

Γενική Χημεία

Νίκος Ξεκουκουλωτάκης
Επίκουρος Καθηγητής

Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
Γραφείο Κ2.125, τηλ.: 28210-37772
e-mail: nikosxek@gmail.com



Περιεχόμενα

- Κυματοσωματιδιακός δυισμός
- Κβαντομηχανική
- Κυματοσυνάρτηση
- Η εξίσωση του Schrödinger
- Φυσική σημασία της κυματοσυνάρτησης
- Λύση της εξίσωσης του Schrödinger στο άτομο του υδρογόνου
- Κβαντικοί αριθμοί
- Ατομικά τροχιακά



Μαθησιακά Αποτελέσματα

- Αφού μελετήσετε αυτό το κεφάλαιο, θα πρέπει να είστε σε θέση:
- ✓ Να κατανοείτε πως προκύπτει η εξίσωση του Schrödinger.
- ✓ Να κατανοείτε τη διαφορά μεταξύ της κυματοσυνάρτησης ψ και του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης ψ^2 .
- ✓ Να κατανοείτε τη φυσική σημασία του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης ψ^2 , καθώς και της πυκνότητας πιθανότητας.
- ✓ Να κατανοείτε πως λύνεται η εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου.



Μαθησιακά Αποτελέσματα

- ✓ Να συσχετίζετε τους κβαντικούς αριθμούς με τον αριθμό και το είδος των διαφόρων ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να αναγνωρίζετε και να μπορείτε να γράφετε επιτρεπτούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να αναγνωρίζετε τα σχήματα των s , p , d , και f ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να ερμηνεύετε τις γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας καθώς και της ακτινικής συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας των διαφόρων ατομικών τροχιακών.



Μαθησιακά Αποτελέσματα

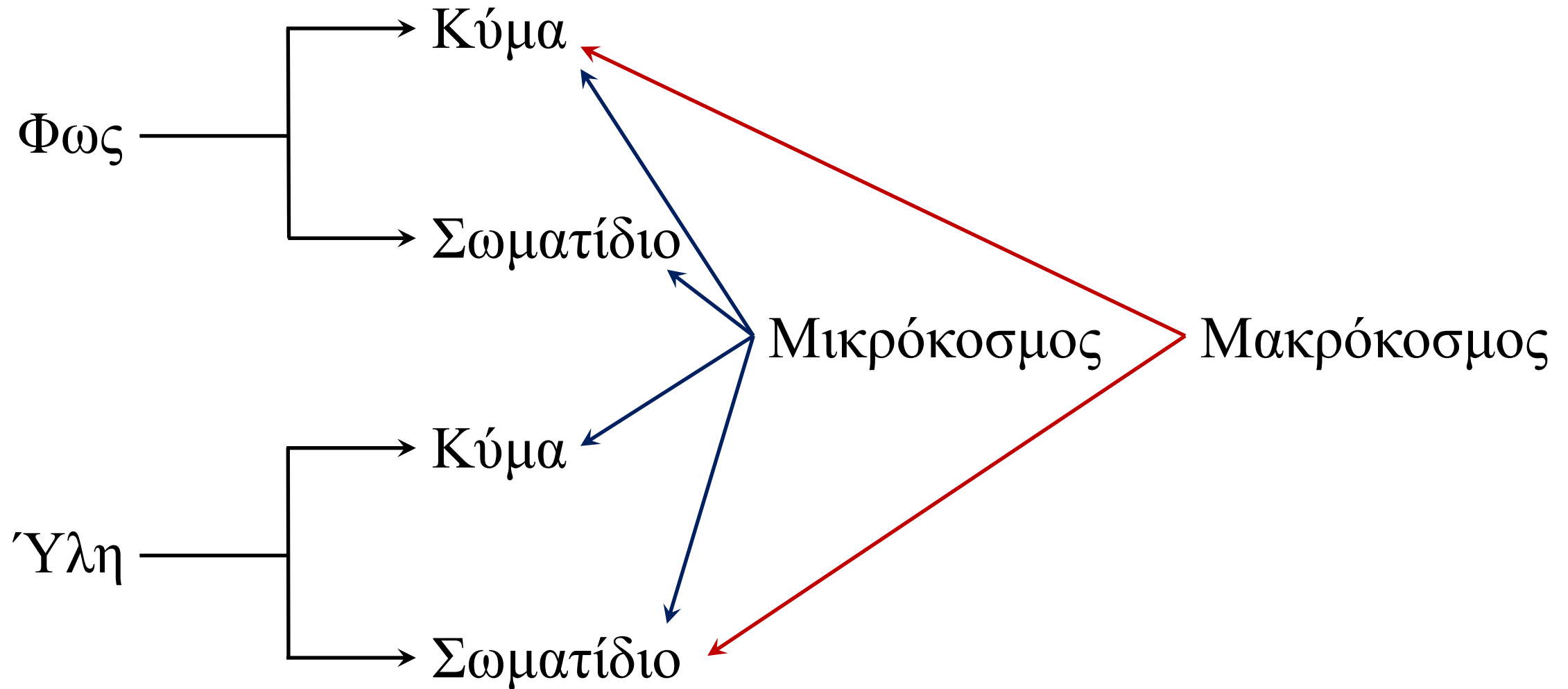
- ✓ Να κατανοείτε πως υπολογίζεται η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.
- ✓ Να κατανοείτε τη διαφορά μεταξύ στιβάδας, υποστιβάδας και ατομικού τροχιακού.



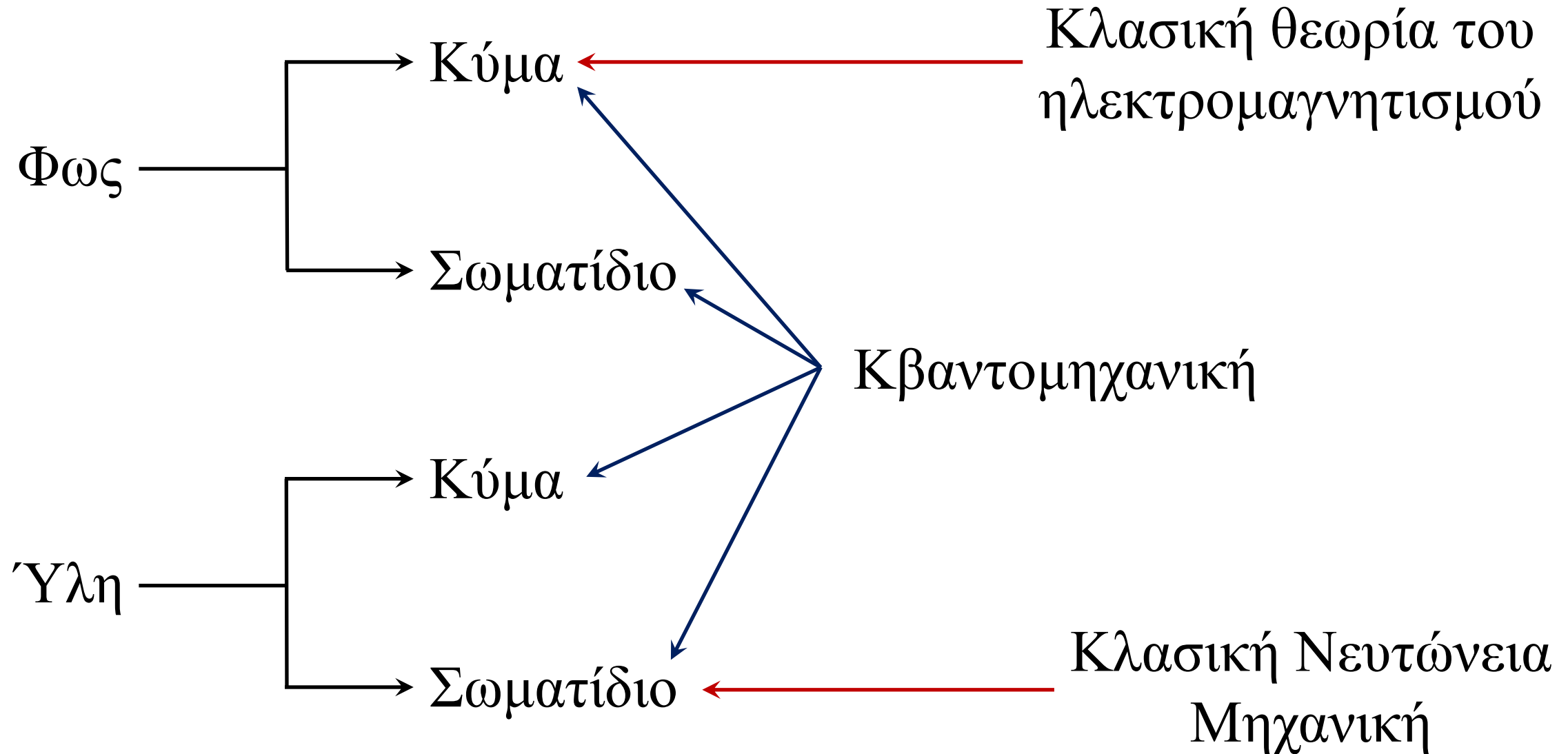
Κυματοσωματιδιακός δυισμός: Μέρος 2^ο

- Αρχή του κυματοσωματιδιακού δυισμού: Τα πάντα στη φύση έχουν διπλή υπόσταση (φύση, όψη). Είναι ταυτόχρονα σωματίδια και κύματα.
- Ότι θεωρούσαμε πριν αποκλειστικά ως σωματίδια έχουν ταυτόχρονα και κυματικές ιδιότητες.
- Ότι θεωρούσαμε πριν αποκλειστικά ως κύματα έχουν ταυτόχρονα και σωματιδιακά χαρακτηριστικά.
- Η αρχή του κυματοσωματιδιακού δυισμού έχει καθολική ισχύ!
- Ισχύει για όλα τα σωματίδια (πρωτόνιο, νετρόνιο, ηλεκτρόνιο, κ.τ.λ.) και για όλα τα θεμελιώδη πεδία της φύσης, με εξαίρεση το βαρυτικό πεδίο (δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί πειραματικά).

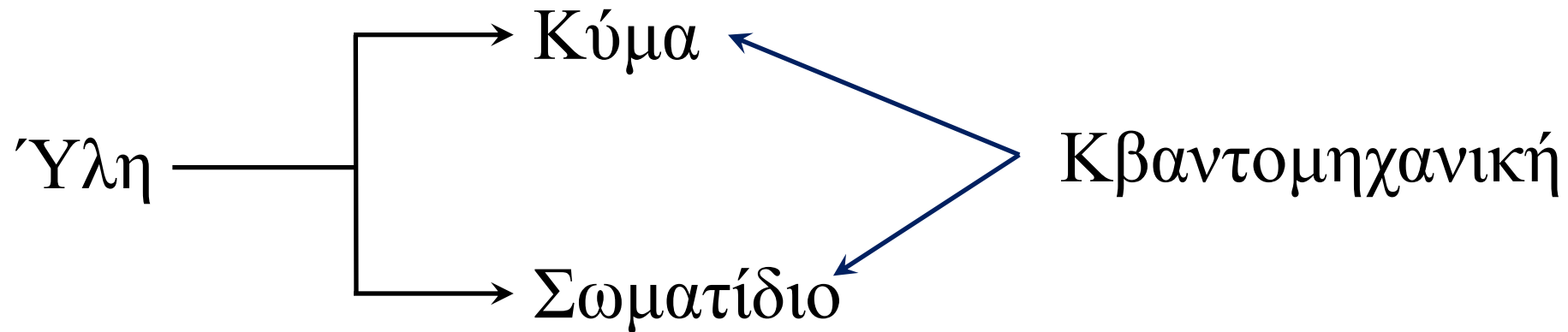
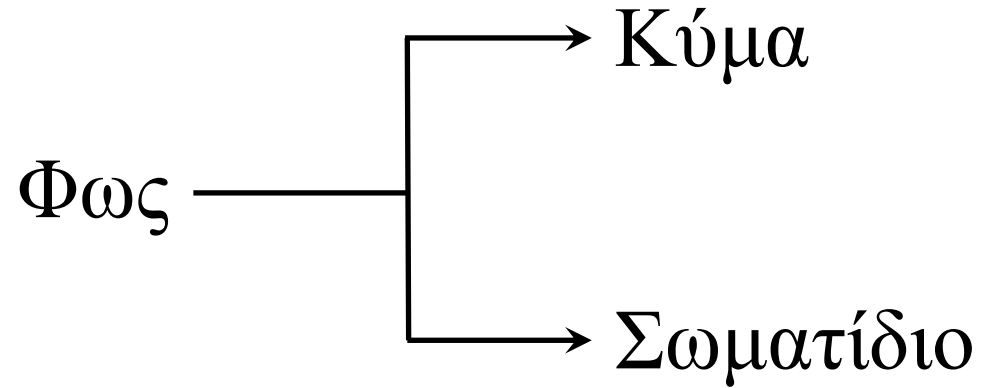
Κυματωματιδιακός δυισμός: Μέρος 2^ο



Κυματωματιδιακός δυισμός: Μέρος 2^ο



Κυματωματιδιακός δυισμός: Μέρος 2^ο





Κυματωματιδιακός δυισμός: Μέρος 2^ο

- Οι βασικές μαθηματικές σχέσεις του κυματωματιδιακού δυισμού είναι:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

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

- Επίσης, ισχύει ότι:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f \Leftrightarrow f = \frac{\omega}{2\pi}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

- Άρα, έχουμε:

$$E = hf = h \frac{\omega}{2\pi} \Leftrightarrow \boxed{E = \hbar \omega}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi / k} \Leftrightarrow \boxed{p = \hbar k}$$



Κβαντομηχανική

- Η αρχή του κυματοσωματιδιακού δυισμού και η αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg άλλαξαν τον τρόπο προσέγγισης της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου.
- Εγκαταλείφθηκε πλήρως η προσπάθεια να βρεθεί επακριβώς ταυτόχρονα η ορμή και η θέση του ηλεκτρονίου.
- Προέκυψε μία νέα θεωρία η οποία περιγράφει επακριβώς την ενέργεια του ηλεκτρονίου, ενώ η θέση του περιγράφεται με βάση την **πιθανότητα εύρεσής του στο χώρο**.
- Η θεωρία αυτή ονομάστηκε **κβαντική μηχανική (quantum mechanics)** ή **κβαντομηχανική**.



Κυματοσυνάρτηση

- Η κυματοσυνάρτηση, Ψ , ενός συστήματος εξαρτάται από τις θέσεις των σωματιδίων, καθώς και από το χρόνο.

- Άρα, θα είναι της γενικής μορφής:

$$\Psi(x, y, z, t) = f(x, y, z, t)$$

- Η κυματοσυνάρτηση, Ψ , των υλικών κυμάτων είναι **μαθηματικά διαχωρίσιμη** ως προς τις μεταβλητές του χώρου και του χρόνου.

- Άρα, η Ψ μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο μίας χωρικής κυματοσυνάρτησης $\psi(x, y, z)$ και μίας χρονικής συνάρτησης $f(t)$:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$$



Κυματοσυνάρτηση

- Οι σημαντικές πληροφορίες που αφορούν το σύστημα περιέχονται στο χωρικό τμήμα της κυματοσυνάρτησης, $\psi(x, y, z)$.
- Εφεξής, θα ασχοληθούμε σχεδόν αποκλειστικά με την χωρική κυματοσυνάρτηση των υλικών κυμάτων: $\psi(x, y, z)$.
- Η κυματοσυνάρτηση των στάσιμων κυμάτων είναι επίσης μαθηματικά διαχωρίσιμη:

$$\psi(x, t) = \underbrace{(2A \sin kx)}_{\psi(x)} \cos \omega t \longrightarrow f(t)$$

- Άρα, μπορεί να γραφτεί ως εξής: $\psi(x, t) = \psi(x) \cos \omega t$



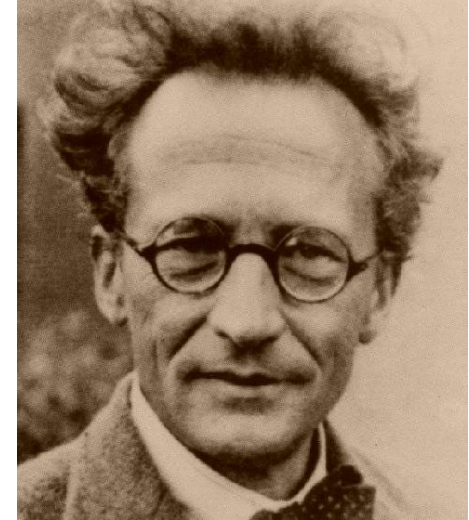
Κυματοσυνάρτηση

- Η μορφή που παίρνει η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από το σύστημα (σωματίδιο) το οποίο περιγράφουμε και από τις δυνάμεις που δρουν επάνω του.
- Εάν γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου τότε μπορούμε να περιγράψουμε τις ιδιότητές του.



Η εξίσωση του Schrödinger

- Το 1926 ο Αυστριακός Φυσικός Erwin Schrödinger (1887 – 1961, βραβείο Nobel Φυσικής 1933) πρότεινε μία **κυματική εξίσωση** η οποία περιγράφει τον **τρόπο μεταβολής της κυματοσυνάρτησης στο χώρο και στο χρόνο**.
- Η εξίσωση ονομάστηκε **κυματική εξίσωση του Schrödinger**.
- Λαμβάνει υπόψη τόσο την κυματική όσο και την σωματιδιακή φύση των σωματιδίων.
- Αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της κβαντομηχανικής.
- Είναι αντίστοιχη με το 2^ο νόμο του Newton στην κλασική μηχανική.





Η εξίσωση του Schrödinger

- Η ανεξάρτητη από το χρόνο εξίσωση του Schrödinger στη διάσταση x γράφεται ως εξής:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

- ενώ στις 3 διαστάσεις γράφεται ως εξής:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

ή

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

- ✓ όπου E είναι η ολική ενέργεια
- ✓ U είναι η δυναμική ενέργεια
- ✓ m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου

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

Τελεστής Laplace



Η εξίσωση του Schrödinger

- Η ανεξάρτητη από το χρόνο εξίσωση του Schrödinger στη διάσταση x μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U\psi = E\psi$$

- ενώ στις 3 διαστάσεις μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

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

- Επίσης, μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{όπου} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \quad \text{Τελεστής Hamilton}$$



Διαφορικές εξισώσεις

- Μία εξίσωση η οποία περιέχει τις παραγώγους μίας ή περισσότερων άγνωστων συναρτήσεων (ή εξαρτημένων μεταβλητών), ως προς μία ή περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές, ονομάζεται **διαφορική εξίσωση (differential equation)**.

$$\frac{dy}{dx} = x$$

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

- Η λύση μίας διαφορικής εξίσωσης είναι μία συνάρτηση!



Συνήθεις διαφορικές εξισώσεις

- Εάν μία διαφορική εξίσωση περιέχει μόνο απλές παραγώγους μίας ή περισσότερων άγνωστων συναρτήσεων ως προς μία μόνο ανεξάρτητη μεταβλητή, τότε ονομάζεται **συνήθης διαφορική εξίσωση, ΣΔΕ**, (ordinary differential equation, ODE).

$$\frac{dy}{dx} = x$$

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{F}{m}$$



Μερικές διαφορικές εξισώσεις

- Μία εξίσωση που περιλαμβάνει **μερικές παραγώγους** μίας ή περισσότερων αγνώστων συναρτήσεων οι οποίες είναι συναρτήσεις δύο ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών ονομάζεται **μερική διαφορική εξίσωση, ΜΔΕ (partial differential equation, PDE)**.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \qquad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$



Λύση διαφορικών εξισώσεων

$$\frac{dy}{dx} = x \Leftrightarrow dy = x dx \Leftrightarrow \int dy = \int x dx \Leftrightarrow y = \frac{x^2}{2} + c$$

- Για να υπολογιστεί η σταθερά c θα πρέπει να είναι γνωστές οι αρχικές συνθήκες.
- Για παράδειγμα, έστω ότι όταν $x = 0$ τότε $y = 3$, δηλ. $y(0) = 3$.
- Τότε αντικαθιστώντας προκύπτει ότι $c = 3$.
- Άρα η λύση της διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$y = \frac{x^2}{2} + 3$$



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών

- Η παραπάνω μέθοδος λύσης ονομάζεται **μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών**.
- Η παράγωγος της εξαρτημένης μεταβλητής (δηλ. dy/dx) είναι συνάρτηση των x και y .

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

- Η διαφορική εξίσωση λέγεται **χωριζόμενων μεταβλητών** αν μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$\frac{dy}{dx} = g(x) \cdot h(y)$$



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών

- Αν $h(y) \neq 0$, τότε:

$$\frac{dy}{dx} = g(x) \cdot h(y) \Leftrightarrow \frac{dy}{h(y)} = g(x)dx \Leftrightarrow \int \frac{dy}{h(y)} = \int g(x)dx$$

$$\Leftrightarrow H(y) = G(x) + c$$

- Όπου $H(y)$ είναι το αόριστο ολοκλήρωμα (ή παράγουσα) της $1/h(y)$ και $G(x)$ το αόριστο ολοκλήρωμα (ή παράγουσα) της $g(x)$, ενώ c είναι μία αυθαίρετη σταθερά.
- Η λύση της διαφορικής εξίσωσης ανάγεται στην εύρεση των αόριστων ολοκληρωμάτων των συναρτήσεων $1/h(y)$ και $g(x)$, ενώ η σταθερά c προσδιορίζεται από τις **συνοριακές συνθήκες**.



Άσκηση

- Έστω C η εξαρτημένη μεταβλητή (συγκέντρωση), t η ανεξάρτητη μεταβλητή (χρόνος) και k μία σταθερά.
- Να λύσετε την παρακάτω διαφορική εξίσωση, αν τη χρονική στιγμή μηδέν η αρχική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής ισούται με C_0 .

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$



Μερικές διαφορικές εξισώσεις

- Η μόνη γενική μέθοδος λύσης των μερικών διαφορικών εξισώσεων είναι η **μέθοδος του χωρισμού των μεταβλητών**.
- Για να λυθεί αναλυτικά μία μερική διαφορική εξίσωση n μεταβλητών, θα πρέπει η ζητούμενη συνάρτηση να μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο n συναρτήσεων, που η κάθε επιμέρους συνάρτηση να εξαρτάται μόνο από μία μεταβλητή.
- Για παράδειγμα, έστω η συνάρτηση $f(x, y, z)$. Για να μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών θα πρέπει να μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο 3 συναρτήσεων:

$$f(x, y, z) = P(x) \cdot Q(y) \cdot R(z)$$



Μερικές διαφορικές εξισώσεις

- Με τον τρόπο αυτό, η μερική διαφορική εξίσωση n μεταβλητών διαχωρίζεται σε n συνήθεις διαφορικές εξισώσεις.
- Η λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης ανάγεται στη λύση μίας συνήθους διαφορικής εξίσωσης για κάθε μεταβλητή.
- Στην περίπτωση αυτή, η συνολική λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης θα είναι το γινόμενο των συναρτήσεων μίας μεταβλητής οι οποίες προκύπτουν ως λύσεις των επιμέρους συνήθων διαφορικών εξισώσεων.



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών για ΜΔΕ

- Έστω η εξίσωση Helmholtz, όπου k σταθερά:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0$$

- Έστω ότι:

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

- Ισχύει ότι:

$$\frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x} = \frac{\partial [X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)]}{\partial x} = Y(y) \cdot Z(z) \frac{dX(x)}{dx}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} = Y(y) \cdot Z(z) \frac{d^2 X(x)}{dx^2}$$



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών για ΜΔΕ

➤ Άρα έχουμε:

$$YZ \frac{d^2 X}{dx^2} + XZ \frac{d^2 Y}{dy^2} + XY \frac{d^2 Z}{dz^2} + k^2 XYZ = 0$$

➤ Διαιρώντας με $\psi = XYZ$ και αναδιατάσσοντας έχουμε:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k^2 - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2}$$

➤ Η αριστερή πλευρά της εξίσωσης είναι συνάρτηση μόνο της μεταβλητής x , ενώ η δεξιά πλευρά της εξίσωσης εξαρτάται μόνο από τις μεταβλητές y και z και όχι από τη μεταβλητή x .



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών για ΜΔΕ

- Η ισότητα των δύο πλευρών της εξίσωσης οι οποίες εξαρτώνται από διαφορετικές μεταβλητές μπορεί να επιτευχθεί μόνο εάν κάθε πλευρά πρέπει είναι ίση με την ίδια σταθερά η οποία ονομάζεται **σταθερά διαχωρισμού**.
- Οπότε επιλέγουμε ότι:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -l^2$$

$$-k^2 - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -l^2 \Leftrightarrow \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -k^2 + l^2 - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2}$$



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών για ΜΔΕ

- Ομοίως θέτουμε ότι:

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -m^2 \quad \text{και} \quad -k^2 + l^2 - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -m^2$$

- Επίσης θέτουμε ότι:

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -n^2$$

- Κατά συνέπεια έχουμε:

$$l^2 + m^2 + n^2 = k^2$$



Μέθοδος των χωριζομένων μεταβλητών για ΜΔΕ

- Από τις λύσεις των επιμέρους συνήθων διαφορικών εξισώσεων προκύπτουν:
- ✓ οι επιμέρους συναρτήσεις $X_l(x)$, $Y_m(y)$ $Z_n(z)$
- ✓ οι επιμέρους σταθερές διαχωρισμού l , m και n .
- Με βάση τα παραπάνω, η κυματοσυνάρτηση γράφεται:

$$\psi_{lmn}(x, y, z) = X_l(x) \cdot Y_m(y) \cdot Z_n(z)$$



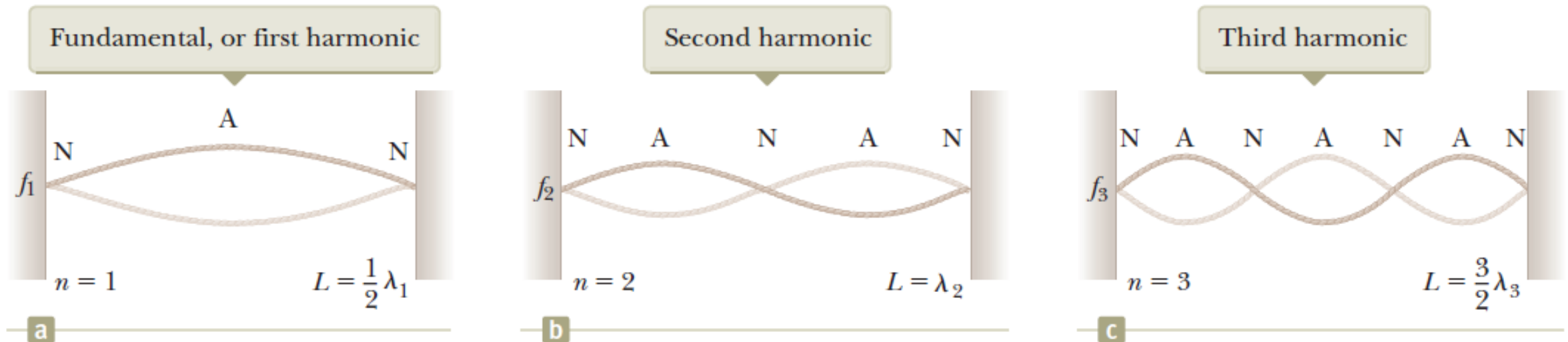
Η εξίσωση του Schrödinger

- Η εξίσωση του Schrödinger δεν αποδεικνύεται ούτε μπορεί να παραχθεί από άλλες εξισώσεις.
- Έχει αξιωματική ισχύ, αντίστοιχη με το 2^ο Νόμο του Newton στην κλασική μηχανική.
- Η ισχύς της επιβεβαιώνεται πειραματικά.
- Ωστόσο, η εξίσωση του Schrödinger προκύπτει ως εύλογη επέκταση των κλασικών κυματικών εξισώσεων.



Η εξίσωση του Schrödinger

- Τα υλικά κύματα σχηματίζουν **τρισδιάστατα στάσιμα κύματα**.
- Έστω μία χορδή στερεωμένη στα δύο άκρα της η οποία πάλλεται δημιουργώντας στάσιμα κύματα.





Η εξίσωση του Schrödinger

- Η εξίσωση των στάσιμων κυμάτων γράφεται στη μορφή:

$$\psi(x, t) = \psi(x) \cos \omega t$$

- Η διαφορική εξίσωση κύματος είναι:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2}$$

- Παραγωγίζοντας ως προς την μετατόπιση x έχουμε:

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial [\psi(x) \cos \omega t]}{\partial x} = \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \cos \omega t$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cos \omega t$$



Η εξίσωση του Schrödinger

- Παραγωγίζοντας ως προς το χρόνο t έχουμε:

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial [\psi(x) \cos \omega t]}{\partial t} = -\psi(x) \omega \sin \omega t$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = \frac{\partial [-\psi(x) \omega \sin \omega t]}{\partial t} = -\psi(x) \omega^2 \cos \omega t$$

- Αντικαθιστώντας στη διαφορική εξίσωση κύματος έχουμε:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cos \omega t + \frac{\omega^2}{c^2} \psi(x) \cos \omega t = 0$$



Η εξίσωση του Schrödinger

- Για το ω/c έχουμε:

$$\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi / T}{\lambda / T} = \frac{2\pi}{\lambda} = k$$

- Κατά συνέπεια, η διαφορική εξίσωση γράφεται:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cos \omega t + k^2 \psi(x) \cos \omega t = 0 \Leftrightarrow \left[\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) \right] \cos \omega t = 0$$

- Για να ισχύει η παραπάνω εξίσωση θα πρέπει:

$$\cos \omega t = 0$$

- ή

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0$$



Η εξίσωση του Schrödinger

- Ανεξάρτητη από το χρόνο διαφορική εξίσωση κύματος:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0$$

- Όμως, ισχύει ότι:

$$p = \hbar k \Leftrightarrow k = \frac{p}{\hbar}$$

- Οπότε, έχουμε ότι: $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$

- Η ολική ενέργεια ισούται με: $E = K + U \Leftrightarrow E = \frac{1}{2} m v^2 + U$



Η εξίσωση του Schrödinger

- Η ορμή ισούται με:

$$p = mv \Leftrightarrow v = \frac{p}{m}$$

- Αντικαθιστώντας στην ενέργεια έχουμε ότι:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U \Leftrightarrow E = \frac{p^2}{2m} + U \Leftrightarrow p^2 = 2m(E - U)$$

- Αντικαθιστώντας στη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi(x) = 0$$

- **Voilà!!! Η εξίσωση του Schrödinger!!!**



Φυσική σημασία της κυματοσυνάρτησης

- Σύμφωνα με την αρχή του κυματοσωματιδιακού δυισμού, τα σωματίδια (π.χ. ηλεκτρόνια):
 - ✓ έχουν κυματική συμπεριφορά (κυματικές ιδιότητες)
 - ✓ ταυτόχρονα, διατηρούν τη σωματιδιακή τους υπόσταση (υπάρχουν ως αδιαίρετες οντότητες).
 - ✓ σωματίδιο $\rightarrow$ εντοπισμένο και αδιαίρετο
 - ✓ κύμα $\rightarrow$ εκτεταμένο και διαιρετό
- Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι **ασυμβίβαστα** με οποιαδήποτε **κλασικού τύπου ερμηνεία των υλικών κυμάτων**.



Φυσική σημασία της κυματοσυνάρτησης

- Η κυματοσυνάρτηση εμπεριέχει τόσο το σωματιδιακό όσο και τον κυματικό χαρακτήρα των σωματιδίων (π.χ. ηλεκτρονίων).
- Κατά συνέπεια, αυτή καθαυτή η κυματοσυνάρτηση Ψ δεν έχει φυσική σημασία!!!
- Δεν αντιστοιχεί σε κάποια μετρούμενη ή παρατηρούμενη ιδιότητα του σωματιδίου.
- Ωστόσο αποτελεί μία ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του σωματιδίου (ηλεκτρονίου):
 - ✓ $\Psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία του σωματιδίου (ηλεκτρονίου)
 - ✓ $\Psi \neq 0$ υποδηλώνει την παρουσία του σωματιδίου (ηλεκτρονίου).



Φυσική σημασία της κυματοσυνάρτησης

- Η χρονικά εξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση $\Psi(x, y, z, t)$ παίρνει αναγκαστικά μιγαδικές τιμές.

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-i\omega t}$$

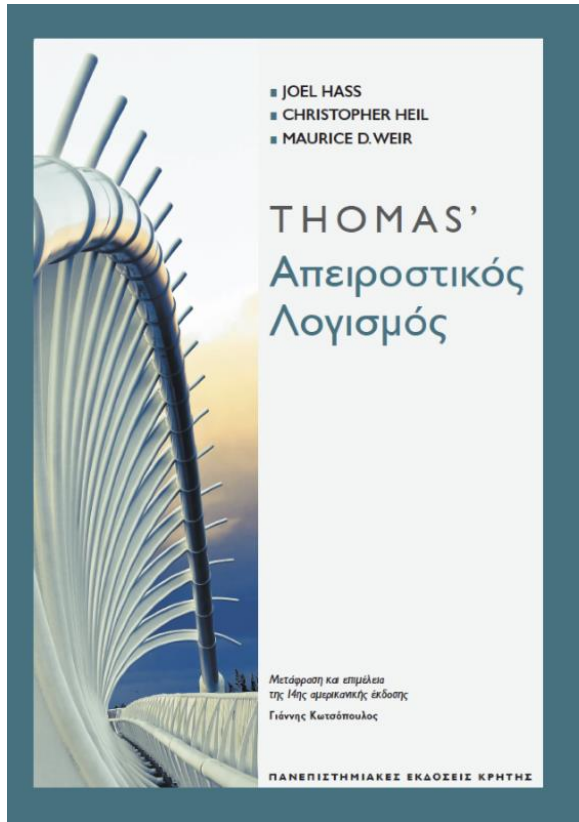
- όπου $\omega = E/\hbar$ και $i = \sqrt{-1}$



Μιγαδικοί αριθμοί

- **Μιγαδικοί αριθμοί** (complex numbers): $z = x + iy$, όπου x, y πραγματικοί αριθμοί και $i^2 = -1$ ή $i = \sqrt{-1}$

- Το σύμβολο i προέρχεται από τη λέξη imaginary (φανταστικός).



$$z = \boxed{x} + i\boxed{y} \rightarrow \begin{array}{l} \text{Φανταστικό} \\ \text{μέρος} \end{array}$$

$\downarrow$

**Πραγματικό
μέρος**



Μιγαδικοί αριθμοί

- Μιγαδικός συζυγής: $\bar{z} = x - iy$
- Ο μιγαδικός συζυγής συμβολίζεται και ως z^* .
- Ισχύει ότι: $z \times \bar{z} = (x + iy) \times (x - iy) = x^2 + y^2$
- Δηλαδή το γινόμενο ενός μιγαδικού αριθμού επί το μιγαδικό συζυγή του είναι πραγματικός αριθμός!
- Εξ' ορισμού ισχύει ότι η απόλυτη τιμή ή μέτρο ενός μιγαδικού αριθμού ισούται με:

$$|z| = |x + iy| = \sqrt{x^2 + y^2} \Leftrightarrow |z|^2 = x^2 + y^2$$

- Κατά συνέπεια, προκύπτει ότι:

$$z \times \bar{z} = |z|^2 = x^2 + y^2$$

**Πραγματικός
αριθμός!!!**



Μιγαδικοί αριθμοί: Διάγραμμα Argand

➤ Έστω ένας μιγαδικός αριθμός της μορφής: $z = x + iy$

$$x = r \cos \theta \qquad y = r \sin \theta$$

$$z = x + iy = r(\cos \theta + i \sin \theta)$$

➤ Τύπος του Euler: $\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta}$

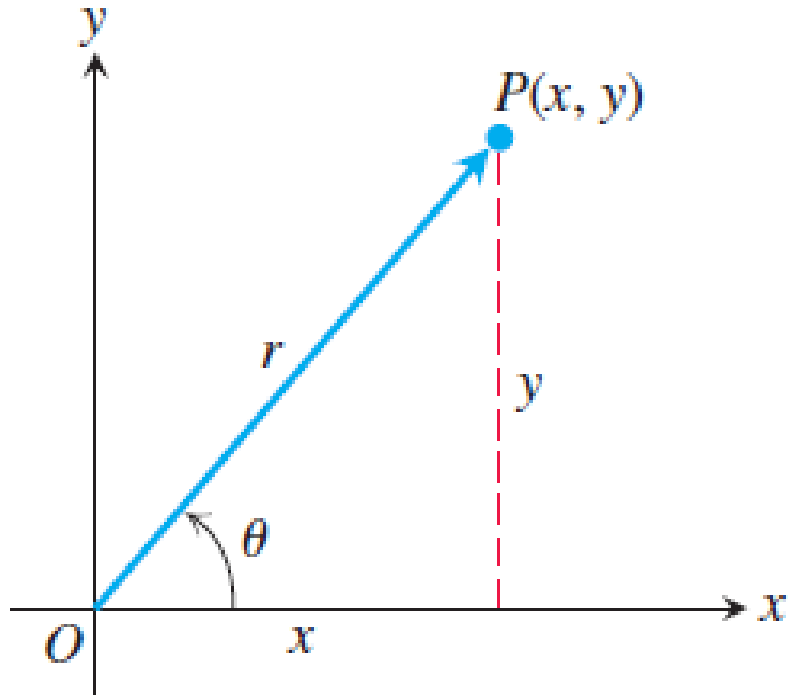
➤ Άρα: $z = x + iy = r(\cos \theta + i \sin \theta) = re^{i\theta}$

➤ Ο μιγαδικός συζυγής γράφεται ως εξής:

$$\bar{z} = x - iy = r(\cos \theta - i \sin \theta) = re^{-i\theta}$$

➤ Οπότε έχουμε: $z \times \bar{z} = (re^{i\theta}) \times (re^{-i\theta}) = r^2 = x^2 + y^2$

➤ Ομοίως, προκύπτει ότι: $|e^{i\theta}|^2 = e^{i\theta} \times e^{-i\theta} = e^{i\theta - i\theta} = 1$



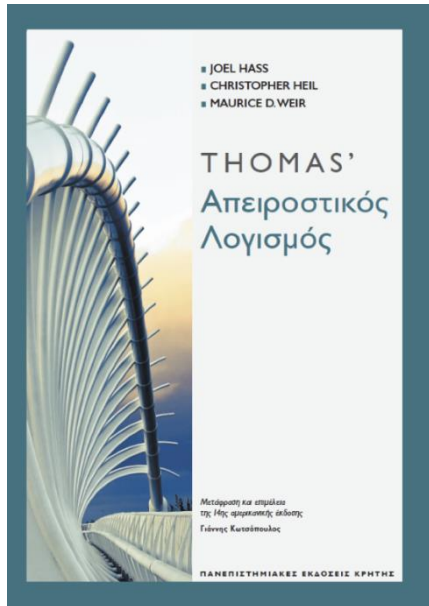


Μιγαδικοί αριθμοί: Θεώρημα του De Moivre

- Το θεώρημα του De Moivre λέει ότι:

$$(\cos \theta + i \sin \theta)^n = \cos n\theta + i \sin n\theta$$

- Στη σελίδα 1155 υπάρχει ένα μικρό τυπογραφικό λάθος!!!





Η εξίσωση του Schrödinger: Μέρος 2^ο

- Η εξαρτημένη από το χρόνο τρισδιάστατη εξίσωση του Schrödinger γράφεται ως εξής:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right] \Psi(x, y, z, t)$$

- Με τη μέθοδο του χωρισμού των μεταβλητών προκύπτει ότι η κυματοσυνάρτηση $\Psi(x, y, z, t)$ γράφεται ως εξής:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-i\omega t}$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$$





Στατιστική ερμηνεία

- Το 1926 ο Γερμανός Φυσικός Max Born (1882-1970, βραβείο Nobel Φυσικής 1954) διατύπωσε ότι **το τετράγωνο του μέτρου ή της απόλυτης τιμής της μιγαδικής κυματοσυνάρτησης $|\Psi|^2$ έχει φυσική σημασία.**



- Ισχύει ότι:
$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-i\omega t}$$
- Άρα:
$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2 \times |e^{-i\omega t}|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$$
- Δηλαδή, ισχύει ότι: $|\Psi|^2 = |\psi|^2$: **πραγματικός αριθμός!!!**



Στατιστική ερμηνεία

- Το $|\psi(x, y, z)|^2$ είναι η συνάρτηση υπολογισμού της πιθανότητας εύρεσης του σωματιδίου σε μία περιοχή του χώρου.
- Η συνάρτηση αυτή υπολογισμού της πιθανότητας ονομάζεται **συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (probability density function)** ή **ηλεκτρονική πυκνότητα (electron density)** ή ηλεκτρονικό νέφος ή νέφος πιθανότητας.
- Η κυματοσυνάρτηση δεν αντιπροσωπεύει ένα φυσικά παρατηρήσιμο κλασικό κύμα, αλλά ένα «**κύμα πιθανότητας**».
- Η κυματοσυνάρτηση $\psi(x, y, z)$ ονομάζεται και **πλάτος πιθανότητας**.



