



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 8 Ατομικά Τροχιακά

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
Στέφανος Τραχανάς
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
3. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
4. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2nd Edition**
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

Τα Ατομικά Τροχιακά και οι Ενέργειές τους

Ατομικά τροχιακά

Ατομικό τροχιακό είναι η κυματοσυνάρτηση **ενός** ηλεκτρονίου σε κάποιο άτομο. Κάθε ατομικό τροχιακό ενός υδρογονοειδούς ατόμου καθορίζεται από τρεις κβαντικούς αριθμούς, οι οποίοι συμβολίζονται με n , l , και m_l .

Όταν ένα ηλεκτρόνιο περιγράφεται από μια τέτοια κυματοσυνάρτηση, λέμε ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην κατάσταση $|n, l, m_l\rangle$.

Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi_{1,0,0}$ και την κατάσταση $|1, 0, 0\rangle$, λέγεται ότι **καταλαμβάνει** το τροχιακό με $n=1$, $l=0$ και $m_l=0$.

Ο κβαντικός αριθμός n καλείται κύριος κβαντικός αριθμός, παίρνει τις τιμές $n=1, 2, 3, \dots$ και καθορίζει την **ενέργεια** του ηλεκτρονίου.

Ένα ηλεκτρόνιο με κβαντικό αριθμό n έχει ενέργεια:

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Z είναι ο **ατομικός αριθμός** (αριθμός πρωτονίων πυρήνα)

Ατομικά τροχιακά

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Οι κβαντικοί αριθμοί l και m_l προκύπτουν από τις λύσεις των γωνιακών εξισώσεων, και προσδιορίζουν τη **στροφορμή** του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα.

Ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με κβαντικό αριθμό l έχει στροφορμή με μέτρο:

$$J = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με κβαντικό αριθμό m_l έχει συνιστώσα στροφορμής στον άξονα z με μέτρο:

$$J_z = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$$

Είναι προφανές ότι η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n ελέγχει τη μέγιστη τιμή του l , το οποίο με τη σειρά του καθορίζει το εύρος των τιμών του m_l .

Ατομικά τροχιακά

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$J = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$J_z = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$$

$$s = 1/2 \quad m_s = +1/2, -1/2$$

Για την πλήρη περιγραφή της κατάστασης ενός ηλεκτρονίου σε υδρογονοειδές άτομο, πρέπει να προσδιοριστεί και η ιδιοστροφορμή του (**spin**).

Το spin του ηλεκτρονίου περιγράφεται από τους δύο κβαντικούς αριθμούς **s** και **m_s**.

Η κατάσταση ενός ηλεκτρονίου σε υδρογονοειδές άτομο, περιγράφεται από τέσσερις κβαντικούς αριθμούς: **n**, **l**, **m_l**, **m_s**.

Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

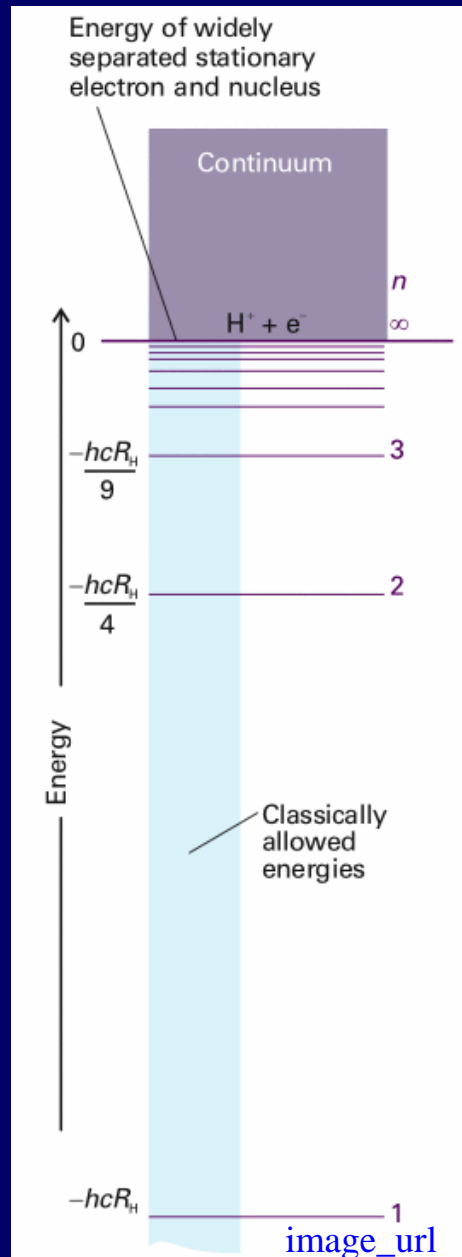
Οι ενέργειες που υπολογίζονται από την εξίσωση είναι **αρνητικές**, γιατί η ενέργεια των **δέσμιων** καταστάσεων του ατόμου είναι μικρότερη από αυτή που θα είχαν ο πυρήνας και το ηλεκτρόνιο σε άπειρη μεταξύ τους απόσταση (**μηδενική ενέργεια**).

Τα ενεργειακά επίπεδα και η μεταξύ τους απόσταση είναι ανάλογα του **Z^2** .

Επομένως, τα επίπεδα για το άτομο **He⁺ ($Z=2$)** απέχουν 4 φορές περισσότερο (και είναι 4 φορές βαθύτερα) από ότι στο άτομο του **H ($Z=1$)**.

Υπάρχουν και λύσεις της εξίσωσης Schrödinger με **θετικές ενέργειες**, οι οποίες αντιστοιχούν σε **μη δέσμιες** καταστάσεις του ηλεκτρονίου.

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις στάθμες αυτές (**μη κβαντωμένες**) όταν εκδιώκονται από το άτομο.



Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_{n_1} - E_{n_2} = - \frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\nu c}{c} = \bar{\nu} h c \Rightarrow$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

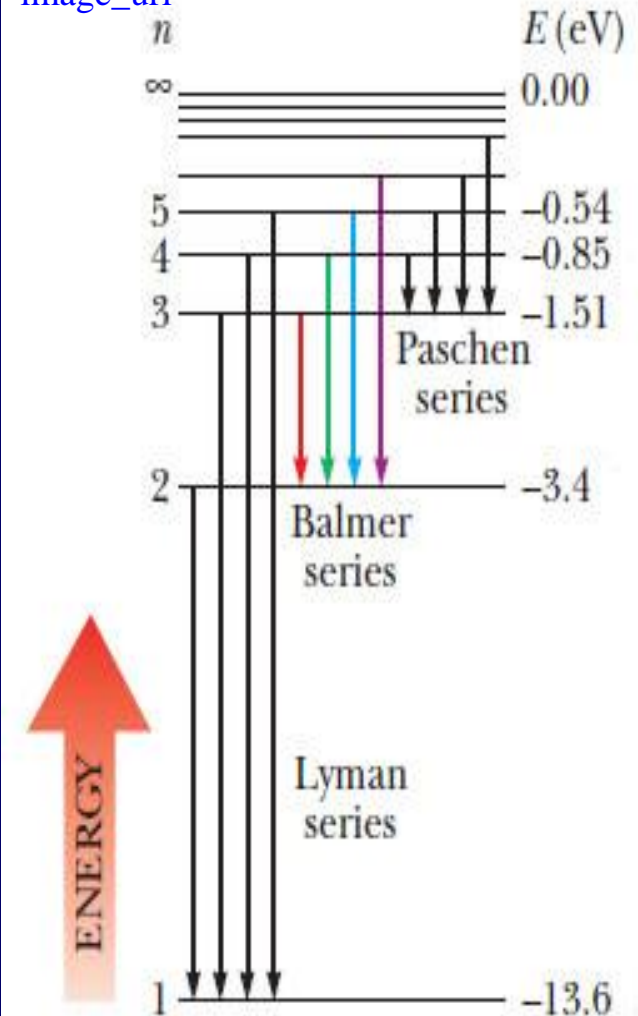
$$\bar{\nu} = - \frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 h c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Σταθερά Rydberg

image_url



An energy level diagram for hydrogen.

Ενεργειακά επίπεδα

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Η τιμή που προκύπτει για τη σταθερά R_H με αντικατάσταση των τιμών των σταθερών στην εξίσωση, βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα.

Μεγαλύτερη ακρίβεια λαμβάνεται αν ληφθούν υπόψη ρελατιβιστικά φαινόμενα.

$$\hbar = h / 2\pi$$

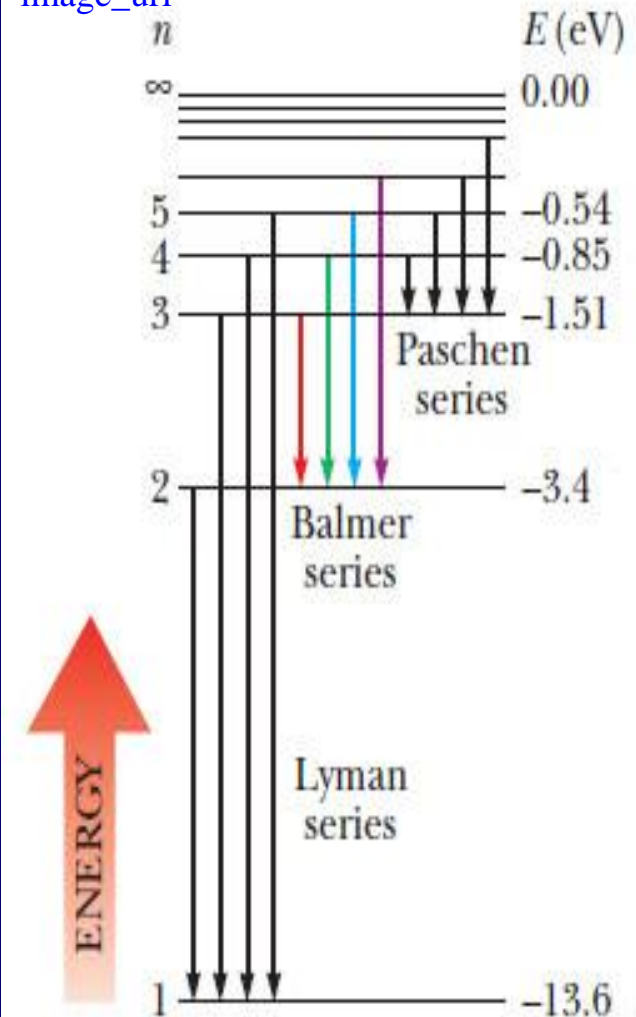
$$\bar{\nu} = -\frac{Z^2 m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 h c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Σταθερά Rydberg

image_url



An energy level diagram for hydrogen.

