



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

## Ενότητα 9 Πολυηλεκτρονιακά Άτομα

Δημήτρης Κονταρίδης  
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Ενδεικτική βιβλιογραφία

---

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**  
P.W. Atkins, J. De Paula  
(Atkins' Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> 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, 2<sup>nd</sup> Edition**  
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck  
John Wiley & Sons, Inc., 2000

# Η δομή των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

# Εισαγωγή

Όταν τα  $N$  σωματίδια ενός συστήματος κινούνται υπό την επίδραση ενός κοινού εξωτερικού δυναμικού, π.χ.,  $V(r)$ , **χωρίς αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις** τότε ονομάζονται **ανεξάρτητα**.

Στην περίπτωση αυτή, η χαμιλτονιανή  $H$  του συστήματος μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα των  $N$  ανεξάρτητων χαμιλτονιανών

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_N$$

και οι ιδιοτιμές  $E$  και οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi(r_1, \dots, r_N)$  της ολικής χαμιλτονιανής  $H$  θα δίνονται από τις εκφράσεις:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N)$$

Δηλαδή, η ολική ενέργεια ενός συστήματος ανεξάρτητων σωματιδίων είναι το **άθροισμα** των ενεργειών των σωματιδίων του και η ολική κυματοσυνάρτηση είναι το **γινόμενο** των κυματοσυναρτήσεών τους.

# Εισαγωγή

---

Στα **πολυηλεκτρονιακά άτομα** τα ηλεκτρόνια, εκτός από την έλξη του πυρήνα, υφίστανται και αμοιβαίες ηλεκτροστατικές απώσεις και, προφανώς, δε μπορούν να θεωρηθούν ως αναξάρτητα σωματίδια.

Επομένως, η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση δε μπορεί πλέον να γραφτεί υπό μορφή γινομένου, αλλά θα είναι μια γνήσια συνάρτηση των  **$3N$**  μεταβλητών  **$r_1, r_2, \dots, r_N$**  και η εξίσωση Shrödinger θα είναι μια διαφορική εξίσωση ισάριθμου πλήθους μεταβλητών.

Σαν αποτέλεσμα, ακόμα και για το άτομο του ηλίου (**He**), το οποίο περιέχει δύο μόνο ηλεκτρόνια, δεν υπάρχει αναλυτική έκφραση για τα τροχιακά και τις ενέργειές τους.

Αναγκαστικά, πρέπει να καταφύγουμε σε **προσεγγιστικές** τεχνικές.

Αρχικά, υιοθετείται μια απλή προσέγγιση, η οποία βασίζεται σε όσα ήδη γνωρίζουμε για τη δομή των υδρογονοειδών ατόμων.

Στη συνέχεια, θα δούμε το είδος των αριθμητικών υπολογισμών που χρησιμοποιούνται για τον επακριβή προσδιορισμό των κυματοσυναρτήσεων και των ενεργειών τους.

# Προσέγγιση ατομικών τροχιακών

Η κυματοσυνάρτηση ενός πολυ-ηλεκτρονιακού ατόμου αποτελεί μια πολύ περίπλοκη συνάρτηση των συντεταγμένων **όλων** των ηλεκτρονίων.

Αν  $r_i$  είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου  $i$  από τον πυρήνα, η κυματοσυνάρτηση θα είναι της μορφής:

$$\psi(r_1, r_2, \dots)$$

Στην **προσέγγιση ατομικών τροχιακών** υποθέτουμε ότι μια λογική πρώτη προσέγγιση της ακριβούς κυματοσυνάρτησης μπορεί να ληφθεί θεωρώντας ότι κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το «**δικό του**» τροχιακό, οπότε:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots$$

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα **διακριτά** αυτά τροχιακά είναι παρόμοια με τα τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων, αλλά με **τροποποιημένο πυρηνικό φορτίο**, ώστε να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία όλων των άλλων ηλεκτρονίων του ατόμου, και η μεταξύ τους **αλληλεπίδραση**.

Η περιγραφή αυτή είναι, βεβαίως, προσεγγιστική, αλλά παρέχει ένα χρήσιμο μοντέλο για την κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων των ατόμων.

Αποτελεί επίσης σημείο αναφοράς για την ανάπτυξη πολυπλοκότερων και ακριβέστερων μοντέλων για την περιγραφή της ατομικής δομής.

# Το άτομο του Ηλίου (He)

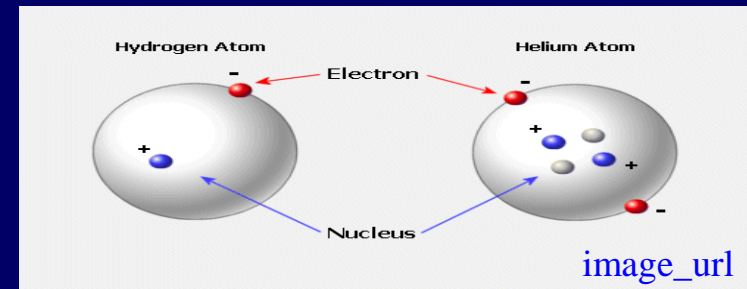
Η προσέγγιση των ατομικών τροχιακών επιτρέπει την έκφραση της δομής ενός ατόμου μέσω της ηλεκτρονικής του **διαμόρφωσης**, δηλαδή της καταγραφής των **κατειλημμένων τροχιακών** του στη θεμελιώδη (συνήθως) κατάσταση.

Για παράδειγμα, η βασική κατάσταση ενός υδρογονοειδούς ατόμου αποτελείται από ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό **1s**.

Η αντίστοιχη διαμόρφωση του ατόμου είναι η **1s<sup>1</sup>**.

Το άτομο του **He** έχει δύο ηλεκτρόνια. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το άτομο σχηματίζεται προσθέτοντας κατά σειρά τα ηλεκτρόνια σε «γυμνό» πυρήνα με φορτίο **2e**.

Το πρώτο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το υδρογονοειδές τροχιακό **1s** αλλά, επειδή **Z=2** το τροχιακό, θα είναι πιο “συμπαγές” σε σχέση με αυτό του **H**.



Το δεύτερο ηλεκτρόνιο προστίθεται στο ίδιο τροχιακό **1s**, οπότε η ηλεκτρονική διαμόρφωση του **He** στη βασική του κατάσταση είναι **1s<sup>2</sup>**.

# Η αρχή του Pauli

Το **Li**, με  $Z=3$ , έχει τρία ηλεκτρόνια. Τα δύο πρώτα καταλαμβάνουν το τροχιακό **1s**, το οποίο στην περίπτωση αυτή είναι ακόμα πιο κοντά στον πυρήνα.

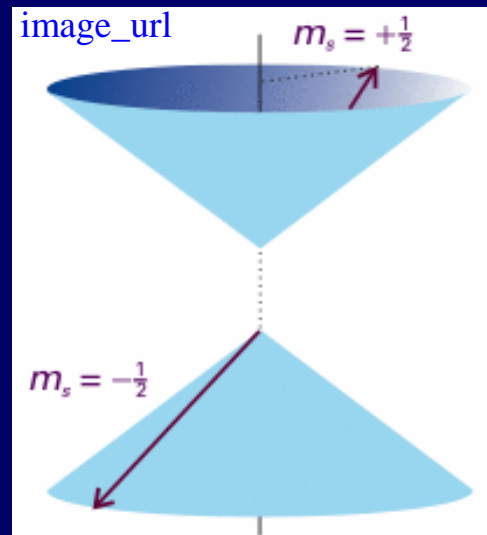
Όμως, το τρίτο ηλεκτρόνιο δε συνοδεύει τα δύο πρώτα στο τροχιακό **1s**, γιατί η διαμόρφωση αυτή **δεν είναι επιτρεπτή**.

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli:

Ένα τροχιακό δε μπορεί να καταλαμβάνεται από περισσότερα από 2 ηλεκτρόνια και, εάν δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό, τότε τα spin τους πρέπει να είναι συζευγμένα.

Δύο ηλεκτρόνια με **συζευγμένα spin**, τα οποία συμβολίζονται με  $\uparrow\downarrow$ , έχουν **αντίρροτες** (αντιπαράλληλες) αυτοστροφορμές.

Τα spin των δύο ηλεκτρονίων με  $m_s=+1/2$  και  $m_s=-1/2$ , αντίστοιχα, προσανατολίζονται στους κώνους τους με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική στροφορμή spin να είναι ίση με **μηδέν**.





# Η αρχή του Pauli

Η **απαγορευτική αρχή του Pauli** (1924) αποτελεί το κλειδί για την κατανόηση της δομής των πολυ-ηλεκτρονιακών ατόμων, της περιοδικότητας των χημικών ιδιοτήτων και της μοριακής δομής.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli ισχύει για κάθε ζεύγος κατά τα άλλα πανομοιότυπων **φερμιονίων** (σωματιδίων με ημιακέραιο spin).

Για παράδειγμα, ισχύει για πρωτόνια, νετρόνια, τον πυρήνα  $^{13}\text{C}$  (όλα με **spin 1/2**) και για τον πυρήνα  $^{35}\text{Cl}$  (με **spin 3/2**).

Αντίθετα, δεν ισχύει για πανομοιότυπα **μποσόνια** (σωματίδια με ακέραιο spin), συμπεριλαμβανομένων των φωτονίων (**spin 1**), του πυρήνα  $^{12}\text{C}$  (**spin 0**), κ.λ.

Στη γενικευμένη της μορφή, η **αρχή του Pauli** είναι η εξής:

Αν εναλλάξουμε τη θέση δύο πανομοιότυπων φερμιονίων, η ολική κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο (είναι αντισυμμετρική):  $\psi(2,1) = -\psi(1,2)$ .

Αν εναλλάξουμε τη θέση δύο πανομοιότυπων μποζονίων, η ολική κυματοσυνάρτηση διατηρεί το πρόσημό της (είναι συμμετρική):  $\psi(2,1) = \psi(1,2)$ .

# Το άτομο του Λιθίου (Li)

Το **Li**, με  $Z=3$ , έχει τρία ηλεκτρόνια. Τα δύο πρώτα καταλαμβάνουν το τροχιακό **1s**, το οποίο στην περίπτωση αυτή είναι ακόμα πιο κοντά στον πυρήνα.

Όμως, το τρίτο ηλεκτρόνιο δε συνοδεύει τα δύο πρώτα στο τροχιακό **1s**, γιατί η διαμόρφωση αυτή **δεν είναι επιτρεπτή**.

Το τρίτο ηλεκτρόνιο δε μπορεί να καταλάβει το τροχιακό **1s**, διότι το τροχιακό αυτό είναι **πλήρες**.

Λέμε τότε ότι η στοιβάδα **K** είναι συμπληρωμένη, και ότι τα δύο ηλεκτρόνια που την καταλαμβάνουν σχηματίζουν μια **κλειστή στοιβάδα**.

Επειδή αυτή η κλειστή στοιβάδα είναι χαρακτηριστική του ατόμου του Ηλίου, τη συμβολίζουμε με **[He]**.

Με βάση τα παραπάνω, το τρίτο ηλεκτρόνιο του **Li** πρέπει να καταλάβει το επόμενο διαθέσιμο τροχιακό, το οποίο αντιστοιχεί σε  $n=2$  και, επομένως, ανήκει στη στοιβάδα **L**.

Πρέπει, λοιπόν, να αποφασίσουμε αν το επόμενο διαθέσιμο τροχιακό είναι το **2s** ή το **2p**, δηλαδή αν η διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι η **[He]2s<sup>1</sup>** ή η **[He]2p<sup>1</sup>**.

# Θωράκιση

Αντίθετα με ότι συμβαίνει στα υδρογονοειδή άτομα, τα τροχιακά  $2s$  και  $2p$  (και γενικά όλες οι υποστοιβάδες μιας δεδομένης στοιβάδας) **δεν είναι** εκφυλισμένα.

Ένα ηλεκτρόνιο σε πολυ-ηλεκτρονιακό άτομο υπόκειται σε **απωστική** δύναμη Coulomb από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια που συνιστούν το άτομο.

Αν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε απόσταση  $r$  από τον πυρήνα, τότε δέχεται μια **μέση άπωση**, η οποία μπορεί να αναπαρασταθεί με σημειακό αρνητικό φορτίο, το οποίο βρίσκεται στον πυρήνα.

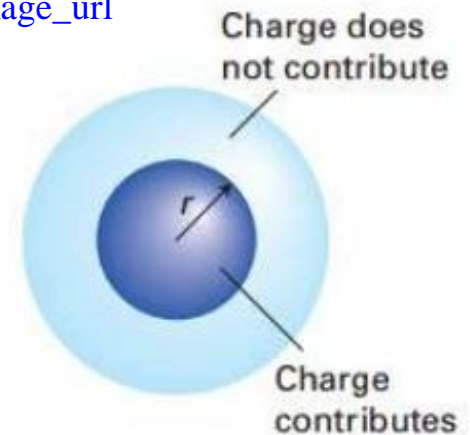
Το φορτίο αυτό είναι ίσο με το συνολικό φορτίο των ηλεκτρονίων που υπάρχει στη σφαίρα ακτίνας  $r$ .

