



Κ. Α. Τσίπη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ  
**ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

ΤΟΜΟΣ Ι  
Αρχές  
Κβαντικής Χημείας


$$H\psi = E\psi$$

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο βιβλίο αυτό, που έχει κατεξοχή εκπαιδευτικό σκοπό, γίνεται μια προσπάθεια προσέγγισης του χώρου της Χημείας που είναι γνωστός ως Κβαντική Χημεία.

Στο φοιτητή της Χημείας, αλλά και στον μη ειδικό χημικό η Κβαντική Χημεία φαίνεται να είναι ένας κυκεώνας διαφορετικών εξισώσεων, ολοκληρωμάτων, μητρών τελεστών και άλλων μαθηματικών εννοιών και σχέσεων. Έτσι δημιουργείται η εντύπωση ότι σπουδάζοντας κανείς την Κβαντική Χημεία χάνει τα ενδιαφέροντά του για τη Χημεία και μάλιστα ότι μετατοπίζεται από το Χημικό Εργαστήριο σε κάποιο Μαθηματικό Σπουδαστήριο. Οι εντυπώσεις όμως αυτές είναι λαθεμένες.

Συμφωνώ απόλυτα πως η Κβαντική Χημεία έχει μια αναπόφευκτη μαθηματική δομή και πως η γλώσσα της είναι στην ουσία η γλώσσα των μαθηματικών. Πίσω όμως από κάθε μαθηματική έννοια και σχέση κρύβονται φυσικές έννοιες που ενδιαφέρουν άμεσα το Χημικό, αφού αποτελούν θεμελιώδεις έννοιες της Χημείας. Οι έννοιες λοιπόν αυτές, καθώς επίσης και ο τρόπος εφαρμογής των θεωρητικών μεθόδων σε προβλήματα χημικής δομής και συμπεριφοράς, είναι τα στοιχεία εκείνα που ενδιαφέρουν περισσότερο την Κβαντική Χημεία. Είναι προφανές πως όλοι οι μοντέρνοι Χημικοί πρέπει να είναι εξοικειωμένοι με τους νόμους και τη μεθοδολογία της Κβαντικής Χημείας, αφού έτσι εξοπλίζονται με ένα ακόμα ισχυρό ερευνητικό εργαλείο που συμπληρώνει το Ερευνητικό Χημικό Εργαστήριο. Γι' αυτό είναι σήμερα διεθνώς αποδεκτό ότι το γνωστικό πεδίο της Κβαντικής Χημείας πρέπει ν' αποτελεί μέρος της μόρφωσης όλων των Χημικών.

Στο βιβλίο αυτό που αποτελεί τον πρώτο τόμο της σειράς των μαθημάτων της Κβαντικής Χημείας δίνεται η στοιχειώδης μεθοδολογία της Κβαντικής Χημείας και η κβαντοχημική μελέτη της ατομικής δομής. Η ύλη που περιέχεται διαιρείται σε οκτώ κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια ιστορική σκιαγράφηση της Κβαντικής Χημείας και παρουσιάζεται, σε γενικές γραμμές, η σημερινή κατάσταση και οι προοπτικές της.

Στο δεύτερο κεφάλαιο δίνονται οι θεμελιώδεις έννοιες και οι νόμοι της Κβαντομηχανικής με τη μαθηματική τους διατύπωση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στους κβαντομηχανικούς τελεστές και τους γραμμικούς διανυσματικούς χώρους.

Στο τρίτο κεφάλαιο δίνονται ορισμένες εφαρμογές και λύσεις της εξίσωσης Schrödinger σε απλά κβαντομηχανικά συστήματα, όπως είναι τα φρέατα δυναμικού και με βάση τις λύσεις ερμηνεύονται ορισμένες κβαντομηχανικές έννοιες.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται το υλοκυματικό πρότυπο του ατόμου και δίνονται τα διάφορα χαρακτηριστικά του.

Στο πέμπτο κεφάλαιο εξετάζονται οι βασικές προσεγγιστικές μέθοδοι της κβαντομηχανικής περιγραφής των πολυηλεκτρονικών συστημάτων, με παραδείγματα εφαρμογής τους.

Στο έκτο κεφάλαιο εισάγεται η έννοια του spin του ηλεκτρονίου και δίνεται η μορφή των πολυηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων.

Στο έβδομο κεφάλαιο συζητείται η έννοια της ηλεκτρονικής στροφορμής και της επαγόμενης μαγνητικής ροπής και περιγράφονται οι καταστάσεις των πολυηλεκτρονικών συστημάτων.

Όλα τα κεφάλαια έχουν γραφεί με γνώμονα το χαμηλό σχετικά επίπεδο γνώσεων των Χημικών στα μαθηματικά, έτσι ώστε και ο μέσος φοιτητής να μην αντιμετωπίζει προβλήματα κατά τη μελέτη.

