1.2 Фізичні основи квантової хімії

План

1. Випромінювання абсолютно чорного тіла. Дискретний характер енергії. Формула Планка. Квант енергії. Відкриття фотона. Фотоелектричний ефект.
2. Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Корпускулярно-хвильова природа електромагнітного випромінювання. Формула Ейнштейна. Співвідношення де Бройля. Корпускулярні та хвильові властивості електрона. Рівняння Шредінгера.
3. Принцип невизначеності Гейзенберга. Виміри у класичній і квантовій механіці. Інтерпретація невизначеностей. Принцип Гейзенберга, як фундаментальний закон природи.

Наприкінці XIX та початку XXстоліття з’явилися експериментальні факти, пояснити які в рамках класичних уявлень фізики не вдалося. Наприклад випромінювання абсолютно чорного тіла. Виникнення квантової теорії пов’язане з описом випромінювання з малого отвору в стінці печі – так званого рівноважного електромагнітного випромінювання абсолютно чорного тіла.

Абсолютно чорним тілом називають ідеальне тіло, що повністю поглинає випромінювання будь-якої довжини хвилі. Як модель абсолютно чорного тіла розглянемо ізотермічну порожнину з дуже вузьким отвором. Випромінювання потрапляє в цю порожнину через отвір і відбивається від внутрішніх стінок нескінченно багато разів, у результаті чого практично повністю поглинається. Усередині порожнини встановлюється теплова рівновага випромінювання з її стінками.

Невелика частина електромагнітного випромінювання виходить із отвору і може бути зареєстрована. На основі експериментальних даних було побудовано графіки залежностей відносної інтенсивності випромінювання від довжини хвилі при різних температури(рис. 2.1).

Дані залежності називаються спектральним розподілом (спектром) електромагнітного випромінювання.

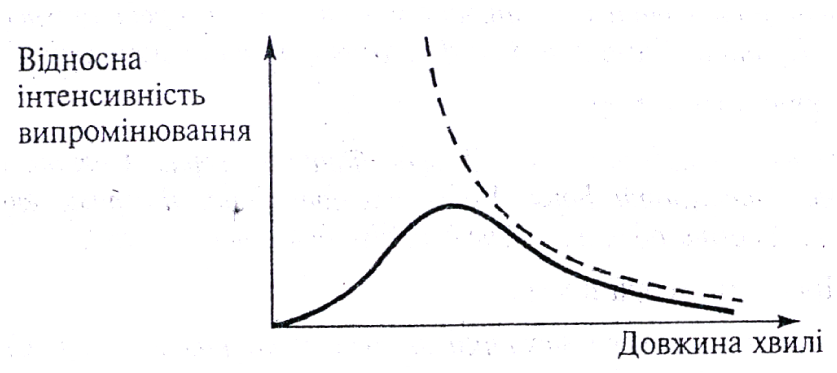


Рис. 2.1 – Випромінювання абсолютно чорного тіла (суцільна лінія – експериментальні дані, пунктирна – розрахунок по формулі Релея – Джинса)

З рис.2.1 виходить, що спектр випромінювання абсолютно чорного тіла як функція довжини хвилі λ має лише один максимум, положення якого залежить від температури стінок Т, а інтенсивність випромінювання зменшується до нуля в обидва боки від цього максимуму – у бік коротких і в бік довгих хвиль. Якщо температура порожнини підвищується, то зростає інтенсивність у максимумі, а довжина хвилі максимуму поглинання зсувається при збільшенні температури у бік коротких хвиль – блакитного світла, - і далі у фіолетову область.

Відповідно до класичних уявлень, речовину можна розглядати як континуальну систему осциляторів, кожний з яких коливається з певною частотою. У результаті таких коливань і відбувається електромагнітне випромінювання.

Середня енергія осцилятора з частотою ν при рівноважній температурі T дорівнює k, де k – стала Больцмана. При цьому щільність розподілу випромінювання, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги з системою осциляторів дорівнює

8π2kT/С2

С – швидкість світла

Наведений вираз являє собою закон Релея – Джинса. Цей закон передбачає більшу щільність випромінювання у короткохвильовій області (пунктирна лінія рис. 2.1). Такий прогноз фізики назвали ультрафіолетовою катастрофою. Однак їхній висновок суперечив експериментальним даним (суцільна лінія рис. 2.1).

Макс Планк досліджував цю проблему і мав змогу знайти її розв’язання тільки на основі нових не властивих класичній фізиці уявлень.