Ενέργεια Ιονισμού

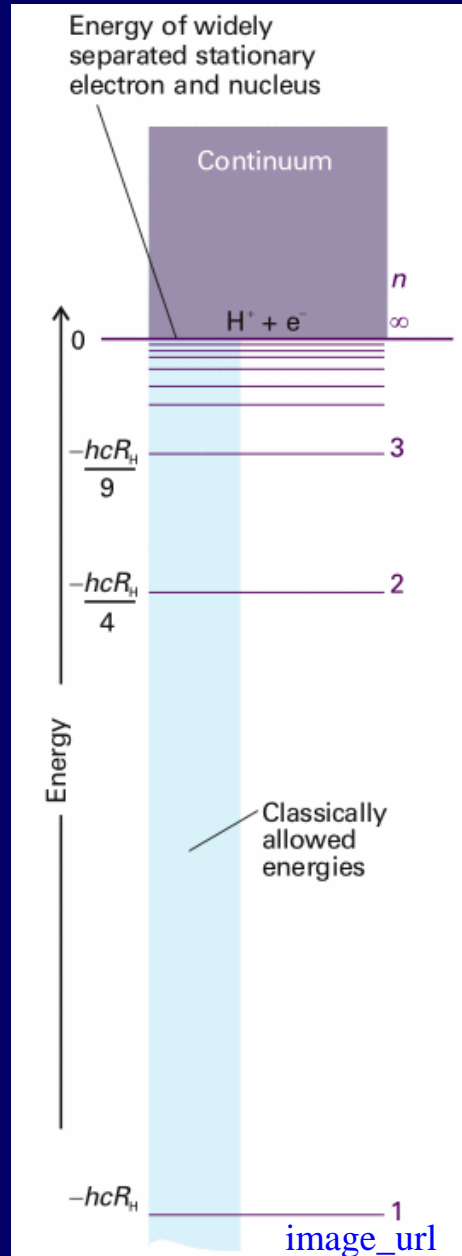
Ενέργεια ιονισμού ενός στοιχείου είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου.

Η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου είναι εκείνη με $n=1$, και το άτομο ιονίζεται για $n= \infty$.

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad R_H = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = -hcR_H \\ E_\infty = 0 \end{array} \right\} I = hcR_H \Rightarrow I = 2.179 \text{ aJ} (= 13.60 \text{ eV})$$

1 atto Joule = 10^{-18} Joule



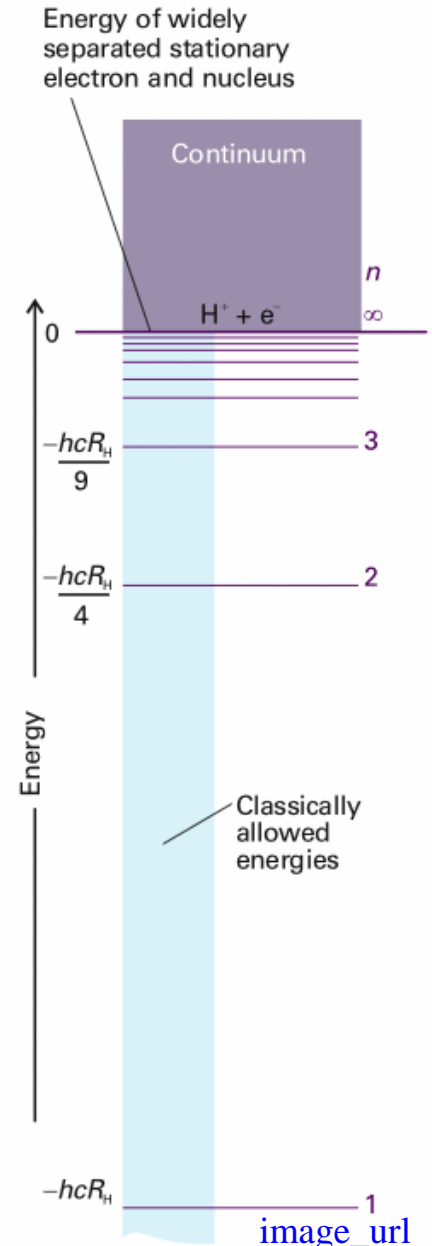
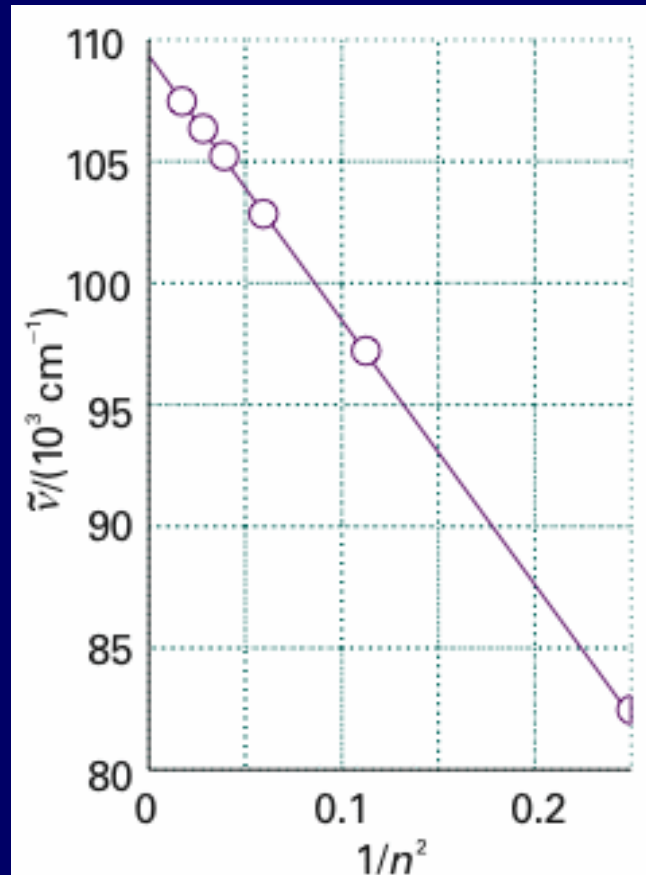
Ενέργεια Ιονισμού

Η ενέργεια ιονισμού μπορεί να υπολογιστεί φασματοσκοπικά από τον προσδιορισμό του **ορίου σειράς** του κυματαριθμού στον οποίο η σειρά τερματίζεται (π.χ $n_{\text{lower}}=1$) και το φάσμα γίνεται συνεχές.

$$\bar{\nu} = -R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{\text{lower}}^2} \right)$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = -\frac{R_H}{n^2} - \frac{E_{\text{lower}}}{hc}$$

Από τη γραφική παράσταση του $\bar{\nu}$ ως προς το $1/n^2$ υπολογίζονται η σταθερά ιονισμού της κατάστασης και η σταθερά Rydberg.



Στοιβάδες και υποστοιβάδες

Όλα τα τροχιακά που αντιστοιχούν σε μια δεδομένη τιμή του κβαντικού αριθμού n σχηματίζουν μια **στοιβάδα**.

Σε ένα **υδρογονοειδές** άτομο, όλα τα τροχιακά μιας δεδομένης στοιβάδας n έχουν την ίδια ενέργεια.

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

$n =$	1	2	3	4	...
	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	...

Τροχιακά με την ίδια τιμή του n αλλά διαφορετική τιμή του l συνιστούν **υποστοιβάδες** της στοιβάδας n .

$l =$	0	1	2	3	4	5	6	...
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	...

Επειδή το l λαμβάνει τιμές στην περιοχή 0 έως $n-1$, προκύπτει ότι υπάρχουν n υποστοιβάδες για κάθε στοιβάδα με κβαντικό αριθμό n .

Στοιβάδες και υποστοιβάδες

Στο σχήμα φαίνονται τα ενεργειακά επίπεδα του ατόμου του υδρογόνου, οι υποστοιβάδες και ο αριθμός των τροχιακών σε κάθε υποστοιβάδα.