Υποδείξεις σχετικές με λάθη και τυπογραφικές αβλεψίες, που τυχόν υπάρχουν στο βιβλίο, θα είναι ευπρόσδεκτες.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
1.1. Ιστορική σκιαγράφηση της Κβαντικής Χημείας	2
1.2. Σημερινή κατάσταση και προοπτικές της Κβαντικής Χημείας	12
Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	15
<b>2. ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ</b>	<b>19</b>
2.1. Εισαγωγή	20
2.2. Ορισμός και στοιχειώδεις ιδιότητες των τελεστών	21
2.3. Εξίσωση Schrödinger	27
2.3.1. Η εξαρτώμενη από το χρόνο υλοκυματική εξίσωση	28
2.3.2. Η ανεξάρτητη από το χρόνο υλοκυματική εξίσωση	31
2.3.3. Η εξίσωση Schrödinger ως εξίσωση διάχυσης	35
2.4. Κβαντομηχανικοί τελεστές και τρόπος δημιουργίας τους	36
2.5. Τελεστής Hamilton - Ατομικές μονάδες	40
2.6. Κυματοσυναρτήσεις και η φυσική τους ερμηνεία	44
2.7. Οριακές συνθήκες - Κβάντωση	47
2.8. Καθαρές καταστάσεις και υπερθέσεις - Αρχή της υπέρθεσης	50
2.9. Κανονικοποίηση κυματοσυναρτήσεων	52
2.10. Ορθογωνικότητα και ορθοκανονικότητα των κυματοσυναρτήσεων	53
2.11. Πλήρη σύνολα ορθοκανονικών συναρτήσεων - Το αξίωμα του αναπτύγματος	54
2.12. Ανάλυση και μετασχηματισμός Fourier	58
2.13. Διανύσματα και κυματοσυναρτήσεις - Μηχανική των μητρών	61
2.13.1. Γραμμικοί διανυσματικοί και συναρτησιακοί χώροι. Χώρος Hilbert	61
2.13.2. Συμβολισμός Dirac ή συμβολισμός bracket	63
2.13.3. Βασικά στοιχεία της άλγεβρας των μιγαδικών διανυσματικών χώρων. Οι μήτρες στην κβαντομηχανική	64
2.13.4. Τελεστές προβολής ή προβολικοί τελεστές	69
2.13.5. Εκπροσώπηση των τελεστών με μήτρες	71
2.13.6. Μερικά ακόμα στοιχεία της πλήρους ισοδυναμίας των κυματοσυναρτήσεων και των διανυσμάτων	75
2.13.7. Εκπροσώπηση των διανυσμάτων βάσης με μήτρες	77
2.13.8. Αλλαγή συνόλου βάσης	79
2.14. Ερμιτιανοί τελεστές και η σημασία τους	81
2.15. Εκφυλισμός κβαντικών καταστάσεων - Ορθογωνικά εκφυλισμένα ιδιοδιανύσματα	85
2.16. Αναμενόμενες τιμές και τελεστές	88
2.17. Χρονική εξέλιξη - Σταθερές της κίνησης	90
2.18. Ταυτόχρονος προσδιορισμός δυναμικών μεταβλητών - Κοινά σύνολα ιδιοσυναρτήσεων τελεστών	93

2.19.	Αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg η αρχή της απροσδιοριστίας	96
2.20.	Το πρόβλημα ιδιοτιμών στην κβαντομηχανική του Schrödinger και στη μηχανική των μητρών του Heisenberg	101
2.20.1.	Ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα μητρών	102
2.20.2.	Μερικά σπουδαία θεωρήματα της μηχανικής των μητρών	109
2.21.	Εκπροσώπηση με μήτρες της εξίσωσης Schrödinger	111
2.22.	Θεμελιώδη αξιώματα της κβαντομηχανικής	115
	Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	117

### 3. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΙ ΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ SCHRÖDINGER ΣΕ ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 123

3.1	Εισαγωγή	123
3.2.	Μεταφορική κίνηση	126
3.2.1.	Το ηλεκτρόνιο σε μονοδιάστατο φρέαρ δυναμικού	126
3.2.2.	Το ηλεκτρόνιο σε δισδιάστατο φρέαρ δυναμικού	135
3.2.3.	Το ηλεκτρόνιο σε τρισδιάστατο φρέαρ δυναμικού	140
3.2.4.	Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο	142
3.3.5	Θεωρία του ελεύθερου ηλεκτρονίου	144
3.2.6	Φράγμα δυναμικής ενέργειας - Το φαινόμενο της σήραγγας	152
3.3.	Δονητική κίνηση	156
3.3.1	Μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής	156
3.3.2.	Τρισδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής	163
3.4.	Περιστροφική κίνηση	164
3.4.1	Το ηλεκτρόνιο σε κυκλικό φρέαρ δυναμικού	164
3.4.2.	Το ηλεκτρόνιο σε σφαιρικό φρέαρ δυναμικού	173
3.5.	Διαγράμματα συσχέτισης	173
	Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	177

