

Интересные вопросы

КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Shaolin-irk

Курс «Квантовая механика и квантовая химия», несомненно, является одним из наиболее сложных в программе университетского образования. И причина даже не в том, что с этим разделом среднестатистический школьник почти не сталкивается, а в том, что при изучении этого курса от студента требуется глубокое понимание не только химии, но и физики с математикой.

Основное достижение в этой области, на личный взгляд автора, заключается в придании четкого физического и химического смысла математическим функциям и переменным, полученным в ходе решения чисто математических уравнений. Вниманию читателей предлагается подборка утверждений, которые даются буквально на первых лекциях курса, и попытка их анализа.

Электрон – волна или частица?

Этот вопрос волновал исследователей с момента открытия электрона. Действительно, даже при минимальном усилии можно увидеть коренные различия в понятиях волна и частица: волна способна огибать преграды (*явление дифракции*), частица – нет; волна занимает все доступное ей пространство, в то время как частица локализована в пространстве. Но для электрона нарушались все законы – это частица, одновременно обладающая способностью огибать препятствия. В результате ученым пришлось смириться с фактами и ввести понятие *корпускулярно-волновой дуализм*. Самый смелый шаг в этом направлении был сделан Луи де Бройлем, который объединил два мира – мир волн и мир частиц – одним выражением:

$$h\nu = mc^2,$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, m и ν – масса частицы и частота волны. После небольших преобразований мы получим выражение, связывающее импульс частицы (p) и длину волны (λ):

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

Почему электрон не падает на ядро?

Согласно принятой на начало XX века модели атома, последний представляет собой положительно заряженное ядро, вокруг которого движутся электроны по эллиптическим орбитам (*модель Резерфорда*).

Однако такая модель вызвала у физиков вполне закономерный вопрос: раз электрон постоянно движется, он должен терять свою энергию и в результате «упасть» на ядро. Почему же этого не происходит?

На помощь пришло еще одно положение квантовой механики – принцип неопределенности Гейзенберга, который гласит, что невозможно одновременно точно определить импульс (p) и положение (x) электрона в пространстве. Математически этот принцип записывается следующим образом:

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar / 2$$

(где $\hbar = h/2\pi$ – приведенная постоянная Планка, h - постоянная Планка)

Руководствуясь этим принципом можно провести следующие рассуждения: при падении электрона на ядро его положение будет известно с точностью, соответствующей размеру ядра. Тогда неопределенность в импульсе возросла бы настолько, что увеличение кинетической энергии $E = p^2/(2m_e)$ составило бы порядка 10^{10} раз (!) и просто разрушило бы ядро.

Правда, в последующих спорах с преподавателями, автор получил более грамотный ответ: все приведенные выше рассуждения – это следствие, а **причина** – «Божья воля» (по выражению одного из преподавателей).

Страшный сон студента, или уравнение Шредингера

В 1926 г. Шредингер предложил свое знаменитое уравнение:

$$H\Psi = E\Psi$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi = E\Psi,$$

где m – масса электрона, \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π , U – потенциальная энергия электрона, E – полная энергия электрона, ∇^2 - оператор Лапласа, представляющий собой вторую производную от функции Ψ по каждому из направлений трехмерного пространства (x, y, z).

Самое важное в этом уравнении – волновая функция Ψ («пси»). При решении задач квантовой механики на волновую функцию накладывают важное ограничение:

функция должна быть регулярной, т.е. одновременно непрерывной, однозначной и конечной. Данные условия следуют из физической природы электрона:

- 1) электрон всегда существует и не может вдруг исчезнуть, затем вдруг появиться – условие непрерывности;
- 2) электрон не может быть в двух местах одновременно – условие однозначности;
- 3) при бесконечном удалении от ядра вероятность встретить электрон стремится к нулю – условие конечности функции.

При этом самой функции не удалось придать определенный физический смысл, а вот ее квадрат есть мера вероятности обнаружить электрон в данной точке в данный момент времени.