Το τελικό αποτέλεσμα, είναι η ελάττωση του πυρηνικού φορτίου που επιδρά στο ηλεκτρόνιο από  $Z$  σε  $Z_{eff}$ .

Η διαφορά μεταξύ του πραγματικού και του **ενεργού ατομικού αριθμού** ονομάζεται **σταθερά θωράκισης**:

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

image\_url



# Θωράκιση και διείσδυση

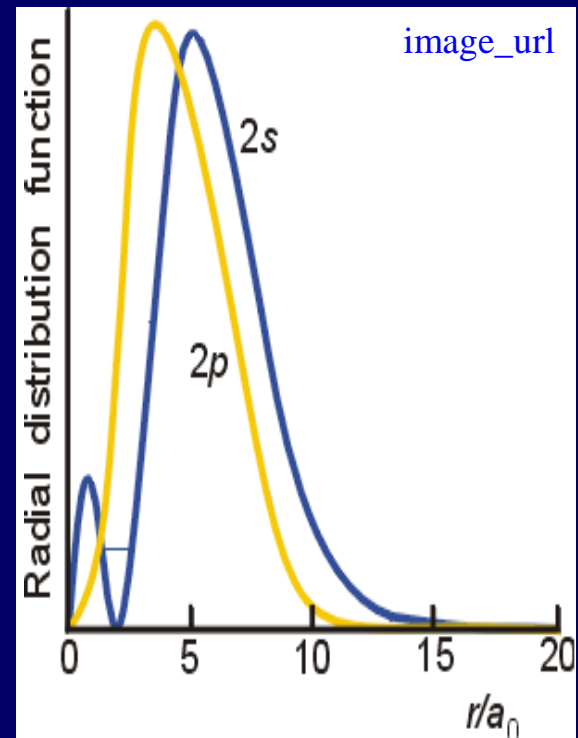
Η σταθερά θωράκισης παρέχει ένα σχετικά απλό τρόπο έκφρασης του τελικού αποτελέσματος των **ελκτικών** δυνάμεων του πυρήνα και των **απωστικών** δυνάμεων των ηλεκτρονίων μέσω της χρήσης ενός μόνο ισοδύναμου σημειακού φορτίου στον πυρήνα.

Η σταθερά θωράκισης και, επομένως, ο **ενεργός** ατομικός αριθμός, διαφέρουν για τα ***s*** και ***p*** ηλεκτρόνια, διότι αυτά έχουν διαφορετική **ακτινική κατανομή**.

Ένα ***s*** ηλεκτρόνιο έχει μεγαλύτερη **διείσδυση** στις εσωτερικές στοιβάδες από ότι ένα ***p*** ηλεκτρόνιο.

Επειδή μόνο τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται μέσα στη σφαίρα που ορίζεται από τη θέση του ηλεκτρονίου συνεισφέρουν στη θωράκιση, ένα ***s*** ηλεκτρόνιο υπόκειται σε **μικρότερη θωράκιση** από ότι ένα ***p***.

Σαν αποτέλεσμα του συνδυασμού των επιδράσεων της διείσδυσης και της θωράκισης, ένα ***s*** ηλεκτρόνιο είναι **ισχυρότερα συνδεδεμένο** από ότι ένα ***p*** ηλεκτρόνιο της ίδιας στοιβάδας.



# Προάσπιση και διείδυση

Γενικά (αλλά όχι πάντα), τα  $s$  ηλεκτρόνια “αντιλαμβάνονται” μεγαλύτερο ενεργό πυρηνικό φορτίο,  $Z_{\text{eff}}$ , από ότι τα  $p$  ηλεκτρόνια.

Στα πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα, οι ενέργειες των υποστοιβάδων μιας δεδομένης στοιβάδας ακολουθούν τη σειρά:

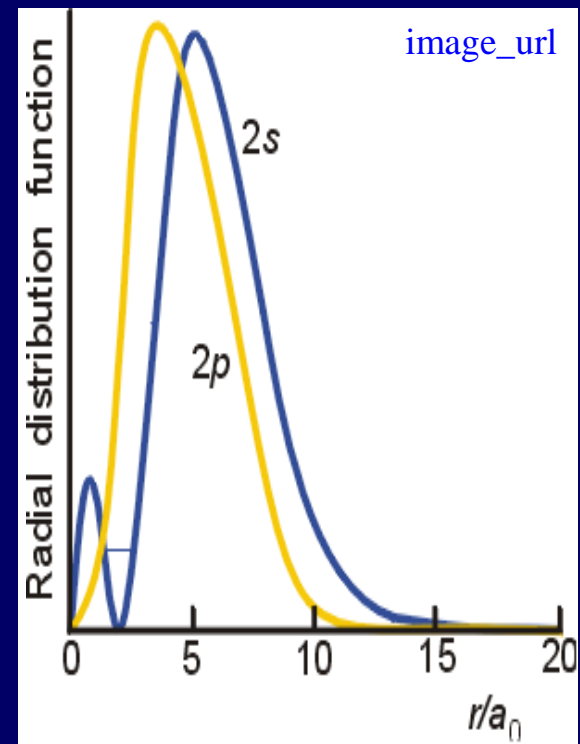
$$s < p < d < f$$

Τα επιμέρους τροχιακά μιας υποστοιβάδας (π.χ. τα  $p_x, p_y, p_z$ ) **παραμένουν εκφυλισμένα**, διότι όλα τους έχουν τα ίδια ακτινικά χαρακτηριστικά.

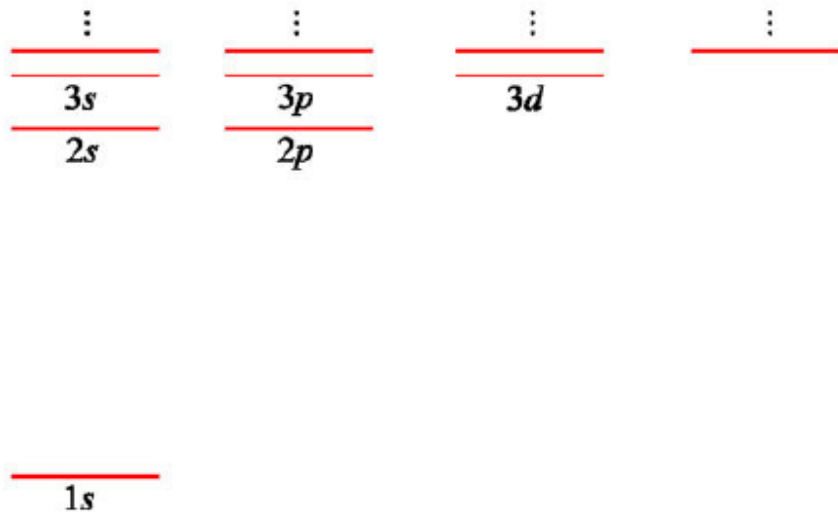
Ενεργό πυρηνικό φορτίο

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

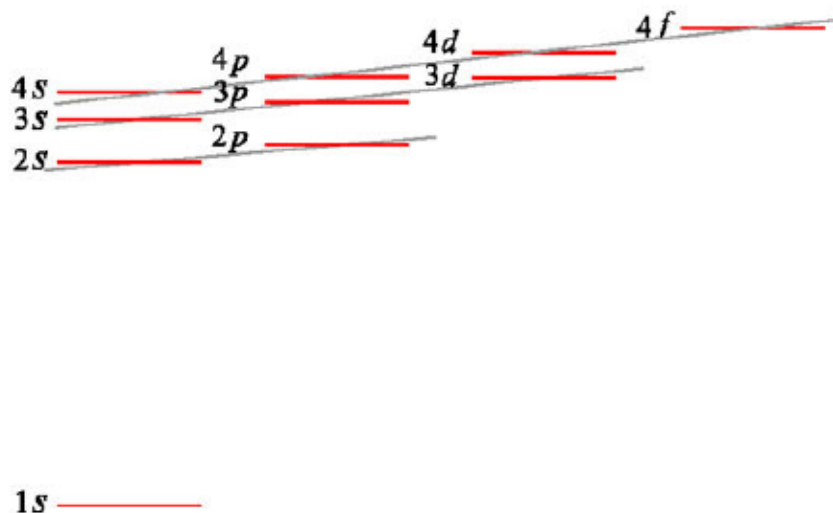
Element	Z	Orbital	$Z_{\text{eff}}$
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358



# Διάταξη ενεργειακών επιπέδων



Στα υδρογονοειδή άτομα, τα ενεργειακά επίπεδα με κβαντικούς αριθμούς από  $l=0$  έως  $l=n-1$  είναι εκφυλισμένα.



Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα, ο υδρογονικός εκφυλισμός **αίρεται** σαν αποτέλεσμα του φαινομένου της θωράκισης και οι στάθμες, για δεδομένο κβαντικό αριθμό  $n$ , διατάσσονται κατά αύξουσα τιμή του κβαντικού αριθμού  $l$ .

# Το άτομο του Λιθίου (Li)

---

Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε, να αποφασίσουμε αν το επόμενο διαθέσιμο τροχιακό για το 3<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο του **Li** είναι το **2s** ή το **2p**, δηλαδή αν η διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι η **[He]2s<sup>1</sup>** ή η **[He]2p<sup>1</sup>**.

Επειδή τα **2s** τροχιακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα **2p** τροχιακά, η βασική κατάσταση του ατόμου του **Li** θα είναι η **1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>**.

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική στοιβάδα της θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου ονομάζονται **ηλεκτρόνια σθένους**, και είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για το σχηματισμό των χημικών δεσμών.

Στο άτομο του **Li**, το ηλεκτρόνιο **2s** είναι ηλεκτρόνιο σθένους.

# Η αρχή της δόμησης

Η επέκταση της παραπάνω θεώρησης ονομάζεται **αρχή της δόμησης** (Aufbau principle).

Σύμφωνα με αυτή, ξεκινώντας από γυμνό πυρήνα με ατομικό αριθμό  $Z$  προσθέτουμε  $Z$  ηλεκτρόνια στα τροχιακά, με την ακόλουθη σειρά:



Κάθε τροχιακό μπορεί να περιέχει μέχρι **2** ηλεκτρόνια.

Για παράδειγμα,

για τον άνθρακα ( $Z=6$ ):



Τα δύο εξώτερα ηλεκτρόνια του άνθρακα θα καταλαμβάνουν **διαφορετικά** τροχιακά, έτσι ώστε να **ελαχιστοποιείται** η μεταξύ τους άπωση.

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν διαφορετικά τροχιακά της ίδιας υποστοιβάδας πριν σχηματίζουν ζεύγος σε ένα από αυτά

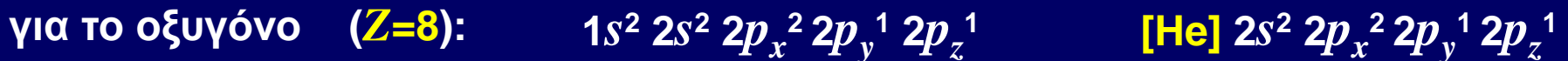
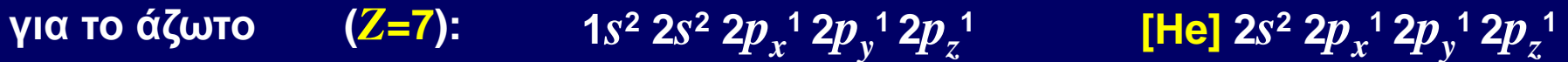


# Η αρχή της δόμησης

Ισοδύναμα, σύμφωνα με τον **κανόνα της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund**:

Ένα άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση υιοθετεί τη διαμόρφωση με το μέγιστο δυνατό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων

Για παράδειγμα,



# Η αρχή της δόμησης

Periodic table of the elements

Group	1	2											13	14	15	16	17	18	
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
Period 1	1 H hydrogen 1.0079 1s <sup>1</sup>																		2 He helium 4.00 1s <sup>2</sup>
2	3 Li lithium 6.94 2s <sup>1</sup>	4 Be beryllium 9.01 2s <sup>2</sup>											5 B boron 10.81 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6 C carbon 12.01 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 N nitrogen 14.01 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 O oxygen 16.00 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 F fluorine 19.00 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 Ne neon 20.18 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	
3	11 Na sodium 22.99 3s <sup>1</sup>	12 Mg magnesium 24.31 3s <sup>2</sup>											13 Al aluminium 26.98 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14 Si silicon 28.09 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 P phosphorus 30.97 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 S sulfur 32.06 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 Cl chlorine 35.45 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 Ar argon 39.95 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	
4	19 K potassium 39.10 4s <sup>1</sup>	20 Ca calcium 40.08 4s <sup>2</sup>	21 Sc scandium 44.96 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti titanium 47.87 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V vanadium 50.94 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr chromium 52.00 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn manganese 54.94 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe iron 55.84 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co cobalt 58.93 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni nickel 58.69 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu copper 63.55 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn zinc 65.41 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 Ga gallium 69.72 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32 Ge germanium 72.64 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 As arsenic 74.92 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34 Se selenium 78.96 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35 Br bromine 79.90 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36 Kr krypton 83.80 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	
5	37 Rb rubidium 85.47 5s <sup>1</sup>	38 Sr strontium 87.62 5s <sup>2</sup>	39 Y yttrium 88.91 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40 Zr zirconium 91.22 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 Nb niobium 92.91 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 Mo molybdenum 95.94 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc technetium (98) 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44 Ru ruthenium 101.07 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh rhodium 102.90 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd palladium 106.42 4d <sup>10</sup>	47 Ag silver 107.87 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd cadmium 112.41 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 In indium 114.82 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	50 Sn tin 118.71 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 Sb antimony 121.76 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52 Te tellurium 127.60 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53 I iodine 126.90 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54 Xe xenon 131.29 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	
6	55 Cs caesium 132.91 6s <sup>1</sup>	56 Ba barium 137.33 6s <sup>2</sup>	57 La lanthanum 138.91 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	72 Hf hafnium 178.49 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta tantalum 180.95 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W tungsten 183.84 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re rhenium 186.21 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os osmium 190.23 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir iridium 192.22 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt platinum 195.08 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au gold 196.97 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg mercury 200.59 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 Tl thallium 204.38 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	82 Pb lead 207.2 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 Bi bismuth 208.98 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84 Po polonium (209) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85 At astatine (210) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86 Rn radon (222) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	
7	87 Fr francium (223) 7s <sup>1</sup>	88 Ra radium (226) 7s <sup>2</sup>	89 Ac actinium (227) 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	104 Rf rutherfordium (261) 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	105 Db dubnium (262) 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	106 Sg seaborgium (263) 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	107 Bh bohrium (262) 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	108 Hs hassium (265) 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	109 Mt meitnerium (266) 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	110 Ds darmstadtium (271) 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>	111 Rg roentgenium (272) 6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	112	113	114	115	116	117	118	
6			58 Ce cerium 140.12 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	59 Pr praseodymium 140.91 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	60 Nd neodymium 144.24 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	61 Pm promethium (145) 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	62 Sm samarium 150.36 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	63 Eu europium 151.96 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	64 Gd gadolinium 157.25 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	65 Tb terbium 158.93 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	66 Dy dysprosium 162.50 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	67 Ho holmium 164.93 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	68 Er erbium 167.26 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	69 Tm thulium 168.93 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	70 Yb ytterbium 173.04 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	71 Lu lutetium 174.97 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Lanthanoids (lanthanides)		
7			90 Th thorium 232.04 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	91 Pa protactinium 231.04 5f <sup>1</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	92 U uranium 238.03 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	93 Np neptunium (237) 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	94 Pu plutonium (244) 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	95 Am americium (243) 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	96 Cm curium (247) 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	97 Bk berkelium (247) 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	98 Cf californium (251) 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	99 Es einsteinium (252) 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	100 Fm fermium (257) 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	101 Md mendelevium (258) 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	102 No nobelium (259) 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	103 Lr lawrencium (262) 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Actinoids (actinides)		

Molar masses (atomic weights) quoted to the number of significant figures given here can be regarded as typical of most naturally-occurring samples.

image\_url

# Η αρχή της δόμησης

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των **κατιόντων** των στοιχείων στις ομάδες *s*, *p* και *d* του Περιοδικού Πίνακα βρίσκεται αφαιρώντας με **συγκεκριμένη σειρά** ηλεκτρόνια από τη διάταξη του ουδέτερου ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση.

- Πρώτα αφαιρούνται τα *p* ηλεκτρόνια (αν υπάρχουν)
- Στη συνέχεια αφαιρούνται τα *s* ηλεκτρόνια
- Τέλος, αφαιρούνται τόσα *d* ηλεκτρόνια όσα είναι απαραίτητα για να επιτευχθεί το καθορισμένο φορτίο.

Π.χ. για τον **Fe** ( $Z=26$ ):  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

για τον **Fe<sup>3+</sup>** :  $[\text{Ar}] 3d^5$

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των **ανιόντων** βρίσκεται συνεχίζοντας τη διαδικασία δόμησης και προσθέτοντας ηλεκτρόνια στο ουδέτερο άτομο μέχρι να φτάσουμε στη διάταξη του επόμενου ευγενούς αερίου.

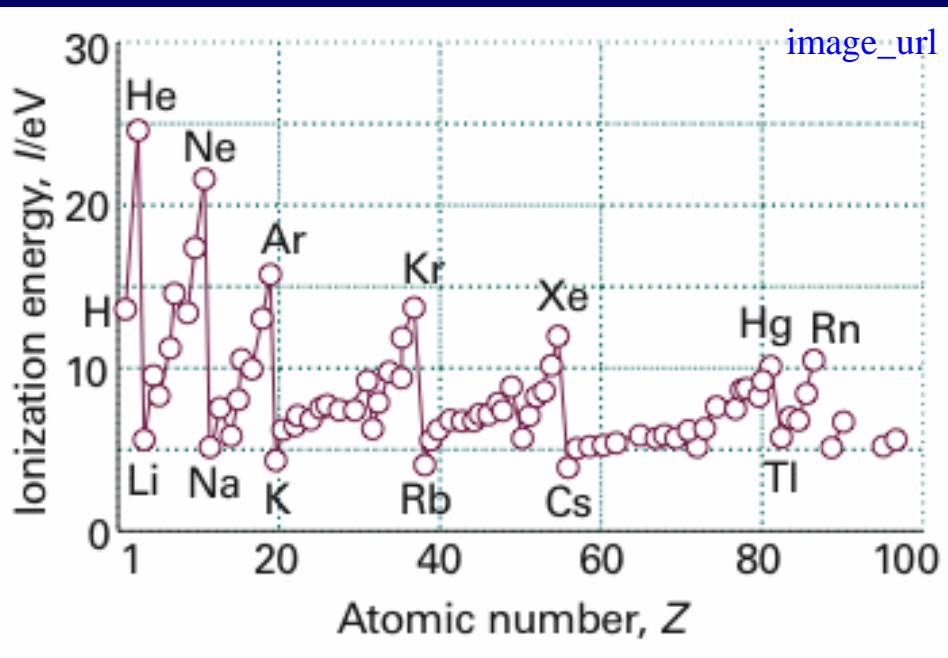
Π.χ. για το **O** ( $Z=8$ ):  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

για το **O<sup>2-</sup>** :  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$

# Ενέργειες Ιονισμού

Η ελάχιστη ενέργεια, η οποία απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα πολυ-ηλεκτρονιακό άτομο ονομάζεται **πρώτη ενέργεια ιονισμού,  $I_1$** .

**Δεύτερη ενέργεια ιονισμού,  $I_2$** , είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την εκδίωξη ενός δεύτερου ηλεκτρονίου από το απλά φορτισμένο κατιόν, κ.ο.κ.



Πρώτη ενέργεια ιονισμού των στοιχείων ως συνάρτηση του ατομικού αριθμού.

Η ενέργεια ιονισμού των στοιχείων εμφανίζει **περιοδικότητα**.

Το **Li** έχει μικρή ενέργεια ιονισμού γιατί το εξώτατό του ηλεκτρόνιο προασπίζεται από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $Z_{eff} = 1.3$  και όχι  $Z=3$ ).

Το **Be** ( $Z=4$ ) έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιονισμού από το **B** ( $Z=5$ ) γιατί, το  **$2p$**  ηλεκτρόνιο του τελευταίου είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο από το  **$2s$**  ηλεκτρόνιο.

# Η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου

Η κύρια δυσκολία της επίλυσης της εξίσωσης Shrödinger στα πολυηλεκτρονικά άτομα οφείλεται στην παρουσία των όρων που σχετίζονται με τις **αλληλεπιδράσεις** μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι:

Ο συνδυασμός 1,2 είναι ίδιος με τον 2,1

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Συνολική **απωστική** αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων

Συνολική **ελκτική** αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-πυρήνα

Το άθροισμα είναι για  $i \neq j$

Με  $r_{ij}$  συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων  $i$  και  $j$ .

Η αναλυτική επίλυση μιας εξίσωσης με τόσο πολύπλοκη μορφή είναι αδύνατη. Υπάρχουν τεχνικές που επιτρέπουν το λεπτομερή και ακριβή υπολογισμό των αριθμητικών λύσεων για τις κυματοσυναρτήσεις και τις ενέργειες.



# Η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου

Οι τεχνικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger εισήχθησαν από τον **D.R. Hartree** (πριν την εμφάνιση των υπολογιστών) και τροποποιήθηκαν από τον **V. Fock** ώστε να συμπεριλάβουν την αρχή του Pauli.

Η προσεγγιστική τεχνική που προέκυψε είναι η ονομαζόμενη **μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου** (Hartree-Fock Self Consistent Field, **HF-SCF**).

Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ακόλουθα:

1. Επιλύεται η εξίσωση Schrödinger για **υδρογονοειδή** τροχιακά, χωρίς δηλαδή να ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Προκύπτουν οι αρχικές λύσεις των κυματοσυναρτήσεων  $\psi(1)$ ,  $\psi(2)$ , ...
2. Εισάγεται σε βήματα η αλληλεπίδραση του καθενός ηλεκτρονίου, αποδίδοντας τη δυναμική ενέργεια που του αντιστοιχεί (έλξη από τον πυρήνα και μέση ηλεκτρονιακή άπωση από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια). Υπολογίζονται οι νέες τιμές των  $\psi'(1)$ ,  $\psi'(2)$ , ...
3. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι του σημείου όπου η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών κύκλων υπολογισμών είναι **αμελητέα**.
4. Οι λύσεις που προκύπτουν είναι **αυτοσυνεπείς** και θεωρούνται λύσεις του προβλήματος.

# Τα Φάσματα των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

# Εισαγωγή

Τα φάσματα των ατόμων γίνονται ολοένα και πιο πολύπλοκα καθώς αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων τους.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν ορισμένα σημαντικά και σχετικά απλά χαρακτηριστικά, τα οποία κάνουν την ατομική φασματοσκοπία χρήσιμη στη μελέτη συνόλων ατόμων μεγάλων και πολύπλοκων όσο ένα άστρο.

Γενικά, οι γραμμές ενός ατομικού φάσματος (απορρόφησης ή εκπομπής) αντιστοιχούν σε **μεταπτώσεις** μεταξύ ενεργειακών σταθμών απόστασης  $\Delta E$  και οδηγούν στην απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίου με συχνότητα:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$

Επομένως, ένα **ατομικό φάσμα** δίνει πληροφορίες που σχετίζονται με τις ενέργειες των ηλεκτρονίων στο άτομο.

Όμως, τα πραγματικά ενεργειακά επίπεδα δεν καθορίζονται μόνο από τις ενέργειες των τροχιακών, γιατί τα ηλεκτρόνια **αλληλεπιδρούν** το ένα με το άλλο με διάφορους τρόπους.



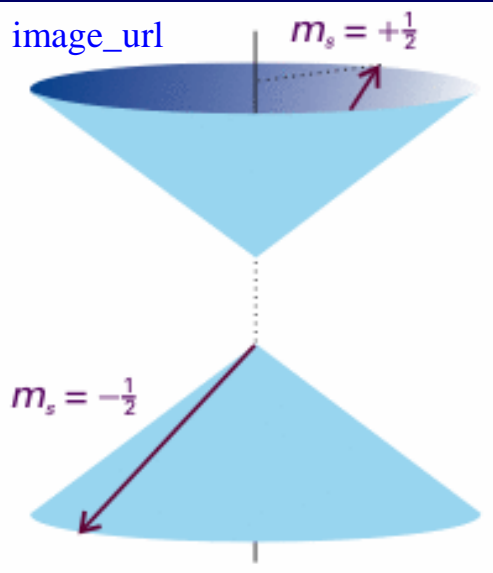
# Απλές και τριπλές καταστάσεις

Έστω το άτομο **He**, το οποίο στη θεμελιώδη κατάσταση έχει διαμόρφωση  $1s^2$ .

Εάν το άτομο του **He** διεγερθεί στην κατάσταση  $1s^1 2s^1$ , δεν υπάρχει η απαίτηση τα δύο ηλεκτρόνια να είναι συζευγμένα, διότι καταλαμβάνουν **διαφορετικά** τροχιακά.