### 4. ΥΛΟΚΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ 181

4.1.	Εισαγωγή	181
4.2.	Άτομο υδρογόνου και υδρογονοειδή άτομα	182
4.2.1.	Εισαγωγή	182
4.2.2.	Αναγωγή κίνησης δύο σωματιδίων σε κίνηση ενός	184
4.2.3.	Αλλαγή συστήματος συντεταγμένων - Σύστημα σφαιρικών πολικών συντεταγμένων	187
4.2.4.	Λύση των εξισώσεων $\Phi(\varphi)$ , $\Theta(\theta)$ και $R(r)$	191
4.3.	Ατομικά τροχιακά και ηλεκτρονικά νέφη	199
	Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις $R_{n,l}(r)$ και ενέργεια των τροχιακών	202
	Γωνιακές κυματοσυναρτήσεις, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ και σχήματα των τροχιακών	212
	Συναρτήσεις ολικής πυκνότητας και πλήρες σχήμα των τροχιακών	228
	Σφαιρική συμμετρία των υδρογονοειδών ατόμων και του συνδυασμού ΑΟ ορισμένης τιμής $l$	230
	Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	232

<b>5.</b>	<b>ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ</b>	235
5.1.	Εισαγωγή	235
5.2.	Μέθοδος των διαταραχών	236
5.2.1.	Αρχή της μεθόδου	236
5.2.2.	Μαθηματική διατύπωση της ανεξάρτητης του χρόνου θεωρίας διαταραχών RS	238
5.2.3	Διαγραμματική παράσταση της ανεξάρτητης του χρόνου θεωρίας των διαταραχών RS	245
5.2.4.	Μερικές εφαρμογές της ανεξάρτητης του χρόνου θεωρίας των διαταραχών RS	255
5.2.5	Μαθηματική διατύπωση της εξαρτώμενης από το χρόνο θεωρίας των διαταραχών RS	263
5.2.6.	Εφαρμογές της εξαρτώμενης από το χρόνο θεωρίας των διαταραχών RS	273
5.3.	Μέθοδος των μεταβολών	279
5.3.1.	Αρχή της μεθόδου	279
5.3.2.	Επιλογή των δοκιμαστικών κυματοσυναρτήσεων	282
5.3.3.	Μερικές εφαρμογές της θεωρίας των μεταβολών	286
5.4.	Το θεώρημα Hellman - Feynman	302
5.5.	Μέθοδος συναρτήσεων Green	304
	Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	308
<b>6.</b>	<b>ΤΟ SPIN ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ</b>	312
6.1	Εισαγωγή	312
6.2.	Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές spin	315
6.3.	Τροχιακά spin	317
6.4	Συμμετρικές και αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις	320
6.5.	Αρχή της αντισυμμετρίας η απαγορευτική αρχή του Pauli	322
6.6.	Αντισυμμετροποίηση κυματοσυναρτήσεων - Τελεστές αντισυμμετροποίησης	325
6.7	Ορίζουσες Slater ή οριζουσιακές κυματοσυναρτήσεις	327
6.8.	Αναμενόμενες τιμές τελεστών με βάση οριζουσιακές κυματοσυναρτήσεις	330
6.9	Τελεστές δημιουργίας και τελεστές καταστροφής - Δεύτερη κβάντωση	331
	Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	333
<b>7.</b>	<b>ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΣΤΡΟΦΟΡΜΗ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ</b>	337
7.1	Εισαγωγή	337
7.2	Ηλεκτρονική στροφορμή	338
7.2.1.	Τροχιακή στροφορμή και τροχιακή μαγνητική ροπή	338
7.2.2.	Στροφορμή spin και μαγνητική ροπή spin	349
7.2.3.	Σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής spin - Ολική ηλεκτρονική στροφορμή	351
7.3.	Στροφορμή πολυηλεκτρονικών ατόμων	354

7.3.1. Σύζευξη Russel - Saunders ή σύζευξη L-S	355
7.3.2. Σύζευξη j-j	359
7.4. Ατομικές διαμορφώσεις και ατομικοί όροι	360
7.4.1. Σύμβολα όρων	360
7.4.2. Εύρεση των όρων συγκεκριμένης ατομικής διαμόρφωσης	362
7.4.3. Σχετικές ενέργειες όρων-κανόνες Hund και κανόνες Landé	368
7.4.4. Ατομικοί όροι στη σύζευξη j-j	372
Ερωτήσεις, Ασκήσεις, Προβλήματα	375

