Fundamentele cuantice ale materiei

Științe ale naturii - Chimie

www.enciclopul.ro

Ideea unei teorii care să unifice conceptul de energie cu cel de materie a fost a fizicianului german Max Planck, care a observat că radiația emisă de corpurile „negre" care, în fizica clasică este considerată energie, se poate comporta ca materie. Împreună cu alți oameni de știință precum Niels Bohr (cunoscut pentru modelul atomic despre care vom vorbi în una din părțile următoare ale acestei serii), Louis de Broglie (care a propus dualismul undă-corpuscul pentru toate particulele, pe care îl vom aborda în primele două materiale ale acestei serii), Erwin Schrödinger (care ne-a oferit o înțelegere asupra particulelor și pisicilor închise în cutii) și Albert Einstein (care a ajutat teoria cuantică să fie validată, cu ajutorul demonstrației sale pentru efectul fotoelectric).

1. Elementele care anticipează teoria cuantică a materiei

Un element fundamental, fără de care înțelegerea chimiei/fizicii cuantice este imposibilă este noțiunea de undă electromagnetică. Explicată în secolul al XIX-lea de James Clerk Maxwell drept o compunere de două oscilații perpendiculare, una a inducției electromagnetice $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ și cealaltă a intensității câmpului electric $\overrightarrow{\mathrm{E}}$. Într-un mediu omogen și izotrop, viteza tuturor undelor electromagnetice este egală, prin urmare:

$$\lambda\nu = c$$

unde λ este lungimea de undă, iar ν este numărul de undă (frecvența).

O altă observație este legea lui Wien, care formulează principiul radiației corpurilor „negre", considerat inexistent de mecanica newtoniană și de termodinamica clasică. Acesta spune că lungimea de undă cea mai mare emisă de un corp se poate calcula, în funcție de temperatură, astfel:

$$\lambda_m \mathrm{T} = \mathrm{W}$$

unde $\mathrm{W} = 2.898 \cdot 10^6\ \mathrm{K} \cdot \mathrm{nm}$

Cea de-a doua lege care reformulează mecanica clasică este principiul cuantizării energiei formulat de Max Plank, care corelează energia undei electromagnetice cu frecvența, după bine-cunoscuta lege:

$$\mathrm{E} = h\nu$$

unde $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J $\cdot$ s.

Aplicație. Ce viteză poate să-i fie imprimată unui atom cu masa m prin ridicarea frecvenței sale de la ν_0 (frecvența de stare fundamentală) la o frecvență excitată ν.

Soluție. Scriem legea de conservare a energiei:

$$\frac{mv^2}{2} = h\left(\nu - \nu_0\right) \rightarrow v = \sqrt{\frac{2h\left(\nu - \nu_0\right)}{m}}$$

Experimental, aceste tranziții se observă în spectru ca linii de absorbție și nu ca benzi continue, dovadă a cuantizării energiei pe niveluri discrete de forma E_k, liniile urmând să apară pentru numerele de undă care satisfac condiția:

$$\nu = \frac{1}{h}\left(E_m - E_n\right)$$

unde m și n sunt două numere întregi oarecare.

Rydeberg a observat experimental o dependență de acest tip pentru atomul de hidrogen, care are forma:

$$\frac{1}{\lambda} = \mathcal{R}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

unde m și n sunt două numere întregi cu $m > n$.

2. Noțiuni de electromagnetism al particulelor cuantice

Pentru o undă staționară de inducție $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ și intensitate electrică $\overrightarrow{\mathrm{E}}$, se definește intensitatea totală a undei:

$$\overrightarrow{\mathrm{S}} = \mu_0 \overrightarrow{\mathrm{E}} \times \overrightarrow{\mathrm{B}}$$

unde μ_0 este permeabilitatea magnetică.

Densitatea de energie a undei va fi:

$$\rho = \frac{1}{2}\left(\varepsilon_0 \mathrm{E}^2 + \frac{\mathrm{B}^2}{\mu_0}\right)$$

unde ε_0 este permitivitatea electrică.

Folosind aceste noțiuni, vom defini noțiunea de funcție de undă, care este esențială în toate studiile unor particule folosind modelelor cuantice:

$$\Psi\left(\overrightarrow{r}, t\right) = \sqrt{\varepsilon_0}\ \mathrm{E}\left(\overrightarrow{r}, t\right) = \frac{\mathrm{B}\left(\overrightarrow{r}, t\right)}{\sqrt{\mu_0}}$$

În timp ce intensitatea undei este:

$$\rho\left(\overrightarrow{r},t\right) = \Psi^2\left(\overrightarrow{r},\, t\right)$$

unde $(\overrightarrow{r},t) = (x,y,z,t)$ reprezintă coordonata spațiu-timp a sistemului.

Folosind aceste noțiuni, putem defini intensitatea a două unde interferente după legea:

$$\rho = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1 \cdot \rho_2$$

care ilustrează faptul că intensitatea la interferență poate fi modulul diferenței intensităților (cazul destructiv), suma lor (cazul constructiv) sau orice valoare din intervalul descris de aceste două extreme (cazul intermediar).

Folosind cunoștințele relativiste și observația faptului că experimentele cu fotoni individuali par a reproduce, la scară statistică, comportamentul undelor, s-a tras concluzia că fotonii particule cu energie și impuls individuale, poartă și „informația" unui comportament ondulatoriu. Impulsul relativist al fotonului are formula:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Această formulă a fost extinsă de fizicianul de Broglie pentru a determina lungimea de undă a oricărei particule, după legea simplă:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

3. Metoda de calificare a sistemelor cuantice

Pentru a rezolva problemele care presupun sisteme cuantice, este utilă cunoașterea ecuației lui Schrödinger și a metodei ei de rezolvare. Astfel, ecuația are forma generală:

$$\nabla^2\Psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0$$

unde ∇^2 este operatorul Laplacian notat ca:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

În general, pentru a rezolva o ecuație Schrödinger, este necesară rescrierea funcției de undă ca un produs între două funcții liniar-independente, una de timp, cealaltă de poziție:

$$\Psi\left(\overrightarrow{r},t\right) = \psi\left(\overrightarrow{r}\right) \cdot e^{\frac{\mathrm{iEt}}{\hbar}}$$

Așadar, în modelele care urmează, vom discuta cele mai importante aproximări și interpretări ale sistemelor chimiei cuantice folosind această ustensilă a ecuațiilor Schrödinger. *Urmează*: utilizarea operatorilor de analiză scalară și

vectorială în rezolvarea problemelor de mecanică cuantică, modelul particulelor în cutii și aplicația acestuia la sisteme chimice cu legături π conjugate alifatice (modelul 1,3-butadienei) sau aromatice (modelul benzenului).