Σύμφωνα με τον **κανόνα πολλαπλότητας του Hund**:

Η κατάσταση με παράλληλα spin ( $\uparrow\uparrow$ ) είναι χαμηλότερης ενέργειας από την κατάσταση με αντιπαράλληλα spin ( $\uparrow\downarrow$ ).



Απλή κατάσταση ( $\uparrow\downarrow$ )

Και οι δύο καταστάσεις είναι **επιτρεπτές** και συνεισφέρουν στο φάσμα.

Στην κατάσταση με αντιπαράλληλα spin ( $\uparrow\downarrow$ ), οι αυτοστροφορμές των ηλεκτρονίων αλληλοαναιρούνται και η ολική στροφορμή spin είναι **μηδέν**.

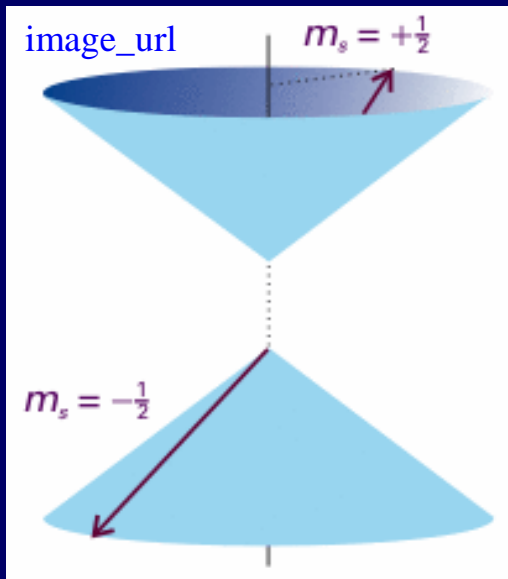
Η κατάσταση αυτή (συζευγμένα spin) ονομάζεται **απλή κατάσταση** (singlet).

# Απλές και τριπλές καταστάσεις

Δύο ηλεκτρόνια με παράλληλα spin έχουν **μη μηδενική** ολική στροφορμή spin .

Επειδή υπάρχουν τρεις τρόποι συνδυασμού των spin, η κατάσταση  $\uparrow\uparrow$  ονομάζεται **τριπλή κατάσταση** (triplet).

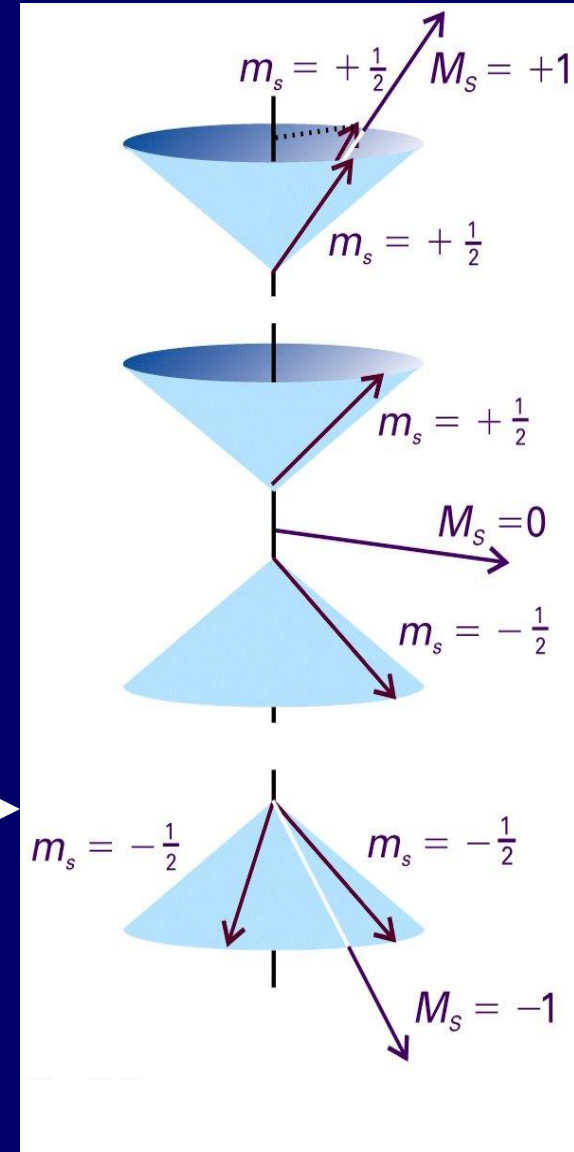
Υπάρχουν **τρεις** τρόποι διεύθεσης για μη μηδενικό ολικό spin αλλά μόνο **ένας** για μηδενικό spin.



Απλή κατάσταση ( $\uparrow\downarrow$ )

Και οι τρεις διευθετήσεις έχουν το **ίδιο ολικό spin** (ίδιο μήκος ανύσματος).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα επιμέρους spin **δεν είναι** “ακριβώς παράλληλα” μεταξύ τους.



Τριπλή κατάσταση ( $\uparrow\uparrow$ )

# Απλές και τριπλές καταστάσεις

Τα παραπάνω μπορούν να διατυπωθούν ως εξής:

Η **τριπλή** κατάσταση της διαμόρφωσης  $1s^1 2s^1$  του **He** είναι χαμηλότερης ενέργειας από την **απλή** κατάσταση.

Αυτό είναι ένα **γενικό συμπέρασμα**, το οποίο ισχύει για όλα τα άτομα (και τα μόρια). Γενικά, λοιπόν:

**Για καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν από την ίδια διαμόρφωση, η τριπλή κατάσταση βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την απλή κατάσταση.**

Επειδή οι αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων του ατόμου είναι **ισχυρές**, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της απλής και της τριπλής κατάστασης μπορεί να είναι μεγάλη.

Για παράδειγμα, οι δύο καταστάσεις της διαμόρφωσης  $1s^1 2s^1$  του **He** απέχουν  **$6421 \text{ cm}^{-1}$**  ( $0,80 \text{ eV}$ ).

# Απλές και τριπλές καταστάσεις

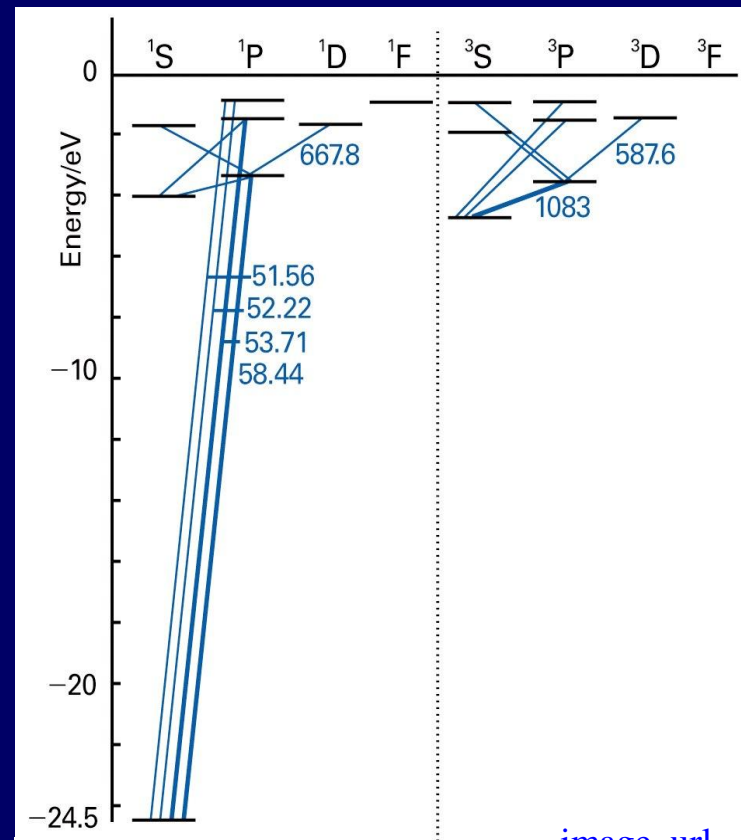
Το φάσμα του **He** είναι πιο πολύπλοκο από αυτό του **H**, αλλά υπάρχουν δύο απλουστευτικά χαρακτηριστικά:

1. Οι μόνες διεγερμένες καταστάσεις που χρειάζεται να ληφθούν υπόψη είναι αυτές της μορφής  $1s^1nl^1$  (διέγερση μόνο ενός ηλεκτρονίου).

Αυτό συμβαίνει γιατί για τη διέγερση και των δύο ηλεκτρονίων απαιτείται ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού, οπότε σχηματίζεται το ιόν **He<sup>+</sup>** αντί του διπλά διεγερμένου ατόμου.

2. Δε συμβαίνει μετάπτωση με ακτινοβολήση μεταξύ της απλής και της τριπλής κατάστασης γιατί ο **σχετικός προσανατολισμός** του spin των δύο ηλεκτρονίων δε μπορεί να μεταβληθεί.

Σαν αποτέλεσμα, το φάσμα του **He** αποτελείται από μεταπτώσεις μόνο μεταξύ των απλών καταστάσεων και μόνο μεταξύ των τριπλών καταστάσεων.



# Σύζευξη στροφορμής spin - τροχιάς

Το ηλεκτρόνιο είναι ηλεκτρικά φορτισμένο και, επομένως, τόσο η κίνησή του γύρω από τον πυρήνα όσο και το spin του δημιουργούν **μαγνητικά πεδία**.

Η **μαγνητική ροπή** του ηλεκτρονίου λόγω της **τροχιακής** στροφορμής είναι αντιπαράλληλη της και ανάλογη με αυτή:

$$\mu = \gamma_e l$$

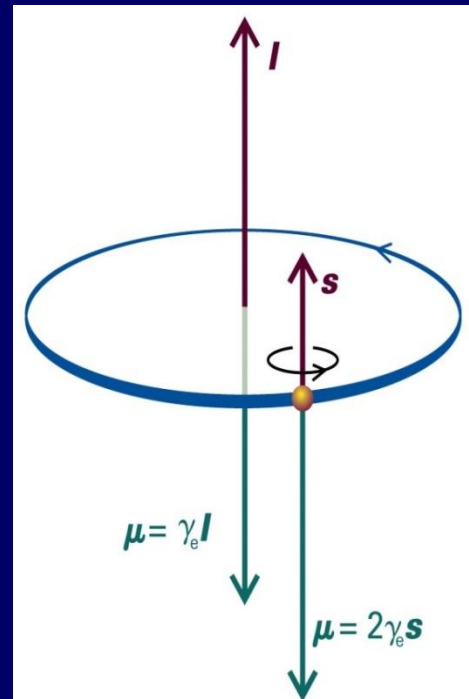
Η στροφορμή **spin** δημιουργεί μαγνητική ροπή με μέτρο διπλάσιο από το αναμενόμενο.

$$\mu = 2\gamma_e s$$

Η **αλληλεπίδραση** της μαγνητικής ροπής spin με το μαγνητικό πεδίο που προκύπτει από την τροχιακή στροφορμή ονομάζεται **σύζευξη spin-τροχιάς** (spin-orbit coupling).

Η **ισχύς** της σύζευξης spin-τροχιάς και η επίδρασή της στα ενεργειακά επίπεδα του ατόμου εξαρτώνται από το **σχετικό προσανατολισμό** των δύο μαγνητικών ροπών.

Επομένως, η ισχύς της σύζευξης εξαρτάται και από το σχετικό προσανατολισμό της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής spin.



# Η ολική στροφορμή

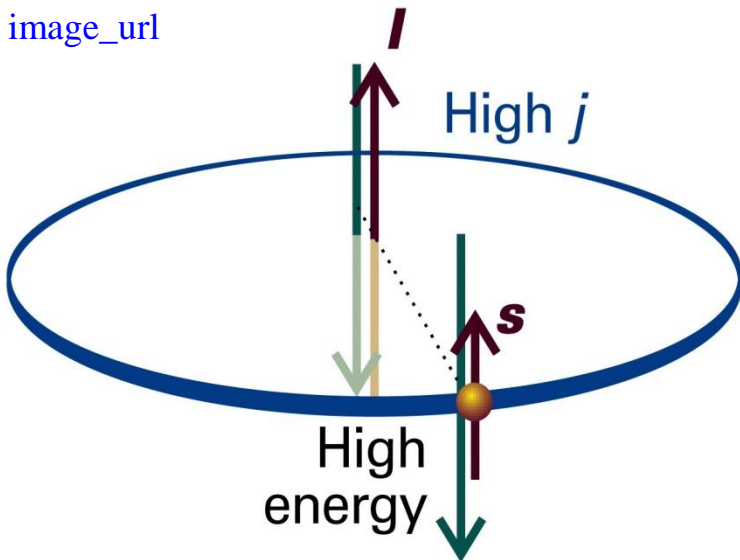
Η εξάρτηση της σύζευξης **spin-τροχιάς** από το σχετικό προσανατολισμό των δύο επιμέρους στροφορμών εκφράζεται μέσω της **ολικής στροφορμής**.