Πυκνότητα

- Έστω μία σφαίρα μάζας m και όγκου V .
- Η πυκνότητά ρ της θα ισούται με: $\rho = \frac{m}{V}$
- Κατά συνέπεια, η μάζα θα ισούται με: $m = \rho \cdot V$
- Η μάζα dm ενός απειροστά μικρού όγκου της σφαίρας dV θα ισούται με:

$$dm = \rho \cdot dV$$





Πυκνότητα

- Αν η πυκνότητα δεν είναι σταθερή, αλλά μεταβάλλεται σύμφωνα με μία συνάρτηση $f(r)$, όπου r η απόσταση από το κέντρο της σφαίρας, τότε:

$$dm = f(r) \cdot dV$$

- Αν θέλουμε να υπολογίσουμε τη μάζα της σφαίρας από το κέντρο της μέχρι μία απόσταση α , τότε:

$$m_{\alpha} = \int_0^{\alpha} f(r) \cdot dV$$

συνάρτηση πυκνότητας μάζας



Πυκνότητα πιθανότητας

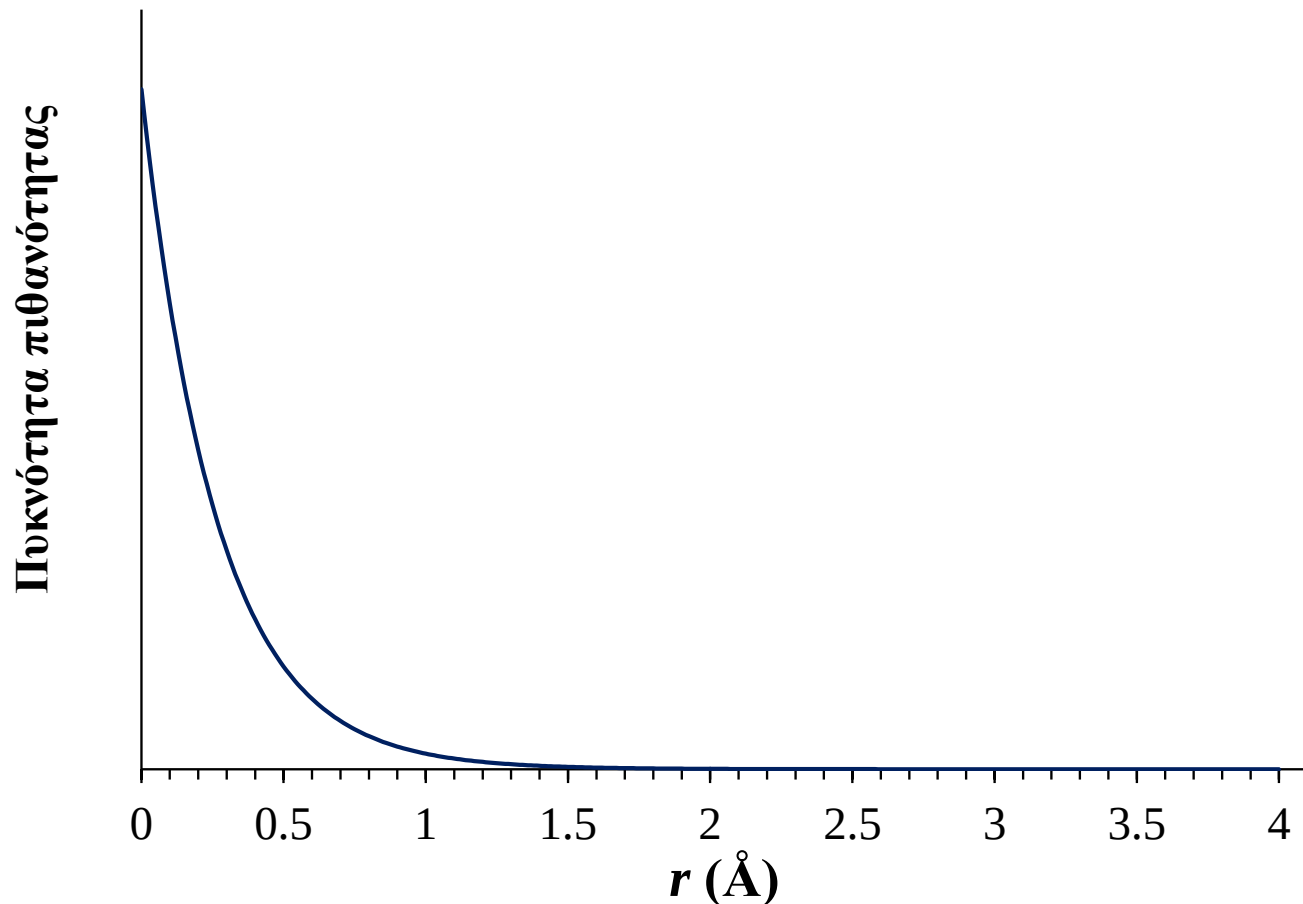
- Έστω μία σφαίρα όγκου V μέσα στην οποία μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Στο κέντρο της σφαίρας βρίσκεται ο πυρήνας.
- Αντί για τη μάζα ας θεωρήσουμε την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο γύρω από τον πυρήνα, P .
- Το πηλίκο της **πιθανότητας ανά μονάδα όγκου** ονομάζεται **πυκνότητα πιθανότητας (probability density)**:

$$\text{πυκνότητα πιθανότητας} = \frac{\text{πιθανότητα}}{\text{μονάδα όγκου}}$$



Πυκνότητα πιθανότητας

- Η πυκνότητα πιθανότητας δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται συναρτήσει της απόστασης r από το κέντρο της σφαίρας (πυρήνας).





Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Κατ' αναλογία, η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο από τον πυρήνα έως μία απόσταση α θα ισούται με:

$$P_{\alpha} = \int_0^{\alpha} P(r) \cdot dV$$

συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Το $|\psi(x, y, z)|^2$ είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $P(x, y, z)$:

$$P(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2$$

- Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι μία συνάρτηση η οποία δείχνει πως μεταβάλλεται στο χώρο η πιθανότητα ανά μονάδα όγκου.
- Άρα, το τετράγωνο της απόλυτης τιμής της κυματοσυνάρτησης δίνει την πιθανότητα ανά μονάδα όγκου να βρεθεί το σωματίδιο σε μία περιοχή του χώρου.

$$P(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 = \frac{\text{πιθανότητα}}{\text{μονάδα όγκου}}$$



Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Έστω dV ένας στοιχειώδης όγκος ο οποίος περιβάλλει ένα σημείο με συντεταγμένες (x, y, z) .
- Η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο μέσα στον στοιχειώδη όγκο dV ισούται με το γινόμενο της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας (δηλαδή του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης) επί τον στοιχειώδη όγκο dV :

$$\text{πιθανότητα} = P(x, y, z)dV = |\psi(x, y, z)|^2 dV$$



Πιθανότητα

- Παρατήρηση: το σημείο δεν έχει διαστάσεις, δηλαδή έχει συντεταγμένες αλλά δεν έχει όγκο.
- Το σημείο είναι μια αφηρημένη μαθηματική έννοια (θυμηθείτε τα Στοιχεία του Ευκλείδη: *Σημεῖόν ἐστιν, οὗ μέρος οὐθέν*).
- Κατά συνέπεια, δεν έχει νόημα να λέμε «το $\psi^2 dV$ είναι η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε ένα σημείο του χώρου».
- Η σωστή διατύπωση είναι: «το $\psi^2 dV$ είναι η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε ένα στοιχειώδη όγκο dV ο οποίος περιβάλλει ένα σημείο του χώρου με συντεταγμένες (x, y, z) ».

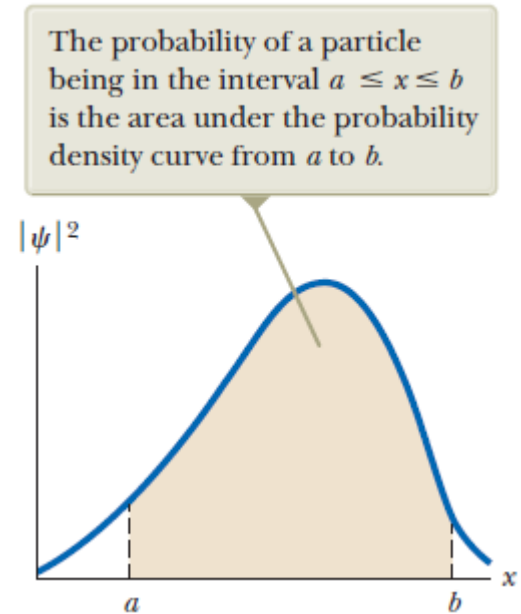


Πυκνότητα πιθανότητας

- Για μία μονοδιάστατη κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$, η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στο διάστημα από $a \leq x \leq b$ θα ισούται με:

$$P_{ab} = \int_a^b P(x) dx = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx$$

- Η πιθανότητα ισούται με το **εμβαδόν** της καμπύλης που περικλείεται μεταξύ του $|\psi(x)|^2$ και του άξονα των x στο διάστημα από $a \leq x \leq b$.

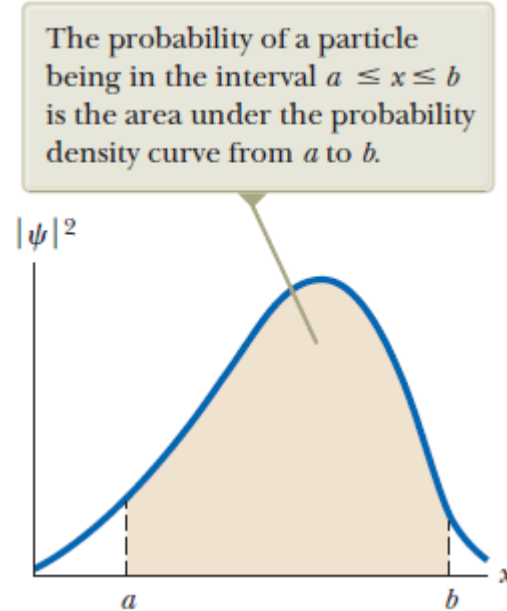




Πυκνότητα πιθανότητας

- Η ολική πιθανότητα στο διάστημα από $-\infty < x < +\infty$ θα ισούται με:

$$P_{ολ} = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$



- Η ολική πιθανότητα θα πρέπει να ισούται με 1!!!
- Η απαίτηση αυτή ονομάζεται **συνθήκη κανονικοποίησης**.



Στατιστική ερμηνεία

- Με τη στατιστική ερμηνεία γεφυρώνεται η αντίφαση σωματίδιο-κύμα.
- Το σωματίδιο διατηρεί τη σωματιδιακή του υπόσταση και ταυτόχρονα μπορεί να «διαχυθεί» ως ένα κύμα πιθανότητας σε όλο τον όγκο του στάσιμου κύματος.
- Το κύμα περιγράφει την πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο (π.χ. ηλεκτρόνιο) στην μία ή στην άλλη περιοχή του χώρου, αλλά ποτέ ταυτόχρονα σε δύο διαφορετικές περιοχές.



Στατιστική ερμηνεία

- Γιατί επιλέχθηκε το τετράγωνο της απόλυτης τιμής της μιγαδικής κυματοσυνάρτησης $|\Psi|^2$;
- Η πιθανότητα θα πρέπει να είναι πάντα θετική ποσότητα και πραγματικός αριθμός.
- Επιπλέον, θα πρέπει η ολική πιθανότητα να είναι ανεξάρτητη από το χρόνο.
- Αν η κυματοσυνάρτηση είναι κανονικοποιημένη μία οποιαδήποτε χρονική στιγμή, αυτή η ιδιότητα θα πρέπει να διατηρείται με το χρόνο.
- Η απαίτηση αυτή ικανοποιείται μόνο από το $|\Psi|^2$.



Άτομο του υδρογόνου

- Διάμετρος ατόμου: περίπου $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.
- Διάμετρος πυρήνα (πρωτονίου): περίπου $1,66 \text{ fm} = 1,66 \times 10^{-15} \text{ m}$.
- Μάζα πρωτονίου: $1,67262 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Μάζα ηλεκτρονίου: $9,10938 \times 10^{-31} \text{ kg}$ (περίπου 1836 φορές μικρότερη σε σύγκριση με τη μάζα του πρωτονίου).
- Ερώτηση: Πως κινείται το ηλεκτρόνιο γύρω από τον πυρήνα;
- Απάντηση: Δεν ξέρουμε!!!
- Ή πιο σωστά: είναι μία ερώτηση η οποία δεν μπορεί να απαντηθεί λόγω της αρχής της αβεβαιότητας!!! Μπορούμε όμως να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο.

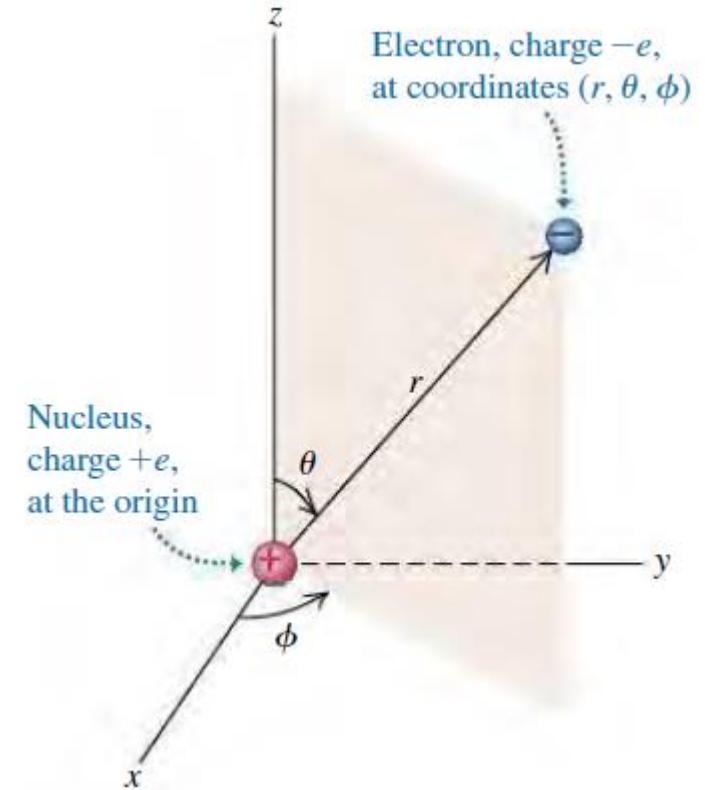


Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Για τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger στο άτομο του υδρογόνου απαιτείται να είναι γνωστή η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου:

$$U = -k \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

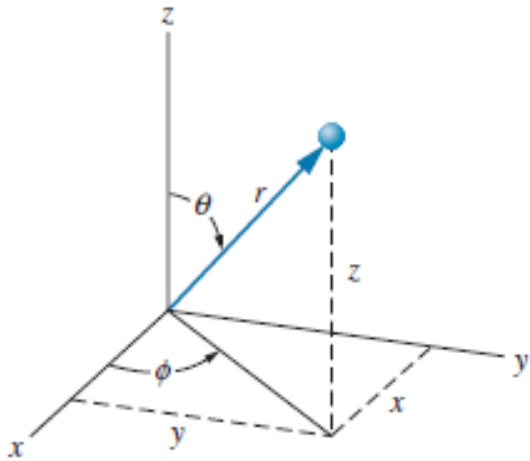
- Η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας έχει σφαιρική συμμετρία: εξαρτάται μόνο από την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα ο οποίος θεωρείται ως η αρχή των συντεταγμένων.





Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Το κατάλληλο **σύστημα συντεταγμένων** για τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger στο άτομο του υδρογόνου δεν είναι το καρτεσιανό αλλά το **σφαιρικό**.



$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

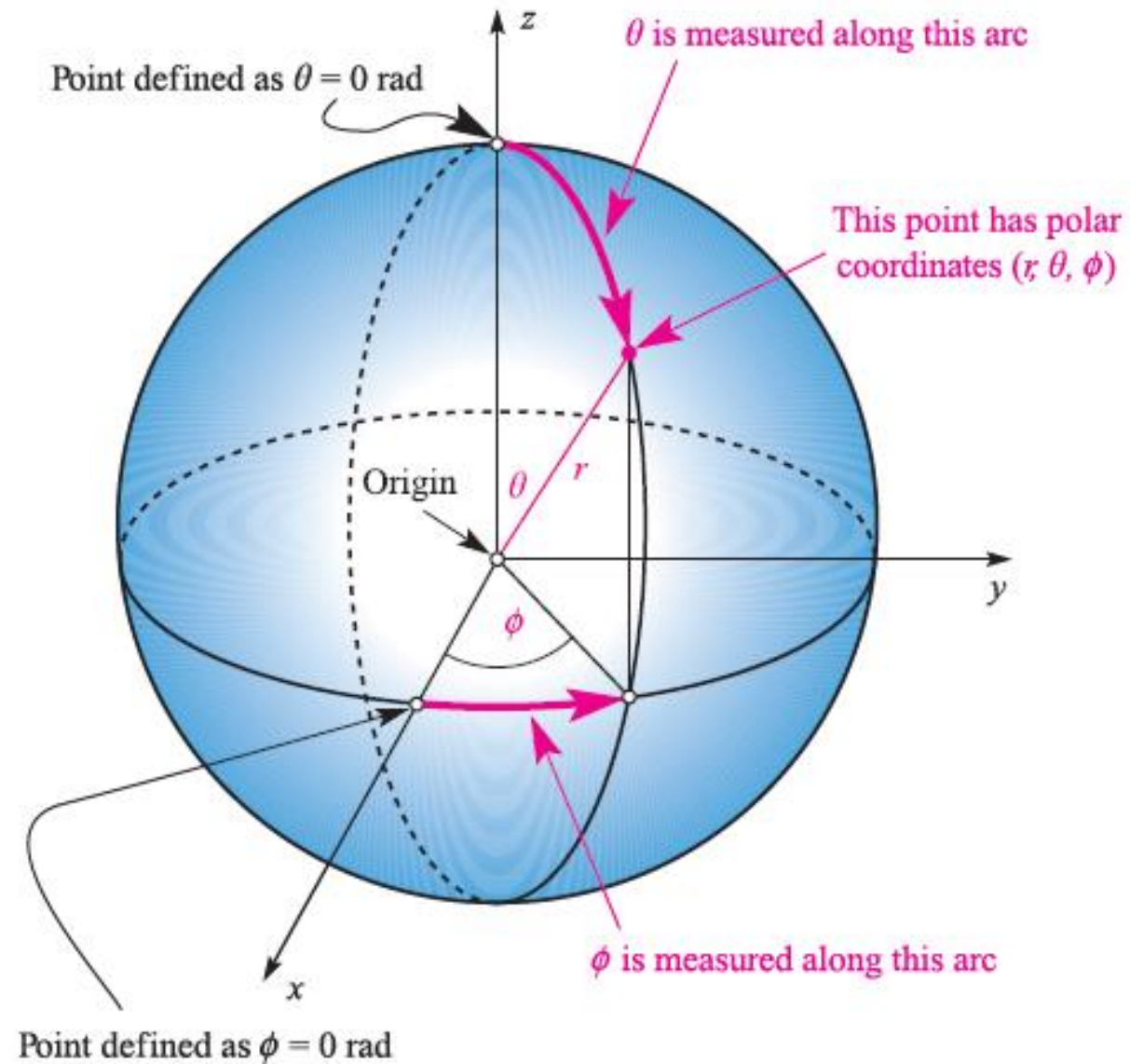
$$x = r \sin \theta \cdot \cos \phi \quad r \geq 0$$

$$y = r \sin \theta \cdot \sin \phi \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

$$z = r \cos \theta \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

- Στο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων, ένα σημείο του χώρου παριστάνεται από τρεις μεταβλητές: την ακτίνα r από την αρχή των αξόνων, καθώς και από τις γωνίες θ και ϕ .

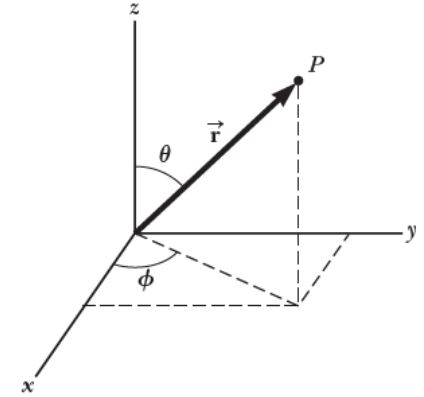
Σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων





Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Στο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων, η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από την ακτίνα r , καθώς και από τις γωνίες θ και φ : $\psi(r, \theta, \varphi)$.
- Με βάση τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών, η κυματοσυνάρτηση $\psi(r, \theta, \varphi)$ γράφεται ως γινόμενο τριών συναρτήσεων οι οποίες εξαρτώνται από τις μεταβλητές r , θ και φ :



$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

- ✓ $R(r)$: ακτινική συνάρτηση (radial function)
- ✓ $\Theta(\theta)$: πολική συνάρτηση (polar function)
- ✓ $\Phi(\varphi)$: αζιμουθιακή συνάρτηση (azimuthal function)



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Με βάση τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών, η εξίσωση του Schrödinger διαχωρίζεται σε τρεις επιμέρους συνήθειες διαφορικές εξισώσεις, μία για κάθε συνάρτηση: μία για την $R(r)$, μία για την $\Theta(\theta)$ και μία για την $\Phi(\varphi)$.
- Οι λύσεις των εξισώσεων αυτών δίνει τις επιμέρους συναρτήσεις $R(r)$, $\Theta(\theta)$ και $\Phi(\varphi)$ και κατ' επέκταση τις κυματοσυναρτήσεις $\psi(r, \theta, \varphi)$.



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Μετά το χωρισμό των μεταβλητών, προκύπτουν οι εξής τρεις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = ER(r)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi} + m_l^2 \Phi(\phi) = 0$$



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

- Η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας εξαρτάται μόνο από την ακτινική συντεταγμένη r και όχι από τις γωνιακές συντεταγμένες θ και φ .
- Κατά συνέπεια, η δυναμική ενέργεια εμφανίζεται μόνο στη διαφορική εξίσωση της ακτινικής συνάρτησης $R(r)$.
- Οι εξισώσεις για τις συντεταγμένες θ και φ είναι ανεξάρτητες από το εκάστοτε σύστημα και οι λύσεις τους ισχύουν για οποιοδήποτε περιστρεφόμενο σύστημα.



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

➤ Η λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το **άτομο του υδρογόνου** μας δίνει:

1. την ενέργεια του ηλεκτρονίου E_n , η οποία είναι ίδια με αυτή που υπολόγισε ο Bohr!!!

$$E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

2. τις κυματοσυναρτήσεις $\psi(r, \theta, \varphi)$, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται **ατομικά τροχιακά** (**atomic orbitals**).



Κβαντικοί αριθμοί

- Όταν εφαρμοστούν οι οριακές συνθήκες και στις τρεις συναρτήσεις προκύπτουν **τρεις διαφορετικοί κβαντικοί αριθμοί** για κάθε επιτρεπτή κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.
- Οι αριθμοί αυτοί ονομάζονται:
 - ✓ **n : κύριος κβαντικός αριθμός** (principal quantum number), τιμές $1, 2, 3, \dots, \infty$
 - ✓ **l : τροχιακός κβαντικός αριθμός** (του μέτρου) της **στροφορμής** (orbital angular momentum quantum number), τιμές: $0, 1, 2, \dots, n - 1$
 - ✓ **m_l : μαγνητικός κβαντικός αριθμός** (magnetic quantum number), τιμές: $-l, -l+1, -l+2, \dots, 0, 1, 2, \dots, +l$



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
1	0	0	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,0529 \text{ nm}$$



Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
3	0	0	$\frac{2}{(3a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	1	0	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	1	± 1	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	2	± 1	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$



Ατομικά Τροχιακά

- Η εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου έχει πολλές λύσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις διάφορες κβαντικές καταστάσεις του ατόμου.
- Κάθε λύση αποτελείται από μία κυματοσυνάρτηση $\psi(r, \theta, \varphi)$ η οποία χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας, E .
- Οι κυματοσυναρτήσεις $\psi(r, \theta, \varphi)$ οι οποίες αποτελούν λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου ονομάζονται **ατομικά τροχιακά (atomic orbitals)**.



Ατομικά Τροχιακά

- Το κβαντομηχανικό μοντέλο του **τροχιακού (orbital)** διαφέρει από το μοντέλο της **τροχιάς (orbit)** του Bohr.
- Το τροχιακό περιγράφει τα ηλεκτρόνια με βάση την πιθανότητα εύρεσης στο χώρο.
- Η τροχιά με βάση το μοντέλο του Bohr απεικονίζει το ηλεκτρόνιο να κινείται σε μια φυσική τροχιά, όπως ένας πλανήτης γύρω από τον Ήλιο.
- Το κβαντομηχανικό μοντέλο του τροχιακού δεν αναφέρεται σε καθορισμένες τροχιές!



Ατομικά Τροχιακά

- Λόγω της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg, η κίνηση του ηλεκτρονίου σε ένα άτομο δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια.
- Κατά συνέπεια, η κίνηση του ηλεκτρονίου περιγράφεται με βάση την πιθανότητα εύρεσής του στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.



1s ατομικό τροχιακό

- Η κυματοσυνάρτηση που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενέργεια για το άτομο του υδρογόνου ονομάζεται **1s τροχιακό** και συμβολίζεται $\psi_{1s}(r)$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Leftrightarrow \psi_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

- όπου a_0 είναι η ακτίνα του Bohr και r η απόσταση από τον πυρήνα.

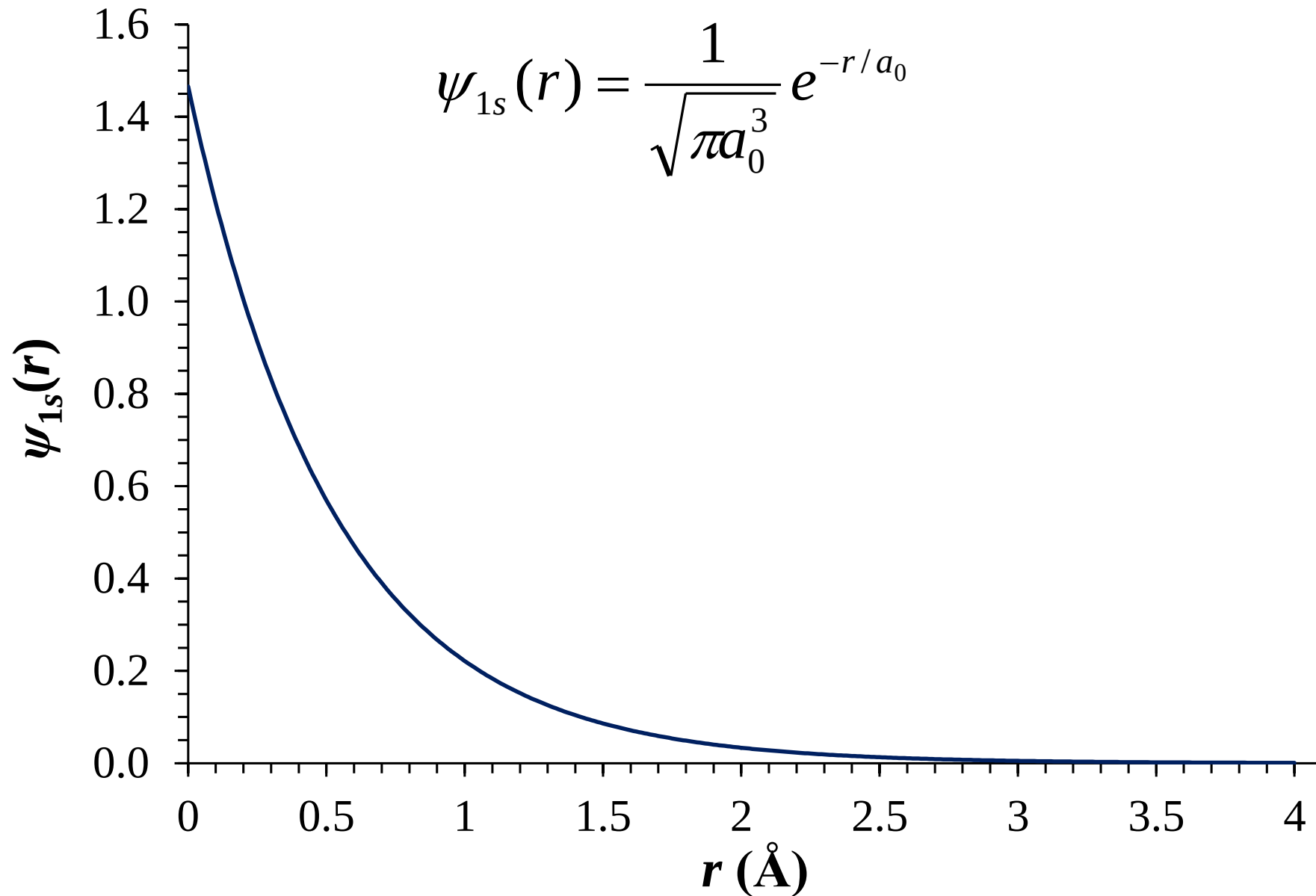
$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,0529 \text{ nm}$$



1s τροχιακό

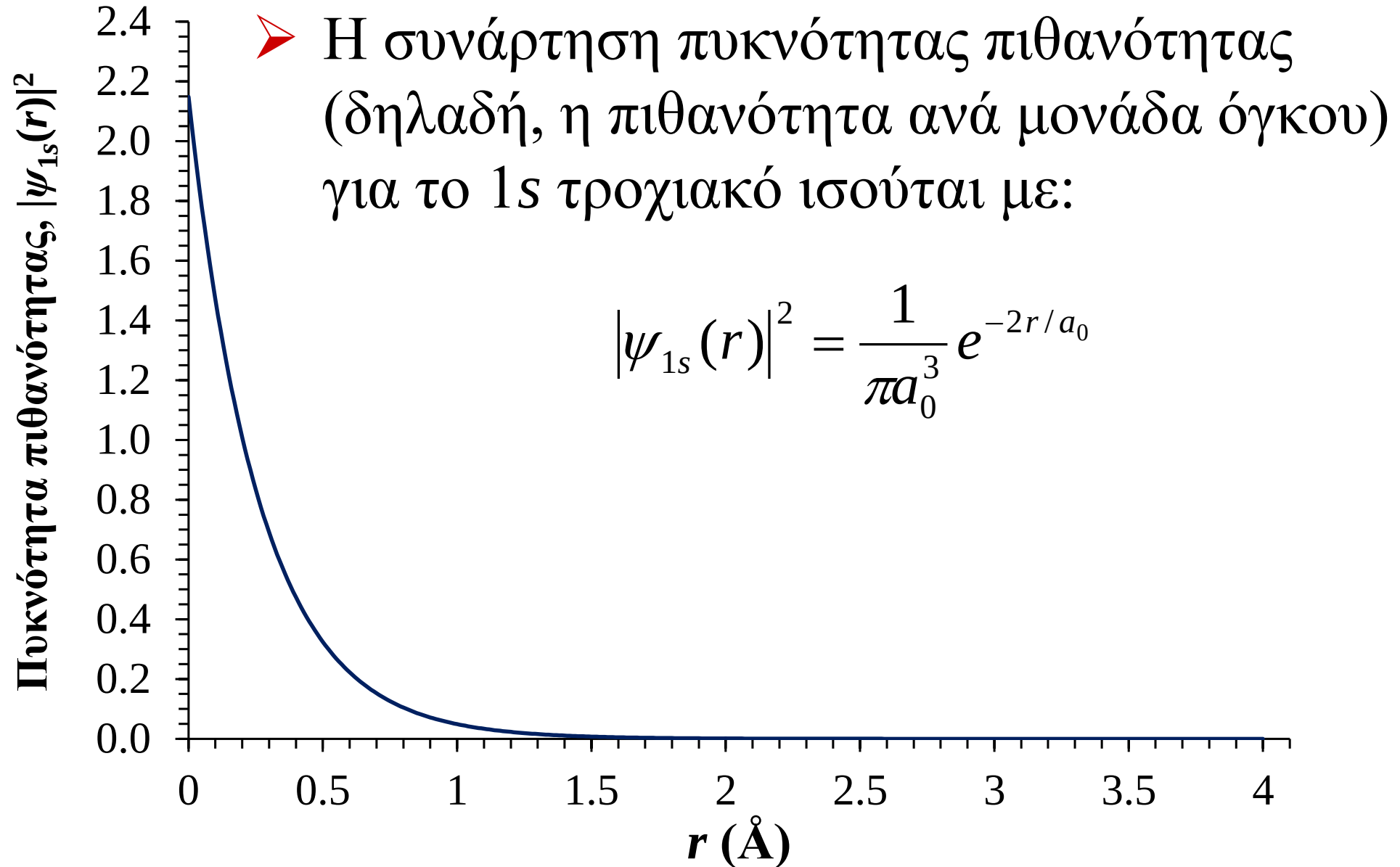
- Η $\psi_{1s}(r)$ έχει μία πεπερασμένη τιμή $(\pi a_0^3)^{-1/2}$ για $r = 0$.
- Καθώς αυξάνεται η ακτίνα r η κυματοσυνάρτηση μειώνεται εκθετικά.
- Η $\psi_{1s}(r)$ τείνει στο μηδέν καθώς η ακτίνα r τείνει στο άπειρο.
- Επειδή η $\psi_{1s}(r)$ εξαρτάται μόνο από την ακτίνα r εμφανίζει σφαιρική συμμετρία.
- Η κυματοσυνάρτηση δεν μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο κίνησης του ηλεκτρονίου.

1s τροχιακό





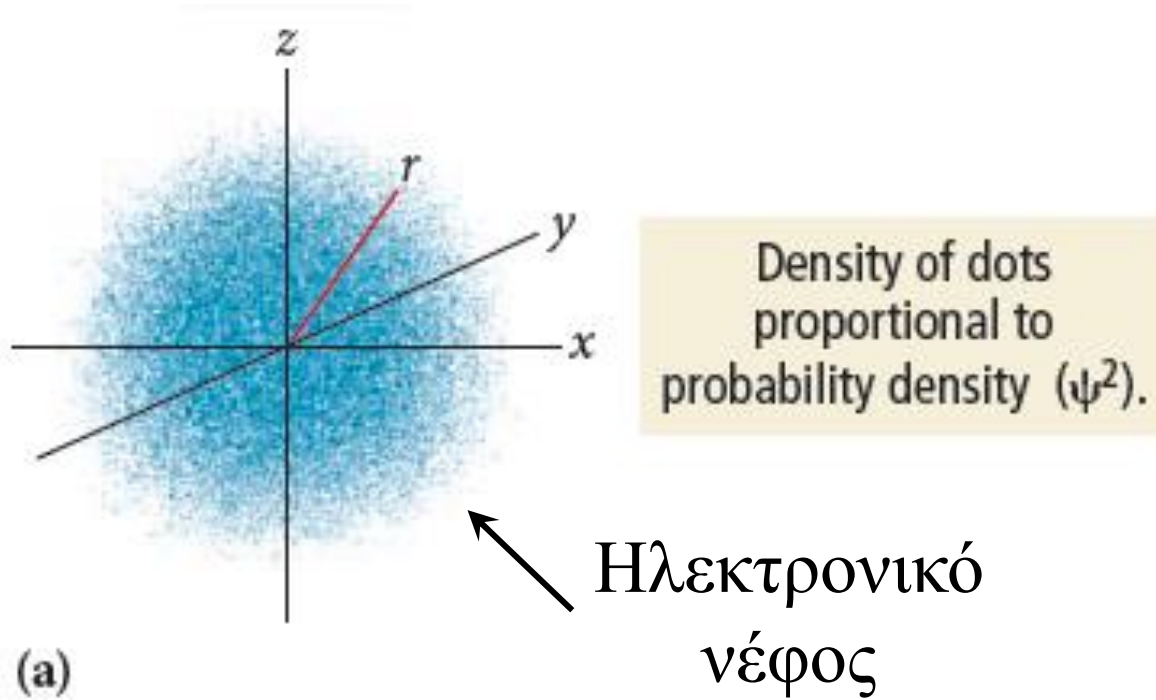
Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $|\psi_{1s}(r)|^2$





Τρισδιάστατη γραφική αναπαράσταση της $|\psi_{1s}(r)|^2$

- Η πυκνότητα των κουκίδων είναι ανάλογη με τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $|\psi_{1s}(r)|^2$.



- Η μεγάλη πυκνότητα των κουκίδων κοντά στον πυρήνα (στο κέντρο της γραφικής παράστασης) δείχνει μεγαλύτερη πυκνότητα πιθανότητας για το ηλεκτρόνιο.

- Καθώς απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα, μειώνεται η πυκνότητα πιθανότητας.

Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό



- Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο στο τροχιακό 1s θα πρέπει να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα:

$$P = \int_{r_1}^{r_2} |\psi_{1s}(r)|^2 dV \Leftrightarrow P = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{r_1}^{r_2} e^{-2r/a_0} dV$$

- Για τον υπολογισμό αυτού του ολοκληρώματος εργαζόμαστε ως εξής.
- Αρχικά, πρέπει να υπολογίσουμε το dV συναρτήσει του dr .

Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό

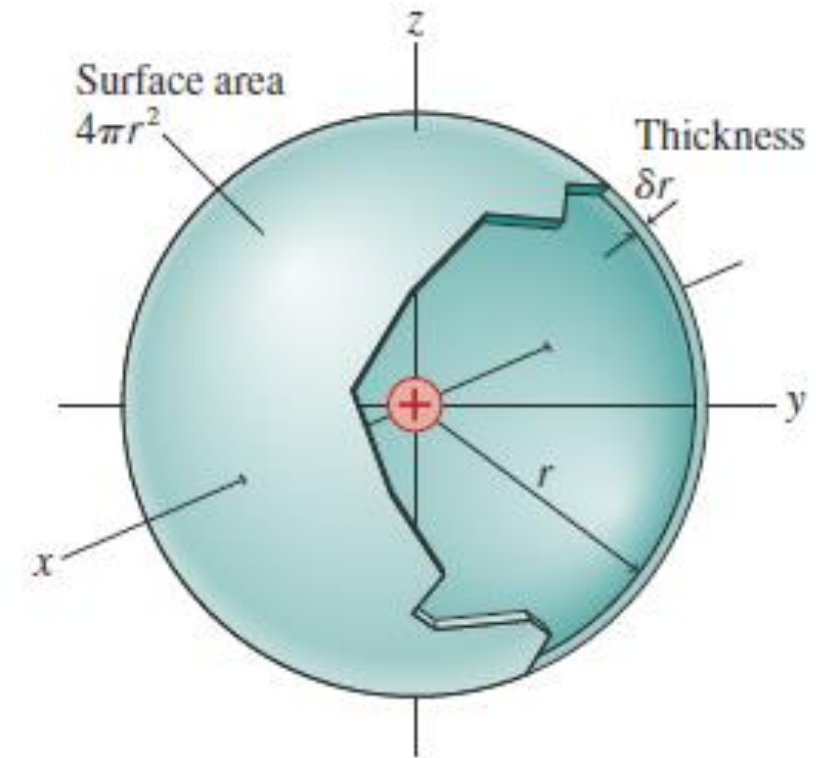


- Έστω ένα στοιχειώδες, απείρως λεπτό, σφαιρικό κέλυφος ακτίνας r και πάχους dr .
- Ο στοιχειώδης όγκος dV ενός τέτοιου απείρως λεπτού κελύφους ισούται με το εμβαδόν της επιφάνειάς του (δηλαδή $4\pi r^2$) πολλαπλασιασμένος επί το πάχος του κελύφους dr :

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

- Κατά συνέπεια, η πιθανότητα ισούται με:

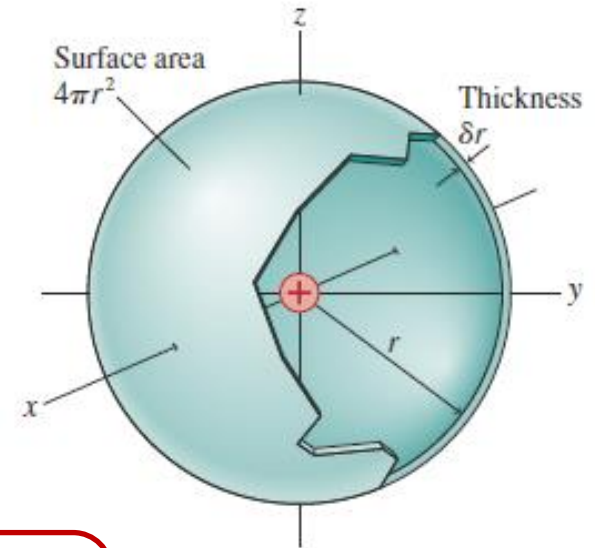
$$P = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 |\psi_{1s}(r)|^2 dr \Leftrightarrow P = \frac{4}{a_0^3} \int_{r_1}^{r_2} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$





Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Η συνάρτηση $P(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2$ ονομάζεται **ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (radial probability density function)**.
- Η συνάρτηση $P(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2$ αναπαριστά την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου ανά μονάδα ακτινικού μήκους σε ένα στοιχειώδες, απείρως λεπτό, σφαιρικό κέλυφος ακτίνας r και πάχους dr .



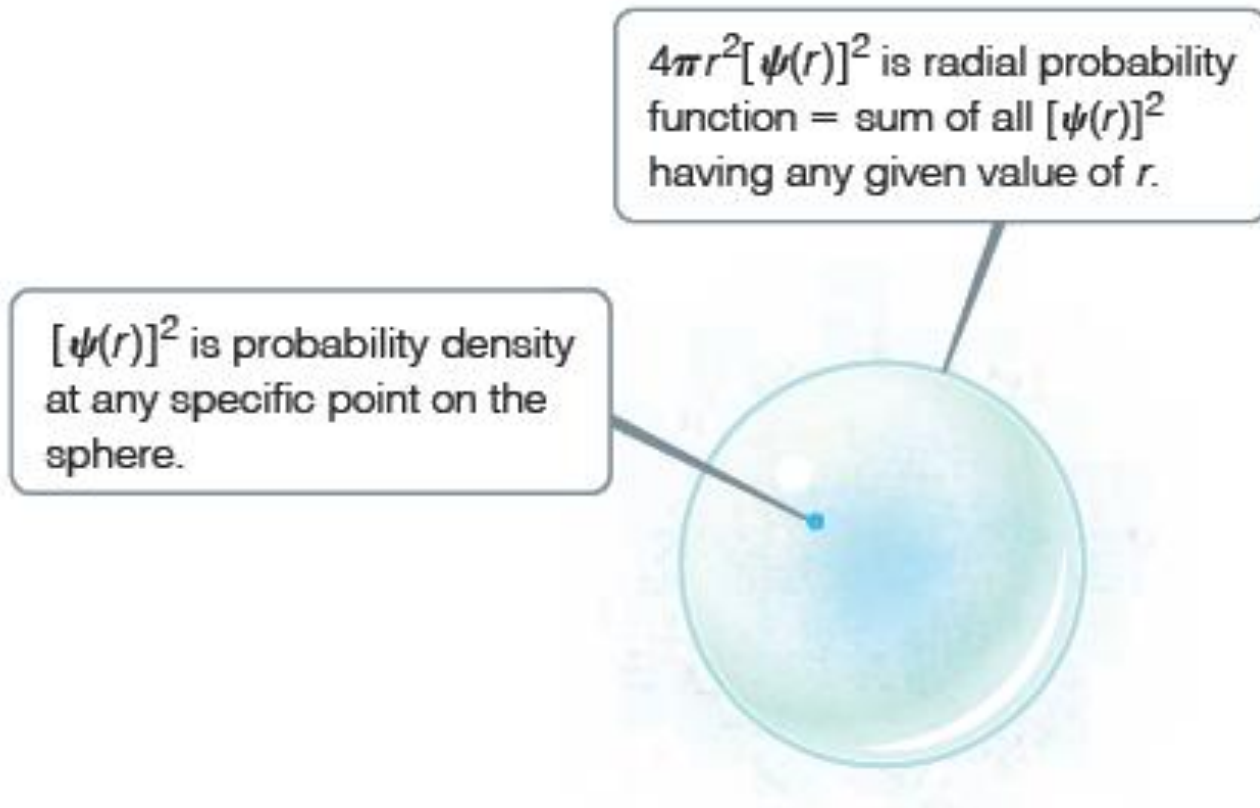
$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 = \frac{\text{πιθανότητα}}{\text{μονάδα ακτινικού μήκους}}$$



Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $P(r)$ ισούται με τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $|\psi(r)|^2$ πολλαπλασιασμένη με το εμβαδόν της σφαίρας ακτίνας r .

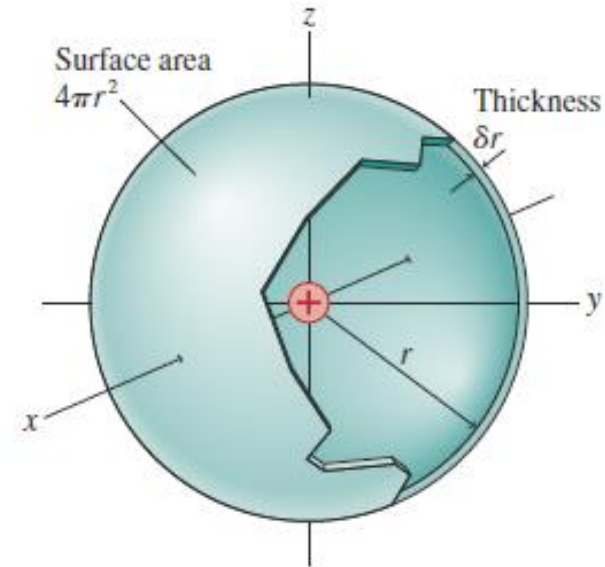
- Είναι δηλαδή η πυκνότητα πιθανότητας όχι σε ένα σημείο της σφαίρας, αλλά σε ολόκληρη τη σφαίρα ακτίνας r .





Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

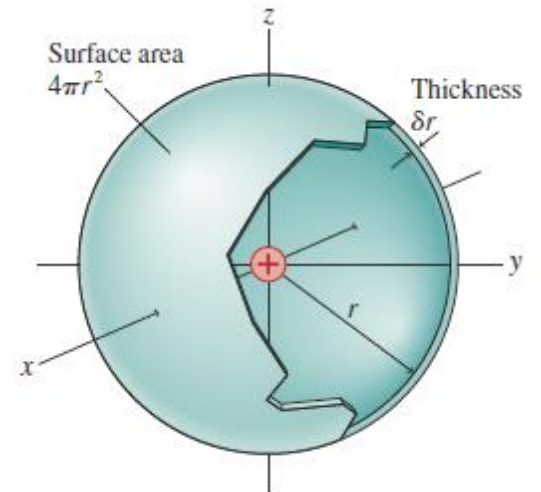
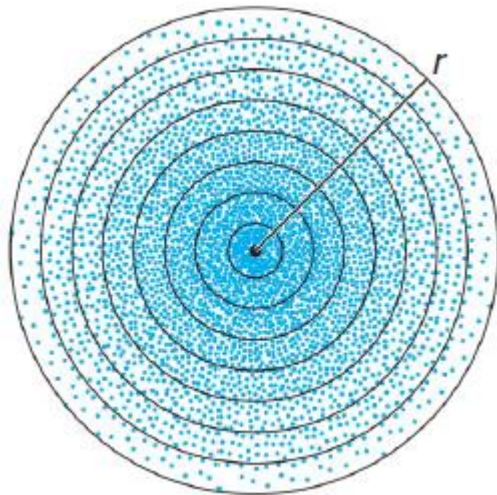
- Έστω ότι διαιρούμε τον όγκο γύρω από τον πυρήνα σε λεπτά, σφαιρικά ομόκεντρα κελύφη (λεπτές σφαιρικές στιβάδες), όπως οι φλούδες ενός κρεμμυδιού.





Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Υπολογίζουμε το άθροισμα των τιμών της $|\psi(\mathbf{r})|^2$ σε κάθε σφαιρικό κέλυφος για να βρούμε την πυκνότητα πιθανότητας σε κάθε σφαιρικό κέλυφος.
- Το άθροισμα αυτό ισούται με $4\pi r^2 |\psi(r)|^2$





Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το 1s τροχιακό ισούται με:

$$P_{1s}(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \Leftrightarrow P_{1s}(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

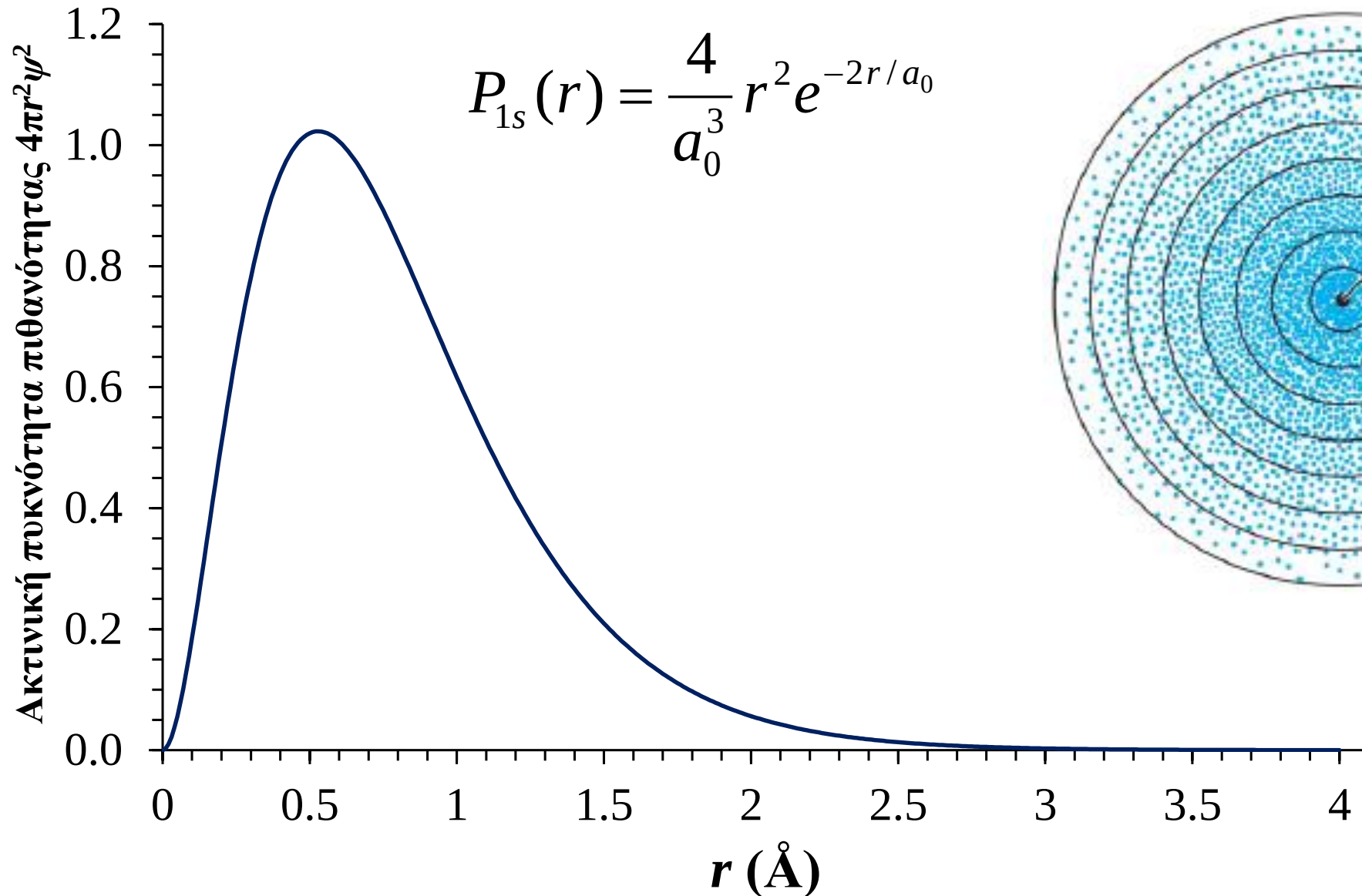
- Στην πραγματικότητα, η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $P(r)$ για όλα τα τροχιακά δίνεται από την εξίσωση:

$$P(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$$

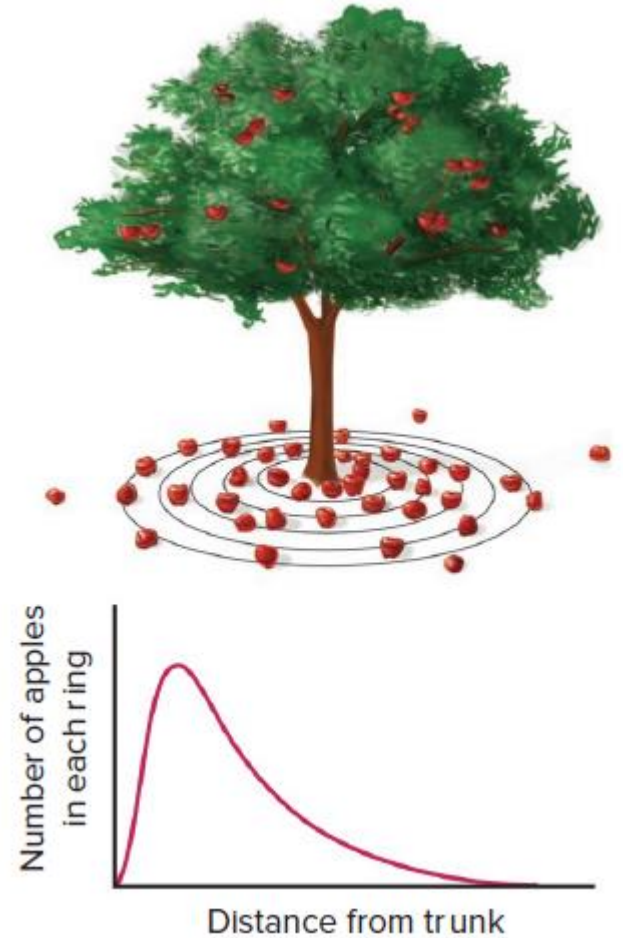
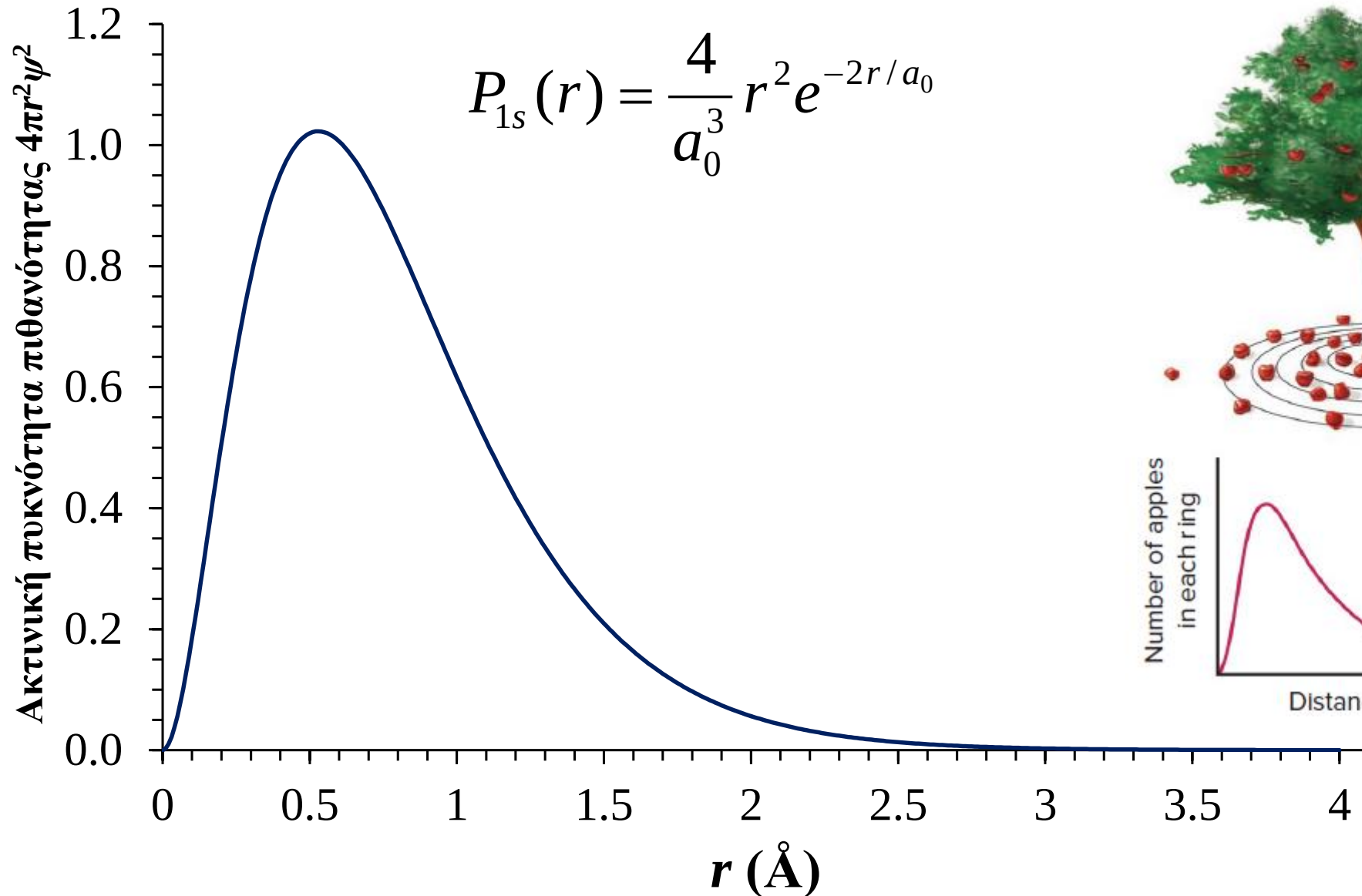
- Στην περίπτωση του 1s τροχιακού (και αντίστοιχα σε όλα τα τροχιακά με σφαιρική συμμετρία) ισχύει ότι:

$$P_{1s}(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 = r^2 R_{1,0}^2(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας





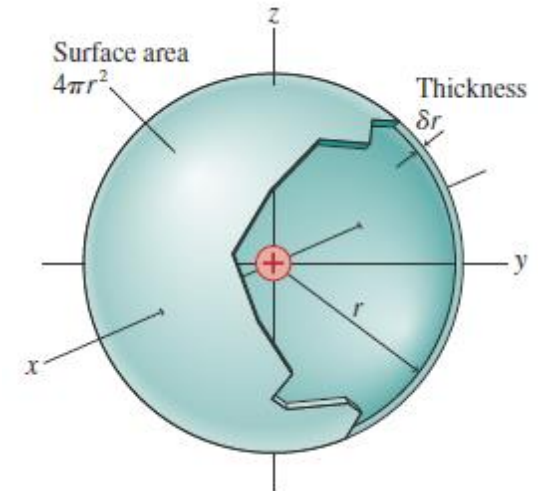
Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Σε αντίθεση με την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας η οποία έχει μέγιστη τιμή στον πυρήνα, η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας έχει μηδενική τιμή στον πυρήνα.
- Αυξάνεται μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται περαιτέρω η ακτίνα.
- Το σχήμα της ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι το αποτέλεσμα του πολλαπλασιασμού δύο συναρτήσεων με αντίθετες τάσεις ως προς την αύξηση της ακτίνας r .

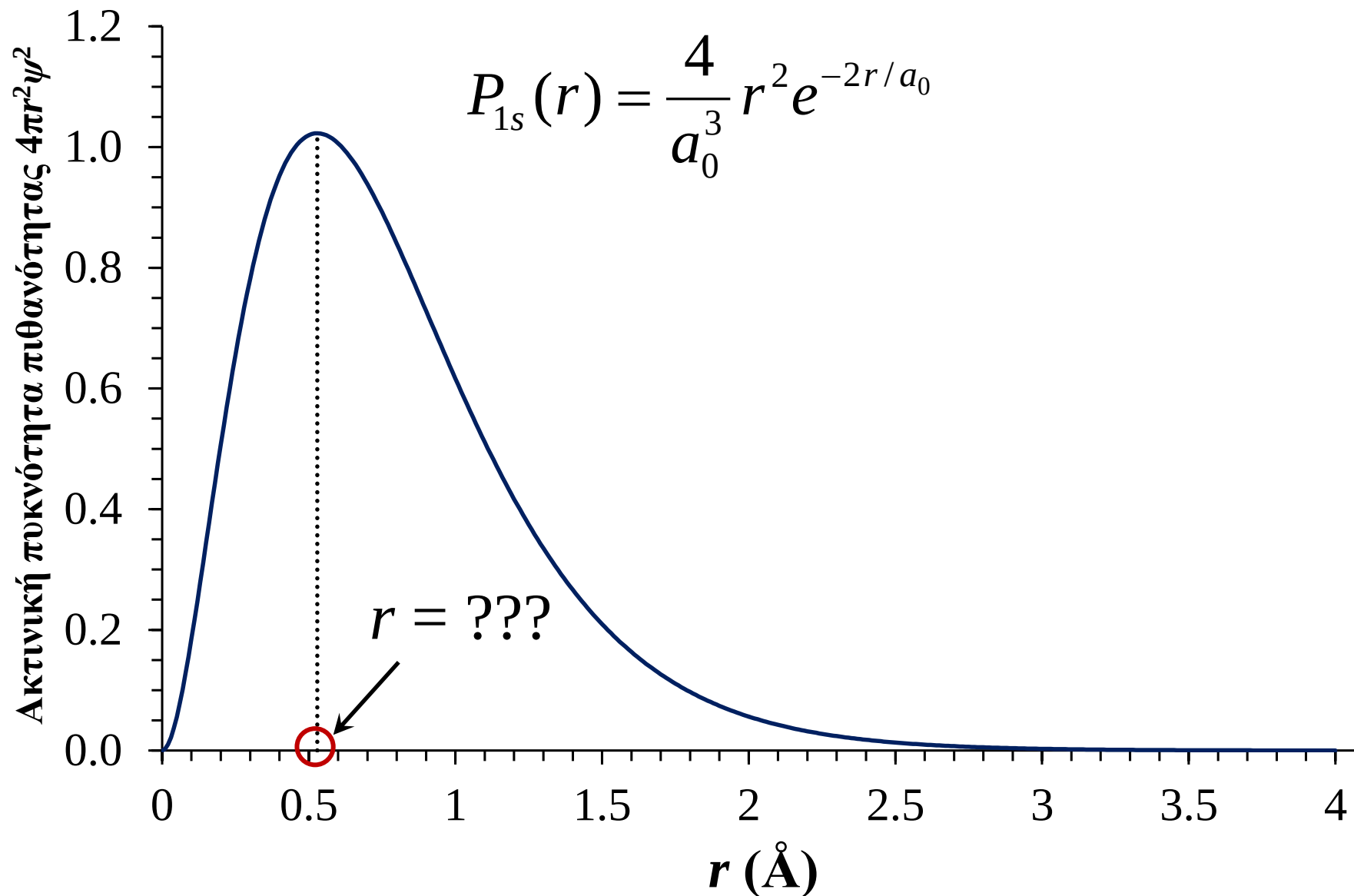


Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Οι συναρτήσεις αυτές είναι:
- Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $|\psi(\mathbf{r})|^2$, η οποία είναι η πιθανότητα ανά μονάδα όγκου, έχει μέγιστη τιμή στον πυρήνα και μειώνεται με την αύξηση του r .
- Ο όγκος του λεπτού κελύφους, ο οποίος είναι μηδέν στον πυρήνα και αυξάνεται με την αύξηση του r .
- Η καμπύλη εμφανίζει μέγιστο σε μία τιμή του r .
- Η κορυφή της καμπύλης αντιστοιχεί στην πιο πιθανή τιμή της ακτίνας r για τη συγκεκριμένη κατάσταση.



Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας





Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

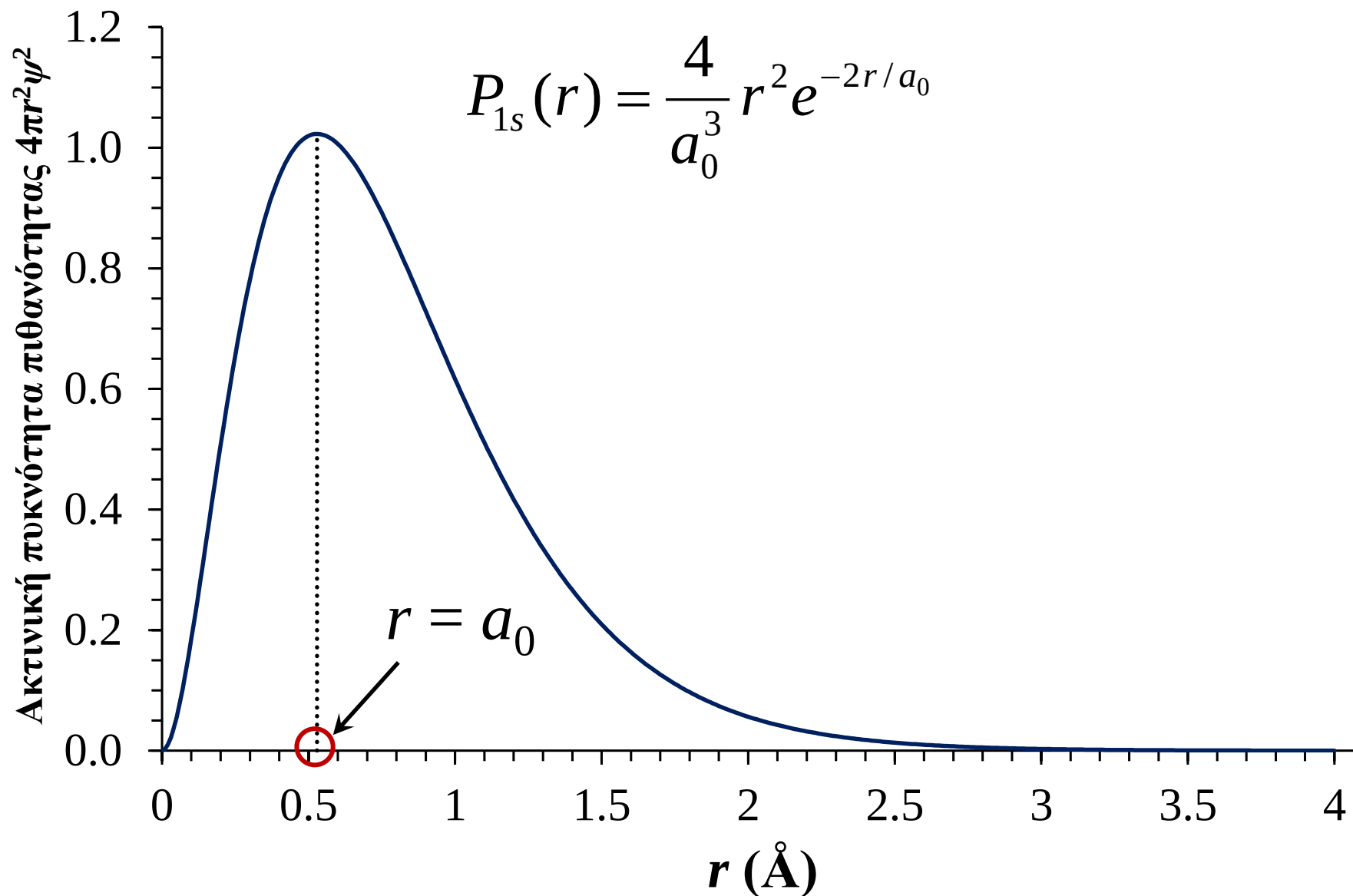
- Η πιο πιθανή τιμή της ακτίνας r για τη συγκεκριμένη κατάσταση που αντιστοιχεί στην κορυφή της καμπύλης της ακτινικής συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας υπολογίζεται ως εξής:
- Λύνουμε την εξίσωση $dP(r)/dr = 0$ στο διάστημα $0 < r < \infty$.

$$\frac{dP_{1s}(r)}{dr} = 0 \Leftrightarrow \frac{4}{a_0^3} \frac{d}{dr} (r^2 e^{-2r/a_0}) = 0 \Leftrightarrow 2r e^{-2r/a_0} - \frac{2}{a_0} r^2 e^{-2r/a_0} = 0$$

$$\Leftrightarrow 2r e^{-2r/a_0} \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) = 0 \Leftrightarrow 1 - \frac{r}{a_0} = 0 \Leftrightarrow \boxed{r = a_0 !!!}$$

- Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το τροχιακό 1s γίνεται μέγιστη όταν $r = a_0$, δηλαδή στην ακτίνα του Bohr!!!

Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

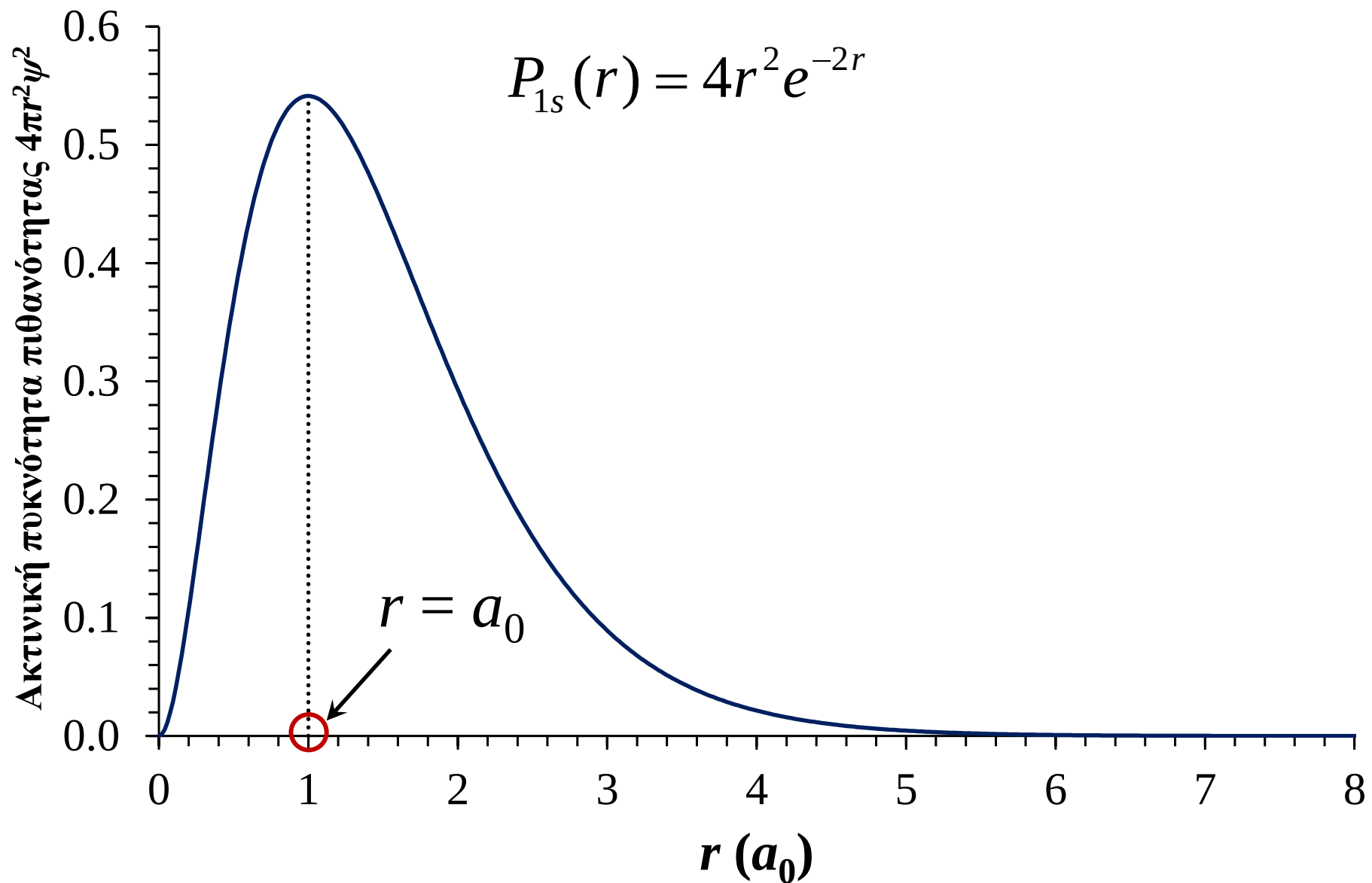




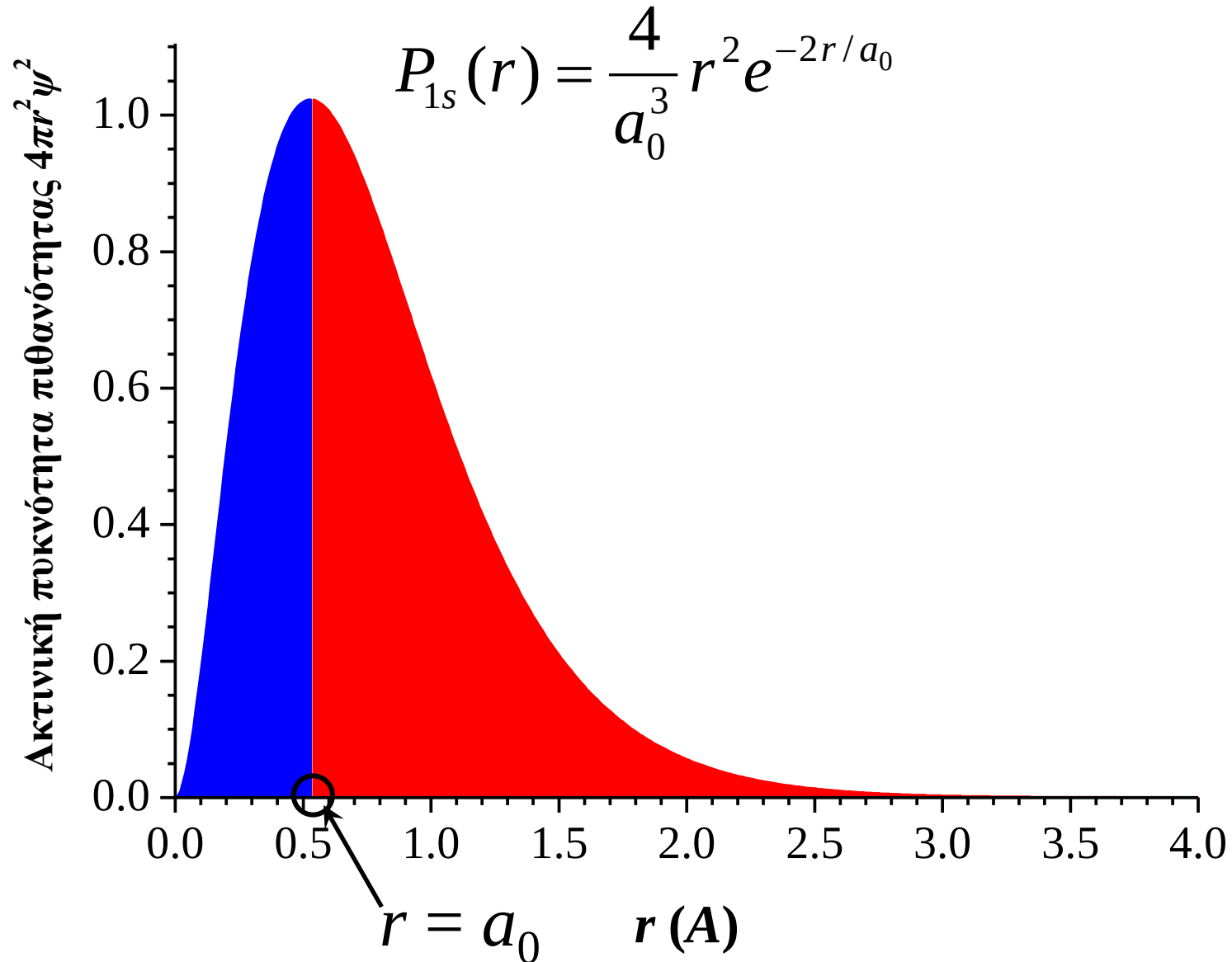
Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

- Η ακτίνα στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της ακτινικής συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας στο τροχιακό $1s$ ισούται με την ακτίνα του Bohr $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$.
- Ωστόσο, υπάρχει μία πολύ σημαντική διαφορά!!!
- Στο μοντέλο του Bohr το ηλεκτρόνιο διαγράφει κυκλική τροχιά ακτίνας $r = a_0$ (δηλαδή, βρίσκεται συνεχώς σε σταθερή απόσταση από τον πυρήνα).
- Στο κβαντομηχανικό μοντέλο του ατόμου, η πιο πιθανή θέση του ηλεκτρονίου στο τροχιακό $1s$ είναι σε μία σφαίρα ακτίνας $r = a_0$.
- Μπορεί όμως να βρεθεί τόσο σε μικρότερες όσο και σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τον πυρήνα.

Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό



- Στο τροχιακό 1s, η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο μεταξύ δύο ακτίνων r_1 και r_2 υπολογίζεται ως εξής:

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_{r_1}^{r_2} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$

- Αρχικά, κάνουμε αλλαγή της μεταβλητής. Θέτουμε: $z = \frac{2r}{a_0}$

- Οπότε έχουμε: $r = \frac{za_0}{2}$

- και $dr = \frac{a_0}{2} dz$

Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό



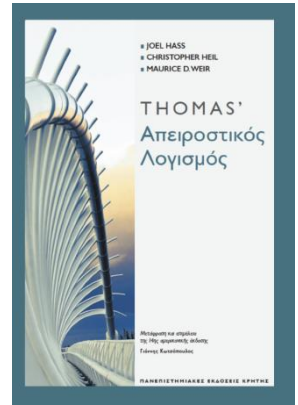
➤ Οπότε, το ολοκλήρωμα γράφεται:

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_{z_1}^{z_2} \left(\frac{za_0}{2} \right)^2 e^{-z} \frac{a_0}{2} dz \Leftrightarrow P = \frac{4}{a_0^3} \int_{z_1}^{z_2} z^2 \frac{a_0^2}{4} e^{-z} \frac{a_0}{2} dz$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^2}{4} \frac{a_0}{2} \int_{z_1}^{z_2} z^2 e^{-z} dz \Leftrightarrow P = \frac{1}{2} \int_{z_1}^{z_2} z^2 e^{-z} dz$$

➤ Με ολοκλήρωση κατά παράγοντες αποδεικνύεται ότι:

$$\int x^2 e^{-x} dx = -(x^2 + 2x + 2)e^{-x} + C$$



Ενότητα 8.2
σελ. 482



Παράρτημα Β.7
σελ. 994

Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό



- Άρα, το ολοκλήρωμα ισούται με:

$$P = \frac{1}{2} \int_{z_1}^{z_2} z^2 e^{-z} dz \Leftrightarrow P = -\frac{1}{2} (z^2 + 2z + 2) e^{-z} \Big|_{z_1}^{z_2}$$

- Αντικαθιστώντας $z = 2r/a_0$ έχουμε:

$$P = -\frac{1}{2} \left(\frac{4r^2}{a_0^2} + \frac{4r}{a_0} + 2 \right) e^{-2r/a_0} \Big|_{r_1}^{r_2} \Leftrightarrow P = -\left(\frac{2r^2}{a_0^2} + \frac{2r}{a_0} + 1 \right) e^{-2r/a_0} \Big|_{r_1}^{r_2}$$

- Για $r_1 = 0$ ισχύει ότι: $P = 1 - \left(\frac{2r^2}{a_0^2} + \frac{2r}{a_0} + 1 \right) e^{-2r/a_0}$

Πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο 1s τροχιακό

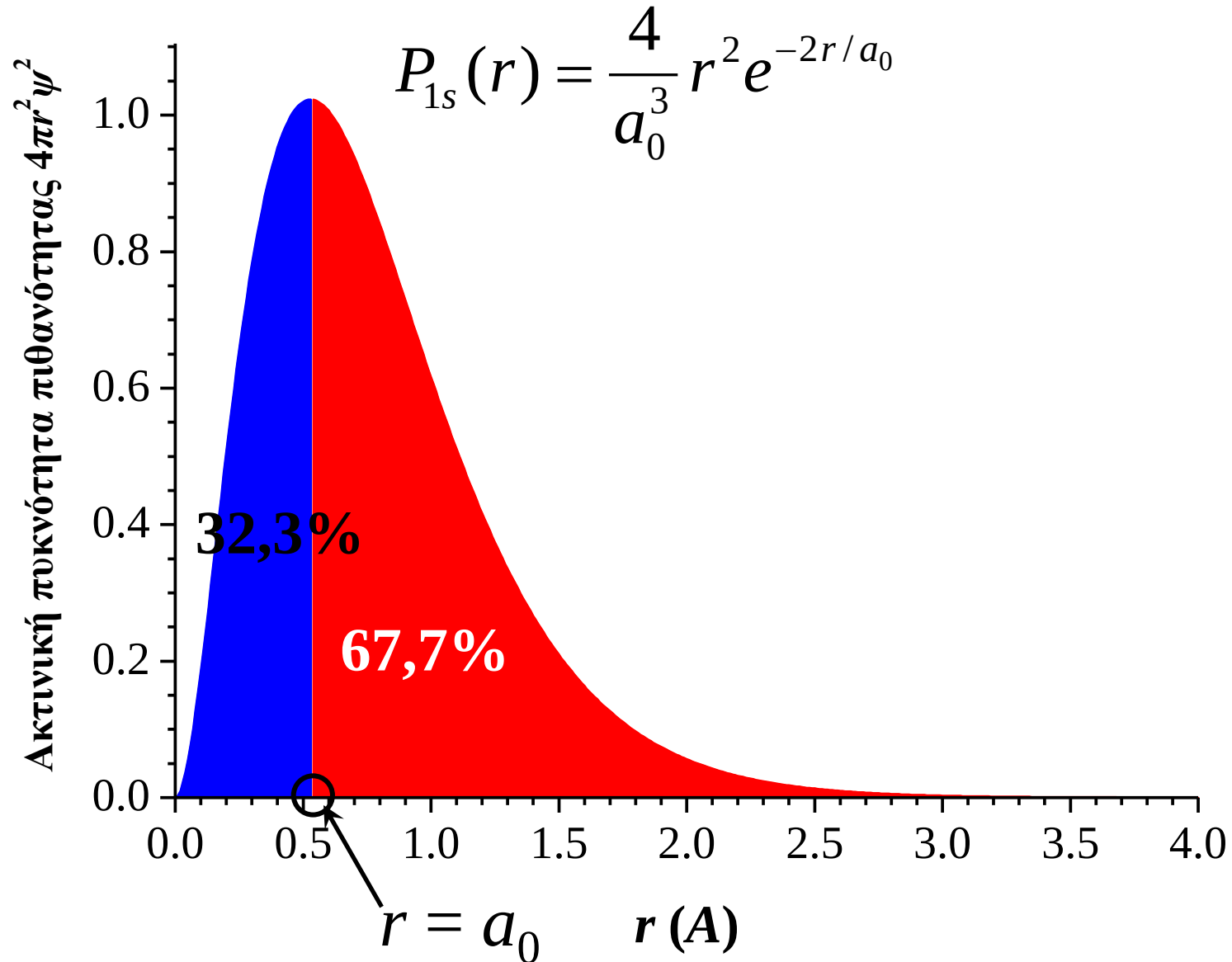


- Για $r = a_0$ ισχύει ότι:

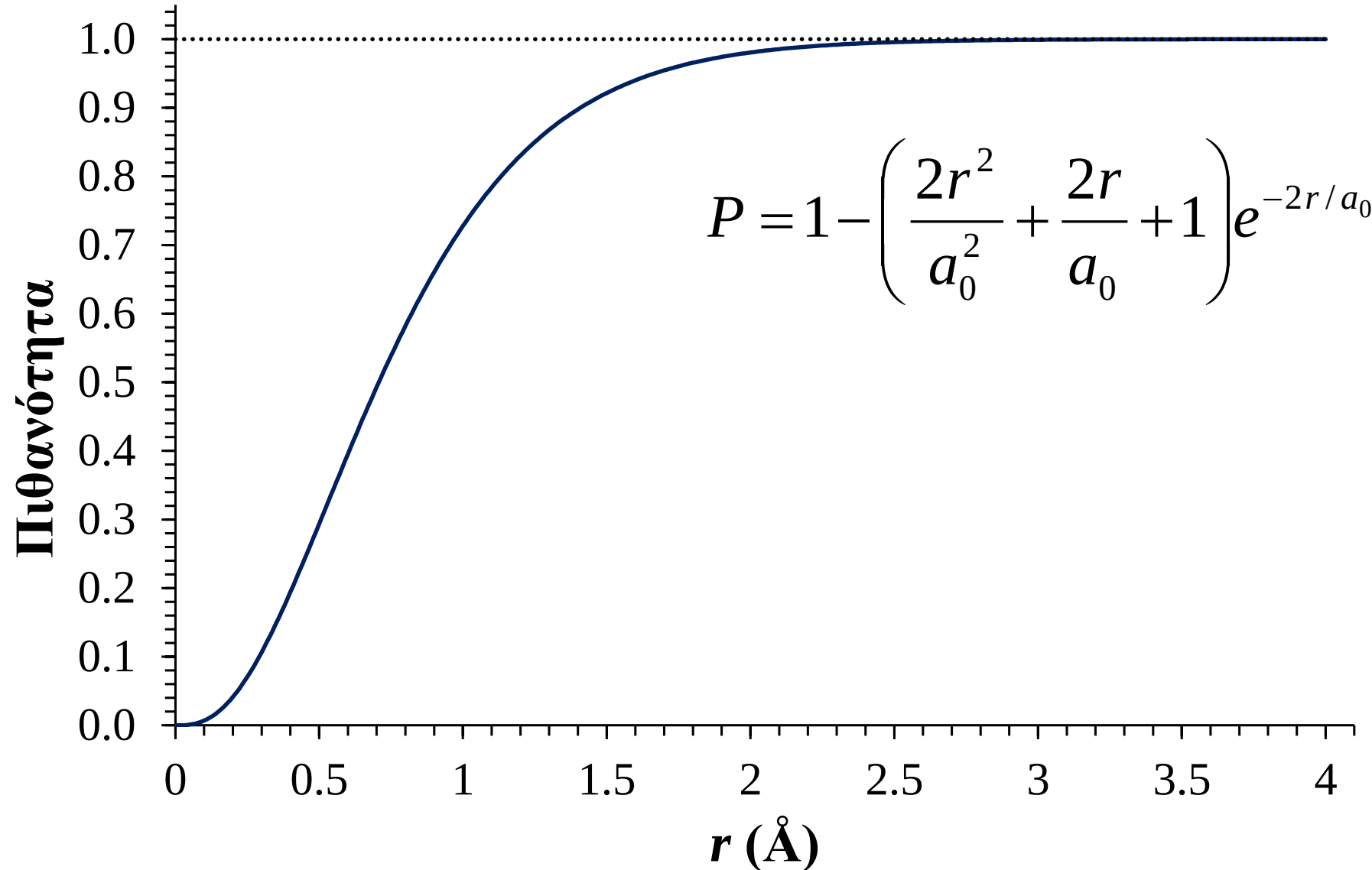
$$P = 1 - \left(\frac{2a_0^2}{a_0^2} + \frac{2a_0}{a_0} + 1 \right) e^{-2a_0/a_0} = 1 - (2 + 2 + 1)e^{-2} = 1 - 5e^{-2} = 0,323 \text{ ή } 32,3\%$$

- Άρα, στο άτομο του υδρογόνου, στο τροχιακό 1s (δηλαδή στη θεμελιώδη του κατάσταση) η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του Bohr ισούται με 32,3%.
- Κατά συνέπεια, η πιθανότητα να βρίσκεται σε απόσταση μεγαλύτερη από την ακτίνα του Bohr ισούται με 67,7%.