**ΣΥΝΟΨΗ:** Στο κεφάλαιο αυτό θα προσπαθήσουμε να παρουσιάσουμε συνοπτικά την ανάγκη για τη διατύπωση μιας νέας θεωρίας της Φυσικής, της Κβαντικής θεωρίας, ικανής να ερμηνεύσει όλα τα φαινόμενα του μακρόκοσμου και μικρόκοσμου. Με άλλα λόγια, θα προσπαθήσουμε να κατανοήσουμε την αναγκαιότητα της Κβαντικής βάσης του καθημερινού μας κόσμου, καθώς και του κόσμου των ατόμων και μορίων. Επίσης, θα μας δοθεί η ευκαιρία να θυμηθούμε μερικά από τα προβλήματα που δεν ήταν σε θέση να επιλύσει η κλασική φυσική με βάση τις θεωρίες του Newton και Maxwell. Τέλος, θα δούμε πως η νέα αυτή θεωρία επηρέασε τον τρόπο σκέψης των Χημικών, που οδήγησε στην ανάπτυξη του μοντέρνου κλάδου της Κβαντικής Χημείας, δίνοντας ταυτόχρονα τους σημερινούς στόχους και τις επιδιώξεις του. Μέσα στα πλαίσια της ιστορικής ανάπτυξης του κλάδου αξίζει να δώσει κανείς ιδιαίτερη σημασία στη συνεισφορά ορισμένων επιστημόνων, το έργο των οποίων αποτέλεσε σταθμό για την ανάπτυξη του κλάδου.

Η γνώση της ατομικής δομής των στοιχείων αποτελεί τη βάση για τη συσχέτιση και ερμηνεία των πειραματικών παρατηρήσεων της Χημείας. Τί εννοούμε, όμως, με τον όρο ατομική δομή των στοιχείων; **Ατομική δομή** σημαίνει, όχι μόνο την πιθανή κατανομή των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό περιβάλλον των ατόμων, αλλά και όλες τις ιδιότητες που καθορίζονται από την ηλεκτρονική αυτή κατανομή, όπως π.χ. την ενέργεια των ηλεκτρονίων, τις μαγνητικές τους ιδιότητες, τα δυναμικά ιονισμού τους κ.ά.

Η γνώση της ατομικής δομής μας καθιστά ικανούς να καταλάβουμε: i) την ύπαρξη των ομοιοπολικών, ιονικών και μεταλλικών δεσμών· ii) τη στεροχημεία και την κρυσταλλική δομή των ενώσεων· iii) τις μαγνητικές ιδιότητες των ατόμων και των ενώσεών τους· και iv) τις σχετικές



σταθερότητες των διαφόρων βαθμίδων οξειδώσεως των ατόμων στις ενώσεις τους.

Την πλήρη περιγραφή της ατομικής δομής μας την παρέχει η κβαντομηχανική, η οποία εισάγει βασικές έννοιες που τις συναντούμε καθημερινά στη γλώσσα της μοντέρνας Χημείας. Τέτοιες λοιπόν έννοιες είναι, οι κβαντικοί αριθμοί, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά, ο υβριδισμός, η σύζευξη τροχιάς-spin, η ενέργεια σταθεροποίησης του πεδίου των υποκαταστατών στις σύμπλοκες ενώσεις, κ.ά.

Η κβαντομηχανική, μια μοντέρνα θεωρία της φυσικής, αποτελεί τη θεωρία που έριξε φως στο εσωτερικό του μικρόκοσμου (άτομα, μόρια κ.ά.) και μας επέτρεψε να εξηγήσουμε μια μεγάλη ποικιλία φυσικών φαινομένων. Αλλά και στη Χημεία, η κβαντομηχανική έδωσε και δίνει σωστές λύσεις σε πολλά χημικά προβλήματα και προώθησε σημαντικά τα επιτεύγματα της συνθετικής και φυσικής Χημείας.

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των βασικών αρχών της κβαντομηχανικής στα χημικά προβλήματα αποτελεί την **Κβαντική Χημεία**. Προτού, όμως, προχωρήσουμε στη μελέτη του αντικειμένου της κβαντικής Χημείας, θεωρούμε σκόπιμο να κάνουμε μια σύντομη ιστορική σκιαγράφησή της, δίνοντας έμφαση σε ορισμένες θεωρίες που αποτέλεσαν σταθμούς στην ανάπτυξη της.

## 1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΣΚΙΑΓΡΑΦΗΣΗ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα η περίφημη μηχανική του Newton και η ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell αποτελούσαν τα βασικά θεμέλια της κλασικής φυσικής. Με βάση λοιπόν τις θεωρίες αυτές ήταν δυνατό να εξηγηθούν όλα σχεδόν τα φαινόμενα του μακρόκοσμου (π.χ. η κίνηση των πλανητών, η συμπεριφορά των μηχανών, οι νόμοι της οπτικής κ.ά.) και να γίνουν ακριβείς υπολογισμοί πάνω σ' αυτά.