Ολική στροφορμή είναι το **ανυσματικό άθροισμα** της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής spin.

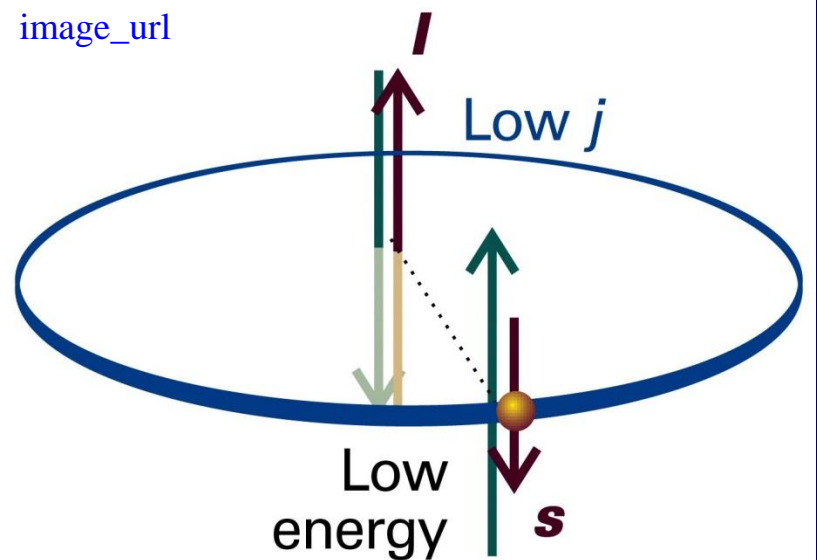
Έτσι, όταν ή τροχιακή στροφορμή και η στροφορμή spin είναι (σχεδόν) **παράλληλες**, η ολική στροφορμή είναι **μεγάλη**.

Αντίθετα, όταν οι δύο στροφορμές είναι **αντιπαράλληλες**, η ολική στροφορμή είναι **μικρή**.

image\_url



image\_url

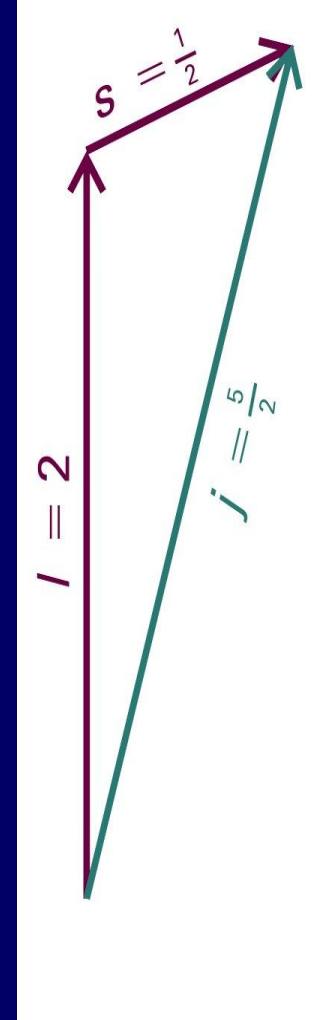


# Η ολική στροφορμή

Η ολική στροφορμή ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται από τους κβαντικούς αριθμούς  $j$  και  $m_j$ .

Όταν οι δύο στροφορμές έχουν την **ίδια** διεύθυνση:

$$j = l + \frac{1}{2}$$



# Η ολική στροφορμή

Η ολική στροφορμή ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται από τους κβαντικούς αριθμούς  $j$  και  $m_j$ .

Όταν οι δύο στροφορμές έχουν την **ίδια** διεύθυνση:

$$j = l + \frac{1}{2}$$

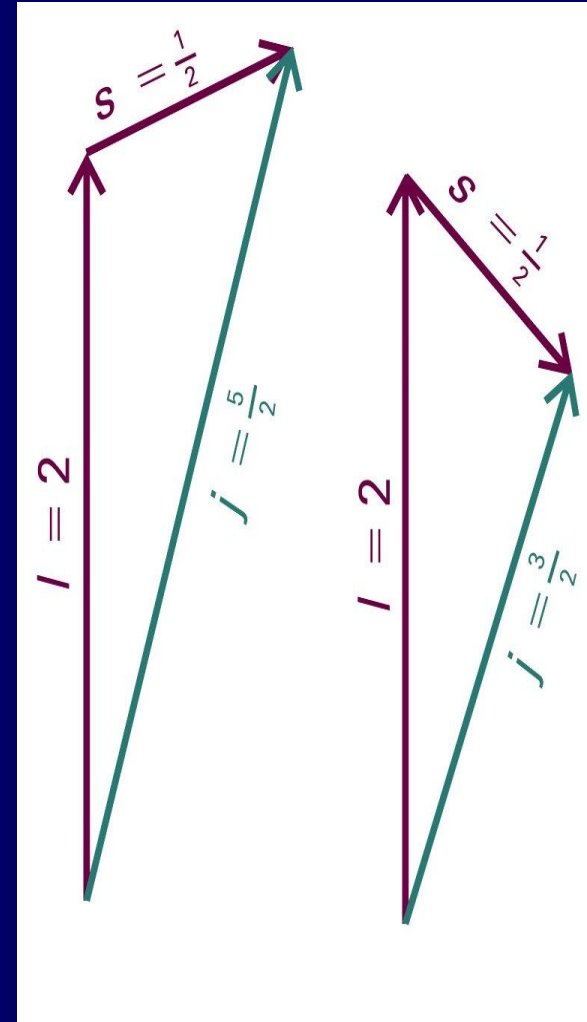
Όταν οι δύο στροφορμές έχουν **αντίθετη** διεύθυνση:

$$j = l - \frac{1}{2}$$

Οι διαφορετικές τιμές του  $j$ , οι οποίες προκύπτουν για δεδομένη τιμή του  $l$ , ονομάζονται **επίπεδα**.

Για  $l=0$ , η μοναδική επιτρεπτή τιμή είναι η  $j=1/2$ .

Για  $l=1$ , οι επιτρεπτές τιμές είναι οι  $j=3/2$  και  $j=1/2$ .





# Σύζευξη στροφορμής spin - τροχιάς

Η εξάρτηση της αλληλεπίδρασης spin-τροχιάς από την τιμή του  $j$  εκφράζεται μέσω της **σταθεράς σύζευξης**,  $A$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι οι ενέργειες των **επιπέδων** με κβαντικούς αριθμούς  $s, l, j$  δίνονται από την εξίσωση:

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2}hcA [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

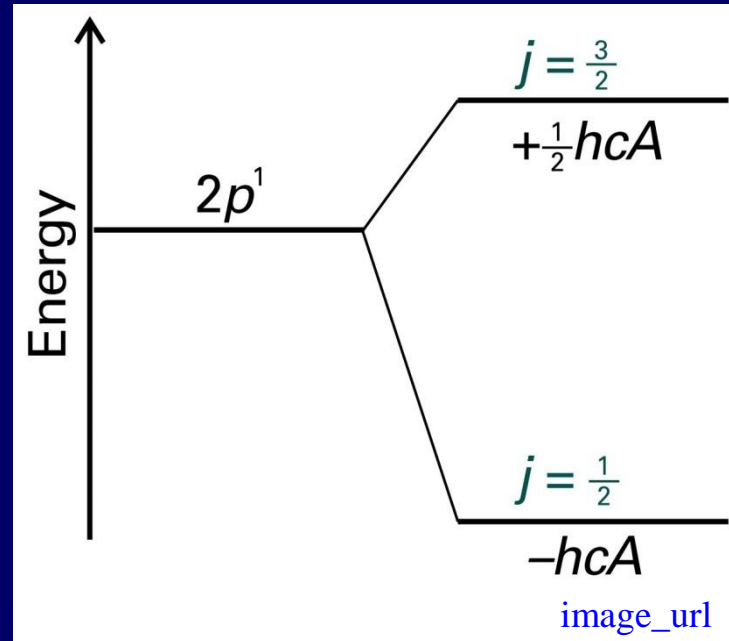
Για παράδειγμα, το **ασύζευκτο** ηλεκτρόνιο της θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου ενός αλκαλίου έχει  $l=0$ .

Όταν το ηλεκτρόνιο διεγείρεται σε τροχιακό με  $l=1$ , το μαγνητικό του πεδίο αλληλεπιδρά με το spin και έχουμε  $j=3/2$  ή  $j=1/2$ .

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει ότι οι αντίστοιχες ενέργειες είναι:

$$E_{3/2} = \frac{1}{2}hcA$$

$$E_{1/2} = -hcA$$

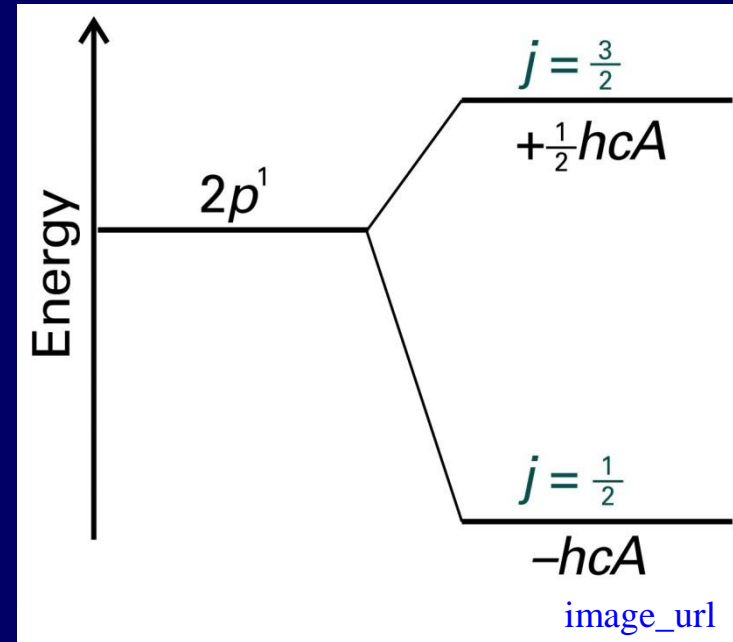


# Σύζευξη στροφορμής spin - τροχιάς

Η **ισχύς** της σύζευξης spin-τροχιάς εξαρτάται από το **πυρηνικό φορτίο**.

Η σύζευξη αυξάνει απότομα με αύξηση του ατομικού αριθμού, και είναι **ανάλογη του  $Z^4$** .

Σαν αποτέλεσμα, ενώ η σύζευξη είναι σχετικά μικρή για το **H** (μετατοπίσεις της τάξης των  **$0,4 \text{ cm}^{-1}$** ), γίνεται πολύ μεγάλη για βαριά άτομα, όπως ο **Pb**, όπου οι μετατοπίσεις των ενεργειακών επιπέδων είναι της τάξης των **χιλιάδων  $\text{cm}^{-1}$** .



# Λεπτή υφή των φασμάτων

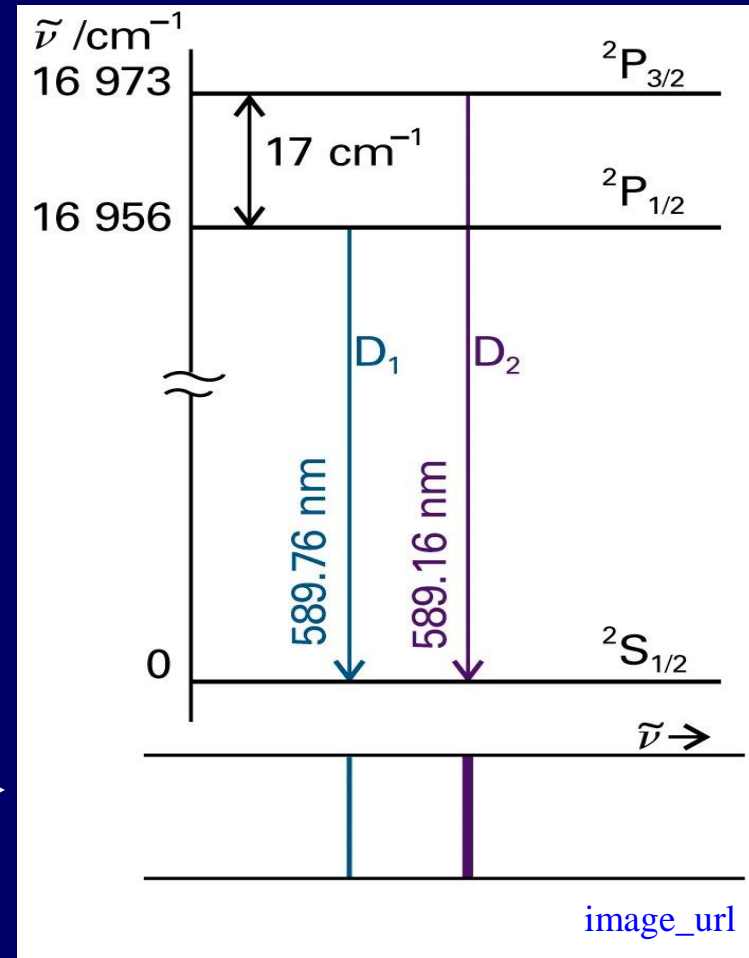
Όταν ένα  $p$  ηλεκτρόνιο ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου ατόμου **αλκαλίου** μεταπίπτει στο ενεργειακά χαμηλότερο  $s$  τροχιακό, παρατηρούνται **δύο φασματικές γραμμές**.