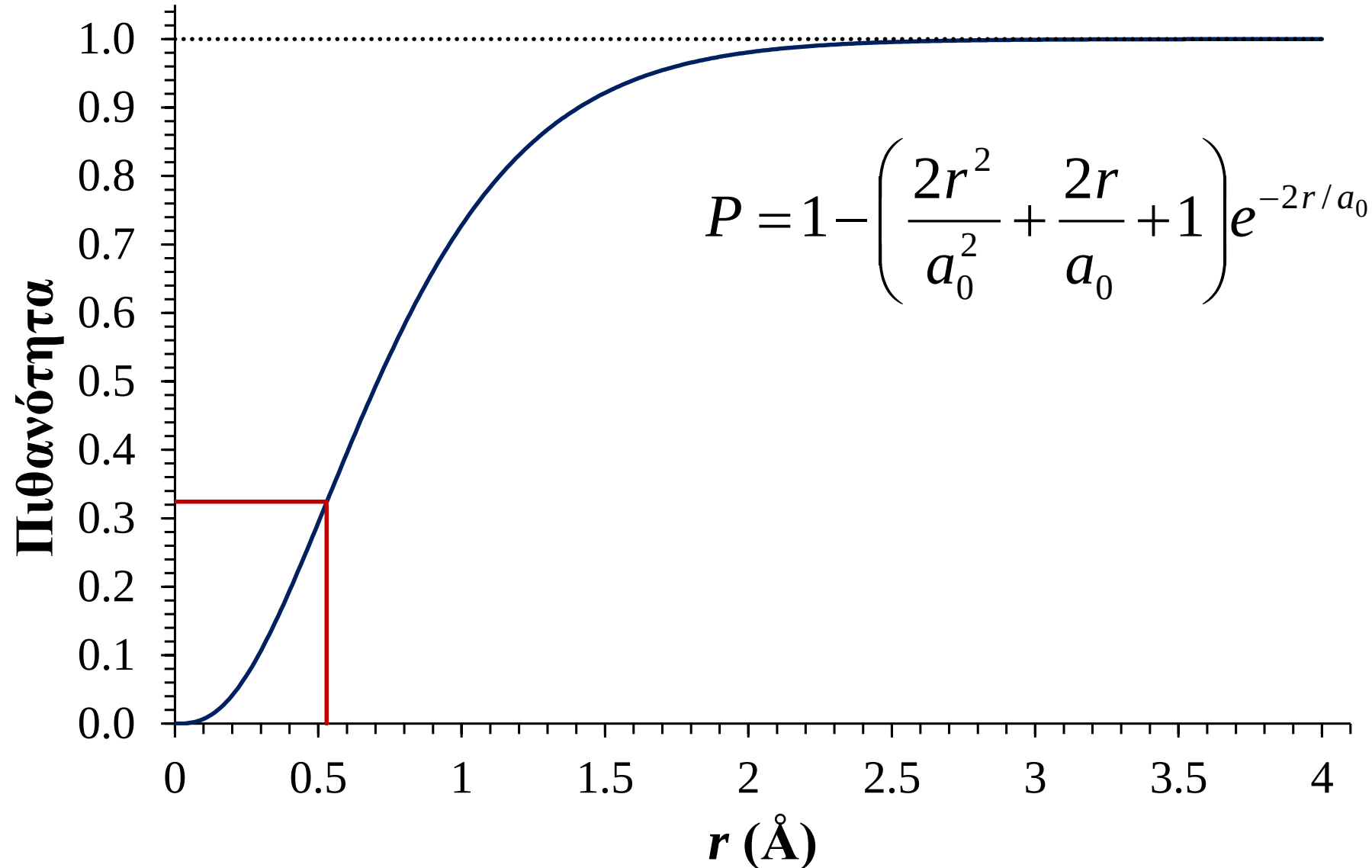
Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



Γραφική παράσταση της πιθανότητας συναρτήσει της r



Γραφική παράσταση της πιθανότητας συναρτήσει της r





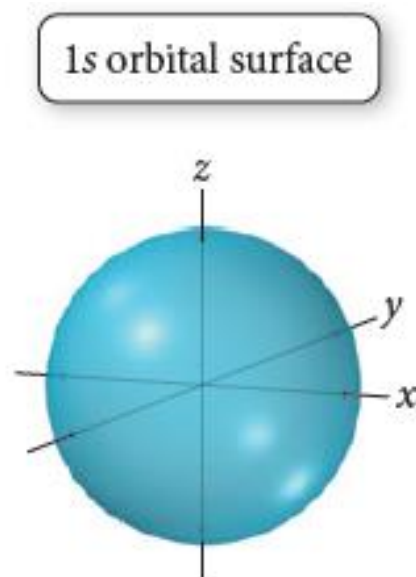
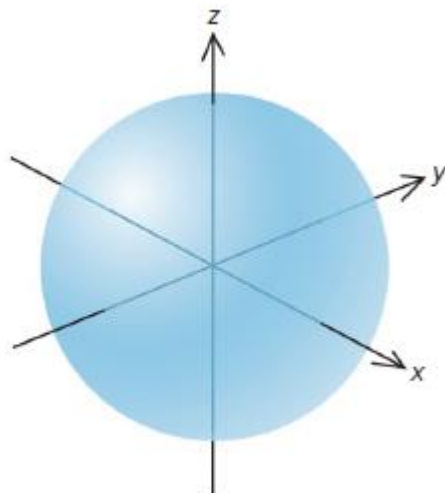
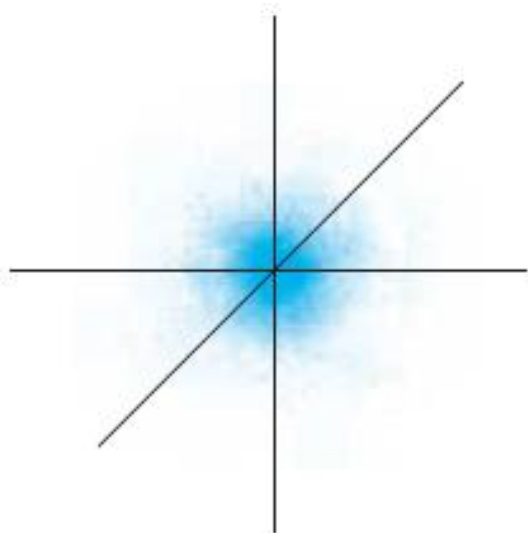
1s τροχιακό

- Αποδεικνύεται ότι η **μέση τιμή** της ακτίνας r για το ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση στο άτομο του υδρογόνου ισούται με $3a_0/2$, δηλαδή μιάμιση φορά μεγαλύτερη από την ακτίνα του Bohr!
- Η μέση τιμή είναι μεγαλύτερη από την πιο πιθανή τιμή (a_0) εξαιτίας της ασυμμετρίας της κυματοσυνάρτησης.

1s τροχιακό



- Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την απεικόνιση του σχήματος των τροχιακών είναι ο σχεδιασμός μίας οριακής επιφάνειας η οποία περικλείει το 90% της ηλεκτρονικής πυκνότητας του τροχιακού.
- Για το τροχιακό 1s το περίγραμμα της οριακής αυτής επιφάνειας είναι μία σφαίρα.





1s τροχιακό

- Στα περιγράμματα αυτών των επιφανειών δεν φαίνεται η μεταβολή της ηλεκτρονικής πυκνότητας.
- Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα.
- Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των τροχιακών είναι το σχήμα, το σχετικό τους μέγεθος και ο προσανατολισμός τους.
- Οι πληροφορίες αυτές απεικονίζονται επαρκώς στις οριακές επιφάνειες των τροχιακών.



Τι είναι τα ατομικά τροχιακά?

- Κατά βάση είναι οι κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν ως λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου.
- Είναι επίσης η περιοχή του χώρου μέσα στην οποία η συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση έχει μη αμελητέες τιμές.
- Δηλαδή είναι η περιοχή μέσα στην οποία είναι πολύ πιθανό να βρεθεί το ηλεκτρόνιο (συχνά ονομάζεται **ηλεκτρονικό νέφος** ή **ηλεκτρονική πυκνότητα** ή **νέφος πιθανότητας**).
- Με άλλα λόγια, είναι η περιοχή του χώρου μέσα στην οποία κατανέμεται η ηλεκτρονική πυκνότητα.



Τι είναι τα ατομικά τροχιακά?

- Όταν αναφερόμαστε στο μέγεθος, το σχήμα και τον προσανατολισμό του τροχιακού, στην πραγματικότητα εννοούμε το μέγεθος, το σχήμα και τον προσανατολισμό της περιοχής του χώρου που αντιστοιχεί στην κυματοσυνάρτηση.
- **Προσοχή!!!** Τα σχήματα των ατομικών τροχιακών αντιστοιχούν στο **πλάτος πιθανότητας της κάθε κυματοσυνάρτησης**, δηλαδή σε αυτή καθαυτή την κυματοσυνάρτηση και όχι στην αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας.
- Επειδή η κυματοσυνάρτηση μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές, **τα σχήματα θα πρέπει να έχουν πρόσημο**, ώστε να είναι σαφές σε ποιες περιοχές το πλάτος τους είναι θετικό ή αρνητικό.

Ατομικά τροχιακά



Κυματοσυναρτήσεις
του ατόμου του υδρογόνου

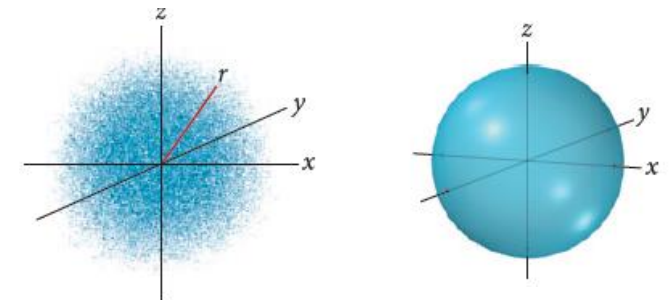
$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Ατομικά
τροχιακά

Πυκνότητα πιθανότητας
(πυκνότητα ανά μονάδα όγκου)

$$|\psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

Γραφική αναπαράσταση της
περιοχής που είναι πολύ πιθανό
να βρεθεί το ηλεκτρόνιο





Ατομικά τροχιακά

- Υπάρχουν διάφορα είδη ατομικών τροχιακών τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς:
 - ✓ το **σχήμα**
 - ✓ το **μέγεθος**
 - ✓ τον **προσανατολισμό** στο χώρο
- Πως προκύπτει το σχήμα, το μέγεθος και ο προσανατολισμός;
- Με βάση τους **κβαντικούς αριθμούς**.



Κβαντικοί αριθμοί

- Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, σε τρισδιάστατα προβλήματα, όπως είναι το πρόβλημα του ατόμου του υδρογόνου, χρειάζονται **τρεις κβαντικοί αριθμοί**, ένας για κάθε βαθμό ελευθερίας, για την πλήρη περιγραφή του συστήματος:
 - ✓ **n** : κύριος κβαντικός αριθμός
 - ✓ **l** : τροχιακός κβαντικός αριθμός (του μέτρου) της στροφορμής
 - ✓ **m_l** : μαγνητικός κβαντικός αριθμός



Κύριος κβαντικός αριθμός, n

- Παίρνει ακέραιες θετικές τιμές από 1 έως ∞ : $n = 1, 2, 3, \dots$
- Σχετίζεται με την ακτινική συνάρτηση $R(r)$.
- Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει:
 - ✓ το μέγεθος του τροχιακού
 - ✓ την ενέργεια του ηλεκτρονίου σε ένα άτομο:

$$E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$



Κύριος κβαντικός αριθμός, n

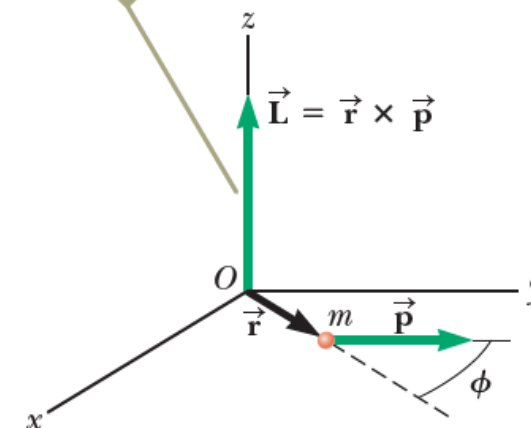
- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο:
 - ✓ αυξάνεται το μέγεθος του τροχιακού και άρα το ηλεκτρονικό νέφος είναι πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα
 - ✓ αυξάνεται η ενέργεια του τροχιακού και ως εκ τούτου έλκεται λιγότερο ισχυρά από τον πυρήνα
- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό συγκροτούν τη **στιβάδα** ή φλοιό (**shell**).

n	1	2	3	4	5	6	7
στιβάδα	K	L	M	N	O	P	Q

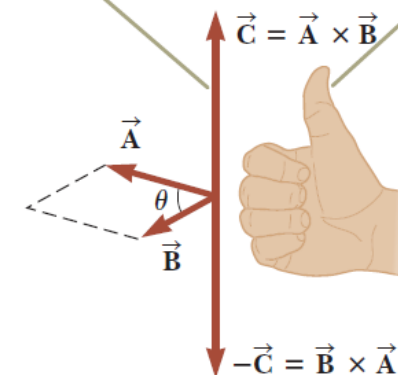
Στροφορμή

- Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, η στροφορμή $\mathbf{L}$ ενός σωματιδίου είναι ένα διανυσματικό μέγεθος το οποίο ορίζεται ως το εξωτερικό γινόμενο των διανυσμάτων της θέσης $\mathbf{r}$ και της ορμής $\mathbf{p}$ του σωματιδίου.
- Αν τα διανύσματα της ακτίνας και της ορμής βρίσκονται στο επίπεδο xy τότε το διάνυσμα της στροφορμής βρίσκεται στον άξονα z .
- Η φορά του βρίσκεται με βάση τον κανόνα του δεξιού χεριού.

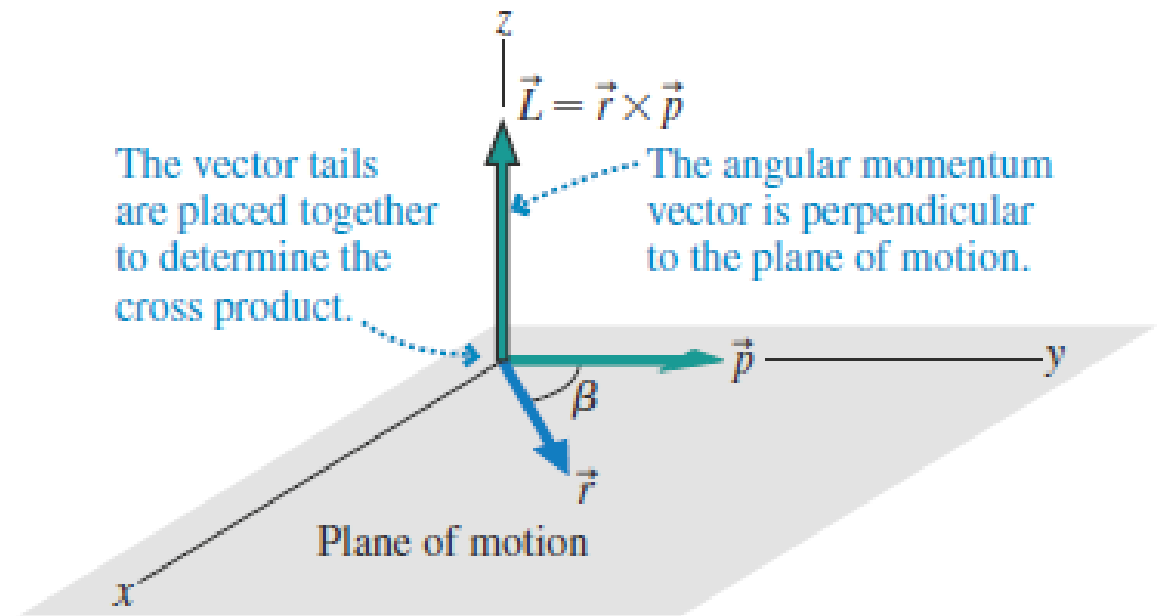
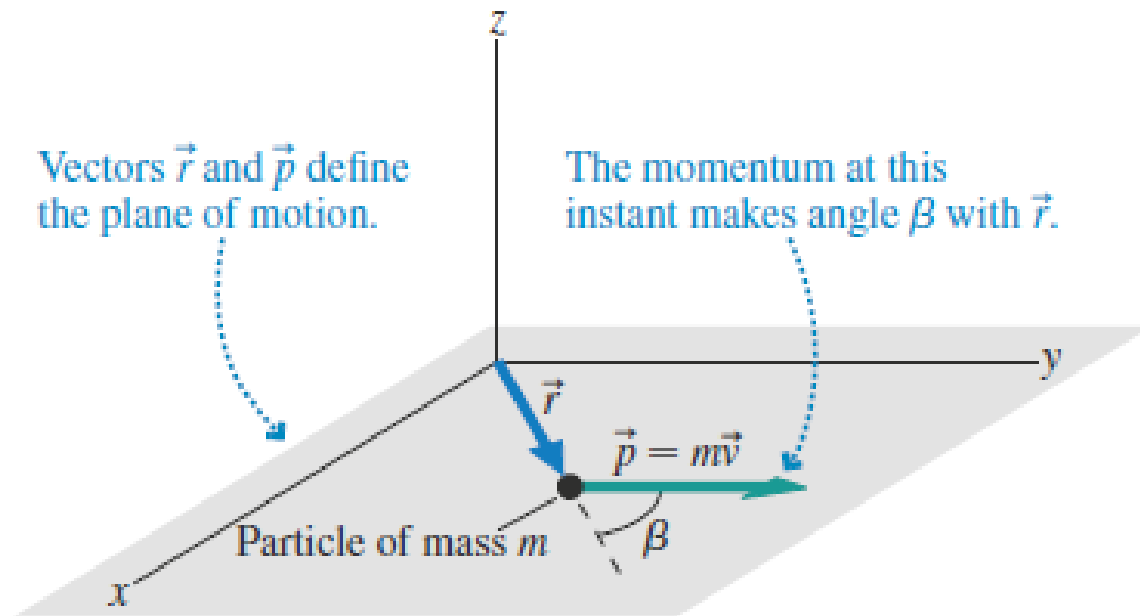
The angular momentum $\vec{L}$ of a particle about an axis is a vector perpendicular to both the particle's position $\vec{r}$ relative to the axis and its momentum $\vec{p}$.



The direction of $\vec{C}$ is perpendicular to the plane formed by $\vec{A}$ and $\vec{B}$, and its direction is determined by the right-hand rule.



Στροφορμή

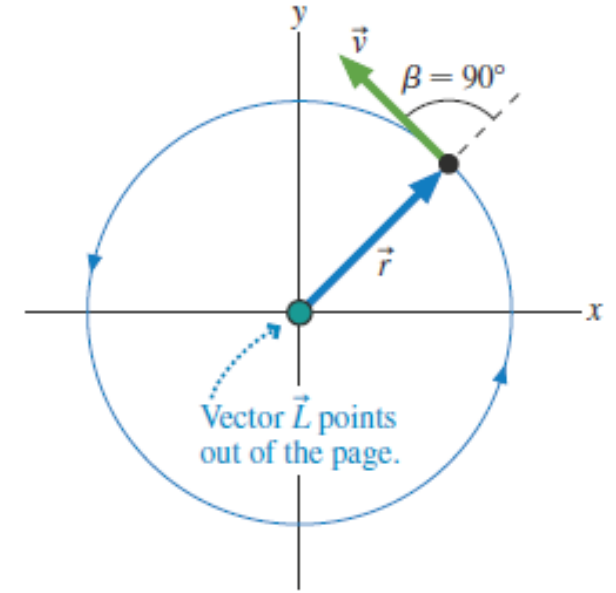




Στροφορμή

- Αν το σωματίδιο διαγράφει κυκλική τροχιά ακτίνας r και ταχύτητας v , τότε το μέτρο της στροφορμής είναι $L = mvr$.
- Το διάνυσμά της βρίσκεται στον άξονα z και είναι κάθετο τόσο στο διάνυσμα θέσης του σωματιδίου όσο και στην ταχύτητα του σωματιδίου.
- Σύμφωνα με το μοντέλο του Bohr, **η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη:**

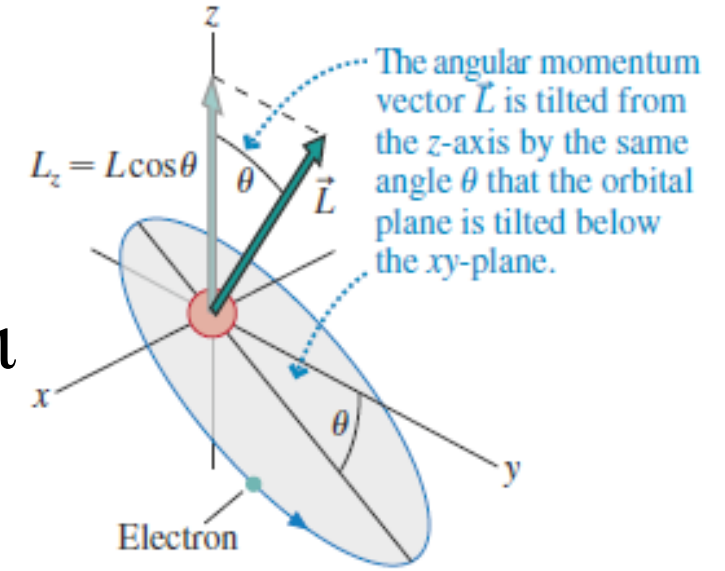
$$L = mvr = n\hbar$$





Τροχιακός κβαντικός αριθμός, l

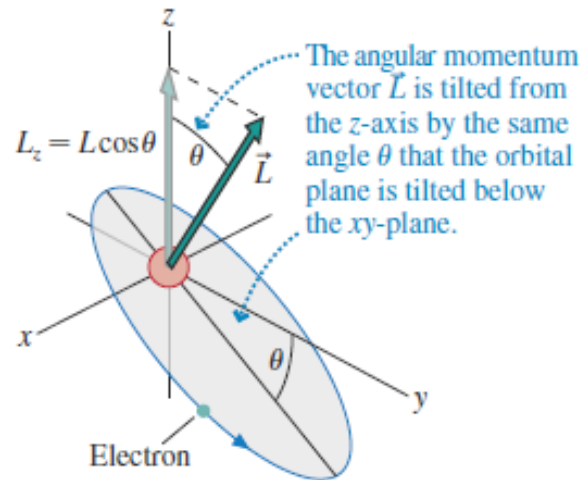
- Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, παρά το ότι το ηλεκτρόνιο δεν περιφέρεται πάνω σε μία καλώς καθορισμένη κυκλική τροχιά, έχει στροφορμή, η οποία ονομάζεται **τροχιακή στροφορμή** (orbital angular momentum).
- Η στροφορμή είναι διανυσματικό μέγεθος και είναι **κβαντισμένη** ως προς:
 - ✓ το μέτρο της
 - ✓ τον προσανατολισμό της στον άξονα z
- Η κβάντωση της στροφορμής εκφράζεται με τους κβαντικούς αριθμούς l και m_l .





Τροχιακός κβαντικός αριθμός, l

- Ο τροχιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει τις δυνατές τιμές του μέτρου της στροφορμής.
- Το μέτρο της τροχιακής στροφορμής L ενός ατόμου που βρίσκεται σε μία κατάσταση με κύριο κβαντικό αριθμό n μπορεί να πάρει τις ακόλουθες διακριτές τιμές:



$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad \text{όπου } l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

n σε πλήθος
διαφορετικές τιμές



Τροχιακός κβαντικός αριθμός, l

- Όταν $l = 0$, τότε η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι μηδέν.
- Το τροχιακό που προκύπτει είναι σφαιρικό, δηλαδή έχει σφαιρική συμμετρία.
- Κατά συνέπεια, ο τροχιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το **σχήμα** του τροχιακού.
- Μέσα σε κάθε στιβάδα (ή φλοιό) με κύριο κβαντικό αριθμό n , υπάρχουν **n διαφορετικά είδη τροχιακών**, καθένα με το δικό του ξεχωριστό σχήμα το οποίο υποδηλώνεται από ένα κβαντικό αριθμό l .
- Π.χ. στη στιβάδα M ($n = 3$) υπάρχουν **τρία διαφορετικά είδη τροχιακών**, καθένα με διαφορετικό σχήμα.



Τροχιακός κβαντικός αριθμός, l

- Η τιμή του l για ένα συγκεκριμένο τροχιακό συμβολίζεται ως εξής:

Τιμή του l	0	1	2	3	4	5
συμβολισμός	s	p	d	f	g	h

- Τα γράμματα s, p, d, f προέρχονται από τις λέξεις sharp (οξεία), principal (κύρια), diffuse (διάχυτη) και fundamental (θεμελιώδης).
- Οι λέξεις αυτές χρησιμοποιούνταν για το χαρακτηρισμό των φασματικών γραμμών στα φασμάτων εκπομπής των ατόμων πριν την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής.



Υποστιβάδες

- Ατομικά τροχιακά τα οποία έχουν το ίδιο n και l αποτελούν μία **υποστιβάδα** ή έναν υποφλοιό (subshell).
- Κάθε υποστιβάδα συμβολίζεται με έναν αριθμό ο οποίος αντιστοιχεί στην τιμή του n και ένα γράμμα το οποίο αντιστοιχεί στην τιμή του l .
- Π.χ. αν $n = 3$ και $l = 2$, τότε η υποστιβάδα συμβολίζεται $3d$.
- Κάθε στιβάδα έχει n υποστιβάδες.

Υποστιβάδες

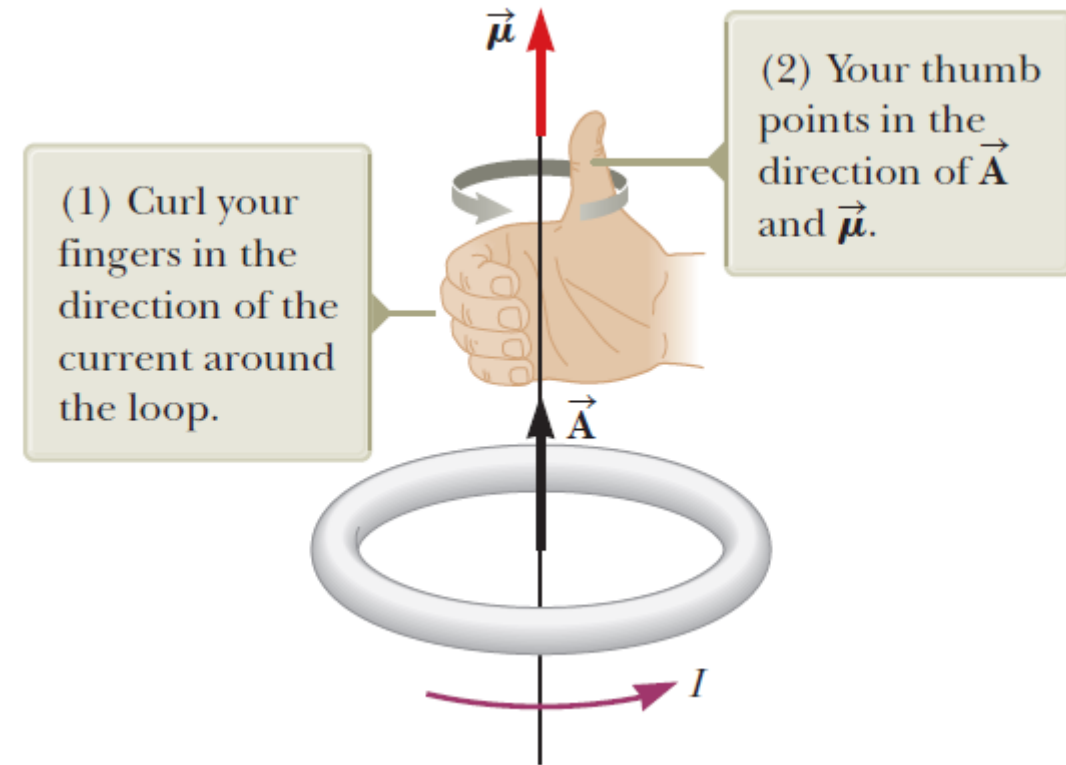


Στιβάδα	n	l	Υποστιβάδα
K	1	0	1s
		0	2s
L	2	1	2p
		0	3s
M	3	1	3p
		2	3d
N	4	0	4s
		1	4p
		2	4d
		3	4f



Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

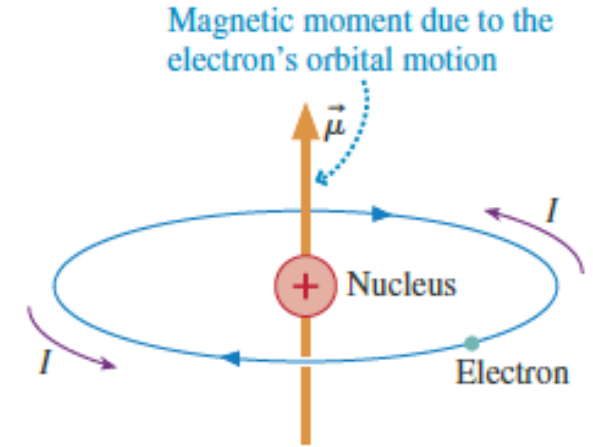
- Ένας κυκλικός ρευματοφόρος αγωγός δημιουργεί μαγνητικό πεδίο και θεωρείται ότι έχει **μαγνητική διπολική ροπή, μ** .
- Η μαγνητική διπολική ροπή ισούται με την ένταση του ρεύματος I επί το εμβαδόν της επιφάνειας του ρευματοφόρου βρόγχου A .
- Η μαγνητική διπολική ροπή μ είναι διανυσματικό μέγεθος και όταν βρεθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο θα αλληλεπιδράσει με αυτό.





Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Ένα ηλεκτρόνιο που κινείται γύρω από τον πυρήνα είναι ένα στοιχειώδες μαγνητικό δίπολο, δηλαδή ένας ατομικών διαστάσεων στοιχειώδης μαγνήτης με βόρειο και νότιο πόλο.
- Κατά συνέπεια, έχει μαγνητική διπολική ροπή.
- Έστω ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο το οποίο εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα z μέσα στο οποίο βρίσκεται το άτομο του υδρογόνου.
- Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το διάνυσμα της μαγνητικής διπολικής ροπής επιτρέπεται να έχει διακριτές διευθύνσεις ως προς το διάνυσμα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.





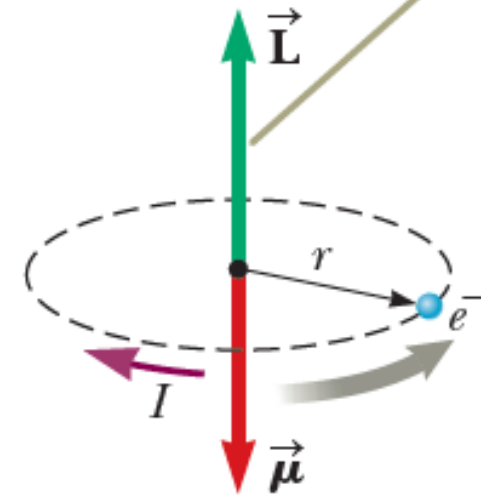
Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Η μαγνητική διπολική ροπή του ατόμου σχετίζεται με τη στροφορμή του.

$$\mu = \left(\frac{e}{2m_e} \right) L$$

- Η ύπαρξη διακριτών διευθύνσεων της μαγνητικής διπολικής ροπής συνεπάγεται ότι η διεύθυνση της στροφορμής είναι κβαντισμένη.
- Η κβάντωση αυτή σημαίνει ότι η L_z , δηλαδή η προβολή του διανύσματος της στροφορμής στον άξονα z, μπορεί να έχει μόνο διακριτές τιμές.

The electron has an angular momentum $\vec{L}$ in one direction and a magnetic moment $\vec{\mu}$ in the opposite direction.





Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l προσδιορίζει τις επιτρεπτές τιμές της συνιστώσας L_z της τροχιακής στροφορμής σύμφωνα με τη σχέση:

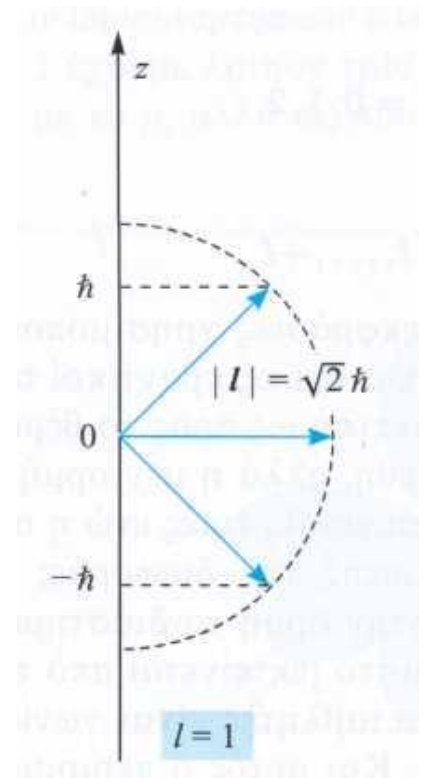
$$L_z = m_l \hbar, \quad \text{όπου} \quad m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, +l-1, +l$$

$2l+1$ σε πλήθος
διαφορετικές τιμές



Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

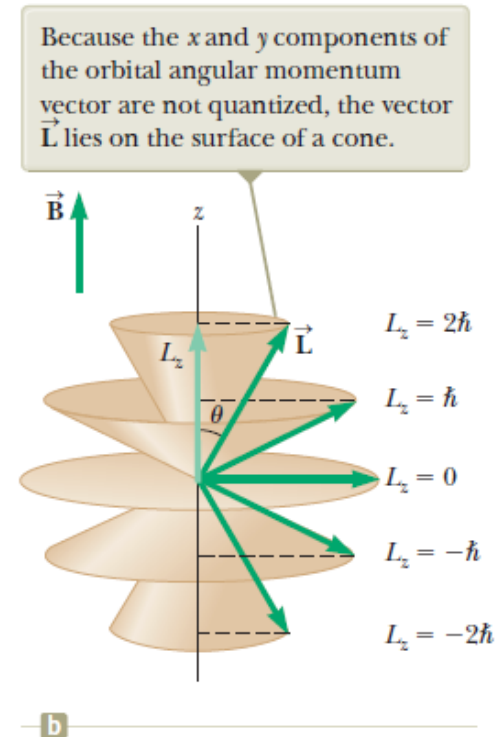
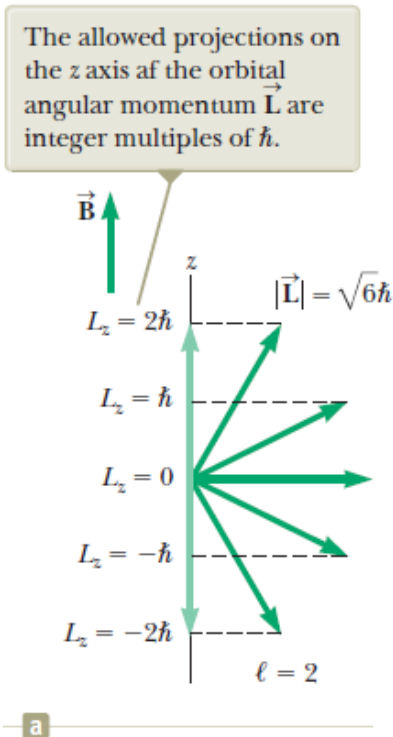
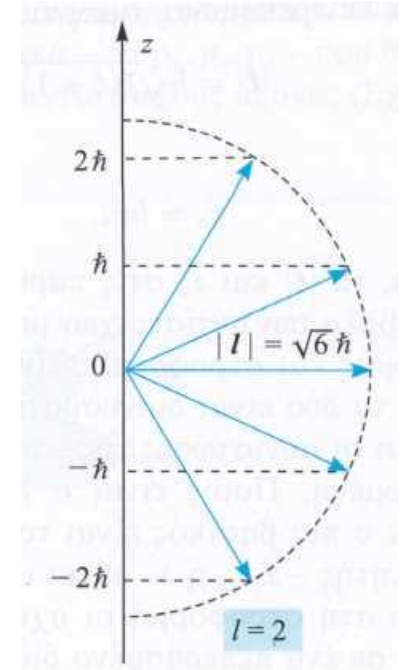
- Αν $l = 0$, τότε $m_l = 0$.
- Άρα, η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι μηδέν, $L = 0$, και η συνιστώσα της στροφορμής στο άξονα z έχει επίσης τιμή μηδέν, $L_z = 0$.
- Αν $l = 1$, τότε $m_l = -1, 0, 1$.
- Άρα, το μέτρο της στροφορμής ισούται με $L = \sqrt{2}\hbar$
- Οπότε, η συνιστώσα της στροφορμής στο άξονα z μπορεί να πάρει τις τιμές $L_z = -\hbar, 0, \hbar$.
- Προσέξτε ότι σε όλες τις περιπτώσεις, η συνιστώσα της στροφορμής στο άξονα z είναι μικρότερη από το μέτρο της.





Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Αν $l = 2$, τότε $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$.
- Άρα, το μέτρο της στροφορμής ισούται με $L = \sqrt{6}\hbar$
- Οπότε, η συνιστώσα της στροφορμής στο άξονα z μπορεί να πάρει τις τιμές $L_z = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$.





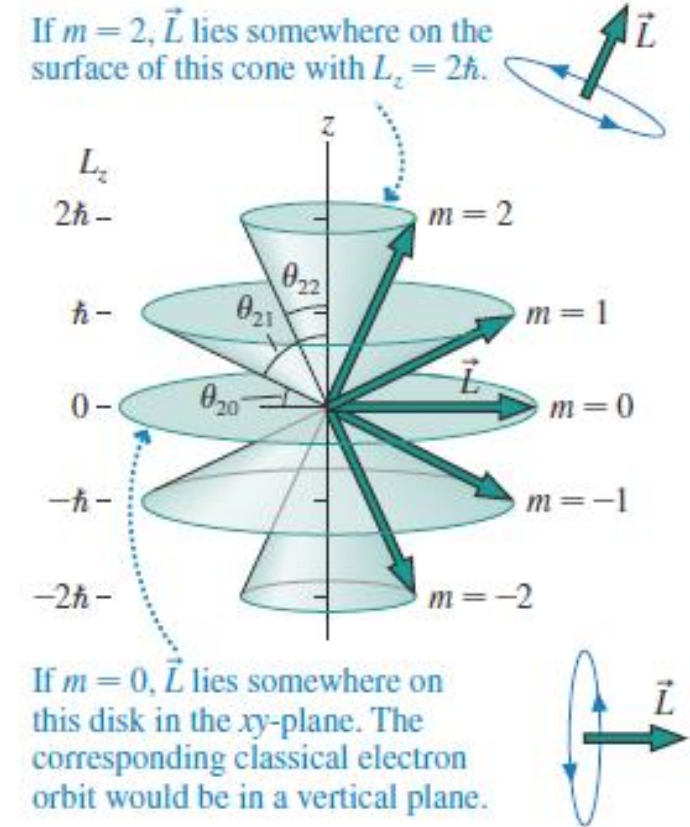
Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Η συνιστώσα της στροφορμής στο άξονα z είναι μικρότερη από το μέτρο της επειδή $l < \sqrt{l(l+1)}$
- Άρα, το διάνυσμα της στροφορμής δεν μπορεί να προσανατολιστεί ούτε παράλληλα, αλλά ούτε και αντιπαράλληλα με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.
- Το διάνυσμα της στροφορμής L δεν δείχνει προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, παρόλο που η συνιστώσα z είναι σταθερή.
- Αν η στροφορμή L ήταν επακριβώς γνωστή, τότε θα προσδιορίζονταν και οι τρεις συνιστώσες L_x , L_y , L_z , το οποίο δεν είναι συμβατό με την αρχή της αβεβαιότητας.



Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

- Οι συνιστώσες της στροφορμής στους άξονες x και y (δηλαδή οι L_x και η L_y αντίστοιχα) είναι εντελώς απροσδιόριστες.
- Κατά συνέπεια, το διάνυσμα της στροφορμής L μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε σημείο μίας κωνικής επιφάνειας που σχηματίζει γωνία θ με τον άξονα z .
- Η κβάντωση του μέτρου και του προσανατολισμού της στροφορμής θέτει περιορισμούς ως προς το σχήμα και τον προσανατολισμό των τροχιακών του ατόμου.





Παράδειγμα 5.1

➤ Να εξακριβώσετε αν καθεμιά από τις ακόλουθες τριάδες κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτή ή όχι. Να αιτιολογήσετε σύντομα την απάντησή σας.

i. $n = 1, l = 1, m_l = 0$

ii. $n = 3, l = 1, m_l = -2$

iii. $n = 2, l = 1, m_l = 0$

iv. $n = 2, l = 0, m_l = 0$

➤ Απάντηση:

i. Μη επιτρεπτή, αφού $n = 1$ θα πρέπει $l < 1$

ii. Μη επιτρεπτή, αφού $l = 1$ ο m_l δεν μπορεί να είναι -2

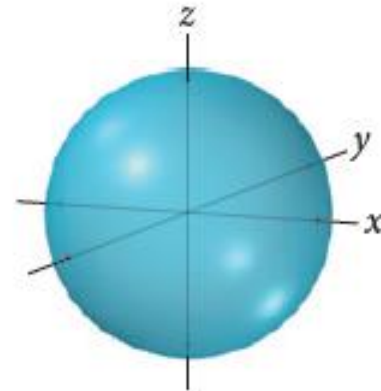
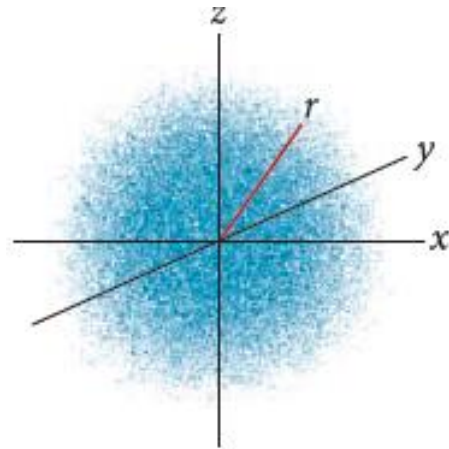
iii. Οι iii και iv είναι επιτρεπτές



Ατομικά τροχιακά

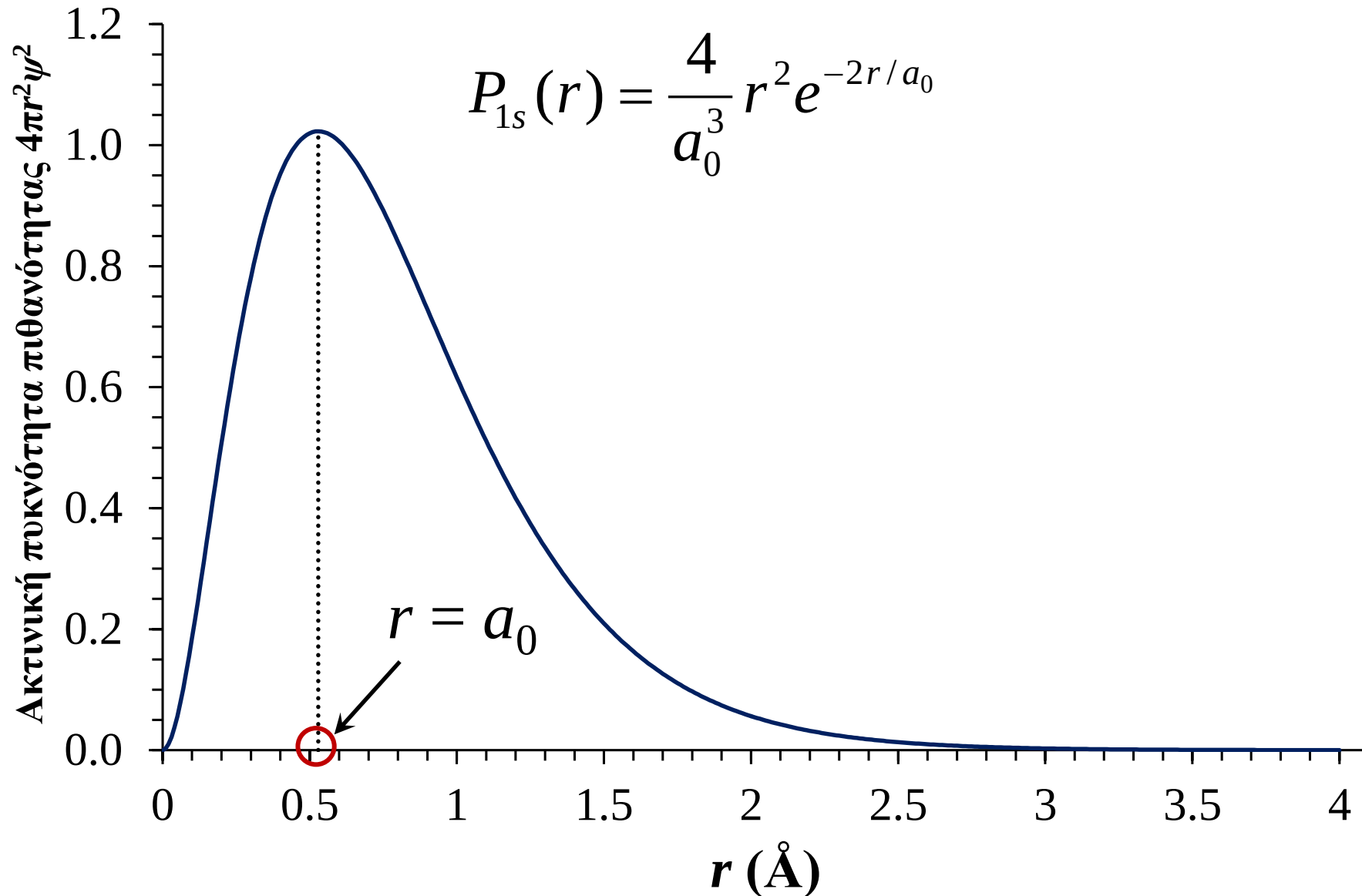
- Κάθε τριάδα κβαντικών αριθμών n , l και m_l καθορίζει ένα ατομικό τροχιακό.
- Στιβάδα K : $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$: $1s$ τροχιακό
- Κυματοσυνάρτηση:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$



- Το πλάτος πιθανότητας του τροχιακού $1s$ είναι παντού θετικό.

Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας 1s





Ατομικά τροχιακά

➤ Στιβάδα L : $n = 2, l = 0, m_l = 0$: $2s$ τροχιακό

$n = 2, l = 1, m_l = 0$: $2p_z$ τροχιακό

$n = 2, l = 1, m_l = 1$ } $2p_x$ τροχιακό

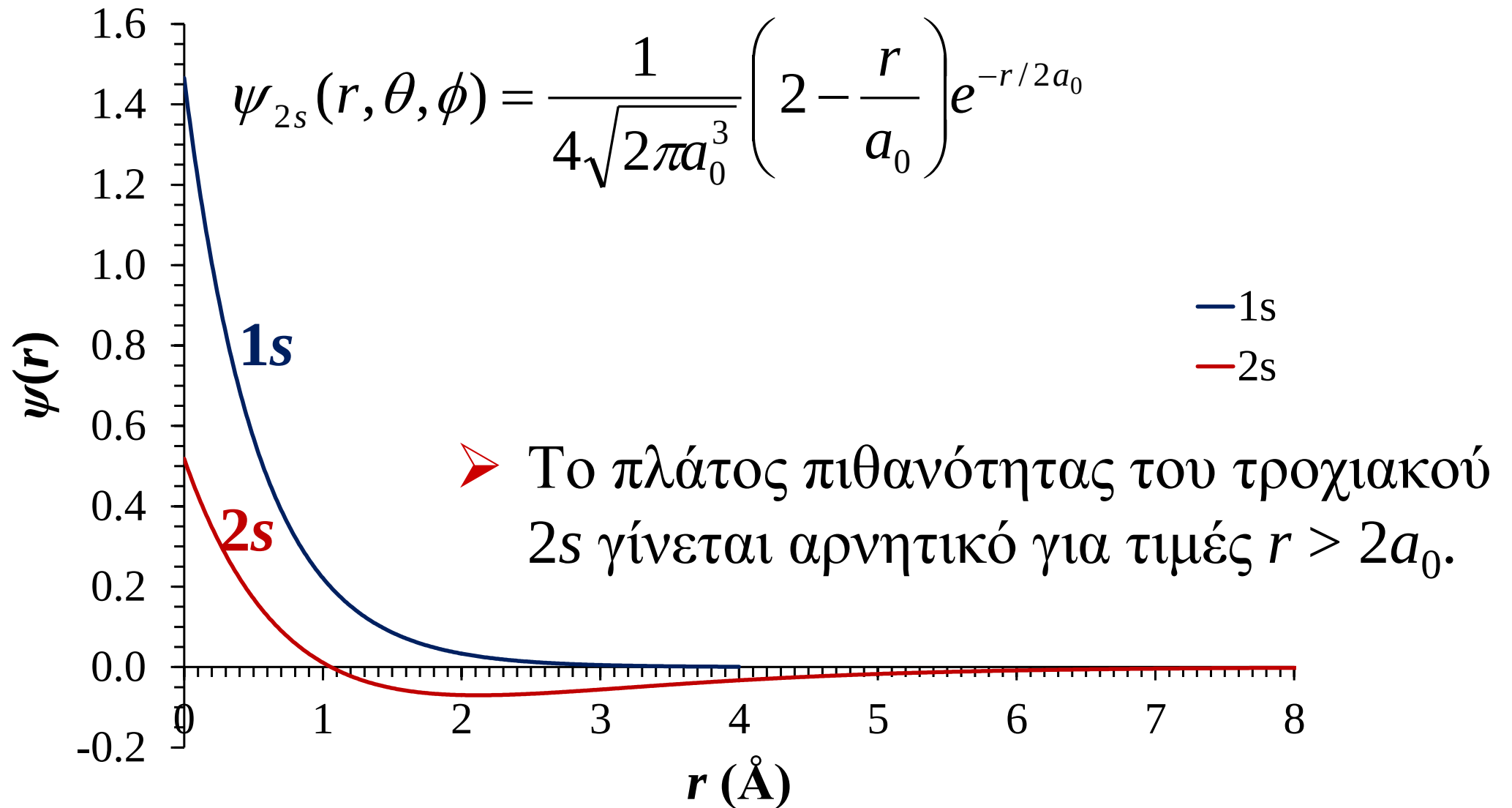
$n = 2, l = 1, m_l = -1$ } $2p_y$ τροχιακό



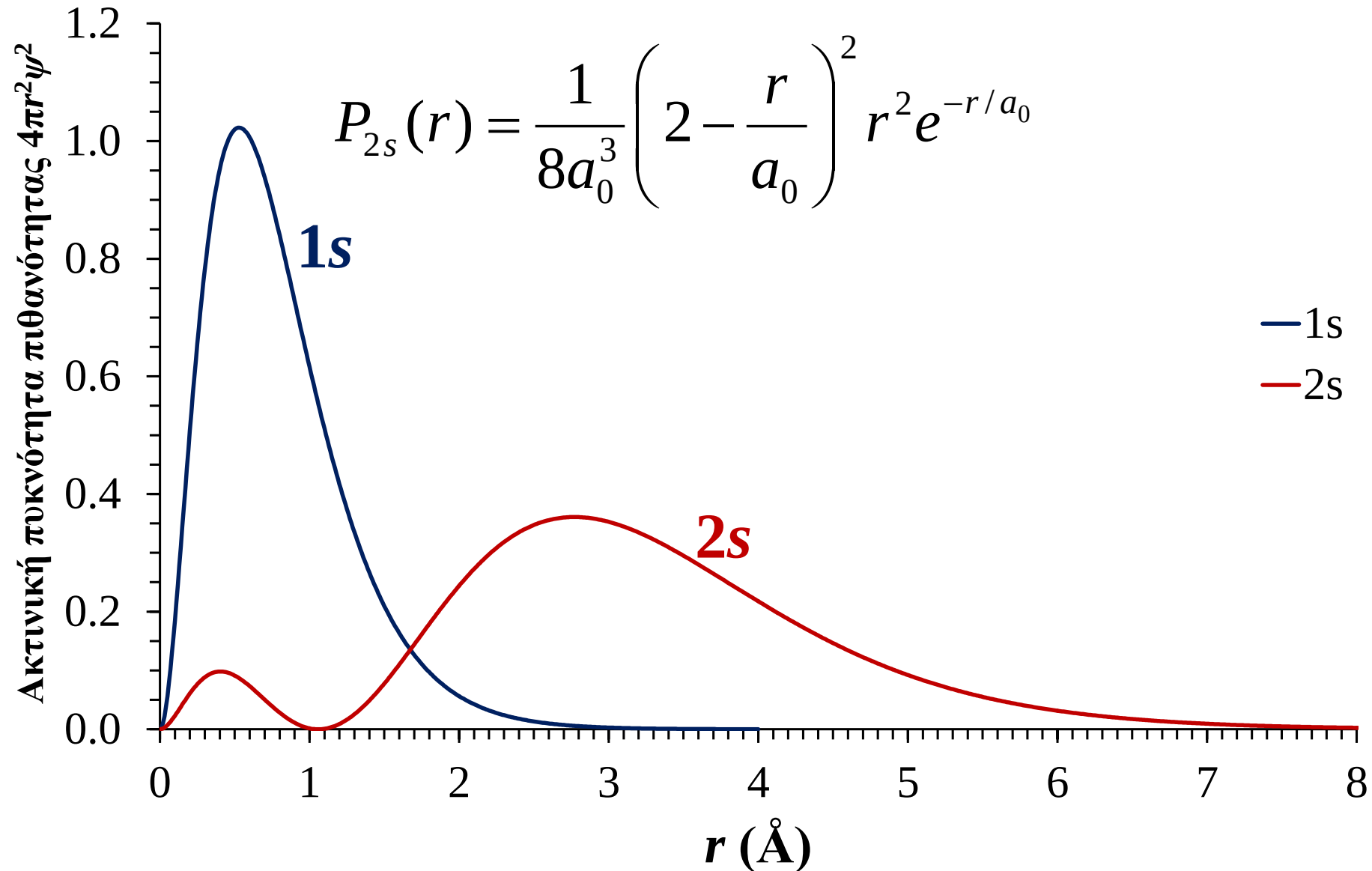
3 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $2p$ τροχιακά



2s τροχιακό : Κυματοσυνάρτηση

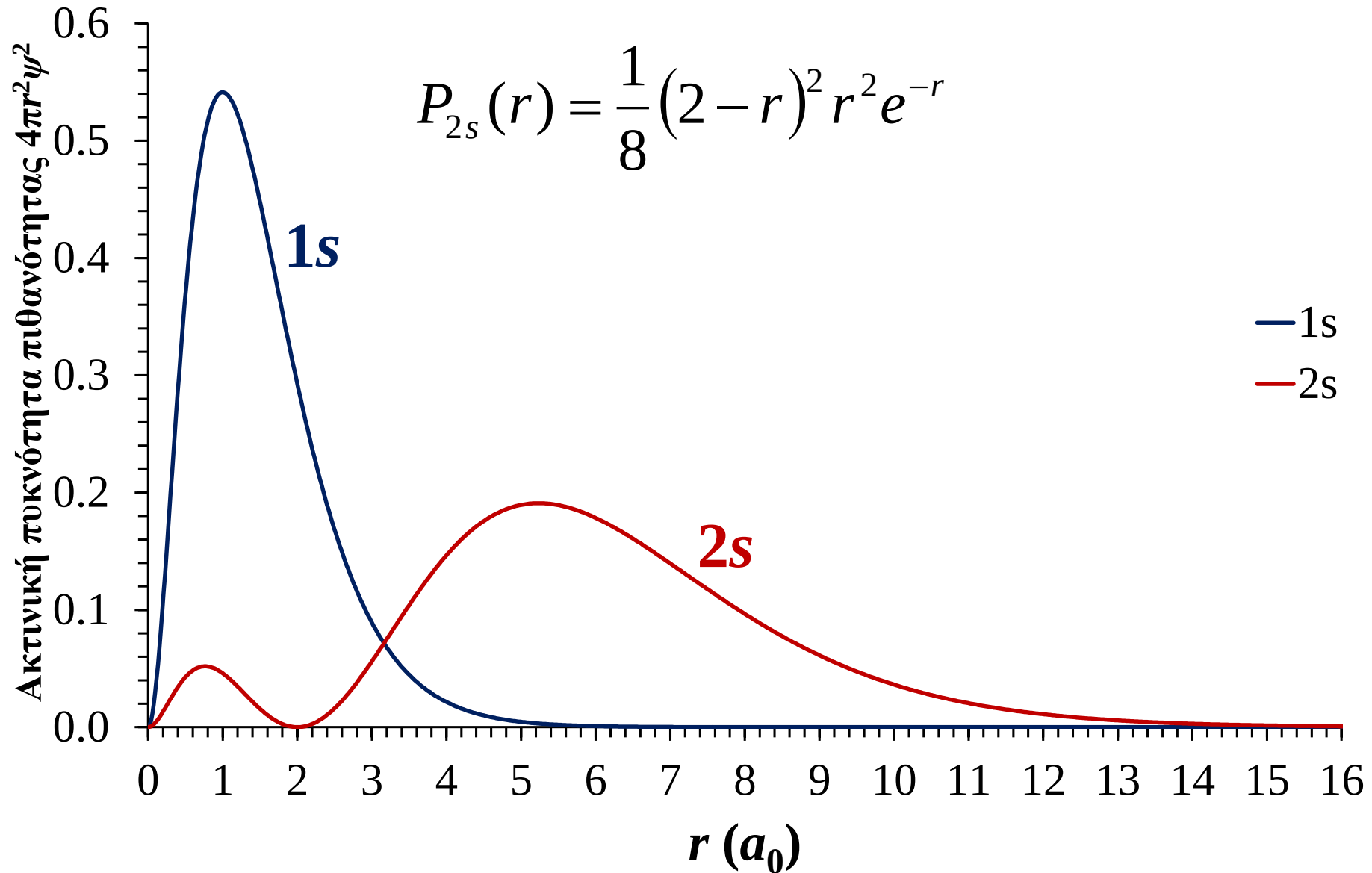


2s τροχιακό: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

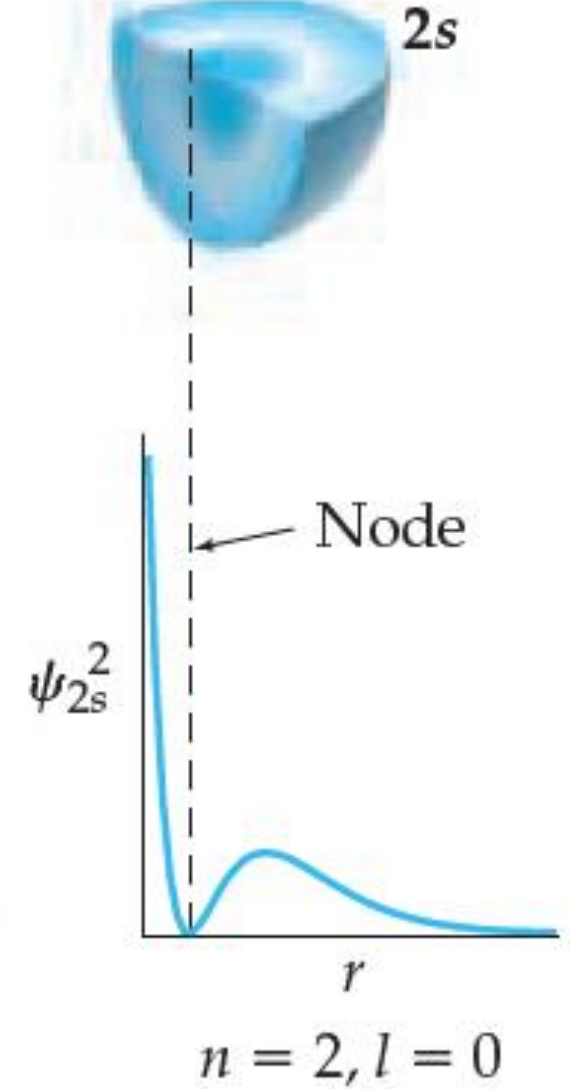
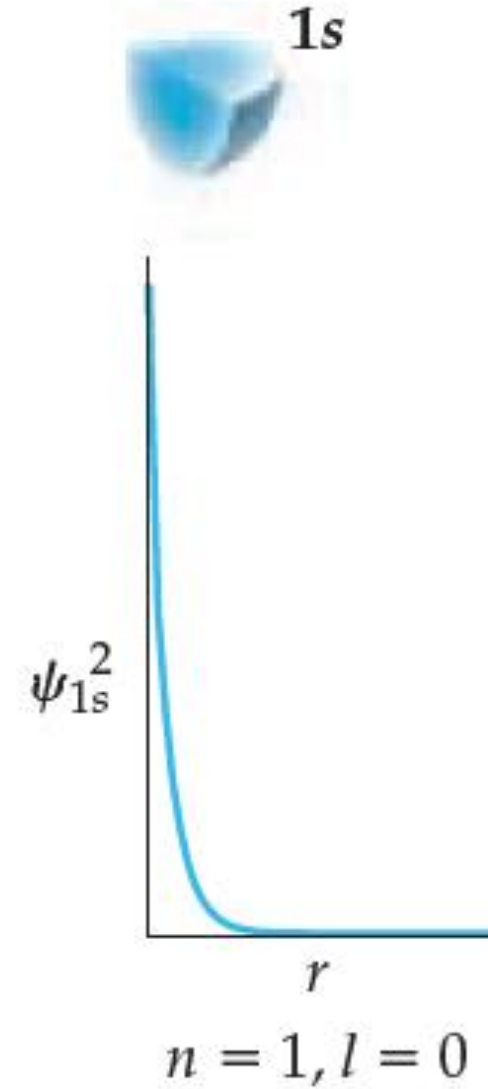
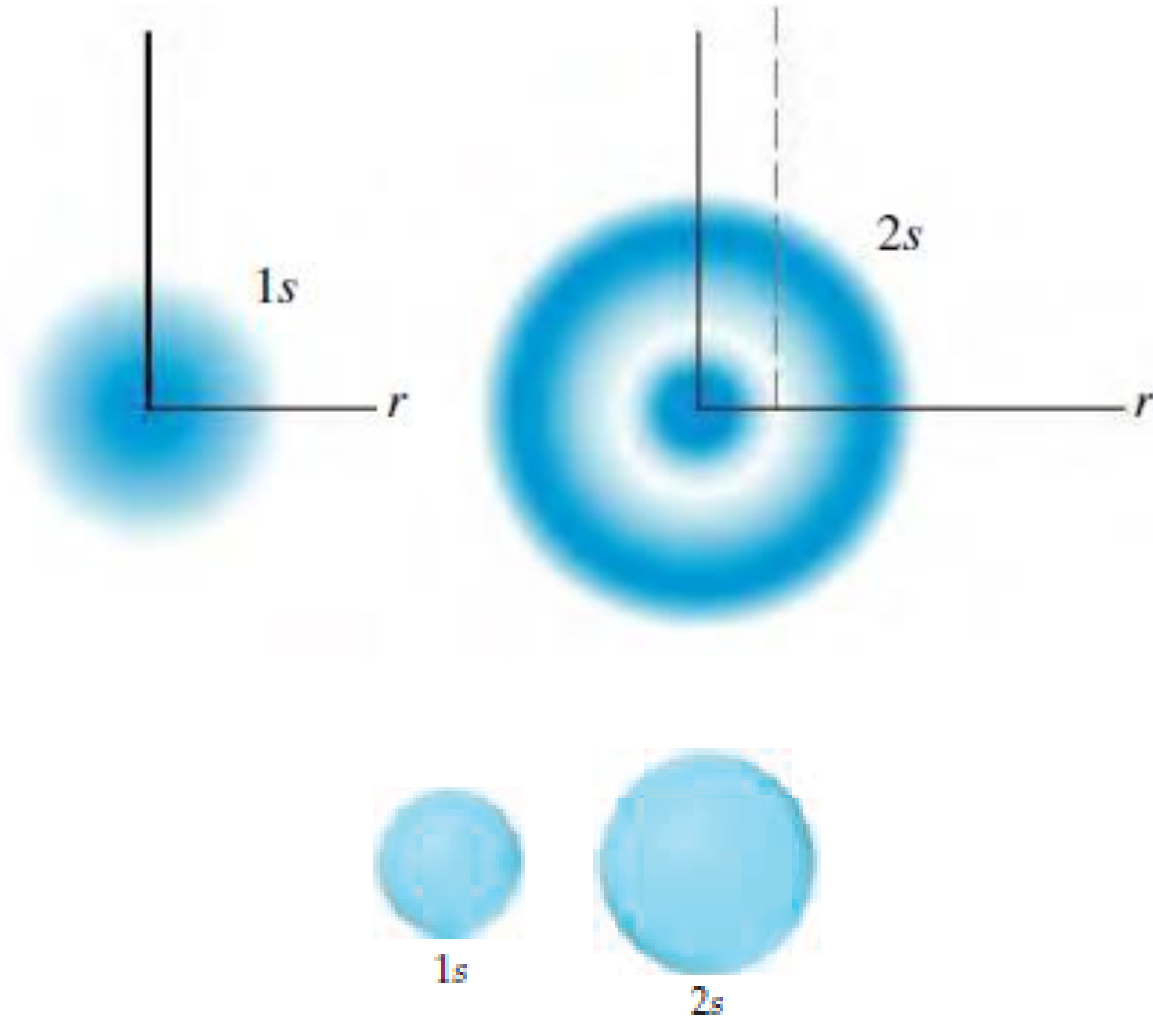




2s τροχιακό: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



2s τροχιακό





2s τροχιακό

- Στο 2s τροχιακό υπάρχουν δύο μέγιστα στη συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας για $r = 0,4 \text{ \AA}$ ($0,76 a_0$) και $r = 2,77 \text{ \AA}$ ($5,23 a_0$).
- Ενδιάμεσα για $r = 1 \text{ \AA}$ η συνάρτηση μηδενίζεται, δηλαδή η πιθανότητα είναι μηδέν. Το σημείο αυτό ονομάζεται **κόμβος** ή δεσμός (**node**).
- Στο 2s τροχιακό η συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας εκτείνεται στο χώρο σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα.
- Αποδεικνύεται ότι η **μέση τιμή** της ακτίνας r για το 2s τροχιακό ισούται με $6a_0$ (η μέση τιμή της ακτίνας r στα ns τροχιακά ισούται με $3a_0n^2/2$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός).

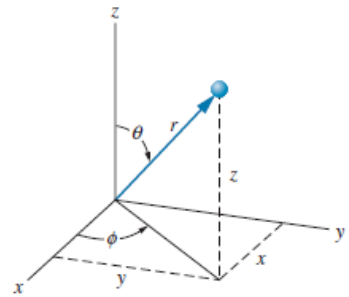
2p τροχιακά



➤ Κυματοσυναρτήσεις:

n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos \theta$$



$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{211} + \psi_{21-1}) \Leftrightarrow \psi_{2p_x}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{211} - \psi_{21-1}) \Leftrightarrow \psi_{2p_y}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$$



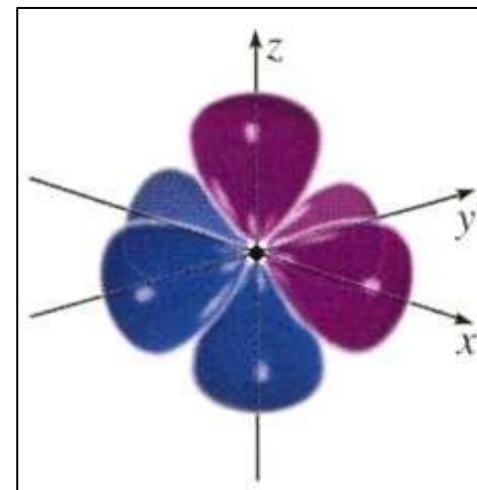
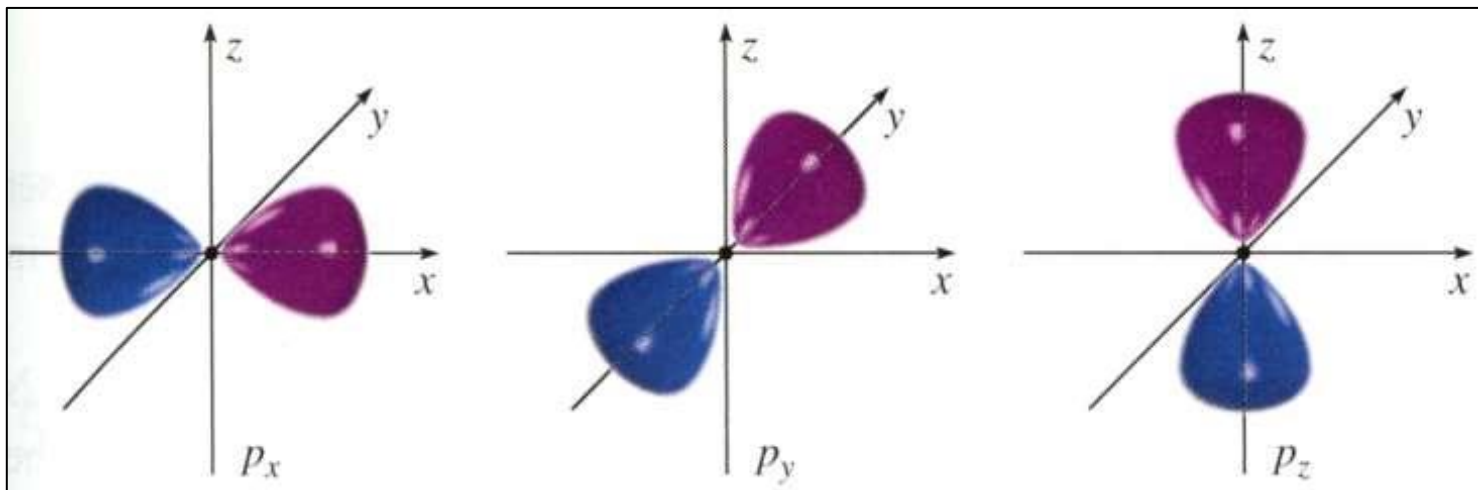
2p τροχιακά

- Η ηλεκτρονική πυκνότητα στα τροχιακά $2p$ δεν κατανέμεται σφαιρικά όπως στα τροχιακά s , αλλά εξαρτάται από τις γωνίες θ και φ .
- Τα τροχιακά $2p$ έχουν γωνιακή εξάρτηση και κατά συνέπεια έχουν συγκεκριμένη κατεύθυνση στο χώρο.
- Στα τροχιακά $2p$ η ηλεκτρονική πυκνότητα συγκεντρώνεται σε δύο περιοχές εκατέρωθεν του πυρήνα οι οποίες χωρίζονται από έναν κόμβο στον πυρήνα.

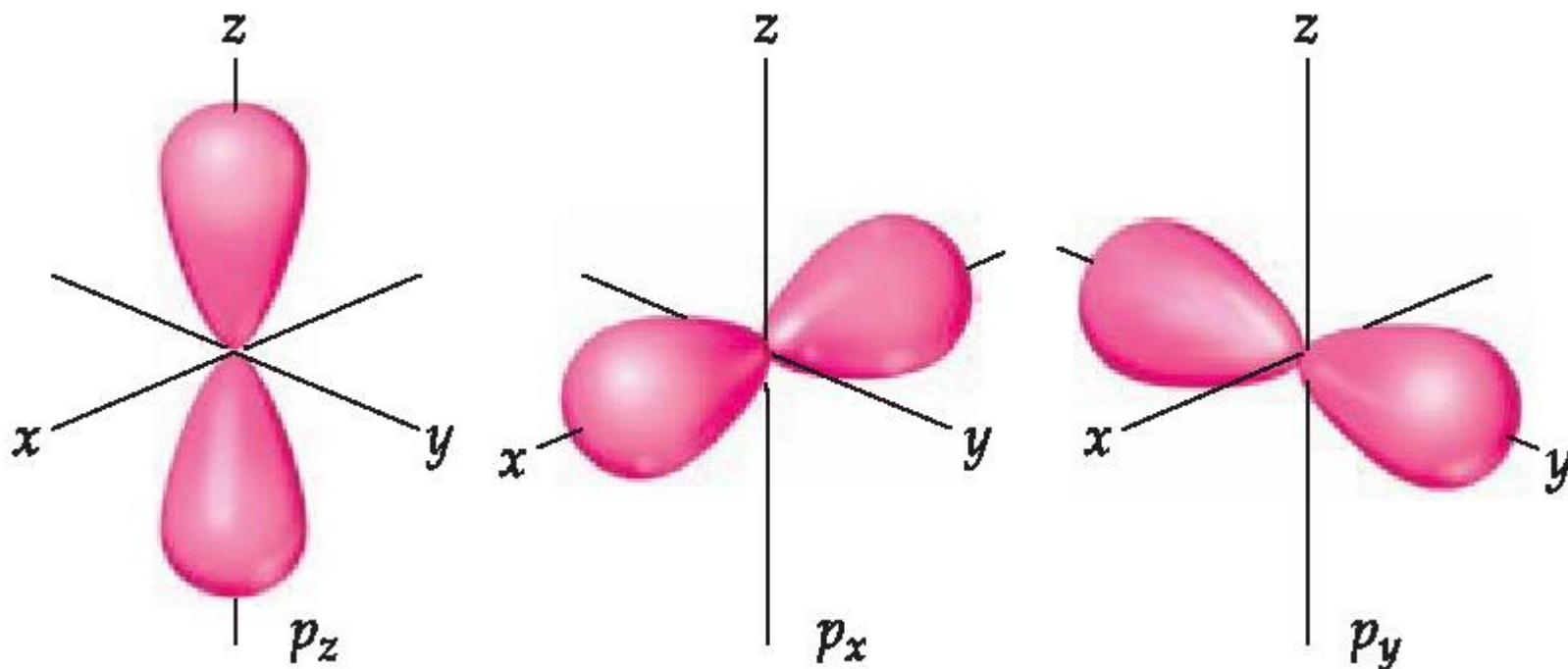
2p τροχιακά



- Τα τροχιακά αυτά με σχήμα αλτήρα αποτελούνται από δύο λοβούς, οι οποίοι κατευθύνονται στους πάνω στους άξονες x , y και z .

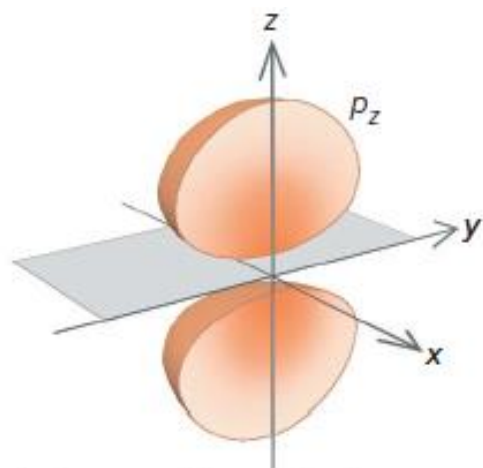


2p τροχιακά

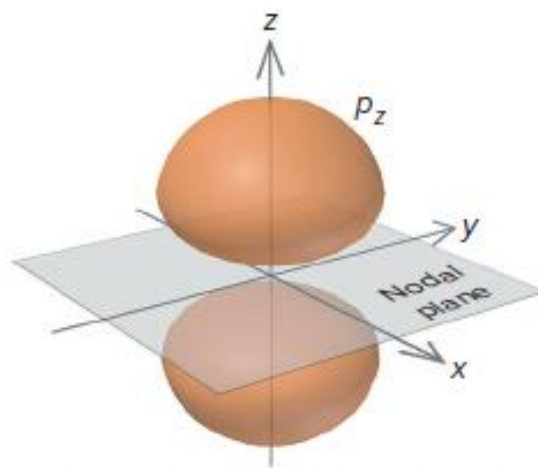


- Προσοχή!!! Τα σχήματα αυτά δεν δείχνουν την κίνηση του ηλεκτρονίου στο χώρο του τροχιακού.
- Τα σχήματα δείχνουν την μέση κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα 2p τροχιακά.

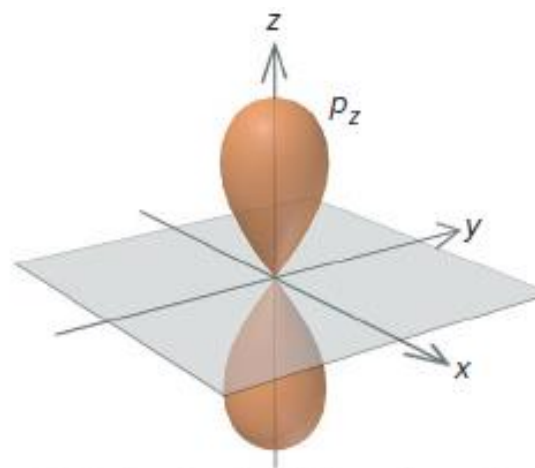
2p τροχιακά



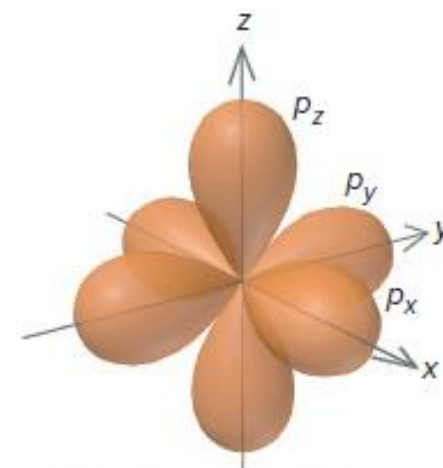
B Cross section of electron cloud depiction, $2p_z$



C Accurate probability contour, $2p_z$



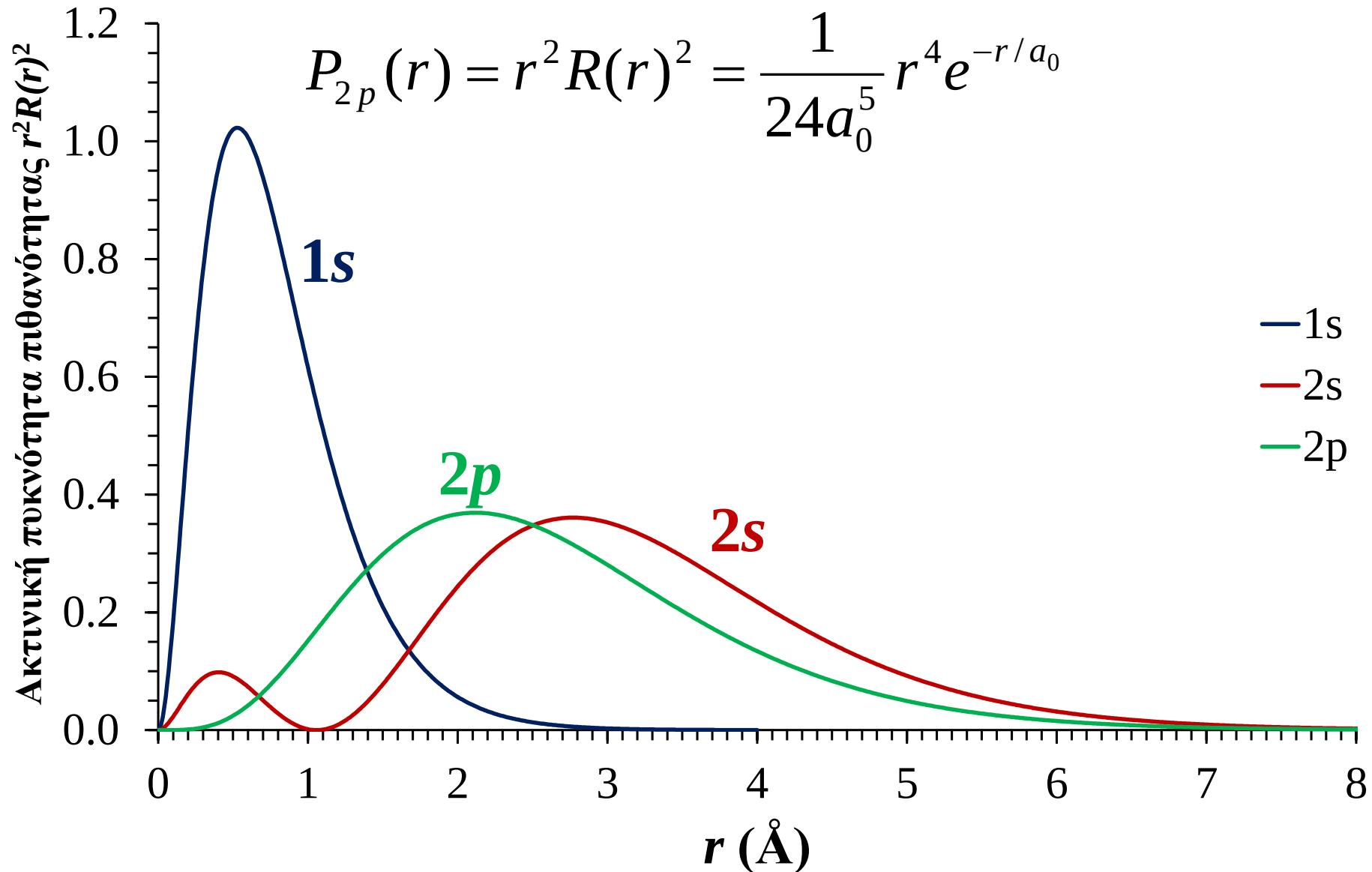
D Stylized probability contour, $2p_z$



E The three $2p$ orbitals

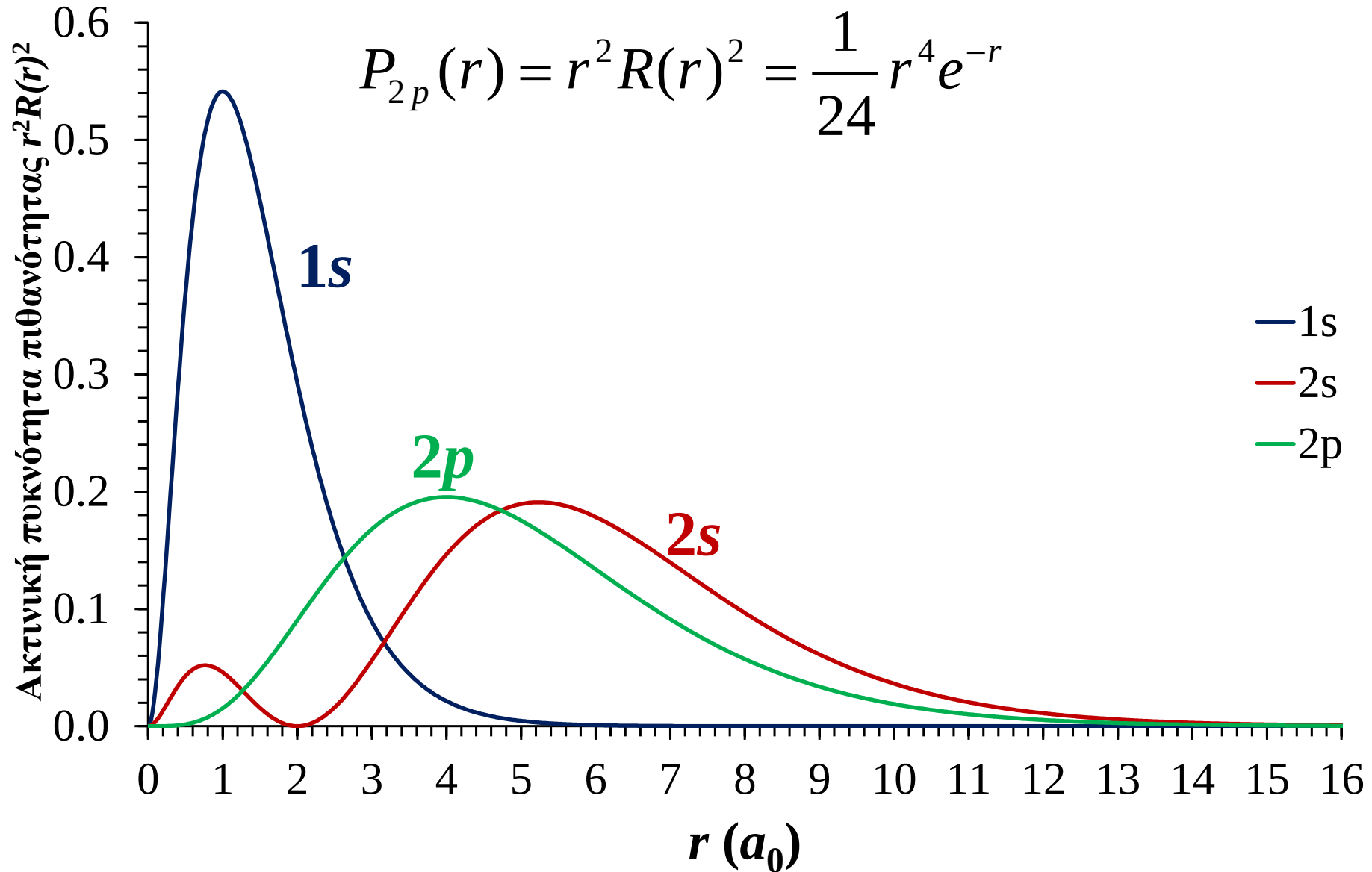
- Τα τροχιακά τα οποία δεν έχουν σφαιρική συμμετρία αλλά έχουν μια συγκεκριμένη κατεύθυνση στο χώρο, όπως τα τροχιακά p , διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό **χημικών δεσμών**.

2p τροχιακά: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας





2p τροχιακά: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας





2p τροχιακά

➤ Κυματοσυναρτήσεις:

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

Γίνεται αρνητικό για $\pi/2 < \theta \leq \pi$

$$\psi_{2p_x}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$$

Γίνεται αρνητικό για $\pi/2 < \phi < 3\pi/2$

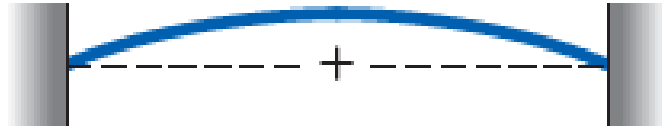
$$\psi_{2p_y}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$$

Γίνεται αρνητικό για $\pi < \phi < 2\pi$



2p τροχιακά

- Τα τροχιακά είναι τρισδιάστατα υλικά κύματα.
- Κατ' αναλογία με τα κλασικά κύματα, το πλάτος πιθανότητας των υλικών κυμάτων (δηλαδή η κυματοσυνάρτηση) μπορεί να πάρει θετικές ή αρνητικές τιμές.