Планк припустив, що енергія окремого осцилятора замість класичного безперервного розподілу приймає дискретний ряд значень. Це припущення привело до зміни формули для середньої енергії осцилятора і дозволило пояснити результати експерименту.

Як відомо, дискретними називають величини, які змінюються певними стрибками (порціями). Планк припустив, що енергія осцилятора із частотою ѵ є дискретною величиною. Вона може приймати значення кратні hѵ, тобто

Е=nhν (2.1)

де n – ціле число=0,1,2,3,…

Отже, можливі значення енергії утворять дискретний ряд

0, hν, 2hν, 3hν,…nhν (2.2)

Планк увів сталу h, названу квантом дії. Відтоді стала h і рівняння для енергії (2.1) мають ім’я Планка.

Величина h має розмірність [енергія х час] і приймає однакове значення для всіх частот коливань. На сьогодні стала Планка визначена з великою точністю

h= 6,6260693(11)·10-34Дж.с

З формули Планка (2.1) виходить також, що енергія випромінюється (або поглинається) не безупинно, а окремими порціями, кратними hν. Ці порції енергії назвали квантами енергії(від [лат.](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BD%D1%81%D1%8C%D0%BA%D0%B0_%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D0%B0) quantus — скільки) ([англ.](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D1%96%D0%B9%D1%81%D1%8C%D0%BA%D0%B0_%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D0%B0) *quantum*, [нім.](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D1%96%D0%BC%D0%B5%D1%86%D1%8C%D0%BA%D0%B0_%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D0%B0" \o "Німецька мова) *Quant n*).

Квант – це найменша величина, на яку може змінюватись енергія Е=hν (1.2)

Таким чином, енергія електромагнітного випромінювання прямо пропорційна його частоті, а стала Планка – це коефіцієнт переходу від частоти випромінювання до енергії.

Відомо частота випромінювання обернено пропорційна довжині хвилі   
ν= (2.3)



С = 3,0·108м/с

З формул (2.2), (2.3) виходить що чим більша частота випромінювання, тим більша його енергія і тим менша довжина хвилі. З урахуванням формули (2.3) рівняння для енергії кванта(2.2) можна записати у вигляді

Е= (2.4)



Тоді для жовтих кольорів з довжиною хвилі 589 нм легко обчислити величину кванта енергії

Е=



Таким чином при випромінюванні або поглинанні світла з довжиною хвилі 589нм атом може випромінювати, або поглинати енергію тільки порціями, кратними отриманій величині 3,37·10-19 Дж.

Своє припущення Планк назвав квантовою гіпотезою. Відкриття кванта енергії – найважливіша подія в фізиці.

2. Відкриття електрона

Реальність електронів була доведена фізиками при вивченні так званих катодних променів.

Якщо до двох електродів, що запаяні у скляну трубку (круксова трубка) у якій перебуває розріджений газ, прикласти велику напругу (=10000 вольт), вона викликає руйнування атомів газу на електрони і позитивно заряджені іони (рис 2.2).

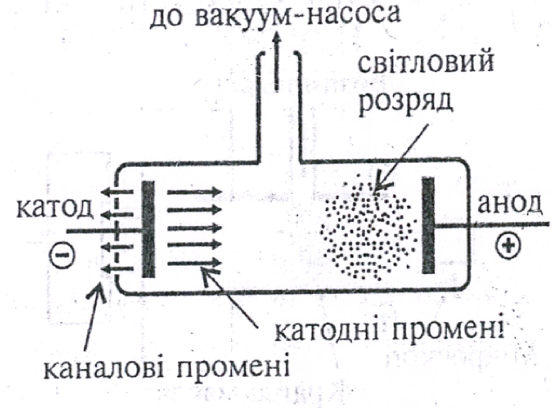


Рис. 2.2 – Схема пристрою круксової трубки

Електрична напруга змушує електрони рухатися у напрямку до анода,а позитивно заряджені іони –у напрямку до катода трубки. Електрони утворять так звані катодні промені, а позитивні іони – каналові промені. Якщо в катоді пророблені отвори (канали), позитивні іони проходять через них і викликають світіння того краю скляної трубки, у якій вони потрапляють. Електрони що рухаються в трубці, можна спостерігати, якщо на їхньому шляху поставити екран, електрони викликають світіння. Коли електрони, що утворюють катодні промені, рухаються в напрямку до анода, вони зіштовхуються із атомами газу і в результаті чого виникає світловий розряд. Такий розряд відбувається у неонових рекламних трубках.