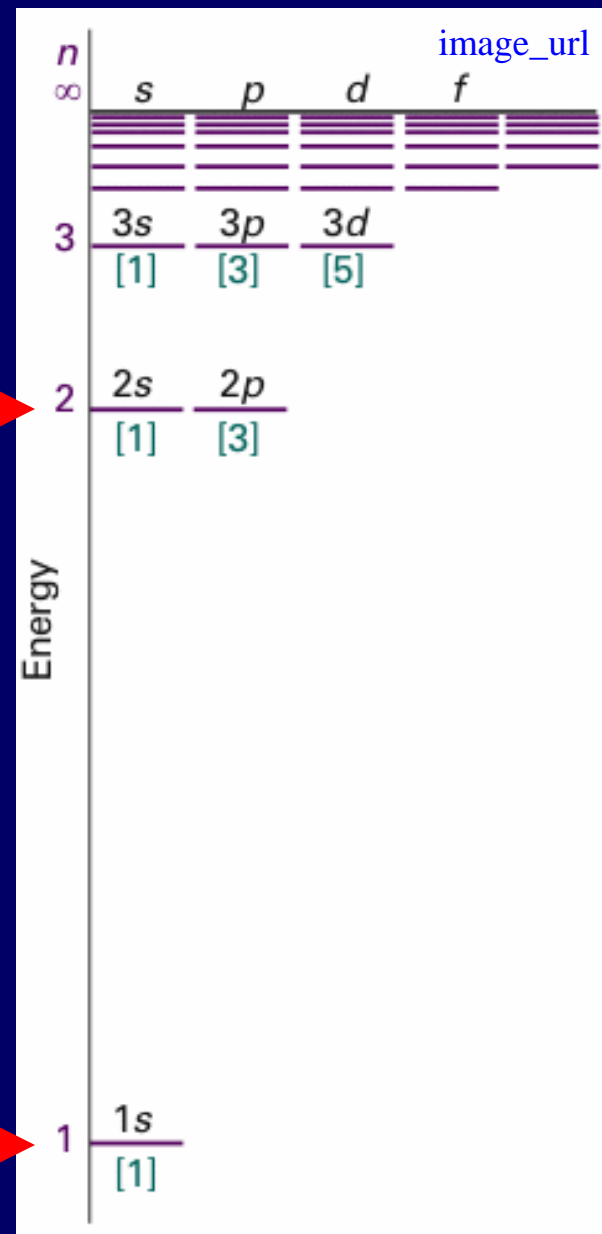
Για $n=2$ υπάρχουν δύο υποστοιβάδες, η $2s$ (για $l=0$) και η $2p$ (για $l=1$).

Η υποστοιβάδα $2s$ έχει ένα τροχιακό (για $m_l=0$), ενώ η υποστοιβάδα $2p$ τρία (για $m_l = -1, 0, +1$).

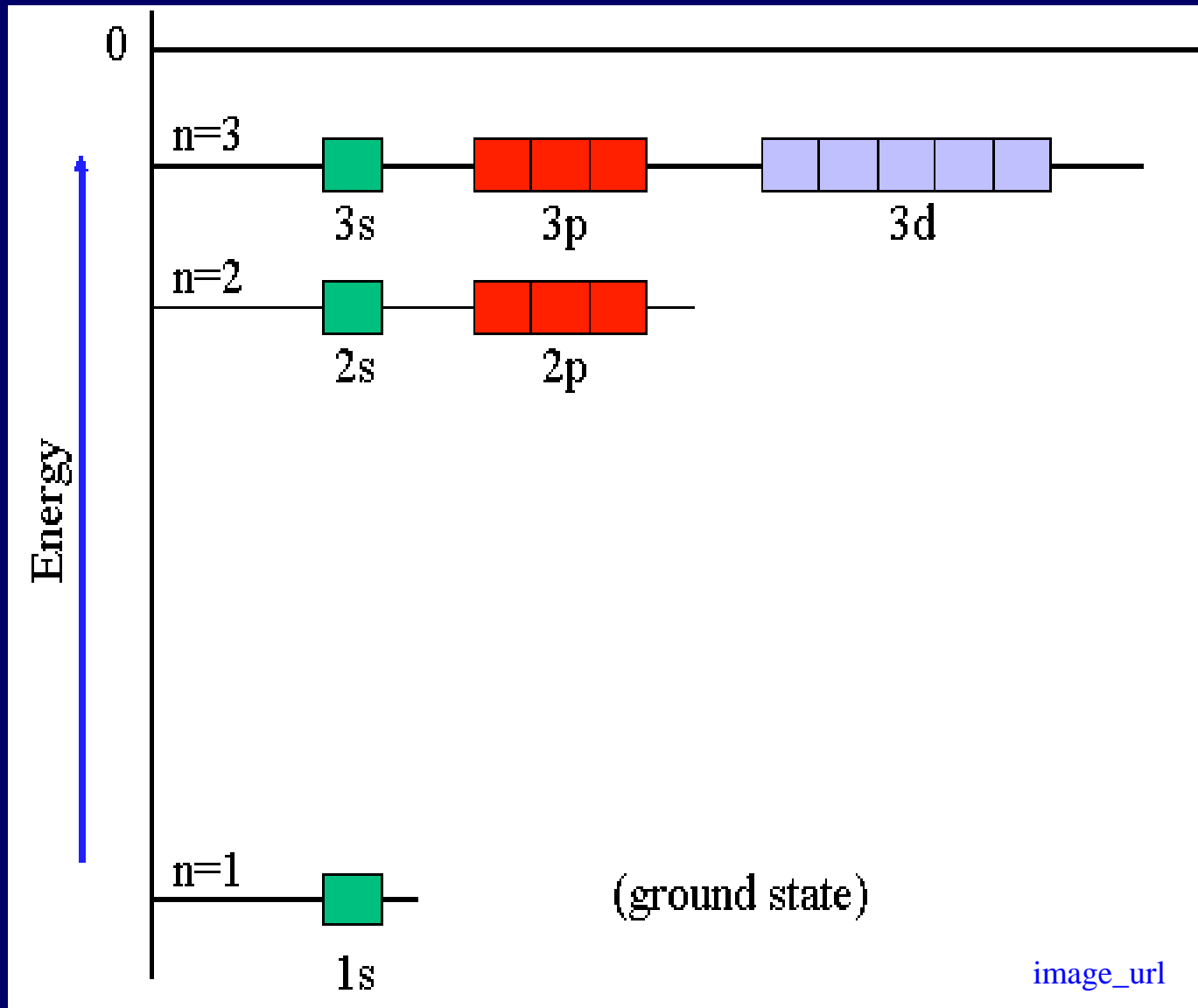
Γενικά, ο αριθμός των τροχιακών σε μια στοιβάδα είναι n^2 , οπότε η ενέργεια στα υδρογονοειδή άτομα είναι n^2 -φορές εκφυλισμένη.

Για $n=1$ υπάρχει μια υποστοιβάδα, η $1s$ (για $l=0$).

Η υποστοιβάδα αυτή, περιέχει μόνο ένα τροχιακό (για $m_l=0$).



Στοιβάδες και υποστοιβάδες



Οργάνωση των τροχιακών σε υποστοιβάδες (l) και στοιβάδες (n).

Τροχιακά s

Το τροχιακό που καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο στη βασική του κατάσταση είναι αυτό με $n=1$ και, επομένως, με $l=0$, $m_l=0$).

Από τους Πίνακες, θέτοντας $Z=1$, προκύπτει ότι:

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

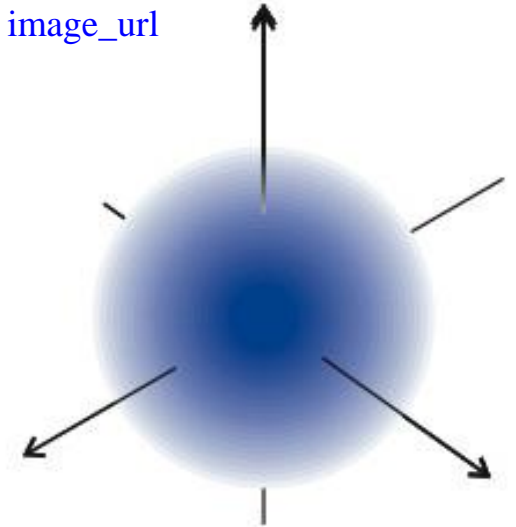
Η κυματοσυνάρτηση του τροχιακού $1s$ δεν εξαρτάται από τη γωνία, αλλά μόνο από την απόσταση, r .

Επομένως, το τροχιακό $1s$ είναι **σφαιρικά συμμετρικό**. Η κυματοσυνάρτηση έχει μέγιστη τιμή ίση με $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ στον πυρήνα και φθίνει εκθετικά για $r>0$.

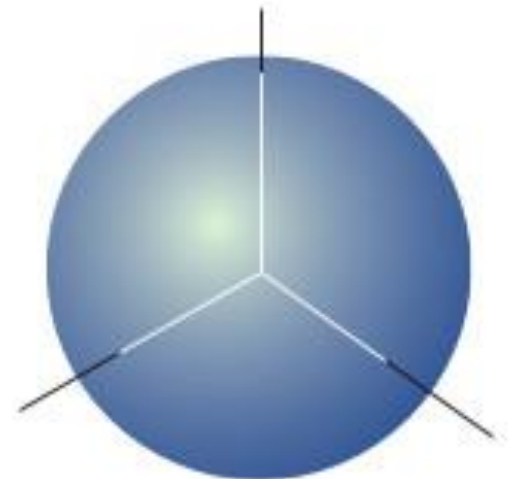
Για το τροχιακό $1s$, η πυκνότητα πιθανότητας για το ηλεκτρόνιο μεγιστοποιείται στον πυρήνα.

Το τροχιακό μπορεί να παρασταθεί με επιφάνεια σφαίρας με **90%** πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου

image_url



(a) 1s



Τροχιακά s

Όλα τα s-τροχιακά είναι **σφαιρικά συμμετρικά**, αλλά διαφέρουν ως προς τον αριθμό των (ακτινικών) κόμβων ($n-1$).

Για παράδειγμα, τα τροχιακά **1s**, **2s** και **3s** έχουν 0, 1 και 2 ακτινικούς κόμβους, αντίστοιχα.

Οι κόμβοι εμφανίζονται στα σημεία όπου η ακτινική κυματοσυνάρτηση μηδενίζεται, δηλαδή εκεί όπου το αντίστοιχο **πολυώνυμο Laguerre** ισούται με μηδέν.