Δυστυχώς, όμως, η κλασική φυσική παρουσίαζε κάποια αδυναμία στην ικανοποιητική αντιμετώπιση και ερμηνεία των περισσότερων φαινομένων του μικρόκοσμου. Ακόμα και μετά τη διατύπωση της ατομικής θεωρίας του Dalton, που δεχόταν ότι τα άτομα αποτελούνται από φορτισμένα σωματίδια, τα σωματίδια αυτά θεωρήθηκαν ότι καταλαμβάνουν το χώρο του ατόμου κατά τρόπο συμπαγή και έτσι υπάκουαν στους νόμους της κλασικής φυσικής.

Την τελευταία, όμως, δεκαετία του 19<sup>ου</sup> αιώνα έγινε πλέον ξεκάθαρο, ότι η κλασική φυσική δεν ήταν σε θέση να εξηγήσει τα πειραματικά δεδομένα της κατανομής της ενέργειας της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το φαινόμενο Compton, τα ατομικά φάσματα (ειδικότερα το φάσμα εκπομπής του ατομικού υδρογόνου) και τις θερμοχωρητικότητες των στερεών.

Η βασική αιτία της αδυναμίας αυτής ήταν η επικρατούσα μέχρι τότε άποψη της διαφορετικής φύσης της ύλης (μάζα) και της ακτινοβολίας (ενέργεια). Έτσι, ο γενικός τρόπος συμπεριφοράς της ύλης υπάκουε στις εξισώσεις Newton, ενώ η συμπεριφορά της ακτινοβολίας στις ηλεκτρομαγνητικές εξισώσεις του Maxwell. Ερωτήματα για τη σύσταση και τη δομή της ύλης και της ακτινοβολίας παρέμεναν αναπάντητα.

Οι παρατηρήσεις, όμως, της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ύλης και της ακτινοβολίας και η συμπεριφορά των στερεών σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησαν τον Planck το 1900 στην εισαγωγή του κβάντου δράσεως,  $h$ , που είναι γνωστό σήμερα και σαν σταθερά Planck. Έτσι, λοιπόν, ο Planck διατύπωσε την πρώτη κβαντική θεωρία, με βάση την οποία εξήγησε την κατανομή της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Σύμφωνα με τη θεωρία του Planck η ενέργεια του φωτός εκπέμπεται και απορροφάται σε **μικροδέματα** (small packets), που ονομάζονται **κβάντα** (quanta).

Στη συνέχεια το 1905 ο Einstein διατύπωσε την ιδέα, ότι η ενέργεια  $E$  του φωτονίου (κβάντο φωτός) είναι κβαντισμένη και δίνεται από τη σχέση:  $E = h \nu$  (όπου  $h$  η σταθερά Planck και  $\nu$  η συχνότητα του φωτός σε κύματα ανά sec). Με βάση την ιδέα αυτή ο Einstein εξήγησε τα πειραματικά δεδομένα του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Επίσης ο Einstein απόδειξε τη διπλή φύση του φωτός (ύλη - ενέργεια) από την άποψη, ότι μερικές φορές συμπεριφέρεται σαν κύματα (ενέργεια) και μερικές φορές σαν σωματίδια, φωτόνια (ύλη). Τα φωτόνια του Einstein είναι τα ίδια με τα κβάντα ενέργειας του Planck. Έτσι λοιπόν, διατύπωσε την περίφημη εξίσωση της σχετικότητας:  $E = mc^2$ .

Με βάση τις απόψεις των Planck και Einstein αρχίζει να διατυπώνεται μια νέα θεωρία στη φυσική, η **κβαντική θεωρία**, η εφαρμογή της οποίας πάνω σε προβλήματα της μηχανικής αποτελεί το αντικείμενο της κβαντομηχανικής.

Ο πρώτος κβαντομηχανικός υπολογισμός, θα μπορούσαμε να πούμε, ότι ανήκει στον Bohr. Το 1913 ο Bohr, στηριζόμενος στο ατομικό πρότυπο που διατύπωσε ο Rutherford το 1911 και στη θεωρία των κβάντα, διατύπωσε τη δική του θεωρία για τη δομή του ατόμου, εισάγοντας ταυτόχρονα την έννοια των **στάσιμων καταστάσεων** (stationary states). Ο

όρος «στάσιμες καταστάσεις» προκύπτει από το γεγονός, ότι το άτομο σε μια τέτοια κατάσταση δεν απορροφά ούτε και εκπέμπει ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας. Με άλλα λόγια, στάσιμες καταστάσεις είναι οι καταστάσεις εκείνες για τις οποίες οι παρατηρήσιμες ιδιότητες (π.χ. ολική ενέργεια του ατόμου) είναι ανεξάρτητες από τη θέση των σωματιδίων και απουσία εξωτερικής επίδρασης δε μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το χρόνο. Στην περίπτωση του ατόμου οι διάφορες στάσιμες καταστάσεις χαρακτηρίζονται από την κίνηση των ηλεκτρονίων σε διαφορετικές τροχιές ή με άλλα λόγια τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Με βάση τη θεωρία του ο Bohr υπολόγισε τα επίπεδα ενέργειας του ατομικού υδρογόνου και εξήγησε με επιτυχία το φάσμα εκπομπής του.