έχει θετικό πλάτος
σε όλο το μήκος του



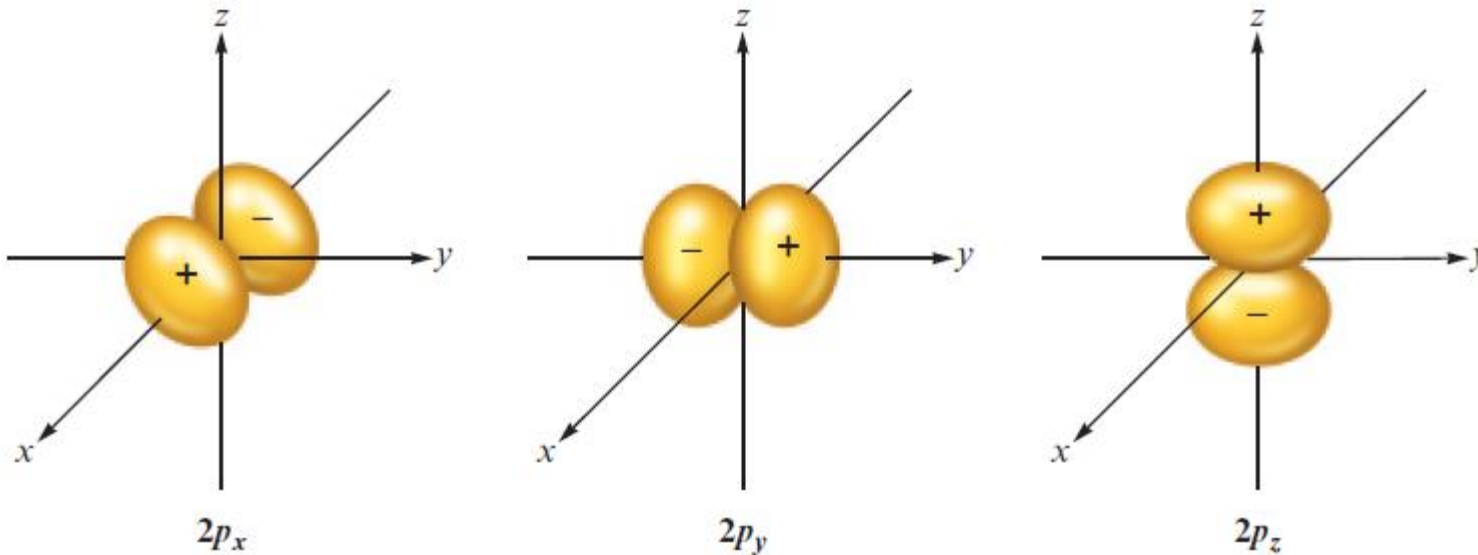
έχει θετικό πλάτος
στο μισό μήκος του

- Κατ' αντιστοιχία, κάποια τροχιακά έχουν θετικό ή αρνητικό πλάτος πιθανότητας.



2p τροχιακά

- Το πρόσημο ενός κύματος (θετικό ή αρνητικό) είναι γνωστό ως **φάση** του κύματος.
- Η φάση ενός υλικού κύματος δηλώνεται είτε με πρόσημα είτε με χρώματα:



1s orbital



2p orbital



2p τροχιακά

- Το τροχιακό $1s$ έχει παντού θετικό πρόσημο, ενώ τα τροχιακά $2s$ και $2p$ έχουν τόσο θετικό όσο και αρνητικό πρόσημο.
- Προσοχή! Το θετικό και το αρνητικό πρόσημο δεν δηλώνει την ύπαρξη φορτίων, αλλά το πλάτος πιθανότητας του υλικού κύματος.
- Τα υλικά κύματα παρουσιάζουν φαινόμενα συμβολής (πρόσθεσης ή αφαίρεσης) όπως και τα κλασικά κύματα.
- Η φάση (ή το πρόσημο) των ατομικών τροχιακών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό χημικών δεσμών.



Ατομικά τροχιακά

➤ Στιβάδα M : $n = 3, l = 0, m_l = 0$: $3s$ τροχιακό

$n = 3, l = 1, m_l = 0$: $3p_z$ τροχιακό

$n = 3, l = 1, m_l = 1$ } $3p_x$ τροχιακό

$n = 3, l = 1, m_l = -1$ } $3p_y$ τροχιακό



3 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $3p$ τροχιακά

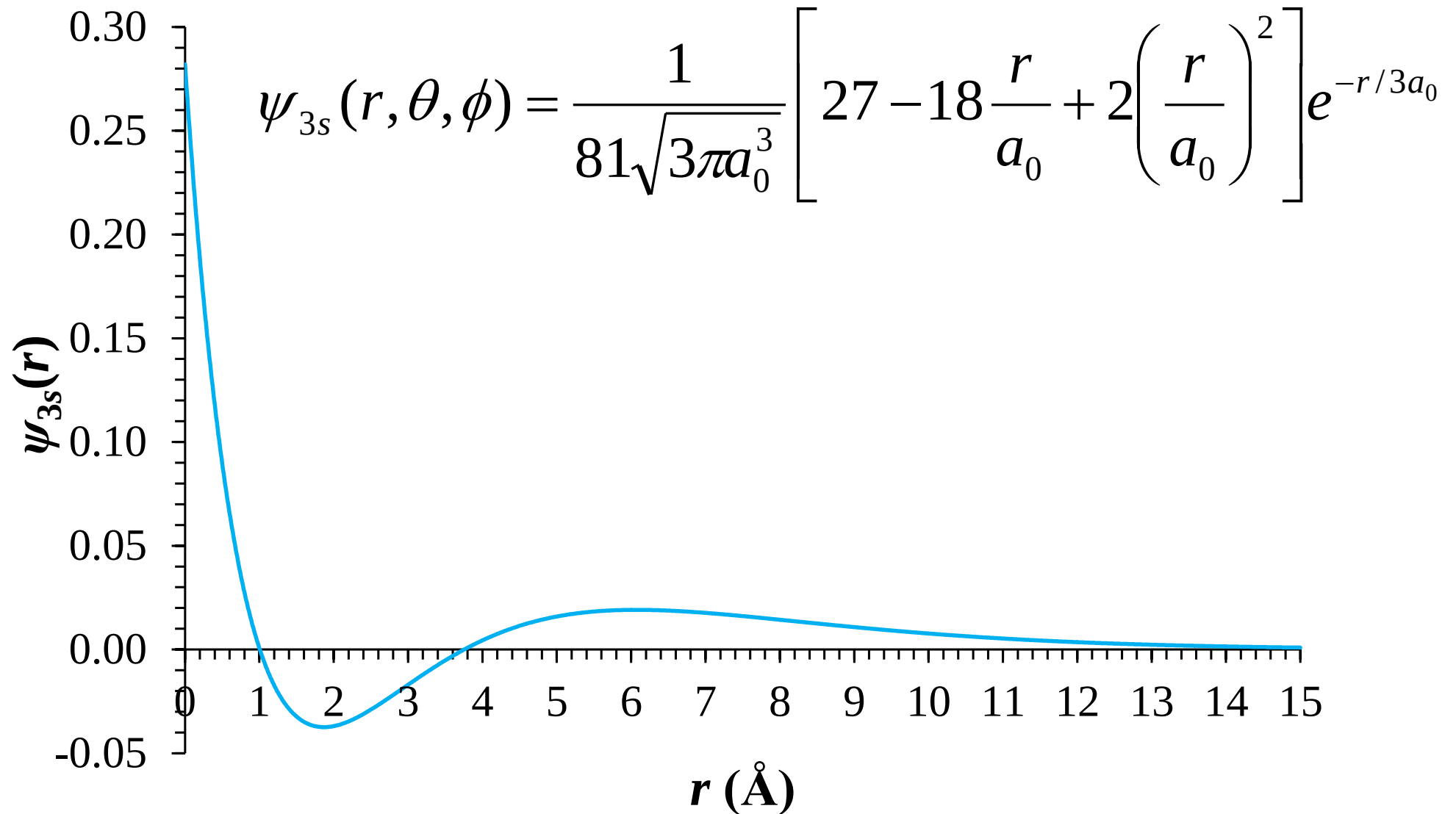


Ατομικά τροχιακά

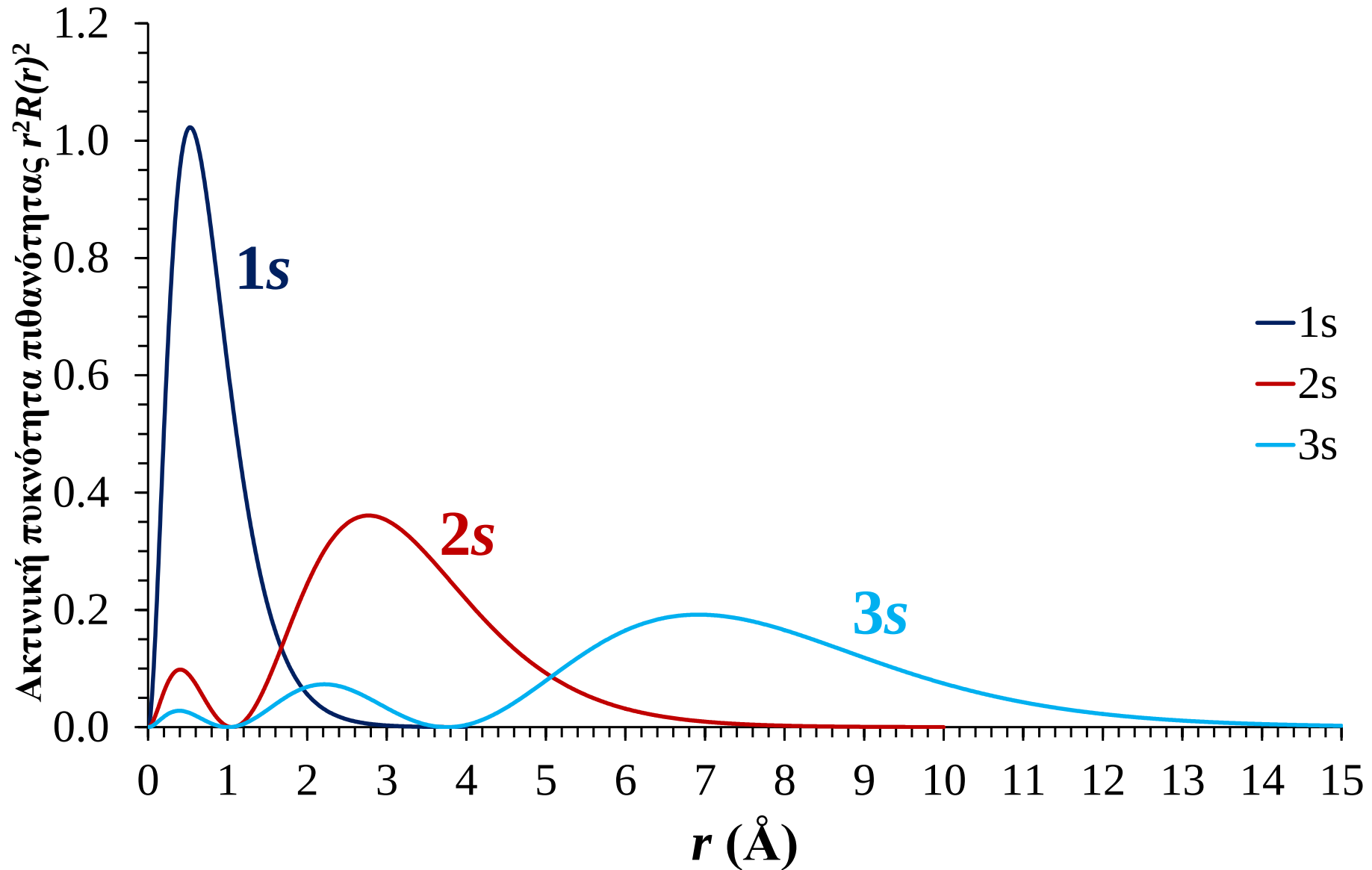
- Στιβάδα M :
- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| $n = 3, l = 2, m_l = 0$ | $3d_{z^2}$ τροχιακό |
| $n = 3, l = 2, m_l = 1$ | } $3d_{xz}$ τροχιακό |
| $n = 3, l = 2, m_l = -1$ | |
| $n = 3, l = 2, m_l = 2$ | } $3d_{x^2-y^2}$ τροχιακό |
| $n = 3, l = 2, m_l = -2$ | |
- ↓

5 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $3d$ τροχιακά

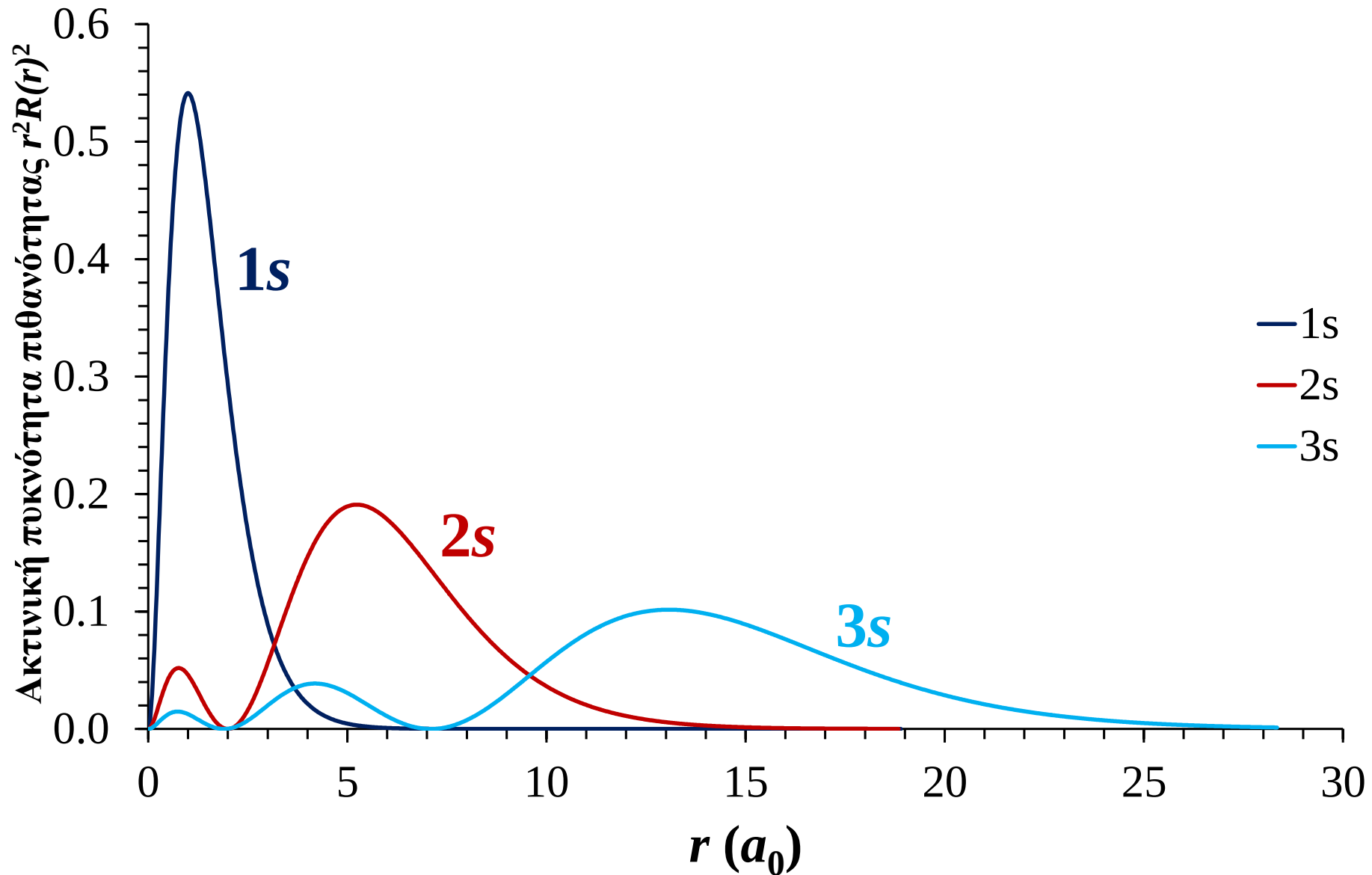
3s τροχιακό : Κυματοσυνάρτηση



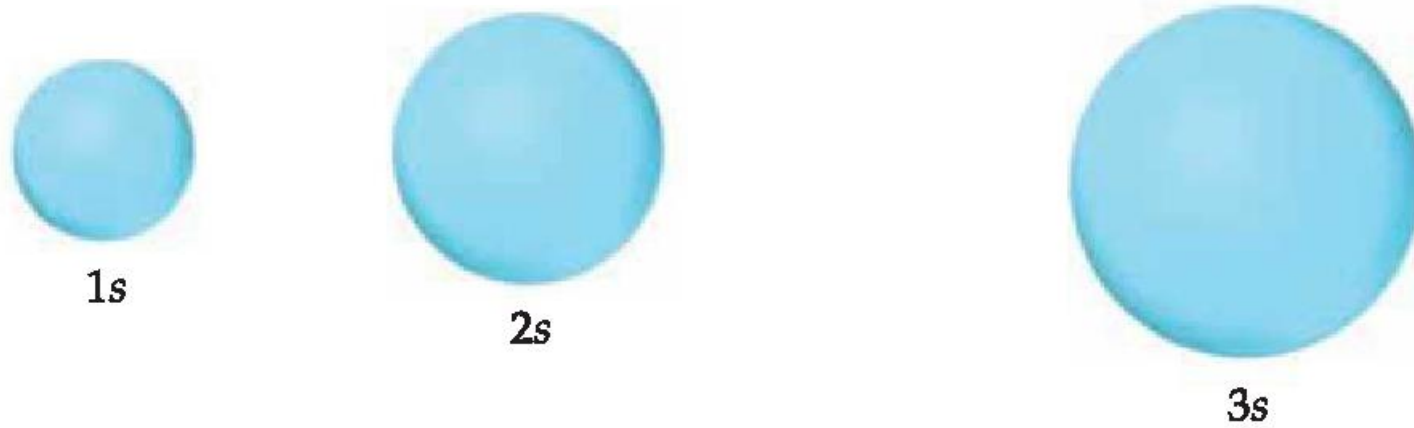
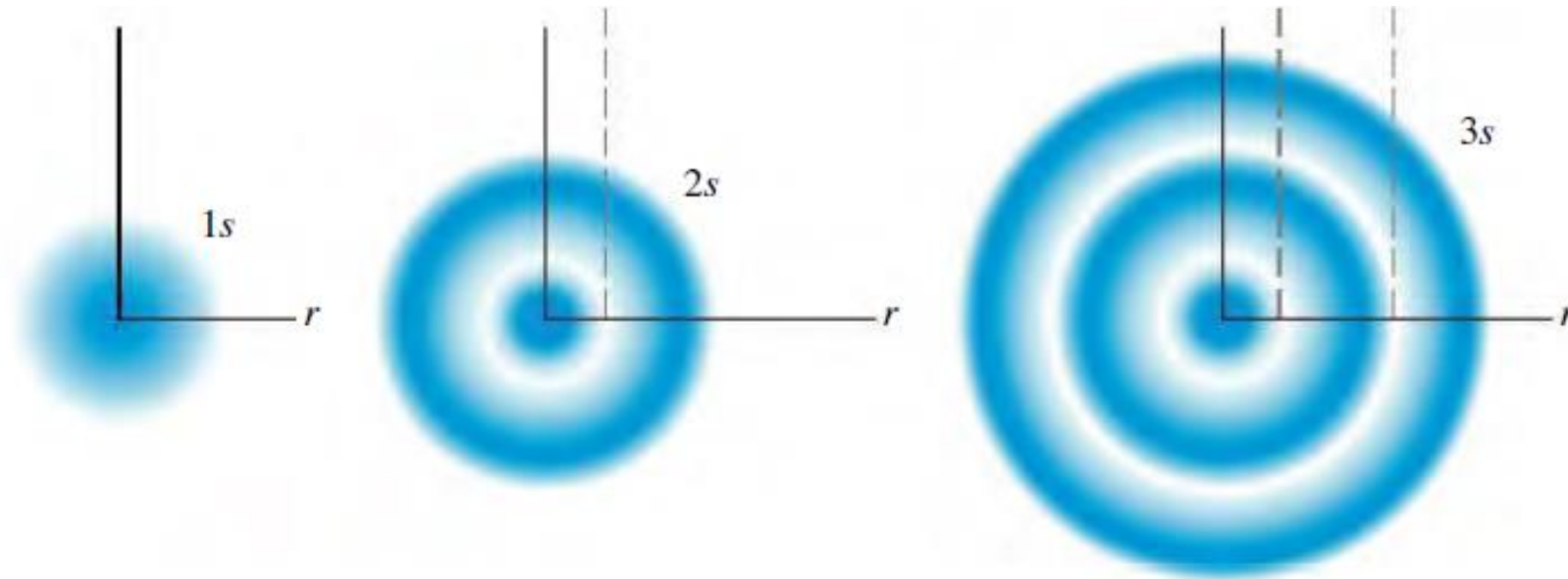
3s τροχιακό: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



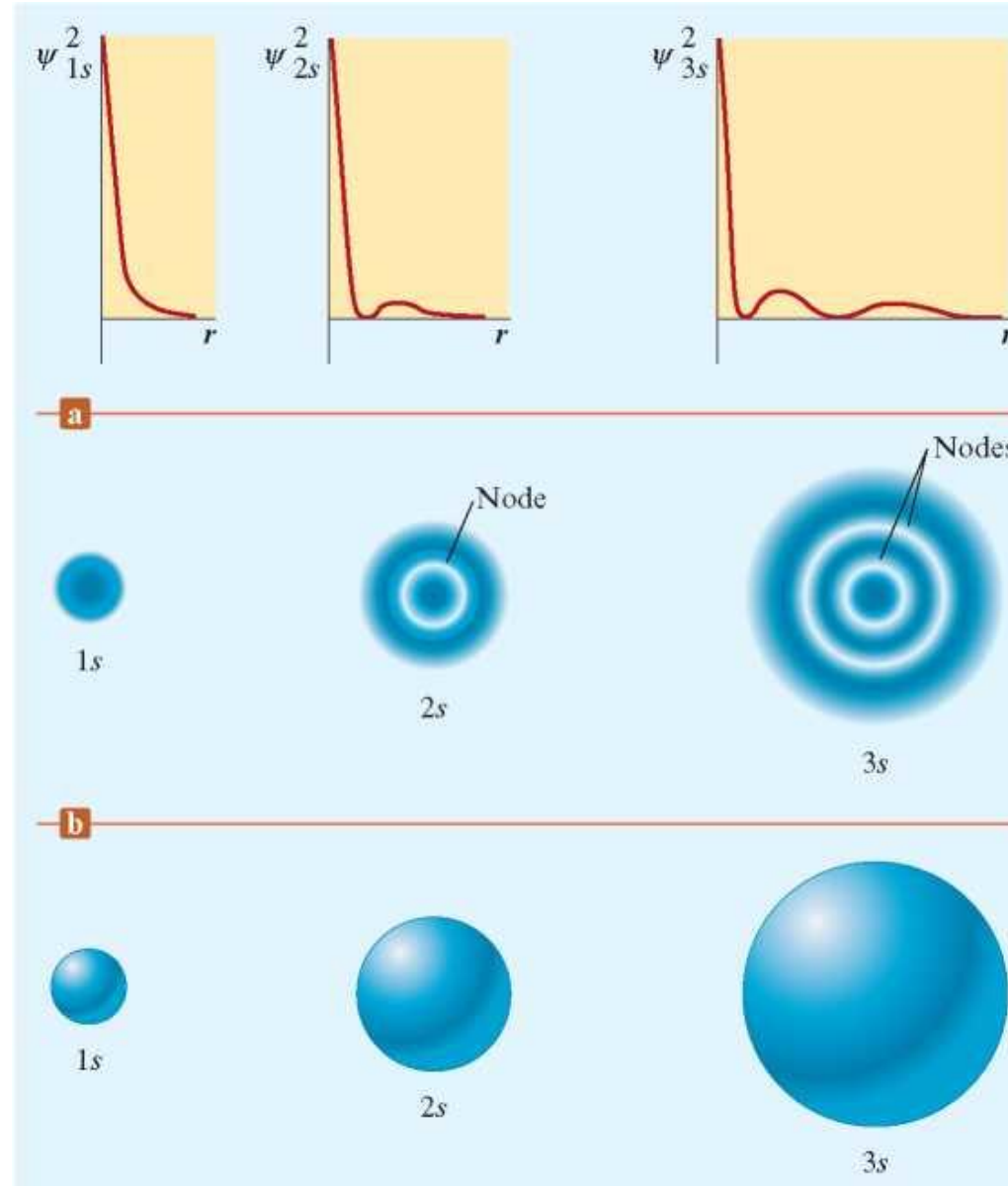
3s τροχιακό: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



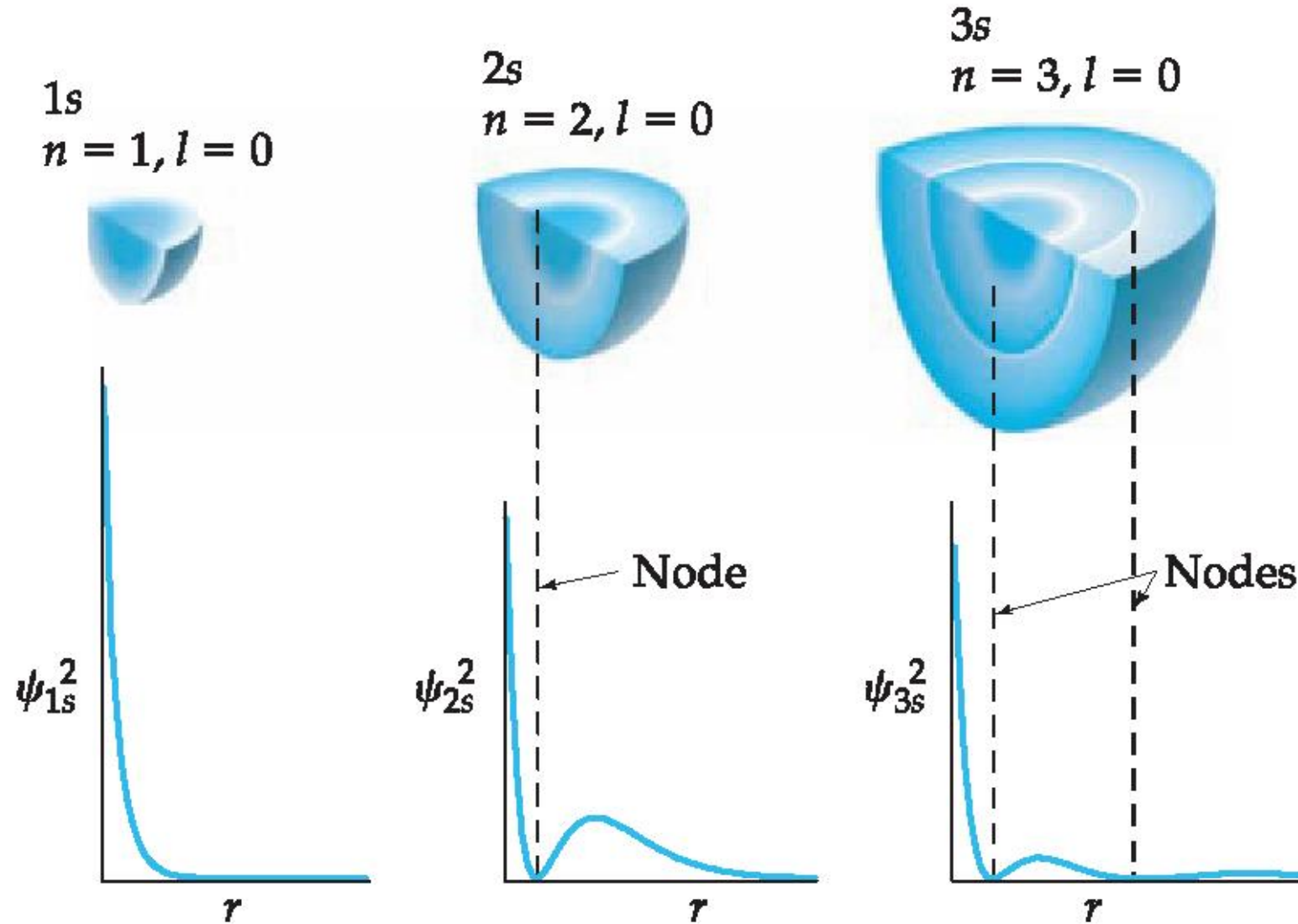
1s, 2s και 3s τροχιακά



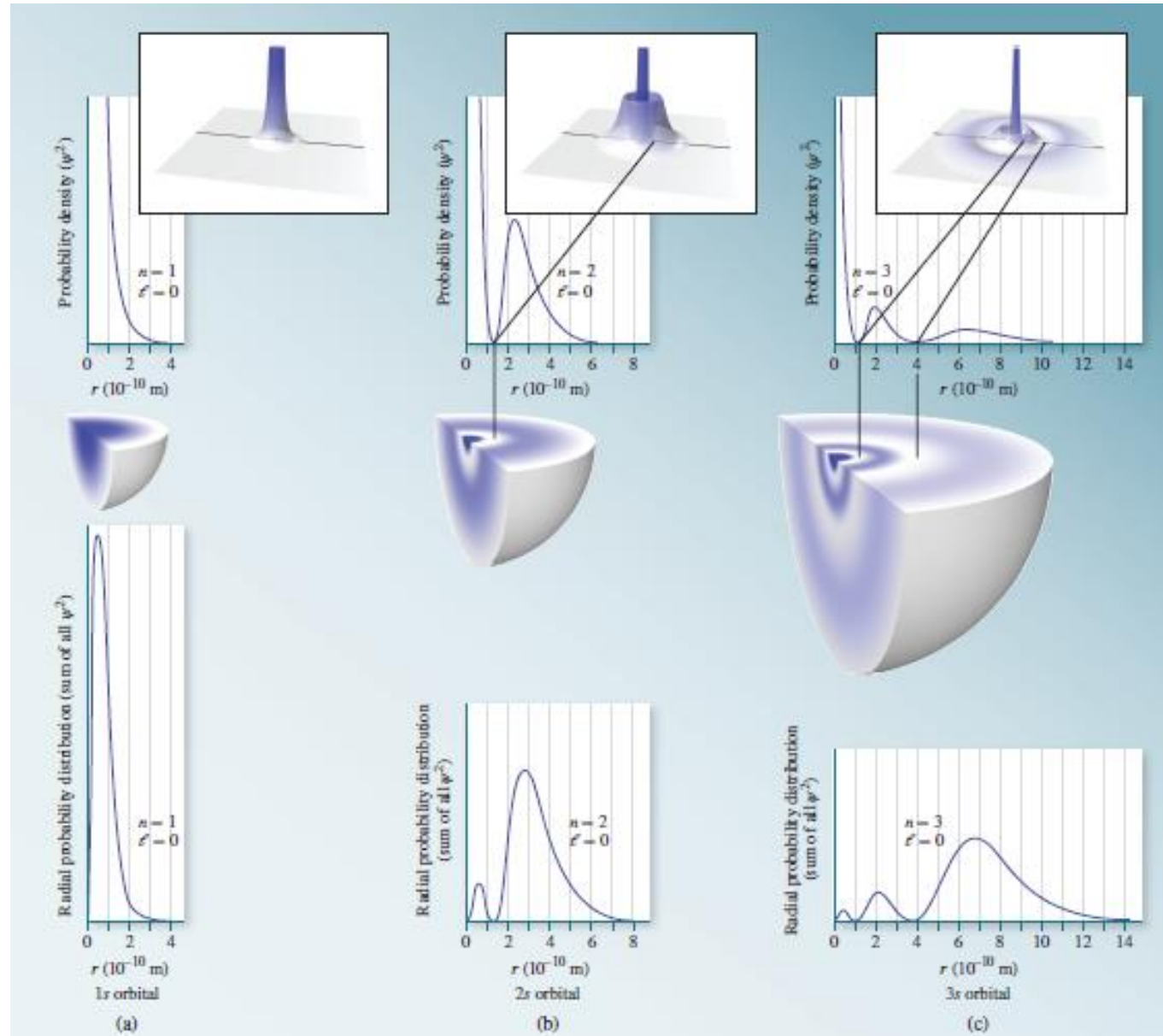
1s, 2s και 3s τροχιακά



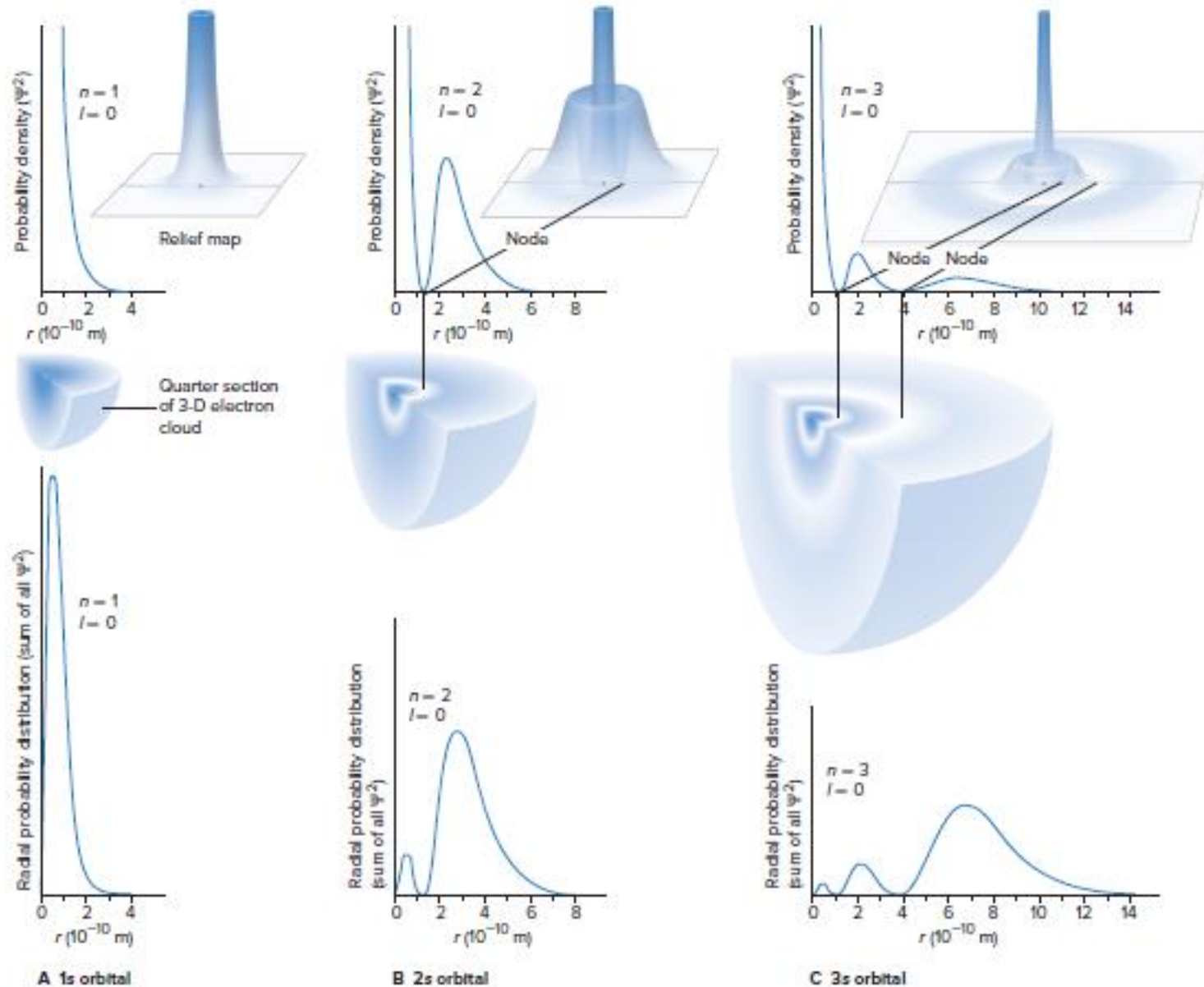
1s, 2s και 3s τροχιακά



1s, 2s και 3s τροχιακά



1s, 2s και 3s τροχιακά





3p τροχιακά

➤ Κυματοσυναρτήσεις:

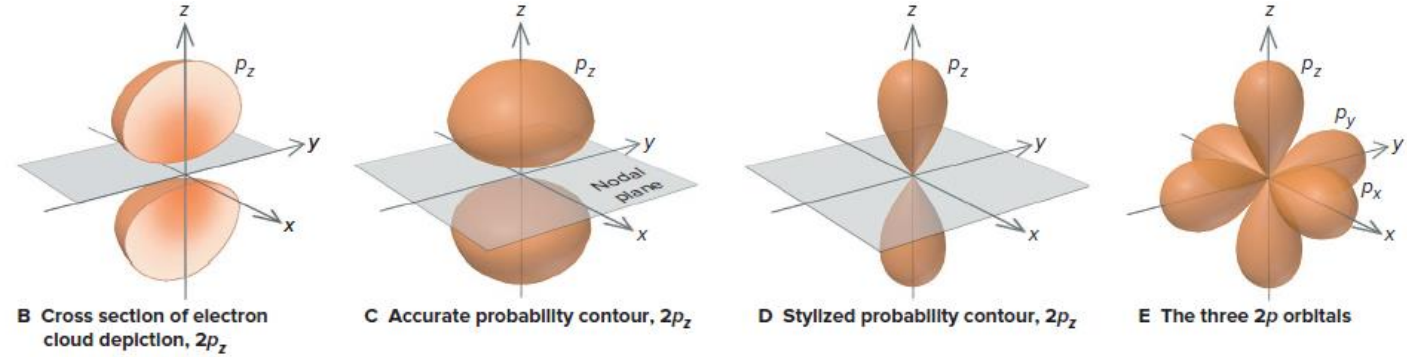
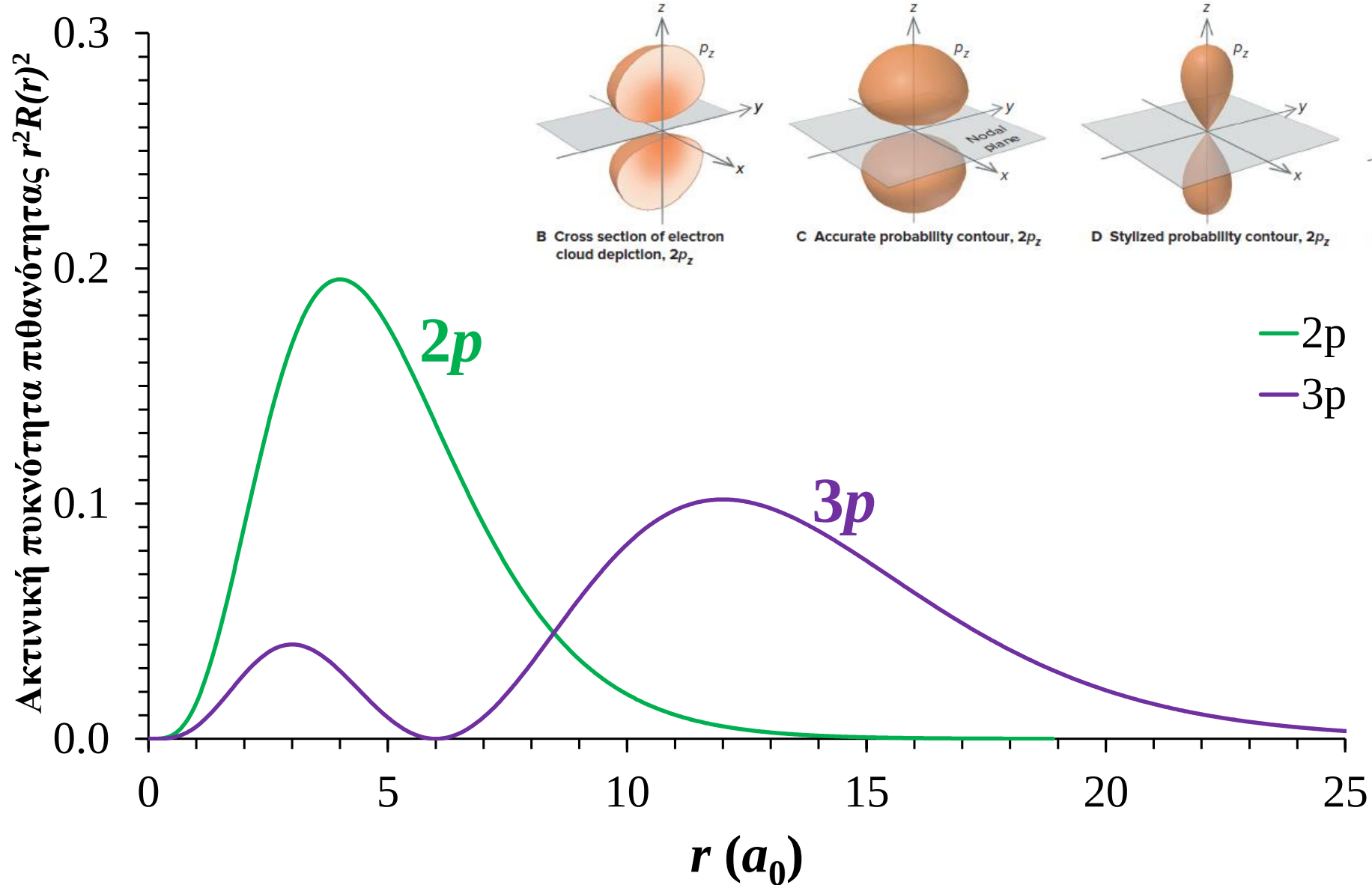
n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
3	1	0	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	1	± 1	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$

$$\psi_{3p_z}(r, \theta, \phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \cos \theta$$

$$\psi_{3p_x}(r, \theta, \phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{3p_y}(r, \theta, \phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \sin \phi$$

3p τροχιακά: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας





3d τροχιακά

➤ Κυματοσυναρτήσεις:

n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
3	2	0	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	2	± 1	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{4}} \sin\theta \cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$

$$\psi_{3d_{z^2}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} (3\cos^2\theta - 1)$$