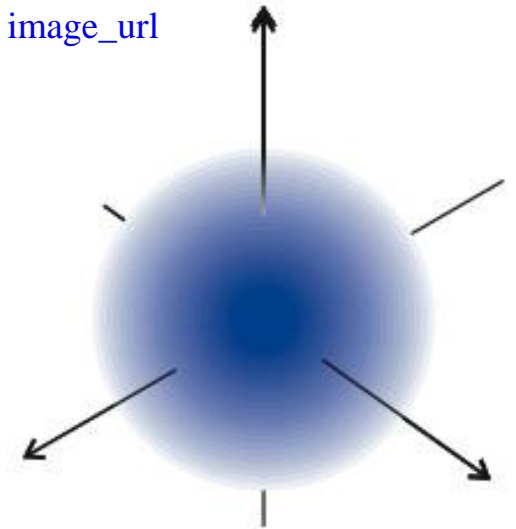
Για παράδειγμα, για το άτομο του υδρογόνου:

$$L_{2,0} = 2 - \rho = 0 \Rightarrow \rho = 2 \quad \rightarrow \quad r = 2a_0$$

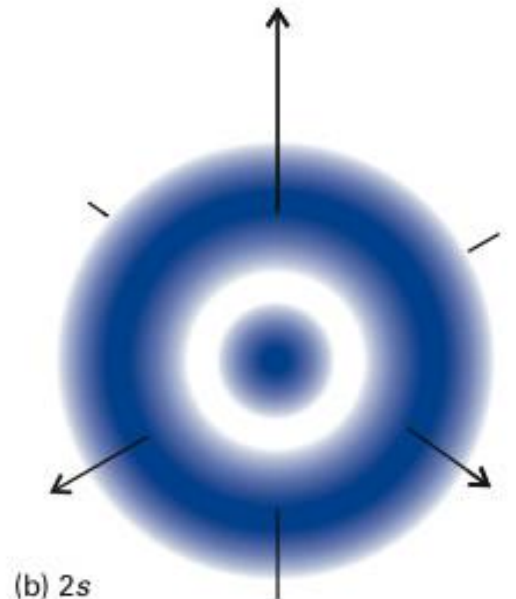
$$L_{3,0} = 6 - 6\rho + \rho^2 = 0 \quad \rightarrow \quad r = 1,90 a_0$$
$$r = 7,10 a_0$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

image_url



(a) 1s



(b) 2s

Υπολογισμός μέσης ακτίνας

Η μέση τιμή είναι η **αναμενόμενη** τιμή.

Η μέση τιμή της ακτίνας ενός τροχιακού υπολογίζεται από την εξίσωση:

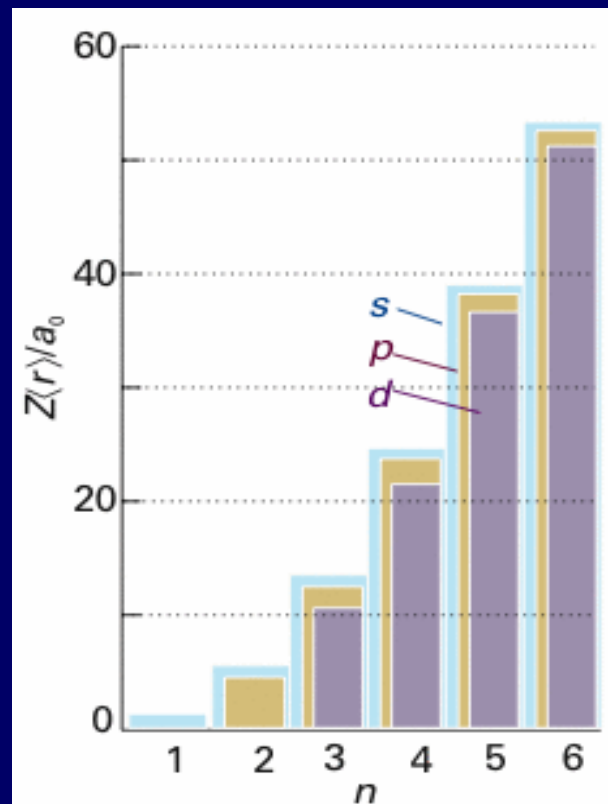
$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau$$

Αποδεικνύεται ότι η μέση ακτίνα ενός τροχιακού με κβαντικούς αριθμούς n και l δίνεται από την εξίσωση:

$$\langle r_{n,l} \rangle = n^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right] \frac{\alpha_0}{Z}$$

Στα **υδρογονοειδή άτομα**, για δεδομένο κύριο κβαντικό αριθμό n , η μέση ακτίνα ελαττώνεται καθώς το l αυξάνει.

Επομένως, η μέση απόσταση ενός ηλεκτρονίου από τον πυρήνα είναι μικρότερη σε ένα τροχιακό $2p$ από ότι σε τροχιακό $2s$.



Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής

Η κυματοσυνάρτηση, μέσω του $|\psi|^2$, μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της πιθανότητας να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε κάποια θέση.

Για ηλεκτρόνιο στη βασική του κατάσταση είναι:

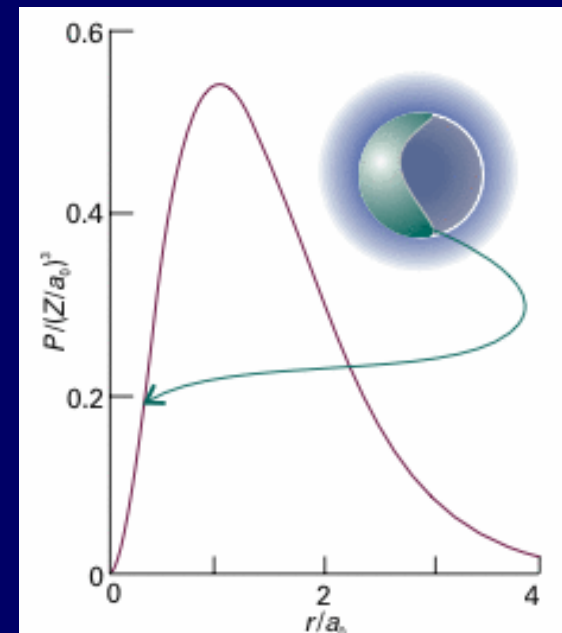
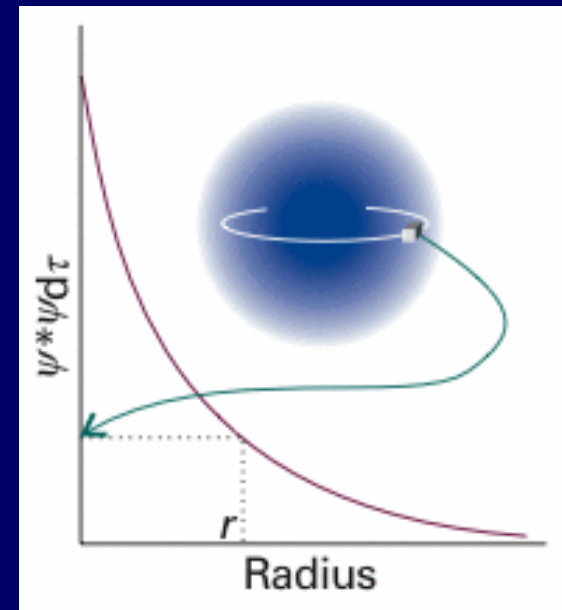
$$|\psi|^2 \propto e^{-2Zr/a_0}$$

Επομένως, η πυκνότητα πιθανότητας **μειώνεται εκθετικά με την απόσταση** από τον πυρήνα, αλλά δε μεταβάλλεται για σωματίδιο που κινείται σε σταθερή ακτίνα, r .

Η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο μεταξύ των τοιχωμάτων ενός **σφαιρικού φλοιού** πάχους dr σε ακτίνα r θα είναι:

$$|\psi|^2 4\pi r^2 dr = P(r) dr$$

Ακτινική συνάρτηση κατανομής



Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής

Στη **γενική περίπτωση**, η οποία ισχύει και για μη-σφαιρικά τροχιακά, η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στο σφαιρικό φλοιό δίνεται από την εξίσωση:

$$P(r) = r^2 \mathbf{R(r)^2} \rightarrow \text{Ακτινική κυματοσυνάρτηση για το συγκεκριμένο τροχιακό}$$

Για το τροχιακό **1s**, είναι:

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

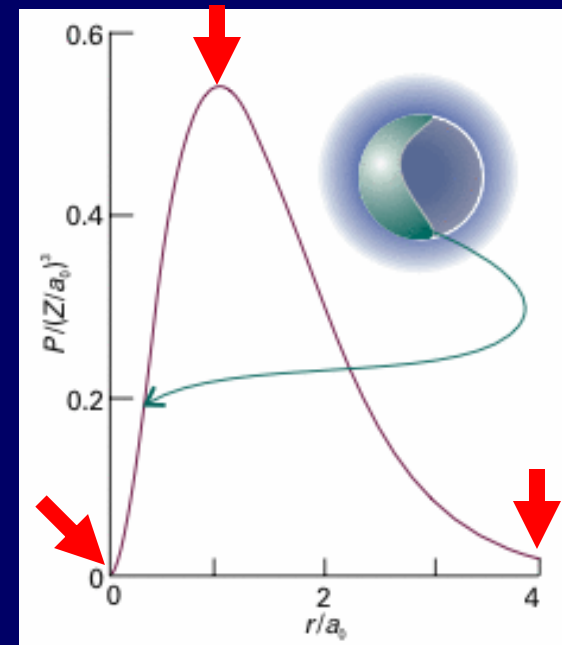
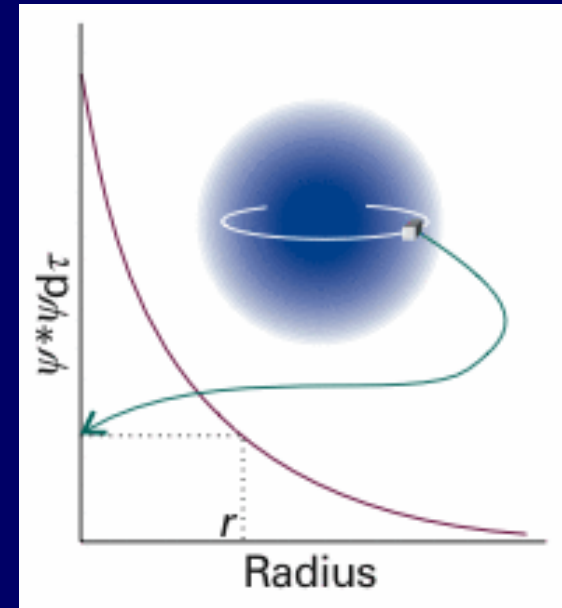
$$P(r) = 4 \frac{Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0}$$