Квантовые числа

Найти точное решение уравнения Шредингера удалось только для трех типов объектов – жесткий ротатор, частица в потенциальном ящике и водородоподобные атомы. Нас как химиков интересуют именно водородоподобные атомы – атомы, состоящие из ядра и одного электрона (H, He⁺, C⁵⁺ и т.д.). Больше всего внимания уделялось атому водорода как наиболее реальному физическому объекту. В результате был получен набор чисел, которые назвали квантовыми. А волновую функцию, определяемую набором трех квантовых чисел, было решено называть *атомной орбиталью*. Итак, какие же это числа?

Главное квантовое число n принимает значения, равные 1, 2, 3 и т.д. и отвечает за *энергию* атомной орбитали.

Орбитальное (азимутальное) квантовое число l («эль») принимает значения 0, 1, 2...($n-1$) и отвечает за *вид* атомной орбитали¹. В более привычном виде это квантовое число записывается через буквенное обозначение – s, p, d и f.

Магнитное квантовое число m_l принимает целые значения от $-l$ до $+l$ (включая ноль)² и отвечает за ориентацию атомной орбитали в пространстве. Так для p-орбитали ($l = 1$) возможны три ориентации – p_x , p_y и p_z .

Позже было введено еще одно квантовое число – спиновое m_s , связанное с движением электрона вокруг собственной оси и принимающее значения $\pm 1/2$.

¹ Если говорить более строго: орбитальное квантовое число определяет подуровень энергетического уровня, задаваемого главным квантовым числом. – Прим. ред.

² Другими словами, магнитное квантовое число m_l принимает $2l+1$ значений.

Атомная орбиталь

Прежде чем продолжить, хотелось бы задать читателю вопрос – как изобразить атомную орбиталь? Не спешите с ответом, ведь он не так очевиден. Взяв почти любую книгу по общей химии, мы обязательно в первых главах найдем рисунок с подписью вроде «Вид атомных орбиталей» с изображением s-орбитали в виде шара, трех гантелеобразных p-орбиталей и пяти d-орбиталей. Но так ли это на самом деле?

Вспомним определение атомной орбитали – это волновая функция, задаваемая набором трех квантовых чисел, т.е. $\Psi = f(n, l, m_l)$. А теперь вспомним уроки алгебры: для построения графика зависимости $y=f(x)$ необходимо двухмерное пространство (две координатных оси), для функции $y=f(x, z)$ уже нужно трехмерное пространство (три координатных оси). Тогда для изображения атомной орбитали нам необходимо четырехмерное пространство! Что на нынешнем уровне развития науки невозможно³. Поэтому на вопрос о возможности изображения атомной орбитали можете смело давать отрицательный ответ.

А что же тогда изображают в учебниках? Чаще всего изображают угловую составляющую атомной орбитали, т.е. зависимость волновой функции от орбитального и магнитного квантового числа.

Заключение

Подведем небольшой итог. Прежде всего, хочется отметить, что приведенные автором рассуждения базируются как на собственных впечатлениях от курса квантовой химии, так и на немногочисленных спорах с преподавателями, а также на прочитанной литературе. В статье сделана попытка показать читателю, что выводы квантовой химии представляют собой не просто набор цифр, а обладают реальным физическим смыслом. При этом химическая интуиция, абсолютно необходимая при проведении экспериментов, имеет немалое значение и в области, которая на первый взгляд так далека от химии, а фактически является ее неотъемлемой частью.

³ Многомерные пространства уже давно стали объектом исследования математиков и физиков, но это только абстракции. В нашем трехмерном пространстве мы можем изобразить лишь проекции многомерных геометрических фигур.

Простая аналогия: на плоском листе бумаги (двухмерное пространство) мы не можем нарисовать трехмерную фигуру (а только ее двухмерные проекции). - Прим. ред.