3d τροχιακά: κυματοσυναρτήσεις

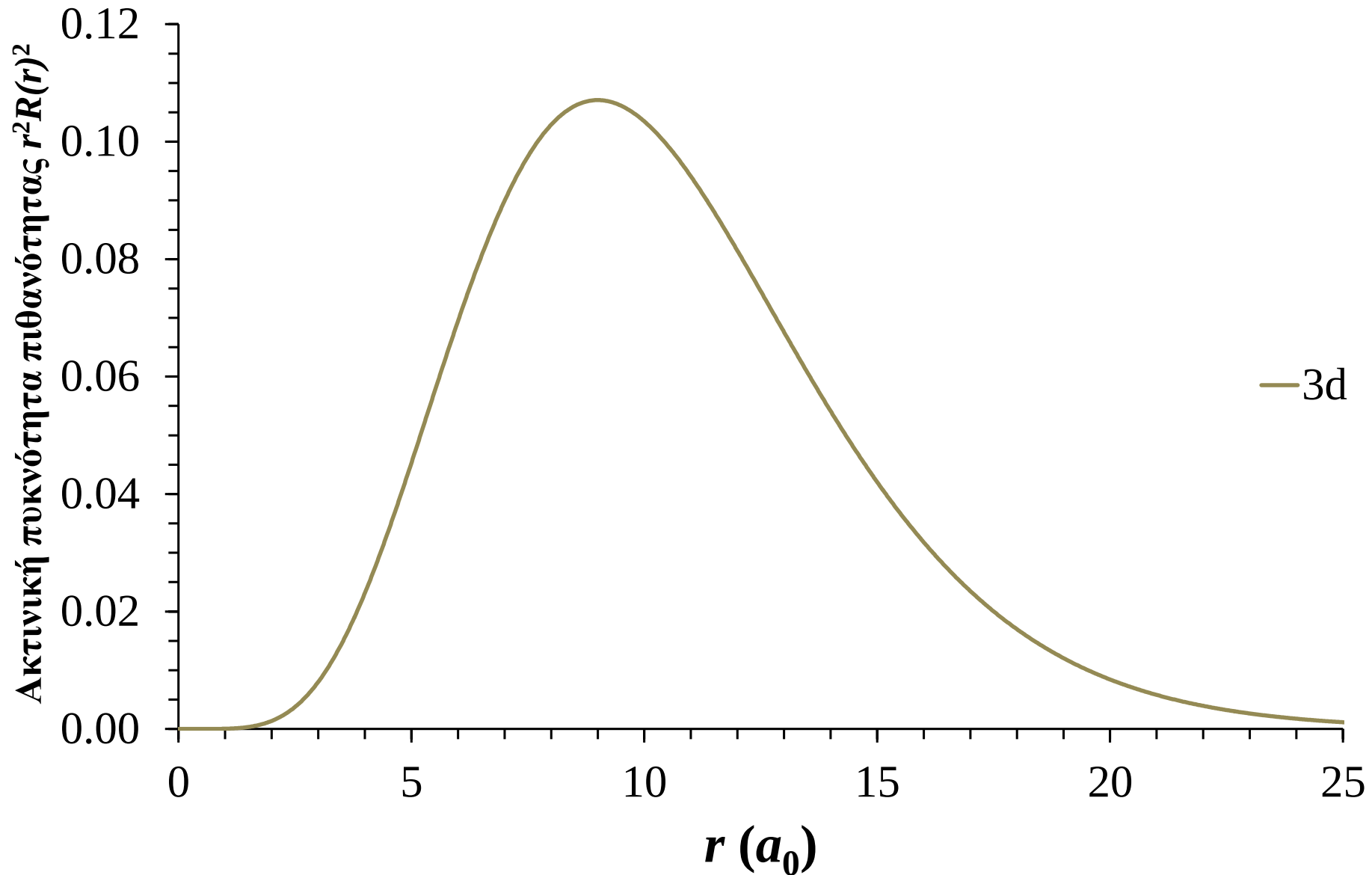
$$\psi_{3d_{xz}}(r, \theta, \phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$\psi_{3d_{yz}}(r, \theta, \phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

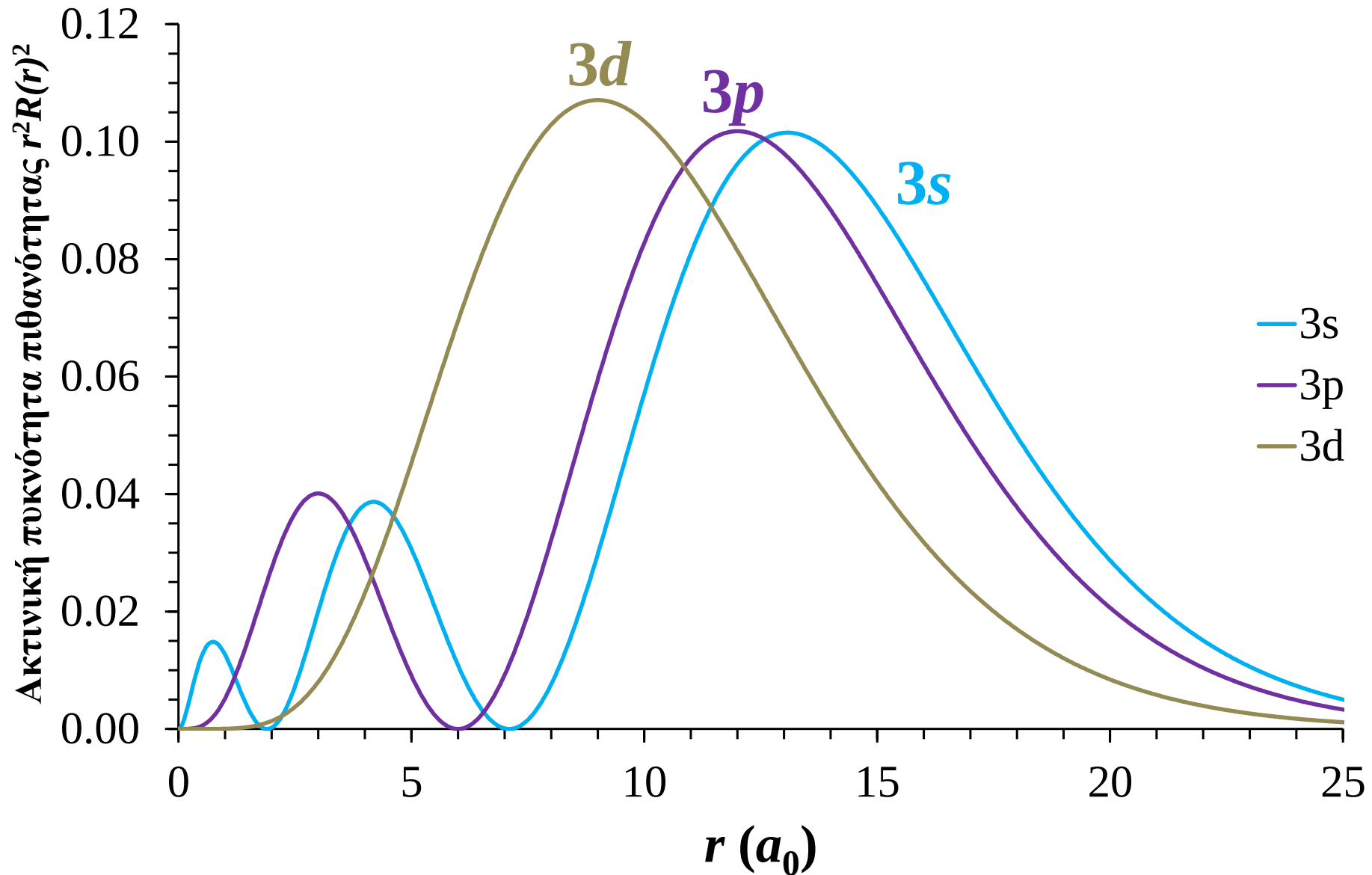
$$\psi_{3d_{x^2-y^2}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

$$\psi_{3d_{xy}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}a_0^3} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

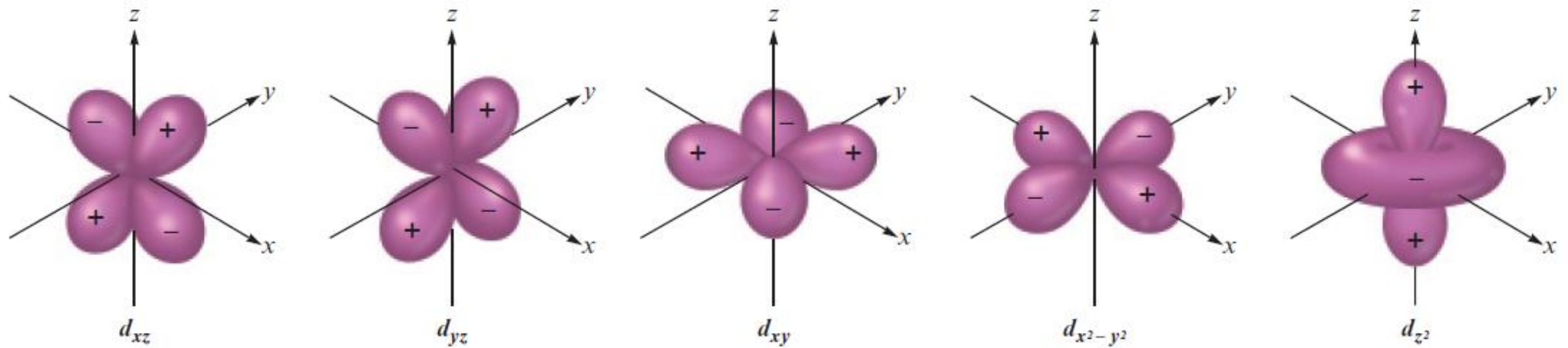
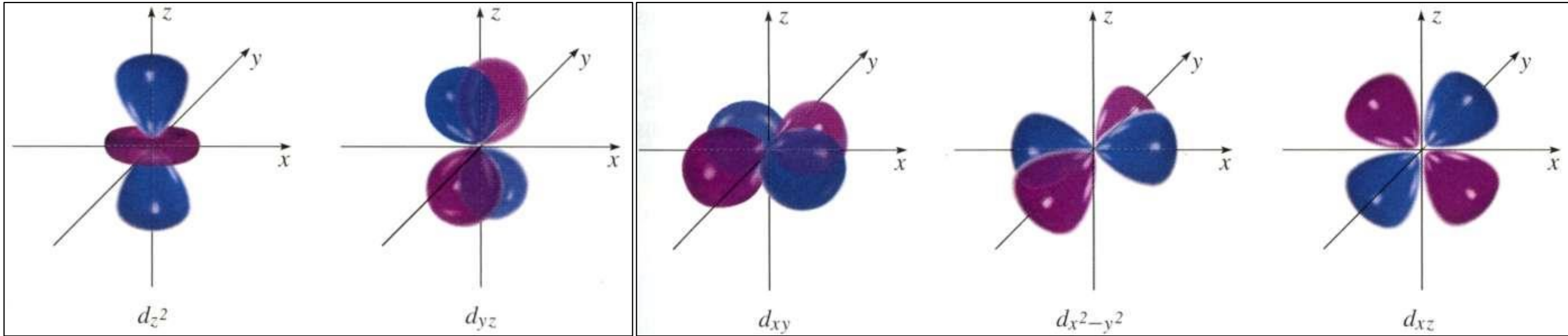
3d τροχιακά: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



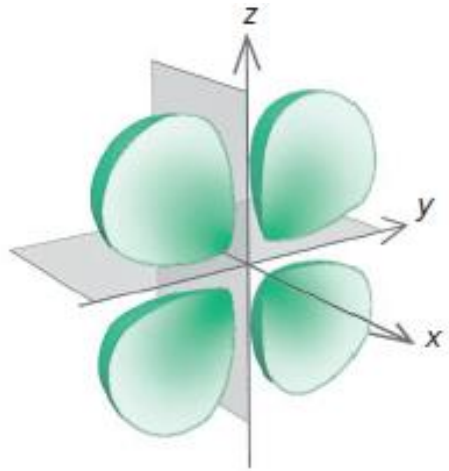
3d τροχιακά: Ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας



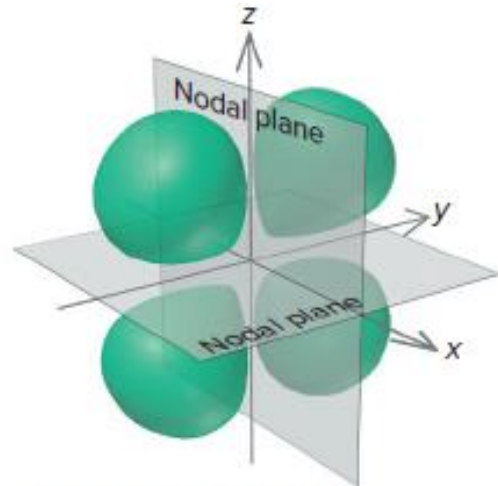
3d τροχιακά: Σχήματα



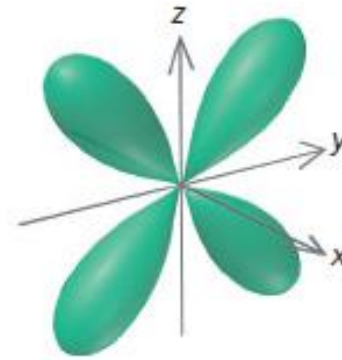
3d τροχιακά: Σχήματα



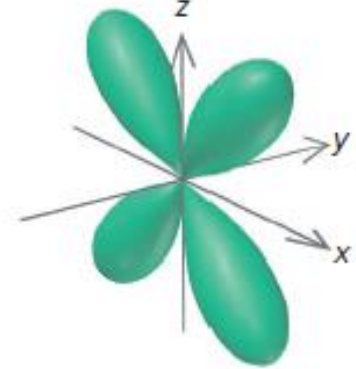
B Cross section of electron cloud depiction, $3d_{yz}$



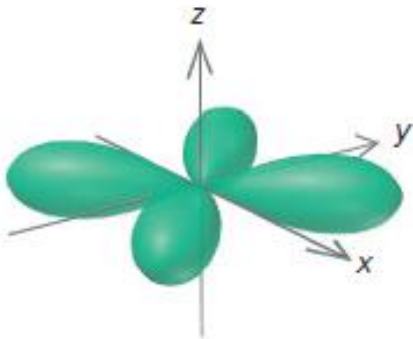
C Accurate probability contour, $3d_{yz}$



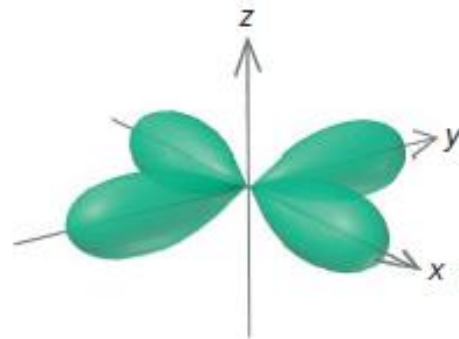
D Stylized probability contour, $3d_{yz}$



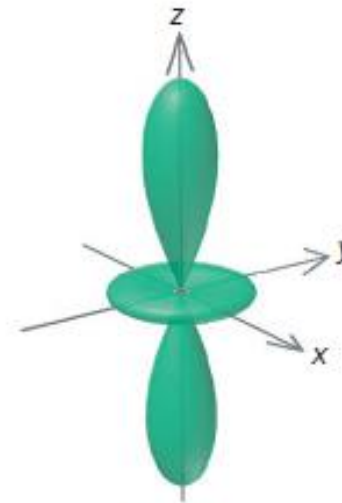
E $3d_{xz}$



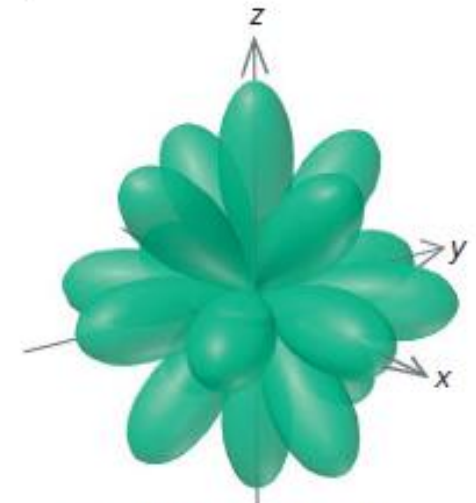
F $3d_{xy}$



G $3d_{x^2-y^2}$



H $3d_{z^2}$

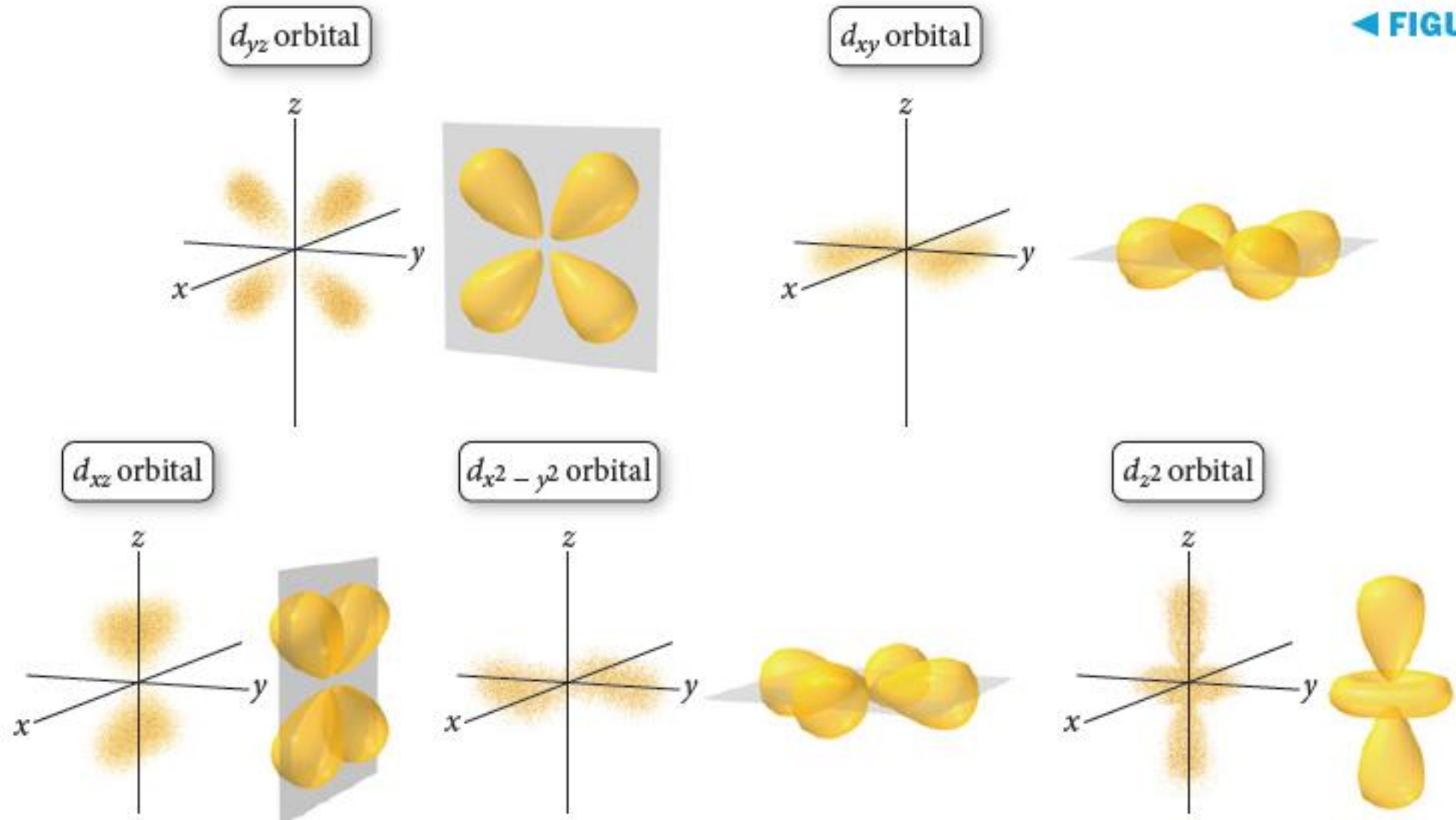


I The five $3d$ orbitals

3d τροχιακά: Σχήματα



◀ FIGURE





Ατομικά τροχιακά

➤ Στιβάδα N : $n = 4, l = 0, m_l = 0$: $4s$ τροχιακό

$n = 4, l = 1, m_l = 0$: $4p_z$ τροχιακό

$n = 4, l = 1, m_l = 1$ } $4p_x$ τροχιακό

$n = 4, l = 1, m_l = -1$ } $4p_y$ τροχιακό



3 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $4p$ τροχιακά



Ατομικά τροχιακά

- Στιβάδα N :
- | | |
|--------------------------|---|
| $n = 4, l = 2, m_l = 0$ | $4d_{z^2}$ τροχιακό |
| $n = 4, l = 2, m_l = 1$ | $4d_{xz}$ τροχιακό
$4d_{yz}$ τροχιακό |
| $n = 4, l = 2, m_l = -1$ | |
| $n = 4, l = 2, m_l = 2$ | $4d_{x^2-y^2}$ τροχιακό
$4d_{xy}$ τροχιακό |
| $n = 4, l = 2, m_l = -2$ | |

5 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $4d$ τροχιακά

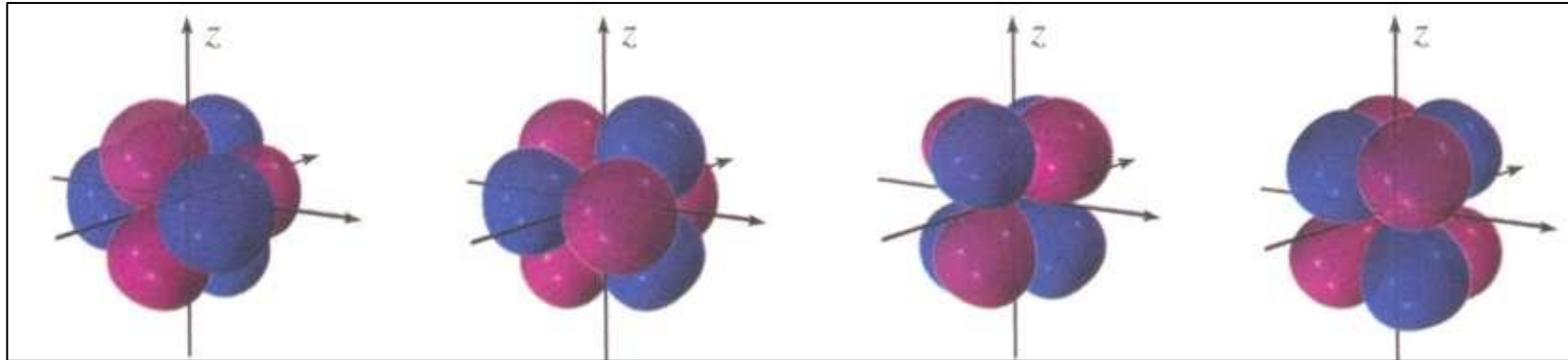
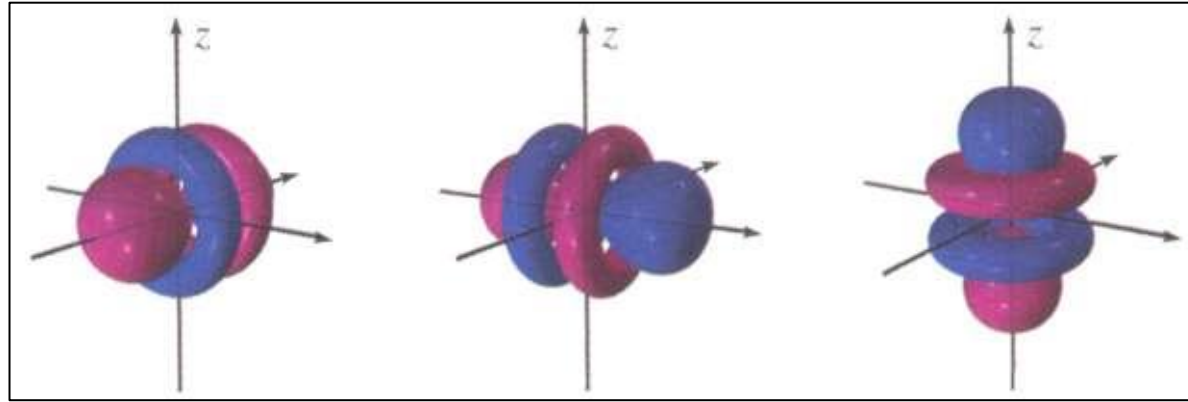


Ατομικά τροχιακά

- Στιβάδα N :
- $n = 4, l = 3, m_l = -3$
 - $n = 4, l = 3, m_l = -2$
 - $n = 4, l = 3, m_l = -1$
 - $n = 4, l = 3, m_l = 0$
 - $n = 4, l = 3, m_l = 1$
 - $n = 4, l = 3, m_l = 2$
 - $n = 4, l = 3, m_l = 3$

7 σε πλήθος τροχιακά
ονομάζονται $4f$ τροχιακά

4f τροχιακά: Σχήματα





Ατομικά τροχιακά

- Περισσότερες πληροφορίες και σχήματα για τα ατομικά τροχιακά μπορείτε να βρείτε στις ακόλουθες ιστοσελίδες:
- <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron>
- <http://www.falstad.com/qmatom/>

Ατομικά τροχιακά



Στιβάδα	n	l	Υποστιβάδα	m_l	Τροχιακά υποστιβάδας	Τροχιακά στιβάδας
K	1	0	1s	0	1	1
L	2	0	2s	0	1	4
		1	2p	-1, 0, 1	3	
M	3	0	3s	0	1	9
		1	3p	-1, 0, 1	3	
		2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
N	4	0	4s	0	1	16
		1	4p	-1, 0, 1	3	
		2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

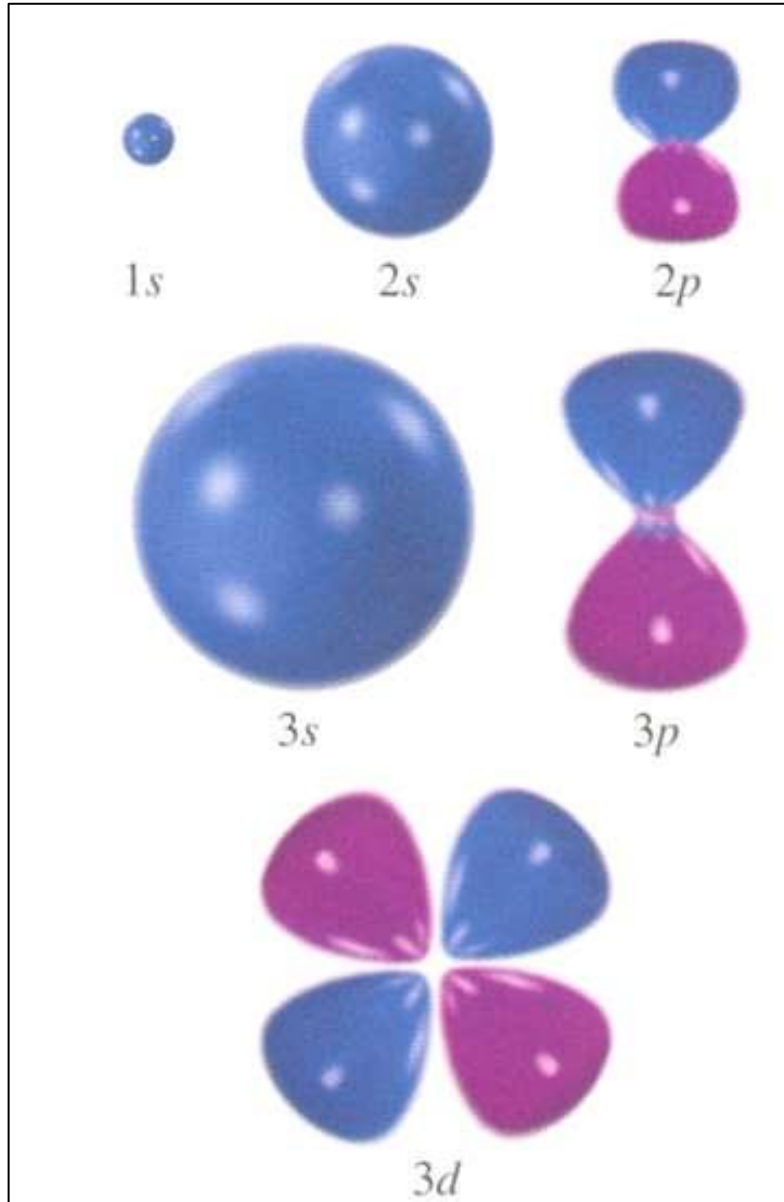


Ατομικά τροχιακά

- Η στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό n αποτελείται από n υποστιβάδες.
- Κάθε υποστιβάδα αποτελείται από ένα συγκεκριμένο αριθμό τροχιακών:
 - ✓ s : αποτελείται από ένα τροχιακό
 - ✓ p : αποτελείται από τρία τροχιακά
 - ✓ d : αποτελείται από πέντε τροχιακά
 - ✓ f : αποτελείται από επτά τροχιακά
- Ο συνολικός αριθμός τροχιακών σε κάθε στιβάδα είναι n^2 .



Σχήματα και σχετικά μεγέθη των τροχιακών



- Το μέγεθος των τροχιακών αυξάνεται όσο αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n .
- Τα τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n έχουν παρεμφερές μέγεθος.

Σχήματα των ατόμων

- Τα άτομα σχεδιάζονται ως σφαίρες επειδή τα περισσότερα άτομα περιέχουν πολλά ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν διαφορετικά τροχιακά.
- Επομένως, το σχήμα ενός ατόμου προκύπτει με την υπέρθεση όλων των τροχιακών του.
- Αν τοποθετηθούν στο χώρο όλα τα s , p , d και f τροχιακά, τότε προκύπτει ένα περίπου σφαιρικό σχήμα.





Παράδειγμα 5.2

- Ποιος είναι ο αριθμός των υποστιβάδων στην τέταρτη στιβάδα, δηλαδή για $n = 4$.
- Να δώσετε τα σύμβολα της κάθε υποστιβάδας.
- Πόσα τροχιακά έχει η κάθε υποστιβάδα;
- **Απάντηση:**
- Υπάρχουν τέσσερις υποστιβάδες στην τέταρτη στιβάδα ($n = 4$) οι οποίες αντιστοιχούν στις τέσσερις πιθανές τιμές του l (0, 1, 2 και 3).
- Οι υποστιβάδες αυτές ονομάζονται $4s$, $4p$, $4d$ και $4f$.



Παράδειγμα 5.2

- Υπάρχει ένα τροχιακό $4s$ (όταν $l = 0$ τότε υπάρχει μόνο μία επιτρεπτή τιμή για τον $m_l = 0$).
- Υπάρχουν τρία τροχιακά $4p$ (όταν $l = 1$ τότε υπάρχουν τρεις επιτρεπτές τιμές για τον $m_l = 1, 0, -1$).
- Υπάρχουν πέντε τροχιακά $4d$ (όταν $l = 2$ τότε υπάρχουν πέντε επιτρεπτή τιμές για τον $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$).
- Υπάρχουν επτά τροχιακά $4f$ (όταν $l = 3$ τότε υπάρχουν επτά επιτρεπτή τιμές για τον $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$).



Σφαιρικές αρμονικές

- Με βάση τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών, η κυματοσυνάρτηση $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ γράφεται ως γινόμενο τριών συναρτήσεων οι οποίες εξαρτώνται από τις μεταβλητές r , θ και ϕ :

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

- ✓ $R_{n,l}(r)$: ακτινική συνάρτηση (radial function)
 - ✓ $\Theta_{l,m_l}(\theta)$: πολική συνάρτηση (polar function)
 - ✓ $\Phi_{m_l}(\phi)$: αζιμουθιακή συνάρτηση (azimuthal function)
- Το γινόμενο των γωνιακών συναρτήσεων $\Theta(\theta)$ και $\Phi(\phi)$ μπορεί να γραφτεί ως εξής:

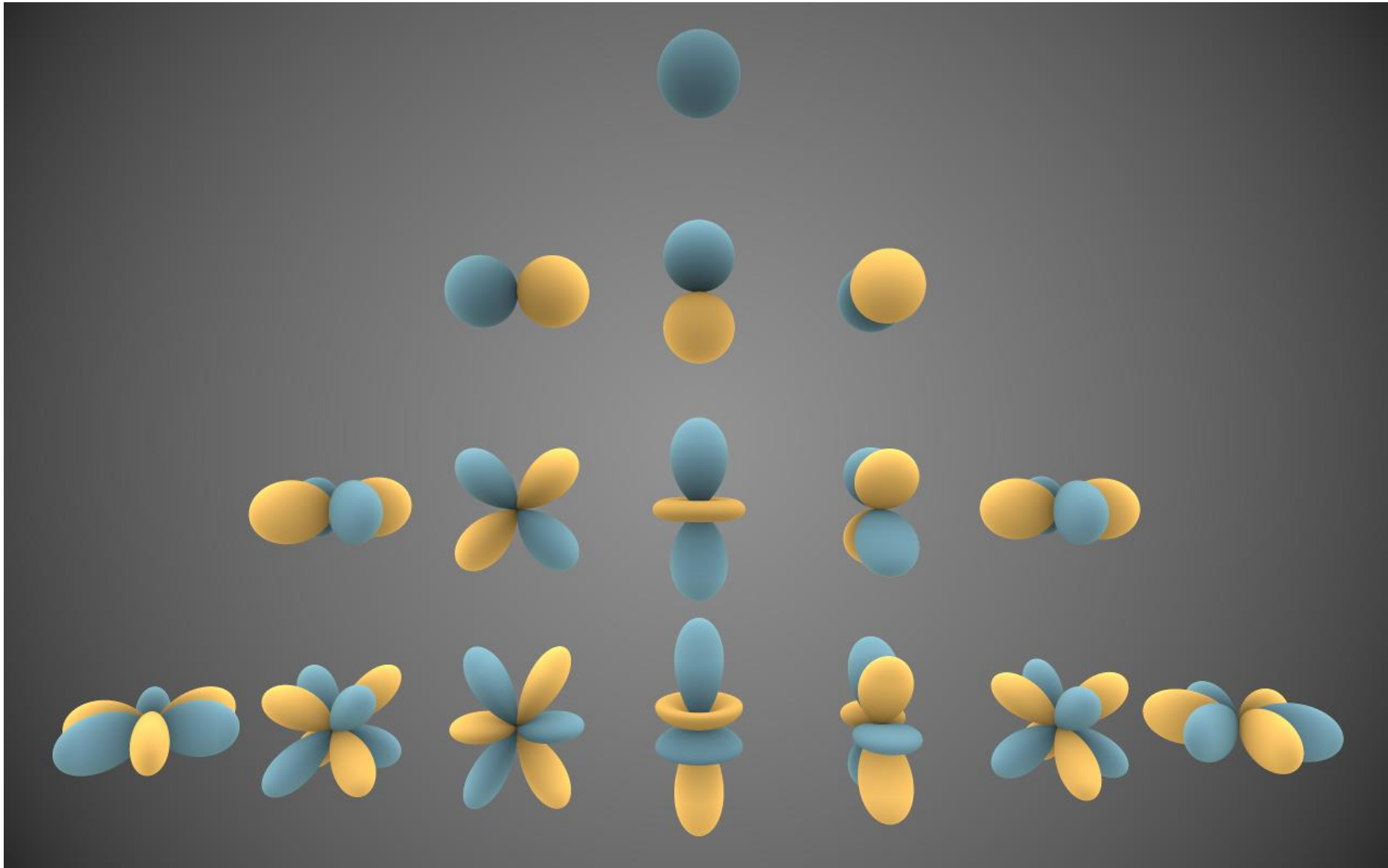
$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$



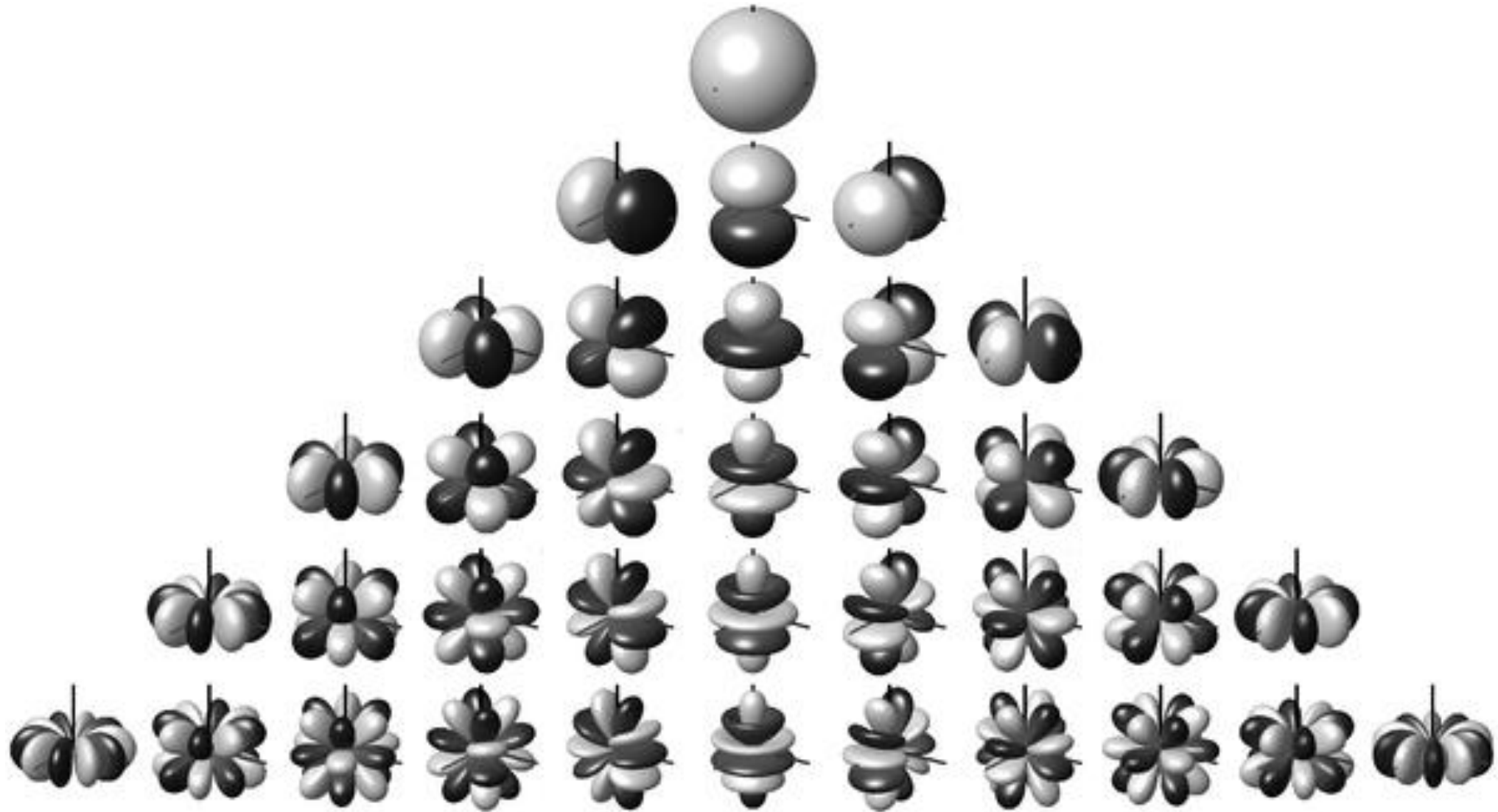
Σφαιρικές αρμονικές

- Οι γωνιακές συναρτήσεις $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, δηλαδή το γινόμενο των γωνιακών συναρτήσεων $\Theta_{l,m_l}(\theta)$ και $\Phi_{m_l}(\varphi)$, ονομάζονται **σφαιρικές αρμονικές**.
- Οι σφαιρικές αρμονικές είναι ανεξάρτητες από το δυναμικό και ως εκ τούτου είναι ίδιες για όλα τα κεντρικά δυναμικά.
- Κεντρικά είναι τα δυναμικά στα οποία οι δυνάμεις είναι κάθετες στις ισοδυναμικές επιφάνειες και κατευθύνονται πάντα προς το ελκτικό κέντρο.
- Εκφράζουν το πλάτος πιθανότητας μίας κατάστασης η οποία χαρακτηρίζεται από τους κβαντικούς αριθμούς l και m_l να βρεθεί στη διεύθυνση που προσδιορίζεται από τις γωνίες θ και φ .