Για ένα  $p$  ηλεκτρόνιο:  $l=1$  και  $j=3/2, 1/2$

Η μια γραμμή οφείλεται στη μετάπτωση από το επίπεδο  $j=3/2$  και η άλλη στη μετάπτωση από το επίπεδο  $j=1/2$ .

Οι δύο αυτές γραμμές αποτελούν παράδειγμα της **λεπτής υφής** ενός φάσματος, η οποία οφείλεται στη σύζευξη spin-τροχιάς.

Έτσι, η **κίτρινη** γραμμή που παρατηρείται στα 589 nm ( $\sim 17.000 \text{ cm}^{-1}$ ) στο φάσμα εκπομπής των ατμών **Na** είναι στην πραγματικότητα **διπλή**, με τις δύο γραμμές να απέχουν κατά  $17 \text{ cm}^{-1}$ .



# Συμβολισμός καταστάσεων

Για την ευκολότερη περιγραφή των ατομικών καταστάσεων, έχουν θεσπιστεί ορισμένοι **κανόνες συμβολισμού** τους.

Τα σύμβολα αυτά, π.χ.  ${}^2P_{3/2}$ ,  ${}^3D_2$ , περιέχουν όλες τις πληροφορίες που σχετίζονται με το διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων ενός ατόμου.

Το κεφαλαίο λατινικό γράμμα  
αντιστοιχεί στον  
**κβαντικό αριθμό**  
ολικής τροχιακής στροφορμής,  $L$



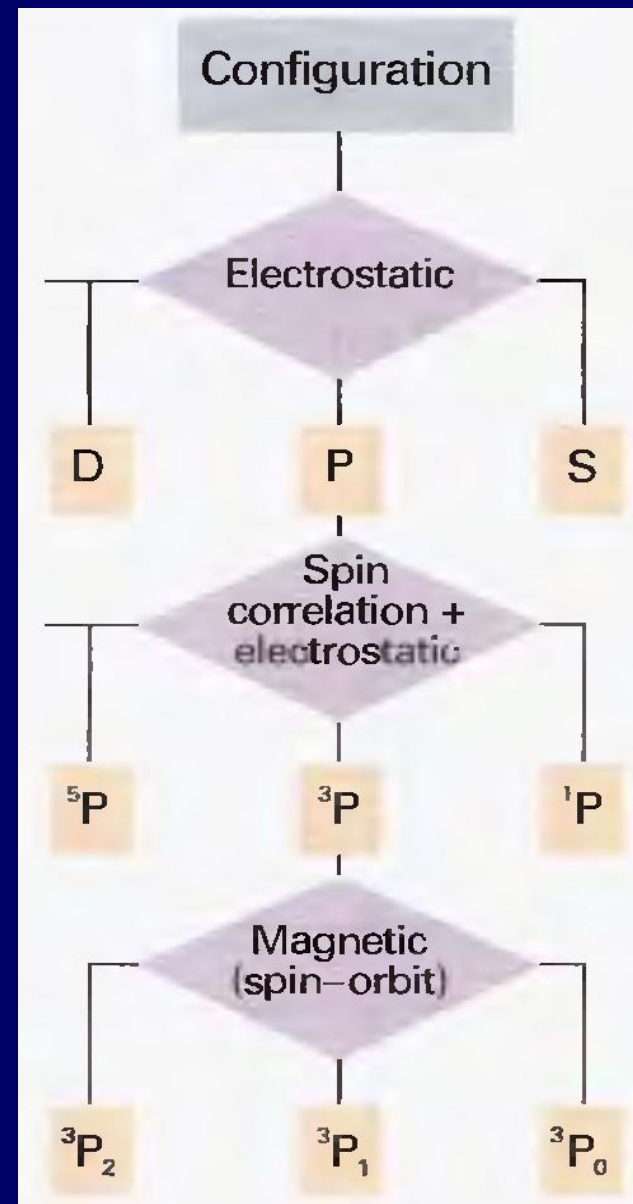
Ο δείκτης στα δεξιά είναι  
η τιμή του  
**κβαντικού αριθμού της**  
ολικής στροφορμής,  $J$ .

Ο εκθέτης στα αριστερά  
δείχνει την  
**πολλαπλότητα της κατάστασης.**

# Συμβολισμός καταστάσεων

Στο διάγραμμα φαίνονται οι **τύποι αλληλεπιδράσεων** οι οποίες είναι υπεύθυνες για το διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων στα άτομα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συμβολισμός των καταστάσεων αφορά μόνο τις **μη συμπληρωμένες στοιβάδες** (τα **οπτικά ηλεκτρόνια**).



# Ολική τροχιακή στροφορμή

Όταν υπάρχουν πολλά ηλεκτρόνια, πρέπει να προσδιοριστούν οι τρόποι με τους οποίους **συνδυάζονται** οι επιμέρους τροχιακές στροφορμές .

Ο κβαντικός αριθμός της **ολικής τροχιακής στροφορμής**,  $L$ , υποδηλώνει το **μέτρο** της:

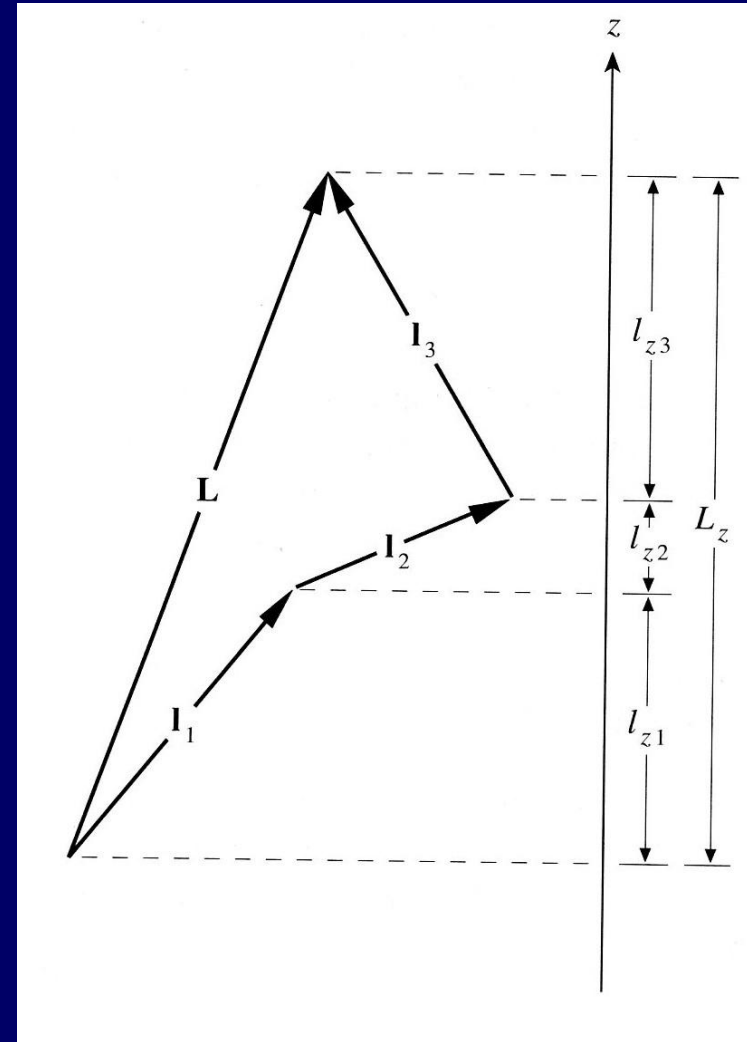
$$[L(L+1)]^{1/2} h$$

Το άνυσμα έχει  $2L+1$  προσανατολισμούς, οι οποίοι διακρίνονται μέσω του κβαντικού αριθμού  $M_L$ :

$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

Η τιμή του  $L$  (μη αρνητικός ακέραιος) προκύπτει από τη **σύζευξη** των επιμέρους τροχιακών στροφορμών, κάνοντας χρήση της σειράς **Clebsch-Gordan**:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$



# Ολική τροχιακή στροφορμή

Οι τιμές  $l_1+l_2$  και  $|l_1-l_2|$  αντιστοιχούν σε καταστάσεις όπου οι επιμέρους τροχιακές στροφορμές έχουν την ίδια ή αντίθετη διεύθυνση, αντίστοιχα.

Οι ενδιάμεσες τιμές της σειράς παριστάνουν τους υπόλοιπους πιθανούς σχετικούς προσανατολισμούς των δύο στροφορών.

Για δύο  $p$  ηλεκτρόνια, όπου  $l_1=1$  και  $l_2=1$ , οι πιθανές τιμές της ολικής τροχιακής στροφορμής είναι:

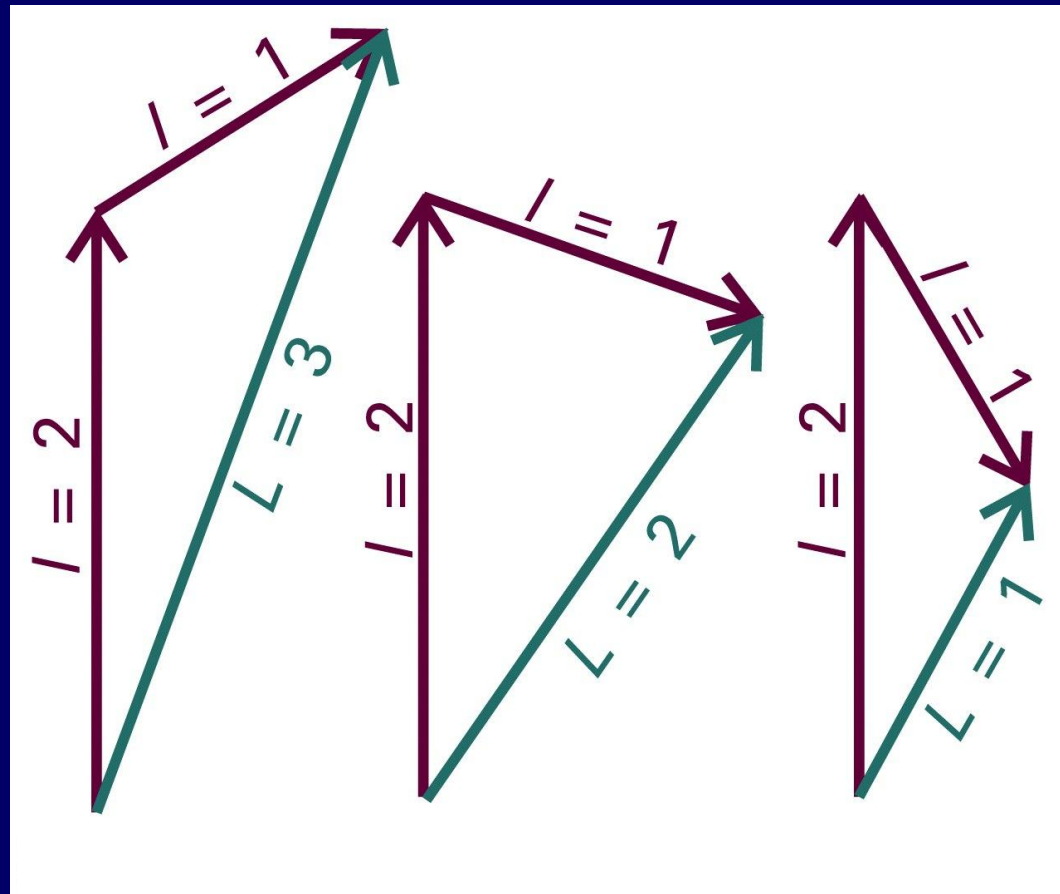
$$L = 2, 1, 0 \rightarrow D, P, S$$

Οι συμβολισμοί είναι οι:

$L: 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \dots$

$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \dots$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$



# Ολική τροχιακή στροφορμή

Επομένως, μια διαμόρφωση  $p^2$  αντιστοιχεί σε όρους **D**, **P** και **S**.

