی فوق، مقدار دامنه موج مشخص میشود:

$$A^2 \left(\frac{a}{2}\right) = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

در این صورت معادله تابع بصورت کامل حاصل می شود:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

برای محاسبه مقدار انرژی ذره، یا تابع موج باید عملگر انرژی را بر روی تابع موج اعمال کرد، یعنی:

$$\begin{aligned} \frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) &= \frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ &= \frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \left(\frac{2}{a}\right)^{0.5} \left(\frac{n\pi}{a}\right) \frac{d}{dx} \cos \frac{n\pi}{a}x \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \left(\frac{n^2\pi^2}{a^2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ &= \frac{n^2h^2}{8ma^2} \psi(x) \end{aligned}$$

با مقایسه معادله اثبات شده، با معادله موج ذره در جعبه در نهایت معادله زیر حاصل میشود:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2}, n=1,2,3,\dots$$

یک انرژی خاص n معادله اخیر نشان می دهد، انرژی ذره در جعبه یک بعدی کوانتیزه است، برای هر عدد کوانتومی وجود دارد. $\psi_n(x)$ و یک تابع موج خاص E_n

به تنهایی دارای مفهوم فیزیکی مستقیم نیست، و همانند دامنه امواج الکترومغناطیسی بطور (ψ) تابع موج شرودینگر اطلاعاتی در مورد احتمال وجود الکترون هنگامی که (ψ^2) مستقیم قابل اندازه گیری نمی باشد. اما مربع تابع موج برابر با احتمال $(\Delta x \Delta y \Delta z) \psi^2(x, y, z)$ در یک سطح انرژی مجاز به سر میبرد، به ما می دهد. به عبارت دیگر می باشد. لازم به ذکر است که اطلاعات حاصل از (x, y, z) حول نقطه $\Delta x \Delta y \Delta z$ وجود ذره در حجم کوچک موقعیت الکترون به صورت احتمال می باشد، زیرا بر اساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ تعیین دقیق موقعیت الکترون در حالتی با انرژی خاص غیر ممکن است.

مثال) فرکانس فوتون لازم برای تحریک الکترون، در جعبه یک بعدی با طول ۱۰ آنگستروم از تراز اول به تراز سوم را محاسبه کنید.

حل:

$$\Delta E = E_3 - E_1 = \frac{n_3^2 h^2}{8ma^2} - \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2} = h\nu$$

$$\nu = \frac{h}{8ma^2} (n_3^2 - n_1^2) = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8(9.11 \times 10^{-31})(10 \times 10^{-10})^2} (9 - 1)$$

$$\nu = 7.28 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

پایگاه تخصصی آکادمی شیمی ایران

@iran_chemistry_academy

علیرضا حسینی