Η θεωρία του Bohr καθώς και η βελτιωμένη της μορφή που διατυπώθηκε από τους Wilson το 1915 και Sommerfeld το 1916, αντίστοιχα, αποτέλεσαν την τελευταία προσπάθεια κατανόησης της ατομικής δομής με βάση ιδέες της κλασικής φυσικής. Η εξήγηση των ιδιοτήτων του ατομικού υδρογόνου και των υδρογονοειδών ατόμων υπήρξε επιτυχής και αποδείχθηκε απόλυτα σωστή και με τη μοντέρνα κβαντική θεωρία. Επίσης ακόμα και σήμερα το ατομικό πρότυπο του Bohr αποτελεί πηγή των σκέψεών μας γύρω από το άτομο.

Θα μπορούσαμε, όμως, να πούμε, ότι η μεγαλύτερη προσφορά της θεωρίας του Bohr στην επιστήμη, υπήρξε η διαπίστωση της **αρχής της αντιστοιχίας** (correspondence principle), που αποτελεί τη γέφυρα ανάμεσα στην κλασική μηχανική και τη μοντέρνα κβαντική θεωρία.

Σύμφωνα με την αρχή της αντιστοιχίας, η μέση κίνηση ενός συστήματος για μεγάλους κβαντικούς αριθμούς είναι ίδια μ' αυτή που υπολογίζεται με βάση τους νόμους της κλασικής μηχανικής. Αυτό σημαίνει, ότι οι κανόνες της κβαντομηχανικής περιέχουν τη δομή της κλασικής μηχανικής, στην περίπτωση που αγνοούμε τις λεπτομέρειες. Η αρχή της αντιστοιχίας αποτελεί και σήμερα ένατέστ για την ορθότητα πολλών κβαντομηχανικών υπολογισμών.

Παρά την αξία της αυτή η θεωρία του Bohr έπρεπε να εγκαταληφθεί για πολλούς λόγους. Ορισμένοι απ' αυτούς είναι οι εξής:

- Η αδυναμία της να εξηγήσει με επιτυχία τις ιδιότητες των ατόμων, που περιέχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Ακόμη και στην πιο απλή περίπτωση συστήματος τριών σωματιδίων, όπως είναι το άτομο του He, η εφαρμογή της ήταν δύσκολη. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το πρόβλημα των τριών σωμάτων δεν έχει λυθεί ακόμα και στην περίπτωση της κλασικής μηχανικής.

- Η αδυναμία της να προβλέψει την ύπαρξη του χημικού δεσμού.
- Η αυθαίρετη εισαγωγή της έννοιας της κβάντωσης της ενέργειας και της μη συνεχούς ακτινοβολίας των ατόμων.
- Η παραδοχή, ότι το ηλεκτρόνιο είναι σωματίδιο με καθορισμένη θέση και ταχύτητα. Ο λόγος αυτός, που αποτελεί και το σπουδαιότερο μειονέκτημα της θεωρίας του Bohr, έρχεται σε πλήρη αντίθεση με την **αρχή της αβεβαιότητας** (uncertainty principle), που διατυπώθηκε από τον Heisenberg.

Το 1924 ο Γάλλος φυσικός de Broglie διατύπωσε ένα αξίωμα, σύμφωνα με το οποίο, οποιοδήποτε σωματίδιο (όπως π.χ. τα ηλεκτρόνια ή τα νουκλεόνια) μάζας  $m$  και κινούμενο με ταχύτητα  $v$  έχει και χαρακτηριστικό κύματος, που είναι γνωστό σαν υλόκυμα. Το μήκος κύματος,  $\lambda$ , των υλοκυμάτων αυτών δίνεται από τη γνωστή σχέση de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

Χαρακτηριστική είναι η σύνθεση δύο αντίθετων πραγμάτων στη σχέση de Broglie, της ορμής που είναι ιδιοτητα των σωματιδίων και του μήκους κύματος που είναι ιδιότητα των κυμάτων.