Οι όροι αυτοί διαφέρουν ως προς την ενέργειά τους λόγω της διαφορετικής κατανομής των ηλεκτρονίων **στο χώρο** και της συνακόλουθης διαφοράς στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Μια **κλειστή στοιβάδα** έχει **μηδενική ολική τροχιακή στροφορμή** γιατί το άθροισμα των επιμέρους τροχιακών στροφορμών είναι μηδέν.

Επομένως, οι συμβολισμοί των καταστάσεων λαμβάνουν υπόψη **μόνο** τα ηλεκτρόνια της **μη συμπληρωμένης** στοιβάδας.

Προκύπτει ότι, όταν υπάρχει **ένα μόνο** ηλεκτρόνιο έξω από μια κλειστή στοιβάδα, η τιμή του  **$L$**  είναι η ίδια με την τιμή του  **$l$** .

Για παράδειγμα, η διαμόρφωση  **$[\text{Ne}]3s^1$**  έχει μόνο έναν όρο **S**.



# Πολλαπλότητα

Όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η **ολική στροφορμή spin** με τον αντίστοιχο κβαντικό αριθμό  $S$ , ο οποίος είναι μη αρνητικός ακέραιος ή ημιακέραιος αριθμός.

Και στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούμε τη σειρά **Clebsch-Gordan**:

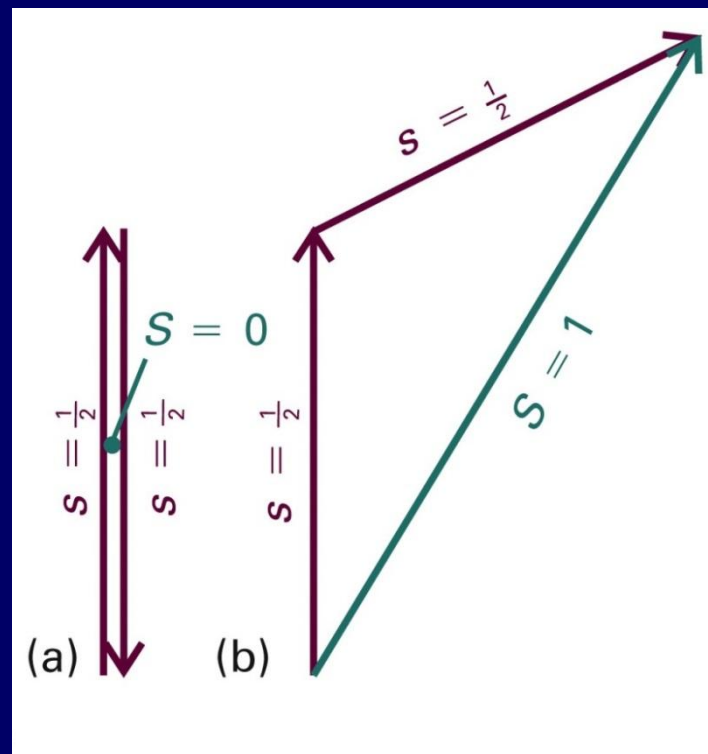
$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν  $s=1/2$ , για δύο ηλεκτρόνια θα είναι  $S=1, 0$ .

Για τρία ηλεκτρόνια, το ολικό spin προκύπτει μετά από σύζευξη του τρίτου spin με **καθεμία** από τις τιμές του  $S$  που προέκυψαν για τα δύο πρώτα ηλεκτρόνια.

Οι τιμές που προκύπτουν είναι  $S=3/2, 1/2$ .

Η **πολλαπλότητα** ενός όρου είναι η τιμή του  $2S+1$



# Πολλαπλότητα

Όταν  $S=0$  (όπως σε μια κλειστή στοιβάδα, π.χ.,  $1s^2$ ) τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα (μηδενικό ολικό spin).

Η διεύθυνση αυτή αντιστοιχεί σε απλή κατάσταση  $^1S$ .

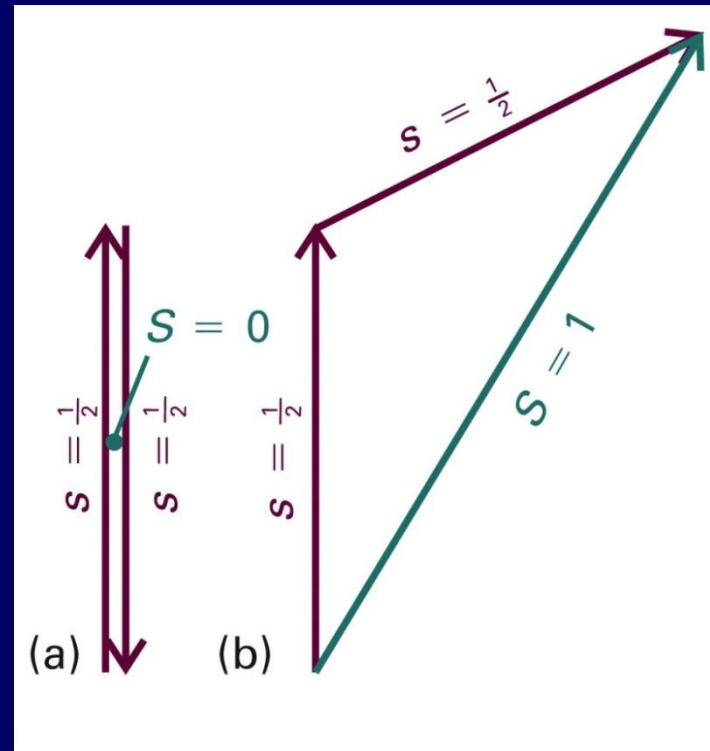
Ένα μονήρες ηλεκτρόνιο έχει  $S=s=1/2$ .

Έτσι, μια διαμόρφωση όπως η  $[\text{Ne}]3s^1$  αντιστοιχεί σε όρο  $^2S$ .

Αντίστοιχα, μια διαμόρφωση όπως η  $[\text{Ne}]3p^1$  αντιστοιχεί σε όρο  $^2P$ .

Όταν υπάρχουν δύο μη συζευγμένα ηλεκτρόνια, τότε  $S=1$  και  $2S+1=3$ , που αντιστοιχεί σε **τριπλή κατάσταση**.

Η **πολλαπλότητα** ενός όρου είναι η τιμή του  $2S+1$



# Ολική στροφορμή

Όπως έχει ήδη συζητηθεί, ο κβαντικός αριθμός  $j$  σχετίζεται με το σχετικό προσανατολισμό της τροχιακής στροφορμής και του spin **ενός ηλεκτρονίου**. Αντίστοιχη πληροφορία, αλλά για πολλά ηλεκτρόνια, μας δίνει ο **κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής**,  $J$ , (μη αρνητικός ακέραιος ή ημιακέραιος αριθμός).

Για **ένα ηλεκτρόνιο** έξω από μια κλειστή στοιβάδα,  $J=j$ , όπου  $j=l+1/2$  ή  $j=|l-1/2|$ .

Για παράδειγμα, η διαμόρφωση  $[\text{Ne}]3s^1$  έχει  $l=0$ ,  $s=1/2$  και, επομένως,  $j=1/2$ .

Ο συμβολισμός του όρου αυτού είναι  $^2\text{S}_{1/2}$ .

Η διαμόρφωση  $[\text{Ne}]3p^1$  έχει  $l=1$ ,  $s=1/2$  και, επομένως,  $j=3/2, 1/2$ .

Επομένως, ο όρος  $^2\text{P}$  έχει δύο επίπεδα, τα  $^2\text{P}_{3/2}$  και  $^2\text{P}_{1/2}$ .

Τα δύο αυτά επίπεδα αντιστοιχούν σε **διαφορετικές ενέργειες** λόγω της αλληλεπίδρασης **spin-τροχιάς**.

# Σύζευξη Russell-Saunders

Όταν υπάρχουν πολλά ηλεκτρόνια έξω από μια κλειστή στοιβάδα, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η σύζευξη **όλων** των τροχιακών στροφορμών **και όλων** των στροφορμών spin.

Το πολύπλοκο αυτό πρόβλημα απλοποιείται όταν η σύζευξη spin-τροχιάς είναι **ασθενής**, κάτι που ισχύει για άτομα με **μικρό ατομικό αριθμό**.

Στην περίπτωση αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η **σύζευξη Russell-Saunders**.

Θεωρούμε ότι όλες οι τροχιακές στροφορμές συζευγνύονται για να δώσουν ένα **ολικό  $L$** , και ότι όλα τα spin συζευγνύονται για να δώσουν ένα **ολικό  $S$** .

Υποθέτουμε ότι μόνο στο σημείο αυτό υπάρχει σύζευξη μεταξύ των δύο ειδών στροφορμής για να δώσουν το **ολικό  $J$** .

Οι επιτρεπτές τιμές του  **$J$**  δίνονται από τη σειρά **Clebsch-Gordan**:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Για παράδειγμα, ο όρος  **$^3D$**  της διαμόρφωσης  **$[Ne]2p^13p^1$**  έχει  **$L=2$** ,  **$S=1$**  και, επομένως,  **$J=3,2,1$** .

Επομένως, ο όρος έχει τα εξής τρία επίπεδα:  **$^3D_3$** ,  **$^3D_2$** ,  **$^3D_1$** .

# Σύζευξη $j - j$

Η σύζευξη Russell-Saunders **αποτυγχάνει** να προβλέψει τα φαινόμενα όταν η σύζευξη spin-τροχιάς είναι ισχυρή (στα **βαριά άτομα**).

Στην περίπτωση αυτή, τα **επιμέρους** spin και τροχιακές στροφορμές συζευγνύονται στις αντίστοιχες τιμές  $j$ .

Στη συνέχεια, οι επιμέρους στροφορμές  $j$  συνδυάζονται για να δώσουν το συνολικό  $J$ .

Αυτός ο τρόπος σύζευξης, ονομάζεται **σύζευξη  $j - j$**  ( $j - j$  coupling)

Για παράδειγμα, στη διαμόρφωση  $p^2$ , οι επιμέρους τιμές του  $j$  είναι  $3/2$  και  $1/2$  για το καθένα από τα δύο ηλεκτρόνια.

Αν το spin και η τροχιακή στροφορμή του κάθε ηλεκτρονίου είναι **ισχυρά συζευγμένες μεταξύ τους**, είναι καλύτερο να θεωρήσουμε κάθε ηλεκτρόνιο σα σωματίδιο με  $j = 3/2$  ή  $1/2$ .

Οι επιμέρους αυτές στροφορμές μπορούν να συζευχθούν ως εξής:

$$j_1 = 3/2 \quad \text{και} \quad j_2 = 3/2 \quad \rightarrow \quad J = 3, 2, 1, 0$$

$$j_1 = 3/2 \quad \text{και} \quad j_2 = 1/2 \quad \rightarrow \quad J = 2, 1$$

$$j_1 = 1/2 \quad \text{και} \quad j_2 = 3/2 \quad \rightarrow \quad J = 2, 1$$

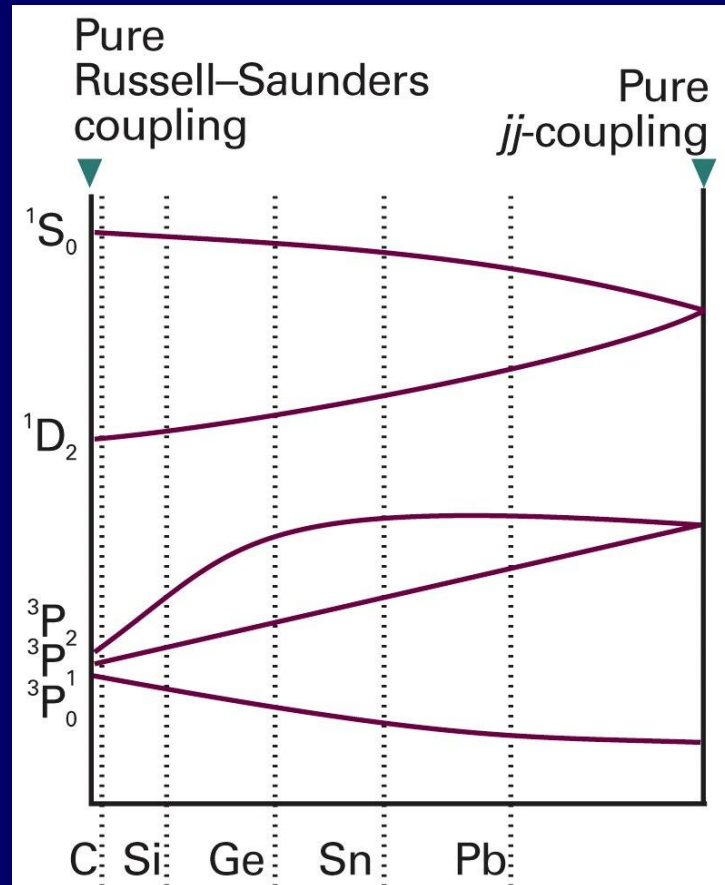
$$j_1 = 1/2 \quad \text{και} \quad j_2 = 1/2 \quad \rightarrow \quad J = 1, 0$$

# Σύζευξη $j - j$

Αν και η **σύζευξη  $j - j$**  πρέπει να χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ενεργειών των βαρέων ατόμων, μπορούν παράλληλα να χρησιμοποιούνται οι **συμβολισμοί** των όρων της σύζευξης **Russell-Saunders**.