$$\rho = \left(\frac{2Z}{na_0} \right) r = \frac{2Zr}{a_0}$$

Στον πυρήνα: $r^2=0 \rightarrow P(0) = 0$

Όταν $r \rightarrow \infty$ τότε $P(r) \rightarrow 0$

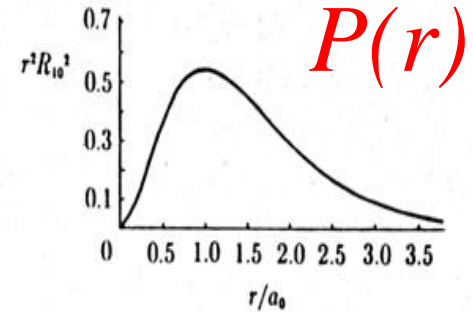
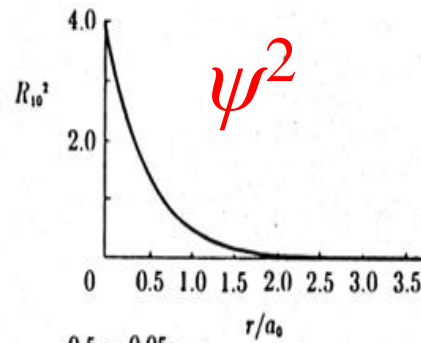
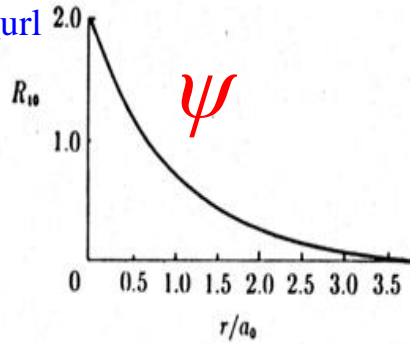
Ενδιάμεσα: το $P(r)$ περνά από μέγιστο



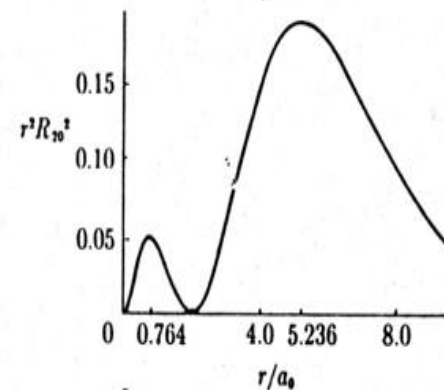
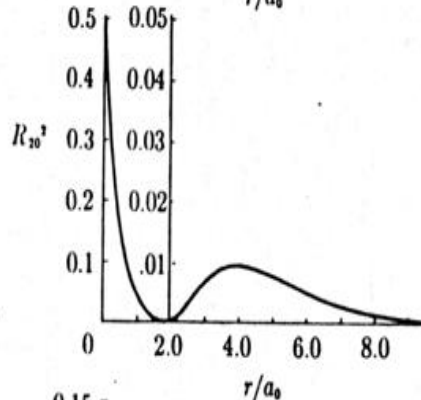
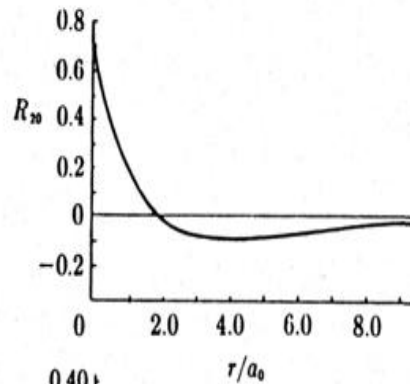
Ατομικά τροχιακά s

image_url

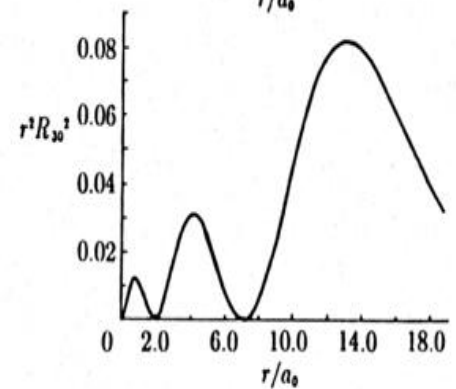
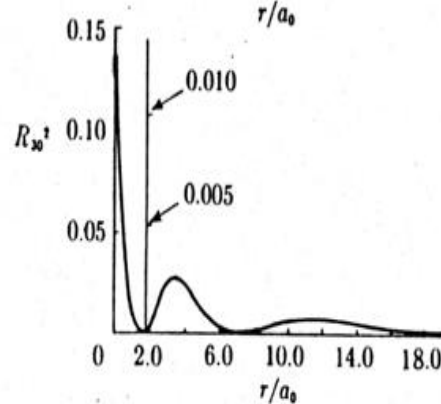
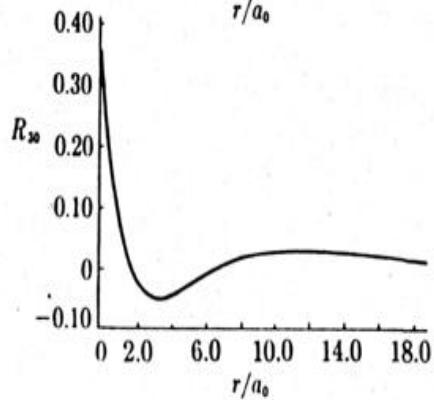
1s



2s



3s



(a)

(b)

(c)

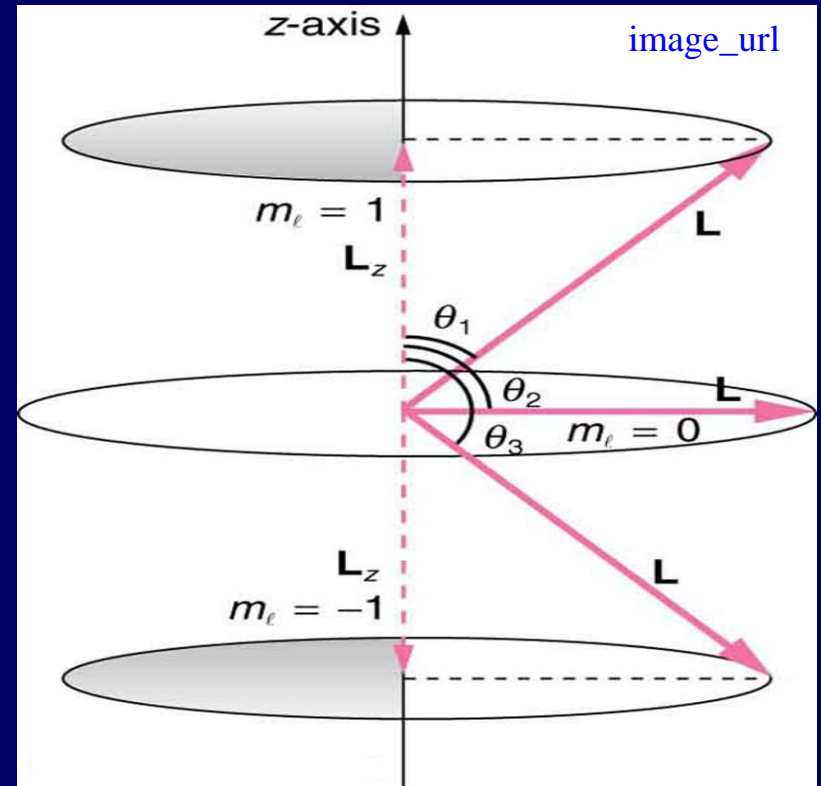
p Τροχιακά

Τα τρία p τροχιακά χαρακτηρίζονται από τις τρεις διαφορετικές τιμές που μπορεί να λάβει ο κβαντικός αριθμός m_l για $l=1$.

Ο κβαντικός αριθμός m_l υποδηλώνει την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου ως προς ένα άξονα αναφοράς, π.χ., τον z -άξονα.

Υπενθυμίζεται ότι η στροφορμή περιγράφεται από ένα κώνο, επειδή οι συνιστώσες x και y δε μπορούν να προσδιοριστούν (απροσδιοριστία).

Η προβολή της κίνησης στο επίπεδο xy είναι κύκλος ακτίνας \hbar με κέντρο την αρχή των αξόνων.



Η συνιστώσα $m_l=+1$ της στροφορμής $l=1$

p Τροχιακά

Τα τρία p τροχιακά χαρακτηρίζονται από τις τρεις διαφορετικές τιμές που μπορεί να λάβει ο κβαντικός αριθμός m_l για $l=1$.

Ο κβαντικός αριθμός m_l υποδηλώνει την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου ως προς ένα άξονα αναφοράς, π.χ., τον z -άξονα.

Υπενθυμίζεται ότι τα τρία p τροχιακά έχουν την ίδια στροφορμή (ίδιο l) αλλά διαφορετική συνιστώσα στον z -άξονα.

Για παράδειγμα, το p -τροχιακό με $m_l=0$ έχει μηδενική στροφορμή γύρω από τον άξονα z .