Η σχέση de Broglie, που αποδεικνύεται εύκολα στη μοντέρνα κβαντική θεωρία, για την περίπτωση των φωτονίων προκύπτει εύκολα από το συνδυασμό των σχέσεων των κβάντων του Planck,  $E = h\nu$ , και της σχετικότητας του Einstein,  $E = mc^2$ , δηλαδή:

$$h\nu = mc^2$$

και επειδή  $\lambda = c/\nu$  παίρνουμε,

$$\frac{hc}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

Η συχνότητα  $\nu$  σε cycles/sec {ή  $\omega/2\pi$  radians/sec} των υλοκυμάτων συνδέεται με το μήκος κύματος  $\lambda$ , με βάση τη **σχέση της διασποράς** (dispersion relation), δηλαδή:

$$\nu = \frac{h}{2m\lambda^2} \quad (1.2)$$

Η σχέση της διασποράς προκύπτει εύκολα με βάση τη σχέση των κβάντα του Planck,  $E = h\nu$ , τη σχέση de Broglie,  $\lambda = h/p$ , και τη σχέση που δίνει την ολική ενέργεια του ελεύθερου σωματιδίου, δηλαδή την κινητική του ενέργεια,  $E = p^2/2m$ . Πολλές φορές η σχέση της διασποράς γράφεται και με τη μορφή:

$$2\pi\nu = \omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (1.3)$$

όπου  $\omega$ =γωνιακή συχνότητα,  $\hbar=h/2\pi$  η σταθερά Dirac και  $k=2\pi/\lambda$ .

Από τη σύγκριση της σχέσης διασποράς (1.2) με τη σχέση που δίνει τη συχνότητα του φωτός,  $\nu = c/\lambda_{\text{φωτός}}$ , βλέπουμε ότι υπάρχει σημαντική διαφορά. Η συχνότητα των υλοκυμάτων είναι αντιστόφως ανάλογη του  $\lambda^2$ , ενώ η συχνότητα του φωτός είναι αντιστρόφως ανάλογη του  $\lambda$ .

Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία του de Broglie η ύλη παρουσιάζει τόσο σωματιδιακές όσο και κυματικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές είναι **συμπληρωματικές** (complementary) από την άποψη, ότι δε μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα μ' ένα πείραμα. Με άλλα λόγια, ορισμένα φαινόμενα εξηγούνται με βάση τη σωματιδιακή φύση της ύλης, ενώ άλλα με βάση την κυματική της φύση. Ουδέποτε, όμως, θα πρέπει να φανταστούμε, ότι, ανάλογα με το φαινόμενο που παρατηρούμε, η ύλη αλλάζει της ιδιότητές της (σωματιδιακή-κυματική). Απλώς σ' ένα πείραμα παρατηρούμε τη μια ιδιότητά της, ενώ σ' άλλο πείραμα την άλλη. Ποτέ δε μπορούν να παρατηρηθούν ταυτόχρονα και οι δύο ιδιότητες.

Η μελέτη της διπλής ιδιότητας της ύλης, αλλά και της άκτινοβολίας αποτελεί τη θεωρία των υλοκυμάτων. Τα υλοκύματα δεν είναι εύκολο ν' ανιχνευτούν για σωματίδια μεγάλης μάζας, αφού το μήκος κύματός τους είναι αντιστρόφως ανάλογο της μάζας του σωματιδίου. Μόνο για σωματίδια μικρής μάζας, που κινούνται με μέτριες ταχύτητες (όπως π.χ. τα υποατομικά σωματίδια) μπορούν εύκολα ν' ανιχνευτούν.

Η πειραματική απόδειξη της υλοκυματικής φύσης των ηλεκτρονίων έγινε από τους Davidson και Germer με πειράματα περίθλασης δέσμης ηλεκτρονίων πάνω σε επιφάνειες κρυσταλλικού νικελίου ή άλλων μετάλλων. Τα πρότυπα περίθλασης που προκύπτουν είναι ανεξάρτητα από την ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εξηγούνται εύκολα με βάση την κυματική ιδιότητα των ηλεκτρονίων. Το κατά πόσο, όμως, μπορούμε να πούμε, ότι το ηλεκτρόνιο είναι κύμα είναι κάπως αμφίβολο. Το ηλεκτρόνιο περιγράφεται καλλίτερα σαν σωματίδιο και η κίνησή του, που περιγράφεται με κυματικές εξισώσεις, δεν είναι τίποτα άλλο παρά οι πιθανότητες ευρέσεώς του σε διάφορα σημεία του χώρου.

Ο de Broglie με τη θεωρία των υλοκυμάτων έδειξε επίσης, ότι το ηλεκτρόνιο σε μια στάσιμη κατάσταση του ατόμου θα πρέπει να θεωρηθεί σαν ένα στάσιμο κύμα, αφού διαφορετικά θα αυτοκαταστρεφόταν

εξαιτίας του φαινομένου της συμβολής. Η παράσταση αυτή του ηλεκτρονίου με στάσιμα κύματα σε τροχιά του ατομικού πρότυπου του Bohr δίνεται στο σχήμα 1.1.