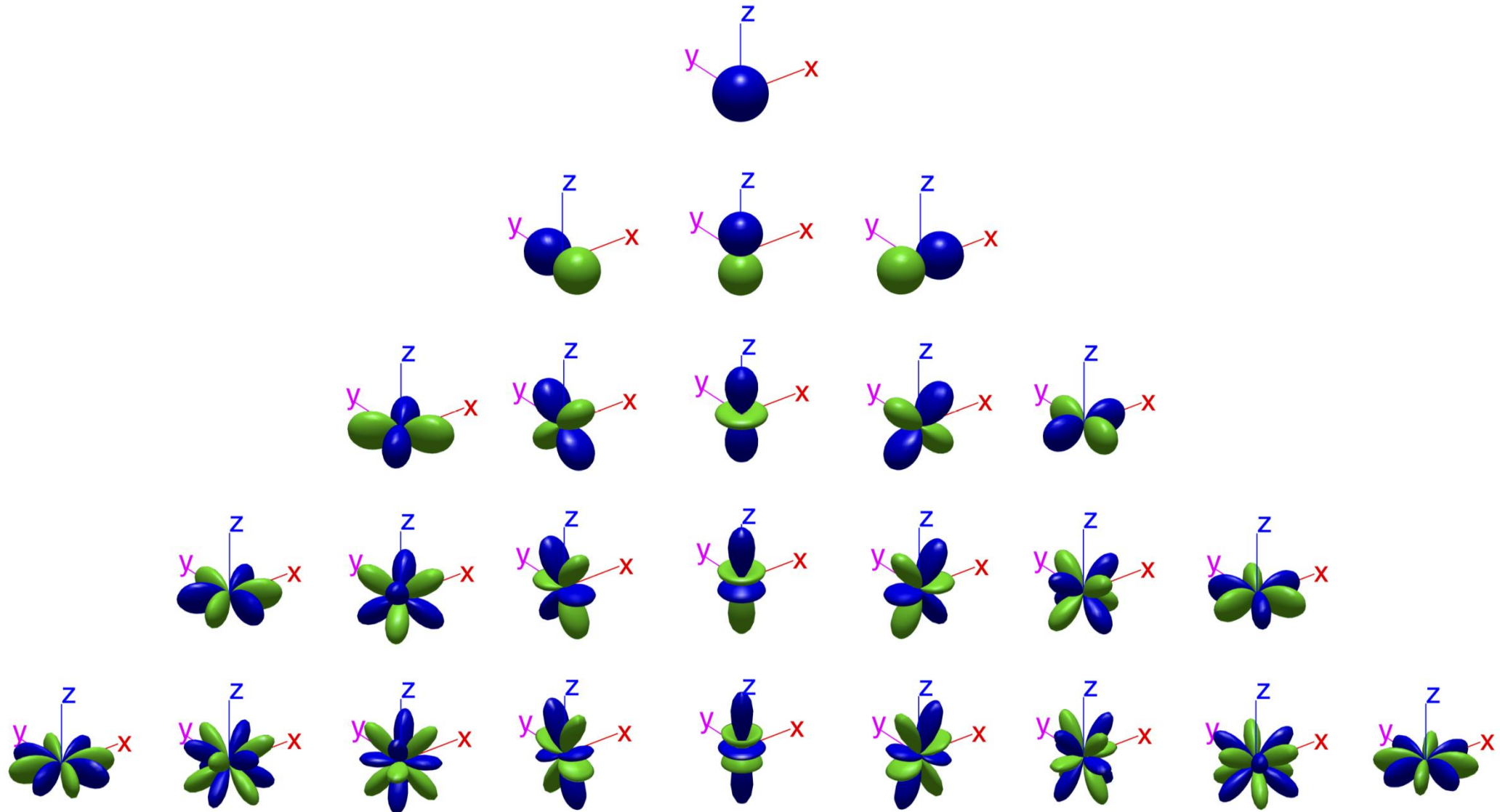
Σφαιρικές αρμονικές: Σχήματα



Σφαιρικές αρμονικές: Σχήματα



Σφαιρικές αρμονικές: Σχήματα





Ενέργειες των τροχιακών

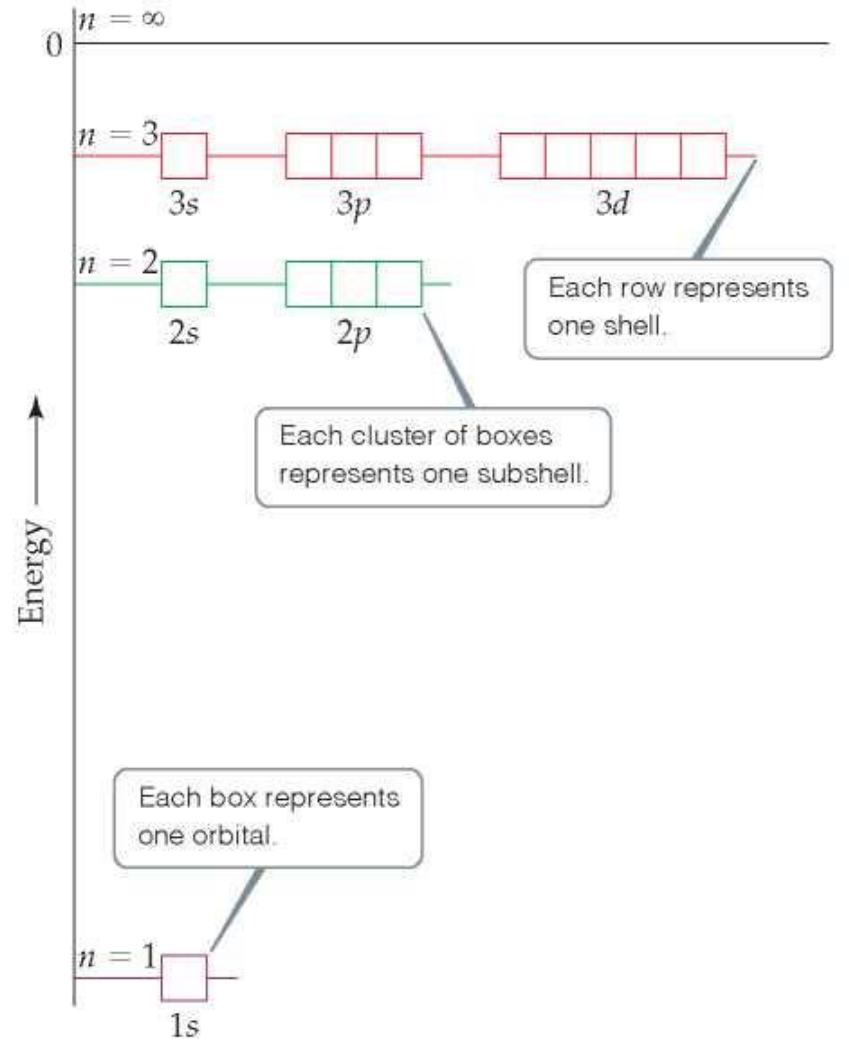
- Όπως προκύπτει από τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger, η ενέργεια των διαφόρων ατομικών τροχιακών στο άτομο του υδρογόνου δίνεται από την εξίσωση:

$$E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

- Η ενέργεια εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n , ενώ δεν εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς l και m_l .
- Κατά συνέπεια, όλα τα ατομικά τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n έχουν την ίδια ενέργεια.
- Αυτό ισχύει μόνο για συστήματα με ένα ηλεκτρόνιο, όπως είναι το άτομο του υδρογόνου.



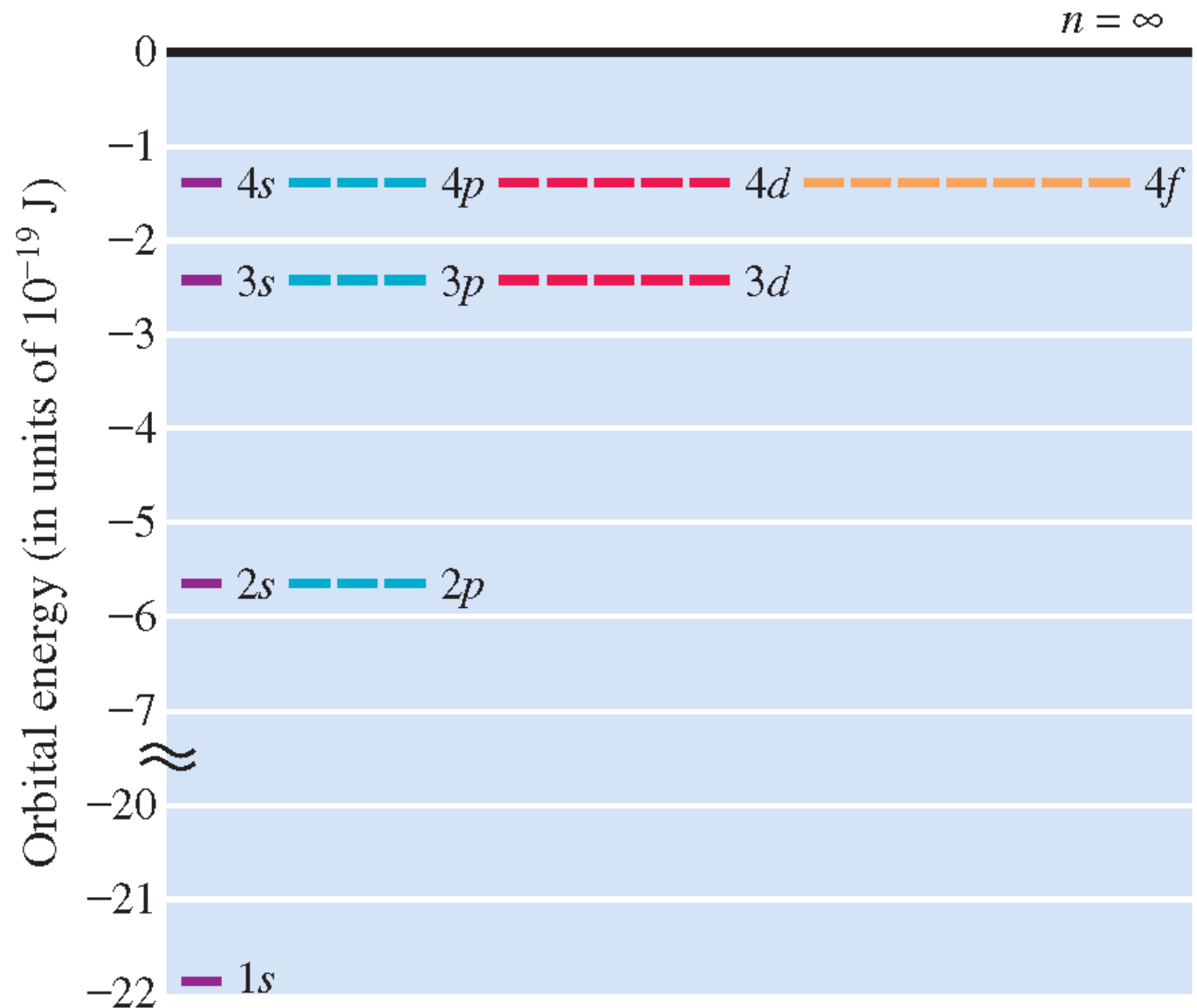
Ενέργεια των τροχιακών στο άτομο του υδρογόνου



$n = 1$ shell has one orbital

$n = 2$ shell has two subshells composed of four orbitals

$n = 3$ shell has three subshells composed of nine orbitals





Ενέργειες των τροχιακών

- Όταν περισσότερα από ένα τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια τότε ονομάζονται **εκφυλισμένα**.
- Στο άτομο του υδρογόνου, με εξαίρεση τη θεμελιώδη στάθμη, που είναι μοναδική, όλες οι άλλες είναι εκφυλισμένες.
- Υπάρχουν δύο είδη ενεργειακού εκφυλισμού:
 - ✓ περιστροφικός εκφυλισμός: η ενέργεια δεν εξαρτάται από το m_l
 - ✓ υδρογονικός εκφυλισμός: η ενέργεια δεν εξαρτάται από το l
- Στον περιστροφικό εκφυλισμό, η ενέργεια είναι ανεξάρτητη από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_l , δηλαδή τον προσανατολισμό του διανύσματος της στροφορμής (και της μαγνητικής ροπής) στο χώρο.



Ενέργειες των τροχιακών

- Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, είναι αναμενόμενο ότι η ενέργεια του ατόμου δεν εξαρτάται από τον προσανατολισμό του διανύσματος της μαγνητικής ροπής στο χώρο.
- Αν το άτομο τοποθετηθεί σε ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε ο περιστροφικός εκφυλισμός παύει να ισχύει.
- Ο περιστροφικός εκφυλισμός ισχύει και στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.
- Δηλαδή, στα πολυηλεκτρονιακά άτομα τα ατομικά τροχιακά που διαφέρουν μόνο ως προς τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_l έχουν την ίδια ενέργεια.



Ενέργειες των τροχιακών

- Ο λεγόμενος υδρογονικός εκφυλισμός σημαίνει ότι η ενέργεια των ατομικών τροχιακών δεν εξαρτάται από τον τροχιακό κβαντικό αριθμό l .
- Οφείλεται στη συμμετρία του δυναμικού Coulomb.
- Ισχύει μόνο στο άτομο του υδρογόνου (εξ' ού και το όνομά του) ενώ δεν ισχύει στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.
- Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα ο εκφυλισμός αυτός παύει να ισχύει γιατί το δυναμικό Coulomb τροποποιείται λόγω των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ηλεκτρονίων.
- Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα η ενέργεια των ατομικών τροχιακών εξαρτάται τόσο από το n όσο και από το l .



Κατειλημμένα και μη-κατειλημμένα τροχιακά

- Το n μπορεί να πάρει μια οποιαδήποτε θετική ακέραια τιμή.
- Άρα, θεωρητικά υπάρχουν άπειρα τροχιακά στο άτομο του υδρογόνου.
- Το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα από αυτά τα τροχιακά κάθε δοσμένη χρονική στιγμή.
- Τα υπόλοιπα τροχιακά χαρακτηρίζονται ως μη-κατειλημμένα.
- Στην πράξη ενδιαφερόμαστε για τροχιακά με σχετικά μικρό κύριο κβαντικό αριθμό, $n \leq 7$.



Θεμελιώδης και διεγερμένες καταστάσεις

- Όταν το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας (δηλαδή το $1s$), το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται στη λεγόμενη **βασική ή θεμελιώδη κατάσταση**.
- Όταν το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει οποιοδήποτε άλλο τροχιακό, τότε το άτομο βρίσκεται σε μία **διεγερμένη κατάσταση**.
- Το ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί σε ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας με απορρόφηση ενός φωτόνιου κατάλληλης ενέργειας.
- Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, ουσιαστικά όλα τα άτομα του υδρογόνου βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.



Μαθησιακά Αποτελέσματα

- Αφού μελετήσετε αυτό το κεφάλαιο, θα πρέπει να είστε σε θέση:
- ✓ Να κατανοείτε πως προκύπτει η εξίσωση του Schrödinger.
- ✓ Να κατανοείτε τη διαφορά μεταξύ της κυματοσυνάρτησης ψ και του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης ψ^2 .
- ✓ Να κατανοείτε τη φυσική σημασία του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης ψ^2 , καθώς και της πυκνότητας πιθανότητας.
- ✓ Να κατανοείτε πως λύνεται η εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου.



Μαθησιακά Αποτελέσματα

- ✓ Να συσχετίζετε τους κβαντικούς αριθμούς με τον αριθμό και το είδος των διαφόρων ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να αναγνωρίζετε και να μπορείτε να γράφετε επιτρεπτούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να αναγνωρίζετε τα σχήματα των s , p , d , και f ατομικών τροχιακών.
- ✓ Να ερμηνεύετε τις γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας καθώς και της ακτινικής συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας των διαφόρων ατομικών τροχιακών.



Μαθησιακά Αποτελέσματα

- ✓ Να κατανοείτε πως υπολογίζεται η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.
- ✓ Να κατανοείτε τη διαφορά μεταξύ στιβάδας, υποστιβάδας και ατομικού τροχιακού.



Ερώτηση 5.1

- Να εξηγήσετε τη διαφορά μεταξύ των παρακάτω δύο προτάσεων:
1. Το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο.
 2. Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο.



Ερώτηση 5.2

- Ποια είναι η φυσική σημασία η οποία αποδίδεται στο τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης ψ^2 ενός ατομικού τροχιακού;

Ερώτηση 5.3



- Τι σημαίνει η φράση «ηλεκτρονική πυκνότητα σε ένα στοιχειώδη όγκο»;



Ερώτηση 5.4

- Να εξηγήσετε τη σημασία του γεγονότος ότι η κορυφή στο διάγραμμα ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας για το $1s$ τροχιακό ενός ατόμου υδρογόνου είναι στα $0,529 \text{ \AA}$.
- Η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε απόσταση $0,529 \text{ \AA}$ από τον πυρήνα είναι μεγαλύτερη για το $1s$ ή για το $2s$ τροχιακό;



Ερώτηση 5.5

- Ποιο χαρακτηριστικό ενός τροχιακού σχετίζεται με καθένα από τα παρακάτω:
- i. κύριος κβαντικός αριθμός (n)
 - ii. τροχιακός κβαντικός αριθμός του μέτρου της στροφορμής (l)
 - iii. μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)



Ερώτηση 5.6

- Ποιο ηλεκτρόνιο βρίσκεται κατά μέσο όρο πιο κοντά στον πυρήνα σε κάθε μία από τις ακόλουθες περιπτώσεις:
- i. ένα ηλεκτρόνιο στο $2s$ ή στο $3s$ τροχιακό;
 - ii. ένα ηλεκτρόνιο στο $3p$ ή στο $4p$ τροχιακό;



Άσκηση 5.1

➤ Πόσα τροχιακά υπάρχουν σε κάθε μία από τις ακόλουθες περιπτώσεις:

i. $1s$

ii. $4d$

iii. $5p$

iv. $n = 3$

v. $5f$



Άσκηση 5.2

- Να δώσετε όλες τις πιθανές τιμές του m_l για τα τροχιακά με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
- $l = 2$
- $n = 1$
- $n = 4, l = 3$
- $l = 3$
- $n = 2$
- $n = 6, l = 1$



Άσκηση 5.3

- Ένα τροχιακό έχει $n = 4$ και $m_l = -1$.
- Ποιες είναι οι επιτρεπτές τιμές για τον τροχιακό κβαντικό αριθμό l αυτού του τροχιακού;
 - a. $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$
 - b. $1, 2, 3$
 - c. $-3, -2$
 - d. $0, 1, 2, 3$
 - e. $1, 2, 3, 4$



Άσκηση 5.4

➤ Σε κάθε μία από τις ακόλουθες περιπτώσεις, να δώσετε την ονομασία των υποστιβάδων, τις επιτρεπτές τιμές του m_l και τον αριθμό των τροχιακών:

i. $n = 4, l = 2$

ii. $n = 5, l = 1$

iii. $n = 6, l = 3$

iv. $n = 2, l = 0$

v. $n = 3, l = 2$

vi. $n = 5, l = 1$



Άσκηση 5.5

➤ Σε κάθε μία από τις ακόλουθες υποστιβάδες, να δώσετε τις τιμές του n και του l , καθώς και τον αριθμό των τροχιακών:

i. $5s$

ii. $3p$

iii. $4f$

iv. $6g$

v. $4s$

vi. $3d$



Άσκηση 5.6

- a. Ποιος είναι ο συμβολισμός της υποστιβάδας με $n = 5$ και $l = 1$;
- b. Πόσα τροχιακά υπάρχουν σε αυτήν την υποστιβάδα;
- c. Να προσδιορίσετε τις τιμές του m_l για καθένα από αυτά τα τροχιακά.



Άσκηση 5.7

➤ Να εξηγήσετε εν συντομία ποιες από τις παρακάτω τριάδες κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτές και ποιες όχι:

i. $n = 0, l = 1, m_l = 0$

ii. $n = 2, l = 3, m_l = 0$

iii. $n = 3, l = 2, m_l = +3$

iv. $n = 3, l = 2, m_l = +2$



Άσκηση 5.8

- Ποιοι από τους ακόλουθους συνδυασμούς κβαντικών αριθμών δεν είναι επιτρεπτοί στο άτομο του υδρογόνου;
- Για κάθε μη επιτρεπτό συνδυασμό κβαντικών αριθμών, να προσδιορίσετε τι είναι λανθασμένο.

α. $n = 3, l = 2, m_l = 2$	γ. $n = 0, l = 0, m_l = 0$
β. $n = 4, l = 3, m_l = 4$	δ. $n = 2, l = -1, m_l = 1$



Άσκηση 5.9

➤ Είναι επιτρεπτοί οι ακόλουθοι συνδυασμοί; Αν όχι, τότε να δείξετε δύο τρόπους με τους οποίους μπορείτε να τους διορθώσετε:

i. $n = 2, l = 0, m_l = -1$

ii. $n = 4, l = 3, m_l = -1$

iii. $n = 3, l = 1, m_l = 0$

iv. $n = 5, l = 2, m_l = +3$

v. $n = 1, l = 0, m_l = 0$

vi. $n = 2, l = 2, m_l = 1$

vii. $n = 7, l = 1, m_l = +2$

viii. $n = 3, l = 1, m_l = -2$



Άσκηση 5.10

➤ Οι ακόλουθοι συνδυασμοί κβαντικών αριθμών δεν είναι επιτρεπτοί. Αν οι τιμές του n και του m_l είναι σωστές, να αλλάξετε τις τιμές του l ώστε να προκύψουν επιτρεπτοί συνδυασμοί:

i. $n = 3, l = 0, m_l = -1$

ii. $n = 3, l = 3, m_l = 1$

iii. $n = 7, l = 2, m_l = +3$

iv. $n = 4, l = 1, m_l = -2$



Άσκηση 5.11

- a. Για $n = 4$ ποιες είναι οι πιθανές τιμές του l ;
- b. Για $l = 2$ ποιες είναι οι πιθανές τιμές του m_l ;
- c. Εάν το m_l είναι 2 ποιες είναι οι πιθανές τιμές για το l ;



Άσκηση 5.12

➤ Πόσοι μοναδικοί συνδυασμοί των κβαντικών αριθμών l και m_l υπάρχουν όταν:

a. $n = 3$

b. $n = 4$



Άσκηση 5.13

➤ Να δώσετε τις αριθμητικές τιμές των n και l που αντιστοιχούν σε καθένα από τα ακόλουθα τροχιακά:

i. $3p$

ii. $2s$

iii. $4f$

iv. $5d$



Άσκηση 5.14

- Να δώσετε τις αριθμητικές τιμές των n και l για:
- i. κάθε τροχιακό της υποστιβάδας $2p$
 - ii. κάθε τροχιακό της υποστιβάδας $5d$



Άσκηση 5.15

- a. Ένα τροχιακό στο άτομο του υδρογόνου έχει $n = 4$ και $l = 2$. Ποιες είναι οι πιθανές τιμές του m_l για αυτό το τροχιακό;
- b. Ένα άλλο τροχιακό στο άτομο του υδρογόνου έχει $n = 5$ και $m_l = -2$. Ποιες είναι οι πιθανές τιμές του l για αυτό το τροχιακό;

Άσκηση 5.16



➤ Ποιο από τα παρακάτω αντιπροσωπεύει μη επιτρεπούς συνδυασμούς των n και l ;

i. $1p$

ii. $4s$

iii. $5f$

iv. $2d$



Άσκηση 5.17

- Στον πίνακα που ακολουθεί, να γράψετε ποια τροχιακά αντιστοιχούν στους εκάστοτε κβαντικούς αριθμούς με βάση το παράδειγμα που δίνεται.
- Δεν χρειάζεται να προσδιορίζετε τα τροχιακά με βάση τους άξονες x, y, z .
- Εάν ο συνδυασμός των κβαντικών αριθμών δεν είναι επιτρεπτός, τότε γράψτε «δεν επιτρέπεται».

Άσκηση 5.17



n	l	m_l	Τροχιακό
2	1	-1	$2p$
1	0	0	
3	-3	2	
3	2	-2	
2	0	-1	
0	0	0	
4	2	1	
5	3	0	

Άσκηση 5.18



➤ Να σχεδιάσετε το σχήμα και τον προσανατολισμό των ακόλουθων τροχιακών:

i. s

ii. p_z

iii. d_{xy}

iv. p_x

v. d_{z^2}

vi. $d_{x^2-y^2}$

Άσκηση 5.19



- Να αναγνωρίσετε καθένα από τα ακόλουθα τροχιακά και να προσδιορίσετε τους κβαντικούς αριθμούς n και l . Να εξηγήσετε τις απαντήσεις σας.

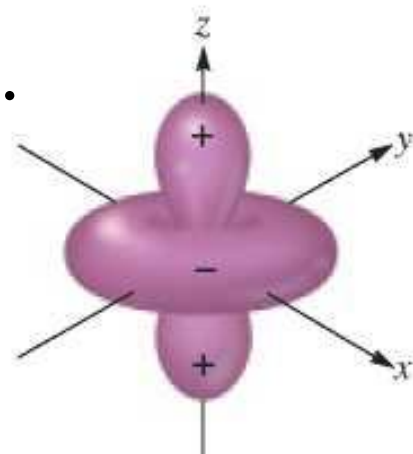
α.



β.



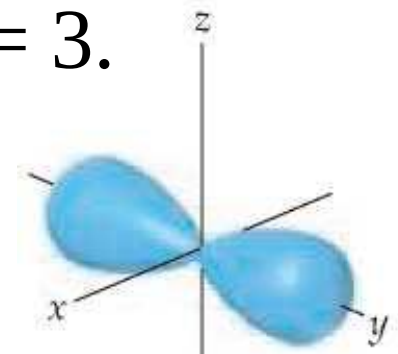
γ.





Άσκηση 5.20

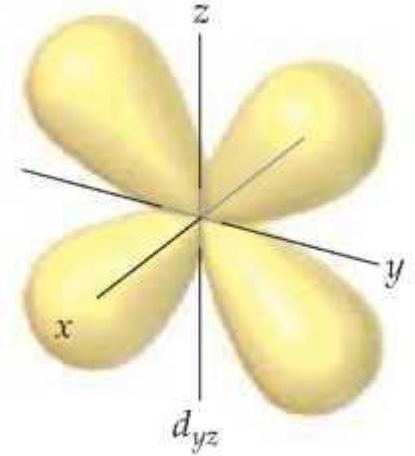
- Στο διπλανό σχήμα φαίνεται ένα από τα τροχιακά για $n = 3$.
- Ποιος είναι ο κβαντικός αριθμός l του τροχιακού;
 - Ποιο είναι το σύμβολο του τροχιακού;
 - Με ποιους από τους ακόλουθους τρόπους θα τροποποιούσατε το σχήμα του τροχιακού εάν άλλαζε η τιμή του m_l :
 - το σχήμα θα γινόταν μεγαλύτερο
 - ο αριθμός των λοβών θα άλλαζε
 - οι λοβοί του τροχιακού θα έδειχναν προς μία διαφορετική κατεύθυνση
 - δεν θα υπήρχε αλλαγή στο σχήμα





Άσκηση 5.21

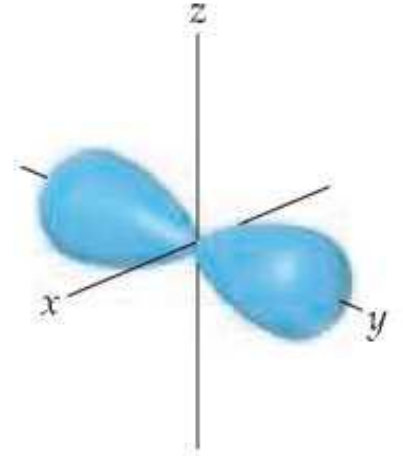
- Στο διπλανό σχήμα φαίνεται ένα d_{yz} τροχιακό.
- a. Ποια είναι η μικρότερη δυνατή τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n που θα μπορούσε ενδεχομένως να αντιστοιχεί σε αυτό το τροχιακό.
- b. Ποια είναι η τιμή του τροχιακού κβαντικού αριθμού l ;
- c. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού, m_l ;





Άσκηση 5.22

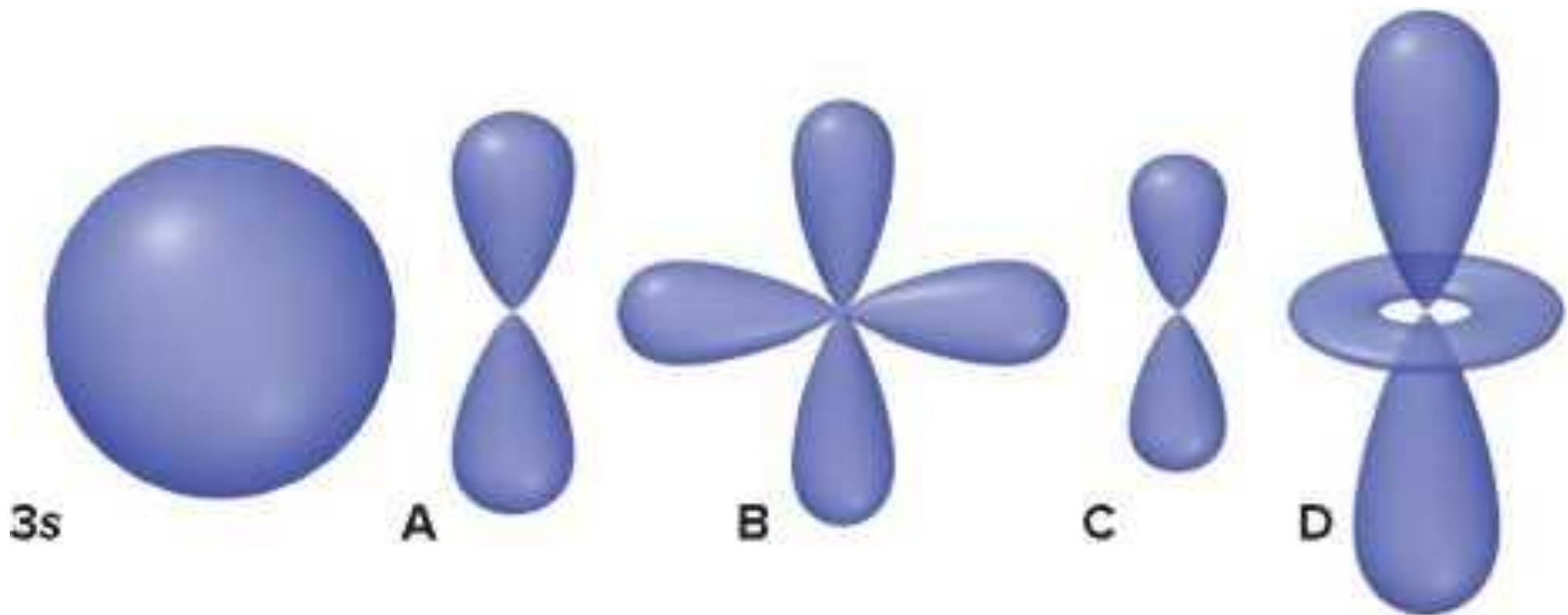
- Ποιες από τις ακόλουθε προτάσεις είναι σωστές ή λάθος και να εξηγήσετε εν συντομία την απάντησή σας:
- Σε μία οριακή επιφάνεια ενός τροχιακού, όπως αυτή που φαίνεται στο διπλανό σχήμα για ένα τροχιακό $2p$, το ηλεκτρόνιο είναι περιορισμένο να κινείται γύρω από τον πυρήνα στην εξωτερική επιφάνεια του σχήματος.
- Η πυκνότητα πιθανότητας ψ^2 δίνει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε συγκεκριμένη απόσταση από τον πυρήνα.



Άσκηση 5.23



- Να χρησιμοποιήσετε το σχετικό μέγεθος του τροχιακού 3s στο παρακάτω σχήμα για να απαντήσετε στις ακόλουθες ερωτήσεις σχετικά με τα τροχιακά A έως D:





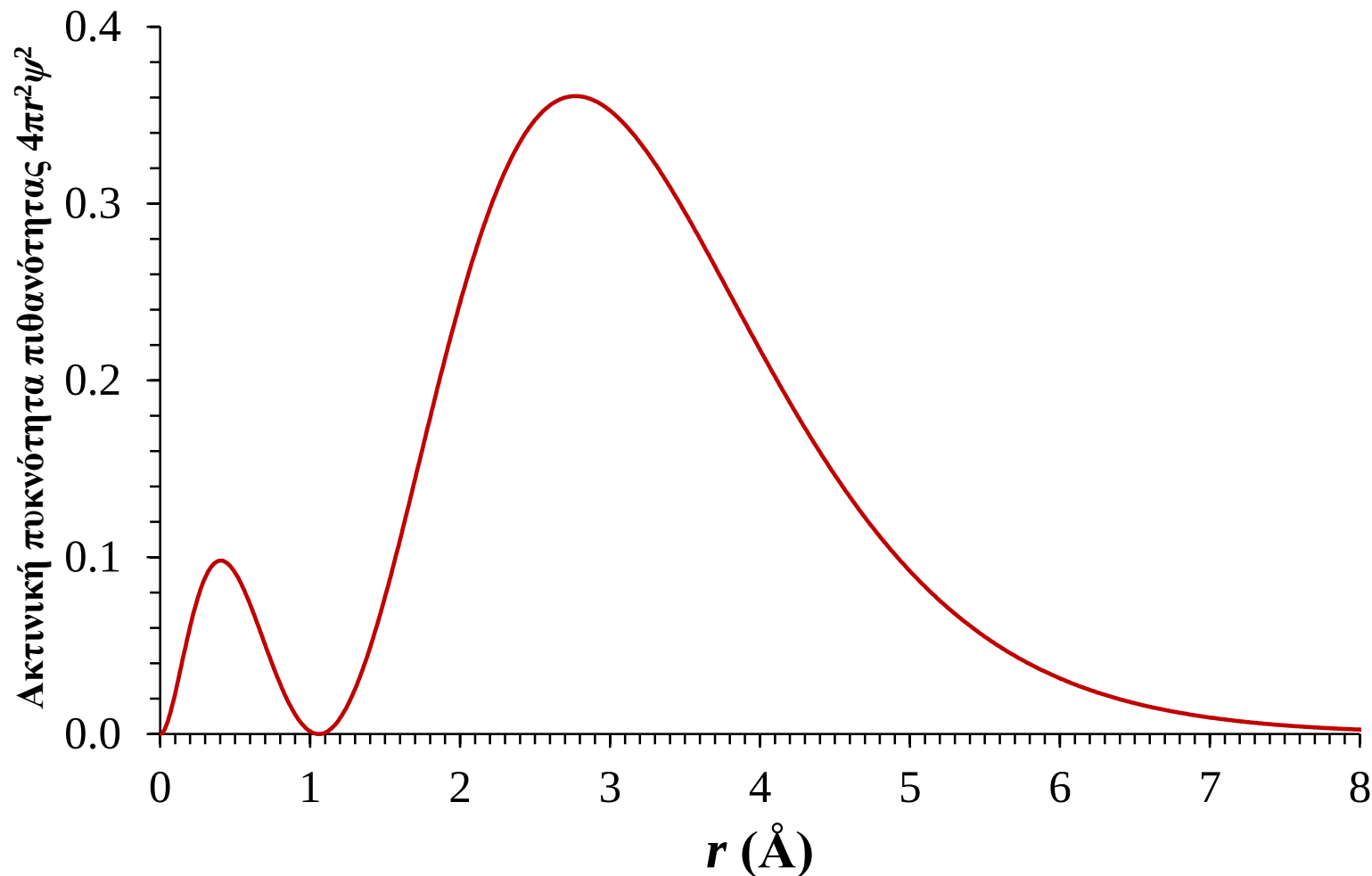
Άσκηση 5.23

- i. Ποιο τροχιακό έχει την υψηλότερη τιμή του n ;
- ii. Ποιο τροχιακό (ή ποια τροχιακά) έχουν $l = 1$;
- iii. Ποιο τροχιακό (ή ποια τροχιακά) έχουν $l = 2$;
- iv. Πόσα άλλα τροχιακά με την ίδια τιμή του n έχουν το ίδιο σχήμα με το τροχιακό B;
- v. Πόσα άλλα τροχιακά με την ίδια τιμή του n έχουν το ίδιο σχήμα με το τροχιακό C;
- vi. Ποιο τροχιακό έχει την υψηλότερη ενέργεια;
- vii. Ποιο τροχιακό έχει την χαμηλότερη ενέργεια;

Άσκηση 5.24



- Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το 2s τροχιακό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.





Άσκηση 5.24

- Ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές ή λάθος:
- Υπάρχουν δύο μέγιστα σε αυτήν τη συνάρτηση, επειδή ένα ηλεκτρόνιο περνά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου του σε απόσταση περίπου $0,4 \text{ \AA}$ από τον πυρήνα ενώ ένα άλλο ηλεκτρόνιο περνά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου του σε απόσταση περίπου $2,8 \text{ \AA}$ από τον πυρήνα.
- Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας και η συνάρτηση πυκνότητα πιθανότητας ψ^2 μηδενίζονται στην ίδια απόσταση από τον πυρήνα, περίπου στο $1 \text{ \AA}$.
- Για ένα s τροχιακό ο αριθμός των κόμβων είναι ίσος με τον κύριο κβαντικό αριθμό n .

Άσκηση 5.25



- Κατά τον καθορισμό των μεγεθών των τροχιακών, γιατί πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μία αυθαίρετη τιμή, όπως το 90% της πιθανότητας εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε αυτήν την περιοχή του χώρου;



Άσκηση 5.26

- Ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές;
- a. Στο άτομο του υδρογόνου, το τροχιακό $2s$ είναι μεγαλύτερο από το τροχιακό $3s$.
 - b. Το μοντέλο του Bohr για το άτομο του υδρογόνου είναι λανθασμένο.
 - c. Η ενέργεια του ατόμου του υδρογόνου είναι κβαντισμένη.
 - d. Η έννοια του ατομικού τροχιακού είναι ίδια με την τροχιά στο μοντέλο του Bohr.
 - e. Το τρίτο ενεργειακό επίπεδο έχει τρεις υποστιβάδες, συγκεκριμένα τις υποστιβάδες s , p και d .



Άσκηση 5.27

- a. Ποιες είναι οι ομοιότητες και οι διαφορές μεταξύ των τροχιακών $1s$ και $2s$ του ατόμου του υδρογόνου;
- b. Με ποια έννοια το τροχιακό $2p$ έχει κατευθυντικό χαρακτήρα;
- c. Να συγκρίνετε τα κατευθυντικά χαρακτηριστικά των τροχιακών p_x και $d_{x^2-y^2}$ (δηλαδή, σε ποια κατεύθυνση ή περιοχή του χώρου συγκεντρώνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα;)
- d. Τι μπορείτε να πείτε για τη μέση απόσταση από τον πυρήνα ενός ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται σε τροχιακό $2s$ σε σύγκριση με το τροχιακό $3s$;

Άσκηση 5.27



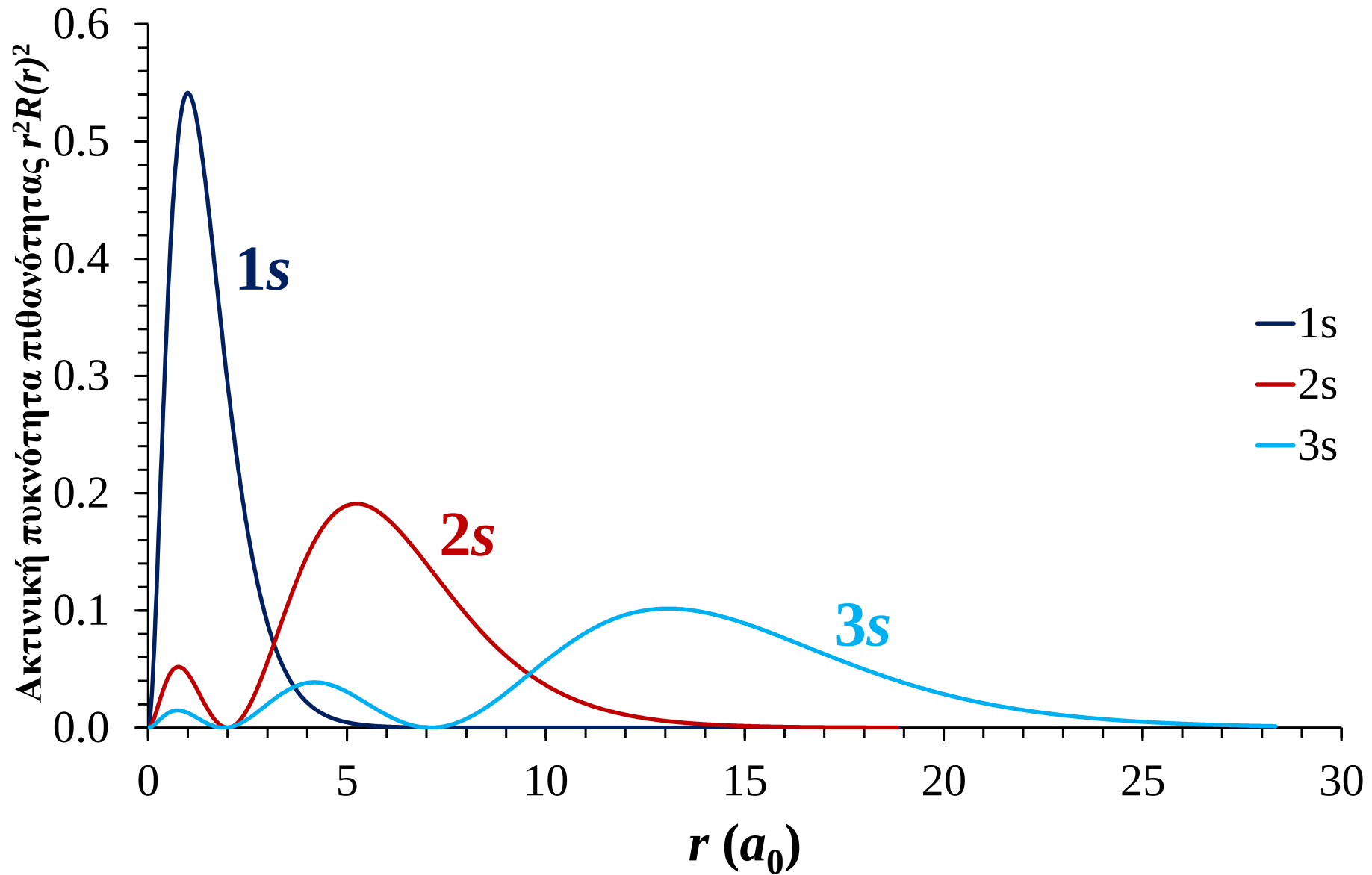
- e. Για το άτομο υδρογόνου, να τοποθετήσετε τα ακόλουθα τροχιακά κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας (δηλαδή, πρώτα να τοποθετήσετε τα τροχιακά που έχουν χαμηλότερη ενέργεια, ακολουθούμενα από τα τροχιακά υψηλότερης ενέργειας): $4f$, $6s$, $3d$, $1s$, $2p$



Άσκηση 5.28

- a. Με βάση το σχήμα της επόμενης σελίδας, ποια είναι η σχέση μεταξύ του αριθμού των κόμβων σε ένα τροχιακό s και της τιμής του κύριου κβαντικού αριθμού;
- b. Να προσδιορίσετε τον αριθμό των κόμβων στα τροχιακά $2p_x$ και $3s$.
- c. Ποιες πληροφορίες εξάγονται από τις συναρτήσεις ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας της επόμενης σελίδας;
- d. Για το άτομο υδρογόνου, να τοποθετήσετε τα ακόλουθα τροχιακά κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας: $3s$, $2s$, $2p$, $5s$, $4d$.

Άσκηση 5.28





Άσκηση 5.29

- Η κυματοσυνάρτηση του 1s τροχιακού είναι η εξής:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

- όπου a_0 είναι η ακτίνα του Bohr και r η απόσταση από τον πυρήνα.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 52,9 \text{ pm}$$

- Ισχύει ότι $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.
- Να υπολογίσετε με ακρίβεια τριών σημαντικών ψηφίων τις τιμές των ψ , ψ^2 και $4\pi r^2 \psi^2$ και να συμπληρώσετε τον πίνακα της επόμενης σελίδας.

Άσκηση 5.29



r (pm)	ψ (pm ^{-3/2})	ψ^2 (pm ⁻³)	$4\pi r^2 \psi^2$ (pm ⁻¹)
0			
25			
50			
75			
100			
150			
200			

Άσκηση 5.29



- Στη συνέχεια, με βάση τις τιμές του πίνακα, να κατασκευάσετε τις γραφικές παραστάσεις των ψ , ψ^2 , και $4\pi r^2 \psi^2$ συναρτήσει του r .



Άσκηση 5.30

- Για το άτομο του υδρογόνου, η κυματοσυνάρτηση για την κβαντική κατάσταση με $n = 3$, $l = 0$ και $m_l = 0$ είναι:

$$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$$

- όπου $\sigma = r/a_0$ και a_0 είναι η ακτίνα του Bohr ($5,29 \times 10^{-11}$ m).
- Να υπολογίσετε τις θέσεις των κόμβων αυτής της κυματοσυνάρτησης.



Άσκηση 5.31

- Η κυματοσυνάρτηση για το $2p_z$ τροχιακό στο άτομο του υδρογόνου είναι:

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$$

- όπου a_0 είναι η ακτίνα του Bohr ($5,29 \times 10^{-11}$ m), σ είναι (r/a_0) , r είναι η απόσταση από τον πυρήνα (σε m), και θ είναι η γωνία από τον άξονα z .
- Να υπολογίσετε την τιμή της $\psi_{2p_z}^2$ για $r = a_0$ και $\theta = 0^\circ$ (άξονας z), καθώς και για $r = a_0$ και $\theta = 90^\circ$ (επίπεδο xy).



Άσκηση 5.32

➤ Οι κυματοσυναρτήσεις των τροχιακών $1s$, $2s$ και $3s$ είναι:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \right) e^{-r/3a_0}$$



Άσκηση 5.32

- Σε ένα φύλλο εργασίας του excel (ή του google sheets ή οποιουδήποτε άλλου αντίστοιχου φύλλου εργασίας) να υπολογίσετε τις τιμές των ψ , ψ^2 και $4\pi r^2 \psi^2$ για τα τροχιακά $1s$, $2s$ και $3s$ συναρτήσει της απόστασης r από τον πυρήνα για τιμές του r που κυμαίνονται από 0 έως $15 \text{ \AA}$.
- Στη συνέχεια, να κατασκευάσετε τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις και να τις συγκρίνετε με τις γραφικές παραστάσεις που δίνονται στη θεωρία.