Η κυματοσυνάρτηση ενός τροχιακού είναι της μορφής:

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

Για τροχιακό $2p$ με $m_l=0$, οι κβαντικοί αριθμοί είναι:
Άρα, η αντίστοιχη κυματοσυνάρτησης είναι η:

$$n = 2$$

$$l = 1$$

$$m_l = 0$$

$$\psi_{p_0} = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

ρ Τροχιακά

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

Table 10.1 Hydrogenic radial wavefunctions

Orbital	n	l	$R_{n,l}$	image_url
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$	
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$	
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$	
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	

$$\psi_{p_0} = R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

Οι σφαιρικές αρμονικές

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$	image_url
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$	
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$	
	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi} \right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	
	± 1	$\mp \left(\frac{21}{64\pi} \right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
	± 2	$\left(\frac{105}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$	
	± 3	$\mp \left(\frac{35}{64\pi} \right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$	

ρ Τροχιακά

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$\rho = \left(\frac{2Z}{na_0} \right) r \Rightarrow \rho = \frac{Zr}{a_0}$$

n=2

$$\psi_{p0} = \frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$\Rightarrow \psi_{p0} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \Rightarrow \psi_{p0} = r \cos \theta f(r)$$

$$\Rightarrow \psi_{p_z} = z f(r)$$

Το $f(r)$ είναι
συνάρτηση μόνο
της ακτίνας r .

Στις σφαιρικές
συντεταγμένες:
 $z = r \cos \theta$.

p Τροχιακά

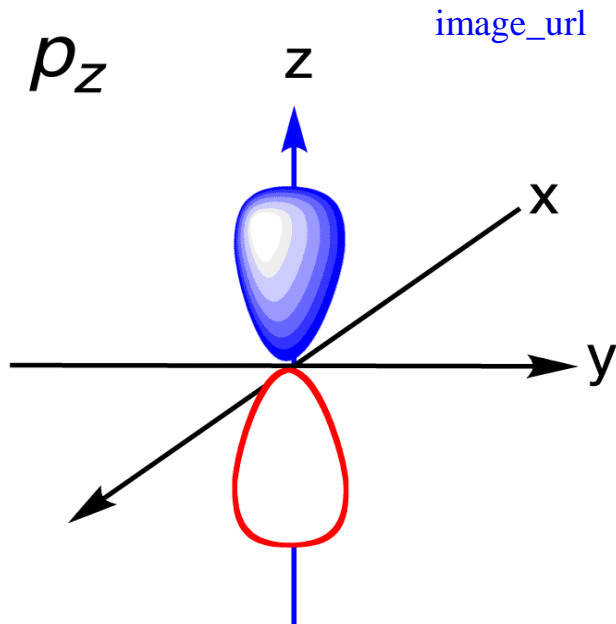
Όλα τα p τροχιακά με $m_l=0$ έχουν κυματοσυνάρτηση αυτής της μορφής, ανεξαρτήτως της τιμής του n .

Τα αντίστοιχα τροχιακά συμβολίζονται με p_z και η οριακή τους επιφάνεια φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

$$\psi_{p_z} = z f(r)$$

Η κυματοσυνάρτηση είναι μηδενική παντού στο επίπεδο xy , όπου $z=0$.

Το επίπεδο xy αποτελεί ένα **κομβικό επίπεδο** για το τροχιακό p_z .



Επομένως, η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο περνώντας από τη μια πλευρά του επιπέδου στην άλλη.

Με αντίστοιχη διαδικασία, προκύπτει ότι στα τροχιακά με $m_l=\pm 1$, αντιστοιχούν δύο κυματοσυναρτήσεις της μορφής:

$$\psi_{p_x} = x f(r)$$

$$\psi_{p_y} = y f(r)$$

p Τροχιακά

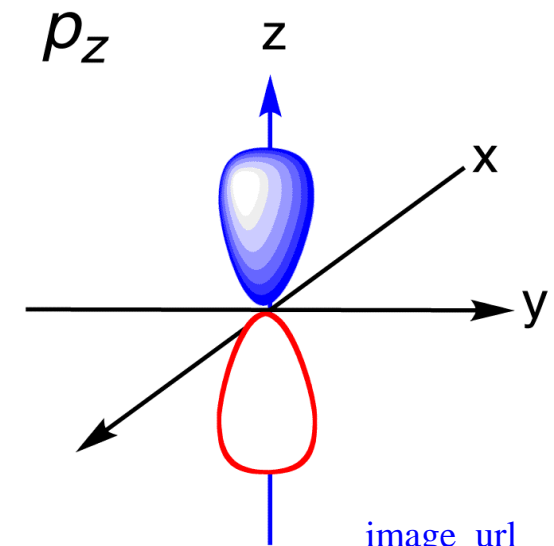
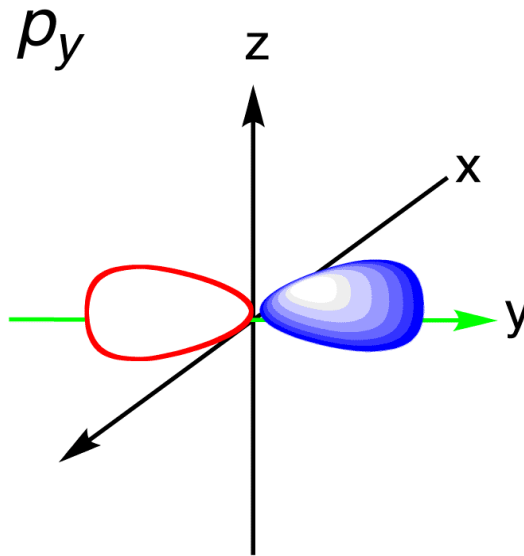
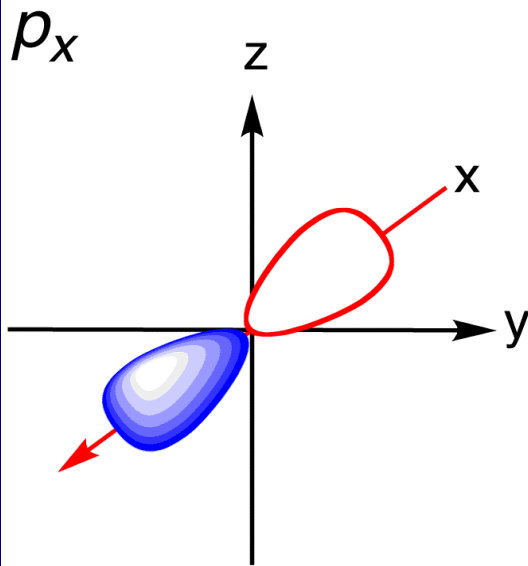
Τα τροχιακά p_x και p_y έχουν το ίδιο σχήμα με το τροχιακό p_z , αλλά η διεύθυνσή τους είναι κατά μήκος των αξόνων x και y , αντίστοιχα.

Η κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού p μιας δεδομένης στοιβάδας, μπορεί να γραφεί ως το γινόμενο του x , y ή z και της ίδιας ακτινικής συνάρτησης (η οποία εξαρτάται από την τιμή του n).