Англійський фізик Джозеф Джон Томсон вивчав одночасне відхилення катодних променів в електричному і магнітному полях і виявив, що ці промені цілком однорідні і їхній питомий заряд завжди однаковій і не залежить від того, які гази використовують в досліді. Обмірювана Томсоном величина питомого заряду електронів склала 1,76·108Кл/г. Уточнене сьогодні значення цієї величини становить:

=1,7588·108Кл/Т



Томсон припустив, що частинки, які утворюють катодні промені, являють собою не що інше, як передбачені Стонеєм – електрони.

Наступні вдосконалення приладу Томсона , де він визначав співвідношення



Привели до створення мас-спектрометра

Масс-спектрометрія – сучасний метод визначення ізотопного і хімічного складу речовини.

Величину заряду е визначив Роберт Маллікен (1911р.)

Виникаючі при іонізації повітря електрони прилипали до крапельок масла. При цьому крапельки здобували один, два або декілька електронних зарядів. Міллікен спочатку вимірював швидкість вільного падіння заряджених крапельок у повітрі з відомою в’язкою. Потім він вимірював напругу, яку необхідно прикласти до пластин конденсатора, щоб змусити крапельки масла нерухомо зависнути між пластинами. Міллікен обчислив, що заряд на будь-якій крапельці масла завжди яіляє собою число, кратне величині заряду одного електрона 1,6\*10-19Кл. У наш час заряд електрона е і його маса ме визначені з високою точністю:

е = - 1,60217653(14) \* 10-19 Кл

ме = 9,1093826(16) \* 10-31 Кл

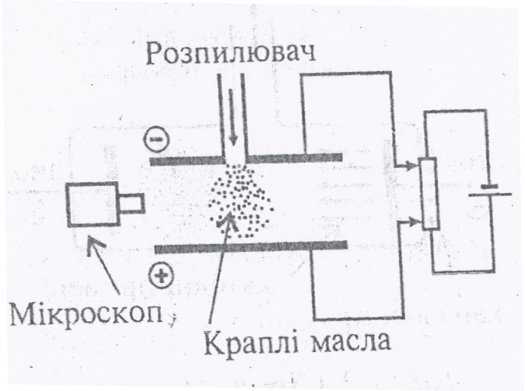


Рис. 2.3 – Схема приладу Міллікена

Фотоелектричний ефект. У 1905 році увагу фізиків привернув так званий фотоелектричний ефект (фотоефект). Він являє собою випущення електронів при опроміненні металу видимим світлом ( електромагнітне випромінювання з досить короткою довжиною хвилі). Однак це випускання відбувається за умови, що довжина хвилі падаючого світла не менша якогось граничного значення, характерного для даного металу. Кінетична енергія електронів лінійно залежить від частоти (рис. 2.4), причому випускання електронів може відбуватися навіть при дуже низьких інтенсивностях падаючого світла.

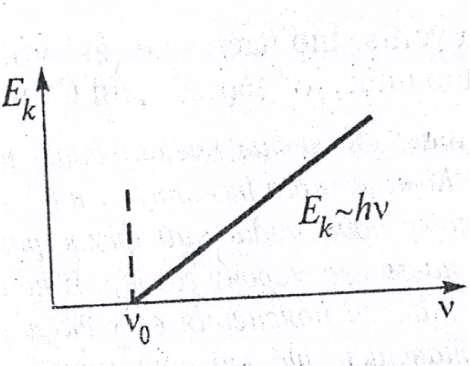


Рис. 2.4 – Залежність енергії фотоелектрона від частоти падаючого світла

Для пояснення фотоефекту Альберт Ейнштейн скористався квантовою гіпотезою Планка і припустив, що світлові хвилі поводяться як частинки, енергія яких дорівнює hν ( у 1926 році ці частинки назвуть фотонами). Коли фотон зіштовхується з поверхнею металу, він може вибити електрон, передавши йому свою енергію hν. Але це відбудеться тільки у тому випадку, якщо передана енергія hν перевищить енергію звязку електрона з металом ( так звану роботу виходу) тоді:

hν = +



де hν – енергія, що одержують електрони, – кінетична енергія, з якої вони залишають метал, а – робота виходу металу. Якщо частота випромінювання мала, то його енергія hν може бути менша, ніж робота виходу . Тоді випускання електронів не відбувається.