Στο σχήμα φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο οι ενέργειες των ατομικών καταστάσεων μεταβάλλονται με την αύξηση της ισχύος της σύζευξης spin-τροχιάς.

Υπάρχει μια αντιστοιχία μεταξύ της **ασθενούς** σύζευξης (Russell-Saunders) και της **ισχυρής** σύζευξης ( $j-j$ ), ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιοι συμβολισμοί.



# Συμβολισμοί μεταβάσεων

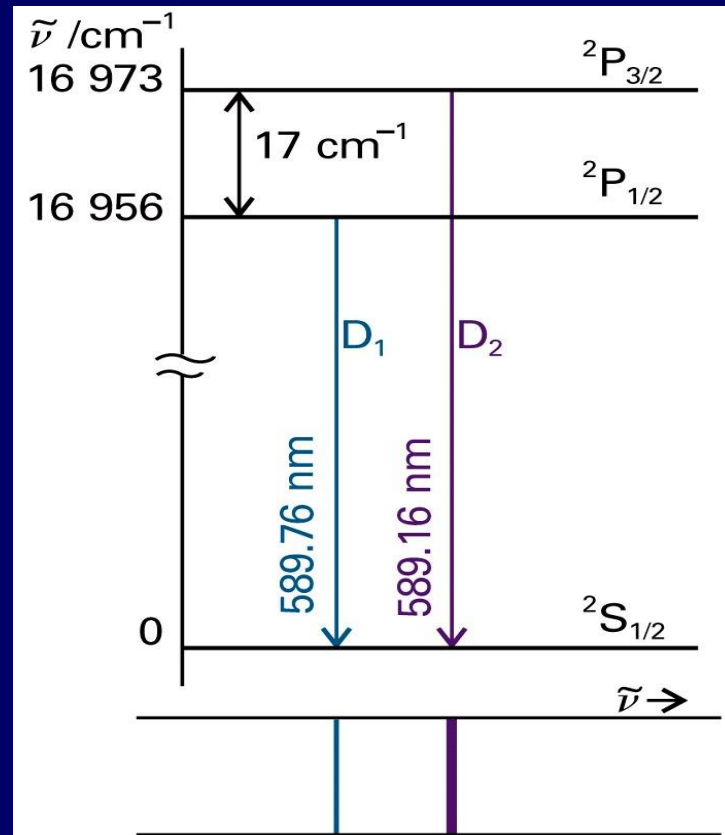
Κάθε κατάσταση ενός ατόμου και κάθε φασματική μετάπτωση μπορούν να περιγραφούν με χρήση των κατάλληλων συμβολικών (φασματικών) όρων.

Για παράδειγμα, οι μεταπτώσεις που προκαλούν την εμφάνιση της διπλής κίτρινης γραμμής στο φάσμα του **Na**, μπορούν να γραφούν ως:



**Κατά σύμβαση**, ο ενεργειακά υψηλότερος όρος προηγείται του ενεργειακά χαμηλότερου.

Έτσι, οι αντίστοιχες μεταπτώσεις για **απορρόφηση** ακτινοβολίας γράφονται:



# Συμβολισμοί και κανόνες επιλογής

Κατά τον ίδιο τρόπο, μπορούν να εκφραστούν οι κανόνες επιλογής για τις **οπτικά ενεργές** μεταπτώσεις.

$$\Delta l = \pm 1$$

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

Μετά από κατάλληλη ανάλυση, προκύπτει ότι οι **ίδιοι** κανόνες επιλογής που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ με } \Delta l = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ αλλά όχι } J = J' = 0$$

Το ολικό spin δε μεταβάλλεται γιατί η ακτινοβολία δεν επηρεάζει άμεσα το spin.

Η τροχιακή στροφορμή ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου πρέπει να αλλάξει, αλλά αν αυτό οδηγεί σε μεταβολή της ολικής στροφορμής ή όχι εξαρτάται από το είδος της σύζευξης.

Οι παραπάνω κανόνες επιλογής **εφαρμόζονται** όταν ισχύει η σύζευξη Russell-Saunders και **αποτυγχάνουν** προοδευτικά καθώς ο ατομικός αριθμός αυξάνει.



# Φασματικοί όροι και Κανόνες του Hund

Καθεμιά από τις καταστάσεις, η οποία περιγράφεται από ένα φασματικό όρο, αντιστοιχεί σε μια κυματοσυνάρτηση με ορισμένη τιμή **ενέργειας**.

Η ενέργεια μιας κατάστασης μπορεί να υπολογιστεί αλλά συνήθως η **κατάταξη** των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων γίνεται με χρήση τριών εμπειρικών κανόνων που διατύπωσε ο Γερμανός φασματοσκόπος **Friedrich Hund**.

## Οι κανόνες του Hund

- Η κατάσταση με τη μεγαλύτερη τιμή του  **$S$**  είναι η πιο σταθερή (έχει τη χαμηλότερη ενέργεια), και η σταθερότητα αυξάνεται με αύξηση του  **$S$** .
- Για καταστάσεις με την ίδια τιμή του  **$S$** , η κατάσταση με τη μεγαλύτερη τιμή του  **$L$**  είναι η πιο σταθερή.
- Εάν οι καταστάσεις έχουν τις ίδιες τιμές για τα  **$L$**  και  **$S$** , τότε:
  - Για ένα υποφλοιό που είναι συμπληρωμένος κατά **λιγότερο** από το μισό, πιο σταθερή κατάσταση είναι εκείνη με τη μικρότερη τιμή του  **$J$** .
  - Για ένα υποφλοιό που είναι συμπληρωμένος κατά **περισσότερο** από το μισό, πιο σταθερή κατάσταση είναι εκείνη με τη μεγαλύτερη τιμή του  **$J$** .

# Η επίδραση των μαγνητικών πεδίων

Η τροχιακή στροφορμή και το spin δημιουργούν **μαγνητικές ροπές** και, επομένως, αναμένεται ότι η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου θα τροποποιεί το φάσμα ενός ατόμου.

Έστω ότι το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στη διεύθυνση  $z$ .

Η συνιστώσα  $\mu_z$  της μαγνητικής ροπής είναι ανάλογη της τροχιακής στροφορμής  $m_l \hbar$  σε αυτό τον άξονα:  $\mu_z = \gamma_e m_l \hbar$

Αν θεωρήσουμε ότι η μαγνητική ροπή προέρχεται από την περιστροφή ενός ηλεκτρονίου φορτίου  $-e$ , τότε, σύμφωνα με την κλασική θεωρία η σταθερά  $\gamma_e$  (**γυρομαγνητικός λόγος**) ισούται με:

$$\gamma_e = \frac{-e}{2m_e}$$

Επομένως, οι δυνατές τιμές του  $\mu_z$  είναι:

$$\mu_z = \left( -\frac{e}{2m_e} \right) \times m_l \hbar \Rightarrow \mu_z = -\mu_B m_l$$

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e}$$

μαγνητόνη του Bohr

# Η επίδραση των μαγνητικών πεδίων

$$\mu_z = -\mu_B m_l$$

Η ενέργεια μιας μαγνητικής ροπής μέσα σε μαγνητικό πεδίο  $B$  είναι:

$$E = -\mu_z B$$

Επομένως, η **επιπρόσθετη** ενέργεια του ηλεκτρονίου λόγω της παρουσίας ενός μαγνητικού πεδίου είναι:

$$E = \mu_B m_l B$$

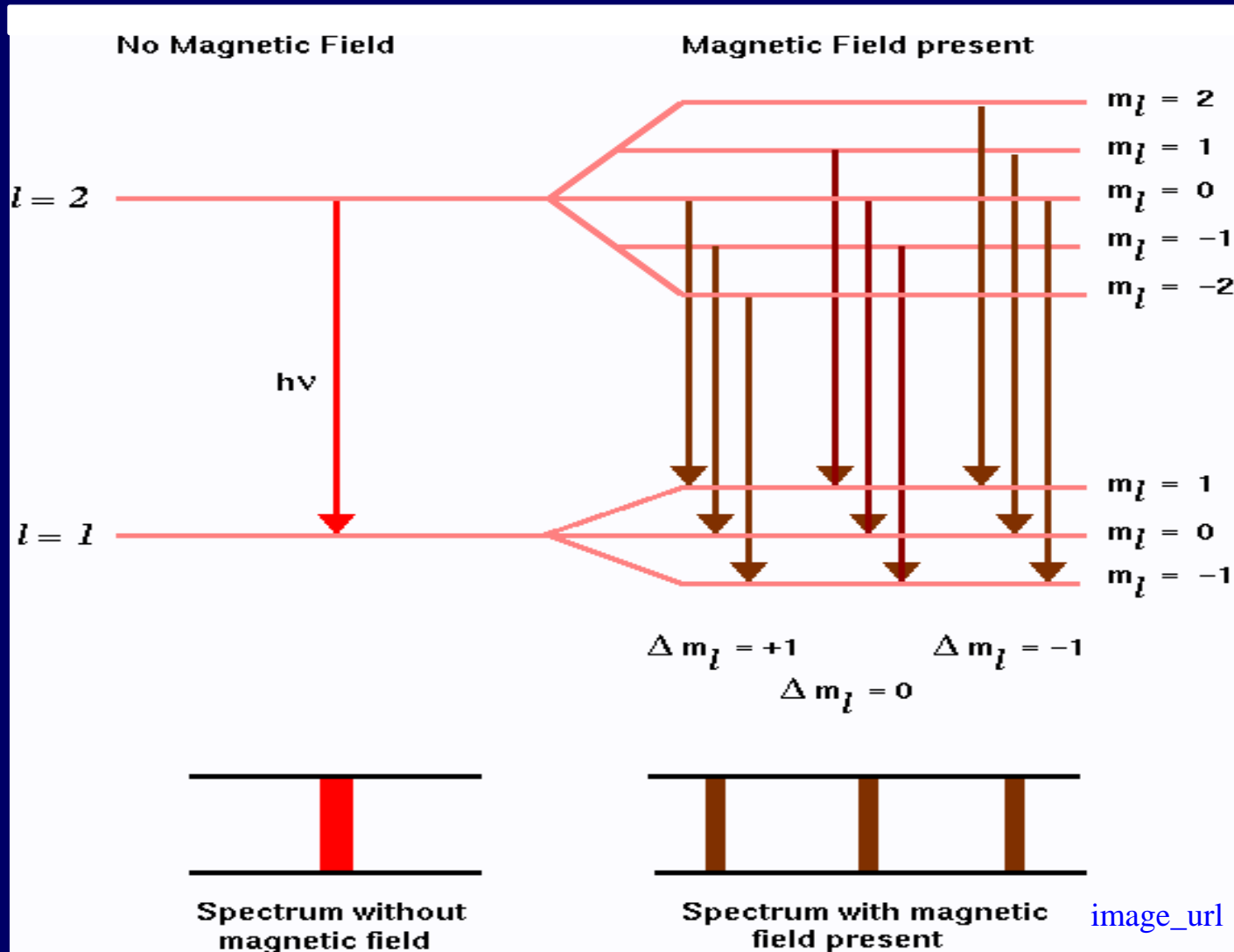
Ένα ηλεκτρόνιο  $p$  έχει  $l=1$  και  $m_l = -1, 0, +1$ .

Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι τρεις αυτές καταστάσεις είναι εκφυλισμένες.

Παρουσία μαγνητικού πεδίου, ο εκφυλισμός αίρεται και:

- Η κατάσταση με  $m_l = +1$  ανυψώνεται ενεργειακά κατά ένα ποσό  $\mu_B B$
- Η κατάσταση με  $m_l = 0$  παραμένει αμετάβλητη
- Η κατάσταση με  $m_l = -1$  υποβιβάζεται ενεργειακά κατά ένα ποσό  $\mu_B B$

# Το ομαλό φαινόμενο Zeeman



Απουσία πεδίου παρατηρείται **μια** μόνο φασματική γραμμή. Παρουσία του πεδίου, η γραμμή διαχωρίζεται σε **τρεις**.

# Αναφορές

---

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

**ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**

P.W. Atkins, J. De Paula

(Atkins' Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> 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.