$$\psi_{p_z} = z f(r)$$

$$\psi_{p_x} = x f(r)$$

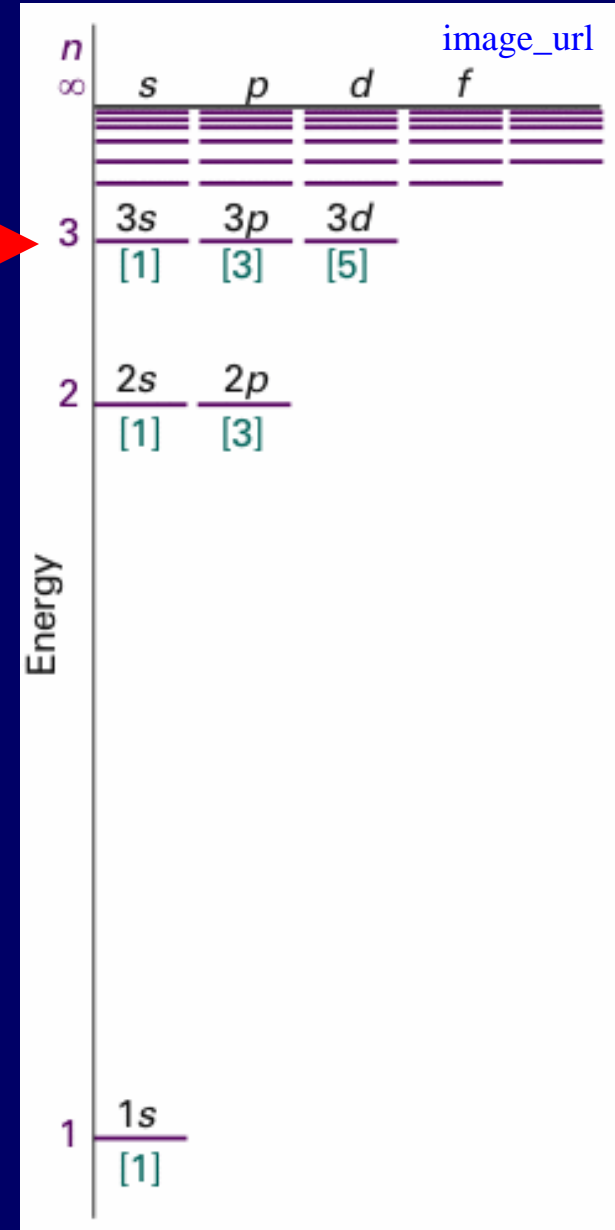
$$\psi_{p_y} = y f(r)$$



d Τροχιακά

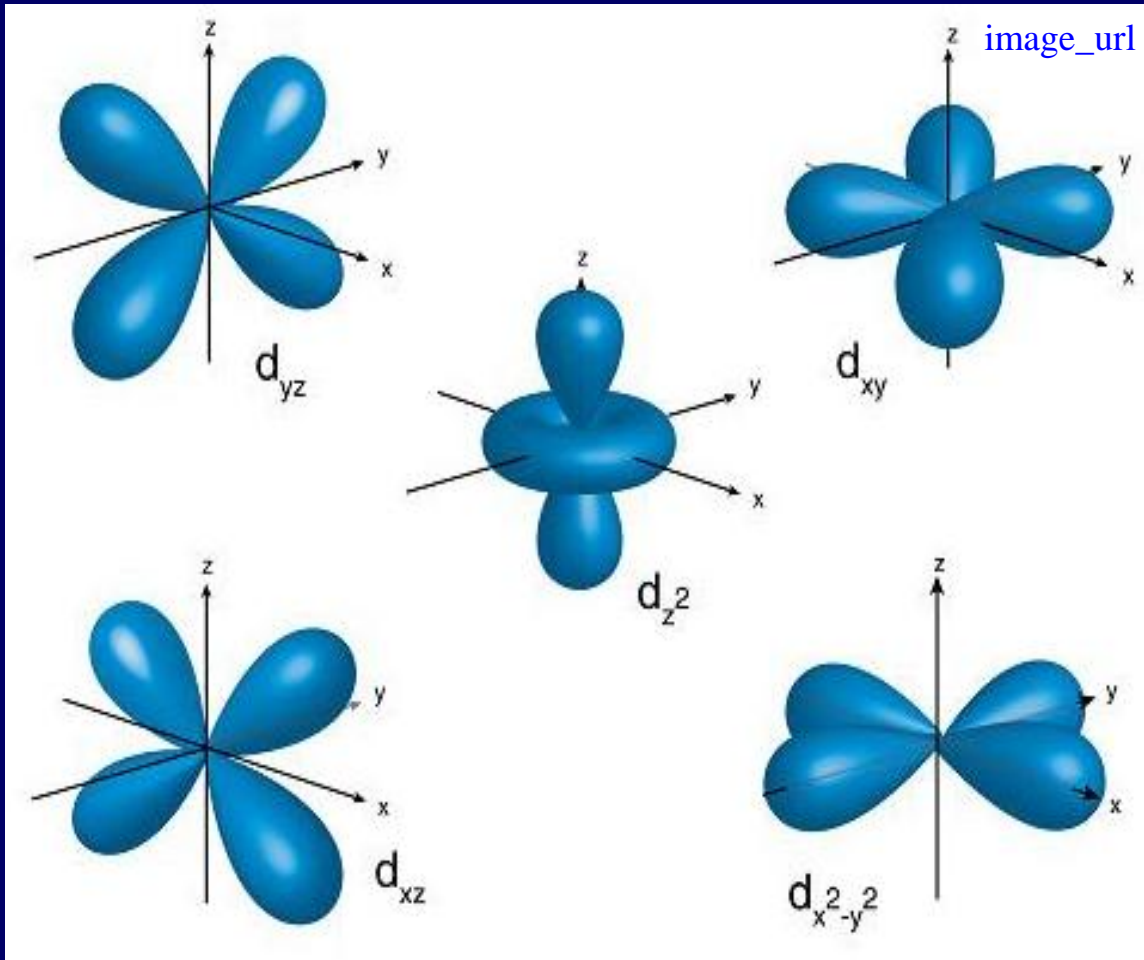
Για $n=3$, το l μπορεί να πάρει τις τιμές $0, 1$ και 2 .
Επομένως, η στοιβάδα αυτή αποτελείται από $n^2=9$ τροχιακά: ένα $3s$ τροχιακό, τρία $3p$ τροχιακά και πέντε $3d$ τροχιακά.

Τα πέντε d τροχιακά έχουν $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ και αντιστοιχούν σε 5 διαφορετικές στροφορμές γύρω από τον άξονα z .



d Τροχιακά

Τα *d* τροχιακά με αντίθετες τιμές του m_l συνδυάζονται ανά ζεύγη σχηματίζοντας στάσιμα κύματα, οι οριακές επιφάνειες των οποίων έχουν τα παρακάτω σχήματα:



$$d_{x,y} = xy f(r)$$

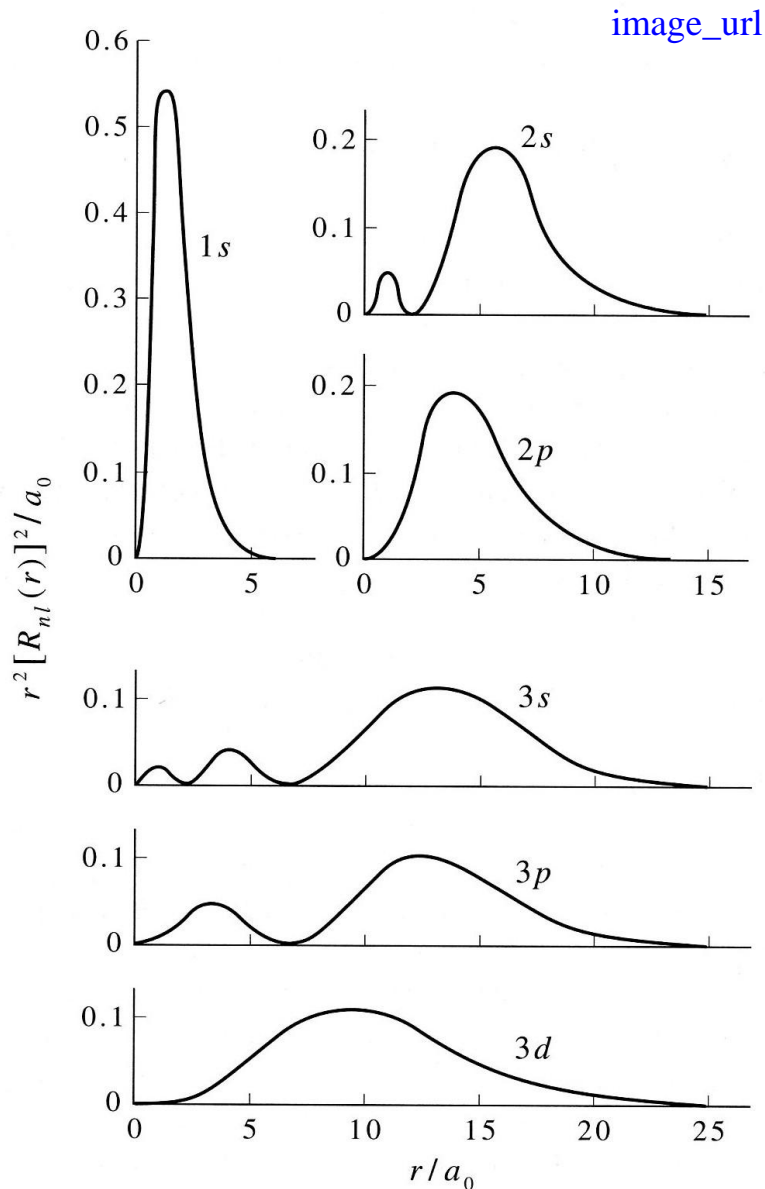
$$d_{y,z} = yz f(r)$$

$$d_{z,x} = zx f(r)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(x^2 - y^2) f(r)$$

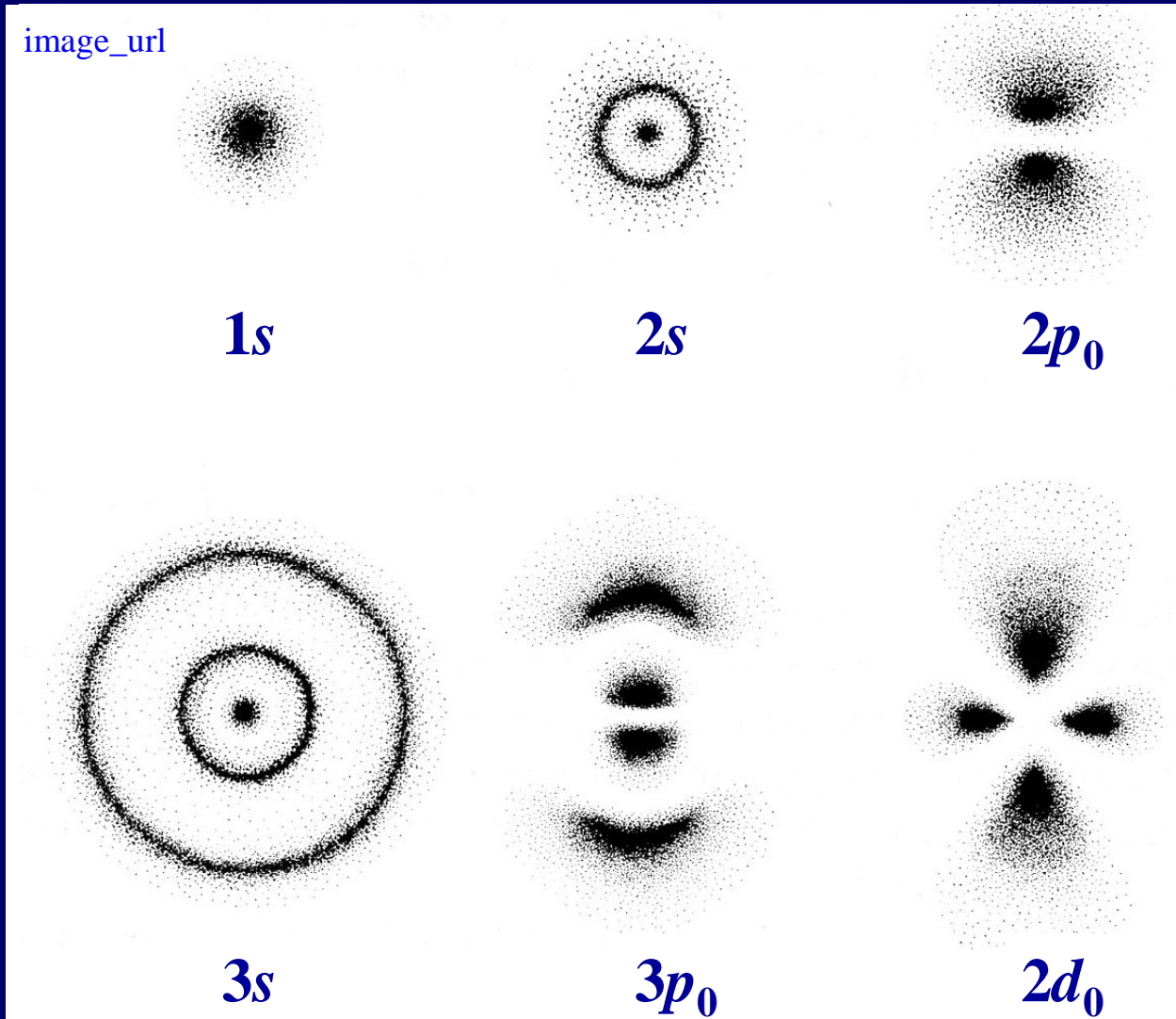
$$d_{z^2} = \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)(3z^2 - r^2) f(r)$$

Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής τροχιακών



Οι πιθανότητες $r^2[R_{nl}(r)]^2$ που σχετίζονται με τις ακτινικές συνιστώσες των κυματοσυναρτήσεων του ατομικού υδρογόνου.

Πυκνότητες πιθανότητας τροχιακών



Η πυκνότητα των κουκκίδων στα σχήματα είναι ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στην περιοχή αυτή.

Φασματοσκοπικές μεταπτώσεις

Οι ενέργειες των υδρογονοειδών ατόμων δίνονται από την εξίσωση:

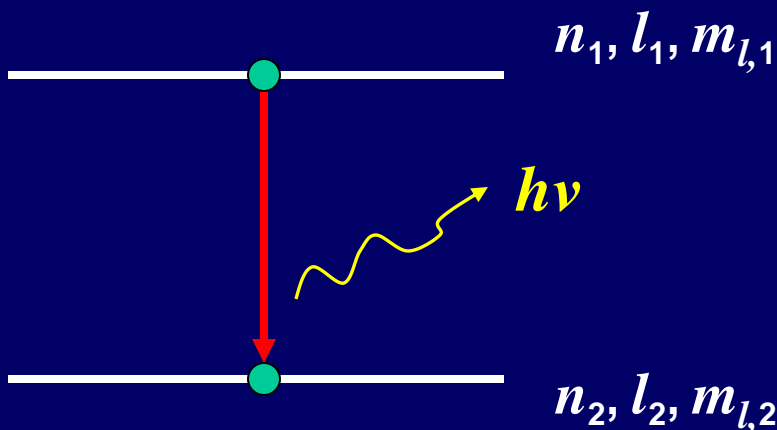
Τα ηλεκτρόνια υπόκεινται σε **μεταπτώσεις**, δηλαδή σε αλλαγές της κατάστασής τους.

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

Η μετάπτωση από ένα τροχιακό με κβαντικούς αριθμούς $n_1, l_1, m_{l,1}$ σε τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας με κβαντικούς αριθμούς $n_2, l_2, m_{l,2}$, συνοδεύεται από μεταβολή της ενέργειας ΔE και εκπομπή φωτονίου.

Η συχνότητα του εκπεμπόμενου φωτονίου δίνεται από την εξίσωση $\Delta E = h\nu$.



Θα περίμενε ίσως κάποιος ότι όλες οι μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών είναι επιτρεπτές.

Στην πραγματικότητα **δε συμβαίνει** κάτι τέτοιο.

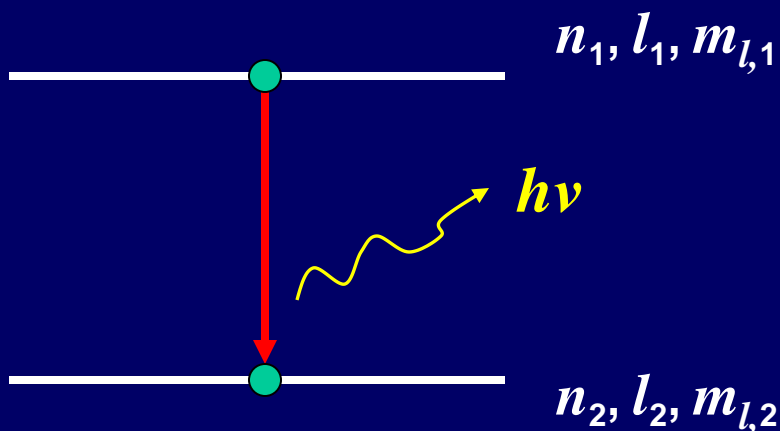
Γιατί;

Φασματοσκοπικές μεταπτώσεις

Το **φωτόνιο** έχει αυτοστροφορμή (**spin**) που αντιστοιχεί σε $s=1$.

Η μεταβολή της στροφορμής του ηλεκτρονίου που μεταπίπτει μεταξύ δύο καταστάσεων πρέπει να **αντισταθμίζεται** από τη στροφορμή του εκπεμπόμενου φωτονίου.

Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό d ($l=2$) δε μπορεί να υποστεί μετάπτωση σε τροχιακό s ($l=0$), γιατί το εκπεμπόμενο φωτόνιο δε μπορεί να μεταφέρει την απαραίτητη στροφορμή.



Με παρόμοιο σκεπτικό, ένα s ηλεκτρόνιο ($l=0$) δε μπορεί να υποστεί μετάπτωση σε άλλο τροχιακό s γιατί αυτή δε συνοδεύεται από την απαραίτητη μεταβολή στροφορμής που πρέπει να προσλάβει το φωτόνιο.

Επομένως, ορισμένες μεταπτώσεις είναι **επιτρεπτές**, ενώ άλλες είναι **απαγορευμένες**.

Κανόνες επιλογής

Κανόνας επιλογής είναι μια συνθήκη η οποία περιγράφει ποιες φασματοσκοπικές μεταβάσεις είναι επιτρεπτές.

Στην περίπτωση των **ατόμων**, οι κανόνες επιλογής προκύπτουν με τον προσδιορισμό των μεταβάσεων, οι οποίες αντιστοιχούν στη **διατήρηση της στροφορμής** όταν υπάρχει εκπομπή ή απορρόφηση φωτονίου.

Οι **κανόνες επιλογής** για τα υδρογονοειδή άτομα είναι οι:

$$\Delta l = \pm 1$$

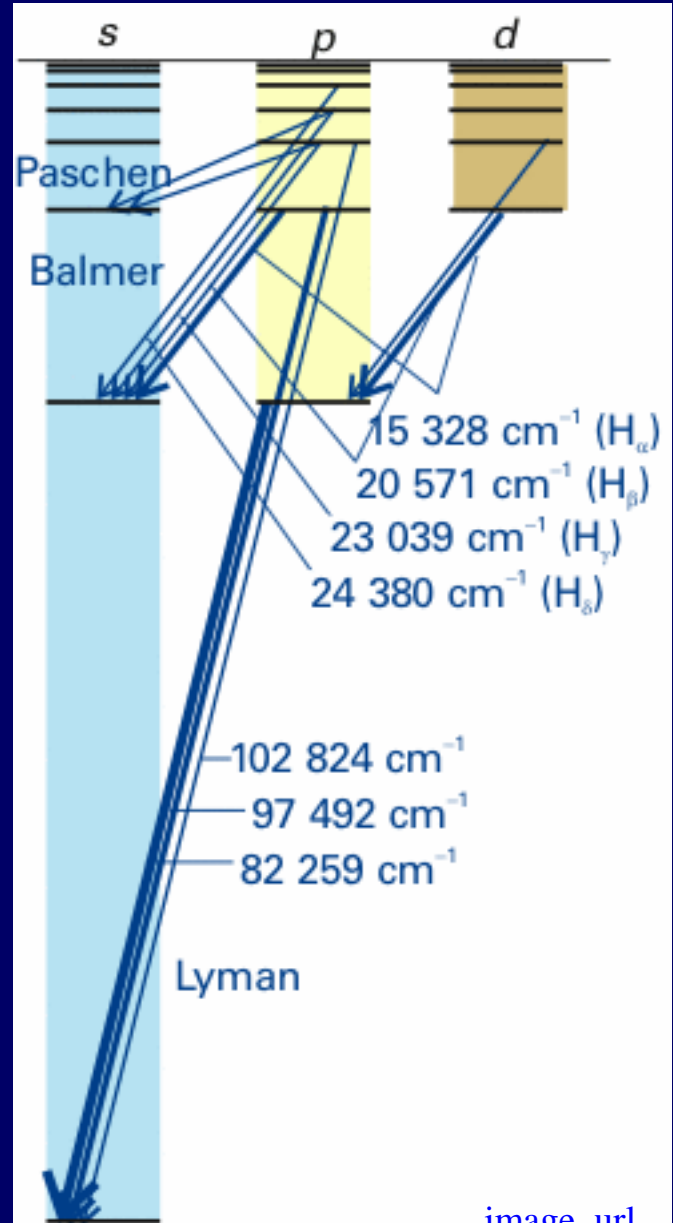
$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Ο κβαντικός αριθμός n μπορεί να μεταβληθεί **χωρίς περιορισμό**, διότι δε συνδέεται άμεσα με τη στροφορμή.

Διαγράμματα Grotrian

Ένα **διάγραμμα Grotrian** κατασκευάζεται με συνδυασμό των κανόνων επιλογής και των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων.

Το **πάχος** των γραμμών που αντιστοιχούν στις επιτρεπτές μεταπτώσεις υποδεικνύει τη **σχετική ένταση** των κορυφών του φάσματος.



Διάγραμμα Grotrian στο οποίο συνοψίζονται η εμφάνιση και η ανάλυση του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου.

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από το βιβλίο

ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

P.W. Atkins, J. De Paula

(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)

Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.