Για το στάσιμο κύμα του σχήματος 1.1β θα ισχύει η σχέση:

$$n \lambda = 2\pi r \quad (1.4)$$

Επειδή, όμως,  $\lambda = h/mv$  προκύπτει, ότι:

$$n \frac{h}{mv} = 2\pi r \Rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar \quad (1.5)$$



**Σχήμα 1.1.** Παράσταση ηλεκτρονίου σε τροχιά Bohr του ατόμου του υδρογόνου με στάσιμα κύματα, σύμφωνα με τη θεωρία de Broglie. α) το κύμα βρίσκεται εκτός φάσεως ως προς τον εαυτό του μετά από  $2\pi$  ακτίνια και αυτοκαταστρέφεται, λόγω συμβολής. β) το κύμα βρίσκεται στην ίδια φάση ως προς τον εαυτό του και περιέχει ακέραιο αριθμό μηκών κύματος.

Η σχέση (1.5) δεν είναι τίποτα άλλο, παρά η σχέση της κβαντικής συνθήκης του Bohr, που αυθαίρετα χρησιμοποίησε ο Bohr στη θεωρία του.

Μετα τη διατύπωση της θεωρίας των υλοκυμάτων από τον de Broglie και τη διαπίστωση της υλοκυματικής φύσης του ηλεκτρονίου άνοιξε πλέον ο δρόμος για τη διατύπωση μιας γενικότερης θεωρίας περιγραφής της ατομικής και μοριακής δομής. Η θεωρία, λοιπόν, αυτή είναι η γνωστή μας **κυματομηχανική** ή **κβαντομηχανική**.

Η κβαντομηχανική αναπτύχθηκε κατά δύο διαφορετικούς τρόπους, σχεδόν ταυτόχρονα. Ο πρώτος τρόπος ανάπτυξης της μοντέρνας αυτής κβαντικής θεωρίας οφείλεται στους de Broglie (1924) και Schrödinger (1926) και αποτελεί την **κυματοχημική** (wave mechanics). Ο δεύτερος τρόπος οφείλεται στους Heisenberg, Born, και Jordan (1927) και αποτελεί τη **μηχανική των μητρώων** (matrix mechanics).

Η κυματομηχανική και η μηχανική των μητρών διαφέρουν μεταξύ τους, μόνον ως προς τον τρόπο της μαθηματικής διατύπωσης της κβαντικής θεωρίας. Ο Schrödinger έδειξε, ότι μεταξύ της κυματομηχανικής και της μηχανικής των μητρών υπάρχει πλήρης ισοδυναμία. Επίσης ο Heisenberg έδειξε, ότι η κυματομηχανική του Schrödinger ήταν σε πλήρη συμφωνία με την αρχή της αβεβαιότητας που διατύπωσε ο ίδιος στη θεωρία του.

Η κυματομηχανική στηρίζεται στην εύρεση των ιδιοτιμών της γνωστής διαφορικής εξίσωσης με οριακές συνθήκες:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.6)$$

που φέρει και το όνομά του. Πρόκειται για μια διαφορική εξίσωση που περιγράφει τα υλοκύματα και αναδύεται μέσα από γνωστές εξισώσεις της κλασσικής φυσικής, αφού γίνουν ορισμένες τροποποιήσεις. Και οι τροποποιήσεις αυτές δεν είναι τίποτα άλλο, παρά η αντικατάσταση των παρατηρήσιμων ιδιοτήτων της κλασσικής φυσικής από τελεστές. Έτσι, οι υπολογισμοί στην κυματομηχανική γίνονται με τους τελεστές που αντιστοιχούν στις παρατηρήσιμες ιδιότητες και όχι με τις παρατηρήσιμες ιδιότητες αυτές καθαυτές, όπως συμβαίνει στην κλασσική φυσική. Θα λέγαμε λοιπόν, πως η εξίσωση Schrödinger της κυματομηχανικής παίρνει τη θέση των εξισώσεων Newton της κλασσικής φυσικής.

Η μηχανική των μητρών στηρίζεται στην μοναδικής σπουδαιότητας σχέση της αντιμετάθεσης:

$$xp - px = i \hbar \quad (1.7)$$

από την οποία προκύπτει ολόκληρη η θεωρία της κβαντομηχανικής. Η σχέση αυτή μας δείχνει πως τα  $x$  (θέση σωματιδίου) και  $p$  (ορμή σωματιδίου) μπορούν να εκπροσωπηθούν με μήτρες, αφού και οι μήτρες έχουν την ιδιότητα να μην αντιμετατίθενται. Έτσι, οι υπολογισμοί στη μηχανική των μητρών γίνονται με τις μήτρες που αντιστοιχούν στις παρατηρήσιμες ιδιότητες. Και στη μηχανική των μητρών, λοιπόν, έχουμε τροποποίηση των εξισώσεων της κλασσικής φυσικής, που περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των παρατηρήσιμων ιδιοτήτων από μήτρες και όχι από τελεστές, όπως συμβαίνει στην κυματομηχανική.

Τα παραπάνω θα μπορούσαν να δοθούν διαγραμματικά ως εξής: